

Technische Universität München
Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen

**Pulver- und schmelzmetallurgische Verfahren
zur Herstellung von Kupfermatrix-CNT-Kompositen
für den Einsatz als Gleitlagerwerkstoff**

Sophie Ulrike Hippmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

– Doktor-Ingenieurs –

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hartmut Hoffmann, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk
3. Univ.-Prof. Dr. Robert F. Singer
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Die Dissertation wurde am 16.04.2014 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am
04.09.2014 angenommen.

Im Leben muss man nichts fürchten, man kann alles begreifen.

Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.

Marie Curie-Sklodowska 1867-1934

meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen (utg) der Technischen Universität München.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Hoffmann gilt mein besonderer Dank, für die mir zugestandene Freiheit bei der Durchführung meiner Dissertation und deren Begleitung. Ebenso danke ich seinem Nachfolger Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Robert F. Singer, Ordinarius des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Übernahme des Koreferates, Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister, Ordinarius des Lehrstuhls für Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität München, für sein Interesse und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen für die wertvollen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Insbesondere sind hier Herr S. Riedl, Herr L. Meier und Herr M. Hirsch zu nennen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn F. Heilmeier (TUM) und Herrn S. Zametzer der Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) für die tatkräftige Unterstützung und Frau Dr. Q. Li (FAU) für die fruchtbare, wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Für die Förderung bedanke ich mich beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und bei den beteiligten Projektpartnern. Hier ist der Entwicklungsleiter Herr H. Höller der Firma Bögra Technologie GmbH und Herr R. Addinal des Fraunhofer IPA zu nennen.

Ganz besonderer Dank gebührt meinem Freund Andreas, der durch seinen uneingeschränkten Rückhalt diese Arbeit maßgeblich unterstützt hat.

München, im Januar 2014

Sophie Hippmann

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	vii
Akronyme	ix
1 Gleitlagerwerkstoffe - Anspruch und Entwicklung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Gleitlagerwerkstoffe	6
2.1.1 Anforderungen	6
2.1.2 Gleitlager aus Kupfer-Zinn-Strangguss	7
2.1.3 Gleitlager aus Kupfer-Zinn-Sinterwerkstoff	8
2.2 Metall-Matrix-Komposite	10
2.2.1 Grundlagen	10
2.2.2 Festigkeitssteigerung	12
2.2.3 Tribologie	15
2.3 Carbon Nanotubes (CNT)	17
2.4 Metall-Matrix-CNT-Komposite (MMCNT)	21
2.4.1 Pulvermetallurgische Herstellung	22
2.4.2 Schmelzmetallurgische Herstellung	35
3 Aufgabenstellung und Lösungsansatz	37
4 Versuchsdurchführung	39
4.1 Gesamtversuchsplan	39
4.2 Mess- und Prüfanlagen	41
4.3 Versuchswerkstoffe	45

4.3.1	Kupfer-Zinn-Legierung: CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 . . .	45
4.3.2	Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNT)	46
4.3.3	Kupferpulver	48
5	Pulvermetallurgische Herstellung von CuCNT-Kompositen	51
5.1	Versuchsplan	51
5.2	Versuchsanlagen	53
5.2.1	Hochenergie-Kugelmühle	53
5.2.2	Heisspresse	53
5.3	Versuchsdurchführung	54
5.3.1	Hochenergie-Kugelmahlen	54
5.3.2	Heisspressen und Probenfertigung	60
5.4	Ergebnisse	61
5.4.1	Physikalische Eigenschaften	62
5.4.2	Mechanische Eigenschaften	65
5.4.3	Gleiteigenschaften	73
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	80
6	Schmelzmetallurgische Herstellung von PSN108CNT-Kompositen	85
6.1	Charakterisierung der Legierung: CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 . .	85
6.2	Testversuche	105
6.2.1	Nasschemische CNT-Beschichtung von PSN108-Spänen	105
6.2.2	Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit	110
6.2.3	Schlussfolgerungen aus den Testversuchen	116
6.3	Entwicklung des Versuchsofens – Carbon Composite Caster CCC	117
6.3.1	Versuchsplan	117
6.3.2	Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit im CCC .	123
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	125
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
8	Verzeichnisse	133
A	Anhang	153

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
a	mm^2/s	Temperaturleitfähigkeit
A	%	Bruchdehnung
α	$10^{-6}/K$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
b	mm	Breite
c	–	Anzahl gelöster Fremdatome
d	mm	Durchmesser
d_m	μm	mittlerer Durchmesser
d_a	nm	äußerer Durchmesser
$\Delta V/V$	%	Porosität
e	$1/s$	Dehngeschwindigkeit
E	GPa	Elastizitätsmodul
ε_B	%	Stauchung bei Bruch
$F_{Anordnung,max}$	kN	maximale Kraft der Prüfanordnung
F_{max}	kN	Maximalkraft
HBW	–	Brinellhärte
HV	–	Vickershärte
HRC	–	Rockwellhärte
$IACS$	%	elektrische Leitfähigkeit
k	N/m	Korngrenzwiderstand – Hall-Petch-Konstante
K	μm	Korngröße
l	mm	Länge
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
μ	–	Reibkoeffizient
n	–	Anzahl

ρ	kg/dm^3	Dichte
ρ_{roh}	kg/dm^3	Rohdichte
V_{roh}	cm^3	
\vec{R}	–	Aufrollrichtungsvektor
R_0	MPa	Reibungsspannung
R_d	MPa	Druckfestigkeit
$R_{d0,2}$	MPa	Stauchgrenze bei 0,2% Stauchung
R_{d1}	MPa	Stauchgrenze bei 1% Stauchung
R_{d2}	MPa	Stauchgrenze bei 2% Stauchung
$R_{d,max}$	MPa	maximale Druckfestigkeit
R_m	MPa	Zugfestigkeit
R_{min}	MPa	Festigkeit des idealen Gitters
R_{KG}	MPa	Festigkeitssteigerung durch Korngrenzen
R_{MK}	MPa	Festigkeitssteigerung durch Mischkristallbildung
R_p	MPa	Streckgrenze
$R_{p0,2}$	MPa	Dehngrenze bei 0,2% Dehnung
R_T	MPa	Festigkeitssteigerung durch Teilchen
R_{VM}	MPa	Festigkeitssteigerung durch Verformung
R_{zd}		Zug-Druck-Wechselbarkeit
σ	MS/m	elektrische Leitfähigkeit
$T_{Liquidus}$	$^{\circ}C$	Liquidustemperatur
$T_{Solidus}$	$^{\circ}C$	Solidustemperatur
V_{roh}	cm^3	Rohvolumen

Akronyme

Akronym	Bedeutung
CCC	Carbon Composite Caster
CNT	carbon nanotube
CTE	coefficient of thermal expansion
CuCNT	Kupfer-CNT
CVD	chemical vapour deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
IACS	international annealed copper standard
K	Korngröße
KG	Korngrenzen
KM	Kugelmahlen
MK	Mischkristall
MLM	molecular level mixing
MMCNT	Metall-Matrix-CNT
MWNT	multi walled carbon nanotube
OZ	Ordnungszahl
SPS	Spark Plasma sintern
SWNT	single walled carbon nanotube
T	Teilchen
VM	Verformung
WB	Wärmebehandlung

1. Gleitlagerwerkstoffe - Anspruch und Entwicklung

Das Maschinenelement Gleitlager wird in den verschiedensten Konstruktionen eingesetzt. Im 14-Zylinder Dieselmotor für Frachtschiffe sorgt es ebenso für reibungsarme Abläufe, wie in Haushalts- oder Büromaschinen. Im Vergleich zum Wälzlager ist der Bauraumbedarf für das Gleitlager geringer, es ist weitestgehend unempfindlich gegen Verschmutzung und hat bei richtiger Schmierung eine fast unbegrenzte Lebensdauer. Es ermöglicht hohe Betriebstemperaturen und Gleitgeschwindigkeiten und bietet hohe Rundlaufgenauigkeit und erschütterungsfreies Arbeiten im Präzisionsmaschinenbau. Aus wirtschaftlicher Sicht ist das Gleitlager zudem noch kostengünstiger als ein equivalentes Wälzlager [GDM97].

Um diese Vorteile in den unterschiedlichsten Einsatzgebieten voll auszuschöpfen werden einsatzspezifische Eigenschaften verlangt. Diese notwendigen Eigenschaften werden wiederum im Wesentlichen durch einwandfreie Schmierung und die Auswahl des Gleitlagerwerkstoffes bestimmt. Den Eigenschaften von Gleitlagerwerkstoffen kommt somit eine hohe Bedeutung zu.

Gleitlager auf Kupfer-Basis werden in erster Linie im Motorenbau eingesetzt. Durch diese können die Ansprüche, wie steigende Maschinendrehzahlen, hohe Lagerkräfte und Wartungsarmut gut abgebildet werden. Die wesentlichen Legierungskomponenten in Lagern auf Kupfer-Basis sind Zinn und Blei. Kupfer und Zinn bilden einen spröden Mischkristall der für den Anstieg der Festigkeit und Härte des Werkstoffes verantwortlich ist. Blei ist in der Kupfer-Zinn-Matrix hingegen unlöslich. Somit bleibt Blei als weiche Phase im Mischkristall bestehen und dient bei der Bearbeitung des Werkstoffes als Spanbrecher und verleiht dem Lager bei trockener Reibung Notlaufeigenschaften [BERG02]. Angestossen durch die europäische Direktive 2000/53/EC zur Bleireduzierung in Au-

tomobilen aus dem Jahr 2000 [EURO00] und deren Weiterentwicklung im Jahr 2010 [EURO10] wurden die Legierungsentwicklungen von bleifreien Alternativen vorangetrieben. Zunehmend finden höchstfeste, bleifreie Lagerwerkstoffe auf Kupfer-Zinn-Nickel-Basis Verwendung. Das Legierungselement Nickel erhöht die Festigkeiten, jedoch wird die Walzbarkeit und die mechanische Bearbeitbarkeit sowie die Notlaufeigenschaften eingeschränkt. Umfassende Untersuchungen der Gruppe um Rohatgi et al. [KIM99b, KIM99a] zu schleudergelagerten, bleifreien Bronzelagern mit Grafitpartikeln als Bleiersatz konnten die inhomogene Verteilung der Grafitpartikel und damit einhergehenden inhomogenen tribologischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes nicht verhindern. Somit ist noch kein wirtschaftlicher Ersatz für die, durch den Bleizusatz, verbesserte Notlaufeigenschaft und Spanbarkeit gefunden.

Gleitlager, welche nur geringen Belastungen und niedrigen Gleitgeschwindigkeiten stand halten müssen werden mittels pulvermetallurgischer Verarbeitung von Kupfer-Zinn-Pulver wirtschaftlich produziert. Die durch das Heisspressen einstellbare Porosität der Lager kann dazu genutzt werden das Lager mit Öl zu tränken. Das Öl wird während des Betriebes kontinuierlich in die Kontaktfläche zwischen Lager und Welle abgegeben. So wird ein Schmierfilm aufgebaut, der den Zustand hydrodynamischer Reibung ermöglicht und einen nahezu wartungsfreien Einsatz zulässt. Die Temperaturbeständigkeit des ölgetränkten Lagers ist jedoch nur bis ca. 200 °C gewährleistet. Bei Einsatztemperaturen darüber hinaus verliert das Öl an Viskosität, fließt aus dem Lager und ein Lagerverschleiß durch Trockenreibung wird riskiert. Bei höheren Einsatztemperaturen wird bis zu 1,5 Gew.-% freier Grafit unter das Kupfer-Zinn-Pulver gemischt. Grafit übernimmt hier ebenso wie Blei die Trockenschmierung der Kontaktstelle. Durch die Grafitpartikel verliert das Lager jedoch ca. 20% an Festigkeit [SGT 05].

Die Entwicklung neuer Gleitlagerwerkstoffe ist getrieben von steigenden Belastungen im Betrieb sowie von sich ändernden Marktanforderungen. Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung bieten Potential um diesen Anforderungen gerecht zu werden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wird in zwei Abschnitten evaluiert, welches Potential Kohlenstoffnanoröhrchen (engl., Carbon Nano-

tubes, CNT) zur Verbesserung von pulver- und schmelzmetallurgisch hergestellten Gleitlagern besitzen.

Der erste Abschnitt befasst sich mit der pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen. Mit Hilfe einer Hochenergie-Kugelmühle wird die mechanische Legierung von Kupferpulver mit Kohlenstoffnanoröhrchen im industriellen Maßstab bewertet. Das mit unterschiedlichen CNT-Gehalten legierte Pulver wird zu Festkörpern heissverpresst und der so entstandene Werkstoff nach mechanischen, physikalischen und tribologischen Eigenschaften charakterisiert. Auf Basis dieser Ergebnisse wird die Bewertung der industriellen Herstellbarkeit von Kupfer-CNT-Kompositen für Gleitlageranwendungen und deren werkstofflichen Zusammensetzung möglich.

Im zweiten Abschnitt wird eine bleifreie Legierungsentwicklung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 der Firma BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH, SOLINGEN charakterisiert. Auf Basis dieser Untersuchungen können Entscheidungen zum optimalen Einsatzbereich der Legierung gefällt werden. Anschließend wird die prozesstechnische Umsetzung einer schmelzmetallurgischen Herstellung eines Komposits aus der genannten Lagerlegierung mit Kohlenstoffnanoröhrchen untersucht. In Testversuchen werden die Rahmenbedingungen der optimalen Prozessgestaltung festgelegt. Mit Hilfe dieser Rahmenbedingungen wird die Entwicklung eines Versuchsofens möglich, der eine optimale Prozessgestaltung zur schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108CNT-Kompositen bietet.

2. Grundlagen und Stand der Forschung

Das folgende Kapitel liefert einen Überblick über die notwendigen Grundlagen sowie eine ausführliche Literaturrecherche aktueller Forschungen, die zur Diskussion des bearbeiteten Forschungsthemas wesentlich sind.

Der erste Abschnitt befasst sich mit dem Maschinenelement des Gleitlagers und geht insbesondere auf die Anforderungen ein, welche an den Gleitlagerwerkstoff im Einsatz gestellt werden. Als spezifische Gleitlagerwerkstoffe werden gängige, genormte schmelz- und sintermetallurgisch hergestellte Werkstoffe auf Kupfer-Zinn-Basis und deren physikalische und mechanische Eigenschaften vorgestellt.

Der zweite Abschnitt befasst sich mit den Grundlagen von Metall-Matrix-Kompositen und stellt die möglichen Eigenschaftsänderungen durch Zugabe von Partikeln oder Fasern gegenüber dem Grundwerkstoff dar. Auf Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung und der Charakterisierung von tribologischen Eigenschaften von Werkstoffen wird gesondert eingegangen. Kohlenstoffnanoröhrchen (engl., Carbon Nanotubes, CNT) werden in der vorliegenden Arbeit als Zusatz in Kupfer-Zinn-Basiswerkstoffen untersucht und in einem Unterabschnitt beschrieben.

Im letzten Abschnitt werden aktuelle Forschungen zu den Entwicklungen von Metall-Matrix-CNT-Kompositen, hierbei speziell zu pulvermetallurgisch hergestellten Kupfer-CNT-Kompositen zusammengefasst. Forschungen zu schmelzmetallurgisch hergestellten Metall-Matrix-CNT-Kompositen und deren Eigenschaften wurden bisher nur für Leichtmetalle veröffentlicht, deren Ergebnisse kurz skizziert werden.

2.1. Gleitlagerwerkstoffe

2.1.1. Anforderungen

Ein Gleitlager ist ein tribologisches System bestehend aus einem Grundkörper (Lager), einem Gegenkörper (Welle), einem Zwischenstoff (Schmierfilm) und der Umgebung (Luft). Die Anforderungen an das System werden im wesentlichen durch die Reibverhältnisse im Gleitlager, ob trockene Reibung, Grenz- bzw. Mischreibung oder hydrodynamische Reibung vorliegt, bestimmt. Für den einwandfreien Betrieb von Gleitlagern sind nach [NIEM01] die Verschleißsicherheit, die Temperatursicherheit und die Festigkeitsgrenze des Lagerwerkstoffes maßgebend. Die Verschleißsicherheit wird durch einen ausreichend dicken Schmierfilm im Bereich der hydrodynamischen Reibung und der Verschleißfestigkeit des Lagerwerkstoffes während der Mischreibung sowie der trockenen Reibung gewährleistet. Im Bereich der trockenen sowie Mischreibung sind vom Gleitlagerwerkstoff gute Notlaufeigenschaften und geringe Verschweißneigung mit dem Wellenwerkstoff gefordert. Die Temperatursicherheit eines Gleitlagers ist gegeben wenn die maximalen Betriebstemperaturen von Schmierfilm und Lagerwerkstoff für den jeweiligen Anwendungsfall nicht überschritten werden. Eine gute Wärmeleitfähigkeit des Lagerwerkstoffes unterstützt hierbei die Abfuhr der durch die Lagerreibung hervorgerufenen thermischen Energie und ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient verhindert das temperaturinduzierte Loslösen des Lagers aus seinem Lagersitz. Die Festigkeitsgrenze des Lagerwerkstoffes wird in der Praxis über die mittlere Flächenpressung im Gleitlager angegeben, welche die zulässige Flächenpressung des Lagerwerkstoffes nicht überschreiten darf. Aus diesen Forderungen geht hervor, dass die Gleit-, Temperatur- und Festigkeitseigenschaften des Lagerwerkstoffes erheblich zur einwandfreien Funktion des tribologischen Systems Gleitlager beitragen. In Tabelle 2.1 sind die Anforderungen an ein Gleitlager den entsprechenden Werkstoffkennwerten zugeordnet. Diese Anforderungen können von verschiedenen Werkstoffen durch verschiedene Herstellungsverfahren abgedeckt werden, deren Auswahl vorwiegend aus dem auftretenden Belastungskollektiv im Einsatz resultiert. Im Folgenden soll auf metallische Lagerwerkstoffe aus Kupfer-Zinn-Basis (Bronze) näher eingegangen werden, welche nach DIN 8580 durch Ur-

Anforderungen an den Gleitlagerwerkstoff	Equivalenten Werkstoffkennwerte
Hohe Druckbelastbarkeit	Druckfestigkeit R_d , Stauchgrenze $R_{d0,2}$
Hohe Verschleißfestigkeit	Härte HBW , Reibkoeffizient μ , Verschleiß
Hohe Duktilität	Zugfestigkeit R_m , Streckgrenze R_p
Hohe Wechselfestigkeit	Zug-Druck-Wechselfestigkeit R_{zd}
Gute Wärmeleitfähigkeit	Temperaturleitfähigkeit a , Wärmeleitfähigkeit λ
Geringe thermische Dehnung	Thermischer Längenausdehnungskoeffizient α

Tabelle 2.1.: Anforderungen an einen Gleitlagerwerkstoff und entsprechende Werkstoffkennwerte nach [NIEM01, GDM97].

formen aus dem flüssigen Zustand (Gruppe 1.1) und Urformen aus dem pulverförmigen Zustand (Gruppe 1.4), bzw. durch Stranggießen (Untergruppe 1.1.4) und Pressen (Untergruppe 1.4.1) hergestellt sind.

2.1.2. Gleitlager aus Kupfer-Zinn-Strangguss

Gleitlager aus Kupfer-Zinn-Strangguss sind aufgrund ihrer Werkstoffeigenschaften und durch die wirtschaftliche, rotationssymmetrische Fertigungstechnik des Stranggießens in der Praxis am häufigsten in unterschiedlichen Anwendungsfällen zu finden. Die so gefertigten Lager lassen sich bei hohen Lagerkräften, rauen Gegengleitflächen und auftretenden Stoß- sowie Schwingbelastungen einsetzen. Ein weiterer Vorteil ist die Beständigkeit gegen korrosive Umgebungsbedingungen. Tabelle 2.2 stellt die Eigenschaften einiger in Deutschland genormter Kupfer-Zinn-(Zink)-Legierungen zusammen. Während reines Kupfer sehr weich ist (40 HBW), wird durch die Legierungskomponente Zinn eine Festigkeitssteigerung und ein Anstieg der Härte erzielt. Die Zähigkeit der Bronze verringert sich jedoch mit steigendem Zinngehalt. Dies kann durch die Legierungskomponente Nickel bei gleichbleibenden Festigkeitseigenschaften verhindert werden. Eine Zulegierung von Zink ersetzt im Verhältnis 1 : 0,5 den Einfluss des Zinns. Durch Bleizusätze wird die mäßige Spanbarkeit der Zinnbronzen sowie die Gleiteigenschaft bei trockener Reibung verbessert [GDM97]. Eingesetzt werden diese Lager zur Aufnahme hoher Kräfte bei oszillierenden Schwenk- und Linearbewegungen. Für Drehbewegungen im mittleren und oberen Geschwindigkeitsbereich ($> 0,6 \text{ m/s}$) sind gegossene Bronzelager weniger geeignet. Einsatzgebiete finden sich im allgemeinen Maschinenbau, im Mo-

torenbau, in Förderanlagen und Off-Shore-Anwendungen. Angestoßen durch die europäischen Direktrive 2000/53/EC zur Bleireduzierung in Automobilen im Jahr 2000 [EURO00] und deren Weiterentwicklung im Jahr 2010 [EURO10] wurden Entwicklungen von bleifreien Bronzelegerwerkstoffen vorangetrieben. Im Kapitel 6.1 wird die bleifreie Lagerlegierungsentwicklung PSN108, mit der Legierungszusammensetzung CuSn10Ni8Zn3, der Firma BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH ausführlich beschrieben.

Kurzzeichen	Eigenschaften im Probestab				
	Dehngrenze	Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Brinellhärte	Dichte
	$R_{p,0,2}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	A %	HBW 10/10000	ρ kg/dm ³
CuSn12-C-GS	140	260	7	80	8,7
CuSn12-C-GC	150	300	6	90	
CuSn11Pb-C-GS	130	240	5	90	8,8
CuSn11Pb-C-GC	150	280	5	90	
CuSn7Zn4Pb7-C-GS	120	230	15	60	8,8
CuSn7Zn4Pb7-C-GC	120	360	12	70	

Tabelle 2.2.: Festigkeitswerte genormter Kupfer-Zinn-(Zink)-Legierungen aus Sandguss (GS) und Strangguss (GC) nach DIN EN 1982 [DEUT12].

2.1.3. Gleitlager aus Kupfer-Zinn-Sinterwerkstoff

Gleitlager aus Sinterbronze gefertigt nach DIN 30910-3 sind selbstschmierend und damit wartungsfrei. Die Buchsen lassen hohe Geschwindigkeiten zu und sind damit auch zur Aufnahme von Drehbewegungen mit hohen Geschwindigkeiten (bis 10 m/s) geeignet. Die Fertigungsschritte bestehen aus dem Mischen des Bronzepulvers (CuSn10), aus dem Pressen bei 200–600 N/mm² und dem Sintern unter Schutzgas. Anschließend erfolgt ein Kalibrierpressvorgang, um die erforderliche Oberflächengüte und Maßgenauigkeit zu erreichen. So entsteht ein Werkstoff mit einem Porenvolumen von bis zu 25% das eine Verbindung zur Oberfläche hat und unter Vakuum mit Mineralöl getränkt werden kann. Somit wird der selbstschmierende Effekt bei Einsatztemperaturen bis zu

120 °C und bei Tränkung mit Sonderölen bis zu 200 °C gewährleistet. Bei Einsatztemperaturen von > 200 °C empfehlen sich Sinterlager ohne Öltränkung dafür mit 1,5 Gew.-% freiem Grafit. So kann eine selbstschmierende Wirkung auch bei höheren Temperaturen erhalten werden. Nachteilig sind die, durch das Grafit verursachten, verringerten mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes (vgl. Tabelle 2.3). Typische Anwendungsgebiete von gesinterten Lagern sind elektrische Geräte, Haushaltsmaschinen, Drucker sowie Werkzeugmaschinen [SGT 05].

Kurzzeichen	Eigenschaften im Probestab				
	Dichte ρ g/cm ³	Porosität $\Delta V/V \cdot 100$ %	Quetschgrenze $R_{d0,2}$ N/mm ²	Brinellhärte HBW	Wärmeleitfähigkeit λ W/mK
Sint-A50	6,6	25	100	30	27
Sint-A51*	6,3	25	80	20	20
Sint-B50	7,0	20	130	35	32
Sint-B51*	6,7	20	100	30	26
Sint-C50	7,4	15	160	45	37
Sint-C51*	7,1	15	120	35	32

Tabelle 2.3.: Beispiele genormter Sinterbronzen aus CuSn10 (* 1,5 Gew.-% freier Grafit) nach DIN 30910-3.

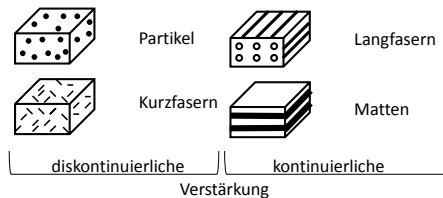
2.2. Metall-Matrix-Komposite

2.2.1. Grundlagen

Metall-Matrix-Komposite bestehen aus mindestens zwei verschiedenen chemischen und physikalischen Phasen. Einer metallischen Phase, der Matrix, in die eine zweite Phase aus Partikeln oder Fasern eingebracht ist. Die Kombination der beiden Phasen führt zu Werkstoffeigenschaften die nicht durch den Einsatz der jeweilig einzelnen Phase erreicht werden kann. Je nach Art und Kombination der Verbundpartner können verschiedene Werkstoffeigenschaften wie

- Festigkeit und Dichte,
- Härte,
- Duktilität,
- Verschleißverhalten,
- Leitfähigkeit,
- sowie Temperaturverhalten

beeinflusst werden. Die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Verbundpartner sind in Abbildung 2.1 dargestellt. In die metallische Matrix kann als kontinuierliche Phase Langfasern bzw. Matten eingebracht werden oder als diskontinuierliche Phase Kurzfasern bzw. Partikel. Durch die homogene Verteilung von diskontinuierlichen Phasen hat der Verbundwerkstoff ein nahezu isotropes



Typ	Aspektverhältnis	Durchmesser	Beispiel
Partikel	1–4	1–25 μm	SiC, Al_2O_3 , BN, B_2C , WC
Kurzfasern	10–10000	1–5 μm	C, SiC, Al_2O_3
Langfasern	> 1000	3–150 μm	SiC, Al_2O_3 , C, B, W, Nb-Ti

Abbildung 2.1.: Verschiedene Kombinationsmöglichkeiten von metallischer Matrix mit zweiter Phase: Faserform (kontinuierlich, diskontinuierlich), Partikel- (diskontinuierlich) oder Mattenform (kontinuierlich) sowie Beispiele für mögliche Partikel- und Faserverstärkungen. (vgl. [CHAW06])

Materialverhalten im Gegensatz zum uniaxialen, anisotropen Materialverhalten von kontinuierlich verstärkten Werkstoffen. Die diskontinuierlich verstärkten Verbundwerkstoffe besitzen zudem den Vorteil, dass aus wirtschaftlicher Sicht der Fertigungsschritt der Phasenmischung kostengünstiger realisiert werden kann als beim gezielten einbringen von Matten oder Langfasern. Beispielsweise können konventionelle urformtechnische Prozesse wie pulver- und schmelzmetallurgische Verfahren verwendet werden. Ebenso sind fast alle weiteren bekannten Prozessschritte wie Walzen, Schmieden oder die Extrusion des Werkstoffes möglich.

Die Anforderungen, die an diskontinuierliche Phasen (im vorliegenden Fall: Kurzfasern) gestellt werden, sind in erster Linie vom angestrebten Verhalten des zu entwickelnden Verbundwerkstoffes abhängig. Wird eine Festigkeitssteigerung durch den Verbundwerkstoff angestrebt, so gilt $Festigkeit_{Faser} \gg Festigkeit_{Matrix}$. Tabelle 2.4 bringt die Veränderung der Mikrostruktureigenschaften sowie der Matrixwerkstoffeigenschaften mit den erzielbaren Eigenschaften im Metall-Matrix-Komposit in Beziehung [CLYN95]. Demnach sind für einen Verbundwerkstoff mit geringem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten und guten mechanischen Eigenschaften ein hohes Aspektverhältnis, d.h. Länge/Durchmesser $\gg 1$ der eingebrachten Fasern, homogene Verteilung der Fasern und eine gute Anbindung zwischen Faser und Matrix für eine effiziente Kraftübertragung

Eigenschaften des Metall-Matrix-komposites				
	Ausdehnungskoeffizient	Dehngrenze	Härte	E-Modul
	α_{axial}	$R_{p0,2}$		E_{axial}
Mikrostruktur				
Aspektverhältnis (l/d) ↑	↓	↓ / ↑	↓ / ↑	↑
Inhomogenität ↑	-	↓	↓	↓
Bindungskraft ↑	↓	↑	↓ / ↑	↑
Matrix				
Porosität Matrix ↑	↓	↓	↓	↓
Dehngrenze Matrix ↑	-	↑	↓	-

Tabelle 2.4.: Einfluss der Veränderung von Mikrostruktur und Matrixwerkstoff auf die erzielbaren Eigenschaften im Metall-Matrix-Komposit. (vgl. [CLYN95])

essentiell. Eine Schwächung des Matrixwerkstoffes, beispielsweise durch Porositäten, resultiert auch in einer Schwächung des Metall-Matrix-Komposites.

2.2.2. Festigkeitssteigerung

Im Allgemeinen kann von einer Steigerung der Festigkeit eines metallischen Werkstoffes gesprochen werden „wenn der Widerstand gegen plastische Verformung, d.h. gegen Versetzungsbewegung und -erzeugung erhöht wird.“ ([BERG08], S.141). Zur Festigkeitssteigerung müssen in das Kristallgitter Gitterfehler als Versetzungshindernisse wie

- Hindernisversetzungen durch Verformung (VM),
- Zwillings- und Korngrenzen (KG),
- im Gitter gelöste Fremdatome bzw. Mischkristalle (MK),
- oder Fremdatome bzw. Teilchen (T)

verbaut werden. Die Festigkeit eines realen Werkstoffes R_p setzt sich wie in Formel 2.1 dargestellt aus der Festigkeit des idealen Gitters R_{min} und der Verfestigungen durch Verformung R_{VM} , durch Korngrenzen R_{KG} , durch Mischkristallbildung R_{MK} und durch die Verfestigung durch Teilchen R_T zusammen.

$$R_p = R_{min} + R_{VM} + R_{KG} + R_{MK} + R_T. \quad (2.1)$$

Da in der vorliegenden Arbeit die Verfestigung durch Verformung des Werkstoffes keine Rolle spielt, soll nur auf die drei verbleibenden Verfestigungsmechanismen näher eingegangen werden.

Verfestigung durch Korngrenzen R_{KG} :

$$\Delta R_{KG} \sim 1/\sqrt{\bar{a}_m}. \quad (2.2)$$

Korngrenzen bilden natürliche Hindernisse für Versetzungsbewegungen und damit auch für plastische Verformungen. In einem grobkörnigen Gefüge ist die Anzahl der vor den Korngrenzen aufgestauten Versetzungen und die dadurch entstehenden lokalen Spannungen höher, so dass das Gleiten über die Korngrenzen hinweg leichter möglich ist [BERG08] und damit auch eine geringere Festigkeit vorliegt. Die Hall-Petch Beziehung beschreibt die Abhängigkeit der

Werkstofffestigkeit $R_m = R_0 + k/\sqrt{d_m}$ von der Reibungsspannung R_0 um die Versetzungsbewegung anzustossen, dem werkstoffabhängigen Korngrenzwiderstand k (auch Petch-Parameter) und dem Korndurchmesser d_m [NAST93]. Eine Kornfeinerung wirkt sich im Vergleich zu den anderen Verfestigungsmechanismen positiv auf die Festigkeit und die Zähigkeit des Werkstoffes aus und wird somit für Konstruktionswerkstoffe immer angestrebt.

Verfestigung durch Mischkristallbildung R_{MK} :

$$\Delta R_{MK} \sim \sqrt{c}. \quad (2.3)$$

Die Mischkristallbildung stört das vorhandene Wirtsgitter indem sich die Legierungsatome vorwiegend an Versetzungen, Korngrenzen und anderen Gitterdefekten aufhalten. Bei plastischer Verformung werden nun die Versetzungen von den Fremdatomen blockiert und benötigen für eine Bewegung höhere Spannung, d.h. die Streckgrenze des Werkstoffes erhöht sich [BARG00]. Die Mischkristallverfestigung steigert mit der Anzahl der gelösten Fremdatome \sqrt{c} die Härte sowie die Festigkeit, wohingegen Bruchdehnung, elektrische Leitfähigkeit und Schmelztemperatur abnehmen.

Verfestigung durch Teilchen R_T :

In die Matrix eingebrachte Teilchen einer spröden Zweitphase können bruchfördernd aber auch festigkeitssteigernd wirken. Dies ist im wesentlichen von der Größe der eingebrachten Teilchen und deren Abständen zueinander abhängig (grob > fein > fein dispers; 500 nm > 100 nm). Abbildung 2.2a) zeigt schematisch den Einfluss des Verteilungsgrades der spröden β -Phase auf die Festigkeit der zweiphasigen ($\alpha + \beta$)-Legierung. Betrachtet man die Legierung L (Abbildung 2.2a), gestrichelte Linie) steigt die Möglichkeit der Festigkeitssteigerung mit kleiner werdenden Teilchen, welche fein dispers verteilt sind, an. Liegen die Teilchen im Bereich der lichtmikroskopischen Auflösbarkeit (Abbildung 2.2a), schraffierter Bereich) sind die Teilchenabstände noch zu groß um Versetzungsbewegungen in der α -Matrix zu behindern. Die leichte Festigkeitssteigerung ist das Resultat der Behinderung von Verformungen der α -Körner durch die β -Teilchen. [BERG08]

Eine wesentliche Festigkeitssteigerung erfolgt erst, wenn Versetzungsbewegungen durch feindispers verteilte β -Teilchen mit maximalen Größen bis 100 nm,

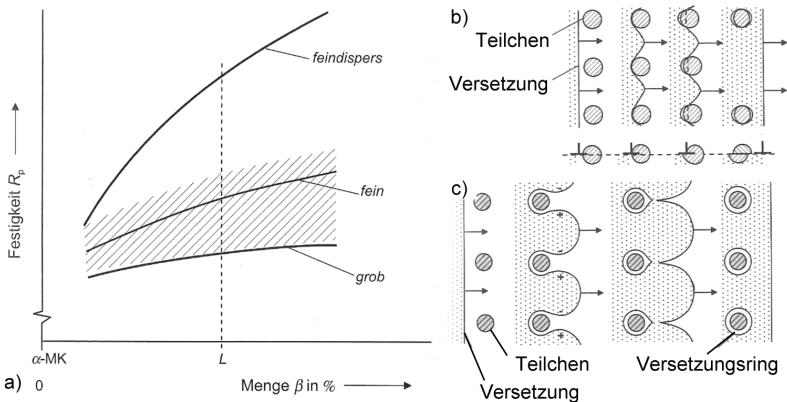


Abbildung 2.2.: Verfestigung durch Teilchen R_T : a) Einfluss des Verteilungsgrades der spröden Zweitphase β auf die Festigkeit zweiphasiger ($\alpha + \beta$)-Legierungen und die Behinderung von Versetzungen durch fein dispers verteilte Teilchen b) Schneiden c) Umgehen. [BERG08]

je nach Legierungssystem, und geringen Abständen zueinander behindert werden. Abbildung 2.2b) und 2.2c) zeigt die zwei möglichen Versetzungsreaktionen: das Schneiden von Teilchen und das Umgehen von Teilchen. Beide Reaktionen behindern die Versetzung und eine Weiterbewegung erfordert höhere Schubspannungen, d.h. der Werkstoff verfestigt sich. Die Härte, Größe und der Abstand der Teilchen zueinander bestimmt nun, ob die Versetzung das Teilchen schneidet oder sich weiter ausbaucht und das Teilchen umgeht. Wird das Teilchen geschnitten (vgl. Abbildung 2.2b)) verringert sich der verfestigende Teilchenquerschnitt, da oberer und unterer Teil des Teilchens gegeneinander verschoben werden. Eine partielle Entfestigung tritt auf und weitere Versetzungen konzentrieren sich auf diese Gleitebene mit geschnittenen Teilchen. Daraus entsteht eine inhomogene Verformung mit wenigen großen Gleitstufen, auch Grobgleiten genannt. Wird das Teilchen umgangen (vgl. Abbildung 2.2c)) baucht sich die Versetzung immer weiter aus, bis sie einen Versetzungsring um das Teilchen gebildet hat. Dieser Versetzungsring vergrößert den effektiven Teilchendurchmesser und wirkt auf nachfolgende Versetzungen abstossend. Somit findet eine zunehmende Verfestigung in der Gleitebene statt. Dieser Verfesti-

gungsmechanismus wird auch Orowan Mechanismus genannt [OROW34]. Als Folge der zunehmend verfestigten Gleitebenen kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Verformung auf mehrere kleine Gleitstufen, auch Feingleiten genannt. Fein dispers verteilte Ausscheidungsphasen können in Legierungen durch Aushärten, Vergüten oder Dispersionshärten hergestellt werden.

[BERG08] Die Festigkeitssteigerung in Metall-Matrix-Kompositen wird in erster Linie durch Korngrenzen R_{KG} und die zweite eingebrachte Phase (Teilchen) R_T hervorgerufen. Hierbei sind die Korngröße der Matrix und die Größe, Härte und der Abstand der eingebrachten Zweitphase limitierende Faktoren der zu erreichenden Festigkeitssteigerung.

2.2.3. Tribologie

„Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“ [GESE02]

Das tribologische System setzt sich, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, aus allen an einer tribologischen Beanspruchung beteiligten stofflichen Komponenten zusammen. Hierzu zählt der Grundkörper (1), der Gegenkörper (2), der Zwischenstoff (3) sowie das Umgebungsmedium (4). Die Eingangsgröße des Beanspruchungskollektives setzt sich aus der Bewegungsform und -art (gleiten, rollen, stoßen) und aus den technisch-physikalische Beanspruchungsparametern der Normalkraft F_N , der Geschwindigkeit v , der Temperatur T und der Beanspruchungsdauer t_b zusammen. Die Ausgangsgrößen, welche das tribologische System charakterisieren, sind die Reibungs- und Verschleißkenngrößen, die sich aus den Verschleißerscheinungsformen (Fresser, Kratzer, Risse, Schichten etc.) und den Verschleiß-Meßgrößen (Verschleißmasse, Verschleißrate etc.) zusammensetzen.

Wie in Abschnitt 2.1.1 dargelegt handelt es sich bei dem in dieser Arbeit betrachteten tribologischen System um das Gleitlager. In diesem zur Kraftübertragung bzw. -aufnahme konzipiertem System tritt beim Einsatz, abhängig von der

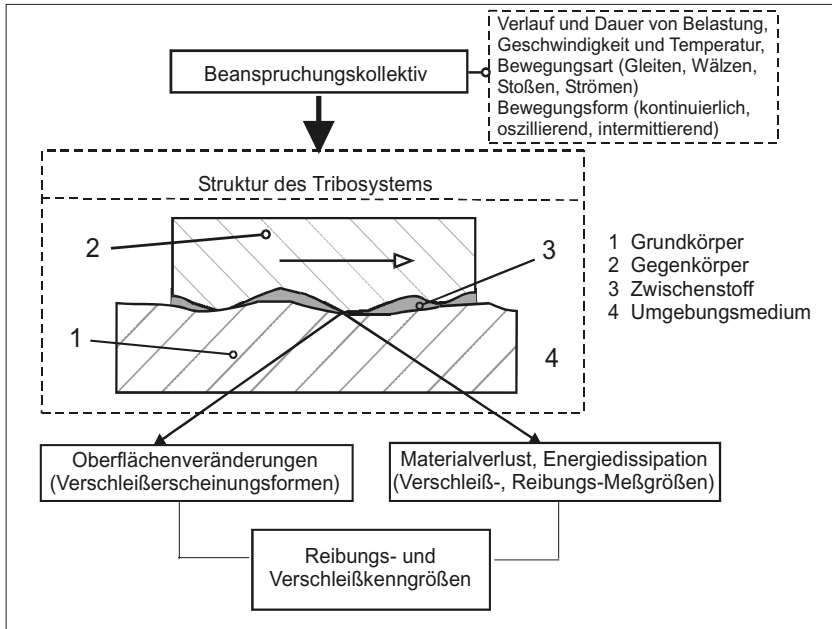


Abbildung 2.3.: Schema eines tribologischen Systems mit der Eingangsgröße des Beanspruchungskollektives und den Ausgangsgrößen der Reibungs- und Verschleißkenngrößen. [GESE02]

Bewegungsart der so genannte Gleitverschleiß auf. Verschleiß ist als der „fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen (...) Gegenkörpers“ [GESE02] definiert. Mechanismen die beim Gleitverschleiß auftreten sind physikalische und chemische Prozesse, wie

- **Adhäsion:**

Ausbildung von Grenzflächen-Haftverbindungen

Erscheinungsform: Fresser, Löcher, Kuppen, Schuppen, Materialübertrag

- **Abrasion:**

Materialabtrag durch furchende und ritzende Beanspruchung

Erscheinungsform: Kratzer, Riefen, Mulden, Wellen

- **Oberflächenzerrüttung:**

Festigkeitsabnahme und Rissbildung in Oberflächenbereichen
Erscheinungsform: Risse, Grübchen

- **Tribochemische Reaktionen:**

Chemische Reaktionen zwischen Grundkörper, Gegenkörper und angrenzenden Medien
Erscheinungsform: Reaktionsprodukte (Schichten, Partikel)

Die tribologischen Eigenschaften von Metall-Matrix-Kompositen werden durch die Matrix und die Art, Größe und Härte der eingebrachten Zweitphase bestimmt. Ist die Härte der eingebrachten Teilchen höher als die der Matrix, wirkt die Zweitphase als Stützstruktur und kann die Matrix vor Abrasion schützen. Ist die Härte niedriger können die Partikel durch gewollte Abrasion eine Selbstschmierung des tribologischen Systems bewirken.

2.3. Carbon Nanotubes (CNT)

Seit der wissenschaftlichen Beschreibung durch Iijima [Iij91] Anfang der 1990 Jahre, wird die industrielle Produktion von Kohlenstoffnanoröhrchen (engl., carbon nanotubes, CNT) vorangetrieben und deren Einsatz für verschiedenste Anwendungen als erfolgsversprechender Werkstoff erforscht und umgesetzt. Abbildung 2.4 zeigt eine einzelne Lage Graphit, auch als Graphen bezeichnet, in der die Kohlenstoffatome in einer Wabenstruktur mit jeweils drei Bindungspartnern, vorgegeben durch die sp_2 -Hybridisierung, angeordnet sind. Wird nun diese Lage um eine Achse senkrecht zum Richtungsvektor $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ aufgerollt, entsteht ein einschaliges Kohlenstoffröhrchen (engl., Single Walled Carbon Nanotube, SWNT) mit einem minimal möglichen Durchmesser von $\sim 0,4$ nm [WANG01], limitiert durch die Spannung in Folge der Krümmung und einer theoretisch unendlichen und praktisch möglichen Länge im mm -Bereich [ERES04]. Die elektrischen Eigenschaften von SWNTs variieren mit dem Aufrollrichtungsvektor von metallisch leitend zu Halbleitereigenschaften. In Achsrichtung ist die thermische Leitfähigkeit durch die Möglichkeit eines ungehinderten Phononentransportes mit > 3000 W/mK [KIM04] größer als in Graphit oder Diamant. In Untersuchungen wurde eine hohe thermische Stabilität der Röhrchen und minimale

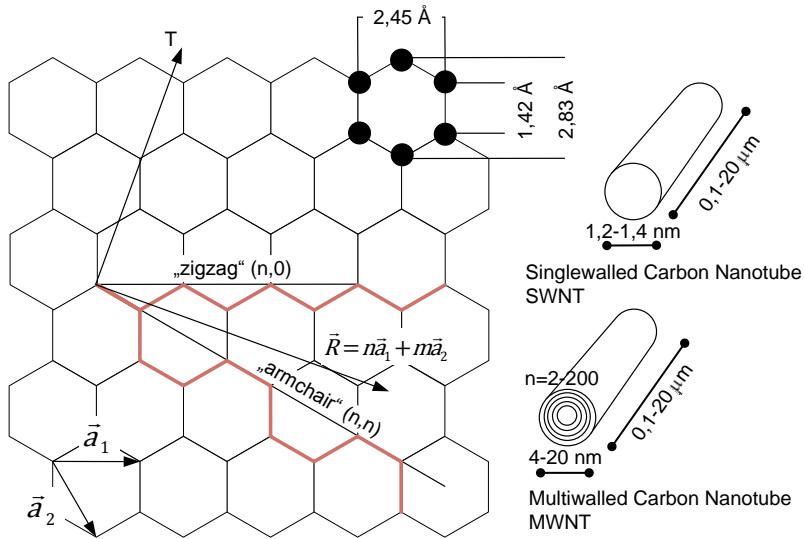


Abbildung 2.4.: Charakteristik von Multiwalled und Single Walled Carbon Nanotubes. Der Aufrollrichtungsvektor \vec{R} gibt die Art der CNT an: ($n = 0$ oder $m = 0$) sog. „zigzag“-Typen haben Halbleitereigenschaften, ($n = m$) sog. „armchair“-Typen sind metallisch leitend, übrige (n, m)-Kombinationen haben vorwiegend Halbleitereigenschaften.

thermische Längenänderungen nachgewiesen [DENG07].

Mehrlagige Nanoröhrchen (engl., Multi Walled Carbon Nanotubes, MWNT) bestehen dem Namen nach aus mehreren Schichten aus aufgerolltem Graphen mit einem Abstand der einzelnen Lagen von 3,35 Å, der dem Lagenabstand in Grafit gleicht. Mit Durchmessern zwischen 4–20 nm und Längen von 0,1–20 µm haben MWNTs ein Aspektverhältnis von 5–5000. MWNTs besitzen für den industriellen Einsatz Vorteile gegenüber den SWNTs. Zum einen ist die Multilagenstruktur wesentlich steifer bei Biegung und Druck [IJI96] und zum anderen ist die Produktion der Röhrchen im großen Maßstab leichter umzusetzen und somit (noch) preiswerter als für SWNTs. Die wirtschaftlich bedeutenste Variante ist die Herstellung über die katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Mit diesem Syntheseverfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (engl., chemical vapor deposition, CVD) ist die quantitative und qualitative Herstellung

von MWNTs im industriellen Maßstab möglich.

Im Folgenden wird zur Vereinfachung die Abkürzung CNT für die in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten MWNTs verwendet. CNTs bieten durch ihre geometrischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften beste Voraussetzungen als zusätzliche Komponente in Matrixwerkstoffen [TREA96, WONG97, YAO01, YU00]. Das hohe Aspektverhältnis und die große spezifische Oberfläche wirken sich positiv auf die Übertragung eingeleiteter Kräfte aus. Wie in Tabelle 2.3 aufgeführt sind die erreichbaren Festigkeiten und Elastizitätsmoduli der nanoskaligen CNTs zum einen höher als von mikroskopischen SiC- und C-Fasern und zum anderen erheblich höher als die von gängigen Konstruktionswerkstoffen (Stahl) und Lagerwerkstoffen (CuSn12). Der Vergleich der Eigenschaften ist jedoch kritisch zu betrachten, da die Zugfestigkeit von Stahl oder Bronze als makroskopischer Werkstoff mit CNTs als molekulare Verbindung verglichen wird. Die Herausforderung besteht also darin, die besonderen Eigenschaften von CNTs in einem Verbundwerkstoff als Konstruktionswerkstoff umzusetzen. Hierbei spielt die Kontaktfläche zwischen CNT und Matrixwerkstoff eine qualitätsbestimmende Rolle. Die Oberfläche der CNTs stellt eine fast perfekte, gekrümmte Graphitebene dar, in der alle Atome vollständig abgesättigt sind. Dementsprechend reaktionsträge ist die Mantelfläche der CNTs. Versuche haben gezeigt, dass sie nur von Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung von weniger als 100 mJ/m^2 [EBBE96] benetzt werden. Das würde flüssiges Kup-

	Dichte in kg/dm^3	E-Modul in GPa	Zugfestigkeit in GPa	spez. Festigkeit Nm/g	Referenz
MWNT	1,8	800	150	83	[DEMC02]
	1,8	270–950	11–63	35	[YU00]
SiC 'nanorods'	3,2	660	53	17	[BAUG02]
C-fasern (T-300)	1,75–1,8	25–260	3,1–4,5	2,5	[CHAW06]
Stahl (1.4841)	7,9	198	0,5–0,7	0,09	[BÖ93]
CuSn12	8,7	97	0,3	0,03	[DEUT12]

Tabelle 2.5.: Vergleich der Eigenschaften von MWNTs mit makroskopischen Fasern, einem hochwarmfesten Stahl und einem Lagerwerkstoff.

fer mit einer Oberflächenspannung von 1430 mJ/m^2 [BARR73] als geeigneten Matrixwerkstoff im flüssigen Aggregatzustand ausschließen. In Grundlagenuntersuchungen konnte Otto ([OTTO06], S.97) durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanodruckversuchen von Schichtaufbauten aus einer CNT und gesputtertem Kupfer jedoch nachweisen, dass eine kraftübertragende Verbindung zwischen CNT und Kupfer erreicht werden kann. Für die schmelzmetallurgische Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen ist bei Schmelztemperaturen von $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ noch zu klären, welchen Einfluss hohe Temperaturen auf die Stabilität von CNTs haben. Unter Sauerstoffeinfluss verbrennt Grafit ab $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Unter Argonatmosphäre konnte nachgewiesen werden, dass CNTs bis $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ in ihrer Struktur stabil bleiben [KIM04]. Wurde bis jetzt nur die Struktur und Eigenschaft von einzelnen CNTs betrachtet, soll noch auf das Verhalten von größeren Mengen CNTs eingegangen werden, da für Komposite in der Literatur bis zu 15 Vol.-% CNTs verwendet werden. CNTs haben durch starke van der Waals Kräfte zwischen einander eine hohe Neigung sich ineinander zu verwinden und Agglomerate zu bilden [KRAU09], welche einer homogenen Verteilung im Komposit entgegen wirken und verhindert bzw. aufgelöst werden müssen.

2.4. Metall-Matrix-CNT-Komposite (MMCNT)

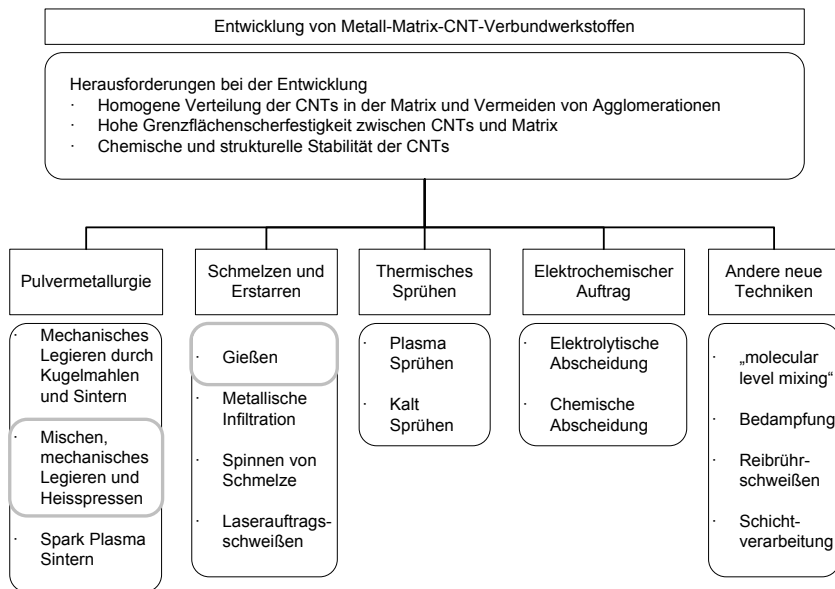


Abbildung 2.5.: Herausforderungen und mögliche Fertigungsverfahren zur Herstellung von Metall-Matrix-CNT-Kompositen. (vgl. [BAKS10])

CNTs sind mit ihren Eigenschaften wie hoher Festigkeit, Duktilität und hohem Aspektverhältnis ideal als diskontinuierliche Verstärkung in Verbundwerkstoffen einsetzbar. Hinzu kommen die elektrischen und thermischen Eigenschaften der CNTs, die die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes positiv beeinflussen können. Die in Abbildung 2.5 zusammengefassten Herausforderungen bei der Herstellung von Metall-Matrix-CNT-Kompositen, wie homogene Verteilung der CNTs, Erreichen einer hohen Grenzflächenscherfestigkeit zwischen CNT und Matrix und die Gewährleistung der strukturellen, chemischen und physikalischen Stabilität der CNTs entlang des Herstellungsprozesses, beeinflussen wesentlich die erreichbare Qualität des Verbundwerkstoffes. Neben der mechanischen Verstärkung und der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der

Basiswerkstoffe, welche gerade für Polymere und Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium von Bedeutung sind, spielen bei der Entwicklung von Kupfer-CNT-Kompositen für Lageranwendungen noch zwei andere Eigenschaften eine Rolle:

Die Möglichkeit, die Verschleißfestigkeit durch die Verbesserung der Notlaufeigenschaften mit Hilfe des selbstschmierenden Effekts der CNTs zu erhöhen und die thermische Längenausdehnung zu senken. Beide Werte sind neben angemessenen mechanischen Festigkeiten für den optimalen Einsatz von Lagerwerkstoffen von Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.1.1).

2.4.1. Pulvermetallurgische Herstellung

Im Folgenden wird ein Überblick über die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten zur Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen (CuCNT) gegeben. Über die Hälfte der bisher veröffentlichten Forschungen zu CuCNT-Verbundwerkstoffen verwendet pulvermetallurgische Herstellungsprozesse, wohingegen über die schmelzmetallurgische Herstellung von CuCNT-Verbundwerkstoffen nach unserem Wissensstand noch keine Veröffentlichungen vorliegen. Die pulvermetallurgischen Prozesse umfassen das Sintern, das Heißpressen und das Spark Plasma Sintern (SPS). Als Sintern wird die Überführung einer aus Partikeln vorgeformten Geometrie (Grünling) durch Temperaturerhöhung ($\sim 0,7-0,8 \cdot T_{Liquidus}$) in einen festen Körper bezeichnet. Das Heißpressen kombiniert die Temperaturführung mit einem uniaxial wirkenden Pressdruck. Hierdurch kann die Dichte des gesinterten Werkstoffes noch gesteigert werden. Das Plasma Spark Sintern ist ein modifiziertes Heißpressverfahren bei dem ein gepulster Gleichstrom mit hoher Stromstärke und niedriger Spannung durch das Presswerkzeug und durch den Sinterkörper geleitet wird. So werden kurzzeitig im Inneren des Werkstoffes hohe Temperaturen erreicht, welche das Pulver effizienter versintern als durch eine nur von Aussen wirkende Wärme- und Druckquelle möglich ist. Deshalb können mit dem SPS-Verfahren in elektrisch leitenden Pulvern höchste Packungsdichten ($\rho = 99\%$) erreicht werden [DUBB97]. Tabelle 2.6 fasst die aktuellen Forschungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von CuCNT-Kompositen und deren mechanische und tribologische Werkstoffcharakterisierung zusammen.

Eigenschaften der Herstellung						
Korngröße, d_m	CNTs, d_e/l	Vorbehandlung	Sintermethode	Nachbehandlung	Auswertung	Referenz
Gruppe um Prof. S.H. Hong, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon						
3–4 μm	10–40 nm	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)		Druck	[CHA05]
2–3 μm	40 nm / < 10 μm	KM (24 h)	SPS (50 MPa, 700 °C, 1 min)	gewalzt, WB (650 °C, 3 h)	Härte, Zug	[KIM06]
3–4 μm	10–40 nm / < 10 μm	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)		Härte, Verschleiß	[KIM07]
1, 5 μm	20–40 nm	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)		Druck	[KIM08]
4, 5 μm	10–15 nm / 10–50 μm	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)		Härte, Zug, el. Leitfähigkeit	[DAOU09]
3–4 μm	20 nm / < 10 μm	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)	heiss gepresst	Zug, Druck, el. Leitfähigkeit	[LIM10]
3–4 μm	–	MLM	SPS (50 MPa, 550 °C, 1 min)		thermisches Verhalten	[KIM11]
Gruppe um Prof. X.B. Zhang, Zhejiang University, Hangzhou						
< 9 μm	–	Ni beschichtet, KM (30 min)	gesintert (350 MPa, 5 min), (850 °C, 2 h)	gewalzt, WB (600 °C, 3 h)	Härte, Verschleiß	[DONG01]
70 μm	20–40 nm	Ni beschichtet, KM (30 min)	heiss gepresst (600 MPa, 100 °C, 10 min), (800 °C, 2 h)		Härte, Verschleiß	[CHEN03]
15 μm	100 nm	Cu beschichtet	gesintert (9, 8 MPa, 15 min), (900 °C, 10 h)		Härte, Verschleiß	[LIN11]

Tabelle 2.6.: Zusammenfassung der Forschungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen.

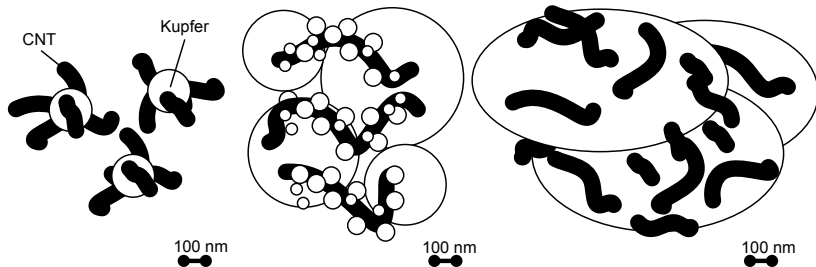
Die Gruppe um Hong des Korea Institute of Science and Technology, Daejeon verwenden für die Herstellung von CuCNT-Kompositen CNTs mit Aussendurchmessern bis zu 40 nm, zur Vorbehandlung das so genannten „molecular level mixing“ (MLM) oder mechanisches Legieren in der Kugelmühle (KM). Als Sintermethode kam ausschließlich das Spark Plasma Sinterverfahren zum Einsatz. In [KIM06] und [LIM10] folgten ein Kaltwalzschritt mit anschließender Wärmebehandlung (WB) bzw. ein Heisspressvorgang. Das durch Hong et al. entwickelte, aufwändige MLM-Verfahren zur Funktionalisierung der CNTs gliedert sich in vier wesentliche Schritte. Die ungefähre Dauer der Schritte wird nach [LIM10] in Klammern angegeben.

1. Funktionalisierung der CNTs mit Carboxygruppen ($-COOH$) durch Säure (H_2SO_4/HNO_3) (3 h)
2. Lösen der CNTs mit kupferhaltigem Salz ($Cu(CH_3COO)_2-H_2O$) (3 h)
3. Trocknen der Lösung aus $CuO_{(2)}/CNT$ -Pulver und Wasser (k.A.)
4. Reduktionsprozess des $CuO_{(2)}/CNT$ -Pulvers zu Cu/CNT Pulver (6 h)

Durch diesen Prozess entsteht ein Kupferpulver mit Durchmessern bis zu $d_m = 4,5 \mu m$ in das die CNTs schon eingebettet sind und nicht nur auf der Oberfläche des Pulvers anhaften wie beispielsweise bei der mechanischen Legierung in der Kugelmühle. Die dadurch erreichbare äußerst homogene Verteilung der CNTs und hohe Grenzflächenscherfestigkeit schon vor dem Sinterprozess spiegeln sich in sehr guten mechanischen Eigenschaften wider (vgl. Tabelle 2.10). Jedoch ist der zeitliche Aufwand zur Herstellung einer geringen Menge (~ 100 g) an Kupferpulver sehr hoch ($>> 12$ h).

Die Forscher um Zhang der Zhejiang University, Hangzhou verwendeten CNTs mit Aussendurchmessern bis 40 nm, zur Vorbehandlung wurden die CNTs chemisch mit Nickel beschichtet ($d_{Nickel} = 70-90$ nm) und in der Kugelmühle (KM) mechanisch mit dem Kupferpulver ($d_m = 9 \mu m$ bzw. $d_m = 70 \mu m$) legiert. Als Sintermethode wurde konventionelles Sintern oder Heisspressen angewendet. In [DONG01] wurde der Werkstoff im Anschluss wärmebehandelt und kalt gewalzt.

Die jüngste Veröffentlichung zur Herstellung von CuCNT-Kompositen stammt von Lin et al. in der CNTs mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet wurden. Diese wurden chemisch mit Kupfer ($d_{Kupfer} = 100 \text{ nm}$) beschichtet und vor dem Sinterschritt mit Kupferpulver $d_m = 15 \mu\text{m}$ vermischt. Abbildung 2.6 fasst die unterschiedlichen Methoden der Vorbehandlung der CNTs zusammen.



„molecular level mixing“ (MLM) Chemische Cu/Ni-Beschichtung Legieren durch Kugelmahlen (KM)

- | | | |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> + homogene Verteilung + \uparrow Grenzflächenscherfestigkeit + \downarrow mittlere Korngröße - zeitaufwändiger Prozess - \downarrow Durchsatz | <ul style="list-style-type: none"> + homogene Verteilung + verbesserte Anbindung an Cu-Pulver - \uparrow mittlere Korngröße - zeitaufwändiger Prozess - \downarrow Durchsatz | <ul style="list-style-type: none"> + homogene Verteilung + geringer Zeitaufwand + \uparrow Durchsatz - \uparrow mittlere Korngröße - \downarrow Grenzflächenscherfestigkeit |
|--|---|---|

Abbildung 2.6.: Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Vorbehandlung der CNTs.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der verschiedenen Forschungsarbeiten, wie in Tabelle 2.6 zusammengefasst, hinsichtlich ihrer erreichten physikalischen, mechanischen und tribologischen Werkstoffkennwerte diskutiert.

Physikalische Eigenschaften

relative Dichte* %						
Vol.-% CNT	0	5	10	15	20	
	97,6%	97,4%	97,5%	96,9%	95,1%	[CHEN03]
nicht gewalzt	97,5%	98,5%	98,1%	-	-	[KIM06]
gewalzt	99,0%	99,3%	99,1%	-	-	[KIM06]
	99,2%	99,0%	98,9%	-	-	[KIM07]

*Verhältnis von theoretischer zu gemessener Dichte: $Cu = 9,8 \text{ g/cm}^3$, $CNTs = 1,8 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 2.7.: Dichte des CuCNT-Komposits mit steigendem Volumenanteil an CNTs.

Die untersuchten physikalischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestellten CuCNT-Kompositen umfassen die Dichte sowie die elektrische und thermische Leitfähigkeit und das thermische Ausdehnungsverhalten. Tabelle 2.7 fasst die relative Dichte von drei unterschiedlich hergestellten CuCNT-Kompositen zusammen. Chen et al. erreichen mit Nickel beschichteten CNTs und dem anschließenden mechanischen Legieren in der Kugelmühle die geringsten Dichten im heiss gepressten CuCNT-Komposit. Dies ist auf das verwendete Sinterverfahren (kein SPS) und die Korngröße von $d_m < 9 \mu\text{m}$ zurückzuführen. Der Unterschied zu Dichten, welche durch das Spark Plasma Sintern (SPS) erreicht werden können, wurde durch den Walz- und Anlassschritt wesentlich verringert. Die Zugabe von bis zu 10 Vol.-% beeinflusst die Kompositdichte nur geringfügig. Erst ab der Zugabe von 15 Vol.-% aufwärts beeinflusst die Zugabe der CNTs die Dichte des Kompositwerkstoffes negativ. Kim et al. [KIM06] verwenden sehr feines Kupferpulver $d_m = 2\text{--}3 \mu\text{m}$ zur mechanischen Legierung in der Kugelmühle. Im nicht gewalztem Zustand steigt die Dichte bei der Zugabe von 5 Vol.-% an. Eine weitere Erhöhung der Dichte wird durch das Walzen und die daraus hervorgehende Kompaktierung des Gefüges erreicht. Kim et al. [KIM07] verwendeten die MLM-Methode zur Dispersion der CNTs. Mit dieser Metho-

de nimmt die Dichte des Komposits bei der Steigerung des Vol.-% Anteils von CNTs kontinuierlich ab. Aus den Dichtemessungen geht hervor, dass die Sintermethode und der Partikeldurchmesser des Kupfers einen wesentlichen Einfluss auf die Dichte des Komposits haben, da der Hohlraum zwischen dicht gepackten Kugeln direkt proportional zum Radius ist. Durch die MLM-Methode ist es möglich die höchsten Dichten im CuCNT-Komposit zu erreichen, da hier die CNTs direkt in die $d_m = 3-4\mu\text{m}$ Kupferpartikel eingebettet sind (vgl. 2.6).

Exemplarisch für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit sind die Untersuchungen von [DAOU09] und [LIM10] dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde in Abhängigkeit des steigenden Vol.-% Anteils von CNTs in der Kupfermatrix bestimmt. Die Einheit IACS (engl., International Annealed Copper Standard) entspricht dem prozentualen Anteil der Leitfähigkeit von reinem Kupfer welche bei 58 MS/m liegt und 100% IACS entspricht. Aus den Daten der

Elektrische Leitfähigkeit in %IACS ¹						
Vol.-% CNT	0	5	10	15	20	
	96,0%	81,0%	76,0%	73,0%	51,0%	[DAOU09]*
	99,8%	78,9%	66,7%	-	-	[LIM10]
heiss gepresst	99,8%	81,5%	78,8%	-	-	[LIM10]

*Daten aus Diagrammen der Veröffentlichung entnommen.¹International Annealed Copper Standard

Tabelle 2.8.: Elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Volumenanteil.

Tabelle 2.8 sowie aus den Abbildungen 2.7 und 2.8 wird deutlich, dass mit steigendem CNT-Anteil in der Kupfermatrix die elektrische sowie thermische Leitfähigkeit kontinuierlich abnimmt. Dies wird in erster Linie dadurch begründet, dass sich die für den Ladungs- bzw. Wärmetransport verantwortlichen Elektronen bzw. Phononen an der großen Oberfläche der CNTs streuen und somit der effektive Ladungs- bzw. Wärmetransport behindert wird. Die CNTs wirken als thermische sowie elektrische Barriere. Lim et al. begründen den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit durch das anschliessende heiss pressen über eine Ausrichtung der CNTs und einen Anlasseffekt des Kupfers [LIM10].

Die thermische Dehnung von einschaligen Nanotubes ist bei Raumtemperatur bis 100 °C negativ, das heisst die einschaligen Nanotubes ziehen sich zusammen, und sie steigt bis ca. $4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei Temperaturen von 1300 °C [JIAN04].

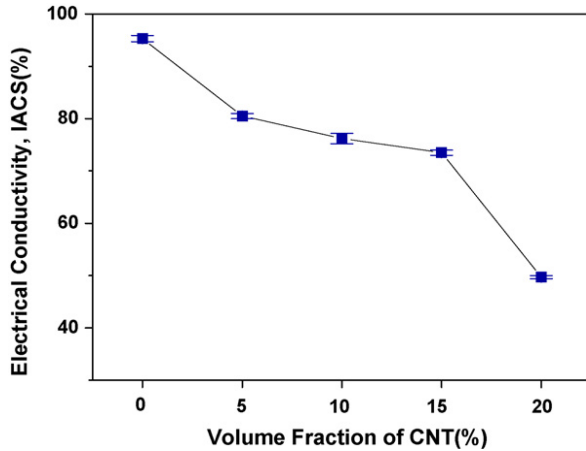


Abbildung 2.7.: Die elektrische Leitfähigkeit [DAOU09] des CuCNT-Komposits verringert sich mit steigendem Volumenanteil an CNTs in Vol.-%.

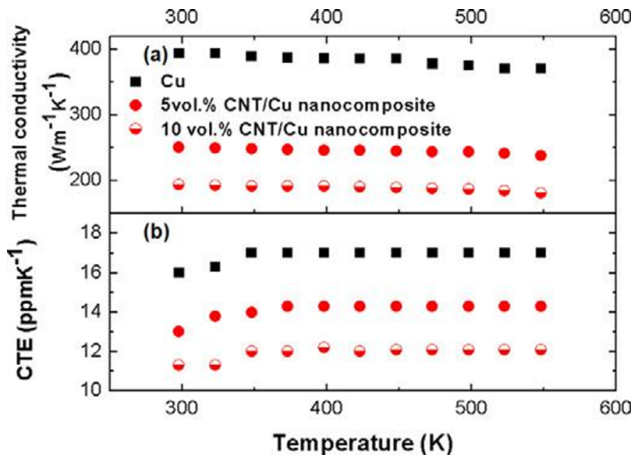


Abbildung 2.8.: Thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung (CTE) [KIM11] des CuCNT-Komposits verringern sich mit steigendem Volumenanteil an CNTs in Vol.-%.

Reines Kupfer hingegen hat einen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $16,5 \cdot 10^{-6}/K$ bei Temperaturen bis 800 °C. Je mehr CNTs nun in den Kupferwerkstoff eingebracht werden, desto geringer wird die thermische Ausdehnung des Kompositwerkstoffes. Abbildung 2.8 zeigt die Abnahme der thermische Ausdehnung des CuCNT-Komposits mit steigendem CNT-Gehalt.

Mechanische Eigenschaften

Härte in HV 0,05						
Vol.-% CNT	0	5	10	15	20	
	98±3	108±6	115±7	117±9	107±7	[DONG01]*
	60±9	85±5	106±9	-	-	[KIM07]*
	76±1	82±4	86±2	109±56	132±5	[DAOU09]*
	40±4	50±5	36±1	29±4	26±2	[LIN11]

*Daten aus Diagrammen der Veröffentlichung entnommen.

Tabelle 2.9.: Vickershärte mit steigendem Volumenanteil an CNTs in Vol.-%.

In der Literatur wurden an vier unterschiedlich hergestellten CuCNT-Kompositen durchgeführt: An Kompositen, hergestellt durch Kugelmahlen und Spark Plasma Sintern (KM+SPS) [KIM06], durch 'molecular level mixing' und Spark Plasma Sintern (MLM+SPS) [KIM07, DAOU09], durch Nickel-Beschichtung, Kugelmahlen und heiss pressen [DONG01, CHEN03] und durch Kupfer beschichtete CNTs die anschliessend mit Kupferpulver versintert wurden [LIN11]. Tabelle 2.9 fasst die Vickers-Härtewerte von drei verschiedenen Herstellungsmethoden von CuCNT-Kompositen mit steigendem Volumenanteil an CNTs zusammen. Die höchsten Härtesteigerungen von bis zu 77% weisen die, durch das MLM-Verfahren hergestellten, Kompositwerkstoffe von Daoush et al. mit 15 bzw. 20 Vol.-% CNTs und Kim et al. mit 15 Vol.-% auf. Lin et al. erreichen mit der Kupferbeschichtung der CNTs und der Versinterung von Kupferpulver mit Partikelgrößen von $d_m = 15\mu m$ Härtesteigerungen von 25% bei Zugabe von 5 Vol.-% CNTs. Dong et al. erreichen mit der Zugabe von 15 Vol.-% CNTs eine Härtesteigerung von 19%. Die geringeren erreichten Werte sind bei Lin und Dong et al. auf die Vorbehandlung durch Kugelmahlen und die Sintermethode zu-

rückzuführen. Die Härte von [CHEN03] und [KIM06] wurden nicht mit in Tabelle 2.9 aufgenommen, da diese in Rockwell P (15 kg) bzw. durch Nanoindentation (Eindringtiefe: 400 nm) gemessen wurden. Es zeigt sich jedoch auch ein Anstieg der Härte um 111% [CHEN03] durch Zugabe von CNTs bis auf 21,5 HRP bei 12 Vol.-% CNTs der bei 16 Vol.-% CNTs auf 19,8 HRP abfällt. Kim et al. stellten eine Härtesteigerung gegenüber reinem Kupfer von 207% von 0,57 GPa auf 1,75 GPa bei 10 Vol.-% CNTs im Komposit fest. Die Zusammenfassung der Härtemessungen ergibt, dass die Zugabe von CNTs einen Anstieg der Härte ermöglicht, wobei die homogene Verteilung und die Qualität der Anbindung der CNTs an die Kupfermatrix ebenso entscheidend für die erreichbaren Härtewerte, wie die Korngröße des Kupferpulvers und die angewendete Sintermethode, sind. In Tabelle 2.10 sind die Ergebnisse der Zugver-

Vol.-% CNT	0	5	10	15	20	
Dehngrenze $R_{p0,2}$ in MPa	172	240	280	-	-	[KIM06]*
	120	225	320	340	240	[DAOU09]*
	159	442	206	-	-	[LIM10]
heiss gepresst	134	467	395	-	-	[LIM10]
Bruchdehnung A in %	14,3	7,8	6,0	-	-	[KIM06]*
	19,2	10,2	2,5	<0,2	<0,2	[DAOU09]
	34	0,8	0,2	-	-	[LIM10]
	heiss gepresst	38	2,9	0,7	-	-

*Daten aus Diagrammen der Veröffentlichung entnommen.

Tabelle 2.10.: $R_{p0,2}$ -Dehngrenze und Bruchdehnung mit steigendem Volumenanteil an CNTs in Vol.-%. (Zugproben „dogbone“-Art nach ASTM E8M: Zuglänge 9 mm; Breite 2 mm.)

suche nach der angloamerikanischen Norm ASTM E8M mit Zugproben, welche eine Messlänge von 9 mm und eine Stegbreite von 2,5 mm besitzen, zusammengestellt. Es wurde die Dehngrenze und die $R_{p0,2}$ -Bruchdehnung ermittelt. Zugversuche wurden in der Literatur an zwei unterschiedlich hergestellten CuCNT-Kompositen durchgeführt. An Kompositen die durch das MLM-Verfahren [DAOU09, LIM10] und das mechanische Legieren durch Kugelmahlen [KIM06] hergestellt wurden. Kim et al. führte Zugversuche an den gewalzten Kompositen durch, wobei die Zugrichtung parallel zur Walzrichtung verlief. Die höchsten

Steigerungen der Dehngrenze von 180% konnten mit dem MLM-Verfahren bei Zugabe von 5 bzw. 15 Vol.-% CNTs erreicht werden [DAOU09, LIM10]. Eine weitere Steigerung der Dehngrenze erreichte Lim et al. durch die weitere Kompaktierung des Komposits durch das Heiss pressen. Durch die Vorbehandlung des Kugelmahlens und anschliessendem Spark Plasma Sintern (KM+SPS) erreichte Kim et al. [KIM06] mit der Zugabe von 10 Vol.-% CNTs eine Erweiterung der Dehngrenze um lediglich 63%. Die Bruchdehnungen nehmen mit steigenden Dehngrenzen bei allen Kompositen ab. Der Kompositwerkstoff von Daoush et al. weist bei der Zugabe bis 5 Vol.-% CNTs noch eine Bruchdehnung von 10% auf, dies könnte auf die eingesetzten CNTs mit großem Aspektverhältnis $d_a = 10\text{--}15\text{ nm}/l = 10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ zurückzuführen sein, da längere CNTs bei Dehnung des Komposits noch 'länger' an der Kraftübertragung beteiligt sind als kurze CNTs. Druckversuche wurden an kleinen zylindrischen Proben mit den

Stauchgrenze $R_{d0,2}$ in MPa				
Vol.-% CNT	0	5	10	
	150	360	455	[CHA05]*
$K = 1,5$	195	460	-	[KIM08]
$K = 4,5$	150	360	-	[KIM08]
	140	345	400	[LIM10]

*Daten aus Diagrammen der Veröffentlichung entnommen.

Tabelle 2.11.: $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze mit steigendem Volumenanteil an CNTs in Vol.-%.

Abmessungen $d = 1,5\text{ mm}$, $l = 2\text{ mm}$ [CHA05, KIM08] bzw. $d = 2\text{ mm}$, $l = 4\text{ mm}$ [LIM10] durchgeführt. Alle drei untersuchten CuCNT-Komposite wurden durch das MLM-Verfahren hergestellt. Wie Tabelle 2.11 zeigt, nimmt die Druckfestigkeit mit steigendem CNT-Gehalt von 5 bis 10 Vol.-% kontinuierlich zu. So konnten die $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze durch Zugabe von 5 Vol.-% CNT um 140% und durch Zugabe von 10 Vol.-% um 180–200% angehoben werden. Kim et al. [KIM08] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Kupfer-Partikelgröße. Die Verringerung der Kupfer-Partikelgröße vor dem Spark Plasma Sintervorgang um ein Drittel, konnte die Stauchgrenze um 30% anheben. Abbildungen 2.9 und 2.10 zeigen den Einfluss von Korngröße und CNT-Gehalt auf die Druckfestigkeit des CuCNT-Komposits [KIM08].

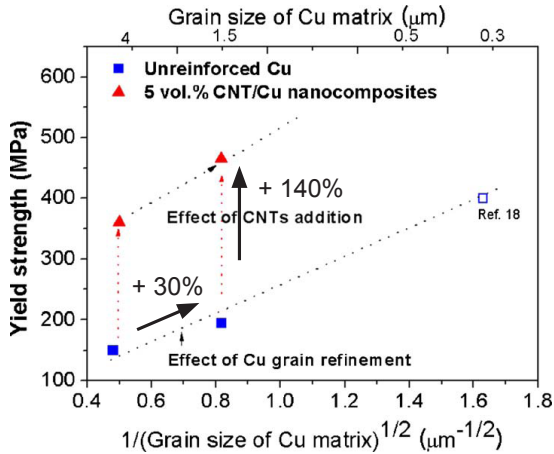


Abbildung 2.9.: Steigerung der Druckfestigkeit des CuCNT-Komposites mit 5 Vol.-% CNTs durch Kornfeinung und CNTs [KIM08] (Ref.18 entspricht [VALI00]).

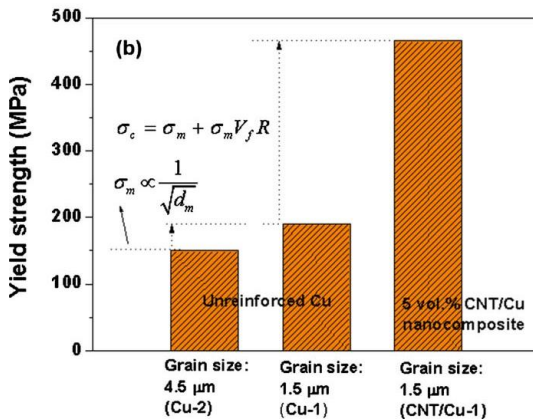


Abbildung 2.10.: Vergleich der Druckfestigkeit von reinem Kupfer und CuCNT-Komposit mit 5 Vol.-% mit verschiedenen Korngrößen.

Abbildung 2.10 zeigt zum Einen die Proportionalität der Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung und zum Anderen die Festigkeitssteigerung durch Zugabe von CNTs. Die Festigkeit der reinen Kupfermatrix σ_m ist proportional zum Bruch der Wurzel des mittleren Korndurchmesser $1/\sqrt{\bar{a}_m}$ (Hall-Petch Beziehung, vgl. Abschnitt 2.2.2). Nach dem Abschermodell ('shear-lag'-Modell) setzt sich die Festigkeit des Komposits σ_c aus der Festigkeit der Kupfermatrix σ_m und dem Term $\sigma_m \cdot V_f \cdot R$ zusammen. Wobei V_f der Volumenanteil der CNTs, also 5 Vol.-% ist und $R = (\sigma_c - \sigma_m) / V_f \cdot \sigma_m$ dem so genannten Verfestigungsfaktor der CNTs bzw. Fasern entspricht.

Tribologische Eigenschaften

Vol.-% CNT	0	4 bzw. 5 [KIM07]	8 bzw. 10 [KIM07]	20 bzw. 16 [CHEN03]	
Verschleißrate in mg/m	0,021	0,015	0,0068	0,0072	[DONG01]
	1,75	1,3	0,9	0,7	[CHEN03]
	0,0124	0,0045	0,0028	-	[KIM07]*
Reibkoeffizient	-	0,39	0,34	0,29	[DONG01]*
	0,21	0,14	0,12	0,10	[CHEN03]*

*Daten aus Diagrammen der Veröffentlichung entnommen.

Tabelle 2.12.: Verschleißrate und Reibkoeffizient mit steigendem CNT-Anteil in Vol.-% : [DONG01] Block(CuCNT-Komposit)-Ring-Versuch $v = 0,42 \text{ m/s}$, $F_N = 100 \text{ N}$; [CHEN03] Stift-Scheibe(CuCNT-Komposit)-Versuch $v = 0,0047 \text{ m/s}$, $F_N = 30 \text{ N}$; [KIM07] Stift(Cu/CNT-Komposit)-Scheibe Versuch $v = 150 \text{ U/min}$, $F_N = 30 \text{ N}$;

Tribologische Untersuchungen wurden in der Literatur an drei unterschiedlich hergestellten CuCNT-Kompositen durchgeführt. Durch den komplexen Aufbau eines tribologischen Systems und der unterschiedlichen Randbedingungen ist ein direkter Vergleich der gemachten Untersuchungen schwierig. Quantitativ soll die gemessene Verschleißrate und der Reibkoeffizient in Abhängigkeit des steigenden CNT-Gehalts diskutiert werden. Tabelle 2.12 fasst drei unterschiedliche Untersuchungen zusammen. Allen drei ist die Abnahme der Verschleißrate und des Reibkoeffizienten mit steigendem Vol.-% Anteil von CNTs gemeinsam. Dies wird in allen Untersuchungen dadurch begründet, dass der direk-

te Kontakt von Kupfermatrix (Grundkörper) und Gegenkörper (vgl. Abbildung 2.3) durch die CNTs verringert wird und diese einen selbstschmierenden Effekt durch einen bei Reibung aufgebauten Grafitfilm ermöglichen [DONG01, CHEN03, KIM07]. Lin et al. [LIN11] untersuchten die tribologischen Eigenschaften von CuCNT-Kompositen, hergestellt durch das Versintern von Kupferpulver und Kupfer beschichteter CNTs, am ausführlichsten. Sie variierten im Block-Ring-Versuch (Block aus CuCNT-Komposit) drei verschiedene Geschwindigkeiten ($1,23 \text{ m/s}$, $2,45 \text{ m/s}$, $4,9 \text{ m/s}$) und drei verschiedene Lasten (3 N $0,44 \text{ MPa}$; 9 N $0,74 \text{ MPa}$; 13 N $1,03 \text{ MPa}$). Abbildung 2.11 fasst die Ergebnisse der Verschleißrate in g/m zusammen. Auffällig ist, dass unabhängig vom Lastkollektiv die geringste Verschleißrate bei einem Gehalt von 10 Vol.-% CNTs im CuCNT-Werkstoff erreicht wird.

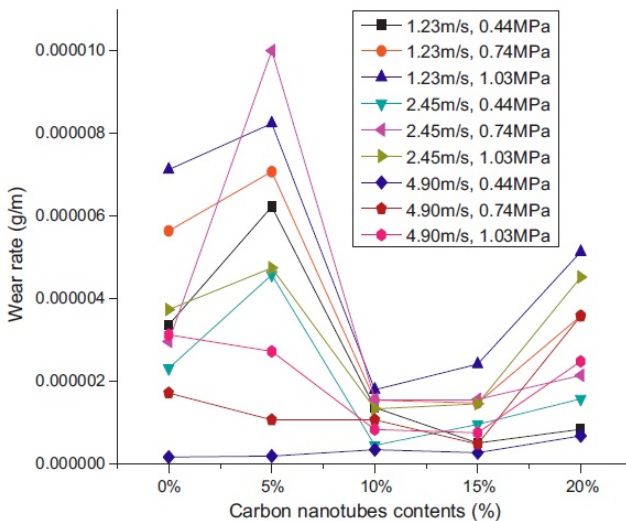


Abbildung 2.11.: Verschleißrate in Abhängigkeit des CNT-Gehalts und des Lastkollektivs.

2.4.2. Schmelzmetallurgische Herstellung

In frei zugänglichen Veröffentlichungen lagen bis dato keine schmelzmetallurgischen Kokillengussversuche zur Herstellung von CuCNT-Kompositen vor. Aus diesem Grund wird hier ein schmelzmetallurgischer Versuch mit Magnesium um die Arbeitsgruppe von Li et al [L110] zusammengefasst. Li et al. verwendeten als Ausgangsmaterial Magnesiumchips aus MgAl9Zn1 (AZ91, ECKA GRANULES GMBH) mit einem mittleren Durchmesser von $d = 4$ mm. Die Chips wurden durch einen zweistufigen Prozess mit Multiwalled Carbon Nanotubes, folgend CNTs genannt, beschichtet. Die CNTs wurden in einer Lösung aus Ethanol und einem Blockcopolymer Disperbyk-2150 (BYK CHEMIE GMBH) gelöst und für 15 min mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung homogenisiert und Agglomerate aufgelöst. Anschließend wurden die Magnesiumchips zur Lösung hinzugefügt und das noch enthaltene Ethanol unter Rühren (250 rpm) bei Raumtemperatur verdampft. Nach vollständiger Trocknung wurden die Magnesiumchips mit den fein verteilten CNTs auf der Oberfläche unter Schutzgas in einem widerstandsbeheizten Rohrofen bei 670 °C aufgeschmolzen, mechanisch für 30 min bei 350 rpm gerührt und anschließend in geschichtete Stahlkokillen unter Schutzgasatmosphäre abgegossen. So wurden Magnesium-CNT-Komposite mit verschiedenen CNT-Gehalten (0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-%) hergestellt. Es wurden zylindrische Druckproben mit den Abmessungen $d = 5$ mm und $h = 7$ mm gefertigt und geprüft. Wie Diagramm 2.12 a) und c) zeigt, wird die 0,2%-Stauchgrenze durch die Zugabe von CNTs nicht beeinflusst, jedoch kann die Stauchung bei Bruch ε_B kann um 40% und die maximale Druckfestigkeit $R_{d,max}$ um 20% gesteigert werden (vgl. 2.12 b) und d)). Der Versuchsaufbau wurde für die Vorversuche in Kap. 6.2.1 adaptiert.

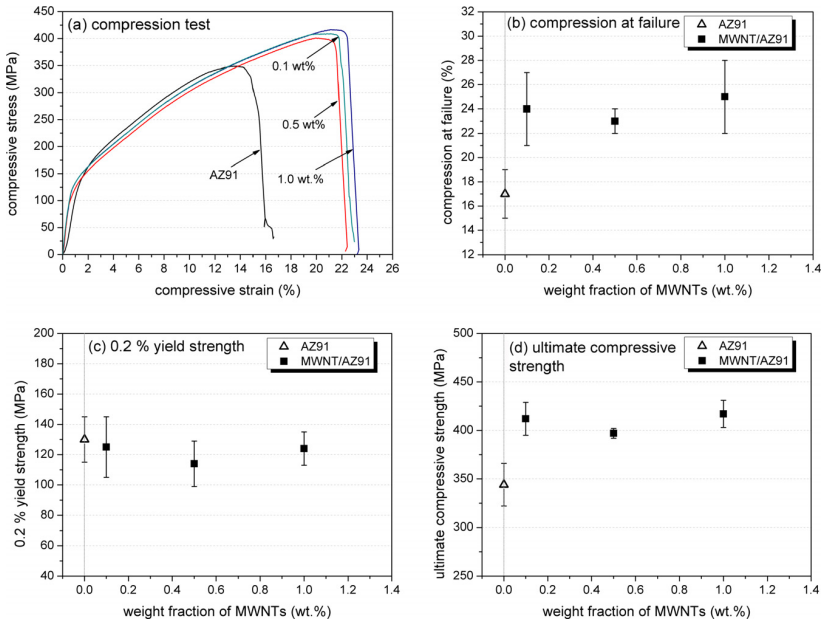


Abbildung 2.12.: Ergebnisse der Druckprüfung (N=24) der schmelzmetallurgisch hergestellten Magnesium-CNT-Komposite. [L110]

3. Aufgabenstellung und Lösungsansatz

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Bewertung von pulver- und schmelzmetallurgischen Herstellungsmethoden von bleifreien Gleitlagerwerkstoffen auf Kupfer-CNT-Basis (CuCNT) bzw. PSN108-CNT-Basis (PSN108CNT).

Über die Möglichkeiten der pulvermetallurgischen Herstellung von CuCNT-Kompositen liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor (vgl. Kapitel 2.4.1). Verschiedenen Forschergruppen sind hier Werkstoffentwicklungen mit, um bis zu 200%, gesteigerten Festigkeitskennwerten und verbesserten Gleiteigenschaften gegenüber dem Referenzwerkstoff Kupfer gelungen. Bis dato ist dies jedoch nur mit sehr hohem prozesstechnischen Aufwand ($>> 12$ h) und in geringen Mengen (~ 100 g) möglich. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb skalierbare, pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von CuCNT-Kompositen untersucht, welche Potential für den Einsatz im industriellen Maßstab haben. Die pulvermetallurgische Herstellungsmethode wird in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Automatisierungstechnik und Produktion (IPA) in Stuttgart durchgeführt. Folgende Lösungsansätze zur pulvermetallurgische Herstellung von CuCNT-Kompositen werden in zwei Teilschritten verfolgt. Zuerst wird in einem Vorversuch mit Hilfe der Hochenergie-Kugelmühle am IPA die mechanische Legierung von Kupferpulver mit Kohlenstoffnanoröhrchen im industriellen Maßstab hinsichtlich der CNT-Dispersion, CNT-Qualität und der Mahldauer optimiert. Mit diesen Ergebnissen werden im zweiten Schritt mechanisch legierte CuCNT-Pulver mit unterschiedlichen CNT-Gehalten zu Festkörpern heiss verpresst. Das so hergestellte CuCNT-Komposit wird hinsichtlich seiner mechanischen, physikalischen und tribologischen Eigenschaften charakterisiert. Die Ergebnisse ermöglichen Aussagen über die industrielle, pulvermetallurgische Herstellbarkeit von CuCNT-Kompositen für Gleitlageranwendungen und deren optimale werkstoffliche Zusammensetzung.

Schmelzmetallurgischen Herstellungsverfahren bieten weitere Produktivitätssteigerungen bei der Herstellung von CuCNT-Kompositen. In der Literatur finden sich wenige Arbeiten zu schmelzmetallurgisch hergestellten Aluminium- und Magnesium-CNT-Kompositen [LI09, LI10] und keine Arbeiten, zu im Schwerkraftguss gegossenen, Kuperbasis-CNT-Kompositen. Die drei wesentlichen Herausforderungen sind die Oxidation der CNTs durch hohe Temperaturen, die Agglomeration der CNTs und die daraus resultierende, gießtechnisch anspruchsvolle Prozessführung.

Für die Entwicklung der optimalen Prozessführung wird eine bleifreie, nicht genormte Lagerlegierungsentwicklung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 der Firma BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH, SOLINGEN mit sehr guten dynamische Eigenschaften und extrem hoher Härte verwendet. Sie wurde, aufgrund ihrer Bleifreiheit und der Möglichkeit ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften durch eine erfolgreiche Einbettung von Carbon Nanotubes durch erhöhte Verschleiß- bzw. Notlaufeigenschaften zu erweitern, ausgewählt.

Diese Legierung wird im ersten Schritt umfassend charakterisiert. Anschließend wird die prozesstechnische Umsetzung der schmelzmetallurgischen Herstellung eines Komposites aus der genannten Lagerlegierung mit Kohlenstoffnanoröhrchen untersucht. Hierzu werden zwei Varianten von gießtechnischen Testversuchen durchgeführt. Zum Einen nach dem Vorbild des schmelzmetallurgischen Herstellungsprozesses von Magnesium-CNT-Kompositen [LI10] und zum Anderen über den Verbundguss von dünnen, pulvermetallurgisch hergestellten CuCNT-Plättchen und PSN108 als Umguss. Die Rahmenbedingungen aus den Testversuchen zur optimalen Prozessführung werden in Anforderungen an die Entwicklung und den Bau eines Versuchsofens übertragen. Die Konzeption und der Bau des Versuchsofens bilden hier den Schwerpunkt der Arbeiten. Die ersten Versuche mit der Ofenentwicklung, dem Carbon Composite Caster CCC, ermöglichen Aussagen über prozesstechnische Notwendigkeiten zur schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen.

4. Versuchsdurchführung

4.1. Gesamtversuchsplan

Abbildung 4.1 zeigt den Gesamtversuchsplan aufgeteilt in den pulvermetallurgischen und den schmelzmetallurgischen Herstellungsprozess.

In den Vorversuchen der pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen wird mit Hilfe einer Hochenergie-Kugelmühle die mechanische Legierung von Kupferpulver mit 1 Gew.-% CNTs, hinsichtlich CNT-Dispersion, CNT-Qualität und Mahldauer untersucht. Mit der optimalen Mahldauer wird im Hauptversuch Kupfer-Pulver ($d_m = 45 \mu\text{m}$) mit unterschiedlichen CNT-Gehalten (0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% CNT) mechanisch legiert und anschließend zu Festkörpern heiss verpresst. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Proben gefertigt und auf ihre mechanischen, physikalischen und tribologischen Eigenschaften hin ausgewertet.

Am Anfang der Versuche zur Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen steht zunächst die Charakterisierung der Legierungsentwicklung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108. Anschliessend werden zwei Testversuche durchgeführt: Zum einen die Dispersion der CNTs über eine nasschemische Beschichtung von PSN108-Spänen und zum Anderen über einen Verbundguss von heiss gepresstem CuCNT-Komposit mit der Legierung PSN108. Die Testversuche liefern Anforderungen an optimale prozesstechnische Rahmenbedingungen, welche in die Konzeption und den Bau eines Versuchsofens, Carbon Composite Casters - CCC, umgesetzt werden. Mit dem Versuchsofen werden erste Verbundgüsse von dünnen, pulvermetallurgisch hergestellten CuCNT-Plättchen mit der bleifreien Legierung PSN108 durchgeführt und hinsichtlich des Aufschmelzgrades beurteilt.

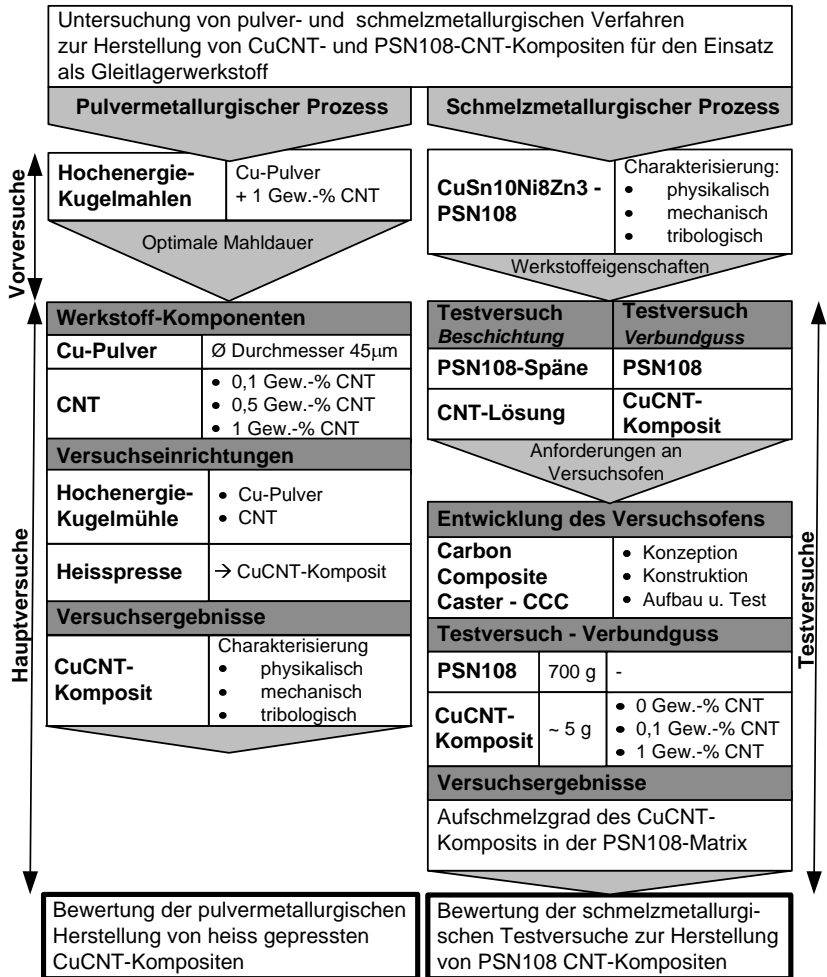


Abbildung 4.1.: Gesamtversuchsplan der Untersuchungen zu pulvermetallurgischen und schmelzmetallurgischen Prozessen zur Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen.

4.2. Mess- und Prüfanlagen

Im Folgenden sind die Mess- und Prüfanlagen beschrieben, welche zur Werkstoffcharakterisierung verwendet wurden.

Zug-Druck-Prüfmaschine

Die Untersuchung von quasistatischen Zug- und Druckbelastungen wurde an der lehrstuhleigenen Universalprüfmaschine Typ 1484/DUPS-M der Firma ZWICK GMBH & Co. KG, ULM durchgeführt. Die Anlage verfügt über zwei separate Prüfräume, welche durch eine verfahrbare Traverse getrennt sind. Im unteren Prüfraum steht ein Kraftaufnehmer für Zug- und Druckkräfte bis zu 200 kN zur Verfügung, wohingegen der obere Prüfraum mit einem Kraftaufnehmer für den Messbereich bis maximal 20 kN ausgestattet ist. Beide Probenräume erfüllen die erforderliche Auflösung der Nennprüfkraft nach DIN EN ISO 7500-1. Somit ist die verwendete Zug-Druck-Prüfmaschine mindestens der Klasse 1 zuzuordnen. Die Standardkonfiguration der Universalprüfmaschine ist für Prüfungen bei Raumtemperatur ausgelegt. Der Einsatz des Hochtemperaturofens lässt im oberen Prüfraum Prüftemperaturen zwischen 200 °C bis 900 °C zu. [MAYT05, ZWIC01, ZWIC07]

Härtemessung

Zur Untersuchung der Mikrohärtigkeit kam der Totlasthärteprüfer LECO AMH-43 der Firma LECO INSTRUMENTE GMBH, MÖNCHENGLADBACH zur Anwendung. Als Indenter wird eine Vickers-Pyramide nach DIN EN ISO 6507 verwendet. Das Prüfgerät ist mit einem steuerbaren X-Y-Tisch ausgestattet, mit dem eine vollautomatische Vermessung von Härteverläufen möglich ist. Die Vermessung der Härteeindrücke erfolgt mit Hilfe einer digitaler Kamera. [LECO05]

Makrohärtemessungen nach Brinell wurden mit dem Härteprüfer DIA Testor 2 der Firma OTTO WOLPERT WERKE GMBH, LUDWIGSHAFEN A. R. durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Zeiss-Projektionsoptik ausgerüstet, mit welcher der Eindruck des Eindringkörpers vergrößert auf eine Mattscheibe projiziert wird und so manuell vermessen werden kann. Der Härteprüfer ermöglicht Brinellprüfungen nach DIN EN ISO 6506.

Leitfähigkeitsmessgeräte

Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit wurde mit Hilfe des LFA 447 Nanoflash der Firma NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, SELB bestimmt. Das Messgerät arbeitet nach der in ASTM E 1461 standardisierten Flash Methode. Hierbei wird die Oberseite einer planparallelen Probe mit bestimmter Dicke durch einen kurzen Xenonlichtblitz aufgeheizt. Der resultierende Temperaturanstieg auf der Rückseite der Probe wird als Variable der Zeit mit einem Infrarot-Detektor aufgezeichnet. Das gemessene Detektorsignal wird mit Hilfe mathematischer Modelle ausgewertet. Somit kann die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität der Probe bestimmt werden. Durch Angabe der temperaturabhängigen Dichte kann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Der Temperaturarbeitsbereich des Gerätes befindet sich im Intervall von 20–300 °C wobei thermische Leitfähigkeiten von 0,01–1000 mm²/s und Wärmeleitfähigkeiten von < 0,1–2000 W/mK bestimmt werden können. [NETZ09]

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach ASTM E 1004 mit dem portablen Messgerät SIGMATEST 2.069 der Firma MAGNETISCHE PRÜFANLAGEN GMBH, REUTLINGEN ermittelt. Das Gerät ist mit einem Messtaster mit einem Durchmesser von 8 mm ausgestattet und arbeitet nach dem Wirbelstromprinzip. Es misst die elektrische Leitfähigkeit nichtferromagnetischer Metalle auf Basis der komplexen Impedanz des Messtasters. Der Messbereich des Gerätes erstreckt sich von 0,5–65 MS/m bzw. 1–112% IACS. Die Auflösung des Messwerts beträgt ±0,1 % bei einer absoluten Genauigkeit von ±0,5 % des Messwerts. [MAGN06]

Tribometer

Die tribologischen Untersuchungen wurden durch einen Stift-Scheibe Versuchsaufbau mit dem Tribometer TRM 2000 der Firma WAZAU MESS- UND PRÜFSYSTEME GMBH, BERLIN durchgeführt. Das Belastungskollektiv kann mit diesem Tribometer für einen kontinuierlichen Stift-Scheibe-Versuch durch die aufge-

brachte Normalkraft von 5–2000 N und die Drehzahl von 0, 1–3000 U/min stufenlos variiert werden. Aus der Versuchsanordnung ergeben sich als Messgrößen das Reibmoment, die Normalkraft, die Winkelgeschwindigkeit und der lineare Verschleiß des Stiftes. Hieraus lassen sich die Werte der Reibkraft und des Reibkoeffizientens berechnen. Das Tribometer TRM 2000 eignet sich zur Prüfung von metallischen Gleitlagerwerkstoffen nach DIN ISO 7148. [WAZA07]

Dilatometer

Zur Bestimmung der thermischen Längenausdehnung nach ASTM E 228 wurde das vakuumdichte, horizontale Schubstangendilatometer DIL 402 C der Firma NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, SELB verwendet. Das Dilatometer ermöglicht abhängig vom verwendeten Ofen die thermische Längenausdehnung zylindrischer Proben in einem Temperaturbereich von –180–2000 °C mit Heizraten von 0, 1–50 K/min zu bestimmen. Zwei verschiedene Messbereiche von 500 oder 5000 µm können bei entsprechender Auflösung von $\Delta l = 0, 125$ oder $1, 25$ nm gewählt werden. Es besteht die Möglichkeit den Prüfraum unter inerter, oxidierender oder reduzierender Atmosphäre zu betreiben. [NETZ10]

Phertometer

Rauhigkeitsmessungen wurden durch das Tastschnittverfahren mit dem Gerät MahrSurf XR 20 der Firma MAHR GMBH, GÖPPINGEN durchgeführt. Durch eine auslenkungsempfindliche, digital speichernde Tastschnittkomponente, bestehend aus dem Taster MFW-250 und dem Vorschub PGK20, können Rauhigkeitsprofile nach DIN EN ISO 4287 aufgezeichnet werden. Die gemessenen Restwerte der gemittelten Rauhtiefe R_z des Tasters auf einer Planglasplatte betragen bei einer Tastgeschwindigkeit von $0, 1 \text{ mm/s} < 20 \text{ nm}$ und bei $0, 5 \text{ mm/s} < 30 \text{ nm}$. [MAHR04]

Mikroskope

Lichtmikroskop

Lichtmikroskopische Aufnahmen und deren Auswertungen wurden mit Hilfe des Auflichtmikroskops Axioplan 2 der Firma CARL ZEISS MICRO-IMAGING GMBH, GÖTTINGEN durchgeführt. Mit dem Mikroskop können optische Vergrößerungen zwischen dem 25- und 2500-fachen realisiert werden. Die Weiterverarbeitung der Ergebnisse erfolgt mit der integrierten hochauflösenden Kamera AxioCam MRc5. Sie ermöglicht eine maximale Auflösung von 2584×1936 Pixel. Über die Auswertesoftware AxioVision 4 können die Aufnahmen weiterverarbeitet werden. [CARL05]

Raster-Elektronen-Mikroskope

Zur topologischen Untersuchung der Proben und der Bestimmung der Legierungselemente durch Röntgenspektroskopie wurde das Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) JSM5900LV der Firma JEOL LTD., TOKYO, JAPAN mit einem EDX-System der Firma RÖNTEC GMBH, BERLIN verwendet. Das REM ermöglicht topographischen Aufnahmen über den Sekundärelektronenkontrast und ordnungszahlabhängige Aufnahmen über die Verwendung des Rückstreuелеktronenkontrastes.

Für den optischen Nachweis von CNTs konnte die hochauflösende E-Beam Lithography und Nanoengineering Workstation e-Line der Firma RAITH GMBH, DORTMUND am Zentrum für Nanotechnologie und Nanomaterialien in Garching genutzt werden. [RAIT07]

Spektrometer

Funkenemissionsspektrometer

Zur Ermittlung der qualitativ und quantitativ vorhandenen Legierungselemente der Gussproben wurde nach DIN EN 15079 das Funkenemissionsspektrometer Foundry-Master der Firma OXFORD INSTRUMENTS ANALYTICAL GMBH, UEDEM eingesetzt. Durch ein Teilverdampfen des Werkstoffes über eine Funkenentladung unter inerter Atmosphäre wird die Spektralanalyse der emittierten

Strahlung ermöglicht, welche die Charakterisierung des Werkstoffes hinsichtlich seiner Legierungselemente zulässt. [OXFO11]

Raman Spektrometer

Das Raman Spektrometer LabRAM ARAMIS der Firma HORIBA JOBIN YVON GMBH, BENSHEIM wurde zur Charakterisierung der CNTs verwendet. Der im Gerät vorhandene Festkörperlaser (Nd:YAG, 523 nm frequenzverdoppelt) wird auf die Probe gerichtet und das emittierte Spektrum des gestreuten Lichts detektiert. Die Frequenzunterschiede zum eingestrahltten Licht entsprechen den charakteristischen Energien der molekularen Probenstruktur. [HORI01]

4.3. Versuchswerkstoffe

4.3.1. Kupfer-Zinn-Legierung: CuSn10Ni8Zn3 – PSN108

Der Lagerwerkstoff CuSn10Ni8Zn3, mit dem Markennamen PSN108, wird durch die Firma BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH, SOLINGEN nach der Produktionsvorschrift BT-PSn108-124 sowohl im Strang- als auch im Kokillengussverfahren hergestellt und anschließend spanend weiterverarbeitet. Es handelt sich um eine nicht genormte, bleifreie Legierungsentwicklung mit sehr guten dynamischen Eigenschaften und extrem hoher Härte bei gleichzeitig hervorragender Verschleißfestigkeit. Der Werkstoff eignet sich besonders für ölgeschmierte Lagerstellen, die kurzzeitig starken Stoßbelastungen ausgesetzt sind, wie z.B. Kolbenbolzenbuchsen oder Pleuelbuchsen. Dieser Werkstoff wurde als Basis für die schmelzmetallurgischen Versuche ausgewählt, da er bleifrei ist und seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften durch eine erfolgreiche Einbettung von Carbon Nanotubes durch erhöhte Verschleiß- bzw. Notlaufeigenschaften erweitert werden könnten. Nachdem es sich um keine genormte Legierung handelt, wird diese im Kapitel 6.1 im Rahmen dieser Arbeit umfassend charakterisiert.

4.3.2. Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNT)

Für die Versuche wurden ausschließlich Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNT), hergestellt durch das Syntheseverfahren der chemischen Gasphasen-Abscheidung (engl., chemical vapor deposition, CVD), der Firmen Bayer MaterialScience AG und Nanocyl verwendet. Im folgenden sind die vom Hersteller gegebenen technischen Angaben und entsprechende Werkstoffpreise aufgeführt.

Baytubes C150 P

Der von Bayer MaterialScience skalierte und optimierte CVD-Prozess ermöglicht die industrielle Herstellung von MWNT-Bündeln mit hoher Reinheit, das heisst mit geringen Rückständen von amorphen Kohlenstoff und des Katalysators (Metalloxide). Baytubes C 150 P werden nach Abnahmemenge gestaffelt angeboten. Der Preis ab einer Abnahmemenge von 96 kg liegt bei 95 €/kg (Stand 2011).

Eigenschaft	Wert	Messverfahren
mittlerer \varnothing_{innen} in nm	13	TEM
mittlerer $\varnothing_{ausseren}$ in nm	4	TEM
mittlere Länge in μm	>1	REM
Kohlenstoffreinheit in Gew.-%	>95	berechnet, TGA
amorpher Kohlenstoff	*	TEM
Schüttdichte in kg/m^3	130–150	DIN EN ISO 60
Agglomeratgröße in mm	0,1–1	PSD

*nicht zu detektieren

Tabelle 4.1.: Charakteristik der Multiwalled Carbon Nanotubes Baytubes C 150 P. [BAYE08]

Nanocyl NC7000

Die MWNT-Qualität NC7000 von Nanocyl wird durch einen skalierten CVD-Prozess hergestellt. Es wird eine Kohlenstoffreinheit von 90% erreicht, wobei

die restlichen 10% Katalysatorrückstände (Metalloxide) sind. Amorpher Kohlenstoff wird vereinzelt, ohne Angabe von Größeneinheiten, als Reaktionsprodukt von Pyrolysevorgängen auf der Oberfläche der MWNTs durch hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRTEM) nachgewiesen.

Eigenschaft	Wert	Messverfahren
mittlerer \varnothing in nm	9,5	TEM
mittlere Länge in μm	1,5	TEM
Kohlenstoffreinheit in %	90	TGA
amorpher Kohlenstoff	*	HRTEM
Metalloxide in %	10	TGA
Oberfläche in m^2/g	250-300	BET

*vereinzelt als Reaktionsprodukt zu detektieren

Tabelle 4.2.: Charakteristik der Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocyl NC7000. [NANO09]

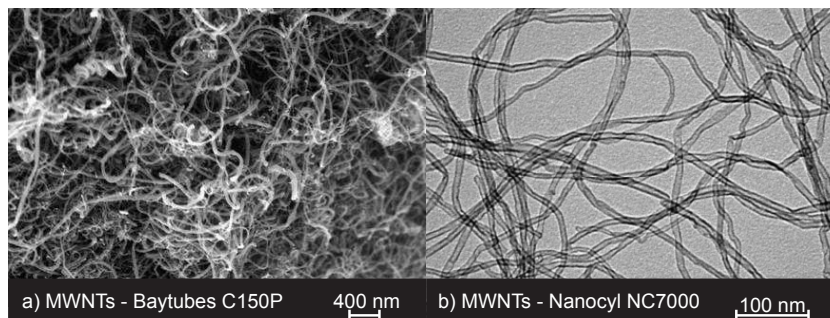


Abbildung 4.2.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von a) einem agglomerierten Bündel Baytubes C 150 P [BAYE08] und b) vereinzelter MWNTs NC7000 von Nanocyl [NANO09].

Die Abbildung 4.2 zeigt REM-aufnahmen von einem agglomerierten Bündel Baytubes C 150 P [BAYE08] und vereinzelter MWNTs NC7000 von Nanocyl [NANO09]. Das Diagramm in Abbildung 4.3 zeigt die Raman-Spektren der verschiedenen Qualitäten. Der G-Peak wird durch die Anregung und Streckung

der sp^2 -Bindungen hervorgerufen und ist bei vollständigen, unversehrten CNTs hoch [JOR103]. Der D-Peak repräsentiert Punkt- und Kristallkanten-Defekte in CNTs und ist erhöht sobald CNTs beschädigt sind.

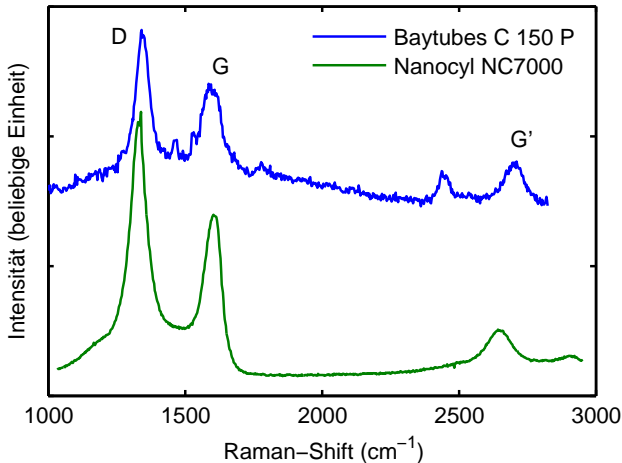


Abbildung 4.3.: Raman-Spektren der MWNTs von Bayer Baytubes C 150 P und Nanocyl NC7000. (eigene Messungen)

4.3.3. Kupferpulver

Das verwendete Kupferpulver von TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG wurde durch das EIGA-Verfahren (engl., Electrode Induction-melting Gas Atomization) hergestellt. Das Verfahren verbindet eine Inertgasverdüsung des Kupfers mit einem keramikkfreien Schmelzprozess. Eine rotierende Kupfer-Elektrode wird induktiv angeschmolzen. Die so entstehende Kupferschmelze wird anschließend durch ein mit Argon betriebenes Gasdüsensystem zerstäubt und erstarrt zu Pulverpartikeln. Somit ist es möglich sehr reine, feine Pulver, die frei von keramischen Verunreinigungen und nur geringe Gehalte an Sauerstoff aufweisen zu produzieren. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen liegt ein tropfenförmiges, teilweise sphärisches Kupferpulver vor. Der Hersteller gibt den mittleren Kugeldurchmesser mit $45\ \mu\text{m}$ an.

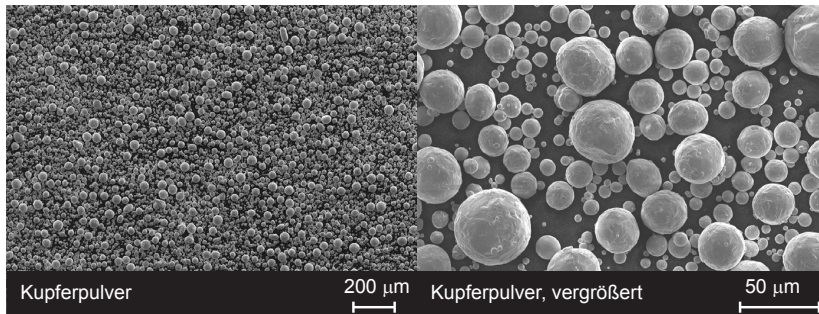


Abbildung 4.4.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Kupferpulvers wie von TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG geliefert. (eigene Aufnahmen)

5. Pulvermetallurgische Herstellung von CuCNT-Kompositen

5.1. Versuchsplan

Abbildung 5.1 zeigt den zweiteiligen Versuchsplan der Untersuchungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen (CuCNT). Wie in Kapitel 2.4 dargestellt, ist die Herstellung von CuCNT-Kompositen durch pulvermetallurgische Verfahren ein international bearbeitetes Forschungsgebiet. Die beschriebenen Untersuchungen fokussieren sich vorwiegend auf die Gestaltung der Prozessschritte, um ein Maximum an Eigenschaftssteigerung durch die Zugabe von CNTs in der Kupfermatrix zu erreichen. Diese sehr aufwändigen Prozesse, wie beispielsweise das Molecular Level Mixing (MLM), ermöglichen eine Verbesserung der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze um fast 200% durch eine Zugabe von 5 Vol.-% CNTs [LIM10]. Dieses Verfahren ist jedoch sehr zeit- und arbeitsaufwändig und noch nicht im industriellen Maßstab anwendbar. Mit diesen Verfahren ist mit Prozesszeiten von $\gg 12$ h zur Herstellung geringer Mengen (~ 100 g) von Kompositwerkstoff zu rechnen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die pulvermetallurgische Herstellung von CuCNT-Kompositen durch mechanisches Legieren mit Hilfe einer Hochenergie-Kugelmühle im industriellen Maßstab zu untersuchen und zu bewerten. Im Gegensatz zu den Planetenkugelmühlen, welche, wie in der Literatur [DONG01, CHEN03, KIM06] beschrieben, eingesetzt wurden, liegt das Verarbeitungsvolumen der Hochenergie-Kugelmühlen je nach Werkstoff beim bis zu Zehnfachen. Im ersten Teil des Versuchsplanes werden Mahlversuche durchgeführt, wobei die Partikelgröße und die Qualität der CNTs in Abhängigkeit der Mahldauer und damit des Energieverbrauchs als Entscheidungskriterium für eine optimale Mahldauer untersucht wurden. Die aus dem Vorversuch ermittelte Mahldauer wird für die mechanische Legierung der verschiedenen Kupferpulver/CNT-Mischungen mit 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%



Teil 1 (Fraunhofer IPA, Stuttgart)	Ziel: Optimale Mahlparameter hinsichtlich Mahldauer, Korngröße, homogener Verteilung und Qualität der CNTs	
	Veränderte Parameter: Mahldauer → Energieverbrauch	
	Versuchsanlage: Kugelmühle Simoloyer, CM08 ZoZ GmbH 	Werkstoffkombination: Cu-Pulver + 1 Gew.-% CNT
	Untersuchte Parameter: Partikelgröße und Qualität der CNTs als Funktion der Mahldauer	
Teil 2 (utg, TU München)	Ziel: Optimaler CNT-Gehalt hinsichtlich mechanischer und tribologischer Werkstoffeigenschaften	
	Veränderte Parameter: CNT-Gehalt	
	Versuchsanlage: Drucksinterpresse DSP510 Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH 	Werkstoffkombination: Cu-Pulver 45 µm sphärisch Cu-Pulver + 0,1 Gew.-% CNT Cu-Pulver + 0,5 Gew.-% CNT Cu-Pulver + 1 Gew.-% CNT
	Untersuchte Parameter: <ul style="list-style-type: none"> • Physikalische Eigenschaften • Mechanische Eigenschaften • Tribologische Eigenschaften 	

Abbildung 5.1.: Versuchsplan der pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen im industriellen Maßstab.

und 1 Gew.-% CNTs im zweiten Teil des Versuchsplans angewendet. Das so legierte Pulver wird anschliessend zu Festkörpern heiss verpresst. Die spanend bearbeiteten Proben aus dem CuCNT-Komposit werden auf mechanische, physikalische und tribologische Eigenschaften hin untersucht.

5.2. Versuchsanlagen

5.2.1. Hochenergie-Kugelmühle

Die mechanische Legierung wurde durch die Hochenergie-Kugelmühle (engl., High Energy Mill, HEM) Simoloyer CM08 der Firma ZoZ GMBH, WENDEN durchgeführt. Das Mahlraumvolumen beträgt 8 Liter, dies entspricht je nach Werkstoff einer Pulvereinwaage von ca. 500–1500 g. Als Mahlkörper stehen Stahlkugeln mit Durchmessern von 2–5 mm zur Verfügung. Der Mahlraum kann für den Betrieb mit verschiedenen Schutzgasen geflutet werden, um eine reaktionsarme Atmosphäre sicher zu stellen. Der Rotor kann mit Umdrehungsgeschwindigkeiten bis zu 1000 min^{-1} betrieben werden.

5.2.2. Heisspresse

Die Herstellung des heissgepressten Sintermaterials erfolgte durch eine Drucksinterpresse DSP510 der Firma DR. FRITSCH SONDERMASCHINEN GMBH, FELLBACH mit einer maximal möglichen Druckkraft von 300 kN bei Temperaturen bis $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Die DSP510 verpresst in schutzgasgefluteten Grafitformen druck- und/oder temperaturgeregelt verschiedenste metallische und keramische Pulver zu Festkörpern.

5.3. Versuchsdurchführung

5.3.1. Hochenergie-Kugelmahlen

Wie aus dem Versuchsplan in Abbildung 5.1 hervorgeht wurde im ersten Teil der Prozess des mechanischen Legierens von Kupferpulver und CNTs hinsichtlich qualitativer und quantitativer Aspekte untersucht. Die Untersuchungen wurden federführend durch den Projektpartner, Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Anlagenbau (IPA), durchgeführt. Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt. Weitere Informationen sind der gemeinsamen Veröffentlichung [ADDI14] zu entnehmen.

Im Fokus der Untersuchungen stand der Einsatz einer Hochenergie-Kugelmühle zur wirtschaftlichen Herstellung von pulvermetallurgisch hergestellten CuCNT-Kompositen. In der Literatur [DONG01, CHEN03, KIM06] wurden bisher zur pulvermetallurgischen Herstellung nur kleinere Planetenkugelmühlen (Fassungsvermögen bis 200 g) verwendet. In der vorliegenden Arbeit konnte 1 kg CuCNT-Pulver in einem Prozessschritt mechanisch legiert werden. Das Prinzip der Hochenergie-Kugelmühle Simoloyer CM08 basiert auf einem Mahlbehälter mit integriertem horizontal gelagertem Rotor, der seine Rotationsenergie auf die losen, im Behälter befindlichen, Mahlkugeln und somit auf das zu legierende Pulver überträgt. Die Mahlkugeln werden durch den Rotor beschleunigt und der Zusammenstoß übt vornehmlich Druck sowie Scherung und Reibung auf das zwischen den Kugeln befindliche Pulver aus. Auf diesem Weg werden die Pulverpartikel verformt, durch Kaltschweißen zu größeren Partikeln gefügt und wieder aufgebrochen.

Um den Mahlprozess effizient zu gestalten, wurden Kriterien wie der Mahlkugeldurchmesser, das Füllungsverhältnis von Mahlkugeln zu Pulver und die maximale Pulvermenge bezüglich der Behälterabmessungen berechnet [ADDI14]. Hieraus wurde die Füllung der Mahlkammer mit Stahlkugeln von 5 mm Durchmesser und einem Gewicht von 9,6 kg für die Legierung von einem Kilogramm Pulver bestimmt. Die Anforderungen an einen hochskalierten Prozess hinsichtlich Qualität und Quantität und die Umsetzung lassen sich wie folgt zusammen-

fassen:

- Hoher Durchsatz
⇒ Großes Fassungsvermögen, hohe Leistung
- Geringe Kontamination/Oxidation
⇒ Be- und Entladen der Mahlkammer unter kontrollierter Atmosphäre
- Homogenes Mahlgut
⇒ Hohe kinetische Energie der Mahlkugeln
- Angemessener Energieverbrauch
⇒ optimierte Mahldauer hinsichtlich geforderter Qualitäten.

Die ersten drei Anforderungen können anlagenseitig durch die Ausstattung der Simoloyer CM08 abgedeckt werden. Aus der vierten Anforderung ergeben sich die drei zu untersuchende Parameter, auf deren Basis der Prozess des mechanischen Legierens ausgelegt wurde:

Die Mahldauer und damit der Energieverbrauch, die erreichbare Partikelgröße und die CNT-Qualität.

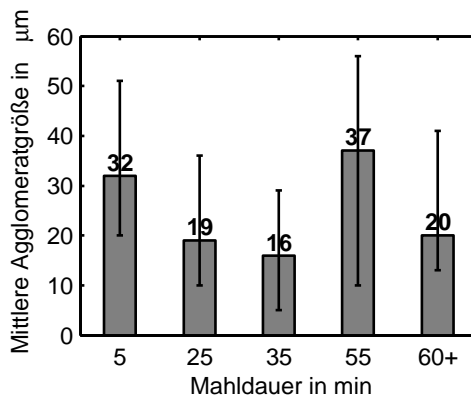


Abbildung 5.2.: Prozess des mechanischen Legierens: Mittlere Agglomeratgröße in Abhängigkeit der Mahldauer.

60+: 60-minütiges Mahlen bei 500 U/min und anschließender 30-Minuten Zyklus mit alternierenden Rotor-Geschwindigkeiten zwischen 500 und 150 U/min

Eine lange Mahldauer führt zu geringen Partikelgrößen und defekten, gekürzten CNTs, wohingegen eine kurze Mahldauer energieeffizienter ist, die Struktur der CNTs schont, aber größere Partikel zur Folge hat. Um das Optimum dieser drei Parameter zu identifizieren, wurden während des Mahlvorganges alle 10 Minuten geringe Mengen an gemahlenem Pulver entnommen und hinsichtlich der Partikelgröße und der CNT-Qualität untersucht.

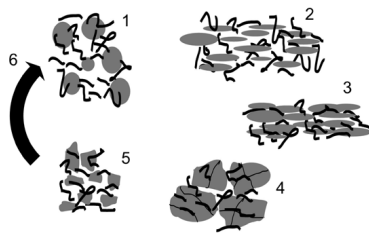


Abbildung 5.3.: Prozess des mechanischen Legierens: Piktogramm der auftretenden Prozessschritte während des Kugelmahlens.

Abbildung 5.2 zeigt die mittlere Agglomeratgröße in Abhängigkeit der Mahldauer. Es fällt auf, dass mit zunehmender Mahldauer die Partikel zuerst kleiner werden und dann durch Kaltverschweißungen wieder anwachsen. Diese durch das Kaltschweißen aufgebauten Sandwich-Partikel konnten durch 60-minütiges Mahlen plus eines 30-minütigen Zyklusses mit alternierender Rotorgeschwindigkeit zwischen 500 und 150 U_{min} wieder aufgebrochen werden. Abbildung 5.3 zeigt ein vereinfachtes Schema, um die auftretenden Mechanismen während des Mahlvorganges zu visualisieren:

1. Kupferpartikel (KP) und CNTs als loses Gemenge (1)
2. Deformation der KP zu Flakes durch Mahlkugeln (2)
3. Zusammenwachsen der Flakes durch Kaltschweißen (3)
4. Weiteres Kaltverschweißen \Rightarrow mehrlagige Sandwich-Partikel (Flake-CNTs-Flake) (4)
5. Interne Spannungen lassen Sandwich-Partikel zerbrechen (5)
6. Zyklus wiederholt sich bis optimale Partikelgröße erreicht ist

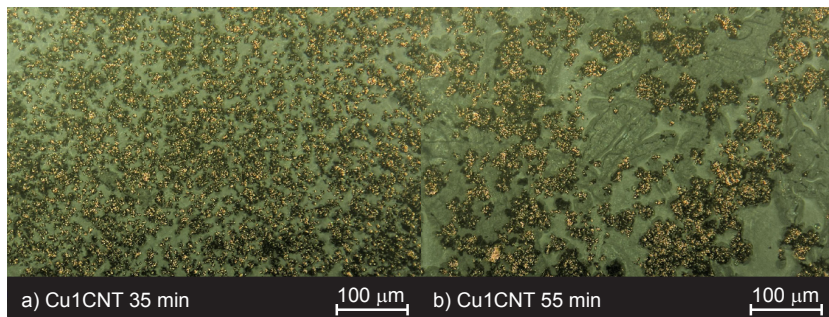


Abbildung 5.4.: Optische Mikroskopieaufnahmen der Pulver-Agglomerate: a) nach 35 min Mahldauer b) nach 55 min Mahldauer.

Die optischen Mikroskopieaufnahmen in Abbildung 5.4 a) und b) zeigen Pulverproben, entnommen nach einer Mahldauer von 35 min und 55 min. Das erneute Anwachsen der Partikel durch Kaltverschweißen ist deutlich an dem Vergleich der Partikelgrößen zwischen Abbildung 5.4 a) und b) zu erkennen. Bei einer Mahldauer von 35 min liegt der mittlere Durchmesser der Agglomerate bei $16\ \mu\text{m}$, wohingegen der mittlere Durchmesser nach 55 min Mahldauer auf $37\ \mu\text{m}$ angewachsen ist.

Abbildung 5.5 zeigt rasterelektronische Aufnahmen des mechanisch legierten Pulvers nach 35 min und 60 min plus Zyklus in verschiedenen Vergrößerungen. Die CNTs werden durch die anhaltenden mechanischen Belastungen gekürzt. In den Aufnahmen 5.5 b) und d) nach 60 min plus Zyklus sind die CNTs bereits gekürzt und es findet sich eine geringere Anzahl von CNTs mit Längen von $> 100\ \text{nm}$ als in den Aufnahmen 5.5 a) und c) nach 35-minütigem Mahlen. Eine belastbare Aussage über die homogene Verteilung der CNTs und deren Qualität (strukturelle Unversehrtheit) kann auf der Basis dieser Aufnahmen jedoch nicht getroffen werden.

Um über die strukturelle CNT-Qualität mit zunehmender Mahldauer eine Aussage treffen zu können, wurden Raman-Analysen der Pulverproben durchgeführt. In der Literatur wird das Verhältnis von G- zu D-Peak als Indikator für

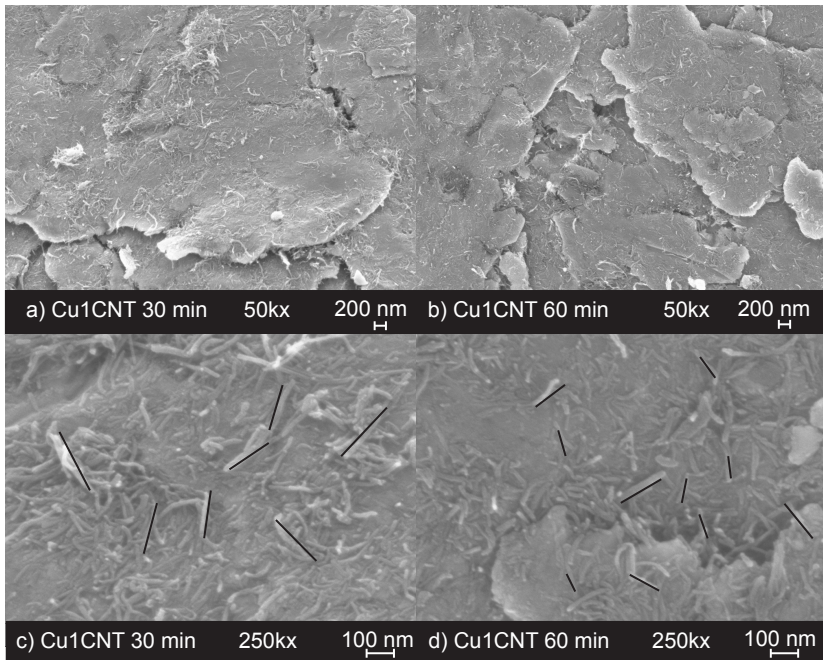


Abbildung 5.5.: Rasterelektronische Aufnahmen der Kupfer-CNT-Agglomerate: a) und c) nach 35 min; b) und d) nach 60 min plus 30-minütigem Zyklus.

die vorherrschende CNT-Qualität angegeben. Der G-Peak wird durch die Anregung und Streckung der sp^2 -Bindungen hervorgerufen und ist hoch bei vollständigen, unversehrten CNTs [JORI03]. Der D-Peak repräsentiert Punkt- und Kristallkanten-Defekte in CNTs und ist erhöht sobald CNTs beschädigt sind. Abbildung 5.6 zeigt die Raman-Analyse des mechanisch legierten Pulvers nach 35 min Mahldauer und 60 min plus Zyklus. Das Verhältnis von G- zu D-Peak verhält sich über die Mahldauer zwischen 35 min und 60 min plus Zyklus sehr stabil, was folgern lässt, dass eine Verdopplung der Mahldauer bei $500 \text{ U}/\text{min}$ plus eines 30-minütigen Zyklusses bei 500 und $150 \text{ U}/\text{min}$ keinen wesentlichen, destruktiven Einfluss auf die CNT-Struktur hat.

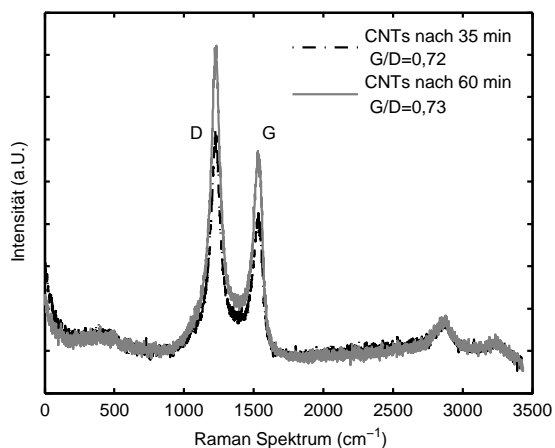


Abbildung 5.6.: Raman-Analyse des mechanisch legierten Pulvers nach 35 min mahlen und 60 min plus 30-minütigem Zyklus.

Aus der Zusammenfassung dieser Untersuchungen wurde die Mahldauer hinsichtlich Energieverbrauch, Partikelgröße und Qualität der CNTs mit 35 min festgelegt. Es ist die kürzeste Mahldauer, bei der die mittlere Agglomeratgröße mit 16 μm die Erzeugung von Festkörpern mit geringer Korngröße und damit höheren mechanischen Eigenschaften zulässt. Eine verlängerte Mahldauer bis über 35 min hat keine Verringerung der Agglomeratgröße zur Folge und trägt dazu bei, dass die CNTs durch Kürzung ein verschlechtertes Aspektverhältnis annehmen.

5.3.2. Heisspressen und Probenfertigung

Mit den Mahlparametern aus dem ersten Versuchsteil werden heiss gepresste Proben aus sphärischem Kupferpulver (45 μm , TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG) mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen (0 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 1 Gew.-%) von MWNTs (NC7000, Nanocyl S.A.) hergestellt. In Grafitwerkzeugen wird das scheibenförmige Vormaterial ($D = 80 \text{ mm}$, $h = 15 \text{ mm}$) durch eine sechsstufige Heisspressroutine hergestellt:

- (1) Raumtemperatur bis 400 °C; Heizrate 180 °C/min; Druck 60 bar
- (2) 400 °C bis 550 °C; Heizrate 75 °C/min; Druck 80 bar
- (3) 550 °C bis 800 °C; Heizrate 62,5 °C/min; Druck 120 bar
- (4) 6 min bei 800 °C; Druck 180 bar
- (5) Kühlen auf 240 °C; Heizrate 140 °C/min; Druck 80 bar
- (6) Kühlen auf 20 °C; Druck 30 bar.

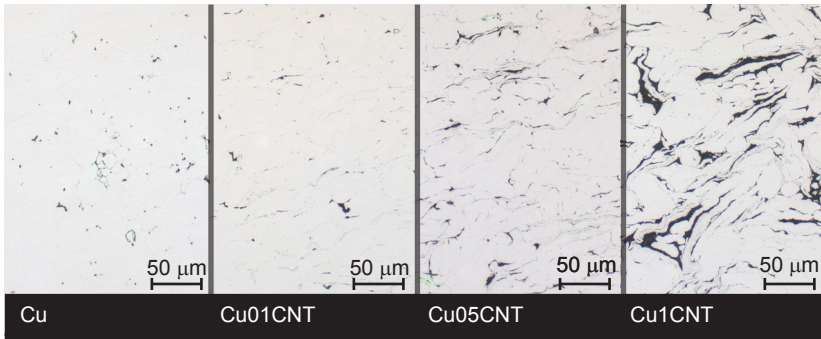


Abbildung 5.7.: Schlibbilder des gesinterten CuCNT-Komposits mit steigendem CNT-Gehalt.

Abbildung 5.7 zeigt Mikroschliffe der vier verschiedenen Proben, mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen von CNTs. Porositäten und größere Agglomerate von CNTs nehmen mit steigendem CNT-Gehalt zu. Dies wird durch die Zunahme der schwarzen Bereiche an Anzahl und Größe deutlich. Aus dem heiss gepressten Material werden verschiedene, vornehmlich zylindrische, Geometrien zur Materialcharakterisierung gefertigt.

5.4. Ergebnisse

Das hergestellte CuCNT-Komposit wird hinsichtlich seiner physikalischen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften charakterisiert. Hierzu wurden verschiedenen Proben spanend aus dem scheibenförmigen Vormaterial gefertigt. Es wurde jeweils eine identische Anzahl an Proben mit unterschiedlichen CNT-Gehalten mit einer bzw. zwei Referenzproben aus reinem Kupfer verglichen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Materialcharakterisierung der in Tabelle 5.1 aufgeführten CuCNT-Komposite zusammengefasst und im Vergleich zu den vorliegenden Literaturwerten aus Kapitel 2.4 diskutiert. Um die Werte der Ver-

Nomenklatur	Werkstoff
Cu	Kupferpulver, gemahlen und heiss gepresst*
Cu01CNT	Kupferpulver mit 0,1 Gew.-% MWNT, gemahlen und heiss gepresst*
Cu05CNT	Kupferpulver mit 0,5 Gew.-% MWNT, gemahlen und heiss gepresst*
Cu1CNT	Kupferpulver mit 1 Gew.-% MWNT, gemahlen und heiss gepresst*

*hergestellt nach Spezifikation wie in Abschnitt 5.3 erläutert

Tabelle 5.1.: Nomenklatur der charakterisierten, heiss gepressten CuCNT-Komposite.

suche mit denjenigen aus der Literatur vergleichen zu können, ist in Tabelle 5.2 die Umrechnung von Gew.-% in Vol.-% angegeben. Die Schwierigkeit hierbei ist die meist unbekannte Größe der CNT-Dichte. Aus diesem Grund wurde für drei verschiedene CNT-Dichten der Vol.-%-Anteil für die in den Versuchen verwendeten Gew.-%-Anteile exemplarisch berechnet. Die Literatur [CHA05, KIM08] gibt Dichtewerte von MWNT von 1, 2–1, 8 g/cm³ an.

Gew.-%	0,1	0,5	1	2
Vol.-% CNT, $\rho_{CNT} = 1,0 \text{ g/cm}^3$	0,9	4,5	8,9	17,8
Vol.-% CNT, $\rho_{CNT} = 1,5 \text{ g/cm}^3$	0,6	3,0	5,9	11,9
Vol.-% CNT, $\rho_{CNT} = 1,8 \text{ g/cm}^3$	0,5	2,5	4,9	9,9

Tabelle 5.2.: Umrechnung von Vol.-% zu Gew.-% CNT für unterschiedliche Dichten ρ_{CNT} .

5.4.1. Physikalische Eigenschaften

Als Streumaß der gemessenen Daten wurde jeweils die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert MA (vgl. Formel 6.1) angegeben.

Dichte

$T = 22\text{ °C}$	N	Rohdichte in g/cm^3	MA	relative Dichte* %
Cu	1	8,41	-	86,0%
Cu01CNT	4	8,55	0,01	87,3%
Cu1CNT	4	8,06	0,01	83,0%

*Verhältnis von theoretischer zu gemessener Dichte: $Cu = 9,8\text{ g/cm}^3$, $CNT = 1,8\text{ g/cm}^3$

Tabelle 5.3.: Dichte des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Massenanteil an CNTs in Gew.-%.

Die nach DIN 66137-1 definierte Rohdichte wurde an vier spanend hergestellten, zylindrischen Proben ($d = 10\text{ mm}$, $h = 4\text{ mm}$) durch das Verdrängungsverfahren (Messgenauigkeit $0,1\text{ ml}$) mit deionisiertem Wasser ($T = 20\text{ °C}$, $\rho = 998,2\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) bestimmt. Die geringe relative Dichte der reinen Kupferprobe ist auf die mittlere Pulvergröße des Kupfers von $d_m = 45\text{ }\mu\text{m}$ und das verwendete Herstellungsverfahren des Heisspressens zurückzuführen. Bei einer Zugabe von $0,1\text{ Gew.-%}$ CNTs steigt die Dichte leicht an. Dies ist in der Literatur bei Kim et al. [KIM06] ebenfalls zu beobachten. Hierfür kann bei den vorliegenden Versuchen eine kornfeinende Eigenschaft der CNTs verantwortlich gemacht werden. Somit ist die makroskopische Packungsdichte der Kupferpartikel höher, was sich wiederum in einem Anstieg der Kompositdichte niederschlägt.

Leitfähigkeit (thermisch und elektrisch)

Die Temperaturleitfähigkeit wurde nach ASTM E 1461 durch das Laser Flash Verfahren mit dem Gerät LFA 440 der Firma NETZSCH an spanend hergestellten, zylindrischen Proben ($d = 12,7\text{ mm}$, $h = 2\text{ mm}$) bei 22 °C bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an zylindrischen Proben ($d = 12\text{ mm}$, $h = 12\text{ mm}$) nach ASTM E 1004 über das Wirbelstromverfahren mit dem Gerät Sig-

matest 2.069 der Firma MAGNETISCHE PRÜFANLAGEN mit einem Tasterdurchmesser von $h = 8 \text{ mm}$ bei 22 °C bestimmt. Tabelle 5.4 und Abbildung 5.8 fassen

$T = 22 \text{ °C}$	N	el. Leitfähigkeit			Temperaturleitfähigkeit	
		MS/m	MA	%IACS ¹	mm ² /s	MA
Cu	1	50,6	-	87%	102,26	-
Cu01CNT	4	46,9	0,24	81%	98,38	1,9
Cu05CNT	4	37,0	0,29	65%	88,00	2,3
Cu1CNT	4	33,1	0,26	57%	82,76	2,4

¹International Annealed Copper Standard

Tabelle 5.4.: Elektrische Leitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Anteil an CNTs in Gew.-%.

die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Temperaturleitfähigkeit zusammen. Die Wärmeleitfähigkeit des reinen Kupfers ergibt sich mit $c_{p,Kupfer} = 0,382 \text{ kJ/kgK}$ [GDM97] und der Dichte $\rho = 8,41 \text{ g/cm}^3$ zu $\lambda = 329 \text{ W/mK}$. Im Vergleich zu den Literaturwerten aus Abschnitt 2.4.1 ist die thermische und die elektrische Leitfähigkeit des Referenz-Kupferwerkstoffes um bis zu 20% niedriger. Dies ist auf das angewendete Sinterverfahren des Heisspressens zurück zu führen, das im Vergleich zum Spark Plasma Sintern (SPS) nur geringere Dichten (vgl. 5.3) im pulvermetallurgischen Werkstoff ermöglicht und somit auch durch die größere Anzahl an Poren schlechtere Voraussetzungen für einen Ladungs- bzw. Wärmetransport bietet. Die Zugabe von CNTs verschlechterte die Leitfähigkeiten ebenso mit steigendem CNT-Gehalt wie in den Versuchen der Literatur beschrieben. Die CNTs agieren hier als Barrieren für den Elektronen- bzw. Phononentransport. Dieser ist ausschließlich in der Längsachse der CNTs sehr hoch (vgl. 2.3).

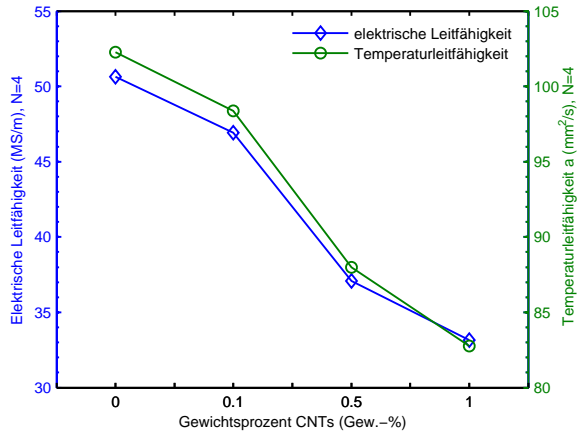


Abbildung 5.8.: Elektrische sowie Temperaturleitfähigkeit des heiss gepressten CuCNT-Komposits in Abhängigkeit des CNT-Gehalts bei Prüftemperatur $T = 22$ °C.

5.4.2. Mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit

$T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	N	Zugfestigkeit R_m		Dehngrenze $R_{p0,2}$		Bruchdehnung A	
		MPa	MA	MPa	MA	%	MA
Cu	2	185,1	11,6	81,3	0,7	14,4	4,2
Cu01CNT	4	162,0	14,2	89,2	1,3	8,4	2,7
Cu05CNT	4	106,6	2,9	82,1	0,9	2,1	0,4
Cu1CNT	4	48,2	4,7	78,3	0,5	0,7	0,4

Tabelle 5.5.: Zugfestigkeit des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Anteil an CNTs in Gew.-%.

Die Zugfestigkeiten wurden nach ISO 6892-1:2009 A2 an Normzugproben DIN 50125 B6 x 30 mit der Universalprüfmaschine Typ 1484/DUPS-M der Firma ZWICK durchgeführt. Die Wegmessung wurde durch eine kontinuierliche Längenänderungsmessung durch zwei Wegaufnehmer im Messabstand von $l_m = 20 \text{ mm}$ realisiert. Die Zugversuche wurden im oberen Prüfraum mit einem Kraftaufnehmer $F_{Anordnung,max} = 20 \text{ kN}$ durchgeführt.

Tabelle 5.5 fasst die Werte der Zugfestigkeit, der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze und der Bruchdehnung zusammen. Die maximalen Zugfestigkeiten nehmen ebenso wie die Bruchdehnung unter Zugabe von CNTs ab. Die Schwächung der Werkstoffmatrix wird durch erhöhte Porositäten, hervorgerufen durch die CNTs begünstigt. Jedoch kann die $R_{p0,2}$ -Dehngrenze durch die Zugabe von 0,1 Gew.-% CNTs um 10% gesteigert werden. Dies spricht für eine Steigerung des E-Moduls, da der Werkstoff bei gleicher Dehnung mit dem Zusatz von 0,1 Gew.-% CNTs eine höhere Spannung aufnehmen kann.

Abbildung 5.9 zeigt für jede Werkstoffkombination exemplarisch eine aufgezeichnete Spannungs-Dehnungskurve. Es wird der positive Einfluss auf die Festigkeit bei 0,1 Gew.-% und der negative Einfluss ab 0,5 Gew.-% enthaltener CNTs im Sinterwerkstoff deutlich. Der Boxplot in Abbildung 5.10 visualisiert die Streuung der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze der verschiedenen Kompositwerkstoffe. In jedem Plot ist die mittlere Marke der Median und die Kanten der Box das obere

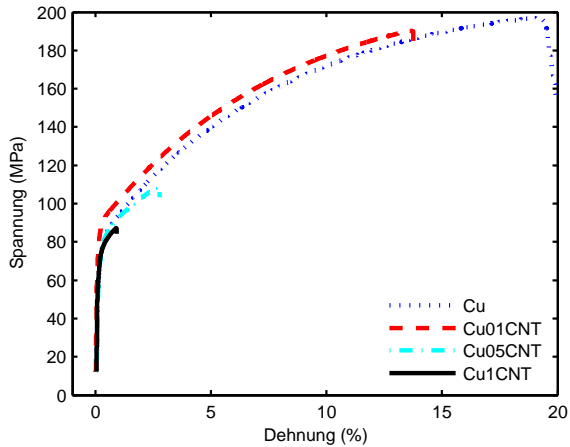


Abbildung 5.9.: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer exemplarischen Probenreihe des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

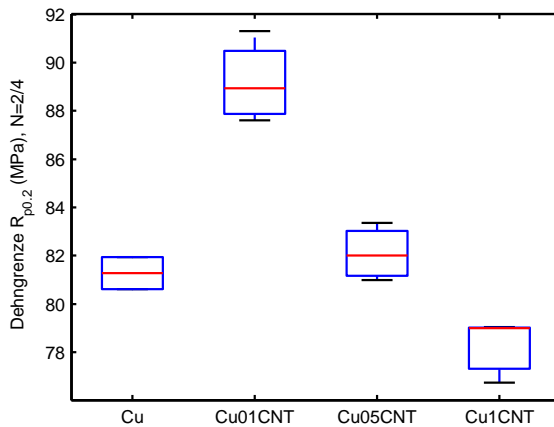


Abbildung 5.10.: Boxplot der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

bzw. untere Quartil und die Antennen deuten die extremsten Werte der gemessenen $R_{p0,2}$ -Dehngrenze an. Aus dieser Darstellung wird die Steigerung der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze durch die Zugabe von 0,1 Gew.-% CNTs ebenso deutlich, wie die geringe Streuung der Daten.

Abbildung 5.11 zeigt Aufnahmen der Bruchflächen der Zugproben mit unterschiedlichen CNT-Gehalten. Die Abbildungen a) und b) zeigen die Bruchfläche jeweils mit a) 1000-facher Vergrößerung und b) mit 500-facher Vergrößerung. Abbildung c) zeigt die identische Aufnahme wie unter b) jedoch mit Rückstreuielektronen aufgenommen um den Kohlenstoffgehalt sichtbar zu machen. Alle Zugproben mit einem Anteil an CNTs sind rechtwinklig zur Zugrichtung gebrochen, also im sog. „Normalspannungsbruch“ [BARG00], lediglich die zwei Zugproben aus reinem Kupfer weisen eine Einschnürung von $< 10\%$ und einen leichten Scherwinkel von $< 15^\circ$ auf. Die Bruchfläche der Referenzprobe aus reinem Kupfer zeigt Bereiche, in denen die Kupferpartikel nicht miteinander verbunden waren. Diese sind gekennzeichnet durch eine glatte sphärische Struktur. In den Bereichen, in denen die Kupferpartikel durch das Heisspressen stoffschlüssig verbunden wurden, ist die Probe transkristallin-duktil gebrochen. Das Kennzeichen dieses Verformungsbruchs ist eine ausgeprägte transkristalline Wabenstruktur, die sich an Einschlüssen und Ausscheidungen ausbildet (vgl. Abbildung 5.11a) Bereich A). Durch Ablösung oder Bruch der mikroskopischen Einschlüsse bildet sich ein Hohlraum. Dieser nimmt im Verlauf der weiteren Dehnung an Größe zu und das Stegmaterial zwischen den Hohlräumen schnürt sich zunehmend ein bis es abgeschert wird und es zum Bruch kommt [MOES82]. Die Bruchflächen der Proben mit einem CNT-Gehalt weisen Kennzeichen eines interkristallinen Sprödbruchs (vgl. Abbildung 5.11a, Bereich B) mit Anteilen von transkristallin-duktil gebrochen Kupferpartikel auf. Der interkristalline Sprödbruch breitet sich vornehmlich an Korngrenzen aus, wenn diese durch Ausscheidungen, Oxidation oder andere Mechanismen geschwächt sind [MOES82]. Die Bruchmorphologie zeichnet sich durch scharfkantige, blättrige Bereiche aus (vgl. Abbildung 5.11a, Bereich B). Hier ist davon auszugehen, dass der schwächende Faktor die eingebrachten CNTs sind, welche sich an den Korngrenzen der Kupferpartikel ansammeln. Die Schwächung des Werkstoffes geht von den CNT-Nestern, wie in Schliffbild 5.7 zu sehen und in Abbildung 5.11c gekennzeichnete Bereich CNT (gestrichelter Kreis) dargestellt, aus.

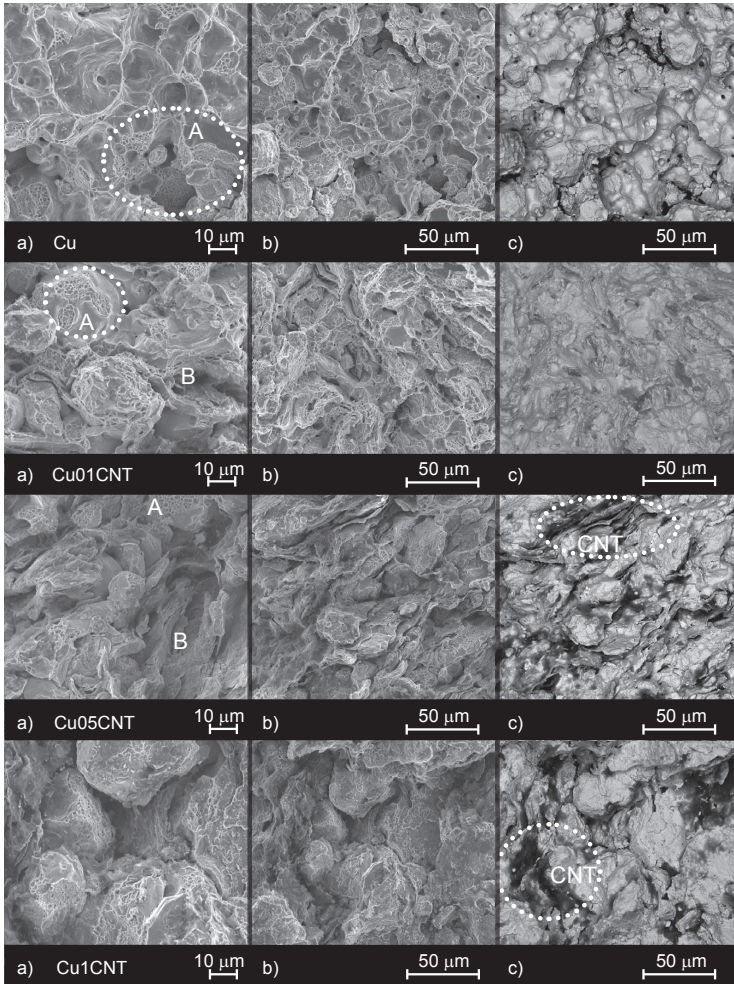


Abbildung 5.11.: Rasterelektronische Aufnahmen der Bruchflächen der Zugproben in Abhängigkeit des CNT-Gehalts und bei unterschiedlichen Vergrößerungen: a) 1000-fache Vergrößerung b) 500-fache Vergrößerung c) identische Vergrößerung und Ausschnitt wie b) jedoch mit Rückstreuelektronen aufgenommen um die CNT-Nester (CNT) sichtbar zu machen. Bereich A kennzeichnet die Struktur des transkristallinen duktilen Verformungsbruchs und Bereich B die des interkristallinen Sprödbruchs.

Makro- und Mikrohärtete

	N	Makrohärte HBW 2,5/62,5	MA	Mikrohärte HV 0,05	MA
Cu	1	61,2	-	61,8	-
Cu01CNT	4	65,9	2,0	65,9	1,8
Cu05CNT	4	57,3	2,0	60,4	1,9
Cu1CNT	4	60,3	1,5	63,3	2,0

Tabelle 5.6.: Makro- und Mikrohärtete des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

Härtemessungen wurden nach DIN EN ISO 4498 an zylindrischen Proben ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 12 \text{ mm}$) durchgeführt. Nach der Norm wird die Makrohärte als Gesamthärte des Komposits bestimmt, welche ein Indikator für die mechanischen Eigenschaften darstellt. Die Mikrohärtete gibt Auskunft über lokale Härteinformationen in der metallische Phase, ohne vorhandene Poren zu berücksichtigen.

Die Makrohärte wurde mit dem Meßgerät DIA Testor 2 der OTTO WOLPERT WERKE GMBH durchgeführt. Die beaufschlagte Kraft lag bei 62,5 kgf, (613 N) mit einem Kugeldurchmesser von 2,5 mm. Die Mikrohärtete wurde am LECO AMH-43 der LECO INSTRUMENTE GMBH bestimmt. Die Kraft wurde zur Härtemessung der metallischen Phase auf 50 gf festgelegt. Die Härtemessungen wurden an vier Kompositproben und einer reinen Kupferprobe jeweils viermal wiederholt.

Abbildung 5.13 zeigt den Effekt des steigenden CNT-Gehalts auf die Makro- und Mikrohärtete des hergestellten CuCNT-Komposits. Die mittlere absolute Abweichung ist über die Anzahl ($N = 4$) der Proben angegeben. Die Härte steigt mit CNT-Anteilen bis zu 0,1 Gew.-% an und fällt bei weiterer CNT-Zugabe wieder ab. Bei CNT-Anteilen größer 0,5 Gew.-% ist die Makrohärte niedriger als die Härte von reinem Kupfer. Dies ist auf die Anreicherung von Poren durch die Zugabe von CNTs zurückzuführen. Die mittlere Abweichung der Mikrohärtete liegt jedoch im Bereich von reinem Kupfer, was darauf schließen lässt, dass es keine wesentliche Beeinflussung der metallischen Phase durch die Zugabe von CNTs gegeben hat. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch die Härteeindrücke der

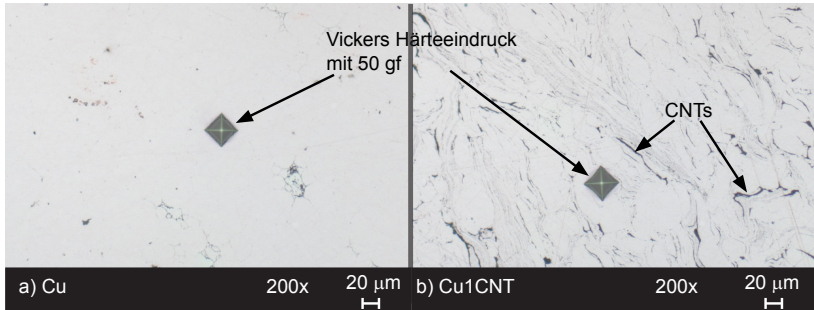


Abbildung 5.12.: Lichtmikroskopische Aufnahme bei 200-facher Vergrößerung der Vickers-Härteeindrücke HV 0,05 im Referenzwerkstoff Kupfer Cu und im CuCNT-Komposit mit 1 Gew.-% CNTs Cu1CNT.

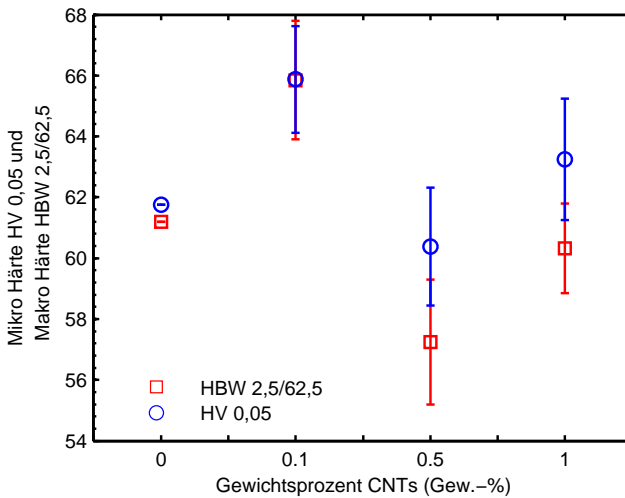


Abbildung 5.13.: Makrohärte in Brinell HBW 2,5/62,5 und Mikrohärtigkeit in Vickers HV 0,05 des CuCNT-Komposit mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

Mikrohärtemessung im Gefüge des Komposit am Beispiel a) des Referenzwerkstoffes Cu und an b) des CuCNT-Komposit mit 1 Gew.-% CNTs (Cu1CNT).

Druckfestigkeit

N = 5	Druckfestigkeit R_d		Stauchgrenze $R_{d0,2}$		Stauchgrenze R_{d20}	
	MPa	MA	MPa	MA	MPa	MA
Cu	-	-	94,6	7,1	245,8	26,7
Cu01CNT	-	-	95,8	1,1	317,1	8,2
Cu05CNT	283,3	1,7	92,6	1,6	-	-
Cu1CNT	267,9	8,0	88,7	1,7	-	-

Tabelle 5.7.: Druckfestigkeit des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

Die uniaxialen Druckversuche wurde nach DIN 50106 an zylindrischen Normdruckproben ($d = 6 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$, ($1 < d/h < 2$)) mit der Universalprüfmaschine *Typ 1484/DUPS-M* der Firma ZWICK bei einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/m bis zu einer maximalen Kompression von 30% durchgeführt. Als Schmierung zwischen den keramischen Druckplatten und den Proben wurde Vaseline verwendet. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch aufgezeichnete Druckkurven der CuCNT-Komposite im Vergleich zum Referenzwerkstoff aus reinem Kupfer. Die Normale der Druckrichtung lag parallel zur Sinterachse des Vormaterials.

Abbildung 5.15 zeigt Boxplots der Stauchgrenze R_{d1} bei 1 % Stauchung. Abbildung 5.15 zeigt, dass die Referenzprobe aus reinem Kupfer eine mittlere Abweichung von 60 MPa besitzt, wobei die mittlere Abweichung mit steigendem CNT-Gehalt abnimmt. Dies könnte auf einen homogenisierenden Effekt der CNTs hindeuten. Abbildung 5.14 zeigt, dass bei steigender Stauchung das Komposit mehr Last aushalten kann als die Referenzprobe aus Kupfer, wobei die Probe mit nur 0,1 Gew.-% CNTs die höchsten Kräfte aushält. Ab einem CNT-Gehalt von 0,5 Gew.-% bricht das Komposit bei 20% Stauchung. Die reine Kupferprobe und die Probe mit 0,1 Gew.-% CNTs bauchten sich bis zur maximalen Stauchung von 30% aus.

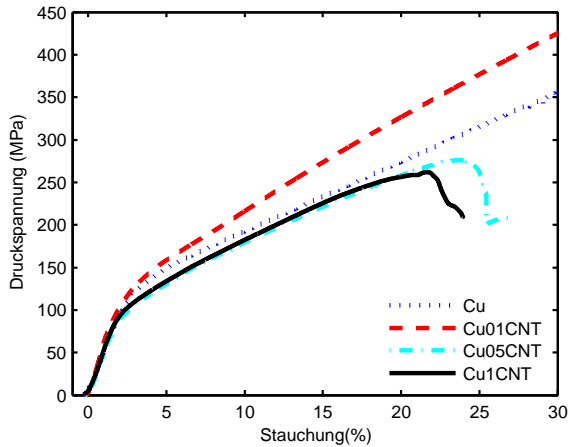


Abbildung 5.14.: Spannungs-Stauchungs-Diagramm einer exemplarischen Probenreihe des CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

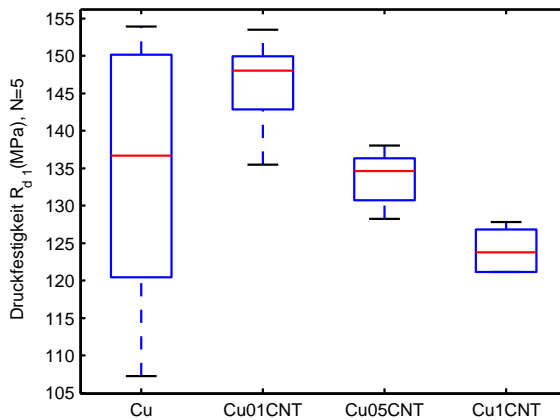


Abbildung 5.15.: Boxplot der R_{d1} -Stauchgrenze des CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

5.4.3. Gleiteigenschaften

N = 3	trocken							
	Reibwert μ				Verschleißrate in mg/m			
	10 N	15 N	20 N	30 N	10 N	15 N	20 N	30 N
Normalkraft								
Cu	0,0564	0,0441	0,0459	0,0548	0,08	0,13	0,11	0,16
Cu01CNT	0,0480	-	0,0487	0,0568	0,07	-	0,21	0,09
Cu05CNT	0,0339	-	0,0320	0,0446	0,36	-	0,63	0,39
Cu1CNT	0,0448	0,0341	-	-	3,0	5,1	8,0	13,6

Tabelle 5.8.: Reibverschleißmessungen im Stift-Scheibe-Versuch des heiss gepressten CuCNT-Komposits auf Stahl an Luft ohne Schmierung.

Die tribologischen Eigenschaften sowie der Verschleiß der CuCNT-Komposite wurden nach DIN ISO 7148-1 ungeschmiert im Stift-Scheibe-Versuch an einem Tribometer TRM 2000 der Firma MESS- UND PRÜFSYSTEME GMBH ermittelt. Der Grundkörper bestand aus zylindrischen Stiften ($d = 15 \text{ mm}$, $l = 25 \text{ mm}$) welche gegen Stahlscheiben ($D = 80 \text{ mm}$, $t = 5 \text{ mm}$) aus 16MnCr5 bei konstanter Geschwindigkeit von $0,23 \text{ m/s}$ und mit variierenden Normalkräften von 10 N, 20 N und 30 N im Gleitverschleiß auf einer Strecke von 1 km geprüft wurden. Da bei Normalkräften über 20 N der Verschleiß der Probe Cu1CNT zu hoch war und die Messung vor Ende der Gleitstrecke von 1 km abgebrochen werden musste (vgl. zeitlicher Verlauf der Reibkoeffizienten, Abb. 5.18) wurde der Versuch für die Referenzprobe Cu und die Probe Cu1CNT noch mit einer aufgebrauchten Normalkraft von 15 N ausgewertet. Die Oberflächen der Komponenten wurden vor dem Test auf Rauigkeiten von $R_a < 1 \text{ }\mu\text{m}$ bearbeitet und mit Aceton entfettet. Der Temperaturanstieg im Stift, hervorgerufen durch die Reibung, wurde 12,5 mm entfernt von der Kontaktfläche durch ein aufklebbares NiCr-Ni(K) Thermoelement aufgezeichnet. Im Anhang unter A.2 ist exemplarisch ein Prüfbericht nach DIN ISO 7148-1 für den durchgeführten Stift-Scheibe-Versuch hinterlegt. Aus den Untersuchungen wurde der Reibkoeffizient und der relative Verschleiß, das sog. Verschleiß-Weg-Verhältnis bestimmt. Der Masseverlust durch Reibung wurde mit einer digitalen Feinwaage (Genauigkeit 0,001 g) bestimmt. Hieraus wurde die massenmäßige Verschleißrate in mg/m bestimmt.

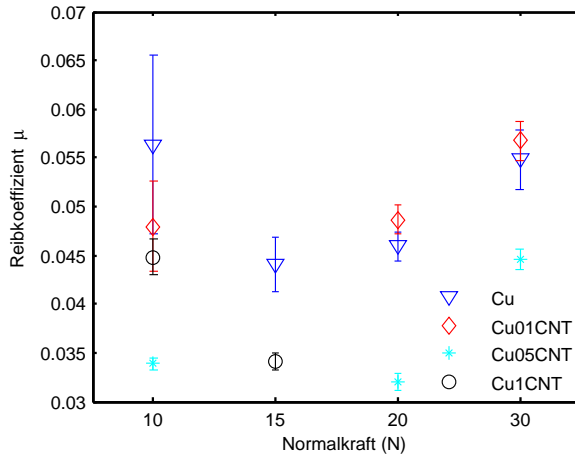


Abbildung 5.16.: Reibkoeffizient des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-% und steigender Normalkraft.

Der Reibkoeffizient der CuCNT-Komposite in Abhängigkeit der verschiedenen Normalkräfte F_N wird über eine Drehmomentmessung $M_R = F_R \cdot R$ mit der Reibkraft F_R und dem Reibradius R erfasst: $\mu = \frac{M_R}{R} \cdot \frac{1}{F_N} = \frac{F_R}{F_N}$.

Abbildung 5.16 zeigt, dass sich die ermittelten Reibkoeffizienten im Intervall zwischen 0,03 bis 0,065 befinden. Der Reibkoeffizient fällt leicht mit steigendem CNT-Gehalt, wobei Cu05CNT mit 0,5 Gew.-% CNT den geringsten Koeffizienten aufweist. Die höchsten Reibkoeffizienten treten bei reinem Kupfer Cu und Normalkräften von 10N und 30N auf. Bei einer Normalkraft von 10N kommt es zunehmend zu Stick-Slip-Verhalten, da die Flächenpressung für das Erreichen eines Gleitzustandes zu gering ist. Bei einer Normalkraft von 30N kommt es zu starker Abrasion des Stiftes und Drehriefen in der Scheibe sowie zu Adhäsion und Materialübertrag. Die Abrasion der Scheibe wird erst ab einem CNT-Gehalt von 0,5 Gew.-% unterbunden. Jedoch steigt mit zunehmenden CNT-Gehalt der Verschleiß des Stiftes.

Abbildung 5.17 zeigt die logarithmisch aufgetragene Verschleißrate der gemessenen CuCNT-Komposite bei steigenden Normalkräften von 10 N bis 30 N. Die

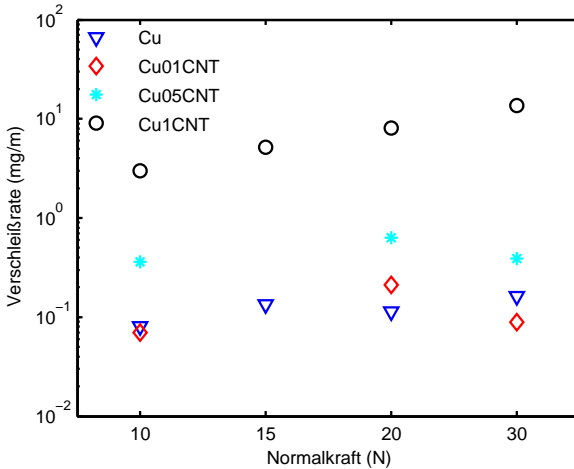


Abbildung 5.17.: Verschleißrate des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

Verschleißrate für den CuCNT-Komposit mit 1 Gew.-% zeigt bei einer Verdreifachung der Normalkraft eine mehr als Vervielfachung von $3,0 \text{ mg/m}$ auf $13,6 \text{ mg/m}$. Die Verschleißraten von reinem Kupfer Cu und Cu01CNT mit 0,1 Gew.-% CNTs sind vergleichbar und liegen im Bereich bis $0,21 \text{ mg/m}$. Bei einem CNT-Gehalt von 0,5 Gew.-% CNT steigt die Verschleißrate bis auf $0,63 \text{ mg/m}$ an, mit steigender Normalkraft bleibt sie jedoch nahezu konstant im Gegensatz zur Verschleißrate von Cu1CNT mit 1 Gew.-% CNT.

Abbildung 5.18 fasst den zeitlichen Verlauf des Reibkoeffizienten der trockenen dynamischen Reibung ($N = 1$, geglättet durch den gleitenden Druckschnitt mit einer Fenstergröße von $w = 200$) in Abhängigkeit der Normalkraft und des CNT-Gehaltes zusammen. Das ähnliche Verhalten der Kupferprobe Cu und der Probe Cu01CNT mit 1 Gew.-% wird ebenso deutlich wie der geringe Reibkoeffizient der Probe Cu05CNT mit 0,5 Gew.-%. Die vorzeitig endenden Reibkoeffizientenverläufe der Cu1CNT mit 1 Gew.-% CNT resultieren, wie schon angesprochen, aus dem erhöhten Verschleiß des CuCNT-Komposits mit zunehmenden Normalkräften.

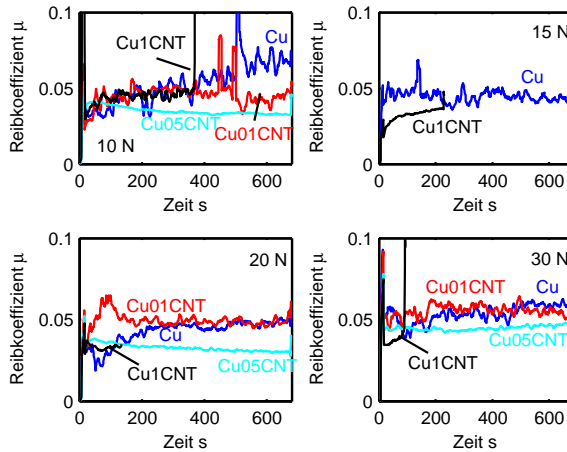


Abbildung 5.18.: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-% und steigender Normalkraft von 10 N bis 30 N.

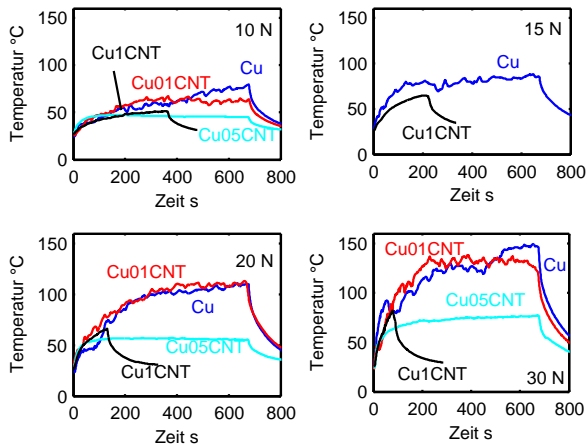


Abbildung 5.19.: Zeitlicher Verlauf der Reibungstemperatur des heiss gepressten CuCNT-Komposits (Messstelle: 12,5 mm) mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-% und steigender Normalkraft von 10 N bis 30 N.

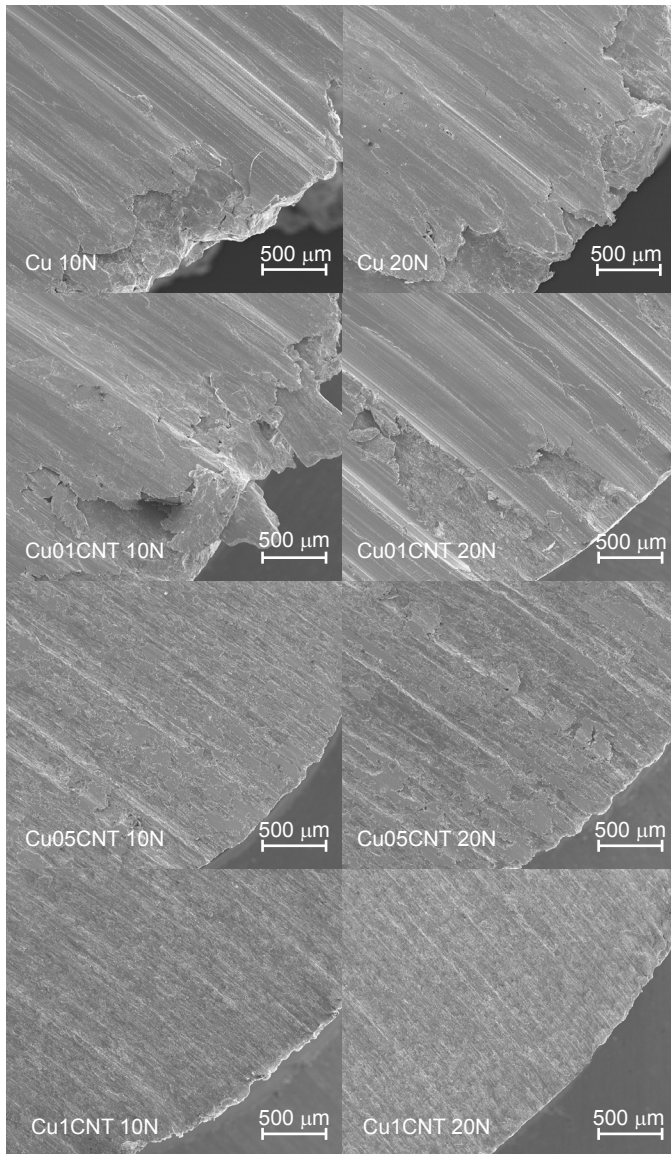


Abbildung 5.20.: REM-Aufnahmen der Abriebflächen der CuCNT-Komposite in Abhängigkeit des CNT-Gehalts bei Prüftemperatur $T = 22 \text{ °C}$.

Abbildung 5.19 fasst die aufgezeichneten Temperaturen während des Verschleißvorgangs in Abhängigkeit der Normalkraft und des CNT-Gehaltes zusammen. Aus ihnen wird deutlich, dass die Temperatur im Stift nach einem Einlaufvorgang ein Plateau erreicht und mit zunehmender Normalkraft von 70 °C bei 10 N auf 140 °C bei 30 N im Referenzwerkstoff Cu und im Cu01CNT mit 0,1 Gew.-% CNT ansteigt. Die schlechtere Wärmeleitfähigkeit der Probe Cu05CNT mit 0,5 Gew.-% resultiert in einer um ca. die Hälfte geringeren Temperatur an der Messstelle.

Abbildung 5.20 stellt zusammenfassend rasterelektronische Aufnahmen der Stift-Oberfläche in Abhängigkeit des CNT-Gehaltes und der Normalkraft zusammen. Der abrasive Verschleiß der Stifte, gekennzeichnet durch Drehriefen nimmt mit steigendem CNT-Gehalt ab. Anhand der Aufnahmen kann kein Unterschied zwischen der Belastung von 10 N und 20 N identifiziert werden. Nach [CZIC03] tritt Abrasion auf, „wenn der Gegenkörper beträchtlich härter und rauer ist“. Die Rauigkeit der Kontaktflächen wurde beim Stift sowie beim Gegenkörper Scheibe auf den gleichen Wert $R_a < 1 \mu\text{m}$ geschliffen. Jedoch ist die 16MnCr5-Scheibe mit 150 HB gegenüber Werten von $< 65 \text{ HB}$ der Stifte aus den CuCNT-Kompositen härter. Zudem ist der Aufbau des Stift-Scheibe-Versuchs, selbst bei der Beachtung aller Planparallelitäten in der Fertigung der Probenkörper sehr empfindlich hinsichtlich möglicher Verkantungen zwischen Stift und Scheibe. So kann es zum, in Abbildung 5.20 ersichtlichem, abrasivem Verschleiß durch Materialabtrennungsprozesse kommen. Hierbei wird zwischen Mikropflügen, Mikrospanen und Mikrobrechen unterschieden. Mikropflügen und -spanen sind vom Eindringwinkel des mikroskopischen Gegenkörpers abhängig und sind gekennzeichnet durch starke plastische Verformung respektive Furchen bzw. durch der möglichen Abtrennung eines Mikrospans. Das Mikrobrechen tritt oberhalb einer zulässigen Belastung vor allem bei spröden Werkstoffen auf. Die Referenzprobe Cu und die Probe Cu01CNT mit 0,1 Gew.-% CNT weisen starken abrasiven Verschleiß und Materialab- und -übertrag auf, welcher sich am Rand des Stiftes und auf dem Gegenkörper der Scheibe anlagert. Mit zunehmenden CNT-Gehalt ab 0,5 Gew.-% CNT nimmt die Zerkantung der Oberfläche ab, jedoch der abrasive Volumenverschleiß des Stiftes durch die größer werdende Härte­differenz zu (vgl. Verschleißrate Abbildung 5.17). Wie bereits er-

wähnt weist der Gegenkörper der Stahlscheiben Riefen und Materialauftrag (Verschweißungen) der CuCNT-Stifte bis zu einem CNT-Gehalt von 0,1 Gew.-% CNT auf. Ab CNT-Gehalten von 0,5 Gew.-% wird lediglich der Stift abgetragen und die Oberfläche der Scheiben weist keinen Verschleiß auf.

5.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

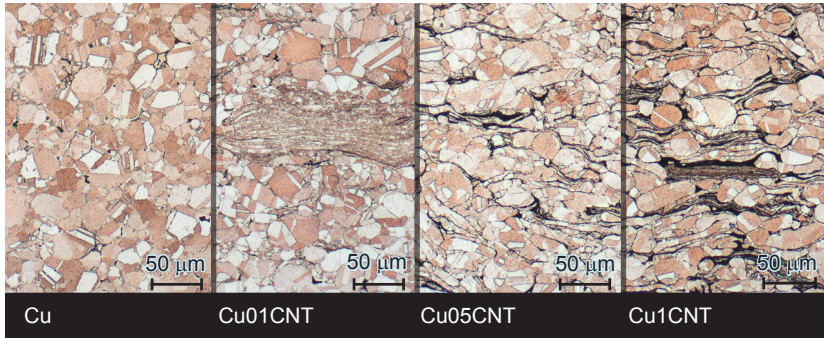


Abbildung 5.21.: Geätzte Schlifffbilder (Klemm III) des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Masseanteil an CNTs in Gew.-%.

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse, der durch Heisspressen hergestellten CuCNT-Komposite mit CNT-Masseanteilen von 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% diskutiert. Unter der Annahme $\rho_{CNT} = 1,89/\text{cm}^3$ entspräche dies CNT-Volumenanteilen von 0,5 Vol.-%, 2,5 Vol.-% und 4,9 Vol.-%, um Vergleiche mit den Versuchen aus der Literatur (vgl. Kapitel 2.4) zu ermöglichen. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten industriellen Herstellungsmethode von CuCNT-Kompositen, durch Hochenergie-Kugelmahlen und Heisspressen, konnten die besten mechanischen Eigenschaften mit 0,1 Gew.-% CNT und die besten tribologischen Eigenschaften mit 0,5 Gew.-% CNT erreicht werden. In den besprochenen Untersuchungen in der Literatur ist auffällig, dass durch die dort verwendeten Methoden ein größerer Gehalt an CNTs eingebracht werden konnte. Mit CNT-Gehalten zwischen 5 und 15 Vol.-%, was bei einer CNT-Dichte von $\rho_{CNT} = 1,89/\text{cm}^3$ einem Massenanteil von 1–3 Gew.-% entspräche, konnten die besten mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Die tribologischen Eigenschaften sind ab 15 Vol.-% wesentlich verbessert (vgl. Abbildung 2.11). Zum Einen sind die besseren Eigenschaften der Werkstoffe aus der Literatur auf die wesentlich geringeren Korngrößen des Kupfers zurückzuführen ($d_m = 3\text{--}4\ \mu\text{m}$) und zum Anderen ist durch die verwendeten, chemischen Methoden der Vor-

behandlung (MLM, chemische Beschichtung etc.) eine homogenere Verteilung der CNTs und eine höhere Grenzflächenscherfestigkeit zwischen Kupfer und CNT möglich. Die einzigste Untersuchung, welche niedrigere Werte (Härte) im CuCNT-Komposit beschreibt ist von Lin et al. [LIN11] und ist auf die geringen Flächenpressungen beim Sintervorgang zurückzuführen (vgl. Tabelle 2.6). Die wegen der hohen Leitfähigkeiten der CNTs (bis $> 3000 \text{ W/mK}$) angenommenen verbesserten Leitfähigkeiten im Komposit kommen bei Matrixwerkstoffen mit eigenem hohem Leitwert, wie Kupfer, nicht zum Tragen (die Leitfähigkeit von Polymeren wird durch CNT-Zugabe wesentlich verbessert [BAL07]). Der Eintrag von CNTs in die Kupfermatrix verschlechtert den Transport von thermischer und elektrischer Energie. Dies wurde in den vorliegenden Untersuchungen ebenso wie auch in der Literatur ermittelt. Abbildung 5.21 zeigt die

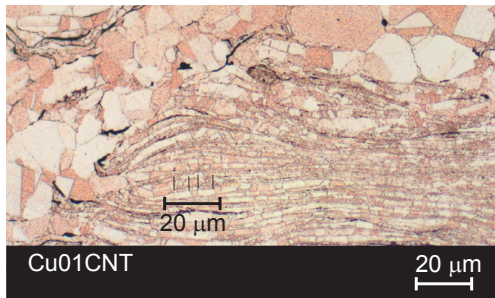


Abbildung 5.22.: Geätztes Schlibfbild (Klemm III) des Cu01CNT-Komposits.

Schlibfbilder wie in Abbildung 5.7 nur mit einer Klemm III-Lösung für $t = 5 \text{ s}$ geätzt. Hierbei werden die Kupferkörner mit den Zwillingsgrenzen im reinen Kupfer (Cu) deutlich sowie die Bereiche der inkorporierten CNTs in den Aufnahmen von Cu01CNT, Cu05CNT und Cu1CNT. In der Aufnahme des Cu01CNT-Komposits wird ersichtlich, dass das Kupfergefüge mit mittleren Korndurchmessern von $d_m = 45 \mu\text{m}$ Bereiche von sehr feinen Körnern aufweist. Abbildung 5.22 zeigt die Aufnahme des Cu01CNT-Komposits vergrößert und verdeutlicht, dass die Bereiche der kleinen Körner im Vergleich zu den großen Körnern $d_m = 45 \mu\text{m}$ um circa das zehnfache reduziert sind. Dies entspricht einem mittleren Korndurchmesser von $d_m = 4,5 \mu\text{m}$. Durch diese Beobachtungen liegt die Vermu-

tung nahe, dass die CNTs nicht direkt an der Festigkeitssteigerung beteiligt sind, sondern durch den Effekt der partiellen Korngrößenreduktion eine Festigkeitssteigerung im Komposit hervorrufen. Die Ursache für die Steigerung der mechanischen Eigenschaften mit 0,1 Gew.-% CNT in den durchgeführten Untersuchungen dürfte somit auf eine kornfeinende Eigenschaft der CNTs zurückzuführen sein. In der Modellvorstellung aus Abbildung 5.4b) bauen sich während des Mahlvorganges eine Art Sandwich-Partikel aus Kupferpartikel-CNTs-Kupferpartikel auf, die wieder aufgebrochen werden und sich durch Kaltschweißen wieder verbinden. Hierbei können im Heisspressvorgang die CNTs als eine Art Barriere wirken, die die Kupferpartikel daran hindern sich bei erhöhten Temperaturen wieder zu größeren Körnern zusammen zuschließen. Überschreitet der CNT-Anteil jedoch einen bestimmten Wert, im vorliegenden Fall erst ersichtlich bei 0,5 Gew.-% CNT, überwiegt die schwächende Wirkung der CNTs durch Agglomerate und unzureichende Dispersion.

Mit dieser Annahme, dass durch die CNTs lediglich indirekt eine Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung auftritt, muss die Festigkeitssteigerung nach der Hall-Petch-Beziehung (vgl. Abschnitt 2.2.2) beschreibbar sein. Das Diagramm in Abbildung 5.23 stellt die $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze in Abhängigkeit der Korngröße dar und visualisiert den Graph der Hall-Petch Beziehung $R_d \sim d_m^{-0,5}$. Es wurden $R_{d0,2}$ -Stauchgrenzen von Kupferwerkstoffen mit mittleren Korndurchmessern von $d_m = 40 \text{ nm}$ [VALI00], $d_m = 1,5$ und $4,5 \mu\text{m}$ [KIM08] aus der Literatur sowie mit $d_m = 45 \mu\text{m}$ der vorliegenden Arbeit aufgetragen. Die durch Sterne gekennzeichnete Werte stellen exemplarisch die anteilige Berechnung (2%, 5% und 50%-Anteil an feineren Körnern) der $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze von Kupferwerkstoffen mit $d_m = 4,5 \mu\text{m}$ [KIM08] zusammen. Somit würde für die Steigerung der $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze durch partielle Kornfeinung in der vorliegenden Untersuchung von Kupfer Cu 94,6 MPa auf 95,8 MPa im Cu01CNT-Komposit mit 0,1 Gew.-% CNT nach der Mischungsregel

$$R_{d0,2} = X\% \cdot R_{d0,2/4,5\mu\text{m}} + X\% \cdot R_{d0,2/45\mu\text{m}}$$

ein Anteil von 2% an Körnern mit einem mittleren Durchmesser von $d_m = 4,5 \mu\text{m}$ verantwortlich sein. Ist die Steigerung der Stauchgrenze durch die Zugabe von CNTs nur geringfügig (1%) möglich, so konnte die $R_{p0,2}$ -Dehngrenze um 10% gesteigert werden. In den einzigen Untersuchungen von Stauch- und

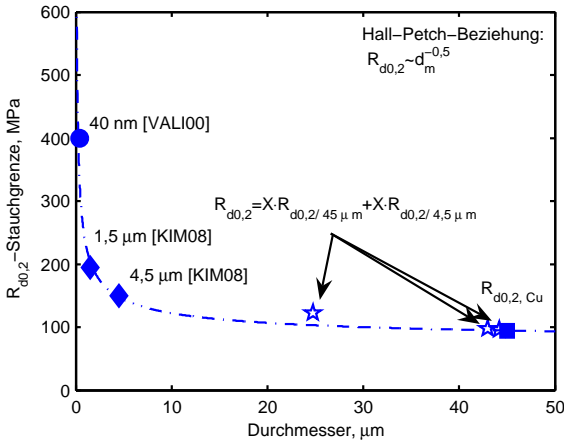


Abbildung 5.23.: $R_{d0,2}$ -Stauchgrenze in Abhängigkeit der Korngröße angetragen und durch den Graph der Hall-Petch Beziehung $R_{d0,2} \sim d_m^{-0,5}$ visualisiert. Es wurden $R_{d0,2}$ -Stauchgrenzen von Kupferwerkstoffen mit $d_m = 40 \text{ nm}$ [VALI00], $d_m = 1,5$ und $4,5 \mu\text{m}$ [KIM08] sowie mit $d_m = 45 \mu\text{m}$ bzw. $R_{d0,2,Cu}$ der vorliegenden Arbeit aufgetragen.

Dehngrenze in einem Versuch in der Literatur von Lim et al. [LIM10] ist das Verhältnis der maximal erreichbaren Steigerung durch Zugabe von CNTs $\Delta R_{d0,2} : \Delta R_{p0,2} = 1 : 1,1$. Das Verhältnis der Steigerungen der Festigkeitswerte im vorliegenden Versuch liegt bei $\Delta R_{d0,2} : \Delta R_{p0,2} = 1 : 6,6$. Hieraus kann zum Einen auf die makroskopische Inhomogenität des Werkstoffes geschlossen werden und zum Anderen kann geschlossen werden, dass im hergestellten CuCNT-Komposit die CNTs im Zugversuch, aufgrund ihrer Geometrie, mehr Last aufnehmen können als im Druckversuch. Gerade bei angenommenen geringen Grenzflächenscherfestigkeiten, bedingt durch den Herstellungsprozess, wird der Betrag der Lastaufnahme bei Druck durch die CNTs geringer sein. Bei Zug jedoch haben die CNTs, „eingespannt“ zwischen die deformierten Kupferkörner, die Möglichkeit einen Teil der Axiallast mit aufzunehmen.

6. Schmelzmetallurgische Herstellung von PSN108CNT-Kompositen

6.1. Charakterisierung der Legierung: CuSn10Ni8Zn3 – PSN108

Die Charakterisierung des Werkstoffes wurde an Rundstrangmaterial ($D = 35 \text{ mm}$), gegossen im Vertikalstrangguss durch die BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH, Solingen, in zwei Qualitäten vorgenommen: PSN108 „soft“ (PSN108_s) im Zustand wie gegossen und PSN108 „hard“ (PSN108_h) welcher bei $T = 350 \text{ °C}$ für $t = 15 \text{ h}$ gehärtet wurde. Im Weiteren werden die Bezeichnungen PSN108_s für den weichen Zustand und PSN108_h für den gehärteten Zustand der Legierung bei der Diskussion der Gefügestruktur und den ermittelten Werkstoffkennwerten verwendet. Bis auf die tribologischen Untersuchungen wurde die Charakterisierung der Legierung von der Verfasserin dieser Arbeit durchgeführt.

Gefüge- und Kristallstruktur

Die chemische Zusammensetzung der im vertikalen Strangguss vergossenen Legierung PSN108 wurde nach DIN EN 15079 mit Hilfe des Funkenemissionsspektrometers Foundry-Master der Instruments Analytical Ltd bestimmt. Die in Tabelle 6.1 angeführten Massenanteile einer im vertikalen Strangguss vergossenen Legierung PSN108 geben den Mittelwert aus sechs Messungen an. Die vorliegende Messunsicherheit des verwendeten Verfahrens wurde mit Hilfe der europäischen Referenzproben ERM-EB387 (CuZn20Ni5) und ERM-EB374 (CuSn8) für die Elemente Cu, Sn, Zn, Ni zu $\pm 0,6\%$ bestimmt. Die Elemente Pb, P und S wiesen absolute Abweichungen von $< 0,0001\%$ zu ihrem Mittelwert auf. Der Bleigehalt der PSN108 ist mit einem Massenanteil von $< 0,03\%$ sehr gering und wird nach den Forderungen der europäischen Direktive 2000/53/EC

Massenanteil in %						
Cu	Zn	Pb	Sn	P	Ni	S
78,5	4,0	< 0,03	10,0	< 0,02	7,38	<0,01

Tabelle 6.1.: Massenanteil der Elemente der, im vertikalen Strangguss vergossenen, Legierung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108.

[EURO00, EURO10] zur Bleireduzierung in Automobilen schon als bleifrei eingestuft. Eine weitere Reduzierung des Anteils gestaltet sich schwierig, da am Rohstoffmarkt vorwiegend Kupferschrotte mit Restanteilen von Blei zur Verfügung stehen.

Wie bereits erwähnt können die Werkstoffeigenschaften der Legierung PSN108 durch eine Wärmebehandlung maßgeblich beeinflusst werden. Im Folgenden sollen die verantwortlichen Mechanismen der Aushärtbarkeit an der ternären Legierung CuSn10Ni8 näher betrachtet werden, da davon ausgegangen wird, dass der geringe Zinkanteil im kupferreichen α -Mischkristall völlig in Lösung geht. Die Phasenumwandlungskinetik von kupferreichen Cu-Sn-Ni Legierungen stellt sich als sehr komplex dar. Die nach ASTM B740-84 genormten, aushärtbaren Legierungen C72650 (CuNi7,5Sn5) und C72900 (CuNi15Sn8) wurden in [ZHAO98a, ZHAO98b, ALIL08] ausführlich beschrieben. Die durch diese Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen zur Beschreibung der Lagerlegierung CuSn10Ni8 herangezogen werden. Abbildung 6.1 zeigt zwei von Zhao et al. [ZHAO98a, ZHAO98b] durch Literaturangaben verschiedener Untersuchungen abgeleitete quasibinäre Zustandsdiagramme der ternären Legierungen bei Gewichtsschnitten von 7,5% bzw. 15% Nickel. Die durchgezogene gestrichelte Linie deutet den Gewichtsanteil von 10% Zinn der Legierung PSN108 an. Wird nun aus dem schmelzflüssigen Zustand abgekühlt, erstarrt primär ein α -Mischkristall in kubisch-flächenzentriertem Gitter, nach der Benennung im Strukturbericht auch A1-Struktur¹, der mit zunehmender Abkühlung an Zinn übersättigt. An den Korngrenzen des dendritischen α -Mischkristalls scheidet sich anschließend der zinn- und nickelreiche γ -Mischkristall, $(Cu_xNi_{1-x})_3Sn$ in DO_3 -Struktur aus. Abbildung 6.2 zeigt zwei Klemm III geätzte Mikroschliffe

¹Die Kristallgitternomenklatur laut Strukturbericht befindet sich im Anhang.

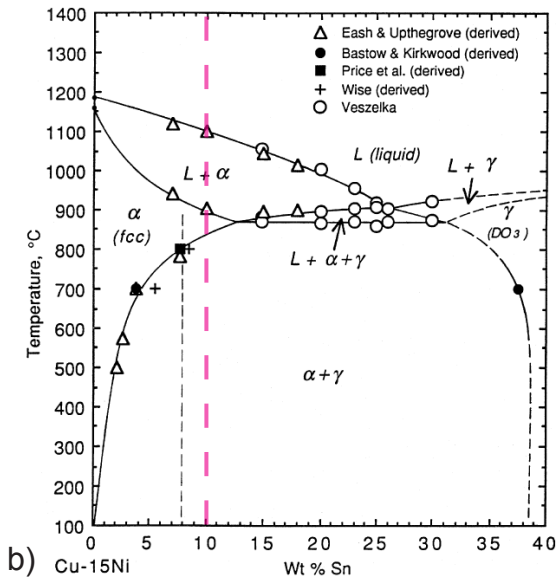
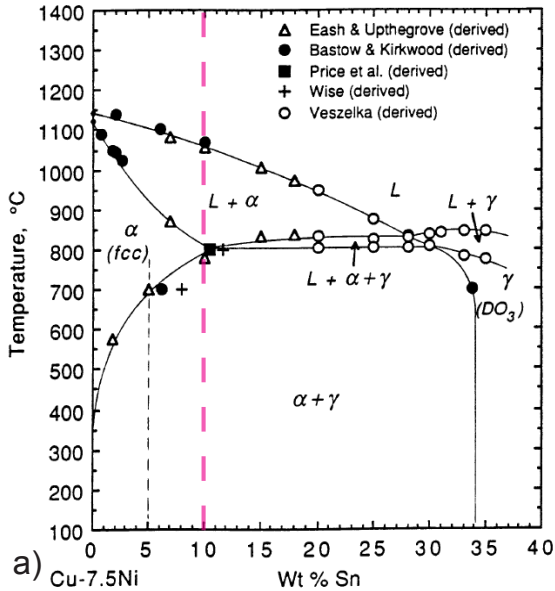


Abbildung 6.1.: Quasibinäres Zustandsdiagramm der Legierung CuNiSn erzeugt an den jeweilige Nickel-Gewichtsschnitten: a) CuNi7,5Sn5 und b) CuNi15Sn8. Die durchgezogene gestrichelte Linie deutet den Gewichtsanteil von 10% Zinn an. [ZHAO98a, ZHAO98b]

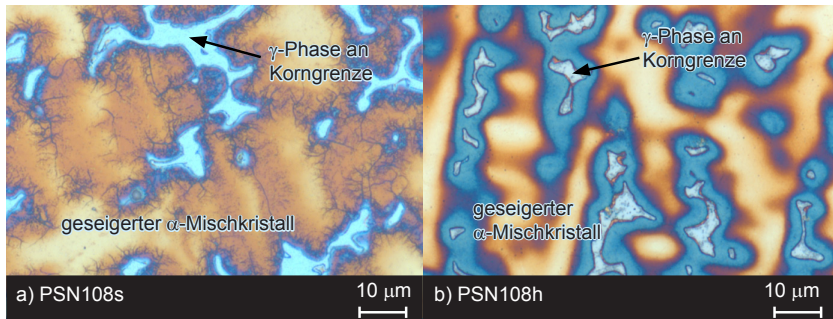


Abbildung 6.2.: Klemm III geätzter Mikroschliff der Legierung CuSn10Ni8Zn3: a) Gefüge der PSN108_s bei 1000-facher Vergrößerung: geseigertem α -Mischkristall mit bläulicher γ -Phase an den Korngrenzen b) Gefüge der PSN108_h bei 1000-facher Vergrößerung: geseigertem α -Mischkristall mit bläulicher γ -Phase an den Korngrenzen

der Legierung PSN108 im Zustand wie gegossen und ausgehärtet. Die zunehmende Übersättigung des dendritisch erstarrten α -Mischkristalls wird durch die Farbunterschiede der angeschnittenen Dendriten deutlich. An den Korngrenzen der erstarrten Dendriten scheidet sich die γ -Phase aus. Über die Konzentrationsunterschiede des Zinns im α -Mischkristall geben die Rückstreuerelektronenaufnahmen in Abbildung 6.4 Aufschluss. Durch den Unterschied in den Ordnungszahlen von $OZ_{Cu}(29)$ und $OZ_{Sn}(50)$ kann die Zinnseigerung im dendritischen α -Mischkristall deutlich gemacht werden. Die Pfeilrichtung in Abbildung 6.4 zeigt die Zunahme der Zinnkonzentration an. Das Diagramm 6.3 fasst die durchgeführte quantitative EDX-Analyse an den Punkten EDX1, EDX2 und EDX3 in den Aufnahmen 6.4 der drei unterschiedlichen Mischkristallkonzentrationen zusammen. EDX3 und EDX2 beschreiben die Übersättigung mit Zinn des α -Mischkristalls in der flüssigen Phase während der Erstarrung. Die Messung im Punkt EDX1 zeigt den hohen Anteil von Zinn und Nickel in der γ -Phase. Wie schon erwähnt, besitzen kupferreiche Cu-Sn-Ni Legierungen die Fähigkeit der Ausscheidungshärtung. Die möglichen Phasenumwandlungen, welche zur Ausscheidungshärtung der Legierung PSN108 beitragen, sollen wieder anhand der Untersuchungen an den Legierungen C72650 (CuNi7,5Sn5) und C72900 (CuNi15Sn8) [ZHAO98a, ZHAO98b, ALIL08] beschrieben werden. Abbildung 6.5 zeigt die Temperatur-Zeit-Umwandlungsdiagramme der ternären Legierung-

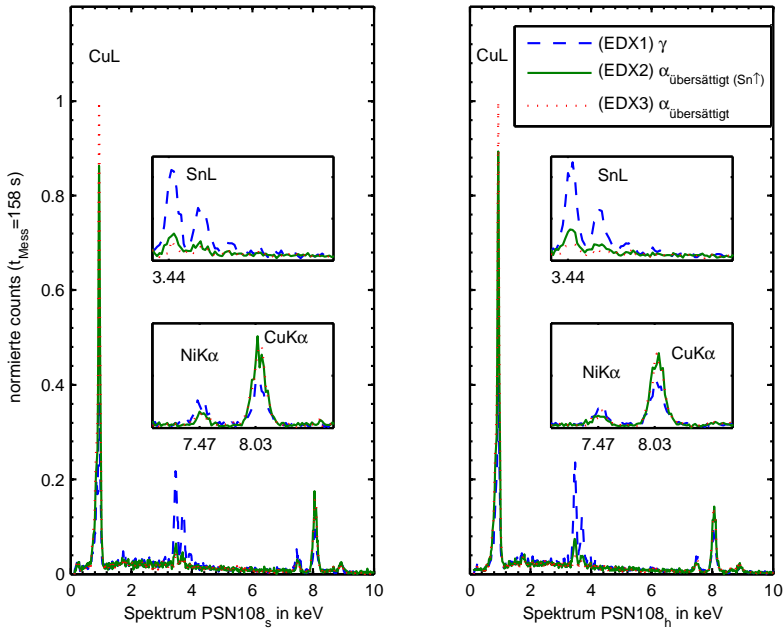


Abbildung 6.3.: EDX-Spektren der Bereiche EDX1, EDX2 und EDX3 aus Abbildung 6.4. Die Insets zeigen jeweils die Vergrößerungen der Spektren von: Zinn (SnL: 3,44keV; 3,66keV; 3,90keV; 4,14keV), Nickel (NiKα: 7,47keV) und Kupfer (CuKα: 8,03keV).

en C72650 (CuNi7,5Sn5) und C72900 (CuNi15Sn8) mit gestrichelter Temperaturlinie von $T = 350\text{ °C}$ und farbig unterlegtem Zeitfenster von $t = 1\text{--}20\text{ h}$. Über Diffraktogramme und Transmissionselektronenaufnahmen an dünnen Schichten konnten Zhao et al. fünf auftretende Vorgänge bestimmen (vgl. 6.5):

- γ -Ausscheidungen an Korngrenzen und im Korninneren (DO_3)
- Diskontinuierliche, nadelige γ -Ausscheidungen (DO_3) aus übersättigtem α -Mischkristall
- Kontinuierliche Ausscheidungen mit DO_{22} - bzw. $L1_2$ -Struktur
- Eine modulierte Struktur im α -Mischkristall, die auf eine spinodale Entmischung zurückzuführen ist

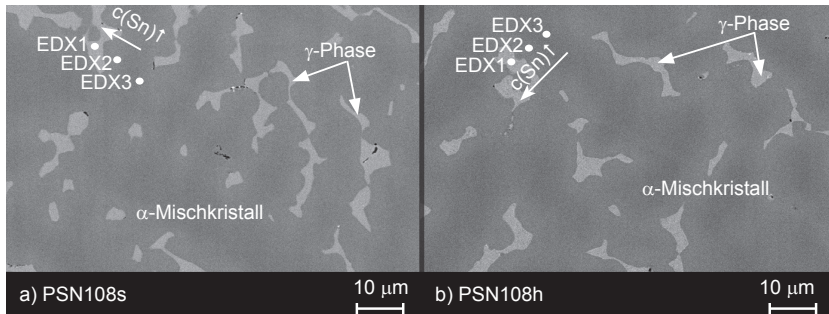


Abbildung 6.4.: Rückstreuelektronenaufnahmen: a) Gefüge der PSN108_s bei 1500-facher Vergrößerung b) Gefüge der PSN108_h bei 1500-facher Vergrößerung. Die Punkte EDX1, EDX2 und EDX3 deuten die Messbereiche der EDX-Analyse in Diagramm 6.3 an.

Eine spinodale Entmischung entsteht durch eine Wärmebehandlung und verursacht feinste, kohärente Ausscheidungen. Der betroffene Bereich besteht aus identischem Kristallgitter, dessen Gitterabstände lediglich in geringem Umfang ($< 5 \text{ nm}$) verspannt werden. Die so verursachte Verfestigung führt zu verbesserten mechanischen Eigenschaften ohne einen makroskopischen Verzug des Werkstoffes hervorzurufen. Abbildung 6.6 zeigt Klemm III geätzte Mikroschliffe der Legierung in weichem PSN108_s a) und wärmebehandeltem PSN108_h b) Zustand. In 6.6a) ist ein Bereich von nadeligen, diskontinuierlichen γ -Ausscheidungen zu sehen. Diese scheiden sich nach dem ZTU-Diagramm in Abbildung 6.5 vorwiegend im Temperaturbereich von ca. 500–600 °C und bei hohen Nickelgehalten um die 15% auch bei Temperaturen von 350 °C aus dem übersättigten α -Mischkristall aus. Eine langsame Abkühlung begünstigt die Entstehung dieser Art von Ausscheidungen. Das untersuchte stranggegossene Rundmaterial erstarrt mit einer Abkühlrate von $\sim 2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Diese Erstarrungsgeschwindigkeit lässt nur vereinzelt diskontinuierliche γ -Ausscheidungen aus dem übersättigten α -Mischkristall zu. Abbildung 6.8 zeigt zum Vergleich zwei Klemm III geätzte Mikroschliffe der PSN108_s (6.8a) und 6.8c)) und PSN108_h (6.8b) und 6.8d)) mit einer sehr langsamen Abkühlrate von $\sim 0,1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, gegossen in einer Grafitkokille. Durch die langsame Erstarrung sind γ -Ausscheidungen an den Korngrenzen der α -Mischkristalle und in den übersättigten, globulitisch erstarrten α -Körnern zu finden. Die Anzahl der lamellaren, diskontinuierlichen γ -Ausscheidungen

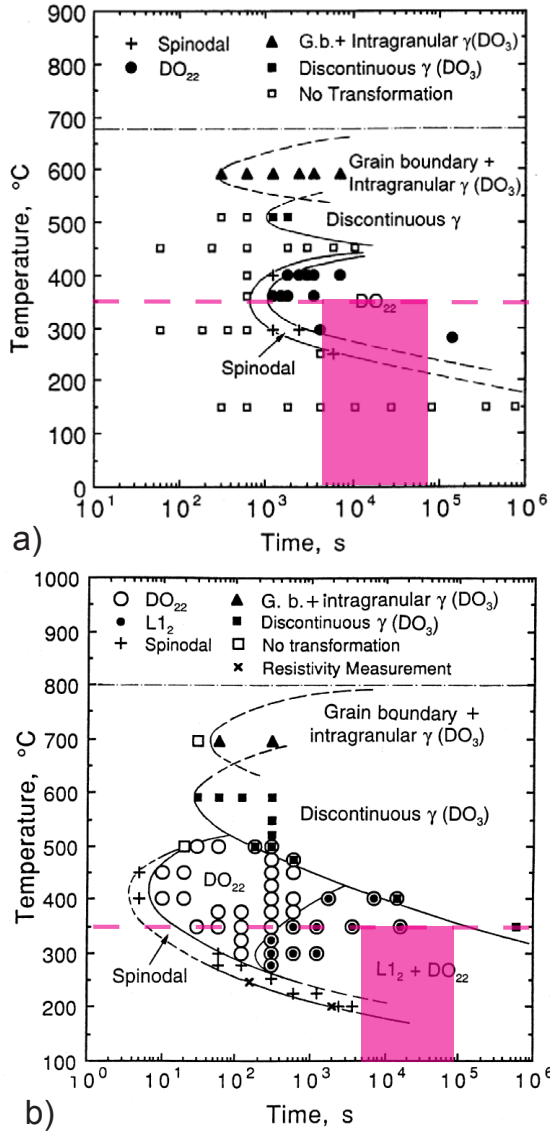


Abbildung 6.5.: Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (ZTU) der Legierungen: a) CuNi7,5Sn5 und b) CuNi15Sn8. [ZHAO98a, ZHAO98b]

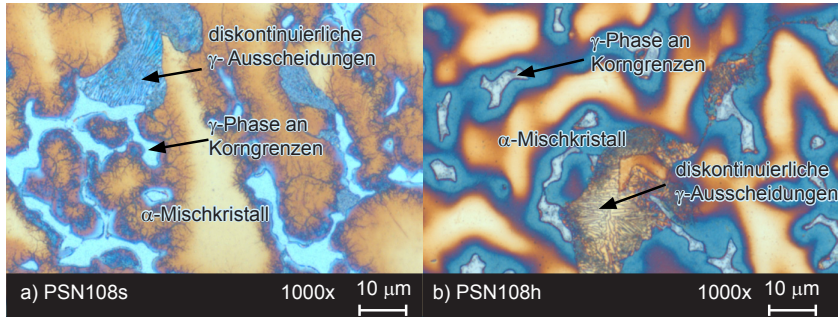


Abbildung 6.6.: Mikroschliffe der stranggegossenen (Abkühlrate $\sim 2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) Legierung PSN108: a) und b) Gefüge der PSN108_s und PSN108_h bei 1000-facher Vergrößerung mit diskontinuierlichen γ -Ausscheidungen.

dungen ist im Vergleich zum Gefüge der stranggegossenen PSN108 stark angestiegen. Vergleicht man diese lamellaren Bereiche der PSN108_s mit der wärmebehandelten PSN108_h, ist eine farbliche Veränderung des α -Mischkristalls zwischen den γ -Lamellen in den Schliffen zu erkennen. Diese Beobachtung legt eine Diffusion des im α -Mischkristall vorhandenen Zinns in Richtung der Sn-reichen γ -Lamellen nahe. Zurück bleibt ein, im Vergleich zum primär erstarrten, Sn-ärmerer α -Mischkristall. Diese lamellaren Ausscheidungen sind für

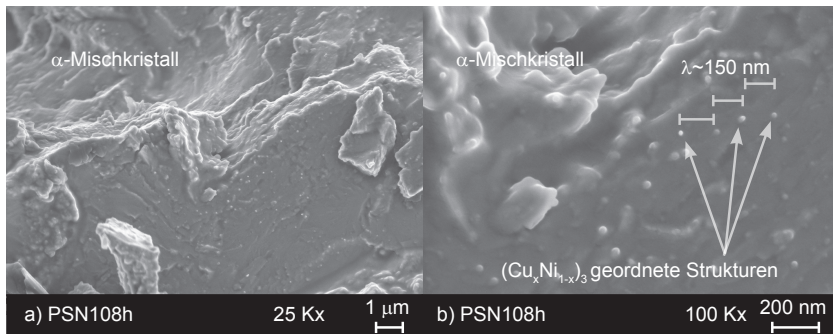


Abbildung 6.7.: Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Bruchflächen der PSN108_h mit a) 25000-facher und b) 100000-facher Vergrößerung

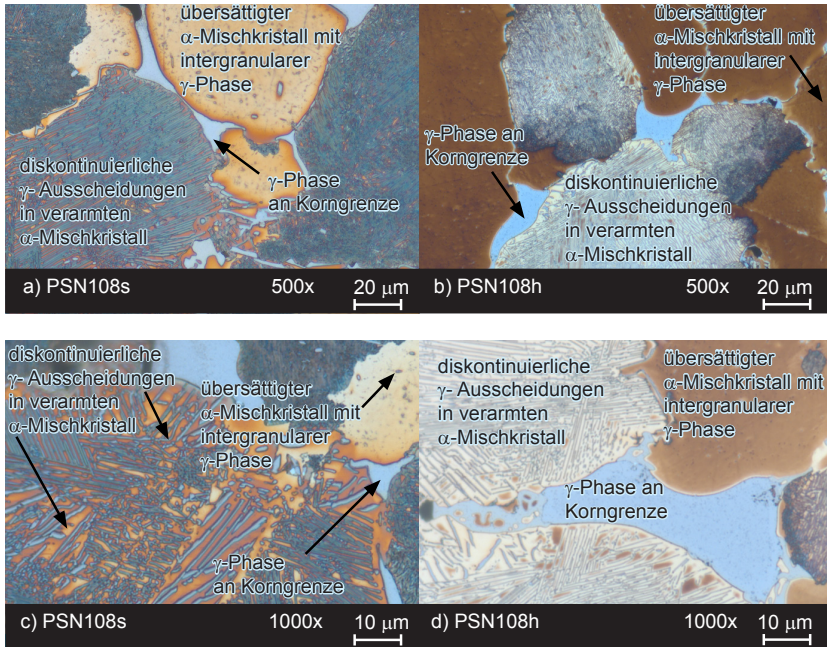


Abbildung 6.8.: Klemm III geätzter Mikroschliff einer langsam erstarrten (Abkühlrate $\sim 0,1 \frac{K}{min}$) PSN108: a) und c) Gefüge der PSN108_s bei 500-facher und 1000-facher Vergrößerung: globulitisch erstarrter α-Mischkristall mit γ-Phase an den Korngrenzen, intergranular und als lamellare, diskontinuierliche Ausscheidungen b) und d) Gefüge der PSN108_h bei 500-facher und 1000-facher Vergrößerung: α-Mischkristall, γ-Phase an den Korngrenzen und, intergranular und als nadelige, diskontinuierliche Ausscheidungen

den Einsatz der Legierung zu vermeiden, da sie negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die korrosive Beständigkeit haben [ZHAO98a]. Bei der durchgeführten Wärmebehandlung der stranggegossenen PSN108 bei $T = 350 \text{ °C}$ für $t = 15 \text{ h}$ findet nach den ZTU-Diagrammen unter Abbildung 6.5 im α-Mischkristall eine spinodale Entmischung [LAUG85] und eine kontinuierliche Ausscheidung von DO_{22} bzw. $L1_2$ -Kristallstrukturen der Zusammensetzung $(Cu_xNi_{1-x})_3Sn$ statt. Nach Zhao et al. [ZHAO98a, ZHAO98b] sind die so entstehenden, fein verteilten nadeligen bzw. sphärischen Strukturen in erster Linie für

den Härteanstieg der Cu-Sn-Ni Legierungen verantwortlich. Abbildung 6.7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der PSN108_h im ausgehärteten Zustand. Es ist zu vermuten, dass die fein verteilten, um die 20 nm großen Strukturen die Kristallstrukturen DO_{22} bzw. $L1_2$ darstellen. Der mittlere Abstand der Strukturen kann auf Basis dieser Aufnahmen mit ~ 150 nm und deren Durchmesser zu 15–25 nm bestimmt werden. Nach Zhao et al. wird eine Ausscheidungshärtung der Legierung C72650 (CuNi_{7,5}Sn₅) unter 459 °C empfohlen und wie im ZTU in Abbildung 6.5a) nachzuvollziehen, findet die schnellste Umwandlung bei $T = 350$ °C statt. Im Folgenden werden die Auswirkungen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der an der PSN108 durchgeführten Wärmebehandlung bei $T = 350$ °C für $t = 15$ h ausführlich dargestellt. Die Zusammenfassung der ermittelten Werkstoffkennwerte ist an die Struktur der Werkstoffdatenblätter genormter Kupferlegierungen des Deutschen Kupferinstituts angelehnt [DEUT12].

Physikalische Eigenschaften

Als Streumaß der gemessenen Daten wurde jeweils die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert MA angegeben.

$$MA = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}| \quad (6.1)$$

N = Anzahl der Proben

x = Messwert der Probe

Solidus- und Liquidustemperatur

Die Solidus- und Liquidustemperatur der Legierung wurde durch eine simultane Thermoanalyse zu $T_{Solidus} = 968^\circ\text{C}$ und $T_{Liquidus} = 992^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Messung wurde am Prüfgerät STA 409 CD der Firma NETZSCH unter Heliumatmosphäre ($80 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) mit einer Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Temperaturintervall $20^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Dichte

	N	Masse g	MA	Rohdichte _{calc} g/cm ³	MA	Rohdichte g/cm ³	MA
PSN108	6	20,77	0,08	8,81	0,03	8,8	0,11

Tabelle 6.2.: Berechnete und gemessene Rohdichte ρ_{roh} des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108.

Die nach DIN 66137-1 definierte Rohdichte wurde an sechs spanend hergestellten, zylindrischen Proben $d = 10 \text{ mm}$ und $h = 30 \text{ mm}$ berechnet ($V_{roh} = 2,36 \text{ cm}^3$) und durch das Verdrängungsverfahren (Messgenauigkeit $0,1 \text{ ml}$) mit deionisiertem Wasser ($T = 20^\circ\text{C}$, $\rho = 998,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) bestimmt.

	N	thermischer Längenausdehnungskoeffizient in $10^{-6}/\text{K}$ und MA in 10^{-6}							
		100 °C	MA	150 °C	MA	200 °C	MA	250 °C	MA
PSN108 _s	3	17,6	0,09	17,7	0,07	18,0	0,06	18,8	1,07
PSN108 _h	3	17,0	0,65	17,7	0,22	18,1	0,16	19,3	0,33

Tabelle 6.3.: Thermische Längenausdehnung des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h im Temperaturintervall von 50 °C bis 100 °C, 150 °C, 200 °C und 250 °C.

Thermische Längenausdehnung

Der thermische Längenausdehnungskoeffizient wurde nach DIN 51045-1 mit dem Dilatometer DIL 402 C der Firma NETZSCH an spanend hergestellten zylindrischen Proben ($d = 8 \text{ mm}$, $h = 25 \text{ mm}$) in einem Probenhalter aus Grafit im Temperaturbereich 50 °C–200 °C mit einer Heizrate von $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ unter Helium/Argongasatmosphäre bestimmt. Es wurde der Messbereich von maximal 500 μm bei entsprechender Auflösung von $\Delta l = 0,125 \text{ nm}$ gewählt. Die Proben wurden mit einer Vorkraft von 300 N in die Messkammer eingespannt. Zur Kalibrierung wurde eine Reinkupferprobe verwendet. Die Werte zeigen, dass die thermische Längenänderung $\Delta L/L_0$ der PSN108 durch eine Wärmebehandlung nicht beeinflusst wird.

Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit wurde nach ASTM E 1461 durch das Laser Flash Verfahren mit dem Gerät LFA 440 der Firma NETZSCH an spanend hergestellten, zylindrischen Proben ($d = 12,7 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$) im Temperaturbereich 25 °C–175 °C bestimmt. Zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit über $\lambda(T) =$

	N	Temperaturleitfähigkeit $a \text{ mm}^2/\text{s}$					
		25 °C	MA	100 °C	MA	175 °C	MA
PSN108 _s	3	11,55	0,14	13,12	0,14	14,40	0,20
PSN108 _h	3	17,04	0,50	18,84	0,31	20,58	0,60

Tabelle 6.4.: Temperaturleitfähigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h im Temperaturbereich 25 °C bis 175 °C.

$\rho \cdot a(T) \cdot c_p(T)$ wurden die Werte der spezifischen Wärmekapazität c_p bei entsprechenden Temperaturen für die nach DIN EN 1982 genormte Legierung CuSn10-C aus der Literatur [GDM97] verwendet. Die Werte der Wärmeleitfähigkeiten für die PSN108 sind somit ausschließlich zur Orientierung gedacht. Die Temperaturleitfähigkeit steigt bei Temperaturen von 175 °C im Vergleich zu

	Wärmekapazität c_p in $J/g \cdot K$		
	20 °C	100 °C	200 °C
CuSn10-C	0,38	0,39	0,40

	Wärmeleitfähigkeit λ in $W/m \cdot K$		
	25 °C	100 °C	175 °C
PSN108 _s	38,80	49,64	50,91
PSN108 _h	57,21	64,95	72,76

Tabelle 6.5.: Berechnete Wärmeleitfähigkeiten des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h im Temperaturbereich 25 °C bis 175 °C.

25 °C um 20%. Die Wärmebehandlung verbessert die Temperaturleitung um 30%. Dies ist auf einen verbesserten Phononentransport durch das geordnete Kristallgitter, hervorgerufen durch die Ausscheidungen und die spinodale Entmischung, zurückzuführen.

Elektrische Leitfähigkeit

	N	el. Leitfähigkeit	
		MS/m	MA
PSN108 _s	5	5,2	0,003
PSN108 _h	5	8,0	0,008

Tabelle 6.6.: Elektrische Leitfähigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach ASTM E 1004 über das Wirbelstromverfahren mit dem Gerät Sigmatest 2.069 der Firma MAGNETISCHE PRÜFANLAGEN an spanend hergestellten, zylindrischen Proben ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 12 \text{ mm}$)

mit einem Tasterdurchmesser von $h = 8$ mm bei 22°C gemessen. Die Wärmebehandlung und die dadurch entstehenden spinodalen Entmischungen und Ausscheidungen ermöglichen die Verringerung der mittleren Stoßzeit der Elektronen und Erhöhen somit deren Mobilität und Energieaustausch. Dies hat einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um 35% zur Folge.

Elastizitätsmodul

	N	E-Modul in <i>GPa</i>	MA
PSN108 _s	5	123	2,3
PSN108 _h	5	135	2,6

Tabelle 6.7.: Elastizitätsmodul des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h.

Der Elastizitätsmodul wurde aus den Daten der Zugfestigkeitsprüfung über die Hook'sche Gerade im Bereich von 20–80 MPa ermittelt. Durch die Wärmebehandlung ist ein Anstieg von 8% im Elastizitätsmodul zu verzeichnen. Um den Einfluss der auftretenden Verfestigungsmechanismen durch die Wärmebehandlung auf den Elastizitätsmodul präzise zu quantifizieren, wären spezifische Untersuchungen notwendig, die nicht durchgeführt wurden.

Mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit

<i>N</i> = 5	Zugfestigkeit <i>R_m</i>		Dehngrenze <i>R_{p0,2}</i>		Bruchdehnung <i>A</i>	
	<i>MPa</i>	MA	<i>MPa</i>	MA	%	MA
PSN108 _s , <i>T</i> = 22 °C	458	1,8	253	2,2	15,3	1,4
bei <i>T</i> = 250 °C	462	33,8	233	9,8	18,0	0,7
PSN108 _{h,low} , <i>T</i> = 22 °C	407	27,4	-	-	0,4	0,0
PSN108 _{h,high} , <i>T</i> = 22 °C	770	4,0	740	8,0	1,0	0,1

Tabelle 6.8.: Zugfestigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h.

Die Zugfestigkeiten wurden nach ISO 6892-1:2009 A2 an Normzugproben DIN

50125 B6 x 30 mit der Universalprüfmaschine Typ 1484/DUPS-M der Firma ZWICK durchgeführt. Die Wegmessung wurde durch eine kontinuierliche Längänderungsmessung durch zwei Keramikwegaufnehmer im Messabstand von $l_m = 20 \text{ mm}$ realisiert. Die Wegaufnehmer sind für die Warmzugversuche nötig und wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit auch für die Kaltzugversuche verwendet. Die Warm- sowie Kaltzugversuche wurden im oberen Prüfraum mit einem Kraftaufnehmer $F_{Anordnung,max} = 20 \text{ kN}$ durchgeführt. Bei den Warmzugversuchen wurde die Probe in die Prüfeinrichtung eingeschraubt und für 10 min bei $T = 250 \pm 5 \text{ °C}$ gehalten, bevor mit der Zugprüfung begonnen wurde. Der

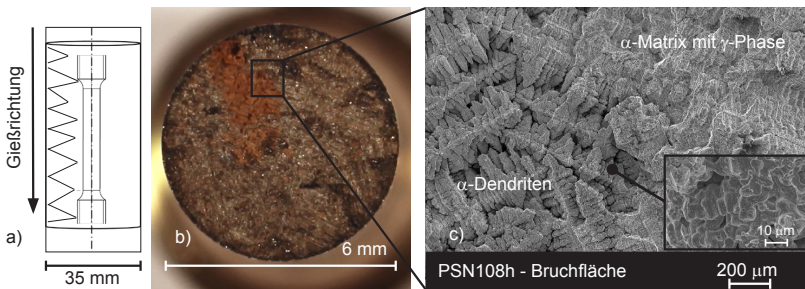


Abbildung 6.9.: Erklärung der zwei unterschiedlichen Festigkeiten der PSN108_h: a) Skizze des stranggegossenen Rundmaterials mit Entnahmebereich der Zugprobe. b) Fotografie der Bruchfläche einer PSN108_h c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Erstarrungslunkers.

Versuch wurde durchgehend über die Dehngeschwindigkeiten geregelt. Diese betragen im Bereich bis zur Streckgrenze $e = 0,00025 \text{ s}^{-1}$ und im weiteren Prüfverlauf $e = 0,002 \text{ s}^{-1}$. Auf die Proben wurde eine Vorkraft von 20 N aufgebracht. Die Proben wurden, wie in Abbildung 6.9a) skizziert, aus der Mitte des vertikal stranggegossenen Rundmaterials gefertigt. Durch die Erstarrungsrichtung der Dendriten entstanden in der Mittelachse des Stranggusses vereinzelt Erstarrungslunker. In diesen Bereichen liegt nur kupferreicher α -Mischkristall vor. Dies hat Auswirkungen auf die Festigkeiten der Legierung im gehärteten Zustand. Abbildung 6.9b) lässt diesen Bereich in kupferroter Färbung deutlich auf der Bruchfläche einer PSN108_h Zugprobe erkennen. Abbildung 6.9c) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieses Teilbereichs. Die einzel-

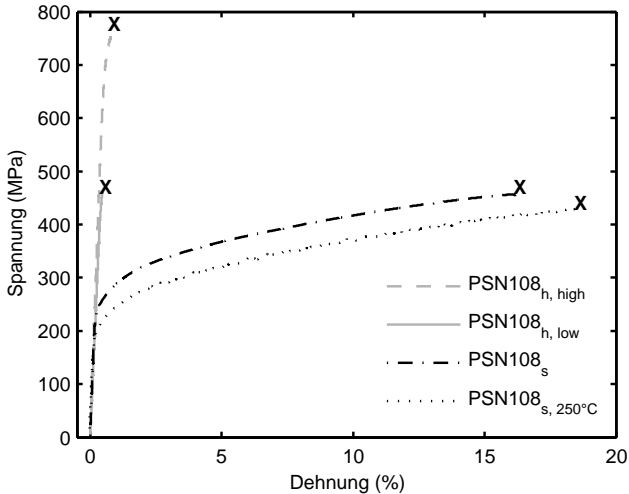


Abbildung 6.10.: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer exemplarischen Probenreihe des Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h bei den Prüftemperaturen $T = 22 \pm 5$ °C, $T = 250 \pm 5$ °C.

nen α -Dendriten grenzen sich klar vom homogenen Gefüge aus α -Mischkristall und γ -Phase ab. Diese Fehlstellen sind bei Belastungen des Werkstoffes ab 400 MPa für das vorzeitige Versagen der PSN108_h verantwortlich (vgl. Tabelle 6.8 und Abbildung 6.10, PSN108_{h, low}). Bei homogenem Gefüge werden Zugfestigkeiten von bis zu 770 MPa erreicht (vgl. Tabelle 6.8 und Abbildung 6.10, PSN108_{h, high}). Bei der Produktion von Stranggussrohmaterial zur Fertigung von Gleitlagern wird kein Vollmaterial gegossen sondern ein Rohr mit Wandstärken von ~ 3 mm. Durch die schnellere Erstarrung der dünnen Wandstärke wird das Entstehen von Erstarrungslunkern und somit ein frühzeitiges Versagen vermieden.

Härte

Die Brinellhärte wurde nach DIN EN ISO 6506-1 an zylindrischen Stranggussproben an einem Härteprüfer der Firma WOLPERT gemessen. Die Stranggussprobe wurde senkrecht zur Gießrichtung abgedreht, poliert und entfettet. Durch

	N	Härte HBW 2,5/187,5	MA
PSN108 _s , T = 22 °C	7	131	4,7
PSN108 _h , T = 22 °C	7	298	3,6

Tabelle 6.9.: Brinellhärte des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h.

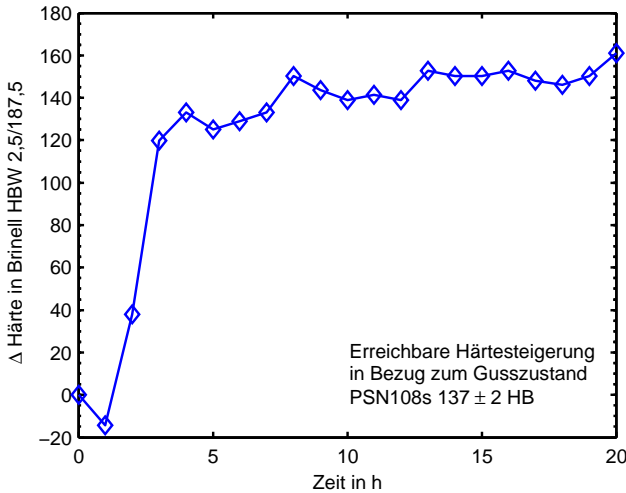


Abbildung 6.11.: Mögliche Härtesteigerung der PSN108 in Brinell HBW im Vergleich zum gegossenen Zustand in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer in vollen Stunden.

die Wärmebehandlung und die daraus resultierenden Verfestigungsmechanismen sind Härtesteigerungen bis ~ 60% möglich. Abbildung 6.11 zeigt einen gemessenen Härteverlauf der PSN108 (Datenquelle: BÖGRA TECHNOLOGIE GMBH). Die erreichbare Härtesteigerung der PSN108 durch die Variation der Auslagerungsdauer bei T = 350 °C ist im Vergleich zum gegossenen Ausgangszustand aufgetragen. Mit Auslagerungszeiten von < 5 h können schon erhebliche Härtesteigerungen erzielt werden. Diese Zeitspannen finden sich auch in den ZTU-Diagrammen aus Abbildung 6.5 für die zwei „verwandten“ Legierungen wieder.

Druckfestigkeit

$N = 5$	Druckfestigkeit R_d		Stauchgrenze $R_{d0,2}$		Stauchgrenze R_{d2}	
	MPa	MA	MPa	MA	MPa	MA
PSN108 _s , $T = 22\text{ °C}$	1504**	15,6	287	1,9	405	2,5
bei $T = 250\text{ °C}$	732*	0	276	2,0	-	
PSN108 _h , $T = 22\text{ °C}$	1165	71,1	871	8,9	984	10,9
bei $T = 250\text{ °C}$	732*	0			(nur elastisch)	

*bei maximaler Kraft der Prüfanordnung $F_{Anordnung,max} = 20\text{ kN}$

**bei 40% Stauchung

Tabelle 6.10.: Druckfestigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h.

Die Druckfestigkeiten wurde nach DIN 50106 an zylindrischen Normdruckproben $d = 6\text{ mm}$, $h = 10\text{ mm}$ mit der Universalprüfmaschine Typ 1484/DUPS-M der Firma ZWICK durchgeführt. Als Schmierung zwischen den Druckplatten und den Proben wurde Vaseline verwendet. Bei $T = 22\text{ °C}$ wurde im unteren Prüfraum mit einem Kraftaufnehmer für Zug- und Druckkräfte bis max. 200 kN geprüft. Die Warmdruckversuche konnten wegen des Ofenaufbaus nur im oberen Prüfraum durchgeführt werden der mit einem Kraftaufnehmer bis maximal 20 kN ausgestattet ist. Beim Warmdruckversuch der ausgelagerten Legierung PSN108_h reicht die maximale Prüfkraft der Prüfanordnung von $F_{Anordnung,max} = 20\text{ kN}$ bei gegebener Probengeometrie nicht aus um den Bereich der plastischen Verformung zu erreichen. Abbildung 6.12 zeigt das Spannungs-Stauchungs-Diagramm einer exemplarischen Probenreihe des Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h bei den Prüftemperaturen $T = 22 \pm 5\text{ °C}$, $T = 250 \pm 5\text{ °C}$.

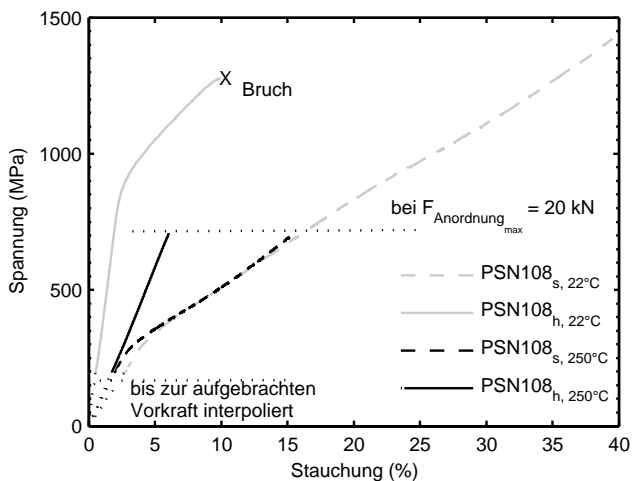


Abbildung 6.12.: Spannungs-Stauchungs-Diagramm einer exemplarischen Probenreihe des Lagerwerkstoffes PSN108_s und PSN108_h bei den Prüftemperaturen $T = 22 \pm 5 \text{ °C}$, $T = 250 \pm 5 \text{ °C}$.

Gleiteigenschaften

$N = 3$	trocken		in Öl	
	Reibkoeffizient μ	Verschleiß in mg	Reibkoeffizient μ	Verschleiß in mg
PSN108 _s				
Testbeginn	0,65		0,10	
Testende	0,40	129,43	0,022	24,17
PSN108 _h				
Testbeginn	0,65		0,10	
Testende	0,10	36,63	0,012	1,33

Tabelle 6.11.: Reibverschleißmessungen im Stift-Scheibe-Versuch an Werkstoffpaarungen PSN108_s und PSN108_h auf Stahl an Luft und mit Motorölschmierung.

Die Gleiteigenschaften der Werkstoffe wurden im Stift-Scheibe Versuch nach Anordnung von SIEBEL/KEHL auf einem Tribometer TRM der Firma WAZAU durch das Testlabor RIO GMBH, Siegen gemessen. Die zylindrischen Stifte mit $d = 8 \text{ mm}$ und $h = 10 \text{ mm}$ wurden aus PSN108 gefertigt und gegen eine Scheibe aus 16MnCr5, gehärtet auf 58 HRC mit einer Oberflächenrauheit von $R_z < 0,8 \text{ }\mu\text{m}$ geprüft. Beim Stift-Scheibe-Verschleißversuch nach Siebel/Kehl werden drei zylindrische Stifte gegen eine rotierende Scheibe bzw. einen rotierenden Ring gepresst. Die Verschleißversuche wurden wie Tabelle 6.11 zeigt, jeweils ungeschmiert an Luft und mit Motorölschmierung mit Motoröl 10W-40 durchgeführt. Die Reibgeschwindigkeit betrug $0,5 \text{ m/s}$ bei einer Prüflast von $1,0 \text{ N/mm}^2$ und einer Prüfdauer von 240 min. Die Umgebungstemperatur lag bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und die relative Luftfeuchte bei 60%. Während der Versuche wurde der Reibwert μ durch Online-Drehmomentmessung zeitabhängig bestimmt. Der aufgetrennte Verschleiß wurde gravimetrisch ermittelt. Die gehärtete Legierung PSN108_h hat nach der Einlaufphase einen geringeren Reibkoeffizient und einen um 70% geringeren Verschleiß als die PSN108_s.

6.2. Testversuche

6.2.1. Nasschemische CNT-Beschichtung von PSN108-Spänen

Das durch Li et al. entwickelte Verfahren zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Magnesium-CNT-Kompositen wurde in Kapitel 2.4.2 ausführlich beschrieben. Im Folgenden wird die Adaption des Verfahrens für Kupferbasis-Werkstoffe mit einer Liquidustemperatur von $\sim 1000\text{ °C}$ und dessen Auswertung dargestellt. Als Matrixmaterial wurden mit Ethanol gereinigte Späne der bleifreien Lagerlegierung PSN108 (s. Kapitel 4.3.1) verwendet.

Zur nasschemischen Beschichtung der PSN108-Späne mit CNTs ($PSN108_{01CNTc}$)

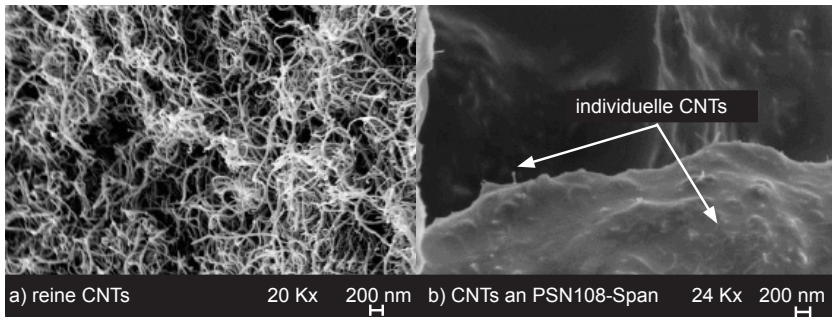


Abbildung 6.13.: REM-Aufnahmen a) der Baytubes C 150P wie geliefert und b) nach dem nasschemischen Dispergierungsschritt auf einem PSN108-Span.

wurde das Blockcopolymer Disperbyk-2150 (BYK CHEMIE GMBH) in Ethanol gelöst und die CNTs, Baytubes C 150P (BAYER MATERIALSCIENCE AG) im Massenverhältnis zum Blockcopolymer von 1:1 zugegeben. Die Mischung wurde für 15 min bei Raumtemperatur durch Ultraschall homogenisiert und für 30 min bei 250 U/min mechanisch durchmischt. Anschließend wurden die PSN108-Späne zugegeben und kontinuierlich mechanisch durchmischt bis das Ethanol vollständig verdampft ist ($\sim 18\text{ h}$). Abschließend folgte ein Trocknungsschritt im Vakuumofen bei 50 °C für 8 h. Von den beschichteten PSN108-Spänen wurden mehrere rasterelektronenmikroskopische Stichprobenaufnahmen angefertigt um die Qualität der homogenen Verteilung der CNTs auf der Spanober-

fläche zu beurteilen (s. Abb. 6.13b)). Abbildung 6.13a zeigt im Vergleich dazu eine REM-Aufnahme von CNTs im Lieferzustand. Die Bildung von größeren Agglomeraten ist deutlich zu erkennen. Abbildung 6.13b hingegen zeigt die REM-Aufnahme von der Oberfläche eines PSN108-Spans mit individuellen CNTs. Basierend auf zehn Aufnahmen kann angenommen werden, dass 0,1 Gew.-% CNTs durch die nasschemische Behandlung homogen auf der Oberfläche der PSN108-Späne verteilt werden konnten.

Schmelzen und Abguss

Im nächsten Schritt wurden die beschichteten PSN108-Späne in einen keramischen Tiegel platziert und in einem widerstandsbeheiztem Rohrofen VST 12/-/200 (Firma CARBOLITE LTD.) bei 1150 °C unter Schutzgasspülung aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde anschließend für 5 min mit einem geschichteten Rührstab aus Wolfram bei 350 U_{min} durchmischt, um die Verteilung der CNTs weiter zu unterstützen. Nach dem Rührvorgang wurde die Schmelze in zylindrische ($d = 10$ mm, $h = 90$ mm) Grafitkokillen im fallenden Guss abgegossen. Referenzproben wurden durch eine identische Vorgehensweise hergestellt. Zum einen wurden reine PSN108-Späne (*PSN108*) und zum anderen 0,1 Gew.-% CNTs mit PSN108-Spänen ohne nasschemischen Schritt (*PSN108_{01CNT}*) im Keramiktiegel aufgeschmolzen und abgegossen. Bei den Varianten mit CNTs, *PSN108_{01CNTc}* und *PSN108_{01CNT}*, waren im Tiegel nach dem Abguss Rückstände der CNTs zu finden. Bei Variante *PSN108_{01CNTc}* bestanden diese aus fein dispersem CNT-Pulver wohingegen bei Variante *PSN108_{01CNT}* schwarzweiße Kohlenstoffkügelchen mit einem mittleren Durchmesser von $\sim 0,5$ mm zurückblieben. Aus den erstarrten zylindrischen Stäben wurden Proben für Druckversuche und tribologische Stift-Scheibe-Versuche gefertigt.

Auswertung: Druckversuche

Die uniaxialen Druckversuche wurden nach DIN 50106 bei Raumtemperatur im unteren Prüfraum (maximale Kraft 200 kN) durchgeführt. Abbildung 6.14 zeigt die aus jeweils drei Proben gemittelten Spannungs-Stauchungs-Kurven der drei Probenvarianten: *PSN108_{01CNTc}*, *PSN108_{01CNT}* und *PSN108_{ref}*. Das zusätzliche Diagramm zeigt, dass die maximal zu erreichende Druckfestigkeit bei 50 %

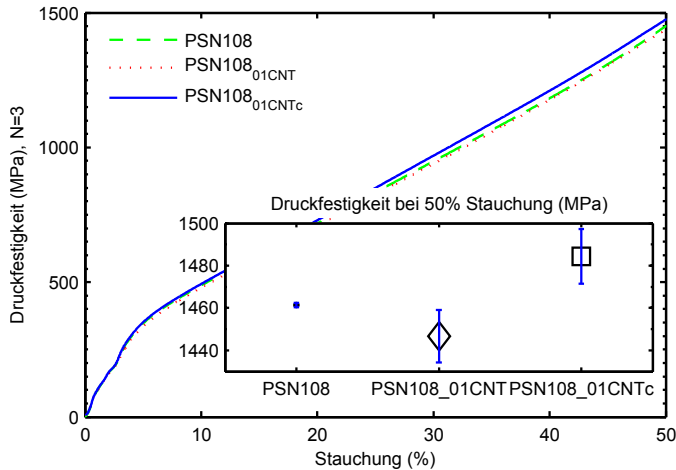


Abbildung 6.14.: Spannungs-Stauchungs-Diagramm der abgegossenen Proben: *PSN108_{01CNTc}* 0,1 Gew.-% CNT nasschemisch an PSN108-Späne gebunden, *PSN108_{01CNT}* 0,1 Gew.-% CNT ohne nasschemischen Schritt mit PSN108-Spänen vermischt, *PSN108* reine PSN108-Späne.

Stauchung der Probe *PSN108_{01CNTc}* leicht über den anderen Probenvarianten liegt, wobei eine direkte Zugabe von CNTs ohne nasschemischen Schritt zur Verschlechterung der Druckfestigkeit im Vergleich zur Referenzprobe *PSN108* führte. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass eingeschlossene CNT-Agglomerate als Defekte, anstelle als Verstärkung wirken. Jeglicher Zusatz von CNTs zum Matrixmaterial führte zu einem Anstieg der Streuung der gemessenen Werte, was eine Störung des homogenen Gussgefüges vermuten lässt. Wie auch in den Veröffentlichungen von Li et al. [LI10], konnte kein Anstieg der $R_{d0,2}$ -Stauchungsgrenze festgestellt werden. Die dargestellten Ausführungen sind in [HIPP13] zusammengefasst.

Auswertung: Tribologische Stift-Scheibe Versuche

Tribologische Stift-Scheibe Versuche wurden nach DIN ISO 7148-1 bei Raumtemperatur und ungeschmierten Bedingungen durchgeführt. Jeweils drei Stifte ($d = 8 \text{ mm}$, $h = 25 \text{ mm}$) wurden aus den drei verschiedenen Probenvarian-

ten gefertigt. Die Scheiben wurden aus 16MnCr5 mit einer Rockwell Härte von HRC58 und einer Oberflächenrauigkeit von $< 0,8 \mu\text{m}$ gefertigt. Die Experimente wurden mit einer Flächenpressung von $1 \text{ N}/\text{mm}^{-2}$ bei einer Reibgeschwindigkeit von $0,5 \text{ m}/\text{s}$ und einer Dauer von 4 Stunden durchgeführt. Die Tabelle in Abbildung 6.15 fasst die Parameter des Stift-Scheibe-Aufbaus und die Werte des Reibkoeffizienten am Beginn, im Maximum und nach dem Einlauf zusammen. Die maximal auftretenden Reibkoeffizienten der getesteten Werkstoffe mit CNTs weisen niedrigere Werte als die des Referenzmaterials auf. Die Graphen der trockenen dynamischen Reibung ($N = 3$, geglättet durch gleitenden Druckschnitt mit einer Fenstergröße von $w = 600$) sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Die reine PSN108 Probe weist ausgeprägtes Stick-Slip Verhalten auf wobei bei den anderen Varianten geringe Fluktuationen zu erkennen sind. Im zusätzlichen Diagramm wird für ein Probenset exemplarisch der Abrieb in mg über die ganze Laufzeit dargestellt. Für die geringe Anzahl von drei Proben je Abguss kann kein signifikanter Unterschied des Abriebs festgestellt werden. Vergleicht man die Literaturwerte zum tribologischen Verhalten von sintermetallurgisch hergestellten CuCNT-Kompositen [CHEN03, KIM07, LIN11], konnten Verbesserungen des Reibkoeffizienten erst bei einer Zugabe von 15 Vol.-% vergleichbar zu 3 Gew.-% CNTs erreicht werden. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass eine Zugabe von 0,1 Gew.-% von CNTs zu gering ist um den Reibkoeffizienten nach dem Einlauf durch die selbstschmierenden Eigenschaften der CNTs zu senken. Die Rückstände im Tiegel nach dem Abguss verringern den tatsächlich inkorporierten CNT-Gehalt im Gussgefüge weiterhin.

Auswertung: Raman-Analyse

Um nun zu verifizieren, dass CNTs in der PSN108-Matrix vorhanden sind wurde jeweils eine Druckprobe der Abgüsse PSN108 und PSN108_{01CNTc} in einer 2%-igen HCl Lösung aufgelöst, gefiltert und mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ausgewertet. Abbildung 6.16 zeigt das Raman-Spektrum von reinen CNTs im Lieferzustand und den gefilterten Überresten der Druckprobe aus dem Abguss PSN108_{01CNTc}. Im Filterpapier der aufgelösten Probe PSN108 wurden wie zu erwarten war keine Rückstände gefunden. Aufgrund des charakteristischen Raman-Spektrums (Im Raman-Spektrum erster Ordnung, zeigen alle

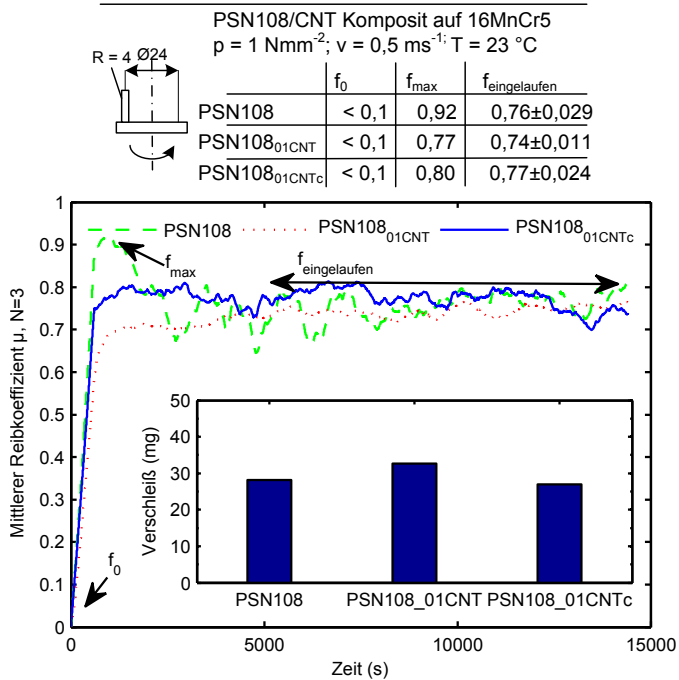


Abbildung 6.15.: Reibverschleißmessung der gegossenen PSN108-CNT-Proben: *PSN108_{01CNTc}* 0,1 Gew.-% CNT nasschemisch an PSN108-Späne gebunden, *PSN108_{01CNT}* 0,1 Gew.-% CNT ohne nasschemischen Schritt mit PSN108-Spänen vermischt, *PSN108* reine PSN108-Späne.

graphitähnlichen Materialien, auch CNTs, einen starken Peak um 1580 cm^{-1} (G) (hochfrequenter E_{2g} Mode erster Ordnung), ein Band um 1350 cm^{-1} (D) und ein schwaches Band um 1620 cm^{-1} (D') bei einer Laseranregung von 514,5 nm. Im Raman-Spektrum zweiter Ordnung, sind die Hauptlinien 2450 cm^{-1} , 2705 cm^{-1} (G'), 2945 cm^{-1} (G+D), 3176 cm^{-1} (2G) und 3244 cm^{-1} (2D') (vgl. [ANTU06]) ist der Nachweis gelungen, dass CNTs in der PSN108-Matrix durch das nasschemische Verfahren eingeschlossen waren. Aussagen über den tatsächlich inkorporierten CNT-Gehalt und die Art der Verbindung zwischen CNTs und der PSN108-Matrix werden durch diese Untersuchungen nicht beantwortet.

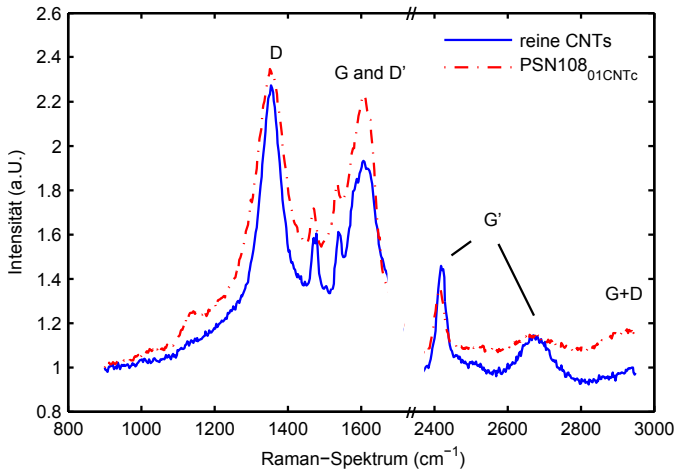


Abbildung 6.16.: Raman-Spektrum der chemisch gelösten Druckprobe $PSN108_{01CNTc}$ und reiner Bayer Baytubes C 150P.

Aus diesem Testversuch gingen zwei Anforderungen an weitere Versuche hervor. Zum einen war die Schutzgasflutung prozesstechnisch nur während des Schmelzvorganges möglich, da der Inhalt des Tiegels händisch in die Kokille gegossen wurde. Durch den einfachen Aufbau der Grafitkokille konnte nur im fallenden Guss abgegossen werden. Insofern war die Formfüllung hinsichtlich eines homogenen Gefüges mit einer geringen Anzahl an Einschlüssen ungünstig. Für weitere Untersuchungen ist die **Schutzgasflutung während des Schmelz- und Gießvorganges** aufrecht zu erhalten sowie eine Kokille zu verwenden, die es erlaubt die **Proben steigend zu gießen**.

6.2.2. Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit

In einem zweiten Testversuch, der im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Florian Heilmeier durchgeführt wurde, wurde das Problem der CNT-Agglomeration durch einen Zwischenschritt minimiert. Hierzu wurde in lasergesinterten Gussformen wasserstrahlgeschnittene Plättchen ($l = 80 \text{ mm}$, $b = 8 \text{ mm}$, $t = 1$ und 2 mm)

aus heiss gepresstem CuCNT-Komposit mit der Lagerlegierungsentwicklung PSN108 umgossen und die Temperaturen, welche zum vollständigen Aufschmelzen der Komposite notwendig waren, simulativ und messtechnisch bestimmt.

Versuchsablauf

Abbildung 6.18 zeigt den Versuchsablauf des Testversuchs. Für die Erstellung einer formfüllungs- und erstarrungsoptimierten Gussform wurde ein CAD-Modell erstellt und dieses in iterativen Schleifen, mit Hilfe der Gießsimulationssoftware MAGMA 5, ausgelegt. Die Gussgeometrie besteht aus einem Einguss

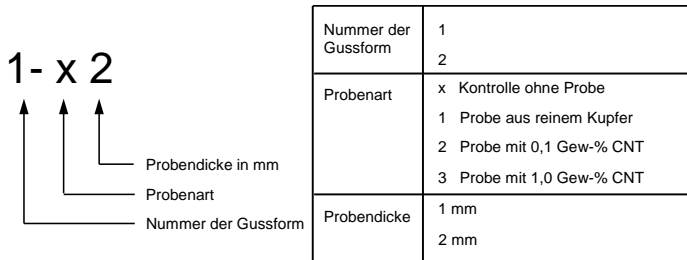


Abbildung 6.17.: Zusammensetzung und Probenbezeichnung der heiss gepressten CuCNT-Plättchen.

mit kreuzförmig abzweigenden Läufen welche insgesamt 8 Proben, also 2 pro Lauf durch Anschnitte mit Schmelze versorgen können. Nach dem Design der formfüllungs- und erstarrungsoptimierten Formgeometrie wurden zwei Sandformen mit Hilfe einer EOS 700 Sinteranlage gefertigt. Diese wurde mit wasserstrahlgeschnittene Plättchen ($l = 80\text{ mm}$, $b = 8\text{ mm}$, $t = 1\text{ und }2\text{ mm}$) aus heiss gepresstem CuCNT-Komposit (vgl. Abbildung 6.17) bestückt und mit PSN108 umgossen.

Abbildung 6.17 zeigt die Probenomenklatur. Beide gesinterten Sandgussformen wurden identisch mit Proben bestückt: Zwei Kavitäten wurden frei gelassen, zwei mit heiss gepresstem reinen Kupfer und jeweils zwei mit heiss gepresstem Kupfer mit 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-% CNT. Die jeweiligen Proben gleicher stofflicher Zusammensetzung unterschieden sich in der Plättchendicke

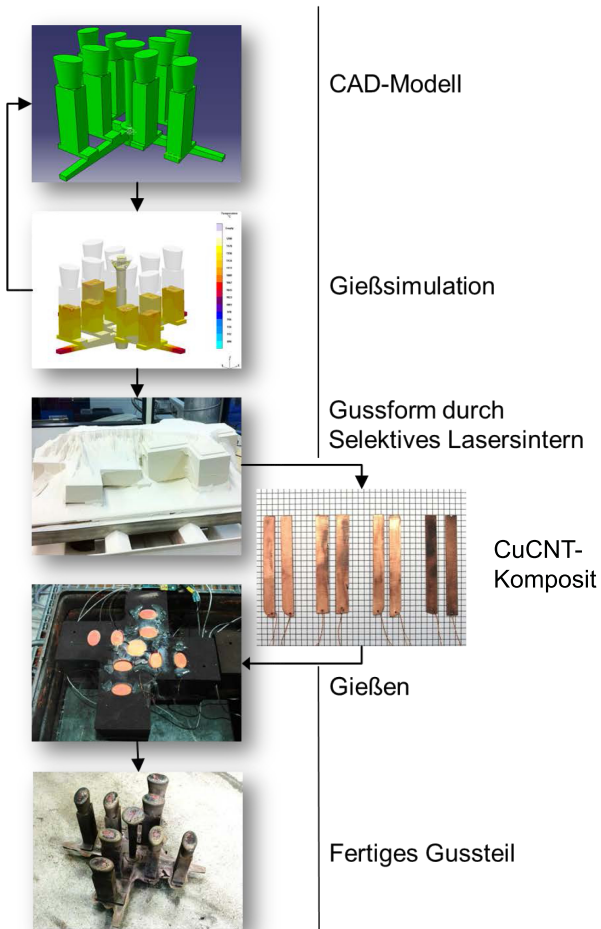


Abbildung 6.18.: Versuchsablauf des Testversuches: Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit.

von 1 mm bzw. 2 mm. Um einen optimalen Stoffschluss zwischen Schmelze und Plättchen zu ermöglichen wurden die Proben mit feinem Schleifpapier über-schliffen um oxidierte Stellen zu entfernen. Desweiteren wurde die Oberfläche

im Salzsäurebad mit einer Säurekonzentration von 32% chemisch gereinigt und mit Ethanol abgespült.

Jede Form wurde mit acht Thermoelementen (Thermoelement K, Klasse 2, Genauigkeit $\pm 2,5$ °C), mittig im Anschnitt positioniert, instrumentiert. In Form 2 wurden zusätzlich bei zwei Proben Thermoelementdrähte auf Höhe 25 mm und 75 mm über dem Anschnitt gespannt. Die Schmelzmenge betrug 13 kg PSN108 bei einer Schmelzetemperatur von 1200 °C. Der Abguss erfolgte mit Gießgestell und durch Hand. Form 1 wurde mit einer Gießdauer von 10 s abgegossen, Form 2 mit einer Gießdauer von 12 s. Nachdem die gesamte Form auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Proben ausgeformt und vom Angussystem getrennt.

Bewertung: Aufschmelzgrad

Zur Bewertung des Aufschmelzgrades der heiss gepressten Plättchen wurden Mikroschliffe in Abständen von 16 mm angefertigt (vgl. A.3). Kratzerfreie Schliffe gestalteten sich schwierig, da durch die Porosität des heissgepressten Werkstoffes Schleifmittel im Werkstoff verblieb, welches sich schwer ausspülen ließ und somit bei nachfolgenden Poliervorgängen wieder an die Oberfläche kam und zu Kratzern führte. Die Schliffe aller Proben wurden durch eine Sichtprü-

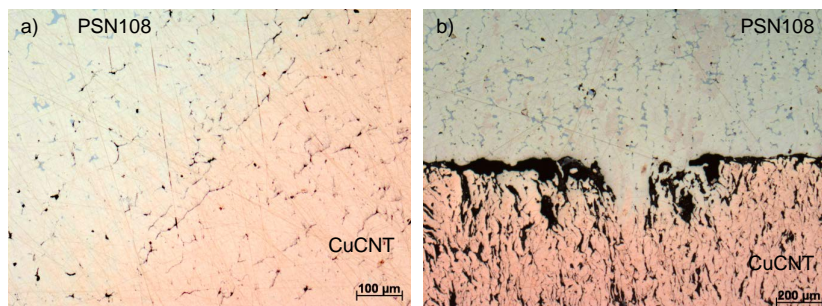


Abbildung 6.19.: Mikroskopische Aufnahmen des Gefüges: a) Probe 2-22, Klasse 2: Gußform 2, 0,1 Gew.-% CNT, Probendicke 2 mm , b) Probe 2-32, Klasse 4: Gußform 2, 1 Gew.-% CNT, Probendicke 2 mm

fung in 4 Klassen eingeteilt, wobei unter Klasse 1 ein vollständiges Auflösen des heiss gepressten CuCNT-Komposites verstanden wird. Bei Klasse 2 ist das CuCNT-Komposit weitestgehend aufgelöst, wobei noch vereinzelt kupferreiche Stellen erkennbar sind. Klasse 3 kennzeichnet eine stoffschlüssige Verbindung zwischen CuCNT-Komposit und PSN108, während bei Klasse 4 keinerlei Anbindung erfolgte. Zur Verdeutlichung der Kriterien dieser Einteilung vergleicht Abbildung 6.19 Lichtmikroskopaufnahmen von Proben der Klasse 2 und 4.

Erläuterung zur Bewertung:

- 1: vollständiges Aufschmelzen des CuCNT-Komposits
- 2: CuCNT-Komposit aufgelöst, Kupferkonzentration noch sichtbar
- 3: stoffschlüssige Anbindung des CuCNT-Komposits an die Matrix ohne Auflösen
- 4: keinerlei Anbindung
- -: reiner PSN108-Guss

Probe 2-22 (Abbildung 6.19a) weist im Schliffbild rechts unten noch eine Kupfer-CNT-Konzentration des CuCNT-Komposits auf (Klasse 2). Dies wird durch einen kontinuierlichen Verlauf zwischen den charakteristischen Strukturen des Lagerwerkstoffes (links) und der des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit 0,1 Gew.-% CNT (rechts) sichtbar. Probe 2-32 (Abbildung 6.19b) hingegen zeigt nur punktuell einen Stoffschluss. Der hohe Anteil an CNTs (1 Gew.-% CNT) wirkt als thermische Isolationsschicht und verhindert den homogenen Stoffschluss beider Werkstoffe.

Alle Probenabschnitte wurden nun anhand der Mikroschliffe klassifiziert. Abbildung 6.20 zeigt das Ergebnis der Proben, welche der Klasse 1 zugeordnet werden konnten. Die Kreuze weisen auf den Probenabschnitt hin, bei dem das CuCNT-Komposit vollständig aufgeschmolzen ist.

Bewertung: Temperaturen

Mit Hilfe der Kartierung der Mikroschliffe nach Klasse 1 wurden anschließend aus den gemessenen und simulierten Temperaturkurven die Schmelzetempe-

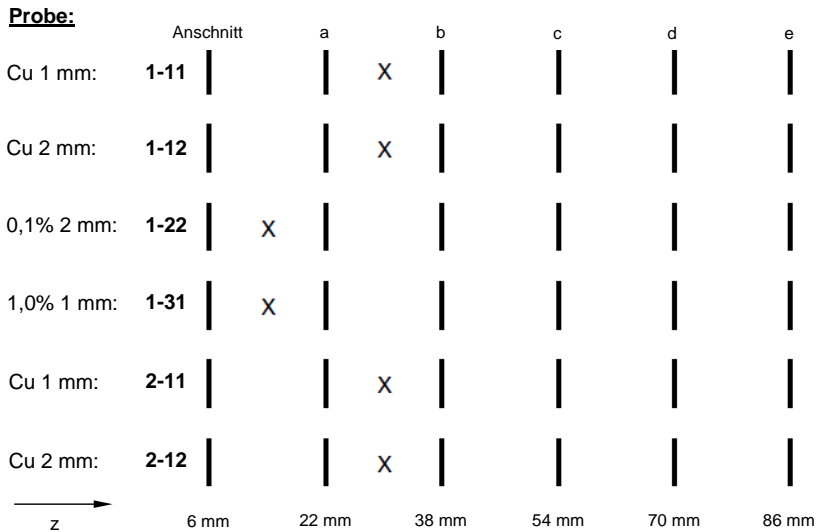


Abbildung 6.20.: Kartierung der Mikroschliffe nach Klasse 1: vollständiges Aufschmelzen des CuCNT-Komposits.

turen beim Abguss an den Abschnittübergängen (vgl. Abbildung 6.20: Anschnitt- a, a-b)ermittelt. Abbildung 6.21 fasst die ermittelten Abschnittstemperaturin-

Art der Probe Werkstoff, Dicke d	Proben	Temperaturbereich in °C	ΔT_{max} in Bezug auf T_{liqCu} in °C	Positionierung der Proben
Cu 1 mm	1-11	1095 - 1077	12	
Cu 2 mm	1-12	1085 - 1064	2	
CuCNT 0,1%	1-22	1083 - 1057	0	
CuCNT 1,0%	1-31	1109 - 1102	26	
Cu 1 mm	2-11	1080 - 1067	-3,0	
Cu 2 mm	2-12	N/A	N/A	

Abbildung 6.21.: Mikroskopische Aufnahmen des Gefüges: a) Probe 2-22, b) Probe 2-32.

tervale zusammen und gibt die Differenz zur Liquidustemperatur von Kupfer

$T_{Liqu,Cu} = 1083 \text{ °C}$ an. Nach den Messungen konnten die Plättchen bei Temperaturen von $T_{Liqu,Cu} = 1083 \text{ °C}$, $+26 \text{ °C}$, -3 °C aufgeschmolzen werden (Thermoelement K, Klasse 2, Genauigkeit $\pm 2,5 \text{ °C}$). Die höchsten Temperaturen über $T_{Liqu,Cu}$ zum Aufschmelzen wurden für den heiss gepressten Werkstoff Cu1CNT mit $+26 \text{ °C}$ benötigt.

Aus diesem Testversuch gingen zwei Anforderungen an weitere Versuche hervor. Die Herstellung eines homogenen PSN108-CNT-Komposits durch den Verbunduss von CuCNT-Komposit und PSN108-Schmelze ist nur bei einer geringen CNT-Konzentration Komposit von 0,1 Gew.-% CNT möglich. Die hierzu notwendige Schmelztemperatur am Komposit muss bei $T_{Liqu,Cu} = 1083 \text{ °C}$, $+26 \text{ °C}$ liegen. Daraus ergibt sich eine maximale Heiztemperatur des Tiegels für den zu konstruierenden Versuchsofen von mindestens $T = 1200 \text{ °C}$.

6.2.3. Schlussfolgerungen aus den Testversuchen

Aus diesen Testversuchen gingen vier Anforderungen an die Entwicklung des Versuchsofens hervor.

- 1: Schutzgasatmosphäre während Schmelz- und Gießvorgang
- 2: Tiegeltemperatur von mindestens $T = 1200 \text{ °C}$
- 3: Steigender, wiederholgenauer Abguss
- 4: CuCNT-Komposit mit 0,1 Gew.-% CNT

Zum einen war die Schutzgasflutung im ersten Testversuch prozesstechnisch nur während des Schmelzvorganges möglich, da der Inhalt des Tiegels händisch in die Kokille gegossen wurde. Durch den einfachen Aufbau der Grafitkokille konnte nur im fallenden Guss abgegossen werden. Somit war die Formfüllung hinsichtlich eines homogenen Gefüges ungünstig.

Aus dem zweiten Testversuch ging hervor, dass der Verbundguss von CuCNT-Komposit und einem Umguss aus PSN108 zielführend zur schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen ist, jedoch mit dem Einsatz von CuCNT-Kompositen mit geringen CNT-Gehalten (0,1 Gew.-% CNT). Die Temperaturen am CuCNT-Komposit die zum Aufschmelzen notwendig sind la-

gen nach den Untersuchungen bei $T_{\text{Aufschmelz}} = 1110 \text{ °C}$. Somit ergibt sich eine minimale Heiztemperatur des zu konstruierenden Versuchsofens von mindestens $T = 1200 \text{ °C}$, da Temperaturverluste beim Abguss mit einkalkuliert werden müssen.

6.3. Entwicklung des Versuchsofens – Carbon Composite Caster CCC

6.3.1. Versuchsplan

Abbildung 6.22 zeigt den zweiteiligen Versuchsplan der schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen.

Der erste Teil umfasst die Entwicklung eines Versuchsofens zur Untersuchung der schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen. Hierzu wurden die aus den Testversuchen hervorgegangenen Anforderungen in die Konstruktion und in den Aufbau der Versuchsanlage Carbon Composite Caster - CCC auf Basis eines widerstandsbeheizten Rohrofens STF 15/-/450 der Firma CARBOLITE GMBH berücksichtigt.

Anschließend konnte mit der entworfenen Versuchsanlage die ersten Versuche für einen homogenen Verbundguss von heiss gepresstem CuCNT-Komposit und PSN108-Gusswerkstoff durchgeführt werden. Die hierbei veränderten Parameter waren die Gießtemperatur und der CNT-Gehalt im heiss gepressten CuCNT-Komposit. Als auszuwertendes Ergebnis wurde der Aufschmelzgrad des CuCNT-Komposits über die Qualität des Gefüges durch Mikroschliffe beurteilt.

Aufbau und Funktion des Versuchsofens

Aus den Testversuchen ging hervor, dass der stabilen prozesstechnischen Gestaltung des Gießvorgangs ein hoher Stellenwert zukommt, um Einflüsse von inkorporierter CNTs in der PSN108-Matrix identifizieren zu können. Hierzu wurden Anforderungen definiert, die in der Konstruktion einer Versuchsanlage, basierend auf einem widerstandsbeheizten Rohrofen, umgesetzt wurden. Zu den Anforderungen zählen Einsatz- bzw. Heiztemperaturen bis 1200 °C bei Schutz-


Teil 1 (utg, TU München)	Ziel: Entwicklung eines Versuchofens zur Untersuchung der schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen	
	Anforderungen: <ul style="list-style-type: none"> • Schutzgasatmosphäre während Schmelz- und Gießvorgang • Erreichbare Tiegeltemperatur von 1200 °C • Steigender Guss mit wiederholgenau festlegbarem Gießzeitpunkt • Steuerung von Gaszufuhr, Gießzeitpunkt und Temperatur 	
	Konzeption, Konstruktion Aufbau und Test der Versuchsanlage: Carbon Composite Caster – CCC auf Basis eines widerstandsbeheizten Rohrofens STF 15/-/450 der Firma Carbolite GmbH	
Teil 2 (utg, TU München)	Ziel: Homogener Verbundguss von heiss gepresstem CuCNT-Komposit und PSN108-Gusswerkstoff	
	Veränderte Parameter: <ul style="list-style-type: none"> • Gießtemperatur • CNT-Gehalt im heiss gepressten CuCNT-Komposit 	
	Versuchsanlage: Carbon Composite Caster – CCC	Werkstoffkombination: PSN108 PSN108 + Cu PSN108 + Cu01CNT PSN108 + Cu1CNT
	Untersuchte Parameter des Testversuchs: Aufschmelzgrad des CuCNT-Kompositen und Gefüge (Mikroschliffe)	

Abbildung 6.22.: Zweiteiliger Versuchsplan der schmelzmetallurgischen Herstellung von PSN108-CNT-Kompositen.

gasatmosphäre während des Schmelz- und Gießvorgangs. Um die Wiederholgenauigkeit der Versuche zu ermöglichen ist eine automatisierte Steuerung von Gaszufuhr, Gießzeitpunkt und Temperatur notwendig. Eine Voraussetzung hierzu ist die Temperaturregelung und -aufzeichnung durch mehrere Thermoelemente. Die Anforderungen der Kokille wurden in einer formfüllungsoptimierten und simulativ ausgelegten Grafitkokille, welche im steigenden Guss zu gie-

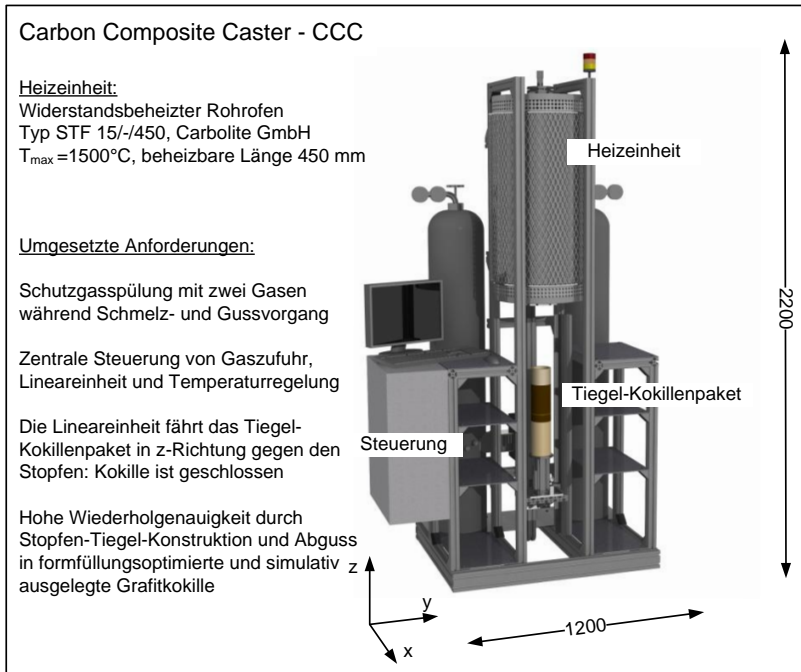


Abbildung 6.23.: Anforderungen an den Versuchsofen - Carbon Composite Caster CCC

ben ist, umgesetzt. Für weiterführende Versuche sollte ebenso die Möglichkeit gegeben sein Legierungskomponenten und/oder eine Ultraschallsonotrode, zur Homogenisierung der Schmelze, während des Schmelzvorganges in den Tiegel einzubringen. Abbildung 6.23 zeigt eine CAD-Ansicht der realisierten Versuchsanlage in der Aussenansicht, mit den Hauptkomponenten Heizeinheit (Basis: Typ STF 15/-/450, CARBOLITE GMBH), Steuerung und Tiegel-Kokillenpaket sowie den zusammengefassten, umgesetzten Anforderungen.

Im Folgenden wird der Aufbau und die Funktion des konzipierten Versuchsofens näher beschrieben. Wie bereits erwähnt wurde als Basis für die Konstruktion der Versuchsanlage ein Rohrofen Typ STF 15/-/450 der Firma CARBOLITE

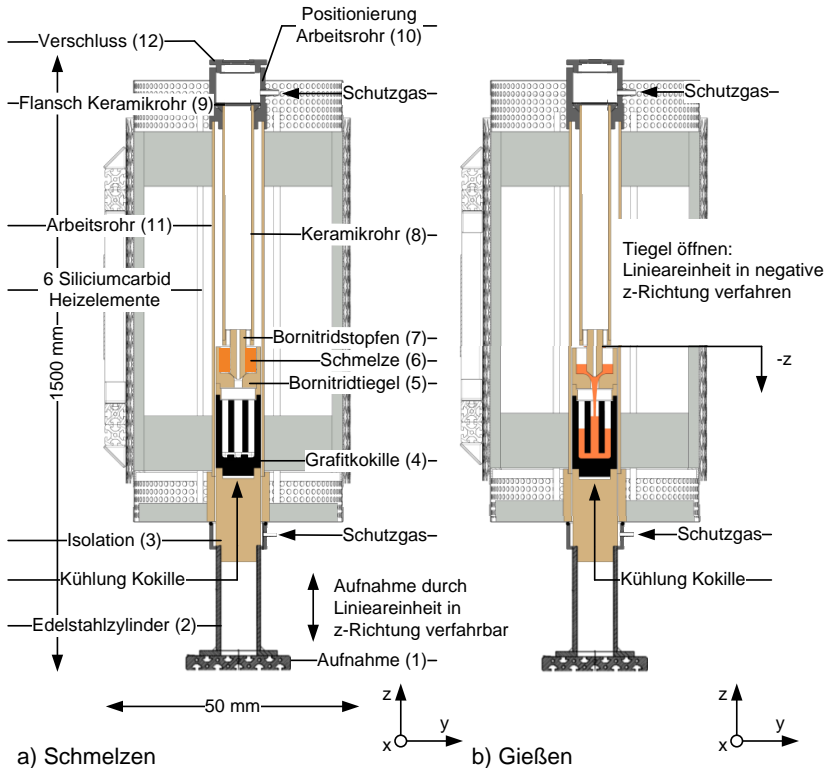


Abbildung 6.24.: Versuchsofen - Carbon Composite Caster CCC - Detail

GMBH verwendet. Abbildung 6.24 zeigt einen Schnitt in zy-Ebene durch die Achse des Rohrofens mit den zwei wichtigsten Zuständen der Versuchsanlage: a) Schmelzen, bei geschlossenem Tiegel b) Gießen bei geöffnetem Tiegel. Mit einer Leistung von 5,5 kW ermöglicht der Rohrofen durch sechs um das Arbeitsrohr (11) ($D = 85$ mm) angeordnete Heizelemente aus Siliziumcarbid (SiC-Heizelemente) Temperaturen bis zu 1500 °C. Das Arbeitsrohr, in dem sich der Stopfenaufbau (7,8,9) und das Tiegel-Kokillenpaket (5,4,3) befindet, ist aus Mullite der Firma W. HALDENWANGER TECHNISCHE KERAMIK GMBH Co. KG. Der zylindrische Aufbau des Tiegel-Kokillenpakets steht auf einer Aufnahme

(1), welche durch eine Lineareinheit in z-Richtung verfahrbar ist. Der zentrierte Edelstahlzylinder (2) ist mit der Aufnahme (1) verschraubt. Auf die Zentrierung wird ein Paket aus der Isolation aus Feuerfeststein (3), der zweiteiligen Grafitkokille (4) und dem Bornitridtiegel (5) aufgesteckt. Dieser Tiegel wird von einem Bornitridstopfen (6) verschlossen, der in ein Keramikrohr ($d = 450 \text{ mm}$) (7) mit Hochtemperaturkleber eingeklebt ist und das in der Positionierung des Arbeitsrohres (10) über einen, an das Keramikrohr angeklebten Flansch (9), eingehängt ist. Somit hat der Stopfenaufbau (7,8,9) einen Freiheitsgrad in z-Richtung. Dieser Freiheitsgrad ist notwendig um das Eigengewicht des Stopfenaufbaus (7,8,9) zum Verschließen des Tiegels (5) zu nutzen. Um nun den Tiegel (5) mit dem Stopfen (7) zu schließen (vgl. Abbildung 6.24a)) wird die Aufnahme (1) durch die Lineareinheit in z-Richtung verfahren. Hierbei zentriert sich der Stopfen (7) im mit Schmelzgut bestückten Tiegel und verschließt ihn durch das Eigengewicht des angehobenen Stopfenaufbaus (7,8,9). Durch Bohrungen im Stopfen (7) wird gewährleistet, dass die Kokille (4) und der Tiegel (5) kontinuierlich mit Schutzgas (Argon und/oder Formiergas) gespült und über zwei Ventile am oberen und am unteren Ende des Arbeitsrohres in den Ofenraum eingeleitet werden kann. Ist das Schmelzgut aufgeschmolzen und bereit zum Abguss, verfährt die Lineareinheit die Aufnahme (1) in negative z-Richtung (vgl. Abbildung 6.24b)). So wird der Tiegel (5) geöffnet und die Schmelze kann in die Grafitkokille (4) einströmen. Die Grafitkokille besteht aus einem mittigem Einguss und vier sternförmig abzweigenden Anschnitten, welche in vier zylindrische Proben mit den Abmessungen $10 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ münden. Die maximale Gießgeschwindigkeit im Anschnitt wurde simulativ mit $v = 0,8 \text{ m/s}$ bestimmt, was einer Formfüllzeit von $t = 1,6 \text{ s}$ entspricht.

Tiegel-Kokillenpaket

Abbildung 6.25 stellt im Detail das Tiegel-Kokillenpaket im Schnitt dar. Durch den 135° Schnitt wird deutlich, dass sich jeweils zwischen zwei Probenkavitäten ein Kühlkanal befindet, welcher mit Schutzgas und Druckluft gespült werden kann. Um während des Aufheizens zu verhindern, dass sauerstoffhaltige Luft angesaugt wird, ist es möglich die Kühlung durch ein Zwei-Wege-Ventil gänzlich zu unterbinden oder mit reaktionsarmen Schutzgas zu betreiben. Durch die

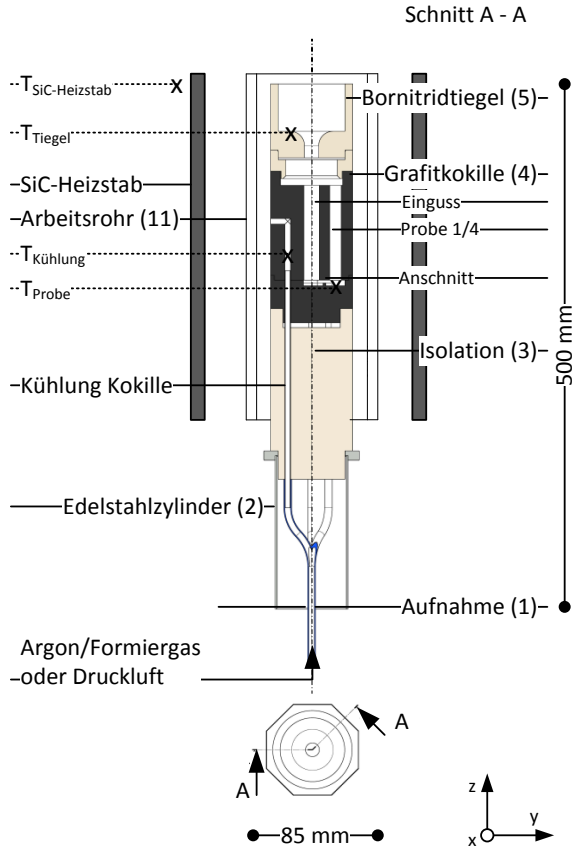


Abbildung 6.25.: Detailschnitt des Tiegel-Kokillenpaketes mit gekennzeichneten Temperaturmessstellen vom SiC-Heizelement $T_{SiC-Heizstab}$, vom Tiegel T_{Tiegel} , der Probe T_{Probe} und der Kühlung $T_{Kühlung}$.

beiden gemessenen Temperaturen am SiC-Heizelement $T_{SiC-Heizstab}$ und am Tiegel T_{Tiegel} wird der Heizvorgang durch einen PI-Regler geregelt. Dieser hat die Aufgabe die vorgegebene Solltemperaturkurve der zu fahrenden Temperaturrampe T_{Soll} möglichst genau im Tiegel T_{Tiegel} , die Thermoelementspitze sitzt in einer Bohrung 2 mm unter dem Tiegelboden, über die Regelung der SiC-

Heizelemente $T_{SiC\text{-Heizstab}}$ abzubilden. Durch die Nähe der Thermoelements Spitze des Tiegel-Thermoelementes zur Schmelze (2 mm) entspricht die gemessene Temperatur im Tiegel T_{Tiegel} annähernd der Temperatur der Schmelze. Abbildung 6.26 zeigt die gemessenen ($T_{SiC\text{-Heizstab}}$ und T_{Tiegel}) bzw. vorgegebenen T_{Soll} Temperaturwerte, während eines Aufschmelzvorganges.

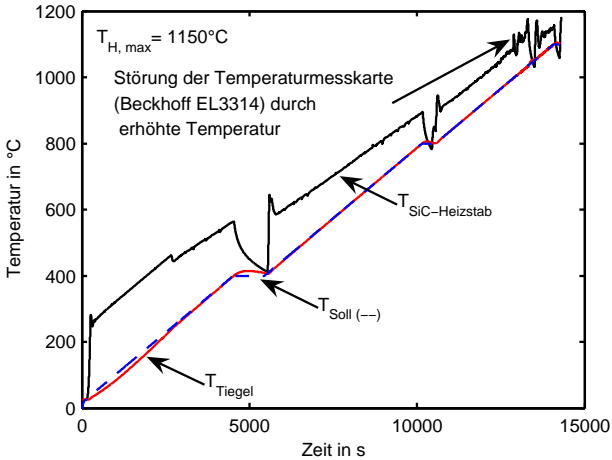


Abbildung 6.26.: Temperaturkurven der Ofensteuerung: Solltemperatur T_{Soll} , geregelte Temperatur am SiC-Heizelement $T_{SiC\text{-Heizstab}}$ und am Tiegel T_{Tiegel} .

6.3.2. Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit im CCC

Für jeden Versuch wurde der Tiegel des entwickelten Versuchsofens mit 700 g PSN108 bestückt und in die Kokille wurden drei Plättchen ($l = 80 \text{ mm}$, $b = 5 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ mm}$) aus CuCNT-Komposit mit CNT-Gehalten von 0 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-% CNT mit Hilfe von Kupferdraht zentrisch in die zylindrische Kavität eingehängt. Bevor die Plättchen in die Kokille eingebracht wurden, wurde die Oberfläche von Reststoffen und Oxiden durch ein 15-minütiges Bad in Salzsäure (20%) befreit. Eine Probenkavität blieb für eine PSN108 Referenzprobe unbestückt. Für die Versuche wurden auf Basis der Testversuche zwei Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150 \text{ °C}$ und 1200 °C gewählt und als maximale

ganges findet ausschließlich unter Argonspülung statt. Nach dem Durchlaufen dieser Aufheizphase wird aus Sicherheitsgründen nicht automatisiert sondern durch den Bediener der Anlage die Lineareinheit entriegelt und zum Abguss 5 mm nach unten gefahren. Abbildung 6.27 zeigt die aufgezeichneten Temperaturkurven an den in Abbildung 6.25 gezeigten Temperaturmessstellen $T_{Probe1/2}$ und $T_{Kuehlung}$. Die Temperaturkurve der Kühlung $T_{Kuehlung}$ wird auf halber Höhe der Kokille gemessen und somit näher an der Wärmekapazität der Schmelze als die Proben temperaturen $T_{Probe1/2}$, welche am Boden der Proben gemessen werden. Nach dem Abguss wird die Kokille im Ofenraum bis 600 °C gehalten und mit Schutzgas gekühlt. Anschließend wird der Tiegel aus dem Ofenraum herausgefahren und an der Atmosphärenluft mit Druckluft auf Raumtemperatur herunter gekühlt.

6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus zwei Testversuchen wurden die Anforderungen für die Entwicklung und den Aufbau des Versuchsofens Carbon Composite Caster - CCC abgeleitet. Mit den Umsetzungen dieser Anforderungen in der Versuchsanlage gelangen erste Versuche zur Herstellung eines PSN108CNT-Komposits. Hierzu wurde die zum Abguss notwendige Prozesstechnik entwickelt und die optimale Prozessführung, welche zum vollständigen Aufschmelzen des CuCNT-Komposits führt, bestimmt. Das Diagramm in Abbildung 6.28 zeigt die gemessenen Maximaltemperaturen der Proben $T_{Probe1/2}$ in Abhängigkeit der im Versuch gewählten maximalen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150$ °C und 1200 °C. Die Messungen zeigen Maximalwerte von 1056 °C–1079 °C bei $T_{H,max} = 1200$ °C und 1005 °C–1021 °C bei $T_{H,max} = 1150$ °C. Die Abweichungen von 23 °C bzw. 16 °C resultieren aus einer über den Durchmesser ungleichmäßigen Temperaturverteilung im Arbeitsrohr. Nachdem die Abweichung der gemessenen Proben temperaturen zwischen zwei Versuchen nur 7 °C beträgt, ist die ungleichmäßige Temperaturverteilung im Arbeitsrohr wiederholgenau. Die Temperatureinbrüche beim Versuch mit der maximalen Heiztemperatur von $T_{H,max} = 1150$ °C können auf die Position des Thermoelementes zurück geführt werden, das durch eine Bohrung ($d = 1,5$ mm) von Unten in den Probenraum eingeführt wurde. Die Spitze des Thermoelementes befindet sich dann 1 mm mittig über dem Probenboden.

Ist die Thermoelements Spitze in die Bohrung nun verschoben (< 1 mm über dem Probenboden), bekommt der Messfühler später als der Probenboden Kontakt mit der heissen Schmelze. Durch den geringen Durchmesser der Bohrung erstarrt die Schmelze sehr schnell und es kommt zu einem Temperaturabfall. Oberhalb der Bohrung des Thermoelements füllt sich die Probenkavität weiterhin mit Schmelze und somit steigt die vom Thermoelement aufgezeichnete Temperatur wieder an.

Nach beiden Abgüssen wurden alle vier abgegossenen, zylindrischen Proben entnommen und zu Mikroschliffen präpariert. Die Schliffe sind bei gleicher Höhe, $h = 15$ mm vom Boden der Probenkavität entfernt, im rechten Winkel zur Gußrichtung erstellt worden. Abbildung 6.29 zeigt die Klemm III geätzten Mikroschliffe der jeweils vier Proben, abgegossen bei unterschiedlichen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150$ °C und 1200 °C sowie unterschiedlich umgossen bzw. aufgelösten heiss gepressten CuCNT-Plättchen. Im ersten Versuch bei einer maximalen Heiztemperatur von $T_{H,max} = 1150$ °C konnten die heiss

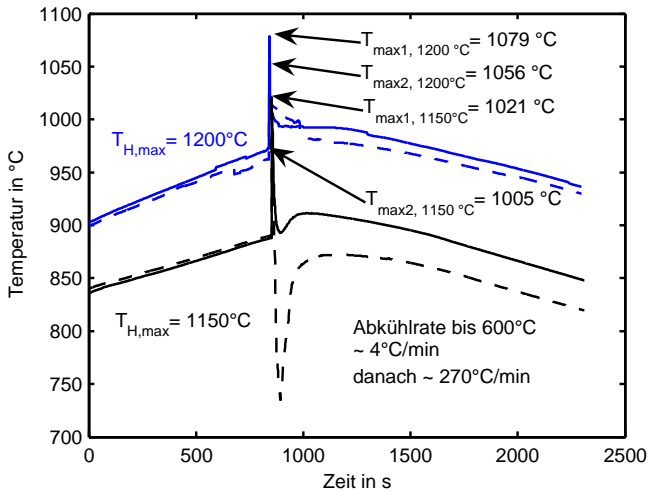


Abbildung 6.28.: Maximal auftretende Temperaturen an den Messstellen $T_{Probe1/2}$ bei unterschiedlichen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150$ °C und 1200 °C.

gepressten CuCNT-Plättchen nicht aufgeschmolzen werden. Ein stoffschlüssiger Verbund wurde jedoch hergestellt.

Beim zweiten Versuch, bei einer maximalen Heiztemperatur von $T_{H,max} = 1200\text{ °C}$ wurden die CuCNT-Plättchen vollständig aufgeschmolzen. Die Detailansicht in

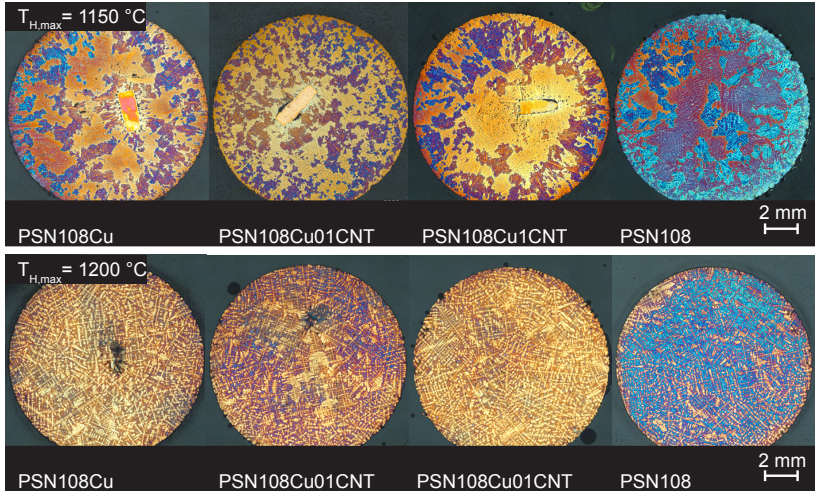


Abbildung 6.29.: Klemm III geätzte Mikroschliffe der vier Proben abgegossen bei unterschiedlichen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150\text{ °C}$ und 1200 °C .

Abbildung 6.30 zeigt die Probe PSN108Cu01CNT mit einem aufgeschmolzenem Plättchen mit 0,1 Gew.-% CNT Gehalt. Bei einer Vergrößerung der Proben aus dem zweiten Versuch sind in den Proben mit CuCNT-Plättchen Bereiche mit vermehrten, an den Dendriten befindlichen, kreisrunden Poren zu detektieren (vgl. Abbildung 6.30). In diesen Poren werden die inkorporierten CNTs vermutet, welche sich aus dem heiss gepressten CuCNT-Plättchen gelöst haben. Eine Raman-Analyse wie in Kapitel 6.2.1 konnte nachweisen, dass sich CNTs im Werkstoff befinden. Die Menge und die Position konnte jedoch nicht bestimmt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig. Beim Auftreten dieser inhomogenen Verteilung der CNTs an den Korngrenzen, können keine Verbes-

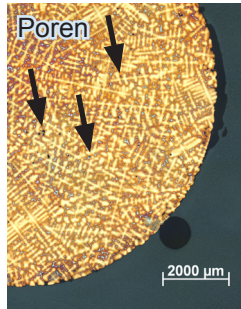


Abbildung 6.30.: Detailansicht der Klemm III geätzten Probe, abgegosen bei $T_{H,max} = 1200\text{ °C}$ mit aufgeschmolzenem Cu01CNT-Komposit mit 0,1 Gew.-% CNT.

serungen der Festigkeiten erwartet werden. Im Gegenteil führen vermehrte Poren zur Schwächung des Gefüges und zu verminderten Festigkeiten. Um eine homogene Verteilung der CNTs zu ermöglichen können Ultraschallbehandlungen während des flüssigen Zustandes der Schmelze Abhilfe schaffen. Hierzu sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig, da hierzu Sonotrodenwerkstoffe benötigt werden, welche den thermischen Belastungen mit von Temperaturen von $T = 1200\text{ °C}$ zusätzlich zu den mechanischen und abrasiven Belastungen aus dem Ultraschallbetrieb gewachsen sind. Theoretische Grundlagenuntersuchungen wurden hierzu in den Arbeiten von Herrn Thomas Karl beschrieben (s. betreute Arbeiten). Ansammlungen von CNT-Agglomeraten in den Poren können jedoch als „Schmiermittelreservoir“ während trockener Reibung durch die selbstschmierenden Eigenschaften der CNTs dienen und die Notlaufeigenschaften verbessern. Zur Verifikation dieser Annahme sind ebenfalls weiterführende, tribologische Untersuchungen notwendig.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Beitrag zur Herstellung von Kupfermatrix-CNT-Kompositen (CuCNT-Kompositen und PSN108CNT-Kompositen) für den Einsatz als bleifreier Gleitlagerwerkstoff geleistet. Die durchgeführten Untersuchungen lassen sich in zwei Teilbereiche gliedern:

- Pulvermetallurgische Herstellung von heiss gepressten CuCNT-Kompositen im industriellen Maßstab
- Prozessentwicklung der schmelzmetallurgischen Herstellung eines Komposites aus der bleifreien Legierung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 und heiss gepresstem CuCNT-Werkstoff

Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte und Ergebnisse der zwei Teilbereiche zusammengefasst und jeweils ein Ausblick gegeben.

In den Vorversuchen zur pulvermetallurgischen Herstellung konnte 1 kg CuCNT-Pulver durch Hochenergie-Kugelmahlen wirtschaftlich hergestellt werden. Der Prozess wurde mit einem geringen Energieverbrauch, bei gleichzeitig hoher Qualität der mechanischen Legierung durch ein Optimum aus Mahldauer, Partikelgröße und Qualität der CNTs erfolgreich skaliert. Das CuCNT-Pulver wurde mit einer Mahldauer von nur 35 Minuten, und einer kleinen, mittleren Agglomeratgröße von 16 µm sowie geringer mechanischer Kürzung der CNTs zur Weiterverarbeitung hergestellt.

Aus diesem mechanisch legierten CuCNT-Pulver mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen (0 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 1 Gew.-%) von mehrschaligen CNTs wurden zylindrische Festkörper heiss gepresst und physikalisch, mechanisch und tribologisch charakterisiert. Tabelle 7.1 fasst die ermittelten mechanischen Kennwerte zusammen und zeigt, dass das CuCNT-Komposit mit 0,1 Gew.-% CNT um bis zu 10 % höhere Kennwerte im Vergleich zum Referenz-

werkstoff aus reinem Kupfer aufweist. Dies ist in erster Linie dem kornfeinenden Effekt durch die Anwesenheit der CNTs während der mechanischen Legierung und dem anschließendem Heisspressen zuzuschreiben. Die CNTs verhindern als Barrieren das Korngrößenwachstum und es können sich Arreale mit Korngrößen von einem Zehntel der Ausgangskorngröße einstellen. Dies entspricht einem mittleren Korndurchmesser von $d_m = 4,5 \mu\text{m}$.

	Dehngrenze $R_{p0,2}$ <i>MPa</i>	Bruchdehnung A %	Stauchgrenze $R_{d0,2}$ <i>MPa</i>	Makrohärte HBW 2,5/62,5
Cu	81,3	14,4	94,6	61,2
Cu01CNT	89,2	8,4	95,8	65,9
Cu05CNT	82,1	2,1	92,6	57,3
Cu1CNT	78,3	0,7	88,7	60,3

Tabelle 7.1.: Mechanische Kennwerte des heiss gepressten CuCNT-Komposits mit steigendem Anteil an CNTs in Gew.-%.

Die Reibkoeffizienten wurden durch Stift-Scheibe-Versuche ermittelt. Die niedrigsten Reibkoeffizienten wurden durch CuCNT-Komposite mit 0,5 Gew.-% CNT erreicht, dies jedoch bei noch hohen Verschleißraten bis $0,63 \text{ mg/m}$.

Weitere mechanische sowie tribologische Untersuchungen hinsichtlich des optimalen CNT-Gehaltes zwischen 0,1 Gew.-% CNT und 0,5 Gew.-% CNT sind hier notwendig, um die Vorteile der Selbstschmierung bei gleichzeitig hohen Festigkeiten und optimaler Temperaturbeständigkeit zu nutzen. Um zusätzliches Potential zu erschließen, kann eine weitere Homogensierung des Kupfer-CNT-Pulvers durch längere Mahldauern ($> 60 \text{ min}$) oder Kupferpulver mit anfänglich geringerer Korngröße erreicht werden. Ein weiterer positiver Effekt auf die Qualität des CuCNT-Komposits wird der Einsatz des SPS-Verfahrens (Spark-Plasma-Sintern) haben, da im Vergleich zum Heisspressverfahren höhere Dichten und damit bessere mechanische Eigenschaften zu erwarten sind. Verlängerte Mahldauern und der Einsatz des SPS-Sinterverfahrens gehen jedoch zur Lasten des Energieverbrauchs.

Der Prozessentwicklung der schmelzmetallurgischen Herstellung von Kompo-

siten aus der bleifreien Legierung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 und heiss gepresstem CuCNT-Werkstoff ging eine Charakterisierung des bleifreien, nicht genormten Lagerwerkstoffes PSN108 voraus. Diese warmaushärtbare Legierung zeichnet sich wie in Tabelle 7.2 zusammengefasst durch hohe Festigkeiten und hohe Härte aus. Die Reibkoeffizienten wurden an beiden Werkstoffqualitäts-

	Dehngrenze $R_{p0,2}$ MPa	Bruchdehnung A %	Stauchgrenze $R_{d0,2}$ MPa	Makrohärte HBW 2,5/187,5
PSN108 _s	253	15,3	287	131
PSN108 _h	740	1,0	871	298

Tabelle 7.2.: Mechanische Kennwerte des nicht genormten Lagerwerkstoffes CuSn10Ni8Zn3 – PSN108 im Zustand wie gegossen PSN108_s und warmausgelagert PSN108_h.

ten durch Stift-Scheibe-Versuche ermittelt und lagen nach dem Einlaufen bei 0,4 bzw. 0,1 bei Verschleißraten von 0,002 mg/m bzw. 0,0005 mg/m für PSN108_s bzw. PSN108_h.

Um für diesen bleifreien Gleitlagerwerkstoff die selbstschmierenden Eigenschaften der CNTs während trockener Reibung zu nutzen, wurden zwei Varianten von Testversuchen durchgeführt. Aus diesen Testversuchen gingen die Anforderungen für die Entwicklung und den Aufbau des Versuchsofens Carbon Composite Caster - CCC hervor. Mit den Umsetzungen dieser Anforderungen in der Versuchsanlage gelangen erste Versuche zur Herstellung eines PSN108CNT-Komposits.

Im ersten Gießversuch bei einer maximalen Heiztemperatur von $T_{H,max} = 1150$ °C konnten die heiss gepressten CuCNT-Plättchen nicht durch die einströmende PSN108-Schmelze aufgeschmolzen werden, jedoch wurde ein stoffschlüssiger Verbund erreicht. Beim zweiten Versuch bei einer maximalen Heiztemperatur von $T_{H,max} = 1200$ °C wurden die CuCNT-Plättchen vollständig aufgeschmolzen und die im heiss gepressten CuCNT-Plättchen inkorporierten CNTs verteilt in der PSN108-Matrix. Bei der metallographischen Untersuchung der Proben aus dem zweiten Versuch wurden an den Proben mit CuCNT-Plättchen

Bereiche mit vermehrten, an den Dendriten befindlichen, kreisrunden Poren detektiert, welche CNT-Nester enthielten.

Mit dieser inhomogenen Verteilung der CNTs an Korngrenzen, kann keine Verbesserungen der Festigkeiten, hervorgerrufen durch die CNTs, erwartet werden. Eine homogene Verteilung der CNTs kann durch Ultraschallbehandlungen während des flüssigen Zustandes der Schmelze ermöglicht werden. Hierzu sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig, die sich mit den thermischen, mechanischen und abrasiven Belastungen von Ultraschallsonotroden beschäftigen. Eine besondere Herausforderung stellt die werkstoffseitige Auslegung der Sonotrode dar, die Schmelzetemperaturen von $T = 1200\text{ °C}$ stand halten muss.

Ansammlungen von CNT-Agglomeraten in den Poren können jedoch als „Schmiermittelreservoir“ während trockener Reibung durch die selbstschmierenden Eigenschaften der CNTs dienen und die Notlaufeigenschaften verbessern. Zur Verifikation dieser Annahme sind ebenfalls weiterführende, tribologische Untersuchungen notwendig.

8. Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Kombinationsmöglichkeiten von metallischer Matrix mit zweiter Phase.	10
Abb. 2.2:	Verfestigung durch Teilchen.	14
Abb. 2.3:	Tribologisches System.	16
Abb. 2.4:	Charakteristik von Carbon Nanotubes.	18
Abb. 2.5:	Herausforderungen und mögliche Fertigungsverfahren zur Herstellung von Metall-Matrix-CNT-Kompositen.	21
Abb. 2.6:	Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Vorbehandlung der CNTs.	25
Abb. 2.7:	Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	28
Abb. 2.8:	Thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung verringern sich mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	28
Abb. 2.9:	Einfluss von Korngröße und CNT-Gehalt auf die Druckfestigkeit.	32
Abb. 2.10:	Einfluss von Korngröße und CNT-Gehalt auf die Druckfestigkeit.	32
Abb. 2.11:	Verschleißrate in Abhängigkeit des CNT-Gehalts und des Lastkollektivs.	34

Abb. 2.12:	Ergebnisse der Druckprüfung (N=24) der schmelzmetallurgisch hergestellten Magnesium-CNT-Komposite.	36
Abb. 4.1:	Gesamtversuchsplan der Untersuchungen.	40
Abb. 4.2:	Rasterelektronenmikroskopaufnahme von a) einem agglomerierten Bündel Baytubes C 150 P [BAYE08] und b) einzelner MWNTs NC7000 von Nanocyl [NANO09].	47
Abb. 4.3:	Raman-Spektren der MWNTs von Bayer Baytubes C 150 P und Nanocyl NC7000. (eigene Messungen)	48
Abb. 4.4:	REM-Aufnahme des Kupferpulvers von TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG.	49
Abb. 5.1:	Versuchsplan der pulvermetallurgischen Herstellung.	52
Abb. 5.2:	Pulver-Agglomeratgröße im Prozess des mechanischen Legierens.	55
Abb. 5.3:	Pulver-Agglomeratgröße im Prozess des mechanischen Legierens.	56
Abb. 5.4:	Optische Mikroskopaufnahmen der Pulver-Agglomerate.	57
Abb. 5.5:	REM-Aufnahmen des mechanisch legierten Pulvers.	58
Abb. 5.6:	Raman-Analyse des mechanisch legierten Pulvers.	59
Abb. 5.7:	Schliffbilder des gesinterten CuCNT-Komposits.	60
Abb. 5.8:	Elektrische sowie Temperaturleitfähigkeit der CuCNT-Komposite.	64
Abb. 5.9:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Probenreihe des CuCNT-Komposits.	66
Abb. 5.10:	Boxplot der $R_{p0,2}$ -Dehngrenze der CuCNT-Komposite.	66
Abb. 5.11:	REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Zugproben.	68
Abb. 5.12:	Lichtmikroskopische Aufnahme der Vickers-Härteeindrücke HV 0,05.	70
Abb. 5.13:	Makro- und Mikrohärtigkeit der CuCNT-Komposits.	70
Abb. 5.14:	Spannungs-Stauchungs-Diagramm einer Probenreihe des CuCNT-Komposits.	72
Abb. 5.15:	Boxplot der R_{d1} -Stauchgrenze der CuCNT-Komposite.	72
Abb. 5.16:	Reibkoeffizient der CuCNT-Komposit.	74
Abb. 5.17:	Verschleißrate der CuCNT-Komposite.	75

Abb. 5.18:	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten der CuCNT-Komposite.	76
Abb. 5.19:	Reibungstemperaturverlauf der CuCNT-Komposite.	76
Abb. 5.20:	REM-Aufnahmen der Abriebflächen der CuCNT-Komposite in Abhängigkeit des CNT-Gehalts bei Prüftemperatur $T = 22\text{ °C}$	77
Abb. 5.21:	Geätzte Schliffbilder der gesinterten CuCNT-Komposite . .	80
Abb. 5.22:	Geätztes Schliffbild des Cu01CNT-Komposits.	81
Abb. 5.23:	Hall-Petch Beziehung	83
Abb. 6.1:	Quasibinäres Zustandsdiagramm der Legierung CuNiSn. .	87
Abb. 6.2:	Klemm III geätzter Mikroschliff der Legierung PSN108. . .	88
Abb. 6.3:	EDX-Spektren der Bereiche EDX1, EDX2 und EDX3 aus Abbildung 6.4 des Werkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h . .	89
Abb. 6.4:	Rückstreuelektronenaufnahmen: a) Gefüge der PSN108 _s b) Gefüge der PSN108 _h	90
Abb. 6.5:	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (ZTU) der Legierungen: a) CuNi7,5Sn5 und b) CuNi15Sn8.	91
Abb. 6.6:	Mikroschliffe der stranggegossenen Legierung PSN108. .	92
Abb. 6.7:	Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der PSN108 _h	92
Abb. 6.8:	Geätzter Mikroschliff einer langsam erstarrten PSN108. . .	93
Abb. 6.9:	Erklärung der zwei unterschiedlichen Festigkeiten des Lagerwerkstoffes PSN108 _h	99
Abb. 6.10:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	100
Abb. 6.11:	Mögliche Härtesteigerung der PSN108 in Brinell HBW im Vergleich zum gegossenen Zustand in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer in vollen Stunden.	101
Abb. 6.12:	Spannungs-Stauchungs-Diagramm des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	103
Abb. 6.13:	REM-Aufnahmen a) der Baytubes C 150P wie geliefert und b) nach dem nasschemischen Dispergierungsschritt auf einem PSN108-Span.	105

Abb. 6.14:	Spannungs-Stauchungs-Diagramm der gegossenen PSN108-CNT-Proben.	107
Abb. 6.15:	Reibverschleißmessung der PSN108-CNT-Proben.	109
Abb. 6.16:	Raman-Spektrum der chemisch gelösten Druckprobe und reiner Bayer Baytubes C 150P.	110
Abb. 6.17:	Übersicht der heissgepressten CuCNT-Plättchen.	111
Abb. 6.18:	Ablauf Testversuch: Verbundguss von PSN108 + CuCNT-Komposit.	112
Abb. 6.19:	Mikroskopische Aufnahmen des Gefüges: a) Probe 2-22, b) Probe 2-32.	113
Abb. 6.20:	Kartierung der Mikroschliffe nach Klasse 1.	115
Abb. 6.21:	Mikroskopische Aufnahmen des Gefüges: a) Probe 2-22, b) Probe 2-32.	115
Abb. 6.22:	Zweiteiliger Versuchsplan der schmelzmetallurgischen Herstellung	118
Abb. 6.23:	Anforderungen an den Versuchsofen - Carbon Composite Caster CCC	119
Abb. 6.24:	Versuchsofen - Carbon Composite Caster CCC - Detail	120
Abb. 6.25:	Detailschnitt des Tiegel-Kokillenpaketes.	122
Abb. 6.26:	Temperaturkurven der Ofensteuerung.	123
Abb. 6.27:	Temperaturkurven der aufgezeichneten Messstellen in Kokille und Kühlung.	124
Abb. 6.28:	Maximal auftretende Temperaturen an den Messstellen $T_{Probe1/2}$ bei unterschiedlichen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150$ C und 1200 C.	126
Abb. 6.29:	Klemm III geätzte Mikroschliffe der vier Proben abgegossen bei unterschiedlichen Heiztemperaturen von $T_{H,max} = 1150$ C und 1200 C.	127
Abb. 6.30:	Detailansicht der Klemm III geätzten Probe, abgegossen bei $T_{H,max} = 1200$ C mit aufgeschmolzenem Cu01CNT-Komposit mit 0,1 Gew.-% CNT.	128
Abb. A.1:	Die Kristallgitternomenklatur laut Strukturbericht.	153
Abb. A.2:	Exemplarischer Prüfbereich nach DIN ISO 7148-1.	154

Abb. A.3:	Skizze der Probenzerlegung zur Beurteilung des Aufschmelzgrades.	155
-----------	--	-----

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Anforderungen an einen Gleitlagerwerkstoff.	7
Tab. 2.2:	Festigkeitswerte genormter Kupfer-Zinn-(Zink)-Legierungen aus Sandguss und Strangguss.	8
Tab. 2.3:	Beispiele genormter Sinterbronzen aus CuSn10.	9
Tab. 2.4:	Einfluss der Veränderung von Mikrostruktur und Matrixwerkstoff auf den Metall-Matrix-Verbundwerkstoff.	11
Tab. 2.5:	Vergleich der Eigenschaften von MWNTs mit makroskopischen Fasern, einem hochwarmfesten Stahl und einem Lagerwerkstoff.	19
Tab. 2.6:	Zusammenfassung der Forschungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von Kupfer-CNT-Kompositen.	23
Tab. 2.7:	Dichte des CuCNT-Komposits mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	26
Tab. 2.8:	Elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	27
Tab. 2.9:	Vickershärte mit steigendem Volumenanteil an CNTs. . . .	29
Tab. 2.10:	$R_{p0,2}$ -Dehngrenze und Bruchdehnung mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	30
Tab. 2.11:	$R_{d0,2}$ -Stauchgrenze mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	31
Tab. 2.12:	Tribologische Eigenschaften mit steigendem Volumenanteil an CNTs.	33
Tab. 4.1:	Charakteristik der Multiwalled Carbon Nanotubes Baytubes C 150 P. [BAYE08]	46

Tab. 4.2:	Charakteristik der Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocyl NC7000. [NANO09]	47
Tab. 5.1:	Nomenklatur der charakterisierten, heiss gepressten CuCNT-Komposite.	61
Tab. 5.2:	Umrechnung von Vol.-% zu Gew.-% CNT.	61
Tab. 5.3:	Rohdichte der CuCNT-Komposite.	62
Tab. 5.4:	Elektrische Leitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit der CuCNT-Komposite.	63
Tab. 5.5:	Zugfestigkeit der CuCNT-Komposite.	65
Tab. 5.6:	Makro- und Mikrohärtigkeit der CuCNT-Komposite.	69
Tab. 5.7:	Druckfestigkeit der CuCNT-Komposite.	71
Tab. 5.8:	Stift-Scheibe-Versuch des heiss gepressten CuCNT-Komposits auf Stahl.	73
Tab. 6.1:	Massenanteil der Elemente der Legierung CuSn10Ni8Zn3 – PSN108.	86
Tab. 6.2:	Berechnete und gemessene Rohdichte ρ_{roh} des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108.	95
Tab. 6.3:	Thermische Längenausdehnung des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	96
Tab. 6.4:	Temperaturleitfähigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	96
Tab. 6.5:	Berechnete Wärmeleitfähigkeiten des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	97
Tab. 6.6:	Elektrische Leitfähigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	97
Tab. 6.7:	Elastizitätsmodul des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	98
Tab. 6.8:	Zugfestigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	98
Tab. 6.9:	Brinellhärtigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _h	101

Tab. 6.10:	Druckfestigkeit des bleifreien Lagerwerkstoffes PSN108 _s und PSN108 _n	102
Tab. 6.11:	Reibverschleißmessungen im Stift-Scheibe-Versuch an Werkstoffpaarungen PSN108 _s und PSN108 _n auf Stahl.	104
Tab. 7.1:	Mechanische Kennwerte der CuCNT-Komposite.	130
Tab. 7.2:	Mechanische Kennwerte des Lagerwerkstoffes PSN108.	131

Literaturverzeichnis

- [ADDI14] ADDINAL, R. ; HIPPMANN, S. ; BAUERNHANSL, T. ; VOLK, W.: Mass production of MMC through high energy milling and hot press sintering. In: *in progress* (2014)
- [ALIL08] ALILI, B. ; BRADAI, D. ; ZIEBA, P.: On the discontinuous precipitation reaction and solute redistribution in a Cu-15%Ni-8%Sn alloy. In: *Materials Characterization* 59 (2008), Nr. 10, S. 1526–1530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.01.007>. – DOI 10.1016/j.matchar.2008.01.007. – ISSN 10445803
- [ANTU06] ANTUNES, E.F ; LOBO, A.O ; CORAT, E.J ; TRAVA-AIROLDI, V.J ; MARTIN, A.A ; VERÍSSIMO, C.: Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infra-red laser excitation. In: *Carbon* 44 (2006), Nr. 11, S. 2202–2211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.003>. – DOI 10.1016/j.carbon.2006.03.003. – ISSN 00086223
- [BAKS10] BAKSHI, S. R. ; LAHIRI, D. ; AGARWAL, A.: Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review. In: *International Materials Reviews* 55 (2010), Nr. 1, S. 41–64
- [BAL07] BAL, S. ; SAMAL, S. S.: Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art. In: *Bulletin of Materials Science* (2007), Nr. Vol.30, No.4, S. 379–386
- [BARG00] BARGEL, Hans-Jürgen ; SCHULZE, Günter: *Werkstoffkunde*. 7. Berlin [etc.] : Springer, op. 2000. – ISBN 3540668551
- [BARR73] BARRETT, Craig R. ; NIX, William D. ; TETELMAN, Alan S.: *The principles of engineering materials*. Englewood Cliffs and NJ : Prentice-Hall, 1973. – ISBN 0137093942

- [BAUG02] BAUGHMAN, R. H. ; ZAKHIDOV, A. A. ; HEER, W. A.: Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications. In: *SCIENCE'S COMPASS* (2002), Nr. 297, S. 787–792
- [BAYE08] BAYER MATERIALSCIENCE AG: *Produktdatenblatt - Baytubes C 150 P*. http://www.baytubes.com/product_production/index.html. Version:2008
- [BERG02] BERGMANN, W.: *Werkstofftechnik 1: Struktureller Aufbau von Werkstoffen, Metallische Werkstoffe, Polymerwerkstoffe, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe*. München u. a. : Hanser, 2002. – ISBN 3446219277
- [BERG08] BERGMANN, Wolfgang: *Werkstofftechnik 2: Werkstoffherstellung - Werkstoffverarbeitung - Werkstoffverwendung*. 6. München [u.a.] : Hanser, 2008. – ISBN 9783446413382
- [BÖ93] BÖHLER EDELSTAHL GMBH & CO KG ; BÖHLER EDELSTAHL GMBH & CO KG (Hrsg.): *BÖHLER H550: Hitzebeständiger Stahl*. 1993
- [CARL05] CARL ZEISS LICHTMIKROSKOPIE: *AxioCam HR: Die High Resolution-Kamera für digitale Dokumentation Carl Zeiss Lichtmikroskopie*. Göttingen, 2005
- [CHA05] CHA, S. I. ; KIM, K. T. ; ARSHAD, S. N. ; MO, C. B. ; HONG, S. H.: Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing. In: *Advanced Materials* (2005), Nr. 17, S. 1377–1381. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200401933>. – DOI 10.1002/adma.200401933
- [CHAW06] CHAWLA, Nikhilesh ; CHAWLA, Krishan K.: *Metal matrix composites*. New York : Springer, 2006. – ISBN 0387233067
- [CHEN03] CHEN, W. X. ; TU, J. P. ; WANG, L. Y. ; GAN, H. Y. ; XU, Z. D. ; ZHANG, X. B.: Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. In: *CARBON* (2003), Nr. 41, S. 215–222

- [CLYN95] CLYNE, T. W. ; WITHERS, P. J.: *An introduction to metal matrix composites*. 1. paperback ed. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1995 (Cambridge solid state science series). – ISBN 0521418089
- [CZIC03] CZICHOS, Horst ; HABIG, Karl-Heinz ; SANTNER, Erich: *Tribologie-Handbuch: Reibung und Verschleiss ; mit 115 Tabellen*. 2. Wiesbaden : Vieweg, 2003. – ISBN 3528163542
- [DAOU09] DAOUSH, W. M. ; LIM, B. K. ; MOA, C. B. ; NAM, D. H. ; HONG, S. H.: Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. In: *Materials Science and Engineering A* (2009), Nr. 513-514, S. 247–253
- [DEMC02] DEMCZYK, B.G ; WANG, Y.M ; CUMINGS, J. ; HETMAN, M.: Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. In: *Materials Science and Engineering A* (2002), Nr. 334, S. 173–178
- [DENG07] DENG, C. F. ; WANG, D. Z. ; ZHANG, X. X. ; LI, A. B.: Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. In: *Materials Science and Engineering A* (2007), Nr. 444, S. 138–145
- [DEUT12] DEUTSCHES KUPFERINSTITUT E.V. ; DEUTSCHES KUPFERINSTITUT E.V. (Hrsg.): *Datenblätter*. http://www.kupfer-institut.de/front_frame/frameset.php3?client=1&lang=1&idcat=33&parent=14. Version: 2012
- [DONG01] DONG, S. R. ; TU, J. P. ; ZHANG, X. B.: An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes: Materials Science and Engineering A313 (2001) 83–87. In: *Materials Science and Engineering A* (2001), Nr. 313, S. 83–87
- [DUBB97] DUBBEL, H. (Hrsg.) ; BEITZ, W. (Hrsg.) ; GROTE, K.-H (Hrsg.): *Taschenbuch für den Maschinenbau: Mit mehr als 3000 Abbildungen und Tabellen*. 19. Berlin and New York and Paris : Springer, 1997. – ISBN 978–3540624677

- [EBBE96] EBBESEN, T. W.: Wetting, Filling and Decorating Carbon Nanotubes. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1996), Nr. 57, S. 951–955
- [ERES04] ERES, G. ; PURETZKY, A. A. ; GEOHEGAN, D. B. ; CUI, H.: In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst films. In: *Chemical Physics Letters* 84 (2004), Nr. 10, S. 1759–1761
- [EURO00] EUROPEAN COMMISSION: Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. In: *Official Journal of the European Communities* (2000), 34–42. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:269:0034:0042:DE:PDF>
- [EURO10] EUROPEAN COMMISSION: Commission Decision of 23 February 2010 amending Annex II to Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles (notified under document C(2010) 972)Text with EEA relevance - elv_amendment_annex_II_2010.pdf. In: *Official Journal of the European Union* (2010), 12–16. http://www.mdssystem.com/html/data/elv_amendment_annex_II_2010.pdf
- [GDM97] GDM ; GESAMTVERBAND DEUTSCHER METALLGIESSEREIEN, Verein Deutscher Gießereifachleute Deutsches Kupfer-Institut (Hrsg.): *Guß aus Kupfer und Kupferlegierungen: Technische Richtlinien*. Düsseldorf, 1997
- [GESE02] GESELLSCHAFT FÜR TRIBOLOGIE: *GfT_Arbeitsblatt 7: Tribologie*. http://www.gft-ev.de/pdf/2002_AB_7.pdf. Version: 03.07.2002
- [HIP13] HIPPMANN, S. ; LI, Q. ; ADDINAL, R. ; VOLK, W.: Carbon nanotubes-reinforced copper matrix composites produced by melt stirring. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems* 227 (2013), Nr. 2, S. 63–

66. <http://dx.doi.org/10.1177/1740349912467730>. – DOI 10.1177/1740349912467730. – ISSN 1740–3499
- [HORI01] HORIBA JOBIN YVON: *Gerätedatenblatt LabRAM Aramis*. Kyoto, 2001
- [IJI91] IJIMA, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. In: *NATURE* (1991), Nr. 354, S. 56–58
- [IJI96] IJIMA, S. ; BRABEC, C. ; MAITI, A. ; BERNHOLC, J.: Structural flexibility of carbon nanotubes. In: *Journal of Chemical Physics* 104 (1996), Nr. 5
- [JIAN04] JIANG, H. ; LIU, B. ; HUANG, Y. ; HWANG, K. C.: Thermal Expansion of Single Wall Carbon Nanotubes. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 126 (2004), Nr. 3, S. 265. <http://dx.doi.org/10.1115/1.1752925>. – DOI 10.1115/1.1752925. – ISSN 00944289
- [JORI03] JORIO, A. ; PIMENTA, M.A ; DRESSELHAUS, M.S ; DRESSELHAUS, G.: Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering: 2003 New J. Phys. 5 139. In: *New Journal of Physics* 5 (2003), Nr. 139, S. 1–17
- [KIM99a] KIM, B. K. ; ROHATGI P.K.: Effect of interactions between bubbles and graphite particles in copper alloy melts on microstructure formed during centrifugal casting: Part II. Experiments. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 30B (1999), Nr. 369
- [KIM99b] KIM, J.K ; ROHATGI P.K.: Effect of interactions between bubbles and graphite particles in copper alloy melts on microstructure formed during centrifugal casting: Part I. Theoretical analysis. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 30B (1999), Nr. 367
- [KIM04] KIM, Y.A ; MURAMATSU, H. ; HAYASHI, T. ; ENDO, M. ; DRESSELHAUS, M.S: Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. In: *Chemical Physics Letters* (2004), Nr. 398, S. 87–92

- [KIM06] KIM, K. T. ; CHA, S. I. ; HONG, S. H. ; HONG, S. H.: Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. In: *Materials Science and Engineering A* (2006), Nr. 430, S. 27–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.085>. – DOI 10.1016/j.msea.2006.04.085
- [KIM07] KIM, K. T. ; CHA, S. I. ; HONG, S. H.: Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites: *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 46–50. In: *Materials Science and Engineering A* (2007), Nr. 449–451, S. 46–50
- [KIM08] KIM, K. T. ; CHA, S. I. ; GEMMING, T. ; ECKERT, J. ; HONG, S. H.: The Role of Interfacial Oxygen Atoms in the Enhanced Mechanical Properties of Carbon-Nanotube-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites. In: *small* 4 (2008), Nr. 11, S. 1936–1940
- [KIM11] KIM, K. T. ; ECKERT, J. ; LIU, G. ; PARK, Jin M. ; LIM, B. K. ; HONG, S. H.: Influence of embedded-carbon nanotubes on the thermal properties of copper matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. In: *Scripta Materialia* 64 (2011), Nr. 2, S. 181–184
- [KRAU09] KRAUSE, B. ; PETZOLD, G. ; PEGEL, S. ; PÖTSCHKE, P.: Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers. In: *CARBON* (2009), Nr. 47, S. 602–612
- [LAUG85] LAUGHLIN, David E. ; SOFFA, William A.: Spinodal structures: 21.D.E. Laughlin and W.A. Soffa.: In: BARDUS, B.P (Hrsg.): *ASM Metals Handbook* Bd. 9. Metals Park and OH : ASM, 1985, S. 652–654
- [LECO05] LECO CORPORATION: *AMH43 Automatic Micro/Macro-indentation Hardness Testing System*. St. Joseph and MI and USA, 2005
- [LI09] LI, Q. ; ROTTMAIR, C. A. ; SINGER, R. F.: Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites. In: *Composites Science and Technology* 69 (2009), S. 1193–1199
- [LI10] LI, Q. ; ROTTMAIR, C. A. ; SINGER, R. F.: CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting.

- In: *Composites Science and Technology* 70 (2010), Nr. 16, S. 2242–2247
- [LIM10] LIM, Byung K. ; MO, Chan B. ; NAM, Dong H. ; HONG, Soon H.: Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Cu Nanocomposites by Molecular-Level Mixing and Controlled Oxidation Process. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2010), Nr. Vol.10, No.1, S. 78–84
- [LIN11] LIN, C. B. ; CHANG, Zue-Chin ; TUNG, Y. H. ; KO, Yuan-Yuan: Manufacturing and tribological properties of copper matrix/carbon nanotubes composites. In: *Wear* 270 (2011), Nr. 270, S. 382
- [MAGN06] MAGNETISCHE PRÜFANLAGEN GMBH: *Gerätedatenblatt SIGMATEST® 2.069*. Reutlingen, 2006
- [MAHR04] MAHR GMBH: *Betriebsanleitung Vorschubgerät MarSurf PCV 200 mit Software MarSurf XC 20*. Göttingen, 2004
- [MAYT05] MAYTEC MESS- UND REGELTECHNIK GMBH ; MAYTEC MESS- UND REGELTECHNIK GMBH (Hrsg.): *Betriebsanleitung HTO-08, HTO-08/1, HTO-08/2 - Rund-Ofen bis 900 °C, 1000 °C, 1100 °C für Werkstoff-Prüf. Betrieb an Luft*. Singen, 2005
- [MOES82] MOESER, M.: Elektronenmikroskopische Fraktographie. In: BETHGE, H. (Hrsg.) ; HEYDENREICH, J. (Hrsg.): *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982, S. 341–358
- [NANO09] NANOCYL: *Produktdatenblatt - Nanocyl NC 6000*. <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>. Version: 2009
- [NAST93] NASTASI, Michael A. ; PARKIN, Don M. ; GLEITER, H.: *NATO ASI series. Series E, Applied sciences*. Bd. 233: *Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures*. Dordrecht and Boston : Kluwer Academic, 1993. – ISBN 0792321952

- [NETZ09] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Betriebsanleitung LFA 447 Nano-flash*. Selb, 2009
- [NETZ10] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *DIL 402 C–Dilatometrie -180 °C bis 2000 °C*. 2010
- [NIEM01] NIEMANN, Gustav ; WINTER, Hans ; HÖHN, Bernd-Robert: *Maschinenelemente*. Bd. 1, S. 631-685, S.63-142. 3. Aufl. Berlin : Springer, 2001. – ISBN 3540658165
- [OROW34] OROWAN, E.: Zur Kristallplastizität: iii. Über den Mechanismus des Gleitvorganges. In: *Zeitschrift für Physik*. 1934; 89:634-659. 89 (1934), S. 634–659
- [OTTO06] OTTO, Cornelia: *Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Reinforced Copper Thin Films*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., November 2006
- [OXFO11] OXFORD INSTRUMENTS ANALYTICAL LTD: *Datenblatt Foundry-Master UV*. 2011
- [RAIT07] RAITH GMBH: *Ultra high resolution e-beam lithography and nanoeengineering workstation: e_LINE*. Dortmund, 2007
- [SGT 05] SGT SINTERFORM-GLEITLAGER-TECHNIK AG ; SGT SINTERFORM-GLEITLAGER-TECHNIK AG (Hrsg.): *Sintergleitlager: Technische Dokumentation*. 2005
- [TREA96] TREACY, M. M. J. ; EBBESEN, T. W. ; GIBSON, J. M.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. In: *NATURE* 381 (1996), Nr. 381, S. 678–680
- [UNIT12] <http://www.nrl.navy.mil/lattice/struk.html>
- [VALI00] VALIEV, R.Z ; ISLAMGALIEV, R.K ; ALEXANDROV, I.V: Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. In: *Progress in Materials Science* 45 (2000) 103±189 45 (2000), S. 103–189

- [WANG01] WANG, N. ; LI, G.D ; TANG, Z. K.: Mono-sized and single-walled 4 A carbon nanotubes. In: *Chemical Physics Letters* (2001), Nr. 339
- [WAZA07] WAZAU MESS- UND PRÜFSYSTEME GMBH: *Betriebsanleitung Tribometer TYP TRM 2000*. Berlin, 2007
- [WONG97] WONG, E. W. ; SHEEHAN, P. E. ; LIEBERT, C. M.: Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. In: *Science* 277 (1997), Nr. 277, S. 1971–1975
- [YAO01] YAO, Z. ; ZHU, C. ; CHENG, M. ; LIU, J.: Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation. In: *Computational Materials Science* 22 (2001), Nr. 22, S. 180–184
- [YU00] YU, M. ; LOURIE, O. ; DYER, M. J. ; MOLONI, K. ; KELLY, T. F. ; RUOFF, R. S.: Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. In: *Science* 287 (2000), Nr. 287, S. 637–640
- [ZHAO98a] ZHAO, Ji-Cheng ; NOTIS, Michael R.: MICROSTRUCTURE AND PRECIPITATION KINETICS IN A Cu-7.5Ni-5Sn ALLOY. In: *Scripta Materialia* 39 (1998), Nr. 11, S. 1509–1516
- [ZHAO98b] ZHAO, Ji-Cheng ; NOTIS, Michael R.: Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy. In: *Acta Metallurgica* 46 (1998), Nr. 12, S. 4203–4218
- [ZWIC01] ZWICK MATERIALPRÜFUNG GMBH: *Betriebsanleitung Zwick DUPS*. Ulm, 2001
- [ZWIC07] ZWICK MATERIALPRÜFUNG GMBH: *Betriebsanleitung Zwick DUPS*. Ulm, 2007

Normen- und Patentverzeichnis

- | | |
|--------------------------|---|
| ASTM B 740-84 | Standard Specification for Copper-Nickel-Tin Spinodal Alloy Strip. 2009 |
| ASTM E 8M | Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2011 |
| ASTM E 228 | Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer. 2011 |
| ASTM E 1004 | Standard Test Method for Determining Electrical Conductivity Using the Electromagnetic (Eddy- Current) Method. 2009 |
| ASTM E 1461 | Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2007 |
| DIN 8580 | Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung. 2003 |
| DIN EN 7500-1 | Metallische Werkstoffe – Prüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen. 2004 |
| DIN EN 6892-1 | Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur. 2004 |
| DIN EN 6892-2 | Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 2: Prüfverfahren bei erhöhter Temperatur. 2011 |
| DIN EN 50125 | Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben. 2004 |
| DIN EN 50106 | Prüfung metallischer Werkstoffe – Druckversuch. 1987 |
| DIN EN ISO 6506-1 | Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Brinell – Teil 1: Prüfverfahren. 2006 |
| DIN EN ISO 6507-1 | Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers – Teil 1: Prüfverfahren. 2010 |

-
- DIN EN ISO 4498** Sintermetalle, ausgenommen Hartmetalle – Bestimmung der Sinterhärte und der Mikrohärte. 2010
- DIN ISO 7148-1** Gleitlager - Prüfung des tribologischen Verhaltens von Gleitlagerwerkstoffen – Teil 1: Prüfung von Lagermetallen. 2001
- DIN EN ISO 4287** Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit. 2010
- DIN EN 15079** Kupfer und Kupferlegierungen – Analyse durch optische Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung. 2007
- DIN EN ISO 60** Kunststoffe – Bestimmung der scheinbaren Dichte von Formmassen, die durch einen genormten Trichter abfließen können (Schüttdichte). 2000
- DIN 30910-3** Sintermetalle – Werkstoff Leistungsblätter (WLB) – Teil 3: Sintermetalle für Lager und Formteile mit Gleiteigenschaften. 2004

Studienarbeiten

Folgende Studienarbeiten, deren Bearbeitung, Auswertung, Interpretation und Darstellung von Ergebnissen unter wissenschaftlicher Anleitung der Betreuerin Sophie Hippmann entstanden sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen angefertigt. Ergebnisse flossen zum Teil mit in die Arbeit ein.

- | | |
|------------------------|---|
| Bachelor Arbeit | Heilmeyer, Florian: Experimentelle Versuche zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Kupfermatrix-CNT-Kompositwerkstoffen. 2012 |
| Semesterarbeit | Karl, Thomas: Dispersion von CNTs in CuSn-Schmelze mittels Ultraschall. 2010 |
| Diplomarbeit | Karl, Thomas: Integration einer Ultraschalleinheit in einen Stranggießprozess zur feinen Dispersion von Carbon Nanotubes in einer CuSn-Schmelze. 2011 |

A. Anhang

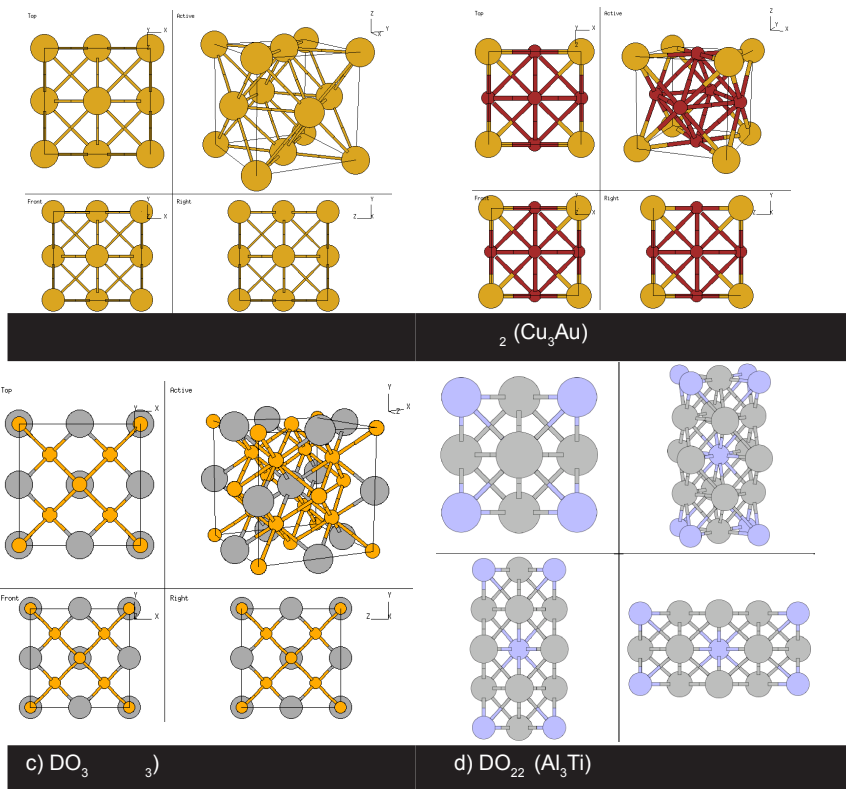


Abbildung A.1.: Die Kristallgitternomenklatur laut Strukturbericht. (vgl. [UNIT12])

Prüfung ISO 7148-me	Symbol	Einheit	Stift	Scheibe
Prüfkörper:				
Art/Name			Cu01CNT	S13
Chem. Zusammensetzung			Cu+0,1 Gew.-%CNT	16MnCr5
Herstellungsverfahren			heiss gepresst	
Wärmebehandlung				gehärtet
Mechanische Eigenschaften:				
Härte		HB, HV, HRC	65,9 HB	150 HB
Zugfestigkeit	Rm	N/mm ²	162	
0,2%-Dehngrenze	Rp,0,2	N/mm ²	89,2	
Bruchdehnung	A	%	8,4	
Maße		mm	d=5, l = 25	D=80, t = 5
Durchmesser der Gleitbahn		mm		
Oberflächenbehandlung			Aceton	Aceton
Oberflächenbearbeitungsmethode			drehen	drehen
Oberflächenrauheit	Ra	µm	< 1	< 1
Umgebungsbedingungen:				
Atmosphäre			Luft	Luft
Rel. Luftfeuchtigkeit		%	29,4	29,4
Umgebungstemperatur	Tamb	°C	22	22
Prüfbedingungen:				
Prüfverfahren	Stift-Scheibe-Versuch			
Normalkraft	Fn	N	20	
Gleitgeschwindigkeit	U	m/s	0,23	
Prüfdauer	t	s	700	700
Gleitstrecke	a	km	1	
Prüfresultate:				
Temperatur der Prüfkörper	T	°C	110 (l=12 mm)	
massenmäßige Verschleißrate	wl	mg/m	0,21	
Massenverlust	Vm	g	1,386	
Oberflächenzustand:				
Übertragungsschichten	Adhäsion: Verschweißungen von Kupfer auf Stahlscheibe			
Verschleißspuren	Abrasion: Drehriefen			

Abbildung A.2.: Exemplarischer Prüfbericht nach DIN ISO 7148-1 für eine Probe mit 0,1 Gew.-% CNT und 20 N Normalkraft.

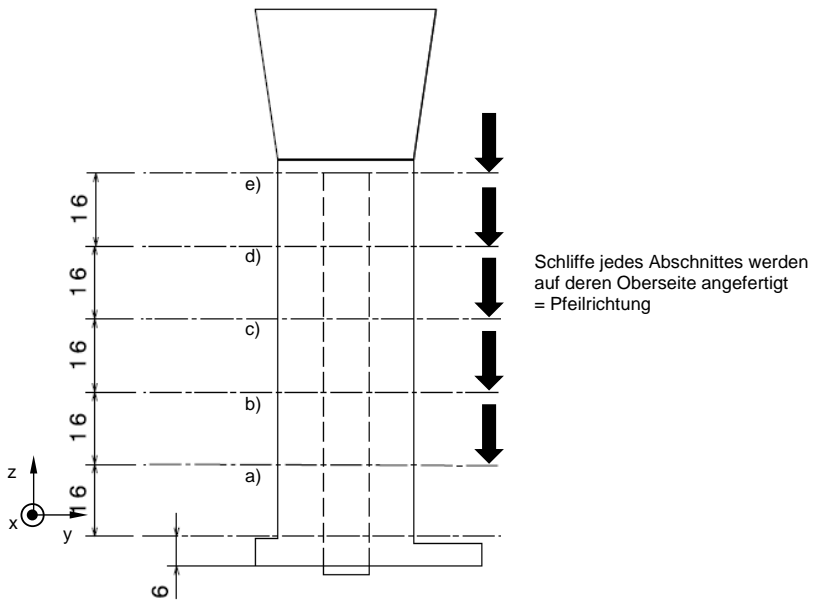


Abbildung A.3.: Skizze der Probenzerlegung zur Beurteilung des Aufschmelzgrades.