

# **Gezielte Nutzung der chemischen Umwandlung von Magnesiumhydroxid – ein neuer Ansatz für die Polymertribologie**

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte

**Dissertation**

von

Herrn

**Sebastian Kamerling, M.Sc.**

aus Koblenz

Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2021
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Michael Kopnarski
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Martin Böhle
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Tilmann Beck



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe (CCe) des Fachbereichs Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern (TUK). Während der fünf Jahre intensiver Auseinandersetzung mit dem Thema wurde ich von vielen Menschen begleitet, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein erster und besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb; für die Begutachtung der Arbeit, jedoch vor allem für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung schon seit meinem Studium, die konstruktiven Hinweise und Diskussionen, den Fokus auf beste Qualität, sowie die Unterstützung und Motivation bei der Überwindung zahlreicher Herausforderungen.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Michael Kopnarski, Geschäftsführer des Instituts für Oberflächen- und Schichtanalytik, Kaiserslautern, bedanke ich mich ganz herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Böhle, Inhaber des Lehrstuhls für Strömungsmechanik und Strömungsmaschinen, TUK, danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Meinen wunderbaren Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe danke ich für die gute Zusammenarbeit in vielen großen und kleinen Projekten, die großartige Arbeitsatmosphäre sowie die fachlichen Diskussionen und persönlichen Gespräche. Hervorheben möchte ich die wertvollen Anregungen und die stete Hilfsbereitschaft von Jun.-Prof. Dr.-Ing. Leyu Lin, Dr.-Ing. Jiraporn Nomai, Dr.-Ing. Nicholas Ecke und Dr.-Ing. Praphakorn Saiprasit. Ihr Wissen und ihre Ratschläge zu thermisch bedingten Phänomenen und den Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen verstärkter Kunststoffe haben mir sehr geholfen. Vielen Dank.

Ebenso möchte ich die Unterstützung durch Dong Hoa Vu und Minh-Hai Le hervorheben, insbesondere bezüglich der Herstellung der Materialien und der Durchführung der experimentellen Versuche. Von ihrem Know-How zur Überwindung technischer Hindernisse habe ich viel mitgenommen. Darüber hinaus gilt mein Dank und meine Anerkennung allen Studierenden, die als wissenschaftliche Hilfskräfte oder im Rahmen einer Studien- oder Abschlussarbeit wichtige Beiträge zur Erforschung des Themas geleistet haben.

Für die technische Durchführung der REM/FIB- und EDX-Analysen danke ich Dr.-Ing. Sandra Wolff und Dr. Thomas Löber vom Nano Structuring Center, TUK, sowie Dr. Jörg Lösch und Christine Wagner vom Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik, Kaiserslautern. Mein Dank gilt außerdem Dr. Cedric Groß aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner Thiel, Fachbereich Chemie, TUK, für die Ermöglichung der FTIR-Untersuchungen und wichtige Hinweise bei deren Interpretation. Weiterhin danke ich Dominic Weibel und Alexandra Pokhlestova vom Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Prof. Dr.-Ing. Tilmann Beck, TUK, für die Durchführung der Mikrohärteproofungen und die angenehmen Gespräche währenddessen. Für die Bestimmung der freien Oberflächenenergien danke ich Dr. Mareike Schäfer und Christian Goldhammer vom Photonik-Zentrum Kaiserslautern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Forschungszentrum OPTIMAS, TUK, danke ich ausdrücklich für die finanzielle Förderung, in deren Rahmen ein Großteil der experi-

mentellen Arbeit geleistet werden konnte. Ebenso danke ich dem Nachwuchsring der TUK, sowohl für die Reiseförderung als auch für die Möglichkeiten zur fachlichen und persönlichen Weiterentwicklung. Den Industriepartnern, BASF SE, TER Chemicals und SGL Carbon SE, danke ich sehr für die Bereitstellung aller Versuchsmaterialien.

Mein liebster und ganz besonderer Dank gilt Jil, die unzählige Stunden ihrer freien Zeit in inhaltliche Ratschläge, aufbauende Worte, Lektorat und Korrekturlesen investiert hat, und Ellie, fürs Höhlenbauen, Drachenjagen, Warumfragen, für die neuen Blickwinkel und vieles mehr. Danke für euren Rückhalt und eure Hilfe, die Dinge in die richtige Perspektive zu rücken.

Kaiserslautern, Oktober 2021

Sebastian Kamerling



# Inhalt

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IV</b>
<b>Abbildungen</b> .....	<b>V</b>
<b>Tabellen</b> .....	<b>X</b>
<b>Nomenklatur</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Tribologie.....	5
2.1.1 Das tribologische System .....	5
2.1.2 Kontaktfläche .....	7
2.1.3 Reibung .....	8
2.1.3.1 Reibungsmechanismen.....	8
2.1.3.2 Reibinduzierte Temperatur .....	10
2.1.4 Verschleiß.....	13
2.1.4.1 Verschleißmechanismen .....	13
2.1.4.2 Verschleißfortschritt und Belastbarkeit .....	15
2.2 Polyamid.....	17
2.2.1 Molekularer Aufbau.....	17
2.2.2 Tribologische Eigenschaften und Modifizierung .....	19
2.3 Magnesiumhydroxid.....	25
2.3.1 Eignung für die Tribologie .....	27
2.3.2 Experimentelle Ermittlung von Umwandlungsprodukten.....	31
2.3.3 Anmerkungen zur Kompatibilität.....	34
<b>3 Experimentelles</b> .....	<b>37</b>
3.1 Material.....	37
3.1.1 Komponenten.....	37
3.1.2 Übersicht der Zusammensetzungen .....	39
3.1.3 Herstellung und Probekörperpräparation .....	40
3.2 Ermittlung elementarer Kenngrößen .....	41
3.3 Mechanische Prüfverfahren .....	43
3.4 Thermische Prüfverfahren .....	44
3.5 Tribologische Untersuchung .....	46
3.5.1 Tribometrie.....	46
3.5.2 Oberflächenanalytik .....	51
3.5.3 FE-Simulation der Temperaturverteilung .....	54

<b>4</b>	<b>Einfluss von Mg(OH)<sub>2</sub> auf PA66/CF</b>	<b>55</b>
4.1	Dichte und innere Morphologie	55
4.2	Mechanisches Verhalten	57
4.3	Thermisches Verhalten	61
4.4	Tribologische Eigenschaften	67
4.4.1	Messgrößen	67
4.4.1.1	Messkurven	67
4.4.1.2	Stationäre Kennwerte	69
4.4.1.3	Kontakttemperatur	74
4.4.2	Oberflächencharakterisierung	77
4.4.2.1	Nach Erreichen von $(pv)_{lim}$	77
4.4.2.2	Mittellastbereich ( $pv = 12 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ )	78
4.4.2.3	Oberflächeneigenschaften und -zusammensetzungen	85
4.4.2.4	Niedriglastbereich ( $pv = 5 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ )	90
4.4.3	Kontrollversuche	92
<b>5</b>	<b>Tribologische Wirkebenen</b>	<b>95</b>
5.1	Anreicherung von MgO	95
5.1.1	Initiale Freigabe und Wirkung auf dem Gegenkörper	95
5.1.2	Wirkung auf dem Grundkörper	97
5.2	Dampfstrom	100
5.3	Kühleffekt	102
5.4	Versagensmechanismen	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>111</b>
<b>Anhang</b>		<b>127</b>
A	Fotodokumentation des Herstellprozesses	127
B	Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung	128
C	Ergebnisse der thermischen Charakterisierung	130
D	Stationäre tribologische Kennwerte	131
E	Beispielhafte Auswertung stationärer Kennwerte	138
F	Übersicht der Block-on-Ring-Ergebnisse	139
G	Verschleißerscheinungsformen im Mittellastbereich	141
H	Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung	142
I	Kombination mit passiven Füllstoffen	143

## Kurzfassung

Getrieben durch nötige Energie- und Kosteneinsparungen finden Kunststoffe vermehrt Anwendung als Primärkomponenten in tribologischen Systemen. Der Trend zeichnet sich durch stete Forschung und Entwicklung hinsichtlich der Effektivität unterschiedlicher Materialkombinationen zur Reduktion von Reibung und Verschleiß aus, wobei die reibinduzierte Wärme zu den größten Herausforderungen zählt. Insbesondere bei variablen Lastbedingungen sowie beim Einsatz technischer Thermoplaste wirkt sich die Kontakttemperatur negativ auf die Leistungsfähigkeit des Systems aus. Die gezielte Nutzung chemischer Umwandlungsprozesse durch Einbringung reaktiver Füllstoffe wie Magnesiumhydroxid verspricht Abhilfe. Die Arbeit befasst sich mit dem Einfluss dieses Füllstoffes auf die werkstofflichen Eigenschaften eines Polyamid 66 und beleuchtet durch umfassende tribologische und oberflächenanalytische Methoden dessen grundlegende Wirkmechanismen. So konnte eine durch Reibungswärme induzierte Umwandlung bestätigt werden, die jedoch eine Schwachstelle im niedrigen Lastbereich aufgrund eines kurzzeitig ungünstigen Zusammenspiels tribochemischer und abrasiver Effekte hervorruft. Im Vergleich zu einer ungefüllten Referenz und zwei Kontrollmaterialien wird insgesamt eine deutliche und über ein großes Lastspektrum stabile Leistungssteigerung erreicht, wobei die Wirkung der Reaktionspartikel durch das Verhindern von Schäden an den integrierten Fasern sowie durch einen reaktionsumsatzabhängigen Vernarbungseffekt hervorsticht. Die Nutzung von Stoffen wie Magnesiumhydroxid stellt einen neuen Ansatz für die Polymertribologie dar und könnte zukünftig intelligente Werkstoffe hervorbringen, die durch lastabhängige Beeinflussung des tribologischen Kontakts dynamisch auf veränderliche Umgebungsbedingungen reagieren.

## Abstract

Driven by necessary energy and cost savings, plastics are increasingly applied as primary components in tribological systems. The trend is marked by research and development regarding the effectiveness of different material compositions in reducing friction and wear, in which friction induced heat is one of the main challenges. The contact temperatures have a negative impact on the system's performance, particularly during variable loading profiles or when using engineering thermoplastics. The systematic use of chemical transformation processes by incorporating reactive fillers like magnesium hydroxide promises a solution. The thesis examines the influence of this filler on the mechanical and thermal properties of a polyamide 66 and, through extensive tribological and surface analytical methods, illuminates the fundamental modes of action. The chemical transformation, initiated by friction induced heat, was confirmed. It introduced a weak spot in low load segments due to a temporary unfavourable interaction between tribochemical and abrasive effects. Compared to an unfilled reference and two control materials, a significant and stable performance increase was achieved over a wide load spectrum. By impeding damage on the integrated fibres and by a reaction turnover dependant scarring effect, the released reaction particles have the highest impact. The use of substances like magnesium hydroxide presents a new approach in polymer tribology and could potentially establish smart materials that are able to dynamically react to changing circumstances via a load-dependant manipulation of the tribological contact.

## Abbildungen

Abbildung 1:	Bestandteile eines kunststoffbasierten Tribowerkstoffes und deren Aufgaben im Verbund (nach [10]).....	2
Abbildung 2:	Schematische Darstellung eines Tribosystems mit beteiligten Eingangs- und Ausgangsgrößen (nach [25]).....	6
Abbildung 3:	Mögliche Wechselwirkungen zwischen Reibungsmechanismen (nach [26]). ....	10
Abbildung 4:	Einordnung und Ausprägungen der Verschleißmechanismen (nach [7]).....	14
Abbildung 5:	Herstellungsweg und Strukturformel von PA66.....	18
Abbildung 6:	Tribologische Kennwerte PA-basierter Compounds in Abhängigkeit von: (a) pv-Produkt; (b) Kontaktdruck.....	25
Abbildung 7:	Flammschutzmechanismen durch chemische Umwandlung von $Mg(OH)_2$ .....	27
Abbildung 8:	Veränderung des energetischen Gleichgewichts in einem Tribosystem mit zunehmender Reibungsenergie durch verschiedene enthalpiebehaftete Stoffänderungen (schematisch).....	29
Abbildung 9:	Rehydratation von $MgO$ in Anwesenheit von Wasserdampf.....	31
Abbildung 10:	Mögliche Beeinflussung des tribologischen Verhaltens durch $Mg(OH)_2$ .....	31
Abbildung 11:	Verseifung von PBT durch Hydroxidionen.....	34
Abbildung 12:	Mikrostrukturen der in dieser Studie verwendeten Füll- und Verstärkungsstoffe (REM, 2 kV): (a) Kohlenstofffasern; (b) Magnesiumhydroxid; (c) Calciumcarbonat.....	38
Abbildung 13:	Probenentnahmeschema, Probengeometrie und Beanspruchungsrichtung.....	47
Abbildung 14:	Prüfkonfigurationen für die tribologischen Versuche: (a) Pin-on-Disk; (b) Block-on-Ring.....	48
Abbildung 15:	Schematische Darstellung der Datenbereinigung und -auswertung bei den tribologischen Versuchen: (a) Reibungskoeffizient; (b) Höhenverlust.....	50
Abbildung 16:	Erste Begutachtung der hergestellten Compounds: (a) Gemessene Dichtewerte im Vergleich mit berechneten; (b) Dreischichtiger Aufbau der spritzgegossenen Platten, parallel zur Spritzgießrichtung betrachtet (Die Entnahmeposition der Schliche ist in Abbildung 13 eingezeichnet).....	55
Abbildung 17:	Innere Morphologie der Werkstoffe: (a) REM-Aufnahme und EDX-Messung (20 kV) einer Triboprobe aus 66-20 im Ausgangszustand; Topographie kryogebrochener Oberflächen von (b) 66-0 und (c) 66-20.....	56
Abbildung 18:	Im quasistatischen Zugversuch mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min ermittelte mechanische Kennwerte abhängig von der Belastungsrichtung (Zahlenwerte sind Mittelwerte beider Richtungen): (a) Zugfestigkeit; (b) Bruchdehnung und, überlagert, eine repräsentative Zugprobe (0°) aus 66-25 inkl. Vergrößerung eines Lunkers.....	57

- Abbildung 19: Im quasistatischen Zugversuch mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelte E-Moduln abhängig von der Belastungsrichtung: (a) Messwerte (Zahlenwerte sind Mittelwerte beider Richtungen) inkl. Fit mittels Nielsen Modell und Übertragung des Modells für Kontrollcompounds 66-e20-CC und -CF; (b) Tatsächliche E-Moduln der Kontrollcompounds im Vergleich zu 66-20. ....59
- Abbildung 20: Mechanische Kennwerte der Compounds: (a) Im Druckversuch mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min ermittelte Druck-E-Moduln und 0,2%-Dehngrenzen; (b) Am 5 J-Pendelschlagwerk gemessene Kerbschlagzähigkeit sowie Mikrohärtigkeit nach Martens bei einer Eindruckkraft von 1000 mN und einer Haltezeit von 10 s. ....60
- Abbildung 21: Dynamisch-mechanische Eigenschaften der Compounds bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz (Biegung): (a) Repräsentative Messkurven von Speichermodul und Verlustfaktor; (b) Speichermoduln bei 30 und 180°C sowie mittels Verlustfaktor bestimmte Glasübergangstemperaturen.....62
- Abbildung 22: Thermisches Verhalten der Compounds bei einer Heiz-/Kühlrate von 5 K/min: (a) Messkurven des spezifischen Wärmeflusses (Aufheizen); (b) Kristallisationstemperatur und -grad.....63
- Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse der Compounds bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Gemessene Masseverlustraten (DTG-Kurven); (b) Zersetzungstemperaturen von PA66 und  $Mg(OH)_2$  sowie Masseverlust durch während der Reaktion von  $Mg(OH)_2$  abgegebenes Wasser.....64
- Abbildung 24: Thermogravimetrische Analyse der Compounds bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Relative Masseabnahme (TG-Kurven) und Zuordnung der  $Mg(OH)_2$  Anteile; (b) Ermittelte Zusammensetzungen im Vergleich mit den definierten.....66
- Abbildung 25: Beispielhafte Verläufe von Reibungskoeffizient und Höhenverlust bei den jeweils höchsten konstant gehaltenen Lasten: (a) PoD-Konfiguration,  $v = 4$  m/s; (b) BoR-Konfiguration,  $p = 7$  MPa.....68
- Abbildung 26: Abhängigkeit des stationären Reibungskoeffizienten von den Lastbedingungen am Beispiel von 66-25: (a) Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit (Mittelwerte); (b)  $p \cdot v$ -Produkt inkl. Vergleich PoD/BoR (repräsentative Einzelversuche). ....70
- Abbildung 27: Statistische Auswertung der stationären tribologischen Kennwerte (PoD): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate. ....71
- Abbildung 28: Abhängigkeit der stationären tribologischen Kennwerte von Füllstoffanteil und  $p \cdot v$ -Produkt (PoD): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate. ....72
- Abbildung 29: Temperaturverteilung von 66-20 bei verschiedenen Belastungen (PoD, Grundkörper): (a) FE-Berechnung, abgebildet ist ein Schnitt durch die Mitte des Pins; (b) Wärmebildkamera.....75

Abbildung 30:	Analytisch und numerisch berechnete sowie gemessene Temperaturen von 66-20 (PoD, Grundkörper) im Vergleich mit relevanten thermischen Ereignissen.....	76
Abbildung 31:	Bis zum Versagen (bei $v = 4$ m/s) belastete PoD-Proben: (a) REM-Aufnahme (20 kV) von 66-0; (b) Oberflächentopographie von 66-20; Fotos der (c) Kunststoff-Grundkörper und (d) Stahl-Gegenkörper.....	77
Abbildung 32:	Repräsentative Aufnahmen der Oberflächentopographie belasteter Grundkörper: (a) 66-0; (b) 66-10; (c) 66-20. ....	78
Abbildung 33:	Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-0 (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s) sowie ausgewählte Profilschnitte. ....	80
Abbildung 34:	Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-10 (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s). ....	81
Abbildung 35:	Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-20 (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s) sowie ausgewählte Profilschnitte. ....	81
Abbildung 36:	REM-Detailaufnahmen (5 kV) von (a) 66-20 (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s) inkl. vergrößerter Ansicht einer Faserfront (20 kV) sowie von reinem (b) $Mg(OH)_2$ und (c) MgO.....	82
Abbildung 37:	REM-Aufnahmen (5 kV, $52^\circ$ Neigung) der FIB-Schnitte der belasteten Grundkörper (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s).....	83
Abbildung 38:	Transferfilmstrukturen und -topographien im Vergleich (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s): (a) 66-0; (b) REM-Aufnahmen (5 kV, $52^\circ$ Neigung) eines FIB-Schnitts durch den Transferfilm von 66-0 inkl. Dickenmessung; (c) 66-10; (d) 66-20.....	84
Abbildung 39:	Oberflächeneigenschaften von Grund- und Gegenkörper unmittelbar vor Versuchsstart sowie nach 30-minütiger tribologischer Belastung (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s): (a) Freie Oberflächenenergie und Rauheit; (b) Adhäsionsarbeit.....	85
Abbildung 40:	ATR-FTIR-Spektren ausgewählter Oberflächen von 66-20 im Ausgangszustand sowie nach tribologischer Belastung (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s): (a) Kunststoff-Grundkörper; (b) Stahl-Gegenkörper. ....	87
Abbildung 41:	REM-Aufnahmen (5 kV) ausgewählter, tribologisch belasteter Gegenkörper (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s) von (a) 66-0 und (b) 66-20; (c) EDX-Punktanalysen (5 kV); (d) Eindringtiefe eines Mikroindenters. ....	88
Abbildung 42:	EDX-Mappings (5 kV) ausgewählter, tribologisch belasteter Gegenkörper (PoD, $p = 3$ MPa, $v = 4$ m/s) von (a) 66-0 und (b) 66-20.....	89
Abbildung 43:	Niedriglastverhalten (PoD, $v = 4$ m/s) von 66-0 und 66-20 im Vergleich: (a) Repräsentative Messkurven des Reibungskoeffizienten; (b) Textur-Seitenverhältnis, welches sich nach verschiedenen Beanspruchungen einstellt. ....	91

Abbildung 44:	Verschleißerscheinungsformen von (a) 66-0 und (b) 66-20 nach Abbruch eines Versuchs bei $p = 1,25 \text{ MPa}$ ( $PoD$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ).....	92
Abbildung 45:	Direkter Vergleich der stationären tribologischen Kennwerte von 66-20 mit denen der Kontrollcompounds ( $PoD$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.....	93
Abbildung 46:	Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographien der Kontrollcompounds ( $PoD$ , $p = 3 \text{ MPa}$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) 66-e20-CC; (b) 66-e20-CF. ....	94
Abbildung 47:	Ausfüllung der Furchen durch freigegebenes $MgO$ : (a) Darstellung anhand eines beispielhaften Profilschnitts (66-20, $p = 1,25 \text{ MPa}$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ); (b) $MgO$ -Freigaberate abhängig von Belastung und Füllstoffgehalt; (c) Zeit bis zur vollständigen Ausfüllung des Furchenvolumens. ....	99
Abbildung 48:	Abschätzung des durch Wasserdampf entstehenden Drucks: (a) Ermittlung des freien Volumens für die rechnerische Bestimmung; (b) Repräsentative Ergebnisse der Temperatursteigerungsversuche ( $PoD$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ). ....	101
Abbildung 49:	Thermodynamisches Modell (66-20) zur Abschätzung des Kühleffektes der endothermen Reaktion: (a) Schematische Darstellung; (b) Berechnete Temperaturreduktion; (c) Repräsentative Prüfkörper nach tribologischer Belastung ( $PoD$ , $p = 5 \text{ MPa}$ , $v = 4 \text{ m/s}$ ). ....	103
Abbildung 50:	Schematische Darstellung der Füllstoffeffekte und Schädigungsmechanismen in Abhängigkeit der tribologischen Lasteinbringung. Der Abstand zwischen den Oberflächen dient lediglich der besseren Sichtbarkeit der Effekte.....	109
Abbildung 51:	Ablauf des Herstellprozesses: (a) Staubschutzvorrichtungen an Schwingförderantrieb und Hauptdosierung; (b) Vorgemischte Einzelkomponenten, wobei die $Mg(OH)_2$ -Partikel besonders gut an den Schnitffasern haften und somit auch beim (c) Transport über die Dosierbahn keine Entmischung stattfindet; (d) Extrudierter Strang und Zuführung zum Granulator.....	127
Abbildung 52:	Repräsentative Messkurven aus der mechanischen Charakterisierung: (a) Zugversuch; (b) Druckversuch.....	128
Abbildung 53:	Mittlere stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an $PoD$ - und $BoR$ -Prüfständen.....	131
Abbildung 54:	Mittlere stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an $PoD$ - und $BoR$ -Prüfständen.....	132
Abbildung 55:	Mittlere stationäre Temperaturen (1,5 mm von der Kontaktzone entfernt) in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an $PoD$ - und $BoR$ -Prüfständen.....	133



- Abbildung 56: Vorgehen bei der Auswertung tribologischer Daten beispielhaft anhand von 66-0: (a) Interpolation von Messwerten (PoD); (b) Ermittlung des kritischen pv-Produktes (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ )..... 138
- Abbildung 57: Statistische Auswertung der stationären tribologischen Kennwerte (BoR): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate. .... 139
- Abbildung 58: Abhängigkeit der stationären tribologischen Kennwerte von Füllstoffanteil und pv-Produkt (BoR): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate. Die Karten basieren auf 54 Versuchen mit insgesamt 421 ausgewerteten Laststufen. Die lokalisierten hohen Verschleißwerte bei 66-0 resultieren aus hohen Messwerten bei einem Kontaktdruck von 6 MPa; bei 7 MPa war dieses Phänomen bei gleichem (und höherem) pv-Produkt nicht zu sehen. .... 140
- Abbildung 59: Verschleißerscheinungsformen der PA66/Stahl-Systeme (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ). Als Profilmessung dargestellt ist jeweils die Mittellinie der Oberfläche senkrecht zur Beanspruchungsrichtung..... 141
- Abbildung 60: Erweiterte Compounds: Ergebnisse aus Laststeigerungsversuchen im Vergleich mit einem handelsüblichen Hochleistungs-Tribowerkstoff (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate..... 144
- Abbildung 61: Erweiterte Compounds: Verschleißerscheinungsformen nach tribologischer Belastung (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) 66-18-GT; (b) 66-18-W..... 144

## Tabellen

Tabelle 1:	Typische Verschleißerscheinungsformen bei Auftreten der jeweiligen Mechanismen (nach [56]).	15
Tabelle 2:	Erreichte Reibungs- und Verschleißwerte Polyamid-basierter Compounds durch verschiedene Füll- und Verstärkungstoffe. Aus den Quellen sind jeweils nur die Werte der Materialien mit der besten tribologischen Leistung aufgeführt.	24
Tabelle 3:	Eigenschaften von $Mg(OH)_2$ (bei 23°C) im Vergleich zu ausgewählten partikulären Triboadditiven [120,124,125,131,133,134].	28
Tabelle 4:	Relevante FTIR-Absorptionsbanden.	33
Tabelle 5:	Grundlegende physikalische Eigenschaften der ausgewählten PA66-Marke [163].	37
Tabelle 6:	Definierte Zusammensetzungen der zu untersuchenden Compounds.	39
Tabelle 7:	Prozessparameter für die Compoundierung der Materialien.	41
Tabelle 8:	Prozessparameter für das Spritzgießen zu Prüfplatten.	41
Tabelle 9:	Versuchsparameter der tribologischen Prüfungen. Die Notation für die Stufenversuche ist definiert als Startwert (Änderung) <sub>Stufenzeit</sub> Endwert und bei kontinuierlichem Durchlauf Startwert...Endwert <sub>Versuchszeit</sub> .	49
Tabelle 10:	Für die Berechnung der Kontakttemperaturen relevante thermische Kennwerte; Maximalwerte sind in Klammern dargestellt.	74
Tabelle 11:	Im quasistatischen Zugversuch ermittelte Kennwerte.	128
Tabelle 12:	Fit-Parameter des Nielsen-Modells.	129
Tabelle 13:	Kennwerte aus Druckversuch, Kerbschlagbiegeversuch und Mikrohärtmessung.	129
Tabelle 14:	Per DMA ermittelte Kennwerte.	130
Tabelle 15:	Per DSC ermittelte Kennwerte.	130
Tabelle 16:	Per TGA ermittelte Massenanteile und sowie zugeordnete Volumenanteile.	130
Tabelle 17:	Stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit des pv-Produktes (PoD).	134
Tabelle 18:	Stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit des pv-Produktes (PoD).	135
Tabelle 19:	Stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit des pv-Produktes (BoR).	136
Tabelle 20:	Stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit des pv-Produktes (BoR).	137
Tabelle 21:	Dispersive und polare Anteile der freien Oberflächenenergie und Polarität $\chi_p = \gamma_p / \gamma$ ermittelt aus der Kontaktwinkelmessung aufgebrachter Flüssigkeitstropfen sowie die entsprechenden Rauheitskennwerte der Oberflächen.	142

---

Tabelle 22:	Erweiterte Compounds: Definierte Zusammensetzungen. ....	143
Tabelle 23:	Erweiterte Compounds: Prozessparameter der Compoundierung. ....	143
Tabelle 24:	Erweiterte Compounds: Prozessparameter des Spritzgießens zu Prüfplatten. .....	143

## Nomenklatur

### Abkürzungen

100Cr6	Wälzlagerstahl
AF	Aramidfaser
Atm.	Atmosphäre
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion ( <i>attenuated total reflectance</i> )
BoR	Block-on-Ring
CF	Kohlenstofffaser ( <i>carbon fibre</i> )
CNT	Kohlenstoffnanoröhren ( <i>carbon nano tubes</i> )
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse ( <i>dynamic mechanical analysis</i> )
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
DTG	Differenzierte TGA (= Masseverlustrate)
E-Modul	Elastizitätsmodul
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FEM	Finite-Elemente-Modellierung
FIB	Fokussierter Ionenstrahl ( <i>focused ion beam</i> )
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot(-Spektroskopie)
Gew.-%	Gewichtsprozent
GF	Glasfaser
Gr	Graphit
H-Brücken	Wasserstoffbrückenbindungen
HDPE	Polyethylen hoher Dichte ( <i>high density polyethylene</i> )
LSM	Laserscanningmikroskop
PA6	Polyamid 6
PA46	Polyamid 46
PA66	Polyamid 66
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCM	Phasenwechselmaterialien ( <i>phase change materials</i> )

PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PoD	Pin-on-Disk
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
$(pv)_{krit}$	Kritische Lastgrenze
$(pv)_{lim}$	Absolute Lastgrenze
RBC	Reiskleie-Keramiken ( <i>rice bran ceramics</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
Vol.-%	Volumenprozent

**Chemische Elemente und Verbindungen**

$Al_2O_3$	Aluminiumoxid
$Al(OH)_3$	Aluminiumhydroxid
C	Kohlenstoff
$CaCO_3$	Calciumcarbonat
$CH_2$	Methylengruppe
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid
CONH	Amideinheit
COO	Esterbindung
COOH	Carboxygruppe
CuO	Kupferoxid
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
$H_2O$	Wasser
Mg	Magnesium
$MgCO_3$	Magnesiumcarbonat
MgO	Magnesiumoxid
$Mg(OH)_2$	Magnesiumhydroxid
$MoS_2$	Molybdändisulfid

N	Stickstoff
NH <sub>2</sub>	Aminogruppe
O	Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
WS <sub>2</sub>	Wolframdisulfid
ZnS	Zinksulfid

### Formelzeichen

$a$	m <sup>2</sup> /s	Temperaturleitfähigkeit
$A$	1	Geometriefaktor
$A_0$	m <sup>2</sup>	Nominelle Kontaktfläche
$A_r$	m <sup>2</sup>	Reale Kontaktfläche
$B$	1	Steifigkeitsverhältnisfaktor
$c_p$	J/kgK	Spezifische isobare Wärmekapazität
$C$	1	Packungsfaktor
$C_p$	J/K	Isobare Wärmekapazität
$E$	Pa	Elastizitätsmodul
$F_{ad}$	N	Kraft zur Überwindung adhäsiver Wechselwirkungen
$F_N$	N	Normalkraft
$F_R$	N	Reibungskraft
$F_S$	N	Grenzlast
$h$	m	Höhe
$\Delta h$	m	Höhenverlust
$\dot{h}$	m/s	Bildungsgeschwindigkeit einer Reaktionsschicht
$\Delta H$	J	Enthalpieänderung
$i$	1	Laufindex Komponente
$I$	m <sup>4</sup>	Axiales Flächenträgheitsmoment
$k$	1	Verschleißfaktor
$l$	m	Länge

---

$l_{\Delta}$	m	Mikrodiffusionsweg
$l_{\Sigma}$	m	Makrodiffusionsweg
$m$	kg	Masse
$\Delta m$	kg	Masseänderung
$M$	kg/mol	Molare Masse
$n$	mol	Stoffmenge
$N$	1	Anzahl Mikrokontakte
$p$	Pa	Nomineller Kontaktdruck
$Pe$	1	Péclet-Zahl
$\dot{q}$	W/m <sup>2</sup>	Wärmestromdichte
$Q$	J	Wärmemenge
$\dot{Q}$	W	Wärmeeintrag
$r$	m	Radius
$r_a$	m <sup>2</sup>	Radius einer Rauheitsspitze
$r_c$	m <sup>2</sup>	Radius eines Mikrokontaktes
$r_r$	m <sup>2</sup>	Radius der realen Kontaktfläche
$R$	J/molK	Universelle Gaskonstante
$R_a$	μm	Mittenrauwert, linienbezogen
$R_{Sm}$	μm	Elementlänge
$s$	m	Gleitweg
$\Delta s$	m	Zurückgelegter Gleitweg
$S_a$	μm	Mittenrauwert, flächenbezogen
$S_{tr}$	1	Textur-Seitenverhältnis
$\Delta t$	s	Zeitdifferenz
$T$	°C, K	Temperatur
$\Delta T$	°C, K	Temperaturdifferenz
$T_{1,5\text{ mm}}$	°C	Temperatur im Abstand von 1,5 mm von der Kontaktebene
$T_g$	°C	Glasübergangstemperatur
$T_K$	°C	Kristallisationstemperatur
$T_S$	°C	Schmelztemperatur
$T_U$	°C	Umgebungstemperatur

$T_Z$	°C	Zersetzungstemperatur
$T_\Delta$	°C	Blitztemperatur
$T_\Sigma$	°C	Grundtemperatur
$T'_\Sigma$	°C	Grundtemperatur, modifiziert
$\Delta U$	J	Änderung der inneren Energie
$v$	m/s	Relativgeschwindigkeit
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$\Delta V$	m <sup>3</sup>	Volumenverlust
$w_h$	mm/s	Lineare zeitbasierte Verschleißrate
$w_m$	g/s	Massebezogene zeitbasierte Verschleißrate
$w_s$	mm <sup>3</sup> /Nm	Spezifische Verschleißrate
$w_v$	mm <sup>3</sup> /s	Volumenbezogene zeitbasierte Verschleißrate
$W_R$	J	Reibungsarbeit
$\beta$	1	Knicklängenbeiwert
$\gamma$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie
$\gamma_d$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie, dispersiver Anteil
$\gamma_l$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie einer Testflüssigkeit
$\gamma_p$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie, polarer Anteil
$\gamma_{sl}$	J/m <sup>2</sup>	Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Testflüssigkeit
$\varepsilon_{krit}$	1	Kritische Stauchung
$\eta$	Pa·s	Viskosität
$\eta_0$	Pa·s	Viskosität eines Newton'schen Basisfluids
$\theta$	°	Randwinkel eines Flüssigkeitstropfens
$\kappa$	1	Übergangsfaktor
$\lambda$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	1	Reibungskoeffizient
$\tilde{\nu}$	1/m	Wellenzahl
$\xi$	J/g	Spezifische Enthalpie
$\Delta\xi$	J/g	Spezifische Enthalpiedifferenz
$\Delta\xi_R$	J/g	Spezifische Reaktionsenthalpie



---

$\Delta\xi_S$	J/g	Spezifische Schmelzenthalpie
$\Delta\xi_{S,100}$	J/g	Spezifische Schmelzenthalpie bei Kristallisationsgrad von 100%
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\rho_0$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte einer Messflüssigkeit
$\sigma_H$	MPa	Härte
$\tau$	1	Faktor für die Lebensdauer einer Rauheitsspitze
$\phi$	1	Volumenanteil
$\phi_{max}$	1	Maximal möglicher Volumenanteil
$\chi_K$	1	Kristallisationsgrad
$\chi_p$	1	Polarität
$\chi_R$	1	Reaktionsumsatz
$\psi$	1	Gewichtsanteil
$\psi_{H_2O,R}$	1	Gewichtsanteil Reaktionswasser
$\psi_{H_2O,S}$	1	Gewichtsanteil Strukturwasser
$\psi_{PA66,1}$	1	Gewichtsanteil PA66, primäre Zersetzung
$\psi_{PA66,2}$	1	Gewichtsanteil PA66, sekundäre Zersetzung
$\omega$	rad/s	Winkelgeschwindigkeit
$\Omega$	K	Maß für die eingebrachte Energie



# 1 Einleitung

Kunststoffe durchdringen heute zahlreiche Marktsegmente und stoßen vermehrt in Anwendungsgebiete vor, in denen bisher metallische Werkstoffe gängig waren. Die europäische Kunststoffindustrie verzeichnete in 2017 mit rund 60 000 Unternehmen einen Jahresumsatz von über 350 Milliarden Euro, wobei auf die Bundesrepublik Deutschland rund ein Viertel der Produktnachfrage entfiel und insgesamt über 10% der produzierten Menge von der Automobilindustrie abgenommen wurde [1]. Eine weiter steigende Tendenz ergibt sich aus einem besseren Verständnis des Materialverhaltens, aber auch aus der Fähigkeit dieses Verhalten durch sorgfältige Auswahl an Füll- und Verstärkungsstoffen sowie Anpassung der Prozessparameter in der Herstellung in großem Umfang frei gestalten zu können. So werden kunststoffbasierte Hybridmaterialien mittlerweile zunehmend in sicherheitskritischen Strukturbauteilen eingesetzt, bspw. im Flugzeugbau [2]. Dabei kommt der Anreiz nicht nur aus dem klassischen Leichtbau, auch Funktionsintegration und Downsizing von Aggregaten zur Erhöhung von Raumausnutzung und Effizienz motivieren den Fortschritt. Der höheren Leistungsdichte entsprechend wachsen auch die Anforderungen an die eingesetzten Komponenten, was durch die Materialwissenschaften durch tiefgreifende Optimierung auf verschiedenen Größenskalen und zielgerichtete Einstellung der werkstofflichen Charakteristiken auf das gewünschte Eigenschaftsprofil adressiert wird [3]. Solch maßgeschneiderte Materialien ermöglichen innovative Lösungen, wie sie mit konventionellen Werkstoffen meist nicht zu erreichen wären.

Diese Entwicklung ist auch für tribologische Anwendungen profitabel: Reibung erzeugt stets einen erhöhten Energieverbrauch und damit eine höhere Umweltbelastung, Verschleiß resultiert in Instandhaltungs- und Erneuerungskosten. Dahingehend wegweisende Studien von Holmberg, Andersson und Erdemir [4,5] betrachten das Forschungsfeld gesamtheitlich und ermitteln einen Anteil der Tribologie am globalen Primärenergieverbrauch von 23%, 20% sind dabei Reibungsverluste und 3% der Wartung durch Verschleiß beeinträchtigter Komponenten zuzuschreiben. Durch konsequente Anwendung neuer Materialien, Oberflächen- und Schmierstofftechnologien könnten die Energieverluste mittelfristig um 18% und langfristig um 40% reduziert werden, was einer Reduktion des globalen Energiebedarfs um 8,7% gleichkäme [4]. Rund ein Viertel der Einsparmöglichkeiten wird im Transportsektor aufgedeckt [4], bspw. bleibt bei einem durchschnittlichen Personenkraftwagen mit Verbrennungsmotor 28% der Treibstoffenergie aufgrund von Reibungsverlusten ungenutzt [5]. Das langfristige Kürzungspotential beläuft sich dabei auf 61%, was zusammen mit einer merklichen Reduktion von Treibstoffverbrauch und Treibhausgasemissionen enorme Kostenersparnis mit sich bringen würde [5].

Daher setzen sich kunststoffbasierte Materialien auch in der Entwicklung von Primärkomponenten in tribologischen Systemen durch, bspw. als Gleitlager, Zahnräder und, auf den Automobilbau bezogen, als Riemenspannrollen und Lagerungen von Stoßdämpfern [6]. Nicht nur die geringe Dichte und die vergleichsweise kostengünstige Verarbeitbarkeit haben zu der mittlerweile starken Verbreitung beigetragen, auch die Wartungsfreiheit und Vibrationsarmut sowie die Korrosionsresistenz sind für die Tribologie vorteilhaft [7]. Die meist als trockenlaufende Kunststoff/Stahl-Paarung konzipierten Systeme [7] zeichnen sich durch kompakte Geometrien aus und

finden sich überall dort, wo eine Schmierung durch Öl oder Fett aufgrund der gesetzten Rahmenbedingungen ausgeschlossen ist oder mit nicht tolerierbarem Aufwand verbunden wäre. Trockenreibungsbedingungen gehen jedoch in der Regel mit erhöhtem reibinduzierten Wärmeeintrag einher, worunter die Flexibilität kunststoffbasierter Systeme leidet: Deren geringe Wärmeleitfähigkeit verursacht einen Temperaturstau im Kontaktbereich und kann dort Geometrieänderungen, Aufschmelzen und als Folge den Ausfall der Komponente hervorrufen [8]. Besonders bei veränderlichen Lastbedingungen und überlagerten Spitzenwerten birgt die entstehende Wärme hohes Risiko.

Die polymertribologische Forschung und Entwicklung beschäftigt sich daher mit der Vermeidung von Temperaturen, die schädlich für die Leistungsfähigkeit des Systems sein können, was bspw. durch den Einsatz temperaturstabiler Materialien, eine Verbesserung der Wärmeabfuhr oder eine Reduktion des Reibungswiderstandes gelingt [9]. Es haben sich multifunktionale Hybridmaterialien herauskristallisiert, die neben der Kunststoffmatrix aus einer Verstärkungs Komponente, z.B. Kohlenstofffasern, einem Festschmierstoff, z.B. Graphit, und optional weiteren Funktionsstoffen zur Justierung bestimmter Teilaspekte des Eigenschaftsspektrums bestehen (Abbildung 1) [10].

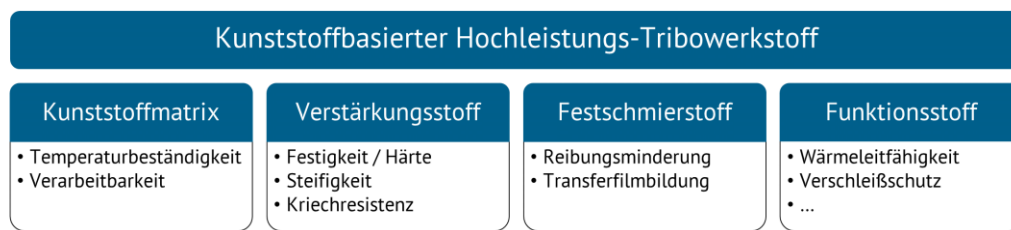


Abbildung 1: Bestandteile eines kunststoffbasierten Tribowerkstoffes und deren Aufgaben im Verbund (nach [10]).

Als Kunststoffmatrix haben sich neben Polyetheretherketon auch Polyphenylensulfid und Polytetrafluorethylen aufgrund ihrer Temperaturresistenz etabliert [9], trotz zum Teil hoher Material- und Verarbeitungskosten. Günstigere Alternativen aus dem Bereich der technischen Thermoplaste genügen meist nicht den Ansprüchen an die mechanisch-thermische Stabilität; ihre Einsatzfähigkeit beschränkt sich oft auf niedrige Lasten. Insgesamt hat sich die Kunststoffklasse getrieben von ökologischen und ökonomischen Vorgaben jedoch zu einem starken Wachstumsfeld entwickelt, bspw. werden Polyamide aufgrund ihrer Medienresistenz und vorteilhafter mechanischer Eigenschaften schon heute mit steigender Tendenz im Motorraum implementiert, wo sie teils hohen Temperaturen ausgesetzt sind [11]. Dies unterstreicht das Potential, durch fortwährende Materialoptimierung die Grenzen zwischen den Kunststoffklassen zu verwischen. Die größte Herausforderung liegt dabei in der Untersuchung, Beschreibung und schließlich Kontrolle der Auswirkungen verschiedener Kunststoff/Füllstoff-Kombinationen auf die vorherrschenden Mechanismen, die Reibungs- und Verschleißkennwerte sowie die Zuverlässigkeit und Stabilität der Systeme, denn gerade bei variierenden Lastbedingungen wird das Verhalten meist unvorhersehbar. Es ergibt sich der Wunsch nach intelligenten Materialien, die durch inhärente Wirkmechanismen dynamisch auf geänderte Umgebungsbedingungen reagieren, aktiv in die Reibungs- und Verschleißmechanismen eingreifen und das Systemverhalten begünstigen.

Ein dahingehend vielversprechender Ansatz liegt in der Nutzung chemischer Stoffumwandlungen, die, gesteuert von den auftretenden Temperaturen, Einfluss auf die kontaktierenden Oberflächen und damit auf die vorherrschenden Wechselwirkungen nehmen könnten. In der Literatur wird bereits der reibinduzierte molekulare Zerfall verschiedener Stoffe und die Folgen für Reibung und Verschleiß beschrieben [12–16], eine gezielte systematische Einbringung reaktiver Füllstoffe fand bisher jedoch nur in sehr begrenztem Maße statt. Zu dieser Stoffgruppe gehören bspw. moderne mineralische Flammschutzmittel: Durch energieabsorbierende Umwandlungsprozesse können sie einer Temperaturerhöhung entgegenwirken und das Grundmaterial gleichzeitig durch Bildung einer Deckschicht vor weiterer Beschädigung schützen [17,18]. Magnesiumhydroxid nimmt hier aufgrund der Umweltverträglichkeit und Anwendbarkeit in vielen technischen Thermoplasten eine Sonderstellung ein [17]. Durch dessen endotherme und damit kühlende Reaktion, die Freisetzung von Wasser und die Ablagerung von Magnesiumoxid [17] sind positive Auswirkungen auf die Kontaktzone und damit auf die tribologischen Kennwerte denkbar, bspw. durch die Verminderung thermisch bedingter Reibungs- und Verschleißmechanismen. Allerdings sind für eine effektive Flammschutzwirkung hohe Füllstoffgehalte nötig, die die mechanische Integrität beeinträchtigen könnten [17,19]. Auch fanden bisher noch keine Untersuchungen im tribologischen Kontext statt.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit umfassen daher

1. die Abhängigkeit der werkstofflichen Eigenschaften eines Polyamids vom eingebrachten Füllstoffgehalt zu prüfen und zu bewerten,
2. die Reibungs- und Verschleißmessgrößen über einen großen Lastbereich zu untersuchen und die zugrundeliegenden Mechanismen aufzudecken sowie
3. elementares Verständnis der tribologischen Wirkebenen zu schaffen,

um so letztlich die Frage zu beantworten: Kann Magnesiumhydroxid die tribologische Leistungsfähigkeit erhöhen und wenn ja, was sind die zugrundeliegenden Mechanismen und welcher Füllstoffgehalt ist für eine Wirkung hinreichend? Die Arbeit möchte damit einen Beitrag zur Optimierung technischer Kunststoffe für variabel belastete tribologische Anwendungen leisten, eine Grundlage für die Übertragbarkeit auf andere Werkstoffsysteme schaffen und somit der Entwicklung von Tribomaterialien mehr Spielraum verleihen.

Hierzu wird zunächst auf die Grundlagen der Tribologie, insbesondere bezüglich möglicher Vorgänge in der Kontaktzone, eingegangen. Im Anschluss erfolgt ein Überblick des Stands der Forschung zur tribologischen Leistungsfähigkeit und Optimierung von Polyamiden sowie eine grundlegende Betrachtung der Wirkmechanismen von Magnesiumhydroxid. Darauf basierend werden die verwendeten Komponenten, definierten Materialkompositionen, Herstellungsverfahren sowie die angewandten Prüfmethode und -parameter thematisiert. Kapitel 4 dient der Darstellung und Bewertung der gewonnenen Ergebnisse, welche in Kapitel 5 – unterstützt durch analytische Berechnungen – zusammengeführt, interpretiert und konkretisiert werden. Abschließend leistet die Arbeit neben der Zusammenfassung und kritischen Reflexion der Befunde einen Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten.



## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den der Arbeit zugrundeliegenden theoretischen Zusammenhängen, welche zum Verständnis der weiteren Inhalte erforderlich sind. Nach einem Anriss der Geschichte tribologischer Forschung werden wesentliche Begriffe – tribologisches System, Reibung und Verschleiß – definiert und dabei speziell auf die im Kontakt entstehenden Temperaturen und mögliche Verschleißmechanismen eingegangen. Anschließend werden die Grundlagen und der Stand der Forschung zu Polyamiden und insbesondere deren tribologische Modifizierung behandelt. Den Abschluss bildet eine Beschreibung des Funktionsstoffes Magnesiumhydroxid, welche auch eine Analyse der Wirkungsweise im tribologischen Kontext und Hinweise zur Handhabung umfasst.

### 2.1 Tribologie

Bereits in Manuskripten Leonardo da Vincis, die um das Jahr 1493 datiert werden, finden sich Skizzen und Beschreibungen, die sich mit dem Reibungswiderstand fester Körper auseinandersetzen [20]. Die ersten systematischen Untersuchungen, veröffentlicht durch die Pariser Akademie der Wissenschaften, wurden von Guillaume Amontons durchgeführt und mündeten 1699 in seinen „Gesetzen der trockenen Reibung“ [21]. Das Fundament für die tribologische Forschung legte allerdings Charles Augustin de Coulomb mit seiner Abhandlung „Théorie des machines simples“ (Einfache Maschinentheorie) von 1809, in welcher er statische und dynamische Reibung unter einer Vielzahl von Faktoren analysierte und grundlegende Arbeit zur Reibungstheorie leistete [22]. Der Begriff „Tribologie“ (aus dem altgriechischen τριβω *tribō* „abreiben“) findet erstmals Erwähnung in einer im Auftrag des britischen Wissenschaftsministeriums 1966 durchgeführten Studie zur Verbesserung von Forschung und Lehre in der Schmierungstechnik, welche darüber hinaus reibungs- und verschleißbedingte Schäden erstmals in einem volkswirtschaftlichen Kontext quantifizierte [23]. Der Leiter der Studie, Peter Jost, begründete damit die Tribologie als eigenständiges interdisziplinäres Fachgebiet und definierte sie als

„Wissenschaft und Technik von Wirkflächen in Relativbewegung und zugehöriger Technologien und Verfahren“ [7,23]

In jüngerer Geschichte ergänzte Horst Czichos die Definition um die

„Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste“ [7]

und verknüpfte sie damit direkt mit den wichtigsten tribologischen Kenngrößen: Reibung und Verschleiß. Tribologische Kennwerte können dabei nie direkt einem Werkstoff zugeschrieben werden, sondern sind stets unter Berücksichtigung aller Rahmenbedingungen und Einflussfaktoren zu verstehen. Das heißt, im Gegensatz zu grundlegenden Materialeigenschaften wie Festigkeit und Härte sind Reibungs- und Verschleißkenngrößen systembezogen.

#### 2.1.1 Das tribologische System

Technische Systeme können in zwei Teile untergliedert werden: Struktur und Funktion. Alle relevanten Komponenten und ihre Eigenschaften bilden die Struktur; sie sind über physikalische und chemische Wechselwirkungen miteinander verknüpft und durch eine gedachte Systemgrenze von

der Umgebung isoliert. Lediglich verschiedene Eingangsgrößen (Prozessgrößen) und Ausgangsgrößen (Nutz- und Verlustgrößen) können diese Grenze überschreiten. Die Basisstruktur eines tribotechnischen bzw. tribologischen Systems oder kurz Tribosystems beinhaltet mindestens je einen Grund- und Gegenkörper, zusätzlich sind Zwischenstoffe – z.B. Luft, Schmiermittel, Partikel – und Umgebungsmedien mögliche Bestandteile (Abbildung 2) [7,24]. Als Grundkörper wird jenes Element verstanden, dessen tribologische Charakteristiken für den jeweiligen Anwendungsfall von besonderem Interesse sind [25]; meist handelt es sich um den stärker verschleißenden Partner. Zusammen mit dem Gegenkörper formt er die tribologische Interaktionszone, deren Ausprägung ganz entscheidend auf den jeweiligen Oberflächenbeschaffenheiten und Werkstoffeigenschaften beruht [7].

Abhängig vom Zwischenstoff erfolgt eine Einordnung in verschiedenen Reibungszustände, die sich zwischen Trockenreibung und Flüssigkeitsreibung aufgliedern. Trockenreibung tritt bei ungeschmierten sauberen Festkörpern auf, deren Oberflächen in unmittelbarem Kontakt stehen. Dagegen sind die Oberflächen im Fall der Flüssigkeitsreibung vollständig durch einen kontinuierlichen Fluidfilm voneinander getrennt, sodass das tribologische Geschehen durch die Eigenschaften des Zwischenstoffs dominiert wird. Grenzschicht- respektive Grenzreibung liegt vor, wenn Verunreinigungen, Oxidschichten, Verschleißpartikel oder ähnliches als unregelmäßiger Schmierfilm agieren. Eine Überlagerung oder ein wechselhaftes Auftreten verschiedener Reibungszustände wird als Mischreibung bezeichnet. [7,26]

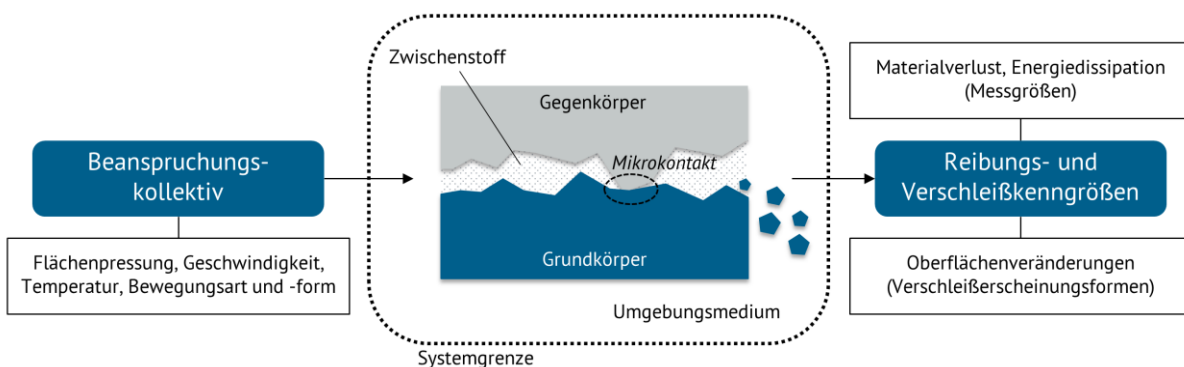


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Tribosystems mit beteiligten Eingangs- und Ausgangsgrößen (nach [25]).

Die Funktion eines Tribosystems hängt von der Anwendung ab und kann beispielsweise darin bestehen, eine rotierende Achse in einem Gehäuse zu lagern. Auf die Elemente des Tribosystems wirken dann verschiedene äußere Lasten, die unter dem Begriff Last- oder Beanspruchungskollektiv zusammengefasst werden und bspw. die Relativgeschwindigkeit zwischen den Reibpartnern, auftretende Kräfte, Umgebungstemperatur, Beanspruchungsdauer sowie die Art der Bewegung umfassen [25]. Das Lastkollektiv führt zu tribologischen Interaktionen zwischen den in Kontakt stehenden Strukturelementen, wobei Verlustgrößen in Form von Energie (Reibinduzierte Wärme) und Materie (Verschleißpartikel) entstehen [27]. Die Energiedissipation wird mittels Reibungskenngrößen erfasst und zusätzlich über die sich ergebenden Systemtemperaturen quantifiziert. Verschleiß wird über den auftretenden linearen, flächigen oder volumetrischen Materialverlust beziffert, wobei die damit verbundenen Veränderungen der Oberflächentopographien von



Grund- und Gegenkörper und auch ein möglicher Materialübertrag als Verschleißerscheinungsformen bezeichnet werden [25]. Alle Ausgangsgrößen sind eine Funktion der Systemstruktur und des Beanspruchungskollektivs und sollten in der Entwicklung dementsprechend möglichst anwendungsnahe erfasst werden.

### 2.1.2 Kontaktfläche

Die Berührebene von Grund- und Gegenkörper wird als Kontaktfläche bezeichnet; in ihr laufen alle tribologischen Wechselwirkungen ab. Die Oberflächen der interagierenden Körper sind jedoch nie glatt, sondern immer durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Rauheit gekennzeichnet. Die Flächen können sich dadurch nur an den örtlich und zeitlich stochastisch verteilten Rauheitsspitzen berühren, sodass sich die tatsächliche Kontaktfläche auf einen Bruchteil der ideal geometrischen reduziert [7]. Die Unterscheidung zwischen der sogenannten nominellen Kontaktfläche  $A_0$  – der ideal geometrischen Form – und der realen Kontaktfläche  $A_r$ , welche als Summe aller mikroskopischen Kontaktpunkte (bspw. 1 Mikrokontakt in Abbildung 2) aufgefasst werden kann, wurde erstmals 1939 von Bowden und Tabor [28] beschrieben. Es folgt, dass sich die eingeleitete Last auf eine bedeutend kleinere Fläche konzentriert. Aufgrund dessen ist gerade bei Kunststoff/Metall-Systemen davon auszugehen, dass sich ein Großteil der Mikrokontakte im plastischen Zustand befindet [7]. Bowden und Tabor [28] gehen für diesen Fall davon aus, dass sich das Material solange deformiert, bis die durch eine Normalkraft  $F_N$  hervorgerufene Druckspannung in den Kontakten gerade dem Fließdruck bzw. der Härte  $\sigma_H$  des weicheren Materials entspricht:

$$A_r = \frac{F_N}{\sigma_H} \quad [A_r] = m^2 \quad (1)$$

Ausprägung und Anzahl der Mikrokontakte bleiben dabei unberücksichtigt. Ashby et al. [29] erweitern die Gleichung um die sogenannte Grenzlast  $F_s$  (*seizure load*), definiert als diejenige Kraft, bei welcher die Rauheitsspitzen vollkommen eingeebnet sind, die reale Kontaktfläche also die Größe der nominellen annimmt. Für ideal plastische Kontakte führt dies zu:

$$A_r = \frac{F_N}{F_s} A_0 \quad (2)$$

mit

$$F_s = \frac{A_0 \sigma_H}{\sqrt{1 + 12\mu^2}} \quad [F_s] = N \quad (3)$$

wobei mit dem Reibungskoeffizienten  $\mu$  (siehe Kapitel 2.1.3) ein Maß für die Grenzflächenbeschaffenheit enthalten ist. Zur weiteren Quantifizierung der realen Kontaktfläche schätzen die Autoren die Größe  $r_c$  eines Mikrokontaktes, welcher sich aus einigen Rauheitsspitzen mit Radius  $r_a$  zusammensetzen kann:

$$r_a < r_c = \sqrt{A_0/\pi} \left( \sqrt{\left(1 - \frac{F_N}{F_s}\right) \left(\frac{\sqrt{A_0/\pi}}{r_a}\right)^2 + 1} \right)^{-1} \quad (4)$$

Hieraus lässt sich auch die Gesamtzahl der Kontaktpunkte berechnen:

$$N = \frac{F_N}{\pi r_c^2 \sigma_H} \quad (5)$$

Die Gleichungen zeigen: Die Ausdehnung von  $A_r$  ergibt sich vorrangig aus den Oberflächentopographien und mechanischen Eigenschaften der beteiligten Körper. Unter Wirkung einer Kraft verformen sich die aufeinandergesetzten Rauheitsprofile und werden begünstigt durch geringe Härte eingeebnet;  $A_r$  steigt. Während der Beanspruchung kann sich die Kontaktgeometrie aufgrund mechanisch oder thermisch induzierter Deformation und Verschleiß signifikant verändern, was wiederum Auswirkung auf die auftretenden Wechselwirkungen hat [7,25,26].

### 2.1.3 Reibung

Sowohl die Einleitung einer Relativbewegung zweier Kontaktpartner als auch die Aufrechterhaltung derselben ist immer mit Energiedissipation verbunden, die auf mikroskopischen oder gar atomaren Wechselwirkungen zwischen den kontaktierenden Oberflächen beruhen, möglicherweise in Verbindung mit dem Zwischenstoff. Die zugrundeliegenden Mechanismen werden unter dem Begriff „Reibung“ zusammengefasst und in Tribosystemen durch die Reibungskraft  $F_R$  gekennzeichnet, welche als Widerstand gegen die (intendierte) Relativbewegung agiert und demnach der Bewegungsrichtung entgegengesetzt ist. Durch Erhöhung der Anpress- bzw. Normalkraft  $F_N$  nehmen die reale Kontaktfläche nach Gleichung (1) und damit auch die Wechselwirkungen in der Regel zu; die Reibungskraft steigt. Für glatte metallische Oberflächen ermittelte Amontons [21] einen linearen Zusammenhang und formulierte diesen als Gesetzmäßigkeit für die trockene Reibung:

$$F_R = \mu F_N \quad [F_R] = N \quad (6)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu$  wird als Reibungskoeffizient bezeichnet und gilt als wichtigster Richtwert für die Höhe der Energiedissipation in einem Tribosystem. Für  $\mu = \text{konstant}$  wird vollständige Unabhängigkeit sowohl von der Ausdehnung der Kontaktfläche als auch von der Relativgeschwindigkeit und anderen Einflüssen postuliert. Dass  $\mu$  lediglich durch die gewählte Materialpaarung definiert ist konnte jedoch bereits Coulomb [22] widerlegen. Die Beleuchtung der Abhängigkeiten sowie die gezielte Beeinflussung von  $\mu$  für gegebene Rahmenbedingungen zählt daher zu den Hauptaufgaben der tribologischen Forschung, wozu ein grundlegendes Verständnis um die im Kontakt ablaufenden Prozesse unbedingt erforderlich ist.

#### 2.1.3.1 Reibungsmechanismen

Die in der realen Kontaktfläche auftretenden Wechselwirkungen, auf welchen Reibung und Verschleiß beruhen, lassen sich allgemein in zwei Kategorien ordnen:

- Kräftemäßige Wechselwirkungen: Elastische und plastische Verformungen der Mikrokontakte [7].
- Stoffliche Wechselwirkungen: Auf- und Abbau chemischer Bindungen zwischen den Systemkomponenten [7].

Dieser Aufteilung entsprechend werden die Mechanismen der Reibung vornehmlich in einen deformativen und einen adhäsiven Teil gegliedert [30]. Deformation beruht auf dem Zusammenstoß

von Rauheitsspitzen und deren elastischer und plastischer Verformung. Zum einen entstehen dadurch lokale Schwingungsfelder, welche Energieemission und -dissipation in Form von Schall und Wärme zur Folge haben sowie molekulare Umstrukturierung induzieren können [7,24]. Zum anderen wird durch die Wirkung von Normal- und Tangentialkräften das Rauheitsprofil eingeebnet. Ferner kann es zur Furchung der Oberfläche durch Rauheitsspitzen des härteren Kontaktpartners (Gegenkörperfurchung) oder durch harte Partikel (Teilchenfurchung) kommen [7,24,26]. Der Bewegungswiderstand resultiert aus dem Materialwiderstand gegen die jeweilige Verformung, wobei die Gewichtung der einzelnen Mechanismen hauptsächlich durch den Härteunterschied der Kontaktpartner bestimmt wird [26]. Im Fall von Flüssigkeitsreibung ist der Fließwiderstand des Zwischenstoffs, seine Viskosität, der dominierende Faktor [7].

Adhäsiv bedingte Reibung basiert darauf, dass chemische Bindungen an den Mikrokontakten aufgebaut und bei Relativbewegung unter Aufwendung von Energie wieder getrennt werden [7,24]. Höherer Widerstand entsteht dabei aus stärkeren Bindungen, wofür die freie Oberflächenenergie und die Adhäsionsarbeit zwischen den beteiligten Oberflächen als Maß herangezogen werden können [26]. Festkörperadhäsion ist u.a. stark abhängig von der Größe der realen Kontaktfläche und steigt mit abnehmender Rauheit [31]. Eine Beeinflussung ist durch gezielte Vorbehandlung der Oberflächen oder durch Bildung von Grenzschichten mit definierten Bindungskräften möglich. Adhäsion begünstigt zudem die Anlagerung von Elementen aus dem Zwischen- (Schmierstoffadditive) und Umgebungsmedium (Oxidation), dem Reibpartner (Materialübertrag) sowie chemischen Umwandlungen (Reaktionsprodukte) [26,32].

Eine weitere Form stofflicher Wechselwirkungen ist die Tribochemie, welche sowohl die deformativen als auch die adhäsiven Mechanismen durch Ausbildung von Grenz- oder vielmehr Reaktionsschichten stark beeinflussen kann. Tribochemische Prozesse können zwischen allen am Tribosystem beteiligten Elementen ablaufen. So können reaktionsfreudige Elemente oder auch integrierte Füllstoffe durch die reibinduzierte Temperatur aktiviert werden und physikalische oder chemische Umwandlungen vollziehen [26]. Wechselwirkungen mit Zwischen- und Umgebungsmedium sind durch die Entstehung von Adsorptionsschichten gekennzeichnet; bei der Physisorption stehen van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) im Vordergrund, bei Chemisorption kovalente und ionische Bindungen [7]. Gerade bei der reinen Festkörperreibung wird das tribologische Verhalten in hohem Maß durch solche Grenzschichten bestimmt [26].

Die Reibungsmechanismen stehen in gegenseitigem Abhängigkeitsverhältnis (Abbildung 3); die Veränderung in einem Bereich wirkt sich direkt oder indirekt auch auf die anderen Bereiche aus, was eine ganzheitliche Beschreibung oder gar Vorhersage des Reibverhaltens äußert erschwert. Bspw. führt Deformation zum Abtrag tribochemisch gebildeter Reaktionsschichten, wodurch jedoch wieder das Grundmaterial und damit andere Werkstoffeigenschaften das Deformationsverhalten beeinflussen. Grenzschichten können sich nur bilden, insofern freie Bindungsenergien auf den Oberflächen vorhanden sind, welche dann durch den Aufbau gemindert oder vollständig abgesättigt werden. Adhäsion kann Materialübertrag zwischen Grund- und Gegenkörper zur Folge haben; es kommt zur Bildung von Transferfilmen, die durch Veränderung der Oberflächentopo-

graphie wiederum das Deformationsverhalten beeinflussen. Eine stärkere Einebnung der Rauheitsprofile begünstigt den direkten Kontakt der Festkörper, was auch adhäsive Wechselwirkungen fördert [26].

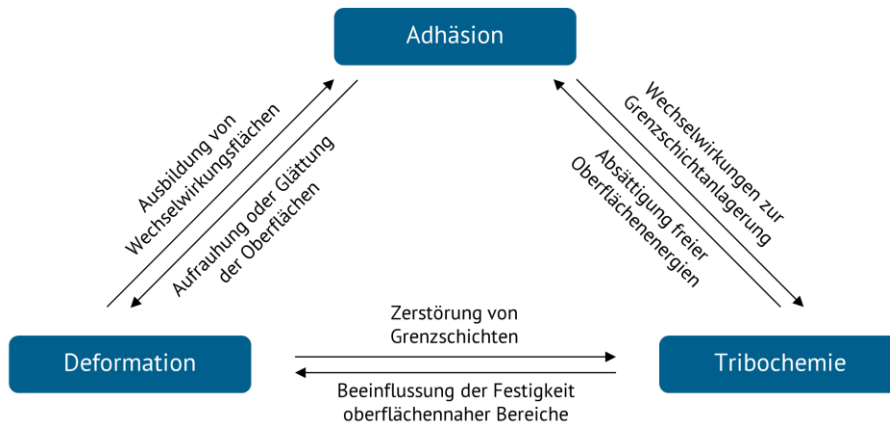


Abbildung 3: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Reibungsmechanismen (nach [26]).

### 2.1.3.2 Reibinduzierte Temperatur

Die Reibungsmechanismen führen im tribologischen Kontakt zur Dissipation mechanischer Energie, was sich vornehmlich in der Entstehung von Wärme und folglich in einer Temperaturerhöhung der Körper äußert [12]. Gerade bei Kunststoffen hängen viele physikalische Eigenschaften von der Temperatur ab. Darüber hinaus können thermisch aktivierte Reaktionen wie bspw. Oxidation und Schmelzen den Kontaktbereich wesentlich beeinflussen [33]. Unter der Annahme, dass die Reibungsenergie vollständig in Wärme umgesetzt wird [34] kann der Wärmeeintrag wie folgt aus den Lastgrößen Normalkraft und Relativgeschwindigkeit  $v$  ermittelt werden [29,35]:

$$\dot{Q} = \mu F_N v \quad [\dot{Q}] = W \quad (7)$$

Die erreichten Temperaturen ergeben sich aus dem Gleichgewicht zwischen Wärmeeintrag und -austrag. Bei rauen Oberflächen findet die Energiedissipation lediglich an den Rauheitsspitzen statt [8,37], die flächenbezogene Wärmemenge respektive Wärmestromdichte

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A_r} \quad [\dot{q}] = \frac{W}{m^2} \quad (8)$$

ist demnach deutlich höher als es in makroskopischer Betrachtung scheint. Dies führt zu örtlich und zeitlich stark lokalisierten Temperaturspitzen, sogenannten Blitztemperaturen [38], die bei Kunststoffen aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit stark ausgeprägt sind [33]. Die Wärme staut sich nahe der Kontaktzone – der thermischen Grenzschicht – und wird anschließend in benachbartes Materialvolumen geführt, wo durch Ausgleichsvorgänge nach kurzer Distanz ein homogener Temperaturgradient entsteht [8,29], welcher sich durch Simulationsmethoden bereits gut abbilden lässt [39,40]. Es muss also eine Unterscheidung stattfinden zwischen der über den nominellen Kontaktbereich ermittelten und in einer bestimmten Eindringtiefe geltenden Grundtemperatur  $T_\Sigma$  und der tatsächlich lokal auftretenden Blitztemperatur:

$$T_\Delta = T_\Sigma + \Delta T \quad (9)$$

Für Metall/Metall-Kontakte können Blitztemperaturen bis zu 2000°C entstehen [35,41–43] und demnach aufschmelzen, chemischen Zerfall und andere thermomechanische Versagensarten hervorrufen [44]. Für Kunststoffe wurden Veränderungen auf molekularer Ebene bspw. an Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycarbonat (PC) [12], an Polyetheretherketon (PEEK) [13] sowie an Polyamid 46 (PA46) [14] nachgewiesen. Zudem können sich verschiedene in den Kunststoff integrierte Füllstoffe zersetzen [15,16]. Eine direkte experimentelle Erfassung der Temperaturintensität gestaltet sich wegen des geringen Wirkungsbereiches und der kurzen Dauer von unter 10 µs als äußerst schwierig [8,35,43]. Ansätze für in-situ Messverfahren existieren zwar [36,43,45], auch ist eine Abschätzung durch indirekte Methoden – bspw. über irreversible Umwandlungen bestimmter Inhaltsstoffe welche nach der Belastung ausgelesen werden – möglich [8], beides hat jedoch noch keine Verbreitung in der praktischen Anwendung erlangt. Schätzungen über die im Mittel auftretenden Blitztemperaturen lassen sich über analytische Berechnungsmethoden erlangen, wie sie bspw. von Blok [46,47], Archard [48], Kuhlmann-Wilsdorf [49–51], Lingard [52], Tian und Kennedy [53] sowie Ashby, Abulawi und Kong [29] entwickelt wurden. Eine Übersicht der Ergebnisse für verschiedene Ansätze in Abhängigkeit der realen Kontaktfläche ist in [42] enthalten. Im Folgenden sollen lediglich zwei Modelle aufgrund der einfachen Übertragbarkeit auf Kunststoff/Metall-Systeme im Trockenlauf tiefergehend vorgestellt werden.

Der Ansatz nach Archard [48] sieht eine Zusammenfassung der realen Kontaktfläche auf einen einzelnen Kontaktpunkt mit Radius  $r_r$  vor, für welchen sich mit  $A_r$  aus Kapitel 2.1.2

$$r_r = \sqrt{A_r/\pi} \quad (10)$$

ergibt. Das Aufheizen der im Kontakt stehenden Körper ist sowohl abhängig von deren thermischen Eigenschaften als auch von der Relativgeschwindigkeit zwischen ihnen. So wird die eingetragene Wärme bei einem vollständig stationären System allein durch Mechanismen der Wärmeleitung, -konvektion und -strahlung abgetragen, sodass die thermischen Kennwerte für die Temperaturverteilung ausschlaggebend sind. Bei höherer Geschwindigkeit kommen jedoch immer wieder neue kühle Oberflächenbereiche in Kontakt, die Temperatur dringt dann weniger tief in den Körper vor. Ein Maß für diesen Zusammenhang ist die dimensionslose Péclet-Zahl  $Pe$ ; sie gibt an, ob die Zeit der Wärmeeinwirkung hinreichend für eine Diffusion der Oberflächentemperatur in größeres Materialvolumen ist [38]. Mit der Relativgeschwindigkeit, der Dichte  $\rho$  und den thermischen Kennwerten Wärmekapazität  $c_p$  und -leitfähigkeit  $\lambda$  bzw. der Temperaturleitfähigkeit  $a$  des jeweiligen Körpers folgt [38]:

$$Pe = \frac{\rho c_p v r_r}{2\lambda} = \frac{v r_r}{2a} \quad [Pe] = 1 \quad (11)$$

Archard nutzt  $Pe$  für die geschwindigkeitsabhängige Berechnung der auftretenden Blitztemperaturen, wobei von einmaliger Lasteinbringung ausgegangen wird [48]. Mit dem Maß für die eingebrachte Energie

$$\Omega = \frac{\pi \dot{Q}}{\rho c_p v A_r} \quad [\Omega] = K \quad (12)$$

folgt für stationäre oder quasistationäre Körper ( $Pe < 0,1$ ):

$$T_{\Delta} = 0,5 \cdot \Omega \cdot Pe \quad (13)$$

Bei moderaten Geschwindigkeiten ( $0,1 < Pe < 5$ ) verringert sich die mittlere Temperatur auf

$$T_{\Delta} = 0,5 \cdot \kappa \cdot \Omega \cdot Pe \quad (14)$$

wobei der Faktor  $\kappa$  als Funktion von  $Pe$  im relevanten Bereich von rund 0,85 zu 0,35 übergeht [48]. Bei hohen Geschwindigkeiten ( $Pe > 5$ ) folgt die lastabhängige Temperatur wie in [48] grafisch veranschaulicht nicht mehr einer Geraden, sondern einer Wurzelfunktion:

$$T_{\Delta} = 0,435 \cdot \Omega \cdot \sqrt{Pe} \quad (15)$$

Die Temperaturen werden zunächst für beide Reibpartner unter der Annahme vollständigen Energieeintrags separat berechnet. Die tatsächliche mittlere Blitztemperatur ergibt sich schließlich aus der Aufteilung der Energie [48]:

$$T_{\Delta} = \left( \frac{1}{T_{\Delta,1}} + \frac{1}{T_{\Delta,2}} \right)^{-1} \quad (16)$$

Bei gleichartigen Kontaktpartnern können mithilfe des Ansatzes ebenfalls die maximalen Blitztemperaturen berechnet werden; eine Zusammenfassung der Vorgehensweise findet sich in [7]. Für hohe Geschwindigkeiten liegen die Maxima rund 64% über dem Mittel [54]. Anzumerken ist, dass sich das Modell rein auf die Wärmeleitung innerhalb der Körper stützt und erzwungene Konvektion – bspw. aufgrund der durch die Bewegung eines Körpers initiierten Schlepplströmung – vernachlässigt, welche bei Kunststoffen einen erheblichen Teil des Wärmeabtrags ausmachen kann [39,41].

Ashby, Abulawi und Kong [29] hingegen integrieren in ihrem Modell für einen Laborprüfstand Wärmediffusionswege  $l_{\Sigma}$  und  $l_{\Delta}$ , die für eine exaktere Darstellung des Systems genutzt werden können. Die Autoren definieren zunächst die Grundtemperatur als Produkt aus eingetragener Energie und einer Serie thermischer Widerstände, welche sich aus der durchströmten Kontaktfläche, den Wärmeleitfähigkeiten der Partner sowie den jeweiligen Diffusionswegen zusammensetzen [29]:

$$T_{\Sigma} = T_U + \frac{\dot{Q}}{A_0} \left( \frac{\lambda_1}{l_{\Sigma,1}} + \frac{\lambda_2}{l_{\Sigma,2}} \right)^{-1} \quad (17)$$

Die äquivalenten Diffusionswege entsprechen dabei nicht unbedingt der linearen Distanz zwischen dem Ort der Wärmeentstehung und der Wärmesenke, bei welcher  $T_U$  gilt, sondern ergeben sich aus der jeweils vorliegenden Systemstruktur (Geometrie, thermische Kontaktwiderstände, Konvektion) und der Art des Wärmefflusses [55]. Die in der Studie aufgeführten Gleichungen zur Berechnung der Längen stellen nach Aussage der Autoren Richtwerte dar, welche durch experimentell ermittelte Daten verfeinert werden sollten [29]. Um der Tatsache gerecht zu werden, dass bei Erreichen der Grenzlast die wahre Kontaktfläche in die nominelle übergeht und dann Blitz-

und Grundtemperatur einander entsprechen [41], führen sie für die weitere Berechnung folgende Modifizierung ein [29]:

$$T'_\Sigma = T_\Sigma - \frac{F}{F_s} (T_\Sigma - T_U) \quad (18)$$

Davon ausgehend gilt analog zur Grundtemperatur für die mittlere Blitztemperatur [29]:

$$T_\Delta = T'_\Sigma + \frac{\dot{Q}}{A_r} \left( \frac{\lambda_1}{l_{\Delta,1}} + \frac{\lambda_2}{l_{\Delta,2}} \right)^{-1} \quad (19)$$

Die Mikrodiffusionswege sind auf komplexe Weise abhängig von der Geometrie der Rauheitsspitzen und der Diffusionsart [29]. Bei Kunststoff-Compounds kommt die Inhomogenität der Materialien, und folglich der Mikroeigenschaften, erschwerend hinzu. Mit einem Faktor  $\tau \gg 1$  für die Lebensdauer einer Rauheitsspitze schätzen die Autoren [29]:

$$l_\Delta = \frac{r_c}{\sqrt{\pi}} \arctan \sqrt{\frac{2\pi\tau\lambda}{r_c\nu\rho c_p}} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} r_c \quad (20)$$

Die Lösungen analytischer Ansätze weichen teils erheblich voneinander ab [42] und die Modelle gelten streng genommen nur für Metall/Metall-Kontakte. Dennoch sollen sie in der vorliegenden Studie wegen der einfachen Übertragbarkeit auf Kunststoff/Metall-Systeme für eine Abschätzung der auftretenden Blitztemperaturen herangezogen werden.

#### 2.1.4 Verschleiß

Unter „Verschleiß“ wird unerwünschter fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers infolge tribologischer Beanspruchung verstanden. Er kann sich in Materialübertrag zwischen den Reibpartnern, losgelösten Partikeln und geometrischen Änderungen äußern, welche als Verschleißerscheinungsformen bezeichnet werden und ganz entscheidend für die Interpretation der auftretenden Verschleißmechanismen sind [7,24].

##### 2.1.4.1 Verschleißmechanismen

Eine Vereinheitlichung der Verschleißbegriffe findet sich in der zurückgezogenen DIN 50320 [56] sowie dem Arbeitsblatt 7 der Gesellschaft für Tribologie e.V. [25]. Eine Unterteilung erfolgt demnach in vier Kategorien (Abbildung 4), die analog zur Reibung auf kräftemäßigen und stofflichen Wechselwirkungen beruhen (siehe Kapitel 2.1.3.1). Typische Erscheinungsformen der einzelnen Mechanismen sind in Tabelle 1 zusammengetragen.

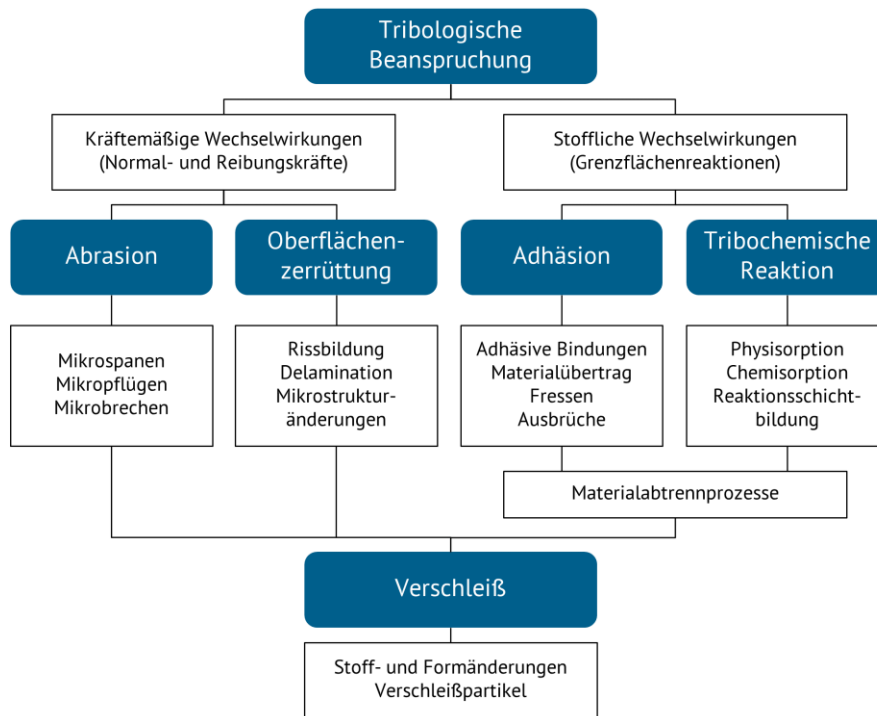


Abbildung 4: Einordnung und Ausprägungen der Verschleißmechanismen (nach [7]).

Abrasion ist bezeichnend für den unmittelbaren Materialabtrag durch Mikroerspannungsprozesse, die meist hohe Verschleißbeträge zur Folge haben. Der Mechanismus tritt vorrangig bei großem Härte- und Rauheitsunterschied der Reibpartner (Zweikörper-Abrasion) oder bei Existenz harter Partikel im Zwischenmedium (Dreikörper-Abrasion) auf. Er wird identifiziert durch starke Deformationen sowie Furchen und Ritzen, an welchen Material aufgeworfen (Mikropflügen), abgetragen (Mikrospanen) oder herausgebrochen (Mikrobrechen) wurde. [7,24,25]

Oberflächenzerrüttung liegt vor, wenn eine zyklische tribologische Belastung zu Bildung und Fortschritt von Mikrorissen in oberflächennahen Bereichen führt. Der Mechanismus ist geprägt durch lokale Schadensakkumulation und resultiert in Materialermüdung und Ablösung von Schichten durch abrasive oder adhäsive Interaktionen [7,25,57]. Besonders ausgeprägt ist er an Diskontinuitäten im Materialvolumen, bei Verbundwerkstoffen bspw. an Faser/Matrix-Übergängen [57].

Adhäsion basiert analog zum Reibungsmechanismus auf atomaren Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den Reibpartnern. Bei adhäsivem Verschleiß werden beim Abscheren allerdings nicht die im adhäsiven Kontakt aufgebauten, sondern intrinsische (= kohäsive) Bindungen getrennt, die Folgen sind Materialübertrag und Verformung der Oberfläche. [7,25,26]

Tribologisch induzierte chemische Interaktionen zwischen einzelnen Systemelementen, die zur Bildung und zum Abtrag von Reaktionsschichten führen, werden als tribochemische Reaktionen bezeichnet [56]. Auslöser ist meist die reibungsbedingte Wärmezufuhr, aber auch eine mechanische Aktivierung ist möglich, bspw. durch Trennung von Molekülketten und dadurch entstehende freie Radikale. Bei typischen Kunststoff/Metall-Systemen spielen Reaktionen mit Sauerstoff, Wasser und diversen Metalloxiden eine tragende Rolle und auch die Zersetzung des Polymers kann



sich erheblich auf den Verschleiß auswirken [32,57]. Meist jedoch entstehen spröde Reaktionsschichten, die durch nachgeschaltete Prozesse abgetragen werden, dadurch weiteres Material freilegen und den Prozess von neuem beginnen lassen. Unabhängig der Ursache wird der Verschleißfortschritt also durch die stetig laufende tribochemische Umwandlung sowie die Materialeigenschaften der Reaktionsprodukte dominiert [7,25].

Tabelle 1: Typische Verschleißerscheinungsformen bei Auftreten der jeweiligen Mechanismen (nach [56]).

Hauptverschleißmechanismus	Typische Erscheinungsformen
Abrasion	Kratzer, Riefen, Mulden, Wellen, Späne
Oberflächenzerrüttung	Risse, Grübchen, Faser/Matrix-Ablösung, Delamination
Adhäsion	Kaltverschweißungen, Fressen, Löcher, Kuppen, Schuppen, Materialübertrag
Tribochemische Reaktion	Reaktionsprodukte (Schichten, Partikel), Oxidation

#### 2.1.4.2 Verschleißfortschritt und Belastbarkeit

Zur vollständigen Beschreibung und Beurteilung von Verschleißvorgängen ist neben einer Betrachtung der Erscheinungsformen auch die Erfassung von Maßzahlen – den Verschleißmessgrößen – erforderlich. Diese werden aus der Änderung der Geometrie, bspw. dem Höhenverlust  $\Delta h$ , oder der Masse der belasteten Körper abgeleitet und meist aus Modellversuchen mit einfachen Probekörpern wie Pin-on-Disk (PoD) und Block-on-Ring (BoR) gewonnen [7,56].

Archard publizierte 1953 [58] einen ersten mathematisch quantitativen Ansatz, den volumetrischen Verschleißbetrag  $\Delta V$  unter der Annahme vollständiger plastischer Deformation abhängig von Belastungsweg und Werkstoffparametern aufzuschlüsseln:

$$\Delta V = k A_r \Delta s = k \frac{F_N \Delta s}{\sigma_H} \quad (21)$$

Bei diesem für das adhäsive Gleiten von Metallen entworfenen Modell ist das Verschleißvolumen proportional zur Normalkraft und dem zurückgelegten Weg  $\Delta s$  und umgekehrt proportional zur Härte des Grundkörpers [58]. Der Verschleißkoeffizient  $k$  gibt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Verschleißpartikeln wieder und steht damit stellvertretend für die restlichen Systeminteraktionen [58]. Letzteres zeigt, dass die systemischen Abhängigkeiten des Verschleißes zu vielseitig sind, als dass sie mit einer simplen analytischen Gleichung erschlagen werden könnten; stets sind experimentelle Voruntersuchungen nötig. Die Literatur stellt inzwischen mehr als 180 unterschiedliche mathematische Verschleißmodelle vor, die auf bestimmten Versagensmechanismen, kontaktmechanischen Ansätzen oder empirisch ermittelten Korrelationen beruhen [59]. Meist stellen die Gleichungen jedoch auf bestimmte invariante Parameter bezogene Messgrößen dar und eignen sich somit zur vergleichenden Beschreibung aufgenommener Daten und zur Abschätzung der Lebensdauer eines Tribosystems unter den jeweils gegebenen Rahmenbedingungen [7].

So hat Archards Verschleißmodell, trotz der starken Idealisierung, als spezifische Verschleißrate (*specific wear rate*) große Verbreitung gefunden [7]:

$$w_s = \frac{k}{\sigma_H} = \frac{\Delta V}{F_N \cdot \Delta s} \quad [w_s] = \frac{mm^3}{Nm} \quad (22)$$

Sie setzt das Verschleißvolumen in Relation zur wirkenden Normalkraft und dem zurückgelegten Gleitweg und ist über das pv-Produkt<sup>1</sup> mit der linearen zeitbasierten Verschleißrate

$$w_h = pv w_s \quad [w_h] = \frac{mm}{s} \quad (23)$$

und der volumetrischen Verschleißrate

$$w_v = pv A_0 w_s = A_0 w_h \quad [w_v] = \frac{mm^3}{s} \quad (24)$$

verknüpft. Sie ändert sich mit fortschreitender Beanspruchung und ist zu Beginn des Verschleißvorgangs, der Einlaufphase, aufgrund des Abscherens von Rauheitsspitzen und stark ausgeprägten deformativen Vorgängen oft deutlich höher als in der anschließenden stationären Verschleißphase, welche durch eine lineare Volumenabnahme und dementsprechend konstant bleibende Verschleißrate charakterisiert ist [7,60]. Typisch ist ein degressiver Verlauf, bei dem die anfangs sehr intensiven kräftemäßigen Wechselwirkungen wegen der Einebnung der Oberflächen und wachsenden Kontaktflächen zunehmend in stoffliche Wechselwirkungen übergehen bis sich ein Gleichgewicht einstellt [7,60]. Ganz entscheidend beeinflusst wird der Verlauf und die sich ergebende Verschleißrate durch Materialübertrag zwischen den Reibpartnern und daraus resultierende Gleitfilme, sogenannte Transferfilme. Je nach Form und Größe können sich Abriebpartikel in den Rauheitstälern von Grund- und Gegenkörper anlagern, wodurch deformative Mechanismen in der Regel abgeschwächt werden und auch der Aufbau chemischer Bindungen durch die Passivierung reaktiver Oberflächenbereiche verhindert werden kann [9,60]. Gerade bei Kunststoffgrundkörpern bieten bewusst eingestellte Transferfilme, bspw. durch die gezielte Integration bestimmter Füll- und Funktionsstoffe, die Chance einer erheblichen Reibungs- und Verschleißreduktion [9,32,60].

Die Einordnung der Belastbarkeit eines Tribosystems erfolgt sowohl anhand von Verschleißraten als auch anhand der absoluten und kritischen pv-Grenzen: Die absolute Lastgrenze  $(pv)_{lim}$  (pv-Limit) ergibt sich aus dem pv-Produkt, bei welchem das System die vorgesehene Funktion (= das Übertragen von Kräften) nicht mehr erfüllen kann. Dies kann entweder Temperatureffekten, z.B. Aufschmelzen, oder dem Überschreiten mechanischer Belastungsgrenzen der beteiligten Materialien oder einer Kombination aus beidem geschuldet sein. Daneben ist die kritische Grenze  $(pv)_{krit}$  definiert als diejenige Last, deren Überschreitung zwar keinen Totalausfall, jedoch einen drastischen Anstieg des Verschleißes zur Folge hat, also eine deutliche Abweichung von dem in Gleichung (22) beschriebenen linearen Zusammenhang aufweist. [61,62]

<sup>1</sup> Bei kontinuierlich gleitender Bewegung kann das Lastkollektiv vereinfachend als Produkt aus nominellem Kontaktdruck  $p$  und Gleitgeschwindigkeit  $v$  angegeben werden.

## 2.2 Polyamid

Die ab ca. 1930 [63] erstmals von DuPont de Nemours (Wilmington, USA) in großem Maßstab synthetisierten Polyamide zeichneten sich besonders durch ihre Robustheit bei gleichzeitig leichter Verarbeitbarkeit aus und erlangten dadurch schnell hohe Relevanz. Noch immer gehören sie zu den am weitesten verbreiteten technischen Polymeren und sind besonders stark im Textil- und Automobilsektor vertreten, bspw. als Synthesefasern<sup>2</sup> für Bekleidung und Seile, als Wasser- und Kraftstoffbehälter, Ventilabdeckungen, Leitungen, Gehäuse, Schalter, elektrische Steckverbindungen und Luftfilter [3,11,64]. In der jüngeren Geschichte gewinnen Hochleistungs- und Spezialpolyamide zunehmend an Bedeutung, die den Leichtbau und die additive Fertigung bereichern sowie als Verbundstoffe maßgeschneiderte Lösungen für viele Anwendungsbereiche ermöglichen [65–67]. Dieses Kapitel befasst sich zunächst mit dem chemischen Aufbau und typischen Eigenschaften von Polyamiden und geht dann detailliert auf die tribologische Leistungsfähigkeit und dahingehende Optimierung ein.

### 2.2.1 Molekularer Aufbau

Kunststoffe bzw. Polymere bestehen aus langkettig zusammengefügt, sich wiederholenden Molekülbausteinen<sup>3</sup> [68]. Das mechanische und thermische Verhalten hängt ganz entscheidend von der chemischen Struktur der Ausgangsstoffe – der Monomere – als auch von der Art und Weise ihrer Fügung ab. Durch unterschiedliche Ausbildung und Ausprägung von Verzweigungen, zwischenmolekularen Bindungskräften, kristallinen Phasen und chemischen Bindungsstellen entstehen Werkstoffe mit völlig verschiedenen Eigenschaftsprofilen. Bei Polyamiden handelt es sich in der Regel um lineare teilkristalline Thermoplaste, die aus Aminocarbonsäuren, Lactamen, Diaminen und Dicarbonsäuren abgeleitet werden [3]. Bei einigen der bekanntesten Vertreter erfolgt die Synthese als Polykondensation eines Diamins und einer Dicarbonsäure unter Abspaltung von Wasser. Dabei bilden die Aminogruppen  $-NH_2$  des Diamins zusammen mit den Carboxygruppen  $-COOH$  der Dicarbonsäure die sich regelmäßig über das  $CH_2$ -Rückgrat wiederholende Amideinheit  $-CONH-$ , von der sich auch der Name Polyamid ableitet [69]. Das nach DIN EN ISO 1874 [70] genormte Schema der nachgestellten Ziffern basiert auf der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Monomeren, bspw. wird das gut erforschte und weit verbreitete Polyamid 66 (PA66) aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure erzeugt (Abbildung 5), welche jeweils sechs C-Atome zur Wiederholeinheit des Polymers beisteuern [64,71].

---

<sup>2</sup> Hier hat sich besonders und nachhaltig Polyamid 6 (PA6) mit Markennamen „Nylon“ von DuPont de Nemours etabliert.

<sup>3</sup> Diese werden im Allgemeinen als Wiederholeinheiten bezeichnet und in Strukturformeln mit eckigen Klammern umrahmt.

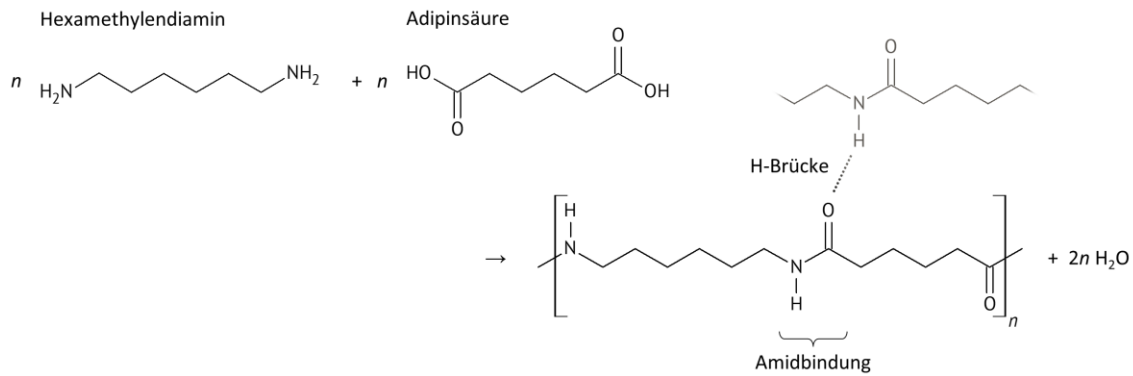


Abbildung 5: Herstellungsweg und Strukturformel von PA66.

Den guten makroskopischen Eigenschaften der Polyamide liegt die Bildung von intermolekularen H-Brücken zugrunde [72]. Diese energiereichste Nebervalenzbindung entsteht aufgrund der deutlich höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms (3,07) im Vergleich zum angehängenen Wasserstoffatom (2,20), welche zu einer Verschiebung der negativen Ladung auf die Seite des Stickstoffs führt; die Bindung wird polar [73,74]. Aus dem dadurch positiv geladenen Wasserstoff resultiert eine elektrostatische Anziehung der freien Elektronenpaare von Sauerstoffatomen benachbarter Kettensegmente. So wird mit den Amidgruppen als Verknüpfungspunkte ein starkes molekulares Netzwerk aufgebaut, welches die mechanische und thermische Stabilität des Materials ausmacht. Neben einer vergleichsweise hohen Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit, auch bei langanhaltender Belastung bei Temperaturen bis  $150^\circ\text{C}$ , weisen Polyamide eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien, Schmier- und Kraftstoffen auf [3]. Darüber hinaus gehören gute Rezyklierbarkeit und Verschleißbeständigkeit zu den Hauptvorteilen [75,76].

Diesem steht nachteilig die hohe Wasseraufnahme entgegen: In feuchter Umgebung kommt es über Zeit zur Diffusion von Wassermolekülen in den Kunststoff, welche mit den Polymerketten reagieren und durch Dipol-Dipol-Bindungen die funktionellen Gruppen blockieren [75]. Das Netzwerk aus H-Brücken wird gestört, woraus sich erheblich schwankende makroskopische Eigenschaften je nach Feuchtegehalt ergeben. Trockenes Polyamid hat eine erhöhte Steifigkeit und Festigkeit, wohingegen die Schlagzähigkeit mit dem Wasseranteil zunimmt [77]. Zur Berücksichtigung der Abweichungen werden in Datenblättern meist Kennwerte für zwei genormte Konditionierungszustände angegeben. Eine Trocknung findet üblicherweise im Vakuumofen bei  $80^\circ\text{C}$  über 24 h statt. Verfahren zur beschleunigten Konditionierung auf bestimmte Wassergehalte sind in DIN EN ISO 1110 [78] festgelegt. Bei faserverstärkten Polyamiden ist je nach Beschaffenheit der Faser/Matrix-Grenzfläche mit einer erhöhten Diffusionsrate der Feuchtigkeit ins Werkstoffinnere, bedingt durch Kapillarkräfte, zu rechnen [3]. Im Allgemeinen wird die Wasseraufnahme durch eine höhere Konzentration von Amideinheiten – einem höheren Verhältnis CONH zu  $\text{CH}_2$  – begünstigt [74]. Unter Temperatureinwirkung ist diese Verbindung empfindlich gegenüber hydrolytischer Spaltung, weshalb Polyamiden vor der Verarbeitung, z.B. im Extruder, unbedingt hinreichende Trocknungszeit eingeräumt werden sollte.

### 2.2.2 Tribologische Eigenschaften und Modifizierung

Eine Vielzahl nützlicher Eigenschaften sorgt für die immer stärkere Verbreitung von Kunststoffen in Tribosystemen, wobei gerade auch Polyamide durch ihre herausragende Leistung bei vergleichsweise geringen Kosten glänzen. Großer Vorteil kunststoffbasierter Systeme ist die Möglichkeit, die tribologischen Eigenschaften durch gezielte Einbettung verschiedener Verstärkungs-, Funktions- und Zusatzstoffe (= Additive) auf die jeweiligen Rahmenbedingungen anzupassen und so bspw. für bestimmte Lastbedingungen zu optimieren. Die Art, Form, Größe und Verteilung der Additive sowie die Wechselwirkungen mit der Matrix und untereinander dirigieren dabei makroskopische Verhalten des Verbundes. [79]

Die Herausforderung besteht darin, passende Füllstoffe in den richtigen Anteilen zu kombinieren; gut funktionierende Mixturen sind meist das Ergebnis extensiver empirischer Untersuchungen [32,80]. Fast immer spielen faserförmige Verstärkungen wie Kohlenstoff- (*carbon fibre*, CF) oder Glasfasern (GF) eine große Rolle, da sie für eine erhebliche Steigerung der Tragfähigkeit sorgen [79,81]. Jedoch haben sich auch zahlreiche weitere Additive etabliert. So ist die Zugabe interner Schmierstoffe (auch: Festschmierstoffe) gebräuchlich, welche während des Verschleißprozesses in die Kontaktzone gelangen und dort durch verschiedene Mechanismen zur Reibungsminderung beitragen. Sliney [82,83] fasst die wichtigsten Festschmierstoffe sowie deren Einsatzgebiete und Limitierungen vor dem Hintergrund hochbelasteter Systeme zusammen. Einen Überblick der Anwendung in kunststoffbasierten Tribosystemen sowie der Einflüsse auf Reibung und Verschleiß geben Friedrich, Zhang und Schlarb [79] sowie Bahadur und Gong [80]. Hiernach werden Polytetrafluorethylen (PTFE), Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) und Graphit am häufigsten verwendet; sie generieren Transferfilme mit geringer Scherfestigkeit und sorgen damit für ein verbessertes Gleitverhalten und reduzierte Wärmeentwicklung in der Kontaktzone [80]. Auch anorganische Füllstoffe wie Metallpulver und verschiedene Oxid- und Sulfidverbindungen haben sich bewährt [80].

Viele dieser mikro- und nanoskaligen Additive wirken bereits ab geringen Füllmengen < 5 Volumenprozent (Vol.-%) [79], wobei synergetische Effekte von außerordentlicher Bedeutung sind [10]. Diese beziehen sich hauptsächlich auf die Unterstützung bzw. den Schutz verstärkender Fasern und sind je nach Partikelgröße und -eigenschaften sowie der aufgetragenen Last mal mehr mal weniger stark ausgeprägt [10,84,85]. Die Wirkweise wird zurückgeführt auf

- eine Erhöhung der Ermüdungsresistenz des Verbundwerkstoffes, insbesondere an den Faser/Matrix-Grenzflächen [84],
- das Rollen der Partikel zwischen den Oberflächen von Grund- und Gegenkörper und die damit einhergehende Reibungsminderung [86],
- die Ansammlung von Partikeln vor Faserenden (Rampeneffekt), was für eine geringere Stoßbeanspruchung und damit verminderten Faserausbruch sorgt [85,87].

Erste umfangreiche Untersuchungen zum tribologischen Verhalten von Polyamiden fanden bereits in den 1960er Jahren z.B. durch Steinbuch<sup>4</sup> [88], Watanabe et al.<sup>5</sup> [89] und Clerico<sup>6</sup> [90] statt. Das Forschungsfeld erlangte jedoch erst ab 1970 größere Verbreitung – insbesondere im Hinblick auf den Einfluss verschiedenartiger Additivierung – und erreichte in den 2010ern seinen bisherigen Höhepunkt<sup>7</sup>.

Ünal, Sen und Mimaroglu [91] betrachten das Verhalten von reinem PA66 im Vergleich zu anderen Polymerwerkstoffen. Dabei zeigt Polyamid eher hohe Reibungskoeffizienten zwischen 0,3 und 0,55, jedoch von allen geprüften Materialien die niedrigsten Verschleißraten um  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm [91]. Die Autoren machen die Temperaturerhöhung im Reibkontakt hauptverantwortlich für die auftretenden Versagensmechanismen [91]. Czichos et al. [92] demonstrieren für konstante Lastbedingungen eine Reduktion der Verschleißrate um eine Größenordnung allein durch die Zugabe von 20 Vol.-% CF. Die Haftung der Fasern an der Polymermatrix ist dabei von hoher Wichtigkeit: Nie, Li und Sheng [93] untersuchen verschiedene Arten der Oberflächenmodifikation von CF eingebettet in ein PA6 und kommen zu dem Schluss, dass die Stärke der Faser/Matrix-Anbindung Determinante im Reibungs- und Verschleißprozess ist. Zu einem ähnlichen Resultat kommen Qiu et al. [94] für PA66 gefüllt mit Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nano tubes*, CNT) und Ran et al. [95] für CF-verstärktes PA46. Auch GF können das tribologische Verhalten verbessern [96–98]. Bruchstücke der vergleichsweise leicht brechenden Fasern können dabei als Festschmierstoff agieren und den Reibungskoeffizienten verringern [99]. Clavería et al. [100] erklären den zum Teil jedoch stark erhöhten Verschleiß mit den abrasiven und temperatursteigernden Attributen der GF-Bruchstücke.

Weitere Forschungsarbeiten zu Polyamid befassen sich mit dem Verhalten unter Abrasivbedingungen [101–103], den Eigenschaften von Blends und Copolymerisaten [96,97,104–107] und der Anwendung als Zahnräder [108] und Gleitlager [109]. Bei Komponenten liegt der Fokus auf der Reibungsminderung und Wärmeableitung, was z.B. durch eine Wasserschmierung erreicht werden kann [110,111]. Die Verschleißrate liegt dabei jedoch stets höher als im trockenen Zustand, was auf die Absorption des Wassers und die daraus resultierende Schwächung der zwischenmolekularen Bindungskräfte des Kunststoffes zurückgeführt wird [110,111].

### **Verhalten von Polyamid/Stahl-Kontakten im Trockenlauf**

Die im Folgenden behandelten Quellen untersuchen das Gleitverhalten modifizierter Polyamide gegen polierte Stahl-Gegenkörper mit Rauheiten  $R_a = 0,1...0,25$  µm auf einfachen Modellprüfständen im Trockenlauf und bilden damit einen direkten Vergleich zur vorliegenden Studie. Der Reibungskoeffizient wird meist im stationären Zustand durch eine kontinuierliche Messung erfasst, die Verschleißrate dagegen ex-situ über den Gewichtsverlust der Proben.

---

<sup>4</sup> Bewertung der Tauglichkeit für Lagerelemente unter verschiedenen Schmierzuständen.

<sup>5</sup> Untersuchung des geschwindigkeitsabhängigen Reibungsverhaltens und Verknüpfung der Reibungsmechanismen mit der Glasübergangstemperatur.

<sup>6</sup> Analyse des Einlaufverhaltens und der Verschleißmechanismen gegen verschiedene Metalle.

<sup>7</sup> Basierend auf der Anzahl der in der Datenbank „Scopus“ erfassten themenrelevanten Veröffentlichungen.

Neben einer extensiven mechanischen Charakterisierung von PA66 gefüllt mit 2, 4, 6 und 8 Gewichtsprozent (Gew.-%) 45 µm großer Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) Partikel testen Guglani und Gupta [112] die tribologische Leistungsfähigkeit durch Variation der Gleitgeschwindigkeit (2,5-6,5 m/s) und Normalkraft (50-100 N). Bis zu einem Gehalt von 6 Gew.-% ist eine Steigerung von Festigkeit, Elastizitätsmodul (E-Modul), Druckfestigkeit, Schlagzähigkeit und Härte auszumachen, danach erfolgt jedoch ein leichter Abfall, den die Autoren auf die schlechte Dispersion der Füllstoffpartikel zurückführen. Hierdurch entstehen Spannungskonzentrationen, die zur Schwächung des Verbundes führen. Im Allgemeinen steigen Verschleiß und Reibungskoeffizient mit der Last an, wobei unabhängig vom Füllstoffgehalt eine kritische Last existiert, ab welcher die Verschleißrate überproportional zunimmt. Die niedrigsten Werte – im Vergleich zu reinem PA66 eine Verschleißreduktion um ca. 65% – werden durch das Compound mit 2 Gew.-% TiO<sub>2</sub> erreicht. Über mikroskopische Aufnahmen werden Mikropflügen und -brechen sowie Abschälen der Polymermatrix identifiziert. Zu insgesamt sehr ähnlichen Ergebnissen kommen die Autoren für die Füllung mit Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wobei sie hier jedoch eher die plastische Deformation und Wärmeentwicklung als Versagensmechanismen sehen [113].

Meng et al. [111] zeigen, dass aus der Zugabe von lediglich 1 Gew.-% CNT mit einem Durchmesser von 50-80 nm bei 5-20 µm Länge eine erhebliche Steigerung von E-Modul (29%) und Wärmeleitfähigkeit (114%) von PA6 resultiert. Durch das hohe Aspektverhältnis des Füllstoffes und die gute Dispersion entstehen große Grenzflächen und dadurch eine hervorragende Anbindung und Lastübertragung. Zusätzlich agieren die CNT als Keimbildner und führen zu einer Steigerung des Kristallisationsgrades um ca. 19%. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s und Normalkräften zwischen 20 und 50 N ist der Reibungskoeffizient stets niedriger als der eines ungefüllten Referenzmaterials; die Werte bewegen sich zwischen 0,25 und 0,59. Die Autoren argumentieren, dass ausgezogene CNT als Festschmierstoff agieren und darüber hinaus für eine bessere Wärmeableitung und eine Verringerung von Furchung und Adhäsion sorgen.

Den direkten Vergleich zwischen einem partikulären (MoS<sub>2</sub>) und faserförmigen (GF) Additiv in PA66 ziehen Horovistiz, Laranjeira und Davim [114]. Die tribologische Untersuchung bei 0,48 bis 1,5 m/s und pneumatisch aufgebracht 1 MPa umfasst die programmatische Bildanalyse mikroskopischer Aufnahmen zur Identifizierung, Quantifizierung und Separierung der sich während der Beanspruchung eingestellten morphologischen Aspekte. Für die Füllung mit MoS<sub>2</sub> messen die Autoren eher konstante Reibungskoeffizienten um 0,56, jedoch Verschleißraten zwischen 14 und 126·10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/Nm. Die hohe Geschwindigkeitssensitivität des Compounds erklären die Autoren mit Agglomeration der Füllstoffpartikel. Mit der Gleitgeschwindigkeit steigt auch die Verschleißrate der GF-verstärkten Variante von 9 auf 13·10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/Nm. Die quantitative Mikroskopie zeigt, dass sich bei höherer Geschwindigkeit rund dreimal mehr GF-Fragmente auf der Oberfläche befinden und die Fasern rund sechsmal häufiger herausgezogen werden. Die Autoren resümieren, dass GF-Fragmente durch die Bedeckung der Oberfläche zwar die Reibungskräfte reduzieren, gleichzeitig jedoch als abrasives und dadurch verschleißsteigerndes Medium agieren.

Bahadur und Polineni [115] wollen diese Schwäche durch Zugabe von PTFE und anorganischem partikulären Kupferoxid (CuO) in einem GF-Gewebe-verstärkten PA11 umgehen. Basierend auf

einer vorigen Studie der Autoren zum Einfluss von Kupferverbindungen wollen sie sich die Zersetzung und physiochemische Reaktion des Füllstoffes zunutze machen. Die tribologische Studie einer Vielzahl unterschiedlicher Materialzusammensetzungen mit teilweise sehr hohen Füllstoffgehalten bei 0,65 MPa und 1 m/s führt zu dem Ergebnis, dass bei reiner Faserverstärkung aus einem optimalen Anteil von 15-20 Vol.-% Verschleißraten um  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  resultieren. Pulverisierte GF-Stücke sammeln sich dabei in der Kontaktzone und werden durch thermomechanische Prozesse – Erweichung umliegender Kunststoffes und Kompression durch die aufgebrachte Last – kompaktiert, was den Grundkörper vor deformativer Schädigung schützt. Bei geringerem Fasergehalt werden die Fasern eher ausgewaschen. Schwankungen des Reibungskoeffizienten (0,35-0,55) werden mit dem periodischen Furchen und Rollen abgeschälter Partikel erklärt. Zusätzliche Füllung mit CuO führt zu einer schwächeren Konsolidierung des Verbundwerkstoffes und folglich zu einer extremen Verschleißsteigerung bis über  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Die Last wird durch den spröden Verbund nicht mehr übertragen, auch verlieren die Fasern ihren Halt. PTFE sorgt hier für eine ausgleichende Minderung (bis zu  $0,49 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ), sodass als beste Kombination 25 Vol.-% CuO, 11,3 Vol.-% GF und 10 Vol.-% PTFE identifiziert wird. Hauptfazit der Studie ist, dass der optimale Fasergehalt von der Gesamtkomposition abhängt und daher nicht getrennt betrachtet werden sollte.

Palabiyik und Bahadur [107] verfolgen die Idee hinter CuO weiter und betten es in Blends aus PA6 und Polyethylen hoher Dichte (*high density polyethylene*, HDPE) ein, wobei auch erneut der Einfluss von GF und PTFE untersucht wird. Durch die Kombination mit HDPE in den Verhältnissen 80/20 und 60/40 Gew.-% sollen sowohl die Materialkosten als auch die Wasseraufnahme von PA6 verringert werden. Mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen (PP) dient dabei als Kompatibilisierungsmittel. Bei zu [115] analogen Lastbedingungen weisen bereits die reinen Blends erheblich verbesserte tribologische Eigenschaften im Vergleich zu den Einzelkomponenten auf. Minimale Reibungs- (0,13) und Verschleißwerte ( $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ) entstehen bei Füllung mit 10 Gew.-% PTFE und werden hauptsächlich mit einer sehr guten Transferfilmbeschaffenheit begründet. GF und CuO bringen keine zusätzliche Verbesserung und erhöhen Reibung und Verschleiß teilweise sogar, indem sie den Transferfilm wieder zerstören.

In einer aktuelleren Studie greifen Rudresh und Ravi Kumar [116] diese Ergebnisse zum Teil auf und erstellen ein PA66/PTFE Blend im Verhältnis 80/20 Gew.-%, wobei sie den Einfluss verschiedener GF-Anteile (5-30 Gew.-%) mittels Laststeigerungsversuchen ( $F_N = 20 \dots 50 \text{ N}$ ,  $v = 1 \dots 4 \text{ m/s}$ ) beleuchten. Sowohl Reibung als auch Verschleiß verringern sich durch die Zugabe der Fasern. Die Autoren messen die höchsten Verschleißraten für GF-Anteile unter 10 Gew.-% und die niedrigsten für einen Anteil von 30 Gew.-%. Der Reibungskoeffizient nimmt bei 20 Gew.-% die kleinsten Werte an und ist unter allen Lastbedingungen rund 40% geringer als die unverstärkte Referenz. Mit steigenden pv-Bedingungen erhöhen sich die gemessenen Werte ausgehend von 0,3 auf 0,4-0,7, gleichzeitig wird die spezifische Verschleißrate von 4-11 auf  $2-6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  reduziert. Die Erklärung sehen die Autoren in zwei überlagernden Effekten: Zum einen erhöht sich die Temperatur, wodurch die Polymermatrix erweicht und adhäsiver Reibung dominanter wird. Zum anderen wird analog zu [114] und [115] die Einbettung pulverisierter GF-Bruchstücke beobachtet, welche die Verschleißfläche bedecken und den Kunststoff vor abrasiver Beanspruchung schützen.



Bolvari et al. [117] behalten PTFE mit 10 Gew.-% in einem PA66 bei, verzichten jedoch auf GF und nutzen zur Verstärkung stattdessen Aramidfasern (AF) mit Anteilen zwischen 5 und 30 Gew.-%. Neben reinem PA66 unterziehen sie insgesamt zehn verschiedene Füllstoffkombinationen einem mechanischen und tribologischen Prüfprogramm; letzteres bei konstanten Lastbedingungen von 30 N und 1 m/s. Über einem Faseranteil von 20 Gew.-% können die Autoren keine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften feststellen, was sie auf die schwierige Dispersion der hohen Faseranteile während der Verarbeitung zurückführen. Die dafür notwendige hochintensive Prozessierung führt zum Zerfall der Matrix und zu einer Schwächung der Faser/Matrix-Haftung. Bei Proben ohne PTFE werden Reibungskoeffizienten zwischen 0,5 und 0,6 gemessen, der Verschleiß steigt mit dem Fasergehalt kontinuierlich an. Ein möglicher Grund wird in Faserbruchstücken gesehen, welche sich in der Kontaktzone sammeln und den Transferfilm schädigen. Durch Zugabe von PTFE wird der Reibungskoeffizient mehr als halbiert, jedoch erst ab einem Mindestfasergehalt von 15 Gew.-%, sodass hier bereits synergetische Effekte im Vordergrund zu stehen scheinen.

Shibata et al. [118] verzichten vollständig auf Fasern und setzen für die Verstärkung eines PA66 auf 8 Vol.-% Reiskleie-Keramiken (*rice bran ceramics*, RBC); poröse kohlenstoffbasierte Partikel. Diese führen zu einer deutlichen Steigerung von Härte (ca. 42%) und E-Modul (ca. 23%) gegenüber reinem PA66. Durch Variation von Normalkraft (10-20 N) und Gleitgeschwindigkeit (0,2-2 m/s) decken die Autoren einen großen pv-Bereich zwischen 0,3 und 6,5 MPa·m/s ab. Hierbei zeigt das RBC-verstärkte Material einen konstant bleibenden Reibungskoeffizienten von rund 0,4 und auch die Verschleißrate schwankt nur schwach um einen Wert von  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Zwar sind milde abrasive Erscheinungen auf den Oberflächen zu verzeichnen, eine starke plastische Deformation der Matrix wird jedoch eingedämmt. Die Autoren resümieren, dass RBC-Partikel eine übermäßige Temperaturentwicklung durch tribologische Mechanismen verhindern können, obwohl die thermischen Kennwerte des Verbundes nahezu unverändert bleiben.

Eine noch höhere Lastbeständigkeit von PA66 erzielen Chang et al. [86] durch eine Kombination von CF mit Graphit und nanoskaligem  $\text{TiO}_2$  (300 nm) in den Verhältnissen 15/5/0 und 15/5/5 Vol.-%. Die unter insgesamt sechs verschiedenen Lastbedingungen ( $p = 1 \dots 8 \text{ MPa}$ ,  $v = 1 \dots 3 \text{ m/s}$ ) geprüften Zusammensetzungen zeigen bei 1 MPa·m/s eine gegenüber einer ungefüllten Referenz um mehr als 90% reduzierte Verschleißrate. Dies gelingt durch die Modifizierung der Verschleißmechanismen von viskosem Fließen zu Mikrobrüchen und adhäsiv bedingter Ermüdung. Bei hohen pv-Produkten entfalten die Nanopartikel ihre Wirkung: Bei der höchsten untersuchten Last wird ein Reibungskoeffizient von 0,22 erreicht, im Gegensatz zu 0,35 ohne Nanopartikel. Die spezifische Verschleißrate ist hier sogar um mehr als 80% niedriger. Anhand von mikroskopischen Aufnahmen schildern die Autoren, dass die abrasive Wirkung der Nanopartikel durch reibungsmindernde Rolleffekte mehr als ausgeglichen wird. Einen Beleg für die höhere Verschleißresistenz sehen sie darin, dass die Fasern nicht schlagartig ausgezogen, sondern allmählich abgeschliffen und gebrochen werden, wodurch eine bessere Lastübertragung stattfinden kann und das pv-Limit zu höheren Werten verschoben wird. Auch sollen niedrigere Kontakttemperaturen zu einer verbesserten Faser/Matrix-Anbindung beitragen. Als einzige Nachteile werden die zur Wirkung erforderliche Einlaufzeit und die benötigte Mindestlast genannt.

Es wird deutlich, dass partikuläre Füllstoffe alleine zwar eine Verbesserung des tribologischen Verhaltens bewirken können [112–114], jedoch meist nur in einem beschränkten niedrigen Lastbereich. Eine Kombination mit verstärkenden Fasern und internen Schmierstoffen wie PTFE eröffnet den Werkstoffen ein wesentlich breiteres Anwendungsspektrum. Zusammenfassungen der in der Literatur an PoD- und BoR-Prüfständen gemessenen Reibungs- und Verschleißwerte Polyamid-basierter Verbundwerkstoffe sind mit Tabelle 2 und Abbildung 6 gegeben. Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Materialzusammensetzungen und Lastbedingungen ist zur besseren Übersicht bei den meisten der angegebenen Quellen lediglich die Zusammensetzung mit der besten Leistung (= den niedrigsten Reibungs- und Verschleißwerten) aufgeführt. Die mit bis zu 50 Vol.-% teilweise sehr hoch gefüllten Compounds werden über ein großes Lastspektrum geprüft, wobei der Fokus auf Kontaktdrücken  $< 1$  MPa liegt. Die Gleitgeschwindigkeit ist häufig auf konstante 1 m/s eingestellt, hier liegt insgesamt jedoch eine größere Variation zwischen 0,2 und 6,5 m/s vor. Die tribologischen Kennwerte sind an die Materialzusammensetzung sowie die Lastbedingungen gekoppelt und streuen daher erwartungsgemäß stark. Czichos et al. [92] definieren ein Tribomaterial als geeignet für trockenlaufende Systeme, insofern die spezifische Verschleißrate und der Reibungskoeffizient unter den relevanten Rahmenbedingungen folgende Kriterien erfüllen:

$$w_s < 10^{-6} \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \quad \text{und} \quad \mu < 0,2 \quad (25)$$

Tabelle 2: Erreichte Reibungs- und Verschleißwerte Polyamid-basierter Compounds durch verschiedene Füll- und Verstärkungsstoffe. Aus den Quellen sind jeweils nur die Werte der Materialien mit der besten tribologischen Leistung aufgeführt.

Füllstoffdetails		Prüfparameter		Kennwerte		Quelle
Kombination	Anteile	p, MPa	v, m/s	$w_s, 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{Nm}$	$\mu, 1$	
CNT	1 Gew.-%	0,28-0,69	1	3,5-21	0,25-0,59	[111]
TiO <sub>2</sub>	2 Gew.-%	0,31-0,62	2,5-6,5	40-480	0,15-0,71	[112]
GF/PTFE	30/20 Gew.-%	0,31-0,78	1-4	1,8-4,1	0,28-0,66	[116]
HDPE/PTFE	40/10 Gew.-%	0,64	1	0,17	0,13	[107]
GF/CuO/PTFE	25/11/10 Gew.-%	0,65	1	0,49	0,35	[115]
AF/PTFE	25/10 Gew.-%	0,74	1	7,0	0,25	[117]
GF	30 Gew.-%	1	0,48-1,5	9,0-13	0,38-0,62	[114]
RBC	8 Vol.-%	1,6-3,3	0,2-2	2,1-2,5	0,36-0,42	[118]
CF/Gr/TiO <sub>2</sub>	15/5/5 Vol.-%	1-8	1-3	0,5-3,4	0,22-0,44	[86]

Gr: Graphit

Hinreichend gute Eigenschaften für den breiten industriellen Einsatz besitzen demnach lediglich vereinzelte Reibpaarungen in schmalen Lastbereichen und bereits ab einem pv-Produkt von 4 MPa·m/s wird keines der Kriterien mehr erfüllt (Abbildung 6a). Generell unterliegen die gemessenen Reibungskoeffizienten großen Schwankungen, wohingegen sich bei der Verschleißrate zwei klare Trends ausbilden: Zum einen ist ein steter Anstieg mit der Last bis zur Größenordnung  $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  auszumachen. Zum anderen ergeben sich deutlich niedrigere Werte in einem engen Streuband. Bei geringen bis mittleren Lasten wird das durch harte Partikel wie RBC realisiert [118], nimmt das pv-Produkt jedoch hohe Werte an sind vermehrt Synergieeffekte verschiedener Füll- und Verstärkungsstoffe ausschlaggebend [86].

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom nominellen Kontaktdruck (Abbildung 6b): Anscheinend unabhängig von der Werkstoffzusammensetzung ergibt sich ein annähernd linearer Anstieg, welcher in ein Streuband von Werten zwischen 0,4 und 0,6 übergeht. Nach Gleichungen (1) und (2) vergrößert sich mit zunehmender Pressung die reale Kontaktfläche. Hierdurch werden mehr chemische Interaktionsflächen gebildet und der adhäsive Anteil der Reibung nimmt zu [31], welcher bei Polyamiden aufgrund des polaren Aufbaus besonders stark ausgeprägt ist [7,100]. Guglani und Gupta [112] messen bei konstanten 0,62 MPa außerdem einen höheren Reibungskoeffizienten mit steigender Gleitgeschwindigkeit. Temperaturdominiert entsteht dabei eine größere Kontaktfläche aufgrund der Erweichung des Kunststoffes. Bei Drücken  $< 1 \text{ MPa}$  scheinen also adhäsive Effekte und damit die Polyamid-Matrix entscheidend für den Reibungswiderstand zu sein. Füll- und Verstärkungsstoffe können dort noch nicht ihre volle Wirkung entfalten, wie es bspw. anhand PEEK-basierter Compounds gezeigt werden konnte [84,85].

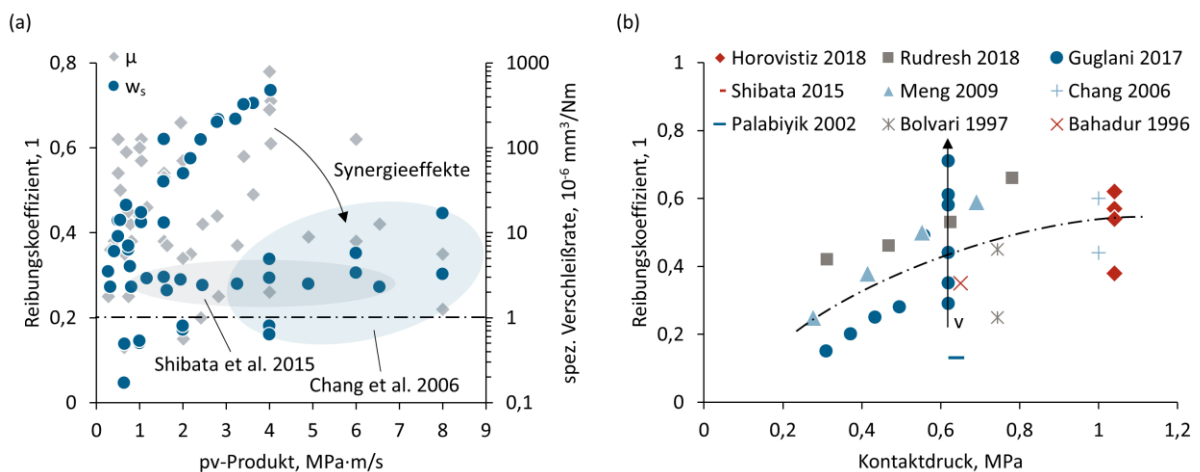


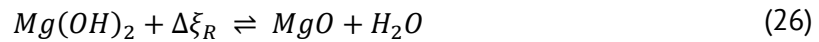
Abbildung 6: Tribologische Kennwerte PA-basierter Compounds in Abhängigkeit von: (a) pv-Produkt; (b) Kontaktdruck.

### 2.3 Magnesiumhydroxid

Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) hat als pulverförmiger Funktionsstoff bereits in viele industrielle als auch Alltagsanwendungen Einzug gefunden. Es ist günstig, umwelt- und gesundheitsfreundlich und gut erforscht. Das stärkste Wachstum ist im Bereich des halogenfreien Flammenschutzes kunststoffbasierter Werkstoffe zu verzeichnen. So findet es sich bspw. in Küchengeräten, Elektronikgehäusen, Konstruktions- und Strukturelementen, Kabelisolierungen; überall dort, wo eine erhöhte Brandgefahr besteht, gleichzeitig jedoch die Vielseitigkeit polymerer Verbundwerkstoffe

ausgenutzt werden soll. Insbesondere bei einer möglichen Fehlfunktion eines Geräts und daraus resultierender Temperaturspitzen soll der Stoff für Ausfallsicherheit sorgen. Dies geschieht vor allem durch eine chemische Umwandlung, welche einen laufenden Brand stoppt oder gar die Entzündung des Materials im Keim erstickt. [17,18,119]

Mg(OH)<sub>2</sub> ist zusammengesetzt aus Magnesium- Mg<sup>2+</sup> und Hydroxidionen OH<sup>-</sup>. Die endotherme Stoffumwandlung respektive Dehydratisierung



erfolgt bei rund 350°C [19,120,121]; die spezifische Reaktionsenthalpie  $\Delta\xi_R \approx 1300\text{-}1450$  J/g [119,121,122] gibt die zur vollständigen Umwandlung nötige Wärmemenge an. Als Reaktionsprodukte fallen Magnesiumoxid (MgO) und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) im Verhältnis 69,12 zu 30,88 Gew.-% aus [121]. In den Feststoffen findet dabei eine Rekonfiguration der Gitterstruktur vom hexagonalen Mg(OH)<sub>2</sub> zum kubischen MgO statt, zudem steigt die Härte nach Mohs von rund 2,5 auf 6 [120,123,124]. Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes  $\chi_R$  kann die Gleichung nach Messer [125] herangezogen werden, welche die Relation zwischen der freigesetzten Wassermenge zur stöchiometrisch maximal möglichen wiedergibt:

$$\chi_R = \frac{m_1 - m_2}{\frac{M_{H_2O}}{M_{Mg(OH)_2}} \cdot m_1} = \frac{\Delta m}{0,3088 m_1} \quad (27)$$

mit dem Gewicht einer Mg(OH)<sub>2</sub> Probe vor (1) und nach (2) der Reaktion, also dem Masseverlust  $\Delta m$ , und dem Verhältnis der molaren Massen  $M$ . Ein gewisser Anteil des Wassers verbleibt zunächst als Strukturwasser gebunden im System, in der Praxis gilt daher  $\chi_R \approx 0,9$  [125,126]. Erst nach weiterer deutlicher Temperaturerhöhung steigt der Umsatz auf 100% [121].

Die Flammschutzwirkung lässt sich auf verschiedene überlagernde Effekte sowohl in den betroffenen Feststoffschichten (kondensierte Phase) als auch in der Gasphase zurückführen. Allein durch die Verdünnung des Basismaterials durch einen hohen Füllstoffanteil tritt bei lediglich kurzzeitiger Einwirkung einer Flamme eine Verbesserung des Brandverhaltens auf, da hierdurch die zur Verfügung stehenden Mengen an brennbarem Material (= Kunststoff) und Brennstoff (= reaktive Zersetzungsprodukte) reduziert werden. Effektiver ist jedoch die Wirkung bei chemischer Umwandlung (Abbildung 7): Die endotherme Reaktion absorbiert viel Wärmeenergie und reduziert damit im Idealfall die Temperatur unter die Zündtemperatur des Basispolymers. In der Gasphase mindert der entstehende Wasserdampf Rauch und verdünnt brennbare Stoffe, unterbricht dadurch selbstverstärkende exotherme Radikalkettenreaktionen und bringt den Verbrennungsprozess zum Erliegen. Darüber hinaus legt sich MgO als isolierender Schutzfilm auf der Oberfläche nieder und senkt den Wärmeübertrag von der Heizquelle, was das darunterliegende Material vor weiterer Degradation und anderer thermisch induzierter Schädigung schützt. Für eine optimale Entfaltung der flammhemmenden Wirkung sind Massenanteile von 50-70% vonnöten. [18,19,122]

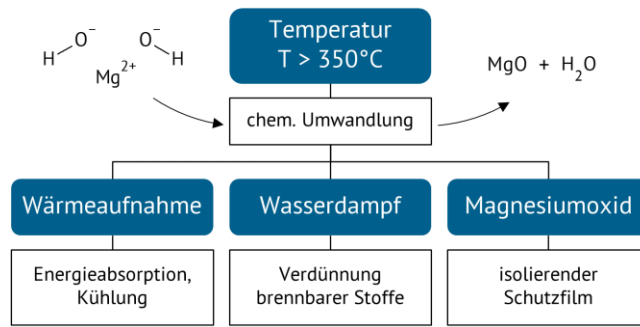
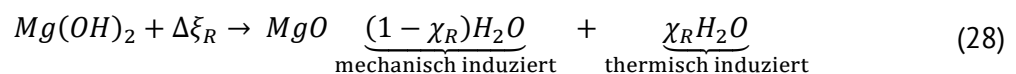


Abbildung 7: Flamschutzmechanismen durch chemische Umwandlung von  $Mg(OH)_2$ .

### 2.3.1 Eignung für die Tribologie

Trotz des breit gefächerten industriellen Einsatzes fand der Funktionsstoff bisher noch keine Anwendung in der Tribologie; der Stand der Forschung hierzu beinhaltet lediglich eine Studie von Sekiguchi et al. [127]. Aufgrund der eingeschränkten Datenverfügbarkeit widmen sich die folgenden Abschnitte vornehmlich theoretischen Betrachtungen und zeigen, wie  $Mg(OH)_2$  und dessen Stoffumwandlung und Reaktionsprodukte das makroskopische Reibungs- und Verschleißverhalten beeinflussen könnten.

Die chemische Umwandlung von  $Mg(OH)_2$  benötigt Energie, welche dem Material durch Aufbringung äußerer Lasten und Reibungsverluste im tribologischen Kontakt nach Gleichung (8) zugeführt wird. Sind die eingebrachte Energie und damit auch die Temperaturen im Kontakt gering, kann die Reaktion nicht stattfinden. Es muss also ein systemabhängiger Schwellenwert für den Energieeintrag – eine bestimmte Aktivierungsenergie – existieren, dessen Überschreitung die chemische Umwandlung auslöst. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Umwandlung nicht nur durch rein thermische Energie, sondern auch mechanisch induziert ablaufen kann. Während der sogenannten mechanochemischen Dehydratisierung wird eine OH-Bindung des Hydroxids mechanisch gespalten. Das hierdurch gebildete  $H^+$ -Proton verbindet sich mit einer anderen OH-Bindung; es entsteht Wasser, welches flüssig oder gasförmig zwischen den Feststoffpartikeln verbleibt. Mit dem auf rein thermischer Umwandlung basierenden Umsatzfaktor (27) lässt sich Reaktionsgleichung (26) für den tribologischen Kontext also umschreiben zu:



wobei  $\Delta\xi_R$  dann sowohl durch thermische (reibinduzierte Temperatur) als auch mechanische Energie (deformative Mechanismen) aufgebracht werden kann, was sich direkt auf die Höhe von  $\chi_R$  auswirkt. Durch mechanochemische Dehydratisierung unter Anwesenheit anderer Stoffverbindungen kann die Bildung von  $MgO$  unterbunden werden, wie bspw. für Mischungen mit Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) und  $TiO_2$  gezeigt und auf mechanische Aktivierung der beteiligten Stoffe zurückgeführt wird. [128,129]

Sowohl  $SiO_2$  als auch  $TiO_2$  gelten als typische Triboadditive und finden sich in zahlreichen modernen polymerbasierten Hochleistungswerkstoffen [10]. Struktur und Eigenschaften von  $Mg(OH)_2$  unterscheiden sich jeweils nur in Teilaspekten von solchen etablierten Additiven (Tabelle 3), weswegen in erster Annahme auch von ähnlichen Verschleißmechanismen und Syner-

gieeffekten auszugehen ist, insofern die Stoffumwandlung noch nicht stattgefunden hat. Zu diesem Schluss kommen auch Sekiguchi et al. [127]: Die Autoren zeigen anhand verschiedener Magnesiumlegierungen eine Verringerung von Reibungskoeffizient und Verschleißrate bei niedrigen Lastbedingungen durch die Beschichtung der Oberfläche mit  $Mg(OH)_2$ . Sie führen ihre Beobachtungen auf die morphologische Ähnlichkeit der  $Mg(OH)_2$ -Partikel zu den Festschmierstoffen Graphit und  $MoS_2$  zurück [127].  $Mg(OH)_2$  führt auch zu einer deutlich gesteigerten mechanischen Widerstandsfähigkeit, wie für PP-basierte Compounds berichtet wird [130,131]. Eine höhere Steifigkeit macht das Material resistenter gegen deformative Reibungsmechanismen [132]. Auch wenn die Aktivierungsenergie nicht erreicht wird bleibt festzuhalten, dass bereits die Morphologie der  $Mg(OH)_2$ -Partikel sowie die voraussichtliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften das tribologische Verhalten eher positiv beeinflussen sollten.

Tabelle 3: Eigenschaften von  $Mg(OH)_2$  (bei 23°C) im Vergleich zu ausgewählten partikulären Triboadditiven [120,124,125,131,133,134].

Eigenschaften		Füllstoffe				
		$Mg(OH)_2$	$TiO_2$	$SiO_2$	ZnS	$CaCO_3$
Dichte	$g/cm^3$	2,39	4,26	2,22-2,6	4,09	2,71
E-Modul	GPa	64	293	66	88	72
Härte nach Mohs	–	2,5	6	6	4	3
Kristallstruktur	–	Hexagonal	Tetragonal	Tetragonal	Kubisch	Rhomboedrisch
Wärmekapazität	J/gK	1,2	0,712	1	0,52	0,2
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	8	8,8-12,6	1,25-2	27,2	5,53
Zersetzung	°C	350	1857	1700	>500	1330

ZnS: Zinksulfid;  $CaCO_3$ : Calciumcarbonat

Eine Verknüpfung enthalpiebehafteter Stoffumwandlungen mit Reibung und Verschleiß ist durch eine energetische Betrachtungsweise nach Fleischer [27] möglich. Basierend auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik wird das Tribosystem hierbei als offenes thermodynamisches System verstanden: Eingangsgröße ist lediglich die am System verrichtete Reibungsarbeit  $W_R$ , als Ausgangsgrößen gelten Enthalpieänderung  $\Delta H$  und Wärme  $Q$  [27,135]. Für die innere Energie des Systems folgt damit [27,135]:

$$\underbrace{\Delta U}_{\text{Stationärer Zustand}} = 0 = W_R - \Delta H - Q \quad (29)$$

mit

$$W_R = \int F_R(s) ds \quad (30)$$

Die Reibungsarbeit ist ein Maß für die in das System durch dissipative Prozesse eingebrachte Energie und teilt sich auf in die in Kapiteln 2.1.3.1 und 2.1.4.1 beschriebenen Mechanismen, welche für einen Energieumsatz in Form von Wärme (Temperatur) und Materie (Verschleißmasse  $\Delta m$ )

verantwortlich sind [27,135]. Das Modell kann dahingehend erweitert werden auch Enthalpieänderungen aus tribochemischen Reaktionen sowie Zustandsänderungen zu beinhalten:

$$W_R = \Delta H + Q = \underbrace{\Delta m \cdot \xi}_{\text{Verschleiß}} + \underbrace{\Delta \xi_R}_{\text{chemische Reaktion}} + \underbrace{\Delta \xi}_{\text{Zustandsänderung}} + \underbrace{Q}_{\text{Erwärmung}} \quad (31)$$

Die Aufteilung der Energie lässt sich weder rechnerisch noch experimentell vollständig und präzise bestimmen<sup>8</sup>. Bei gleichbleibendem Energieeintrag müssen jedoch bspw. während einer endothermen Umwandlung Energieanteile von den anderen Prozessen abfließen; das Gleichgewicht verschiebt sich zum entsprechenden Enthalpieterm (Abbildung 8). Da der überwiegende Teil der Reibungsenergie in einer Erhöhung der Temperatur mündet [34] agieren solche Stoffumwandlungen also als thermische Dämpfer. Dies ist bei Tribosystemen mit Kunststoffgrundkörper besonders relevant: Für jeden Kunststoff existiert eine limitierende Wärmemenge, bei deren Überschreiten der Werkstoff thermisch kollabiert [36,62]; einer der Gründe für den verbreiteten Einsatz von PEEK und anderen Hochtemperaturkunststoffen. Da Energieabsorption und Kühlung zu den Hauptwirkmechanismen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zählen ist es naheliegend, dass die stark endotherme Reaktion auch tribologisch wirksam wird, indem sie Blitztemperaturen mildert und damit effektiv die Wärmemenge reduziert, die sonst durch die Polymermatrix dissipiert würde. Folglich würde das Aufschmelzen oder Zersetzen großer Materialbereiche verzögert und der kritische Energieeintrag – und damit voraussichtlich auch die generelle Belastbarkeit des Compounds – zu höheren Werten verschoben.

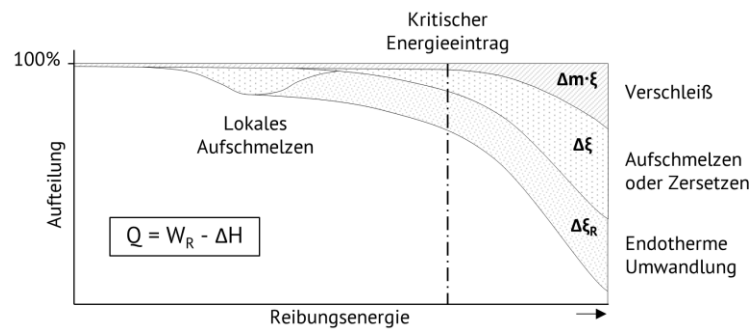


Abbildung 8: Veränderung des energetischen Gleichgewichts in einem Tribosystem mit zunehmender Reibungsenergie durch verschiedene enthalpiebehaftete Stoffänderungen (schematisch).

Die vorteilhafte Beeinflussung des tribologischen Verhaltens durch die Zersetzung von Füllstoffen wird von Bahadur et al. [15,16] anhand verschiedener metallischer Sulfid- und Fluorverbindungen integriert in ein Polyamid 11 nachgewiesen. Eine durch die Zersetzung erzeugte adhäsive Zwischenschicht auf dem Gegenkörper sorgt für eine bessere Haftung und Abriebfestigkeit des Transferfilms und kreierte dadurch eine effektive Verschleißschuttschicht [15,16]. Auch die erhöhte Feststoffhärte des  $\text{MgO}$  könnte zu einer Verbesserung beitragen, denn so wird mehr Last von den Partikeln aufgenommen und die weiche Polymeroberfläche dementsprechend weniger beansprucht [136].

<sup>8</sup> Absolutwerte für  $\Delta \xi_R$  und  $\Delta \xi$  können mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (siehe Kapitel 3.4) ermittelt werden.

Das zweite Reaktionsprodukt könnte diesen positiven Effekten entgegenwirken: Bei Schmierung mit Wasser kann zum einen eine Schwächung des Materials aufgrund von Diffusion von Wassermolekülen in die amorphen Matrixbereiche stattfinden [110,111]. Zum anderen ist ein Auswaschen der Rauheitstäler und Abtrag des Transferfilms möglich [110,111]. Ein Großteil des Wassers sollte bei der Reaktion aufgrund hoher Temperaturen jedoch als Dampf freigesetzt werden und demnach in kurzer Zeit aus der Kontaktzone entweichen. Es ergibt sich die Vermutung, dass gerade hierdurch eine Schmierwirkung entsteht, denn ein Übergang von reiner Festkörperreibung zu Misch- oder Gasreibung geht mit einer deutlichen Reduktion deformativer sowie adhäsiver Wechselwirkungen einher. Voraussetzungen hierfür wären sowohl eine hohe thermisch induzierte Umsatzrate als auch das „Verfangen“ eines gewissen Anteils des Wasserdampfes zwischen den Oberflächen von Grund- und Gegenkörper, sodass innerer Druck aufgebaut werden kann.

Wasserdampf könnte darüber hinaus zu einer chemischen Aktivierung anderer Systemkomponenten und infolgedessen zu tribochemischen Reaktionen führen wie sie von Onodera et al. [137] für gleitende Reibung von PTFE gegen Aluminium mittels Dichtefunktionaltheorie und Molekulardynamik-Simulation betrachtet werden. Thermische sowie mechanochemische Dehydratisierung der natürlich oxidierten Aluminiumoberfläche wirken als Katalysator für eine Depolymerisation des PTFE und für die Bildung chemisch aktiver C=C Doppelbindungen an den Enden der Molekülketten, welche wiederum mit Wasserdampf zu Carboxygruppen (COOH) reagieren. Hierdurch entsteht eine bessere Bindung an die Gegenkörperoberfläche und damit ein dickerer stabilerer Transferfilm. Die Autoren erklären damit das vorteilhafte tribologische Verhalten von PTFE in feuchter Umgebung im Gegensatz zum Einsatz in trockener Atmosphäre. [137]

Neben den Wechselwirkungen mit der Polymermatrix sind auch Synergieeffekte mit anderen Füllstoffen möglich. So konnten bspw. Zhang et al. [138] und You et al. [139] eine verbesserte Flammenresistenz durch Beigabe von u.a. Graphit in flammgeschütztes PA6 erreichen. Bei Graphit handelt es sich um hexagonal arrangierte Kohlenstoffatome, die sich zu parallel orientierten Plättchen formen und dadurch einen sehr geringen Reibungswiderstand aufweisen [140]. Grundvoraussetzung für den Schmiereffekt ist jedoch die Bildung von Gleitschichten zwischen den Graphitlagen z.B. durch Adsorption von Wasser, weswegen der Stoff ungeeignet für Anwendungen im Vakuum ist [82,140]. Hierbei entstünden Kaltverschweißungen aufgrund ungesättigter Bindungen, die erst ab einem bestimmten Feuchtegehalt in der Atomsphäre passiviert werden [141]. Gleichzeitig ist das Verhalten temperaturabhängig: Mit steigender Temperatur verflüchtigt sich die Adsorptionsschicht (bei ca. 100°C) und wird erst bei hohen Temperaturen durch Wechselwirkung mit Metalloxiden wieder neu gebildet (ab ca. 425°C) [142]. Beide Einschränkungen würden durch  $Mg(OH)_2$  entschärft, denn sowohl Wasser als auch ein Metalloxid,  $MgO$ , würden durch die Zersetzungsreaktion direkt im Kontakt bereitgestellt. Durch die Mischung von Graphit mit Cadmiumoxid wird von Peterson und Johnson [142] bspw. eine wesentliche Reduktion der Reibung im unvorteilhaften Temperaturintervall erwirkt. Es könnte also ein verbesserter Schmiereffekt resultieren, der darüber hinaus weniger empfindlich gegenüber Last- und Umgebungsbedingungen wäre und dem ohnehin viel genutzten Graphit damit neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen könnte.



Gerade der Aufbau von Gleitschichten durch Adsorption von Elementen ist auch bezogen auf reines  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  interessant. So wäre eine direkte Wechselwirkung von  $\text{MgO}$  mit Wasserdampf denkbar: Freigesetztes  $\text{MgO}$  befindet sich in einem hochreaktiven Zustand, sodass es unter Anwesenheit von Wasser zur Rehydratation kommt [19], wobei in Wasserdampf umgesetztes  $\text{MgO}$  deutlich kleinere plättchenartige  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristalle formt [123]. Der Dampf legt sich dabei um die  $\text{MgO}$ -Partikel, reagiert und bildet eine monomolekulare Schicht chemisorbierter Hydroxygruppen (Abbildung 9) [19,121,123]. Diese führt wiederum zur Physisorption von Wassermolekülen [123,125]. Der molekulare Schichtaufbau ähnelt damit sehr stark dem des Graphits, was auf eine ähnliche tribologische Wirkweise hindeutet.

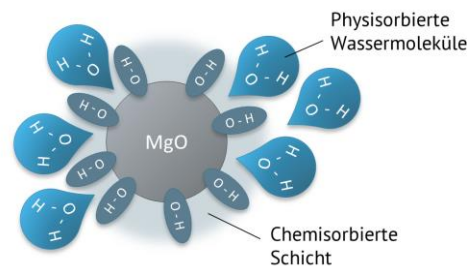


Abbildung 9: Rehydratation von  $\text{MgO}$  in Anwesenheit von Wasserdampf.

Die möglichen Effekte von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  für den tribologischen Kontext sind in Abbildung 10 zusammengefasst. Während Phasen geringen Energieeintrags würde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dementsprechend wie ein passiver Festschmierstoff wirken und gleichzeitig die mechanische Widerstandsfähigkeit des Compounds steigern. Bei Überschreiten der Aktivierungsenergie und der folgenden chemischen Reaktion würden verschiedene Mechanismen aktiv, die sich teils auf die reinen Zersetzungsprodukte und teils auf Synergieeffekte untereinander sowie mit anderen Systemkomponenten stützen. Die tatsächliche tribologische Wirksamkeit sowie die Art und Ausprägung der einzelnen Mechanismen müssen durch das experimentelle Versuchsprogramm aufgedeckt werden.

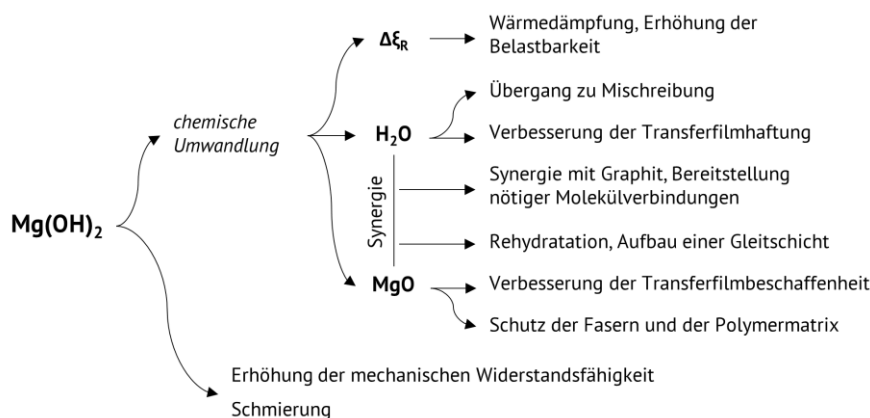


Abbildung 10: Mögliche Beeinflussung des tribologischen Verhaltens durch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 2.3.2 Experimentelle Ermittlung von Umwandlungsprodukten

Grundlegend für die Analyse tribochemischer Reaktionen sind spektroskopische Verfahren, mit denen sich chemische Zusammensetzungen bestimmen lassen. Eine weit verbreitete Methode ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Diese

häufig mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) verknüpfte Technik erlaubt es, einzelne chemische Elemente zu identifizieren und auf der Probe zu lokalisieren. Die Oberfläche wird dazu mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt, wodurch in den Atomen gebundene Elektronen herausgelöst werden. Es entstehen unbesetzte Energieniveaus, d.h. die Atome werden ionisiert. Der Ausgleich erfolgt durch energiereichere Elektronen, welche beim Übergang auf ein niedrigeres Niveau die jeweilige Energiedifferenz als Röntgenstrahlung abgeben. Auftragen der Strahlungsintensität über der gemessenen Energie generiert elementspezifische Spektren, die zur Identifizierung herangezogen werden. Da der Elektronenübergang von verschiedenen Energieniveaus möglich ist, weist jedes Element ein Muster aus meist mehreren Spektrallinien auf; die Intensität der Linien spiegelt dabei die Elementkonzentration wider. [143]

Mit EDX ist es allerdings nicht möglich, zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}$  zu differenzieren: Wasserstoff wird nicht detektiert und es können keine Rückschlüsse über vorhandene Bindungsarten<sup>9</sup> getroffen und nur begrenzt Aussagen zur Quantität von Sauerstoff<sup>10</sup> gemacht werden. Zur Untersuchung ob, und wenn ja, wie stark die beschriebene chemische Reaktion in bestimmten Situationen abläuft, eignet sich als oberflächenanalytisches Verfahren daher die Fourier-Transformation-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie.

Die FTIR-Spektroskopie basiert darauf, dass Schwingungen kovalenter Bindungen durch elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich angeregt werden. Abhängig von Bindungstyp und Schwingungsart wird die aufgebrachte Strahlung in ganz bestimmten Wellenlängenbereichen, sogenannten Banden, absorbiert. Bei Auftragung der Absorption oder Transmission über der Wellenlänge oder dem Reziprok, der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , ergeben sich Spektren, die durch Vergleich mit Literatur- und Datenbankwerten eine Zuordnung zu vorhandenen Bindungsarten und damit schließlich eine Aussage über den molekularen Aufbau der Probe ermöglichen. Es lassen sich zwei Arten der Molekülschwingung unterscheiden: [144]

- Valenz- bzw. Streckschwingungen: Hierbei ändert sich die Länge einer Bindung.
- Deformationsschwingungen: Hierbei ändert sich der Bindungswinkel.

Diese lassen sich weiter unterteilen in symmetrische (s) und asymmetrische (as) Schwingungen. Die charakteristische Wellenzahl von Valenzschwingungen liegt umso höher, je stärker die Bindung und je geringer die beteiligten Atommassen sind. Hieraus folgt, dass Bindungen mit Wasserstoff (z.B. CH, OH, NH) bei eher hohen Wellenzahlen zu finden sind. Dreifach- ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) und Doppelbindungen ( $\text{C}=\text{C}$ ) absorbieren bei höheren Wellenzahlen als Einfachbindungen ( $\text{C}-\text{C}$ ). Deformationsschwingungen finden sich meist im niedrigen Wellenzahlbereich, da zur Anregung vergleichsweise wenig Energie erforderlich ist. Dennoch können verschiedene Bindungsdeformationen wie Spreizen, Pendeln, Tordieren und Kippen als unterschiedliche Banden identifiziert werden. Funktionelle Molekülgruppen weisen oft charakteristische Muster im Spektrum auf, die sich aus der starken Kopplung der einzelnen Schwingungsarten ergeben. Solche Muster sind ähnlich

---

<sup>9</sup>  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}$  lassen sich durch die eindeutige Existenz oder Abwesenheit kovalenter OH-Bindungen unterscheiden.

<sup>10</sup> Besonders auf metallischen Oberflächen ist u.a. Korrosion eine weitere Sauerstoffquelle.

eines Fingerabdrucks typisch für bestimmte molekulare Verbindungen, weshalb der Bereich  $\tilde{\nu} < 1500$  /cm auch *fingerprint*-Region genannt wird. [144]

Bei der Messung wird ein Lichtstrahl in zwei geteilt, welche an Spiegeln reflektiert auf die Probe treffen. Durch die kontinuierliche Bewegung eines der Spiegel entsteht eine definierte Wegdifferenz zwischen den beiden Strahlen, welche zu einer zeitlich variierenden Interferenz führt. Beim Durchgang des Lichts durch die Probe verändert sich die Interferenz, da bestimmte Anteile durch die Anregung der Bindungsschwingungen absorbiert werden. Das ausgehende Signal wird schließlich mittels Fourier-Transformation von der Zeitebene in die Frequenzebene übertragen, wo die Absorptionen in Abhängigkeit der Wellenzahlen angegeben werden können. [144]

Eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Bindungen und der entsprechenden Absorptionsbereiche findet sich in Tabelle 4. Die Kombination beider spektroskopischer Methoden – EDX und FTIR – stellt ein hervorragendes Mittel zur Identifizierung und Lokalisierung der Reaktionsprodukte von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als auch zur Analyse von chemischen Umwandlungen im Allgemeinen dar.

Tabelle 4: Relevante FTIR-Absorptionsbanden.

Wellenzahl, 1/cm	Zuordnung	Quellen
3695...3700	OH Valenzschwingung, in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	[144–149]
3438...3450	OH Valenzschwingung, adsorbiertes Wasser (breite Absorptionsbande)	[94,145,148,149]
3182...3300	NH Valenzschwingung	[71,76,94,144]
2916...2958	$\text{CH}_2$ asymmetrische Valenzschwingung	[71,76,94,144,146,150]
2841...2860	$\text{CH}_2$ symmetrische Valenzschwingung	[71,76,94,144,146,150]
2362...2425	$\text{CO}_2$ Valenzschwingung, gasförmig adsorbiert	[149–151]
1736...1745	C=O Valenzschwingung	[76,94]
1634...1650	OH Spreizschwingung, adsorbiertes Wasser	[145,147–149,151]
1625...1692	Amid I → C=O Valenzschwingung	[71,76,94,144]
1533...1541	Amid II → CN Valenzschwingung, NH Spreizschwingung	[71,76,94,144]
1400...1473	$\text{CH}_2$ Spreizschwingung	[71,72,76,144,150]
1354...1370	$\text{CH}_2$ Kippschwingung	[71,76]
1200...1275	Amid III → CNH Kopplung, NC=O Kopplung	[71,94,144]
1149...1195	$\text{CH}_2$ Torsionsschwingung	[76,94]
1070...1230	CO Valenzschwingung	[144,152]
973	$\gamma$ -Kristallkonfiguration	[153]
930	$\alpha$ -Kristallkonfiguration	[153]
855	CH Valenzschwingung, in Aromaten	[144]
675...755	$\text{CH}_2$ Pendelschwingung, NH Kippschwingung	[71,76,144]

### 2.3.3 Anmerkungen zur Kompatibilität

Während bei den üblich für tribologische Anwendungen eingesetzten Füllstoffen selten Probleme bei der Integration in verschiedene Kunststoffe bestehen – hier sind hohe Zersetzungstemperaturen  $> 1000^{\circ}\text{C}$  und niedrige Füllstoffgehalte typisch (siehe Tabelle 3) – stellen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und ähnliche Stoffe aufgrund ihrer reaktiven Natur eine größere Herausforderung dar. Dieses Kapitel soll eine knappe Übersicht der wichtigsten Eigenschaften geben, die beim Einsatz von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  unbedingt Beachtung finden müssen.

#### Thermische Kompatibilität

Die Reaktion von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen aktiviert. Hieraus ergibt sich, dass der Verarbeitungsbereich der Kunststoffmatrix – bei teilkristallinen Thermoplasten in der Regel rund  $50^{\circ}\text{C}$  über der Schmelztemperatur – unter  $300^{\circ}\text{C}$  liegen sollte, da es sonst bereits während der Herstellung des Verbundwerkstoffes durch kaum kontrollierbare Temperaturschwankungen aufgrund von Scherwärme zu vereinzelt Reaktionsabläufen kommen könnte [19]. Gleichzeitig jedoch sollte der Schmelzbereich des Polymers möglichst hoch liegen um Aufschmelzen großer Materialbereiche und damit übermäßigen Verschleiß während tribologischer Beanspruchung zu minimieren. Ein zu intensiver Materialabtrag birgt das Risiko, dass der Füllstoff unreaktiv mit den Verschleißpartikeln ausgeworfen wird. Die genannten Gründe führen dazu, dass  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit vielen technischen Thermoplasten harmoniert; den meisten Polyamiden und anderen Kunststoffen mit ähnlichen Verarbeitungsfenstern.

#### Chemische Kompatibilität

Beachtungsbedürftig ist weiterhin die chemische Verträglichkeit, denn einige Stoffe weisen gegenüber Hydroxiden empfindliche funktionelle Gruppen bzw. Bindungen auf. So lässt sich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bspw. nicht in das eigentlich thermisch kompatible – und tribologisch interessante [154] – Polybutylenterephthalat (PBT) einarbeiten. Die Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  würden die Esterbindungen ( $\text{COO}$ ) der Matrix angreifen, was in einem als Verseifung bezeichneten Prozess den irreversiblen chemischen Zerfall der PBT-Molekülketten herbeiführen würde [155] (Abbildung 11). Mit PBT als einem technisch relevanten Vertreter gilt dies für alle Polyester.

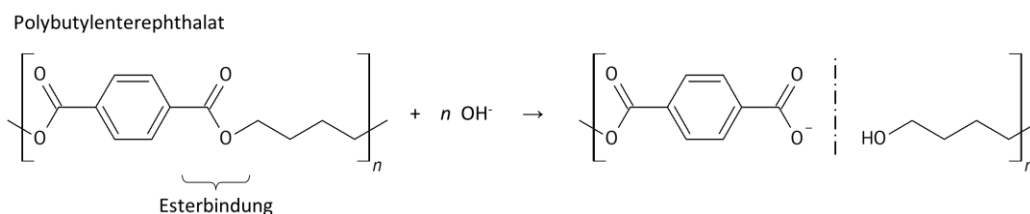


Abbildung 11: Verseifung von PBT durch Hydroxidionen.

#### Mögliche Alternativen

Sind die Kompatibilitätsbedingungen für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nicht erfüllbar könnte die Wahl eines anderen aktiv wirkenden Funktionsstoffes zielführend sein. Um die im Reibkontakt entstehende Wärme zu stabilisieren und in begrenztem Maße auch kontrollieren zu können sind Stoffe nötig, die in den relevanten Temperaturbereichen endotherme chemische oder physikalische Umwandlungen aufweisen und bestenfalls tribologisch günstige Umwandlungsprodukte hinterlassen.

Hierzu zählt Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (auch: Aluminiumtrihydrat), dessen Wirkebenen denen des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  größtenteils entsprechen und das ebenfalls zu den meist genutzten Flammschutzmitteln zählt [122]. Mit einer Zersetzungstemperatur deutlich unter  $300^\circ\text{C}$  ist es jedoch kaum in technische Thermoplaste zu integrieren und daher eher für Polyolefine interessant [122]. Reaktionen bei höheren Temperaturen sind u.a. bei Melaminpolyphosphat und Aluminiumphosphinat zu finden, welche auch vorteilhaft kombiniert werden können [156]. Generell sind bei der Verwendung chemisch aktiver Stoffe geltende Industrie- und Umweltvorgaben zu berücksichtigen, die z.B. oft den Verzicht von Halogenen (Fluor, Chlor, Brom, Iod) vorschreiben. So sind bereits verschiedene bromierte Flammschutzmittel in der Europäischen Union verboten [157] oder durch die Chemikalienverordnung REACH stark eingeschränkt [158]. Phasenwechselmaterialien (*phase change materials*, PCM) bzw. Latentwärmespeicher basieren dagegen auf einem physikalischen Prinzip: Bei Temperaturerhöhung durchlaufen sie eine endotherme Phasenumwandlung, bei Abkühlung wird die Wärme wieder an die Umgebung abgegeben. Sie sind gut geeignet um Temperaturspitzen abzumildern und finden daher vermehrt Einzug in technische Produkte [159]. In den hierzu bislang einzigen tribologischen Studien von Pan et al. [160,161] konnten Reibung und Verschleiß eines Polyamids und eines Polyethylens bei kurzer Versuchsdauer deutlich reduziert werden. Es ist jedoch abzuwägen, ob eine exotherme Umwandlung bei Rückkehr in eine Niedriglastphase erwünscht ist.



### 3 Experimentelles

Gegenstand dieses Kapitels ist die Vorgehensweise bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Zunächst werden die zu untersuchenden Materialien und deren Herstellung thematisiert. Anschließend werden die Methoden der grundlegenden Materialcharakterisierung erläutert, welche der Erhöhung des Werkstoffverständnisses und der besseren Beurteilung des tribologischen Verhaltens dienen sollen. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der tribologischen Untersuchung; es erfolgt eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Prüfverfahren, des Vorgehens bei der Auswertung der Kenngrößen sowie der Simulation der Kontakttemperaturen.

#### 3.1 Material

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Materialkomponenten und deren Komposition sowie die Herstellung im Compoundier- und Spritzgießprozess eingegangen.

##### 3.1.1 Komponenten

Tribologisch optimierte Kunststoffe bestehen aus einer polymeren Matrix, verstärkenden Fasern sowie verschiedenen Füll- und Funktionsstoffen. Die in dieser Studie verwendeten am Markt frei erhältlichen Typen sind im Folgenden aufgelistet, die Fasern und Füllstoffe zusätzlich in Abbildung 12 vergleichend dargestellt.

##### Polyamid 66

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert sind Polyamide technisch hochrelevant; die Ausbildung von H-Brücken führt zu vorteilhaften mechanischen und thermischen Eigenschaften bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit und vergleichsweise geringen Kosten. PA66 überzeugt vorrangig durch die hohe Beständigkeit gegen Treibstoffe und die meisten organischen und alkalischen Lösemittel, auch bei erhöhter Temperatur, und ist damit prädestiniert für den Einsatz im Automobilbau, bspw. im Kühl- und Ölkreislauf [64,71,162]. Rund 43% des weltweiten Polyamidbedarfs entfallen inzwischen auf die Automobilindustrie [11]. Zudem findet der Kunststoff bereits Anwendung in tribologisch beanspruchten Bauteilen wie Zahnrädern, Gleitlagern und Kugellagerkäfigen [71,163]. Mit einer Schmelztemperatur von 260°C und keinen gegenüber Hydroxiden empfindlichen funktionellen Gruppen ist PA66 sowohl thermisch als auch chemisch kompatibel mit  $Mg(OH)_2$ . Die fließoptimierte Marke Ultramid A3K (BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) wird vorgetrocknet in Form von Granulat zur Verfügung gestellt [163]; dem Datenblatt entnommene physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 5 gelistet.

Tabelle 5: Grundlegende physikalische Eigenschaften der ausgewählten PA66-Marke [163].

E-Modul (getrocknet / luftfeucht konditioniert)	3000 / 1100 MPa
Zugfestigkeit (getrocknet / luftfeucht konditioniert)	85 / 50 MPa
Schmelztemperatur	260°C
Glasübergangstemperatur	72°C
Dichte	1,13 g/cm <sup>3</sup>
Wasseraufnahme (bei Sättigung / bei 50% relativer Feuchte)	8,5 / 2,8%

## Kohlenstofffasern

CF bestehen aus einem Netzwerk aus C-Atomen, dessen kovalente Bindungen parallel zur Faserrichtung verlaufen. Hierdurch werden herausragende Festigkeits- und Steifigkeitswerte sowie eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit in Faserrichtung erreicht, quer dazu wirken allerdings nur vergleichsweise schwache zwischenmolekulare Bindungskräfte [164]. CF werden vorrangig zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften – Festigkeit, E-Modul, Kriechneigung, Härte, Ermüdungs- und Verschleißresistenz – in Kunststoffe integriert. Dem stehen nachteilig eine mögliche Versprödung des Werkstoffes und die hohen Kosten des Fasermaterials entgegen [165]. Bei der ausgewählten Marke Sigrafil C30 S006 APS (SGL Carbon SE, Wiesbaden, Deutschland) handelt es sich um Schnitffasern mit einer Ausgangslänge von rund 6 mm [166]. Sie basieren auf Polyacrylnitril-Vorläufern, welche durch einen Oxidationsschritt bei 200-300°C und einen Karbonisierungsschritt bei 1200-1400°C zu Fasern mit einer Dichte von 1,8 g/cm<sup>3</sup> und einem E-Modul von 240 GPa (in Längsrichtung) bei 7 µm Durchmesser verarbeitet werden [166,167]. Zur besseren Anbindung an Kunststoffmatrixen werden sie vor dem Zuschnitt mit einer Polymerschicht versehen, welche rund 1% des Fasergewichts ausmacht [166].

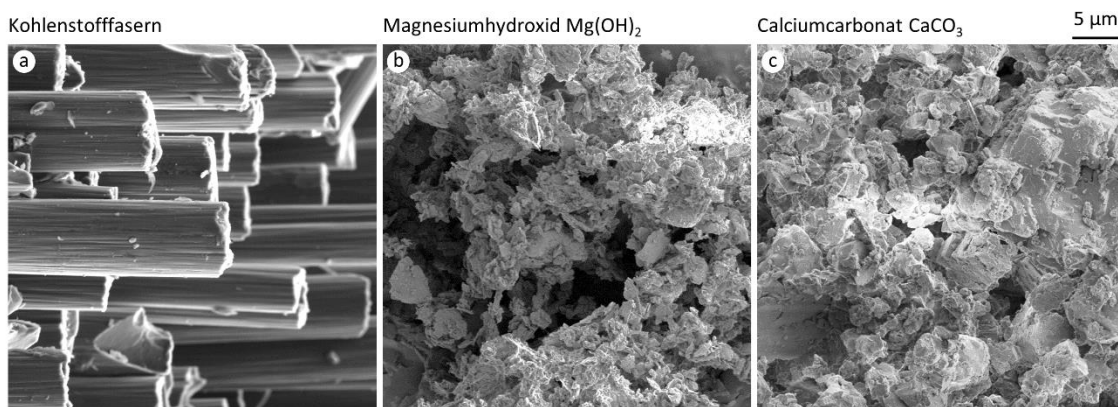


Abbildung 12: Mikrostrukturen der in dieser Studie verwendeten Füll- und Verstärkungsstoffe (REM, 2 kV): (a) Kohlenstofffasern; (b) Magnesiumhydroxid; (c) Calciumcarbonat.

## Magnesiumhydroxid

Die grundlegenden Eigenschaften und Effekte von Mg(OH)<sub>2</sub> sind in Kapitel 2.3 erläutert. Die für diese Studie ausgewählte Marke Ecopiren 3.5 NA wird von der Russian Mining Chemical Company (Moskau, Russland) als Brucit gefördert, durch Europiren (Rotterdam, Niederlande) am europäischen Markt vertrieben und durch TER Chemicals (Hamburg, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um ein feines, farbloses, in Wasser nur schwer lösliches Pulver, welches zu mindestens 92,8% aus Mg(OH)<sub>2</sub> besteht<sup>11</sup> [168] und bspw. als Füllstoff für Kabelisolationen genutzt wird. Der Stoff wirkt hygroskopisch und damit potentiell hydrolysefördernd in Kombination mit PA66 [122,169], was besondere Aufmerksamkeit bei Herstellung und Einsatz erfordert. Die Partikel bestehen aus hexagonalen Plättchen mit 0,4 bis 0,9 µm Durchmesser und weisen eine Beschichtung aus Aminosilan auf [168].

<sup>11</sup> Vernachlässigbare weitere Inhaltsstoffe umfassen Calciumoxid (2,3%), SiO<sub>2</sub> (1,3%) und Eisenoxid (0,13%).



## Calciumcarbonat

Für die im folgenden Kapitel erläuterten Kontrollcompounds ist ein Füllstoff nötig, der sich in Partikelform und -größe sowie mechanischen und thermischen Eigenschaften möglichst wenig von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  unterscheidet, sich jedoch gar nicht oder zumindest erst bei deutlich höheren Temperaturen zersetzt. Basierend auf Tabelle 3 wird dazu  $\text{CaCO}_3$  (auch: E170) ausgewählt. Der von Diaclean (Dortmund, Deutschland) zur Verfügung gestellte Typ besteht zu 99,5% aus  $\text{CaCO}_3$  und erfüllt die Reinheitsanforderungen für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie [170]. Das weiße, in Wasser unlösliche Pulver zeigt eine Zersetzungsreaktion erst bei über  $700^\circ\text{C}$  [133].

### 3.1.2 Übersicht der Zusammensetzungen

Im Folgenden sind die Zusammensetzungen aller zu untersuchenden Compounds aufgeführt. Die Faser- und Füllstoffgehalte sind dabei als Volumenanteile  $\phi$  definiert, eine Umrechnung in den Gewichtsanteil  $\psi$  ist für Komponente  $i$  mit der Compounddichte über folgende Gleichung möglich [164]:

$$\psi_i = \phi_i \frac{\rho_i}{\rho} \quad (32)$$

Der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Materialkennwerte und tribologischen Eigenschaften wird systematisch mit PA66 als polymerer Matrix untersucht. Insgesamt werden sechs Compounds festgelegt, die einen Füllstoffgehalt zwischen 0 (Referenz) und 25 Vol.-% in Schritten von 5 Vol.-% aufweisen (Tabelle 6). CF werden mit jeweils 7,5 Vol.-% integriert, um zum einen die mechanische Stabilität zu erhöhen und zum anderen mögliche synergetische Effekte in Kombination mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu beobachten. Nach den Literaturübersichten von Gyurova und Schlarb [81] und Chang et al. [10] sind ab ca. 5 Vol.-% Faseranteil nur geringfügige Änderungen des Verschleißverhaltens zu erwarten.

Tabelle 6: Definierte Zusammensetzungen der zu untersuchenden Compounds.

Bezeichnung	Anteile, Vol.-% / Gew.-%			
	PA66	CF	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$
66-0	92,5 / 88,7	7,5 / 11,3		
66-5	87,5 / 79,8	7,5 / 10,8	5 / 9,4	
66-10	82,5 / 71,8	7,5 / 10,3	10 / 17,9	
66-15	77,5 / 64,5	7,5 / 9,9	15 / 25,6	
66-20	72,5 / 57,8	7,5 / 9,4	20 / 32,7	
66-25	67,5 / 51,7	7,5 / 9,1	25 / 39,3	
66-e20-CF	79,0 / 70,4	21,0 / 29,6		
66-e20-CC	74,5 / 57,7	7,5 / 9,2		18 / 33,1

Zur Einordnung der Füllstoffeffekte sowie zur Überprüfung, inwiefern das tribologische Verhalten tatsächlich auf die chemische Reaktion und nicht etwa auf die durch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  veränderten mechanischen und thermischen Kennwerte zurückzuführen ist, werden zwei Kontrollcompounds

entworfen, welche keine chemische Umwandlung im relevanten Temperaturbereich vollziehen. Unter der Annahme, dass die Steifigkeit eines Verbundwerkstoffes maßgeblichen Einfluss sowohl auf die Verschleißresistenz als auch das Reibungsverhalten ausübt [132,171] werden die Füllgrade so definiert, dass die resultierenden Compounds den gleichen E-Modul wie die Variante 66-20 aufweisen. Dies wird zum einen allein über einen höheren Anteil CF (66-e20-CF) und zum anderen über das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  strukturell und physikalisch sehr ähnliche  $\text{CaCO}_3$  (66-e20-CC) eingestellt. Die rechnerischen Grundlagen hierzu sind zusammen mit den Ergebnissen in Kapitel 4.2 erläutert.

### 3.1.3 Herstellung und Probekörperpräparation

Verbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix werden größtenteils durch Compoundieren – das Vermischen und Homogenisieren in der Schmelze – hergestellt. Das Ergebnis sind Granulate, die im Weiteren leicht in eine definierte Geometrie überführt werden können, z.B. per Spritzgießen oder Blasformen.

#### Compoundieren

Die Zusammenführung der Komponenten erfolgt im Compoundierprozess mit einem Doppelschneckenextruder ZSE 18 MAXX 40D (Leistritz Extrusionstechnik, Nürnberg, Deutschland). Die Anlage besitzt eine maximale Antriebsleistung von 9,4 kW (bei 1200 U/min) und ist mit insgesamt elf Elementen zur Temperaturregulierung ausgestattet, mit denen die Schmelzeviskosität über der Extruderlänge beeinflusst werden kann (Tabelle 7). Die gleichlaufenden Schnecken mit einem Durchmesser von 19 mm sind in verschiedene Segmente zum Fördern, Mischen und Homogenisieren aufgeteilt, wobei letztere rund 37% der Gesamtlänge ausmachen. Gemäß Vorgabe im Datenblatt wird die polymere Matrix vor der Verarbeitung für rund 18 h bei 80°C im Heißluftwärmeschrank getrocknet.

Extensive Vorversuche zur Verarbeitbarkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  haben gezeigt, dass eine übliche gravimetrische Dosierung in die Schmelze mittels einer Seitenbeschickung wegen Verklumpens des Füllstoffpulvers nicht durchführbar ist. Daher werden die Komponenten im jeweils richtigen Verhältnis manuell bei Raumtemperatur vorgemischt und anschließend über einen Schwingförderantrieb (KF1-2, Aviteq Vibrationstechnik, Hattersheim, Deutschland) der Hauptdosierung zugeführt<sup>12</sup>. Da die kleinskaligen Partikel sich dadurch leicht in der Umgebungsluft verteilen können werden entsprechende Schutzmaßnahmen ergriffen. Mittels Kunststoffplatten werden Trichter und Dosierbahn abgedeckt und letztere wird über Schutzfolien direkt mit dem Extrudereingang verbunden. Die Folien werden mit Lüftungslöchern versehen, sodass die von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aufgenommene Luftfeuchte noch in den ersten Extrudersegmenten ausdampfen und aus dem System entweichen kann. Hierdurch wird hydrolytische Spaltung der Polymerketten während des Herstellungsprozesses minimiert. Eine optimale Austrittsviskosität wird bei einer Schneckendrehzahl von 400 /min und einem Drehmoment zwischen 50 und 70% der Maximalleistung erreicht. Der austretende Strang wird über Ablaufrollen durch ein Wasserbad geleitet und anschließend granuliert (SGS 50 E, Maag Automatik, Großostheim, Deutschland).

---

<sup>12</sup> Eine Fotodokumentation der einzelnen Schritte befindet sich im Anhang.

Tabelle 7: Prozessparameter für die Compoundierung der Materialien.

Serie	Temperatur, °C	
	Zonen	Düse
66-0 bis 66-25	100/200/280/290/295/.../295	295
66-e20-CC / -CF	100/180/220/250/270/.../270	270

Der Compoundierprozess soll vor allem Homogenität (Verteilung im Volumen) und Dispersion (Vermeidung von Agglomeration) der zugegebenen Füllstoffe in hohem Maß gewährleisten [172,173]. Bei kombinierten Füllgraden  $\geq 25$  Vol.-% wird daher ein zweistufiges Verfahren angewandt bei welchem zunächst die Hälfte der Fasern und Füllstoffe in die Polymermatrix integriert werden. Das entstehende Produkt wird getrocknet und als neue Matrix mit dem Rest der Füllstoffe kombiniert.

### Spritzgießen

Die Granulate werden mit einer Spritzgießmaschine des Typs victory 200/80 spex (Engel Austria, Schwertberg, Österreich) halbautomatisch zu Platten der Größe (50x50x4) mm<sup>3</sup> weiterverarbeitet. Inklusiv der Düse ist die Plastifiziereinheit der Maschine mit vier Heizsegmenten ausgestattet. Die hochtemperatur- und korrosionsbeständige 3-Zonen-Schnecke hat einen Durchmesser von 25 mm und ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24,8. Analog zum Compoundieren werden die Ausgangsstoffe vor dem Prozess getrocknet.

Mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 40 cm<sup>3</sup>/s und einem Einspritzdruck zwischen 800 und 900 bar wird die Schmelze über einen Kaltkanalanguss in die Kavität gefüllt, wobei Breitschlitzverteiler an den beiden Formnestern für gleichmäßiges Einfließen sorgen. Ein Nachdruck von 600 bar gewährleistet Geometrietreue und minimiert Einfallstellen. Alle compoundspezifischen Prozessparameter sind in Tabelle 8 gelistet. Probekörper für die einzelnen Prüfverfahren werden den jeweiligen Normen entsprechend spanend aus den spritzgegossenen Platten entnommen und anschließend entgratet und mit Isopropanol gereinigt.

Tabelle 8: Prozessparameter für das Spritzgießen zu Prüfplatten.

Serie	Temperatur, °C			Werkzeug	Kühlzeit, s
	Zonen	Düse			
66-0 bis 66-10	260/270/275	275	80	25	
66-15 bis 66-25	250/255/260	260	60	15	
66-e20-CC / -CF	260/270/270	270	60	25	

## 3.2 Ermittlung elementarer Kenngrößen

Die Ermittlung elementarer Kenngrößen gibt erste Auskünfte über den Einfluss verschiedener Füllgrade und verifiziert im eingeschränkten Maße auch die korrekte Herstellung der Compounds.

Darüber hinaus sind die Erkenntnisse relevant für alle folgenden Prüfverfahren, da z.B. Änderungen der Mikrostruktur unmittelbar Einfluss auf das mechanische und tribologische Verhalten ausüben.

### Dichte

Zur ersten Beurteilung der korrekten Zusammensetzung der Compounds wird deren Dichte nach dem archimedischen Prinzip auf einer Präzisionsanalysewaage ABT 120-5DM (Kern, Balingen-Frommern, Deutschland) mit entsprechendem Versuchsaufbau ABT-A01 durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf der durch den Prüfkörper erzeugten Auftriebskraft im Messmedium, wobei sich die Dichte über folgende Gleichung bestimmen lässt:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_0 \quad (33)$$

Hierbei entsprechen  $m_1$  und  $m_2$  den Probengewichten in Luft und in der Messflüssigkeit, die Dichte der Messflüssigkeit (hier: Wasser) beträgt  $\rho_0 = 0,9976 \text{ g/cm}^3$  (bei  $23^\circ\text{C}$ ). Fehler können u.a. durch Porosität der Materialien entstehen. Pro Compound werden mindestens zwei Probekörper mit Abmessungen  $(25 \times 25 \times 4) \text{ mm}^3$  aus angussnaher und -ferner Position aus den spritzgegossenen Platten entnommen. Die gemessenen Werte werden anschließend mit über die lineare Mischungsregel berechneten Werten verglichen [164]:

$$\rho = \sum \phi_i \rho_i \quad (34)$$

### Faserorientierung und -anbindung

Spritzgegossene Platten zeigen aufgrund der während der Formfüllung auftretenden Scher- und Dehnkräfte für gewöhnlich einen dreischichtigen Aufbau, welcher sich insbesondere bei der Verstärkung mit Kurzfasern durch deren strömungsinduzierte Orientierung offenbart [172,174]. Die Dicke von Kern- und Randschichten und damit auch die präferierte Faserorientierung hängt neben den Herstellparametern ganz entscheidend von der Fließfähigkeit  $\eta$  der Polymerschmelze ab [174], welche wiederum durch den Füllstoffgehalt beeinflusst wird. Für Newton'sche Fluide mit Viskosität  $\eta_0$ , gefüllt mit einem geringen Anteil starrer sphärischer Partikel, ermittelte Einstein [175] hierzu folgenden Zusammenhang:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \phi) \quad (35)$$

Zur Betrachtung des inneren Aufbaus werden Proben aus der Mitte der spritzgegossenen Platten (Markiert in Abbildung 13) entnommen und in ein Epoxidharzgemisch eingebettet. Nach mindestens 48-stündiger Trocknung werden die Proben in den Laboren der Arbeitsgruppe Prof. Kerscher (Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland) in einem automatisierten mehrstufigen Prozess mit Körnungen P320, P600 und P1200 angeschliffen und anschließend mit  $3 \mu\text{m}$ -Diamantsuspension poliert. Die so vorbereiteten Schliffbilder werden mit einem Lichtmikroskop (Eclipse LV 100, Nikon Instruments, Tokio, Japan) untersucht und die Schichtdicken manuell vermessen.

Um zusätzlich Aussagen über die Anbindung der Fasern an die Polymermatrix treffen zu können, werden stichprobenartig längliche Stifte aus den spritzgegossenen Platten herausgearbeitet, für rund 60 s in flüssigem Stickstoff auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend händisch zerbrochen (Kryobruch). Hierdurch sollen die duktile Verformung des Matrixmaterials nahe der Fasern sowie andere Wechselwirkungen der Komponenten möglichst unterbunden werden. Die Bruchflächen werden mikroskopisch charakterisiert.

### 3.3 Mechanische Prüfverfahren

Zur Einordnung der Belastbarkeit der Compounds werden genormte oder normbasierte mechanische Tests durchgeführt. Alle Proben werden im luftfeuchten Zustand bei Raumtemperatur geprüft; dies gewährleistet die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die tribologischen Experimente und viele Anwendungsfälle.

#### Zugversuch

Das elastische und elastisch-plastische Deformationsverhalten der Compounds wird in einachsigen weggeregelten Zugversuchen nach DIN EN ISO 527 [176] untersucht. Die Probekörper vom Typ 1BB mit einem Messabschnitt von  $(10 \times 2 \times 4) \text{ mm}^3$  werden aus den spritzgegossenen Platten sowohl parallel ( $0^{\circ}$ ) als auch senkrecht ( $90^{\circ}$ ) zur Spritzgießrichtung entnommen; dies gibt Aufschluss über den Einfluss der inneren Morphologie bzw. Faserorientierung. Jede Prüfserie umfasst mindestens 5 Probekörper. Die Versuche werden auf einer elektrischen Universalprüfmaschine (Zwick RetroLine, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) durchgeführt; die Prüfgeschwindigkeit wird auf 50 mm/min festgelegt. Der E-Modul wird durch die Sekante zwischen 0,05 und 0,25% Dehnung bestimmt, wozu dort mit einer reduzierten Geschwindigkeit von 1 mm/min gefahren wird. Die Dehnungsmessung erfolgt zu Beginn durch ein hochpräzises mechanisches *Clip-on*-Extensometer (Mini MFA 2, MF Mess- & Feinwerktechnik, Velbert, Deutschland), welches direkt an der Probe befestigt wird. Ab 0,25% Dehnung wird stattdessen die absolute Traversenposition verwendet.

#### Druckversuch

Ebenfalls auf der Universalprüfmaschine werden in Anlehnung an DIN EN ISO 604 [177] die Eigenschaften der Compounds unter Druckbelastung bestimmt. Je Compound werden 3 tribologische Prüfkörper mit den Dimensionen  $(10 \times 4 \times 4) \text{ mm}^3$  in  $0^{\circ}$ -Richtung durch planparallele Platten weggeregelt mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min komprimiert. Die nicht normkonforme Probengeometrie erlaubt direkte Vergleichbarkeit zu den Triboversuchen und hierdurch bspw. die Bestimmung des statischen Lastlimits. Welligkeit und Rauheit werden durch eine Vorspannung von 0,1 MPa eingeebnet, die Messkurve in diesem Bereich wird softwareseitig korrigiert. Zum Vergleich des Kraftaufnahmevermögens wird neben dem Druck-E-Modul die 0,2%-Dehngrenze ausgewertet, welche als Schnittpunkt der im linear-elastischen Bereich ermittelten Geraden, parallelverschoben auf eine plastische Verformung von 0,2%, mit der Messkurve definiert ist.

#### Kerbschlagbiegeversuch

Das Bruchverhalten der Compounds infolge schlagartiger Beanspruchung wird durch Charpy-Schlagbiegeprüfungen nach DIN 53 453 [178] untersucht. Die  $(50 \times 4 \times 6) \text{ mm}^3$  großen Probekörper

(8 pro Material) werden als Norm-Kleinstäbe mit U-Kerbe<sup>13</sup> gemäß ISO 179/1eA in 0°-Richtung ausgearbeitet und durch ein Pendelschlagwerk Ceast 9050 (Instron, Norwood, USA) mit instrumentiertem 5 J-Hammer geprüft. Die durch den Bruch absorbierte Arbeit wird sowohl durch die Anstiegshöhe des Fallhammers nach dem Schlag als auch durch einen im Hammer integrierten Piezo-Kraftsensor erfasst und bezogen auf die Querschnittsfläche der Probe im Kerbgrund als Kerbschlagzähigkeit ausgegeben.

### Mikrohärtemessung

Die wahre Kontaktfläche in tribologischen Paarungen hängt u.a. von der Härte der kontaktierenden Oberflächen ab, welche hier als Universalhärte nach Martens angelehnt an DIN EN ISO 14577 [179] mit einer maximalen Eindruckkraft von 1000 mN und einer Haltezeit von 10 s bestimmt wird. Die Martens-Härte ist eng mit der Steifigkeit des Werkstoffes verknüpft; die Messwerte beruhen auf den Kraft-Verformungs-Kurven auf der Mikroebene. Durch die hochpräzise Wegmessung des verwendeten Fischerscope H100C (Helmut Fischer, Sindelfingen, Deutschland) können auch dünne Schichten und Oberflächenbereiche charakterisiert werden. Da sich in Vorversuchen keine systematische Richtungsabhängigkeit gezeigt hat, werden je Material 3 Messungen mittig auf den spritzgegossenen Platten mit einem Mindestabstand von 1 mm zwischen den Messstellen durchgeführt. Als Prüfkopf kommt eine Vickerspyramide mit einer Eindruckbreite von 100 µm zum Einsatz. Zur weiteren Quantifizierung von Oberflächeneigenschaften werden neben den Compounds auch ausgewählte Gegenkörper bzw. Transferfilme untersucht.

## 3.4 Thermische Prüfverfahren

Die Temperatur ist in tribologischen Systemen ein leistungsbestimmender Faktor, sodass die thermischen Charakteristika und auch die mechanischen Eigenschaften der Compounds unter erhöhter Temperatur beachtet werden müssen.

### Dynamisch-mechanische Analyse

Kunststoffe verformen sich viskoelastisch; sie zeigen Ausprägungen von elastischen Festkörpern und viskosen Flüssigkeiten. Dieses Verhalten ist abhängig von Zeit, Temperatur sowie Anregungsfrequenz und wird in der dynamisch-mechanischen Analyse (*dynamic mechanical analysis*, DMA) nach DIN EN ISO 6721 [180] untersucht. Probekörper werden einem Temperaturprogramm unterworfen und gleichzeitig einer sinusförmigen Beanspruchung ausgesetzt. Zur Veranschaulichung und Interpretation der elastischen und viskosen Verformungsanteile werden Speicher- und Verlustmodul herangezogen, dessen Quotient als Verlustfaktor definiert ist und ein Maß für die innere Reibung des Materials darstellt [181]. Bei Umlagerungen größerer Molekülabschnitte, z.B. bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , steigt die innere Reibung wesentlich an<sup>14</sup>; der Verlustfaktor durchläuft ein Maximum [6,182]. Als Messinstrument kommt eine DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, USA) in der Prüfkfiguration 2-Punkt-Biegung zum Einsatz, die Einspannlänge beträgt rund 17,5 mm. Die in 0°-Richtung orientierten Proben (3 pro Material) mit Abmessungen

<sup>13</sup> Gerade bei den ungefüllten Compounds ist von einer hohen Schlagzähigkeit auszugehen. Um einen Bruch sicher herbeizuführen, werden die Proben normgerecht gekerbt (Kerbtiefe = 1,3 mm).

<sup>14</sup> Der Kunststoff geht hier bei Erwärmung von einem spröden energieelastischen zu einem duktilen entropieelastischen Verhalten über.

(30x4x4) mm<sup>3</sup> werden mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Dehnungsamplitude von 0,025% beaufschlagt. Die in Vorversuchen ermittelte Lastgrenze stellt sicher, dass sich die Probekörper während des gesamten Versuchs im linear viskoelastischen Bereich<sup>15</sup> befinden. Die Temperatur in der geschlossenen Messzelle wird von 30 bis 180°C mit einer Heizrate von 2°C/min kontinuierlich gesteigert, wobei die Starttemperatur zur gleichmäßigen Durchwärmung der Proben 5 min lang konstant bleibt.

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Thermische Übergänge wie Kristallisieren oder Schmelzen, aber auch komplexere Vorgänge wie chemische Reaktionen sowie kalorische Größen können mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) erfasst und analysiert werden. Das nach DIN EN ISO 11357 [183] genormte Messprinzip stützt sich auf die Enthalpieänderungen, mit denen thermische Umwandlungen einhergehen [181]. Die Versuche werden mittels einer DSC Q20 (TA Instruments, New Castle, USA) durchgeführt. Vor dem Versuch findet eine Kalibrierung der Wärmestrom-Basislinie des Gerätes sowie eine Temperaturjustierung mittels genormter Indiumprobe statt [184]. Die 5 bis 15 mg schweren Prüfkörper (3 pro Material) werden fest in Aluminiumtiegel verschlossen und dann ausgehend von 0 auf 290°C mit einer Heizrate von 5°C/min erhitzt. Nach einer kontrollierten Abkühlung mit ebenfalls 5°C/min erfolgt ein erneutes Aufheizen. So können sowohl die Materialeigenschaften nach der Verarbeitung als auch die Eigenschaften nach Eliminierung der thermischen Vorgeschichte analysiert werden. Als inertes Schutzgas wird Stickstoff mit einer Rate von 50 ml/min zugeführt. Von Interesse sind vornehmlich Schmelzenthalpie  $\Delta\xi_S$  und -temperatur  $T_S$ , Kristallisationstemperatur  $T_K$  sowie der Kristallisationsgrad  $\chi_K$ , welcher über folgende Gleichung ermittelt wird:

$$\chi_K = \frac{\Delta\xi_S}{\Delta\xi_{S,100} \cdot \psi_{PA66}} \quad (36)$$

Die theoretische Schmelzenthalpie eines 100% kristallinen PA66 entspricht dabei  $\Delta\xi_{S,100} = 255 \text{ J/g}$  [185]. Neben den Compounds werden auch reines PA66 und Mg(OH)<sub>2</sub> geprüft.

Darüber hinaus wird an Stichproben die temperaturabhängige Wärmekapazität bis 300°C, nach Kalibrierung durch eine bekannte Saphirprobe, per modulierter DSC gemessen. Die Heizrate beträgt dabei 10°C/min, überlagert mit einer Sinusmodulation  $\pm 1^\circ\text{C}$  alle 60 s. Zur Vervollständigung relevanter thermischer Kennwerte werden Referenzmessungen der Temperaturleitfähigkeit am Lehrstuhl für Kunststofftechnik (Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt.

### Thermogravimetrische Analyse

Per thermogravimetrischer Analyse (*thermogravimetric analysis*, TGA) lassen sich Zersetzungsreaktionen und -geschwindigkeiten sowie flüchtige Anteile wie bspw. aus der Luft aufgenommenes Wasser erfassen. Die Analysen an 3 Proben je Compound werden an der Neue Materialien Bayreuth GmbH (Bayreuth, Deutschland) an einem TG 209F1 Libra (Netzsch, Selb, Deutschland) Analysegerät unter Stickstoff-Atmosphäre (Atm.) durchgeführt. Je rund 15 mg Material werden in offenen Aluminiumtiegel ausgehend von 30°C mit einer Heizrate von 5°C/min kontinuierlich auf

<sup>15</sup> In diesem Bereich lässt sich das viskoelastische Verhalten annähernd durch eine Gerade beschreiben.

700°C erhitzt, wobei das Probengewicht bezogen auf das Ausgangsgewicht (TG-Kurve) sowie die Masseverlustrate (DTG-Kurve) aufgezeichnet werden. Mit den Messungen soll das Reaktionsverhalten studiert und die Zusammensetzung der Compounds überprüft werden. Zur Ermittlung möglicher fester Rückstände und/oder flüchtiger Materialzugaben werden neben den Verbundwerkstoffen auch die Einzelkomponenten untersucht. Der Masseverlust aufgrund atmosphärischen Wassers wird durch ein Feuchtemessgerät (HydroTracer FLV, aboni, Schwielowsee-Caputh, Deutschland) bei 150°C mit Calciumhydrid als Reagenz überprüft.

### 3.5 Tribologische Untersuchung

Eine große Herausforderung der tribologischen Prüfung, nicht nur von Kunststoffen, ist dem Umstand geschuldet, dass während der Prüfung kein Einblick in die tribologische Interaktionszone möglich ist ohne das Verhalten des Systems signifikant zu beeinflussen. Die Vorgänge in der Kontaktzone können demnach nur indirekt, über

- Systemkennwerte wie Reibungskoeffizient und Verschleißrate
- Auswirkungen auf Probe, Gegenkörper und Umgebung
- Modellierung und Simulation

interpretiert werden [186]. Um aus den zahlreichen Einflussfaktoren kausale Zusammenhänge zu identifizieren ist eine Kombination unterschiedlichster Ansätze vonnöten. Im Folgenden wird die experimentelle Herangehensweise an die tribologische Prüfung, was sowohl die Durchführung der Versuche als auch die anschließenden Oberflächenanalysen umfasst, sowie die Finite-Elemente-Modellierung (FEM) relevanter Vorgänge in der Kontaktzone beschrieben.

#### 3.5.1 Tribometrie

Für Grundlagenuntersuchungen und zur Einordnung der Leistung unterschiedlicher Werkstoffpaarungen bieten sich mechanismenorientierte Modellversuche mit einfachen Probekörpern (Prüfkategorie VI) an: Kosten und Herstellungsaufwand bleiben hierbei in einem angemessenen Rahmen. Zudem können die aufgebrachten Lasten, Umgebungsbedingungen und Einflussfaktoren leicht kontrolliert und Messwertstreuungen geringgehalten werden. Die Aussagekraft der so ermittelten Kennwerte ist jedoch im Hinblick auf die praktische Anwendung aufgrund der meist erheblich verschiedenen Lastsituationen eingeschränkt und sollte in den finalen Systemstrukturen (Prüfkategorien I bis V) validiert werden [25].

Das Reibungs- und Verschleißverhalten der Compounds wird in dieser Arbeit anhand der weit verbreiteten Konfigurationen PoD und BoR unter Trockenreibungsbedingungen und Standardklima untersucht. In beiden Fällen wird eine kontinuierliche Gleitbewegung über die Rotation von Gegenkörpern aus dem Wälzlagerstahl 100Cr6 (LS2542 und IR50X60X25-XL, Schaeffler-Gruppe, Herzogenaurach, Deutschland) erzeugt. Deren nach DIN 620 feinbearbeitete Laufflächen weisen mittlere Oberflächenrauheiten von 0,2 (PoD) und 0,1  $\mu\text{m}$  (BoR) auf. Die polymeren Probekörper werden als Pins mit Abmessungen (10x4x4)  $\text{mm}^3$  aus den spritzgegossenen Platten nach dem in Abbildung 13 gezeigten Schema spanend herausgearbeitet, entgratet und anschließend in einem zweistufigen Prozess auf der jeweiligen Prüfmaschine mit Schleifpapieren der Körnungen P240 und P1000 auf der Stirnseite in Gleitrichtung angeschliffen. Letzteres dient dazu, über alle Ver-



suche einheitliche Startbedingungen zu schaffen sowie durch einen von vornherein guten Kontakt zwischen Probe und Gegenkörper Einlaufeffekte zu mindern. Die Proben werden parallel und senkrecht zur Spritzgießrichtung entnommen; Vorversuche zeigten hier lediglich Abweichungen in der Größenordnung der Messtoleranz. Unmittelbar vor der Prüfung werden die Reibpartner gründlich mit Isopropanol gereinigt, vermessen und gewogen.

Die gesamte Mess- und Regeltechnik der verwendeten Apparaturen ist über individuell entwickelte LabVIEW Routinen (National Instruments, Austin, USA) verknüpft. Während der Prüfung werden die zeitabhängigen Signale mit einer Aufnahmefrequenz von 0,5 Hz erfasst und für die anschließende manuelle Weiterverarbeitung und Auswertung in einer Datei im proprietären TDMS-Format abgespeichert. Die Systemkennwerte werden in Laststeigerungsversuchen nach [85] ermittelt; die Prüfzeit ist abhängig von der jeweiligen Versuchsvorschrift und der Verschleißresistenz der Proben, beträgt aber in der Regel zwischen 15 und 30 Stunden.

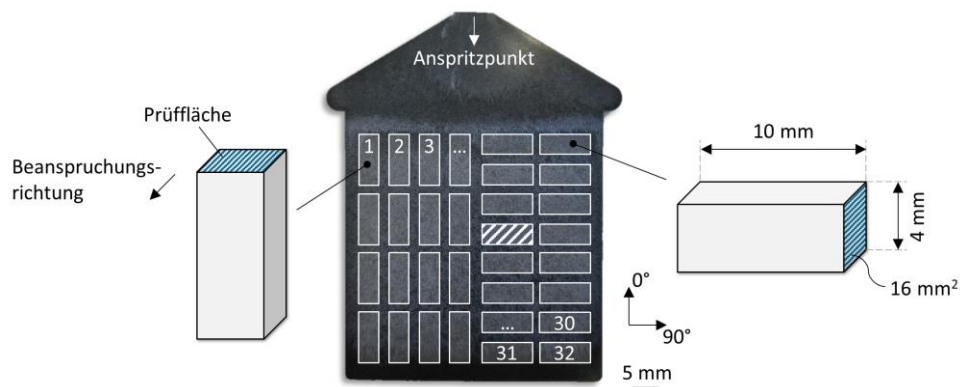


Abbildung 13: Probenentnahmeschema, Probengeometrie und Beanspruchungsrichtung.

### Pin-on-Disk

Die am Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe (Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland) entwickelte und konstruierte PoD-Maschine (Abbildung 14a) verfügt über eine Antriebswelle, welche mit einem Elektromotor (AM8061, Beckhoff Automation, Verl, Deutschland) verbunden ist und darüber den eingespannten Gegenkörper kontinuierlich am Grundkörper entlangführt. Der Grundkörper sitzt fest in einer translatorisch beweglichen Einspannung, welche mittels integriertem 2-Achsen-Kraftsensor des Typs M-1191XY (Tensometric Messtechnik, Wuppertal, Deutschland) die Normal- und Reibkräfte misst. Ein software geregelter pneumatischer Aktuator (Festo, Esslingen am Neckar, Deutschland) bringt die für einen gewünschten nominellen Kontaktdruck benötigte Normalkraft auf. Die Gleitgeschwindigkeit wird über die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  des um seine Symmetrieachse rotierenden Gegenkörpers eingestellt, wobei aufgrund des unterschiedlichen Abstands zur Rotationsachse ein Geschwindigkeitsgradient über die Breite der Kontaktfläche entsteht mit  $v_{außen} > v_{innen}$ . Die hier und im Folgenden angegebene Gleitgeschwindigkeit bezieht sich daher auf die Geschwindigkeit in der Mitte der Kontaktfläche. Konstante Lastbedingungen sowie korrekte Lastsprünge während der Versuchszeit werden durch einen auf die Vorrichtung abgestimmten PID-Regler sichergestellt. Der Höhenverlust  $\Delta h$  des Systems wird als Längenänderung zwischen den Einspannungen von Grund- und Gegenkörper optisch mithilfe des konfokalen Messgerätes optoNCDT 2401-3 (Micro-Epsilon Messtechnik, Ortenburg, Deutschland) erfasst. Der Sensor basiert auf dem Prinzip der

chromatischen Aberration und arbeitet mit einer Auflösung von  $0,12 \mu\text{m}$  [187]. Über ein Infrarot-Pyrometer mit Laserausrichtung (CTlaser LT-CF1, optris, Berlin, Deutschland) wird die Temperatur  $T_{1,5 \text{ mm}}$  des Grundkörpers in einem Abstand von 1,5 mm von der Kontaktebene gemessen. Der Messwert dient hauptsächlich der Kalibrierung des thermischen Simulationsmodells, welches in Kapitel 3.5.3 erläutert wird. Bei einer Untermenge der Versuche kommt außerdem eine Wärmebildkamera (PI 640, optris, Berlin, Deutschland) zum Einsatz; der Emissionsgrad der Materialien wurde zuvor zu 0,97 bestimmt.

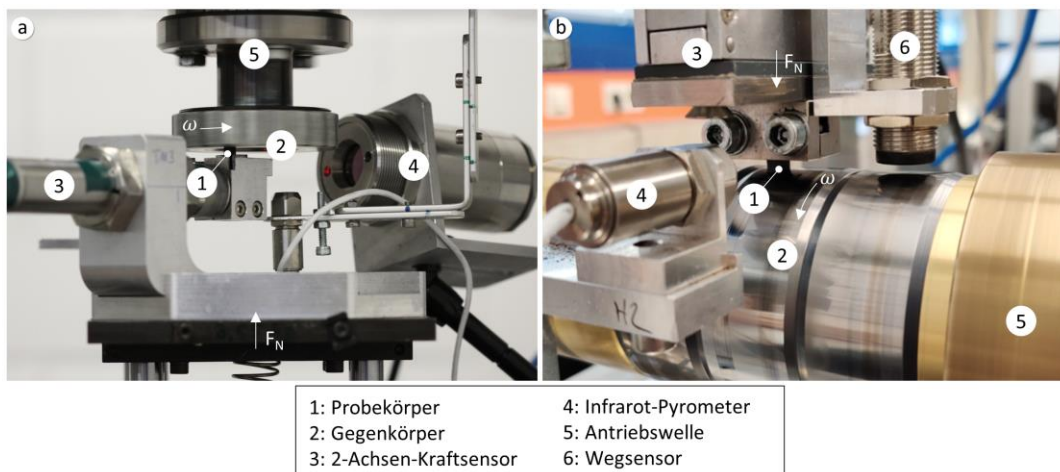


Abbildung 14: Prüfkonfigurationen für die tribologischen Versuche: (a) Pin-on-Disk; (b) Block-on-Ring.

Unter Konstanzhaltung der Gleitgeschwindigkeit wird der nominelle Kontaktdruck während der Versuche automatisch inkrementell erhöht, um so in kurzer Prüfzeit Informationen über das Systemverhalten über ein großes Lastspektrum zu gewinnen. Hierdurch sollen Schwachstellen identifiziert und die Auswirkungen durch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bedingter tribochemischer Effekte sichtbar gemacht werden. Auf Basis von Vorversuchen hat sich bei den relevanten Lasten eine Stufenzeit von 2-3 h als hinreichend für die Erreichung der stationären Verschleißphase erwiesen. Es sind sowohl Versuche mit weiten Lastsprüngen zur Ermittlung der  $p\text{-v}$ -Limits als auch Versuche mit engen Sprüngen für eine verbesserte Auflösung im Niedriglastbereich vorgesehen. Bei letzteren dient eine definierte Maximallast von 3 MPa und 4 m/s einem direkten Vergleich der Verschleißerscheinungsformen und der chemischen Oberflächenbeschaffenheit (siehe Kapitel 3.5.2). Die Prüfbedingungen sind im Einzelnen in Tabelle 9 gelistet. Je Materialpaarung und Prüfvorschrift werden 3 bis 13 Probekörper<sup>16</sup> zufällig aus dem in  $0^\circ$  orientierten Bereich entnommen. Die Normale der Prüffläche liegt dabei parallel zur Spritzgießrichtung, die Belastung erfolgt in Dickenrichtung<sup>17</sup> (Abbildung 13 links).

Um die in Kapitel 2.3.1 aufgestellten Mutmaßungen bezüglich entstehenden Dampfdrucks experimentell zu untersuchen, werden ein mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllter und ein Referenzprobekörper für 1 h

<sup>16</sup> Von den Compounds 66-0 und 66-20 werden überdurchschnittlich viele Prüfungen durchgeführt, um Probekörper für die umfangreichen oberflächenanalytischen Verfahren zu generieren.

<sup>17</sup> Dies entspricht der internen Richtungsbezeichnung F13.

mit 3 MPa und 4 m/s beaufschlagt, um eine Oberfläche im stationären Zustand zu erzeugen. Anschließend wird die Druckregelung bei 1 MPa deaktiviert und mittels gesonderter Vorrichtung die Bewegung der Probeneinspannung blockiert, sodass  $\Delta h = 0$  gilt. Hierdurch wird die Messung einer inneren, aus der Veränderung des Systems resultierenden, Druckdifferenz ermöglicht. Die Gegenkörpertemperatur wird dann bei konstanter Gleitgeschwindigkeit induktiv (PWH-10-05-15/900, C.E.I.A., Vicinaggio, Italien) über 20 min von 50 auf 200°C gesteigert um eine Erhöhung des Energieeintrags analog zu den Laststeigerungsversuchen zu simulieren.

Tabelle 9: Versuchsparameter der tribologischen Prüfungen. Die Notation für die Stufenversuche ist definiert als Startwert (Änderung)<sub>Stufenzeit</sub> Endwert und bei kontinuierlichem Durchlauf Startwert...Endwert<sub>Versuchszeit</sub>.

Konfiguration	Achse	Kontaktldruck, MPa	Gleitgeschwindigkeit, m/s	Temperatur, °C
Pin-on-Disk	0°	1(+1) <sub>3h</sub> 8	1	
		1(+1) <sub>2h</sub> 8	2	
		1(+1) <sub>2h</sub> 8	4	
		0,5(+0,5) <sub>2h</sub> 3	4	
		0,5(+0,25) <sub>2h</sub> 3	4	
		1 (ungeregelt)	4	50...200 <sub>20min</sub>
Block-on-Ring	90°	5	0,5(+0,5) <sub>2h</sub> 4	
		6	0,5(+0,5) <sub>2h</sub> 4	
		7	0,5(+0,5) <sub>2h</sub> 4	

### Block-on-Ring

Kern der BoR-Anlage (Abbildung 14b) ist die über einen Elektromotor (FLAI BG100, Lenze, Aerzen, Deutschland) angetriebene Welle, auf welcher die Gegenkörperringe fixiert werden. Im Gegensatz zur PoD Konfiguration liegt die Rotationsachse hier parallel zur Prüffläche, sodass die Gleitgeschwindigkeit über die gesamte Kontaktebene konstant ist. Die Probekörper werden mittels Pneumatik-Hebel angepresst, wobei der definierte Kontaktldruck auf die projizierte Kontaktfläche bezogen wird; die durch die Prüfanordnung hervorgerufene Kraftkomponente orthogonal zur Probenachse ist vernachlässigbar. Lastregelung, Messtechnik und Datenerfassung sind größtenteils analog zur PoD-Maschine aufgebaut. Die Messung des Höhenverlusts erfolgt hier mit einem induktiven Wegaufnehmer (I-W-A11, Telemess, Friedrichshafen, Deutschland) mit einer Messauflösung von 2 µm, die Normal- und Reibkräfte werden über einen 2-Achsen-Kraftsensor RKS-151 (Rieger Sensortechnik, Rheinmünster, Deutschland) erfasst. Durch die gegebene Anordnung können zwei Proben gleichzeitig geprüft werden<sup>18</sup>.

Die BoR-Versuche sollen vorrangig die pv-Grenzen um Werte bei hohen Pressungen ergänzen und die Geschwindigkeitssensitivität der Compounds aufzeigen. Hierzu werden bei mehreren konstant

<sup>18</sup> Aufgrund der hohen Kontaktldrücke könnten bei mehr als zwei aktiven Prüfstellen die entstehenden Reibmomente das maximal mögliche Drehmoment des Motors überschreiten.

gehaltenen Kontaktdrücken Laststeigerungsversuche mit inkrementell erhöhender Gleitgeschwindigkeit durchgeführt (Tabelle 9). 3 Probekörper je Materialpaarung und Prüfvorschrift werden aus dem in  $90^\circ$  orientierten Bereich zufällig ausgewählt, wobei auch hier die Belastung in Dickenrichtung erfolgt<sup>19</sup> (Abbildung 13 rechts).

### Auswertung der Messgrößen

Die Auswertung aller Messgrößen erfolgt mithilfe selbst entwickelter, in Matlab (MathWorks, Natick, USA) implementierter Analyse- und Darstellungswerkzeuge<sup>20</sup>. Hiermit ist es möglich, die einzelnen Verschleißphasen in jeder Laststufe anhand der Verläufe von Reibungskoeffizient, Höhenverlust und Temperatur zu identifizieren, die an der Maschine eingestellten Lastparameter zu überprüfen und die Systemkennwerte in manuell definierten Bereichen zu berechnen. Das Vorgehen bei der Auswertung ist schematisch in Abbildung 15 gezeigt. Zur besseren Darstellung werden die Messkurven mithilfe eines Medianfilters über 30 Werte intervallweise geglättet. Die Streuung der Rohdaten wird dabei über Hüllkurven abgebildet, welche Maxima und Minima in Intervallen von jeweils 60 Messpunkten interpolieren.

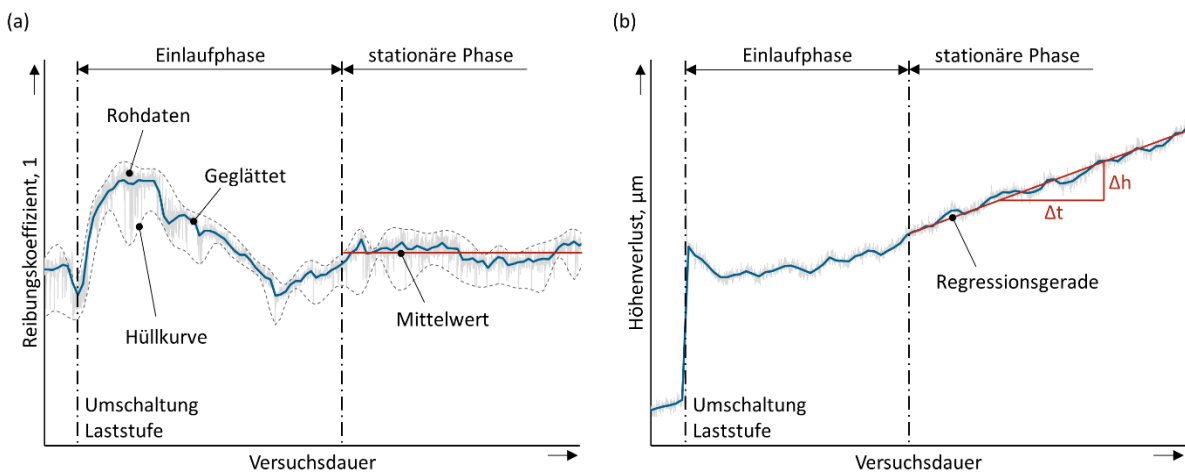


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Datenbereinigung und -auswertung bei den tribologischen Versuchen: (a) Reibungskoeffizient; (b) Höhenverlust.

Da das System zu Beginn des Versuches sowie bei jeder Laständerung eine Einlaufphase durchläuft, welche aus der Anpassung der Oberflächen an die neuen Bedingungen sowie mechanischen und thermischen Ausgleichsvorgängen resultiert, werden lediglich die Messwerte aus den daran anschließenden stationären Phasen für die Auswertung herangezogen. Der Reibungskoeffizient (Abbildung 15a) kann im Einlauf je nach Beschaffenheit des Systems schwanken, steigen oder fallen und verbleibt danach auf einem stabilen Niveau, aus welchem der Systemkennwert als Mittelwert bestimmt wird. Für die Temperatur gilt analoges Vorgehen, wobei diese stark abhängig von der eingebrachten Reibenergie ist und damit nach Gleichung (7) direkt mit dem Reibungskoeffizienten korreliert. In den Messkurven des Höhenverlusts (Abbildung 15b) findet sich bei Änderung der Normalkraft zunächst ein Sprung aufgrund der elastisch-plastischen Deformation der Probekörper. Darüber hinaus werden die Messwerte in der Einlaufphase aus einer Überlagerung

<sup>19</sup> Dies entspricht der internen Richtungsbezeichnung F23.

<sup>20</sup> Die Werkzeuge wurden mithilfe der in [241–243] genannten Drittanbieterfunktionen realisiert.

von temperaturbedingter Dehnung, Erweichung, viskoelastischer Deformation und Verschleiß erzeugt, wodurch je nach Gewichtung auch ein „negativer Verschleiß“ gemessen werden kann. Die Einflussfaktoren lassen sich, wenn überhaupt, nur unter erheblichem Mehraufwand voneinander trennen. Die stationäre Phase ist dagegen gekennzeichnet durch eine konstant bleibende Höhenabnahme; die genannten Einflussfaktoren werden vernachlässigbar und Verschleiß spielt die dominierende Rolle. In dieser Phase wird der Kurvenverlauf durch eine lineare Regressionsanalyse mit einer Geraden approximiert. Mit der so erhaltenen Geradensteigung bzw. linearen zeitbasierten Verschleißrate  $\Delta h/\Delta t$  wird dann gemäß Gleichungen (22) und (23) die spezifische Verschleißrate errechnet:

$$w_s = \frac{A_0}{F_N v} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (37)$$

$A_0$  bezeichnet dabei die nominelle Kontaktfläche der Probe ( $\approx 16 \text{ mm}^2$ ).

### 3.5.2 Oberflächenanalytik

Tribologische Eigenschaften basieren auf den Interaktionen in der Berührebene der beiden Kontaktflächen, sodass Kenntnisse um die Beschaffenheit dieser Flächen von außerordentlicher Wichtigkeit für das Verständnis des makroskopischen Verhaltens sind. Im Folgenden werden die optischen und chemischen Analyseverfahren erläutert, die zur Studie der Oberflächen von Grund- und Gegenkörper herangezogen werden.

#### Tropfentest

Gerade bei polaren Kunststoffen wie Polyamiden ist die Adhäsionskomponente der Reibung nicht zu vernachlässigen [7,174]. Auskunft hierüber geben in erster Linie die freien Oberflächenenergien der Reibpartner, aus welchen sich die Adhäsionsarbeit, welche zur Trennung zweier in Kontakt befindlicher Körper aufgebracht werden muss, ableitet [188,189]. Die Oberflächenenergie  $\gamma$  eines Festkörpers wird nach DIN 55660 [190] durch Messungen des Randwinkels  $\theta$  an auf die relevanten Oberflächen aufgetragenen Tropfen zweier bekannter Testflüssigkeiten ( $\gamma_l$ ) auf Grundlage der Young'schen Gleichung ermittelt [191,192]:

$$\gamma = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (38)$$

Dabei steht  $\gamma_{sl}$  für die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Testflüssigkeit. Zur Berechnung der Adhäsionsarbeit wird analog zum Vorgehen in bspw. [188] der etablierte Ansatz nach Owens und Wendt [193]

$$\gamma_{12} = 2\sqrt{\gamma_{d,1} \cdot \gamma_{d,2}} + 2\sqrt{\gamma_{p,1} \cdot \gamma_{p,2}} \quad (39)$$

sowie der Ansatz nach Wu [194]

$$\gamma_{12} = 4 \frac{\gamma_{d,1} \cdot \gamma_{d,2}}{\gamma_{d,1} + \gamma_{d,2}} + 4 \frac{\gamma_{p,1} \cdot \gamma_{p,2}}{\gamma_{p,1} + \gamma_{p,2}} \quad (40)$$

verwendet. Die Indices  $d$  und  $p$  stehen dabei für den dispersiven (London'sche Dispersionskräfte) und polaren Anteil (H-Brücken-, Dipolbindungen) der gemessenen Oberflächenenergie des jeweiligen Körpers [195]. Sie werden experimentell durch Auswahl einer unpolaren (hier: Diiodmethan) und einer polaren Testflüssigkeit (hier: Wasser) bestimmt [193]. Werden die sich berührenden

Rauheitsspitzen von Grund- und Gegenkörper vereinfachend als elastische Sphären mit Radius  $r$  angenommen, so ist nach Johnson, Kendall und Roberts [196] zur Überwindung der adhäsiven Wechselwirkungen die Kraft

$$F_{ad} = -\frac{3}{2}\gamma_{12}\pi r \quad (41)$$

vonnöten. Eine Verringerung der Adhäsionsarbeit geht bei gleichbleibender Kontaktgeometrie und -anzahl also direkt mit einer verminderten adhäsiven Reibkomponente einher.

Vor den Versuchen, welche durch das Photonik-Zentrum Kaiserslautern (PZKL, Kaiserslautern, Deutschland) durchgeführt werden, werden die Probekörper mittels Stickstoff von Staub befreit. Die Grundkörperoberflächen werden aufgrund der geringen Größe nur an einem Punkt vermessen, wohingegen die Prüfung der Gegenkörper an vier äquidistant über die Laufspur verteilten Messstellen stattfindet. Die Oberflächenenergien werden anhand über vier Aufnahmen gemittelter Randwinkel bestimmt.

### Laserscanningmikroskopie

Zur Betrachtung, Einordnung und Bewertung von Verschleißerscheinungsformen wird auf ein 3D-Laserscanningmikroskop (LSM) des Typs VK-X1050 (Keyence, Ōsaka, Japan) zurückgegriffen, welches durch eine Kombination von Laserabtastung und Optik tiefscharfe Aufnahmen erzeugt und zusätzlich Höheninformationen sammelt (Profilometrie). Der rote Halbleiterlaser operiert dabei mit 661 nm Wellenlänge und ermöglicht eine Höhenauflösung von 5 nm. Die aufgenommenen Profile werden softwareseitig in ihrer Neigung korrigiert und anschließend durch Oberflächenkennwerte nach DIN EN ISO 25178 [197] sowie Rauheitskennwerte nach DIN EN ISO 4287 [198], gemittelt über 20 Messlinien senkrecht zur Beanspruchungsrichtung im Abstand von je 8  $\mu\text{m}$ , quantifiziert. Relevant für diese Studie sind:

- Mittenrauwert  $S_a$  : Entspricht der durchschnittlichen Höhe der Oberflächenpunkte bezogen auf das arithmetische Mittel aller Punkte.
- Textur-Seitenverhältnis  $S_{tr}$ : Gibt den Grad der Oberflächenisotropie wieder, wobei ein Wert nahe 1 eine gleichmäßig orientierte Oberfläche anzeigt während ein Wert nahe 0 für starke Anisotropie bspw. in Form von Rillen steht.
- Elementlänge  $R_{Sm}$  : Ist definiert als die durchschnittliche Länge aller Spitze/Tal-Kombinationen. Spitzen, deren Höhe weniger als 10% der maximalen Profilhöhe beträgt, werden als Rauschen interpretiert und aus der Berechnung ausgeschlossen. Der Kennwert ermöglicht die Abschätzung der Größe einzelner Rauheitsspitzen.

### Rasterelektronenmikroskopie

Eine nähere Untersuchung ausgewählter Oberflächen erfolgt per REM. Interessierende Bereiche werden hierbei mit einem Elektronenstrahl abgefahren, die Streuelektronen detektiert und die gesammelten Informationen schließlich zu einem Gesamtbild verknüpft. Da die Oberflächen elektrisch leitend sein müssen, um eine lokale Aufladung und Beschädigung durch den Elektronenstrahl zu verhindern, wird zunächst eine rund 2,5 nm dicke Iridium-Schicht mittels Hochvakuum-Coater (EM ACE600, Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) aufgesprüht. Die Betriebs-

spannung beträgt in der Regel 5 kV. Darüber hinaus werden an definierten Punkten mikroskopische Schnitte mittels fokussiertem Ionenstrahl (*focused ion beam*, FIB) durch ein Altura 875 Dual-beam (FEI, Hillsboro, USA) erzeugt und anschließend per REM seitlich betrachtet. Zur Verminderung der Kantenverrundung wird eine Platin-Schutzschicht an die zu bearbeitende Stelle aufgebracht.

Die Aufnahmen ausgewählter Probekörper, der FIB-Schnitte sowie der pulverförmigen Reinstoffe werden am Nano Structuring Center (NSC, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland) mit einem REM SU8000 (Hitachi, Chiyoda, Japan) generiert. Zusätzlich werden die Einzelkomponenten sowie weitere Grund- und Gegenkörper am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS, Kaiserslautern, Deutschland) mit einem REM JSM-6460 LV (JEOL, Akishima, Japan) charakterisiert.

### **Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Um die chemische Zusammensetzung einzelner Oberflächenbereiche zu enthüllen werden sowohl punktuelle EDX-Messungen als auch EDX-Mappings mithilfe eines Naron System 7 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) Analysegerät durchgeführt. Neben Stichproben aus den tribologischen Prüfserien werden die Materialien im Ausgangszustand bzgl. Dispersion der Füllstoffpartikel betrachtet. Als Betriebsspannung wird 5 kV für beanspruchte Proben festgelegt, sodass der Elektronenstrahl lediglich eine oberflächennahe Schicht erreicht, und 20 kV für Proben im Ausgangszustand. Die Untersuchungen finden im Rahmen der REM-Analysen am NSC (Mapping) und IFOS (Punktanalyse) statt.

### **Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie**

Um Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Proben aufgrund tribologischer Beanspruchung sichtbar zu machen und dadurch indirekt Aussagen über die in der Kontaktzone abgelaufenen Vorgänge treffen zu können, werden ausgewählte Grund- und Gegenkörper mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Prüfkörper werden unmittelbar nach dem tribologischen Versuch in einem geschlossenen Behältnis gelagert und mindestens innerhalb von 2 h im FTIR-Gerät analysiert, um mögliche Kontamination und chemische Beeinflussung durch die Umgebungsluft zu vermindern.

Es wird auf die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (*attenuated total reflectance*, ATR) zurückgegriffen: Hierbei werden die Lichtstrahlen durch einen Zirconiumdioxid-Kristall geleitet, der mit über alle Versuche konstanter Kraft auf den parallel ausgerichteten Probekörper gepresst wird. Durch mehrfaches Auftreffen und Reflektieren des Strahls an der Kontaktfläche von Kristall und Probekörper entsteht ein besser aufgelöstes Antwortsignal, welches gerade bei den für die IR-Spektroskopie eher ungeeigneten Proben von Vorteil ist [6,199]. Durch ATR wird außerdem nur eine oberflächennahe Schicht mit einer Dicke im Sub-Mikrometerbereich vermessen und die Beeinflussung durch das darunterliegende Vollmaterial dementsprechend minimiert [152]. Es erfolgt eine Mittelwertbildung über insgesamt 16 Signale, von der eine zuvor aufgenommene Basislinie abgezogen wird. Alle Versuche werden in den Laboren der Arbeitsgruppe Prof. Thiel (Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland) mit einem Perkin Elmer

(Waltham, USA) spectrum 100 Analysegerät mit einem Prüfkopfdurchmesser von rund 1,84 mm durchgeführt.

### 3.5.3 FE-Simulation der Temperaturverteilung

Verständnis um die im Kontaktbereich herrschenden Temperaturen ist gerade bei Kunststoffen obligatorisch für eine vollständige Beschreibung des tribologischen Verhaltens. FE-Simulationen der üblichen Modellprüfstände [39,200–204] sowie verschiedener Komponenten wie Dichtringen [205] und Zahnrädern [206] können die Temperaturverteilungen auf makroskopischer Ebene bereits gut abbilden.

In dieser Studie wird die stationäre Grundtemperatur  $T_{\Sigma}$  mittels eines von Schott [40] und Ecke [39] entwickelten Makromodells des PoD-Prüfstands bestimmt. Dieses betrachtet den reibungsinduzierten Wärmeeintrag nach Gleichung (7) und die daraus entstehende dreidimensionale Temperaturverteilung anhand des isolierten, aus 0,4 mm breiten Quaderelementen zusammengesetzten Grundkörpers mit Randbedingungen für die Wärmeübergänge an den Seitenflächen und der Einspannung. Ereignisse in der thermischen Grenzschicht, Zwischenstoffe wie Reaktionsprodukte oder Transferfilme sowie die realen Kontaktbedingungen werden vernachlässigt. Der Wärmeeintrag erfolgt stattdessen über die gesamte nominelle Kontaktfläche. Aufgrund der Verbindung mit dem gut wärmeleitenden Stahl-Gegenkörper und anderer Einflüsse fließt nicht die gesamte Reibenergie in die Erwärmung des Grundkörpers, sodass sie analog zu vielen analytischen Ansätzen [207] mit einem Wärmeverteilungsfaktor verrechnet wird. Die initial simulierte Temperaturverteilung wird dann in einem Validierungspunkt – 1,5 mm entfernt der Kontaktebene an der Seitenfläche – gegen den entsprechenden Messwert verglichen und iterativ durch Justierung des Aufteilungsfaktors angepasst. Die Simulationen werden für Belastungszustände zwischen 2 und 22 MPa·m/s in Mechanical APDL (Ansys, Canonsburg, USA) durchgeführt. Darauf aufbauend werden die lastvariablen lokal auftretenden Blitztemperaturen  $T_{\Delta}$  anhand der in Kapitel 2.1.3.2 vorgestellten analytischen Ansätze, implementiert in Matlab, abgeschätzt. Als Materialkennwerte dienen die durch das experimentelle Versuchsprogramm gewonnenen Daten.



## 4 Einfluss von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf PA66/CF

Partikelfüllungen und Faserverstärkungen wirken sich enorm auf das Verhalten von Kunststoffen aus, insbesondere wenn die Füllstoffgehalte hoch angesetzt sind. Dieses Kapitel beleuchtet anhand einer umfassenden Beschreibung von Materialverhalten und -eigenschaften den Einfluss der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Füllmenge (zwischen 0 und 25 Vol.-%) auf PA66/CF. Den Hauptteil des Kapitels bilden die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen, welche in eine Betrachtung der Messgrößen und die Charakterisierung belasteter Oberflächen untergliedert sind und ferner die Resultate der chemischen Analysen beinhalten.

### 4.1 Dichte und innere Morphologie

Abbildung 16a zeigt die gemessenen Dichtewerte, die theoretisch berechneten liegen im Bereich zwischen 1,19 und 1,49  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Es war keine systematische Differenz zwischen angussnahen und -fernen Bereichen zu verzeichnen. Die Schwankung bei 66-10 ist auf einen nach oben ausschlagenden Messwert zurückzuführen; im Mittel entsteht so eine Abweichung von 2,7%, der Median liegt im Soll-Bereich. Bei den zwei höchsten Volumengehalten ist eine geringe Abweichung nach unten auszumachen, sodass hier womöglich ein leicht höherer Polymer- oder Faseranteil vorliegt oder Lunker entstanden sind. Mit im Schnitt 1,2% weisen die Messungen insgesamt jedoch geringe Differenzen zu den Soll-Werten auf, sodass zunächst von einer ordentlichen Herstellung der Materialien auszugehen ist.

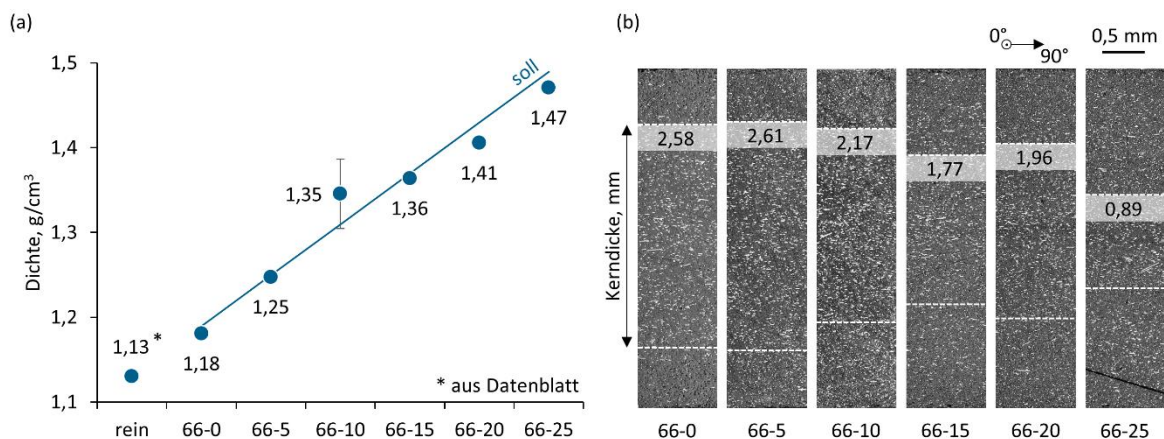


Abbildung 16: Erste Begutachtung der hergestellten Compounds: (a) Gemessene Dichtewerte im Vergleich mit berechneten; (b) Dreischichtiger Aufbau der spritzgegossenen Platten, parallel zur Spritzgießrichtung betrachtet (Die Entnahmeposition der Schilfe ist in Abbildung 13 eingezeichnet).

Beim Spritzgießen der Probeplatten verteilt sich die Schmelze mittels Breitschlitzverteiler gleichmäßig über die Breite der Kavität, beim Füllvorgang bilden sich jedoch Scher- und Dehnströmungen aus, welche einen dreischichtigen Aufbau in Dickenrichtung erzeugen. Dieser wird durch die Mikroskopieaufnahmen der polierten Schilfe (Abbildung 16b) verdeutlicht; konform mit der Theorie [174] sind die Fasern in den Randbereichen eher parallel zur Spritzgießrichtung orientiert und im Kern senkrecht dazu. Es ist anzumerken, dass über Rand- und Kerndicke keine Aussage zum absoluten Orientierungsgrad der Fasern möglich ist, sie geben lediglich einen qualitativen Hinweis zur Vorzugsorientierung. Die Ergebnisse der Vermessung zeigen eindeutig den Einfluss

steigenden Füllstoffgehaltes: Eine hierdurch erhöhte Viskosität resultiert in eher dickeren Randschichten. Der Trend wird lediglich von 66-20 unterbrochen, beide Bereiche nehmen hier je rund 2 mm der Probendicke in Anspruch. Aufgrund der veränderten Molekül- und Faserausrichtung ist ein Einfluss der inneren Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften wahrscheinlich [6].

Neben der Faserverteilung und -orientierung kommt der Dispersion der Füllstoffpartikel hohe Bedeutung zu, welche mittels EDX untersucht wurde. Abbildung 17a zeigt einen unbeanspruchten Probekörper aus 66-20 und daneben die aufgenommenen Magnesium- (Mg) und Sauerstoffsignale (O). Die hohe Messspannung erfasst auch Elemente unterhalb der Oberfläche, sodass Aussagen über die Agglomeratbildung im Werkstoffvolumen möglich sind. Tatsächlich sind neben feinverteilten Signalen auch einige kreisförmige Anhäufungen mit Durchmessern bis zu 6  $\mu\text{m}$  sichtbar.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Agglomerate wirken hygroskopisch; sie können Feuchtigkeit aus dem Polymer aufnehmen und eine separate Phase bilden [147], was sich negativ auf die Kraftübertragung auswirken würde. Außerdem wird das tribologische Verhalten hauptsächlich durch den Flächenanteil in der belasteten (Kontakt-)Ebene bestimmt, welcher aufgrund von Agglomeraten stark schwanken kann. Insgesamt lässt sich der Einflussgrad schwer abschätzen, jedoch ist eine Schmälerung des Leistungspotentials, wie sie bspw. auch von Chang et al. [10] beschrieben wurde, evident.

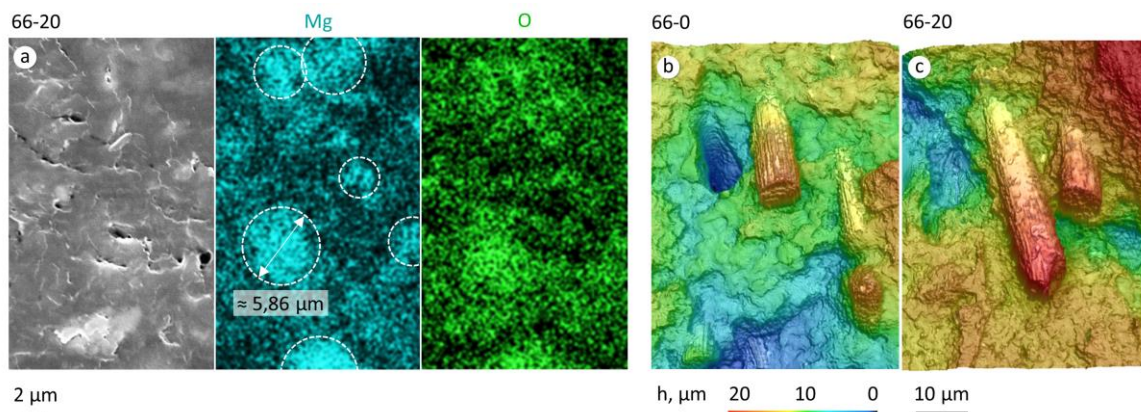


Abbildung 17: Innere Morphologie der Werkstoffe: (a) REM-Aufnahme und EDX-Messung (20 kV) einer Triboprobe aus 66-20 im Ausgangszustand; Topographie kryogebrochener Oberflächen von (b) 66-0 und (c) 66-20.

Die Topographie der kryogebrochenen Oberflächen (Abbildung 17b und c) lässt zunächst keine lokalen Unterschiede der Matrixbeschaffenheit erkennen. 66-20 als Beispiel für die hochgefüllten Compounds bricht im Vergleich zur ungefüllten Referenz jedoch weniger duktil. Füllstoffpartikel bzw. Agglomerate sind ansatzweise erkennbar, scheinen aber keinen signifikanten Einfluss auf die Faseranbindung auszuüben. Bei beiden Werkstoffen weist die Benetzung der Fasern durch Polymerklumpen auf gute Einbettung und Haftung hin. Auch ist neben lediglich vereinzelt Faserauszügen eher Faserbruch zu verzeichnen, d.h. die äußeren Kräfte werden im Allgemeinen gut auf die Fasern übertragen. Weitere Aufklärung bzgl. der Wirkung von Füllstoffgehalt und innerer Morphologie geben die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung.

## 4.2 Mechanisches Verhalten

Die mechanischen Analysen stellen das Materialverhalten unter verschiedenen Belastungsarten dar und dienen als Interpretationsgrundlage für die tribologischen Prüfungen. Abbildung 18 präsentiert die Messwerte von Zugfestigkeit und Bruchdehnung sowohl in Spritzgießrichtung (0°) als auch senkrecht dazu<sup>21</sup> (90°), wobei die dargestellten Zahlenwerte den Mittelwerten beider Richtungen entsprechen.

Die Integration von 7,5 Vol.-% CF bringt im Vergleich zu reinem PA66 (73 MPa) lediglich einen moderaten Festigkeitsanstieg von rund 4,3% mit sich, wohingegen sich die Bruchdehnung hierdurch ausgehend von rund 45% bereits halbiert. Mg(OH)<sub>2</sub> hat zunächst nur geringen Einfluss auf die Zugfestigkeit, der Anstieg verbleibt größtenteils im einstelligen Prozentbereich bis zum Maximalwert von 97 MPa. Mit jedem 5 Vol.-% Schritt Füllstoffgehalt sinkt die Dehnung bis zum Bruch allerdings um weitere 20 bis 60% bis auf 1,7%. Die Füllstoffpartikel mindern die Beweglichkeit der Polymerketten; der Werkstoff verliert an Duktilität [208]. Unterschiede in der Faserorientierung haben offenbar marginalen Einfluss, da die Werte in 0°- und 90°-Richtung größtenteils nur innerhalb der Messgenauigkeit voneinander abweichen. Lediglich bei 66-20 und 66-25 sind größere Differenzen zu erkennen, auch folgen diese Compounds bzgl. der Zugfestigkeit nicht dem erwarteten steigenden Trend.

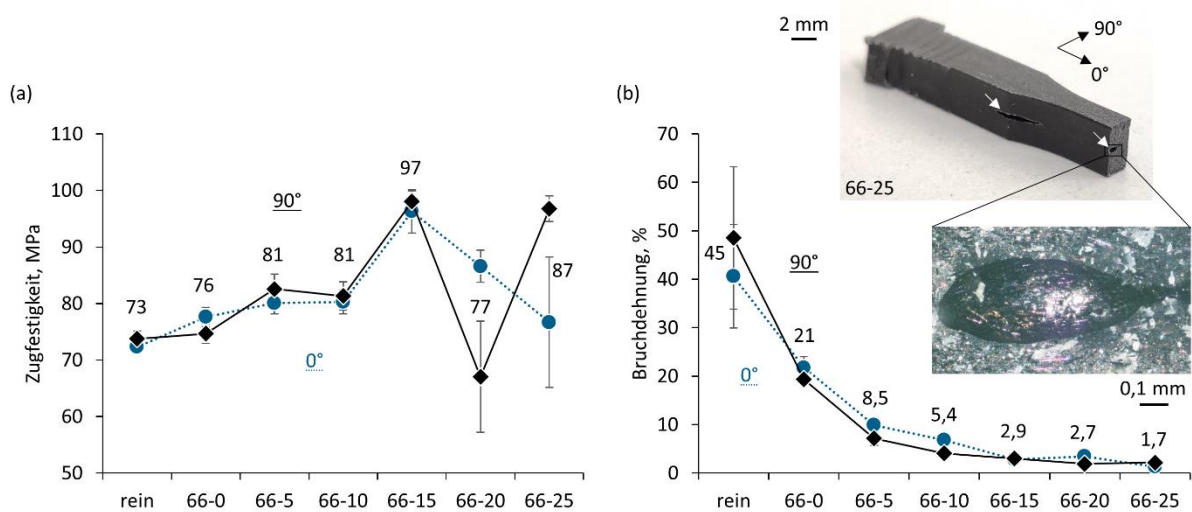


Abbildung 18: Im quasistatischen Zugversuch mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min ermittelte mechanische Kennwerte abhängig von der Belastungsrichtung (Zahlenwerte sind Mittelwerte beider Richtungen): (a) Zugfestigkeit; (b) Bruchdehnung und, überlagert, eine repräsentative Zugprobe (0°) aus 66-25 inkl. Vergrößerung eines Lunkers.

Eine genauere Betrachtung der Probekörper deutet auf Lunkerbildung während des Spritzgießens der Platten hin (überlagerte Aufnahmen in Abbildung 18b); der damit wahrscheinliche Grund für die reduzierte Dichte bei hohen Füllstoffgehalten. Lunker entstehen bei der Verarbeitung durch

<sup>21</sup> Beispielhafte Messkurven der mechanischen Charakterisierung sowie die tabellarisch gelisteten Einzelwerte befinden sich im Anhang.

in der Polymerschmelze eingeschlossene Luft oder gebildeten Wasserdampf und könnten demnach durch eine stellenweise Umwandlung von Mg(OH)<sub>2</sub> hervorgerufen worden sein. Bei den hohen Prozesstemperaturen expandiert das eingefangene Gas und kreierte im Material Fehlstellen, welche wiederum Spannungsspitzen verursachen, als Rissstarter agieren und den Werkstoff schwächen können. Betroffen sind nur bestimmte Bereiche der spritzgegossenen Platten, was die vergleichsweise hohen Standardabweichungen erklärt. Als weitere Ursachen für die verminderte Festigkeit sind mangelnde Füllstoff/Matrix-Anbindung, welche erst bei hohen Füllstoffanteilen aufgrund von schlechterer Dispersion sichtbar wird, oder erhöhte Wasseraufnahme, welche sich negativ auf die mechanische Integrität des PA66 auswirkt, möglich [136]. Darüber hinaus könnte der zweistufige Herstellprozess trotz Optimierung der Prozessparameter zu einer partiellen Hydrolyse und damit zu einer Verringerung der Matrixfestigkeit geführt haben [75].

Ausnahmslos zeigen die Verbunde deutlich höheren Widerstand gegen Verformung als die Reinform (Abbildung 19a), wobei sich die Mg(OH)<sub>2</sub> Partikel mit Steigerungen zwischen 14 und 44% im Mittel stärker auswirken als die Fasern (20%). Zwischen 66-0 und 66-25 kommt so eine Erhöhung von rund 144% – von 3,2 auf 7,7 GPa – zustande. Lediglich 66-20 divergiert leicht von diesem Trend. Die unterschiedliche Beanspruchungsrichtung hat nur bei 66-5, 66-20 und 66-25 einen Effekt, es zeichnet sich hier jedoch keine klare Tendenz ab. Lunker sollten den E-Modul nicht oder nur wenig beeinflussen sodass ein vom Soll abweichender Faser- oder Füllstoffgehalt als Ursache der Variation in Frage kommt.

Als Grundlage der Zusammensetzung der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Kontrollcompounds wurden die ermittelten E-Moduln durch die von Nielsen [209] aufgestellten Gleichungen zur Berechnung der Elastizität von Verbundwerkstoffen gefittet:

$$E = E_1 \frac{1 + AB\phi}{1 - BC\phi} \quad (42)$$

$A$  bezeichnet hier einen Geometriefaktor, welcher u.a. von der Querkontraktionszahl der Matrix abhängig ist. Aufgrund der größtenteils unbekannt Variablen wurde dieser Wert in der nach [175,208–210] vorgeschlagenen Größenordnung variiert, um einen guten Fit zu erreichen<sup>22</sup>. Der Faktor  $B$  beschreibt das Verhältnis zwischen den E-Moduln der Füllstoff- (2) und Matrixkomponente (1), definiert als:

$$B = \frac{(E_2/E_1) - 1}{(E_2/E_1) + A} \quad (43)$$

Die nötigen Werte wurden Tabelle 3 und Kapitel 3.1.1 entnommen. Der Packungsfaktor  $C$  leitet sich aus dem maximal möglichen Füllstoffgehalt  $\phi_{max}$  ab und wird über folgende Gleichung berechnet [209]:

$$C = 1 + \left( \frac{1 - \phi_{max}}{\phi_{max}^2} \right) \phi \quad (44)$$

<sup>22</sup> Die finalen Parameter sind in Tabelle 12 im Anhang gelistet.

Für die Fasern wurde ein Maximalgehalt von 52% angenommen, für die partikulären Füllstoffe 63,7% [208,211]. Da die Werkstoffe aus drei Komponenten bestehen wurde die Berechnung zweistufig ausgeführt: Im ersten Schritt wurden die Fasern mit der Polymermatrix verbunden, das Ergebnis daraus wurde als neue Matrix mit dem jeweiligen Füllstoff kombiniert.

Aufgrund gleichen Fasergehalts sowie dem fast identischen E-Modul von  $CaCO_3$  und  $Mg(OH)_2$  verlaufen auch die Fit-Kurven der entsprechenden Compounds annähernd gleich; ein zu 66-20 übereinstimmender Wert wird bei 18 Vol.-% erreicht. Bei ausschließlicher Verstärkung durch CF entspricht der E-Modul bei 0 Vol.-% dem des reinen PA66 und bei 7,5 Vol.-% erwartungsgemäß dem von 66-0. Es sind 21 Vol.-% nötig, um den gleichen E-Modul wie bei 66-20 einzustellen. Abbildung 19b zeigt die tatsächlich gemessenen Werte der auf Basis der Berechnung hergestellten Compounds. Insgesamt ist die Übereinstimmung gut, die mittleren Differenzen von 7,3% (66-e20-CC) und knapp 20% (66-e20-CF) können mit fehlerhaften Zusammensetzungen oder Fit-Ungenauigkeiten zusammenhängen. Die Zugfestigkeiten verhalten sich in ähnlicher Proportion wie die E-Moduln, die Bruchdehnung ist bei 66-e20-CC vergleichbar zu 66-20, bei 66-e20-CF jedoch mehr als doppelt so hoch.

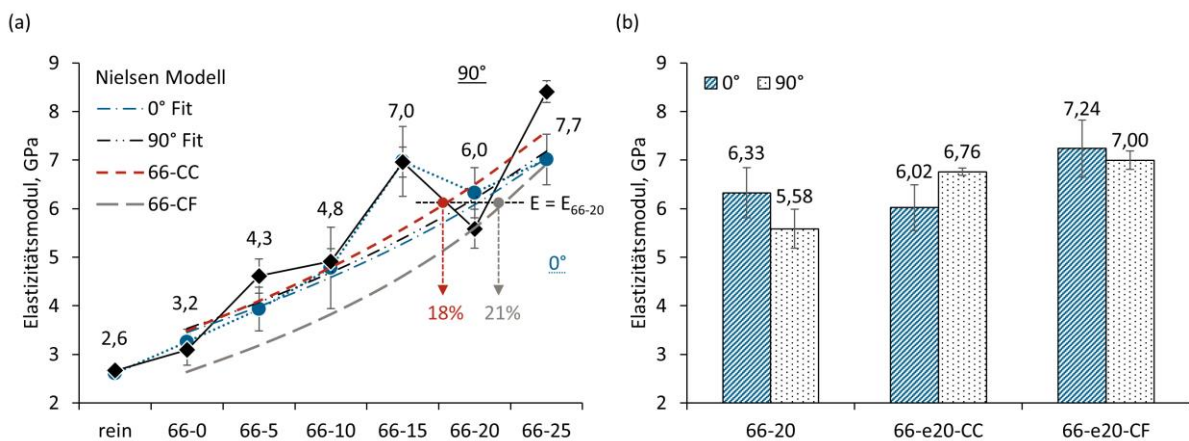


Abbildung 19: Im quasistatischen Zugversuch mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelte E-Moduln abhängig von der Belastungsrichtung: (a) Messwerte (Zahlenwerte sind Mittelwerte beider Richtungen) inkl. Fit mittels Nielsen Modell und Übertragung des Modells für Kontrollcompounds 66-e20-CC und -CF; (b) Tatsächliche E-Moduln der Kontrollcompounds im Vergleich zu 66-20.

Abbildung 20a zeigt die Ergebnisse der Druckversuche, wobei sich eine klar steigende Tendenz des Druck-E-Moduls mit dem Füllstoffgehalt ausbildet, lediglich 66-15 bildet eine Ausnahme. Im Gegensatz zum Zugversuch findet hier von 66-0 bis 66-25 jedoch lediglich eine Verdopplung des Wertes von 1,81 auf 3,6 GPa statt. Die 0,2%-Dehngrenze folgt grob dem Trend der Zugfestigkeit. Bemerkenswert ist dabei die Schwächung des Materials um über 12 MPa durch die Integration der Fasern, was die Festigkeit mehrerer Zusammensetzungen unter die des reinen PA66 (71,9 MPa) fallen lässt. Eine gleichmäßige Kompression wird durch die Reibung der Stirnseiten der Proben an den Druckplatten verhindert [6]. Die resultierende Deformation verknüpft mit Faser/Matrix-Ablösungen führte möglicherweise zu internen Fehlstellen. Dafür spricht, dass die Proben hauptsächlich durch plastische Verformung (z.B. Wölbung, siehe Überlagerung in Abbildung



20a) und Mikrorissbildung entlang der Längsachse versagt sind, teils in Begleitung von Absplitterungen.

Das Knickverhalten der Geometrie entspricht näherungsweise dem eines beidseitig gelenkig gelagerten Balkens. Demnach kann die kritische Stauchung, bei der es zum Ausknicken einer Probe mit Länge  $l = 10$  mm kommt, mit dem Knicklängenbeiwert  $\beta = 1$  und dem axialen Trägheitsmoment für den quadratischen Querschnitt  $I = 21,33$  mm<sup>4</sup> nach Euler [212,213] ermittelt werden:

$$\varepsilon_{krit} = \frac{\pi^2 I}{\beta^2 l^2 A_0} \approx 0,132 = 13,2\% \quad (45)$$

Es handelt sich um eine werkstoffunabhängige Größe, die linear elastisches bzw. linear viskoelastisches Verhalten voraussetzt [213]. Aufgrund der vergleichsweise gedrunghenen Probekörper müssen zudem die über den Querschnitt auftretenden Schubkräfte mit einem Korrekturfaktor von 0,8 berücksichtigt werden [213]. Der Euler'sche Stabilitätsfall wird also erst bei Überschreiten einer Stauchung von  $(0,8 \cdot 13,2\% \approx) 10,6\%$  erreicht. Da die Materialantwort bereits bei 3-4% in plastisches Fließen übergeht, ist nicht von einem Stabilitätsverlust während der Kennwertermittlung auszugehen; die dargestellten Werte sind demnach valide. Bei 10-20% Stauchung versagten die Proben zwar teils durch Ausknicken, hauptsächlich aber durch den im vorigen Abschnitt beschriebenen Mechanismus.

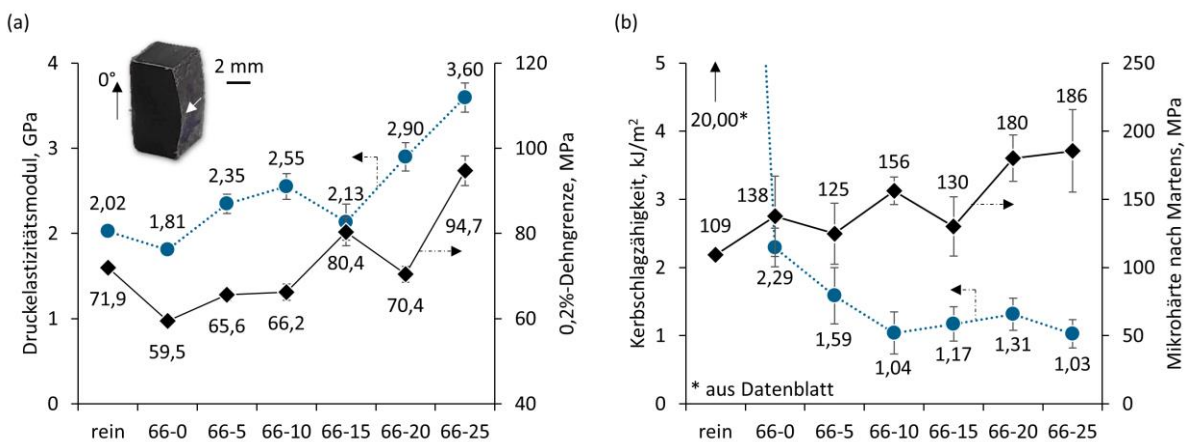


Abbildung 20: Mechanische Kennwerte der Compounds: (a) Im Druckversuch mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min ermittelte Druck-E-Moduln und 0,2%-Dehngrenzen; (b) Am 5 J-Pendelschlagwerk gemessene Kerbschlagzähigkeit sowie Mikrohärtigkeit nach Martens bei einer Eindruckkraft von 1000 mN und einer Haltezeit von 10 s.

Die Kerbschlagzähigkeit (Abbildung 20b) spiegelt die bereits bei der Bruchdehnung gemachten Beobachtungen wider: Das Material versprödet, besonders verglichen mit reinem PA66. Die Schlagenergie wird bei der Zerstörung der Probekörper im Allgemeinen in zwei Mechanismen umgesetzt: Rissentstehung und Rissausbreitung. Füllstoffe erschweren zwar die Rissentstehung, verhindern dagegen jedoch durch Blockade von Molekülbewegungen eine ausgeprägte Verteilung der Energie im Werkstoffvolumen über plastische Deformationen; die Rissausbreitung wird erleichtert [208]. Das ist gerade bei den verwendeten Komponenten von Bedeutung: Im Gegensatz zu Nanopartikeln und verstärkt durch Agglomeration haben die  $Mg(OH)_2$ -Partikel eine geringere

spezifische Oberfläche und damit auch eine geringere Interaktionsdichte mit der Matrix; Kräfte und Verformungen können weniger gut übertragen werden [214,215], was den enormen Abfall der Kerbschlagzähigkeit um 89% durch Integration von CF und die weitere Senkung um 31% durch 5 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erklärt. Mit steigendem Volumengehalt bleiben die Messwerte mit knapp über  $1 \text{ kJ/m}^2$  in derselben Größenordnung, allein 66-20 hebt sich mit  $1,31 \text{ kJ/m}^2$  leicht ab. Wenige Startpunkte reichen bereits aus, um den zur Zerstörung führenden Rissfortschritt zu initiieren, weswegen schwache Grenzflächenhaftung die Ursache der über dem Füllstoffgehalt fast unveränderlichen Werte sein könnte. Beschichtung der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Partikel mit einem kompatiblen Haftvermittler könnte die Schlagzähigkeit daher möglicherweise erhöhen [130].

Obwohl die Fläche des Prüfkopfes groß genug ist um alle Werkstoffkomponenten einzubeziehen, leidet die Genauigkeit der Mikrohärtemessung (Abbildung 20b) stark unter der inhomogenen Verteilung sowie der ungleichmäßigen Orientierung der Fasern. Es treten relative Abweichungen um 15% bei den gefüllten Varianten auf, wohingegen der Fehler bei der Reinmatrix um eine Größenordnung niedriger liegt. Dennoch zeichnet sich ein steigender Trend ab, wobei der Verlauf der Werte grob dem Druck-E-Modul nachzieht<sup>23</sup>: Bis 25 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erfolgt eine Zunahme um 70% ausgehend von reinem PA66 – von 109 auf 186 MPa – und um 35% verglichen mit 66-0 (138 MPa). Je höher die Härte, desto weniger werden die Rauheitsspitzen eingedrückt und desto kleiner werden die reale Kontaktfläche und damit adhäsive Wirkebenen [216]. Darüber hinaus wird das Material widerstandsfähiger gegen abrasive Beanspruchungen, was zu einer Herabsetzung der Deformationskräfte führt [57,216].

Höhere Härte sowie höherer E-Modul und Druckwiderstand wirken sich direkt auf verschiedene Aspekte tribologischer Beanspruchung aus, sodass eine unmittelbar positive Beeinflussung allein aus der Verbesserung des mechanischen Verhaltens durchaus denkbar ist. Dem gegenüber steht, dass sich die Kennwerte vornehmlich auf das quasi-homogene Vollmaterial bei Raumtemperatur beziehen, die tribologischen Interaktionen jedoch sowohl Wechselwirkungen der Einzelkomponenten untereinander als auch steten Temperaturschwankungen unterliegen.

### 4.3 Thermisches Verhalten

Von besonderem Interesse für die Studie ist die Zersetzungsreaktion von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welche ab einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  relevant wird. Darunter durchläuft die polymere Matrix bereits mehrere Umwandlungen, die mit starken Veränderungen der physikalischen Eigenschaften einhergehen. Da der Kunststoff für den Schutz und Zusammenhalt aller Komponenten sorgt, kommt dem temperaturabhängigen Verhalten eine hohe Bedeutung zu.

#### **Bis $180^\circ\text{C}$ – Übergang zu entropieelastischem Verhalten**

Als Maß für den Verformungswiderstand unter Temperatureinfluss wird der per DMA gemessene Speichermodul herangezogen<sup>24</sup> (Abbildung 21a). Bereits kurz nach Beginn der Temperatursteigerung ist ein Einbruch zu verzeichnen; das Material erweicht und kann bedeutend weniger Energie aufnehmen. Zwischen  $30$  und  $180^\circ\text{C}$  kommt so ein Abfall zwischen 83% (reines PA66) und 77,8%

<sup>23</sup> Es existiert ein linearer Zusammenhang mit Bestimmtheitsmaß 0,733.

<sup>24</sup> Tabellarisch gelistete Einzelwerte der thermischen Charakterisierungen befinden sich im Anhang.

(Mittelwert der Compounds) zustande. Gerade die sich bei  $180^\circ\text{C}$  einstellenden Werte (Abbildung 21b) reflektieren die Verhältnisse des E-Modul<sup>25</sup>, sodass hier ausgehend von 66-0 (0,32 GPa) eine knappe Verdreifachung (172%) bis 25 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (1,25 GPa) beobachtet wird. Bei  $30^\circ\text{C}$  beträgt die Versteifung lediglich 120% (2,4 auf 5,2 GPa). Die Erweichungs- respektive Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird über das Maximum des Verlustfaktors bestimmt. Unterhalb  $T_g$  befinden sich die amorphen Bereiche des Kunststoffes in einem glasartigen sprödharten Zustand mit voll wirksamen zwischenmolekularen Bindungskräften, darüber wird ihr Verhalten entropieelastisch: Sie werden zunehmend beweglicher und der stoffliche Zusammenhalt wird lediglich durch kristalline Formationen gewährleistet [74]. Insgesamt liegen die ermittelten Werte deutlich unter der Angabe im Datenblatt von reinem PA66 ( $72^\circ\text{C}$ ), jedoch erfolgt ein fast kontinuierlicher Anstieg mit dem Füllstoffgehalt von  $58,6$  (66-0) auf  $61,5^\circ\text{C}$  (66-25), welcher wieder auf eine Restriktion der Kettenbeweglichkeit zurückgeführt werden kann [214]. Der Kurvenverlauf des Verlustfaktors von 66-10 divergiert leicht von den restlichen Compounds; besonders im niedrigen Temperaturbereich entstehen Abweichungen zu höheren Werten, was möglicherweise einer imperfekten Imprägnierung zuzuschreiben ist, welche sich mit steigender Temperatur normalisiert.

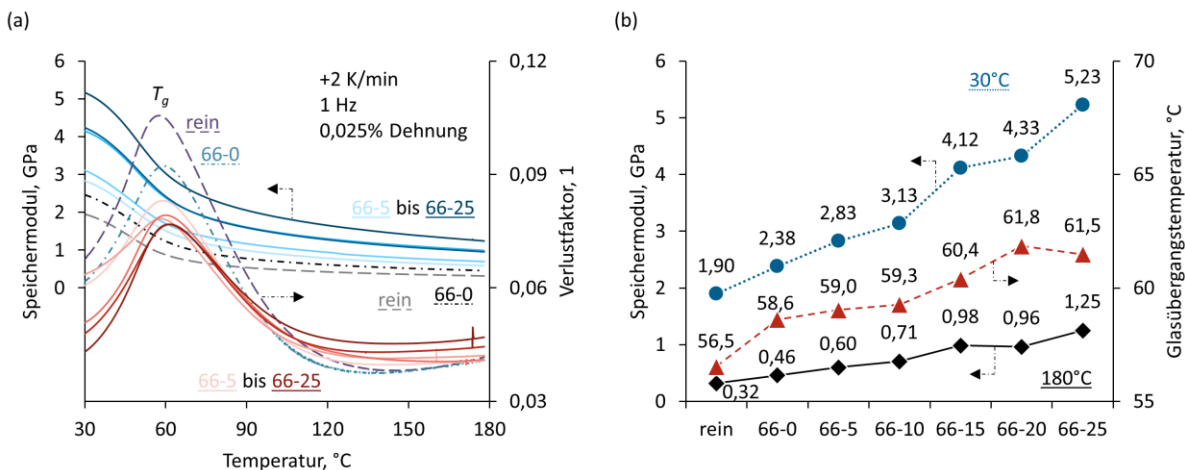


Abbildung 21: Dynamisch-mechanische Eigenschaften der Compounds bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz (Biegung): (a) Repräsentative Messkurven von Speichermodul und Verlustfaktor; (b) Speichermoduln bei  $30$  und  $180^\circ\text{C}$  sowie mittels Verlustfaktor bestimmte Glasübergangstemperaturen.

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften lassen Rückschlüsse auf das tribologische Verhalten zu, da hierdurch u.a. die vorherrschenden Verschleißmechanismen mitbestimmt werden. So kann bei Erreichen von  $T_g$  bei reinen Kunststoffen ein Übergang von sprödem Brechen zu viskoelastisch-plastischem Fließen erfolgen [217]. Insbesondere existiert eine Korrelation des Verlustfaktors mit dem Reibungskoeffizienten, die zum einen mit der inneren Reibung des Werkstoffes, zum anderen mit dem Verhältnis der Erhöhung adhäsiver Wirkflächen zur Verringerung der Scherfestigkeit in Verbindung steht [218].

<sup>25</sup> Es existiert ein linearer Zusammenhang mit Bestimmtheitsmaß 0,976.



### Bis 300°C – Aufschmelzen kristalliner Bereiche

Abbildung 22a zeigt die per DSC gemessenen Wärmestromkurven, wobei das zweite Aufheizen und halbtransparent überlagert das erste Aufheizen dargestellt sind. Beide Durchgänge unterscheiden sich hauptsächlich in der zuvor aufgetretenen Abkühlgeschwindigkeit: Der während der ersten Erwärmung sichtbare, während des Spritzgießens durch Berührung mit der kalten Kavitätswand eingefrorene Zustand wird durch das Aufschmelzen eliminiert, worauf eine kontrolliert langsame Abkühlung folgt. Die von der Basislinie abweichenden endothermen Ausschläge zeigen die jeweiligen Schmelzbereiche. Die Schmelztemperatur einer kristallinen Phase korreliert mit ihrer Größe bzw. der Dicke ihrer Lamellen (= parallel angeordnete Polymerketten): Je dünner die Kristalllamellen, desto geringer die Schmelztemperatur [219]. Bei der Kristallisation entsteht eine gewisse Zufallsverteilung der Kristallitgrößen, sodass der Übergang zur Schmelze nicht an einem exakt abzugrenzenden Punkt, sondern stets über einen Temperaturbereich hinweg erfolgt, dessen Maximum als Schmelztemperatur  $T_S$  definiert ist. Im direkten Vergleich beider Durchgänge ist nicht nur eine Änderung der Kurvenform, d.h. der Kristallitgrößenverteilung, sondern auch eine generelle Verschiebung der Schmelztemperatur von im Mittel 263,6 auf rund 260°C zu verzeichnen. Durch langsame Abkühlung entstehen demnach kleinere Kristallite, die zudem in ihrer Größe stärker variieren. Ein beim ersten Aufheizen noch nicht sichtbarer kleinerer Ausschlag um  $T_{S,2a} \approx 251^\circ\text{C}$  deutet auf die Entstehung einer sekundären Kristallstruktur hin. Für Polyamid wird über die  $\alpha$ - und die stabileren  $\gamma$ -Konfiguration berichtet, welche sich mittels FTIR präziser charakterisieren lassen [153].

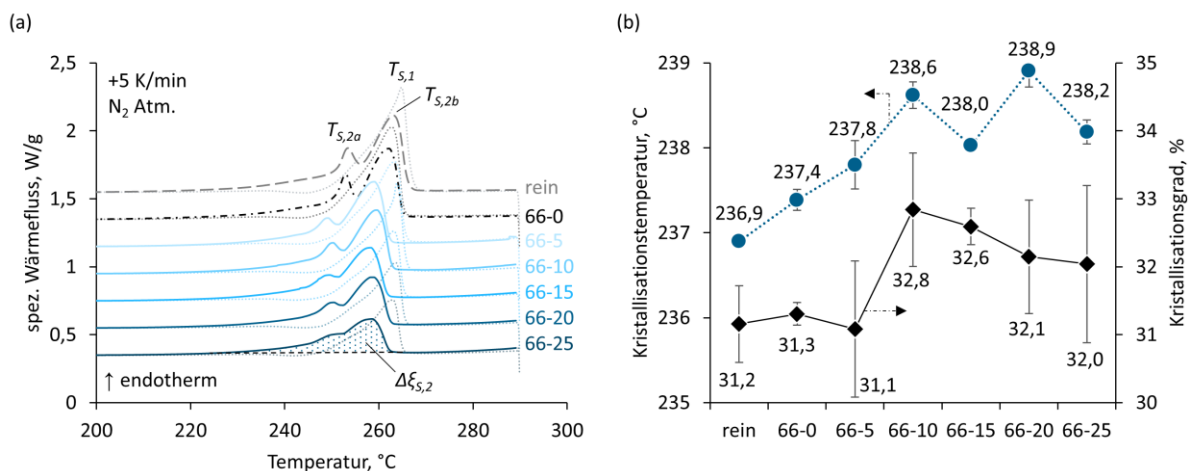


Abbildung 22: Thermisches Verhalten der Compounds bei einer Heiz-/Kühlrate von 5 K/min: (a) Messkurven des spezifischen Wärmeflusses (Aufheizen); (b) Kristallisations-temperatur und -grad.

$Mg(OH)_2$  hat einen erhöhten Einfluss auf den zweiten, kontrollierten Temperaturdurchgang, was sich insbesondere in den Kennwerten der Kristallisation (Abbildung 22b) niederschlägt. Die Füllstoffpartikel fungieren als Keimbildner und machen die Kristallisation dadurch leichtgängiger; sie bilden Grenzflächen, an denen sich die Polymerketten energetisch günstig anlagern können [208,220]. Dies bewirkt beim Abkühlvorgang eine rund 2°C früher startende Kristallisation. Ebenso steigt der über die Schmelzenthalpie  $\Delta\xi_{S,2}$  bestimmte Kristallisationsgrad leicht an; mit einem Sprung von 5,6% insbesondere beim Übergang von 5 auf 10 Vol.-%  $Mg(OH)_2$ . Song et al.

[221] berichten für PTFE von verbesserten tribologischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten und insgesamt höheren pv-Limits mit steigendem Kristallisationsgrad, was sie mit einem erhöhten Energieaufwand zum Aufbrechen der Kristallite in Zusammenhang bringen. Mit weiter steigendem Füllstoffgehalt fällt der Wert allerdings wieder, was sich durch das von den Partikeln eingenommene Volumen erklären lässt: Die Füllstoffpartikel und vor allem daraus gebildete Agglomerate können die Abstände zwischen den Molekülketten vergrößern und damit die parallele Anordnung und das Wachstum der Kristalllamellen behindern [208].

### Bis 700°C – Zersetzung von PA66 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$

In den Messkurven der per TGA ermittelten Masseverlustraten (Abbildung 23a) ist bei den  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds eine zweistufige Zersetzungsreaktion identifizierbar. Der erste Schritt, mit höherem Masseumsatz, lässt sich auf die Degradation der organischen Bestandteile zurückführen [169]. PA66 zerfällt unter Abgabe von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Bildung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe; eine Übersicht möglicher Zersetzungsprodukte ist in den Arbeiten von Duemichen et al. [222] sowie Achhammer, Reinhart und Kline [72] enthalten. Der zweite Schritt bezieht sich auf die Dehydratisierung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , wie durch den steigenden Masseumsatz mit steigendem Füllstoffgehalt (siehe überlagerte Vergrößerung in Abbildung 23a), besonders jedoch durch den Vergleich mit der Kurve der reinen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Probe deutlich wird. Bei diesem Vergleich fällt zudem auf, dass sich zwischen 400 und 450°C bei den Compounds ein geringer (um  $-0,22\%/min$ ) aber breiter Ausschlag bildet, wohingegen der Umsatz des reinen Füllstoffes dort nahe  $0\%/min$  liegt. Das Temperaturintervall fällt gerade in den Zersetzungsbereich von 66-0 und reinem PA66, sodass sich die Degradation der Polymermatrix bei den  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Materialien offenbar in eine primäre ( $T \approx 310...370^\circ\text{C}$ ) und eine sekundäre Phase ( $T \approx 380...470^\circ\text{C}$ ) aufteilt.

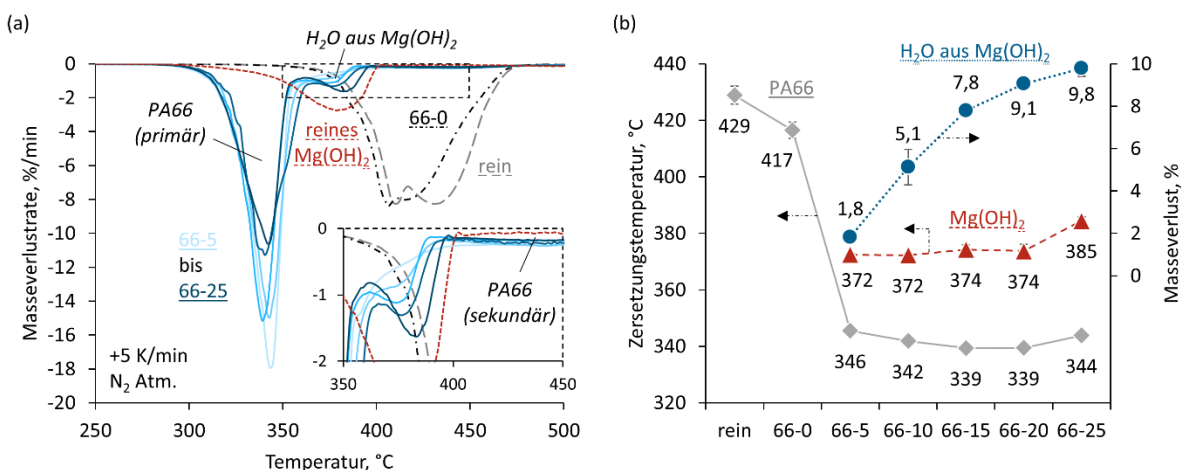


Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse der Compounds bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Gemessene Masseverlustraten (DTG-Kurven); (b) Zersetzungstemperaturen von PA66 und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sowie Masseverlust durch während der Reaktion von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  abgegebenes Wasser.

Die in Abbildung 23b angegebenen Zersetzungstemperaturen  $T_z$  beziehen sich auf die Temperatur bei maximalem Masseumsatz der jeweiligen Komponente. Allein durch 7,5 Vol.-% CF reduziert sich die Zersetzungstemperatur der Polymermatrix um knapp über  $12^\circ\text{C}$ , womöglich eine Folge

der thermischen Beanspruchung während der Compoundierung. 5 Vol.-% Mg(OH)<sub>2</sub> führen zu einer weiteren drastischen Reduktion um 71°C. Obwohl die Zersetzung und Wasserfreigabe des Füllstoffes erst bei rund 375°C ihre höchste Umsatzrate erreicht, führt die bereits ab 300°C ablaufende Reaktion zu der verfrühten hydrolysebedingten Degradation der Polymerketten, wie Hornsby et al. ausführlich zeigen [169]. In der sekundären Zersetzungsphase erfolgt dann lediglich die pyrolytische Auflösung von Restbestandteilen. Ein erhöhter Füllstoffgehalt führt zu keiner Verstärkung der Hydrolyseerscheinungen; die Zersetzungstemperaturen bleiben annähernd konstant um 342°C. Bemerkenswert ist die Steigerung der Reaktionstemperatur von Mg(OH)<sub>2</sub> um knapp 11°C beim Sprung von 20 auf 25 Vol.-%, was möglicherweise mit einem erhöhten Energiebedarf für das Aufbrechen von Agglomeraten zusammenhängt.

Um trotz der sich stark überlappenden Verläufe von Matrix und Füllstoff eine quantitative Analyse des Masseverlustes der Einzelkomponenten zu ermöglichen, wurde ein in Matlab implementiertes Kurven-Fit-Verfahren durchgeführt: Hierbei wurden die DTG-Kurven der Materialien im Bereich der Füllstoffumwandlung ( $T = 280...400^\circ\text{C}$ ) mit den Messdaten der reinen Mg(OH)<sub>2</sub> Probe als Basisfunktion angenähert. Numerische Integration der so erhaltenen Fit-Funktionen ergab schließlich die jeweiligen Anteile des während der Reaktion abgegebenen Wassers  $\psi_{H_2O,R}$ . Dessen Umsatz nimmt zwar mit dem Füllstoffgehalt zu (Abbildung 23b), jedoch nicht wie nach Tabelle 6 erwartet linear.

Für die weitere Analyse werden die TG-Kurven (Abbildung 24a) herangezogen: Die bis 250°C verlorene Masse wird dabei als von PA66 aus der Luft aufgenommenes Wasser interpretiert; die Anteile belaufen sich auf rund 1,2 Gew.-%. Dies ist etwas mehr als doppelt so hoch wie die durch das Feuchtemessgerät bestimmten Werte – zwischen (0,54±0,13)% bei 66-0 und (0,34±0,10)% bei 66-25 – was der unterschiedlichen Messweise oder weiteren entweichenden Stoffen geschuldet sein könnte. Der größte Masseverlust stammt von der Polymermatrix inklusive dem aus Mg(OH)<sub>2</sub> gelösten Wasser. Letzteres ist anhand von 66-25 beispielhaft im Diagramm markiert. Zusammen mit  $\psi_{H_2O,R}$  ergibt sich daraus der Masseumsatz der primären Zersetzung von PA66:

$$\psi_{PA66,1} = \frac{\psi_{PA66+H_2O,R}}{TG} - \frac{\psi_{H_2O,R}}{DTG\ Fit} \quad (46)$$

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 700°C verflüchtigen sich im Mittel 0,3 Gew.-% bei Materialien ohne Füllstoff und 5,7 Gew.-% bei den mit Mg(OH)<sub>2</sub> gefüllten Compounds. Diesbezüglich zeigt eine genauere Betrachtung der Kurve des reinen Mg(OH)<sub>2</sub>: Nicht die gesamte Wassermenge wird unmittelbar während der Reaktion freigesetzt, literaturkonform [125,147] verbleibt ein gewisser Anteil zunächst als Strukturwasser im Feststoff gebunden. Dieser wird jenseits 500°C allmählich abgegeben bis sich die Masse der Probe bei rund 675°C stabilisiert. Auf MgO entfallen dann noch 68,3 Gew.-%, was sich sehr gut mit dem theoretischen Anteil an Mg(OH)<sub>2</sub> deckt. Aus der Aufteilung in Reaktionswasser ( $\psi_{H_2O,R} = 24,3$  Gew.-%) und Strukturwasser ( $\psi_{H_2O,S} = 6,7$  Gew.-%) ergibt sich nach Gleichung (27) ein Reaktionsumsatz von  $\chi_R = 0,79$ , welcher schließlich die Berechnung des vollständigen Wasseranteils bei den Compounds erlaubt:

$$\psi_{H_2O} = \psi_{H_2O,R} + \psi_{H_2O,S} \quad (47)$$

mit

$$\psi_{H_2O,S} = \psi_{H_2O,R}(1 - \chi_R) \quad (48)$$

Hieraus lässt sich der MgO-Gehalt gemäß dem Masseverhältnis beider Reaktionsprodukte ermitteln:

$$\psi_{MgO} = \frac{0,6912}{0,3088} \psi_{H_2O} \approx 2,24 \psi_{H_2O} \quad (49)$$

Zudem entspricht der Masseverlust aus der sekundären Zersetzungsphase von PA66 dann dem flüchtigen Anteil abzüglich dem des Strukturwassers:

$$\psi_{PA66,2} = \psi_{flüchtig} - \psi_{H_2O,S} \quad (50)$$

Der Rest teilt sich auf in CF und feste Rückstände des Kunststoffes. Letztere lassen sich aus der beim reinen PA66 am Ende des Versuchs übrigen Masse auslesen. Da dem Kunststoff Gleit- und Schmiermittel sowie Entformungshilfsmittel beigemischt wurden [163], ist ein Verbleib dieser Zusätze und/oder weiterer unlöslicher Reststoffe wahrscheinlich [72]. Der Anteil beläuft sich auf rund 2,6 Gew.-%, welcher bei allen Compounds, bezogen auf den jeweiligen Polymeranteil, PA66 zugeschrieben wird, sodass sich für dessen Massegehalt final

$$\psi_{PA66} = \psi_{PA66,1} + \psi_{PA66,2} + \frac{\psi_{PA66,1} + \psi_{PA66,2}}{\psi_{PA66,rein}} \psi_{Rest,rein} \quad (51)$$

ergibt. Im Mittel werden 90,8% der Masse während der primären (hydrolytischen) Zersetzung umgesetzt und 6,7% während der sekundären (pyrolytischen).

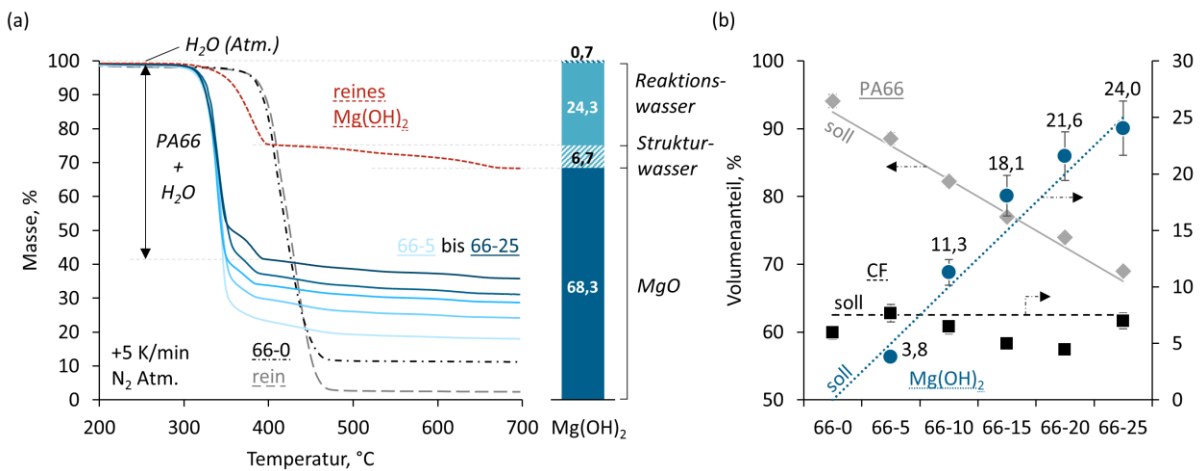


Abbildung 24: Thermogravimetrische Analyse der Compounds bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Relative Masseabnahme (TG-Kurven) und Zuordnung der  $Mg(OH)_2$  Anteile; (b) Ermittelte Zusammensetzungen im Vergleich mit den definierten.

Die zugeordneten Masseanteile wurden über die permutierte Gleichung (32) in Volumengehalte umgerechnet (Abbildung 24b). Obwohl die Messdaten und Zuordnungen mit Unsicherheiten verbunden sind, lässt sich doch in Tendenz eine akzeptable Übereinstimmung der jeweiligen Anteile mit den in Kapitel 3.1.2 definierten feststellen; mit einem Fehler von rund 1,4% wird der Matrixanteil am besten getroffen. Bei Füllstoff- (13,8%) und Fasergehalt (19,7%) entstehen dagegen

größere Diskrepanzen. Besonders 66-15 und 66-20 weisen mit 5,0 und 4,4 Vol.-% signifikant geringere Fasermengen als vorgegeben auf. Während 66-15 die hierdurch entstehende mechanische Beeinträchtigung jedoch offenbar durch den 20,4% zu hohen Füllstoffanteil ausgleicht, erklärt das Ergebnis zumindest zum Teil die vergleichsweise geringere Steifigkeit und Festigkeit von 66-20 sowie dessen erhöhte Zähigkeit. Insgesamt heben sich die Abweichungen gegenseitig auf oder sind zu gering, als dass gemessene Dichtewerte (siehe Kapitel 4.1) darüber Auskunft geben könnten.

## 4.4 Tribologische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen an den PoD- und BoR-Prüfständen gegenübergestellt und eingehend analysiert. Im ersten Teil wird hierzu das Systemverhalten durch relevante Kennwerte – Reibung, Verschleiß und Temperatur – illustriert und bewertet. Im zweiten Teil erfolgt die detaillierte Aufarbeitung der Verschleißerscheinungsformen sowie der Oberflächeneigenschaften und -zusammensetzungen, um die möglichen Ursachen hinter den gemessenen Werten zu beleuchten.

### 4.4.1 Messgrößen

Im Folgenden werden zunächst das zeitabhängige Verhalten der Materialpaarungen sowie die Systemantworten auf abrupte Steigerungen der äußeren Belastung anhand typischer Messkurven erläutert. Die daraus abgeleiteten stationären Kennwerte werden beschrieben und in Relation zu Füllstoffanteil und Lastbedingungen gesetzt. Zuletzt werden die auftretenden Kontakttemperaturen an einem Beispiel demonstriert.

#### 4.4.1.1 Messkurven

Zum besseren Verständnis des Systemverhaltens zeigt Abbildung 25 beispielhafte, in ihrem generellen Verlauf repräsentative, Versuchsdaten von Reibungskoeffizient und Höhenverlust bei der jeweils höchsten konstant gehaltenen Last. Zur besseren Sicht- und Vergleichbarkeit sind die Kurven der Reibungskoeffizienten gestapelt dargestellt; Linien bei einem Wert von jeweils 0,3 sind mit Abstand 0,2 als Orientierungshilfe eingezeichnet. Auf die Hüllkurven wurde der Übersicht halber verzichtet.

Die PoD-Kurven (Abbildung 25a) repräsentieren das vom Kontaktdruck abhängige Verhalten bei einer Gleitgeschwindigkeit von 4 m/s. Während der Reibungskoeffizient von 66-0 annähernd konstant bei 0,4 verweilt und nur nach 8 h (bei 2,5 MPa) leicht ansteigt, zeigen die Verläufe aller  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Varianten deutliche Unebenheiten und Ausschläge. Je nach Füllgrad unterscheiden letztere sich in ihrer Form, Länge sowie der Laststufe bei der sie auftreten. Bspw. wächst der Wert von 66-5 ab 2 h schnell auf über 0,6 und durchläuft bis Stunde 8 keine Senke mehr<sup>26</sup>. Bei 66-10 und 66-15 beschränken sich solch hohe Reibungskoeffizienten auf die ersten 1 bis 1,5 h einzelner Laststufen, welche somit als Einlaufphase deklariert werden können. Mit steigendem Füllstoffgehalt werden diese Bereiche stetig kürzer und schärfer – verdeutlicht durch

---

<sup>26</sup> Vorversuche, mit getrockneten Probekörpern, zur Wirkung physikalisch gebundenen Wassers zeigten lediglich in der Einlaufphase der ersten Laststufe Auswirkungen. Danach waren die reibinduzierten Temperaturen möglicherweise bereits hoch genug um das Wasser vollständig aus dem Kontaktbereich ausdampfen zu lassen (siehe TGA-Ergebnisse, Abbildung 24).

die trichterförmigen Linien – sodass bei 66-25 lediglich eine einzelne, rund 40 min lange Spitze bei 1,5 MPa verbleibt. In den Laststufen danach fällt der Reibungskoeffizient aller Materialien, schwankt über einen Großteil der Laufzeit sehr regelmäßig  $\pm 0,04$  mit Periodendauer 3 min und pendelt sich schließlich bei Werten zwischen 0,3 und 0,4 ein.

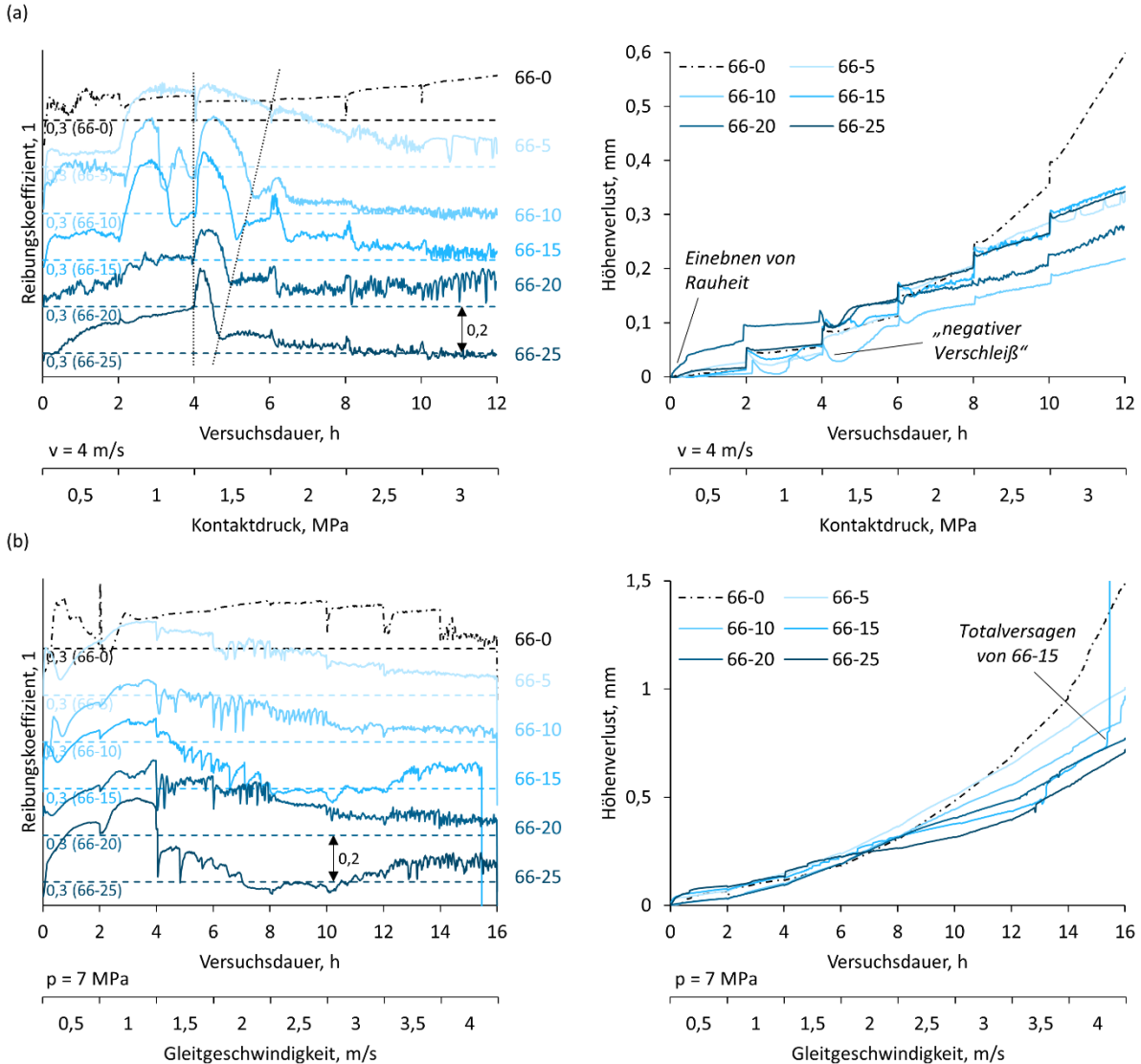


Abbildung 25: Beispielhafte Verläufe von Reibungskoeffizient und Höhenverlust bei den jeweils höchsten konstant gehaltenen Lasten: (a) PoD-Konfiguration,  $v = 4$  m/s; (b) BoR-Konfiguration,  $p = 7$  MPa.

Zeitlich übereinstimmend mit den Einlaufphasen ist bei der Probenlänge ein „negativer Höhenverlust“, also eine Verlängerung der Probe zu sehen. Die Ausdehnung ist temperaturbedingt und lässt sich auf den hohen Reibungskoeffizienten und die damit verbundene Temperaturentwicklung zurückführen. Nach Abkühlung der Proben steigt der Höhenverlust auf das erwartete Niveau; ab dann dirigiert Verschleiß den Kurvenverlauf. Mit Ausnahme der anfänglichen Werte, die mit dem Einebnen von Rauheit und Begradigen der Oberfläche in Zusammenhang stehen, sind die Verläufe aller Compounds zunächst annähernd identisch. Größere Unterschiede sind erst ab 6 h auszumachen, wo die Steigung von 66-0 zunimmt und die Kurve in einen progressiven Verlauf

übergeht. Die sprunghaften Anstiege zu Beginn jeder Laststufe resultieren aus der elastisch-plastischen Deformation der Probekörper als Antwort auf den gesteigerten Kontaktdruck.

Die BoR-Kurven (Abbildung 25b) bei konstanten 7 MPa zeigen dementsprechend keine systematischen Sprünge im Höhenverlust. Aus dem geschwindigkeitsabhängigen Verhalten der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds lassen sich erste Auswirkungen der Sprödheit auf die Tribologie erkennen: Die Proben neigen zum Ausbrechen und spontanem Totalversagen bei hohen Lasten, illustriert durch die schlagartigen Anstiege, die sich zum Teil bereits ab Stunde 12 (3,5 m/s) ankündigen. 66-0 übersteigt unzweifelhaft  $(pv)_{\text{krit}}$ , erkennbar an dem stark anziehenden Verschleiß und den instabilen Reibungskoeffizienten ab rund 3 m/s. Im Gegensatz zu den PoD-Versuchen sind die Messkurven des Reibungskoeffizienten volatiler und zeigen auch in höheren Lastbereichen vereinzelte Spitzen. Solche Fluktuationen könnten mit einem instabilen Aufbau des Transferfilms in Zusammenhang stehen. Unterstützt wird diese Vermutung durch Zeitrafferaufnahmen bei konstanten 3 MPa und 4 m/s: Bei 66-0 wird die Laufspur auf dem Gegenkörper zu Beginn mehrfach von Material bedeckt und wieder befreit. Im Fall von 66-20 bildet sich zwar schnell ein brüchiger weißer Film, dieser wird anschließend jedoch allmählich dunkel überlagert.

#### 4.4.1.2 Stationäre Kennwerte

Die gemittelten stationären Reibungskoeffizienten sind in Abbildung 26a beispielhaft für 66-25 in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit aufgetragen<sup>27</sup>. Mit steigendem Kontaktdruck steigt gemäß Gleichung (6) bei konstantem Reibungskoeffizienten auch die Reibkraft an, sodass Scherfestigkeit und generell mechanische Widerstandsfähigkeit der beteiligten Materialien die übergeordnete Rolle spielen. Bei einer alleinigen Steigerung der Gleitgeschwindigkeit sind frequenzabhängige Effekte wie Ermüdung und Kriechen ausschlaggebend. Allem überlagert ist die Wärmeeinbringung, welche nach (7) – justiert durch den Reibungskoeffizienten – lediglich dem  $pv$ -Produkt folgt.

Sowohl die PoD- (Drucksteigerung) als auch BoR- Versuche (Geschwindigkeitssteigerung) zeigen unabhängig von der konstant gehaltenen Lastkomponente zu Beginn vergleichsweise hohe Werte an, die mit steigender Belastung fallen und auf einem konstant niedrigen Niveau verbleiben. Dieser Effekt tritt bei allen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds auf, lediglich in unterschiedlichen Ausprägungen. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Senkung der Werte früher auftritt je höher die jeweils konstante Last ausfällt. Während die Verringerung bspw. bei  $v = \text{konst.} = 4 \text{ m/s}$  bereits bei 1,5 MPa abgeschlossen ist, dauert es bei 1 m/s bis rund 6 MPa. Der dadurch entstehende Verdacht einer  $pv$ -Abhängigkeit wird in Abbildung 26b größtenteils bestätigt; nur vereinzelt übersteigen die Abweichungen den Messfehler. Gleichzeitig wird jedoch eine hohe Diskrepanz zwischen den verwendeten Prüfkfigurationen deutlich: Insbesondere im Lastbereich 5 bis 18 MPa·m/s scheint der Verlauf der Kennwerte um rund 4 MPa·m/s parallelverschoben, die Angleichung erfolgt erst bei höheren  $pv$ -Produkten. Neben der vertauschten Anordnung von Grund- und Gegenkörper und der um  $90^\circ$  gedrehten Rotationsachse – beides kann sich auf den Materialübertrag auswirken – besteht der Hauptunterschied zwischen den beiden Prüfständen in den

<sup>27</sup> Die Diagramme aller weiteren Materialien befinden sich zusammen mit den tabellarisch gelisteten Einzelwerten im Anhang.

veränderten thermischen Randbedingungen. Besonders durch den direkten Kontakt mit einer größer dimensionierten Welle ergeben sich am BoR-Prüfstand eine bessere Wärmeableitung und geringere Temperaturen im Kontakt [39]. Thermisch aktivierte Prozesse treten bei BoR-Prüfungen also erst bei höherem  $p \cdot v$ -Produkt auf, sodass sich vermutlich auch die beobachtete Reduktion des Reibungskoeffizienten aus thermisch induzierten Mechanismen ableitet.

Ausgenommen der systematischen Abhängigkeit sind die gemessenen Kennwerte losgelöst von den jeweils konstant gehaltenen Lasten; innerhalb einer Prüfkongfiguration ist ihre Ausprägung eher mit dem  $p \cdot v$ -Produkt gekoppelt. Auch die Differenzen zwischen den Versuchen mit unterschiedlichen Stufenhöhen (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ,  $\Delta p = 0,25 / 0,5 / 1 \text{ MPa}$ ) beschränken sich auf ein Minimum. Auf Basis dieser Beobachtungen werden die Kennwerte im Folgenden zwar getrennt nach Prüfstand, jedoch gemittelt über dem  $p \cdot v$  Produkt betrachtet.

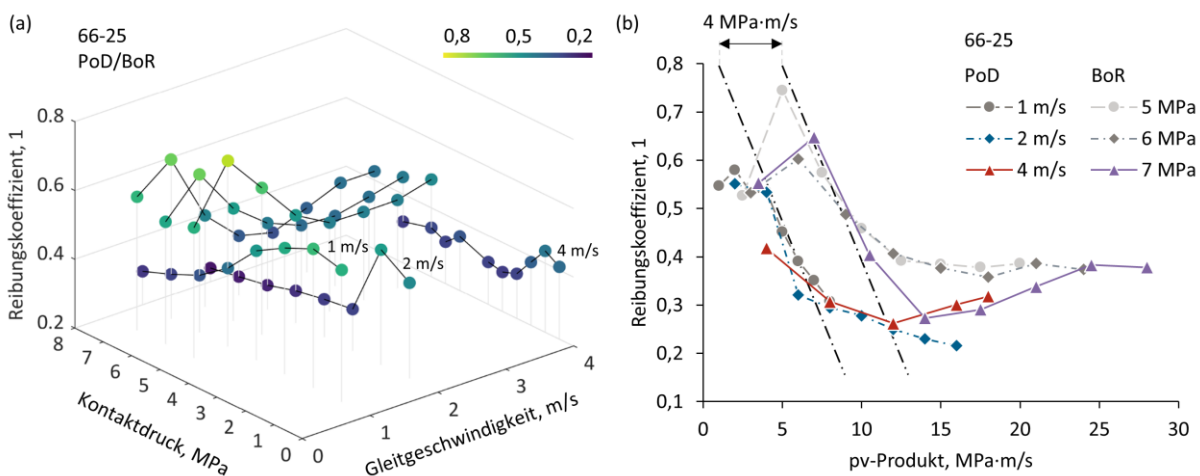


Abbildung 26: Abhängigkeit des stationären Reibungskoeffizienten von den Lastbedingungen am Beispiel von 66-25: (a) Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit (Mittelwerte); (b)  $p \cdot v$ -Produkt inkl. Vergleich PoD/BoR (repräsentative Einzelversuche).

Für einen ersten Überblick und direkten Vergleich zwischen den Compounds wurden die Daten einer statistischen Analyse unterzogen. Um den Bias zu den feiner geprüften und damit stärker gewichteten niedrigeren Lasten zu umgehen, wurden die Messwerte über äquidistante Punkte nach [223] kubisch interpoliert. So beinhaltet jeder Balken in Abbildung 27 rund 42 Werte, wovon sich die Hälfte auf die ausgefüllte Box (= Interquartilsabstand) verteilen<sup>28</sup>. Zusammen mit dem Median (= horizontale Linie) ergibt sich durch letztere ein Maß für Verteilungsschiefe und Streuung. Die untere und obere Schranke repräsentiert den minimalen und maximalen Wert, insofern dessen Abstand nicht mehr als das 1,5-fache des Interquartilsabstands beträgt. Werte, die darüber hinausgehen, werden als Ausreißer deklariert und gesondert dargestellt.

Der Reibungskoeffizient (Abbildung 27a) des Referenzwerkstoffes bewegt sich über alle Lasten in einem Wertebereich zwischen 0,29 und 0,45, wobei einzelne Ausreißer nach oben und unten der niedrigsten und höchsten geprüften Lastbedingung zugehörig sind. In 50% der Lastfälle nimmt der Reibungskoeffizient Werte zwischen 0,36 und 0,42 an. Diese Spannweite wird bei 66-

<sup>28</sup> Die Abbildungen des BoR-Prüfstandes sowie eine beispielhafte Datenauswertung befinden sich im Anhang.



5 deutlich größer: Der Interquartilsabstand reicht hier von 0,35 bis 0,56. Der Median ändert sich dabei allerdings nur unerheblich, erst bei 10 Vol.-%  $Mg(OH)_2$  sinkt dieser um rund 16% auf 0,35. Zwischen 66-5 und 66-15 treten Maximalwerte  $\geq 0,65$  auf, die sich zusammen mit der weiten Ausdehnung des 3. und 4. Quartils insbesondere mit dem unvorteilhaften Verhalten dieser Compounds bei niedriger Last erklären lassen. Der betroffene Lastbereich sowie die Höhe der Ausschläge nehmen jedoch mit steigendem Füllgrad stetig ab, erkennbar an sinkendem Interquartilsabstand und Mittelwert (= Kreuz), sodass bei 66-25 die bei  $\leq 5$  MPa·m/s liegenden Werte nur noch als Ausreißer behandelt werden. Die obere Schranke liegt hier bei 0,4, der Median bei 0,33.

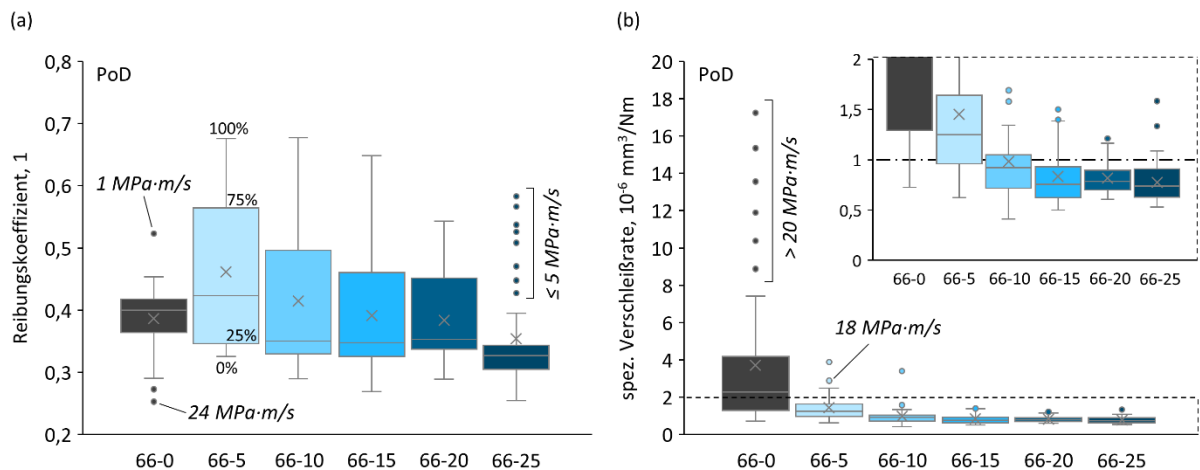


Abbildung 27: Statistische Auswertung der stationären tribologischen Kennwerte (PoD): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.

Bei der spezifischen Verschleißrate (Abbildung 27b) ergibt sich ein klares Bild: 66-0 zeigt mit bis zu  $17 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  die mit Abstand höchsten Werte, welche sich vorrangig auf einen Lastbereich  $\geq 20 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  verteilen. Ein niedriger Reibungskoeffizient geht hier also mit sehr hohem Verschleiß einher, was mit großflächigem Aufschmelzen in Zusammenhang stehen könnte, da erweichendes oder gar verflüssigendes Material wesentlich leichter abgeschert werden kann. Mit einem Median von 2,3 und einem Interquartilsabstand von 1,3 bis  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  liegt die Mehrheit der Werte über der Empfehlung für den Einsatz unter Trockenlaufbedingungen. Dahingehend deutlich besser geeignet sind die gefüllten Materialien mit Medianwerten zwischen 1,25 (66-5) und  $0,74 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  (66-25). Besonders bei Füllung mit 15 Vol.-%  $Mg(OH)_2$  und mehr verbleibt der überwiegende Teil unter 1,4, mindestens 75% der Daten sogar unter  $0,93 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Die Ausreißer der Compounds stammen aus dem klar abzutrennenden Lastfeld  $\leq 4$ , meist sogar  $\leq 2 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ ; lediglich 66-5 bildet mit einem Wert von  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  bei  $18 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  eine Ausnahme. Im Bestfall verschleißen die Compounds mit einer Rate von  $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

Die Auswertung zeigt, dass der Füllstoff zum Teil zwar einen höheren Reibungskoeffizienten hervorruft, die Verschleißrate jedoch insgesamt erheblich reduziert. Ein steigender Füllstoffgehalt hebt die Leistungsfähigkeit und macht das tribologische Verhalten zugleich invarianter und damit vorhersehbarer.

Das kombinierte last- und füllgehaltabhängige Verhalten ist in Abbildung 28 anhand von Reibungs- und Verschleißkarten illustriert., welche auf 638 ausgewerteten Laststufen beruhen. Die Abszisse repräsentiert dabei das pv-Produkt und die Ordinate die untersuchten Compounds. Die Kennwerte sind farblich codiert und werden durch Anmerkungsymbole unterstützt, die sich auf den generellen Verlauf innerhalb der jeweiligen Laststufen beziehen. Zudem sind die globalen Minima (Kreis) und Maxima (Punkt) gesondert aufgeführt.  $(pv)_{krit}$  wurde nach der in Kapitel 2.1.4.2 vorgestellten Definition auf Basis der linearen Verschleißrate bestimmt. Bei  $(pv)_{lim}$  handelt es sich um Durchschnittswerte, die Begrenzung durch „keine Daten“ markiert die durch mindestens eine Probe maximal erreichte Last.

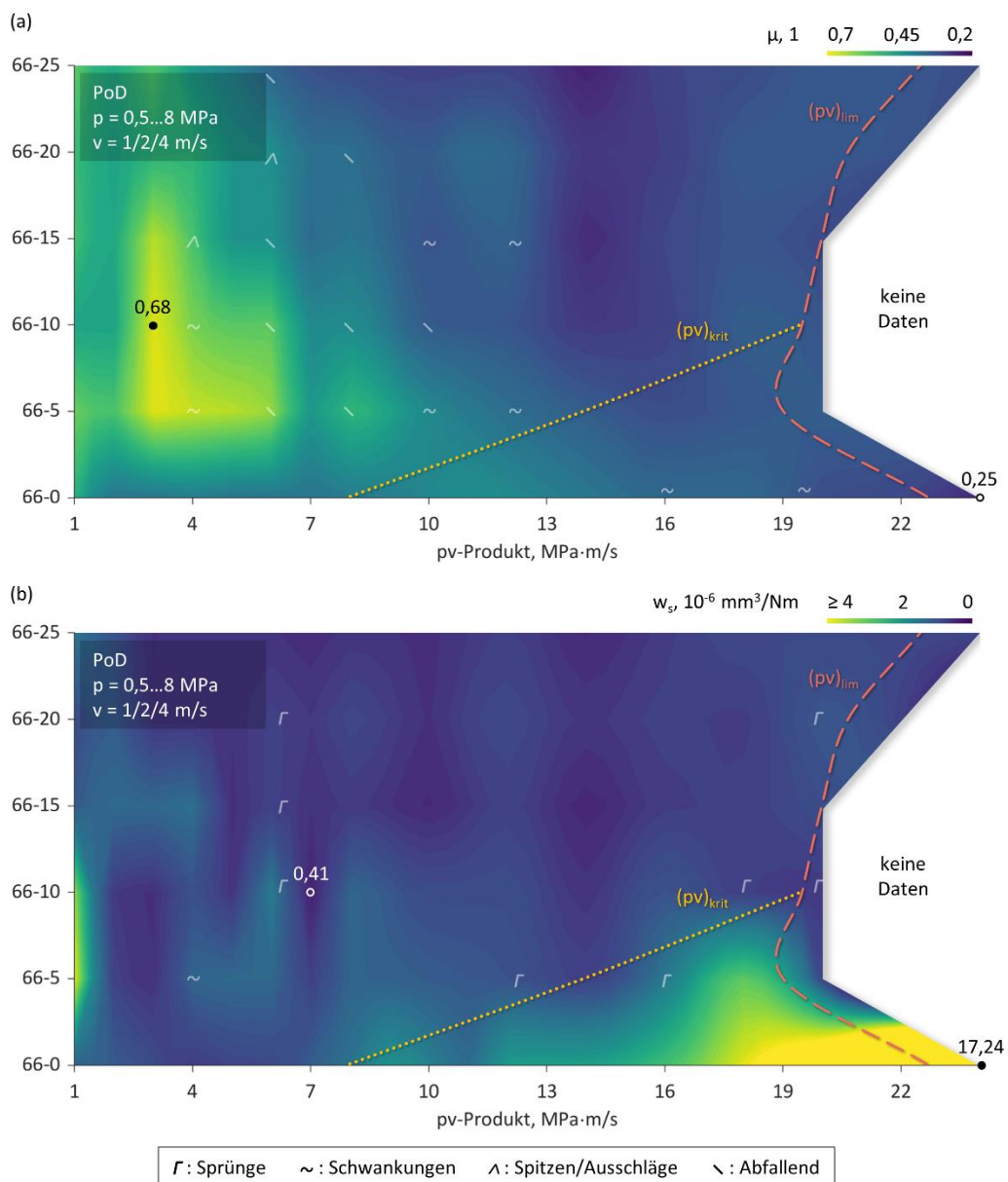


Abbildung 28: Abhängigkeit der stationären tribologischen Kennwerte von Füllstoffanteil und pv-Produkt (PoD): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.

Der Reibungskoeffizient (Abbildung 28a) von 66-0 steigt bis zu einer Last von 12 MPa·m/s kontinuierlich um rund 11% an und geht dann in einen unregelmäßigen degressiven Verlauf über, der die Werte bis zum globalen Minimum von 0,25 bringt. Bei den  $Mg(OH)_2$  gefüllten Varianten ergibt

sich eine markante Ausprägung, sodass das im vorigen Abschnitt angedeutete unvorteilhafte Lastfeld präzise eingeschränkt werden kann. Es scheint gerade im pv-Bereich 2 bis 5 MPa·m/s eine Schwachstelle zu existieren; der Reibungskoeffizient nimmt hier Werte an, die im Mittel ( $\approx 0,55$ ) 37% über denen der Referenz liegen, stellenweise sogar bis zu 69% (66-5, 66-10). Die Verläufe sind dort von starken Fluktuationen und spitzen Ausschlägen gezeichnet. Mit steigender Last kehrt sich das Verhalten um, die Kennwerte fallen um 30-40% und liegen mit durchschnittlich 0,33 bereichsweise 30% unter dem Niveau von 66-0. Bei geringen Füllstoffgehalten (bis 10 Vol.-%) zieht sich diese Angleichung jedoch bis zu 9-13 MPa·m/s, wohingegen sie im Fall von 66-25 bereits bei 4-5 MPa·m/s abgeschlossen ist. Einzelne Ausschläge und stetig abnehmende Verläufe lassen sich auf Überbleibsel der im vorigen Kapitel beschriebenen Einlaufeffekte zurückführen. Insgesamt wird das Reibungsverhalten mit höherem Füllstoffgehalt und höherer Last stabiler und der Reibungskoeffizient geringer.

Bei niedrigen Lasten zeigt der Referenzwerkstoff eine annähernd konstant bleibende spezifische Verschleißrate (Abbildung 28b). Das Systemverhalten schlägt jedoch bei 8 MPa·m/s, dem kritischen pv-Produkt, um: Es folgt ein scharf ansteigender Verlauf, der schließlich bei knapp 23 MPa·m/s im Totalausfall mündet. Schon mit 5 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist eine positive Entwicklung im Hochlastbereich  $> 10$  MPa·m/s, bei näherungsweise identischen Werten im Niedriglastbereich, zu verzeichnen:  $(\text{pv})_{\text{krit}}$  wird mehr als verdoppelt und die Verschleißrate im Mittel auf  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  halbiert. Allerdings neigt das Material zum spröden Ausbrechen, sodass  $(\text{pv})_{\text{lim}}$  etwas früher erreicht wird. Eine dahingehende Verbesserung und obendrein deutliche Verschleißreduktion bei geringer Last wird ab 66-15 erreicht; die gemessenen Werte übersteigen dann nur in Einzelfällen die der Referenz und folgen größtenteils Archard's Verschleißmodell, weshalb bis zum absoluten Limit kein kritisches pv-Produkt auszumachen ist. Im Bereich bis 10 MPa·m/s beträgt die Verschleißrate aller gefüllten Compounds maximal 1,7, der Durchschnitt liegt dort bei  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Das entspricht im Vergleich zu 66-0 einer mittleren Reduktion um 26%, im Hochlastbereich sind es dagegen 77% und bis zu 95% bei 24 MPa·m/s (66-25). Der niedrige Verschleiß wird nur gelegentlich durch vereinzelte Absplitterungen unterbrochen.

Während die lastvariablen Veränderungen bei 66-0 auf beginnende schwerwiegende Schädigung zurückgeführt werden können, deutet bei den gefüllten Compounds die Konzentration der weniger geeigneten Lasten auf geringe pv-Produkte eher eine Aktivierungsphase an. Geht die Belastung darüber hinaus pendeln sich die Systeme auf niedrigen Reibungs- und Verschleißniveaus ein, die in engem Rahmen unveränderlich bleiben. Dem steht ein abhängig vom Füllstoffgehalt verfrühter schlagartiger Totalausfall entgegen. Für die BoR-Prüfungen entstehen ähnliche Trends, wenn auch – vermutlich wegen der verringerten Wärmeentwicklung – nicht so scharf definiert. Im Allgemeinen schneiden die mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds deutlich besser ab als die meisten in der Literatur beschriebenen Polyamid-Formulierungen (siehe Abbildung 6). Die Reibungs- und Verschleißwerte befinden sich teils sogar in der Größenordnung tribologisch optimierter Epoxy- [224] und PEEK-Verbunde [84]. Vorausblickend auf die Einarbeitung weiterer Füllstoffe erscheinen rund 20 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  optimal.

#### 4.4.1.3 Kontakttemperatur

Beispielhaft für 66-20 werden im Folgenden die auftretenden Systemtemperaturen dargestellt und interpretiert, wobei zunächst die Temperaturverteilungen im Vollmaterial aus dem definierten Belastungsprofil und den gemessenen Reibungs- und Referenztemperaturwerten simulativ hergeleitet und mit Wärmebildaufnahmen verglichen werden. Diese werden anschließend durch eine lastvariable analytisch basierte Abschätzung der Blitztemperaturen ergänzt. Dazu nötige und bisher nicht behandelte thermische Kennwerte sind in Tabelle 10 gelistet. Die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit wurde mithilfe von Referenzmessungen der Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit über die in Gleichung (11) gezeigte Umformung bestimmt.

Tabelle 10: Für die Berechnung der Kontakttemperaturen relevante thermische Kennwerte; Maximalwerte sind in Klammern dargestellt.

Kennwerte		66-20 (23...300°C)	100Cr6 (300°C) [225]
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,41	7,81
Wärmekapazität	J/gK	1,2...2,12* (6,05)	0,517
Temperaturleitfähigkeit	mm <sup>2</sup> /s	0,267...0,127* (0,267)	9,2
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	0,452...0,381* (1,16)	40,3

\* Für die Blitztemperaturberechnung wurden die Werte bei 300°C herangezogen.

Die im Kontakt entstehende Wärme wird zum einen durch den Pin geleitet und zum anderen durch erzwungene Konvektion an dessen Außenflächen an die Umgebungsluft abgegeben. Hierdurch entstehen Temperaturgradienten sowohl entlang der Probenachse als auch innerhalb der Kontaktfläche, welche mit steigender Last merklich zunehmen (Abbildung 29). Bemerkenswert ist, dass schon bei 8 MPa·m/s die Glasübergangstemperatur des Materials in den oberen 3 mm des Probekörpers überschritten wird. Bei 20 MPa·m/s übersteigen die berechneten Kontakttemperaturen mit einem Maximalwert von 282°C die Schmelztemperatur. Der Knick im entsprechenden Verlauf resultiert aus dem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei Erreichen des Schmelzebereichs. Die Auflösung der Wärmebildkamera reicht nicht aus, um die steilen Temperaturgradienten nahe des Kontakts zu erfassen, entfernt davon und besonders bei niedrigeren Lasten ist jedoch eine hervorragende Übereinstimmung mit den numerisch ermittelten Verläufen festzustellen.

Mit einem über  $A_0$  verteilten Energieeintrag sollte die per Simulation ermittelte Kontakttemperatur gerade der Grundtemperatur  $T_{\Sigma}$  entsprechen, welche sich durch Ausgleichsvorgänge in einer gewissen Tiefe einstellt. In welcher Tiefe hängt vornehmlich von den Fasern ab: Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit entlang der Faserlängsachse agieren diese als Leitwege ins Probeninnere<sup>29</sup>. Wegen der größtenteils zufälligen Orientierung und des geringen Volumenanteils ist nicht von Perkolationseffekten auszugehen, sodass der thermische Ausgleich im Bereich weniger Mikrometer erfolgen sollte. Näher am Kontakt sind dementsprechend lokale Phänomene von größerer Bedeutung.

<sup>29</sup> Thermische Kontaktwiderstände an den Faser/Matrix-Grenzflächen sorgen transversal für eine zusätzlich verringerte Wärmeleitfähigkeit.

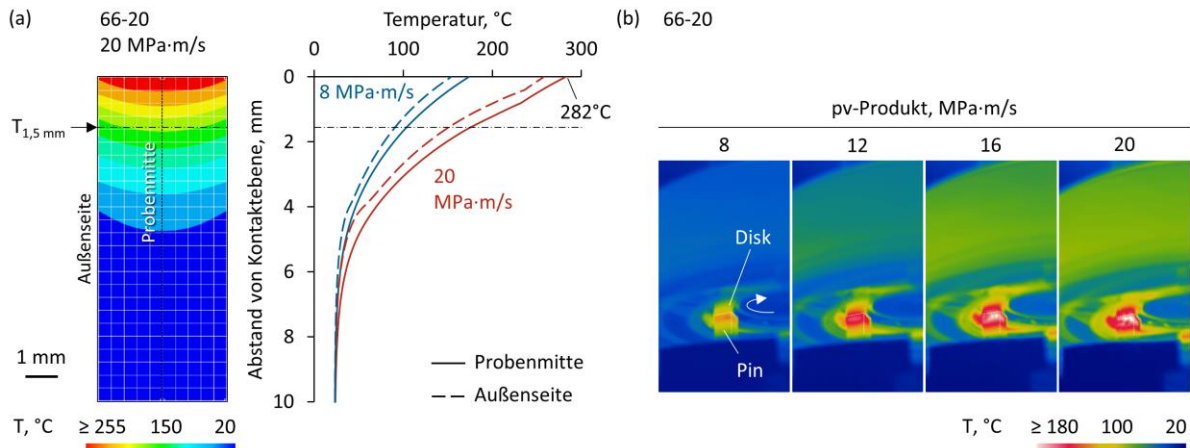


Abbildung 29: Temperaturverteilung von 66-20 bei verschiedenen Belastungen (PoD, Grundkörper): (a) FE-Berechnung, abgebildet ist ein Schnitt durch die Mitte des Pins; (b) Wärmebildkamera.

Für die Berechnung der mittleren Blitztemperaturen  $T_{\Delta}$  nach Archard wurde der Kunststoff-Pin als stationärer Körper und die Stahlscheibe als rotierend deklariert. Für letztere wurde die Gleichung für moderate Geschwindigkeiten (14) mit  $\kappa = 0,35$  angesetzt, da es aufgrund der verringerten Abkühlzeit während einer Rotation entgegen der zugrundeliegenden Modellannahmen zu erheblicher Aufwärmung kommt (siehe Abbildung 29b). Die Umgebungstemperatur wurde auf 23°C festgesetzt. Das Modell nach Ashby, Abulawi und Kong berücksichtigt die Wärmesenken in den Einspannungen von Grund- und Gegenkörper; die Makrodifusionswege für Gleichung (17) wurden entsprechend auf 10 und 3 mm und die Temperatur dort basierend auf den Wärmebildmessungen festgelegt. Die Mikrodifusionswege wurden hingegen mit Gleichungen (4) und (20) ermittelt, mit  $\tau = 100$  und dem Radius einer Rauheitsspitze:

$$r_a = \frac{R_{Sm}}{2} = \frac{(39,1 \pm 6,3)\mu m}{2} \approx 19,55\mu m \quad (52)$$

Die lastabhängigen Weglängen betragen zwischen 5 und 20  $\mu m$  und befinden sich damit in einem für den Temperaturausgleich plausiblen Bereich. Des Weiteren entstehen der Berechnung zufolge im betrachteten Lastspektrum bis zu 400 Kontaktpunkte. Die Ergebnisse sind zusammen mit den per Makrosimulation ermittelten sowie den gemessenen Temperaturwerten in Abbildung 30 dargestellt und in Relation zu relevanten thermischen Ereignissen des Materials gestellt. Damit es wegen der geschwindigkeitssensitiven Formeln nicht zu einer Unter- oder Überschätzung der Blitztemperaturen kommt, sind nur die Werte aufgeführt, bei denen eine Mittelwertbildung über alle geprüften Gleitgeschwindigkeiten möglich war.

Mit Blick auf die Grundtemperaturen bestätigt sich zunächst der Eindruck aus dem vorigen Abschnitt: Der Temperaturgradient innerhalb der Kontaktfläche – die Differenz zwischen den maximal und minimal auftretenden Werten – nimmt anfangs mit der Last zu. Während es bei 2 MPa·m/s nur knapp 14°C sind, erhöht sich der Unterschied bis 12 MPa·m/s auf rund 50°C, bleibt danach jedoch konstant. Bereits bei der niedrigsten Last wird die Glasübergangstemperatur des Compounds in der Kontaktzone überstiegen, kurz darauf auch 1,5 mm davon entfernt. Alle in Ka-

pitel 4.4.1.2 gezeigten Reibungs- und Verschleißwerte basieren also auf einem Zustand, in welchem der Stoffzusammenhalt lediglich durch kristalline Phasen aufrechterhalten wird. Bei knapp  $18 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  liegt die FE-berechnete Maximaltemperatur im Schmelzbereich der Kunststoffmatrix, was schließlich zum Verlust des Kraftaufnahmevermögens des Verbundes und dementsprechend zum Totalversagen des Systems führt. Die Erweichung großer Volumina resultiert in flächigem Kontakt zwischen den beiden Reibpartnern, weshalb sich die Blitz- und Grundtemperaturen in diesem Lastbereich annähern sollten [29,36].

Mit Werten zwischen  $200$  und  $450^\circ\text{C}$  liegen die Blitztemperaturen in der Größenordnung wie für PEEK-basierte Compounds berechnet und gemessen [36] und durch thermische Analyse indirekt nachgewiesen [13]. Der anfangs stark ansteigende Verlauf wird von Schwankungen zwischen  $4$  und  $7 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  – resultierend aus der Fluktuation des Reibungskoeffizienten – gestoppt und geht dann analog zur Grundtemperatur in eine annähernd monotone, aber flachere Steigung als zuvor über. Der Umschwung korreliert mit dem Lastbereich, in welchem eine deutliche Verbesserung des Reibungsverhaltens auftritt. Wird dort statt des stationären Reibungskoeffizienten ( $\approx 0,47$ ) der Spitzenwert aus der Einlaufphase ( $\approx 0,75$ ) herangezogen, sind zwar kaum Auswirkungen auf die Grundtemperatur ersichtlich, die Blitztemperaturen hingegen lassen erhebliche Unterschiede erkennen: Beide Modelle zeigen Spitzenwerte, die im Mittel  $46\%$  über den Werten aus der stationären Phase liegen und sich damit im Zersetzungsbereich von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  befinden oder sogar weit darüber hinaus gehen.

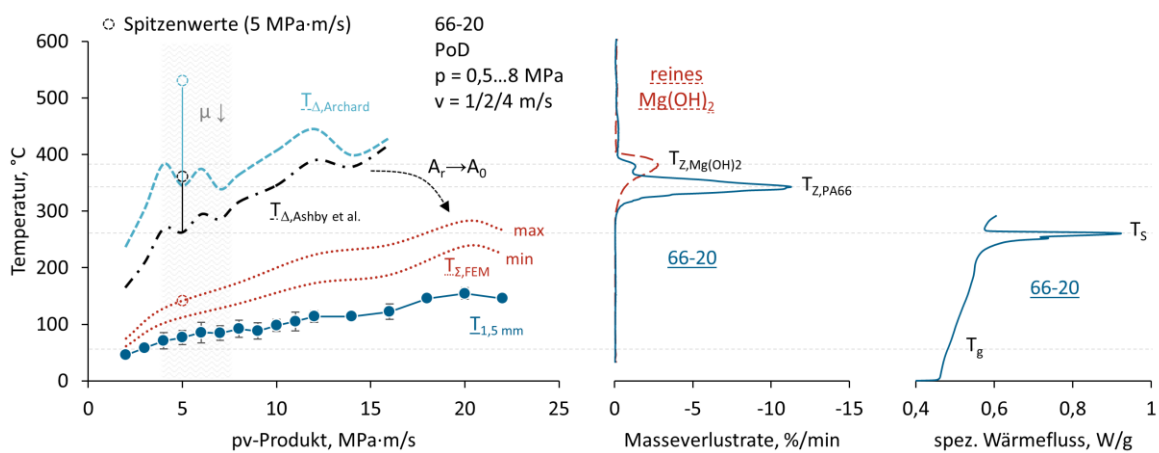


Abbildung 30: Analytisch und numerisch berechnete sowie gemessene Temperaturen von 66-20 (PoD, Grundkörper) im Vergleich mit relevanten thermischen Ereignissen.

Die Berechnung der lokalen Blitztemperaturen beruht auf einigen Annahmen sowie Modellen, die nicht für inhomogene Verbundwerkstoffe entwickelt wurden, weshalb die Ergebnisse lediglich als erste Abschätzung hingenommen werden sollten. Dennoch stimmt die Größenordnung mit bisheriger Literatur überein, auch geht das Durchlaufen bestimmter thermischer Ereignisse mit Veränderungen im tribologischen Verhalten einher. Die Rahmenbedingungen für eine thermische Aktivierung der chemischen Umwandlung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  scheinen also gegeben. Anzeichen der Reaktion sowie Auswirkungen der ermittelten Temperaturen auf den tribologischen Kontakt werden folgend anhand der Verschleißerscheinungsformen erörtert.



## 4.4.2 Oberflächencharakterisierung

Reibungs- und Verschleißmessgrößen resultieren aus mikroskopischen Prozessen in der Kontaktzone, welche aus den Verschleißerscheinungsformen, unterstützt durch oberflächenanalytische Verfahren, herausgelesen werden können. Zwar stellt die Betrachtung belasteter Oberflächen stets nur eine Momentaufnahme dar, dennoch lassen sich Rückschlüsse auf verschiedene Interaktionen von Grund- und Gegenkörper und/oder Wechselwirkungen einzelner Systemkomponenten ziehen.

### 4.4.2.1 Nach Erreichen von $(pv)_{\text{lim}}$

Anhand repräsentativer PoD-Proben sind in Abbildung 31 die Versagensbilder der Werkstoffe nach Erreichen der absoluten Belastungsgrenze dargestellt. Beim ungefüllten Referenzmaterial sind bis zu 300  $\mu\text{m}$  breite und 70  $\mu\text{m}$  tiefe Gräben auszumachen, die sich gleichmäßig über die gesamte Breite der Oberfläche verteilen und von der Eintritts- bis zur Austrittskante ziehen; eine sehr ähnliche Beobachtung bei PA66-Compounds machen Chen et al. [104]. Das Erscheinungsbild innerhalb dieser Gräben ist verschmiert: Es sind kaum einzelne Bruchstücke zu erkennen und schuppenartige, in Beanspruchungsrichtung orientierte Formen deuten auf großflächiges Aufschmelzen während der Prüfung hin. Die Fasern wurden vermutlich durch den Schmelzestrom in Lastrichtung orientiert, liegen zum Teil aber auch unbenetzt auf der Oberfläche, was zusätzlich für einen Abbau der Faser/Matrix-Grenzfläche spricht.

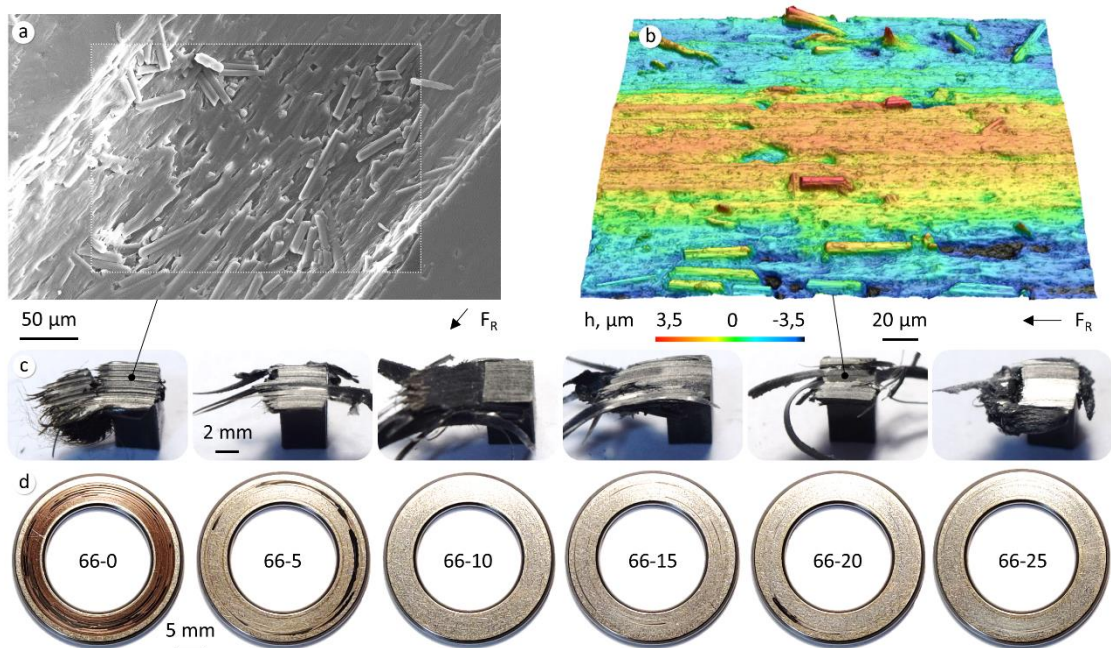


Abbildung 31: Bis zum Versagen (bei  $v = 4 \text{ m/s}$ ) belastete PoD-Proben: (a) REM-Aufnahme (20 kV) von 66-0; (b) Oberflächentopographie von 66-20; Fotos der (c) Kunststoff-Grundkörper und (d) Stahl-Gegenkörper.

Das ausgeworfene und dadurch luftgekühlt erstarrte Material bildet einen charakteristischen fadenartigen Schweif an der Seite des Probekörpers, welcher in ähnlicher Form auch von Horovistiz et al. bei PA66/ $\text{MoS}_2$  festgestellt wird [114]. Darüber hinaus finden sich korrespondierend zu den Gräben auf dem Grundkörper Erhebungen auf dem Gegenkörper, sodass von einer Überlagerung

thermischen und adhäsiven Verschleißes bzw. einer Begünstigung der Adhäsionswirkung durch die Temperaturentwicklung ausgegangen werden kann.

Bei den mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Proben sind ebenfalls Ablagerungen auf den Gegenkörpern sichtbar, wobei diese ab 10 Vol.-% nur noch vereinzelt auftreten, Verschleißpartikel also eher ausgeworfen statt vom Stahlring gebunden werden. Anzeichen von Aufschmelzen und Faserreorientierung sind vorhanden, die Gräben sind jedoch mit rund 20  $\mu\text{m}$  Tiefe bedeutend flacher. Allgemein wirken die Auswürfe bei den gefüllten Compounds vielmehr wie einzelne durch die Last abgeschälte Späne.

#### 4.4.2.2 Mittellastbereich ( $p_v = 12 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ )

Im Gegensatz zu den bis zum jeweiligen absoluten Limit belasteten Proben erlauben die kontrolliert bis 3 MPa und 4 m/s geprüften einen direkten Vergleich der Verschleißzustände der Materialien und eine detaillierte Interpretation der vorherrschenden Mechanismen. Alle Pins weisen ein ähnliches äußeres Erscheinungsbild mit kaum sichtbaren makroskopischen Schädigungen auf. Bei mikroskopischer Betrachtung der Oberflächen ist hingegen ein gradueller Übergang der Verschleißerscheinungsformen mit dem Füllstoffgehalt ersichtlich, welcher in den folgenden Absätzen anhand von 66-0, 66-10 und 66-20 aufgearbeitet wird<sup>30</sup>.

In direkter Gegenüberstellung (Abbildung 32) zeigt 66-0 eine vergleichsweise glatte Oberfläche, die an einigen Stellen mit grabenförmigen Beschädigungen mehrheitlich in Gleitrichtung, teilweise aber auch diagonal dazu durchzogen ist (1). Diese Riefen scheinen von Faserstücken verursacht worden zu sein, welche durch die weiche Matrix gezogen wurden. Durch den Zusammenstoß solcher Stücke mit vornehmlich senkrecht zur Belastungsrichtung liegenden Fasern sind größere Faserakkumulationen entstanden (2).

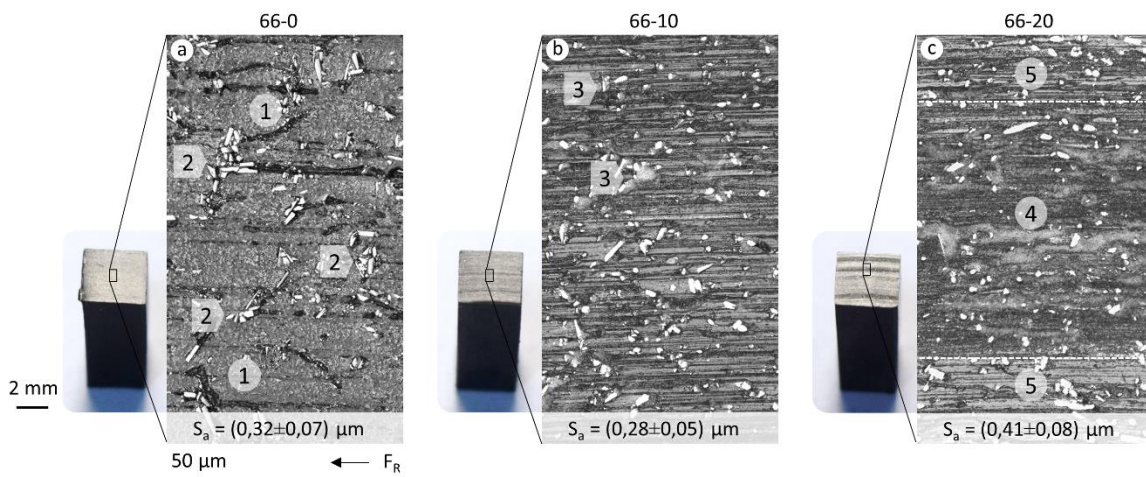


Abbildung 32: Repräsentative Aufnahmen der Oberflächentopographie belasteter Grundkörper: (a) 66-0; (b) 66-10; (c) 66-20.

Durch Integration von 10 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verschwindet dieser Mechanismus größtenteils; die Fasern sind homogener in der Ebene verteilt. Dafür ist das Erscheinungsbild von zahlreichen parallelen Riefen und Anlagerungen von Partikeln (3) geprägt. Bei 66-20 bilden sich unterschiedliche

<sup>30</sup> Eine vergleichende Übersicht aller Füllstoffgehalte befindet sich als Abbildung 59 im Anhang.



Zonen aus: Im mittleren Bereich fallen Partikelströmungen auf (4), welche Riefen und Furchen auszufüllen scheinen und so wieder für ein gleichmäßigeres Gesamtbild sorgen. Dagegen ähneln die umliegenden Areale (5) eher der Oberfläche von 66-10. Abblätterungen und Querrisse, wie sie für Materialermüdung typisch wären, sind auf keinem der Compounds zu sehen, womöglich aufgrund der hohen Matrixduktilität.

Repräsentative profilometrische Detailaufnahmen ermöglichen im Folgenden eine ausführlichere Herleitung der mikroskopischen Vorgänge in der Kontaktzone. Die Farbskala bezieht sich dabei jeweils auf eine Referenzebene, die mit der Regressionsebene aller gemessenen Höhenwerte verknüpft ist. Bei den ausgewählten Profilschnitten ist der Verlauf der Fasern unterhalb der Oberfläche, insofern naheliegend, gepunktet angedeutet. Dabei ist auf die unterschiedliche Höhen-/Längenskalierung zu achten.

Für 66-0 liegt die betrachtete Lastbedingung bereits über dem kritischen pv-Produkt, was sich in den Erscheinungsformen (Abbildung 33) reflektiert: Herausgerissene Fasern und Faserstücke prägen das Bild. Gleichzeitig ist die Oberfläche im Allgemeinen sehr glatt, was für eine größere reale Kontaktfläche und damit tendenziell höhere Adhäsionskräfte spricht. Bedeutsam sind außerdem Mikrobruchflächen sowie zahlreiche pulverisierte bzw. zerstäubte Fasersplitter, die homogen in die Polymeroberfläche eingebettet sind (1), sodass zusätzlich abrasive Beanspruchung wahrscheinlich ist [57]. Die Faserstücke wurden hauptsächlich auf Durchmesser um  $1\ \mu\text{m}$  geschliffen, liegen zum Teil aber auch in größeren Dimensionen vor (2). Gerade letztere scheinen einen der primären Reibungs- und Verschleißmechanismen auszulösen: Ein Fragment (3) pflügt durch die erweichende Matrix, schlägt gegen eine quer liegende Faser, wird umgelenkt und bleibt schließlich neben ihr stecken (der Pfad ist mit dem gestrichelten Pfeil in Abbildung 33a nachvollzogen). Dies verursacht einerseits einen Graben von rund  $1,5\ \mu\text{m}$  Tiefe neben der Faser und demnach sowohl eine Schwächung der Faser/Matrix-Anbindung als auch die Bildung einer Angriffsfläche für die Rauheitsspitzen des Gegenkörpers (Schnitt A). Zum anderen ist von einer Kerbung der Faser durch den Aufprall des Fragments auszugehen, da sich genau an diesem Punkt ein kritischer Faserbruch ereignete. Ein dadurch herausgelöstes Fasersegment wurde anschließend vermutlich zwischen den Oberflächen zermahlen und hat den Prozess an anderer Stelle erneut angestoßen. Durch Faserauszug verbleiben auf der Oberfläche verstreut Gräben und Spalten (4) in der Größenordnung der Faserabmessungen (Schnitte B und C), was zu lokaler Schwächung und damit Erhöhung des Matrixverschleißes führen sollte. Darüber hinaus sind die Fasern bereichsweise völlig exponiert (5); die Matrix ist abgelöst und bietet weder Halt noch Schutz vor stoßartiger Belastung durch den Gegenkörper oder harte Splitterteilchen (Schnitt D).

Fasern sollten optimalerweise graduell abgeschliffen werden und weder vermehrt brechen noch herausgezogen werden [85,226]. Den Indizien nach werden die ungünstigen Reibungs- und Verschleißwerte von 66-0 durch einen sich kontinuierlich wiederholenden, selbstverstärkenden Abbrasivprozess hervorgerufen:

- i. Faserbruch (*fibre breakage*), zunächst ausgelöst durch aneinanderstoßende Fasern, in der stationären Phase zusätzlich durch Faserfragmente
- ii. Auszug von Faserteilstücken oder ganzer Fasern (*fibre pull-out*) und anschließendes Zermahlen/Zerstäuben (*fibre pulverisation*) zwischen den kontaktierenden Oberflächen
- iii. Mikropflügen der erweichenden Matrix durch Fasersplitter auf dem Weg zum Austritt
- iv. Zusammenstoß mit und Kerben von weiteren Fasern

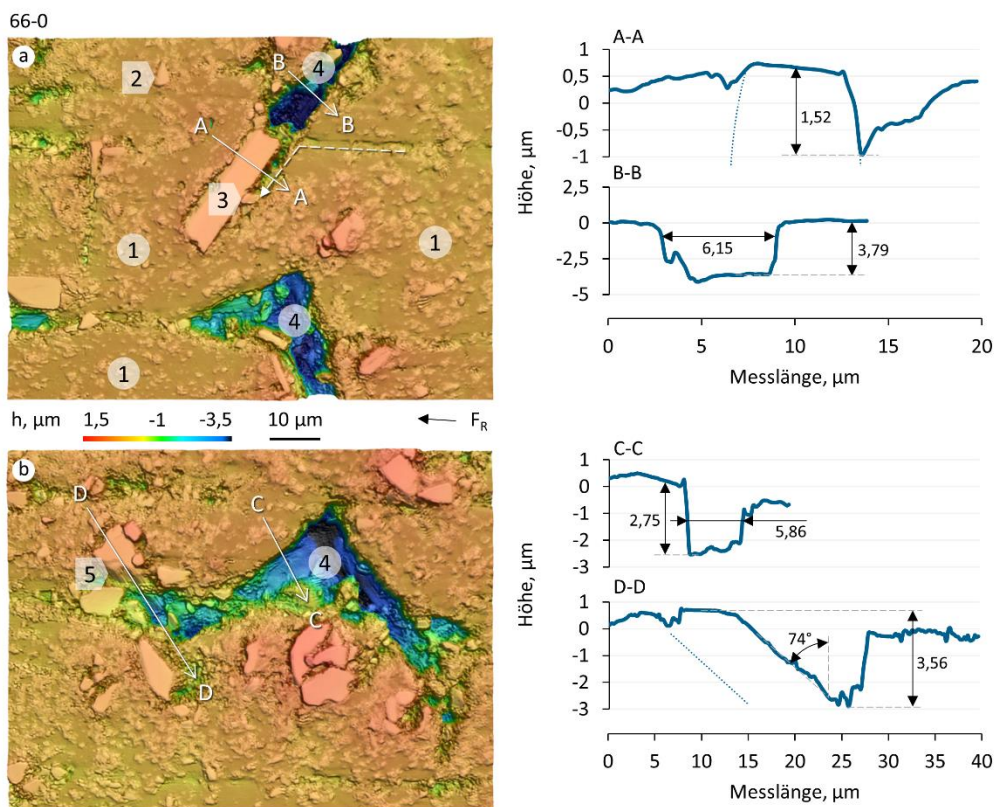


Abbildung 33: Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-0 (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) sowie ausgewählte Profilschnitte.

10 Vol.-%  $Mg(OH)_2$  bringen eine gänzlich verschiedene Oberflächenstruktur hervor, die durch lange Kanäle in Bewegungsrichtung unregelmäßiger wirkt (Abbildung 34). Die Härte der Kanten spricht im Gegensatz zu 66-0 eher für Mikrospanen, was sich auf die verminderte Zähigkeit des Werkstoffes zurückführen lässt. Anzeichen von Faserzusammenstößen und anschließender Akkumulation von Bruchstücken sind nur noch vereinzelt sichtbar (1). Dafür sind granulare Anhäufungen bzw. Partikel hinzugekommen, bei denen es sich entweder um den Füllstoff oder bereits um dessen Reaktionsprodukt  $MgO$  handeln sollte. Die Partikel sammeln sich überwiegend vor den freiliegenden Faserenden (2), bilden dort Rampen und schwimmen teilweise über sie hinweg (3). Zusätzlich füllen die Partikel entstandene Riefen bereichsweise aus (4) und vermindern so die Angriffsfläche der Matrix. Pulverisierte Faserteilchen sind auch hier sichtbar (5) – wenn auch in

weitaus geringerer Quantität – sodass der für 66-0 beschriebene Abrasivprozess durch den Füllstoff offenbar nicht vollständig abgeschaltet werden konnte.

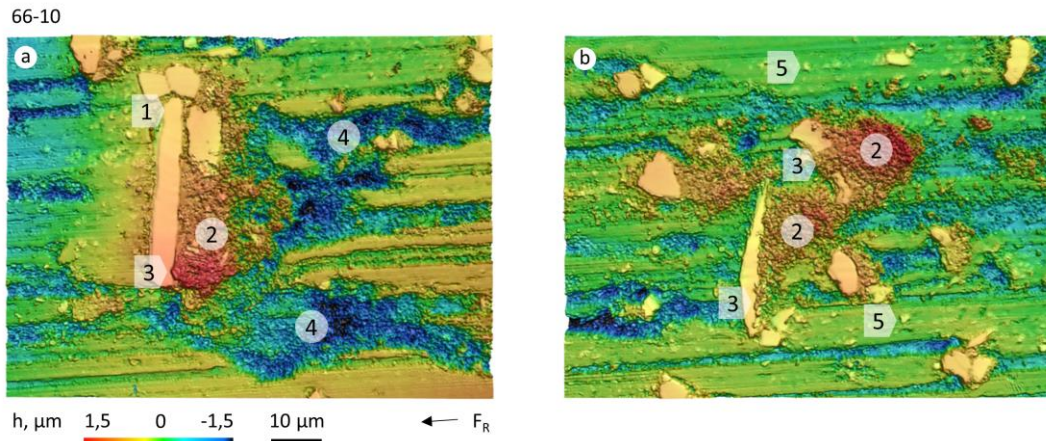


Abbildung 34: Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-10 (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ).

Auf der Oberfläche von 66-20 wurden zwei Bereiche identifiziert (siehe Abbildung 32). Die mittlere, dunkler wirkende Ebene deutet auf besonders hohe Temperaturbeanspruchung hin; eine Vergrößerung aus diesem Bereich (Abbildung 35a) zeigt vermehrte Partikelbildung. Hierdurch wird der Trend von 66-10 fortgeführt: Neben wenigen Ausnahmen lagern sich die Partikel vor den rund  $1 \mu\text{m}$  erhabenen Faserenden an (1) und sorgen für einen gleichmäßigen Übergang. Einige Partikel scheinen zudem über die Matrixoberfläche (2) und Fasern (3) zu rollen (Schnitt A).

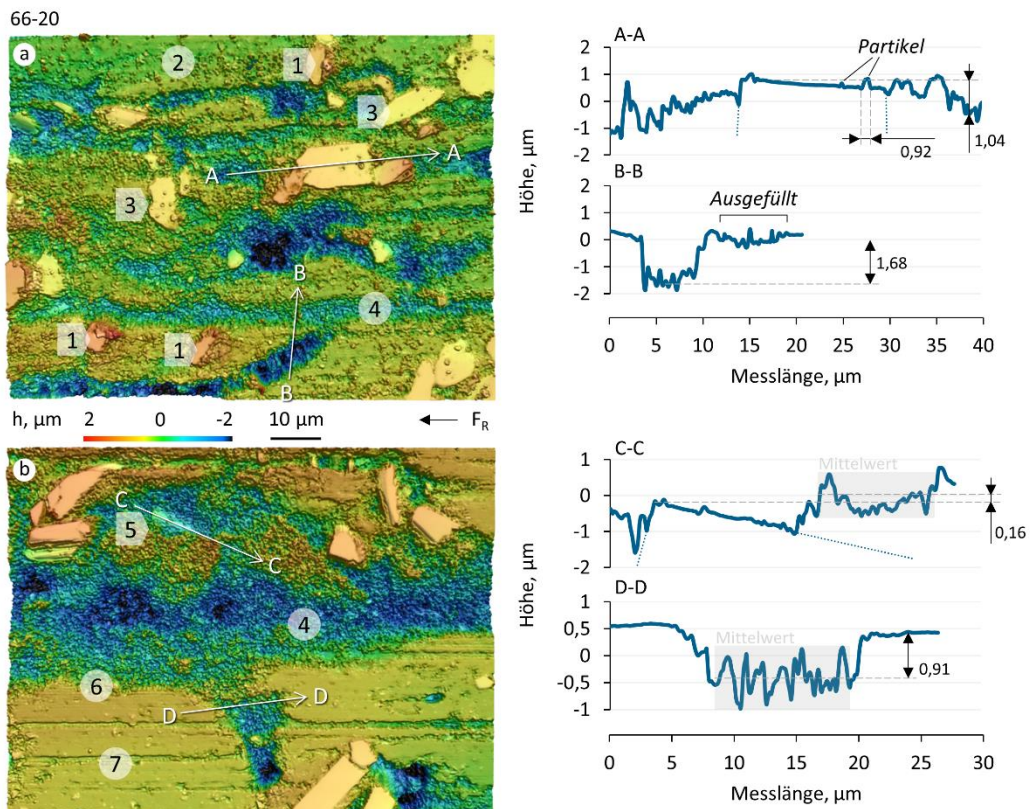


Abbildung 35: Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographie von 66-20 (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) sowie ausgewählte Profilschnitte.

Im Gegensatz zu 66-10 werden auch lange Gräben und Riefen mit Partikeln aufgefüllt (4). Ähnlich beobachtet von Lin et al. [227] wird so effektiv der Masseverlust reduziert, da die Partikel nicht ausgeworfen werden sondern weiter am tribologischen Geschehen teilnehmen. Eine Vergrößerung aus dem Randbereich der Probe (Abbildung 35b) lässt ähnliche Mechanismen vermuten: Auch hier werden exponierte Fasern (5) und scharfe Matrixkanten (6) von Partikeln eingehüllt und dadurch wieder in die Oberfläche integriert (Schnitt C). Der Prozess ist zeitabhängig, was sich aus den unterschiedlich hoch gefüllten Kanälen (Tiefen  $\approx 0 \dots 1,7 \mu\text{m}$ ) ableiten lässt (Schnitte B und D), wodurch sich lokal unterschiedliche Verschleißmechanismen ergeben können. Auf der Oberfläche der Polymermatrix sind vereinzelte Faserfragmente eingebettet (7), auch deuten Riefen von rund  $1,6 \mu\text{m}$  Breite auf Teilchenfurchung hin. Insgesamt wirken jedoch sowohl die Fasern als auch die reine Matrixoberfläche intakt. Der bei 66-0 beobachtete, auf Faserauszug und -pulverisierung basierende, stark abrasive Hochverschleißmechanismus scheint durch 20 Vol.-%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  überwiegend gehemmt und durch ein nützliches Zusammenspiel der Komponenten ersetzt worden zu sein.

Die nähere Betrachtung der Oberfläche durch REM-Aufnahmen (Abbildung 36a) bestätigt die Erkenntnisse der Profilometrie: Ein Strom aus Partikeln füllt beschädigte Bereiche und sammelt sich vor den Faserenden. Der vergrößerte Ausschnitt der Faserfront lässt dabei gut die Form und Abmessungen der Partikel erkennen: Im direkten Vergleich entsprechen die Dimensionen denen des reinen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die abgerundeten Kanten sprechen jedoch eher für das Reaktionsprodukt  $\text{MgO}$  (Abbildung 36b und c). Womöglich ist die plättchenartige Struktur Ursache dafür, dass die Partikel an Spalten, Furchen und – so wie es die Abbildungen der Reinstoffe erahnen lassen – sich selbst hängen bleiben und damit in der Kontaktzone verbleiben. Eindeutig ist, dass die Partikel die Oberflächenbeschaffenheit signifikant verändern und aktiv am Verschleißprozess teilnehmen.

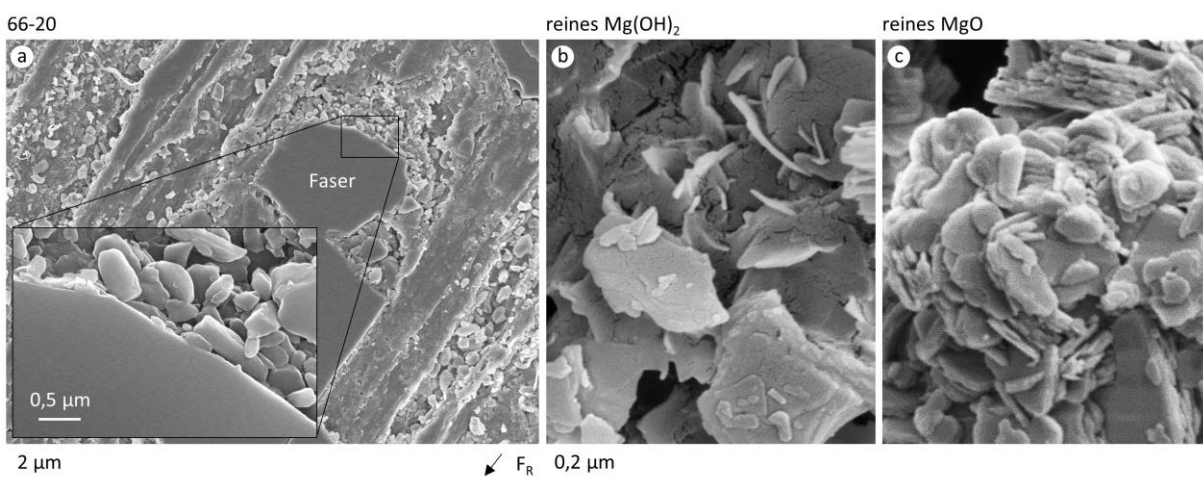


Abbildung 36: REM-Detailaufnahmen (5 kV) von (a) 66-20 (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) inkl. vergrößerter Ansicht einer Faserfront (20 kV) sowie von reinem (b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und (c)  $\text{MgO}$ .

Abbildung 37 zeigt die REM-Aufnahmen der FIB-Schnitte ausgewählter Probekörper. Bei der hellen Maskierung im oberen Bildbereich handelt es sich um die aufgetragene Platin-Schutzschicht, im unteren Bereich ist die unbehandelte Probenoberfläche zu sehen. In der Mitte befinden sich die oberen rund  $3 \mu\text{m}$  des Probeninneren, rechts wurde jeweils durch eine Faser geschnitten.



Auffällig sind die ab 5 Vol.-% auftretenden hellen Splitter, deren Anzahl mit steigendem Füllgrad zunimmt. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der an  $Mg(OH)_2$  (Abbildung 36b) erinnernden Form sollte es sich dabei um den Füllstoff handeln. Die größeren Stücke bei 66-15 und 66-20 stimmen in ihren Abmessungen mit der in Kapitel 4.1 ermittelten Agglomeratgröße überein. Bei tribologischer Belastung werden diese offenbar durch den Verschleißprozess nach und nach freigelegt und agieren damit als eine Art Füllstoffdepot. Die Auffüllung von Riefen durch die Partikel ist bei 66-5 schon im Ansatz zu erkennen, vollständig wird sie jedoch erst ab 15 Vol.-% Füllstoffgehalt. Ab dort sind auch Hohlräume zu verzeichnen, die sich um die Faser herum zwischen den Partikeln gebildet haben. Als Ursache kommen Faserschwingungen infrage, die aus der zyklischen Lasteinleitung resultierend Materialermüdung hervorrufen [84]. Ein weiterer Ausgangspunkt könnte eine unzureichende Imprägnierung fasernaher Bereiche während der Herstellung aufgrund einer Fließbehinderung durch die  $Mg(OH)_2$  Partikel sein.

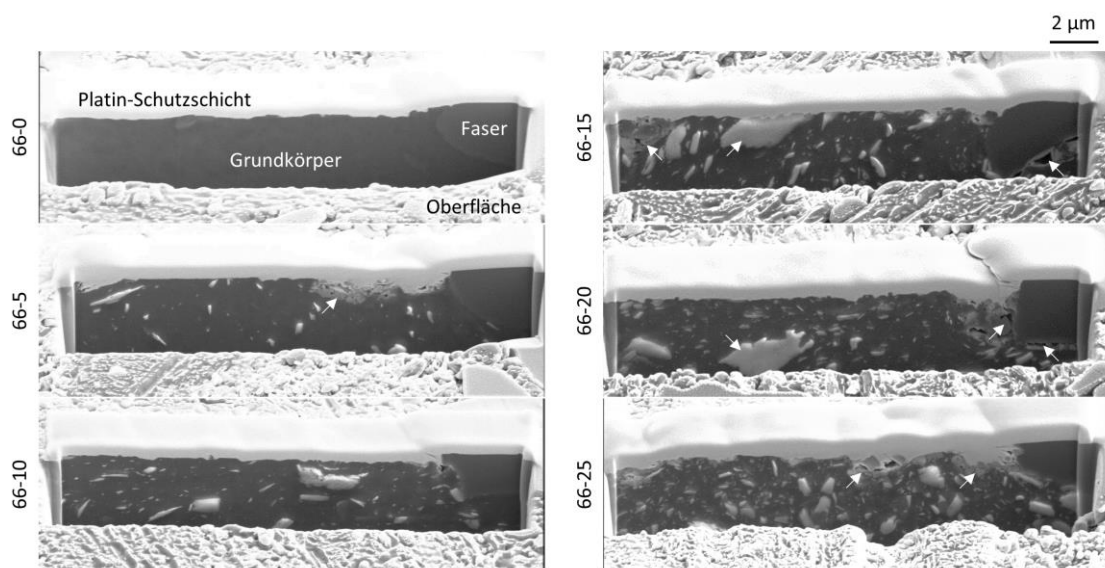


Abbildung 37: REM-Aufnahmen (5 kV, 52° Neigung) der FIB-Schnitte der belasteten Grundkörper (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ).

Nicht nur die Beschaffenheit der Grundkörper ist entscheidend für das tribologische Verhalten, auch die Gegenkörper tragen insbesondere durch Bildung von Transferfilmen entscheidend bei. Abbildung 38 zeigt Fotos und LSM-Aufnahmen ausgewählter Stahlscheiben nach tribologischer Belastung. In erster Begutachtung scheinen alle Proben und speziell 66-0 einen dichten Film aus übertragenem Material zu bilden.

Die vergrößerte topographische Ansicht von 66-0 offenbart jedoch, dass dieser aus inhomogen verteilten Elementen zusammengesetzt ist (Abbildung 38a). Es handelt es sich um grobe, tropfenförmige, rund  $0,6 \mu\text{m}$  über der rohen Stahlscheibe erhabene Ablagerungen, die einzeln Durchmesser um  $20 \mu\text{m}$  aufweisen, sich teilweise aber auch zu größeren Gebilden zusammenschließen. Ein Schnitt durch eine solche Ablagerung ist in Abbildung 38b zusammen mit der nachträglichen Vermessung der Filmdicke dargestellt. Analog zu Abbildung 37 wurde eine Platin-Schutzschicht aufgebracht, welche zusammen mit der Stahlscheibe (grau, Mitte) den Transferfilm umrahmt. Das Bild enthüllt eine unterbrochene brüchig-poröse Struktur. Die maximale Höhe der Ablagerung

von  $0,52 \mu\text{m}$  stimmt mit der Größenordnung der Profilometermessung überein. Die vergleichsweise hohe Dicke erzeugt das makroskopisch dunkle Erscheinungsbild. Da keine einzelnen Fasern zu erkennen sind, könnte es sich um die reine Polymermatrix oder aber eine Mischung aus PA66 und pulverisierten Fasern handeln, die, kompaktiert durch Temperatur und tribologische Last, an Rauheitskanten hängen geblieben sind. Bemerkenswert ist dabei, dass sich der Materialübertrag nicht in die Rauheitstäler des Gegenkörpers einfügt, sondern größtenteils ungebunden auf der Oberfläche liegt. Dass hierdurch leichtes Abscheren durch bspw. Faserbruchstücke möglich wird, ist naheliegend. Die Schicht nimmt demnach vermutlich keine Belastungen auf, sondern ist eher eine Erscheinung adhäsiver Verschleißmechanismen.

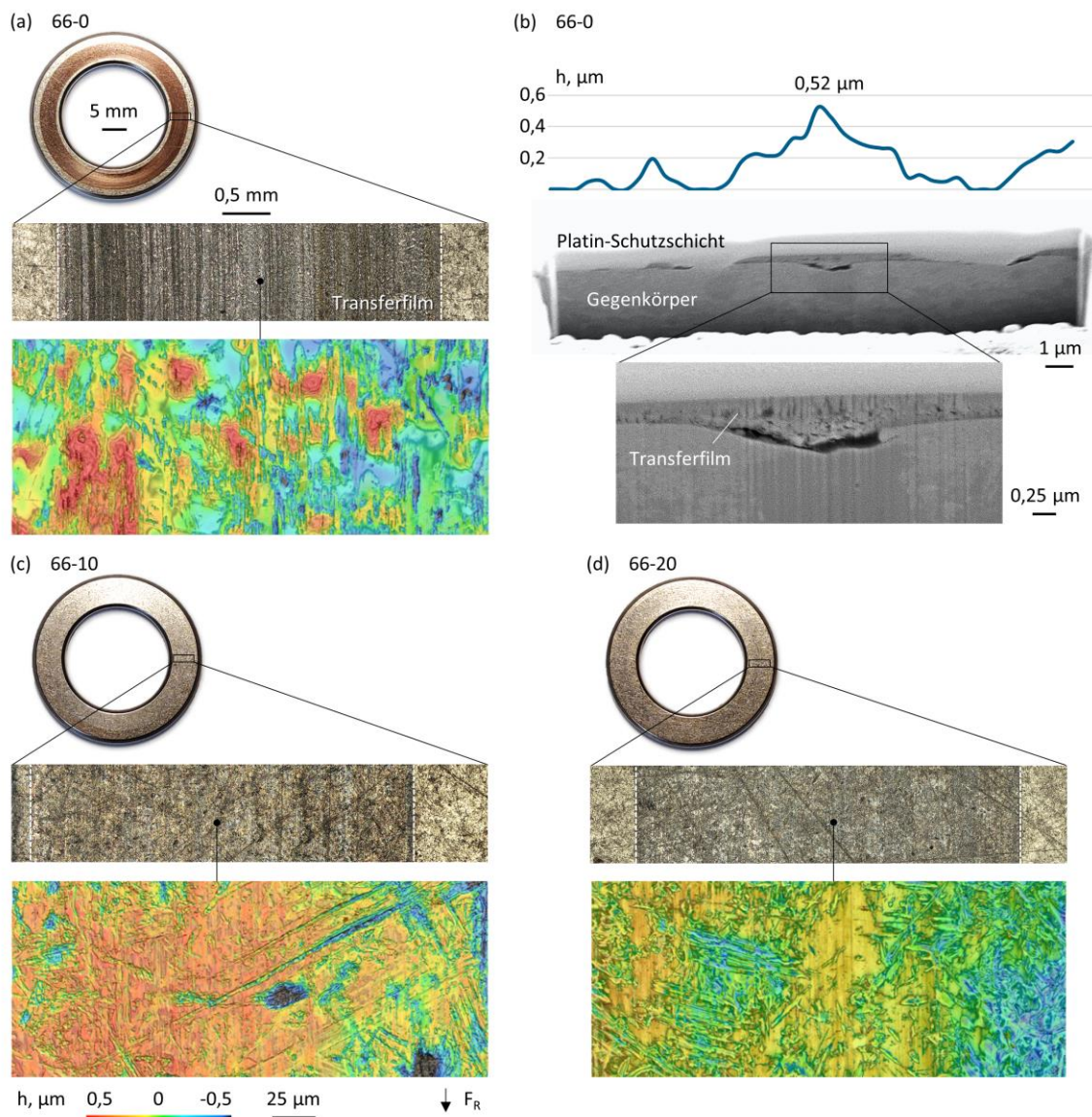


Abbildung 38: Transferfilmstrukturen und -topographien im Vergleich (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) 66-0; (b) REM-Aufnahmen (5 kV,  $52^\circ$  Neigung) eines FIB-Schnitts durch den Transferfilm von 66-0 inkl. Dickenmessung; (c) 66-10; (d) 66-20.

Die Ablagerungen von 66-10 und 66-20 (Abbildung 38c und d) sind wesentlich besser verteilt, sodass sich größtenteils homogene, glatte, allerdings sehr dünne Transferfilme ausbilden, die die

Rauheitsprofile der Stahlscheiben gerade auszugleichen scheinen. Die geringe Dicke ließ eine akkurate Vermessung per LSM nicht zu.

#### 4.4.2.3 Oberflächeneigenschaften und -zusammensetzungen

Dieses Kapitel thematisiert die makroskopischen Auswirkungen der unterschiedlichen Erscheinungsformen auf den Oberflächen sowie deren chemische Zusammensetzung. Hinsichtlich des Einflusses auf die Adhäsionswirkung zeigt Abbildung 39a die freien Oberflächenenergien gesondert präparierter Grund- und Gegenkörperoberflächen von 66-0 und 66-20, aufgeteilt nach polarem und dispersivem Anteil, sowie im Hintergrund die zugehörigen Rauheitswerte ( $S_a$ )<sup>31</sup>.

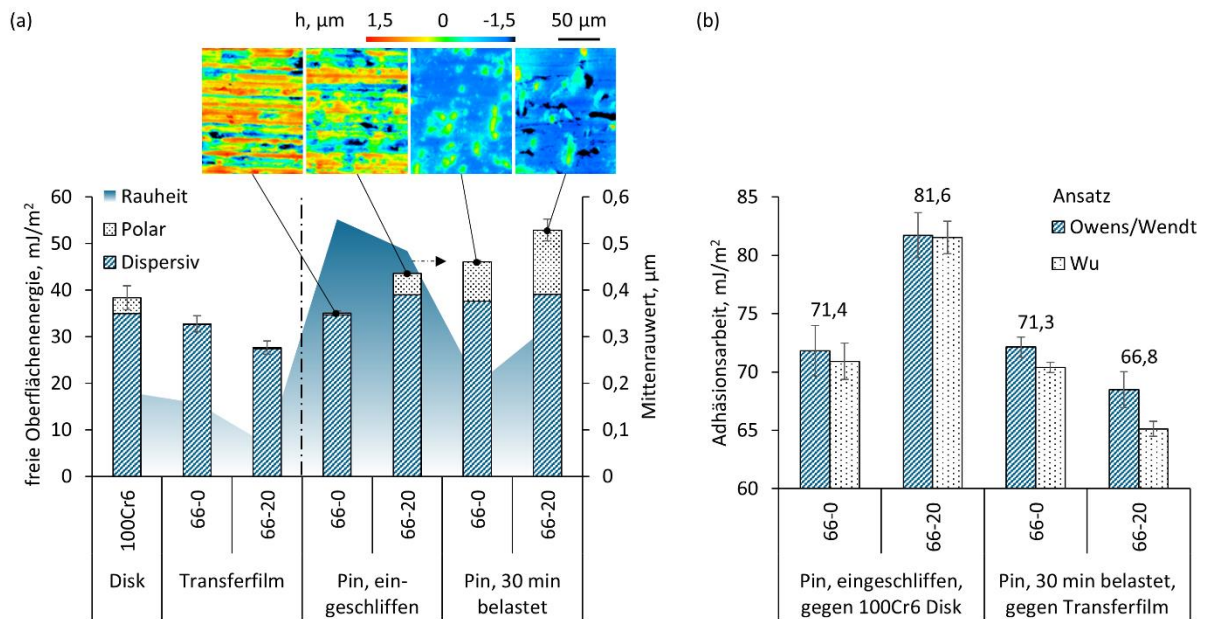


Abbildung 39: Oberflächeneigenschaften von Grund- und Gegenkörper unmittelbar vor Versuchsstart sowie nach 30-minütiger tribologischer Belastung (PoD,  $p = 3$  MPa,  $v = 4$  m/s): (a) Freie Oberflächenenergie und Rauheit; (b) Adhäsionsarbeit.

Die lediglich eingeschliffenen Probekörper weisen noch immer einen hohen Mittenrauwert um 0,5 µm auf; zu Beginn des Versuchs ist also von einem stärker gewichteten deformativen Reibungsanteil auszugehen, welcher mit fortschreitendem Verschleiß und Einebnung der Rauheitsspitzen abnimmt. Nach 30-minütiger Belastung mit 3 MPa und 4 m/s hat sich der Mittenrauwert fast dem des Stahl-Gegenkörpers angepasst, sodass adhäsive Wechselwirkungen in den Vordergrund rücken [228]. Ein Effekt, der durch höhere Materialverformung, z.B. aufgrund höherer Temperatur oder Flächenpressung, und die damit einhergehende Steigerung der realen Kontaktfläche noch verstärkt wird [228]. Die freien Oberflächenenergien der belasteten Pins sind im Vergleich zum Ausgangszustand um 31% (66-0) und 21% (66-20) angestiegen, wobei die Energie von 66-0 mit 46,04 mJ/m² annähernd dem Literaturwert von reinem PA66 entspricht [189]. Die Erhöhung ist fast ausschließlich auf eine größere Ausprägung des polaren Anteils und damit wahrscheinlich auf die Veränderung der Kontaktgeometrie zurückzuführen [228]. Das gefüllte Compound hat bereits vor der tribologischen Belastung einen hohen polaren Anteil von 10,5%, wovon aufgrund des durch Mg(OH)<sub>2</sub> gehaltenen Wassers, während dieser bei 66-0 mit nur 1%

<sup>31</sup> Die tabellarisch gelisteten Einzelwerte befinden sich im Anhang.

vernachlässigbar klein ausfällt. Auf dem Gegenkörper tritt ein gegenteiliger Effekt auf: Während die 100Cr6 Scheibe im Ausgangszustand noch einen polaren Anteil von 9% aufweist, wird dieser durch die Bildung der Transferfilme fast vollständig ( $\approx 0,5\%$ ) abgeschirmt.

Die für die jeweiligen Reibpaarungen berechnete Adhäsionsarbeit ist in Abbildung 39b aufgetragen, wobei die dargestellten Zahlenwerte den Mittelwerten beider Berechnungsansätze entsprechen. Aus einer geringeren Adhäsionsarbeit folgt eine Abschwächung adhäsiver Reibungs- und Verschleißmechanismen [57], wobei sich die Adhäsion nach Fowkes [195] und Owens und Wendt [193] sowohl mit steigender Differenz der Absolutwerte der freien Oberflächenenergie als auch durch Unterschiede im Verhältnis der polaren und dispersiven Anteile verringert. Im Ausgangszustand führt die hohe Ähnlichkeit der Oberflächen von Grund- und Gegenkörper bei 66-20 zu einer hohen Adhäsionsarbeit; rund  $10 \text{ mJ/m}^2$  höher als die der Referenz. 66-0 zeigt nach der tribologischen Belastung so gut wie keine veränderten Werte; die Energieanteile verschieben sich hier lediglich so, dass es zu keiner wesentlich besseren oder schlechteren Übereinstimmung zwischen den Reibpartnern kommt. Dagegen ist eine deutliche Reduktion der Adhäsionsarbeit, um rund 18%, beim gefüllten Compound zu beobachten. Der Nachteil höherer Adhäsionswirkung im Ausgangszustand wird durch Veränderungen der Oberflächen mehr als ausgeglichen. Die Ergebnisse können nicht allein aus den Rauheitskennwerten hergeleitet werden und müssen dementsprechend mit dem Füllstoff in Verbindung stehen.

Inwiefern sich die Resultate aus der chemischen Zusammensetzung ergeben wird im Folgenden zunächst anhand der aufgenommenen ATR-FTIR-Spektren verschiedener Oberflächen im Ausgangszustand sowie nach tribologischer Beanspruchung beleuchtet (Abbildung 40). Auf der Ordinate ist dabei jeweils der Absorptionsgrad aufgetragen; die Anregungsenergie, welche vom Probekörper über kovalente Bindungsschwingungen absorbiert wurde. Bei Wellenzahlen zwischen 2500 und 1800  $/\text{cm}$  entstehen Messungenauigkeiten durch den verwendeten ATR-Kristall. Allgemein schwanken die Messwerte stark, was sich auf die diffuse Streuung des eingebrachten Lichts an den Fasern und anderen Inhomogenitäten zurückführen lässt. Um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurden die Daten durch einen Savitzky-Golay Filter 2. Grades [229] geglättet. Darüber hinaus wurden die gemessenen Spektren nach [153] auf die Bande um 1170  $/\text{cm}$  normiert, sodass vergleichend quantitative Aussagen über die einzelnen funktionellen Gruppen möglich werden [199].

Am Pin-Referenzspektrum (Abbildung 40a) lassen sich gut die funktionellen Gruppen der Ausgangsstoffe erkennen: Die asymmetrischen und symmetrischen Schwingungen des  $\text{CH}_2$ -Rückgrats der Kunststoffmatrix bei 2935 und 2860  $/\text{cm}$ , die für Polyamide typische NH-Bande bei 3300  $/\text{cm}$  sowie die aus  $Mg(OH)_2$  resultierende stark ausgeprägte OH-Bande bei 3695  $/\text{cm}$ . Alle vier Spitzen sind nach tribologischer Beanspruchung deutlich abgeschwächt; ihr Zustand hat sich verändert [128]. Denkbar ist, dass sich die OH-Gruppen aufgrund mechanisch-thermischer Aktivierung aller beteiligten Stoffe an den polaren funktionellen Gruppen des PA66 ( $\text{C=O}$ ,  $-\text{NH}$ ) angelagert haben, was so generell auch durch externe Wasseraufnahme auftreten kann [75]. H-Brücken, mit der NH Valenzschwingung als Indikator für deren Stärke, würden demnach aufgelöst [14]. Die flacheren  $\text{CH}_2$ -Banden und auch die schwächeren Amid-Banden ( $\text{CONH}$ ) bei 1625 und 1540  $/\text{cm}$  deuten allerdings eher auf pyrolytische Degradation hin. Durch hohe thermische Beanspruchung brechen



die Polymerketten vorzugsweise an den im Gegensatz zu CC schwächeren CN-Bindungen [72]; die Amideinheiten zerfallen und mit ihnen das Netzwerk aus H-Brücken. Durch die Spaltung entstehen freie Radikale auf der Oberfläche, welche mit benachbarten Ketten oder auch Elementen des Zwischen- und Umgebungsmediums zufällig reagieren und mit Luftsauerstoff als Verknüpfung sogar organisch-metallische Bindungen eingehen können [230]. Diese Reaktionen führen bei der Zersetzung von PA66 zur Entstehung von flüchtigem  $CO_2$ , Ammonium und verschiedenen linearen (z.B. Hexamethyldiamin und 1-Hexylaziridin) und zyklischen (z.B. Cyclopentanon und Dodecan-12-lactam) niedermolekularen Kohlenwasserstoffen [72,75,231]. Solch eine Kettenspaltung und molekulare Neuordnung induziert durch tribologische Beanspruchung wurde selbst für hochtemperaturbeständige Kunststoffe wie PEEK nachgewiesen [13].

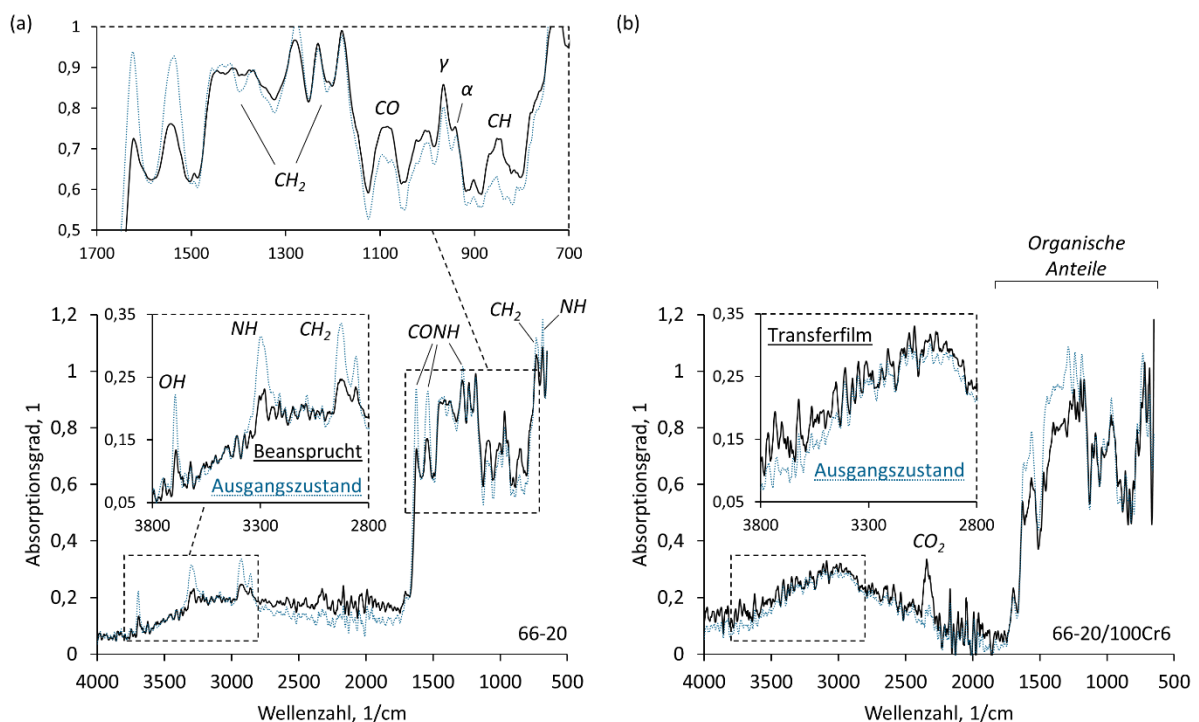


Abbildung 40: ATR-FTIR-Spektren ausgewählter Oberflächen von 66-20 im Ausgangszustand sowie nach tribologischer Belastung ( $PoD$ ,  $p = 3$  MPa,  $v = 4$  m/s): (a) Kunststoff-Grundkörper; (b) Stahl-Gegenkörper.

Die  $CH_2$  Kipp-, Spreiz- und Torsionsschwingungen zwischen 1400 und 1100 /cm sowie die Pendelschwingung bei 725 /cm bleiben annähernd konstant und auch die NH Kippschwingung bei 670 /cm verändert sich kaum, was auf aliphatische Abbauprodukte hindeutet. Die CO Schwingungen bei 1085 /cm nehmen hingegen zu. Außerdem sind deutliche Spuren von CH Valenzschwingungen in aromatischer Konfiguration bei 855 /cm zu finden, was für die Entstehung zyklisch aromatischer Verbindungen wie in [222] beschrieben spricht. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die der  $\gamma$ -Kristallkonfiguration zugeschriebene Bande um 970 /cm unverändert bleibt, wohingegen die  $\alpha$ -Konfiguration um 930 /cm nach der Beanspruchung stark abgeschwächt ist, sodass von einer thermischen Beeinflussung des zum Teil mitvermessenen Grundmaterials ausgegangen werden kann [153]. Auch wenn die  $CH_2$ -Segmente im Allgemeinen fast unverändert bleiben, lässt sich gerade aus der Schwächung der OH-, NH- und Amid-Banden eine beträchtliche Schädigung

der Polymeroberfläche sowie eine zumindest zum Teil erfolgte Umwandlung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  herauslesen.

Eine Betrachtung des Gegenkörpers (Abbildung 40b) lässt bis auf die Valenzschwingung von gasförmig adsorbiertem  $\text{CO}_2$  bei  $2340 \text{ /cm}$ , möglicherweise ein Überbleibsel des Herstellprozesses der Stahlscheibe, weder beim Transferfilm noch beim Referenzspektrum Banden im hohen Wellenzahlbereich erkennen. Unveränderliche organische Anteile in der *fingerprint*-Region deuten auf nicht vollständig entferntes Korrosionsschutzmittel hin. Für den Ausgangszustand ist das Ergebnis erwartungsgemäß, für den Transferfilm bedeutet es jedoch, dass sich außer möglichen vereinzelten Zersetzungsprodukten keine Bestandteile des PA66 auf dem Gegenkörper angelagert haben. Auch sind weder Spuren von adsorbiertem Wasser (um  $3440 \text{ /cm}$ ) noch Anzeichen freier OH-Bindungen ersichtlich, sodass der beobachtete Materialtransfer weder auf mechanochemisch dehydratisierten noch reinen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikeln beruhen kann.

Zusammen mit den Informationen über die bestehenden Bindungstypen aus der FTIR-Spektroskopie ermöglicht die EDX-Analyse umfassende Aussagen zu den auf dem Gegenkörper befindlichen chemischen Elementen und Molekülen. Die zugehörigen REM-Aufnahmen (Abbildung 41a und b) bestätigen zunächst den Eindruck aus dem vorigen Kapitel: Es gibt keine Anzeichen größerer Faserfragmente, jedoch sind auch hier auf beiden Oberflächen mehrere Phasen ersichtlich, die sich besonders bei 66-0 als in Beanspruchungsrichtung orientierte Schlieren äußern. Eine Identifizierung der Bestandteile erfolgt durch EDX-Punktanalysen (Abbildung 41c) an den markierten Stellen und im Vergleich mit dem Spektrum der gesamten Oberfläche von 66-0. Dabei ist die Intensität der registrierten Signale, normiert über die jeweils aufgenommene Gesamtzahl, gegen deren Energie aufgetragen, welche wiederum die Zuordnung zu chemischen Elementen erlaubt. Aufgrund der eingestellten Betriebsspannung von 5 kV ist die Eindringtiefe des Elektronenstrahls vergleichsweise gering.

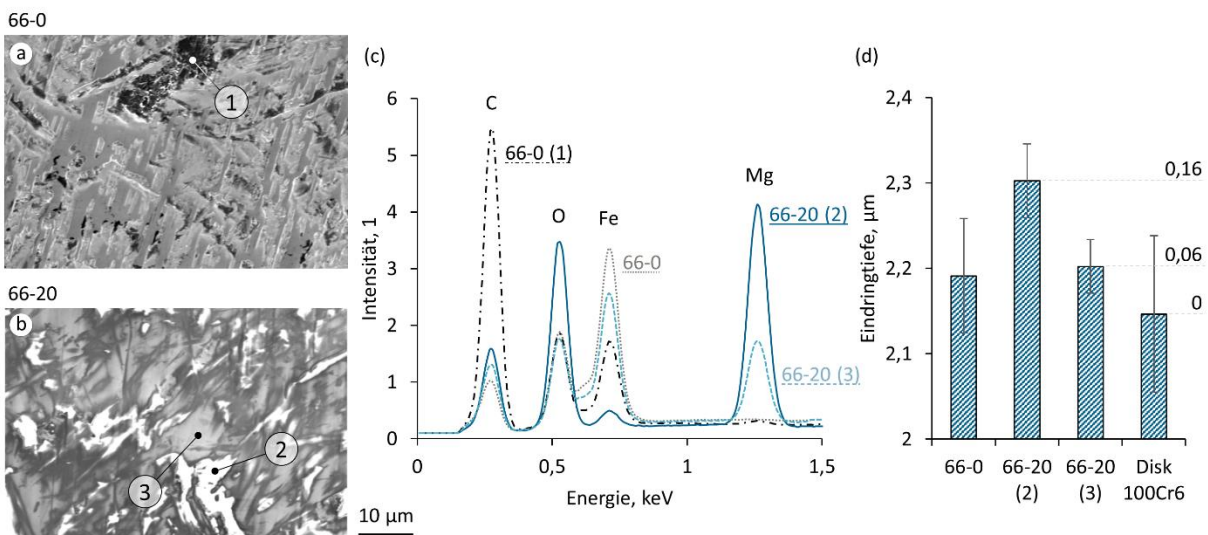


Abbildung 41: REM-Aufnahmen (5 kV) ausgewählter, tribologisch belasteter Gegenkörper (PoD,  $\rho = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) von (a) 66-0 und (b) 66-20; (c) EDX-Punktanalysen (5 kV); (d) Eindringtiefe eines Mikroindenter.

Generell werden Kohlenstoff C, Sauerstoff O, Eisen Fe und Magnesium Mg erkannt, die aus dem Polymer, den integrierten Fasern, dem Füllstoff und seiner Reaktionsprodukte, der Stahlscheibe sowie Korrosionserscheinungen [230] stammen könnten. Als weitere nachrangige Elemente werden Chrom (als Bestandteil der Stahlscheibe) und Stickstoff (aus PA66) identifiziert. Wie erwartet besteht die größte Differenz der beiden Compounds in der Intensität des Mg-Signals bei 1,25 keV, aber auch das C-Signal bei 0,28 keV bildet an Position 1 einen Kontrast; nicht nur zwischen den Compounds, sondern auch innerhalb der Oberfläche von 66-0. Neben zersetzten Polymeranteilen könnte es von Kohlenstofffasern stammen, die pulverisiert auf den Gegenkörper übertragen wurden. Auf der Oberfläche von 66-20 ist das Mg-Signal an Position 2 markanter, wo auch C und O stärker hervorstechen und die Ausprägung von Fe fast vollständig verschwindet. Das Spektrum an Position 3 gleicht dagegen eher dem von 66-0. Die Eindringtiefe eines Mikroindenters an diesen Punkten (Abbildung 41d) offenbart die entsprechende Schichtdicke. Da die Tiefe eine Überlagerung des Transferfilms und der darunterliegenden Stahlscheibe ist, wird die Differenz zu einem Gegenkörper im Ausgangszustand gezogen. So wird eine Dicke von rund  $0,16 \mu\text{m}$  in der Mg reichen Phase ermittelt, wohingegen die Areale dazwischen kaum Unterschied zum Referenzmaterial und der reinen Stahlscheibe zeigen. Insgesamt befinden sich die Messwerte im Einklang mit der profilometrischen Betrachtung.

Zum besseren Verständnis der örtlichen Verteilung der einzelnen Phasen zeigt Abbildung 42 Mappings der auf den gezeigten Ausschnitten am häufigsten vorkommenden Elemente. Bei 66-0 ist eine hochintensive Konzentration von C-Signalen im oberen Bildbereich auszumachen, wie die Punktmessung an Position 1 bereits vermuten ließ. Genau dort ist die Fe-Intensität stark abgeschwächt, die Stahlscheibe wird also vollständig bedeckt. Bis auf kleinere Ansammlungen von Kohlenstoff wird die übrige Oberfläche von Eisen dominiert. Scheinbar lediglich aus Sauerstoff aufgebaut sind die einleitend beobachteten Schlieren, welche, sehr dünn, noch die Messung der darunterliegenden Fe-Elemente erlauben. Es besteht keine lagemäßige Korrelation von O mit C oder Fe; Polymeranteile und Rost sind demnach unwahrscheinlich und es sollte mindestens eine zusätzliche Sauerstoffquelle vorliegen.

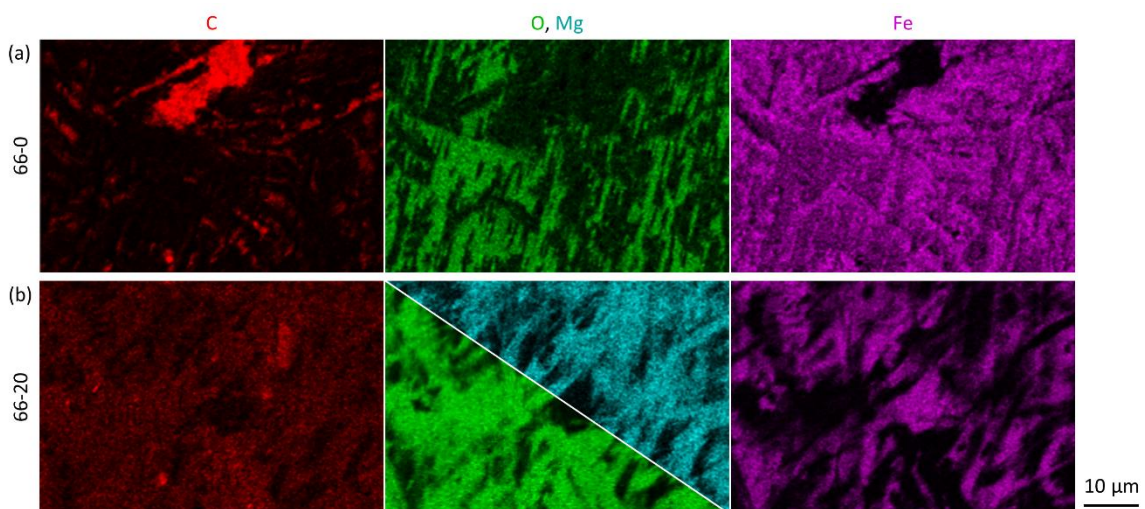


Abbildung 42: EDX-Mappings (5 kV) ausgewählter, tribologisch belasteter Gegenkörper (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) von (a) 66-0 und (b) 66-20.

Bei 66-20 existiert dagegen eine starke örtliche Übereinstimmung von O- und Mg-Signalen, so dass von einer Molekülverbindung der beiden Elemente ausgegangen werden kann. Dessen Struktur ist allerdings unklar; es lassen sich keine belastbaren Informationen zur Quantität oder dem Verhältnis von Mg und O herausarbeiten. Die FTIR-Resultate erlauben allerdings die Unterscheidung zwischen den etwaigen Formen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , mit zwei kovalenten OH-Bindungen, und MgO. Da keine OH-Bindungen auf dem Gegenkörper festgestellt wurden, kommt als Quelle nur MgO infrage. Demnach muss die chemische Umwandlung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tatsächlich im Kontakt abgelaufen sein. Das Reaktionsprodukt MgO hat sich hiernach auf dem Gegenkörper angesammelt und wurde Hauptbestandteil des Transferfilms von 66-20. Die Signale der Stahlscheibe sind in den MgO intensiven Arealen stark gedämpft, insgesamt auch deutlich mehr als bei 66-0. Dies spricht für eine dichte Bedeckung durch den Transferfilm, wie sie gleichermaßen bspw. von Lin et al. [227] für PEEK/Stahl-Kontakte beschrieben wird. Ferner sind einige eher homogen über der Fläche verteilte C-Signale auffällig. Da in Kapitel 4.4.2.2 kaum pulverisierte Faserbruchstücke auf der Grundkörperoberfläche von 66-20 sichtbar waren, kommen bspw. zersetzte Matrixbestandteile in Betracht.

Die erheblich verschiedenen Strukturen, Schichtdicken und chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Transferfilme bzw. des übertragenen Materials zeugen genau wie die Erscheinungsformen auf den Grundkörpern von den konträren Reibungs- und Verschleißmechanismen der Compounds und unterstreichen zugleich die hohe Bedeutung einer Analyse beanspruchter Gegenkörper für die Interpretation tribologischer Messdaten.

#### 4.4.2.4 Niedriglastbereich ( $p_v = 5 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ )

Sowohl durch die Messkurven als auch durch die stationären Kennwerte in Kapitel 4.4.1 wurde eine Schwäche der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds im Niedriglastbereich offensichtlich, welche im Folgenden am Beispiel 66-20 verglichen mit 66-0 aufgeklärt wird.

Abbildung 43a zeigt repräsentative Verläufe des Reibungskoeffizienten der beiden Materialien während eines Laststeigerungsversuchs bei 4 m/s, mit einer Stufung von  $\Delta p = 0,25 \text{ MPa}$ . Präziser als in Abbildung 25 können so Lasten mit prominenten Änderungen im tribologischen Verhalten identifiziert werden. Tatsächlich ist bereits zu Beginn der 1 MPa Stufe eine signifikante Steigerung des Reibungskoeffizienten zu verzeichnen, welche sich jedoch bereits nach rund 20 min umkehrt und den Wert um 28% fallen lässt. Bei 1,25 MPa erreicht dieser Effekt mit einer anfänglichen Erhöhung um 60% – auf einen Maximalwert von 0,75 – seine volle Ausprägung. Für die weitere Analyse wurden daher zusätzliche Versuche nach 7 h unterbrochen und die Oberflächen mikroskopisch charakterisiert. Der Abfall des Reibungskoeffizienten folgt wieder nach wenigen Minuten und bringt ihn auf ein Niveau, auf welchem er auch in der Folgestufe verbleibt. Es stellt sich eine Balance mit leichter Oszillation um einen Mittelwert ein. Die Umhüllenden zeigen eine insgesamt geringe Schwankungsbreite der Rohdaten an; die temporären Zunahmen des Reibungskoeffizienten sind also nicht auf kurzzeitige Ausschläge, sondern eher auf intrinsisches Systemverhalten zurückzuführen. In Kontrast dazu wird bei 66-0 bei Lasten  $< 1 \text{ MPa}$  eine hohe Variation mit Spitzenwerten zwischen 0,55 und 0,65 erfasst. In den folgenden Lastsegmenten verbleiben die Werte jedoch konstant bei rund 0,4.

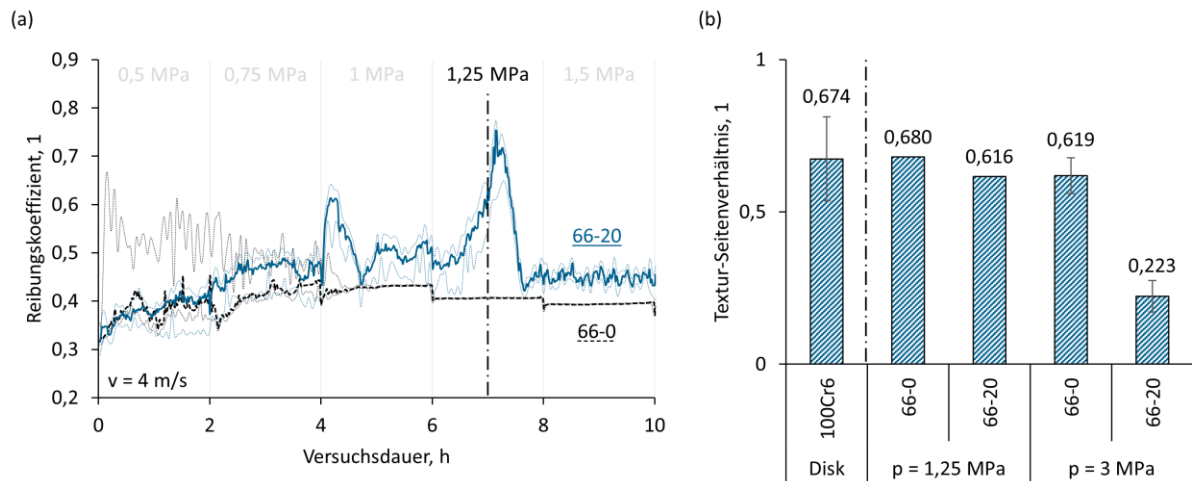


Abbildung 43: Niedriglastverhalten (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ) von 66-0 und 66-20 im Vergleich: (a) Repräsentative Messkurven des Reibungskoeffizienten; (b) Textur-Seitenverhältnis, welches sich nach verschiedenen Beanspruchungen einstellt.

Erste Hinweise zu den mechanismenbezogenen Unterschieden im Vergleich zu mittleren Lasten ( $p v = 12 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ ) gibt das Textur-Seitenverhältnis  $S_{tr}$  der beanspruchten Probenoberflächen (Abbildung 43b), mit welchem sich die privilegierte Richtung der Oberflächenstrukturen quantifizieren lässt. Bei sowohl 66-0 als auch 66-20 stellt sich im Niedriglastbereich ein Verhältnis um 0,65 ein; es liegen eher kurze Strukturen mit geringem Orientierungsgrad vor. Die Größenordnung entspricht der des Stahl-Gegenkörpers, sodass sich dessen Strukturierung aufgeprägt haben könnte, jedoch spielen auch hervorstehende Fasern bei der Ermittlung der Werte eine große Rolle. Nach Beanspruchung mit 3 MPa verbleibt der Wert von 66-0 auf demselben Niveau, wohingegen bei 66-20 eine starke Minderung auf 0,223 erfolgt. Ein kleines Textur-Seitenverhältnis steht für hohe Oberflächenanisotropie, welche hier hauptsächlich durch die beobachteten Gräben hervorgerufen wird. Diese entstehen demnach scheinbar erst ab einer gewissen Last.

Tatsächlich ergeben sich nach einer Maximallast von 1,25 MPa einige Unterschiede hinsichtlich der Verschleißerscheinungsformen. Bei den ellipsenförmigen Strukturen auf der Oberfläche von 66-0 (Abbildung 44a) handelt es sich um schräg abgeschliffene Fasern. Sie ragen im Mittel  $0,46 \mu\text{m}$  über die Matrixebene hinaus und bedecken rund 7,55% der Fläche. Konform mit den Schliffbildern (siehe Abbildung 16) sind sie eher senkrecht zur Beanspruchungsrichtung orientiert. Auffallend sind die zahlreichen Faserbrüche (1) auf der sonst sehr glatten Oberfläche ( $S_a = 0,11 \mu\text{m}$ ). Dadurch lösten sich bis zu  $5 \mu\text{m}$  große Stücke, welche anschließend durch die vermutlich bereits erweichende Matrix gezogen oder darin eingebettet wurden. Größere Splitter prallten gegen und beschädigten noch intakte Fasern oder wurden an deren Rändern umgelenkt (2). Darüber hinaus sind Spannungsfelder an den Faser/Matrix-Übergängen (3) kennzeichnend für einsetzende Materialermüdung. Wenn auch in abgeschwächter Form, sind die nach 3 MPa beobachteten Mechanismen bereits erkennbar; Faserschädigung bestimmt beim Referenzmaterial also auch im Niedriglastbereich den Verschleißprozess.



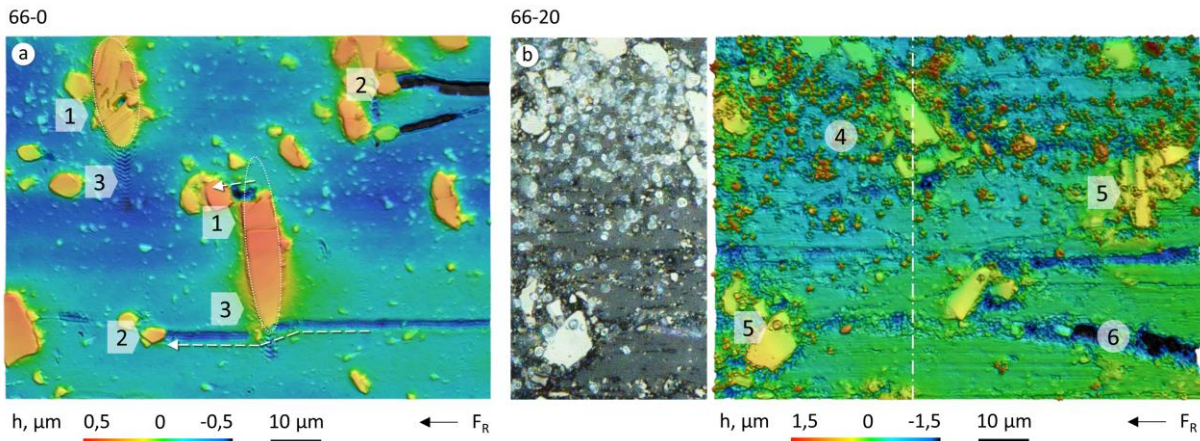


Abbildung 44: Verschleißerscheinungsformen von (a) 66-0 und (b) 66-20 nach Abbruch eines Versuchs bei  $p = 1,25$  MPa (PoD,  $v = 4$  m/s).

Die Oberfläche von 66-20 (Abbildung 44b) begründet dessen hohe Differenz im Textur-Seitenverhältnis: Statt breiter Gräben, die sich über die gesamte Länge ziehen (siehe Abbildung 35), sind zahlreiche rund  $1 \mu\text{m}$  große Einzelpartikel zufällig auf der Oberfläche (4) und den Faserenden (5) verteilt, die wenigen sichtbaren Gräben sind noch nicht ausgefüllt (6). Zur besseren Identifizierung der Partikel ist für eine Teilfläche des Profils zusätzlich die optische Aufnahme abgebildet. Die Teilchen strömen offenbar durch die Kontaktzone und verursachen sowohl erhöhten Bewegungswiderstand als auch Drittkörperverschleiß. Sie verbleiben zwischen den Oberflächen von Grund- und Gegenkörper bis sie sich in Schädigungen anlagern oder in einen Transferfilm eingliedern. Ein ähnlicher Mechanismus wird von Horovistiz et al. [114] für GF-Fragmente und von Chang et al. [86] für  $TiO_2$ - und Graphit-Partikel vermutet. Insgesamt skizzieren die Daten eine Art Selbstheilungsmechanismus, welcher allerdings mit kurzzeitig erhöhter Reibung während der Initialzündung einhergeht.

#### 4.4.3 Kontrollversuche

Ob tatsächlich die chemische Umwandlung oder eher die reinen Füllstoffeigenschaften Einfluss auf die Tribologie der Compounds nehmen und inwiefern deren erhöhter E-Modul dabei eine Rolle spielt wurde in erstem Ansatz mithilfe der Kontrollcompounds geprüft.

Laststeigerungsversuche bei konstanten  $4 \text{ m/s}$  (Abbildung 45) demonstrieren starke Abweichungen im Reibungsverhalten bereits ab  $1,5 \text{ MPa}$ : Während der Reibungskoeffizient von 66-20 nach anfänglich hohen Werten schnell abnimmt und konstant niedrig bleibt, durchlaufen sowohl 66-e20-CC als auch -CF ein Maximum ( $0,53$  und  $0,77$ ) bei rund  $2 \text{ MPa}$ . Analog zu 66-0 fallen die Werte danach linear ab. Die stellenweise um  $36\%$  (CC) und  $97\%$  (CF) gegenüber 66-20 erhöhten Werte könnten mit abrasiven Effekten von Faserbruchstücken oder der integrierten Partikel zusammenhängen. In Bezug auf die Verschleißrate hat  $CaCO_3$  offenbar eine ähnliche Wirkung wie  $Mg(OH)_2$ : Die Messwerte sind zumindest bis  $4 \text{ MPa}$  nahezu identisch. Danach überschreitet 66-e20-CC jedoch eine kritische Lastgrenze, dicht gefolgt vom Totalausfall bei  $5,5 \text{ MPa}$ . Partikelform und -eigenschaften sind somit offenbar Teil der durch  $Mg(OH)_2$  beobachteten Verbesserungen, erklären diese aber nicht vollumfänglich.

Die pv-Grenzen liegen bei 66-e20-CF deutlich weiter auseinander: Schon bei niedrigen Lasten nimmt dieses System mittlere Verschleißraten zwischen  $2$  und  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  an, die auf einen Maximalwert von  $5,27 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  bei  $2,5 \text{ MPa}$  hinauslaufen; mehr als das Achtfache der Rate von 66-20. Die Messtemperatur beträgt dort  $148^\circ\text{C}$ , rund  $50^\circ\text{C}$  über den anderen Compounds. Dies bestärkt, wie bereits für 66-0 vermutet, dass die kritische Lastgrenze vorrangig mit thermischen Effekten in Zusammenhang zu stehen scheint. Bemerkenswert ist jedoch der ab dem Maximum stete Abfall der Verschleißrate mit weiter steigender Belastung. Auch der Totalausfall wird nicht bis über  $6 \text{ MPa}$  erreicht. Möglicherweise führt der hohe Faseranteil von  $21 \text{ Vol.-%}$  dazu, dass die äußere Last trotz der erweichenden Kunststoffmatrix weitergetragen werden kann.

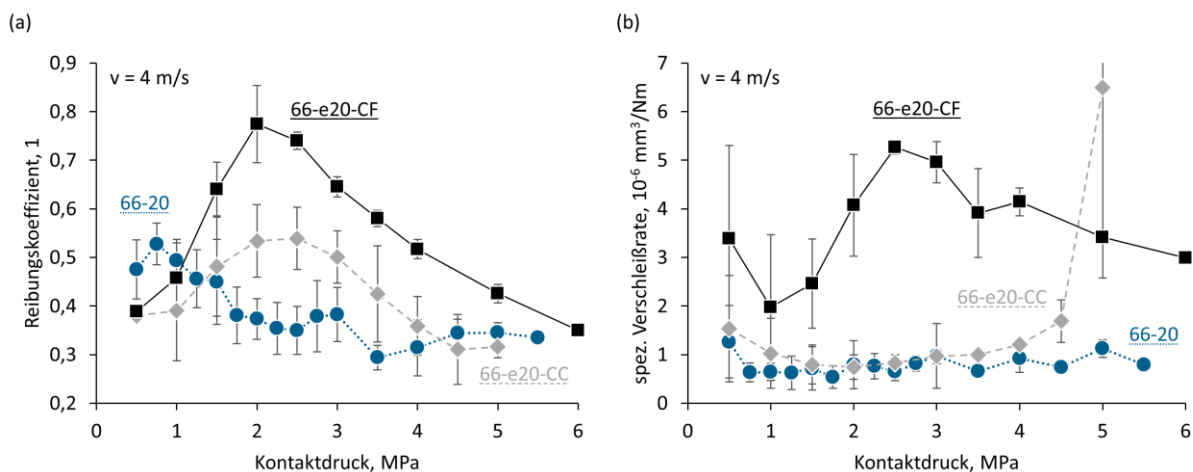


Abbildung 45: Direkter Vergleich der stationären tribologischen Kennwerte von 66-20 mit denen der Kontrollcompounds (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.

Die Erscheinungsformen müssen im direkten Vergleich mit den Aufnahmen von 66-20 interpretiert werden. Die CF- und  $\text{CaCO}_3$ -gefüllte Variante (Abbildung 46a) zeigt eine zerklüftete Oberfläche, generell jedoch ein sehr ähnliches Schädigungsbild wie es die annähernd identischen Verschleißwerte bereits erwarten ließen. Im Detail fällt auf, dass die entstandenen Gräben nicht vollständig durch Partikel ausgefüllt sind (1), wodurch sich freiliegende Faserkanten (2) ergeben. Zudem gibt es vergleichsweise mehr Anzeichen von adhäsionsbedingter Schädigung, z.B. Grübchen (3), und Faserablösung (4), was zum einen den höheren Reibungskoeffizienten erklären und zum anderen bereits den Beginn der Phase übermäßigen Verschleißes andeuten könnte. Die Oberfläche von 66-e20-CF (Abbildung 46b) ist dagegen übersät mit Faserbruchstücken unterschiedlicher Größen. Es ist davon auszugehen, dass die Fasersplitter die Kontaktzone dominieren und durch Vorgänge hauptsächlich abrasiver Natur die hohen Reibungs-, Temperatur- und Verschleißwerte begründen. Zudem weist die Vorzugsorientierung der noch intakten Fasern auf großflächiges Aufschmelzen und Schmelzeströmungen in Reibrichtung hin, wie sie schon bei 66-0 bis 66-25 nach Erreichen von  $(pv)_{\text{lim}}$  festgestellt wurden. Insgesamt wird der Verschleißmechanismus von 66-0 durch den erhöhten Faseranteil also lediglich verstärkt. Gegebenenfalls kommen durch den Abtrag der Schmelze jedoch mehr Fasern in Kontakt, welche dann für eine gewisse verschleißmindernde Versteifung und Verfestigung der Oberfläche sorgen.

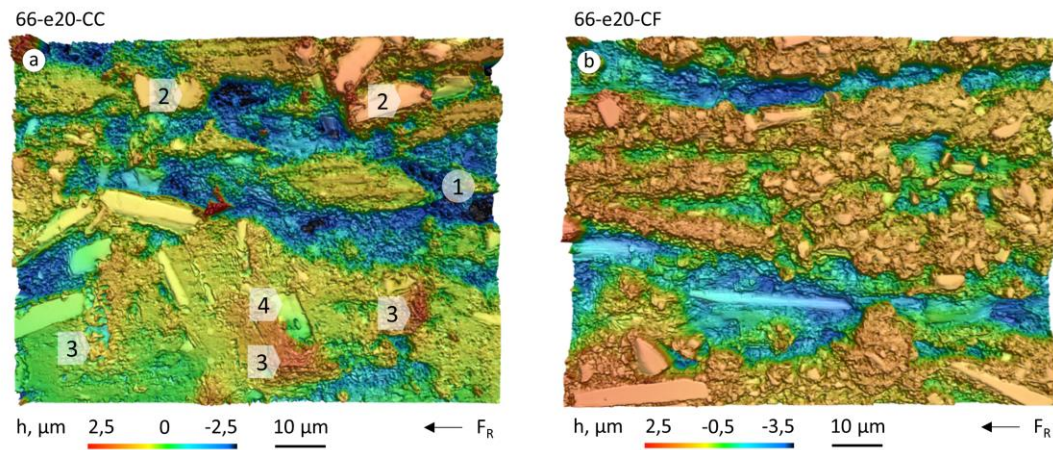


Abbildung 46: Repräsentative Detailaufnahmen der Oberflächentopographien der Kontrollcompounds (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) 66-e20-CC; (b) 66-e20-CF.

Der Vergleich mit den Kontrollcompounds zeigt: Unumstritten hat die Steifigkeit des Materials Einfluss auf das makroskopische Verformungsverhalten, für die Tribologie – mit ihren inhärent mikroskopischen Schädigungsmechanismen – sind jedoch die inhomogenen Charakteristiken auf der Mikroskala und damit auch ausdrücklich das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten entscheidend.



## 5 Tribologische Wirkebenen

Die Integration von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  führt zu einer eindeutigen Verbesserung des tribologischen Verhaltens – zu geringeren Reibungs- und Verschleißwerten. Aus den chemischen Oberflächenanalysen bei einem pv-Produkt von 12 MPa·m/s geht außerdem hervor, dass die Umwandlung des Füllstoffes im Kontakt abläuft und der Reaktionsumsatz nahe 100% liegt. Eine mechanochemische Dehydratisierung ist eher unwahrscheinlich; es können keine auf den Feststoffpartikeln adsorbierten Wassermoleküle nachgewiesen werden. Laut TGA erreichen die lokalen Temperaturspitzen damit mindestens 350°C, wofür auch die analytisch berechneten Blitztemperaturintensitäten sprechen. Unklar ist bisher, inwiefern die chemische Umwandlung des Füllstoffes und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte zu den gemessenen Veränderungen beitragen. Dieses Kapitel befasst sich dahingehend u.a. mit verschiedenen analytischen Ansätzen, setzt sie in Relation zu den bisherigen Erkenntnissen und gibt dadurch Aufschluss über die Effekte von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auf den tribologischen Kontakt.

### 5.1 Anreicherung von MgO

Aus den EDX- und FTIR-Ergebnisse sowie den Oberflächenbetrachtungen lässt sich eine flächige Bedeckung mit MgO sowohl auf dem Gegen- als auch dem Grundkörper herauslesen. Eine entscheidende Beeinflussung des Kontaktbereiches und der auftretenden Reibungs- und Verschleißmechanismen ist damit wahrscheinlich.

#### 5.1.1 Initiale Freigabe und Wirkung auf dem Gegenkörper

Nach anfänglich ähnlichem Verhalten entfernen sich die Kennwerte der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefüllten Compounds ab einem pv-Produkt von 5-8 MPa·m/s immer mehr von denen der ungefüllten Referenz. Bei 12 MPa·m/s ist auf dem Gegenkörper von 66-0 ein brüchiger Film aus kohlenstoffreichen Ablagerungen sichtbar, welcher anscheinend aus zersetzten Matrix/Faser-Bestandteilen aufgebaut ist. Darüber hinaus sind einige in Reibrichtung orientierte, aus einer dünnen Sauerstoffschicht bestehende Schlieren auszumachen. Durch tribologische Beanspruchung bzw. die dadurch verursachte Temperaturerhöhung und elastisch-plastische Verformung können Metalloberflächen in einen hochaktivierten Zustand übergehen, der die Adsorption von Luftsauerstoff vereinfacht [26]. Eine solche Tribooxidation als Sonderform der tribochemischen Reaktion resultiert in der Bildung einer Oxidschicht auf der Stahloberfläche [7,26,232]. Der Aufbau einer Oxidschicht erklärt das zeitabhängige tribologische Verhalten der Compounds in den ersten Laststufen (siehe Abbildung 25): In den Einlaufphasen kommt es zum Übergang von rauheitsbedingten abrasiven zu tribochemisch ausgelösten adhäsiven Mechanismen, wobei sich der polare Charakter von PA66 und die Vergrößerung der realen Kontaktfläche zusätzlich negativ auf den Reibungskoeffizienten auswirken [7,233]. 66-0 scheint sich anschließend hauptsächlich über die als Gleitebene agierende Oxidschicht zu bewegen, weshalb der Reibungskoeffizient einen hochstabilen zeitlichen Verlauf annimmt und im betrachteten Lastbereich nahezu unverändert bleibt.

Die gefüllten Varianten zeigen hingegen eine oder mehrere Aktivierungsphasen bei geringen pv-Produkten, die durch Partikelfreigabe und kurzzeitig erhöhte Reibungs- und Temperaturwerte markiert sind. Chang et al. [86] beobachten sehr ähnliche Einlaufeffekte bei  $\text{TiO}_2$ - und Graphit-

gefülltem, CF-verstärktem PA66 und führen sie auf die Ansammlung und Verteilung der Füllstoffpartikel in der Kontaktzone und auf dem Gegenkörper zurück. Demgegenüber argumentieren Zhang et al. [84] für Nanopartikel gefülltes PEEK, dass die Scherung von Füllstoffagglomeraten zu hoher abrasiv bedingter Reibung gerade bei niedriger Belastung führen kann. Basierend auf den LSM-Aufnahmen und EDX-Messungen ist eine Überlagerung beider Mechanismen wahrscheinlich: Steigt die äußere Belastung, kommen durch erhöhten Volumendurchsatz mehr Füllstoffpartikel und -agglomerate in die Kontaktzone, welche durch Drittkörperabrasion den Grundkörper spanen und gleichzeitig zum Abtrag der Oxidschicht auf dem Gegenkörper führen [232]. Hierdurch kommt die Oberfläche des Grundmaterials in direkten Kontakt mit der Stahlscheibe. Außerdem zeigen die LSM-Aufnahmen bei 5 MPa·m/s, dass die harten Partikel bereichsweise eine Zwischenschicht bilden und entsprechend die reale Kontaktfläche beträchtlich verringern. Beides zusammen bewirkt stark ansteigende Reibungskoeffizienten und Blitztemperaturen, was sich in den Messwerten der Einlaufphasen widerspiegelt. Die hohen Temperaturen setzen die chemische Reaktion in Gang, welche sogleich durch die in den folgenden Abschnitten und Kapiteln beschriebenen Mechanismen für eine Verringerung von Reibungskoeffizient und Verschleißrate sorgt.

### **Transferfilmbildung**

Bei 12 MPa·m/s sind keine Anzeichen einer Oxidschicht mehr zu sehen; sie wird vermutlich vollständig durch die MgO-Partikel ersetzt. In Verbindung mit degradierten Matrixbestandteilen – hierfür sprechen die mit Mg und O korrelierenden C-Signale in der EDX-Analyse – und aufgrund der hohen Kontaktdrücke ist dabei Tribosintern wahrscheinlich: Wie von Lin et al. [87] und Guo et al. [232] für Nanopartikel beschrieben führt die Kompaktierung der einzelnen Zersetzungsprodukte zu einem stabilen Transferfilm, der, formschlüssig eingepresst in die Rauheitstäler des Gegenkörpers, nicht nur verschleißresistent ist, sondern auch den Kontakt zum Grundkörper und damit sowohl abrasive als auch adhäsive Wechselwirkungen reduziert. Ein anderer möglicher Ursprung der C-Signale liegt in der Adsorption von CO<sub>2</sub> durch MgO; ein bereits technisch genutzter Mechanismus, der zur oberflächlichen Umwandlung zu Magnesiumcarbonat (MgCO<sub>3</sub>) führt [234]. Es stellen sich molekulare Strukturen ein, die mit MgO als Keim und MgCO<sub>3</sub> als Monolage die Physisorption von CO<sub>2</sub> bewirken [234]; ein ähnlicher Aufbau wie er für eine Reaktion mit H<sub>2</sub>O auftreten kann (siehe Abbildung 9). Es würde dann nicht wie zunächst vermutet ein wässriger Graphit-ähnlicher Gleitfilm, sondern eher eine Gleitschicht aus adsorbiertem CO<sub>2</sub> vorliegen. Neben den EDX-Mappings wird die Mutmaßung durch die im FTIR-Spektrum festgestellte Degradation der Polymeroberfläche und vor allem die wesentlich intensivere CO<sub>2</sub>-Absorptionsbande des Transferfilms im Vergleich zum Ausgangszustand gestützt.

Die Veränderungen mit dem Füllstoffgehalt lassen sich zum Teil auf die initiale Aufbauphase des Transferfilms zurückführen: Je mehr Füllstoff im Kontakt vorhanden ist, desto schneller wird eine hinreichende Menge MgO auf dem Gegenkörper platziert und desto eher ist ein funktionsfähiger Film vorhanden. Bei ähnlichen Verschleißraten ist bei geringen Füllstoffgehalten ein wesentlich geringerer Reaktionsumsatz zu erwarten, weshalb sich der Aufbau verzögert oder gar unvollständig bleibt. Im Vergleich zum Kontrollmaterial 66-e20-CC könnten die im Gegensatz zu CaCO<sub>3</sub> höhere Härte der MgO-Partikel (6 nach Mohs) sowie der höhere E-Modul (250-300 GPa) ausschlaggebend sein [120]: Nach [232] führen härtere Partikel im Allgemeinen zu einem stabileren

Transferfilm, haben jedoch nach [80] keine direkte Auswirkung auf die Verschleißresistenz, was sich mit den gemessenen Kennwerten deckt. Durch MgO wird ein zwar dünner aber offenbar hocheffektiver Gleitfilm auf dem Gegenkörper erzeugt.

### 5.1.2 Wirkung auf dem Grundkörper

Der für gute tribologische Kennwerte entscheidende Faktor auf dem Grundkörper liegt im Verhalten der lasttragenden Fasern: Diese sollten möglichst graduell abgeschliffen und weder ausgezogen noch zerbrochen werden [226]. Das Verschleißverhalten des gesamten Compounds wird somit vom Prozess des Faserverschleißes dirigiert, welcher jedoch nicht nur vom Zusammenhalt mit der Matrix, sondern auch durch weitere zugesetzte Komponenten stark beeinflusst wird. So ergeben sich durch die Integration von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vorteilhafte Synergieeffekte.

#### Synergie

Die FIB-Schnitte zeigen bei Füllstoffgehalten > 10 Vol.-% deutliche Hohlrumbildung um die Faser herum, verursacht durch die lokale Ansammlung von Füllstoff. Durch solche Fehlstellen wäre mit einem Versagen der Faser/Matrix-Grenzflächen (*debonding*) zu rechnen, was in den Verschleißerscheinungsformen jedoch kaum beobachtet wurde. Einer der Hauptmechanismen von Nanopartikeln für die Verschleißreduktion liegt im Schutz dieser Grenzflächen: Durch Versteifung umliegender Materials werden dort Deformationen und Spannungskonzentrationen reduziert [84]. Womöglich wird eine kritische Schädigung also gerade durch die lokale Akkumulation von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vermieden: Die Partikel und Agglomerate scheinen die Fasern im Werkstoffvolumen zu verkapseln, deren Umgebung zu versteifen und damit Grenzflächenermüdung und daraus resultierenden Faserauszug zu verhindern.

Auf der Oberfläche sind eher die durch die chemische Reaktion entstehenden MgO-Partikel von Bedeutung; nach den REM-Aufnahmen sind sie im Vergleich zum Ausgangsstoff kleiner und haben eine abgerundete plättchenartige Struktur, ganz ähnlich zu bekannten Festschmierstoffen. Außerdem sind auf den LSM-Aufnahmen im Gegensatz zum Werkstoffinneren keine größeren Agglomerate mehr sichtbar, welche demnach durch die tribologische Last aufgebrochen oder kontinuierlich freigelegt wurden. Die Abbildungen zeigen weiterhin, dass sich die MgO-Partikel frei zwischen den Oberflächen bewegen können und damit durch Gleit- und Rolleffekte den Bewegungswiderstand verringern [86]. Einige Partikel sammeln sich so auch vor den leicht herausstehenden Faserenden an, wodurch der direkte Kontakt der Fasern mit dem Gegenkörper reduziert wird und MgO einen Teil der Stoßenergie aufnimmt. Nach Lin und Schlarb [85,87] werden die Fasern dadurch nicht mehr seitlich durch die Rauheitsspitzen der Stahlscheibe belastet, sondern parallel; statt schlagartiger Beanspruchung wird die Last über Schub am Faserquerschnitt eingetragen (*fibre thinning*). Ein Bruch der Faserenden und eine mögliche Furchung der Kunststoffmatrix durch die Bruchstücke – die Hauptverschleißursachen von 66-0 – werden unwahrscheinlicher [85,87]. Zusammenfassend würde die Komponente  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  / MgO demnach, mit unterschiedlichen Nuancen und Gewichtungen, über alle in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Wirkweisen mikro- und nanoskaliger Triboadditive verfügen.

### Vernarbung

Abgesehen von diesen bekannten Mechanismen wird mit steigendem Füllstoffgehalt zusätzlich ein Selbstheilungs- oder eher Vernarbungseffekt prominent, wie er z.B. von Cao et al. [235] für tribologisch aktive Beschichtungen beschrieben wird.

Wie im vorigen Kapitel dargelegt wird die Oxidschicht auf dem Gegenkörper durch die in der Kontaktzone befindlichen Partikel abgerieben, wodurch die Compoundoberfläche in unmittelbarem Kontakt mit dem Gegenkörper tritt. Hierdurch wird die Beschädigung des Grundkörpers durch die Rauheitsspitzen des Gegenkörpers, verstärkt durch Drittkörperabrasion, erst ermöglicht, was die in Belastungsrichtung orientierten charakteristischen Furchen (siehe Abbildung 32b und c) und den hohen Bewegungswiderstand zur Folge hat. Das Textur-Seitenverhältnis von 66-20 (siehe Abbildung 43b) bekräftigt, dass die Furchen erst ab einem bestimmten pv-Produkt auftreten – hoch genug für einen für den Abtrag der Oxidschicht hinreichenden Partikeldurchsatz. Die initial verursachten Furchen resultieren ähnlich wie bei 66-0 beobachtet in freiliegenden Angriffsflächen: Es folgt eine progressive selbstverstärkende Zunahme der Schädigungen, die die rapide ansteigenden Reibungskoeffizienten begünstigt.

Nach temperaturbedingter Aktivierung der chemischen Reaktion schlägt das Verhalten um: Die mikroskopischen Aufnahmen zeugen von einer Auffüllung/Vernarbung der Furchen und Riefen durch die freigesetzten Partikel. Diese verhaken und sammeln sich allmählich in beschädigten Arealen, verringern damit die Angriffsfläche und das weitere Ausbrechen, Pflügen und Spanen des Grundmaterials und bringen so den Schädigungszuwachs zum Erliegen. Es stellt sich eine Balance ein zwischen dem Entstehen und dem Vernarben von Schädigungen, wie es die variierenden Ausfüllungsstadien auf den LSM-Aufnahmen belegen (siehe Abbildung 35a). Kleine Schwankungen in dieser Balance schlagen sich in den teils periodisch fluktuierenden Reibungskoeffizienten nieder.

Der Effekt hängt unmittelbar mit der Freigaberate des MgO zusammen: Ein zu geringer Reaktionsumsatz führt zu einem Ungleichgewicht, sodass Schädigungen schneller entstehen als sie aufgefüllt werden können (siehe Abbildung 32b). Die Rate wird zum einen vom Füllstoffgehalt definiert, zum anderen vom umgesetzten Materialvolumen (= Verschleiß) und damit auch von der aufgebrachten Last. Bspw. beträgt die spezifische Verschleißrate von 66-20 bei einem pv-Produkt von 5 MPa·m/s im Mittel  $0,626 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , woraus sich nach Gleichung (24) eine zeitbasierte volumetrische Verschleißrate von rund  $3 \cdot 10^6 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{min}$  ergibt. Multipliziert mit dem Volumenanteil und der Dichte von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  führt dies zu einem Masseumsatz von:

$$w_{m,\text{Mg}(\text{OH})_2} = \phi \cdot w_v \cdot \rho_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \approx 1,44 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \quad (53)$$

Ist die Temperatur im Kontakt hoch genug, stellt sich ein annähernd konstanter Reaktionsumsatz ein. Unter der fundierten Annahme vollständiger chemischer Umwandlung während des Ver-

schleißprozesses und mit der Dichte von MgO ( $= 3,58 \text{ g/cm}^3$  [120]) lässt sich daraus die Freigabe-  
rate als Dicke einer über  $A_0$  verteilten Reaktionsschicht berechnen. Verbleiben nur angenom-  
mene 50% der Partikel auf dem Grundkörper folgt:

$$\dot{h} = 0,5 \cdot \left( \frac{0,6912 \cdot w_{m,Mg(OH)2}}{\rho_{MgO} \cdot A_0} \right) \approx 8,67 \frac{nm}{min} \quad (54)$$

Nach 30 min würde die Schichtdicke demnach mit  $0,26 \mu\text{m}$  die Größenordnung der Oberflächen-  
rauheit erreichen. Entscheidender ist jedoch die Zeit bis zur Ausfüllung der Schädigungen, welche  
bei dem betrachteten pv-Produkt knapp 40% der Fläche bedecken und eine durchschnittliche  
Tiefe von  $0,2 \mu\text{m}$  aufweisen (Abbildung 47a). Wird deren profilometrisch vermessenes Volumen  
herangezogen und auf die gesamte Oberfläche extrapoliert ( $\approx 2,3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ ), würde die vollstän-  
dige Ausfüllung knapp 17 min in Anspruch nehmen. Dies entspricht in etwa der Zeit des Abfalls  
des Reibungskoeffizienten in der Einlaufphase, vom höchsten zum niedrigsten Wert (siehe Abbil-  
dung 43a).

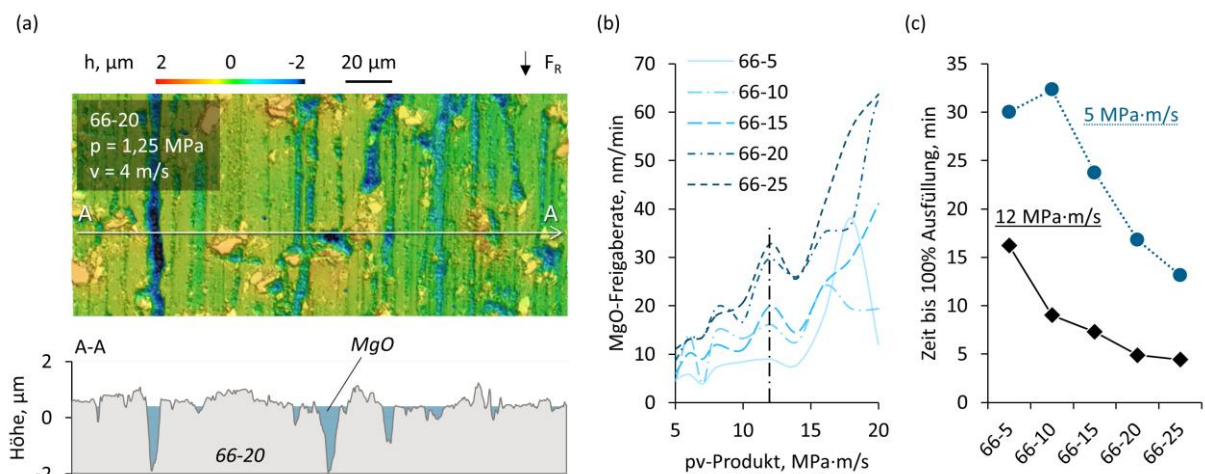


Abbildung 47: Ausfüllung der Furchen durch freigegebenes MgO: (a) Darstellung anhand eines  
beispielhaften Profilschnitts (66-20,  $p = 1,25 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ); (b) MgO-Freigabe-  
rate abhängig von Belastung und Füllstoffgehalt; (c) Zeit bis zur vollständigen  
Ausfüllung des Furchenvolumens.

Aufgrund der Änderungen im Masseumsatz ist das Verhalten stark last- und füllgehaltabhängig:  
Bis  $8 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  hat sich die Freigabe-  
rate von 66-20 bspw. bereits mehr als verdoppelt, 66-5 benö-  
tigt hingegen bis  $16 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  um einen ähnlichen Wert anzunehmen (Abbildung 47b). Die Ergeb-  
nisse des Modells korrelieren stark mit den stationären Kennwerten (siehe Abbildung 28a): Der  
ungünstige Lastbereich zieht sich hierbei von  $4\text{-}5$  (66-25) bis  $11\text{-}13 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  (66-5). Zudem sind  
die Schwankungen der Freigabe-  
rate bei niedrigen Lasten bezeichnend für die dort sehr unregel-  
mäßigen und stark streuenden Reibungskoeffizienten.

Die Zeit bis zur vollständigen Ausfüllung (Abbildung 47c) ist ein Indikator für die Geschwindigkeit,  
mit der neu entstehende Schädigungen ausgeglichen werden. Dies ist gerade für die Phase kurz  
vor der Initialzündung der chemischen Umwandlung relevant, da hier erstmalig und großflächig  
schwerwiegende Furchen entstehen und gleichzeitig noch keine MgO-Partikel durch die Kontakt-  
zone fließen. Im Vergleich zu 66-20 erhöht sich die Zeit bei niedrigeren Füllstoffgehalten bei

sonst gleichbleibenden Eingaben um das Doppelte bis Dreifache. Steigt das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit neuer Schädigungen zur Auffüllgeschwindigkeit bereits bestehender Schädigungen, so verlängert sich dementsprechend die Phase des erhöhten Bewegungswiderstandes. Daher verbleiben die Reibungskoeffizienten bspw. bei 66-5 in den ersten Laststufen auch in der stationären Phase noch hoch und fallen erst bei höherem Masseumsatz (= hohen pv-Produkten) auf ein niedrigeres Niveau. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt auch der Reaktionsumsatz zu, sodass das System zügiger in einen vorteilhaften stabilen Zustand übergeht; sichtbar an der proportional zum Füllstoffgehalt sinkenden Einlaufzeit (siehe Abbildung 25a).

### Wirkebenen

Die vorteilhaften Mechanismen auf dem Grundkörper sind in zwei Wirkebenen verankert:

1. Schäden verhindern (Synergie Fasern /  $Mg(OH)_2$  /  $MgO$ , Schutz der Faser/Matrix-Grenzflächen, Roll- und Rampeneffekt)
2. Schäden ausbessern (Vernarbungseffekt)

Ab einem Füllstoffgehalt von 15 Vol.-% ändern sich die tribologischen Kennwerte marginal, sodass möglicherweise eine Sättigung der beschriebenen Effekte eintritt. Die leichte Verbesserung bei 66-25 könnte mit dem vergleichsweise höheren Faseranteil (siehe Abbildung 24b) oder den verbesserten mechanischen Eigenschaften zusammenhängen (siehe Abbildung 20).

## 5.2 Dampfstrom

Das zweite Reaktionsprodukt, Wasser, wird aufgrund der hohen Temperaturen als Dampf freigesetzt. Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen chemischen Wechselwirkungen mit zersetztem Matrixmaterial sind zwar generell möglich, da die FTIR-Spektren auf thermische Degradation der Polymeroberfläche hindeuten, können jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. So fehlt bspw. die für COOH typische Bande um  $1700 \text{ /cm}$ . Ein konstanter Reaktionsumsatz führt jedoch zu einem steten Dampfstrom durch die Kontaktzone und aus dem System heraus. Insofern sich zu jedem Zeitpunkt ein gewisser Teil der Wassermoleküle im Zwischenraum der Kontaktflächen befindet – das stationäre System in einem Zeitinkrement als isochor angenommen werden kann – entsteht ein innerer Druck. Dieser wirkt der extern aufgebrachten Last entgegen und erzeugt dadurch eine Art Schmierwirkung.

Der Dampf fließt durch ein freies Volumen  $V$ , welches sich aus der realen Kontaktfläche – mittels der analytischen Gleichungen auf 5% geschätzt – und dem Rauheitsprofil ergibt und analog zum vorigen Kapitel aus den profilometrischen Messungen von 66-20 (Abbildung 48a) gewonnen wird ( $\approx 10,5 \cdot 10^6 \text{ } \mu\text{m}^3$ ). Der resultierende Druck lässt sich damit näherungsweise über die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase berechnen:

$$p_{H_2O} = \frac{nRT}{V} \quad (55)$$

$R = 8,31446 \text{ J/molK}$  ist die universelle Gaskonstante und  $T = (350 + 273,15) \text{ K}$  die Temperatur des Dampfes. Die Stoffmenge  $n$  wird aus dem Masseumsatz und der molaren Masse

$M = 18,015 \text{ g/mol}$  von  $\text{H}_2\text{O}$  abgeleitet und mit einem Faktor verrechnet, der den Anteil der stets im Kontaktbereich befindlichen Moleküle schätzt. Für eine Last von  $12 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  folgt:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \cdot \left( \frac{0,3088 \cdot w_{m,Mg(OH)_2} \cdot 1 \text{ s}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right) RT \cdot V^{-1} = 0,348 \text{ MPa} \quad (56)$$

Durch den geringen Wert ist eine unmittelbare Wirkung auf den tribologischen Kontakt lediglich bei kleinen äußeren Kräften denkbar, wie es der direkte Vergleich der Druck- (PoD) und Geschwindigkeitssteigerungsversuche (BoR) auch andeutet. Bei kleinen pv-Produkten und Füllstoffgehalten liegen die berechneten Werte jedoch im Bereich der Messunsicherheit des Kraftsensors und auch mit Höchstwerten um  $0,75 \text{ MPa}$  ( $66\text{-}25$ ,  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$ ) sollte der Dampfdruck kaum ausreichen, um der äußeren Last entgegenzuwirken und das makroskopische Verhalten zu beeinflussen.

Die experimentelle Betrachtung mit definiert steigender Gegenkörpertemperatur kommt zu einem ähnlichen Ergebnis. Durch die fixierte Probenhalterung ( $\Delta h = 0$ ) und unregelmäßige äußere Kraft konnte dabei der intern generierte Druck gemessen werden; Abbildung 48b zeigt dessen Entwicklung bezogen auf den Startwert ( $\approx 1 \text{ MPa}$ ). Zusätzlich dargestellt sind die gemessenen Reibungskoeffizienten, deren genereller Verlauf stark mit dem Verlauf der stationären Kennwerte über dem pv-Produkt korreliert, sodass wie zunächst angenommen eine gewisse Lastäquivalenz zu den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Versuchen herrscht.

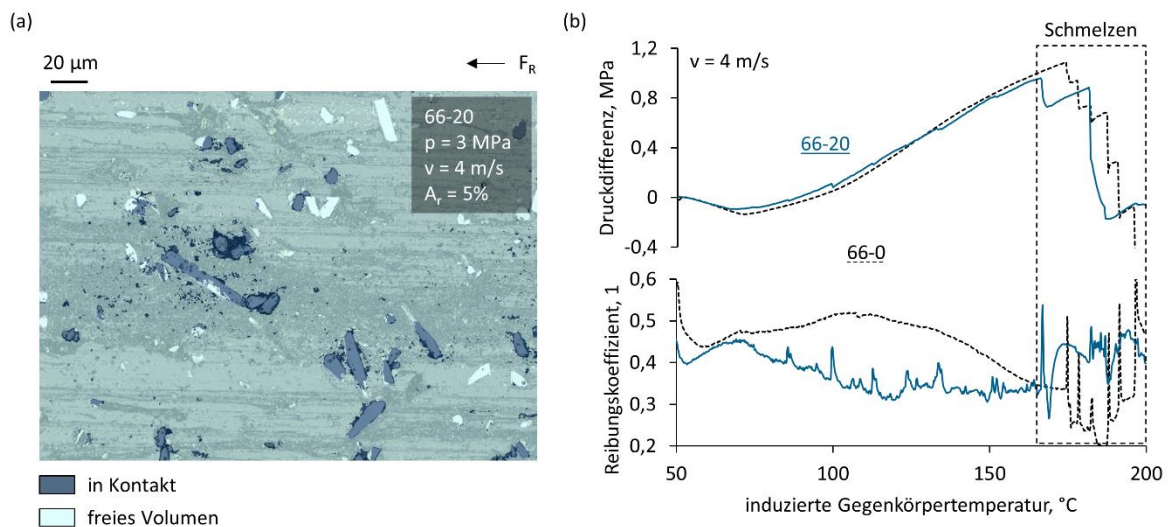


Abbildung 48: Abschätzung des durch Wasserdampf entstehenden Drucks: (a) Ermittlung des freien Volumens für die rechnerische Bestimmung; (b) Repräsentative Ergebnisse der Temperatursteigerungsversuche (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ).

In den ersten 1-2 min der Versuchsdauer beträgt die tatsächliche Gegenkörpertemperatur reibbedingt bereits um  $60^{\circ}\text{C}$ , erst danach erfolgt eine externe Aufheizung. Die initiale Senkung der Druckdifferenz ist daher auf verschleißbedingten Materialabtrag zurückzuführen, der darauffolgende lineare Anstieg auf die thermische Expansion der Kontaktpartner. Der dort gegenüber der Referenz um  $0,05 \text{ MPa}$  höhere Wert von  $66\text{-}20$  ist nicht signifikant und könnte zudem mit anderen kontaktmechanischen Effekten in Verbindung stehen. Der gemessene Druck geht in einen leicht

degressiven Verlauf über, bevor die Proben bei 167 (66-20) und 175°C (66-0) beginnen großflächig aufzuschmelzen – erkennbar am stufenförmigen Druckverlust aufgrund des Abtrags geschmolzener Materialbereiche – und schließlich bei rund 190°C versagen.

Berechnung und Experiment zeigen: Der im Kontakt entstehende Dampf führt nicht zu makroskopisch effektiven Drücken. Die Wirkmechanismen des freigegebenen Wassers könnten demnach höchstens indirekt bzw. unterstützend ausfallen, bspw. analog zur Flüssigwasserschmierung durch die Abtragung abrasiver Verschleißpartikel aus der Kontaktzone [57].

### 5.3 Kühleffekt

Die lokale Kühlung aufgrund endothermer Zersetzung ist mit überschaubaren experimentellen Methoden nicht zu erfassen, zur Beschreibung wird daher ein thermodynamisch analytisches Modell entwickelt, dessen Systemgrenze den Kontaktbereich von Grund- und Gegenkörper auf mikroskaliger Ebene umschließt (Abbildung 49a).

Das Modell ist von der Verschleißrate unabhängig, da ein höherer Volumendurchsatz unter der Prämisse vollständiger chemischer Umwandlung auch mit einem höheren Reaktionsumsatz und dementsprechend stärkerem Kühleffekt einhergeht. Die Reaktionsenthalpie verursacht einen negativen Wärmefluss – aus dem System heraus – welcher nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik dem Produkt aus resultierender Temperaturdifferenz und Wärmekapazität entspricht:

$$\Delta H = -Q = -\Delta T \cdot C_p \quad (57)$$

Mit den Volumenanteilen, Dichten und spezifischen Wärmekapazitäten aller Systemkomponenten sowie der spezifischen Reaktionsenthalpie folgt daraus:

$$\Delta T = -\frac{\Delta H}{\sum C_{p,i}} = -\frac{(\phi \rho \Delta \xi_R)_f}{\sum (\phi \rho c_p)_i} \quad (58)$$

Der Zähler beinhaltet den reagierenden Systemanteil – die endotherme Reaktion des Füllstoffes – und der Nenner die davon beeinflusste Fraktion, wobei zunächst von einer gleichmäßigen Aufteilung des Wärmeflusses auf alle Komponenten ausgegangen wird. Der reagierende Teil besteht allein aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Aus der DSC-Analyse des Reinstoffes geht eine Reaktionsenthalpie von  $(1201 \pm 5)$  J/g hervor, sodass sich für 66-20 ein Energieumsatz von rund  $575 \text{ J/cm}^3$  ergibt. Mit 69% nimmt der Stahl-Gegenkörper den größten Teil der beeinflussten Komponenten ein, gefolgt von der Polymermatrix mit 29% und den Fasern mit 2%. Die Wärmekapazität von PA66 bei 300°C wurde zu  $2,11 \text{ J/gK}$  experimentell bestimmt und für CF nach [236] zu  $1,01 \text{ J/gK}$  berechnet. Gleichung (58) liefert hierfür eine Temperaturreduktion von 97 K (Abbildung 49b), was bereits eine Abmilderung thermisch bedingter Schädigung verspricht. Wird basierend auf [226] angenommen, dass sich die Erwärmung auf den Grundkörper und hier insbesondere auf die Faserenden und die umliegende Matrix fokussiert, die Reaktion damit vornehmlich dort abläuft und sich die beeinflussten Komponenten entsprechend reduzieren, steigt der Kühleffekt auf 308 K (nur PA66/CF) und 332 K (nur PA66).



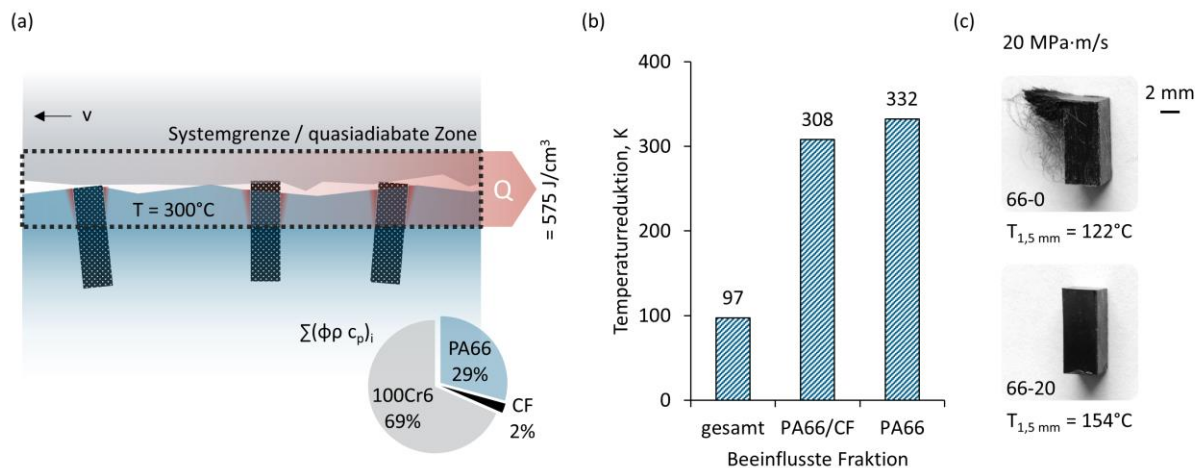


Abbildung 49: Thermodynamisches Modell (66-20) zur Abschätzung des Kühleffektes der endothermen Reaktion: (a) Schematische Darstellung; (b) Berechnete Temperaturreduktion; (c) Repräsentative Prüfkörper nach tribologischer Belastung ( $\text{PoD}$ ,  $\rho = 5 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ).

Zur Überprüfung der tribologischen Auswirkungen wurden Stichversuche bei verschiedenen Lasten abgebrochen. Ein Vergleich der mit  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  beanspruchten Probekörper (Abbildung 49c) lässt bei 66-20 keine makroskopischen Anzeichen thermischer Schädigung erkennen, obwohl die Kontakttemperatur laut FE-Simulation (siehe Kapitel 4.4.1.3) bereits über der Schmelztemperatur der Matrix lag. Bei 66-0 wurde die Oberfläche hingegen völlig deformiert und die Probe zeigt bis in eine Tiefe von rund  $50 \mu\text{m}$  Anzeichen thermischer Beeinflussung. Konform mit theoretischen Annahmen [8,237] scheint sich während des tribologischen Versuchs eine ausgeprägte thermische Grenzschicht zu bilden. Ein Ungleichgewicht zwischen Wärmeeintrag und -abtransport führt – bestärkt durch geringe Wärmeleitfähigkeit und hohe Relativgeschwindigkeit – dazu, dass die reibinduzierte Wärme nur noch zum Teil an die Umgebung abgegeben werden kann; es kommt zu einer quasi-adiabaten Erwärmung der Kontaktzone [237]. Dies erzeugt einen Wärmestau, welcher selbst bei Metall/Metall-Kontakten thermomechanisches Versagen hervorrufen kann [32,238,239]. Da es sich um ein lokales Phänomen handelt, spiegelt sich der Effekt nicht unbedingt in den Temperaturmesswerten wider, die lediglich ein Indikator für die mittleren Grundtemperaturen sein können. Der Mechanismus manifestiert sich stattdessen im Aufschmelzen größerer Materialbereiche und folglich hohen Verschleißraten. Erst bei weiter steigender Last zeigen auch die gefüllten Compounds diese Erscheinung, in unterschiedlicher Ausprägung (siehe Abbildung 31). Die endotherme Reaktion wirkt also offenbar dem reibinduzierten Temperaturstau in der Kontaktzone entgegen und nimmt dadurch unmittelbar Einfluss auf die auftretenden Versagensmechanismen.

## 5.4 Versagensmechanismen

Das Versagen kunststoffbasierter tribologischer Systeme ist eng verknüpft mit dem Erreichen einer materialabhängigen kritischen Kontakttemperatur, bei der die Matrix schmilzt, die Füll- und Verstärkungsstoffe nicht mehr wirken können und die Verschleißrate entsprechend übermäßig ansteigt [57,62]. Dabei kann durch die stete Phasenumwandlung des Kunststoffes von fest zu flüssig bei steigender Last nicht mehr mechanische Energie aufgenommen werden, wodurch die

Reibungskraft konstant bleibt oder sogar fällt [57], was einem über der Last sinkenden Reibungskoeffizienten gleichkommt. Beides lässt sich bei 66-0 bereits bei Überschreiten von  $(pv)_{krit}$  beobachten. Der Totalausfall ist schließlich durch den geringsten Reibungskoeffizienten und den höchsten Verschleiß gekennzeichnet und demnach auf das großvolumige Aufschmelzen der Matrix zurückzuführen.

Bei den  $Mg(OH)_2$  gefüllten Materialien fließt ein Teil der Reibenergie stattdessen in die endotherme Umwandlung, wodurch sich die lokal in Wärme umgesetzte Energie verringert (siehe Abbildung 8). Wie im vorigen Kapitel ausgeführt bleibt die Matrix dadurch länger intakt und das kritische  $pv$ -Produkt rückt zu höheren Werten. Um  $18 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  (66-20) erreicht die mittlere Kontakttemperatur jedoch den Schmelzbereich der Matrix (siehe Abbildung 30). Dies müsste unmittelbar mit einem ähnlichen Erscheinungsbild wie bei den Probekörpern aus 66-0 einhergehen, allerdings sind selbst kurz vor Totalausfall keine makroskopischen Anzeichen thermischer Beeinflussung erkennbar (Abbildung 49c im Vergleich zu Abbildung 31c), die Proben versagen ohne deutliche Ankündigung. Wegen der mit einer Erhöhung der Temperatur verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Materials erhöht sich die reale Kontaktfläche drastisch, was nach Gleichung (8) in einer Verringerung der Wärmestromdichte und damit in einer Angleichung der Blitz- an die Grundtemperatur resultiert. Als Folge verlassen die erreichten Spitzenwerte ab einem gewissen Punkt den Umwandlungsbereich des Füllstoffes; die Reaktion stoppt. Ein Abbruch der Stoffumwandlung und das Ausschwemmen der  $MgO$ -Partikel (siehe Abbildung 31b) lässt die intensiven Reibungs- und Verschleißmechanismen aus dem Niedriglastbereich wieder hervortreten, nun aber bei wesentlich höherer Last, sodass es zum schlagartigen thermisch bedingten Versagen kommt.

Briscoe und Sinha [237] unterteilen tribologische Schädigungsarten nach ihrem Auftreten in einer Grenzflächenzone – im unmittelbaren Kontakt mit dem Gegenkörper – und in einer Kohäsivzone – unterhalb der Oberfläche im Werkstoffvolumen. Gerade die Versagensbilder in Abbildung 31, aber auch die generell starke Furchung der Polymeroberfläche weisen auf zusätzliche, die Schädigung in der Grenzfläche überlagernde, Mechanismen hin. Wird das Material gefurcht, so entsteht um die Furche herum eine plastische Deformationszone [240]. Die daraus resultierenden Spannungen werden, besonders bei wie hier vorliegenden spröden Werkstoffen (siehe Abbildung 20b), durch unterhalb der Oberfläche lateral verlaufende Mikrorisse abgebaut [240]. Faser/Matrix-Übergänge und Füllstoffagglomerate können dabei als zusätzliche Rissstarter agieren [57]. Laufen die Risse zusammen kann es zum plötzlichen Spanen und Abtrennen größerer Materialbereiche kommen [240], welche anschließend wie beobachtet aus dem Kontakt geschoben oder auf den Gegenkörper übertragen werden. Interne Reibung kann darüber hinaus Wärmequellen im Materialvolumen hervorrufen, welche je nach Ausprägung die Grundtemperatur über die unmittelbar im Kontakt herrschende Temperatur heben [39,57]. Aufschmelzen der Matrix unterhalb der Oberfläche würde das Abscheren oberflächennaher Bereiche weiter begünstigen. Gleichzeitig würden die Fasern dadurch ihren Halt verlieren, eine durch die  $Mg(OH)_2$  Partikel hervorgerufene Verkapselung würde unwirksam. Ein Auszug und Abtrag der Fasern (siehe Abbildung 31b) führt zu einem Tragfähigkeitsverlust und folglich zu einem Anstieg des Verschleißes. Eine starke Erwärmung im und um den Kontakt, flankiert von Ermüdungserscheinungen in der Kohäsivzone,

führt demnach zu dem beobachteten Abschälen ganzer Oberflächenschichten (*peeling-off*). Die das Systemverhalten dominierende Ebene verschiebt sich also teils von der Kontaktzone nach unten, wodurch Oberflächenbeschaffenheit und Transferfilm in den Hintergrund rücken.

Mit steigendem Füllstoffgehalt steigen auch Reaktionsumsatz, Kühleffekt und MgO-Freigaberate (siehe Abbildung 47b), sodass thermische Grenzflächenschädigung weniger, der Vernarbungseffekt jedoch wesentlich stärker ausgeprägt ist. Dadurch sind von vornherein weniger direkte Angriffsflächen auf dem Grundkörper vorhanden, wie der Vergleich in Abbildung 32 zeigt. Auch wird das Material insgesamt mechanisch widerstandsfähiger (siehe Abbildung 19a, Abbildung 20 und Abbildung 21) und dementsprechend resistenter gegen Schädigung im Volumen. Dies führt insgesamt zu der beobachteten Erhöhung der limitierenden Last  $(pv)_{lim}$  (siehe Abbildung 28). Da die Effekte von  $Mg(OH)_2$  zum Großteil lediglich in der Grenzschicht wirken, der Totalausfall jedoch durch die Kohäsivzone mitbestimmt wird, fällt die Erhöhung mit rund 3 MPa·m/s (von 66-5 bis 66-25) gering aus. Das gesteigerte Limit des Kontrollcompounds 66-e20-CF trotz offensichtlicher Anzeichen stark abrasiver Beanspruchung sowie großflächigen Aufschmelzens lässt sich auf den wesentlich höheren Faseranteil zurückführen. Es ist naheliegend, dass sich diese untereinander verhaken und als Fasergerüst das erweichende Material auch innerhalb der Kohäsivzone stützen. Durch stärkere Kompaktierung und folglich Verfestigung der Oberfläche sinkt die Verschleißrate mit zunehmender Last.

Der Versagenshergang aller untersuchten Compounds ist durch den Übergang von adhäsiven und abrasiven zu thermomechanisch degenerativen Mechanismen geprägt. Kohäsionsverlust oberflächennaher Bereiche und folglich Materialauswurf und -übertrag sind dabei von großer Bedeutung. Kennzeichnend ist außerdem der Halt- und Haftungsverlust der integrierten Fasern, welche dadurch ihre Aufgabe im Verbund nicht mehr erfüllen können. Die kritische und absolute Lastgrenze steht hauptsächlich in Verbindung mit der Schmelztemperatur der Matrix, der Reaktionsenthalpie, dem Fasergehalt sowie – aufgrund der Regulierung auftretender Blitztemperaturen und damit des Ablaufs der chemischen Reaktion – der sich ergebenden realen Kontaktfläche.



## 6 Zusammenfassung

Vorteilhafte Materialeigenschaften und hohe Anpassungsfähigkeit – sowohl in der mikrostrukturellen Zusammensetzung als auch der geometrischen Gestaltung – machen Kunststoffe zu immer beliebteren Werkstoffen für tribologische Anwendungen, z.B. Gleitlager. Eine Verkleinerung der Aggregate und damit Erhöhung der Leistungsdichte sorgt jedoch für zunehmenden Bedarf an maßgeschneiderten intelligenten Hochleistungswerkstoffen, die autonom auf geänderte Lastbedingungen reagieren. Gerade bei technischen Kunststoffen ist eine dahingehende Optimierung wegen der im Vergleich zu teuren Hochtemperaturkunststoffen nachteiligen mechanisch-thermischen Stabilität unabdingbar. Um die thermische Degeneration des Matrixmaterials zu verhindern und gleichzeitig einen dauerhaften Schutzeffekt auf der Oberfläche zu bilden, sind Stoffe wie Magnesiumhydroxid vielversprechend. Üblicherweise für den Flammschutz eingesetzt weist  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  eine endotherme Stoffumwandlung auf, die in einer Freigabe von Magnesiumoxid und Wasserdampf resultiert und so, aktiviert durch reibbedingte Erwärmung, tribologisch nützliche Mechanismen hervorrufen kann.

Die Studie wurde daher von den Zielen geleitet, sowohl den Einfluss dieses Füllstoffes auf die werkstofflichen Eigenschaften eines Polyamid 66 zu untersuchen als auch das tribologische Verhalten ausführlich zu beschreiben, um durch grundlegendes Verständnis der Wirkebenen eine bewusste und systematische Anwendung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Polymertribologie zu ermöglichen.

Hierzu wurden insgesamt acht verschiedene Materialzusammensetzungen entworfen und hergestellt, wovon eine als ungefüllte Referenz und zwei als Kontrollcompounds dienen. Bei konstantem Kohlenstofffasergehalt von 7,5 Vol.-% wurde bei dem Rest ein zwischen 5 und 25 Vol.-% variierender  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Anteil definiert. Die Materialien wurden durch genormte oder normbasierte Methoden umfassend mechanisch und thermisch charakterisiert, auf Pin-on-Disk- und Block-on-Ring-Prüfständen gegen 100Cr6 mit inkrementell steigenden Lasten tribologisch geprüft sowie verschiedenen chemischen und oberflächenanalytischen Verfahren unterzogen.

Im Vergleich zur ungefüllten Referenz ergeben sich bis zum höchsten  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gehalt folgende werkstoffliche Eigenschaften, die mit steigendem Füllstoffanteil meist annähernd linearen Trends folgen:

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  neigt zur Bildung von Agglomeraten mit Durchmessern um 6  $\mu\text{m}$ , die Dichten der einzelnen Compounds reichen von 1,18 bis 1,46  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- Die Festigkeit steigt von 75 auf rund 100 MPa, wobei eine Schwächung und hohe Schwankungsbreite bei manchen Compounds auf Lunker im Werkstoff zurückgeführt werden kann, die ihren Ursprung möglicherweise in der partiellen Umwandlung des Füllstoffes während des Herstellprozesses haben. Insgesamt verlieren die Materialien mit höherem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Anteil an Duktilität, der Elastizitätsmodul steigt um 144% von 3,2 auf 7,7 GPa.
- Der Druckelastizitätsmodul erfährt lediglich eine Verdopplung auf 3,6 GPa bei leichter Erhöhung der Druckfestigkeit um 60%, wobei die Integration von Fasern im Vergleich zum reinen Kunststoff eine Schwächung hervorruft.

- Eine starke Versprödung wird durch den Abfall der Kerbschlagzähigkeit um 31% bereits bei 5 Vol.-%  $Mg(OH)_2$  evident. Nach weiterer geringerer Senkung verbleiben die Werte bei den hochgefüllten Materialien um  $1 \text{ kJ/m}^2$ .
- Die inhomogene Verteilung der Einzelkomponenten verursacht hohe Messunsicherheiten bei der Mikrohärtigkeit nach Martens; im Mittel erhöht sich der Wert um 35% von 138 auf 186 MPa.
- Durch dynamisch-mechanische Analyse werden nur gering variierte Glasübergangstemperaturen um  $60^\circ\text{C}$  gemessen. Von  $40$  bis  $180^\circ\text{C}$  entsteht ein Abfall der Speichermoduln um rund 80%, was in Werten zwischen  $0,46$  und  $1,25 \text{ GPa}$  resultiert.
- Bei kontrollierter Abkühlung aus der Schmelze entstehen im Gegensatz zum Zustand nach der Fertigung zwei kristalline Phasen. Die dynamische Differenzkalorimetrie zeigt außerdem, dass die Füllstoffpartikel als Keimbildner agieren; die Kristallisation startet bei höheren Temperaturen und der Kristallisationsgrad steigt tendenziell an.
- Allerdings wird aufgrund von Hydrolyse die primäre Zersetzungstemperatur des Kunststoffes von  $429$  auf  $340^\circ\text{C}$  verringert. Die Umwandlung von  $Mg(OH)_2$  erreicht bei  $375^\circ\text{C}$  ihre höchste Umsatzrate, wobei gebundenes Strukturwasser erst allmählich bis  $675^\circ\text{C}$  abgegeben wird. Aus der thermogravimetrischen Analyse ließen sich die Volumengehalte der einzelnen Bestandteile ermitteln, welche eine leichte Diskrepanz des Faser- und Füllstoffgehalts bei 66-15 und 66-20 offenbarten.

Die Messkurven der tribologischen Versuche zeigen Einlaufphasen mit kurzzeitig sehr hohen Reibungskoeffizienten, welche generell in deutlich niedrigeren Werten münden und proportional mit dem Füllstoffgehalt kürzer werden. Die Lastabhängigkeit der stationären Kennwerte kann ausschließlich über das Produkt aus nominellem Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit beschrieben werden. Hierdurch fällt besonders im pv-Bereich 2 bis  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  eine Schwachstelle auf, welche zu Reibungskoeffizienten führt, die im Mittel ( $\approx 0,55$ ) 37% über denen der Referenz liegen. Mit steigender Last kehrt sich das Verhalten um und die Kennwerte fallen mit durchschnittlich  $0,33$  auf ein niedrigeres Niveau. Die spezifischen Verschleißraten der gefüllten Compounds betragen im Niedriglastbereich rund  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , was einer Reduktion um 26% gegenüber der Referenz gleichkommt. Im Hochlastbereich sind es 77% und beim höchsten  $Mg(OH)_2$ -Gehalt bis zu 95% Verschleißminderung. Im Literaturvergleich schneiden die untersuchten Compounds merklich besser ab als die meisten bisher beschriebenen Polyamid-Formulierungen. Mit steigendem Füllstoffgehalt werden die Systeme leistungsfähiger – Reibungskoeffizient und Verschleißrate sinken, das absolute Belastungslimit steigt – und zugleich stabiler und damit vorhersehbarer.

Aus den Systemkennwerten und den Oberflächenanalysen belasteter Probekörper ließen sich Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten des Füllstoffes und die daraus resultierende Beeinflussung des tribologischen Kontakts ableiten. So wird deutlich, dass in verschiedenen Lastbereichen unterschiedliche tribologische Mechanismen vorherrschen (Abbildung 50). In der Einlaufphase, bei niedriger Last, wird durch Tribooxidation die Bildung einer Oxidschicht auf dem Stahl-Gegenkörper begünstigt. Bei rund  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m/s}$  strömen hinreichend viele Partikel durch die Kontaktzone, welche die Schicht abtragen und so die Oberfläche des Grundkörpers in unmittelbaren Kontakt

mit dem Gegenkörper bringen. Bestärkt durch Drittkörperabrasion bewirkt dies eine starke und für die gefüllten Materialien charakteristische Furchung sowie rapide ansteigende Reibungskoeffizienten und Temperaturen. Die analytisch abgeschätzten Blitztemperaturen belaufen sich dort auf 350 bis 550°C und liegen damit im oder über dem Umwandlungsbereich von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Die chemischen Analysen bestätigen den Ablauf der Reaktion und offenbaren eine flächige Bedeckung mit Magnesiumoxid auf beiden Kontaktpartnern. Aufgrund der hohen Drücke und Temperaturen ist Tribosintern zu einem kompakten Transferfilm auf dem Gegenkörper wahrscheinlich, die Ergebnisse sprechen jedoch auch für die Bildung einer Gleitschicht aus adsorbiertem Kohlenstoffdioxid. Insgesamt wird die Adhäsionsarbeit der Kunststoff/Stahl-Paarung im Vergleich zur Referenz reduziert. Die Wirkung auf dem Grundkörper ist zweigeteilt: Einerseits wirken die  $\text{MgO}$ -Partikel wie bekannte Festschmierstoffe durch bspw. Ansammlung vor und Schutz von herausstehenden Faserenden. Andererseits verschließen sie Furchen und Fehlstellen auf der Oberfläche, vermindern Angriffspunkte für die Rauheitsspitzen des Gegenkörpers und wirken damit übermäßigem Ausbrechen, Pflügen und Spanen des Grundmaterials entgegen. Dieser Vernarbungseffekt ist an den Füllstoffgehalt gebunden: Sinkt der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Volumendurchsatz und damit der Reaktionsumsatz, so steigt das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit neuer Schädigungen zur Auffüllgeschwindigkeit bereits bestehender Schädigungen und die Einlauf- und ungünstigen Lastphasen dehnen sich aus.

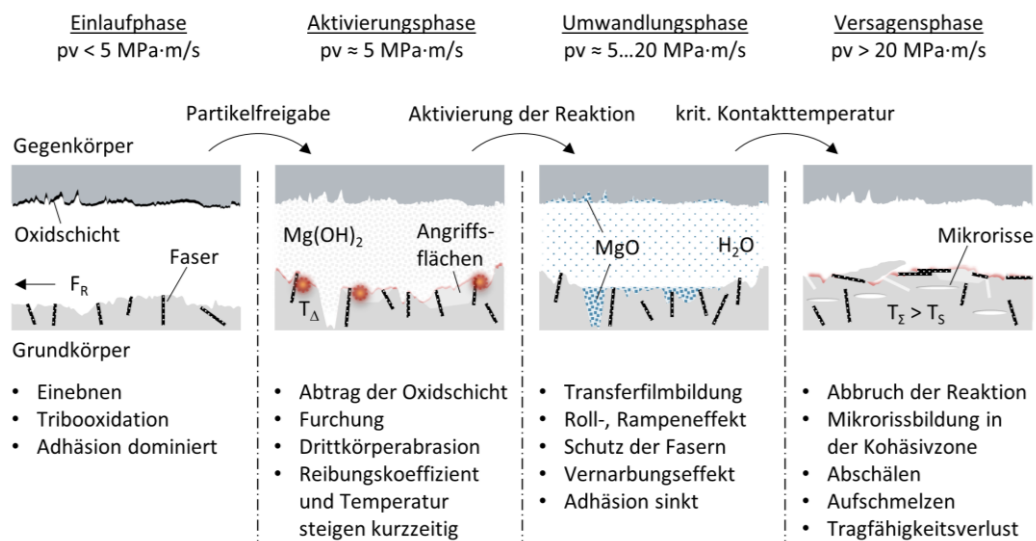


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Füllstoffeffekte und Schädigungsmechanismen in Abhängigkeit der tribologischen Lasteinbringung. Der Abstand zwischen den Oberflächen dient lediglich der besseren Sichtbarkeit der Effekte.

Bei 20 MPa·m/s übersteigen die per Finite-Elemente-Simulation berechneten Kontakttemperaturen mit einem Maximalwert von 282°C die Schmelztemperatur des Polyamids. Die in der Folge erhöhte reale Kontaktfläche führt zu einer Angleichung der Blitz- an die Grundtemperaturen, wodurch schließlich der Umwandlungsbereich von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verlassen wird und die Reaktion stoppt. Das Aufschmelzen der Matrix, womöglich unterstützt durch sprödebedingte Mikrorisse unterhalb der Oberfläche, löst dann das großflächige Abschälen oberflächennaher Schichten aus sowie einen Verlust der Tragfähigkeit bedingt durch Faserauszug; es kommt zum schlagartigen

thermisch bedingten Versagen. Ein Teil der Reibenergie fließt in die endotherme Umwandlung und wirkt offenbar dem reibinduzierten Temperaturstau in der Kontaktzone entgegen, was die kritischen Lasten als auch die Versagenslast mit dem Füllstoffgehalt zu höheren Werten rückt.

Im Vergleich zu Referenz und Kontrollcompounds zeigt sich: Die Stoffumwandlung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  übt großen Einfluss auf die Kontaktverhältnisse aus und dirigiert dadurch das Systemverhalten. Besonders die Freigabe der  $\text{MgO}$ -Partikel hat sich als Faktor mit hohem Stellenwert herauskristallisiert. Diese konzentrieren sich auf das Verhindern von Schäden, vergleichbar mit gebräuchlichen passiven Additiven, sowie das Ausbessern von Schäden durch einen Vernarbungseffekt. Fast alle Wirkmechanismen sind abhängig vom chemischen Reaktionsumsatz, welcher wiederum mit der eingebrachten Reibungsenergie skaliert, sodass sich das Systemverhalten autonom an veränderliche Lastbedingungen anpasst. Weiterreichende Vorgänge, wie bspw. eine Schmierwirkung durch den entstehenden Dampfstrom, konnten nicht nachgewiesen werden. Insofern bestätigt die Studie den Stand der Forschung zum tribologischen Verhalten von Kunststoff/Stahl-Paarungen in jener Hinsicht, dass der Schutz lasttragender Fasern sowie der Widerstand gegen thermischen Kollaps von elementarer Bedeutung für die Entwicklung von Materialformulierungen mit gutem Reibungs- und Verschleißverhalten sind. Gleichzeitig eröffnet sie durch die umfängliche Beschreibung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  im tribologischen Kontext einen neuen effizienten Weg, eben diese Charakteristiken in kompatiblen Werkstoffen zu implementieren.

Die Herstellung sowie die Integration weiterer Füllstoffe leidet jedoch unter der nötigen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Mindestmenge von 15-20 Vol.-%. Auch werden die guten Systemkennwerte durch kurzzeitig ungünstiges Verhalten erkaufte. Vorausschauend auf zukünftige Forschungsarbeiten könnte eine Verbesserung der Eigenschaften und damit eine mögliche Verringerung des Füllstoffgehalts durch eine geringere Größe [146], bessere Dispersion [122] oder Oberflächenmodifikation [147] der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel erreicht werden. Auch könnten ausgewählte passive Füllstoffe – Festschmierstoffe und Nanopartikel – sowie ein höherer Faseranteil das Tribosystem möglicherweise ohne Leistungsverlust durch die kritischen Lastphasen bringen, zu weiteren Synergieeffekten führen und somit ein allgemein verbessertes Eigenschaftsprofil kreieren<sup>32</sup>. Eine Zunahme der Tragfähigkeit im Hochlastbereich wäre durch die Blockade von Mikrorissen mittels duktilitätssteigernder Maßnahmen oder durch die Verringerung der Temperatur im Volumen bspw. durch Integration von Phasenwechselmaterialien denkbar. Unterstützend bietet sich eine Erweiterung der Temperatursimulation unter Berücksichtigung lokaler Effekte an, bspw. der inhomogenen Verteilung der Einzelkomponenten und der Oberflächenrauheit, um so die je nach Werkstoffzusammensetzung auftretenden Spitztemperaturen exakter zu quantifizieren.

---

<sup>32</sup> Die grundlegende Machbarkeit wurde bereits gezeigt; die Ergebnisse sind im Anhang im Vergleich zu einem handelsüblichen Hochleistungs-Tribocompound aufgeführt.



## 7 Literatur

- [1] PlasticsEurope: Plastics - the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brüssel, 2018.
- [2] Airbus S.A.S.: Werkstoffe im Flugzeug. *maschine+werkzeug* 05/2015, 70, 2015.
- [3] Domininghaus, H.: *Kunststoffe*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-16173-5.
- [4] Holmberg, K.; Erdemir, A.: Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction* 5(3), 263–284, 2017. DOI: 10.1007/s40544-017-0183-5.
- [5] Holmberg, K.; Andersson, P.; Erdemir, A.: Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International* 47, 221–234, 2012. DOI: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
- [6] Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.): *Kunststoffprüfung*. 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2005.
- [7] Czichos, H.; Habig, K.-H. (Hrsg.): *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. 4. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [8] Kennedy, F.E.: Frictional Heating and Contact Temperatures. In Bhushan, B. (Hrsg.): *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [9] Friedrich, K.; Schlarb, A.K. (Hrsg.): *Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings*. 2. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013.
- [10] Chang, L.; Zhang, Z.; Ye, L.; Friedrich, K.: Synergistic effects of nanoparticles and traditional tribofillers on sliding wear of polymeric hybrid composites. In Friedrich, K.; Schlarb, A.K. (Hrsg.): *Tribology of Polymeric Nanocomposites*, 2. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-444-59455-6.00003-9.
- [11] TechNavio: *Global Polyamide Market 2017-2021*. London, 2016.
- [12] Zhang, J.; Jiang, H.; Jiang, C.; Cheng, Q.; Kang, G.: In-situ observation of temperature rise during scratch testing of poly (methylmethacrylate) and polycarbonate. *Tribology International* 95, 1–4, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.10.037.
- [13] Zhang, M.Q.; Lu, Z.P.; Friedrich, K.: Thermal analysis of the wear debris of polyetheretherketone. *Tribology International* 30(2), 103–111, 1997. DOI: 10.1016/0301-679X(96)00028-X.
- [14] Cong, P.; Xiang, F.; Liu, X.; Li, T.: Morphology and microstructure of polyamide 46 wear debris and transfer film: In relation to wear mechanisms. *Wear* 265(7–8), 1100–1105, 2008. DOI: 10.1016/j.wear.2008.03.004.
- [15] Bahadur, S.; Gong, D.; Andereg, J.W.: Tribochemical studies by XPS analysis of transfer films of Nylon 11 and its composites containing copper compounds. *Wear* 165(2), 205–212, 1993. DOI: 10.1016/0043-1648(93)90336-K.
- [16] Bahadur, S.; Kapoor, A.: The effect of ZnF<sub>2</sub>, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior

- of nylon 11. *Wear* 155(1), 49–61, 1992. DOI: 10.1016/0043-1648(92)90108-K.
- [17] le Bras, M.; Wilkie, C.A.; Bourbigot, S. (Hrsg.): *Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Fillers*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [18] Bourbigot, S.; Duquesne, S.: *Fire Retardant Polymers. Recent Developments and Opportunities*. *Journal of Materials Chemistry* 17, 2283–2300, 2007.
- [19] Hornsby, P.R.: *The Application of Magnesium Hydroxide as a Fire Retardant and Smoke-suppressing Additive for Polymers*. *Fire and Materials* 18, 269–276, 1994.
- [20] Hutchings, I.M.: Leonardo da Vinci's studies of friction. *Wear* 360–361, 51–66, 2016. DOI: 10.1016/j.wear.2016.04.019.
- [21] Amontons, G.: *De la resistance causée dans les machines*. In *Histoire de l'Académie royale des sciences* 1699, 1. Auflage, Chez Gerard Kuyper, Amsterdam, 1706.
- [22] Coulomb, C.A.: *Théorie des machines simples, en ayant égard au frottement de leurs parties, et à la roideur des cordages*. Bachelier, Paris, 1809.
- [23] Jost, P.: *Lubrication (Tribology): education and research: a report on the present position and industry's needs*. London, 1966.
- [24] Deters, L.: *Reibung, Verschleiß und Schmierung*. In Steinhilper, W.; Sauer, B. (Hrsg.): *Konstruktionselemente des Maschinenbaus* 2, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.
- [25] Deters, L.; Fischer, A.; Santner, E.; Stolz, U.: *GfT Arbeitsblatt 7. Verschleiß, Reibung: Definitionen, Begriffe, Prüfung*. Jülich, 2002.
- [26] Bartel, D.: *Simulation von Tribosystemen*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010. DOI: 10.1007/978-3-8348-9656-8.
- [27] Fleischer, G.: Zum energetischen Niveau von Reibpaarungen. *Schmierungstechnik* 16(12), 358–363, 1985.
- [28] Bowden, F.P.; Tabor, D.: The area of contact between stationary and moving surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 169(938), 391–413, 1939. DOI: 10.1098/rspa.1939.0005.
- [29] Ashby, M.F.; Abulawi, J.; Kong, H.S.: Temperature Maps for Frictional Heating in Dry Sliding. *Tribology Transactions* 34(4), 577–587, 1991. DOI: 10.1080/10402009108982074.
- [30] Bowden, F.P.; Moore, A.J.W.; Tabor, D.: The Ploughing and Adhesion of Sliding Metals. *Journal of Applied Physics* 14(2), 80–91, 1943. DOI: 10.1063/1.1714954.
- [31] Geike, T.: *Theoretische Grundlagen eines schnellen Berechnungsverfahrens für den Kontakt rauer Oberflächen*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008.
- [32] Briscoe, B.J.: *Wear of polymers: an essay on fundamental aspects*. *Tribology International* 14(4), 231–243, 1981.
- [33] Theiler, G.: *PTFE- and PEEK-Matrix Composites for Tribological Applications at Cryogenic Temperatures and in Hydrogen*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2005.
- [34] Uetz, H.; Föhl, J.: *Wear as an energy transformation process*. *Wear* 49(2), 253–264, 1978.

- DOI: 10.1016/0043-1648(78)90091-1.
- [35] Bowden, F.P.; Thomas, P.H.: The Surface Temperature of Sliding Solids. Proceedings of the Royal Society of London: Series A 223(1152), 29–40, 1954.
- [36] Sebastian, R.: Advanced in-situ Measurements within Sliding Contacts. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2014.
- [37] Kennedy, F.E.: Single Pass Rub Phenomena—Analysis and Experiment. Journal of Lubrication Technology 104(4), 582–588, 1982. DOI: 10.1115/1.3253293.
- [38] Abdel-Aal, H.A.: Flash Temperature Theory. In Encyclopedia of Tribology, Springer US, Boston, 2013. DOI: 10.1007/978-0-387-92897-5\_1312.
- [39] Ecke, N.; Schlarb, A.K.: Temperaturen in einfachen Gleitkontakten numerisch abschätzen. Zeitschrift Kunststofftechnik 16(1), 1–32, 2020. DOI: 10.3139/O999.01012020.
- [40] Schott, M.; Schlarb, A.K.: Simulation des thermischen Haushalts von Kunststoff/Metall-Gleitpaarungen mittels FEM. Tribologie und Schmierungstechnik 65, 20–26, 2018.
- [41] Denape, J.; Dalverny, O.: Contact Temperature Rise Under Dry Sliding: Experimental Measures and Analytical Evaluation. 2nd World Tribology Congress, Wien, 2001.
- [42] Kalin, M.: Influence of flash temperatures on the tribological behaviour in low-speed sliding: a review. Materials Science and Engineering: A 374(1–2), 390–397, 2004. DOI: 10.1016/j.msea.2004.03.031.
- [43] Suzuki, S.; Kennedy, F.E.: The Detection of Flash Temperatures in a Sliding Contact by the Method of Tribo-Induced Thermoluminescence. Journal of Tribology 113(1), 120–127, 1991. DOI: 10.1115/1.2920576.
- [44] Kennedy, F.E.: Thermal and thermomechanical effects in dry sliding. Wear 100(1–3), 453–476, 1984. DOI: 10.1016/0043-1648(84)90026-7.
- [45] Sutter, G.; Ranc, N.: Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed. Wear 268(11–12), 1237–1242, 2010. DOI: 10.1016/j.wear.2010.01.019.
- [46] Blok, H.: Theoretical study of temperature rises at surfaces of actual contact under oiliness conditions. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, General discussion on lubrication & lubricants 2, 222–231, 1937.
- [47] Blok, H.: The flash temperature concept. Wear 6(6), 483–494, 1963. DOI: 10.1016/0043-1648(63)90283-7.
- [48] Archard, J.F.: The temperature of rubbing surfaces. Wear 2(6), 438–455, 1959. DOI: 10.1016/0043-1648(59)90159-0.
- [49] Kuhlmann-Wilsdorf, D.: Demystifying flash temperatures I. Analytical expressions based on a simple model. Materials Science and Engineering 93, 107–118, 1987. DOI: 10.1016/0025-5416(87)90417-4.
- [50] Kuhlmann-Wilsdorf, D.: Demystifying flash temperatures II. First-order approximation for plastic contact spots. Materials Science and Engineering 93, 119–133, 1987. DOI: 10.1016/0025-5416(87)90418-6.

- [51] Kuhlmann-Wilsdorf, D.: Temperatures at Interfacial Contact Spots: Dependence on Velocity and on Role Reversal of Two Materials in Sliding Contact. *Journal of Tribology* 109(2), 321–329, 1987. DOI: 10.1115/1.3261361.
- [52] Lingard, S.: Estimation of Flash Temperatures in Dry Sliding. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 198(2), 91–97, 1984. DOI: 10.1243/PIME\_PROC\_1984\_198\_094\_02.
- [53] Tian, X.; Kennedy, F.E.: Maximum and Average Flash Temperatures in Sliding Contacts. *Journal of Tribology* 116(1), 167–174, 1994. DOI: 10.1115/1.2927035.
- [54] Archard, J.F.; Rowntree, R.A.: The temperature of rubbing bodies; part 2, the distribution of temperatures. *Wear* 128(1), 1–17, 1988. DOI: 10.1016/0043-1648(88)90249-9.
- [55] Nichols, F.A.; Ashby, M.F.: T-MAPS, a PC-code for calculating average and local (“flash”) temperatures on sliding interfaces. 114th ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, 1993.
- [56] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 50320. Verschleiß - Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth Verlag, Berlin, 1979.
- [57] Wieleba, W.: The Mechanism of Tribological Wear of Thermoplastic Materials. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 7(4), 185–199, 2007.
- [58] Archard, J.F.: Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics* 24, 981–988, 1953. DOI: 10.1063/1.1721448.
- [59] Meng, H.C.; Ludema, K.C.: Wear models and predictive equations: their form and content. *Wear* 181–183, 443–457, 1995. DOI: 10.1016/0043-1648(95)90158-2.
- [60] Bahadur, S.: The Development of Transfer Layers and their Role in Polymer Tribology. *Wear* 245, 92–99, 2000.
- [61] Friedrich, K.: Polymer composites for tribological applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 1(1), 3–39, 2018. DOI: 10.1016/j.aiepr.2018.05.001.
- [62] Lancaster, J.K.: Estimation of the limiting PV relationships for thermoplastic bearing materials. *Tribology* 4(2), 82–86, 1971. DOI: 10.1016/0041-2678(71)90136-9.
- [63] Carothers, W.H.; Berchet, G.J.: Studies on Polymerization and Ring Formation. VIII. Amides from  $\epsilon$ -Aminocaproic Acid. *Journal of the American Chemical Society* 52(12), 5289–5291, 1930. DOI: 10.1021/ja01375a091.
- [64] Acmite Market Intelligence e.K.: Global Polyamide Market. Ratingen, 2014.
- [65] Stark, A.: Evonik ordnet Polyamid-Geschäft neu und legt Fokus auf Spezialmaterialien. *Process*. <https://www.process.vogel.de/evonik-ordnet-polyamid-geschaeft-neu-und-legt-fokus-auf-spezialmaterialien-a-828176/>, 2019, aufgerufen am 27.9.2020.
- [66] Zeintl, C.; Wettberg, S.: BASF schließt Erwerb des Polyamidgeschäfts von Solvay ab. *BASF Wirtschaftspress*. <https://www.basf.com/global/de/media/news-releases/2020/01/p-20-114.html>, 2020, aufgerufen am 27.9.2020.
- [67] Kettl, R.; Henkelmann, B.: Weniger ist Mehr. Kunststoffe im Automobil machen Autofahren umweltfreundlicher. *Plastverarbeiter* 03/2010, 50–51, 2010.

- [68] Jenkins, A.D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R.F.T.; Suter, U.W.: Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry* 68(12), 2287–2311, 1996. DOI: 10.1351/pac199668122287.
- [69] Niaounakis, M.: *Biopolymers: Applications and Trends*. William Andrew, 2015.
- [70] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 1874. *Kunststoffe - Polyamid (PA)-Formmassen für das Spritzgießen und die Extrusion*. Beuth Verlag, Berlin, 2011.
- [71] Mark, J.E. (Hrsg.): *The Polymer Data Handbook*. 2. Auflage, Oxford University Press, Inc., Oxford, 1999.
- [72] Achhammer, B.G.; Reinhart, F.W.; Kline, G.M.: Mechanism of the Degradation of Polyamides. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 46(5), 391–421, 1951.
- [73] Allred, A.L.; Rochow, E.G.: A scale of electronegativity based on electrostatic force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 5(4), 264–268, 1958. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
- [74] Krüger, O.: *Kunststoffe*. In Bargel, H.-J.; Schulze, G. (Hrsg.): *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- [75] Lee, J.-Y.; Kim, K.-J.: MEG Effects on Hydrolysis of Polyamide 66/Glass Fiber Composites and Mechanical Property Changes. *Molecules* 24(4), 755, 2019. DOI: 10.3390/molecules24040755.
- [76] Charles, J.; Ramkumaar, G.R.; Azhagiri, S.; Gunasekaran, S.: FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66. *Journal of Chemistry* 6(1), 23–33, 2009.
- [77] Weißbach, W.: *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Vieweg+Sohn Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [78] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 1110. *Kunststoffe - Polyamide - Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern*. Beuth Verlag, Berlin, 1997.
- [79] Friedrich, K.; Zhang, Z.; Schlarb, A.K.: Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Composites Science and Technology* 65(15–16), 2329–2343, 2005. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.05.028.
- [80] Bahadur, S.; Gong, D.: The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers. *Wear* 158(1–2), 41–59, 1992. DOI: 10.1016/0043-1648(92)90029-8.
- [81] Gyurova, L.A.; Schlarb, A.K.: State-of-the-Art: On the Action of Various Reinforcing Fillers and Additives for Improving the Sliding Friction and Wear Performance of Polymer Composites. Part 1: Short Fibers, Internal Lubricants, Particulate Fillers. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 4(6), 1–31, 2008.
- [82] Sliney, H.E.: NASA TM X-68201: High temperature solid lubricants - when and where to use them. Design Engineering Conference, American Society of Mechanical Engineers (ASME), Philadelphia, 1973.
- [83] Sliney, H.E.: NASA TM 103803: Solid Lubricants. Cleveland, 1991.
- [84] Zhang, G.; Chang, L.; Schlarb, A.K.: The roles of nano-SiO<sub>2</sub> particles on the tribological behavior of short carbon fiber reinforced PEEK. *Composites Science and Technology* 69(7–

- 8), 1029–1035, 2009. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.01.023.
- [85] Lin, L.Y.; Schlarb, A.K.: Effect of the varied load conditions on the tribological performance and the thermal characteristics of PEEK-based hybrid composites. *Tribology International* 101, 218–225, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.04.025.
- [86] Chang, L.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Schlarb, A.K.: On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 66 composites. *Composites Science and Technology* 66(16), 3188–3198, 2006. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.02.021.
- [87] Lin, L.; Schlarb, A.K.: Tribological response of the PEEK/SCF/graphite composite by releasing rigid particles into the tribosystem. *Tribology International* 137, 173–179, 2019. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.05.002.
- [88] Steinbuch, R.T.: Nylon 6 as a bearing material. *Wear* 5(6), 458–466, 1962. DOI: 10.1016/0043-1648(62)90062-5.
- [89] Watanabe, M.; Karasawa, M.; Matsubara, K.: The frictional properties of nylon. *Wear* 12(3), 185–191, 1968. DOI: 10.1016/0043-1648(68)90525-5.
- [90] Clerico, M.: A study of the friction and wear of nylon against metal. *Wear* 13(3), 183–197, 1969. DOI: 10.1016/0043-1648(69)90150-1.
- [91] Ünal, H.; Sen, U.; Mimaroglu, A.: Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface. *Tribology International* 37(9), 727–732, 2004. DOI: 10.1016/j.triboint.2004.03.002.
- [92] Czichos, H.; Klaffke, D.; Santner, E.; Woydt, M.: Advances in tribology: the materials point of view. *Wear* 190(2), 155–161, 1995. DOI: 10.1016/0043-1648(96)80014-7.
- [93] Nie, W.Z.; Li, J.; Sheng, X.H.: Tribological properties of oxidation modified carbon fibre-reinforced polyamide 6 composites. *Materials Science- Poland* 28(1), 67–75, 2010.
- [94] Qiu, L.; Chen, Y.; Yang, Y.; Xu, L.; Liu, X.: A Study of Surface Modifications of Carbon Nanotubes on the Properties of Polyamide 66/Multiwalled Carbon Nanotube Composites. *Journal of Nanomaterials* 2013, 1–8, 2013. DOI: 10.1155/2013/252417.
- [95] Ran, J.; Lai, X.; Li, H.; Zeng, X.: Remarkable enhancement of mechanical and tribological properties of polyamide 46/polyphenylene oxide alloy by polyurethane-coated carbon fiber. *High Performance Polymers* 31(9–10), 1122–1131, 2019. DOI: 10.1177/0954008319827639.
- [96] Li, D.-X.; Deng, X.; Wang, J.; Yang, J.; Li, X.: Mechanical and tribological properties of polyamide 6–polyurethane block copolymer reinforced with short glass fibers. *Wear* 269(3–4), 262–268, 2010. DOI: 10.1016/j.wear.2010.04.004.
- [97] Li, D.-X.; You, Y.-L.; Deng, X.; Li, W.-J.; Xie, Y.: Tribological properties of solid lubricants filled glass fiber reinforced polyamide 6 composites. *Materials & Design* 46, 809–815, 2013. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.11.011.
- [98] You, Y.-L.; Li, D.-X.; Si, G.-J.; Lv, R.-Y.; Deng, X.: Improvement in the tribological properties of polyamide 6. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 29(4), 494–507, 2016. DOI: 10.1177/0892705713519120.

- [99] Li, D.; Xie, Y.; Li, W.; You, Y.; Deng, X.: Tribological and Mechanical Behaviors of Polyamide 6/Glass Fiber Composite Filled with Various Solid Lubricants. *The Scientific World Journal* 2013, 1–9, 2013. DOI: 10.1155/2013/320837.
- [100] Clavería, I.; Elduque, D.; Lostalé, A.; Fernández, Á.; Castell, P.; Javierre, C.: Analysis of self-lubrication enhancement via PA66 strategies: Texturing and nano-reinforcement with ZrO<sub>2</sub> and graphene. *Tribology International* 131, 332–342, 2019. DOI: 10.1016/j.triboint.2018.10.044.
- [101] Rajesh, J.J.; Bijwe, J.; Tewari, U.S.: Influence of fillers on abrasive wear of short glass fibre reinforced polyamide composites. *Journal of Materials Science* 36(2), 351–356, 2001. DOI: 10.1023/A:1004812109247.
- [102] Rajesh, J.J.; Bijwe, J.; Tewari, U.S.: Effect of solid lubricant and fibrous reinforcement on the abrasive wear of polyamides. *Journal of Synthetic Lubrication* 19(4), 327–340, 2003. DOI: 10.1002/jsl.3000190406.
- [103] Ünal, H.; Sen, U.; Mimaroglu, A.: Abrasive wear behaviour of polymeric materials. *Materials & Design* 26(8), 705–710, 2005. DOI: 10.1016/j.matdes.2004.09.004.
- [104] Chen, Z.; Liu, X.; Lü, R.; Li, T.: Mechanical and tribological properties of PA66/PPS blend. III. Reinforced with GF. *Journal of Applied Polymer Science* 102(1), 523–529, 2006. DOI: 10.1002/app.24253.
- [105] Suresha, B.; Ravi Kumar, B.N.; Venkataramareddy, M.; Jayaraju, T.: Role of micro/nano fillers on mechanical and tribological properties of polyamide66/polypropylene composites. *Materials & Design* 31(4), 1993–2000, 2010. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.10.031.
- [106] You, Y.-L.; Li, D.-X.; Si, G.-J.; Deng, X.: Investigation of the influence of solid lubricants on the tribological properties of polyamide 6 nanocomposite. *Wear* 311(1–2), 57–64, 2014. DOI: 10.1016/j.wear.2013.12.018.
- [107] Palabiyik, M.; Bahadur, S.: Tribological studies of polyamide 6 and high-density polyethylene blends filled with PTFE and copper oxide and reinforced with short glass fibers. *Wear* 253(3–4), 369–376, 2002. DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00144-8.
- [108] Schubert, D.; Rohrmoser, A.; Merklein, M.; Drummer, D.: Functional Tolerance Design: Effect of Surface Structure on Run-in Wear in Steel-Polyamide Gear Sets. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 15(5), 370–391, 2019. DOI: 10.3139/O999.03052019.
- [109] Demirci, M.T.; Düzcükoğlu, H.: Wear behaviors of Polytetrafluoroethylene and glass fiber reinforced Polyamide 66 journal bearings. *Materials & Design* 57, 560–567, 2014. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.01.013.
- [110] Srinath, G.; Gnanamoorthy, R.: Sliding Wear Performance of Polyamide 6-Clay Nanocomposites in Water. *Composites Science and Technology* 67, 399–405, 2007.
- [111] Meng, H.; Sui, G.X.; Xie, G.Y.; Yang, R.: Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition. *Composites Science and Technology* 69(5), 606–611, 2009. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.12.004.
- [112] Guglani, L.; Gupta, T.C.: Study of mechanical and tribological properties of nylon 66-

- titanium dioxide microcomposite. *Polymers for Advanced Technologies* 29(2), 906–913, 2018. DOI: 10.1002/pat.4201.
- [113] Guglani, L.; Gupta, T.: Wear and mechanical properties of Nylon 66–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcomposite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 36(17), 1254–1262, 2017. DOI: 10.1177/0731684417706107.
- [114] Horovistiz, A.; Laranjeira, S.; Davim, J.P.: Influence of sliding velocity on the tribological behavior of PA66GF30 and PA66 + MoS<sub>2</sub>: an analysis of morphology of sliding surface by digital image processing. *Polymer Bulletin* 75(11), 5113–5131, 2018. DOI: 10.1007/s00289-018-2314-1.
- [115] Bahadur, S.; Polineni, V.K.: Tribological studies of glass fabric-reinforced polyamide composites filled with CuO and PTFE. *Wear* 200(1–2), 95–104, 1996. DOI: 10.1016/S0043-1648(96)07327-9.
- [116] Rudresh, B.M.; Ravi Kumar, B.N.: Influence of Experimental Parameters on Friction and Wear Mechanisms of PA66/PTFE Blend Reinforced with Glass Fiber. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 71(2), 339–349, 2018. DOI: 10.1007/s12666-017-1164-0.
- [117] Bolvari, A.; Glenn, S.; Janssen, R.; Ellis, C.: Wear and friction of aramid fibre and PTFE filled composites. *Sealing Technology* 1997(47), 7–9, 1997. DOI: 10.1016/S1350-4789(00)89141-2.
- [118] Shibata, K.; Yamaguchi, T.; Kishi, M.; Hokkirigawa, K.: Friction and Wear Behavior of Polyamide 66 Composites Filled with Rice Bran Ceramics under a Wide Range of Pv Values. *Tribology Online* 10(2), 213–219, 2015. DOI: 10.2474/trol.10.213.
- [119] Rothon, R.N.; Hornsby, P.R.: Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide. *Polymer Degradation and Stability* 54, 383–385, 1996.
- [120] Cardarelli, F.: *Materials Handbook*. 3. Auflage, Springer International Publishing, Cham, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-38925-7.
- [121] Shand, M.A.: *The Chemistry and Technology of Magnesia*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006. DOI: 10.1002/0471980579.
- [122] Jianjun, L.; Yuxiang, O.: Flame retardation mechanism of other flame retardants. In *Theory of Flame Retardation of Polymeric Materials*, De Gruyter, 2019. DOI: 10.1515/9783110349351-005.
- [123] Feitknecht, W.; Braun, H.: Der Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasserdampf. *Helvetica Chimica Acta* 50(7), 2040–2053, 1967. DOI: 10.1002/hlca.19670500738.
- [124] Konoshima Chemical Co., L.: Magnesium Compounds for Thermal conductive fillers. <http://www.konoshima.co.jp/eng/resdev/resdev04.html>, 2020, aufgerufen am 27.11.2020.
- [125] Messer, J.: Untersuchungen zur chemischen Speicherung thermischer Energie im Temperaturbereich bis 400 °C mittels Magnesiumhydroxid. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2020.
- [126] Kato, Y.; Yamashita, N.; Kobayashi, K.; Yoshizawa, Y.: Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering* 16(11), 853–



- 862, 1996. DOI: 10.1016/1359-4311(96)00009-9.
- [127] Sekiguchi, H.; Otani, C.; Sakamoto, Y.; Takaya, M.: Tribological properties of Mg(OH)<sub>2</sub> coating on magnesium alloys by anodic treatment. *Journal of Japan Institute of Light Metals* 53(12), 595–600, 2003.
- [128] Liao, J.; Senna, M.: Mechanochemical dehydration and amorphization of hydroxides of Ca, Mg and Al on grinding with and without SiO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* 66(3–4), 313–319, 1993. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90421-X.
- [129] Liao, J.; Senna, M.: Crystallization of titania and magnesium titanate from mechanically activated Mg(OH)<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> gel mixture. *Materials Research Bulletin* 30(4), 385–392, 1995. DOI: 10.1016/0025-5408(95)00024-0.
- [130] Ulutan, S.; Gilbert, M.: Mechanical properties of HDPE/magnesium hydroxide composites. *Journal of Materials Science* 35, 2115–2120, 2000. DOI: 10.1023/A:1004746003076.
- [131] Jančař, J.: Influence of filler particle shape on elastic moduli of PP/CaCO<sub>3</sub> and PP/Mg(OH)<sub>2</sub> composites. *Journal of Materials Science* 24(11), 3947–3955, 1989. DOI: 10.1007/BF01168958.
- [132] Friedrich, K.; Theiler, G.; Klein, P.: Polymer composites for tribological applications in a range between liquid helium and room temperature. In Sinha, S.K.; Briscoe, B.J. (Hrsg.): *Polymer Tribology*, Imperial College Press, London, 2009.
- [133] Korth Kristalle GmbH: Materialoverview. <http://www.korth.de/index.php/material-161.html>, 2020, aufgerufen am 30.11.2020.
- [134] El-Kareh, B.: *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*. Springer US, Boston, MA, 1995. DOI: 10.1007/978-1-4615-2209-6.
- [135] Fleischer, G.: Zur Energetik der Reibung. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Magdeburg* 8, 55–66, 1990.
- [136] Bahadur, S.; Schwartz, C.: Mechanical and tribological behavior of polymers filled with inorganic particulate fillers. In *Polymer Tribology*, Imperial College Press, 2009. DOI: 10.1142/9781848162044\_0012.
- [137] Onodera, T.; Kawasaki, K.; Nakakawaji, T.; et al.: Effect of Tribochemical Reaction on Transfer-Film Formation by Poly(tetrafluoroethylene). *The Journal of Physical Chemistry C* 118(22), 11820–11826, 2014. DOI: 10.1021/jp503331e.
- [138] Zhang, L.; Wang, L.; Fischer, A.; Wu, W.; Drummer, D.: Effect of graphite on the flame retardancy and thermal conductivity of P-N flame retarding PA6. *Journal of Applied Polymer Science* 135(31), 46559, 2018. DOI: 10.1002/app.46559.
- [139] You, Y.; Liu, C.; Li, D.; Liu, S.; He, G.: Tribological and flame retardant modification of polyamide-6 composite. *Journal of Central South University* 26(1), 88–97, 2019. DOI: 10.1007/s11771-019-3984-z.
- [140] Savage, R.H.: Graphite Lubrication. *Journal of Applied Physics* 19(1), 1–10, 1948. DOI: 10.1063/1.1697867.
- [141] Jörger, A.; Klemenz, A.; Morstein, C.: Mechanismen der Grafitschmierung in Wälzkontakten.

Simulationskolloquium Karlsruhe, Institut für Produktentwicklung, Karlsruhe, 2020.

- [142] Peterson, M.B.; Johnson, R.L.: NACA TN 3657: Friction studies of graphite and mixtures of graphite with several metallic oxides and salts at temperatures to 1000°F. Washington, DC, 1956.
- [143] Weidner, A.; Biermann, H.: Moderne Methoden der Rasterelektronenmikroskopie. In Biermann, H.; Krüger, L. (Hrsg.): Moderne Methoden der Werkstoffprüfung, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2014. DOI: 10.1002/9783527670673.
- [144] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 8. Auflage, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2012.
- [145] Chowdhury, A.H.; Ghosh, S.; Islam, S.M.: Flower-like AgNPs@m-MgO as an excellent catalyst for CO<sub>2</sub> fixation and acylation reactions under ambient conditions. *New Journal of Chemistry* 42(17), 14194–14202, 2018. DOI: 10.1039/C8NJ02286K.
- [146] Qiu, L.; Xie, R.; Ding, P.; Qu, B.: Preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA. *Composite Structures* 62(3–4), 391–395, 2003. DOI: 10.1016/j.compstruct.2003.09.010.
- [147] Pilarska, A.; Bula, K.; Myszka, K.; et al.: Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide. *Open Chemistry* 13(1), 2014. DOI: 10.1515/chem-2015-0024.
- [148] Gao, P.; Tian, X.; Yang, C.; et al.: Fabrication, performance and mechanism of MgO meso-/macroporous nanostructures for simultaneous removal of As(III) and F in a groundwater system. *Environmental Science: Nano* 3(6), 1416–1424, 2016. DOI: 10.1039/C6EN00400H.
- [149] Ansari, A.; Ali, A.; Asif, M.; Shamsuzzaman, S.: Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. *New Journal of Chemistry* 42(1), 184–197, 2018. DOI: 10.1039/C7NJ03742B.
- [150] Gulmine, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L.: Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* 21(5), 557–563, 2002. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6.
- [151] Li, L.-Y.; Cui, L.-Y.; Liu, B.; et al.: Corrosion resistance of glucose-induced hydrothermal calcium phosphate coating on pure magnesium. *Applied Surface Science* 465, 1066–1077, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.203.
- [152] De Oliveira Junior, M.S.; Diniz, M.F.; Dutra, R.D.C.L.; Massi, M.; Otani, C.: Applicability of FT-IR Techniques and Goniometry on Characterization of Carbon Fiber Surfaces. *Journal of Aerospace Technology and Management* 8(1), 26–32, 2016. DOI: 10.5028/jatm.v8i1.537.
- [153] Vasanthan, N.; Salem, D.R.: FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39(5), 536–547, 2001. DOI: 10.1002/1099-0488(20010301)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8.
- [154] Lin, L.; Schlarb, A.K.: The roles of rigid particles on the friction and wear behavior of short carbon fiber reinforced PBT hybrid materials in the absence of solid lubricants. *Tribology International* 119, 404–410, 2018. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.11.024.
- [155] Kubik, S.: Verseifung. Böckler, F.; Dill, B.; Dingerdissen, U.; et al. (Hrsg.): Thieme Gruppe,

- Stuttgart, 2005.
- [156] Braun, U.; Schartel, B.; Fichera, M.A.; Jäger, C.: Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polymer Degradation and Stability* 92(8), 1528–1545, 2007. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.007.
- [157] Europäische Union: Richtlinie 2011/65/EU des europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. 174/88-174/110, Straßburg, 2011.
- [158] Europäische Union: Verordnung (EU) Nr. 143/2011 der Kommission zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). 44/2-44/6, Brüssel, 2011.
- [159] Zhu, X.; Li, X.; Shen, J.; et al.: Stable microencapsulated phase change materials with ultrahigh payload for efficient cooling of mobile electronic devices. *Energy Conversion and Management* 223, 113478, 2020. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113478.
- [160] Pan, B.; Liu, Y.; Zhu, C.; et al.: Tribological behaviors of polyamide modified by phase change particles under high sliding velocity. *Mocaxue Xuebao/Tribology* 36(4), 430–437, 2016. DOI: 10.16078/j.tribology.2016.04.005.
- [161] Pan, B.-L.; Li, N.; Du, S.-M.; et al.: The tribological properties of UHMWPE composites modified with phase change microcapsules. *Mocaxue Xuebao/Tribology* 34(6), 631–640, 2014.
- [162] LANXESS Deutschland GmbH: Hightech-Polyamide unter der Motorhaube. Köln, 2017.
- [163] BASF SE: Ultramid® A3K. CAMPUS Material Database. <https://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Ultramid®+A3K/BASF/20/268755c6>, 2020, aufgerufen am 25.6.2020.
- [164] Ehrenstein, G.W.: Faserverbundkunststoffe - Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2006.
- [165] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [166] SGL Technologies GmbH: SIGRAFIL® C Chopped Carbon Fibers. Meitingen, 2013.
- [167] SGL Technologies GmbH: SIGRAFIL® Short Carbon Fibers. Meitingen, 2017.
- [168] Europiren B.V.: Mineral Flame Retardant for Polymers Ecopiren 3,5N. Rotterdam, 2015.
- [169] Hornsby, P.R.; Wang, J.; Rotheron, R.N.; Jackson, G.; Wilkinson, G.; Cossick, K.: Thermal Decomposition Behaviour of Polyamide Fire-Retardant Compositions containing Magnesium Hydroxide Filler. *Polymer Degradation and Stability* 51, 235–249, 1996.
- [170] Dr. Lohmann Diaclean GmbH: Calciumcarbonat. <https://diacleanshop.com/calciumcarbonat-23>, 2020, aufgerufen am 5.10.2020.
- [171] Shibata, K.; Fukuda, M.; Yamaguchi, T.; Hokkirigawa, K.: Relationship between sliding-induced wear and severity of sliding contact for polyamide 66 filled with hard filler.

- Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 231(6), 783–790, 2017. DOI: 10.1177/1350650116679048.
- [172] Lin, L.Y.; Suksut, B.; Schlarb, A.K.: Process-structure-property relationships in semicrystalline polymer-based nanocomposites. In Mittal, V. (Hrsg.): *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, 2015. DOI: 10.1016/B978-1-78242-308-9.00012-4.
- [173] Todd, D.B.: *Mixing of Fillers with Plastics*. In Xanthos, M. (Hrsg.): *Functional Fillers for Plastics*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
- [174] Erhard, G.: *Konstruieren mit Kunststoffen*. 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2008.
- [175] Einstein, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 324(2), 289–306, 1906. DOI: 10.1002/andp.19063240204.
- [176] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 527. *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften*. Beuth Verlag, Berlin, 2010.
- [177] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 604. *Kunststoffe - Bestimmung von Druckeigenschaften*. Beuth Verlag, Berlin, 2003.
- [178] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 53 453. *Schlagbiegeversuche an Probekörpern ohne oder mit U-Kerbe*. Beuth Verlag, Berlin, 1982.
- [179] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 14577. *Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter*. Beuth Verlag, Berlin, 2015.
- [180] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 6721. *Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften*. Beuth Verlag, Berlin, 2019.
- [181] Collins, E.A.; Bares, J.; Billmeyer Jr., F.W.: *Experiments in Polymer Science*. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [182] Shalaby, S.W.; Turi, E.A.; Wenner, W.M.: *Glass Transition in Conventional and Less Conventional Thermoplastic Polyamides*. In Shalaby, S.W. (Hrsg.): *Thermal Methods in Polymer Analysis*, The Franklin Institute Press, Philadelphia, 1977.
- [183] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 11357. *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)*. Beuth Verlag, Berlin, 2010.
- [184] Melveger, A.J.; Vetricin, R.B.: *DSC Heat of Fusion Measurements - Improving Accuracy & Precision*. In Shalaby, S.W. (Hrsg.): *Thermal Methods in Polymer Analysis*, The Franklin Institute Press, Philadelphia, 1977.
- [185] Schubnell, M.: *Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen*. Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, 2001.
- [186] Uetz, H.; Wiedemeyer, J.: *Tribologie der Polymere*. Hanser Fachbuch, München, 1985.
- [187] Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG: *Betriebsanleitung optoNCDT 2401/2402*. Ortenburg, 2008.
- [188] Della Volpe, C.; Fambri, L.; Fenner, R.; Migliaresi, C.; Pegoretti, A.: *Air-plasma treated*

- polyethylene fibres: effect of time and temperature ageing on fibre surface properties and on fibre-matrix adhesion. *Journal of Materials Science* 29(15), 3919–3925, 1994. DOI: 10.1007/BF00355950.
- [189] Wu, S.: *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1982.
- [190] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 55660. *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit*. Beuth Verlag, Berlin, 2011.
- [191] Young, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 65–87, 1805.
- [192] Krüss GmbH: *Technical Note: Praxis der Kontaktwinkelmessung*. Hamburg, 2008.
- [193] Owens, D.K.; Wendt, R.C.: Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13(8), 1741–1747, 1969. DOI: 10.1002/app.1969.070130815.
- [194] Wu, S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *The Journal of Adhesion* 5(1), 39–55, 1973. DOI: 10.1080/00218467308078437.
- [195] Fowkes, F.M.: Attractive Forces at Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* 56(12), 40–52, 1964.
- [196] Johnson, K.L.; Kendall, K.; Roberts, A.D.: Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London: Series A* 324, 301–313, 1971.
- [197] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 25178. *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*. Beuth Verlag, Berlin, 2012.
- [198] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 4287. *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Beuth Verlag, Berlin, 2010.
- [199] RTI Laboratories: FTIR Analysis. <http://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>, 2015, aufgerufen am 31.5.2019.
- [200] Kennedy, F.E.; Lu, Y.; Baker, I.: Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. *Tribology International* 82, 534–542, 2015. DOI: 10.1016/j.triboint.2013.10.022.
- [201] Kónya, L.; Váradi, K.; Flöck, J.; Friedrich, K.: Finite-element heat-transfer analysis of a PEEK-steel sliding pair in a pin-on-disc configuration. *Tribotest* 8(1), 1–26, 2001. DOI: 10.1002/tt.3020080102.
- [202] Salti, B.; Laraqi, N.: 3-D numerical modeling of heat transfer between two sliding bodies: temperature and thermal contact resistance. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42(13), 2363–2374, 1999. DOI: 10.1016/S0017-9310(98)00320-2.
- [203] Waddad, Y.; Magnier, V.; Dufrénoy, P.; De Saxcé, G.: Multiscale thermomechanical modeling of frictional contact problems considering wear – Application to a pin-on-disc system. *Wear* 426–427, 1399–1409, 2019. DOI: 10.1016/j.wear.2018.12.063.
- [204] Straffelini, G.; Verlinski, S.; Verma, P.C.; Valota, G.; Gialanella, S.: Wear and Contact Temperature Evolution in Pin-on-Disc Tribotesting of Low-Metallic Friction Material

- Sliding Against Pearlitic Cast Iron. *Tribology Letters* 62(3), 36, 2016. DOI: 10.1007/s11249-016-0684-9.
- [205] Daubner, A.; Haas, W.: Simulation der Temperatur im und am Reibkontakt. *NAFEMS Magazin* 62–71.
- [206] Jie, L.; Lei, Z.; Qi, Z.: Comparison and Analysis on Different Finite Element Models of Gear Interfacial Contact Temperature. 2010 Second International Conference on Computer Modeling and Simulation, IEEE, 2010. DOI: 10.1109/ICCMS.2010.488.
- [207] Ecke, N.; Schott, M.; Schlarb, A.K.: Ein Vergleich analytischer Methoden zur Abschätzung der Temperaturen in einfachen Gleitkontakten. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 14, 94–117, 2018.
- [208] Lin, L.; Tlatlik, H.; Gralla, R.; Igartua, M.; Baets, P. de; Schlarb, A.: Mechanical and thermal behaviours of polyetheretherketone-based multi-scale composites. *Journal of Composite Materials* 47(17), 2087–2096, 2013. DOI: 10.1177/0021998312454317.
- [209] Nielsen, L.E.: Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials. *Journal of Applied Physics* 41(11), 4626–4627, 1970. DOI: 10.1063/1.1658506.
- [210] Turcsányi, B.; Pukánszky, B.; Tüdös, F.: Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters* 7(2), 160–162, 1988. DOI: 10.1007/BF01730605.
- [211] Nielsen, L.E.: The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 13(1), 17–20, 1974. DOI: 10.1021/i160049a004.
- [212] Euler, L.: *Methodus inveniendi lineas curvas maximi minimive proprietate gaudentes, sive solutio problematis isoperimetrici lattissimo sensu accepti*. Marcum-Michaelem Bousquet, Lausanne, Geneva, 1744.
- [213] Kunz, J.: Druckbelastungsgrenzen von Stäben geringer Schlankheitsgrade. *Konstruktion* (4), 94–98, 2008.
- [214] Nomai, J.; Schlarb, A.K.: Effects of nanoparticle size and concentration on optical, toughness, and thermal properties of polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science* 136(23), 47634, 2019. DOI: 10.1002/app.47634.
- [215] Nielsen, L.E.: Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems. *Journal of Composite Materials* 1(1), 100–119, 1967. DOI: 10.1177/002199836700100110.
- [216] van de Velde, F.; de Baets, P.: The Friction and Wear Behaviour of Polyamide 6 Sliding Against Steel at Low Velocity under Very High Contact Pressure. *Wear* 209, 106–114, 1997.
- [217] Zhou, J.; Yan, F.; Tian, N.; Zhou, J.: Effect of temperature on the tribological and dynamic mechanical properties of liquid crystalline polymer. *Polymer Testing* 24(3), 270–274, 2005. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.11.010.
- [218] Lin, L.; Pei, X.-Q.; Bennewitz, R.; Schlarb, A.K.: Tribological Response of PEEK to Temperature Induced by Frictional and External Heating. *Tribology Letters* 67(2), 52, 2019. DOI: 10.1007/s11249-019-1169-4.
- [219] Brown, R.G.; Eby, R.K.: Effect of Crystallization Conditions and Heat Treatment on

- Polyethylene: Lamellar Thickness, Melting Temperature, and Density. *Journal of Applied Physics* 35(4), 1156–1161, 1964. DOI: 10.1063/1.1713584.
- [220] Saiprasit, P.; Schlarb, A.K.: The effect of nanoparticle content and size on the morphology and crystallization behavior of poly(lactic acid)/silica nanocomposites. *Zeitschrift Kunststoffechnik* 15(5), 335–352, 2019. DOI: 10.3139/O999.01052019.
- [221] Song, F.; Wang, Q.; Wang, T.: The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure×velocity) value of PTFE. *Tribology International* 93, 1–10, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.09.017.
- [222] Duemichen, E.; Braun, U.; Sturm, H.; et al.: A new molecular understanding of the thermal degradation of PA 66 doped with metal oxides: Experiment and computation. *Polymer Degradation and Stability* 120, 340–356, 2015. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.011.
- [223] Fritsch, F.N.; Carlson, R.E.: Monotone Piecewise Cubic Interpolation. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 17(2), 238–246, 1980. DOI: 10.1137/0717021.
- [224] Zhang, Z.; Breidt, C.; Chang, L.; Hauptert, F.; Friedrich, K.: Enhancement of the wear resistance of epoxy: short carbon fibre, graphite, PTFE and nano-TiO<sub>2</sub>. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35(12), 1385–1392, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.05.005.
- [225] Matmatch: DIN 17230 Grade 100Cr6 annealed to achieve spheroidized carbides (+AC). <https://matmatch.com/de/materials/minfc5856-din-17230-grade-100cr6-annealed-to-achieve-spheroidized-carbides-ac->, 2020, aufgerufen am 9.6.2020.
- [226] Chang, L.; Friedrich, K.: Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms. *Tribology International* 43(12), 2355–2364, 2010. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.08.011.
- [227] Lin, L.; Ecke, N.; Huang, M.; Pei, X.-Q.; Schlarb, A.K.: Impact of nanosilica on the friction and wear of a PEEK/CF composite coating manufactured by fused deposition modeling (FDM). *Composites Part B: Engineering* 177, 107428, 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107428.
- [228] Tabor, D.: Surface forces and surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 58(1), 2–13, 1977. DOI: 10.1016/0021-9797(77)90366-6.
- [229] Savitzky, A.; Golay, M.J.E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry* 36(8), 1627–1639, 1964. DOI: 10.1021/ac60214a047.
- [230] Jintang, G.: Tribochemical effects in formation of polymer transfer film. *Wear* 245(1–2), 100–106, 2000. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00470-1.
- [231] Mittal, V. (Hrsg.): *Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [232] Guo, L.; Qi, H.; Zhang, G.; Wang, T.; Wang, Q.: Distinct tribological mechanisms of various oxide nanoparticles added in PEEK composite reinforced with carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 97, 19–30, 2017. DOI:

- 10.1016/j.compositesa.2017.03.003.
- [233] Bashandeh, K.; Lan, P.; Polycarpou, A.A.: Tribological Performance Improvement of Polyamide against Steel Using Polymer Coating. *Tribology Transactions* 62(6), 1051–1062, 2019. DOI: 10.1080/10402004.2019.1643517.
- [234] Elvira, G.-B.; Francisco, G.-C.; Víctor, S.-M.; Alberto, M.-L.R.: MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance. *Journal of Environmental Sciences* 57, 418–428, 2017. DOI: 10.1016/j.jes.2016.11.016.
- [235] Cao, H.; Wen, F.; De Hosson, J.T.M.; Pei, Y.: On the Self-Repair of WS<sub>2</sub>/a-C Tribocoating. *Advanced Materials Interfaces* 7(1), 1900938, 2020. DOI: 10.1002/admi.201900938.
- [236] Lecointe, D.: Caractérisation et simulation des processus de transferts lors d'injection de résine pour le procédé RTM. Dissertation, Université de Nantes, 1999.
- [237] Briscoe, B.J.; Sinha, S.K.: Wear of polymers. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* 216(6), 401–413, 2002. DOI: 10.1243/135065002762355325.
- [238] Winkler, H.; Tönshoff, H.K.: Wirkmechanismen bei hoher Schnittgeschwindigkeit - Werkstoff-Fließigenschaften beeinflussen adiabate Scherung. *Maschinenmarkt* 90(17), 335–338, Würzburg, 1984.
- [239] Biermann, H.; Krüger, L. (Hrsg.): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley, 2014. DOI: 10.1002/9783527670673.
- [240] Cenna, A.A.; Dastoor, P.; Beehag, A.; Page, N.W.: Effects of graphite particle addition upon the abrasive wear of polymer surfaces. *Journal of Materials Science* 36(4), 891–900, 2001. DOI: 10.1023/A:1004890832700.
- [241] Kuczynski, B.: Hline and vline. MATLAB Central File Exchange, 2020.
- [242] Humphreys, B.: ConvertTDMS. MATLAB Central File Exchange, 2020.
- [243] Biguri, A.: Perceptually uniform colormaps. MATLAB Central File Exchange, 2020.



## Anhang

### A Fotodokumentation des Herstellprozesses



Abbildung 51: Ablauf des Herstellprozesses: (a) Staubschutzvorrichtungen an Schwingförderantrieb und Hauptdosierung; (b) Vorgemischte Einzelkomponenten, wobei die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel besonders gut an den Schnitffasern haften und somit auch beim (c) Transport über die Dosierbahn keine Entmischung stattfindet; (d) Extrudierter Strang und Zuführung zum Granulator.

## B Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung

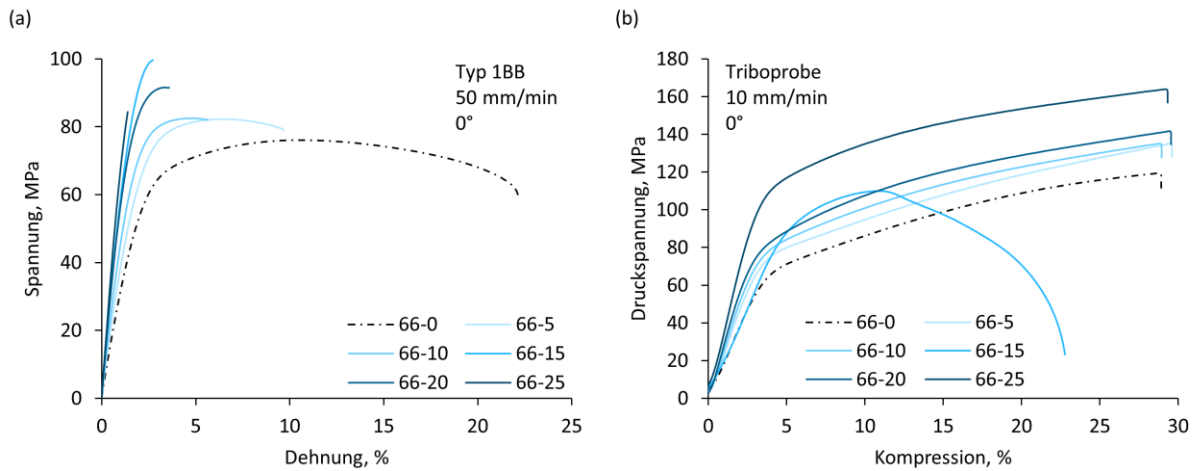


Abbildung 52: Repräsentative Messkurven aus der mechanischen Charakterisierung: (a) Zugversuch; (b) Druckversuch.

Tabelle 11: Im quasistatischen Zugversuch ermittelte Kennwerte.

	Zugfestigkeit, MPa		Bruchdehnung, %		E-Modul, MPa	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°
rein	72,3	73,8	40,6	48,5	2608	2666
66-0	77,6	74,7	21,8	19,3	3254	3091
66-5	80,1	82,6	9,9	7,1	3932	4615
66-10	80,3	81,3	6,8	4,1	4780	4912
66-15	96,3	98,0	2,8	3,0	6973	6957
66-20	86,6	67,0	3,4	1,9	6328	5584
66-25	76,7	96,8	1,3	2,2	7012	8409
66-e20-CF	108,1	105,2	7,8	6,6	7240	6998
66-e20-CC	90,1	93,5	3,1	3,3	6021	6759

Tabelle 12: Fit-Parameter des Nielsen-Modells.

Matrix	PA66		PA66 + 7,5% CF		PA66 + 7,5% CF	
	Füllstoff		Mg(OH) <sub>2</sub>		CaCO <sub>3</sub>	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°
$\phi$	0...0,25	0...0,25	0...0,25	0...0,25	0...0,25	0...0,25
$\phi_{max}$	0,52	0,52	0,637	0,637	0,637	0,637
$A$	3	3	2,5	2,5	3	3
$B$	0,9579	0,9570	0,8337	0,8305	0,8324	0,8292
$C$	1...1,444	1...1,444	1...1,224	1...1,224	1...1,224	1...1,224

Tabelle 13: Kennwerte aus Druckversuch, Kerbschlagbiegeversuch und Mikrohärtmessung.

	0,2%-Dehngrenze, MPa	Druck-E-Modul, MPa	Kerbschlag- zähigkeit, kJ/m <sup>2</sup>	Mikrohärte nach Martens, MPa
rein	71,9	2024	20,00	109,3
66-0	59,5	1807	2,29	137,6
66-5	65,6	2348	1,59	124,9
66-10	66,2	2552	1,04	156,3
66-15	80,4	2133	1,17	130,1
66-20	70,4	2899	1,31	180,3
66-25	94,7	3595	1,03	185,6
66-e20-CF			6,03	
66-e20-CC			2,33	

## C Ergebnisse der thermischen Charakterisierung

Tabelle 14: Per DMA ermittelte Kennwerte.

	Glasübergangs- temperatur, °C	Speichermodul (30°C), MPa	Speichermodul (180°C), MPa	Abfall Speicher- modul, %
rein	56,5	1896	317	83,3
66-0	58,6	2381	459	80,7
66-5	59,0	2828	600	78,8
66-10	59,3	3135	705	77,5
66-15	60,4	4118	984	76,1
66-20	61,8	4325	962	77,8
66-25	61,5	5227	1249	76,1

Tabelle 15: Per DSC ermittelte Kennwerte.

	1. Aufheizen		2. Aufheizen			Kristallisation	
	$T_{S,1}$ , °C	$\Delta\xi_{S,1}$ , J/g	$T_{S,2a}$ , °C	$T_{S,2b}$ , °C	$\Delta\xi_{S,2}$ , J/g	$T_K$ , °C	$\chi_K$ , %
rein	264,7	74,4	253,4	263,1	79,7	236,9	31,2
66-0	263,8	69,9	253,4	262,6	71,0	237,4	31,3
66-5	263,6	58,4	249,3	259,1	63,0	237,8	31,1
66-10	263,6	51,0	250,1	259,1	58,6	238,6	32,8
66-15	263,1	47,3	249,7	258,2	53,7	238,0	32,6
66-20	263,4	44,5	250,5	258,9	49,8	238,9	32,1
66-25	262,8	39,1	250,1	258,4	42,3	238,2	32,0

Tabelle 16: Per TGA ermittelte Massenanteile und sowie zugeordnete Volumenanteile.

	Massenanteile, %					Volumenanteile, %		
	H <sub>2</sub> O (Atm.)	PA66	H <sub>2</sub> O	flüchtig	Rest	PA66	Mg(OH) <sub>2</sub>	CF
rein	1,59	95,5	0,00	0,31	2,6	100	0,0	0,0
66-0	1,45	87,0	0,00	0,30	11,3	94,1	0,0	5,9
66-5	1,32	72,8	1,83	6,08	18,0	88,5	3,8	7,7
66-10	1,15	63,5	5,12	6,01	24,2	82,2	11,3	6,5
66-15	1,01	57,2	7,80	5,31	28,7	77,0	18,1	5,0
66-20	0,94	53,4	9,06	5,49	31,1	74,0	21,6	4,4
66-25	0,89	47,8	9,79	5,77	35,8	69,0	24,0	7,0
Mg(OH) <sub>2</sub>	0,70		24,30	6,75	68,3		100	

## D Stationäre tribologische Kennwerte

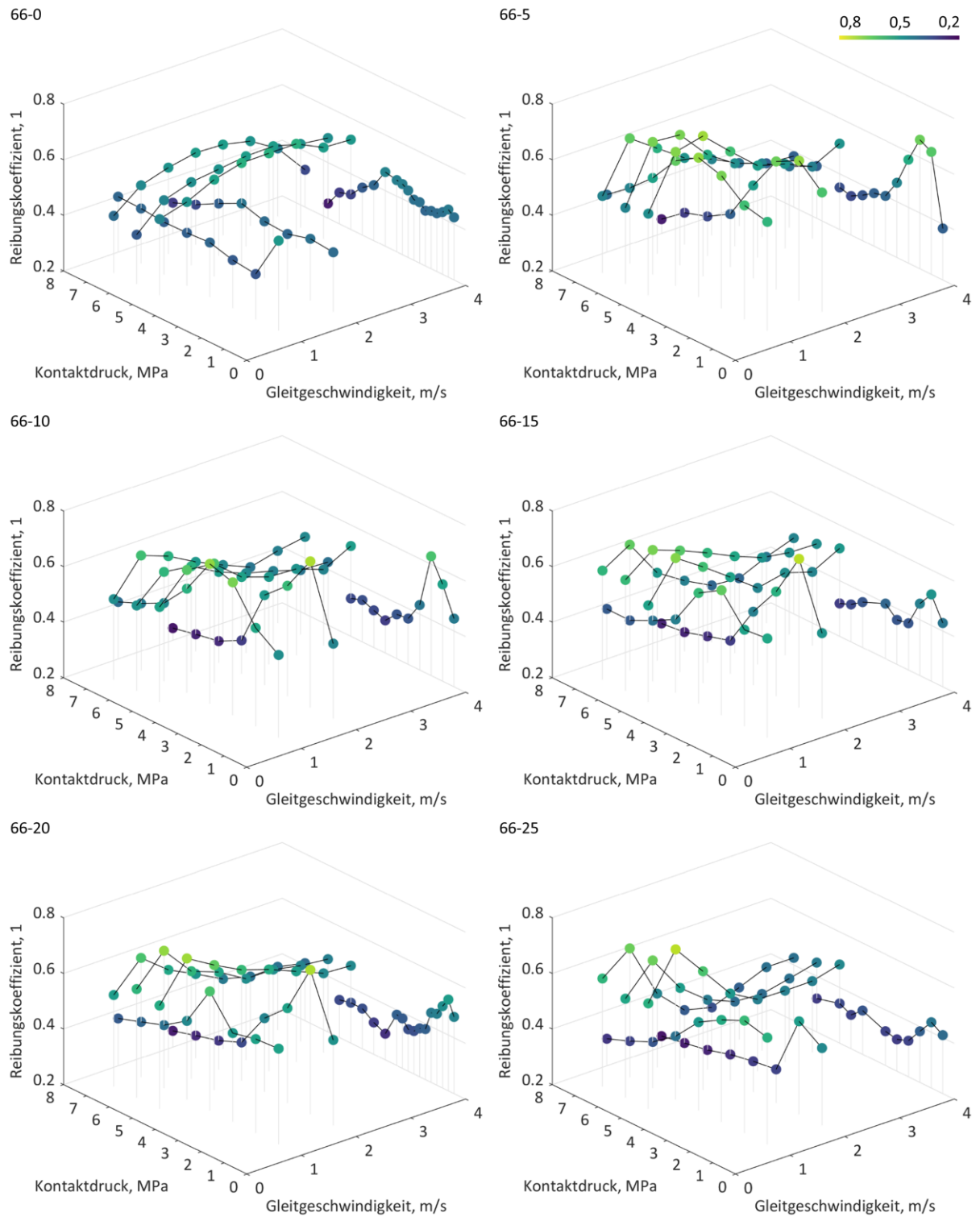


Abbildung 53: Mittlere stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an PoD- und BoR-Prüfständen.

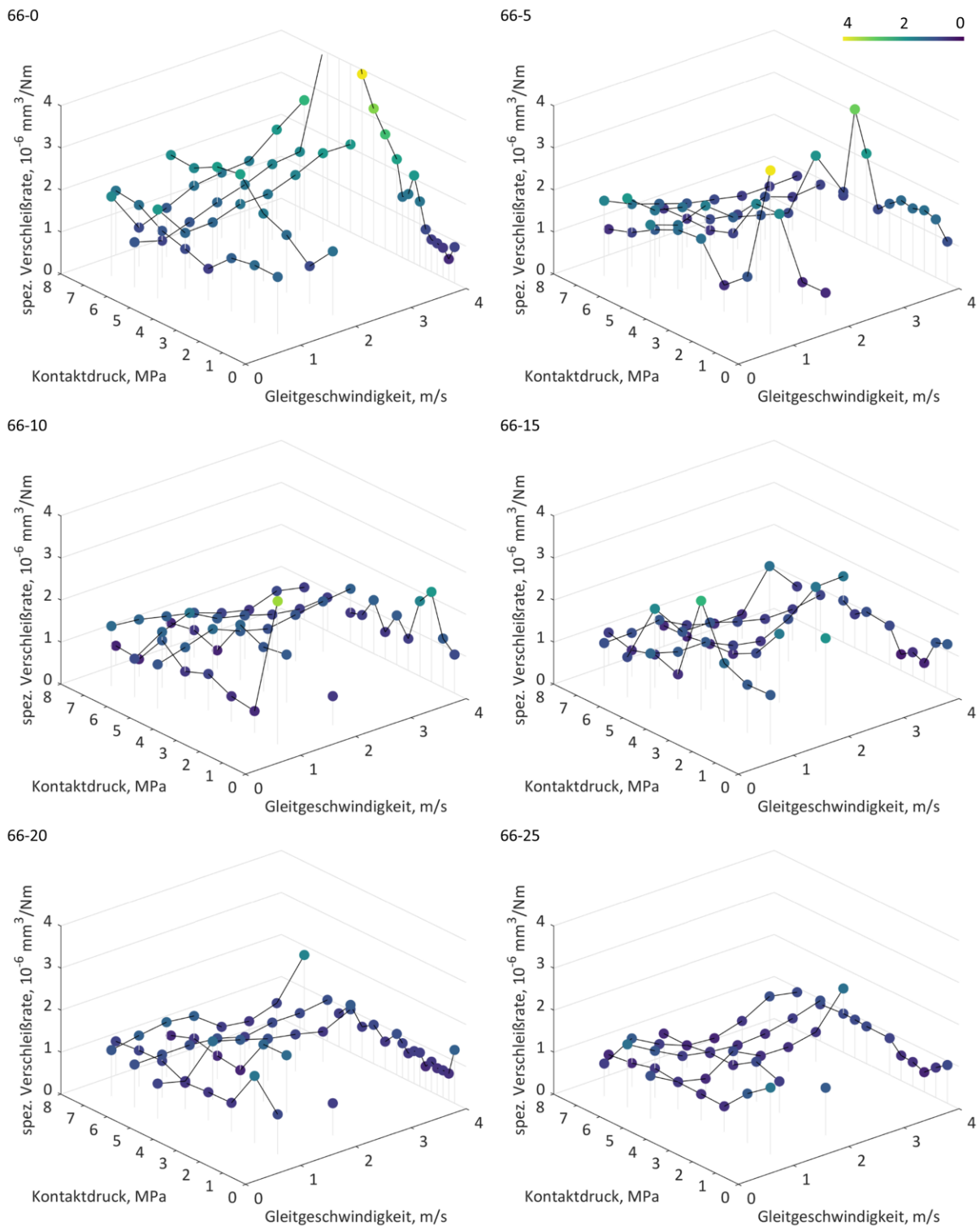


Abbildung 54: Mittlere stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an PoD- und BoR-Prüfständen.

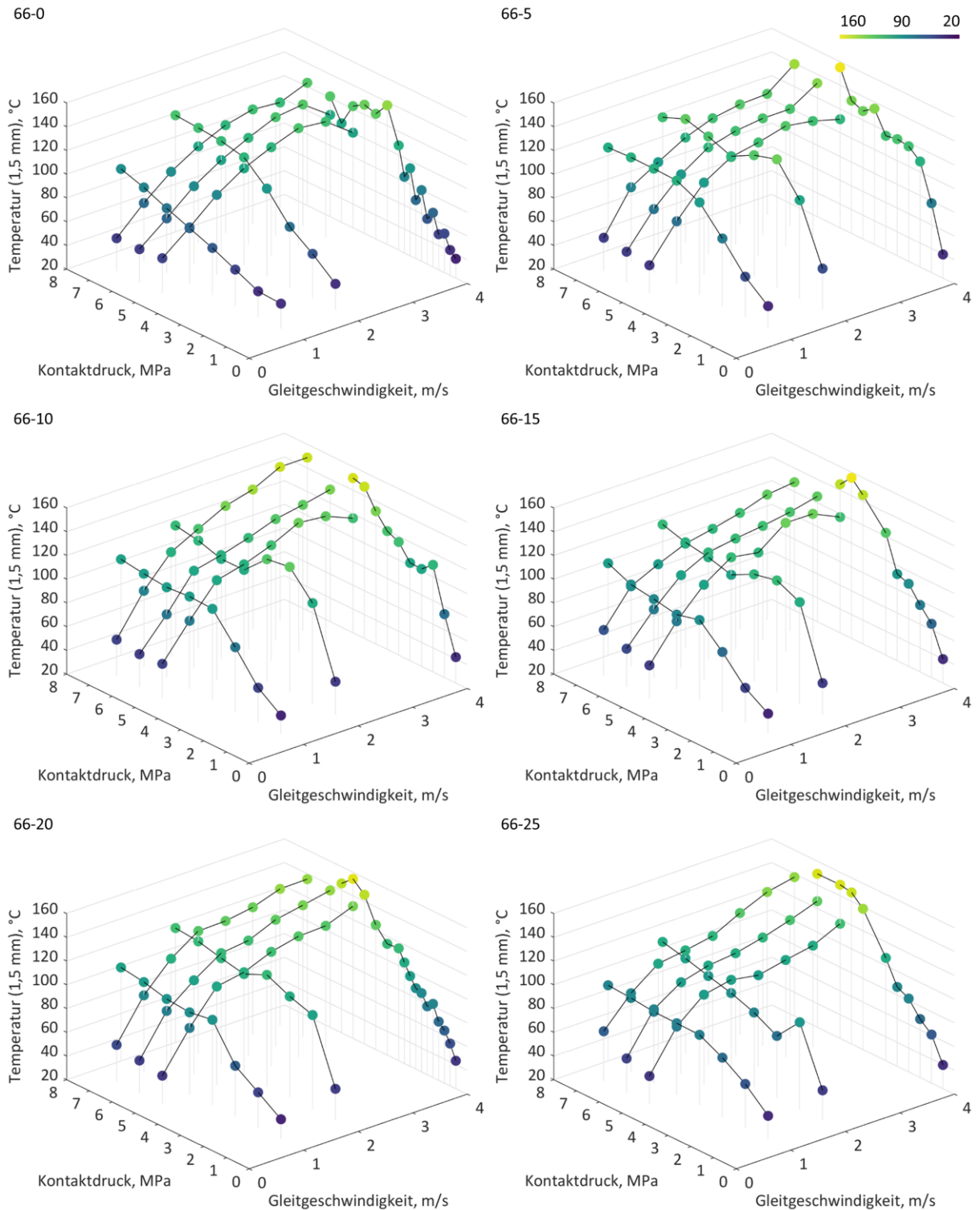


Abbildung 55: Mittlere stationäre Temperaturen (1,5 mm von der Kontaktzone entfernt) in Abhängigkeit von Kontaktdruck und Gleitgeschwindigkeit gemessen durch Laststeigerungsversuche an PoD- und BoR-Prüfständen.

Tabelle 17: Stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit des pv-Produktes (PoD).

p, MPa/m <sup>2</sup>	Reibungskoeffizient (PoD), 1											
	66-0		66-5		66-10		66-15		66-20		66-25	
	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.
1	0,52	0,06	0,59	0,05	0,50	0,03	0,56	0,04	0,54	0,07	0,58	0,03
2	0,40	0,04	0,56	0,11	0,49	0,07	0,50	0,07	0,50	0,06	0,51	0,09
3	0,40	0,04	0,68	0,02	0,68	0,15	0,65	0,15	0,52	0,03	0,57	0,03
4	0,42	0,03	0,66	0,07	0,60	0,08	0,56	0,09	0,53	0,08	0,47	0,05
5	0,40	0,01	0,65	0,01	0,57	0,00	0,46	0,03	0,47	0,05	0,43	0,02
6	0,40	0,02	0,62	0,07	0,58	0,10	0,46	0,06	0,45	0,08	0,36	0,03
7	0,40	0,00	0,47	0,01	0,44	0,04	0,38	0,01	0,39	0,05	0,33	0,02
8	0,41	0,02	0,53	0,09	0,45	0,07	0,40	0,08	0,39	0,06	0,32	0,03
9	0,42	0,01							0,35	0,05		
10	0,44	0,02	0,44	0,06	0,35	0,06	0,34	0,04	0,35	0,05	0,30	0,03
11	0,45	0,01							0,38	0,07		
12	0,44	0,04	0,39	0,03	0,34	0,05	0,36	0,07	0,37	0,06	0,31	0,05
14	0,41	0,07	0,35	0,05	0,29	0,03	0,27	0,03	0,29	0,02	0,25	0,04
16	0,37	0,06	0,33	0,07	0,30	0,05	0,31	0,06	0,30	0,06	0,31	0,07
18	0,37	0,04	0,34	0,03	0,35	0,02	0,33	0,00	0,34	0,03	0,32	0,00
20	0,33	0,02	0,35	0,01	0,34	0,02	0,32	0,02	0,35	0,02	0,34	0,03
22	0,31	0,00							0,34	0,00		
24	0,25	0,00									0,32	0,00



Tabelle 18: Stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit des pv-Produktes (PoD).

spezifische Verschleißrate (PoD), $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$		66-5			66-10			66-15			66-20			66-25		
		Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	
$\rho$	1	1,36	0,64	3,89	1,94	3,40	2,02	1,17	2,25	0,95	1,58	1,22	1,58	1,22		
$\rho$	2	1,20	0,60	0,82	0,37	0,71	0,54	1,41	0,94	1,21	1,09	0,40	1,09	0,40		
$\rho$	3	0,96	0,98	0,62	0,51	0,60	0,23	1,39	0,33	0,65	0,60	0,20	0,60	0,20		
$\rho$	4	0,73	0,27	1,33	1,34	1,05	0,70	1,50	0,83	0,65	0,68	0,21	0,68	0,21		
$\rho$	5	0,86	0,13	1,40	0,39	0,65	0,14	0,59	0,29	0,63	0,64	0,17	0,64	0,17		
$\rho$	6	0,91	0,23	1,40	0,45	1,69	0,80	0,82	0,50	0,80	0,63	0,15	0,63	0,15		
$\rho$	7	1,25	0,33	0,80	0,13	0,41	0,11	0,62	0,22	0,70	0,56	0,06	0,56	0,06		
$\rho$	8	1,55	0,72	1,31	0,58	1,34	0,96	0,72	0,38	0,89	0,65	0,35	0,65	0,35		
$\rho$	9	2,08	1,21							0,77						
$\rho$	10	1,79	0,45	1,22	0,60	0,96	0,58	0,53	0,23	0,60	0,60	0,12	0,60	0,12		
$\rho$	11	1,44	0,96							0,82						
$\rho$	12	2,25	0,40	1,08	0,40	0,97	1,02	0,80	0,43	0,89	0,79	0,31	0,79	0,31		
$\rho$	14	2,31	0,57	0,81	0,54	0,65	0,25	0,50	0,21	0,67	0,53	0,10	0,53	0,10		
$\rho$	16	2,82	0,82	1,64	1,28	1,09	0,87	0,74	0,52	0,79	0,74	0,40	0,74	0,40		
$\rho$	18	3,89	1,44	3,06	3,02	0,78	0,19	0,80	0,40	0,74	0,91	0,21	0,91	0,21		
$\rho$	20	5,36	0,87	0,87	0,07	0,70	0,03	0,99	0,17	1,13	0,92	0,02	0,92	0,02		
$\rho$	22	10,37	1,05							0,79						
$\rho$	24	17,24	0,00								0,87	0,00		0,00		

Tabelle 19: Stationäre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit des pv-Produktes (BoR).

Reibungskoeffizient (BoR), 1 $\mu_{Pa-m/s}$	Reibungskoeffizient (BoR), 1											
	66-0		66-5		66-10		66-15		66-20		66-25	
	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.
2,5	0,47	0,11	0,49	0,11	0,54	0,09	0,55	0,09	0,57	0,17	0,58	0,09
3	0,38	0,08	0,47	0,09	0,51	0,11	0,60	0,02	0,59	0,15	0,56	0,16
3,5	0,40	0,06	0,48	0,11	0,49	0,17	0,59	0,12	0,53	0,15	0,59	0,09
5	0,50	0,08	0,68	0,12	0,64	0,07	0,68	0,03	0,71	0,10	0,74	0,03
6	0,47	0,10	0,68	0,08	0,59	0,08	0,67	0,06	0,69	0,05	0,66	0,08
7	0,48	0,12	0,65	0,07	0,61	0,12	0,65	0,09	0,63	0,08	0,66	0,08
7,5	0,55	0,08	0,70	0,11	0,63	0,16	0,62	0,15	0,65	0,09	0,63	0,09
9	0,50	0,11	0,67	0,07	0,58	0,12	0,64	0,11	0,59	0,08	0,53	0,14
10	0,57	0,10	0,62	0,13	0,55	0,16	0,55	0,17	0,60	0,08	0,51	0,13
10,5	0,51	0,12	0,58	0,03	0,58	0,13	0,52	0,13	0,55	0,08	0,47	0,14
12	0,51	0,11	0,56	0,10	0,53	0,08	0,59	0,08	0,55	0,07	0,45	0,16
12,5	0,58	0,11	0,53	0,11	0,51	0,13	0,48	0,16	0,57	0,08	0,46	0,12
14	0,53	0,08	0,51	0,08	0,52	0,13	0,45	0,14	0,50	0,09	0,37	0,15
15	0,55	0,11	0,50	0,10	0,50	0,11	0,52	0,09	0,51	0,09	0,43	0,13
17,5	0,53	0,10	0,47	0,11	0,48	0,10	0,43	0,13	0,47	0,09	0,40	0,14
18	0,53	0,10	0,46	0,07	0,46	0,13	0,51	0,08	0,49	0,10	0,40	0,14
20	0,52	0,02	0,51	0,11	0,52	0,12	0,52	0,15	0,48	0,12	0,48	0,13
21	0,50	0,07	0,42	0,10	0,43	0,12	0,45	0,13	0,45	0,10	0,41	0,12
24	0,49	0,05	0,39	0,03	0,43	0,12	0,49	0,08	0,46	0,09	0,45	0,10
24,5	0,44	0,07	0,39	0,10	0,46	0,14	0,44	0,13	0,43	0,08	0,43	0,09
28	0,33	0,04	0,38	0,00	0,48	0,17	0,47	0,12	0,41	0,08	0,43	0,09

Tabelle 20: Stationäre spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit des pv-Produktes (BoR).

p MPa·m/s	spezifische Verschleißrate (BoR), 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm																	
	66-0			66-5			66-10			66-15			66-20			66-25		
	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.	Mittelw.	Std.abw.
2,5	2,11	1,31	1,75	0,25	1,05	0,40	1,31	0,50	0,83	0,32	1,02	0,22	1,02	0,32	1,02	0,22	1,02	0,22
3	1,07	0,66	2,11	0,24	0,91	0,26	0,95	0,64	1,02	0,14	1,50	0,86	1,50	0,14	1,50	0,86	1,50	0,86
3,5	1,89	1,09	1,79	0,47	1,42	0,44	1,02	1,36	1,09	0,23	0,77	0,24	0,77	0,23	0,77	0,24	0,77	0,24
5	1,33	0,52	1,52	0,14	1,23	0,48	1,12	0,65	0,66	0,04	0,65	0,48	0,65	0,04	0,65	0,48	0,65	0,48
6	0,88	0,14	1,60	0,12	1,33	0,20	1,88	0,90	1,03	0,03	1,12	0,33	1,12	0,03	1,12	0,33	1,12	0,33
7	0,92	0,13	1,48	0,09	1,35	0,06	1,03	0,38	1,21	0,18	1,14	0,03	1,14	0,18	1,14	0,03	1,14	0,03
7,5	1,36	0,65	1,75	0,31	1,44	0,26	1,13	0,31	1,39	0,22	0,50	0,23	0,50	0,22	0,50	0,23	0,50	0,23
9	1,09	0,16	1,45	0,06	1,55	0,45	1,11	0,21	1,03	0,19	0,77	0,25	0,77	0,19	0,77	0,25	0,77	0,25
10	1,57	0,58	1,25	0,12	1,16	0,13	0,82	0,42	1,20	0,16	0,93	0,25	1,20	0,16	0,93	0,25	1,20	0,25
10,5	1,16	0,15	1,26	0,14	1,21	0,05	1,12	0,16	1,31	0,08	0,78	0,04	1,31	0,08	0,78	0,04	1,31	0,04
12	1,34	0,17	0,94	0,30	1,20	0,15	1,10	0,14	0,96	0,18	0,64	0,18	0,96	0,18	0,64	0,18	0,96	0,18
12,5	1,58	0,45	1,08	0,06	0,99	0,21	0,70	0,19	1,00	0,20	0,59	0,23	1,00	0,20	0,59	0,23	1,00	0,23
14	1,47	0,13	1,05	0,28	1,06	0,26	0,77	0,06	1,23	0,05	0,52	0,21	1,23	0,05	0,52	0,21	1,23	0,21
15	1,67	0,36	0,86	0,14	1,07	0,13	0,95	0,33	0,82	0,22	0,58	0,15	0,82	0,22	0,58	0,15	0,82	0,15
17,5	1,83	0,46	1,48	1,45	1,01	0,45	1,06	0,90	0,73	0,14	0,59	0,28	0,73	0,14	0,59	0,28	0,73	0,28
18	1,80	0,20	1,02	0,31	0,84	0,16	0,74	0,22	0,89	0,25	0,62	0,21	0,89	0,25	0,62	0,21	0,89	0,21
20	2,09	1,09	0,96	0,13	1,27	0,35	1,57	0,21	1,02	0,40	1,52	0,95	1,02	0,40	1,52	0,95	1,02	0,95
21	1,74	0,24	0,78	0,21	0,72	0,11	0,66	0,22	0,77	0,27	0,71	0,18	0,77	0,27	0,71	0,18	0,77	0,18
24	4,52	3,75	0,86	0,01	0,80	0,11	0,85	0,16	0,98	0,33	0,96	0,17	0,98	0,33	0,96	0,17	0,98	0,17
24,5	2,13	0,80	0,78	0,25	0,91	0,07	1,50	0,56	0,86	0,19	1,02	0,18	0,86	0,19	1,02	0,18	0,86	0,18
28	2,60	0,22	0,80	0,00	0,77	0,01	0,79	0,03	1,78	1,60	0,89	0,17	1,78	1,60	0,89	0,17	1,78	0,17

## E Beispielhafte Auswertung stationärer Kennwerte

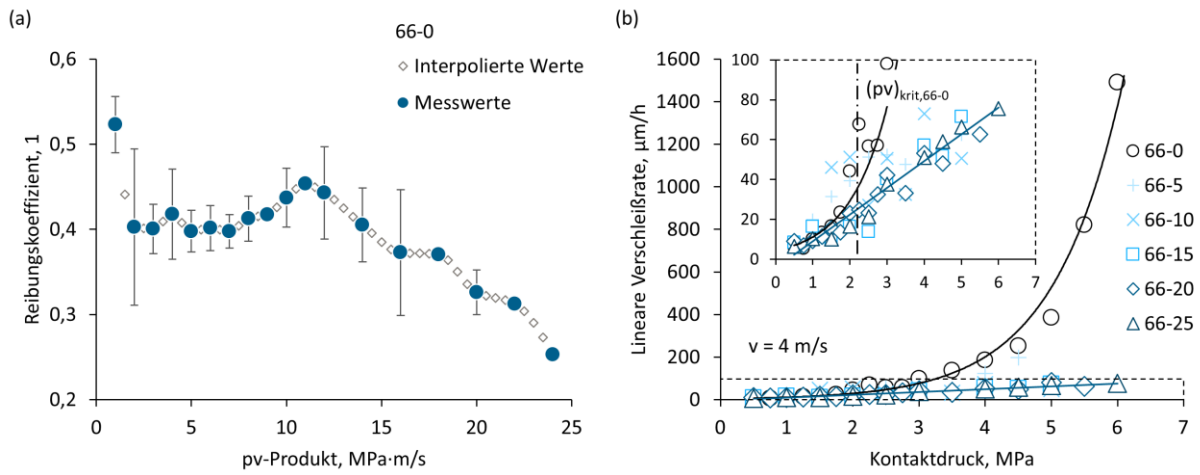


Abbildung 56: Vorgehen bei der Auswertung tribologischer Daten beispielhaft anhand von 66-0: (a) Interpolation von Messwerten (PoD); (b) Ermittlung des kritischen pv-Produktes (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ).

## F Übersicht der Block-on-Ring-Ergebnisse

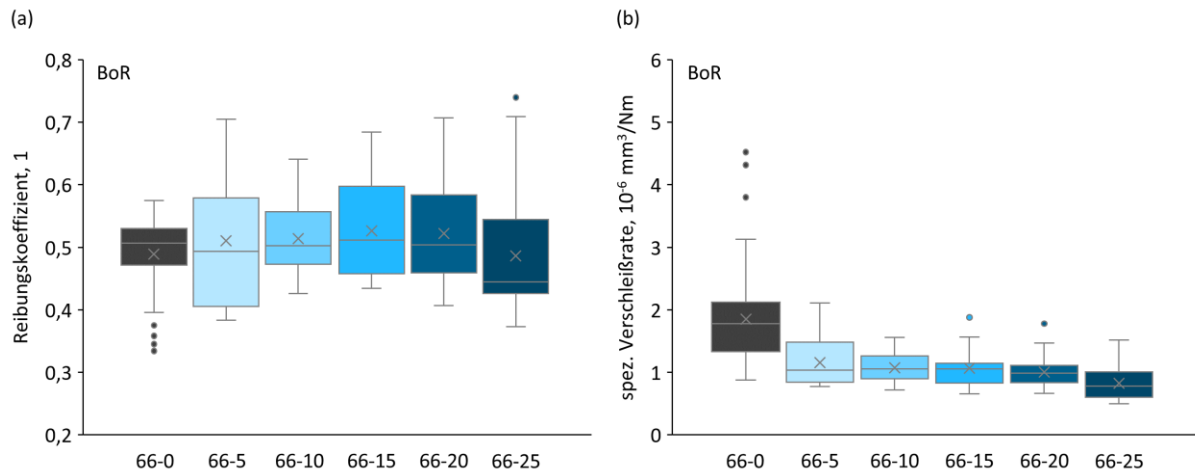


Abbildung 57: Statistische Auswertung der stationären tribologischen Kennwerte (BoR): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.

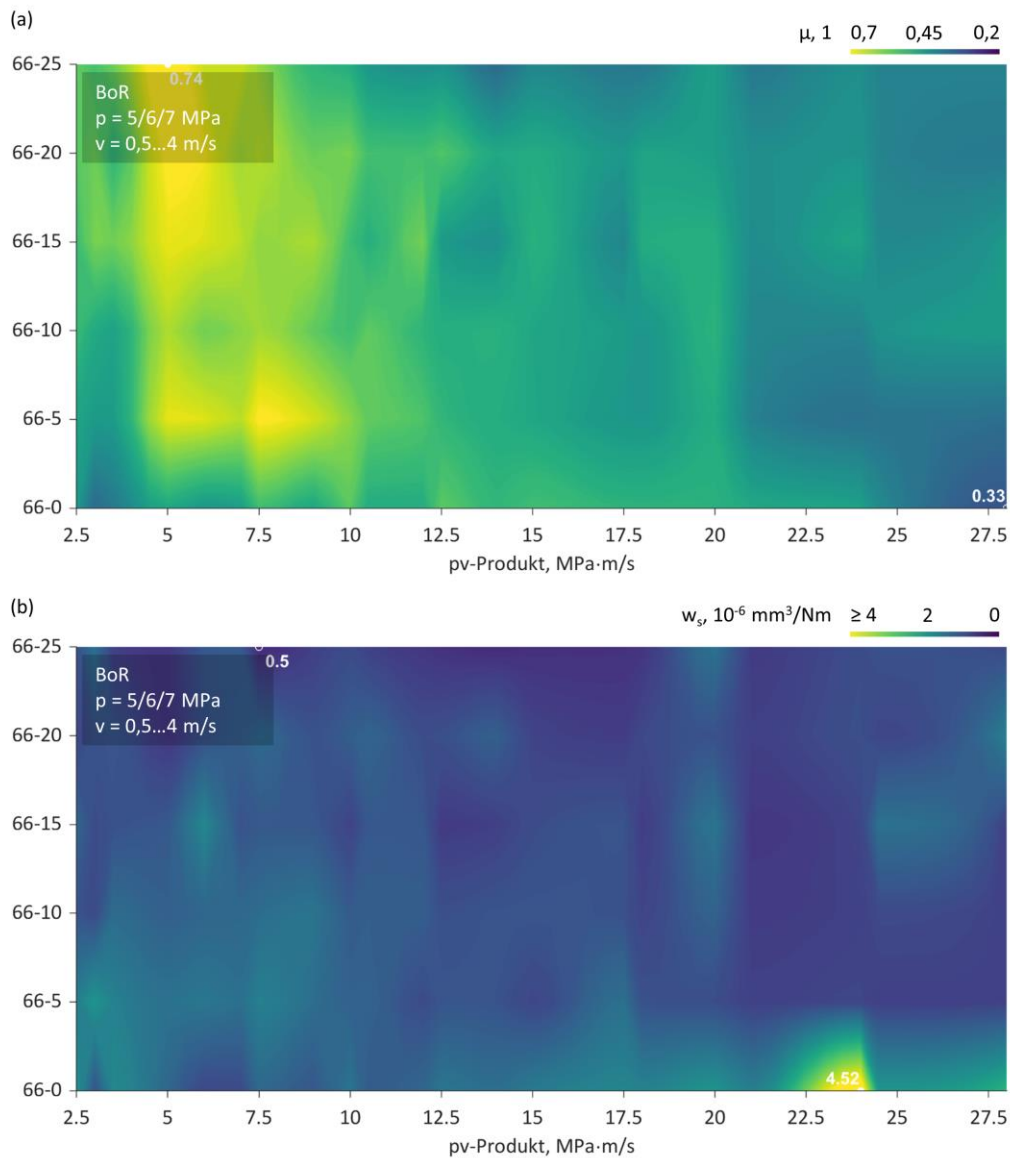


Abbildung 58: Abhängigkeit der stationären tribologischen Kennwerte von Füllstoffanteil und pv-Produkt (BoR): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate. Die Karten basieren auf 54 Versuchen mit insgesamt 421 ausgewerteten Laststufen. Die lokalisierten hohen Verschleißwerte bei 66-0 resultieren aus hohen Messwerten bei einem Kontaktdruck von 6 MPa; bei 7 MPa war dieses Phänomen bei gleichem (und höherem) pv-Produkt nicht zu sehen.



## G Verschleißerscheinungsformen im Mittellastbereich

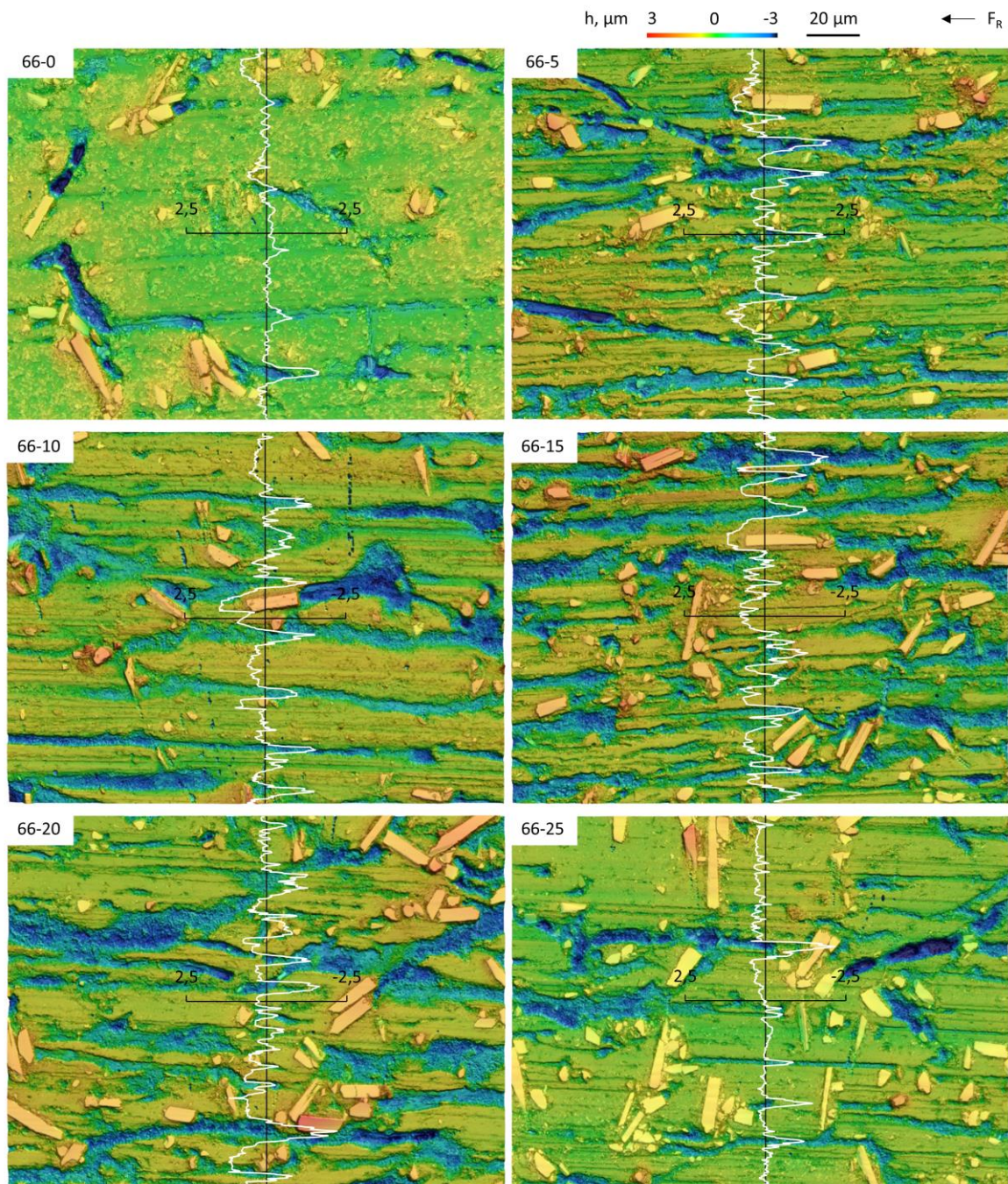


Abbildung 59: Verschleißerscheinungsformen der PA66/Stahl-Systeme (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ). Als Profilmessung dargestellt ist jeweils die Mittellinie der Oberfläche senkrecht zur Beanspruchungsrichtung.

## H Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung

Tabelle 21: Dispersive und polare Anteile der freien Oberflächenenergie und Polarität  $\chi_p = \gamma_p/\gamma$  ermittelt aus der Kontaktwinkelmessung aufgebrachtter Flüssigkeitstropfen sowie die entsprechenden Rauheitskennwerte der Oberflächen.

		freie Oberflächenenergie, mJ/m <sup>2</sup>				
		$\gamma$	$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\chi_p, \%$	$S_a, \mu\text{m}$
Disk	100Cr6	38,36	34,94	3,42	8,9	0,18
Transferfilm (p = 3 MPa, v = 4 m/s)	66-0	32,71	32,58	0,13	0,4	0,25
	66-20	27,62	27,46	0,16	0,6	0,12
Pin, eingeschliffen	66-0	35,04	34,69	0,35	1,0	0,55
	66-20	43,55	38,97	4,58	10,5	0,48
Pin, 30 min belastet (p = 3 MPa, v = 4 m/s)	66-0	46,04	37,65	8,39	18,2	0,20
	66-20	52,87	39,05	13,82	26,1	0,32



## I Kombination mit passiven Füllstoffen

Zur Entwicklung industrierelevanter Tribocompounds ist die Zusammenführung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit weiteren passiven Füllstoffen unerlässlich, um sowohl die Schwachstelle im Niedriglastbereich auszugleichen und das absolute Belastungslimit zu erhöhen, als auch die Reibungs- und Verschleißkennwerte insgesamt auf ein niedrigeres Niveau zu bringen. Die folgenden Abschnitte stellen anhand von zwei beispielhaften Compounds die prinzipielle Machbarkeit der Kombination aktiver und passiver Füllstoffe dar und sollen einen Anhaltspunkt für die weitere anwendungsorientierte Entwicklung geben.

Auf Basis der in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse wurden die Anteile von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und CF auf 18 und 10 Vol.-% festgesetzt. Als weitere Füllstoffe kamen die Festschmierstoffe Graphit (RGC39A, Superior Graphite, Illinois, USA) und Wolframdisulfid ( $\text{WS}_2$ , Tribotecc, Arnoldstein, Österreich) sowie nanoskaliges  $\text{TiO}_2$  (Hombitec RM130F, Venator Germany, Duisburg, Deutschland) zum Einsatz (Tabelle 22). Wie in Kapitel 3.1.3 dargelegt erfolgte die Herstellung in einem zweistufigen Verfahren, wobei für das Compound 66-18-GT zusätzlich im Voraus ein  $\text{TiO}_2$ -Masterbatch erstellt wurde, um eine gute Dispersion der Nanopartikel zu erreichen. Die Herstellparameter finden sich in Tabelle 23 und Tabelle 24. In PoD-Versuchen wurden die Materialien (je 9 Proben) bei einer Gleitgeschwindigkeit von 4 m/s und einem inkrementell steigenden Kontaktdruck tribologisch charakterisiert und die beanspruchten Oberflächen anschließend per LSM untersucht. Als Referenz wurde ein handelsüblicher tribologisch optimierter Hochleistungswerkstoff auf Basis von Polyaryletherketon (WG101, Victrex plc, Thornton Cleveleys, UK) ausgewählt.

Tabelle 22: Erweiterte Compounds: Definierte Zusammensetzungen.

Bezeichnung	Anteile, Vol.-%					
	PA66	CF	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Graphit	$\text{WS}_2$	$\text{TiO}_2$
66-18-GT	62	10	18	5		5
66-18-W	67	10	18		5	

Tabelle 23: Erweiterte Compounds: Prozessparameter der Compoundierung.

Serie	Temperatur, °C		Drehzahl, 1/min
	Zonen	Düse	
$\text{TiO}_2$ -Masterbatch	120/180/230/260/280/.../280	280	200
66-18-GT / -W	130/160/220/240/260/270/.../270	270	400

Tabelle 24: Erweiterte Compounds: Prozessparameter des Spritzgießens zu Prüfplatten.

Serie	Temperatur, °C			Kühlzeit, s
	Zonen	Düse	Werkzeug	
66-18-GT / -W	255/260/260	270	60	15

Neben einem sehr stabilen zeitlichen Verlauf weisen auch die stationären Kennwerte (Abbildung 60) im Vergleich zur Referenz geringere Streuungen auf und erreichen insgesamt Werte, die denen der Referenz gleichkommen oder sogar darunter fallen. Gerade die Verschleißrate zeigt einen über den gesamten Bereich annähernd konstanten Wert um  $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , aber auch der Reibungskoeffizient fällt stetig und sinkt zwischen 3,5 und 5 MPa unter einen Wert von 0,2. Die Schwäche im Niedriglastbereich scheint verschoben bzw. stark gedämpft zu werden.

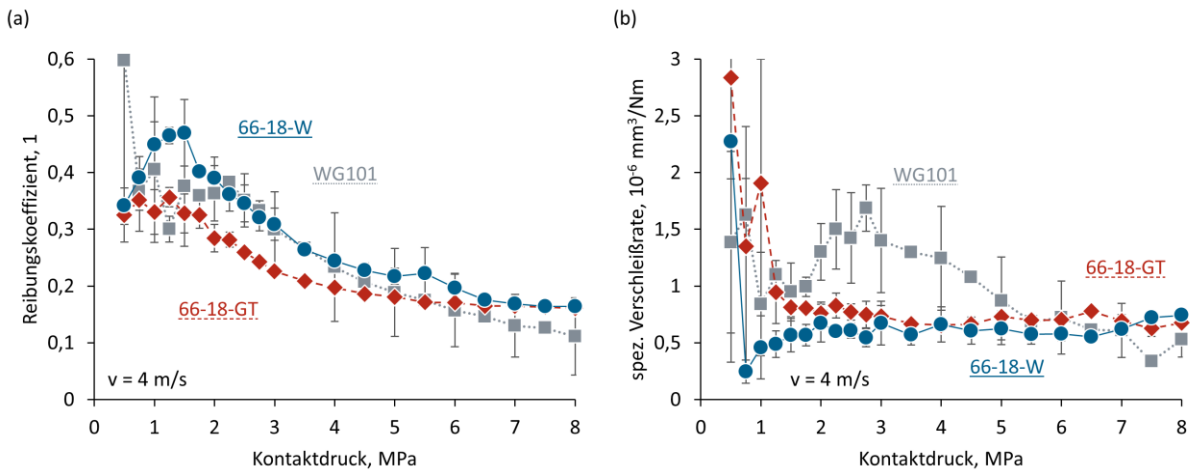


Abbildung 60: Erweiterte Compounds: Ergebnisse aus Laststeigerungsversuchen im Vergleich mit einem handelsüblichen Hochleistungs-Tribowerkstoff (PoD,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) Reibungskoeffizient; (b) Spezifische Verschleißrate.

Die Verschleißerscheinungsformen im Mittellastbereich (Abbildung 61) lassen bei 66-18-GT neben den Fasern auch die in der Polymeroberfläche integrierten Graphit-Partikel erkennen (1). Eine vermehrte Partikelanlagerung vor den herausstehenden Faserenden (2) ist bei beiden Compounden zu verzeichnen. Besonders ausgeprägt bei 66-18-W rollen Partikel über die Oberfläche und die Fasern (3). Furchen und Riefen sind im Allgemeinen weniger stark ausgeprägt, entstandene werden jedoch durch den Vernarbungseffekt aufgefüllt.

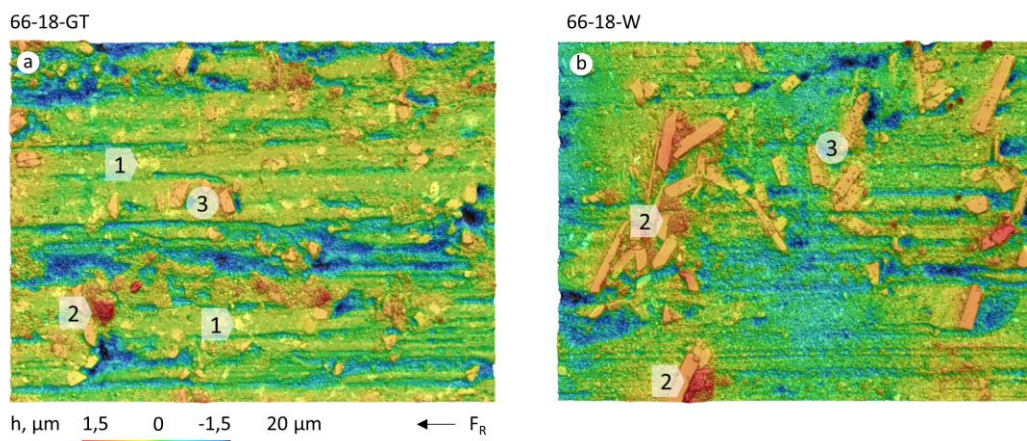


Abbildung 61: Erweiterte Compounds: Verschleißerscheinungsformen nach tribologischer Belastung (PoD,  $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $v = 4 \text{ m/s}$ ): (a) 66-18-GT; (b) 66-18-W.

## Veröffentlichungen

### Zeitschriften mit Peer-Review

1. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Magnesium hydroxide – A new lever for increasing the performance and reliability of PA66/steel tribosystems. *Tribology International* 147, 106271, 2020. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106271
2. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Locally induced chemical conversion processes – A means to control tribological properties of polymer composites? *Composites Science and Technology* 175, 69-76, 2019. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.03.011
3. Lin, L.; Ecke, N.; Kamerling, S.; Sun, C.; Wang, H.; Song, X.; Wang, K.; Zhao, S.; Zhang, J.; Schlarb, A.K.: Study on the impact of graphene and cellulose nanocrystal on the friction and wear properties of SBR/NR composites under dry sliding conditions. *Wear* 414-415, 43-49, 2018. DOI: 10.1016/j.wear.2018.07.027
4. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Nutzung energieverzehrender Effekte für tribologische Anwendungen. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 13(3), 175-195, 2017. DOI: 10.3139/O999.01032017

### Sonstige Zeitschriften

1. Schlarb, A.K.; Kamerling, S.; Maurer, C.; Witzel, S.; Danzer, D.: Den Verschleiß reduzieren - Polyimid sorgt bei Gleitlagern auch ohne Schmierung für einen geringeren Verschleiß. *Kunststoffe* 11/2020, 56-59, 2020.
2. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Leistungssteigerung von Kunststoff/Metall-Tribosystemen durch wärmeinduzierte Stoffumwandlungsprozesse. *Tribologie und Schmierungstechnik* 67(2), 37-42, 2020.
3. Kamerling, S.: Werkstoffkundliche und tribologische Untersuchung eines potenziellen Tribowerkstoffes. *Tribologie und Schmierungstechnik* 64(1), 63-64, 2017.

### Patente

1. Schlarb, A.K.; Kamerling, S.: DE 10 2015 012 239 B4, Tribologisch optimierter Verbundwerkstoff auf Kunststoffbasis und dessen Verwendung als Gleitlagerwerkstoff. Technische Universität Kaiserslautern, 2020.

### Konferenzbeiträge

1. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Mg(OH)<sub>2</sub> als neuer triboaktiver Füllstoff – Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Leistungsfähigkeit von Polyamid 66 und 46 basierten Compounds. 61. Tribologie-Fachtagung, online, 30. September 2020.
2. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Wärmeinduzierte Stoffumwandlungsprozesse: Eine Möglichkeit zur Leistungssteigerung von Tribopolymeren im Metallkontakt? 60. Tribologie-Fachtagung, Göttingen, 24. September 2019.
3. Lin, L.; Kamerling, S.; Emrich, S.; Kopnarski, M.; Schlarb, A.K.: Mechanism-based understanding of the transfer of plastic-bonded fluid-free lubricant systems in the lubricant body-to-body contact and its influence on the tribological properties in highly loaded body-to-body contacts. 60. Tribologie-Fachtagung, Göttingen, 24. September 2019.

4. Ecke, N.; Kamerling, S.; Höller, J.; Niedermeyer, J.; Klein, P.; Schlarb, A.K.: Thermal simulation of anisotropic PEEK-based tribocomposites. 3rd International Conference on High Performance Plastic Gears, Garching bei München, 18. September 2019.
5. Schlarb, A.K.; Kamerling, S.; Le, M.H.; Hua, C.; Lin, L.Y.: A modern approach for studying tribological properties of plastic/metal sliding pairs. AMI Polymer Testing, Düsseldorf, 18. September 2019.
6. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Enhancing polymer based tribocompounds using mineral fillers with an energy absorbing material transformation. 6th Asia International Conference on Tribology, Kuching, 18. September 2018.
7. Lin, L.; Ecke, N.; Kamerling, S.; Sun, C.; Wang, H.; Zhang, J.; Schlarb, A.K.: Mechanical and Tribological Properties of Novel Rubber Based Hybrid Nanocomposites. 5th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka, 22.-25. August 2018.
8. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Self-regulating Hybrid Materials for Application in Tribological Systems. 4th Young Researchers Symposium, Kaiserslautern, 22. Juni 2018.
9. Kamerling, S.; Schlarb, A.K.: Energieverzehrende Effekte in tribologischen Anwendungen, 58. Tribologie-Fachtagung, Göttingen, 26. September 2017.
10. Kamerling, S.: Werkstoffkundliche und tribologische Untersuchung eines potenziellen Tribowerkstoffes. 57. Tribologie-Fachtagung, Göttingen, 28. September 2016.

## Betreute Studien- und Abschlussarbeiten

1. Kaes, M.: Untersuchung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften intelligenter tribooptimierter Werkstoffe auf Basis von Polyamid 66. Bachelorarbeit Nr. 20-007, Technische Universität Kaiserslautern, 2021.
2. Sahin, H. B.: Untersuchung der tribologischen Belastungsgrenzen Mg(OH)<sub>2</sub>-gefüllter polyamidbasierter Verbundwerkstoffe. Projektarbeit Nr. 19-013, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
3. Mikolasch, T.: Untersuchung neuartiger polyamidbasierter hybrider Werkstoffe für tribologische Anwendungen. Diplomarbeit Nr. 19-012, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
4. Musa, P.: Quantifizierung stofflicher Einflüsse auf das tribologische Verhalten von Polyamid 66/Mg(OH)<sub>2</sub>-Compounds. Bachelorarbeit Nr. 19-011, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
5. Shi, S.: Simulation of the heat development of reinforced plastics under tribological load considering local effects. Masterarbeit Nr. 19-010, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
6. Wagner, F.; Wegner, N.: Aufbau einer Datenbank zum Training eines künstlichen neuronalen Netzes und zur Analyse von Einflussfaktoren auf das tribologische Verhalten von Verbundwerkstoffen. Studienarbeit Nr. 19-009, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
7. Berg, M.: Mechanische und tribologische Untersuchung reaktiver Verbundwerkstoffe auf Basis von Polyamid 66 und 46. Studienarbeit Nr. 19-007, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
8. Helfen, L.: Effekte von Mg(OH)<sub>2</sub> auf die tribologischen Kennwerte und die Transferfilmbildung Polyamid-basierter Verbundwerkstoffe. Studienprojekt Nr. 19-006, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
9. Bachem, J.: Experimentelle Evaluation reaktiver Faserkunststoffverbunde hinsichtlich tribologischer Anwendung. Masterarbeit Nr. 19-005, Technische Universität Kaiserslautern, 2020.
10. Jankowski, I.: Optimierung von Materialkomposition und Herstellprozess in der Entwicklung intelligenter hybrider Werkstoffe für tribologische Anwendungen. Masterarbeit Nr. 18-020, Technische Universität Kaiserslautern, 2019.
11. Győrvári, D.: Materialcharakterisierung und tribologische Untersuchung von Verbundwerkstoffen mit integrierten, energieabsorbierenden Füllstoffen. Masterarbeit Nr. 17-023, Technische Universität Kaiserslautern, 2018.
12. Herrmann-Verspagen, D.: Analyse von Verschleißpartikeln und tribologisch beanspruchter Oberflächenschichten PA-basierter Verbundwerkstoffe und Vergleich mit thermischen Kenngrößen. Studienarbeit Nr. 17-022, Technische Universität Kaiserslautern, 2018.
13. Baumgarten, A. M.: Entwicklung und Validierung einer Methode zur Verkürzung der Prozesskette bei der tribologischen Prüfung polymerer Verbundwerkstoffe. Studienarbeit Nr. 17-021. Technische Universität Kaiserslautern, 2018.

14. Härdtle, Y.: Vergleich des mechanischen, thermischen und tribologischen Verhaltens partikelgefüllter Verbundwerkstoffe auf Basis von Polyamid. Bachelorarbeit Nr. 17-016, Technische Universität Kaiserslautern, 2017.
15. Backfisch, M.; Wessely, S.: Tribologische und thermische Untersuchung von PA-basierten Verbundwerkstoffen mit integrierten, energieabsorbierenden Füllstoffen. Forschungsprojekt Nr. 17-015, Technische Universität Kaiserslautern, 2017.
16. Nau, P.; Thines, P.: Untersuchung der mechanischen, thermo-mechanischen und tribologischen Eigenschaften neuartiger Tribocompounds in Abhängigkeit der Faserorientierung. Bachelorarbeit Nr. 17-014, Technische Universität Kaiserslautern, 2017.
17. Jankowski, I.: Analyse des tribologischen Verhaltens bei PEEK/Stahl-Gleitpaarungen durch Beeinflussung des Transferfilms durch Aufbringung eines zweiten gefüllten PEEK-Compound-Grundkörpers auf einem Block-on-Ring Tribometer. Bachelorarbeit Nr. 17-013, Technische Universität Kaiserslautern, 2017.
18. Schröder, A.: Aufbau eines FE-Modells zur Simulation des Verschleißes in Labor-Tribosystemen auf Basis experimenteller Untersuchungen. Bachelorarbeit Nr. 17-012, Technische Universität Kaiserslautern, 2016.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Sebastian Kamerling  
Familienstand: verheiratet  
Nationalität: deutsch



### Ausbildung

10/2014 – 06/2016 Master of Science, Kunststofftechnik und Faserkunststoffverbunde, Technische Universität Kaiserslautern  
02/2011 – 02/2012 Auslandsstudium, University of Adelaide (Australien)  
10/2009 – 09/2014 Bachelor of Science, Maschinenbau, Technische Universität Kaiserslautern  
08/1999 – 06/2008 Allgemeine Hochschulreife, Albert-Schweitzer-Gymnasium, Plettenberg

### Berufstätigkeit

seit 07/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe, Technische Universität Kaiserslautern  
01/2018 Gastwissenschaftler, Qingdao University of Science and Technology (China)  
11/2015 – 04/2016 Masterand, BASF, Advanced Materials & Systems Research, Ludwigshafen  
01/2014 – 11/2015 Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe, Technische Universität Kaiserslautern  
06/2012 – 09/2015 Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Technische Universität Kaiserslautern

### Industriepraktika und Zivildienst

11/2013 – 03/2014 Fachpraktikum, BASF, Performance Materials, Ludwigshafen  
04/2009 – 06/2009 Technisches Grundpraktikum, Wehrtechnische Dienststelle für Pionier- und Truppengerät, Koblenz  
07/2008 – 03/2009 Zivildienst, Altenzentrum St. Josef, Plettenberg