

Technische Universität München
Institut für Werkstoff- und Verarbeitungswissenschaften

Forschungsgruppe
Univ. Prof. Dr.- Ing. Kh. G. Schmitt- Thomas, em.

Tribologische Eigenschaften von Mesophasenkohlenstoff
in Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß

Dipl.- Ing. Univ. Robert Conrad

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., Dr.- Ing. habil. R. Schilling

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.- Prof. Dr.- Ing. Kh. G. Schmitt- Thomas, em.
2. Univ.- Prof. Dr.- Ing. B.-R. Höhn

Die Dissertation wurde am 19.6.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 2.7.2001 angenommen.

Dieses Werk erscheint als Buch beim Herbert Utz Verlag unter dem Titel

Tribologische Eigenschaften von Mesophasenkohlenstoff
in Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschungsgruppe Univ. Prof. Dr.- Ing. Schmitt- Thomas (früher Lehrstuhl für angewandte Materialwissenschaften) der Technischen Universität München.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.- Ing. Kh. G. Schmitt- Thomas für seine fachliche und menschliche Unterstützung in allen Lebenslagen. In zahlreichen Fachgesprächen habe ich gelernt unkonventionell zu denken und so auf neue Phänomene zu stoßen und Erklärungen dafür zu finden.

Frau Prof. Dr.- Ing. J. K. Gregory danke ich für die weitere Nutzung der Laboreinrichtungen sowie des Rasterelektronenmikroskops.

Herrn Prof. Dr.- Ing. W. Peukert und Herrn Prof. Dr. mont. E. Werner möchte ich für die Nutzung ihrer Gerätschaften zur Röntgendurchstrahlung danken.

Der Fa. Sintec Keramik GmbH ist für die Bereitstellung des Ausgangswerkstoffs Mesophasenkohlenstoffpulver und das Sintern meiner Grünkörper zu danken. Hier möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. R. Hegermann für unsere ausführlichen Fachgespräche im Hause Sintec Keramik und seine wertvollen Beiträge zum Thema Mesophasenkohlenstoffchemie bedanken.

Einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit verdanke ich Herrn Abt Dr. G. Zashe der Benediktinerabtei Kloster Schäftlarn, der mir die Fortführung meiner Forschungsarbeit parallel zum Zivildienst ermöglicht hat.

Dank gilt allen Mitarbeitern der Technischen Universität, meinen Semestranden und Diplomanden, die mich unterstützt und wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben.

I Inhalt

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN	2
2.1 TRIBOLOGIE	2
2.1.1 Begriffe und Systemanalyse.....	2
2.1.2 Reibungsarten und Modelle zur Entstehung von Reibung	3
2.1.3 Verschleißarten und Verschleißmechanismen.....	4
2.1.3.1 Abrasion.....	6
2.1.3.2 Adhäsion.....	7
2.1.3.3 Oberflächenzerrüttung.....	9
2.1.3.4 Tribochemische Reaktion.....	12
2.1.4 Reibungs- und Schmierzustände	13
2.1.5 Reibung und Verschleiß bei Kohlenwerkstoffen	14
2.1.6 Tribometrie	15
2.2 HERSTELLUNG VON MESOPHASENKOHLSTOFFPULVER	17
2.2.1. Chemische Synthese aus Petrol- und Steinkohlepechen	17
2.2.2 Extraktion der Mesophase und Pulverherstellung.....	19
2.3. PRESSEN UND SINTERN VON MESOPHASENKOHLSTOFF	20
2.3.1 Heute gebräuchliche Preßverfahren.....	20
2.3.1.1 Einseitiges Pressen mit stehender Form	20
2.3.1.2 Einseitiges Pressen mit beweglicher Form.....	20
2.3.1.3 Zweiseitiges Pressen	21
2.3.1.4 Isostatisches Pressen.....	21
2.3.1.5 Quasiisostatisches Pressen.....	22
2.3.2 Phasen des Preßvorgangs beim einachsigen Pressen	22
2.3.2.1 Phase 1: Vorverdichten.....	23
2.3.2.2 Phase 2: Verdichten	24
2.3.2.3 Phase 3: Pressen.....	25
2.3.2.4 Entlüften der Preßform während der Verdichtung	26
2.3.3 Sintern von Mesophasenkohlenstoff.....	26
2.3.3.1 Flüssigphasensintern	27
2.3.3.2 Festphasensintern - Reaktionssintern	28
2.3.3.3 Graphitieren	29
2.3.3.4 Gesamtverlauf des Sintervorgangs	29
2.4. EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNGEN VON MESOPHASENKOHLSTOFF	30
2.4.1 Chemisch- physikalische Eigenschaften	30
2.4.2 Besonderheiten von Mesophasenkohlenstoffen.....	32
2.4.3 Anwendungsgebiete.....	32

2.5 FÜLL- UND IMPRÄGNIERSTOFFE	33
2.5.1. Fullereene	33
2.5.1.1 Entdeckung und Herstellung.....	33
2.5.1.2 Molekülaufbau	35
2.5.1.3 Wichtige chemische Reaktionen.....	35
2.5.1.4 Beschichtungsverfahren und tribologische Eigenschaften	36
2.5.2 Kupfer	37
3 AUFGABENSTELLUNG - ZIELSETZUNG	38
4 ORGANIGRAMM	39
5 PÜFSTÄNDE UND PREßWERKZEUG.....	40
5.1 WERKZEUG ZUR HERSTELLUNG VON GRÜNKÖRPERN.....	40
5.1.1 Konzeption einer Preßvorrichtung	40
5.1.2 Einbau des Werkzeugs in die Universalprüfmaschine	41
5.2 STIFT- SCHEIBE- PRÜFSTAND	41
6 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ANALYSEMETHODEN.....	44
6.1 PRESSEN VON GRÜNKÖRPERN.....	44
6.1.1 Konditionierung der zu pressenden Pulver	44
6.1.1.1 Reines Mesophasenkohlenstoffpulver	44
6.1.1.2 Mesophasenkohlenstoffpulver mit Fullerenen	44
6.1.1.3 Mesophasenkohlenstoffpulver mit Kupfer.....	45
6.1.2 Beschicken der Preßform und Entformen des Grünkörpers	45
6.1.3 Preßzyklen	45
6.1.3.1 Standardpreßzyklus	45
6.1.3.2 Zyklus zur Ermittlung der mittleren Grünkörperdichte	46
6.1.4 Berechnung der relativen Grünkörperdichte.....	47
6.1.5 Röntgendurchstrahlung zur Bestimmung der Dichteverteilung	47
6.2 SINTERVERFAHREN	48
6.3 OPTISCHE UNTERSUCHUNGSVERFAHREN	48
6.3.1 Lichtmikroskopie - Stereomakroskopie	49
6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie	49
6.4 ERMITTLUNG DER TRIBOLOGISCHEN STRUKTURPARAMETER.....	49
6.4.1 Werkstoffhärte des Grundkörpers (HV ₁₀).....	49
6.4.2 Oberflächenrauheit des Grundkörpers (Tastschnittverfahren)	50
6.4.3 Körperdichte der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper	50
6.4.4 Porosität der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper	51
6.4.4.1 Offene Porosität	51
6.4.4.2 Geschlossene Porosität.....	53
6.4.5 Biegebruchfestigkeit der Sinterkörper nach DIN 51944	54
6.4.6 E- Modul und Bruchdehnung der Sinterkörper	55

6.5 TRIBOLOGISCHE VERSUCHE IM STIFT- SCHEIBE- PRÜFSTAND	56
6.5.1 Vorbereitung der Versuche.....	56
6.5.1.1 Metallischer Reibpartner.....	56
6.5.1.2 Mesophasenkohlenstoff - Infiltration mit Fullerenen	56
6.5.2 Durchführung der Stift- Scheibe- Versuche.....	56
7 ERGEBNISSE	58
7.1 CHARAKTERISIERUNG DER MESOPHASNKOHLNSTOFFPRÜFKÖRPER	58
7.1.1 Grünkörper	58
7.1.1.1 Mittlere Grünkörperdichte	58
7.1.1.2 Fließverhalten der Pulver in der Preßpause.....	60
7.1.1.3 Dichteverteilung im Grünkörper	61
7.1.1.4 Einbindung der Zusatzstoffe ins Grünkörpergefüge.....	62
7.1.2 Analyse der Sinterkörper	63
7.2.2.1 Massen- und Volumenschumpfung.....	63
7.1.2.2 Gefüge reiner Mesophasenkohlenstoff	64
7.1.2.3 Gefüge Mesophasenkohlenstoff mit Fullerenen und Kupfer.....	65
7.1.3 Stoffeigenschaften der Sinterkörper	66
7.1.3.1 Körperdichte	66
7.1.3.2 Porosität.....	67
7.1.3.3 Biegebruchfestigkeit, E- Modul und Bruchdehnung.....	68
7.2 TRIBOLOGIE (STIFT- SCHEIBE- VERSUCHE)	70
7.2.1 Analyse der tribologischen Strukturparameter	70
7.2.1.1 Einfluß des Sinterzustands des Mesophasenkohlenstoffs	70
7.2.1.2 Einfluß der Härte des Gegenkörpers	71
7.2.1.3 Einfluß der Oberflächenrauheit des Gegenkörpers	74
7.2.1.4 Einfluß der Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs	76
7.2.1.5 Einfluß von Füll- und Zusatzstoffen	78
7.2.2 Analyse des Belastungskollektivs	82
7.2.2.1 Parameterstudie Gleitgeschwindigkeit.....	82
7.2.2.2 Parameterstudie Flächenpressung.....	83
7.2.2.3 Parameterstudie Gleitreibzahl - Temperatur - Geschwindigkeit	85
7.2.3 Einfluß eines Zwischenstoffs	86
7.3 VERSCHLEIßMECHANISMEN.....	87
7.3.1 Reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoff.....	87
7.3.1.1 Harter Grundkörper (50 CrMo 4 nitriert)	87
7.3.1.2 Weicher Grundkörper (St37).....	88
7.3.1.3 Grundkörper mit selbstschmierenden Effekten (GG25).....	89
7.3.2 Graphitierter Mesophasenkohlenstoff.....	90
7.3.2.1 Harter Grundkörper (50 CrMo 4 nitriert)	90
7.3.2.2 Weicher Grundkörper (St37).....	91
7.3.2.3 Grundkörper mit selbstschmierenden Effekten (GG25).....	92
7.3.3 Kornverschleißmechanismen am graphitierten Mesophasenkohlenstoff.....	94
7.3.4 Die drei Verschleißbereiche des Tribosystems graphitierter Mesophasenkohlenstoff – metallischer Gegenkörper GG25	94
7.3.5 Verschleißmechanismen mit Füll- und Zwischenstoffen	97
7.3.5.1 Fullerene	97
7.3.5.2 Durch Kupfer modifizierter Mesophasenkohlenstoff	99
7.3.5.3 Öl	99

8 DISKUSSION	101
8.1 DAS OPTIMIERTE TRIBOLOGISCHE SYSTEM MESOPHASENKOHLENSTOFF - METALLISCHER GEGENKÖRPER	101
8.1.1 Der für tribologische Systeme mit metallischem Gegenkörper am besten geeignete Sinterzustand des Mesophasenkohlenstoffs	101
8.1.2 Die drei Verschleißbereiche des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs.....	102
8.1.2.1 Charakteristika der drei Verschleißbereiche.....	102
8.1.2.2 Verschleißmechanismen - Wirkung auf Verschleißintensität und Gleitreibungszahl in Verschleißbereich I und II.....	102
8.1.3 Optimierung des Belastungskollektivs	104
8.1.3.1 Einfluß der Temperatur.....	105
8.1.3.2 Einfluß der Gleitgeschwindigkeit.....	106
8.1.3.3 Einfluß der Flächenpressung	107
8.1.3.4 Abstimmung des Belastungskollektivs.....	108
8.1.4 Optimierung der Gegenkörperbeschaffenheit.....	108
8.1.4.1 Gegenkörperwerkstoff	108
8.1.4.2 Oberflächenrauheit	108
8.1.4.3 Oberflächenhärte.....	110
8.1.5 Die optimalen Stoffeigenschaften des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs im Tribosystem.....	110
8.1.6 Einfluß von Imprägnier- und Zwischenstoffen im tribologischen System mit Mesophasenkohlenstoff	113
8.2 HERSTELLUNG EINES BAUTEILS MIT OPTIMALEN KONSTRUKTIVEN UND TRIBOLOGISCHEN WERKSTOFFEIGENSCHAFTEN	114
8.2.1 Herstellungsbedingte Beeinflussungsfaktoren auf die Stoffeigenschaften von graphitiertem Mesophasenkohlenstoff	114
8.2.1.1 Abhängigkeit der Stoffeigenschaften von der Grünkörperdichte.....	115
8.2.1.2 Streuung der Biegebruchfestigkeit und des E- Moduls durch Werkstofffehler	117
8.2.2 Zusatzstoffe im Grünkörpergefüge und ihre Wirkung auf die Stoffeigenschaften....	118
8.2.2.1 Metallische Füllstoffe.....	118
8.2.2.2 Fullerene	118
8.2.3 Gestaltung von Bauteilen aus Mesophasenkohlenstoff.....	118
9. ZUSAMMENFASSUNG	120
10 LITERATURVERZEICHNIS	122

II Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen:

A_g	[mm^2]	Gesamtfläche
A_{oi}	[mm^2]	obere Fläche zwischen Rauheitsprofil und der Mittellinie
A_{ui}	[mm^2]	untere Fläche zwischen Rauheitsprofil und der Mittellinie
b	[cm]	Breite des Körpers
B	[mm]	Breite der Vierpunktbiegeprobe
c	[mm]	Lasthebel
$c_{1/2}$		Massenanteil des Pulvers 1/2 bei Pulvergemischen
d	[mm]	gemittelte Diagonalenlänge des Vickershärteabdrucks
D	[m]	Durchmesser der Gleitbahn
E	[N/mm^2]	Elastizitätsmodul
F	[N]	Prüflast
F_K	[N]	an der Kraftmeßdose gemessene Kraft
F_L	[N]	im Lager wirkende Kraft
F_{max}	[N]	Bruchlast
F_N	[N]	Normalkraft
F_R	[N]	Reibkraft
h	[cm]	Höhe des Körpers
H	[mm]	Höhe der Vierpunktbiegeprobe
HV	[N/mm^2]	Vickershärte
I_0	[mm^4]	Flächenträgheitsmoment
l	[cm]	Länge des Körpers
l_e	[mm]	Länge einer Einzelmeßstrecke
l_m	[mm]	Länge der Meßstrecke
L	[mm]	Stützweite des Vierpunktbiegeversuchs
m_K	[g]	Masse des Körpers
m_{Mess}	[g]	Masse der im Pyknometer befindlichen Meßflüssigkeit
m_{Mess_Py}	[g]	Masse des gefüllten Pyknometers
\overline{M}_N	[g]	mittlere molare Masse eines Moleküls
m_{Pulver}	[g]	Masse der Pulverkörner
$m_{Pulver1/2}$	[g]	Masse der Pulverkörner 1/2 bei Pulvergemischen
m_{Py}	[g]	Masse des leeren Pyknometers

n	[1/min]	Drehzahl
p	[N/mm ²]	Flächenpressung
\dot{Q}_R	[W]	Reibleistung in Form von Wärme
\dot{Q}_S	[W]	Durch die Scheibe abgeführter Wärmestrom
\dot{Q}_{ST}	[W]	Durch den Stift abgeführter Wärmestrom
R_a	[μ m]	arithmetischer Mittenrauhwert
R_{\max}	[μ m]	größte Einzelrauhtiefe
R_z	[μ m]	gemittelte Rauhtiefe
s	[m]	Reibweg
ST	[N/mm]	Steigung des Kraft- Weg Diagramms
T_{G123}	[°C]	Grenzflächentemperatur
v	[m/min]	Gleitgeschwindigkeit
V_F	[cm ³]	Feststoffvolumen des Körpers
V_K	[cm ³]	Volumen des Körpers
V_{Mess}	[cm ³]	Volumen der im Pyknometer befindlichen Meßflüssigkeit
V_{Pc}	[cm ³]	Volumen der geschlossenen Poren
V_{Po}	[cm ³]	Volumen der offenen Poren
V_{Pulver}	[cm ³]	Volumen der Pulverkörner
$V_{Pulver1/2}$	[cm ³]	Volumen der Pulverkörner 1/2 bei Pulvergemischen
V_{Py}	[cm ³]	Volumen des Pyknometers
$w_{(x)}$	[mm]	Durchbiegung an der Stelle x
W	[mm ³]	Widerstandsmoment
W_l	[mm]	linearer Verschleißbetrag
$W_{l/s}$	[mm/mm]	Verschleiß- Weg- Verhältnis (Verschleißintensität)
W_m	[g]	massenmäßiger Verschleißbetrag (Verschleißmasse)
x	[mm]	Stelle x der Biegelinie
z		Anzahl der Umdrehungen
Z	[μ m]	Einzelrauhtiefe
ε	[%]	Bruchdehnung
Φ_{Pc}		Geschlossene Porosität
Φ_{Po}		Offene Porosität
μ		Reibungszahl
ρ_F	[g/cm ³]	Feststoffdichte
ρ_K	[g/cm ³]	Körperdichte
ρ_{Mess}	[g/cm ³]	Dichte der Meßflüssigkeit
ρ_{Misch}	[g/cm ³]	mittlere Dichte eines Pulverkorns bei Pulvergemischen

ρ_{Pulver}	$[g/cm^3]$	Dichte eines Pulverkorns
ρ_{rel}	$[g/cm^3]$	relative Grünkörperdichte
σ_{bB}	$[N/mm^2]$	Biegebruchfestigkeit

Abkürzungen:

EHD	elastohydrodynamisch
FEM	finite Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
σ - Bindung	kovalente (homöopolare) Bindung

III Abstract

Mesophase carbon as an innovative new material is normally used to produce carbon fibres. With a specially treated mesophase a sinterable powder was developed in order to produce pistons for the motor construction. The structure of the graphitized material looks like conventional graphite but shows a higher transverse rupture strength. A further advantage is the possibility to press it near shape with less cost intensive refinishing work.

The possibility of expanding the range of application is discussed. Mesophase carbon may be inserted in linear, axial and radial sliding bearings. At the time the use is limited on special applications by the high price. Sliding bearings without lubricant in high temperature or explosive environment could be developed. Especially in the food industry and at chemical plants where oil pollutes the product these bearings will be suitable.

Until now there is less information available about the behaviour of wear and friction of sinterable mesophase carbon. So this work examines the tribological characteristics of the ceramic against several materials like GG25 and various hardened and not hardened steels. Friction and wear are simulated on a pin on disk experimental rig. The Mesophase always is used as pin and the metal as disk. Testing parameters are several sliding velocities, face pressures and temperatures. The variation of the structural parameters of the tribological system consists of the compacting pressure, the sintering process and the filler material. Several surface hardnesses and surface roughnesses of the disk are studied.

Oil and fullerenes as lubricants and their behaviours on the tribological system are explored.

An analysis of filled mesophase powder shows the influence of fullerenes and copper powder on compacting and sintering.

1 Einleitung

Reibung und Verschleiß sind allgegenwärtige Phänomene und aus dem Alltag nicht weg zu denken. Einerseits sind sie erwünscht, wie zum Beispiel bei der spanenden Bearbeitung von Oberflächen durch Schleifen, andererseits treten sie überall da auf, wo Kraft und Energie in zueinander bewegten technischen Systemen übertragen werden sollen.

Schon sehr früh wußte der Mensch die Entstehung von Wärme durch Reibung beim Entfachen eines Feuers zu nutzen. Die Ägypter überwandern die enormen Reibkräfte beim Bau der Pyramiden zwischen Stein und Untergrund durch Rundhölzer, die infolge tribologischer Beanspruchung natürlich starkem Verschleiß ausgesetzt waren. Mit der fortschreitenden Technisierung unserer Umwelt tritt das Problem Reibung und Verschleiß immer weiter in den Vordergrund. So ist bei 60 % aller Getriebeausfälle der Verschleiß der Zahnräder die Schadensursache [1]. Nicht beachtete Verschleißerscheinungen an Maschinenteilen sind oft die Ursache für die Zerstörung von ganzen Anlagekomplexen [2,3]. Die wirtschaftliche Bedeutung wird Angesichts des volkswirtschaftlichen Schadens durch Reibung und Verschleiß in der Bundesrepublik Deutschland, den Bartz 1992 mit 43- 52 Mrd. DM angibt [4], klar. Volkswirtschaftlicher Schaden entsteht vor allem aufgrund von Energieverlusten bei der Übertragung von Kräften, wegen Instandhaltungs- und Ersatzteilkosten und durch Kosten für Schmierstoffe. Diese Verluste im Zuge der Optimierung von Reibsystemen zu minimieren ist Aufgabe des Forschungsgebiets der Tribologie.

Neue Werkstoffe stellen Meilensteine auf diesem Weg dar und ermöglichen es für die Anwendung maßgeschneiderte Tribosysteme zu konzipieren. Ein solcher neuartiger Werkstoff ist der Mesophasenkohlenstoff. Er ähnelt in seinem abschließenden Verarbeitungszustand dem Graphit. Auf der Basis von Mesophasenkohlenstoff entwickeln seit einiger Zeit mehrere Firmen Konzepte zur Herstellung von Motorkolben. Durch seine werkstoffspezifischen Eigenschaften ist eine kostengünstige Serienfertigung von Maschinenteilen denkbar. Prototypen des Kolbens laufen bereits in Testfahrzeugen und zeigen die erwarteten guten Eigenschaften bezüglich Abgas und Leistungsentwicklung. Neben der Anwendung im Verbrennungsmotor ist eine Ausweitung der Produktpalette aus Mesophasenkohlenstoff für Gleitlagerungen im Gespräch. Die tribologischen Eigenschaften dieser Kohlenstoffkeramik sind jedoch noch weitgehend unerforscht.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des Mesophasenkohlenstoffs im tribologischen System mit verschiedenen metallischen Werkstoffen, wie sie teilweise auch als Zylinderwerkstoff im Automobilbau vorkommen, auf einem Stift- Scheibe Versuchsstand untersucht. Um den Einfluß der Strukturparameter auf das Tribosystem zu analysieren, werden die Werkstoffparameter der Sinterkörper und des metallischen Gegenkörpers variiert. Parameter des Mesophasenkohlenstoffs sind Körperdichte, Biegefestigkeit, E- Modul, Porosität und Sinterzustand. Bei den metallischen Reibpartnern wechseln Oberflächenrauheit, Härte und Werkstoff. Besonderes Augenmerk gilt den Zusatzstoffen Fullerene und Kupferpulver. Vorgenannte Füllstoffe werden dem Mesophasenpulver vor dem Pressen beigemischt und deren Auswirkungen auf den Verdichtungsvorgang, den Sinterprozeß und die Stoffeigenschaften dokumentiert. Die Wirkung der Zusätze im Grünkörper, infiltrierter Fullerene und des Zwischenstoffs Öl auf das Tribosystem sind Gegenstand der Untersuchung.

2 Grundlagen

2.1 Tribologie

2.1.1 Begriffe und Systemanalyse

Tribologie ist nach DIN 50323 Teil 1 [5] die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Das Arbeitsfeld der Tribologie umfaßt Reibung und Verschleiß einschließlich der Schmierungstechnik. Sie schließt Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein. Für tribologische Untersuchungen ist daher Wissen aus den Gebieten Physik, Chemie, Werkstoffkunde und verschiedenster Ingenieurwissenschaften notwendig [6].

Das tribologische System (Bild 2.1) besteht aus der Gesamtheit aller an einer tribologischen Beanspruchung beteiligten stofflichen Komponenten. Es beinhaltet die Eigenschaften der Komponenten und deren Veränderung während der Beanspruchung. Stoffliche Komponenten werden zur Systemstruktur, Beanspruchungsgrößen zum Beanspruchungskollektiv zusammengefaßt [5,7].

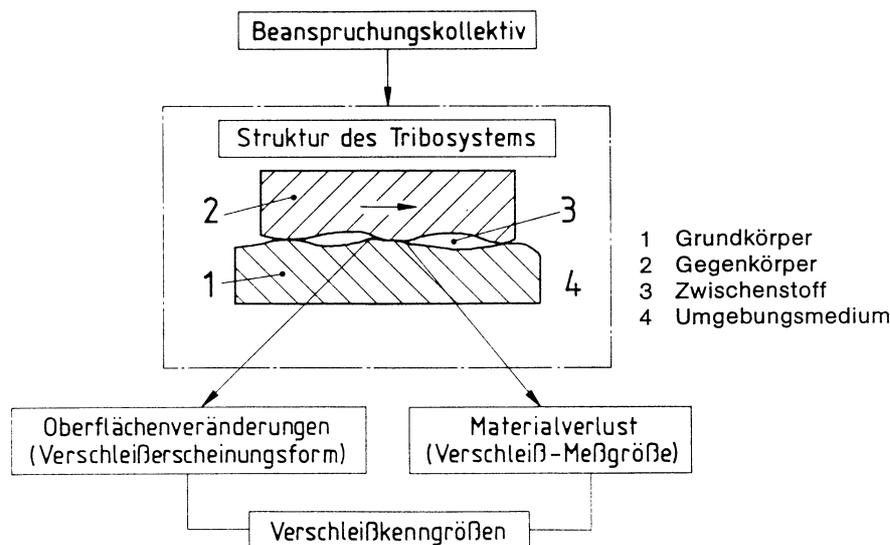


Bild 2.1 Darstellung eines tribologischen Systems [8]

Die Bezeichnung der Verschleißpartner als Grund- und Gegenkörper richtet sich nach dem jeweiligen Verschleißfall. Im allgemeinen wird der Verschleißpartner, dessen Verschleiß bei der Betrachtung ausschlaggebend ist, als Grundkörper bezeichnet. Der Zwischenstoff befindet sich zwischen den Grenzflächen der beiden Verschleißpartner [8].

Zum Beanspruchungskollektiv zählen die Bewegungsform und die technisch physikalischen Beanspruchungsparameter. Bewegungsformen sind zum Beispiel Gleiten, Rollen, Stoßen oder Strömen. Die technisch physikalischen Beanspruchungsparameter beim Verschleißvorgang sind durch die vier Größen Normalkraft, Geschwindigkeit, Temperatur und Beanspruchungsdauer gegeben [8,9].

Die Struktur eines tribologischen Systems ist gekennzeichnet durch die am Verschleißvorgang beteiligten Elemente (Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff, Umgebungsmedium), ihre tribologisch wirksamen Eigenschaften (Stoffeigenschaften, Formeigenschaften) und ihre Wechselwirkungen (Adhäsion, Tribooxidation, Abrasion, Oberflächenzerrüttung) untereinander [7,8,10,11].

Ein Tribosystem läßt sich zum genaueren Verständnis der Einzelvorgänge durch eine Systemanalyse abgrenzen (Bild 2.2). Der erste Schritt der Systemanalyse besteht darin, daß gedanklich eine Systemeinhüllende um die an Reibung und Verschleiß beteiligten Bauteile und Stoffe gelegt wird. Eine weitere Unterteilung der Systemeinhüllenden in die Eingangsgrößen, die Struktur des Systems und die Ausgangsgrößen folgt. Die Ausgangsgrößen bestehen aus Nutz- und Verlustgrößen [10,11,12,13].

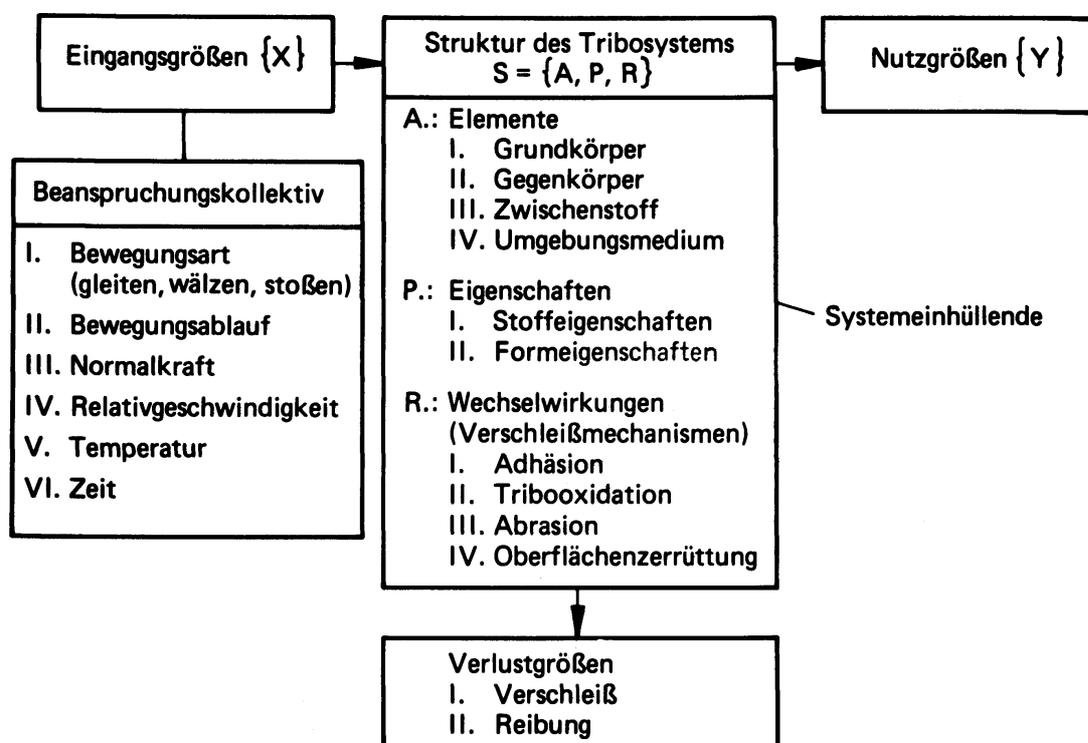


Bild 2.2 Analyse eines tribologischen Systems [11]

2.1.2 Reibungsarten und Modelle zur Entstehung von Reibung

Der Begriff Reibung ist in DIN 50323-3 als eine Wechselwirkung zwischen zwei sich berührenden Stoffbereichen von Körpern, die einer Relativbewegung entgegenwirkt, beschrieben. Äußere Reibung findet zwischen zwei Körpern statt, während innere Reibung im Körper selbst auftritt. Es ist zwischen Haftreibung und Gleitreibung zu unterscheiden. Haftreibung ist die Reibung, bei der die angreifenden Kräfte noch nicht ausreichen, um eine Relativbewegung zu bewirken. Als Gleitreibung wird der Reibzustand bezeichnet, bei dem sich die berührenden Stoffbereiche relativ zueinander bewegen. Die Arten von Reibung können in Abhängigkeit von der Art der Relativbewegung in Gleitreibung, Rollreibung, Wälzreibung, Bohrreibung und Stoßreibung oder in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der beteiligten Stoffe in Festkörperreibung, Flüssigkeitsreibung, Gasreibung und Mischreibung eingeteilt werden [14].

Als Erklärung für die Entstehung von Reibkräften existieren vier grundlegend verschiedene Modelle (Bild 2.3). Die mechanisch geometrischen Theorien gehen davon aus, daß die Oberflächen zweier realer Festkörper nie ideal geometrisch glatt sind und mikroskopische Unebenheiten, die sogenannte Oberflächenrauheit, aufweisen. Bei einer Bewegung der Oberflächen relativ zueinander müssen diese Oberflächenunebenheiten überwunden werden. Eine andere Hypothese zur Entstehung von Reibung beruft sich auf die Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen. Hier wird durch Adhäsion eine Reibkraft bei Relativbewegung erzeugt. Wieder andere Theorien beschäftigen sich mit der Deformation der Werkstoffoberfläche bei Relativbewegungen. Haben die Reibpartner die gleiche Härte, kommt es zu plastischen Verformungen bei der Wechselwirkung von Rauheitshügeln. Ist ein Reibpartner härter, wird es zur Furchung des weicheren kommen. Eine weitere Theorie betrachtet das Phänomen Reibung energetisch. Über das tribologische System wird eine Energiebilanz aufgestellt. Dabei setzt die Reibstelle mechanische Energie in vor allem Wärme und elektrostatische Energie um [15].

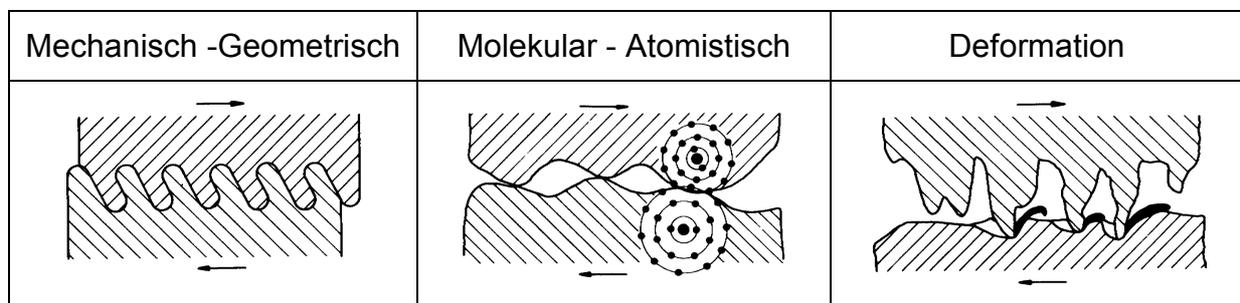


Bild 2.3 Reibungsmodelle [15]

Die heute gängige, auf der Wechselwirkung der Atome basierende, Adhäsionstheorie sieht die Ursache für die Reibung im Verschweißen von Rauheitshügeln unter den lokal sehr hohen Flächenpressungen. Die Reibkraft entsteht durch plastische Verformung der Rauheitshügel und durch Abscheren einzelner Mikrorauheiten der beteiligten Festkörperoberflächen in den Verbindungsstellen. Bei Werkstoffverfestigung im Reibkontakt besteht bei tragfähigen Kaltverschweißungen die Wahrscheinlichkeit, daß die Werkstoffabtrennung innerhalb des weicheren Werkstoffs stattfindet und nicht in der ursprünglichen kaltverschweißten Stelle [15,16,17]. Dies bedeutet, daß der weichere Reibpartner durch Materialabtrag verschliffen wird.

2.1.3 Verschleißarten und Verschleißmechanismen

Aus der molekularen-atomistischen Theorie und der Deformationstheorie ist der direkte Zusammenhang zwischen der Entstehung von Reibkräften und den Verschleißmechanismen Adhäsion und Abrasion ersichtlich.

Unter Verschleißmechanismen versteht man die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems auftretenden physikalischen und chemischen Elementarprozesse, die zu Stoff- und Formänderungen führen. Sie treten nicht nur getrennt voneinander auf, sondern werden meist in überlagerter Form wirksam. Eine rein theoretische Berechnung des Verschleißes ist daher nur näherungsweise möglich. Praktische Versuche zur Beurteilung des Verschleißverhaltens sind erforderlich [7,18].

Systemstruktur	Beanspruchung	Verschleißart	Verschleißmechanismen				
			Adhäsion	Abrasion	Oberflächen- rüttung	Tribo- chem. Reaktion	
Festkörper- Zwischenstoff- Festkörper	Gleiten Wälzen Prallen		-			X	X
Festkörper- Festkörper	Gleiten		Gleitverschleiß	X	X	X	X
Festkörperreibung Grenzreibung Mischreibung	Rollen Wälzen		Rollverschleiß Wälzverschleiß	X	X	X	X
	Prallen Stoßen		Prallverschleiß Stoßverschleiß	X	X	X	X
	Oszillieren		Schwingungsver- schleiß	X	X	X	X
Festkörper- Festkörper und Partikel	Gleiten		Furchungsver- schleiß		X		
	Gleiten		Korngleitver- schleiß		X		
	Wälzen		Kornwälzver- schleiß		X		
Festkörper- Flüssigkeit mit Partikeln	Strömen		Spülverschleiß (Erosion)		X	X	X
Festkörper- Gas mit Partikeln	Gleiten		Gleitstrahlver- schleiß (Erosion)		X	X	X
	Prallen		Prall- / Schräg- strahlverschleiß		X	X	X
Festkörper- Flüssigkeit	Strömen		Kavitations- erosion			X	X
	Stoßen		Tropfenschlag			X	X

Bild 2.4 Auszug aus DIN 50320 Systemstruktur – Verschleißart - Verschleißmechanismus [8]

DIN 50320 [8] definiert basierend auf der Systemstruktur und der tribologischen Beanspruchung, die sich insbesondere in ihrer Kinematik unterscheidet, verschiedene Verschleißarten. Den Verschleißarten werden die vier wirkenden Verschleißmechanismen Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktion zugeordnet (Bild 2.4).

Genormte Begriffe, speziell zur Beschreibung von Verschleißerscheinungsformen, sind in DIN 50323-2 zusammengefaßt [19].

2.1.3.1 Abrasion

Abrasion kann bei allen tribologischen Systemen an denen zwei Festkörper ohne Zwischenstoff oder Zwischenstoffe mit Partikeln beteiligt sind auftreten (vgl. Bild 2.4). Im elastohydrodynamischen (EHD) Kontakt tritt sie nur dann auf, wenn der Zwischenstoff mit Partikeln verunreinigt bzw. die EHD- Spaltdicke gering ist [1].

Abrasion am Grundkörper in einem tribologischen System bestehend aus zwei Festkörpern wird als Zwei- Körper- Abrasion bezeichnet. Sie ist zu beobachten, wenn die Werkstoffhärte des Gegenkörpers wesentlich höher ist und dieser eine körnige Oberflächenstruktur aufweist. Werden beide Körper durch harte Partikel eines Zwischenstoffs beansprucht, handelt es sich um Drei- Körper- Abrasion [7,20,21,22].

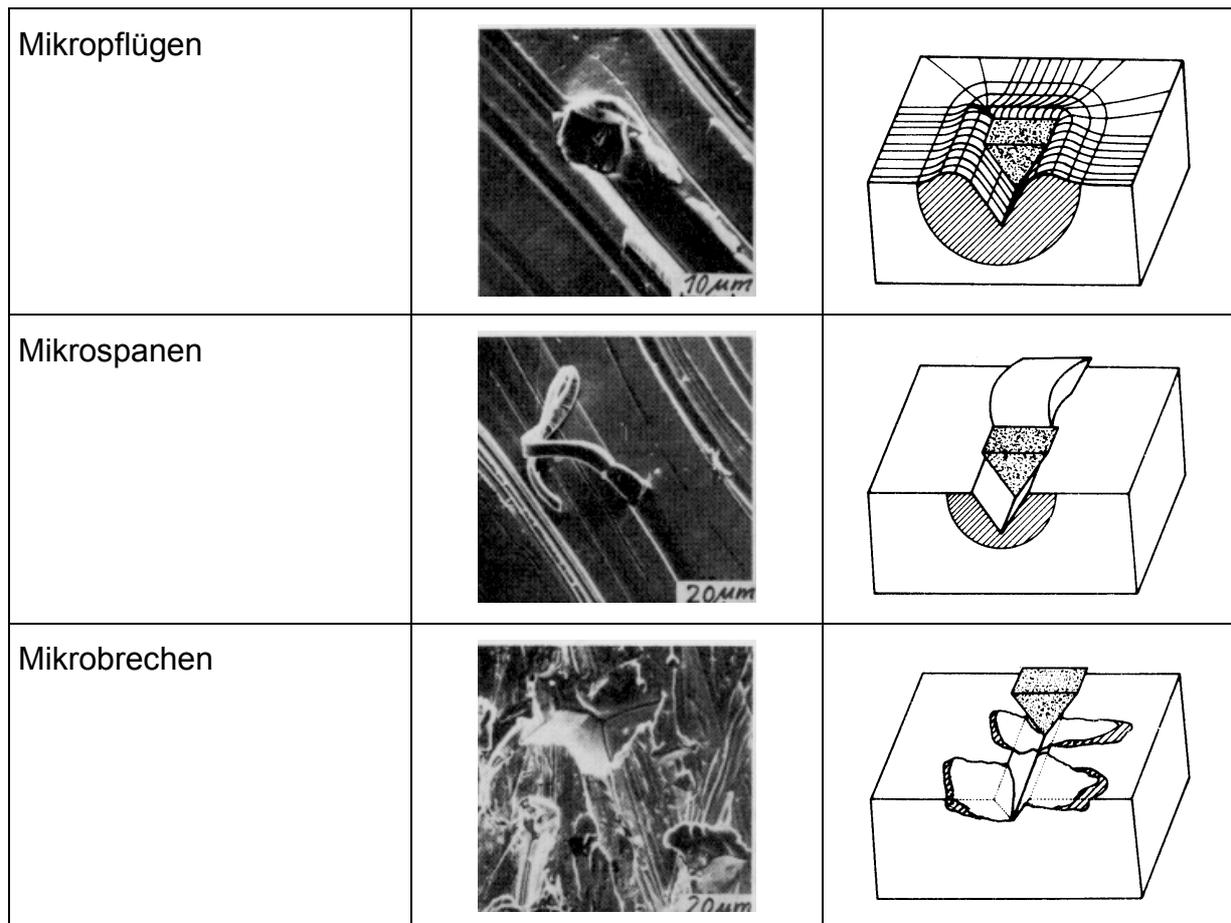


Bild 2.5 Abrasive Verschleißformen - Beispiel Furchungverschleiß [23,24]

Die Verschleißmechanismen der Abrasion lassen sich am Beispiel des Furchungverschleißes am deutlichsten darstellen, da hier keine Überlagerung mit anderen

Verschleißmechanismen auftritt (vgl. Bild 2.4). Furchungverschleiß ist die Abtragung der Oberfläche eines Bauteils durch die translatorische Bewegung eines eindringenden harten Körpers oder Teilchens [23].

Furchungverschleiß kann in die Verschleißformen Mikropflügen, Mikroermüden, Mikrospanen und Mikrobrechen eingeteilt werden (Bild 2.5). Mikropflügen tritt auf, wenn der Werkstoff plastisch stark verformt und zu den Furchungsrändern hin verdrängt wird. Im Idealfall findet bei diesem Vorgang kein Massenabtrag statt. Bei mehrfacher Beanspruchung durch Mikropflügen und Materialabtrag durch lokale Werkstoffermüdungsprozesse spricht man vom Mikroermüden, das eigentlich schon der Oberflächenzerrüttung zuzuordnen ist. Gleitet ein harter Körper über einen weichen und bildet am weicheren einen Span, der idealer Weise das gleiche Volumen hat, wie die entstandene Furche, spricht man vom Mikrospanen. Besonders in spröden Werkstoffen kommt es in Bereichen mit sehr hohen Spannungsspitzen, die oberhalb der kritischen Belastung liegen, zur Rißbildung und Rißausbreitung. Ganze Bereiche der Oberfläche brechen aus [7,23]. Die schematisch beschriebenen Verschleißmechanismen der Abrasion beim Furchungverschleiß kennzeichnen sehr gut das tatsächlich entstehende Verschleißbild, wie es im Rasterelektronenmikroskop (REM) zu beobachten ist (Bild 2.5).

Bei Strahl- und Spülverschleiß sind abrasive Verschleißmechanismen von besonderer Bedeutung (vgl. Bild 2.4). Die beiden Erosionsarten sind dadurch gekennzeichnet, daß abrasive Partikel in einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom auf einen festen Körper einwirken und diesen durch Stoßprozesse beanspruchen [25]. In Abhängigkeit vom Aufprallwinkel läßt sich der Strahlverschleiß weiter in die Verschleißarten Gleitstrahlverschleiß bei sehr flachem Aufprallwinkel und Prallverschleiß bei 90° Anströmwinkel untergliedern. Dazwischen wird von Schrägstahlverschleiß gesprochen. Mit steigendem Anströmwinkel sinkt der Anteil des abrasiven Verschleißmechanismus (Furchungverschleiß durch Mikrozerspanung) und die oberflächenzerrüttende Komponente gewinnt an Bedeutung [2,7,26,27,28].

Der Widerstand gegen abrasiven Verschleiß steigt bei metallischen Werkstoffen mit der Werkstoffhärte stark an, während der Einfluß der Härte bei spröden keramischen Werkstoffen wesentlich geringer ist [7].

Typische Verschleißerscheinungsformen für den abrasiven Verschleißmechanismus sind Kratzer, Riefen, Mulden und Wellen [7,8].

2.1.3.2 Adhäsion

Adhäsion tritt auf, wenn bei hohem lokalen Druck an den Rauigkeitsspitzen von Grund- und Gegenkörper Bindungen auf atomarer und molekularer Ebene gebildet werden. Diese Verbindungen brechen, wie unter 2.1.2 beschrieben, auf und verursachen einen Materialübertrag vom kohäsiv schwächeren zum kohäsiv stärkeren Reibpartner. Unter Kohäsion wird der innere Zusammenhalt des Festkörpers verstanden [7,17,29]. Als Beispiel für den beschriebenen Materialübertrag stehen die Schuppen einer Magnesiumlegierung, die unter gleitender Beanspruchung auf eine raue Stahloberfläche übertagen wurden (Bild 2.8). Deutlicher Materialübertrag in Form von Schuppen ist auch auf einer durch Gleiten beanspruchten Stahl/Stahl Reibpaarung durch lokales Fressen zu erkennen (Bild 2.9).



Bild 2.8 Materialübertrag einer Magnesiumlegierung auf Stahl durch Adhäsion (Stahl hell) [30]

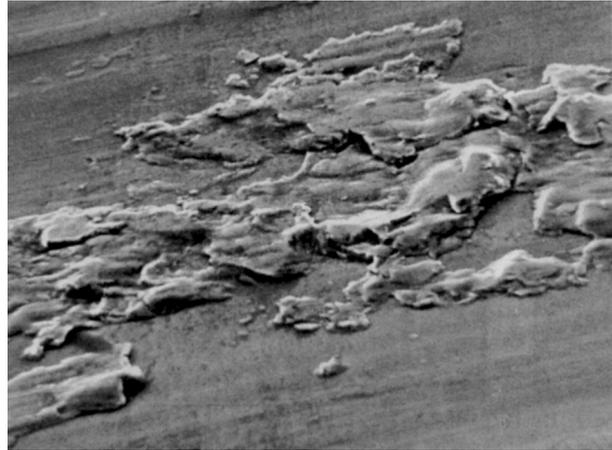


Bild 2.9 Materialübertrag durch lokales Fressen bei einer Gleitpaarung Stahl/Stahl [7]

Bei Adhäsionsvorgängen spielen Ionenbindungen, kovalente Bindungen, metallische Bindungen und van der Waals Kräfte eine Rolle. Bedeutend für die Keramiken sind vor allem die ionischen und kovalenten Bindungen [31]. Eine weitere Form der Adhäsion bildet die Verschleißpartikeladhäsion. Hierbei werden Partikel, die bei abrasiven Vorgängen und Oberflächenzerrüttung entstanden sind, durch hohe Flächenpressungen kalt verformt und mit dem Reibpartner kalt verschweißt. Eine gleichmäßige Partikelschicht kann die Kontaktspannungen senken und damit den Verschleiß mindern, ist aber oft für höhere Reibungszahlen verantwortlich [7,32,33].

Adhäsive Verschleißvorgänge können vorrangig durch geeignete Schmierung oder die Verwendung geeigneter Werkstoffpaarungen, wie zum Beispiel Keramik/Metall oder Kunststoff/Keramik vermieden werden [7].

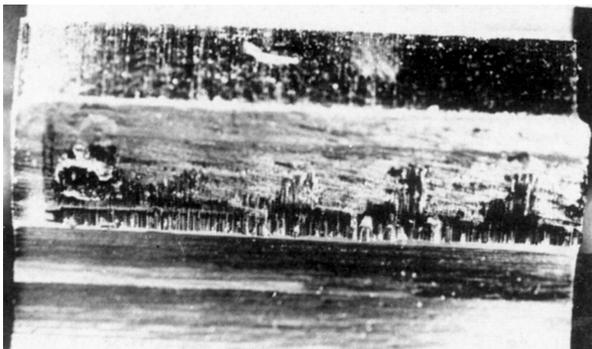


Bild 2.10 Kaltfressen an einem vergüteten Zahnrad niederer Verzahnungsqualität [34]

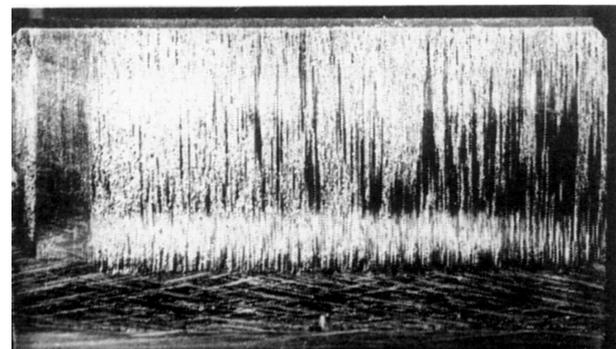


Bild 2.11 Warmfressen an einem gehärteten Zahnrad hoher Verzahnungsqualität [34]

In Getrieben wird durch den Zwischenstoff Öl versucht Schäden durch Adhäsion, hier Fressen genannt, zu vermeiden. Trotzdem kommt es bei bestimmten Betriebsbedingungen zum Kalt- oder Warmfressen. Kaltfressen (Bild 2.10) wird bei niedrigen Umfangsgeschwindigkeiten und schlechter Verzahnungsqualität (gefräst) an meist vergüteten Zahnradern beobachtet, während das Warmfressen (Bild 2.11) bei hohen Umfangsgeschwindigkeiten und hoher Verzahnungsqualität (geschliffen) an gehärteten Zahnradern auftritt [1,34]. Beide Schadenformen sind auf ein Versagen der Schmierung zurückzuführen. Kaltfressen kann vorzugsweise durch Maßnahmen, die

der Erhöhung der Schmierfilmdicke dienen, wie zum Beispiel der Einsatz eines höher viskosen Öls, vermieden werden [1]. Beim Warmfressen wird der Schmierfilm und der chemische Schutzfilm auf der Werkstoffoberfläche infolge hoher Temperatur und Belastung durchbrochen, so daß die Zahnflanken miteinander verschweißen. Durch die Relativbewegung werden diese Stellen wieder getrennt und es entstehen Freißmarken [1,35,36]. Abhilfe beim Warmfressen schafft ebenfalls eine höhere Ölviskosität, die durch einen höheren Schmierdruck die Zahnflanken voneinander trennt oder eine Reaktionsschicht auf den beiden Zahnflanken, die von Öladditiven mit dem Metall gebildet wird [1,4,34]. Auf die Schmierungstechnik wird in Kapitel 2.1.4 noch näher eingegangen.

Allgemein kennzeichnen das Erscheinungsbild der Fresser in Gleitrichtung orientierte rauhe und porige Streifen oder Flächen (Bild 2.10, Bild 2.11) [36].

Typische Verschleißerscheinungsformen für die Adhäsion sind neben dem Materialübertrag in Form von Schuppen, Löcher und Kuppen [7,8].

2.1.3.3 Oberflächenzerrüttung

Aufgrund wechselnder mechanischer Beanspruchung innerhalb und unterhalb der kontaktierenden Grenzflächenbereiche der Grund- und Gegenkörper entsteht das Phänomen der Oberflächenzerrüttung. Dabei werden durch die Beanspruchung Gefügeveränderungen, Rißbildungs- und Rißwachstumsvorgänge bis hin zu Partikelabtragungen in den Oberflächen verursacht. Die auftretenden Spannungen setzen sich aus den Normal- und Schubkräften des Reibkontakts zusammen [7,10,33].

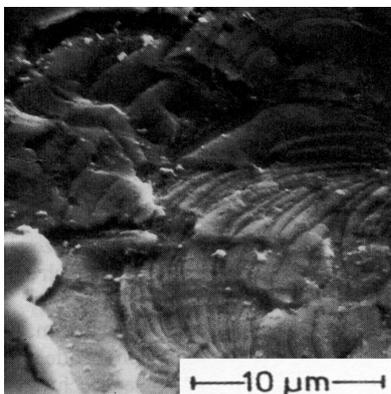


Bild 2.12 Oberflächenzerrüttung auf einer Gleitfläche [7]

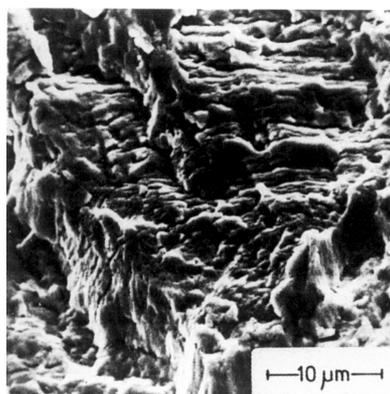


Bild 2.13 Schwingstreifen auf einem Dauerbruch [2]

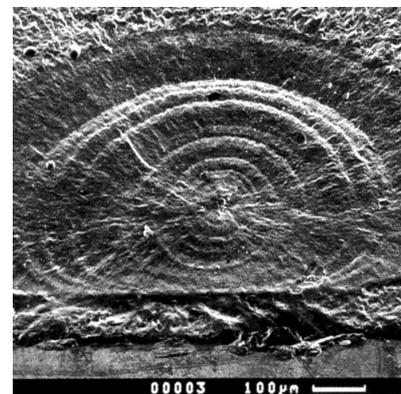


Bild 2.14 Rastlinien auf einem Dauerbruch [2]

Bei mit Flüssigkeiten geschmierten Systemen überträgt das trennende Fluid die wirkenden Kräfte. Systeme mit Festkörper-, Grenz- und Mischreibung (Kapitel 2.1.4) übertragen die auftretenden Kräfte teilweise oder ganz über Mikrokontakte. Eine meist periodisch auftretende Beanspruchung führt in den Kontaktbereichen beider Körper zu einer Schadensakkumulation im Sinne der Werkstoffermüdung. Die Oberflächenermüdung weist Ähnlichkeiten mit der Ermüdung von massiven Materialien auf. In einer durch Oberflächenzerrüttung zerstörten Gleitfläche (Bild 2.12) treten Rißfronten auf, wie sie aus Biegewechselversuchen in Form von Schwingstreifen (Bild 2.13) und Rastlinien (Bild 2.14) bekannt sind [7]. Es kann zwischen Kurzzeitermüdung und Langzeitermüdung unterschieden werden. Die Kurzzeitermüdung kennzeichnet ein Überschreiten der Streckgrenze. Gefügeveränderungen aufgrund mehr-

maliger Be- und Entlastung bei niedrigerer Spannungsamplitude bewirken die Langzeitermüdung. In der Inkubationszeit akkumulieren Gitterverzerrungen und Fehler, aus denen erste Submikro- und Mikrorisse entstehen. Die Risse breiten sich aus und führen zum Ausbruch der Oberfläche [7].

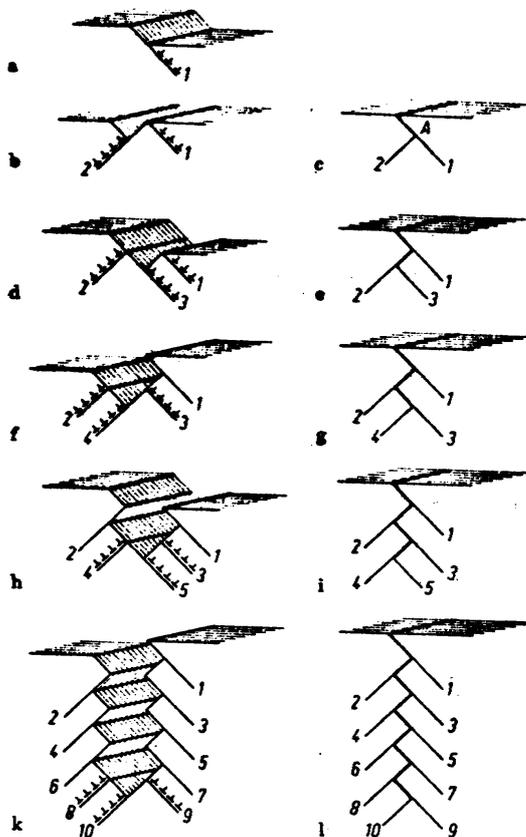


Bild 2.15 Modell der Rißbildung in Gleitbändern (links Zug, rechts Druck) [37]

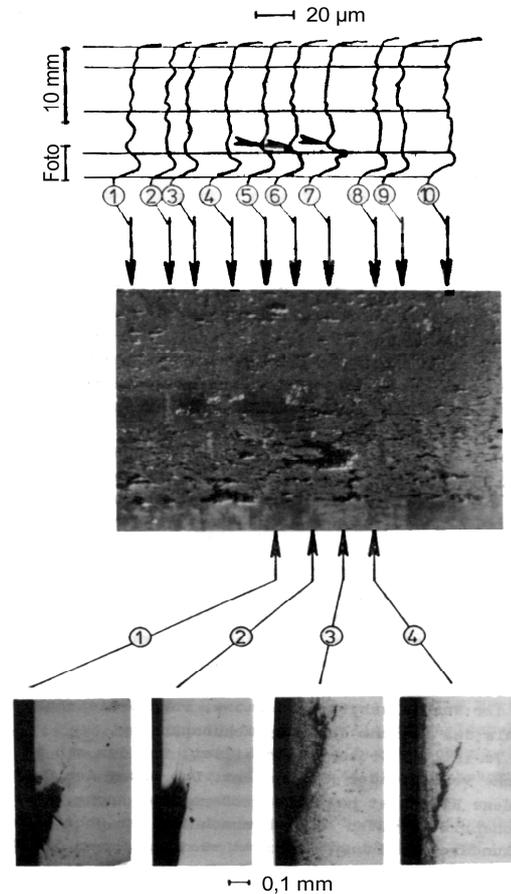


Bild 2.16 Porenbildung mit Anrissen, Evolvenschrieb, Flankenfoto, Querschliffe [38]

Der Entstehungsmechanismus eines Risses an der Oberfläche des Werkstoffs im Tribokontakt ist mit dem bei der Wechselbeanspruchung eines massiven Probekörpers auftretenden Mechanismus vergleichbar [39]. Modellvorstellungen hierzu gehen von Wechselgleitungen aus, die durch Einwirkung äußerer Belastungen den Werkstoffzusammenhang lösen und zu Mikrokerben und Mikrotrennungen führen. In den Zug- und Druckphasen kommen verschiedene Gleitebenen zur Betätigung. Die zueinander verschobenen Metallflächen passen nicht mehr genau aufeinander. Ein Verschweißen der Gleitflächen wird durch rasche Oxidation der Metalloberflächen vielfach verhindert [40] (Bild 2.15).

Oberflächenzerrüttung ist besonders bei tribologischen Wechselbeanspruchungen unterzogenen Hertzschen Kontakten, wie sie in Wälzlagern und Zahnradpaarungen vorkommen, zu beobachten [41].

Am Beispiel der Zahnräder läßt sich gut die Entstehung der für die Oberflächenzerüttung typischen Grübchen beschreiben. Bei ungünstigen EHD- Bedingungen (geringe Schmierfilmdicke im Mischreibungsgebiet) kommt es zur Graufleckenbildung. Die Graufleckigkeit besteht aus einer Vielzahl von Poren, die durch Ausbrechen von muschelförmigen Partikeln aus der Zahnflankenoberfläche entstehen [1,42]. Oberflächenausbrüche der Grauflecken erreichen einen maximalen Durchmesser von 0,12- 0,25 mm [43]. Die Risse wachsen unter einem flachen Winkel entgegen der wirkenden Reibkraft und erreichen dabei nur sehr geringe Tiefen im Bereich von 5- 50 μm [44] (Bild 2.16).

Grauflecken können als Ausgangspunkt für tiefergehende Risse bei der Grübchenbildung angesehen werden [38,44]. Grübchen sind großflächige Ausbrüche, die bis in die Tiefe der größten Hauptschubspannung oder der Härteschicht bei gehärteten Oberflächen vordringen [44] (Bild 2.17). Wasserstoffversprödung des Werkstoffs im Wälzkontakt begünstigt die Grübchenbildung [45]. Zur Erhöhung der Grübchenfestigkeit tragen Oberflächenstrukturen senkrecht zur Richtung der Wälzgeschwindigkeit [46] und hohe Oberflächenhärten bei [1]. Günstig zur Vermeidung von Grauflecken sind geeignete Öladditive und glatte Oberflächen [1].

Restaustenit wandelt sich bei tiefen Temperaturen oder dynamischer Beanspruchung zu Martensit um. Wird dieser nicht angelassen, ist er sehr spröde und kann zu Rissen und Brüchen führen [2]. Bei Erreichen der Austenitisierungstemperatur im Reibkontakt entsteht durch die schnelle Abschreckung durch den umgebenden Werkstoff spröder Reibmartensit [2,47]. Erreicht dieser eine kritische Dicke, können Risse entstehen [47]. Im Gefügeschliff sind solche Bereiche als ‚white etching areas‘ zu erkennen. ‚White etching areas‘ entstehen auch bei der plastischen Verformung des Gefüges an den Flanken eines in Richtung der größten Schubspannung verlaufenden Risses. Die Rißflanken werden dabei bis auf Schmelztemperatur erwärmt und durch das umgebende Gefüge abgeschreckt [48] (Bild 2.18). Die Gefügeumwandlung aufgrund lokaler Erwärmung und Selbstabschreckung im umgebenden Werkstoff wird beim selektiven Randschichtumschmelzen mittels Laserstrahl zur Erzeugung von Verschleißschutzschichten angewendet [50].

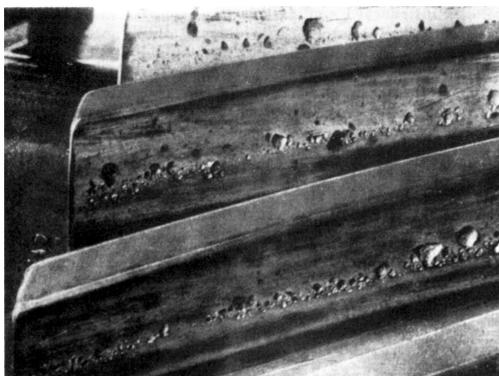


Bild 2.17 Grübchen an einem Schrägstirnrاد aus Vergütungsstahl [1]



Bild 2.18 White Etching Areas in der Umgebung von Rissen an der Werkstoffoberfläche [48]

Außer in Systemstrukturen mit zwei Festkörpern ist der Verschleißmechanismus der Oberflächenzerüttung bei der Tropfenschlagerosion [2,7,49] und der Kavitation [7,45] von besonderer Bedeutung (vgl. Bild 2.4).

2.1.3.4 Tribochemische Reaktion

„Tribochemische Reaktionen sind chemische Reaktionen von Grund- und Gegenkörper eines tribologischen Systems mit Bestandteilen des Zwischenstoffs oder Umgebungsmediums infolge tribologischer Beanspruchung“ [7].

Tribochemische Reaktionsprodukte bilden sich durch eine reibbedingte Aktivierung. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Produkte ist unter Beanspruchung im Reibkontakt wesentlich höher als unter statischen Bedingungen. Fest haftende Reaktionsschichten haben in der Regel eine verschleißmindernde Wirkung. Die Schichten können unter Bildung von Verschleißpartikeln bei weiterer tribologischer Beanspruchung zerstört und abgetragen werden. Ob bei der tribochemischen Reaktion eine feste Schicht gebildet, oder ob lose Reaktionsprodukte entstehen, hängt stark von der Härte der Verschleißpartikel ab. Ist die Härte des Reaktionsprodukts geringer als die Härte des darunter liegenden Werkstoffs, bildet sich meist eine gegen Verschleiß schützende Schicht, während es umgekehrt zur Erhöhung des Verschleißes führt [30,51]. Finden die tribochemischen Reaktionen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre statt, werden sie als Reiboxidation bezeichnet [3].

Beschleunigt werden die Triboreaktionen durch die Entfernung reaktionshemmender Schutzschichten, Vergrößerung der Reaktionsoberfläche, Temperaturerhöhung und forcierten Transport der beteiligten Reagenzien [7,52]. Bei der Reibkorrosion treten diese reaktionsbeschleunigenden Einflußfaktoren gemeinsam auf.

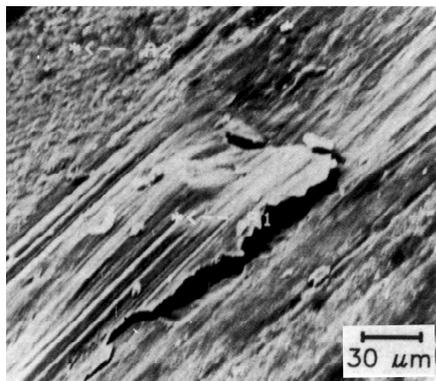


Bild 2.19 Abheben einer Oxidschicht beim Reibverschleiß [2]

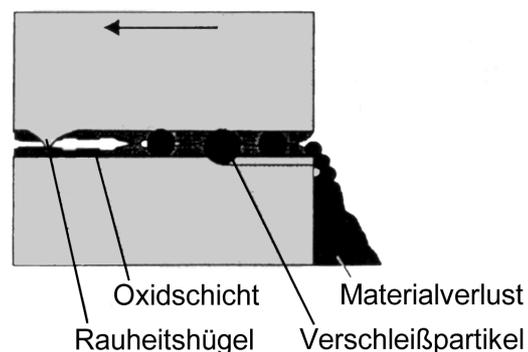


Bild 2.20 Schematische Darstellung des Reibkorrosionsvorgangs [2]

Der Ablauf von Reibkorrosionsvorgängen gliedert sich in drei Stadien [3,53]:

1. Zerstörung der natürlichen Oxidschicht unter Einwirkung von mechanischen Reibungskräften. An den ungeschützten Metalloberflächen kommt es zu adhäsivem Materialübertrag (Bild 2.19).
2. An den Adhäsionsstellen bilden sich oxidische Partikel. Die Partikel wachsen, trennen die metallischen Grenzflächen voneinander und verursachen Furchungverschleißvorgänge.
3. Die an den Kontaktflächen entstandenen Oxide bilden zusammen mit den Metallpartikeln aus dem Furchungverschleiß bzw. dem Schmierstoff ein sich verfestigendes Gemisch, das zu Ermüdungsrissen führt.

Es werden unter dem Einfluß der Reibung ständig neue aktive metallische Oberflächen freigelegt, die wieder chemisch reagieren. Die Eigendeckschichten des Werkstoffs werden dabei fortlaufend abgehoben und zerstört (Bild 2.20). Von den bei der Reibkorrosion gebildeten Rissen ausgehend können Dauerbrüche des gesamten Bauteils weit vor Erreichen der Wechselfestigkeit erfolgen [2,3].

2.1.4 Reibungs- und Schmierzustände

Eine Übersicht aller bei fluidgeschmierten Tribosystemen auftretenden Reibzustände in Abhängigkeit von der Fluidviskosität, der Flächenpressung und der Gleitgeschwindigkeit bietet die Stribeck-Kurve (Bild 2.21). Die Stribeck-Kurve unterscheidet die Reibbereiche Festkörperreibung (Grenzreibung), Misch- und Flüssigkeitsreibung.

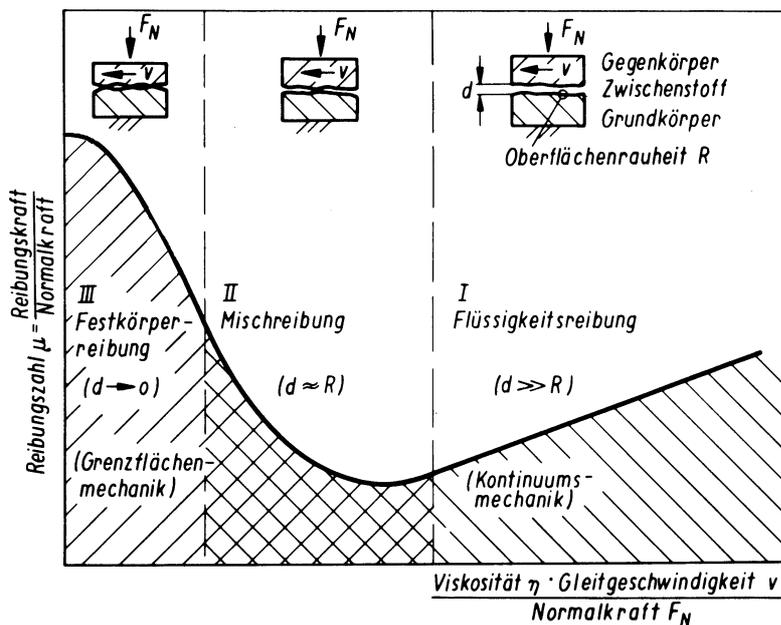


Bild 2.21 Stribeck-Kurve [30,54]

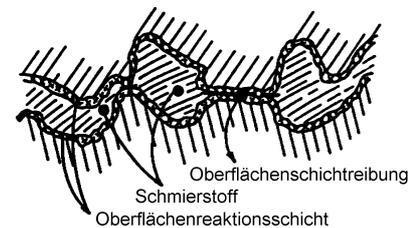


Bild 2.22 Mischreibung [4]

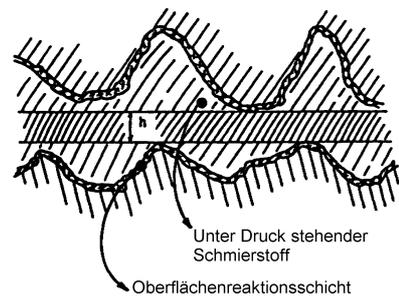


Bild 2.23 Flüssigkeitsreibung [4]

Nach dem Überwinden der Haftreibung liegt im Gebiet der Festkörperreibung direkter Kontakt beider Reibpartner vor. Durch niedrige Geschwindigkeit, hohe Flächenpressung oder niedrige Viskosität kann sich kein tragfähiger Schmierkeil ausbilden, so daß die Belastung von den Rauheitshügeln des Grund- und Gegenkörpers aufgenommen werden muß [7]. Die Festkörperreibung wird zur Unterscheidung von der Reibung in ungeschmierten Systemen als Grenzreibung bezeichnet [54]. Bei der Grenzreibung sind die Rauheitshügel mit einer Adsorptionsschicht aus Schmierstoffmolekülen überzogen. Belastungen nehmen die Rauheitshügel vollständig auf, während die Scherung bei Relativbewegung hauptsächlich in den Schmierstoffmolekülen stattfindet [7]. Im Grenzreibungsbereich entstehen auf den Gleitpartnern durch Physisorption, Chemisorption und tribochemische Reaktionen Reaktionsschichten. Physisorption ist hier die Adsorption von im Schmiermittel enthaltenen Stoffen. Fettsäuren, Alkohole und Ester werden in die beanspruchten Oberflächen eingelagert. Generell gilt, daß mit der Länge der eingelagerten Molekülketten die Reibung zwischen den Körpern sinkt [7,34]. Ähnlich wie bei der Physisorption lagert die Chemisorption Zusätze aus dem Schmiermittel in die Grenzschicht ein. Hier kommt es zur Ausbildung stabilerer Reaktionsschichten, da die eingelagerten Moleküle chemisch

mit den Oberflächenmolekülen des Grund- und Gegenkörpers reagieren. Diese Schichten besitzen bei mittleren Belastungen und Temperaturen reibungssenkende Eigenschaften [7,34].

Im Bereich der Mischreibung (Bild 2.22) berühren sich noch einzelne Rauheitsspitzen, da der Schmierfilm noch nicht tragfähig genug ist. Er stellt einen Übergangsbereich zwischen Festkörperreibung und Fluidreibung dar, in dem beide Reibungsarten mehr oder weniger stark auftreten [7].

Die reine Fluidreibung (Bild 2.23) setzt ein, wenn der hydrodynamische Druck im Schmierpalt hoch genug ist die beiden Grenzflächen vollständig voneinander zu trennen. Reibvorgänge finden als innere Reibung im Fluid statt. Dadurch nimmt mit steigender Geschwindigkeit die Reibkraft zu. In diesem Bereich arbeitet das Tribosystem nahezu verschleißfrei [6,7,54].

Zur Berechnung der Spalthöhe des Schmierfilms kann bei konformen Kontakten (Gleitlager) die hydrodynamische Theorie der Schmierung angewendet werden, während bei kontraformen Kontakten (Wälzlager, Zahnräder) die elastohydrodynamische (EHD) Schmiertheorie [1] eingesetzt wird. Die EHD Theorie berücksichtigt zusätzlich zur hydrodynamischen Theorie die elastische Verformung der beteiligten Festkörper und die Zunahme der Schmierstoffviskosität unter Druck [7].

Mesogene Flüssigkeiten, die bei Druckeinwirkung durch einen raschen Phasenwechsel ihre Viskosität stark erhöhen, sonst aber niedrigviskos sind, senken im Vergleich zu normalen Schmierstoffen die Reibungszahlen im Fluidreibungsbereich und verkleinern gleichzeitig das Gebiet der Mischreibung (vgl. Bild 2.21) [55].

2.1.5 Reibung und Verschleiß bei Kohlenwerkstoffen

Kohlenstoffwerkstoffe werden in der Literatur oft als Gleitringdichtungen und Lagerwerkstoffe für besondere Anwendungsbedingungen beschrieben. Sie bestehen aus konventionell mit Ruß und Binder hergestellten Kohlenstoffen, die meist mit Metallen und Kunstharzen infiltriert wurden. Eingesetzt werden diese bei Trockenlauf, chemisch aggressiven Umgebungen, Lösungsmitteln und in nichtinfiltrierter Form im Hochtemperaturbereich. Bei Gleitringdichtungen sind die Verschleißmechanismen Adhäsion, Abrasion, tribochemische Reaktionen und Oberflächenzerrüttung zu beobachten. Das Auftreten der Verschleißmechanismen ist bei dieser Anwendung stark abhängig vom Zwischenstoff, der meist aus dem abzudichtenden Fluid besteht. Das Verhalten von Reibung und Verschleiß ist bei graphitischen Werkstoffen vom umgebenden Fluid und dessen Dampfdruck beeinflusst. Die Scherfestigkeit der hexagonalen Basisfläche des Graphits wird durch die Einlagerung von Wassermolekülen vermindert. Dieses Verhalten führt bei hohem Wasserdruck zu geringerem Verschleiß der Lagerung als bei niedrigem Wasserdruck. Zum Tragen kommt dieser Mechanismus z.B. bei Graphitdichtungen [7].

Durch adhäsive Wechselwirkungen mit dem Reibpartner bilden Carbonwerkstoffe bei Gleitbeanspruchung oft einen Kohlenstofffilm aus. Es bildet sich auf dem Partner eine graphitische Schicht, deren hexagonalen Basisflächen parallel zur Gleitrichtung angeordnet sind und ein günstiges Verschleißverhalten bewirken. Die Verschleißrate sinkt. Oft erhöhen sich dadurch die Reibkräfte und damit die Gleitreibzahl [7].

Verschleißversuche an einer Kohlenstoffkeramik mit Dichte $1,7 \text{ g/cm}^3$, Biegefestigkeit 140 N/mm^2 , E-Modul 18 GN/m^2 und einer offenen Porosität von 10 % haben gezeigt, daß eine Imprägnierung des Kohlenstoffgerüsts mit Kunstharz die Verschleißrate erheblich senkt. Nachteilig ist dabei, daß sich der Anwendungsbereich dieser Keramik von 1200°C auf 200°C in reduzierender Atmosphäre erniedrigt. Eine Imprägnierung mit Antimon erreicht vergleichsweise eine Grenztemperatur von 550°C . Die Versuche wurden in einem Lagerprüfstand mit Welle und Buchse durchgeführt. Als Gegenkörper für den Graphit diente eine Welle aus einem auf 60 HRC gehärtetem Stahl mit einer Rauhtiefe von $R_t=1 \text{ }\mu\text{m}$. Die Belastungsgrenze der Buchse stellt sich jeweils bei Lagerbruch, beziehungsweise spontan einsetzendem Totalverschleiß, verbunden mit einem plötzlichen Temperaturanstieg, ein. Unter Totalverschleiß wird ein plötzlicher Anstieg der Verschleißrate verstanden, der in kürzester Zeit zur Zerstörung des Lagers führt [56,57].

Folgende Zusammenhänge wurden bei den Verschleißversuchen ermittelt [56]:

- Die Verschleißrate steigt mit der Flächenpressung.
- Mit steigender Geschwindigkeit sinkt die erträgliche Flächenpressung.
- Mit steigender Geschwindigkeit sinkt die Gleitreibzahl.
- Die Gleitreibzahl steigt mit der Flächenpressung.
- Mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit stellen sich niedrigere Lagertemperaturen ein, die geringere Verschleißraten zur Folge haben.

Proben mit niedriger Flächenpressung von $0,3 \text{ MPa}$ und einer Relativgeschwindigkeit von 1 m/s zeigen ein deutliches Einlaufverhalten. Die Verschleißrate sinkt im Einlauf, bis der Verschleißbetrag über dem Gleitweg einen linearen Verlauf annimmt [56].

Eine Beurteilung der tribologischen Systemeigenschaften von graphitischen Carbonwerkstoffen allein aufgrund seiner physikalischen Daten ist nicht möglich. Es ist immer erforderlich das Verhalten des Werkstoffs im Zusammenspiel mit dem Gegenkörper, dem Zwischenstoff und dem auftretenden Belastungskollektiv zu bewerten [57].

2.1.6 Tribometrie

Tribometrie ist die Sammelbezeichnung für das Meßwesen auf dem Gebiet der Tribologie [58]. Die Verschleißmeßgrößen kennzeichnen die Gestalt- oder Masseänderung eines Körpers. Verschleißkenngrößen sind keine Werkstoffkenngrößen sondern Systemkenngrößen. Zahlenangaben machen daher nur Sinn, wenn das gesamte an der Messung beteiligte tribologische System beschrieben wird. Nach DIN 50321 [59] lassen sich die Verschleißmeßgrößen in direkte und indirekte Größen einteilen. Direkte Größen sind, wie der Name schon sagt, die direkt meßbaren Verschleißerscheinungen, wie linearer, planimetrischer, volumetrischer und gravimetrischer Verschleißbetrag. Der Reziprokwert dieser Größen ist der Verschleißwiderstand. Indirekte Verschleißmeßgrößen dagegen sind die verschleißbedingte Gebrauchsdauer und die Gesamtgebrauchsdauer. Oft werden die Verschleißbeträge relativ zu einer Bezugsgröße angegeben. Die gängigsten Größen sind hier die Verschleißgeschwindigkeit, das Verschleiß- Weg- Verhältnis (Verschleißintensität) und das Verschleiß-Durchsatz- Verhältnis.

Die Verschleißprüfverfahren lassen sich nach DIN 50322 in Betriebsversuche, Prüfstandsversuche mit kompletter Maschine, Prüfstandsversuche mit Baugruppe, Versuche mit verkleinertem Aggregat, beanspruchungsähnliche Versuche mit Probekörpern und Modellversuche mit einfachen Probekörpern einteilen. Man erkennt in der Reihenfolge der Versuchskategorien eine Reduktion des tribologischen Systems und Abstrahierung des Verschleißproblems. So können Kosten und Zeit gespart werden. DIN 50322 schreibt vor, daß ein Nachweis der Übertragbarkeit der Ergebnisse innerhalb dieser Prüfkette zu führen ist [60,61,62]

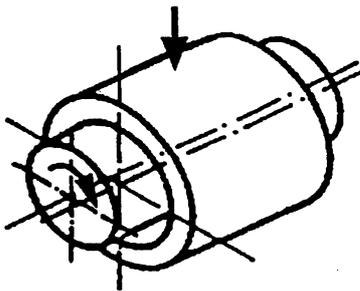


Bild 2.24 Versuch Welle- Lager [58]

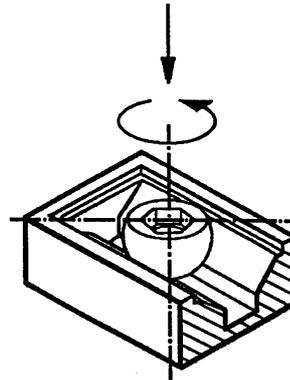


Bild 2.25 Versuch Kugel- Prisma [58]

Einen allgemeinen Überblick über die in der Tribometrie eingesetzten Prüfverfahren für Gleitlager und Gleitpaarungen aus Kunststoffen liefert DIN ISO 7148-2 [58]. Betont wird hier vor allem, daß Ergebnisse aus Versuchen mit stark abstrahierenden, von der Praxis abweichenden Prüfbedingungen, nur schwer auf die Realität in einer Anlage zu übertragen sind. Die Belastungs- und Strukturparameter müssen also möglichst realitätsnah gestaltet sein. Modellsysteme können daher nur zur Werkstoffvorauswahl dienen. Vorgestellt werden die Modellsysteme Welle- Lager (Bild 2.24), Kugel- Prisma (Bild 2.25), Klötzchen- Ring (Bild 2.26) und der Stift- Scheibe-Versuch (Bild 2.27) mit ihren Vor- und Nachteilen.

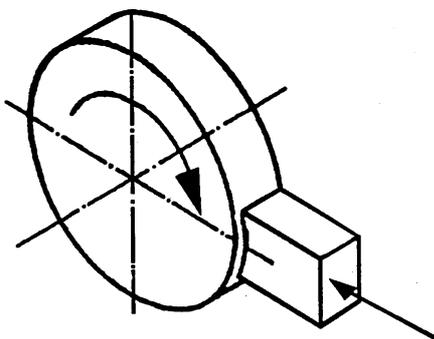


Bild 2.26 Versuch Klötzchen- Ring [58]

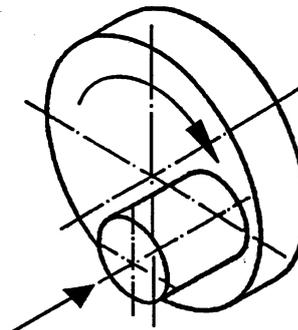


Bild 2.27 Versuch Stift- Scheibe [58]

Für metallische Werkstoffe schlägt DIN ISO 7148-1 [63] die Versuche Stift- Scheibe und Klötzchen- Ring vor. Ein weiteres Prüfgerät zur Messung von Reibung und Verschleiß in Festkörpergleitsystemen, das Kugel- Scheibe- Verfahren, beschreibt DIN 50324 [64].

2.2 Herstellung von Mesophasenkohlenstoffpulver

Mesophasenkohlenstoff entsteht bei der Thermolyse von Pechen, insbesondere bei der Umwandlung von Steinkohlenteer und Pechen aus der Erdölraffinade. Es handelt sich hierbei um chemisch modifizierte hochkohlenstoffhaltige Flüssigkristalle. Die Flüssigkristalle bilden sich bei der Flüssigverkokung und sind ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum kristallinen Koks [65]. Daher rührt auch der Begriff 'Mesophase'.

Erstmals beschrieben wurde das Auftreten der Polyaromatenmesophase von Brooks und Taylor im Jahre 1961 bei der Flüssigphasenpyrolyse von Kohlenwasserstoffen [66,67].

Die Gruppe der polyaromatischen Mesophasen beinhaltet aufgrund verschiedener mittlerer Molekülmassen, verschiedener Molmassenverteilungen und unterschiedlicher Molekülstrukturen eine Vielzahl von chemischen Produkten, die sich grundlegend in ihren Eigenschaften voneinander differenzieren lassen. Eine grundsätzliche Einteilung kann anhand der Glasübergangstemperatur erfolgen. Mesophasenerzeugnisse mit einer Glasübergangstemperatur bis 200°C dienen vorzugsweise zur Herstellung von Kohlefasern, da sie sich verflüssigen und so zu Fasern spinnen lassen. Mesophasen mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 250°C und 450°C sind auch thermoplastisch, verflüssigen sich aber bei Temperaturerhöhung nicht, sondern erweichen lediglich. Diese Produkte eignen sich daher gut als Sinterwerkstoff. Letztere Produktgruppe wird durch schärfere thermische Behandlung bei der Mesophasensynthese hergestellt [68].

Beim Ausgangsprodukt für Mesophasenkohlenstoff handelt es sich um Abfälle aus der Erdöl- und Kohleindustrie, woraus sich aufgrund niedriger Rohstoffkosten niedrige Herstellungskosten ableiten lassen. Neben diesen Rohstoffen bieten sich generell alle Stoffe an, die einen relativ hohen Aromatengehalt haben [69].

2.2.1. Chemische Synthese aus Petrol- und Steinkohlepechen

Die im Petrol- oder Steinkohlepech enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden aufgeschmolzen. Bei Temperaturen zwischen 300°C und 500°C finden die zur Herstellung des hochwertigen Kohlenstoffproduktes entscheidenden Reaktionen statt. Während der Flüssigphasenpyrolyse bilden sich durch Crackreaktionen und anschließender Kondensation von Polyaromaten weitgehend planare aromatische Verbindungen. Im Flüssigkristall ordnen sich die Aromatenschichten parallel zueinander an [65]. Steinkohlepeche sind im Gegensatz zu Petrolpechen Polyaromate mit längeren Aromatketten und weniger reaktiven aliphatischen Seitenketten, was sich im günstigeren C:H Verhältnis im Ausgangsmolekül zur Flüssigkristallsynthese äußert [65]. Bei Steinkohlepechen müssen weniger Wasserstoffatome abgespalten werden und es entstehen großflächigere Aromatenplatten. Dies führt schließlich zu einer höheren Kohlenstoffausbeute beim Sinterprodukt (Bild 2.28) [70].

Die chemisch initiierte Flüssigkristallbildung wird als chemotrope Mesophasenbildung bezeichnet. Durch chemische Reaktionen werden nach und nach große Flächenaromaten aufgebaut. Ab einer gewissen Aromatenkonzentration bilden diese die nematische Mesophase [71]. Im Gegensatz zu den meisten stäbchenförmigen Molekülen, die sich beim Abkühlen aus einer nematischen über eine smektische Phase in einen smektogenen Feststoff umwandeln, bilden die Flächenaromaten direkt aus der nematischen Phase einen nematogenen Feststoff [71]. Nematische und smek-

tische Flüssigkristalle unterscheidet man anhand der möglichen Bewegungsrichtungen der Aromatenplatten. Bei der nematischen Anordnung (Achsausrichtung) gehen beim Übergang fest flüssig zwei Bewegungsrichtungen verloren (Bild 2.29), während bei der smektischen (Schichtanordnung) lediglich eine verloren geht (Bild 2.30) [71]. Die nematische Phase von Flüssigkristallen hat eine niedrigere Viskosität als die smektische Phase [55].

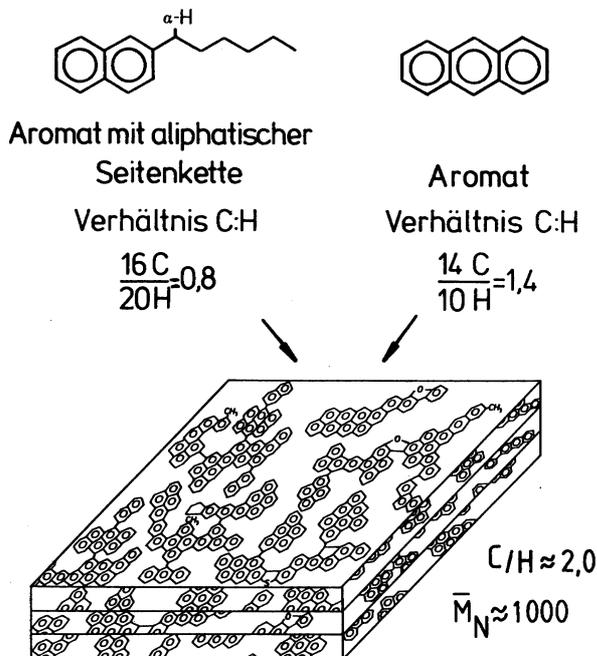


Bild 2.28 Flüssigkristallbildung aus Petrol- bzw. Steinkohlepech [65]

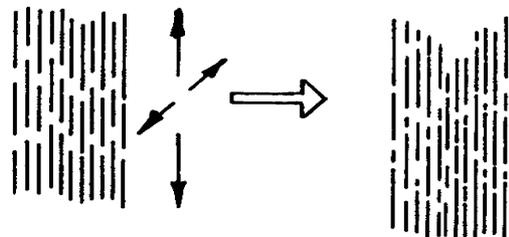


Bild 2.29 Phasenübergang im Flüssigkristall aus Aromatenplatten nematisch – nematogen [71]

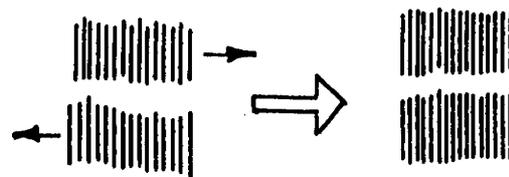


Bild 2.30 Phasenübergang im Flüssigkristall aus Aromatenplatten smektisch – smektogen [71]

Ab Reaktionstemperaturen um die 400°C bilden sich in der isotropen Pechschmelze zunächst einzelne Mesophasensphärolite, deren Wachstum von der Bildung weiterer Sphärolite begleitet wird. Dadurch erhält man eine weit gefächerte Größenverteilung der Mesophasenteilchen. Bei höheren Temperaturen entstehen durch die schneller ablaufenden Polykondensationsreaktionen viele kleinste Mesophasensphärolite. Die Anordnung der einzelnen Flächenaromate im Sphärolit ist weniger perfekt [72].

Zur Steigerung der Mesophasenausbeute können Katalysatoren, wie die Ferrocene, eingesetzt werden [72,73,74].

Die Mesophasenpartikel wachsen aufgrund von Diffusion und Koaleszenzvorgängen. Im nicht gerührten System setzen sich die Sphärolite am Boden ab. Bei Pechschmelzen, die mit Ferrocenen als Katalysator versetzt sind, kommt es im gerührten System ab einem Mesophasengehalt von 50- 60 % zur Phaseninversion. Pechschmelzen ohne Ferrocene zeigen diesen Effekt schon wesentlich früher. Bei der Phaseninversion bildet sich aus den einzelnen Mesophasenkohlenstoffsphäroliten, die bisher in der isotropen Pechschmelze gleichmäßig verteilt waren, durch weitere Koaleszenzvorgänge Volumenmesophase. In der Volumenmesophase sind Bereiche mit isotroper Schmelze eingeschlossen. Dieser Vorgang macht sich in einer starken Erhöhung der Viskosität und der Glasübergangstemperatur bemerkbar. Eine vollständige Umsetzung des Pechs ist durch diesen Effekt nicht möglich [72,73,75,76,77,78,79].

2.2.2 Extraktion der Mesophase und Pulverherstellung

Aus dem in heißem Zustand flüssigem Pech- Mesophasengemisch ist die Mesophase zu isolieren. Hierzu kann man ein Heißzentrifugenverfahren zum Aufkonzentrieren der Mesophase einsetzen. In einem nachfolgenden Schritt lassen sich die verbliebenen Pechbestandteile nach dem Erstarren und einem Mahlvorgang aus dem feinen Granulat mit Tetrahydrofuran extrahieren. Nach einem Filtriervorgang bleibt die Mesophase übrig [65,72].

Dem Reinigen und Trocknen der Mesophase folgt die Stabilisierung durch Oxidation an Luft bei 200°C (Konditionierung). Diese Stabilisierung bewirkt eine für den nachfolgenden Sinterprozeß günstige Verringerung der Thermoplastizität. Dann erfolgt ein Mahlen des Granulats auf den gewünschten Korndurchmesser, z.B. in einer Gegenstrahlmühle [72].

Der Konditionierung folgt das Lagern der Mesophase unter Argon, um eine weitere Oxidation an der Luft und eine Wasseraufnahme zu verhindern [70].

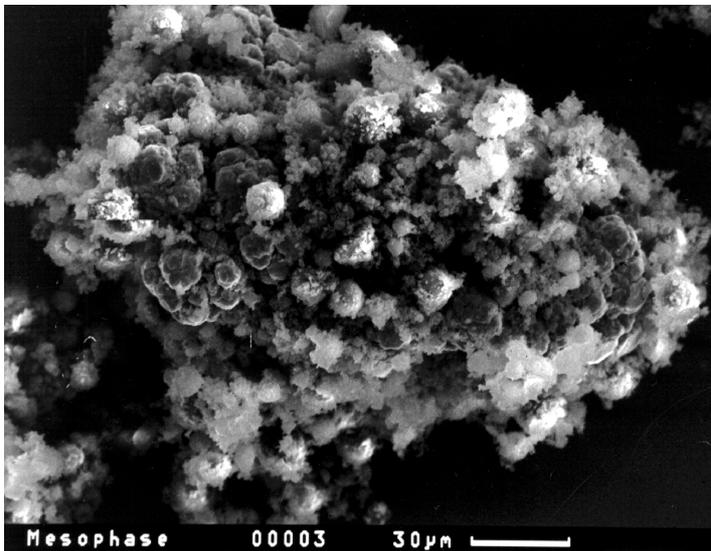


Bild 2.31 REM Aufnahme von Mesophasenkohlenstoffpulver im Anlieferungszustand

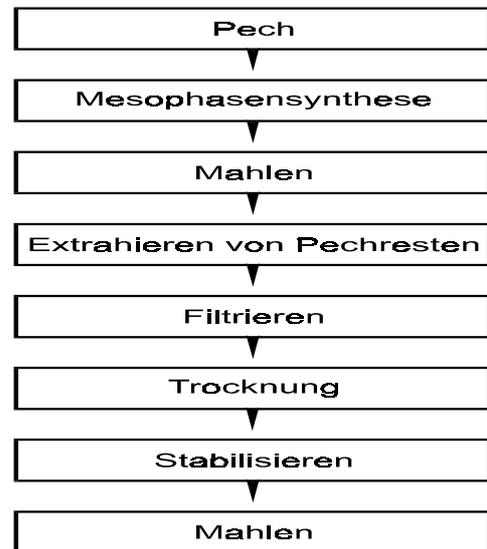


Bild 2.32 Herstellung von Mesophasenkohlenstoffpulver aus Pech

Mesophasenkohlenstoffsphärolite neigen dazu, größere Konglomerate zu bilden. Deutlich ist die kugelförmige Gestalt einzelner Mesophasenkörner zu beobachten. Zwischen den Sphäroliten befinden sich feine Partikel die beim Mahlvorgang entstehen und größtenteils aus gebrochenen Mesophasenkörnern und aus β - Harz bestehen (Bild 2.31) [70].

Der Herstellungsprozeß für sinterfähiges Mesophasenkohlenstoffpulver aus verschiedenen Pechen durchläuft die Herstellungsschritte Mesophasensynthese, Mahlen des Pech- Mesophasengemisches, Trennen der Mesophase vom nicht umgesetzten Pech, Trocknen und Stabilisieren. Der letzte Fertigungsschritt besteht aus dem Mahlen der Mesophasenkohlenstoffkörner auf die endgültige Korngröße (Bild 2.32).

2.3. Pressen und Sintern von Mesophasenkohlenstoff

2.3.1 Heute gebräuchliche Preßverfahren

Um das sinterfähige Mesophasenkohlenstoffpulver kostengünstig in die gewünschte Form zu bringen und maßgenaue Bauteile herzustellen, bieten sich verschiedene Preßverfahren an.

2.3.1.1 Einseitiges Pressen mit stehender Form

Als einfachstes Preßverfahren gilt das einachsige Pressen mit stehender Form. Hierbei wird das in die Preßmatrize gefüllte Pulver von einem Stempel einachsig verdichtet (Bild 2.33). Bei diesem Preßverfahren ist eine relativ hohe Verdichtung des Pulvers möglich [80]. Die am Druckstempel anliegenden Körner müssen den größten Weg zurücklegen. Der Weg der Körner nimmt mit steigender Entfernung vom Preßstempel ab. Am Boden der Form ist er null. Da die Preßkraft von Korn zu Korn weitergeleitet wird und Reibungseffekte auftreten, nimmt der Preßdruck mit der Entfernung vom Stempel ab [80]. Durch diesen Effekt ist bei hohen und gleichzeitig schlanken Bauteilen mit starken Dichteschwankungen zu rechnen. Das einachsige Pressen mit stehender Form ist daher besonders für Scheiben, Platten und Stäbe mit einem Verhältnis von Höhe zum Durchmesser von 0,5 - 1,0 geeignet [81].

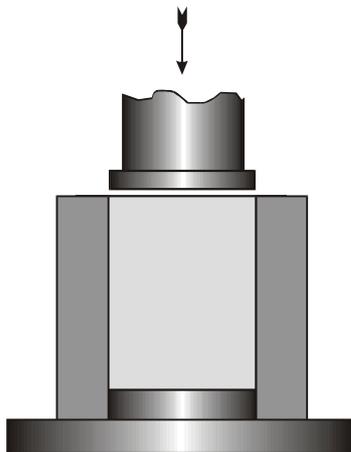


Bild 2.33 Einseitiges Pressen - stehende Form

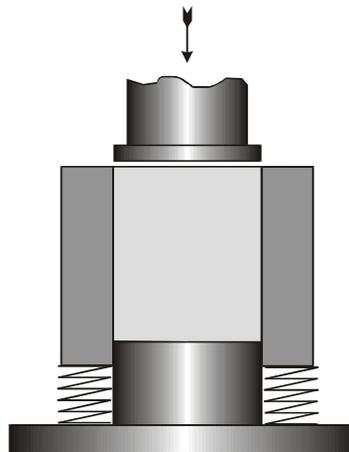


Bild 2.34 Einseitiges Pressen - fliegende Form

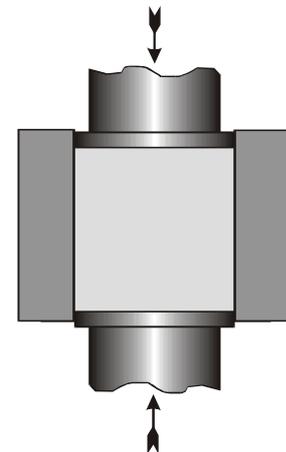


Bild 2.35 Zweiseitiges Pressen

2.3.1.2 Einseitiges Pressen mit beweglicher Form

Das Preßverfahren mit beweglicher Form basiert im Prinzip auf dem unter 2.3.1.1 beschriebenen Verfahren. Hierbei wird durch eine fliegende Form der Einfluß der Wandreibung verringert. Die Wand kann entweder durch Federkraft oder hydraulisch gelagert sein. Beim Preßvorgang werden die Körner so weit verdichtet bis die Wandreibung groß genug ist die Vorspannung der umgebenden Form zu überwinden. In diesem Zustand folgt die Seitenwand der Verdichtungsbewegung der Körner im Randbereich (Bild 2.34). Die bewegliche Form beeinflusst die Durchpressung nicht wesentlich. Der ausschlaggebende Vorteil dieser Preßform liegt darin, daß beim Pressen die Randkörner besser dem Preßvorgang folgen können und so im unteren Randbereich der Form höhere Dichten erzielt werden. Dadurch steigt die Kantenfestigkeit des Grünkörpers [80].

2.3.1.3 Zweiseitiges Pressen

Das zweiseitige Pressen stellt das vorteilhafteste Uniaxialpreßverfahren dar. Bei diesem Verfahren wird das Pulver von beiden Seiten gleichzeitig verdichtet. Dies führt an beiden Preßseiten zu hohen Kantenfestigkeiten (Bild 2.35). Durch die beidseitige Verdichtung ergibt sich eine Druckverteilung im Grünkörper, die in der Mitte des Preßlings zur Ausbildung einer neutralen Zone führt. Diese neutrale Zone läßt sich durch Abfedern der umgebenden Form oder durch angepaßte Preßgeschwindigkeiten beider Stempel nahezu beliebig im Werkstück verschieben und den Erfordernissen anpassen [80].

2.3.1.4 Isostatisches Pressen

Für kompliziertere Geometrien empfiehlt sich das isostatische Pressen. Es hat seit seiner Erfindung im Jahre 1913 insbesondere in den letzten Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erfahren. Der Anwendungsbereich erstreckt sich über die gesamte Pulververarbeitung in der Metallurgie und Keramologie [80]. Das Prinzip des Preßverfahrens beruht auf der Tatsache, daß sich der Druck eines Fluids in einem Behälter gleichmäßig in alle Richtungen ausbreitet und senkrecht zur Behälteroberfläche eine Kraft proportional zur Fläche ausübt.

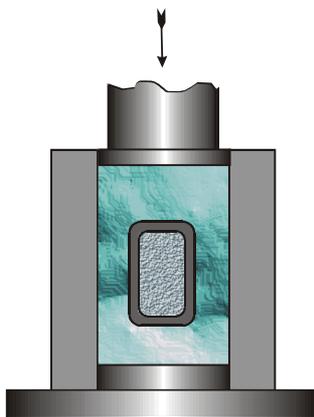


Bild 2.36 Isostatisches Pressen mit Fluid

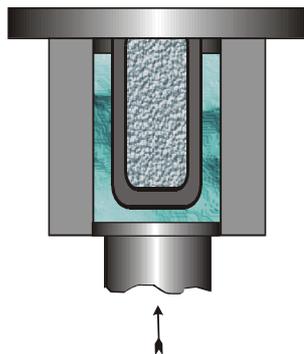


Bild 2.37 Trockenmatritzenverfahren mit Fluid

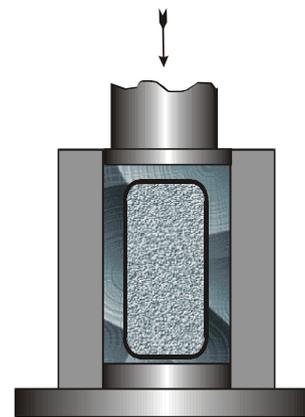


Bild 2.38 Quasiisostatisches Preßverfahren

Das isostatische Preßverfahren nutzt diesen Effekt, indem ein Pulver in eine weichplastische Form gegeben, in einen Behälter mit Fluid eingeschlossen und der Preßdruck aufgebracht wird. In der Form wird das Pulver gleichmäßig von allen Richtungen her verdichtet. Dadurch ergibt sich eine optimale Durchpressung und bei entsprechender Gestaltung der Form eine regelmäßige Dichteverteilung (Bild 2.36). Die Industrie unterscheidet hauptsächlich zwei isostatische Preßverfahren, das kaltisostatische (CIP: cold isostatic pressing) und das heißisostatische (HIP: hot isostatic pressing) Pressen. Beim heißisostatischen Pressen erreicht der Sinterkörper Temperaturen bis 2200°C und wird mit Drücken bis 2000 bar beaufschlagt [80]. Bei 1300°C dient Stahl als Formwerkstoff und es kann gleichzeitig gepresst und gesintert werden. Höhere Sintertemperaturen erfordern eine zeitliche Trennung des Pressvorgangs und des Sintervorgangs [80a]. Nachteilig am isostatischen Pressen ist die schlechte Automatisierbarkeit des Verfahrens. Die weichplastische Form muß mit Pulver gefüllt und dicht verschlossen werden. Anschließend ist der Druckbehälter zu öffnen, die Form in den Druckbehälter zu legen, der Druckbehälter zu verschließen und Druck aufzubringen. Dann muß der Behälter wieder geöffnet und die Form ent-

nommen werden. Diese Arbeitsschritte, sowie das Entformen des Grünkörpers sind nur von Hand zu bewerkstelligen.

Abhilfe schafft das in der Industrie weit verbreitete Trockenmatritzenverfahren. Beim Trockenmatritzenverfahren ist es möglich, das zu pressende Pulver maschinell in die Form zu schütten und diese zu verschließen. Dazu wird eine nach oben offene, weichplastische Form fest in einem Druckbehälter montiert. Der Deckel des Druckbehälters ist gleichzeitig der Deckel der Preßform. Nach dem Befüllen wird der Deckel fest verschlossen und der Behälter unter Druck gesetzt. Dem Entlasten folgt das Öffnen der Form und Entnehmen des Grünkörpers (Bild 2.37). Mit diesem automatisierbaren Verfahren ist eine Fertigung im industriellen Maßstab realisierbar.

2.3.1.5 Quasiisostatisches Pressen

Die quasiisostatische Presse ersetzt das flüssige bzw. gasförmige Preßmedium durch ein Elastomer, das gleichzeitig Preßmedium und Form bildet. Die Preßmatrize befindet sich in einem Stahlzylinder, der eine radiale Ausdehnung nach außen verhindert. Ein Stempel aus Stahl leitet den nötigen Preßdruck in die Vorrichtung von oben ein (Bild 2.38). Das Elastomer verhält sich hierbei nahezu wie eine Flüssigkeit und leitet die Verdichtungskräfte gleichmäßig über den Grünkörper verteilt ins Pulver ein. Auf diese einfache Weise werden quasiisostatische Preßbedingungen geschaffen. Vorteilhaft ist vor allem die leichte Handhabbarkeit der Preßmatrize, die Möglichkeit den Befüllungsprozeß zu automatisieren und so hohe Stückzahlen zu ermöglichen [70]. Da das quasiisostatische Pressen in jeder Standardpreßvorrichtung durchzuführen ist, kann auf teures Equipment, das für echt isostatisches Pressen erforderlich wäre, verzichtet werden.

Für die Herstellung von Proben wurde das einachsige Pressen mit stehender Form ausgewählt.

2.3.2 Phasen des Preßvorgangs beim einachsigen Pressen

Der eigentliche Preßvorgang ist bei keramischen Massen und Pulvern in drei Phasen aufzuteilen [81,82,83]. Die schematische Aufteilung läßt sich an einer im Laufe dieser Arbeit gemessenen Verdichtungskurve für Mesophasenkohlenstoffpulver darstellen (Bild 2.39).

Die verschiedenen Bereiche der Verdichtung gehen aus der Grünkörperdichte hervor, die über dem logarithmisch aufgetragenen Preßdruck im rechten Diagramm (Bild 2.39) eingezeichnet ist. Jeden einzelnen Abschnitt kennzeichnet eine Regressionsgerade. An den Punkten, in denen die Gerade ihre Steigung ändert, verläßt die Verdichtung einen charakteristischen Bereich und geht zum nächsten über [84]. Bei dem hier verwendeten Mesophasenkohlenstoff liegen diese Grenzen bei 30 MPa und 70 MPa. Das von Mesophasenkohlenstoffpulver gezeigte Preßverhalten ist typisch für keramische Werkstoffe.

Die Literatur [80] gibt eine subjektive Methode zur Bestimmung der charakteristischen Prozeßgrenzen an. Hierbei wird der Verlauf der Verdichtungskurve im linken Diagramm betrachtet (Bild 2.39). Zwischen Phase I und Phase II nimmt der Verlauf der Dichteverteilung eine degressive Tendenz an. Der Bereich III beginnt bei der Stelle, an der sich die Kurve bis zur maximal möglichen Verdichtung einer Geraden annähert.

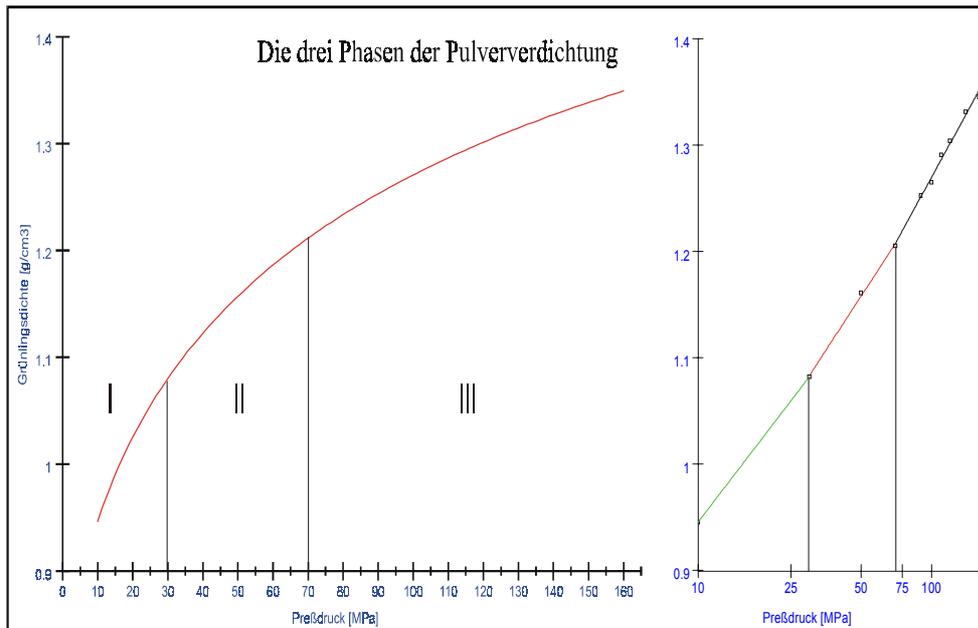


Bild 2.39 Grünkörperdichte von Mesophasenkohlenstoff

Die drei Preßphasen sind durch die zunehmende Verdichtung des Grünkörpers gekennzeichnet. In Phase I finden erste Umordnungen der Körner statt. Phase II verformt die einzelnen Körner, während in Phase III erste Kornbrüche auftreten (Bild 2.40).

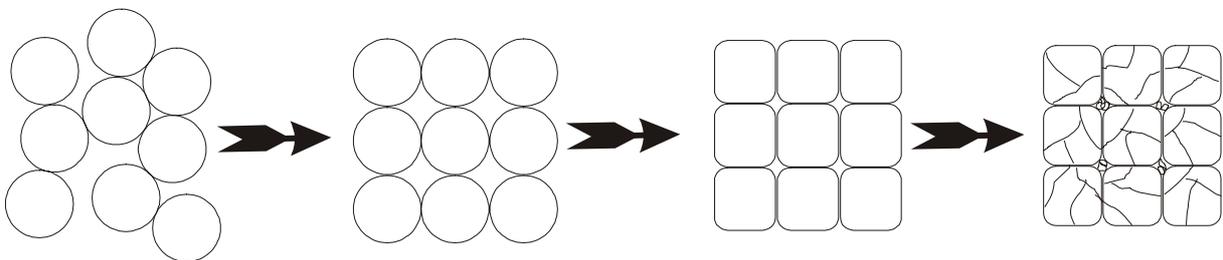


Bild 2.40 Preßphase I - III

2.3.2.1 Phase 1: Vorverdichten

Im Bereich I werden bei keramischen Pulvern die Teilchen in Preßrichtung verschoben. Größere Lücken zwischen den Mesophasenkohlenstoffsphäroliten füllen sich durch Umordnen der Teilchen im Pulvergefüge [80,83,85].

So sind im Gefüge des mit 10 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffs kugelförmige, von feinkörnigem Material überzogene Sphärolite im Rasterelektronenmikroskop zu sehen (Bild 2.41). Bei diesem Füllmaterial handelt es sich um sogenanntes β -Harz, das im Pulver bereits zu 6% enthalten ist und um bei der Pulverherstellung entstandene Bruchstücke von Mesophasenkohlenstoffsphäroliten. Beim späteren Sinterprozeß entsteht aus den Mesophasensphäroliten nochmals bis zu 45% β -Harz [70]. Das Gefüge ist sehr locker. Beim Pressen entstehen durch die geringe Verdichtung kaum Berührungspunkte der Körner untereinander. In den Berührungspunkten bilden sich beim anschließenden Sinterprozeß sogenannte Sinterbrücken, die für die

Festigkeit des Werkstoffs verantwortlich sind. Große für die Werkstofffestigkeit nachteilig wirkende Poren sind im Preßgefüge vorhanden.

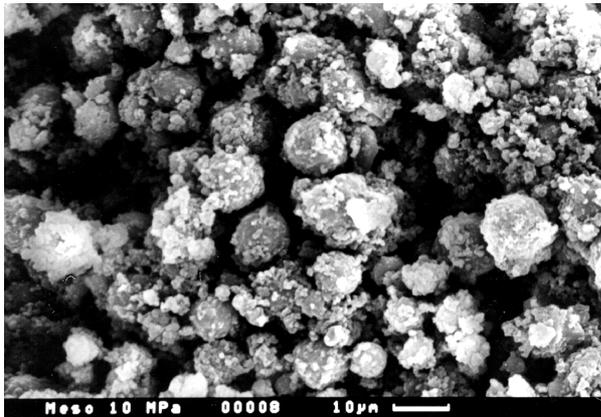


Bild 2.41 REM - Aufnahme 10 MPa Grünkörper

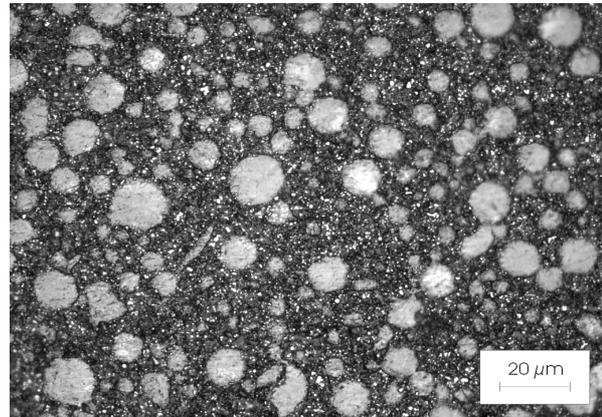


Bild 2.42 Gefügeschliff 10 MPa Grünkörper

Der im Auflichtmikroskop dargestellte Schliff des Grünkörpers verdeutlicht die in der REM- Aufnahme festgestellten Gefügemerkmale (Bild 2.42). Im Bild erscheinen die Mesophasenkohlenstoffsphärolite hell, das β - Harz und die Poren dunkel. Bereiche mit großen Poren sind dunkel und unscharf. Es ist schwierig, Poren von β -Harz und kleinen, beim Mahlen zerbrochenen, Sphäroliten definitiv zu unterscheiden. Die unverformte, kugelförmige Struktur großer Mesophasenkohlenstoffsphärolite ist zu sehen. Aus dem Schliff läßt sich ein Durchmesser der Sphärolite zwischen 5 μm und 15 μm bestimmen.

2.3.2.2 Phase 2: Verdichten

Die zweite Stufe des Preßvorgangs beinhaltet vor allem plastische Verformungen der Pulverteilchen. Partikelkonglomerate zerfallen in ihre Bestandteile. Es entstehen dichtere Teilchenpackungen, die ein weiteres Füllen der Hohlräume behindern [80]. In dieser Phase zeigt der Verdichtungsverlauf eine deutlich degressive Tendenz. (vgl. Bild 2.39). Bei weiterer Verdichtung werden die Körner elastisch komprimiert [81].

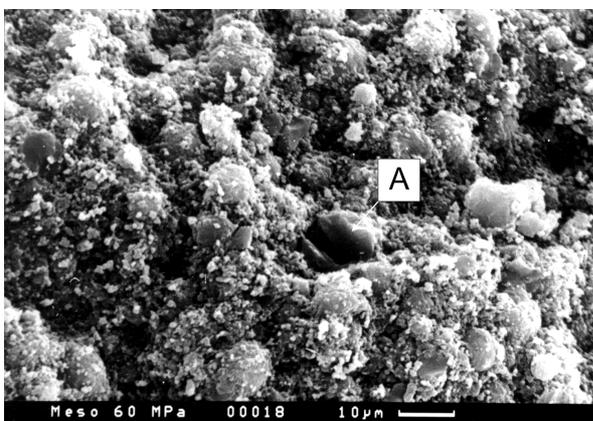


Bild 2.43 REM - Aufnahme 60 MPa Grünkörper

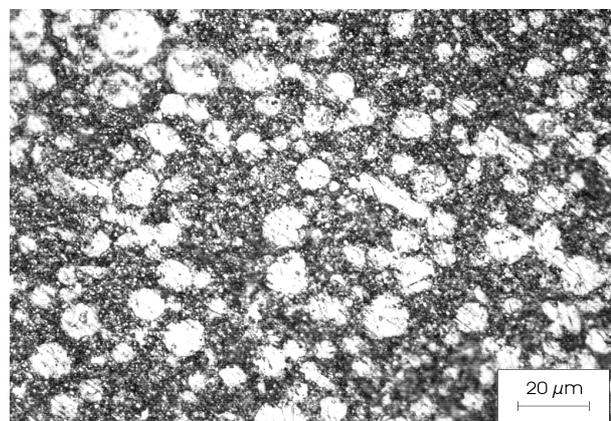


Bild 2.44 Gefügeschliff 60 MPa Grünkörper

Im Vergleich zur REM- Aufnahme nach 10 MPa Preßdruck ist das Gefüge nach 60 MPa Preßdruck wesentlich dichter und kompakter (Bild 2.43). Die Mesophasen-

kohlenstoffsphärolite sind deutlich zu erkennen. Bei der Probenpräparation brechen die ersten Pulverkörner (A). Die Einbindung der einzelnen Sphärolite im Grünkörper ist schon so fest, daß transkristalline Brüche auftreten. Im Vergleich dazu bricht das niedrig verdichtete Pulvergefüge nach 10 MPa Preßdruck noch interkristallin, da die Mesophasenkohlenstoffkörner lediglich aneinandergereiht und ungeordnet wurden. Beim Pressen haben die Pulverkörner größtenteils ihre kugelförmige Gestalt verloren und wurden plastisch verformt. Durch die plastische Verformung ist ein dichteres Gefüge als nach dem Vorverdichten zu erreichen. Große Poren sind nicht mehr vorhanden. Die Poren sind sehr fein und besitzen eine große Oberfläche. Eine feine und homogene Porenverteilung begünstigt die Werkstofffestigkeit [70]. Die Mesophasenkohlenstoffkörner berühren sich hier häufiger als in Phase I. Dadurch entstehen viele Sinterbrücken, die eine höhere Werkstofffestigkeit mit sich bringen.

Der im Auflichtmikroskop dargestellte Schliff (Bild 2.44) zeigt die Verformung der Mesophasenkohlenstoffsphärolite senkrecht zur Preßrichtung, die hier diagonal zum Schliffbild von rechts oben nach links unten verläuft. Es können bereits ganze Sphärolitanhäufungen entstehen. Die Kraft auf die Körner war jedoch noch nicht so groß, daß es zu Rissen in den Körnern geführt hätte. Es sind lichtoptisch keine Poren mehr erkennbar. Das β - Harz und feine Bruchstücke des gemahlene Mesophasenkohlenstoffs umschließen die Sphärolite vollständig und füllen die Zwischenräume.

2.3.2.3 Phase 3: Pressen

In Phase 3 sind kaum mehr Teilchenbewegungen möglich. Es findet weitere elastische Kompression statt, in deren Folge Körnerbrüche vermehrt auftreten. Die Verdichtungskurve (vgl. Bild 2.39) nimmt einen nahezu linearen Verlauf an, bis die maximale Verdichtung erreicht ist [80].

Im Rasterelektronenmikroskop (Bild 2.45) sind sehr viele gebrochene Körner (A) sichtbar. Die zahlreichen gebrochenen Körner in der Bildebene geben einen Hinweis auf die hohe Festigkeit des Grünkörpergefüges. Die Einbettung der Mesophasensphärolite ist so gut, daß Risse statt interkristallin, wie bei der Vergleichsprobe mit 10 MPa Preßdruck, jetzt transkristallin verlaufen. Durch die hohen Preßkräfte werden Körner ineinandergepreßt (B).

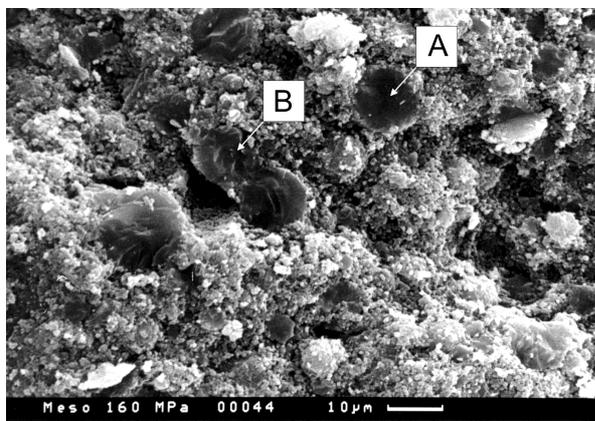


Bild 2.45 REM- Aufnahme 160 MPa Grünkörper

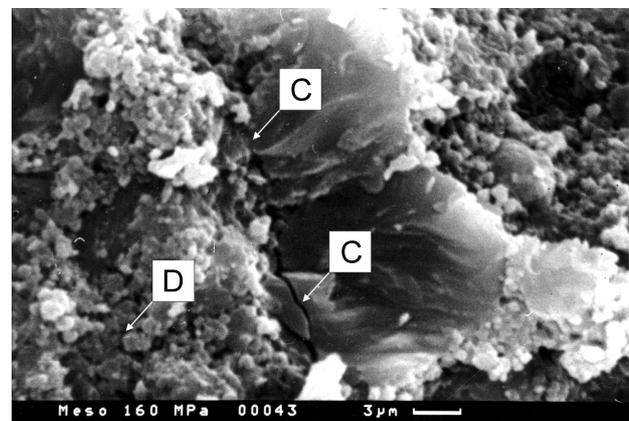


Bild 2.46 Riß senkrecht zur Abbildungsebene

Eine weitere Vergrößerung (Bild 2.46) zeigt deutliche Kornbrüche (C) in den beiden ineinandergepreßten Mesophasenkohlenstoffsphäroliten. Die Risse verlaufen senk-

recht zur Präparationsebene und stammen nicht von der Probenpräparation durch Bruch. Sie werden durch die hohen Kräfte bei der Kompression des Grünkörpers eingeleitet. Die Sphäroliten sind vollständig in β - Harz und kleinere Bruchstücke eingebettet. Zahlreiche kleine Poren durchziehen das Pulvergefüge (D). Die dadurch entstehende große Oberfläche des Werkstoffes ist dafür verantwortlich, daß er sich sehr empfindlich gegenüber vielen Reagenzien und gegen Luftsauerstoff zeigt [70].

2.3.2.4 Entlüften der Preßform während der Verdichtung

Das in die Preßform eingefüllte Pulver enthält viel Luft, die bei zu schneller Verdichtung oder einer geschlossenen Form (z.B. isostatische Presse) nicht entweichen kann. Ohne eine Druckentlastung durch Entlüften während des Verdichtungs Vorganges wird Luft ins Grünkörpergefüge eingeschlossen. Diese kann beim Entlasten der Preßform ein Bersten des Grünkörpers von innen her zur Folge haben.

In der keramischen Industrie ist es üblich, nach der Vorverdichtung eine Preßpause einzulegen, die ein Entlüften der Form ermöglicht [80]. Beim Pressen des Mesophasenkohlenstoffs ist dieses Verfahren nicht praktikabel, da jedes Anhalten während des Pressens zur späteren Rißbildung beim Entlasten führen kann [70].

Als Lösungsansatz für dieses Problem gibt es beim einseitigen Pressen zwei grundlegende Möglichkeiten. Einerseits kann durch den Einbau einer porösen Graphitplatte unterhalb des Preßstempels für eine Entlüftung der Form über Kanäle im Preßstempel gesorgt werden. Andererseits besteht durch den Einsatz geringer Preßgeschwindigkeiten die Möglichkeit die Form über die Stempeltoleranz sehr langsam zu entlüften. Die Graphitplatte ist für hohe Stückzahlen geeignet da schneller gepreßt werden kann, erfordert jedoch für jeden Preßvorgang eine neue Platte [70].

Die wie vorbeschrieben hergestellten Bauteile und Proben haben als Grünkörper noch keine Festigkeit aufzuweisen. Im nächsten Fertigungsabschnitt, dem Sintern, erhalten sie erst die für Keramiken typischen Eigenschaften.

Während des Sinterns findet eine Massen- und Volumenschrumpfung statt. Dieser Vorgang ist bei der Dimensionierung der Preßmatrize zu berücksichtigen. Neben der Volumenschrumpfung sollte ebenfalls die erhebliche Nachexpansion der Grünkörper nach dem Entformen beachtet werden. Die Grünkörper zeigen, wie im Laufe dieser Arbeit zu beobachten war, noch bis zu 48 Stunden nach der Entlastung ein ausgeprägtes elastisches Rückdehnverhalten [80,86].

2.3.3 Sintern von Mesophasenkohlenstoff

Das Sintern von Mesophasenkohlenstoff läßt sich grundsätzlich in drei verschiedene, voneinander unabhängige Prozeßschritte aufteilen. Im Temperaturbereich bis 550°C findet intermediäres Flüssigphasensintern statt. Im Bereich bis 1600°C geht dieses zum Festphasensintern (Reaktionssintern) über. Bei Temperaturen über 1600°C beginnen erste Rekristallisationsvorgänge und es wird vom Graphitieren des Mesophasenkohlenstoffs gesprochen. Der für die Eigenschaften des fertigen Sinterprodukts ausschlaggebende Prozeßschritt ist hierbei das Flüssigphasensintern [68].

Ein wesentlicher Unterschied zu den Metallen, den keramischen Werkstoffen und den Glaspulvern besteht darin, daß im Mesophasenkohlenstoff während des gesamten Sinterprozesses chemische Reaktionen ablaufen [68].

2.3.3.1 Flüssigphasensintern

Beim Flüssigphasensintern werden die für die Festigkeit des Werkstoffs entscheidenden Sinterbrücken gebildet. Die Schrumpfung in diesem Bereich ist geringer als in den beiden folgenden Prozessschritten. Hier handelt es sich vorwiegend um intergranulare Schrumpfung, während später intragranulare Schrumpfung vorherrscht [68].

Der Primärvorgang dieser Sinterstufe ist das Erweichen der thermoplastischen Mesophase. Damit ist eine physikalisch bedingte Erniedrigung der Viskosität verbunden. Eine optimale Temperaturführung bewirkt spontane Koaleszenzvorgänge der Mesophasenkörner an den Teilchengrenzflächen, die maßgeblich die Struktur des Gefüges und damit die späteren Werkstoffeigenschaften bestimmen (Bild 2.47) [68].

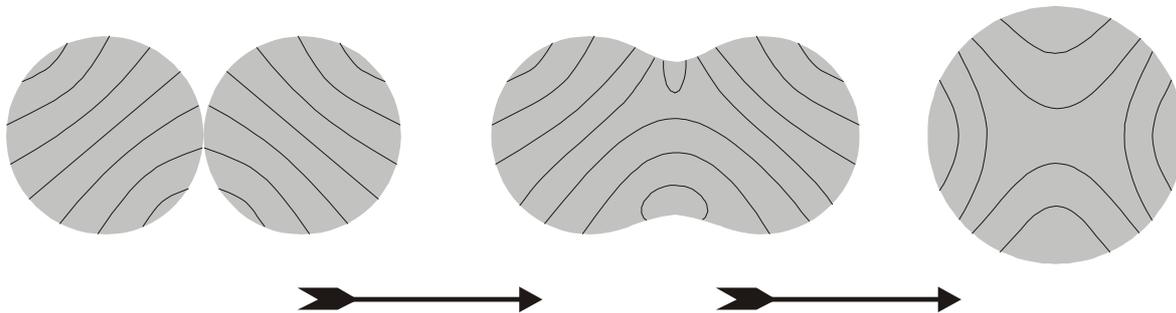


Bild 2.47 Koaleszenzvorgang zweier Mesophasenkohlenstoffsphärolite [68]

Zwei Mesophasenkohlenstoffkugeln vereinigen sich unter Sinterbedingungen zu einer Kugel. Treibende Kraft ist das Bestreben, die Gesamtoberfläche zu verringern und die Gibbsche freie Energie [87] zu minimieren. Die Ausbildung eines festen Kontaktes und dessen Ausweitung zu einem halsförmigen Gebilde geschieht aufgrund des Kapillardrucks, der von der Oberflächenspannung der Kugeln hervorgerufen wird. Es findet viskoses Fließen zwischen den beiden Kugeln statt [88].

In einem Temperaturbereich zwischen 250°C und 300°C verflüchtigen sich die ersten niedermolekularen Verbindungen, was einer Viskositätserniedrigung durch die steigende Temperatur entgegenwirkt. Ab einer Temperatur von 400°C setzen erste Polykondensationsreaktionen unter Abspaltung von Methan ein. Der Bereich über 400°C ist durch Abspaltung von Wasserstoffmolekülen gekennzeichnet. Durch die Polykondensationsvorgänge wird chemisch die Viskosität bis zur Verfestigung des Mesophasenkohlenstoffs erhöht. Ab einer Temperatur von 550°C ist das Flüssigphasensintern abgeschlossen. Neben Methan und elementarem Wasserstoff entweichen Wasserdampf, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid als Pyrolysegase. Das Produkt dieses Sintervorgangs entspricht einem nicht mehr erweichenden Halbkoks [68].

Mesophasenkohlenstoff erscheint im Ausgangszustand vor der Flüssigphasensinterung als planarer Flächenaromat (Bild 2.48). Im Mesophasenmolekül sind viele verschiedene, hier durch die CH_2CH_3 Kette symbolisierte, Seitenketten am Aromatgerüst gebunden. Die Wasserstoffatome an den freien Kanten des Aromatgerüsts sind in diesem Modell nicht dargestellt. In den Seitenketten sind organische schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltige Moleküle enthalten [70].

Der flüssigphasengesinterte Zustand zeigt ein durch Polykondensation gewachsenes Riesenmolekül (Bild 2.49). Leichtflüchtige Seitenketten sind nicht mehr vorhanden.

Organische sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen befinden sich noch im Molekül [70].

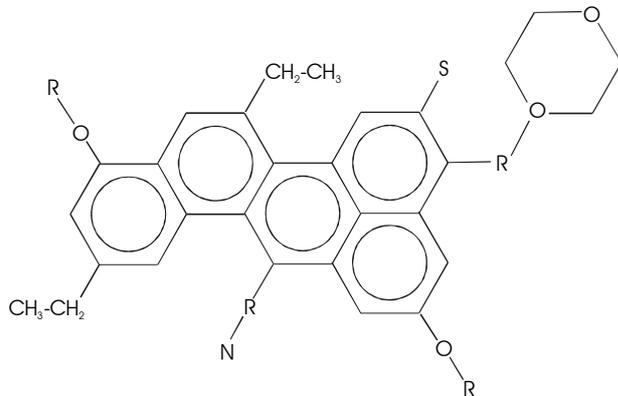


Bild 2.48 Mesophasenkohlenstoff im Ausgangszustand [70]

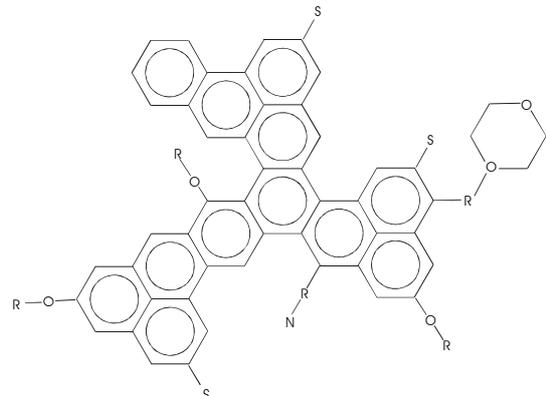


Bild 2.49 Flüssigphasengesinterter Mesophasenkohlenstoff [70]

Der Inertgasdruck während des Flüssigphasensinterns hat einen erheblichen Einfluß auf die Thermoplastizität der Mesophasenkörner. Ein erhöhter Umgebungsdruck behindert die Diffusion der leicht flüchtigen Bestandteile aus der Mesophase, was die Viskosität stark erniedrigt und die Ausbildung von Sinterbrücken begünstigt. Mit zunehmender Sinterdauer vernetzt das Gefüge stärker. Dies hat positive Auswirkungen auf die Festigkeit nach Abschluß des gesamten Sinterprozesses [68].

2.3.3.2 Festphasensintern - Reaktionssintern

Im Anschluß an das Flüssigphasensintern kann direkt das Festphasensintern folgen. Oberhalb von 550°C finden weiter Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Wasserstoff statt. Dabei bilden sich großflächige Aromatenschichten, die sich, ähnlich wie bei der Flüssigkristallbildung während der Mesophasensynthese (vgl. Bild 2.28), übereinander stapeln. Die Schichten selbst sind nicht planar und weisen viele Fehlstellen auf [68]. In der Molekülstruktur des reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffs sind schwefel- und stickstoffhaltige organische Seitenketten entfernt. Der Wasserstoff an den Kohlenstoffatomen ist in diesem Stadium vollständig abgespalten (Bild 2.50) [70].

Aufgrund der stattfindenden Polykondensationsreaktionen wird diese Sinterphase auch als Reaktionssintern bezeichnet. Der Begriff Festphasensintern stammt daher, daß es sich in diesem Stadium bereits um einen Festkörper handelt, der beim Sinterprozeß stark verdichtet wird. Der Temperaturbereich des Festphasensinterns geht bis 1600°C [68].

Hohe Verdichtungen der Grünkörper führen beim Flüssigphasensintern durch Ausbildung von zahlreichen Sinterbrücken zu hohen Festigkeiten und einem hohen E-Modul. Überverdichtete Körper dagegen neigen im Sinterbereich bis 1000°C zum Blähen, da die entstehenden Gase nicht entweichen können [72].

Problematisch beim Reaktionssintern sind die in den Rohstoffen zur Herstellung von Polyaromatenmesophase enthaltenen Schwefel und Stickstoffatome. Ab Temperaturen von 1300°C beginnt ein spontaner Ausbruch von Schwefel und Stickstoff aus dem Kohlenstoffgitter. Dieser Vorgang wird als Schwefel- bzw. als Stickstoffpuffing

bezeichnet. Bei höher verdichteten Grünkörpern führt dieser Effekt zu einem deutlichen Festigkeitsverlust [72,74].

Abhilfe schafft hier der Einsatz von Ferrocenen oder Eisenbenzoat. Diese Stoffe lösen sich im Aromatengemisch bei der Herstellung der Polyaromatenmesophase und zersetzen sich bei Erwärmung. Sie wirken als Katalysator und sorgen so für eine hohe Ausbeute an Mesophasensphäroliten. Das Eisen bindet den Schwefel zu FeS , das nicht in das Kohlenstoffgitter eingebaut wird. Bis 1800°C ist diese Verbindung stabil, darüber dissoziiert sie. Der Schwefel entweicht in gebundener Form als CS_2 , während das Eisen als Graphitierungskatalysator wirkt [72,73,74].

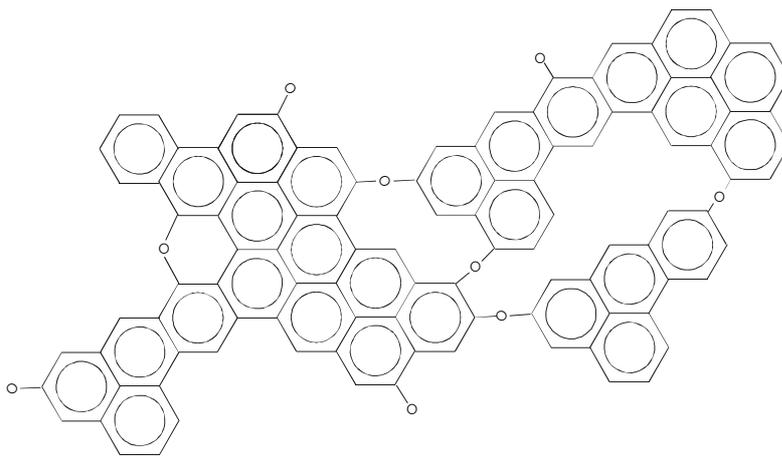


Bild 2.50 Reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoff [70]

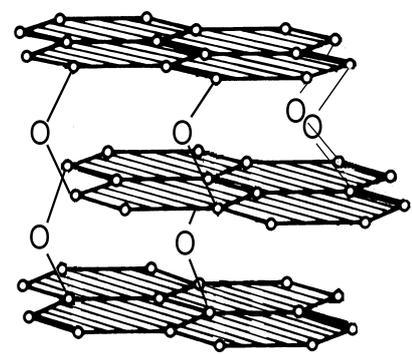


Bild 2.51 Graphitierter Mesophasenkohlenstoff [70]

2.3.3.3 Graphitieren

Der letzte Herstellungsschritt auf dem Weg zu einem qualitativ sehr hochwertigen Feinstkornkohlenstoff ist das Graphitieren, das im Temperaturbereich zwischen 1600°C und 3000°C erfolgt. Es finden hauptsächlich Rekristallisationsvorgänge statt, die den Aufbau dickerer Schichten bewirken [68]. Bei einer Temperatur von 2400°C entsteht bei längerer Behandlungszeit ein absolut reiner graphitischer Kohlenstoffwerkstoff mit einer Biegebruchfestigkeit bis 170 MPa und einer Bruchdehnung von maximal 1 %. Aufgrund der Rekristallisierungsvorgänge setzt beim Graphitieren ein spürbarer Festigkeitsabfall ein [74].

Im Unterschied zu Naturgraphit sind die einzelnen Ebenen der Molekülschichten durch Sauerstoffbrücken in ihrer translatorischen und rotatorischen Bewegungsfreiheit eingeschränkt (Bild 2.51) [70].

2.3.3.4 Gesamtverlauf des Sintervorgangs

Zusammenfassend für alle in der Literatur [68,72,74] untersuchten Mesophasenkohlenstoffpulver kann festgestellt werden, daß die Festigkeit und der E-Modul bis zu einem Maximalwert am Ende der Reaktionssinterphase ansteigt. Je höher die Grünkörperdichte ist, desto mehr Sinterbrücken werden geschaffen und desto höher sind die maximale Biegebruchfestigkeit und der E-Modul. Wird der Grünkörper zu stark verdichtet, bläht er durch die entstehenden Pyrolysegase bei den ersten beiden Sinterphasen und verliert erheblich an Festigkeit. Die für die Eigenschaften des Sinter-

körpers ausschlaggebenden Parameter sind vor allem durch die Temperaturführung und den Inertgasdruck während des Flüssigphasensinterns gegeben. Der Verlauf der weiteren Sinterphasen ist stark vom Ergebnis der Flüssigphasensinterung abhängig. Weitere Einflußparameter sind die Thermoplastizität und die Korngröße des Mesophasenkohlenstoffpulvers. Nach dem erreichten Maximum in der Reaktionsinterperiode sinken Festigkeit und E- Modul aufgrund beginnender Graphitierungsvorgänge und des einsetzenden Schwefel- bzw. Stickstoffpuffings. In der letzten Stufe, dem Graphitieren, sinken die Festigkeitskennwerte weiter. Es beginnen Rekristallisationsvorgänge im Kohlenstoffgitter.

Während des Flüssigphasensinterns sind intergranulare Schrumpfungsvorgänge durch die Koaleszenz der Mesophasenkohlenstoffsphärolite zu beobachten. In der Reaktionsinterphase repräsentieren die intragranularen Schrumpfungsvorgänge den größten Anteil an der Gesamtschrumpfung. Wegen der Neuordnung des Kohlenstoffgitters bei der Graphitierung schrumpft der Sinterkörper weiter.

Die Porosität der Sinterkörper ist stark von den Faktoren Grünkörperdichte, Korngröße, Sinterbedingungen, Herstellungsbedingungen und Schwefelgehalt der Mesophase abhängig.

2.4. Eigenschaften und Anwendungen von Mesophasenkohlenstoff

2.4.1 Chemisch- physikalische Eigenschaften

Wie in Kapitel 2.3 näher beschrieben entsteht nach dem Graphitieren des Mesophasenkohlenstoffs bei 2200°C eine graphitähnliche Struktur. Die Schichtebenen des Graphits sind, je nach Prozeßführung beim Sintern, mehr oder weniger stark durch Sauerstoffbrücken in ihrer Bewegungsfreiheit zueinander eingeschränkt. Strukturell gesehen ähnelt der karbonisierte Mesophasenkohlenstoff dem in der Technik weit verbreiteten Graphit. Im Reibkontakt entsteht aus der Mesophase unter Druckeinwirkung reiner Graphit [70]. Graphitähnliche Erzeugnisse sind der Werkstoffgruppe der Keramik zuzuordnen [89].

Graphit ist mit einem Sublimationspunkt bei mehr als 3700°C feuerfest, beginnt jedoch unter Sauerstoffeinwirkung bei 500°C zu oxidieren [90,91]. Gegen anorganische und organische Säuren sowie Salzen besteht eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Mit Metallen neigt Graphit zur Karbidbildung. Eine Ausnahme stellen niedrig schmelzende Metalle, wie Blei, Zink, Wismut und Gallium dar [91].

Graphit besitzt ein hexagonales Gitter und ist in seiner stabilen Form in ABAB Schichten aufgebaut (Bild 2.52) [31]. Jedes Kohlenstoffatom hat innerhalb der Schicht jeweils 3 σ - Bindungen (kovalente Bindungen) zu seinen Nachbaratomen. Die freien Valenzelektronen bilden eine π - Elektronenwolke. Zwischen den Schichten bestehen keine festen ionischen oder kovalenten Bindungen, so daß die Schichten zueinander verschiebbar sind. Diese schichtweise Orientierung macht sich bei Einkristallen in den Werkstoffeigenschaften bemerkbar. Parallel zu den Schichtebenen sind der E- Modul, die Zugfestigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leit-

fähigkeit wesentlich größer als senkrecht zu den Schichten. Dieser Effekt ist bei künstlich hergestellten Strukturen wegen der beliebigen Orientierung der Kristallite in der Gesamtmatrix und Fehlern in der Gitterstruktur weniger stark zu beobachten [89,91,92,98].

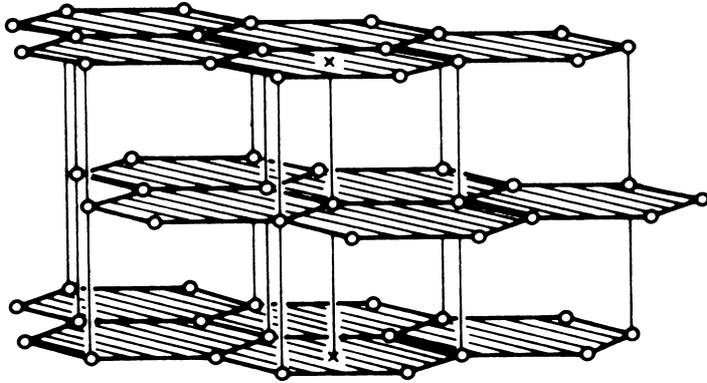


Bild 2.52 Hexagonale Gitterstruktur von Naturgraphit [31,93]

Eine besondere Eigenschaft des Graphits ist es, daß im Gegensatz zu den meisten anderen Werkstoffen die Festigkeit mit der Temperatur zunimmt. Sie erreicht ihren Maximalwert bei 2500°C [90]. Bei einer Gegenüberstellung der Zugfestigkeit von Graphit, Aluminium und Mesophasenkohlenstoff über der Temperatur zeigt sich, daß beide Kohlenstoffwerkstoffe diese Eigenschaft aufweisen, während das Aluminium mit steigender Temperatur an Festigkeit verliert (Bild 2.53). Mesophasenkohlenstoff hat bei gleicher Temperatur eine höhere Zugfestigkeit als Graphit. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Zugfestigkeit stärker als bei Graphit [94].

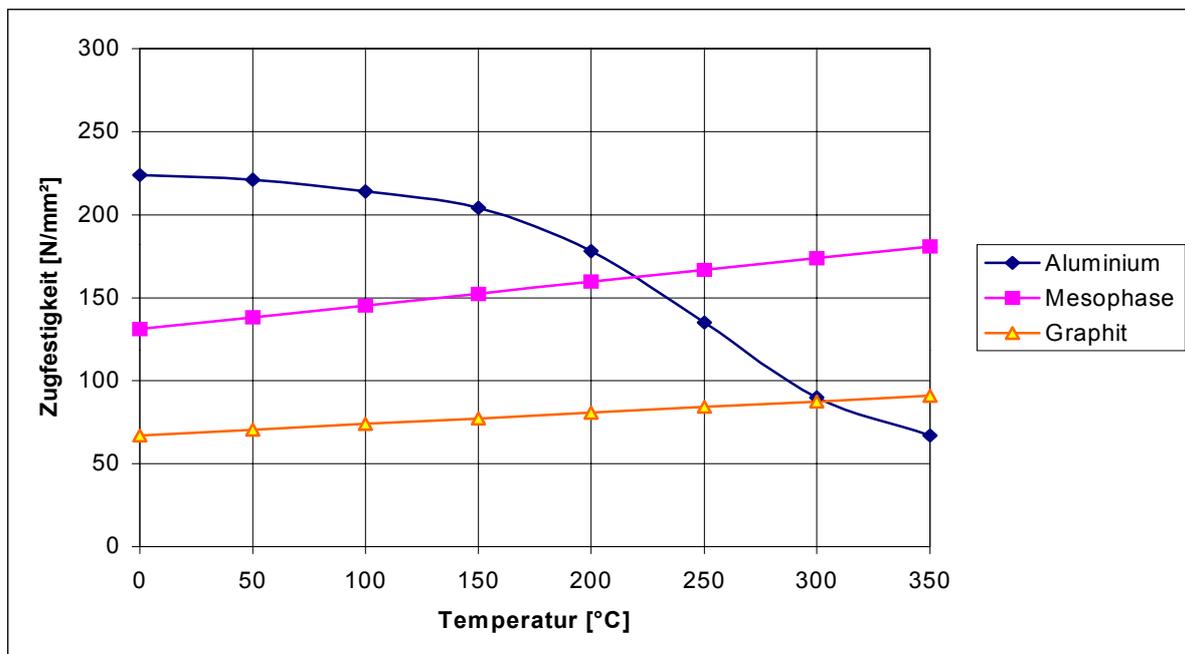


Bild 2.53 Vergleich der Zugfestigkeiten verschiedener Werkstoffe im Motorenbau [94]

2.4.2 Besonderheiten von Mesophasenkohlenstoffen

Mesophasenkohlenstoff ist ein sinterfähiger Rohstoff für zahlreiche industrielle Anwendungen. Der große Vorteil des Mesophasenkohlenstoffs gegenüber anderen graphitischen Werkstoffen liegt darin, daß beim Preß- und Sinterprozeß keine Binder benötigt werden [68,95,96,97]. Herkömmliche Verfahren verwenden noch fließfähige Pech mit einem Massenanteil von bis zu 30 % zum Binden von Koks. Das Bindemittel wird beim Sintern verkocht und die Gesamtmasse bei hoher Temperatur graphitiert. Um die Dichte des Werkstoffs zu erhöhen und bessere Festigkeitswerte zu erzielen, wird in einem zweiten Arbeitsgang flüssiges Pech infiltriert und nochmals bei hohen Temperaturen karbonisiert. Auf diesem Weg hergestellte Feinstkornkohlenstoffe erreichen lediglich Biegebruchfestigkeiten bis 80 MPa. Mesophasenkohlenstoffwerkstoffe erzielen dagegen nach der Graphitierung bei 2400°C Festigkeiten von 170 MPa. Mit einer Pulverdichte von 1,5 g/cm³ und einer Koksausbeute von 90 % ist der Mesophasenkohlenstoff anderen sinterbaren Kohlenstoffwerkstoffen weit überlegen [65,68,72,73,89,90].

Der Grund für die geringe Festigkeit der industriell gefertigten Feinstkornkohlenstoffe liegt hauptsächlich in der relativ hohen Porosität von bis zu 30 % [68].

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil in der industriellen Bauteilfertigung ist zudem die geringere Volumenschumpfung gegenüber herkömmlichen Materialien, die vor allem durch die hohe Rohstoffdichte und die hohe Koksausbeute bedingt ist [68].

		Mesophasen- kohlenstoff	Graphit
Porosität	%	6 - 9	20 - 30
Dichte	g/cm ³	1,9	1,5 - 1,8
Biegebruchfestigkeit	N/mm ²	115	15 - 25
E- Modul	GN/m ²	13	5 - 13
Spez. elektrischer Widerstand	μΩcm	2000	800
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	40	180
Therm. Ausdehnung	10 ⁻⁶ /K	6 - 7	1,6 - 4,0

Bild 2.54 Stoffkennwerte von Mesophase graphitiert [94] und Graphit [91]

Im direkten Vergleich zu Graphit weist der graphitierte Mesophasenkohlenstoff eine deutlich niedrigere Porosität und damit eine höhere Dichte auf (Bild 2.54). Dies bedingt die höhere Festigkeit gegenüber Graphit. Durch die isotrope Kristallitanordnung der einzelnen Sphärolite im Sintergefüge sind die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit niedriger als bei Graphit parallel zu den Schichtebenen. Im Gegensatz zu Graphit sind die Werkstoffkennwerte richtungsunabhängig.

2.4.3 Anwendungsgebiete

Aus der industriellen Praxis sind viele Anwendungsmöglichkeiten für graphitische Werkstoffe bekannt, die prinzipiell auch durch die sinterfähigen Mesophasenkohlenstoffwerkstoffe erschlossen werden können.

Bisher stellt die Produktion von Hochleistungselektrodenmaterial aus sinterbarem Mesophasenkohlenstoff für das Elektroschmelzverfahren in der Stahl- und Aluminiumindustrie eine Hauptanwendung dar. [65,91].

Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffzeugnisse ist ein weites Einsatzfeld in der Elektroindustrie denkbar. Diese Werkstoffe werden heute zum Beispiel als Bürsten, Schleifbügel und Heizleiter in Öfen unter Schutzgas eingesetzt. Relativ zueinander bewegte Bauteile benötigen bei geringem Verschleiß keine zusätzlichen Schmierstoffe [90,91,92].

Aufgrund der Beständigkeit gegen die meisten Chemikalien und ihrer Feuerfestigkeit finden Kohlenstoffwerkstoffe in der Chemieindustrie in Pumpen, Ventilen, Wärmetauschern und Reaktoren Verwendung. In der Nuklearindustrie dienen sie als Moderator für Kernreaktoren [90,91]. Selbst über Anwendungen als bioinertierte Implantate für Reizstromelektroden von Herzschrittmachern wird berichtet [90].

Der Trend zu modernen Werkstoffen findet sich auch im Automobilbau wieder. Es wird derzeit versucht, Kolben aus Kohlenstoff bis zur Serienreife zu entwickeln. Kolben aus Mesophasenkohlenstoff senken den Kraftstoffverbrauch um 15 % und die Schadstoffemission bei Kohlenwasserstoffen um 67 %, relativ zu einem herkömmlichen Aluminiumkolben. Der Kohlenmonoxidausstoß reduziert sich um 50 %. Prototypen aus Graphit werden schon lange eingesetzt, können aber wegen des hohen Fertigungsaufwands nicht zur Serienreife gebracht werden. Gerade hier zeigt der Mesophasenkohlenstoff seine Vorzüge gegenüber anderen Kohlenstoffwerkstoffen. Er kann durch optimierte Preßverfahren nahezu in die endgültige Form gepreßt werden (near net shape). Dadurch entfallen zeitintensive Fertigungsschritte, wie zum Beispiel das Schleifen von Kolben aus dem Vollmaterial und kostenintensive Nachbearbeitungsmaßnahmen. Mesophasenkohlenstoffkolben können in der für eine Serienanwendung nötigen Stückzahl in gleichbleibender Qualität hergestellt werden [70,94].

Die beschriebenen Anwendungsbeispiele sind sicherlich nur ein Teilbereich der zahlreichen Einsatzgebiete des Mesophasenkohlenstoffs. Gerade durch die Modellierbarkeit der Eigenschaften während der Herstellung des Mesophasenkohlenstoffpulvers aus den Rohstoffen, das Pressen und den Sinterprozeß können die Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs für viele weitere Anwendungen angepaßt werden.

2.5 Füll- und Imprägnierstoffe

Als Füllstoff zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs werden Kupferpulver und Fullerene eingesetzt. Fullerene können aufgrund ihrer Struktur reibungszahlensenkende Eigenschaften besitzen [99].

2.5.1. Fullerene

2.5.1.1 Entdeckung und Herstellung

Fullerene wurden 1985 von Smalley, Curl und Kroto entdeckt [100]. Der Nachweis gelang in der Gasphase beim Verdampfen von Graphit mit Laserenergie. Dabei handelte es sich jedoch um technisch nicht bedeutsame Mengen. In den folgenden Jahren entwarfen verschiedene Forscher Verfahren zur großtechnischen Herstellung

der neuartigen Substanzen. 1990 gelang es Huffmann und Krätschmer, ein sehr kostengünstiges Verfahren zu entwickeln. Unter Schutzgas (Helium) wird in einem abgeschlossenen Behälter bei ständiger Wärmezufuhr über eine Widerstandsheizung eine Graphitelektrode verdampft. Der dabei entstehende Ruß enthält etwa 5 - 10 % Fullerene. Die Analyse des Fullerenmischs ergibt im einzelnen 80 % C_{60} und 15 % C_{70} . Der Rest besteht aus höheren Fullerenen wie C_{76} , C_{78} , und C_{84} [101,102].

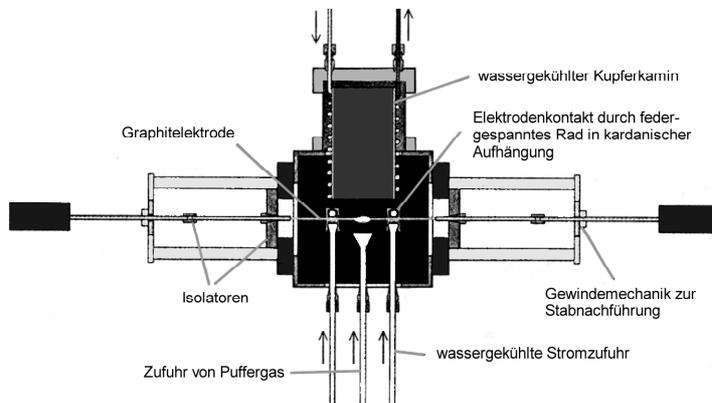


Bild 2.55 Lichtbogenverfahren zur Herstellung von Fullerenen [103]

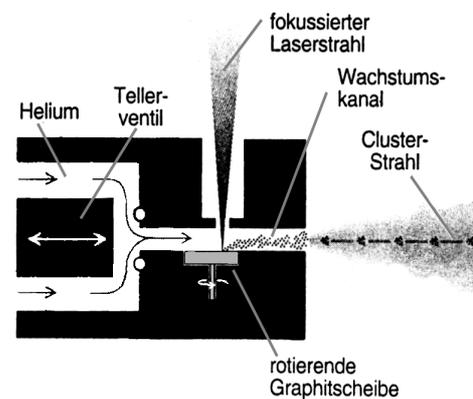


Bild 2.56 Laserverdampfungsverfahren zur Herstellung von Fullerenen [103]

Eine praktikable Methode zur Herstellung von Fullerenen in größeren Mengen stellt das Zünden eines Lichtbogens zwischen zwei Graphitelektroden in Helium- bzw. Argonatmosphäre dar (Bild 2.55). Der im Lichtbogen entstehende Ruß steigt in den wassergekühlten Kupferkamin auf und schlägt sich an der kalten Wand nieder [103,104,105,106,107,108]. Im Unterschied zum Herstellungsverfahren durch Verdampfen einer Graphitelektrode ist im Lichtbogenverfahren kein C_{74} nachweisbar [109]. Fullerene sind ebenfalls durch lasergestützte Verdampfung von Graphit in einem gepulsten Heliumstrom darzustellen (Bild 2.56). Die Energie des Lasers verdampft auf einer rotierenden Scheibe Graphit. Ein Heliumgasstoß nimmt den entstandenen Dampf auf. In einem Überschallstrahl expandiert das Trägergas. Die plötzliche Abkühlung läßt den fullerenhaltigen Dampf kondensieren [103]. Neuere Herstellungsverfahren setzen auf unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeute an Fullerenen liegt hier jedoch nur bei einigen Promille [102].

Das bei der Herstellung im Ruß gebundene Fullerenmisch kann entweder durch Sublimation oder durch Lösen in unpolaren Lösungsmitteln [103,110] extrahiert werden. C_{60} und C_{70} sublimieren bei einer Temperatur von 600°C und Umgebungsdruck [102] oder ab 400°C im Vakuum [103].

Für viele Anwendungen ist es erforderlich, das Fullerenmisch weiter zu reinigen und in die einzelnen Fraktionen aufzuspalten (Bild 2.57). Fullerene mit 60 bis 100 Kohlenstoffatomen sind in Toluol löslich und können in diesem Zustand in die Fraktionen C_{60} , C_{70} und höhere Fullerene chromatographisch getrennt werden. Aus den toluolunlöslichen Rußbestandteilen können mit 1,2,4 Trichlorbenzol Fullerene mit 100 bis 250 Kohlenstoffatomen extrahiert werden [109,111].

Das gereinigte Fullerenpulver (Bild 2.58) hat eine Kristallgröße bis ca. $500\ \mu\text{m}$, besitzt einen metallischen Glanz und ist schwarz-bräunlich. Kristalline Fullerene haben eine Dichte von ca. $1,65\ \text{g/cm}^3$ [111]. Die Kristalle sind so weich wie Graphit und extrem elastisch. Bei Kompression auf weniger als 70 % ihres Volumens werden sie

härter als Diamant (bis 843 GPa [111]) [103]. Außer in Toluol lassen sich Fullerene auch in Benzol, Xylol und Dichlorbenzol lösen. Fullerene sind generell in allen aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Aliphatische Lösungsmittel sind dagegen weniger gut geeignet. Ein Vergleich der Löslichkeit ist in [112] tabellarisch dargestellt.

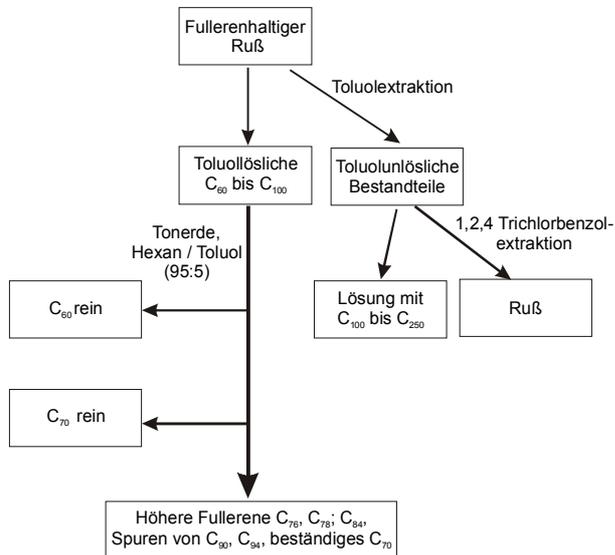


Bild 2.57 Trennung von Fullerenisomeren [109]

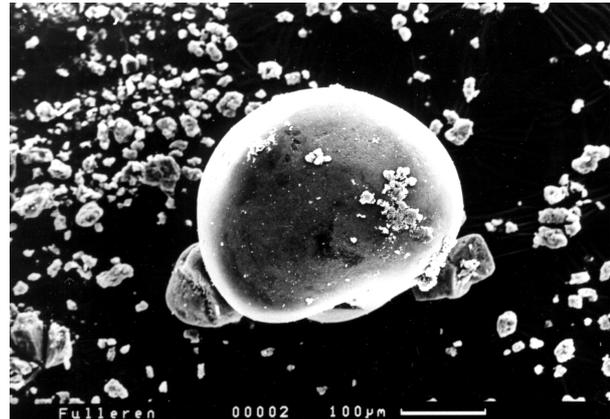


Bild 2.58 Fullerenpulver C₆₀ und C₇₀

2.5.1.2 Molekülaufbau

Buckminsterfullerene sind aus fünf- und sechseckigen Molekülstrukturen aufgebaut und enthalten 60 Kohlenstoffatome. C₆₀ setzt sich aus 12 fünfeckigen und 20 sechseckigen Kohlenstoffringen zusammen. Der schematische Aufbau des C₆₀ in seiner Kugelgestalt erinnert an die Struktur eines Fußballes (Bild 2.59). Es besteht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen. Eine Elektronenhülle, ähnlich wie bei den Aromaten, umgibt das Molekül. Ein Moleküldurchmesser von 1 nm wurde ermittelt. Dabei ist die Elektronenhülle selbst 0,3 nm dick [102,110]. Bei Raumtemperatur sind C₆₀ Fullerene Festkörper. Sie bilden, ähnlich wie viele Metalle (z.B. Gold), ein kubisch flächenzentriertes Gitter [113].

2.5.1.3 Wichtige chemische Reaktionen

Obwohl die Buckminsterfullerene eine kugelförmige Gestalt aufweisen und die π -Elektronen ähnlich dem aromatischen Benzol angeordnet sind, treten sie als sehr gute Elektronenakzeptoren auf. Es lassen sich zum Beispiel durch Reduktion 36 Wasserstoffatome an das C₆₀ Molekül anbinden, die im umgekehrten Reaktionsprozeß ohne Veränderung der ursprünglichen Molekülstruktur wieder oxidativ entfernt werden können [114]. Fullerene eignen sich gut zur elektrophilen Addition. So ließen sich z.B. Halogene [115,116,117] und die Methylgruppe [118] an ein Fulleren anbinden. Selbst bei der Reaktion mit Radikalen entstehen stabile Verbindungen [113,119]. Fullerene bilden mit Metallen bereitwillig stabile Komplexe [120,121]. Angriffstellen für den Aufbau einer atomaren Bindung sind stets die in den Fünf- und Sechsringen vorhandenen Doppelbindungen (Bild 2.60) [109]. Zwischen den Kohlenstoffatomen bestehen kovalente Bindungen

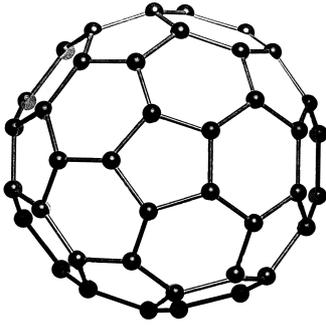


Bild 2.59 Die kugelförmige Gestalt des C_{60} Buckminsterfullerenens [113]

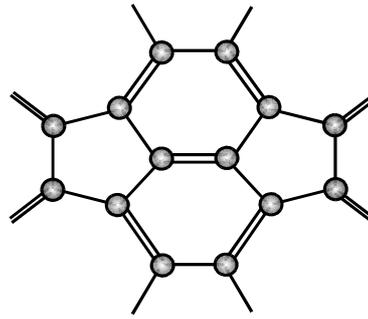


Bild 2.60 Bindungsstruktur im Buckminsterfulleren [109]

2.5.1.4 Beschichtungsverfahren und tribologische Eigenschaften

Die Entwicklung der Fullerene hat gezeigt, daß sich diese als Bestandteil von Festschmierstoffen bewähren könnten [111,122]. Dünne Filme an der Oberfläche von Metallen oder Keramiken wurden bisher meist durch das Vakuumverdampfungsverfahren (PVD- Physical Vapor Deposition) hergestellt. Beim Vakuumverdampfungsverfahren sublimieren die Fullerene bei Temperaturen um 500°C in einem Metalltiegel. In einfachen Anordnungen befindet sich das zu beschichtende Substrat direkt über dem Schmelztiegel. Der Dampf steigt auf und kondensiert an der Substratoberfläche. Mit diesem Verfahren ist es relativ schnell möglich, Fullerschichten in technisch relevanten Stärken zu schaffen [123].

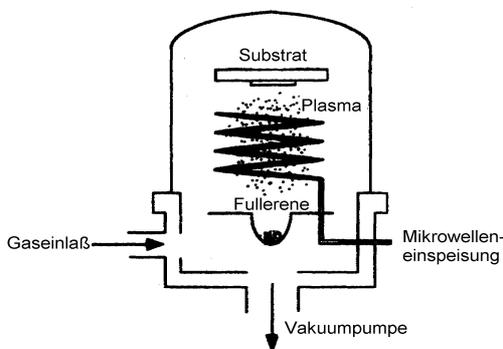


Bild 2.61 Plasmagestützte Ionenimplantation mit Fullerenen [122]

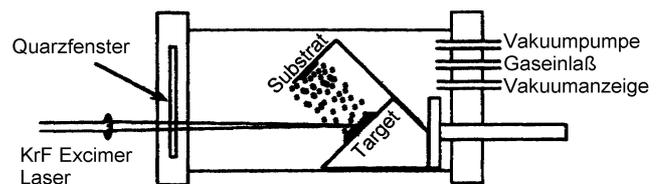


Bild 2.62 Laserpulsverfahren zur Beschichtung mit Fullerenen [122]

Weitere Methoden zur Herstellung sehr dünner Fullerschichten sind die plasmagestützte Ionenimplantation (Bild 2.61) oder die Beschichtung mit einem gepulsten Laser (Bild 2.62). Der gepulste KrF Excimer Laser beschießt das Target, das aus gepreßtem C_{60} besteht. Dabei ionisiert das C_{60} durch die hohe Laserenergie und lagert sich am Substrat ab [122]. Beim plasmagestützten Ionenimplantationsverfahren sublimiert das C_{60} in einem Aluminiumtiegel. Im Schutzgas Argon wird über eine Mikrowelleneinspeisung durch eine Spule ein Plasma erzeugt. Der Fullerdampf steigt auf, gerät in das Plasma, wird dabei selbst ionisiert und setzt sich am Substrat ab.

Mit dem Laserpulsverfahren können Schichtwachstumsraten von $0,05 \text{ nm/min}$ bei einer flächenspezifischen Pulsenergie von 30 mJ/cm^2 bis $7,0 \text{ nm/min}$ bei 250 mJ/cm^2

erreicht werden. Die Pulsfrequenz beträgt 1 Hz. Im Vergleich zum Vakuumbedampfungsverfahren mit einer Schichtwachstumsrate von ca. 0,5 nm/min erzielt das Ionenimplantationsverfahren bei gleichen Randbedingungen eine Schichtwachstumsrate von 0,7 nm/min. Das Schichtwachstum ist unabhängig von der Mikrowellenleistung. Eine mittels Ionenimplantationsverfahren auf das Substrat aufgebrachte Schicht weist erheblich größere Adhäsionskräfte als die beim Aufdampfen im Vakuum erzeugten Schichten auf [122]. Bei der Beschichtung von Substraten aus Stahl wurden mit allen drei Verfahren Hafttreibbeiwerte von 0,2 erreicht [99,122].

2.5.2 Kupfer

Kupfer und seine zahlreichen Legierungen mit Zinn (Bronze) und Zink (Messing) sind im Maschinenbau und der Elektroindustrie weit verbreitete Werkstoffe. Der Schmelzpunkt des reinen Kupfers liegt bei 1083°C, der Siedepunkt bei 2590°C. Reines Kupfer hat eine spezifische Dichte von 8,933 g/cm³. Alle Angaben beziehen sich jeweils auf Normalbedingungen (1013 hPa, 20°C) [124]. Im Gegensatz zu den Fullerenen ist beim Kupfer keine chemische Reaktion mit dem Mesophasenkohlenstoff während der Herstellung von Probekörpern und Bauteilen zu erwarten [70].

Als Beschichtung auf Stahloberflächen dient Kupfer in Getrieben als Schutz gegen Oberflächenzerrüttung. Die Wirkung ist ähnlich eines immer vorhandenen Feststoffschmierfilms [36]. Im tribologischen System ohne Zwischenstoff bei Gleitreibbedingungen mit Stahl als Gegenkörper hat reines Kupfer mit $\mu=0,2$ eine bessere Gleitreibzahl als seine Legierungen mit Zinn, Zink, Aluminium und Nickel [7,125]. Kupferoxid gilt als Festschmierstoff [87,126]. Aus Erfahrungsberichten der technischen Anwendung geht hervor, daß durch Randbeschichten mit Kupferwerkstoffen eine erhebliche Verbesserung des Verschleißverhaltens von Stahl und Grauguß unter Reibkorrosionsbedingungen erzielt werden kann [3].

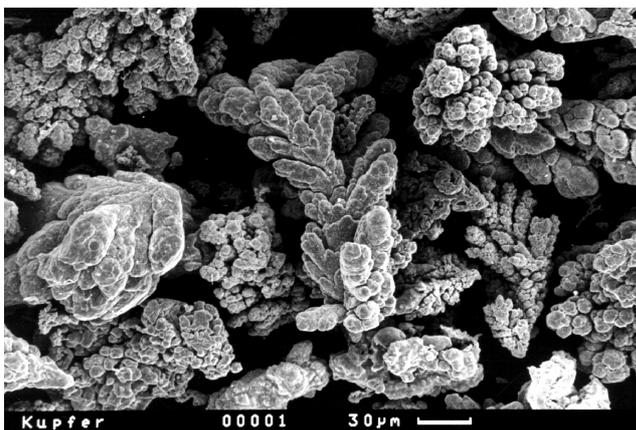


Bild 2.63 . Dem Grünkörper zugesetztes Kupferpulver

Kupferpulver (Bild 2.63) bewirkt bei graphitischen Werkstoffen eine Verbesserung des Verschleißverhaltens, was jedoch mit einer Verschlechterung der Gleitreibzahl einhergeht [127]. Durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit kann, ähnlich wie bei metallfaserverstärkten Polymeren [128] die Wärmeleitfähigkeit des Mesophasenkohlenstoffs verbessert werden, was nach Kapitel 2.1.5 einen positiven Einfluß auf die Verschleißrate haben müßte.

3 Aufgabenstellung - Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die tribologischen Eigenschaften von Mesophasenkohlenstoff für den Einsatz in Gleitlagern zu untersuchen. Aus den Ergebnissen sollen Hinweise für den Herstellungsprozeß und den Einsatz von Bauteilen im tribologischen System abgeleitet werden. Gemäß der Definition des tribologischen Systems sind die Strukturparameter, die Belastungsparameter und das Zwischenmedium zu variieren.

Zu den tribologischen Strukturparametern, die durch den Verarbeitungsprozeß seitens des Mesophasenkohlenstoffs als Grundkörper maßgeblich beeinflußt werden können, zählen der Sinterzustand, die Dichte, die Porosität, die Biegebruchfestigkeit und der E-Modul. Weitere Strukturparameter sind der Gegenkörperwerkstoff, die Oberflächenrauheit und die Härte des Gegenkörpers. Einen zusätzlichen Strukturparameter stellen die Füllstoffe Kupfer und Fullerene dar. Neben den Einflüssen auf die tribologischen Eigenschaften der modifizierten Mesophasenkohlenstoffe sind deren Auswirkungen auf den Verarbeitungsprozeß bei der Bauteilefertigung, das Gefüge und die Stoffkennwerte zu dokumentieren. Die Wirkung von nachträglich infiltrierten Fullerenen auf Reibung und Verschleiß sollen geprüft werden.

Das Belastungskollektiv besteht aus der Geschwindigkeit, der Flächenpressung, der Belastungsdauer und der Temperatur. Als Zwischenstoff dient ein hochtemperaturbeständiges Öl, wie es in Gleitlagerungen zum Einsatz kommt. Untersucht werden die Auswirkungen der Parameter auf die Gleitreibungszahl und auf den Verschleiß der Reibpartner. Die Verschleißmechanismen sind zu analysieren.

Verschleißuntersuchungen finden in einem Stift-Scheibe-Prüfstand statt. Der Prüfstand ist zu konstruieren und mit der erforderlichen Meßtechnik auszustatten. Von der Meßtechnik sollen die Temperatur der rotierenden Scheibe, die Normalkraft und die durch die Reibung zwischen Stift und Scheibe entstehende Tangentialkraft erfaßt werden können. Für die Aufzeichnung der Gleitreibungszahl über der Temperatur ist die kontinuierliche Messung der Temperatur in der Nähe des Reibkontakts vorzusehen.

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Füllstoffen auf den Herstellungsprozeß sollen die charakteristischen Eigenschaften des reinen Mesophasenkohlenstoffs durch Versuche herausgestellt und mit den Ergebnissen der gefüllten Mesophasen verglichen werden. Ein zur Analyse der Eigenschaften beim Pressen geeignetes Preßverfahren ist auszuwählen und eine Preßvorrichtung zu konzipieren. Da die Proben in einem Standardprozeß der Firma Sintec GmbH gesintert werden, sind die Parameter des Sinterprozesses auf die beiden Sinterstufen reaktionsgesintert und graphitiert zu beschränken.

4 Organigramm

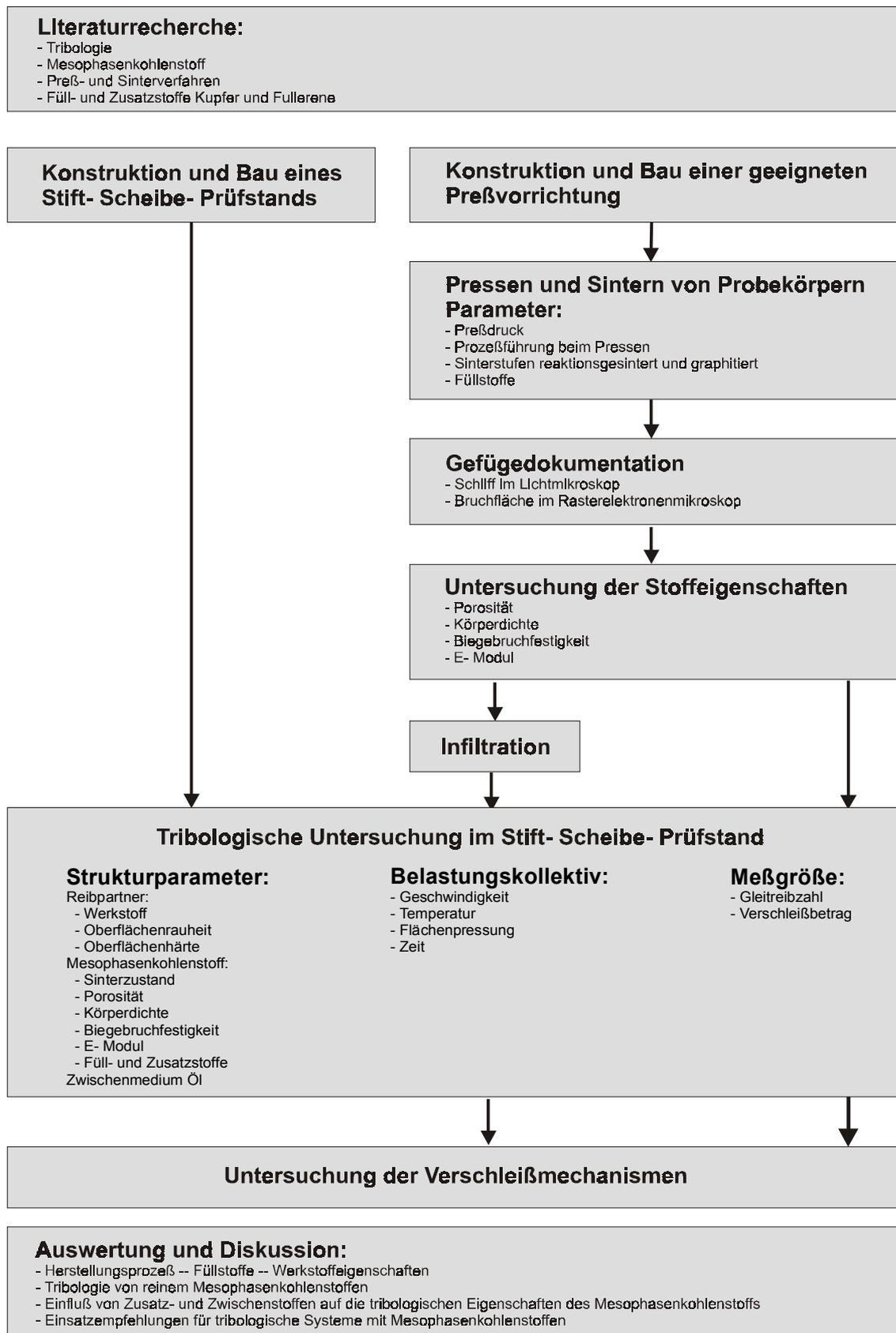


Bild 4.1 Organigramm

5 Prüfstände und Preßwerkzeug

5.1 Werkzeug zur Herstellung von Grünkörpern

5.1.1 Konzeption einer Preßvorrichtung

Aus der Vielzahl der Preßverfahren, die in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurden, wird das Einachsige mit feststehender Form angewendet. Die hier eingesetzte Preßvorrichtung ermöglicht es, auf einfache Weise geometrisch genaue Grünkörper in hoher Stückzahl herzustellen. Da der Quotient aus der Höhe zur Breite des Grünkörpers circa 1 ergibt, ist mit einer guten Durchpressung zu rechnen. Das einachsige Preßverfahren hat hier den Vorteil, daß nur wenige Einflußparameter der Form bei der Untersuchung des Verdichtungsverhaltens der Mesophasenkohlenstoffpulver zu berücksichtigen sind.

Aus Versuchen mit geschlossenen zylindrischen Preßformen ist bekannt, daß es erhebliche Probleme beim Auspressen der Grünkörper durch Reißbildung gibt. Die für die Probenfertigung entwickelte Preßeinrichtung ist daher in ihre Einzelteile zerlegbar.

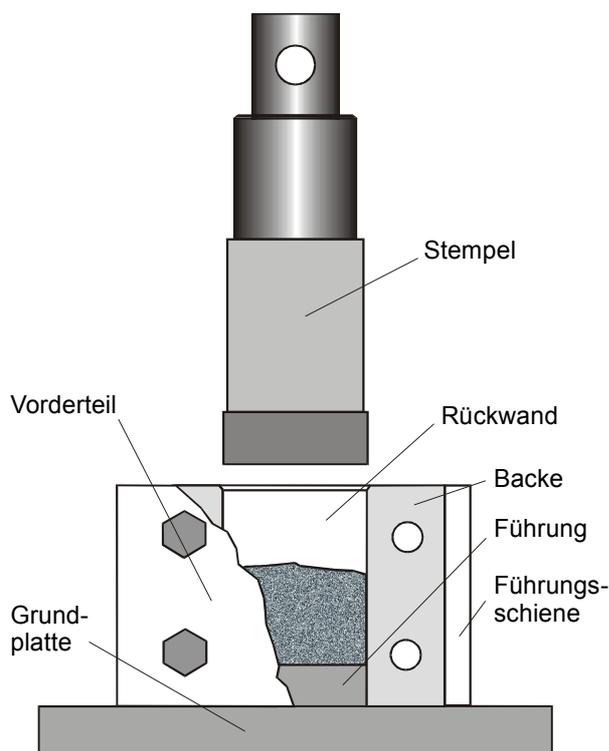


Bild 5.1 Zerlegbare Preßvorrichtung zur Verdichtung von Mesophasenkohlenstoffpulver

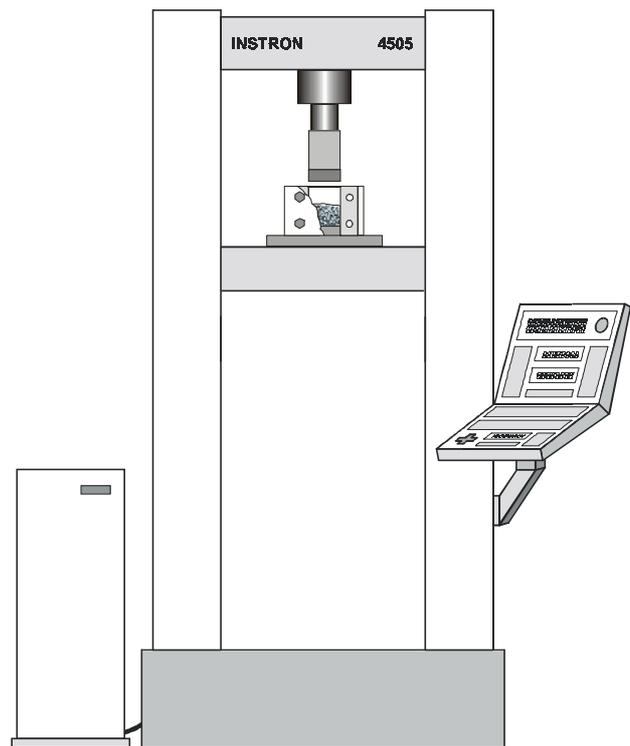


Bild 5.2 Versuchsaufbau in der Universalprüfmaschine Instron 4505

Durch das Zerlegen der Preßform nach der Entlastungsphase besteht die Möglichkeit, den Grünkörper spannungsfrei zu entformen. Um den konstruktiven Aufwand möglichst gering zu halten, wurde von der in Standardversuchen üblichen zylindrischen Grünkörpergeometrie auf einen Kastenquerschnitt ausgewichen. Das hat zu-

dem den Vorteil, daß sich die gesinterten Grünkörper ohne weitere Nachbearbeitung für die später vorgesehenen tribologischen Versuche einsetzen lassen. Auch die Präparation von Biegeproben aus dem Rohmaterial ist erheblich vereinfacht.

Neben einigen Schrauben besteht die Preßvorrichtung (Bild 5.1) aus sechs Einzelteilen. Die Grundplatte wird mit dem Tisch der Universalprüfmaschine verschraubt. Eine kastenförmige Führung in der Mitte der Platte ermöglicht eine paßgenaue Montage des Vorderteils und der Rückwand der Form. Führungen im Vorderteil und der Rückwand sichern die beiden eingelegten Backen gegen Verschieben nach außen. Nach dem Einrichten der Presse wird die Rückwand der Form fest mit dem Boden verschraubt. Das Vorderteil und die eingelegten Backen bleiben demontierbar.

5.1.2 Einbau des Werkzeugs in die Universalprüfmaschine

Die Preßvorrichtung wird für die Verdichtungsversuche und die Herstellung der Probekörper in eine Universalprüfmaschine Instron 4505 eingebaut (Bild 5.2). Am Querschnitt ist dieser Maschinentyp mit einer Kraftmeßdose ausgerüstet. Die eingebaute Meßdose kann bis zu einer Höchstlast von 100 kN eingesetzt werden. Bei einem Formquerschnitt von 10 mm x 56 mm ist somit theoretisch ein maximaler Preßdruck von 179 MPa (1790 bar) möglich. Da die Maschine von einem Regelkreis vor Überlastung geschützt wird, und dieser beim Verdichtungsprozeß zum Überspringen neigt, sind in der Praxis lediglich Preßdrücke bis 170 MPa erreichbar.

Bei der Montage der Preßvorrichtung ist auf eine genaue Ausrichtung des Stempels zur Preßform zu achten. Fährt der Stempel in die geschlossene und mit dem Tisch der Prüfmaschine fest verschraubten Form ein, besteht die Gefahr der Riefenbildung an den Formwänden und dem Stempel. Vorhandene Riefen müssen vor dem nächsten Preßvorgang beseitigt werden, da diese sich vertiefen und zur Zerstörung der Preßeinrichtung führen. Einen Schutz gegen diesen Effekt in industriell betriebenen Preßformen kann das Härten der sich berührenden Teile bieten.

Über das Wegmeßsystem der Prüfmaschine erfolgt die Messung der Verdichtungsdaten. Die Daten können elektronisch aufgezeichnet oder von der Anzeige abgelesen und festgehalten werden.

5.2 Stift- Scheibe- Prüfstand

Zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften der Mesophasenkohlenstoffkörper gegen verschiedene metallische Gegenkörper dient ein Stift- Scheibe- Prüfstand (Bild 5.3).

Die Scheibe (A) ist im Lagerbock (B) mit nachstellbaren Kegelrollenlagern gelagert. Mittels einer Wasserzuführung (C) durch die Antriebsspindel (D) der Maschine besteht die Möglichkeit, die Aufspansscheibe (E) aus Aluminium zu kühlen. Die eigentlich tribologisch beanspruchte Scheibe (A) wird durch eine Zentrierung (I) reibschlüssig auf der Aufspansscheibe (E) montiert. Ein Drehstrommotor (F) treibt über ein Reibradgetriebe (G) und eine weitere Keilriemenuntersetzung (H) die Spindel (D) an. Es sind Spindeldrehzahlen von 60 1/min bis 2600 1/min einstellbar. Damit erreicht die Scheibe bei einem Bahndurchmesser von maximal 110 mm eine relative Gleitgeschwindigkeit zum Stift von 21 m/min (0,35 m/s) bis 898 m/min (14,97 m/s).

Auf einem Quersupport (J) ist die Meßvorrichtung (K) mit einer Halterung (L) für den Stift fest verschraubt. Der Quersupport ermöglicht das Fahren mehrerer Spuren auf der Scheibe. Er ist auf einen durch 7 Kugellager nahezu reibungsfrei gelagerten Schlitten (M) montiert.

Eine Feder (N), die mittels einer Kurbel (O) vorgespannt werden kann, erzeugt die Normalkraft F_N , die vom beweglichen Schlitten (M) über die Meßvorrichtung (K) auf den Stift in der Halterung (L) übertragen wird. In die Probenhalterung (L) können Kastenquerschnitte bis 12 mm x 12 mm eingespannt werden.

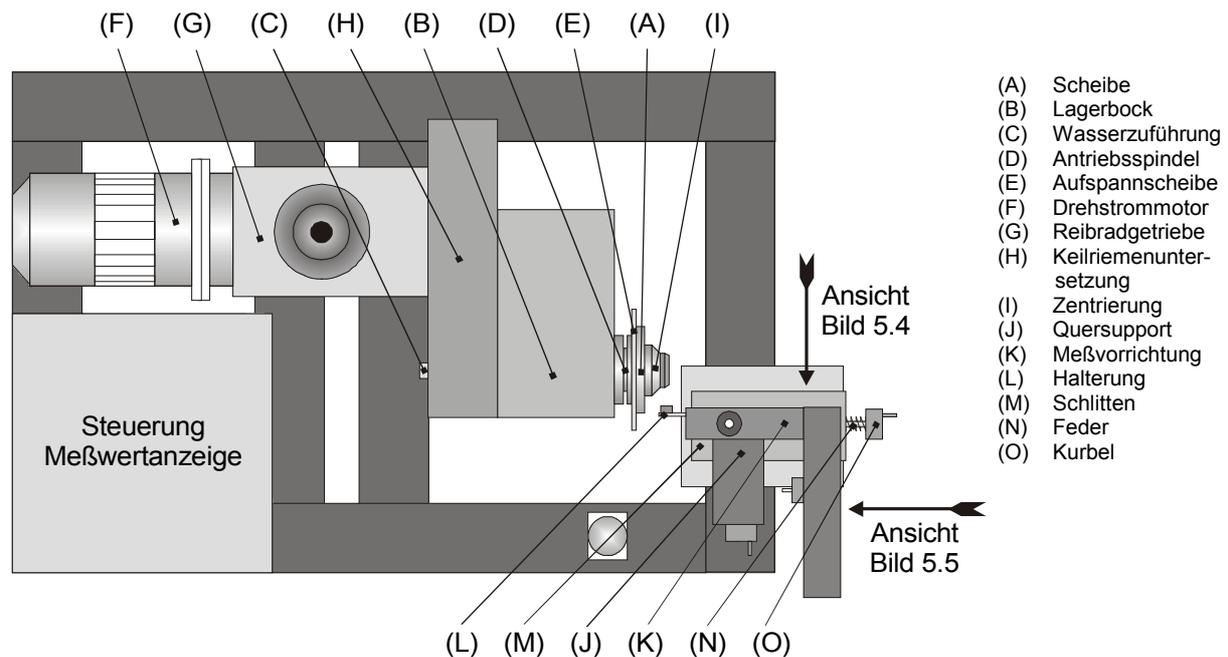


Bild 5.3 Stift- Scheibe- Versuchsstand

Die Meßvorrichtung (K) besteht aus einem Meßbalken zur Aufnahme der Reibkraft F_R (Bild 5.4) und einem Balken zur Messung der Normalkraft F_N (Bild 5.5).

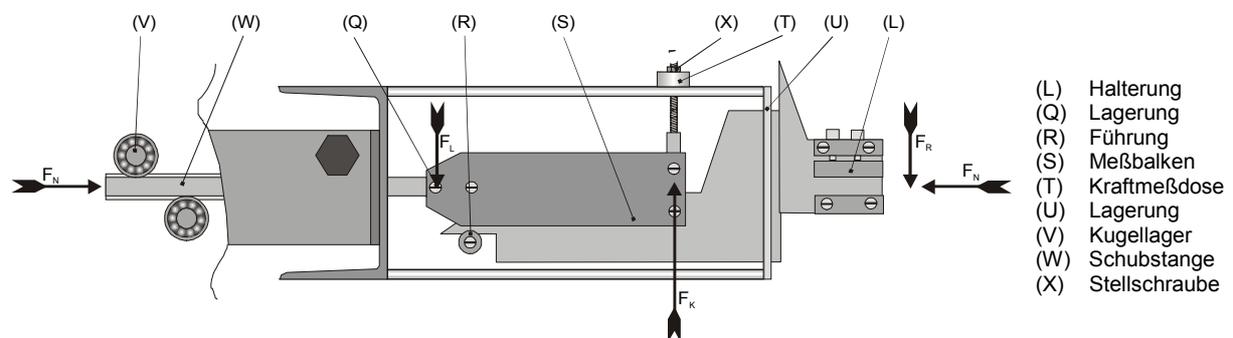


Bild 5.4 Meßkopf zur Ermittlung der Reibkraft

Die Reibung der Probe gegen die Scheibe bewirkt eine Kraft F_R auf den Meßbalken zur Bestimmung der Reibkraft (S). Die eingeleitete Kraft F_R verteilt sich auf die Kraft F_K an der Kraftmeßdose (T) und die Kraft F_L in der frei drehbaren Lagerung (Q) am linken Ende des Balkens. In der Mitte des Balkens liegt der Angriffspunkt der Kraft-

meßdose, so daß sich nach dem Hebelgesetz eine Verdopplung der an der Kraftmeßdose gemessenen Kraft F_K gegenüber der zu messenden Reibkraft F_R ergibt. Mittels einer Stellschraube (X) an der Kraftmeßdose ist die Höhe der Probenhalterung (L) relativ zum drehbaren Lager (Q) zu regulieren. Die Normalkrafteinleitung am Stift muß immer in Höhe der Lagerung (Q) des Meßbalkens erfolgen. Ist dies nicht der Fall, erzeugen die angreifenden Normalkräfte ein Moment, das die eigentliche Meßgröße Reibkraft an der Kraftmeßdose überlagert. Begrenzt durch die Grenzlast der Kraftmeßdose dürfen maximal Reibkräfte bis 250 N am Stift auftreten.

Die Normalkraft wird von einer durch drei Kugellager (V) nahezu reibungsfrei gelagerten Schubstange (W) über das linke drehbare Lager (Q) auf den Meßbalken (S) und den Stift in der Halterung (L) übertragen.

Durch eine Lagerung (U) zwischen zwei Platten an der rechten Seite und eine Führung (R) an der linken Unterseite ist der Meßbalken (S) gegen Verdrehen geschützt.

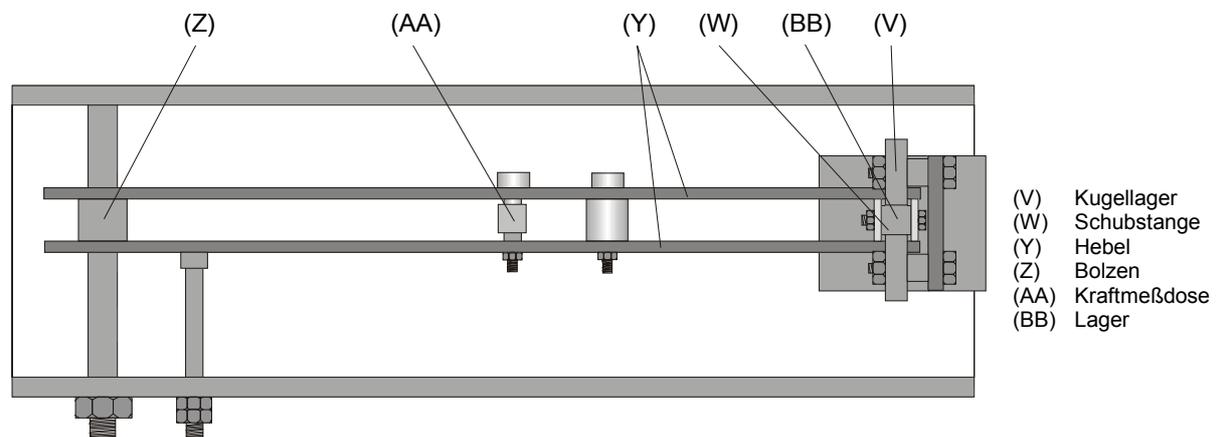


Bild 5.5 Meßkopf zur Ermittlung der Normalkraft

In der Rückansicht des Meßkopfs (Bild 5.5) ist die Übertragung der Normalkraft F_N von der Schubstange (W) auf die Kraftmeßdose (AA) zu sehen. Auch hier ist, ähnlich wie bei der Reibkraft, ein Hebelarm zur Verdopplung der Normalkraft an der Kraftmeßdose eingesetzt. Der Hebel (Y) ist am linken Bolzen (Z) frei drehbar gelagert. Über ein Lager (BB) in der Schubstange wird die Normalkraft auf den Hebel (Y) eingeleitet und dem Hebelgesetz entsprechend auf die Kraftmeßdose übertragen. Die maximale Normalkraft ist aufgrund der Maximallast der Kraftmeßdose auf 2500 N begrenzt.

Neben den beiden Kraftanzeigen ist der Versuchsstand mit einem programmierbaren Rundenzähler und einem Tacho ausgestattet, die ihr Signal von einem induktiven Näherungsgeber direkt an der Spindel (D) beziehen.

Für Versuche mit Öl dient eine Titrierpipette mit Schlauch als Öldepot und Öldosierer. Bei dieser Betriebsart muß ein Spritzschutz mit Ölsammelgefäß installiert werden, da das aufgebrauchte Öl, vor allem bei höheren Drehzahlen, radial von der Scheibe abspritzt.

6 Versuchsdurchführung und Analysemethoden

6.1 Pressen von Grünkörpern

6.1.1 Konditionierung der zu pressenden Pulver

6.1.1.1 Reines Mesophasenkohlenstoffpulver

Das reine Mesophasenkohlenstoffpulver muß wegen seiner hohen Reaktivität unter Schutzgas dunkel gelagert werden. Licht, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit führen zum Quellen und Verspröden der Mesophasenkohlenstoffsphärolite. Dermaßen gealtertes Pulver zeigt beim Pressen ein erheblich besseres Verdichtungsverhalten als frisches Mesophasenkohlenstoffpulver. Eine lichtmikroskopische Untersuchung des Grünkörpers gibt Aufschluß über die Ursachen. Durch die Versprödung der Sphärolite brechen diese beim Verdichtungsprozess schneller und die Fragmente können sich in einer dichteren Packung anordnen. Die gealterten Sphärolite bilden beim Sintern wegen ihrer geringeren Thermoplastizität weniger Sinterbrücken, was schließlich zu einer geringeren Festigkeit des Bauteils führt.

Laut Herstellerangabe [70] enthält das Mesophasenkohlenstoffpulver zu 94% Mesophasensphärolite und 6% β -Harz. Das β -Harz entsteht bei der Synthese von Mesophasenkohlenstoff. Es handelt sich hierbei um aromatische Verbindungen, die eine Vorstufe der Mesophase darstellen. Die mittlere Korngröße des Pulvers liegt bei $d_{50} = 10 \mu\text{m}$.

Kurz vor dem Versuch wird die zu pressende Pulvermenge mit einer Analysenwaage Mettler AE163 abgewogen. Mesophasenkohlenstoff ist wegen der oben beschriebenen Problematik schnellstmöglich zu verarbeiten. Die fertigen Grünkörper müssen nach dem Preßvorgang in Aluminiumfolie verpackt und unter Schutzgas, hier Argon, kühl gelagert werden.

6.1.1.2 Mesophasenkohlenstoffpulver mit Fullerenen

Das Mesophasenkohlenstoffpulver für Fulleregemische wird in einer Glasflasche abgewogen. Aus der benötigten Füllmenge für die Preßform ermitteln sich die Massenanteile der beiden Komponenten prozentual. Es ist ein Zuschlag von ca. 10 % Gesamtpulvermenge zu berechnen, da beim Entleeren immer etwas Pulver in der Flasche zurückbleibt. Nach dem Befüllen der Flasche und Rühren mit einem Spatel wird diese durch Abdecken mit Aluminiumfolie und einem Schraubverschluß verschlossen. Kräftiges Schütteln der Flasche sorgt für eine gute Durchmischung der Pulverkomponenten. Dabei ist stets darauf zu achten, daß sich keine Pulverkonglomerate an der Gefäßwand bilden, die sich durch Ankleben der Vermischung entziehen. Im nächsten Schritt wird die Flasche wieder geöffnet und die Prozedur mindestens noch zweimal wiederholt. Danach erfolgt das Abwiegen der für den Preßvorgang benötigten Pulvermenge.

6.1.1.3 Mesophasenkohlenstoffpulver mit Kupfer

Mesophasenkohlenstoff- Kupfer- Gemische werden nach dem selben Mischprinzip, wie unter 6.1.1.2 beschrieben hergestellt. Kupferpulver ist unter Luftabschluß zu lagern, da es durch seine große Oberfläche sehr anfällig gegen Oxidation an Luft-sauerstoff ist. Zur Reinigung des Kupferpulvers von anhaftenden Oxiden wird es mit einer Lösung von 5 % Jod in Äther gebeizt. In Äther gelöstes Jod reagiert mit den Kupferoxiden zu Kupferjodat. Überschüssige Flüssigkeit kann in den Vorratsbehälter zurück geschüttet werden. Am Kupferpulver bleibt nach dem Verdampfen des Äthers ein dunkelblauer Jodfilm übrig. Damit das Kupfer nicht erneut oxidiert wird das Jod unter Schutzgaszufuhr durch Erwärmung sublimiert.

6.1.2 Beschicken der Preßform und Entformen des Grünkörpers

Die Preßform ist vor jedem Preßvorgang sorgfältig zu reinigen und auf Riefenbildung zu untersuchen. Treten Riefen auf müssen diese vor dem nächsten Preßvorgang entfernt werden. Nach dem Zusammenbau wird die Preßform befüllt. Gleichmäßiges Verteilen des Pulvers mit einem Blechstreifen oder einem Spatel vermeidet eine schiefe Schüttung. Röntgendurchstrahlungsversuche haben ergeben, daß das Pulver in der ersten Verdichtungsphase durch Fließen versucht, die schiefe Schüttung auszugleichen. Bei höheren Schließdrücken verringert sich die Möglichkeit hierzu. Das führt im ungünstigsten Fall zu einem starken Überpressen in einer Ecke der Form, während die gegenüberliegende Seite nur minimale Durchpressung erfährt und das Pulver lediglich locker verdichtet wird.

Zum Entformen des Grünkörpers nach dem Preßvorgang ist die Frontplatte der Preßform zu demontieren (vgl. Bild 5.1). Die beiden seitlichen Backen der Preßform müssen nach außen gezogen und entfernt werden. Dann liegt der Grünkörper frei und ist zu entnehmen. Beim Herausdrücken der Backen darf der durch die starke elastische Nachexpansion festsitzende Grünkörper weder Schubspannungen noch Zugspannungen erfahren. Diese führen sofort zur Rißbildung und damit zur Zerstörung der Probe.

6.1.3 Preßzyklen

6.1.3.1 Standardpreßzyklus

Bei den eingesetzten Preßzyklen ist jeweils eine, besonders im Hinblick auf die Serienfertigung von Probekörpern, kurze Taktzeit anzustreben.

Vorversuche haben gezeigt, daß der Stempel, wenn er sich erst einmal in der Preßform befindet, relativ zügig, ohne Schäden an der Preßform zu verursachen, auf das zu pressende Pulver gefahren werden kann (Bild 6.1). Selbst die Vorverdichtung des Pulvers kann noch mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min stattfinden. Ab einer Stempelkraft von 300 N schaltet die Universalprüfmaschine den Vorschub automatisch auf 1 mm/min um. In dieser Phase wird den Pulverkörnern, wie im Kapitel Pressen und Sintern von Mesophasenkohlenstoff näher beschrieben, Gelegenheit gegeben, sich neu anzuordnen. Die im Pulver enthaltene Luft kann entweichen. Höhere Vorschubgeschwindigkeiten in dieser Phase bewirken Rißbildung senkrecht zur Preßrichtung bei der Entlastung. Diese wird durch die sprengende Wirkung der zwischen den Körnern eingeschlossenen, komprimierten Luft verursacht [81,129]. Erreicht die Prüfmaschine die voreingestellte maximale Stempelkraft, bleibt sie bei der

Serienfertigung von Probeteilen 120s auf gleicher Ebene stehen. Nach dieser Wartezeit öffnet sich die Preßform mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,3 mm/min. Schnellere Vorschübe führen zu einem verstärkten Ankleben des Grünkörpers an den Stempel. Beim Entlasten können dadurch Zugkräfte eingeleitet werden, die zur Zerstörung der Probe führen.

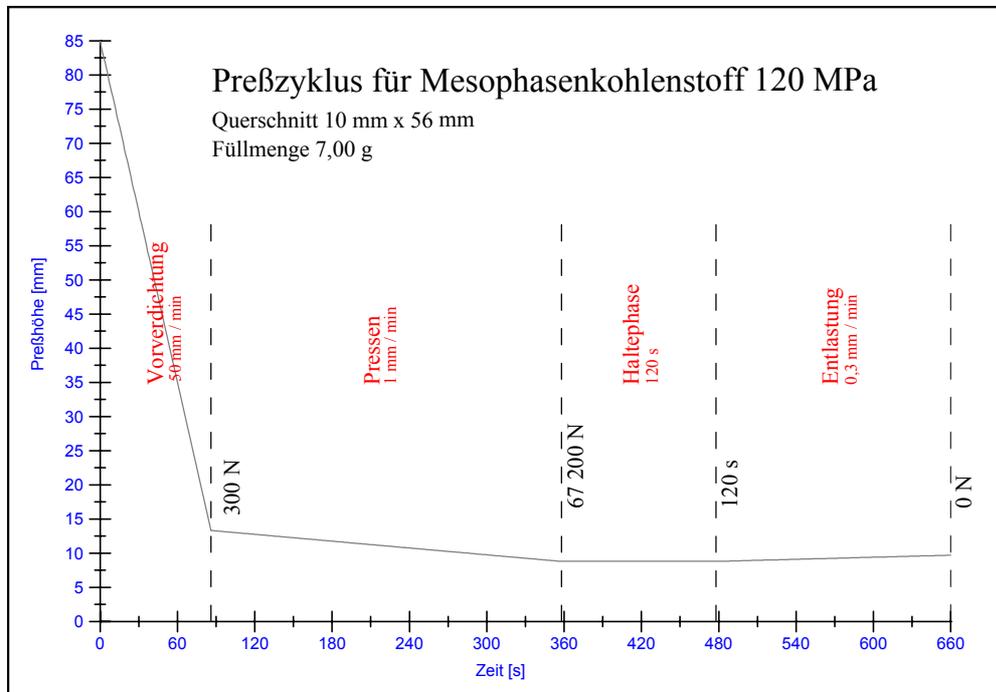


Bild 6.1 Standardpreßzyklus mit Fließpause zur Herstellung von Probekörpern

Zur Dokumentation des Preßvorgangs wird ein Kraft- Weg- Diagramm für die Verdichtungs- und Entlastungsphase aufgezeichnet. Während der Pause zum Fließen besteht die Möglichkeit den Kraftverlauf über der Zeit zu erfassen.

6.1.3.2 Zyklus zur Ermittlung der mittleren Grünkörperdichte

Zur Aufzeichnung der mittleren Grünkörperdichte über dem Verdichtungsdruck dient die Wegmessung der Universalprüfmaschine.

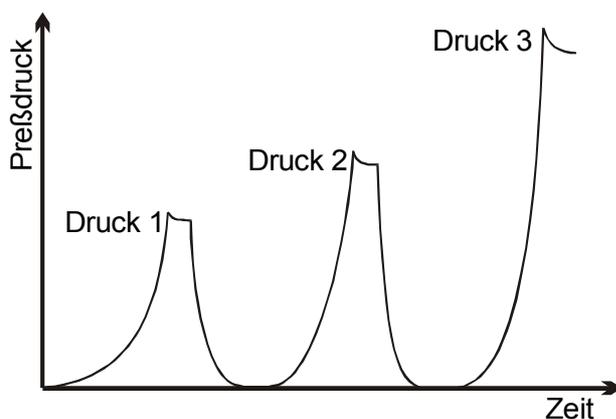


Bild 6.2 Preßzyklus zur Ermittlung der Grünkörperdichte vor und nach der Entlastung in der Preßform

Mit der Grundfläche der Preßform und der aus der Messung bekannten Höhe des Grünkörpers läßt sich mit der Masse des eingefüllten Pulvers die Dichte errechnen. So wird für jeden Preßdruck die Dichte bei Schließdruck und nach der Entlastung ermittelt. Die hier gemessenen Dichteverläufe stammen jeweils von einer Probe. Das heißt, der Verdichtungsprozeß geht stufenweise voran (Bild 6.2). Einer Verdichtung auf den Druck 1 folgt eine Entlastung, bis keine Kraft mehr auf den Stempel wirkt. Dann wird auf den höheren Druck 2 verdichtet und so weiter.

Es ist zu beachten, daß beim Ausbau der Proben eine erhebliche Nachexpansion stattfindet. Die geometrisch meßbare Dichte der nachexpandierten Probe (vgl. Kapitel 7.1.1.1) ist deutlich geringer, als die in der Preßform ermittelte.

6.1.4 Berechnung der relativen Grünkörperdichte

Die relative Grünkörperdichte ist ein Maß für die erreichte Pulververdichtung. Eine relative Dichte von 100% bedeutet, daß sämtliche Zwischenräume des Grünkörpers mit Pulverpartikeln gefüllt wurden [80].

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_K}{\rho_{Pulver}} \quad (6.1)$$

Bei Pulvergemischen wird die mittlere Dichte der Pulverkörner aus den Massenanteilen und Korndichten der einzelnen Komponenten berechnet:

$$\rho_{Misch} = \frac{m_{Pulver1} + m_{Pulver2}}{V_{Pulver1} + V_{Pulver2}} \quad (6.2)$$

$$V_{Pulver} = \frac{m_{Pulver}}{\rho_{Pulver}} \quad (6.3)$$

$$m_{Pulver1/2} = c_{1/2} \cdot (m_{Pulver1} + m_{Pulver2}) \quad (6.4)$$

Mit 6.3 und 6.4 folgt aus 6.2:

$$\rho_{Misch} = \frac{\rho_{Pulver1} \cdot \rho_{Pulver2}}{c_2 \cdot \rho_{Pulver1} + c_1 \cdot \rho_{Pulver2}} \quad (6.5)$$

6.1.5 Röntgendurchstrahlung zur Bestimmung der Dichteverteilung

Das Prinzip der Röntgendurchstrahlung basiert auf der Abschwächung der Strahlungsintensität eines Primärstrahls im zu untersuchenden Material. Als Röntgenaufnahme des menschlichen Körpers ist dieses Verfahren in der Medizin weit verbreitet. In der Technik werden wesentlich höhere Strahlungsintensitäten als in der medizinischen Anwendung zur zerstörungsfreien Untersuchung von Bauteilen auf Risse und Werkstofffehler eingesetzt. Die Röntgendurchstrahlung eignet sich auch zur Untersuchung von Bauteilen aus Mesophasenkohlenstoff nach dem Pressen als Grünkörper oder nach dem Sinterprozeß als fertiges Bauteil.

Ähnlich wie in einem Computertomogramm wird die zu untersuchende Probe in den Richtungen x und y scheinbar durchstrahlt (Bild 6.3). Die Addition der Strahlungsintensitäten in den Koordinatenpunkten liefert eine zweidimensionale Darstellung der Dichteverteilung. Eine Aneinanderreihung der zweidimensional dargestellten

‚Scheibchen‘ in z- Richtung erzeugt ein dreidimensionales Bild der Dichteverteilung im Bauteil.

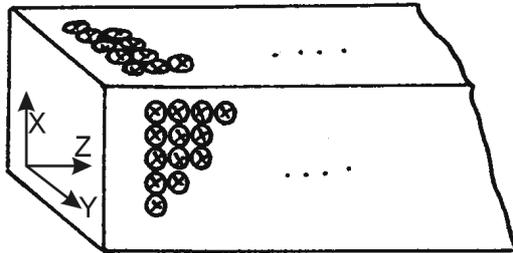


Bild 6.3 Schichtweise Durchstrahlung

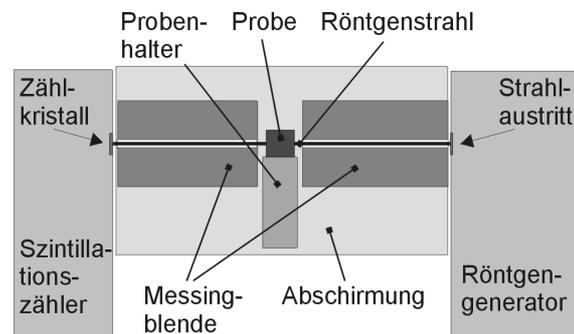


Bild 6.4 Versuchsaufbau Röntgendurchstrahlung

Die zur Messung der Dichteverteilung eingesetzte Meßapparatur (Bild 6.4) erzeugt in einem Röntgeneratore (Beschleunigungsspannung 20 keV) einen Primärstrahl mit 4 mm Durchmesser. Eine Messingblende reduziert den Strahl auf den Durchmesser 1 mm. Dann trifft er senkrecht auf die im Probenhalter montierte Probe, in der er abgeschwächt wird. Eine zweite Blende mit Durchmesser 1 mm im Strahlengang schirmt die entstehende Streustrahlung ab. Am Ende des Strahlengangs steht ein Szintillationszähler, der die Intensität des abgeschwächten Strahls mißt und diesen vollständig absorbiert. Zur Abschirmung der für das Bedienpersonal gefährlichen Streustrahlung, die an den Blenden und im Prüfkörper entsteht, ist der Strahlengang mit einem Käfig aus Messingblech umgeben.

6.2 Sinterverfahren

Die gepreßten Grünkörper behandelt die Firma Sintec Keramik GmbH nach einem betriebsinternen Standardsinterverfahren. Um Firmengeheimnisse zu wahren, können hier lediglich die Eckdaten des Sinterprozesses veröffentlicht werden. Nähere Informationen hierzu sind direkt von der Firma Sintec zu erfragen.

Der Sinterprozeß teilt sich in die Produktionsschritte Flüssigphasensintern, Reaktionssintern und Graphitieren auf. Beim Reaktionssintern herrschen Temperaturen bis 1050°C und Umgebungsdruck. Nach 48 Stunden ist der Sinterprozeß abgeschlossen. Im Anschluß folgt die Graphitierung bei 2200°C. Der Graphitierungsprozeß endet nach 70 Stunden. Zum Schutz vor Oxidation des Probenmaterials findet der Sintervorgang unter Schutzgas statt. Es werden reaktionsgesinterte und graphitierte Proben untersucht.

6.3 Optische Untersuchungsverfahren

Zur Untersuchung der Gefügestruktur der Mesophase und der mikroskopischen Verschleißvorgänge kommt ein CAM SCAN Rasterelektronenmikroskop zum Einsatz. Für makroskopische Aufnahmen von Verschleißerscheinungen dient ein Stereomikroskop Wild M400. Die Auflichtmikroskopaufnahmen des Pulvers sind mit einem Zeiss Lichtmikroskop entstanden.

6.3.1 Lichtmikroskopie - Stereomakroskopie

Eine grobe Untersuchung der Oberflächenstruktur bis zu einer 32-fachen Vergrößerung erlaubt die Stereomakroskopie. Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Tiefenschärfe bei höheren Vergrößerungen. Sie eignet sich hervorragend für die Dokumentation relativ großflächiger Schäden an Werkstoffoberflächen. Gefügedetails lassen sich am besten im Auflichtmikroskop an einem Schliff erkennen. Für die Untersuchung eines Schliffs im Lichtmikroskop sind aufgrund der ungenügenden Tiefenschärfe nur Vergrößerungen bis zum 1000-fachen möglich. Die Proben müssen bei der Lichtmikroskopie in Kunstharz eingebettet werden. Danach folgt das Schleifen mit immer feiner werdendem Schleifpapier unter Wasser und letztlich das Polieren des Schliffs auf Fließ mit Diamantstaub. Metallische Proben benötigen eine anschließende Ätzung, meist mit verdünnter Salpetersäure, um die Gefügebestandteile sichtbar zu machen.

6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt es, Aufnahmen von Oberflächen in sehr guter Qualität und hoher Tiefenschärfe bei einer Vergrößerung bis 50 000-fach zu erstellen. Das Rasterelektronenmikroskop tastet die Oberfläche der Probe mit einem Elektronenstrahl zeilenweise ab. Ein zweiter Elektronenstrahl wird parallel dazu auf dem Bildschirm geführt. Die Intensität des Strahls in der Bildröhre ist von dem durch den Primärstrahl angeregten Signal abhängig. Auf diese Weise entsteht ein Abbild der Werkstoffoberfläche auf dem Bildschirm. Hier werden als Steuersignal die Sekundärelektronen verwendet, da sie am besten in der Lage sind, die Topographie der Oberfläche mit hoher Tiefenschärfe wiederzugeben [130]. Gefügeuntersuchungen am Mesophasenkohlenstoff finden jeweils am Gewaltbruch statt. Alle Proben sind zur Verbesserung der Bildqualität mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Diese gewährleistet die sichere Ableitung von Aufladungen an sonst nicht leitenden Partikeln.

6.4 Ermittlung der tribologischen Strukturparameter

6.4.1 Werkstoffhärte des Grundkörpers (HV_{10})

In DIN 50133 [131] ist die Werkstoffhärte nach Vickers definiert. Das Prüfverfahren setzt eine regelmäßige Diamantpyramide mit 136° Spitzenwinkel ein. Innerhalb von 15 s wird die Prüflast aufgebracht und verbleibt noch weitere 30 s auf dem Eindringkörper. Nach der Entlastung entsteht ein mehr oder weniger quadratischer Härteabdruck.

$$HV = \frac{0,102 \cdot F \cdot 1,8544}{d^2} \quad (6.6)$$

Durch Vermessen der Diagonalen läßt sich aus dem Mittelwert die Vickershärte (Formel 6.6) errechnen [31]. Für die Messung der Oberflächenhärte der metallischen Reibpartner kommt das vollautomatisierte Härteprüfgerät EMCO Test M4U-025 zum Einsatz. Der Index 10 gibt an, daß eine Prüflast von 10 kp (9,807 N) aufgebracht wurde.

Die Härte der Mesophasenkohlenstoffsinterkörper kann auf diese Art nicht bestimmt werden, da kein meßbarer Härteeindruck auf der Oberfläche zurückbleibt. Bei Kohlenstoffwerkstoffen ist die Rockwellhärte nach DIN 51917 [132] zu bestimmen. Das

HRB Verfahren setzt zur Prüfung eine gehärtete Stahlkugel ein. Nach dem Aufbringen einer Grundlast wird durch Beaufschlagung mit der Prüflast die weitere Eindringtiefe der Kugel gemessen. Aus Prüflast, Kugeldurchmesser und Eindringtiefe ermittelt sich die Rockwellhärte. Zur Vermeidung von statistischen Fehlern müssen bei beiden Verfahren jeweils fünf Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet werden.

6.4.2 Oberflächenrauheit des Grundkörpers (Tastschnittverfahren)

Das Tastschnittverfahren gibt Aufschluß über die Oberflächenrauheit eines Körpers. Bei der Messung der Rauheit muß das Tastschnittgerät nach DIN EN ISO 4288 [133] so angeordnet werden, daß in Tastrichtung die größte senkrechte Kenngröße zu erwarten ist. Diese Richtung ist meist lotrecht zur Rillenrichtung. Für jede Oberflächenrauheit ist eine in der Norm definierte Meßstrecke, deren Länge mit der Oberflächenrauheit steigt, zugrunde zu legen. Die Definitionen der in dieser Arbeit gemessenen Profilkennwerte sind in DIN EN 4287 [134] und in DIN 4768 [135] festgehalten.

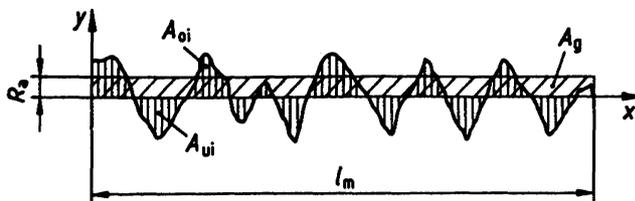


Bild 6.5 Arithmetischer Mittenrauhwert [135]

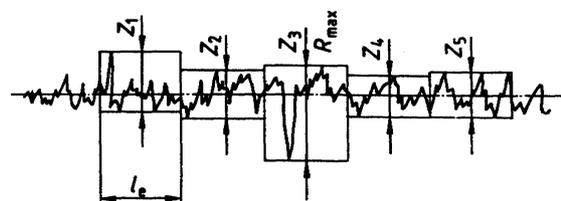


Bild 6.6 Gemittelte Rautiefe [135]

R_a stellt den arithmetischen Mittenrauhwert dar, der als arithmetisches Mittel der absoluten Werte der Profilabweichungen innerhalb einer Bezugsstrecke ermittelt wird. Bildlich dargestellt beschreibt der Kennwert die Höhe eines Rechtecks über der Meßstrecke (l_m), dessen Fläche (A_g) der Summe der zwischen Rauheitsprofil und Mittellinie eingeschlossenen Flächen (A_{oi}, A_{ui}) entspricht (Bild 6.5). Die Mittellinie des Rauheitsprofils entspricht den langwelligen Profilanteilen.

R_z ist die gemittelte Rautiefe aus fünf aufeinander folgenden Einzelmeßstrecken (l_e). Die Rautiefe einer Einzelmeßstrecke stellt den Abstand zwischen höchstem Punkt und niedrigstem Punkt der Meßstrecke dar. R_{max} ist dabei die größte gemessene Einzelrauhiefe (Bild 6.6).

Als Meßgerät wird ein Perthometer MP4 der Firma Feinprüf Perthen GmbH verwendet, das die Berechnungen übernimmt und einen Profilquerschnitt ausdrückt.

6.4.3 Körperdichte der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper

Die quaderförmigen Probekörper entsprechen einer einfachen Geometrie und können nach DIN 51918 [136] zur Bestimmung des Körpervolumens geometrisch vermessen werden. Durch Abwiegen des trockenen Körpers mit einer Analysenwaage Mettler AE 163 wird die Masse und damit die Körperdichte ermittelt.

$$\rho_K = \frac{m_K}{V_K} \quad (6.7)$$

$$V_K = h \cdot b \cdot l \quad (6.8)$$

6.4.4 Porosität der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper

DIN 51918 [136] beschreibt das Auftriebsverfahren als Standardmethode zur Bestimmung der Körperdichte und der offenen Porosität von Formkörpern aus Kohlenstoff- und Graphitmaterialien (Feststoffe). Die Masse des vorher in einem Ofen getrockneten Formkörpers ist durch Wiegen zu ermitteln. Imprägnieren des porösen Materials im Vakuum mit Wasser bewirkt ein Füllen der offenen Poren. Aus der Masse des hierbei aufgenommenen Wassers wird das Volumen der offenen Poren berechnet. Das Volumen des reinen Feststoffs inklusive der geschlossenen Poren ist bei diesem Verfahren durch seinen Auftrieb in einem mit Wasser gefüllten Gefäß zu ermitteln.

6.4.4.1 Offene Porosität

Bei den hier verwendeten Proben handelt es sich um geometrisch einfache Körper, deren Volumen entsprechend DIN 51918 [136], wie unter Kapitel 6.4.3 beschrieben, geometrisch bestimmt werden kann.

Versuche mit Mesophasenkohlenstoff haben gezeigt, daß Wasser als Meßmedium nicht geeignet ist, da es selbst mit Tensiden versetzt die Oberfläche nicht benetzt. Andere Meßmedien wie Xylol, Toluol und Ethanol führen zu einem Quellen des ungesinterten Grünkörpers und verfälschen dadurch die Meßergebnisse. Lediglich reines Isopropanol zur Analyse ist als Meßflüssigkeit tauglich.

DIN 51918 [136] schreibt ein Imprägnieren des Körpers im Vakuum und anschließendes vorsichtiges Abtrocknen und Abwiegen der Probe an Luft vor. Reines Isopropanol verdunstet bereits bei Raumtemperatur in erheblichem Umfang. Aus diesem Grund ist die beschriebene Methode zur Bestimmung des Volumens der offenen Poren hier nicht anwendbar.

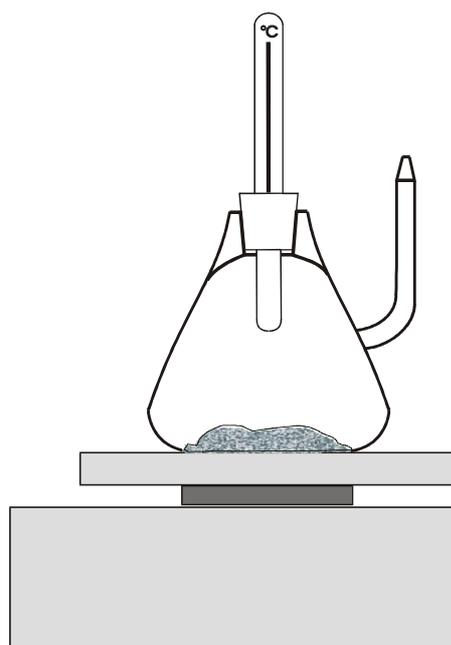


Bild 6.7 Pyknometer

Am Boden des Pyknometers liegt der zu messende Feststoff. Die ganze Anordnung steht auf einer schematisch abgebildeten Analysenwaage. Das Kapillarrohr kann zur Vermeidung von Meßfehlern durch Verdunstung verschlossen werden.

Die Bestimmung des Volumens der offenen Poren kann in Anlehnung an DIN 51918 [136] in einem Pyknometer (Bild 6.7) erfolgen. Im ersten Schritt wird die Masse des leeren und trockenen Pyknometers mit einer Analysenwaage (Mettler AE 163) gewo-

gen. Das Volumen des Pyknometers ist bekannt. Isopropanol wird in das Pyknometer, in dem sich jetzt die Probe befindet, gefüllt. In einem Vakuumbehälter ist das Pyknometer zu evakuieren, bis keine Blasen mehr aus dem Probekörper aufsteigen. Danach bleibt die Anordnung noch einige Minuten im evakuierten Gefäß. Durch diesen Vorgang füllen sich die offenen Poren des porösen Werkstoffs mit Isopropanol. Im Unterschied zu DIN 51918 verbleibt der isopropanolgefüllte Prüfkörper in der Meßflüssigkeit. Das Pyknometer wird verschlossen und im Wasserbad auf 20°C erwärmt. Überschüssige Meßflüssigkeit ist zu entfernen und das abgetrocknete Pyknometer mit Isopropanolfüllung und Probekörper zu wiegen.

Die offene Porosität eines Formkörpers ist nach DIN 51918 [136] als das Verhältnis des Volumens seiner offenen Poren zu seinem Körpervolumen definiert.

$$\Phi_{Po} = \frac{V_{Po}}{V_K} \quad (6.9)$$

Das Volumen der offenen Poren berechnet sich wie folgt:

$$V_{Py} = V_F + V_{Pc} + V_{Mess} \quad (6.10)$$

$$V_F = V_K - V_{Po} - V_{Pc} \quad (6.11)$$

Aus Gleichung (6.10) und (6.11) folgt das Volumen der offenen Poren:

$$V_{Po} = V_K + V_{Mess} - V_{Py} \quad (6.12)$$

$$m_{Mess} = m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K \quad (6.13)$$

Mit der Definition der Dichte gilt:

$$V_{Mess} = \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K}{\rho_{Mess}} \quad (6.14)$$

Eingesetzt in (6.12) folgt:

$$V_{Po} = V_K + \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K}{\rho_{Mess}} - V_{Py} \quad (6.15)$$

Für die offene Porosität läßt sich somit aus (6.9) ableiten:

$$\Phi_{Po} = \frac{1}{V_K} * \left(V_K + \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K}{\rho_{Mess}} - V_{Py} \right) \quad (6.16)$$

Die für die Berechnung nötige Dichte des Meßmediums Isopropanol bei 20°C wird nach DIN 51901 [137] ermittelt. Dazu wird das leere Pyknometer gewogen und mit Isopropanol gefüllt. Die Masse des gefüllten Pyknometers ist, wie beschrieben, zu bestimmen.

Aus den gemessenen Daten leitet sich nach Gleichung (6.17) die Dichte der Meßflüssigkeit bei der Temperatur von 20°C ab:

$$\rho_{Mess} = \frac{m_{Mess}}{V_{Py}} = \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py}}{V_{Py}} \quad (6.17)$$

6.4.4.2 Geschlossene Porosität

Mit bekannter Feststoffdichte der Mesophasenkohlenstoffkörner und den in Kapitel 6.4.4.1 gewonnenen Ergebnissen kann die geschlossene Porosität berechnet werden.

Ermittlung der Feststoffdichte

DIN 51901 [137] beschreibt die Bestimmung der Dichte von Kohlenstoffmaterialien nach dem Xylolverfahren. Da Mesophasenkohlenstoffpulver mit Xylol als Meßmedium, wie beschrieben, zu quellen beginnt kommt reines Isopropanol zur Analyse als Meßflüssigkeit zum Einsatz. DIN 51901 [137] schreibt für das verwendete Pyknometer mit 25 ml Inhalt eine Mindestprobenmasse von 2 g vor.

Voraussetzung für die Messung der Feststoffdichte ist eine sehr feinkörnige Korngrößenverteilung, um den Einfluß von geschlossenen Poren im Pulverkorn auszuschließen. Zum Aufbereiten von gesinterten Probekörpern dient eine Analysenmühle (Janke & Kunkel A10). Nach dem Brechen und Mahlen wird das Pulver gesiebt und größere Brocken nochmals in der Mühle zerkleinert, bis genügend gesiebt Probenmaterial vorhanden ist.

Die Messung ist wie in Kapitel 6.4.4.1 beschrieben durchzuführen.

$$\rho_F = \frac{m_K}{V_F} \quad (6.18)$$

$$V_F = V_{Py} - V_{Mess} \quad (6.19)$$

$$V_{Mess} = \frac{m_{Mess}}{\rho_{Mess}} \quad (6.20)$$

$$m_{Mess} = m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K \quad (6.21)$$

Gleichungen 6.20 und 6.21 eingesetzt in 6.19 liefern das Feststoffvolumen:

$$V_F = V_{Py} - \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K}{\rho_{Mess}} \quad (6.22)$$

Gleichung 6.22 eingesetzt in 6.18 führt zur gesuchten Feststoffdichte:

$$\rho_F = \frac{m_K}{V_{Py} - \frac{m_{Mess_Py} - m_{Py} - m_K}{\rho_{Mess}}} \quad (6.23)$$

Berechnung der geschlossenen Porosität

Analog zur Definition der offenen ist die geschlossene Porosität bestimmt:

$$\Phi_{Pc} = \frac{V_{Pc}}{V_K} \quad (6.24)$$

aus (6.11) folgt:

$$V_{Pc} = V_K - V_{Po} - V_F \quad (6.25)$$

$$V_F = \frac{m_K}{\rho_F} \quad (6.26)$$

Daraus folgt für das Volumen der geschlossenen Poren:

$$V_{Pc} = V_K - V_{Po} - \frac{m_K}{\rho_F} \quad (6.27)$$

Die geschlossene Porosität beträgt somit nach (6.24):

$$\Phi_{Pc} = 1 - \frac{1}{V_K} * \left(V_{Po} + \frac{m_K}{\rho_F} \right) \quad (6.28)$$

Mit Gleichung (6.9) und (6.7) lässt sich schreiben:

$$\Phi_{Pc} = 1 - \Phi_{Po} - \frac{\rho_K}{\rho_F} \quad (6.29)$$

6.4.5 Biegebruchfestigkeit der Sinterkörper nach DIN 51944

Zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit nach DIN 51944 [138,139] werden Stäbchen mit einer Höhe von 3,0 mm und einer Breite von 4,0 mm eingesetzt. Die Prüfkörper stammen aus mit einem Diamantsägeblatt trocken getrennten Rohlingen. Eine Nachbearbeitung in einer Flächenschleifmaschine parallel zur Achse der Stäbchen erzeugt maßhaltige Proben mit einer Oberflächenrauheit unter dem von DIN 51944 geforderten arithmetischen Mittenrauhwert von $R_a=15 \mu\text{m}$.

Beim Vierpunkt- Biegeversuch (Bild 6.8) werden die Stäbchen (A) auf zwei Auflager (B) mit Abstand 40 mm und Durchmesser 8 mm gelegt und in der Mitte durch eine gleichmäßig auf zwei Punkte (C) verteilte Kraft bis zum Bruch belastet. Die beiden Belastungspunkte bestehen bei der hier verwendeten Prüfeinrichtung aus zwei Rollen (D) mit Durchmesser 8 mm und Abstand 20 mm. Die Prüfung findet in einer Uni-

versalprüfmaschine (Instron 4505) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min statt.

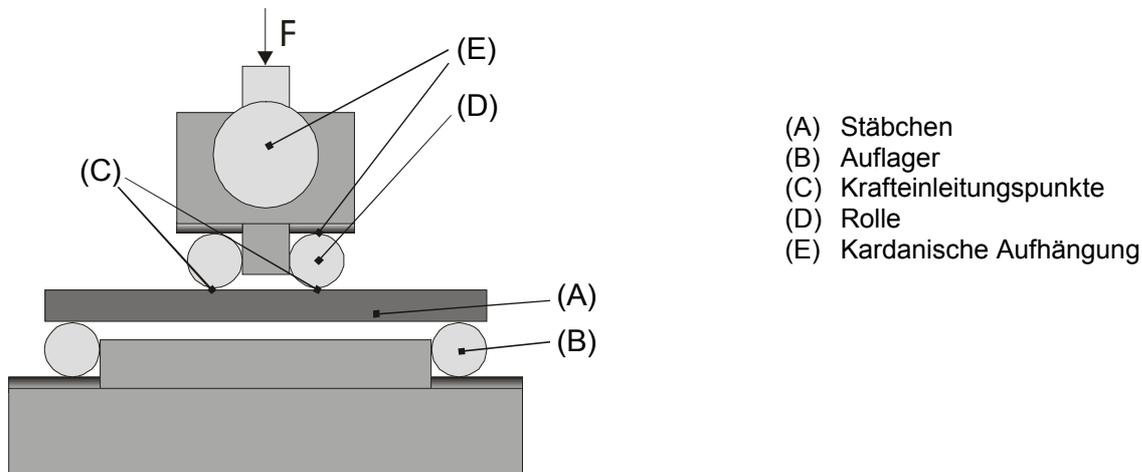


Bild 6.8 Vierpunktbiegevorrichtung

Bei der Prüfung ist zu beachten, daß die Kräfteinleitung symmetrisch über die gesamte Prüflänge erfolgt. Dies ist durch die kardanische Aufhängung (E) der Prüfeinrichtung und genaues Zentrieren der Auflagen zueinander vor dem Versuch gewährleistet.

Die Biegebruchfestigkeit ergibt sich aus:

$$\sigma_{bB} = \frac{c \cdot F_{\max}}{2 \cdot W} \quad (6.30)$$

Das benötigte Widerstandsmoment für den rechteckigen Querschnitt des Stäbchens beträgt:

$$W = \frac{B \cdot H^2}{6} \quad (6.31)$$

6.4.6 E- Modul und Bruchdehnung der Sinterkörper

Aus der Gleichung der Biegelinie des Vierpunkt- Biegeversuchs (6.32) und der Steigung des aufgezeichneten Kraft- Weg Diagramms ist der E- Modul als Sehnenmodul zu ermitteln (6.33).

$$w_{(x)} = \frac{F \cdot x}{4 \cdot E \cdot I_0} \cdot \left(\frac{x^2}{3} - \frac{L^2}{4} \right) \quad (6.32)$$

$$E = \frac{(4 \cdot c^3 - 3 \cdot c^2 \cdot L) \cdot ST}{48 \cdot I_0} \quad (6.33)$$

Das für die Berechnung notwendige Flächenträgheitsmoment in y- Richtung lautet für einen rechteckigen Querschnitt mit der Höhe H und der Breite B:

$$I_0 = \frac{B \cdot H^3}{12} \quad (6.34)$$

Zur Auswertung der Steigung dienen die Stützwerte bei 25 N und 75 N. Aus E- Modul und Biegebruchfestigkeit ist, Linearität vorausgesetzt, die maximale Bruchdehnung prozentual zu berechnen:

$$\varepsilon = 100 \cdot \frac{\sigma_{Bb}}{E} \quad (6.35)$$

6.5 Tribologische Versuche im Stift- Scheibe- Prüfstand

6.5.1 Vorbereitung der Versuche

6.5.1.1 Metallischer Reibpartner

Die metallischen Reibpartner bestehen aus Scheiben mit einem Durchmesser von maximal 120 mm und einer zentrischen Aufnahme mit Durchmesser 38 mm. Zur Erzeugung einer definierten Oberfläche werden die plan gedrehten Scheiben beiderseits mit einer Flächenschleifmaschine geschliffen. Schleifen der rotierenden Prüfscheibe im Stift- Scheibe Prüfstand mit Schleifpapier unterschiedlicher Körnung entfernt die Riefen, die durch die Bearbeitung mit der Flächenschleifmaschine entstanden sind und stellt die gewünschte Oberflächenrauheit ein. Diese wird wie unter 6.4.2 beschrieben dokumentiert. Nach dem Einstellen der Oberflächenrauheit ist nach DIN ISO 7148-1 [63] die Oberfläche zu reinigen und zu entfetten.

6.5.1.2 Mesophasenkohlenstoff - Infiltration mit Fullerenen

Prüfkörper aus Mesophasenkohlenstoff werden nach dem Einbau in den Stift- Scheibe- Prüfstand mit Schleifpapier plan geschliffen. Die Masse und der Querschnitt der Probe sind für den Versuch zu bestimmen.

Probekörper mit Fullerenen werden vor dem Einbau infiltriert. Die Fullerene liegen als Rohstoff in pulverförmiger Form vor. Zum Infiltrieren müssen diese in Lösung gebracht werden. Als Lösungsmittel kommt Toluol zum Einsatz. Das Fullerenpulver wird unter kräftigem Schütteln in einen toluolgefüllten Erlenmeyerkolben gegeben, bis sich der Sättigungszustand einstellt und sich die ersten ungelösten Pulverkristalle am Boden des Gefäßes absetzen. Die zu infiltrierende Probe wird in ein kleines Becherglas gegeben und vollständig mit Fullerenlösung bedeckt. Eine Vakuumbehandlung entzieht dem Sinterkörper die eingeschlossene Luft. Nach dem Belüften dringt die Lösung in die offenen Poren des Sinterkörpers ein. Unverbrauchte Lösung kann wieder in den Vorratsbehälter geschüttet werden. Die Proben trocknen bei Raumtemperatur. Ein gut belüfteter Trockenschrank bei 150°C beschleunigt den Trocknungsvorgang. Zur Steigerung der Fullerenkonzentrationen kann der Imprägniervorgang mehrfach wiederholt werden.

6.5.2 Durchführung der Stift- Scheibe- Versuche

Im Stift- Scheibe- Versuch wird der zu untersuchende Grundkörper (Stift), hier die Mesophasenkohlenstoffprobe, mit der Normalkraft F_N gegen eine Scheibe (Gegenkörper) gepreßt. Durch die Rotation der Scheibe bewegt sich diese im Reibkontakt mit der Relativgeschwindigkeit v . Die Relativbewegung verursacht die Reibkraft F_R . Direkt gemessen werden die Größen Normalkraft F_N , Reibkraft F_R , Drehzahl der Scheibe n , mittlerer Durchmesser D der Gleitbahn und die Anzahl z der Umdrehun-

gen der Scheibe. Aus diesen Größen lassen sich die Gleitreibungszahl μ , die Relativgeschwindigkeit v und der zurückgelegte Reibweg s berechnen.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (6.36)$$

$$v = n \cdot D \cdot \pi \quad (6.37)$$

$$s = z \cdot D \cdot \pi \quad (6.38)$$

Eine ausschlaggebende Größe für die Beurteilung des Verschleißverhaltens ist die Temperatur im Reibkontakt. Diese ist nur am System Stift- Saphirscheibe direkt durch die durchsichtige Scheibe über ein Infrarotmeßsystem zu messen. In den hier durchgeführten Verschleißversuchen wird die Scheibentemperatur jeweils vor und nach einem Versuchsintervall mit einem Thermoelement dokumentiert. Mittels eines in den Stift implementierten Thermoelements, das mit Federkraft in der Nähe des Reibkontakts gehalten wird, ist es möglich, nähere Erkenntnisse über das Verhalten des Reibbeiwerts in Abhängigkeit von der Temperatur, der Geschwindigkeit und der Flächenpressung zu erhalten. Die mit den Thermoelementen gemessene Temperatur ist ein Maß für die Temperatur im Reibkontakt, kann diese aber nicht als Absolutwert darstellen.

Zur Aufzeichnung des linearen Verschleißbetrags W_l muß der Stift nach einem festgelegten Reibweg ausgebaut und vermessen werden. Um das Einlaufverhalten dokumentieren zu können, sind am Anfang der Messung kürzere Meßwege zu wählen. Aus dem linearen Verschleißbetrag und dem Gleitweg s berechnet sich die Verschleißintensität:

$$W_{l/s} = \frac{\partial W_l}{\partial s} \quad (6.39)$$

Bei Versuchen ohne Ölschmierung hat sich die gravimetrische Messung des massenmäßigen Verschleißbetrags W_m mit einer Analysenwaage (Mettler AE163) bewährt (Standardmeßverfahren). Die Kenntnis der Körperdichte des Prüfkörpers und des Stiftquerschnitts erlaubt einen Rückschluß auf den linearen Verschleißbetrag W_l . Bei Systemen mit dem Zwischenstoff Öl ist es nicht sinnvoll, gravimetrisch den Verschleiß zu bestimmen, da sich die porösen Proben, abhängig von der Temperatur und Viskosität des Öls, mehr oder weniger voll saugen. Eine Messung der Massenänderung des Prüfkörpers würde sich folglich aus dem Verschleißbetrag des Mesophasenkohlenstoffstifts und der Ölaufnahme, beziehungsweise einer Ölabgabe zusammensetzen. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, ist hier ein Längenmeßverfahren, z.B. mit einer Mikrometerschraube, zur direkten Messung des linearen Verschleißbetrags vorzuziehen.

Es werden die Strukturparameter, die Belastungsparameter und die Wirkung von Zwischenstoffen auf das Verschleißverhalten des Mesophasenkohlenstoffs untersucht (vgl. Bild 4.1). Bei jedem Versuch variiert jeweils ein Parameter, alle anderen bleiben konstant.

Bei Versuchen mit dem Zwischenstoff Öl gibt eine Titrierpipette, die als Ölreservoir dient, in regelmäßigen Abständen Öl auf die rotierende Scheibe ab. Durch die Zentrifugalkraft drängt das Öl nach außen und gelangt so an die Schmierstelle zwischen Stift und Scheibe.

7 Ergebnisse

7.1 Charakterisierung der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper

7.1.1 Grünkörper

7.1.1.1 Mittlere Grünkörperdichte

Die mittlere Grünkörperdichte vor der Entlastung und nach der Entlastung in der Preßform wird im Laufe des in Kapitel 6.1.3.2 beschriebenen Preßzyklus ermittelt. Durch Wiegen und Vermessen ist die Körperdichte des ausgelagerten Mesophasenkohlenstoffs geometrisch zu bestimmen (vgl. Kapitel 6.4.3). Grundlage der Dichtebestimmung sind die für die tribologischen Versuche hergestellten Prüfkörper.

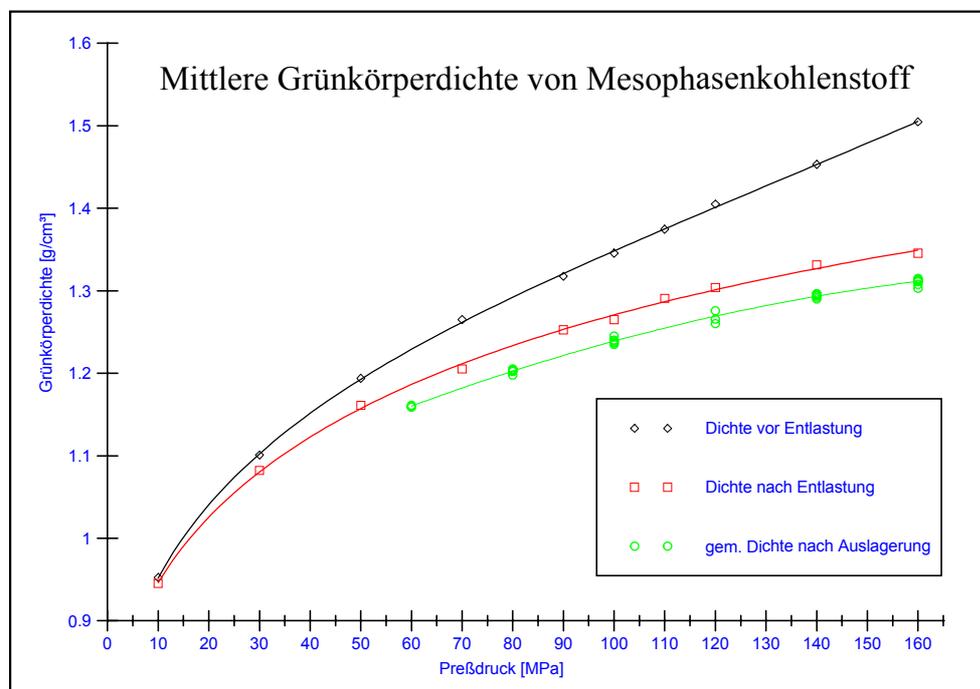


Bild 7.1 Grünkörperdichte von reinem Mesophasenkohlenstoffpulver in Abhängigkeit vom Preßdruck

Die Dichtekurven des Mesophasenkohlenstoffs vor der Entlastung, nach der Entlastung in der Form und nach dem Auswerfen und Lagern weisen alle einen degressiven Verlauf auf (Bild 7.1). Lediglich der Dichteverlauf vor der Entlastung geht in einen linearen Bereich über. Die Phasen der Pulververdichtung für keramische Massen sind erkennbar (vgl. Kapitel 2.3.2). Mit steigendem Preßdruck wächst die Differenz zwischen der Körperdichte vor der Entlastung und nach der Entlastung in der Form. Diese Differenz ist zwischen der Dichte nach Entlastung und der endgültigen Grünkörperdichte weniger stark ausgeprägt.

Gemäß der pyknometrischen Untersuchung des Mesophasenkohlenstoffpulvers beträgt die Feststoffdichte $1,48 \text{ g/cm}^3$. Nach den Angaben des Pulverherstellers [70] weisen die Mesophasenkohlenstoffsphärolite keine Porosität auf, so daß die Fest-

stoffdichte der Dichte eines Pulverkorns gleich gesetzt werden kann. Damit erreicht das reine Mesophasenkohlenstoffpulver vor der Entlastung bei 160 MPa eine relative Dichte von 101 %, nach der Entlastung 91 % und nach dem Ausbau aus der Form und Lagerung 89 %.

Die Dichteverteilung über dem Preßdruck eines Mesophasenkohlenstoffpulvers mit 1 % und 5 % Fullerenanteil läßt deutlich erkennen, daß mit steigender Fullerenkonzentration die gemessenen absoluten Körperdichten ansteigen (vgl. Bilder 7.2 und 7.1). Da die Fullerene mit einer Dichte von $1,65 \text{ g/cm}^3$ und ihrem geringen Massenanteil die Gemischdichte praktisch nicht verändern, ist gleichfalls die relative Dichte mit steigendem Fullerenanteil höher als beim ungefüllten Mesophasenkohlenstoffpulver.

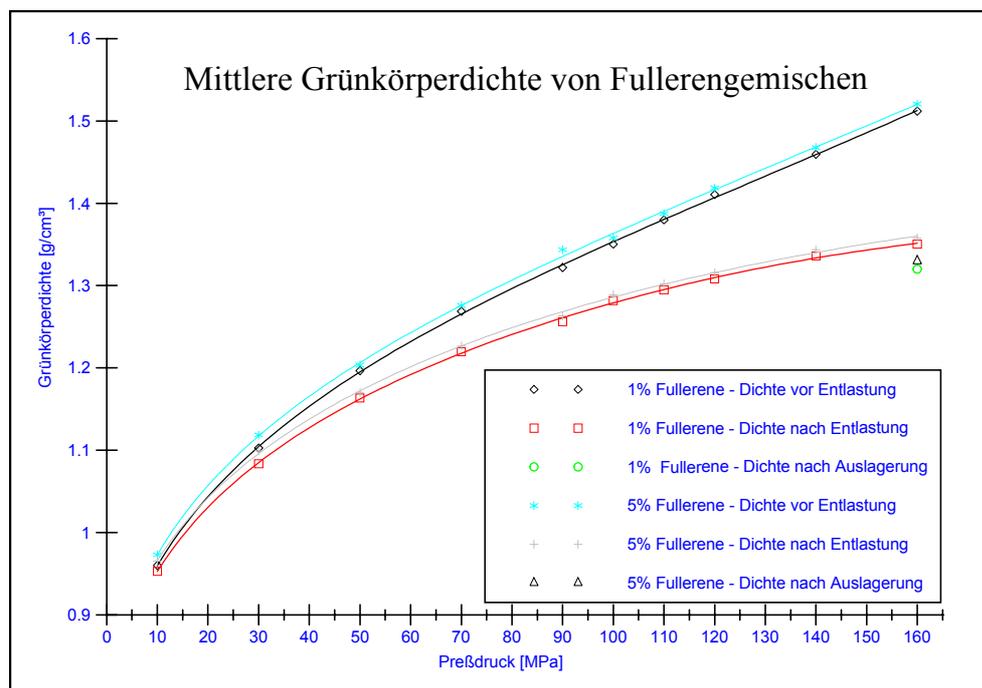


Bild 7.2 Grünkörperdichte von Mesophasenkohlenstoffpulvergemischen mit Fullerenen in Abhängigkeit vom Preßdruck

Kupferpulver ist durch die hohen absoluten Grünkörperdichten im Vergleich zum ungefüllten Mesophasenkohlenstoffpulver scheinbar das ideale Preßhilfsmittel (Bild 7.3). Diese Werte beruhen jedoch lediglich auf der durch das hohe spezifische Gewicht des Kupfers hervorgerufenen hohen Gemischdichte.

Bei einer Kupferdichte von $8,96 \text{ g/cm}^3$ hat das mit 30 % Kupfer angereicherte Mesophasenkohlenstoffpulver eine Gemischdichte von $1,97 \text{ g/cm}^3$. Damit erreicht es eine relative Dichte von 102 % vor der Entlastung, 90 % nach der Entlastung und 88 % nach der Auslagerung. Lediglich die maximale relative Dichte bei belastetem Preßstempel steigt gegenüber dem Mesophasenkohlenstoffpulver. Die relative Grünkörperdichte nach dem Entlasten und Entformen sinkt dagegen leicht.

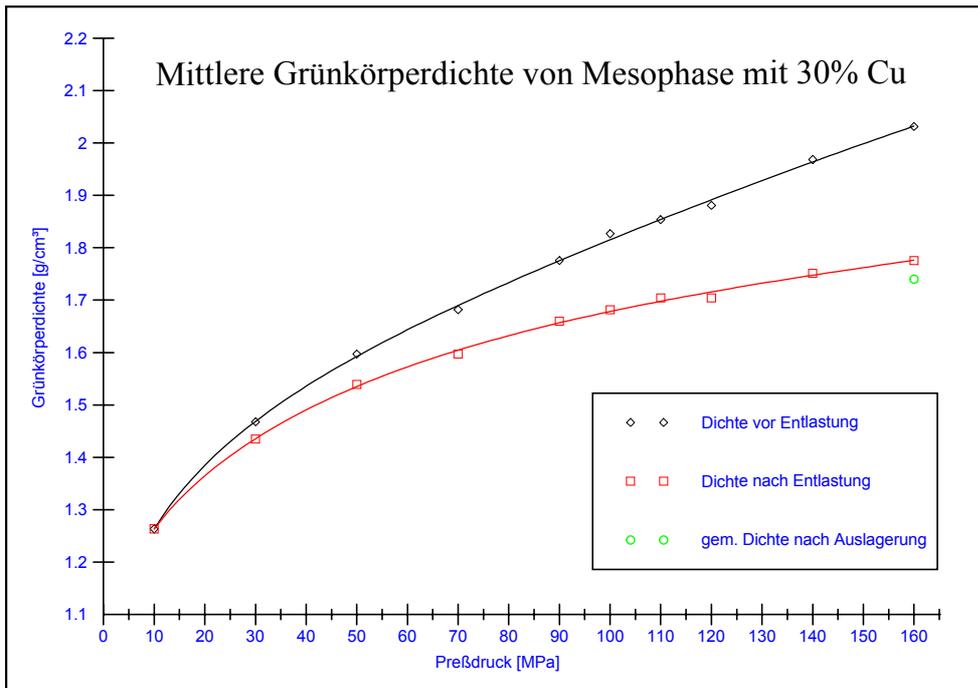


Bild 7.3 Grünkörperdichte von Mesophasenkohlenstoffpulver mit Kupferpulver in Abhängigkeit vom Preßdruck

7.1.1.2 Fließverhalten der Pulver in der Preßpause

Das Fließen der Mesophasenkohlenstoffpulvergemische läßt sich am besten während der Preßpause beobachten (Bild 7.4). Es wurden jeweils 7 g Pulver abgewogen und bei einem Druck von 120 MPa gepreßt. Der Preßstempel bleibt nach Erreichen der Höchstlast 120 s auf gleicher Höhe stehen.

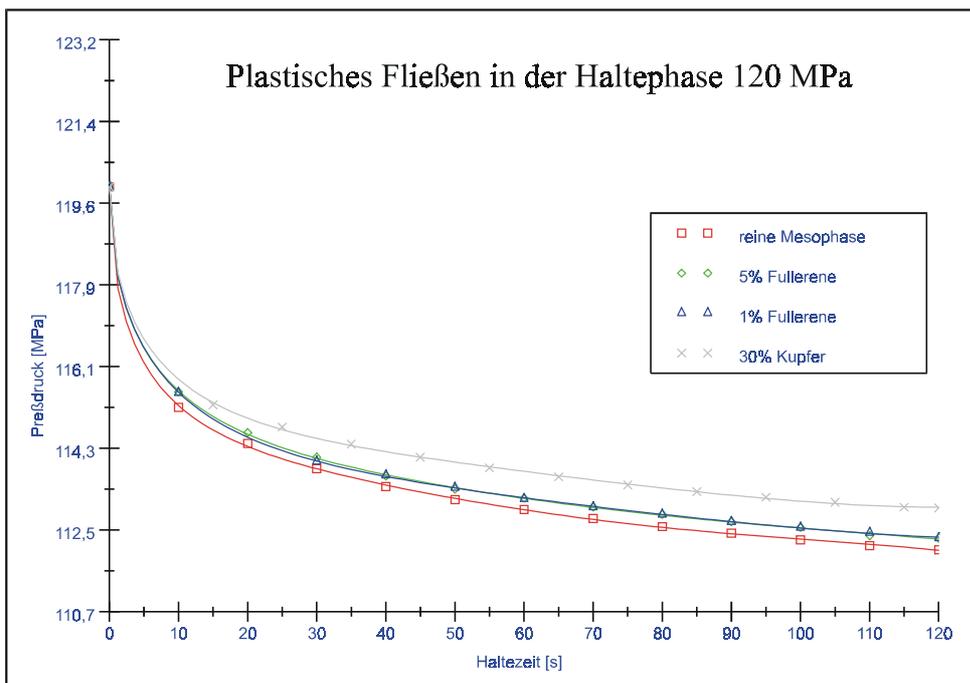


Bild 7.4 Relaxation von Mesophasenkohlenstoffpulvergemischen während der Preßpause

Der Verlauf des Drucks, den der komprimierte Grünkörper auf den Preßstempel ausübt, fällt sofort nach der Verdichtungsphase sehr stark, geht in einen degressiven Verlauf über und endet schließlich in einem nahezu ebenen Verlauf. Von allen Pulvern baut der reine Mesophasenkohlenstoff, gefolgt von den Mesophasenkohlenstoffpulvergemischen mit Fullerenen und dem Gemisch mit Kupferpulver, die größte Druckdifferenz ab. Zwischen den beiden fullerenhaltigen Pulvern ist fast kein Unterschied zu erkennen.

7.1.1.3 Dichteverteilung im Grünkörper

Aufschluß über die Dichteverteilung im Grünkörper gibt die zweiachsige Röntgendurchstrahlung (vgl. Kapitel 6.1.5). Der Grünkörper wird in x und y Richtung mit einem Röntgenstrahl, der den Durchmesser 1 mm hat, in Abständen von je 2 mm durchstrahlt. Eine Addition der gemessenen Strahlintensitäten des durch die Probe abgeschwächten Strahls in den Koordinatenpunkten läßt Rückschlüsse auf die Werkstoffdichte zu. Je höher die Dichte ist, desto stärker wird der Röntgenstrahl durch Wechselwirkung mit der durchstrahlten Materie abgeschwächt. Das Ergebnis dieses Verfahrensschritts ist eine zweidimensionale Darstellung der Dichteverteilung in der durchstrahlten Ebene.

Um eine dreidimensionale Darstellung zu erhalten, wird der Grünkörper in einzelne Ebenen im Abstand von 3 mm in Richtung der z Koordinate eingeteilt. Jede Scheibe für sich liefert ein zweidimensionales Bild. Damit die Meßwerte der einzelnen Bilder untereinander vergleichbar werden, müssen sie auf die größte ermittelte Strahlintensität (100 %), bezogen werden. Hintereinandergereiht ergeben die Einzelaufnahmen die dreidimensionale Abbildung der relativen Dichteverteilung (Bild 7.5).

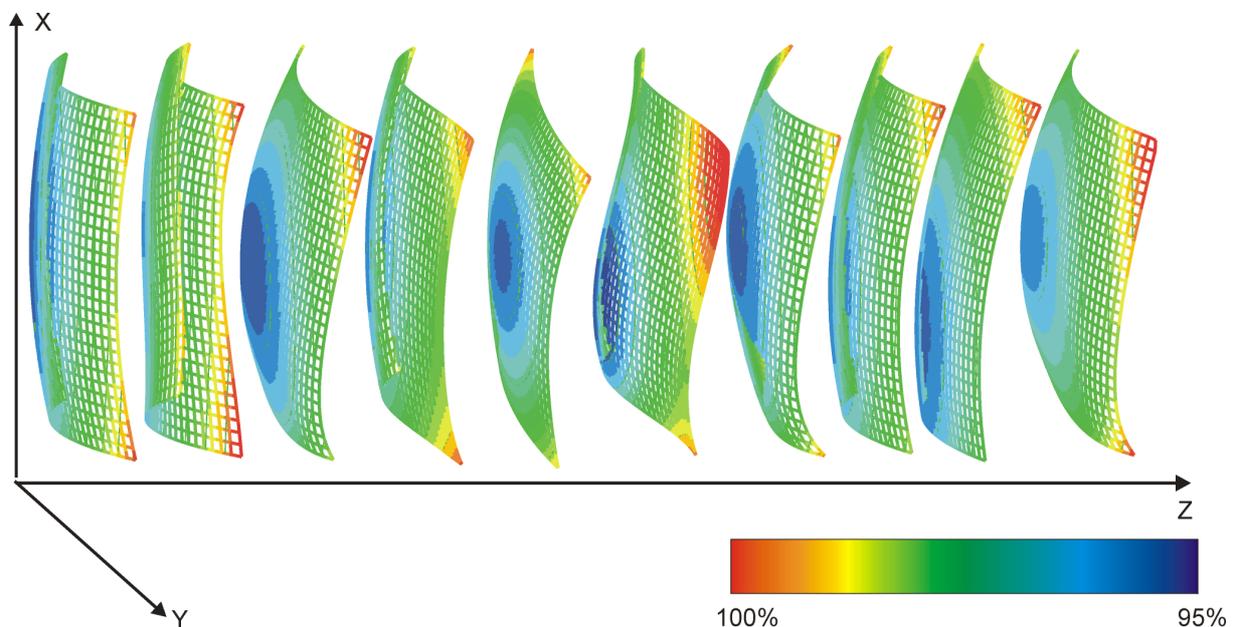


Bild 7.5 Strahlintensität bei zweiachsiger Röntgendurchstrahlung - linke Hälfte eines Grünkörpers (Die Strahlintensität ist reziprok zur Grünkörperdichte.)

Im untersuchten Grünkörper aus Mesophasenkohlenstoff, Preßdruck 120 MPa, erfolgte die Pulververdichtung in Richtung der y Achse. In der Nähe des Stempels der kastenförmigen Preßform ist die höchste Materialdichte zu messen (blaue Fläche). Zu den Rändern (in beiden x Richtungen) hin nimmt diese, bedingt durch Wandrei-

bungseinflüsse beim Pressen ab. Die Dichte in y Richtung fällt ebenfalls, da beim Pressen die Stempelkraft über die Körner in die Tiefe der Form übertragen wird und diese sich durch Reibung der Körner untereinander abschwächt (vgl. Kapitel 2.3.1.1). In den Kanten der Preßform, die dem Preßstempel gegenüberliegen, ist durch die Pulverreibung und die Wandreibung erwartungsgemäß die geringste Dichte zu messen (rote Flächen). Die größte Schwankung in der Strahlungsintensität beträgt 5 % und beschreibt den maximalen Dichteunterschied zwischen Preßstempel und Kante am Boden der Preßform. Innerhalb des Grünkörpers treten Schwankungen der Strahlungsintensität im Bereich von 2 % auf, was auf eine sehr gute Durchpressung des Grünkörpers und eine gleichmäßige Dichteverteilung schließen läßt.

Im Grünkörper sind weder Risse noch Einschlüsse nachweisbar.

7.1.1.4 Einbindung der Zusatzstoffe ins Grünkörpergefüge

Die Grünkörper werden durch einen Gewaltbruch präpariert. REM Aufnahmen dokumentieren wie sich die Füllstoffe Fullerene und Kupferpulver beim Pressen im Mesophasenkohlenstoffgefüge verhalten.

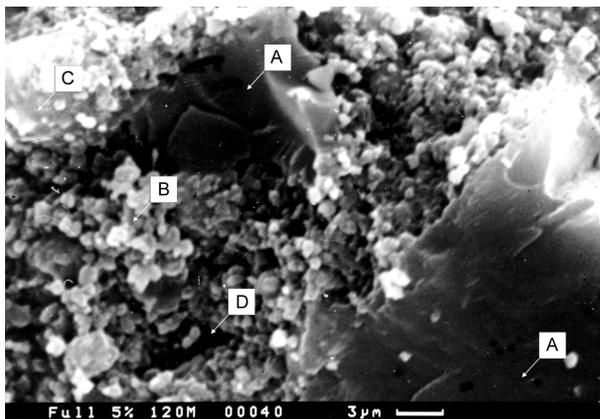


Bild 7.6 Preßgefüge von Mesophasenkohlenstoff mit Fullerenen bei 120 MPa Preßdruck

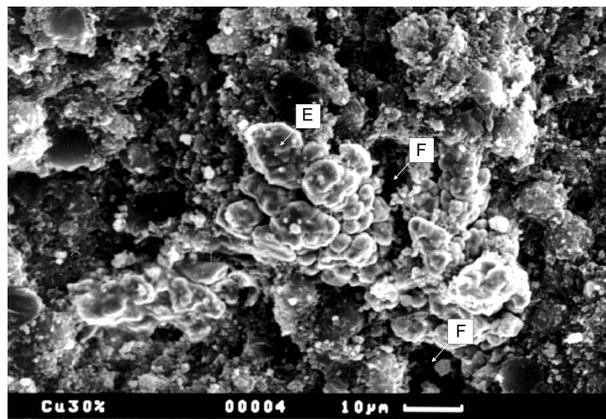


Bild 7.7 Preßgefüge von Mesophasenkohlenstoff mit Kupferkonglomeraten bei 160 MPa Preßdruck

Fullerenkörner (A) brechen bei der Probenpräparation durch Gewaltbruch transkristallin, was Rückschlüsse auf die feste Bindung der Fullerenpartikel im Gefüge zuläßt (Bild 7.6). Die Fullerenpartikel sind von feinkörnigem Mesophasenkohlenstoffpulver (B) und β -Harz dicht umhüllt. Bei der Probe handelt es sich um einen mit 120 MPa Preßdruck hergestellten Grünkörper. In direkter Nachbarschaft zu den Fullerenkörnern befinden sich größere Mesophasenkohlenstoffsphärolite (C). Das Gefüge ist von vielen kleinen Poren durchsetzt (D). Größere Hohlräume sind auf der gesamten Bruchfläche des Grünkörpers nicht zu entdecken. Bei höherem Preßdruck brechen die Fullerenpartikel auseinander.

Das Kupferpulver gruppiert sich im mit 160 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffgefüge (Bild 7.7) zu kleinen, fest zusammenhängenden Kupferkonglomeraten (E). Durch den hohen Druck der umgebenden Mesophasenkohlenstoffkörner entstehen aus den im Anlieferungszustand nadelförmigen Körnern des Kupferpulvers (vgl. Bild 2.63) kugelförmige Partikel. Das Kupfer ist nicht so dicht wie die Fullerenpartikel vom Mesophasenkohlenstoffpulver umschlossen. Es entstehen durch die einzelnen Kupferanhäufungen, die beim Pressen wie Säulen wirken, größere Hohlräume (F).

Um die Kupferkonglomerate herum bildet sich ein Mesophasenkohlenstoffgefüge, wie es vergleichsweise bei einem mit 120 MPa gepreßten Grünkörper aus ungefülltem Mesophasenkohlenstoffpulver zu erwarten ist.

7.1.2 Analyse der Sinterkörper

7.2.2.1 Massen- und Volumenschrumpfung

Während dem Sinterprozeß kommt es zur Massen- und Volumenschrumpfung. Bei den reaktionsgesinterten Proben sinkt die Schrumpfung mit dem Preßdruck der Grünkörper. Zwischen der Schrumpfung bei 60 MPa und der Schrumpfung bei 160 MPa tritt volumen- und massenbezogen eine Schwankung von 5 % auf. Die Schrumpfung beträgt durchschnittlich 10 Massenprozent, beziehungsweise 28 Volumenprozent (Bild 7.8).

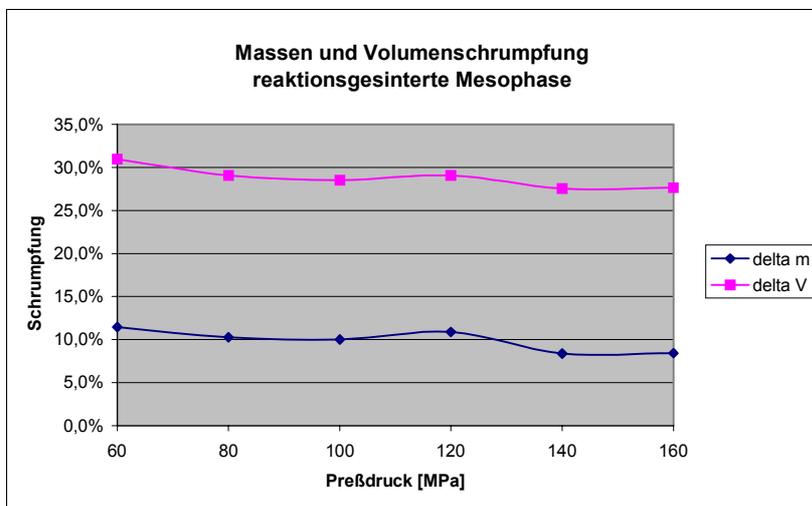


Bild 7.8 Schrumpfung beim Reaktionssintern (1050°C, 48h) bezogen auf den Grünkörper

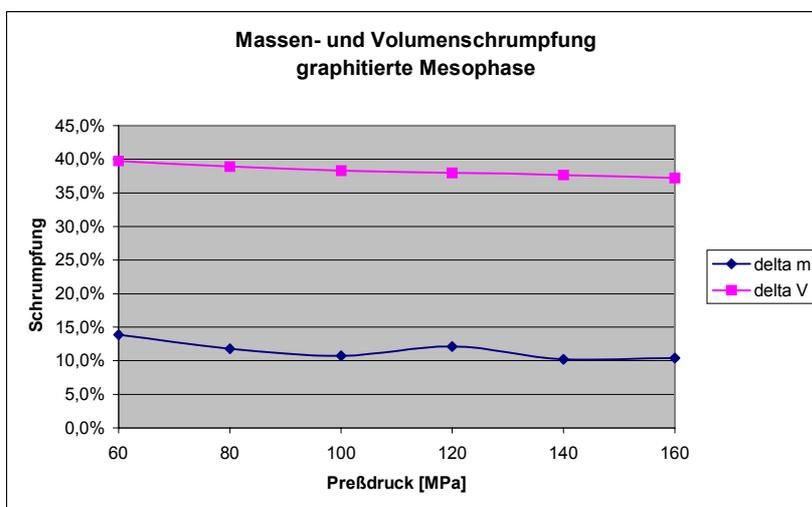


Bild 7.9 Schrumpfung der Sinterkörper nach der Graphitierung (2200°C, 70h) bezogen auf den Grünkörper

Beim Graphitieren schrumpfen die Sinterkörper weiter. Die Schrumpfung beträgt hier durchschnittlich 38 Volumenprozent und 12 Massenprozent, bezogen auf den Grünkörper. Grünkörper mit einem Preßdruck von 60 MPa schrumpfen um 3 Volumenprozent beziehungsweise um 4 Massenprozent stärker als Grünkörper, die bei 160 MPa hergestellt wurden (Bild 7.9).

Im Vergleich zum reinen Mesophasenkohlenstoffpulver schrumpft der mit 160 MPa hergestellte kupferhaltige Grünkörper um 24 Volumenprozent beziehungsweise 6 Massenprozent beim Reaktionssintern und um 33 Volumenprozent beziehungsweise 37 Massenprozent beim Graphitieren. Die Schrumpfung ist hier ebenfalls jeweils auf den Grünkörper bezogen. Auffällig ist der relativ hohe Massenverlust beim Graphitieren, der auf das Verdampfen des Kupferpulvers zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 7.1.2.3).

7.1.2.2 Gefüge reiner Mesophasenkohlenstoff

Die gesinterten Probekörper werden durch einen Gewaltbruch präpariert. REM- Aufnahmen der Bruchfläche zeigen bei reinem Mesophasenkohlenstoff das Sintergefüge jeweils einer Probe mit niedrigem Preßdruck (60 MPa) und zum Vergleich mit hohem Preßdruck (160 MPa) im reaktionsgesinterten bzw. graphitierten Zustand (Bilder 7.10 - 7.13).

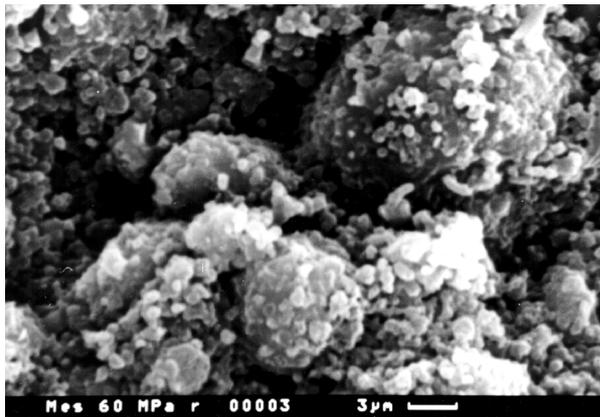


Bild 7.10 Mesophasenkohlenstoffgefüge reaktionsgesintert mit 60 MPa gepreßt

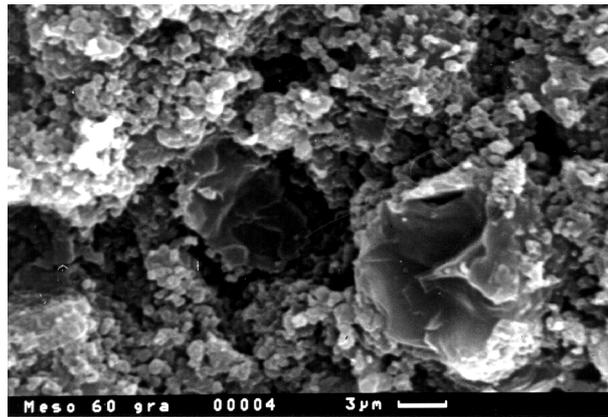


Bild 7.11 Mesophasenkohlenstoffgefüge graphitiert mit 60 MPa gepreßt

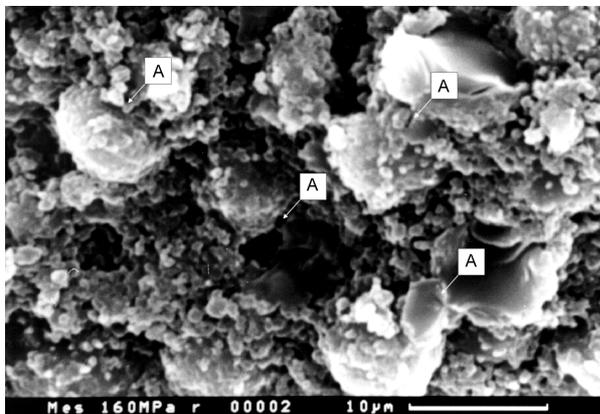


Bild 7.12 Mesophasenkohlenstoffgefüge reaktionsgesintert mit 160MPa gepreßt

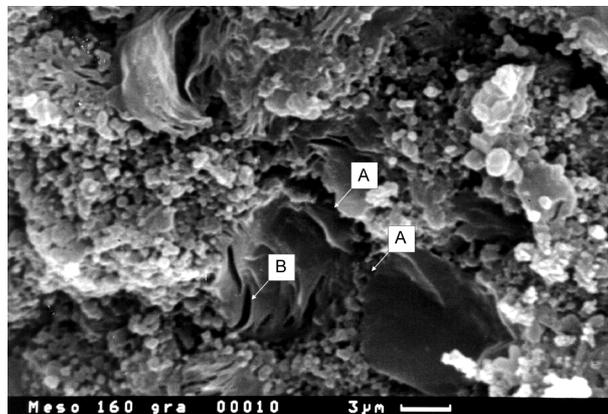


Bild 7.13 Mesophasenkohlenstoffgefüge graphitiert mit 160 MPa gepreßt

Die Gefüge nach dem Reaktionssintern (Bilder 7.10 und 7.12) ähneln noch sehr stark dem Gefüge der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Grünkörper. In Probekörpern, die mit 60 MPa gepreßt wurden (Bilder 7.10 und 7.11), bilden sich im Gegensatz zu den mit 160 MPa verdichteten Grünkörpern (Bilder 7.12 und 7.13) beim Flüssigphasensintern kaum Sinterbrücken (A) zwischen großen Mesophasenkohlenstoffkörnern. Die sphärolitische Gestalt der Primärkörner bleibt nach dem Reaktionssinterprozeß größtenteils erhalten. Ein Aufschmelzen der Körner ist bei beiden Grünkörperdichten nicht festzustellen. Im reaktionsgesinterten Zustand verläuft der Bruchpfad in der mit 60 MPa gepreßten Probe interkristallin, während die höher verdichtete Probe bereits einen transkristallinen Bruchverlauf aufweist. Werden die Sinterkörper graphitisiert, brechen die Proben bei beiden Preßdrücken hauptsächlich transkristallin.

Nach der Graphitierungsbehandlung zeigen sich nur bei der mit 160 MPa gepreßten Probe Risse (B) innerhalb der Körner (Bild 7.13) in Richtung ihrer Schichtebenen (vgl. Kapitel 2.3.3).

7.1.2.3 Gefüge Mesophasenkohlenstoff mit Fullerenen und Kupfer

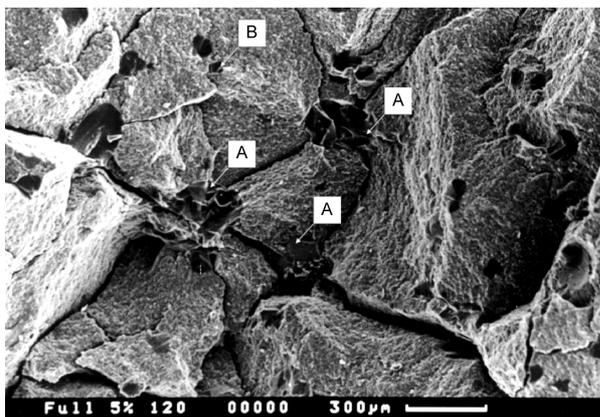


Bild 7.14 Mesophasenkohlenstoff mit Fullerenen reaktionsgesintert 120 MPa Preßdruck

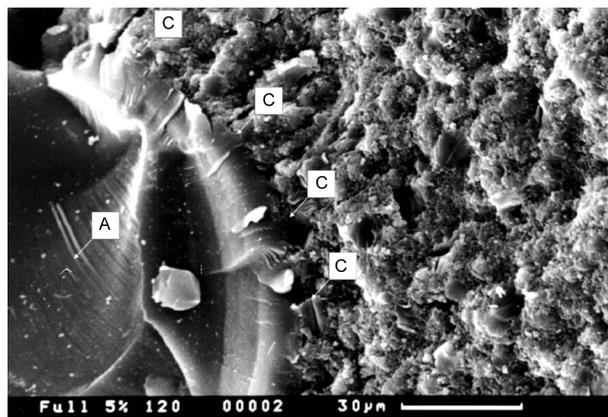


Bild 7.15 Einbindung eines Fullerenkorns im reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoff

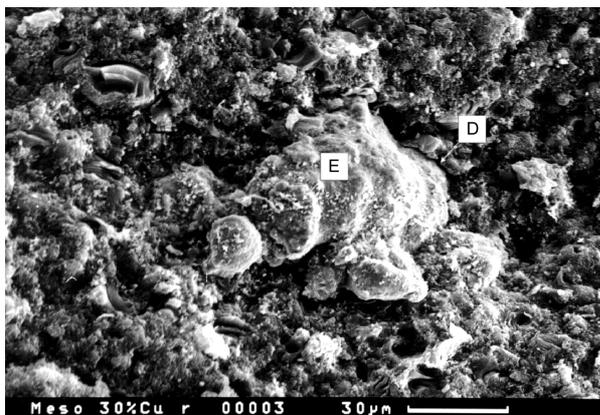


Bild 7.16 Mesophasenkohlenstoff mit Kupfer reaktionsgesintert 160 MPa Preßdruck

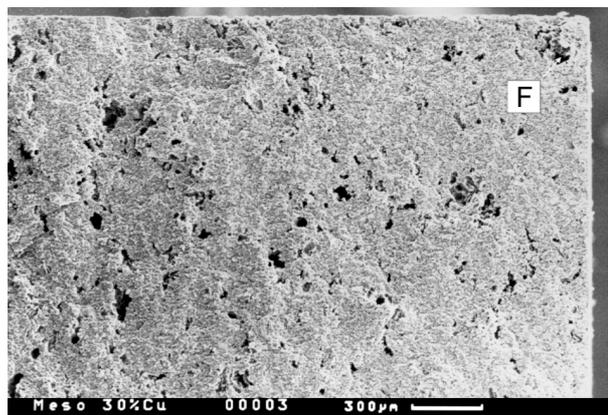


Bild 7.17 Mesophasenkohlenstoff mit Kupfer graphitisiert 120 MPa Preßdruck

REM Aufnahmen von der Bruchfläche reaktionsgesinterner und graphitierter Sinterproben geben Aufschluß über das Verhalten von Fullerenen und Kupferpulver als Zusatzstoffe beim Sinterprozeß.

Der Sinterkörper des reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffs mit 5 % Fullerenen ist von großen Rissen durchzogen (Bild 2.14). Es ist eindeutig festzustellen, daß die Risse, die zur Zerstörung des Gefüges führen, von großen Fullerenkörnern (A) ausgehen. Kleine Körner (B) schädigen den Sinterkörper nicht. Eine Detailaufnahme der Umgebung eines Fullerenkorns zeigt, daß die Mesophasenkohlenstoffkörner mit dem Fullerenkorn tragfähige Sinterbrücken (C) gebildet haben (Bild 7.15). In der Nachbarschaft des Fullerenkorns weist das Gefüge eine dichte, meist transkristallin gebrochene Struktur auf.

Das Kupferpulver schmilzt beim Reaktionssintern und bildet eine kompakte metallische Struktur, die vom Mesophasenkohlenstoffgefüge eng umschlossen ist (Bild 7.16). Risse (D) entstehen zwischen den Kupferpartikeln (E) und dem umgebenden Gefüge. Nach dem Graphitierungsprozeß ist kein metallisches Kupfer mehr sichtbar (Bild 7.17). Statt dessen sind an die Stelle des eingelagerten Kupfers große Poren getreten. Mittels einer Feinbereichsanalyse ist kein Kupfer in der Probe nachzuweisen. Das Kupfer ist anscheinend bei den hohen Graphitierungstemperaturen von 2200°C verdampft.

Die Aufnahme der graphitierten Kupferprobe (Bild 7.17) stammt von der Bruchfläche einer Vierpunktbiegeprobe. Es ist anzunehmen, daß im oberen rechten Eck die Rißeinleitung an einer Pore (F) stattfand. Der Riß hat sich von oben rechts nach links unten diagonal fortgepflanzt.

7.1.3 Stoffeigenschaften der Sinterkörper

Körperdichte, Porosität, Biegebruchfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung sind wichtige Stoffeigenschaften der Sinterkörper, die als tribologische Strukturgrößen das Verhalten des Mesophasenkohlenstoffs im Tribosystem mit anderen Werkstoffen bestimmen.

7.1.3.1 Körperdichte

Die Körperdichte der Sinterkörper wird aufgrund ihrer einfachen Geometrie geometrisch bestimmt (vgl. Kapitel 6.4.3)

Ausgewertet werden pro Meßwert mindestens 3 Einzelproben. Die reaktionsgesinterten Proben erreichen eine Körperdichte von 1,49 g/cm³ bei 60 MPa Preßdruck des Grünkörpers. Bei 160 MPa gepreßte Proben weisen eine Dichte von 1,66 g/cm³ auf. Die Kurve der reaktionsgesinterten Körperdichte ist stetig steigend, das heißt, mit steigender Verdichtung des Grünkörpers erhöht sich auch die Körperdichte des bis 1050°C reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffs (Bild 7.18).

Nach dem Graphitieren hat der mit 60 MPa gepreßte Grünkörper eine Körperdichte von 1,66 g/cm³. Die Körperdichte steigt mit dem Preßdruck des Grünkörpers bis zwischen 140 MPa und 160 MPa ein Maximum von 1,88 g/cm³ erreicht ist. Danach beginnt sie wieder zu fallen.

Proben, deren Grünkörper mit 30 % Kupfer gefüllt waren, haben reaktionsgesintert eine Körperdichte von 2,16 g/cm³. Da das im Grünkörper enthaltene Kupfer verdampft, sinkt nach dem Graphitieren die Körperdichte auf 1,63 g/cm³.

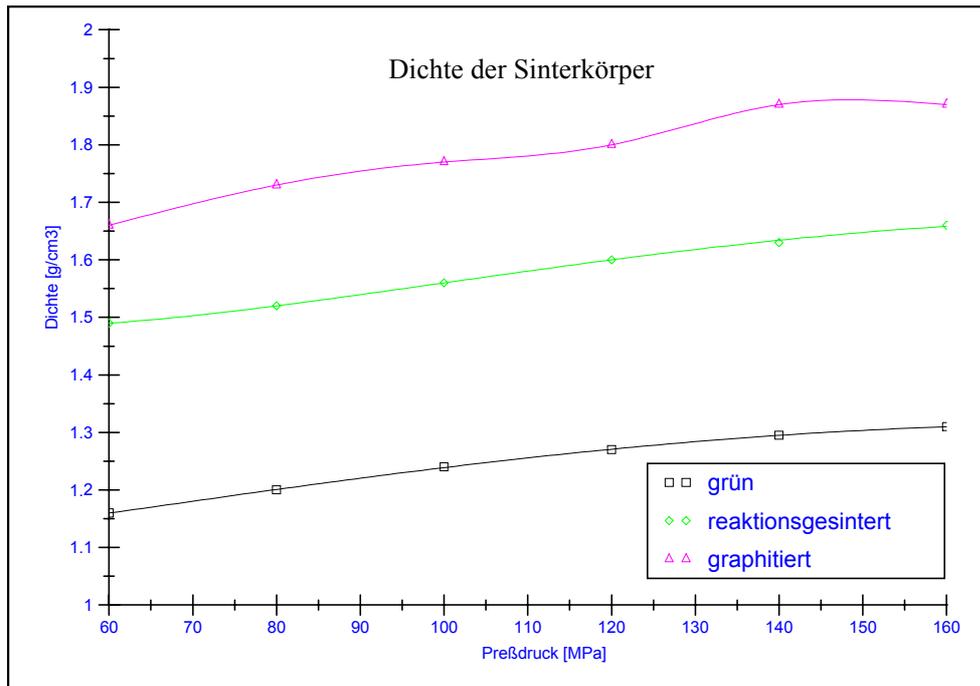


Bild 7.18 Körperdichte der Sinterkörper aus Mesophasenkohlenstoff in Abhängigkeit von Grünkörperpreßdruck und Grünkörperdichte

7.1.3.2 Porosität

Als Meßmedium für die pyknometrische Bestimmung der Feststoffdichte und der offenen Porosität der Sinterkörper dient Isopropanol zur Analyse. Das hier verwendete Isopropanol hat bei 20,0°C eine Dichte von 0,78 g/cm³.

Feststoffdichten

Zum Berechnen der geschlossenen Porosität aus der Körperdichte und der offenen Porosität wird die Feststoffdichte des Probekörpers benötigt (vgl. Kapitel 6.4.4). Die Feststoffdichte der reaktionsgesinterten und graphitierten Sinterkörper ist nahezu unabhängig vom Grünkörperpreßdruck (Bild 7.19).

Pressdruck [Mpa]	Feststoffdichte [g/cm ³]	
	reaktionsgesintert	graphitiert
60	1,86	2,10
80	1,85	2,10
100	1,85	2,10
120	1,84	2,10
140	-	2,10
160	-	2,12

Bild 7.19 Feststoffdichte der Sinterkörper in Abhängigkeit vom Grünkörperpreßdruck

Die Feststoffdichte des kupferhaltigen Grünkörpers nach dem Graphitieren beträgt $2,16 \text{ g/cm}^3$.

Offene und geschlossene Porosität

Nach dem Graphitieren erreicht der Mesophasenkohlenstoff bei 60 MPa Grünkörperpreßdruck eine offene Porosität von 20,4 %, die mit steigendem Preßdruck rasch auf Werte um 11 % abfällt (Bild 7.20). Im Bereich mit niedrigen Preßdrücken steigt dagegen die Kurve der geschlossenen Porosität von 0,6 % auf ein Maximum von 4,4 % bei 100 MPa. Zwischen 140 MPa und 160 MPa erreicht sie ein Minimum von 1 % nach dem sie wieder leicht ansteigt.

Zum Vergleich fällt die Kurve der offenen Porosität der Grünkörper kontinuierlich mit dem Preßdruck. Bei einem Preßdruck von 60 MPa beträgt die Porosität 21,6 % und sinkt bei 160 MPa auf 11,7 %. Bei den Grünkörpern ist keine geschlossene Porosität nachzuweisen.

Der kupfergefüllte graphitierte Mesophasenkohlenstoff bei 160 MPa Preßdruck hat eine offene Porosität von 17,8 % und eine geschlossene Porosität von 6,6 %.

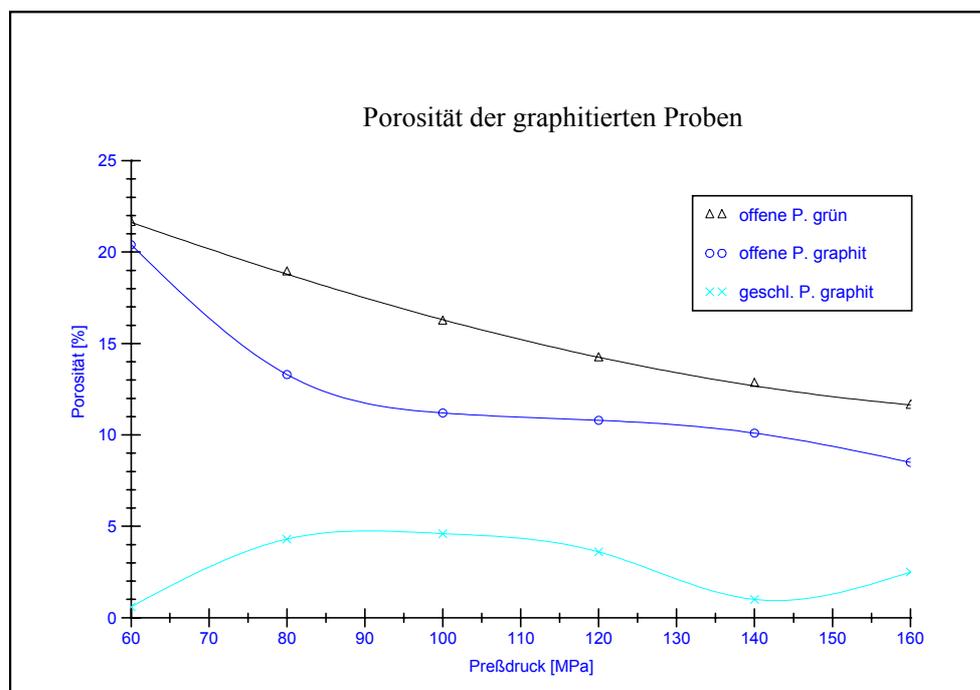


Bild 7.20 Offene und geschlossene Porosität des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs und des Grünkörpers in Abhängigkeit vom Preßdruck

7.1.3.3 Biegebruchfestigkeit, E- Modul und Bruchdehnung

Die Biegebruchfestigkeit des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs steigt mit dem Preßdruck des Grünkörpers bis zu einem Maximalwert zwischen 140 MPa und 160 MPa an und fällt danach wieder (Bild 7.21). Es ist eine starke Streuung der gemessenen Festigkeiten nachzuweisen. So ist es zum Beispiel möglich, daß eine Probe im Bereich 160 MPa schon bei einer für 60 MPa charakteristischen Biegespannung versagt. Mit steigender Festigkeit nimmt auch die Streubreite zu. Die Biegebruchfestigkeit erreicht bei 60 MPa minimal $47,7 \text{ N/mm}^2$ und maximal 67 N/mm^2 .

Wird der Grünkörperpreßdruck auf 140 MPa erhöht, sind Werte zwischen 95,7 N/mm² und 116,1 N/mm² zu erzielen.

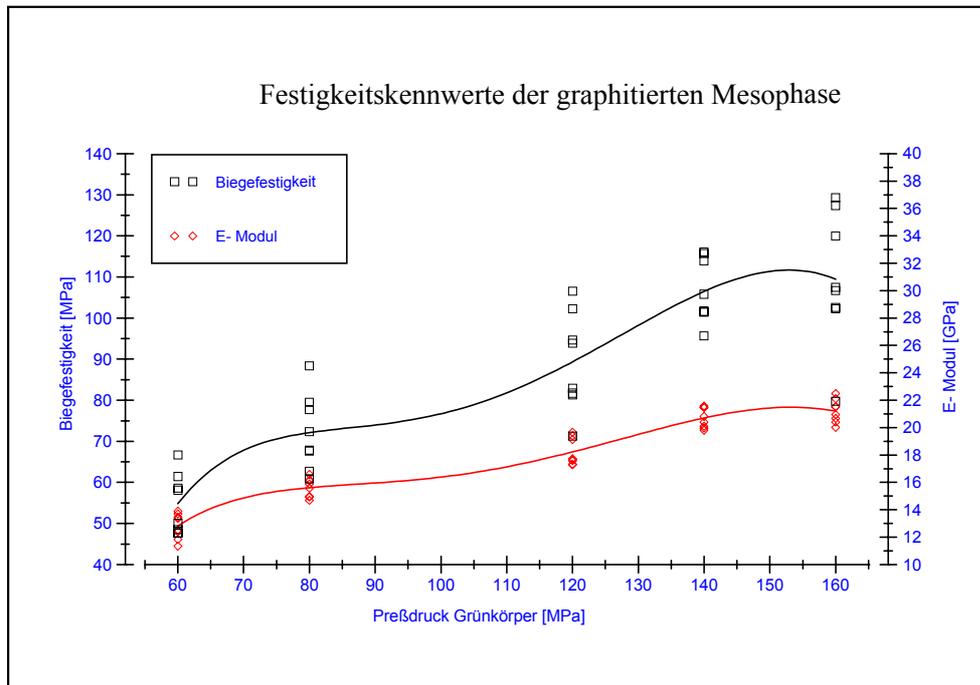


Bild 7.21 Biegebruchfestigkeit und E- Modul der graphitierten Sinterkörper aus reinem Mesophasenkohlenstoff in Abhängigkeit vom Grünkörperpreßdruck

Der Elastizitätsmodul steigt ebenfalls mit der Grünkörperdichte, bzw. dem Preßdruck des Grünkörpers, bis zu einem Maximum und sinkt dann analog zur Festigkeit. Seinen Minimalwert hat der E- Modul bei 60 MPa Pressdruck mit 12,8 GPa. Der Maximalwert des E- Moduls wird bei der maximalen Biegebruchfestigkeit erreicht und beträgt 21 GPa (Bild 7.21).

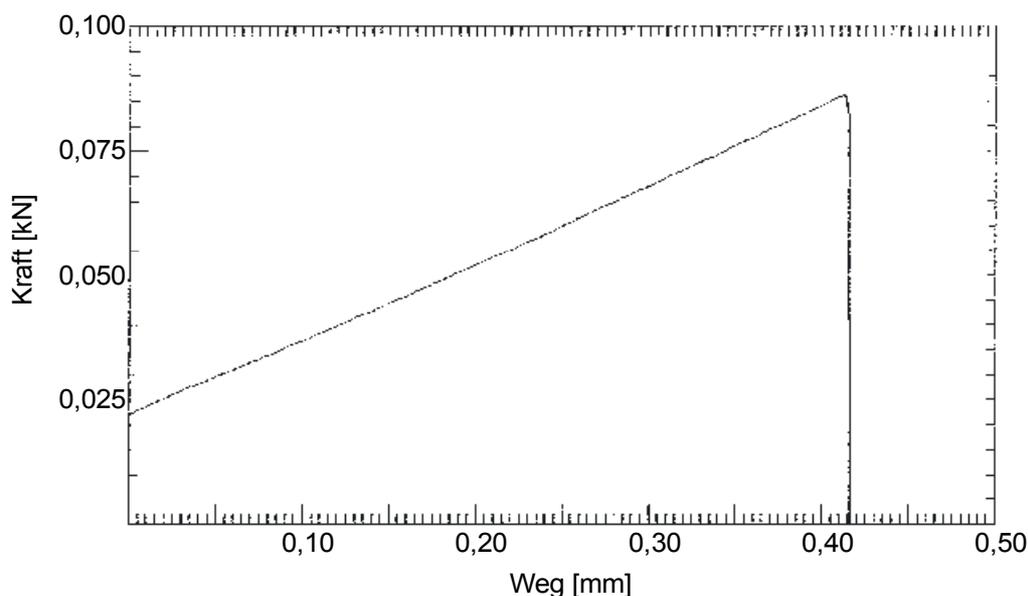


Bild 7.22 Vierpunktbiegeversuch Mesophasenkohlenstoff 80 MPa Grünkörperpreßdruck graphitiert

Da die gemessenen Kraft- Weg- Diagramme (Bild 7.22) des Vierpunktbiegeversuchs linear sind, kann aus dem E- Modul und der Biegebruchfestigkeit die Bruchdehnung bestimmt werden. Die mittlere Bruchdehnung für Prüfkörper aus Mesophasenkohlenstoff, mit einem Grünkörperpreßdruck von 60 MPa, beträgt demnach 0,4 %. Prüfkörper des bei 140 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffs brechen nach einer Dehnung von 0,5 %.

Im Vergleich zum reinen Mesophasenkohlenstoff haben die bei 160 MPa mit Kupfer gepreßten graphitierten Sinterkörper eine niedrigere mittlere Biegebruchfestigkeit von 33,5 N/mm², einen niedrigeren mittleren E- Modul von 15,62 GPa und eine geringere mittlere Bruchdehnung von 0,2 %.

7.2 Tribologie (Stift- Scheibe- Versuche)

Zur Untersuchung der tribologischen Systemeigenschaften von Mesophasenkohlenstoff dient ein Stift- Scheibe- Prüfstand (vgl. Kapitel 5.2). In den einzelnen Versuchen wird die Scheibentemperatur, die Gleitreibzahl, die Verschleißrate und die Verschleißintensität ermittelt (vgl. Kapitel 6.5).

7.2.1 Analyse der tribologischen Strukturparameter

Zu den betrachteten tribologischen Strukturparametern des Systems Mesophasenkohlenstoff – metallischer Gegenkörper zählen die Oberflächenrauheit und die Härte des Gegenkörpers. Auf Seiten des Mesophasenkohlenstoffs sind die tribologischen Strukturparameter durch den Sinterzustand und die Stoffeigenschaften Körperdichte, Porosität, Biegebruchfestigkeit, Bruchdehnung und E- Modul gegeben (vgl. Bild 4.1).

7.2.1.1 Einfluß des Sinterzustands des Mesophasenkohlenstoffs

Die Versuchsreihe zum Einfluß des Sinterzustands des Mesophasenkohlenstoffs auf dessen tribologische Eigenschaften bezieht sich auf graphitierte und reaktionsgesinterte Proben, die bei einem Grünkörperpreßdruck von 120 MPa hergestellt wurden. Als Gegenkörperwerkstoff dient Grauguß (GG25), nitrierter Stahl (50 CrMo 4) und Stahl (St37). In allen Versuchsreihen herrscht das gleiche Belastungskollektiv mit einer Flächenpressung von 1 N/mm² und einer Geschwindigkeit von konstant 374 m/min. Bedingt durch die Entstehung von Wärme im Reibkontakt ist die Temperatur von Stift und Scheibe während der Dauer des Versuchs nicht konstant. Bei gleicher Scheibentemperatur sind die gemessenen Parameter direkt miteinander vergleichbar. Dies gilt insbesondere für die stark temperaturabhängige Gleitreibzahl.

Die linearen Verschleißbeträge der graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben sind im Tribosystem mit dem gleichen metallischen Gegenkörper nach dem gleichen Gleitweg wesentlich geringer als die ihrer reaktionsgesinterten Pendanten (Bild 7.23). Wichtig für den sicheren Betrieb einer Gleitpaarung ist die Verschleißintensität, die den linearen Verschleißbetrag pro zurückgelegter Gleitstrecke angibt. Die Verschleißintensitäten sind mit dem gleichen Reibpartner nach dem Einlauf ebenfalls bei allen graphitierten Proben niedriger als bei den reaktionsgesinterten. Im dargestellten Verschleißbereich haben die graphitierten Proben einen linearen Verschleißverlauf, während die reaktionsgesinterten nach einer Einlaufphase sehr schnell in einen progressiven Verschleißverlauf übergehen. Bemerkenswert ist die Kurve der Gleitpaarung Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck reaktionsge-

sintert - GG25 im Einlaufbereich. Sie verläuft relativ lange linear mit geringer Steigung und steigt dann sehr stark an. Da es sich hier um eine Versuchsreihe aus den Vorversuchen handelt, bei der die Oberflächenrauheit der Gegenkörper nur im jeweiligen Tribosystem mit der reaktionsgesinterten beziehungsweise der graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe gleich war, können die Einflüsse der metallischen Gegenkörper untereinander nicht verglichen werden.

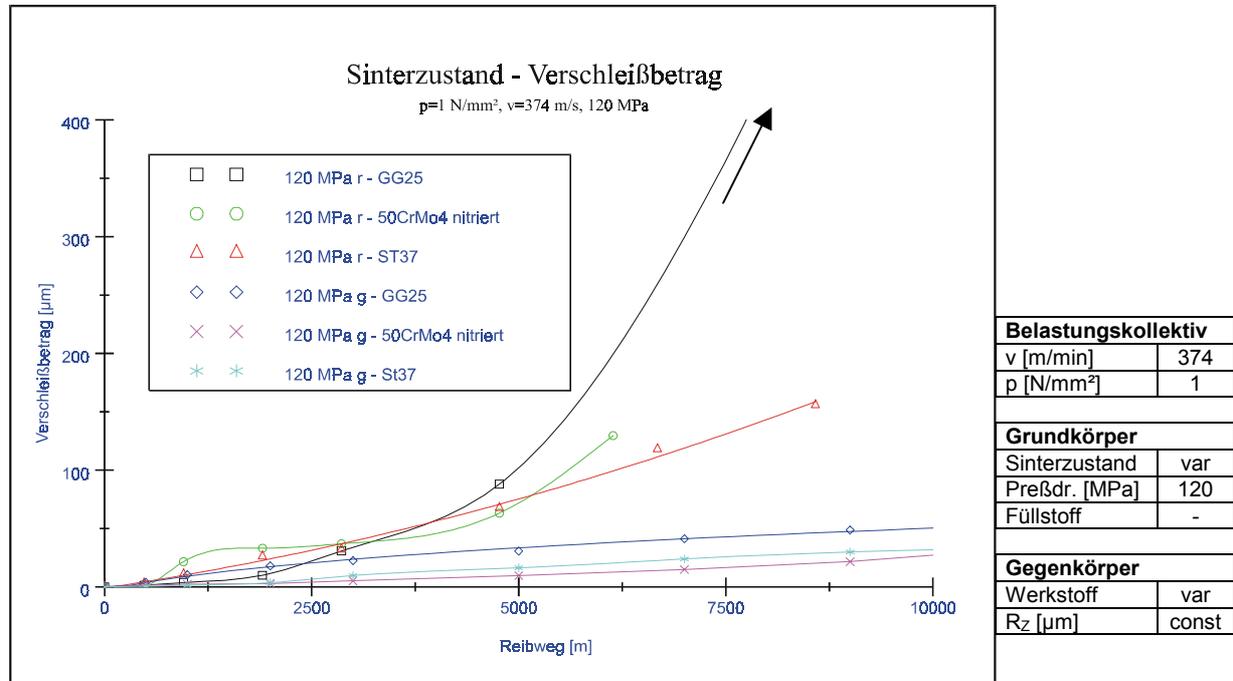


Bild 7.23 Linearer Verschleißbetrag des Mesophasenkohlenstoffs in Abhängigkeit von Sinterzustand und Gegenkörperwerkstoff

Eine Aufzeichnung der Gleitreibzahlen während des Versuchs ergibt, daß die reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffproben gegenüber den graphitierten Proben, bis auf die Paarung mit GG25, bei gleicher Scheibentemperatur generell einen höheren Wert aufweisen. Bei GG25 ist die Gleitreibzahl der reaktionsgesinterten Probe im gesamten Temperaturfeld etwas geringer als die der graphitierten Probe. Die Reibkraft steigt bei allen Versuchsreihen mit der Temperatur. Bei 50°C Scheibentemperatur haben die Proben eine Gleitreibzahl zwischen 0,3 und 0,42. Eine Ausnahme stellt das Paar Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck reaktionsgesintert - nitrierter Stahl mit einem von Anfang an sehr hohen Meßwert von $\mu_G = 0,82$ dar.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, daß die graphitierten Sinterkörper aufgrund ihrer tribologischen Eigenschaften besser für eine Gleitpaarung geeignet sind als die reaktionsgesinterten Proben. Daher beschränkt sich die weitere Analyse der tribologischen Eigenschaften der Mesophase auf graphitierte Prüfkörper.

7.2.1.2 Einfluß der Härte des Gegenkörpers

Zur Bestimmung des Einflusses der Gegenkörperhärte auf den Verschleiß der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper dienen drei verschiedene Stähle mit nahezu gleicher Oberflächenrauheit ($R_z = 1,8 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$). Die Stähle erreichen eine Oberflächenhärte von 94 HV₁₀ bei St37 und 510 HV₁₀ bei vergütetem 50 CrMo 4. Nitrierter Stahl 50 CrMo 4 hat hier eine Oberflächenhärte von 926 HV₁₀. Bei 120 MPa Preßdruck

hergestellte, graphitierte Mesophasenkohlenstoffstifte drücken mit einer Flächenpressung von 1 N/mm^2 gegen mit einer Relativgeschwindigkeit von 374 m/min rotierende Stahlscheiben. Die Stifte legen insgesamt einen Weg von $30\,000 \text{ m}$ zurück.

Nach jeder Meßreihe wird nochmals die Vickershärte der Laufspur gemessen. Es zeigt sich eine geringfügige Verfestigung, die in allen drei Fällen unter 1% der Ausgangshärte liegt.

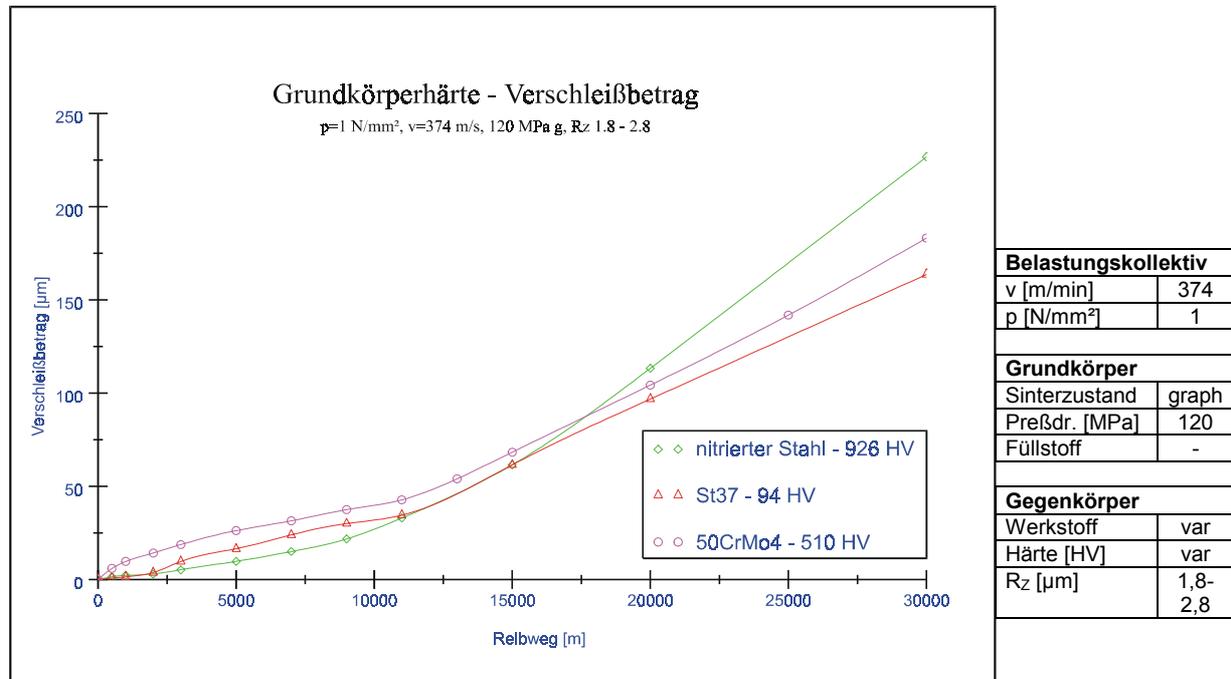


Bild 7.24 Linearer Verschleißbetrag des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs in Abhängigkeit von der Gegenkörperhärte

Nach der Einlaufphase verlaufen die drei aufgezeichneten Kurven des linearen Verschleißbetrags der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper im Bereich zwischen 3000 m und 7000 m Gleitweg parallel zueinander (Bild 7.24). Hier ist die Verschleißintensität unabhängig von der Gegenkörperhärte. Sie beträgt für dieses tribologische System $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m/m}$. Nach einem zurückgelegten Weg von $7000 - 11000 \text{ m}$ wechseln die Kurven der linearen Verschleißbeträge, beginnend mit dem härtesten Werkstoff, abrupt ihre Steigung. Die Meßwerte lassen sich weiterhin durch eine Gerade annähern, deren Steigung um so steiler wird, je härter der Gegenkörper ist. Verschleißintensitäten von $6,7 \cdot 10^{-9} \text{ m/m}$ für St37, $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ m/m}$ für den Vergütungsstahl und $10,7 \cdot 10^{-9} \text{ m/m}$ für den nitrierten Stahl treten auf. Damit ist zu konstatieren, daß die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffstifts in diesem Bereich von der Oberflächenhärte des Gegenkörpers abhängig ist.

Neben dem linearen Verschleißbetrag des Mesophasenkohlenstoffs wird der Verlauf von Scheibentemperatur und Reibkraft über dem zurückgelegten Weg aufgezeichnet (Bilder 7.25 und 7.26).

Durch einen Vergleich der Reibkraft im Bereich zwischen 3000 m und 7000 m Gleitweg bei einer Referenztemperatur der Scheibe von 50°C ist festzustellen, daß alle drei Tribosysteme die gleiche Gleitreibungszahl von ungefähr $0,28$ aufweisen. Hier ist die

Reibkraft also analog zur Verschleißintensität unabhängig von der Härte des Gegenkörpers. Die Gleitreibzahl steigt mit der Temperatur der Scheibe.

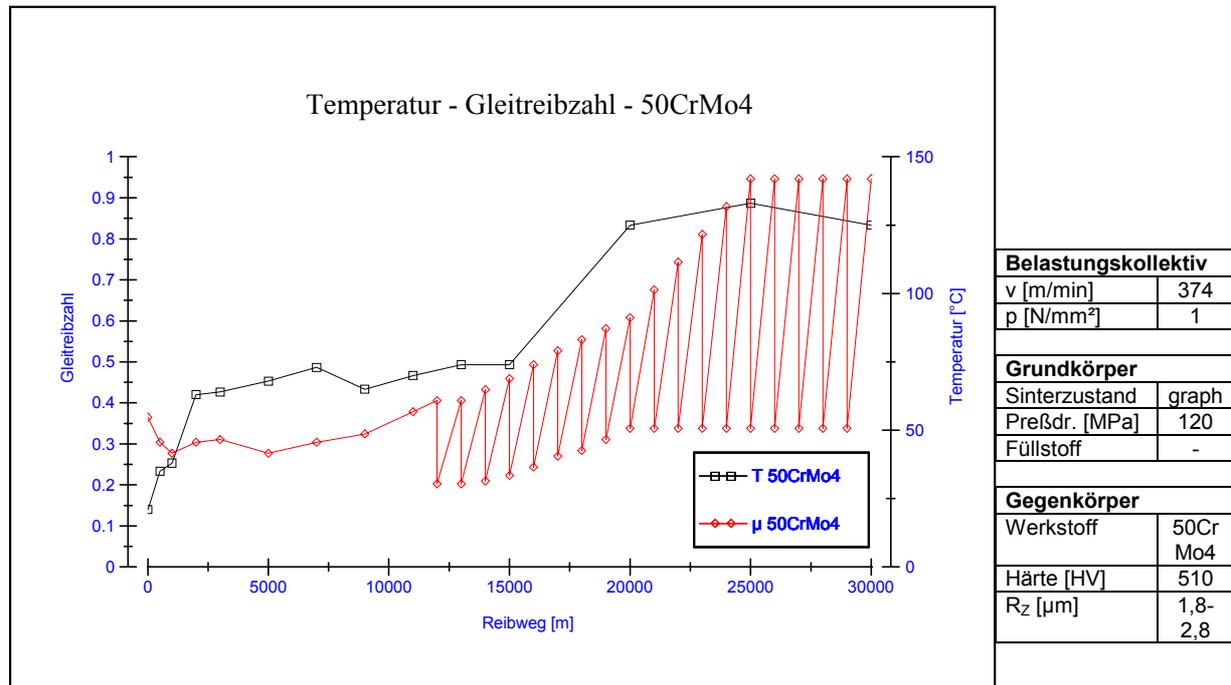


Bild 7.25 Temperatur und Gleitreibzahl; graphitierter Mesophasenkohlenstoff - 50 CrMo 4

Ab einem Reibweg von 11000 m beginnen die Reibkräfte zu schwanken (Bild 7.25). Ein Vergleich mit dem Verschleißdiagramm (Bild 7.24) zeigt, daß das Einsetzen der Schwankungen mit einem starken Anstieg des linearen Verschleißbetrags verbunden ist. Denkt man sich eine Einhüllende um die Schwankung ist zu erkennen, daß sowohl die Maxima als auch die Minima von der Scheibentemperatur abhängen. Die Linie der Maxima beschreibt eine Fortsetzung der Kurve der Reibzahlen ohne Schwankung. Je höher die Temperatur der Scheibe steigt, desto höher ist die Schwankungsamplitude. Deutlich ist die mit dem Reibweg ansteigende Temperatur zu erkennen. Der Temperaturanstieg der Scheibe bewirkt höhere Reibkräfte, die wieder eine höhere Scheibentemperatur zur Folge haben. Das System erwärmt sich durch die eingebrachte Reibwärme bis ein thermisches Gleichgewicht nach 24 000 m Gleitweg erreicht ist und die Temperatur nahezu konstant bleibt. Wärme wird konvektiv an die Umgebung und durch Wärmeleitung über den Spindelstock des Prüfstands abgeleitet.

Die selben Aussagen gelten für das Tribosystem Mesophasenkohlenstoff - nitrierter 50 CrMo 4. Erste Schwingungen treten hier bereits nach 7000 m auf. Es ist zu beobachten, daß die Scheibentemperatur und die Reibkraft bei dieser Reibpaarung wesentlich schneller steigen, als bei der vergüteten Scheibe.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse liegt es nahe, für tribologische Systeme mit Mesophasenkohlenstoff und metallischem Gegenkörper zwei Verschleißbereiche zu definieren. Verschleißbereich I wird künftig der Bereich zwischen der Einlaufphase und dem Beginn von Schwankungen der Reibkraft bzw. dem plötzlichen Anstieg des linearen Verschleißbetrags genannt. Der daran anschließende Bereich mit hoher Verschleißintensität und schwankenden Gleitreibzahlen ist Verschleißbereich II.

St37 zeigt gegen den graphitierten Mesophasenkohlenstoff gute Gleitreibzahlen. Auch hier beginnt die Reibkraft nach einem zurückgelegten Gleitweg von 11000 m kurz zu schwanken (Bild 7.26). Parallel dazu steigt die Verschleißintensität stark an. Auffällig ist, daß sich danach das System wieder beruhigt und mit annähernd gleichen Gleitreibzahlen weiter läuft. Die Verschleißintensität bleibt trotzdem unverändert hoch. Grund hierfür ist vermutlich die Zerstörung der Metalloberfläche durch Furchungverschleiß (vgl. Kapitel 7.3.2.2).

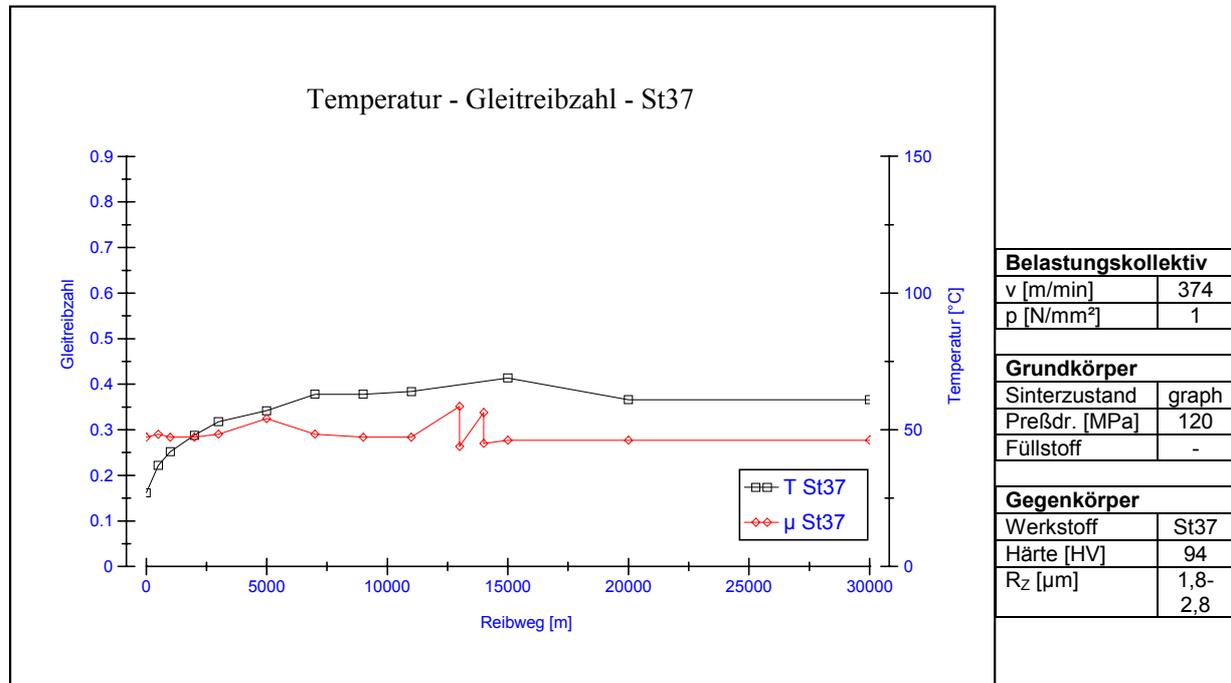


Bild 7.26 Temperatur und Gleitreibzahl; graphitierter Mesophasenkohlenstoff - St37

7.2.1.3 Einfluß der Oberflächenrauheit des Gegenkörpers

Zur Klärung der Frage welchen Einfluß die Gegenkörperrauheit hat, werden GG25-Scheiben mit mittleren Rauhtiefen zwischen 3,0 μm und 8,52 μm präpariert. Grauguß besitzt durch seine Graphiteinlagerungen gute tribologische Eigenschaften. Die Oberfläche hat eine Härte von 200 HV₁₀ und läßt sich gut bearbeiten. Gegen die Scheiben werden graphitierte, bei 120 MPa gepreßte Mesophasenkohlenstoffprüfkörper bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min mit einer Flächenpressung von 1 N/mm² gefahren.

Auch hier ist bei allen Oberflächenrauheiten, ähnlich wie bei der Härte des Gegenkörpers, im Verschleißbereich I kein Einfluß der Oberflächenrauheit auf die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffs zu erkennen (Bild 7.27). Die Verschleißintensität liegt bei $2,8 \cdot 10^{-9}$ m/m. Wird die Oberflächenrauheit zu groß führt dies zum Totalverschleiß des Stifts durch Abrasion. Bei der mittleren Rauhtiefe 8,5 μm tritt dieser Fall ein. Die Verschleißintensität ist so hoch, daß die Linie lediglich symbolisch an der y-Achse des Diagramms einzuzeichnen war. Im Einlaufbereich ist der lineare Verschleißbetrag des Stifts bis zum Erreichen des Verschleißbereichs I

um so höher, je höher die Rauheit der Scheibe ist. Mit sinkender Oberflächenrauheit neigt das Tribosystem schneller vom Verschleißbereich I in den Bereich II überzugehen.

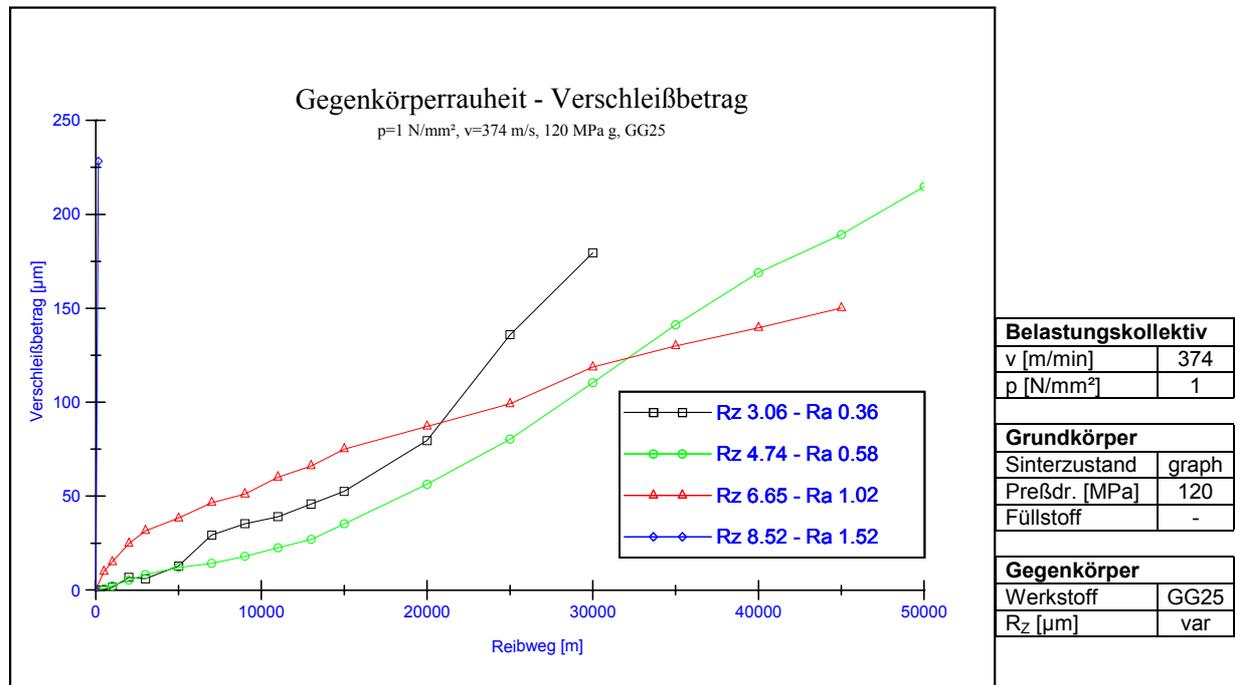


Bild 7.27 Linearer Verschleißbetrag des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs in Abhängigkeit von der mittleren Rautiefe des Gegenkörpers GG25

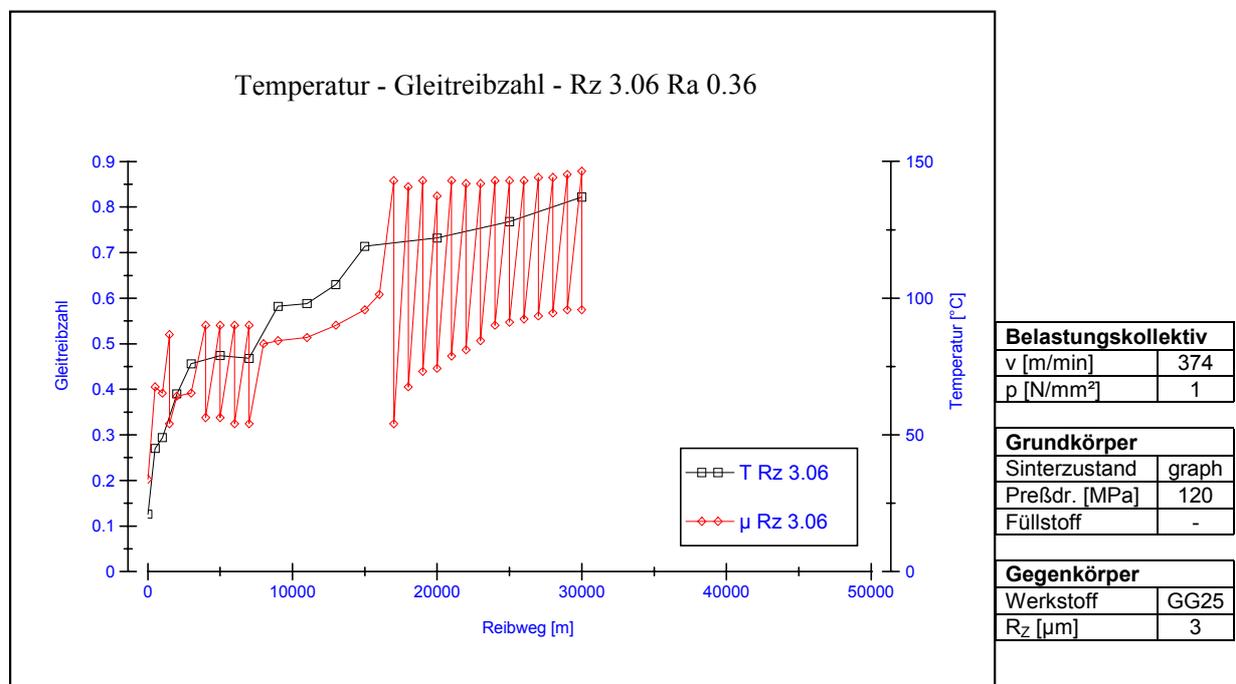


Bild 7.28 Temperatur und Gleitreibzahl; graphitierter Mesophasenkohlenstoff – GG25 $R_z=3,06 \mu\text{m}$

Ein Vergleich der Aufzeichnung des Reibverhaltens über der Scheibentemperatur und dem Weg für die mittlere Rautiefe $3 \mu\text{m}$ (Bild 7.28) und die mittlere Rautiefe $6,65 \mu\text{m}$ (Bild 7.33) bezüglich der Gleitreibzahlen nach dem Einlauf im Verschleißbe-

reich I ergibt, daß die Gleitreibungszahl mit verminderter Oberflächenrauheit des Gegenkörpers bei 60°C Scheibentemperatur von 0,17 für $R_z=6,65 \mu\text{m}$ auf 0,4 für $R_z=3,06 \mu\text{m}$ steigt. Dazwischen wird ein Wert von 0,23 für die Scheibe mit $R_z=4,74 \mu\text{m}$ gemessen. Das Tribosystem mit der kleinsten Oberflächenrauheit des Gegenkörpers hat im Einlauf die größten Schwierigkeiten und beginnt bereits in diesem Bereich mit ersten Schwankungen der Reibkraft. Sobald Schwankungen auftreten steigt der lineare Verschleißbetrag. Die Einhüllenden der Schwankung steigen oder fallen mit der Scheibentemperatur. Ein starker Zusammenhang zwischen Temperatur und Gleitreibungszahl ist aus diesem Verhalten abzuleiten.

Die graphitierte Mesophasenkohlenstoffprobe, die bei 120 MPa gepreßt wurde, bleibt im Tribosystem mit GG25 der mittleren Rautiefe $6,65 \mu\text{m}$ über der ganzen Meßstrecke im Verschleißbereich I (Bild 7.33). Durch die niedrigen Reibkräfte pendelt sich die Temperatur im thermischen Gleichgewicht zwischen 55°C und 60°C ein. Dieses Tribosystem dient den Versuchen zum Einfluß von Füll- und Zwischenstoffen auf das Verschleißverhalten von Mesophasenkohlenstoff bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min als Referenzprobe. Eine Messung der Oberflächenrauheit nach den Versuchsdurchläufen ergibt eine Aufrauhung der Gleitoberfläche der glatten GG25 Scheibe von $R_z=3,06 \mu\text{m}$ auf $R_z=4 \mu\text{m}$. Dagegen wird die Oberfläche der rauhen ($R_z=6,65 \mu\text{m}$) GG25 Scheibe auf $R_z=5,6 \mu\text{m}$ geglättet.

7.2.1.4 Einfluß der Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs

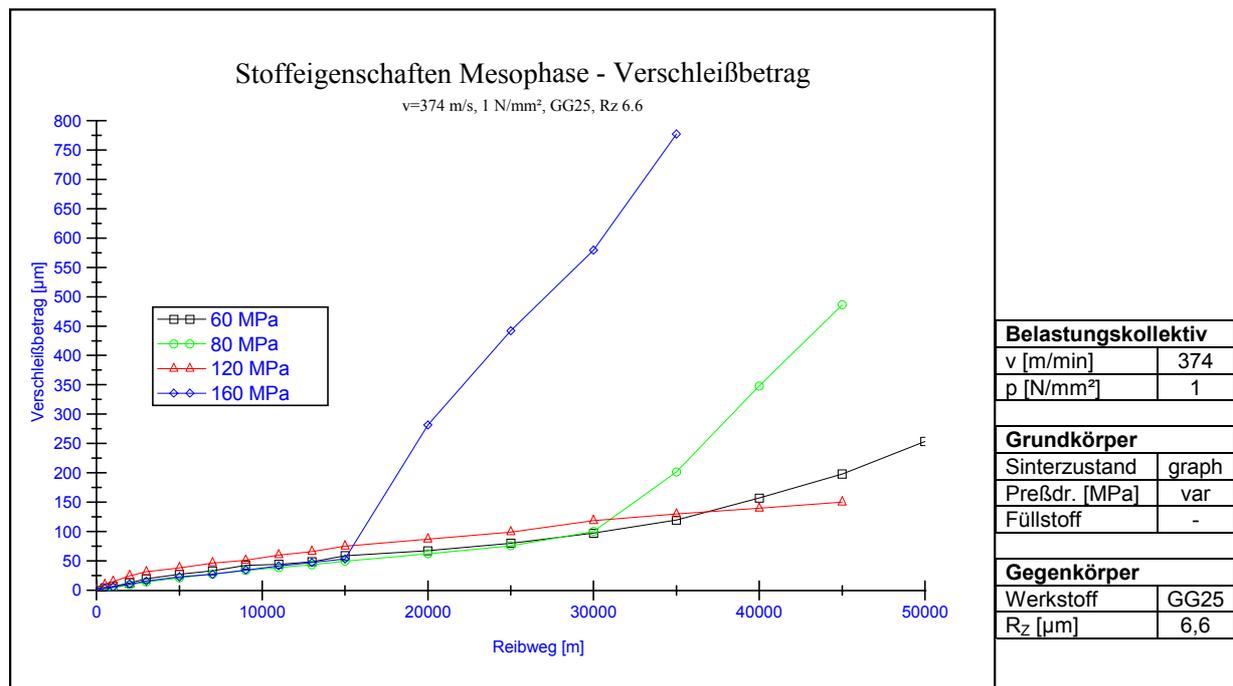


Bild 7.29 Linearer Verschleißbetrag des Mesophasenkohlenstoffs in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften der graphitierten Sinterkörper

Die Untersuchung des Einflusses der Stoffeigenschaften (vgl. Kapitel 7.1.3) des Mesophasenkohlenstoffs erfolgt an Proben, die bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min mit einer Flächenpressung von 1 N/mm² gegen GG25 Scheiben der mittleren Rauhtiefe $6,6 \mu\text{m}$ laufen. Getestet werden graphitierte Sinterkörper mit einem Grundkörperpreßdruck von 60 MPa, 80 MPa, 120 MPa und 160 MPa.

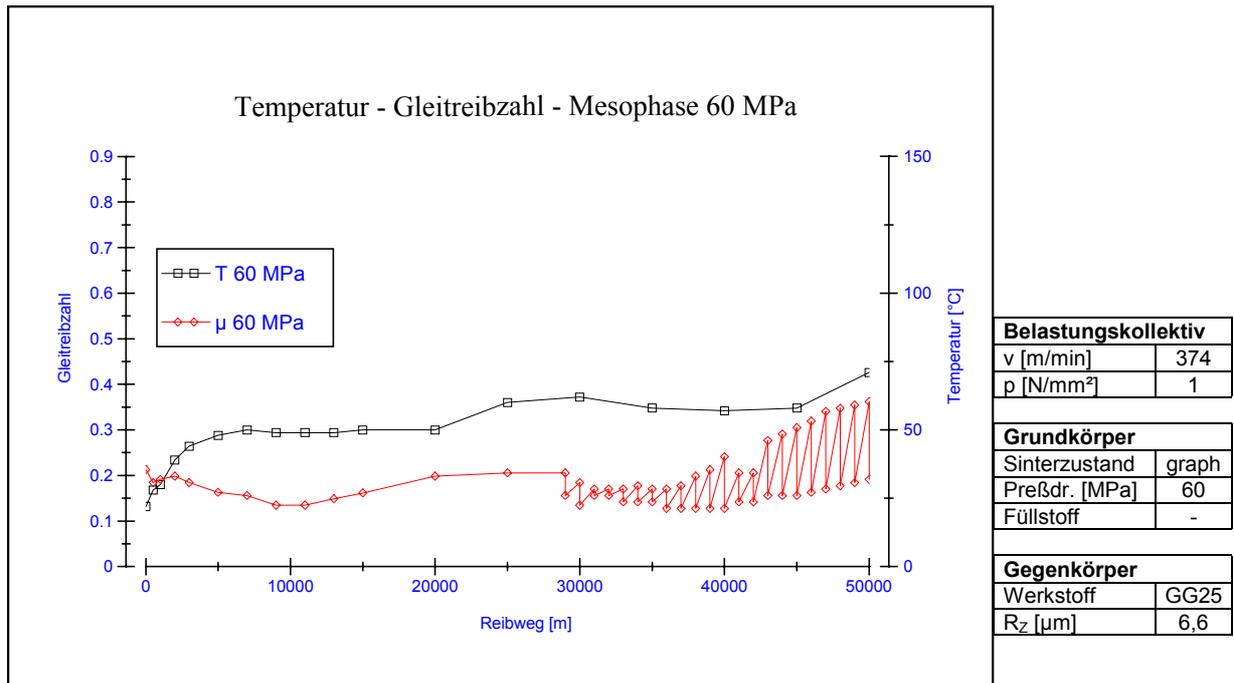


Bild 7.30 Temperatur und Gleitreibzahl; graphitierter Mesophasenkohlenstoff 60 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 μm

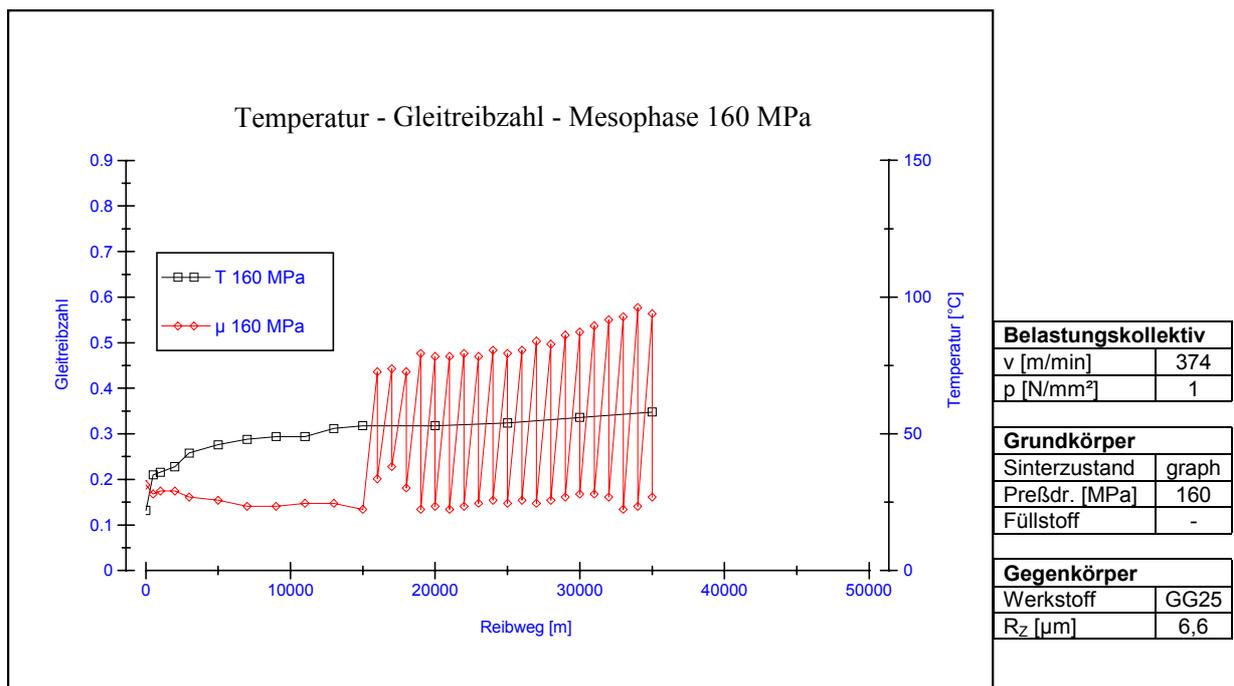


Bild 7.31 Temperatur und Gleitreibzahl; graphitierter Mesophasenkohlenstoff 160 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 μm

Die Verschleißintensität nach dem Einlauf im Verschleißbereich I (Bild 7.29) ist unabhängig von den Stoffeigenschaften der beteiligten Mesophasenkohlenstoffsinterkörper. Je höher die Grünkörperdichte ist, desto kürzer ist der Gleitweg bis das Tribosystem in den Verschleißbereich II übergeht. Eine Ausnahme bildet das System mit der bei 120 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffprobe. Es konnte ohne Zufuhr von Wärme in mehreren Versuchen nicht zum Schwingen angeregt werden. Die Verschleißintensität im Bereich I beträgt für alle Proben $2,8 \cdot 10^{-9}$ m/m. Im Verschleiß-

bereich II steigt die Verschleißintensität mit der Grünkörperdichte des Sinterkörpers. Es werden Verschleißintensitäten von $8,3 \cdot 10^{-9}$ m/m für Proben mit 60 MPa Grünkörperpreßdruck bis $3,6 \cdot 10^{-8}$ m/m für Proben mit 160 MPa Grünkörperpreßdruck gemessen.

Ein Vergleich der aufgezeichneten Gleitreibzahlen und Temperaturen für die Mesophasenkohlenstoffprobe mit 60 MPa Grünkörperpreßdruck (Bild 7.30) und die Probe mit 160 MPa Grünkörperpreßdruck (Bild 7.31) bei 50°C Scheibentemperatur zeigt, daß beide Gleitreibzahlen im Verschleißbereich I ca. 0,16 betragen. Die Gleitreibzahl in Verschleißbereich I ist also unabhängig von den Stoffeigenschaften der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper. Im Verschleißbereich II ist dagegen deutlich die Tendenz zu höheren maximalen Gleitreibzahlen der einsetzenden Schwankung bei höherer Grünkörperdichte zu beobachten. Die Minima der Schwankung der Reibkraft liegen bei allen Proben im selben Bereich. Es wird der direkte Einfluß der Temperaturentwicklung auf die Reibkraft deutlich.

7.2.1.5 Einfluß von Füll- und Zusatzstoffen

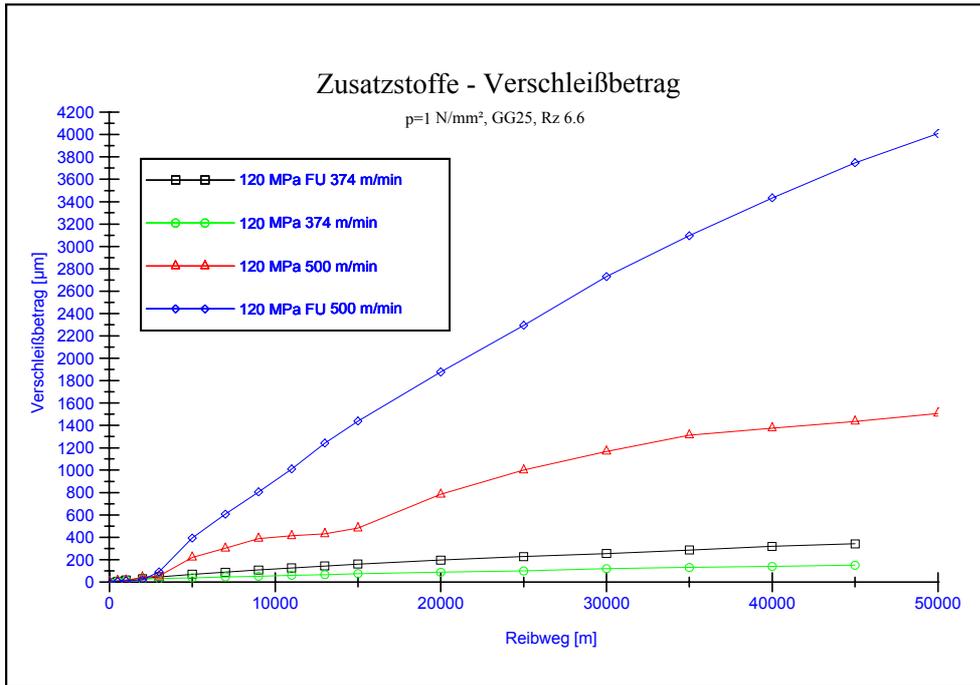
Als Füll- und Zusatzstoffe werden dem Grünkörper Kupferpulver und Fullerene beigemischt.

Fullerene

Fullerene werden durch Infiltration (vgl. Kapitel 6.5.1.2) in die bereits gesinterte und graphitierte Struktur eines mit 120 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffs eingebracht. Die Proben drücken zur Untersuchung des Reib- und Verschleißverhaltens mit einer Flächenpressung von 1 N/mm^2 gegen eine GG25- Scheibe mit einer Oberflächenrauheit von $R_z=6,6 \text{ }\mu\text{m}$. Der Versuch findet bei den Gleitgeschwindigkeiten 374 m/min und 500 m/min statt.

Bei niedriger Geschwindigkeit (374 m/min) bleibt die Verschleißcharakteristik des fullereninfiltrierten Mesophasenkohlenstoffs während des gesamten Versuchs im Verschleißbereich I (Bild 7.32). Die Verschleißintensität für die fullerenhaltige Probe läßt sich zu $6,4 \cdot 10^{-9}$ m/m aus der Kurve des linearen Verschleißbetrags bestimmen. Im direkten Vergleich mit ihrem nichtinfiltrierten Pendant (Referenzkurve aus Kapitel 7.2.1.3 – Bild 7.27) verschleißt die infiltrierte Probe mehr als doppelt so schnell. Aussagen über den Einfluß der Fullerene auf die Verschleißintensität in Verschleißbereich I bei höheren Geschwindigkeiten (500 m/min) können aus den aufgezeichneten Daten nicht gemacht werden, da die fullerengefüllten und reinen Mesophasenkohlenstoffproben zu schnell in die Verschleißcharakteristik des Bereichs II wechseln. Im Verschleißbereich II hat der fullereninfiltrierte Mesophasenkohlenstoff eine wesentlich höhere Verschleißintensität als die nicht infiltrierte Probe (Referenzkurve aus Kapitel 7.2.2.1 – Bild 7.37).

Es stellt sich die Frage, ob Fullerene die Reibkräfte zwischen den Grenzflächen vermindern (vgl. Kapitel 2.5.1). Eine Antwort hierzu liefert ein Vergleich der während der Verschleißversuche über dem Gleitweg und der Scheibentemperatur aufgezeichneten Gleitreibzahlen (Bilder 7.33 und 7.34).

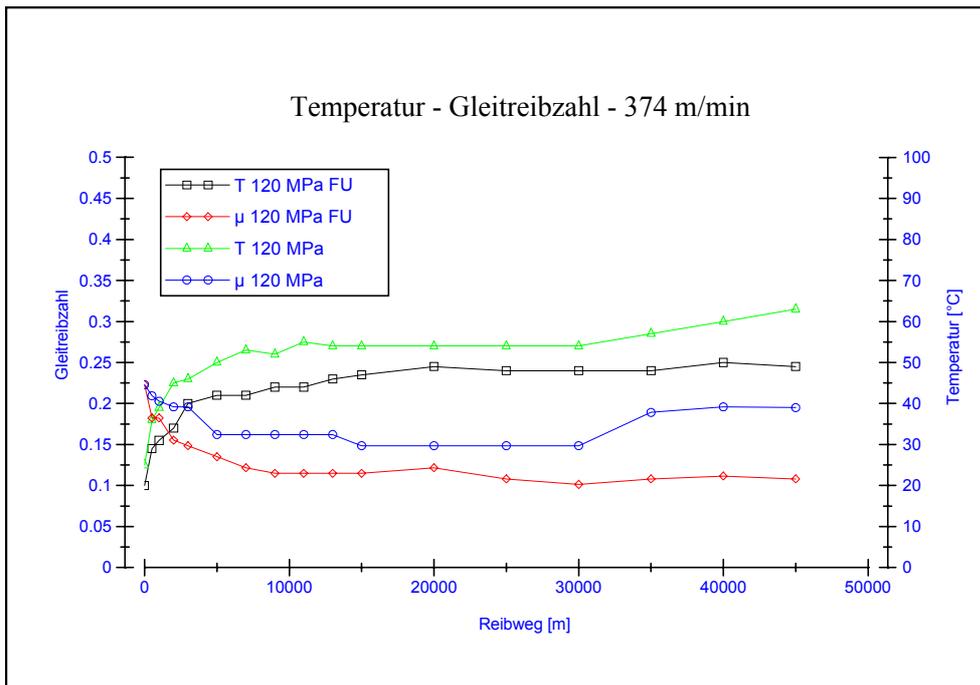


Belastungskollektiv	
v [m/min]	374
p [N/mm ²]	1

Grundkörper	
Sinterzustand	graph
Preßdr. [MPa]	120
Füllstoff	-
	Full.

Gegenkörper	
Werkstoff	GG25
Rz [µm]	6,6

Bild 7.32 Wirkung von infiltrierten Fullerenen auf den linearen Verschleißbetrag eines mit 120 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffs



Belastungskollektiv	
v [m/min]	374
p [N/mm ²]	1

Grundkörper	
Sinterzustand	graph
Preßdr. [MPa]	120
Füllstoff	-
	Full.

Gegenkörper	
Werkstoff	GG25
Rz [µm]	6,6

Bild 7.33 Temperatur und Gleitreibzahl; graph. Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 µm; mit und ohne Fullerene bei 374 m/min

Die Kurve der gemessenen Gleitreibzahlen der fullerengefüllten Probe im Verschleißbereich I liegt bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min immer unterhalb der Kurve des reinen Mesophasenkohlenstoffs. In Verschleißbereich I verbessern die Fullerene tendenziell die Gleitreibzahl der Werkstoffpaarung Mesophasenkohlenstoff graphitiert - GG25.

Bei einer Geschwindigkeit von 500 m/min beginnen die aufgezeichneten Reibkräfte der fullerenhaltigen Probe nach dem gleichen Gleitweg wie die der reinen Mesophasenkohlenstoffprobe zu schwanken (Bild 7.34). Fullerene haben hier keinen wesentlichen Einfluß auf den Wechsel des Tribosystems von Verschleißbereich I in den Verschleißbereich II. Unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs der GG25 Scheibe bleiben die unteren Reibkräfte der Schwankung durch die Fullerenanreicherung nahezu unverändert. Lediglich die Amplitude der Schwankung wird wesentlich kleiner als bei der reinen Mesophasenkohlenstoffprobe.

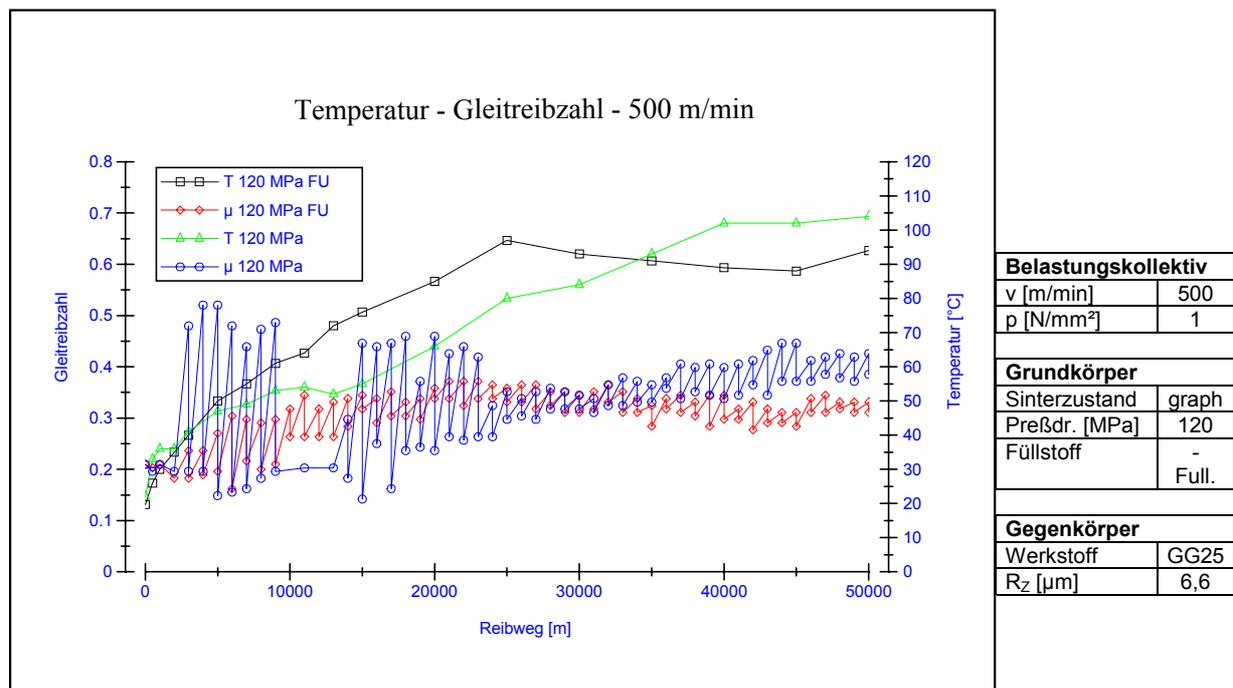


Bild 7.34 Temperatur und Gleitreibzahl; graph. Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 μm; mit und ohne Fullerene bei 500 m/min

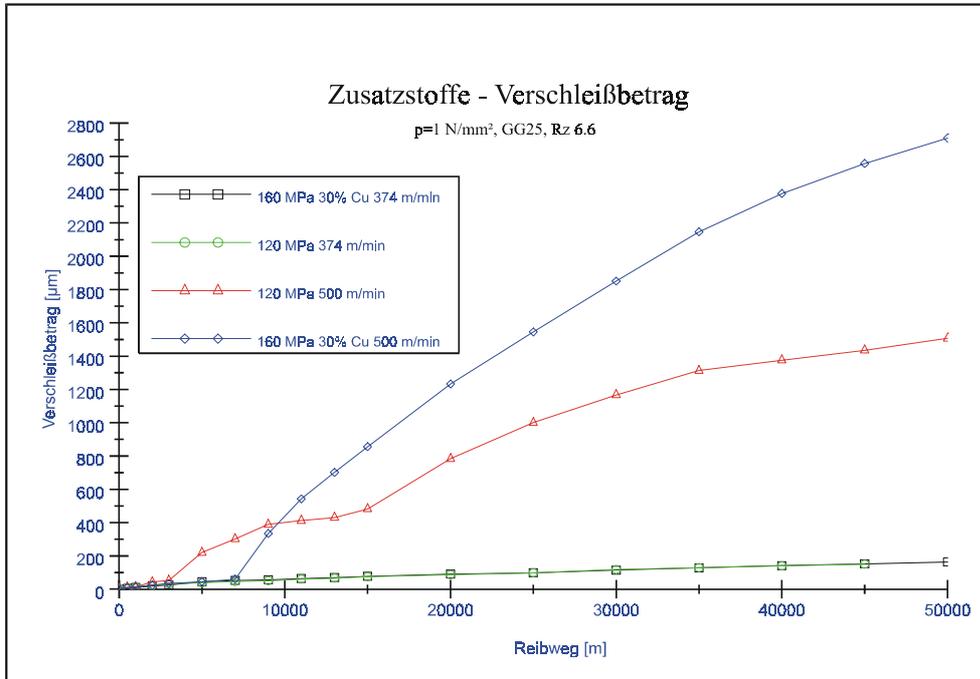
Kupfer

In weiteren Versuchen mit den gleichen Parametern wie bei den mit Fullerenen infiltrierten Mesophasenkohlenstoffproben wird das Reib- und Verschleißverhalten des durch den Kupferverlust beim Graphitieren veränderten Mesophasenkohlenstoffs untersucht. Der Stift besteht aus einer mit 30% Kupferpulver gefüllten, bei 160 MPa Grünkörperpreßdruck hergestellten, graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe.

Im Geschwindigkeitsbereich von 374 m/min verbleibt die durch den Kupferverlust stark poröse Mesophasenkohlenstoffprobe im Verschleißbereich I (Bild 7.35). Ihre linearen Verschleißbeträge und die Verschleißintensität sind identisch mit denen einer bei 120 MPa gepreßten und graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe (Referenzkurve aus Kapitel 7.2.1.3 –Bild 7.27 übertragen). Auch die Gleitreibzahlen im Verschleißbereich I sind nahezu identisch.

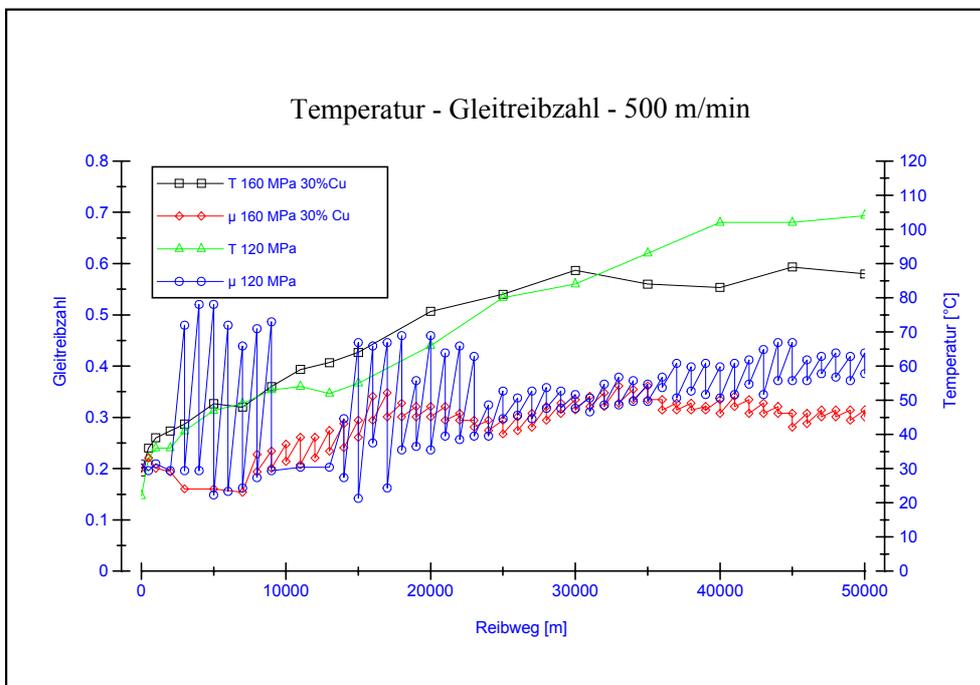
Bei höheren Geschwindigkeiten differiert das Verschleißverhalten stark von der unveränderten Mesophasenkohlenstoffprobe. Die ehemals kupferhaltige Probe beginnt deutlich später vom Verschleißbereich I in den Bereich II zu wechseln (Bild 7.36). Dafür zeigt sie im Bereich II eine wesentlich höhere Verschleißintensität (Bild 7.35). Unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses der Scheibe werden bei beiden

Proben ähnliche Reibkräfte für die Untergrenze der Schwankung erreicht. Die Schwankungsamplitude der durch das Kupfer porös gewordenen Probe ist deutlich niedriger als bei der Mesophasenkohlenstoffprobe ohne Kupfer im Grünkörper (Bild 7.36).



Belastungskollektiv	
v [m/min]	374
	500
p [N/mm ²]	1
Grundkörper	
Sinterzustand	graph
Preßdr. [MPa]	120
	160
Füllstoff	-
	'Cu'
Gegenkörper	
Werkstoff	GG25
Rz [µm]	6,6

Bild 7.35 Wirkung von Kupfer im Grünkörper auf den linearen Verschleißbetrag eines mit 160 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffs



Belastungskollektiv	
v [m/min]	500
p [N/mm ²]	1
Grundkörper	
Sinterzustand	graph
Preßdr. [MPa]	120
	160
Füllstoff	-
	'Cu'
Gegenkörper	
Werkstoff	GG25
Rz [µm]	6,6

Bild 7.36 Temperatur und Gleitreibzahl; graph. Mesophasenkohlenstoff 160 MPa Grünkörperpreßdruck mit Kupfer im Grünkörper- GG25 R_z=6,6 µm bei 500 m/min

7.2.2 Analyse des Belastungskollektivs

Die Wirkung der Belastungsparameter Geschwindigkeit, Flächenpressung und Temperatur auf die Verschleißintensität des Stifts und die Gleitreibzahl werden im Tribosystem mit graphitierten Mesophasenkohlenstoffprüfkörpern, die mit 120 MPa gepreßt wurden, und GG25 Scheiben der Oberflächenrauheit $R_z=6,6 \mu\text{m}$ untersucht.

7.2.2.1 Parameterstudie Gleitgeschwindigkeit

Bei den Versuchsreihen zur Analyse des Einflusses der Gleitgeschwindigkeit drücken die Proben mit einer Flächenpressung von 1 N/mm^2 gegen die Graugußscheibe. Die während der Versuchsdauer konstante Gleitgeschwindigkeit wird zwischen 150 m/min und 600 m/min eingestellt.

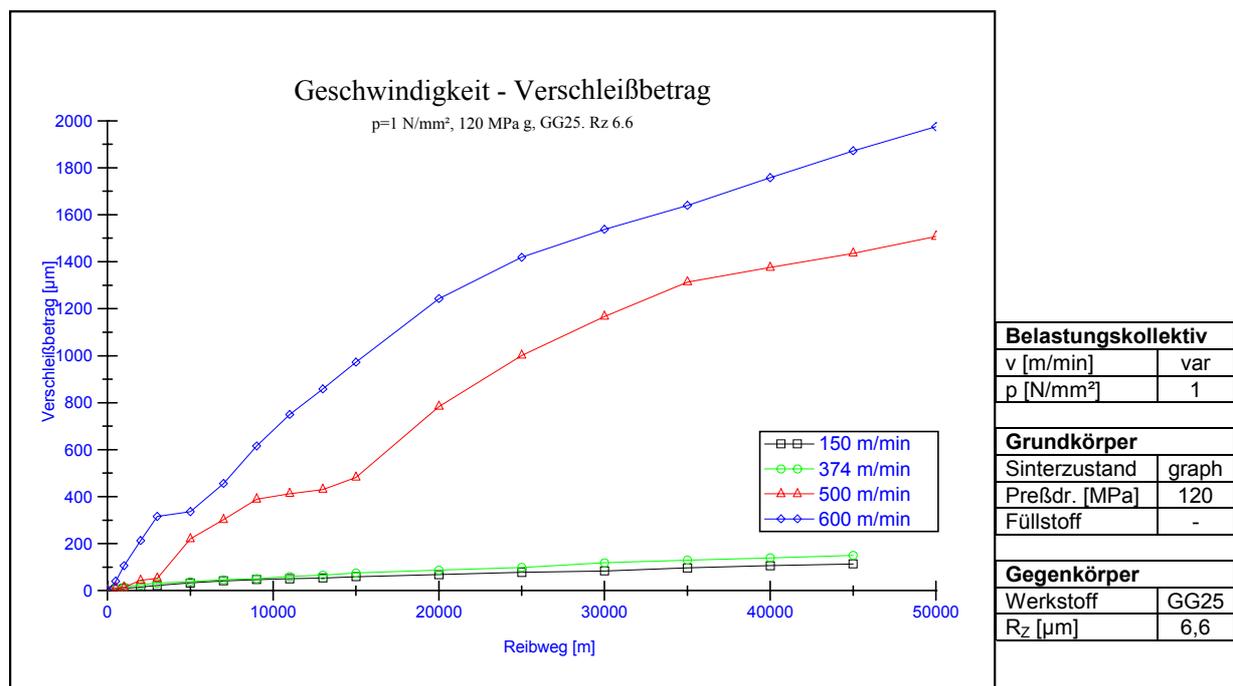


Bild 7.37 Linearer Verschleißbetrag von graphitiertem Mesophasenkohlenstoff in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit

Im Geschwindigkeitsbereich bis 374 m/min verlaufen die aufgezeichneten Meßkurven des linearen Verschleißbetrags des Mesophasenkohlenstoffs über den ganzen Versuchszeitraum im Verschleißbereich I (Bild 7.37). Hier steigt die Verschleißintensität mit zunehmender Geschwindigkeit leicht an. Tribosysteme, die bei 500 m/min beziehungsweise 600 m/min betrieben werden, gehen mit steigender Geschwindigkeit nach einem kürzeren Gleitweg vom Verschleißbereich I in den Verschleißbereich II über. Mit der Geschwindigkeit steigt die gemessene Verschleißintensität.

Charakteristisch für hohe Gleitgeschwindigkeiten ist ein Rückgang der Verschleißintensität am Ende des Verschleißbereichs II. Für die bei 600 m/min gefahrene Mesophasenkohlenstoffprobe ist dieser Punkt nach einem Gleitweg von $25\,000 \text{ m}$ erreicht, während die bei 500 m/min gefahrene Probe erst bei $35\,000 \text{ m}$ an diesen Punkt gelangt. Danach stellt sich ein linearer Verlauf des linearen Verschleißbetrags ein. Dieser Bereich stellt einen zusätzlichen Verschleißbereich dar und wird als Verschleißbereich III definiert.

Mit steigender Geschwindigkeit sinkt die Reibkraft in Verschleißbereich I. So beträgt die Gleitreibzahl bei 150 m/min und 50°C 0,27 und sinkt bei 374 m/min auf 0,17 (vgl. Bild 7.33). Ein Vergleich der Gleitreibzahlen erscheint zwischen den Geschwindigkeiten 500 m/min und 600 m/min im Verschleißbereich II wegen der starken Schwankungen nicht sinnvoll.

Die Aufzeichnung der Gleitreibzahl über dem Reibweg und der Temperatur gibt den charakteristischen Zusammenhang zwischen der Schwankung der Reibkraft und den Verschleißbereichen wieder (Bild 7.38). Den Übergang vom Verschleißbereich II in den Verschleißbereich III kennzeichnet eine deutliche Abnahme der Schwankungsamplitude. Bei einer Geschwindigkeit von 600 m/min ist im Bereich III keine nennenswerte Amplitude mehr vorhanden. Scheibentemperatur und Gleitreibungszahl verändern sich kaum.

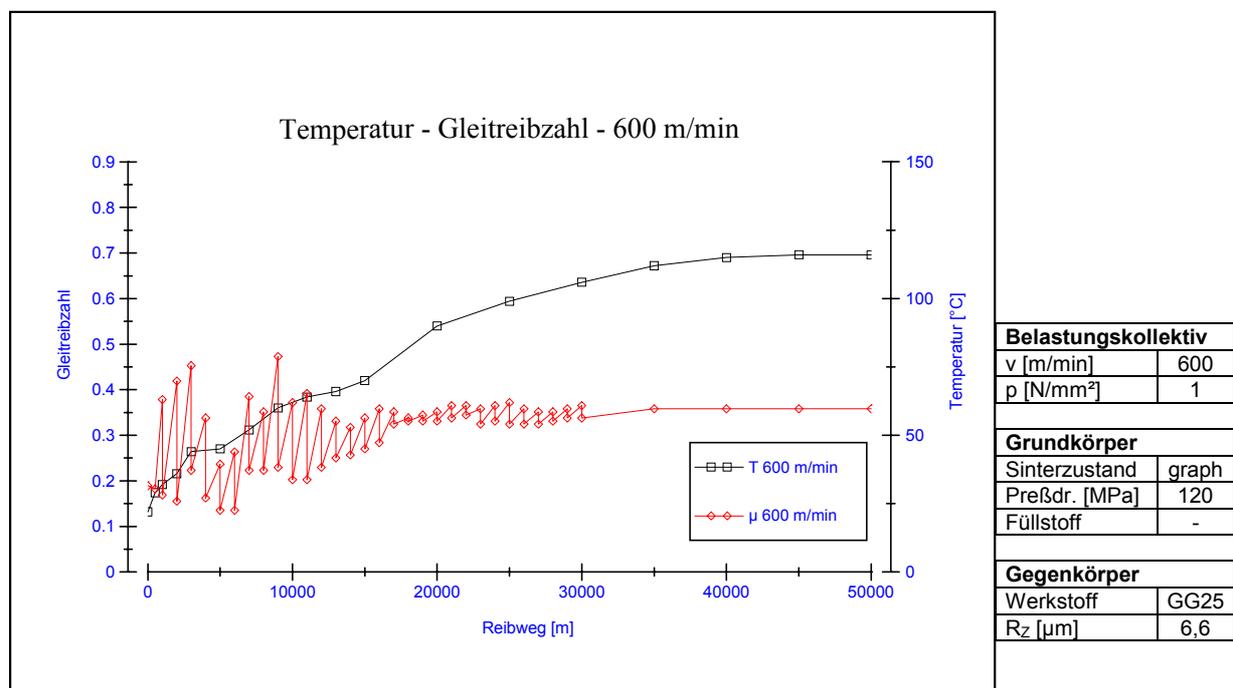


Bild 7.38 Temperatur und Gleitreibzahl; graph. Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 μm bei 600 m/min

7.2.2.2 Parameterstudie Flächenpressung

Die Versuche zur Analyse des Einflusses der Flächenpressung auf Reibung und Verschleiß finden bei einer konstanten Gleitgeschwindigkeit von 374 m/min statt. Als Flächenpressung zwischen Stift und Scheibe werden 0,5 N/mm², 1 N/mm² und 1,5 N/mm² gewählt.

Aus den gemessenen linearen Verschleißbeträgen geht die Tendenz hervor, daß die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffstifts in Verschleißbereich I mit der Flächenpressung steigt (Bild 7.39). Bei einer Flächenpressung von 1,5 N/mm² wechselt die Charakteristik des linearen Verschleißbetrags nach einem sehr kurzen Gleitweg in den Verschleißbereich II mit einer wesentlich höheren Verschleißintensität als sie in Verschleißbereich I erreicht wird.

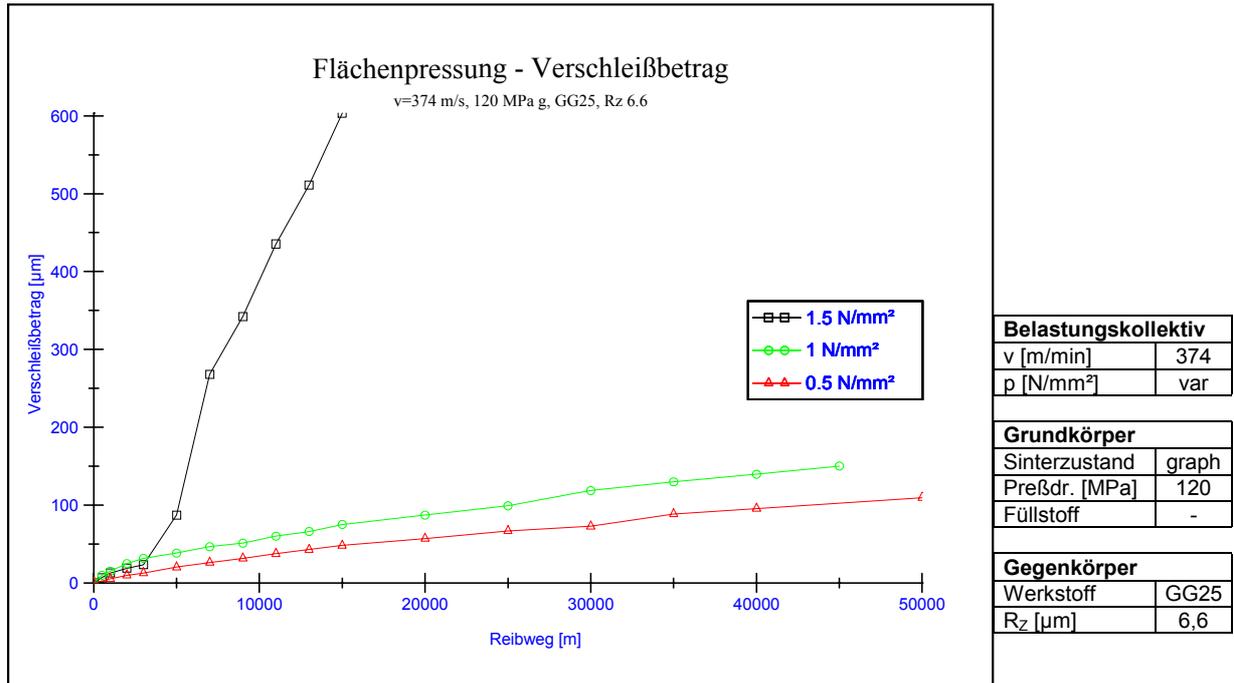


Bild 7.39 Linearer Verschleißbetrag von graphitiertem Mesophasenkohlenstoff in Abhängigkeit von der Flächenpressung

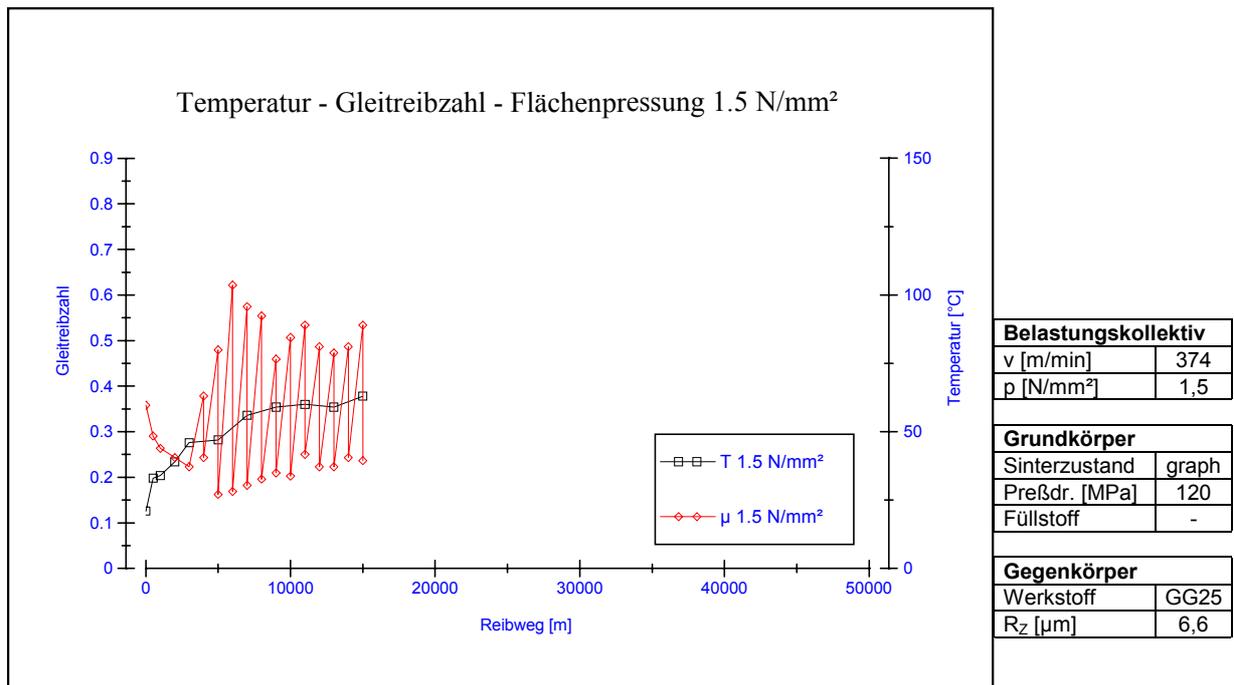


Bild 7.40 Temperatur und Gleitreibzahl; graph. Mesophasenkohlenstoff 120 MPa Grünkörperpreßdruck - GG25 R_z=6,6 µm bei 374 m/min und 1,5 N/mm²

Die Gleitreibzahl im Verschleißbereich I sinkt mit der Flächenpressung. Bei 50°C und 0,5 N/mm² beträgt der gemessene Wert 0,23 und fällt bei 1 N/mm² auf 0,17 (vgl. Bild 7.33). Im Tribosystem mit der Flächenpressung 1,5 N/mm² beginnt die Reibkraft nach einem kurzen Gleitweg parallel zum Anstieg der Verschleißintensität zu schwanken, was einen Wechsel in den Verschleißbereich II bedeutet (Bild 7.40). Ein

sonst gleichartiges System mit Flächenpressung 1 N/mm^2 verläßt den Verschleißbereich I dagegen nicht (vgl. Bild 7.33 u. Bild 7.39)

7.2.2.3 Parameterstudie Gleitreibzahl - Temperatur - Geschwindigkeit

Für die Studie der Gleitreibzahl über der Temperatur bei verschiedenen Geschwindigkeiten wird die Temperaturmessung des Stift- Scheibe- Versuchsstands modifiziert. Bislang wurde die Temperatur der Scheibe durch Abtasten im Stillstand mit einem speziellen Oberflächenthermoelement gemessen. Diese Temperatur gibt jeweils die Scheibentemperatur direkt nach einem Versuchsintervall wieder.

Zur Aufnahme der Gleitreibzahl bei konstanter Geschwindigkeit werden graphitierte Mesophasenkohlenstoffproben, die bei 100 MPa Preßdruck hergestellt wurden, mit einer Flächenpressung von 2 N/mm^2 gegen eine GG25 Scheibe mit mittlerer Rauhtiefe $6,6 \mu\text{m}$ gefahren. Während des Versuchs zeichnet ein Thermoelement, das in den Mesophasenkohlenstoffstift implementiert ist, die Temperatur in der Nähe des Reibkontakts auf (vgl. Kapitel 6.5.2). Die gemessene Temperatur ist zwar nicht die eigentliche Kontakttemperatur, läßt aber Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit der Gleitreibzahl zu.

Bei Versuchsbeginn ist die Scheibe eingelaufen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Tribosystem befindet sich während des ganzen Versuchszeitraums in Verschleißbereich I.

Mit der Temperatur des Mesophasenkohlenstoffstifts steigt bei gleicher Geschwindigkeit der Scheibe die Gleitreibzahl. Ein Vergleich verschiedener Gleitgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur zeigt, daß mit steigender Geschwindigkeit die Gleitreibzahl sinkt (Bild 7.41).

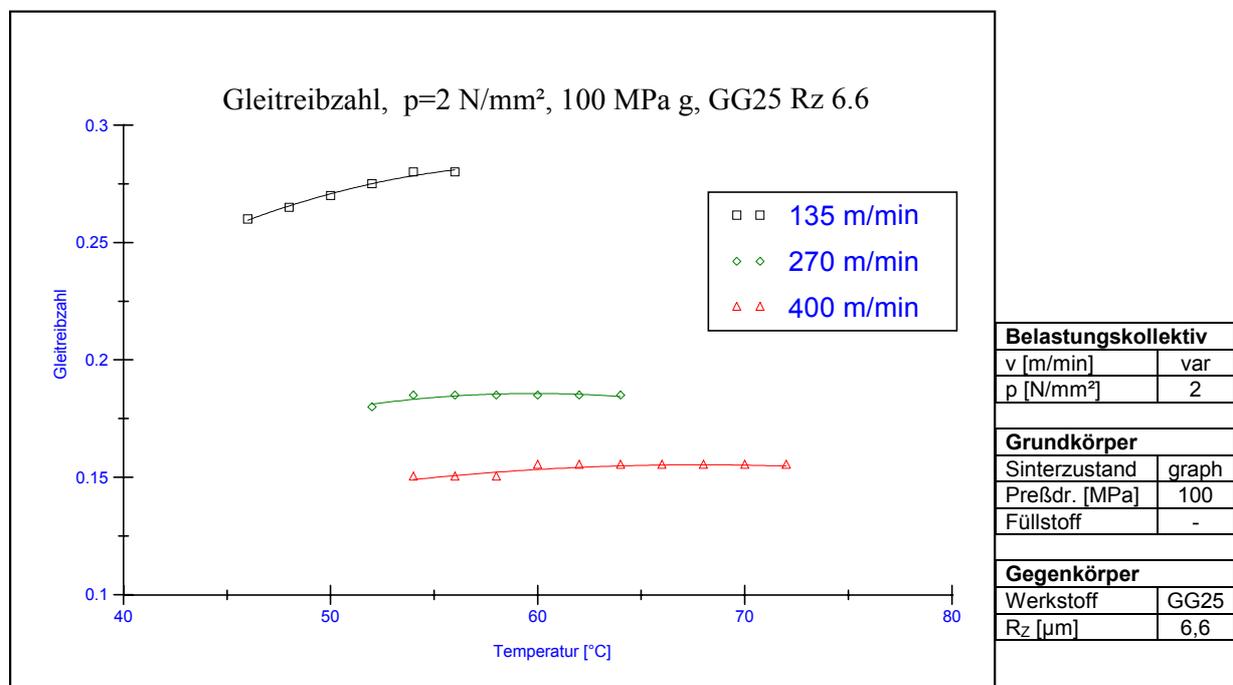


Bild 7.41 Abhängigkeit der Gleitreibzahl von der Mesophasenkohlenstofftemperatur und der Gleitgeschwindigkeit in Verschleißbereich I

7.2.3 Einfluß eines Zwischenstoffs

Die Untersuchung des Einflusses eines Zwischenstoffs auf die tribologischen Eigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs erfolgt am Tribosystem mit graphitiertem Mesophasenkohlenstoff, der bei 120 MPa gepreßt wurde, und GG25 als Scheibenwerkstoff mit einer mittleren Rauhtiefe von $R_z=6,6 \mu\text{m}$. Es werden die Geschwindigkeiten 374 m/min und 600 m/min bei einer Flächenpressung von 1 N/mm^2 gefahren. Als Zwischenstoff dient ein hochtemperaturbeständiges Öl.

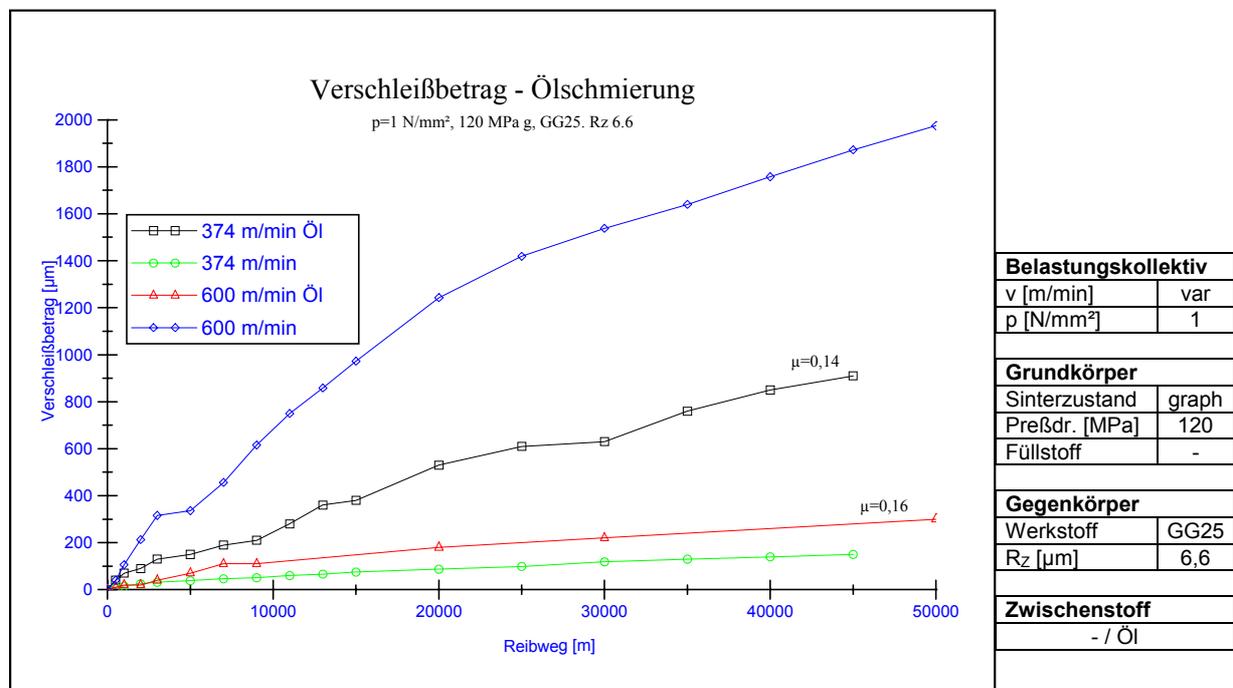


Bild 7.42 Linearer Verschleißbetrag des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs in Abhängigkeit vom Zwischenstoff Öl und der Gleitgeschwindigkeit

Der lineare Verschleißbetrag der Mesophasenkohlenstoffprüfkörper im Tribosystem mit dem Zwischenstoff Öl ist stark von der Geschwindigkeit abhängig (Bild 7.42). Mit steigender Geschwindigkeit sinkt die Verschleißintensität. Bei den durchgeführten Messungen ist die Gleitreibungszahl im geschmierten Tribosystem von 0,14 für die Gleitgeschwindigkeit 374 m/min auf 0,16 für die Gleitgeschwindigkeit 600 m/min angestiegen. Es ist festzustellen, daß bei niedrigen Geschwindigkeiten (374 m/min) der Schmierstoff Öl die Verschleißintensität des Stifts gegenüber dem Tribosystem ohne Zwischenstoff, das sich im Verschleißbereich I befindet, erheblich ansteigen läßt. Bei hohen Geschwindigkeiten (600 m/min) verhindert das Öl durch die entstehenden guten EHD- Bedingungen das Auftreten von Schwankungen in der Reibkraft, wie sie in trockenen Tribosystemen zu beobachten waren. Dadurch ist eine deutliche Verminderung der Verschleißintensität des Stifts bei den gleichen Belastungsparametern zu messen.

Wird die Ölzufuhr unterbrochen, trocknet der Ölfilm, der die Verschleißprodukte der Reibpartner enthält, auf der Graugußscheibe ein. Der getrocknete Film weist bei 374 m/min und 50°C Stiftemperatur eine Gleitreibungszahl von 0,23 auf. Seine Konsistenz ist zäh und klebrig. Die angetrocknete Schicht löst sich und das Tribosystem geht in den Zustand über, wie er unter Trockenreibungsbedingungen vorherrscht. Dieser Prozeß ist durch erneute Ölzufuhr reversibel.

7.3 Verschleißmechanismen

7.3.1 Reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoff

Die im Rasterelektronenmikroskop untersuchten Grund- und Gegenkörper stammen aus den in Kapitel 7.2.1.1 beschriebenen Stift- Scheibe- Versuchen. In den Versuchen wurden bei 120 MPa gepreßte reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoffproben bei 374 m/min mit einer Flächenpressung von 1 N/mm² gegen eine nitrierte 50 CrMo 4, eine St37 und eine GG25 Scheibe gefahren.

7.3.1.1 Harter Grundkörper (50 CrMo 4 nitriert)

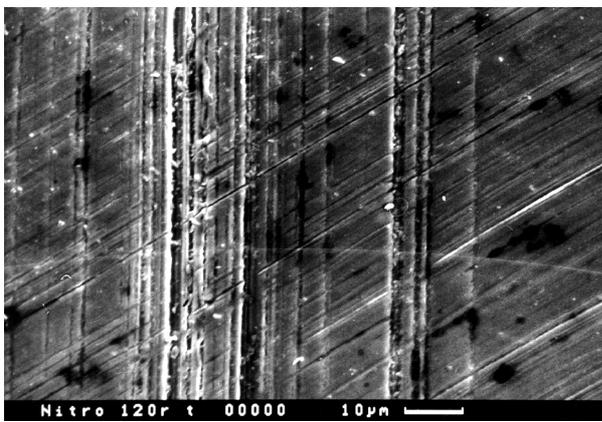


Bild 7.43 50 CrMo 4 nitriert Oberfläche neu

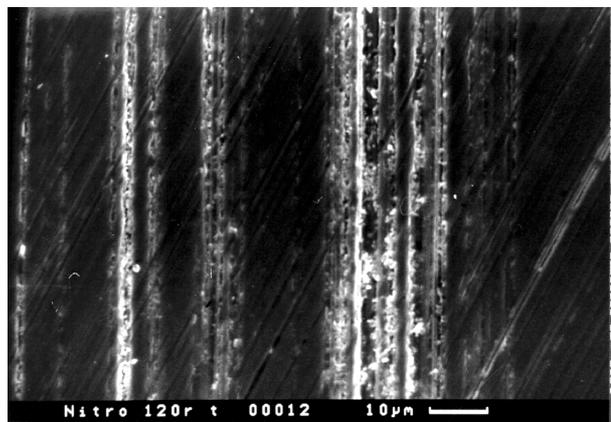


Bild 7.45 Oberfläche aus Bild 7.44 gereinigt

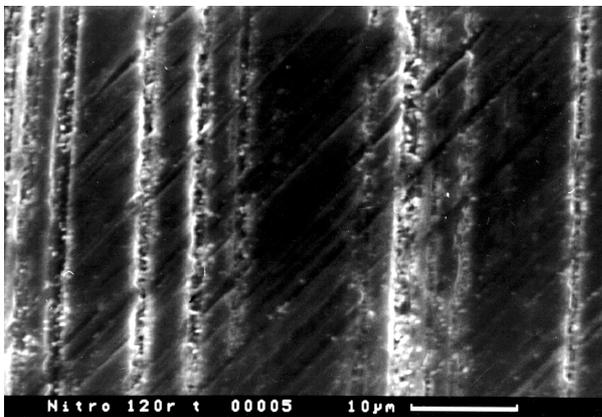


Bild 7.44 50 CrMo 4 nitriert gelaufen gegen eine bei 120 MPa gepreßte reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoffprobe

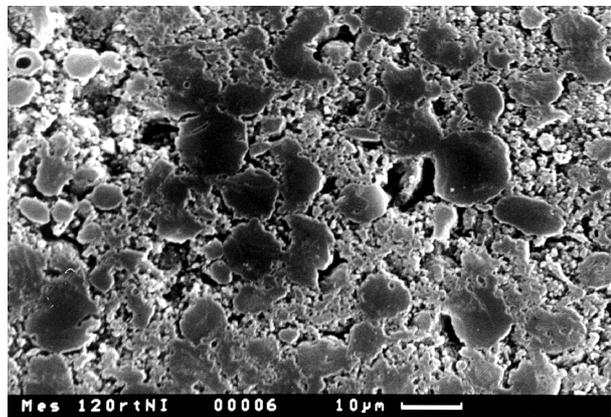


Bild 7.46 Abrasionspuren auf der gegen den nitrierten 50 CrMo 4 gelaufenen reaktionsgesinterter Mesophasenkohlenstoffprobe

Im ursprünglichen Zustand der nitrierten 50 CrMo 4 Scheibe sind Riefen, die bei der Bearbeitung der Oberfläche mit einer Flächenschleifmaschine entstanden sind, zu erkennen (Bild 7.43). Die mittlere Rauhtiefe beträgt 2 µm. Nach dem Verschleißversuch sind die Riefen mit zahlreichen Mesophasenkohlenstoffpartikeln gefüllt (Bild 7.44). Wie die Reinigung im Ultraschallbad zeigt, haften die Verschleißpartikel nur lose am metallischen Grundwerkstoff (Bild 7.45). Sie sind also nicht durch starke Adhäsionskräfte ans Metall gebunden. Auf der harten Oberfläche der nitrierten Scheibe entstehen durch den Reibkontakt mit dem Mesophasenkohlenstoffstift, der

von rechts oben nach links unten (Bilder 7.44 und 7.45) gleitet, keine ausgeprägten Verschleißspuren.

Der Mesophasenkohlenstoffstift zeigt deutliche Verschleißspuren (Bild 7.46). Auch hier finden sich keine adhäsiv gebundenen Abriebprodukte. In den freigelegten Poren des Sinterkörpers lassen sich einzelne lose Verschleißpartikel ausmachen. Die Mesophasenkohlenstoffsphärolite werden plan abgeschliffen. Vom Verschleißerscheinungsbild der beiden am Tribosystem beteiligten Körper ist davon auszugehen, daß der Mesophasenkohlenstoff vom eigenen feinkörnigen Abrieb gleichmäßig über die gesamte Oberfläche abrasiv abgetragen wird.

7.3.1.2 Weicher Grundkörper (St37)

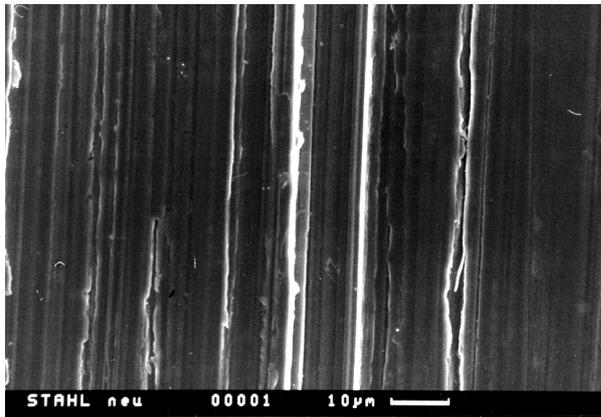


Bild 7.47 St37 ursprüngliche Oberfläche

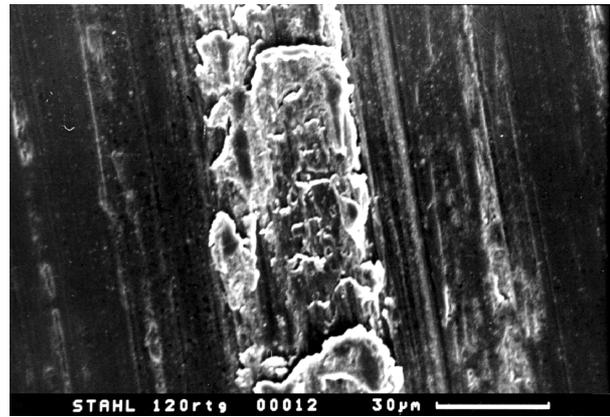


Bild 7.49 Oberfläche aus Bild 7.48 gereinigt

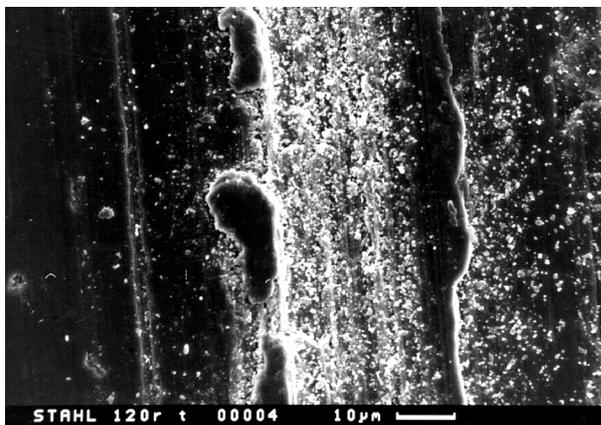


Bild 7.48 St37 gelaufen gegen eine bei 120 MPa gepreßte reaktionsgesinterte Mesophasenkohlenstoffprobe

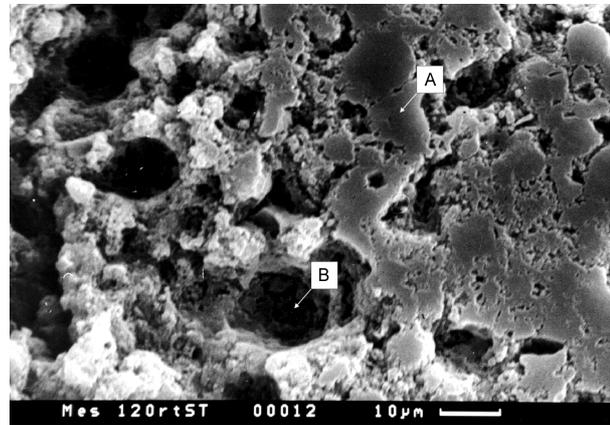


Bild 7.50 Ausbrechen von ganzen Körnern aus der gegen St37 gelaufenen reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffprobe

Im Ursprungszustand sind auf der St37 Oberfläche Schleifriefen sichtbar (Bild 7.47). Die mittlere Rauhtiefe beträgt $1,8 \mu\text{m}$. Nach der Gleitbeanspruchung mit dem reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffstift zeigt sich ein Verschleißbild, das im ersten Moment an starken Furchungverschleiß erinnert (Bild 7.48 – Gleitrichtung von unten nach oben). Das aus der Rinne verdrängte Material häuft sich scheinbar am Furchenrand an. Nach einer Reinigung der Oberfläche im Ultraschallbad mit Ethylalkohol verschwinden die Anhäufungen und das lose körnige Material (Bild 7.49). Unter der Oberfläche erscheint im ehemaligen Rinnengrund das typische Verschleißbild der Oberflächenzerrüttung mit Rissen in Richtung der beim Übergleiten auftretenden

Schubspannungen (vgl. Kapitel 2.1.3.3). Die aus den Verschleißprodukten gebildeten Furchenränder waren lediglich schwach durch Adhäsionskräfte an die Metalloberfläche gebunden. Bis auf die schon mit unbewaffnetem Auge gut zu erkennende Verschleißspur erscheint die Oberfläche des St37 auch im REM absolut glatt geschliffen.

Auf der dazugehörigen Lauffläche des Mesophasenkohlenstoffstifts treten ähnliche Verschleißmechanismen wie bei dem im Kapitel 7.3.1.1 beschriebenen harten Gegenkörper auf (Bild 7.50). Die Mesophasenkohlenstoffsphärolite werden flächig abgetragen (A). Durch die Oberflächenzerrüttung des St37 kommt es hier zu starkem abrasivem Verschleiß. Ganze Mesophasenkohlenstoffkörner lockern sich (B) und zerbrechen zwischen den Reibpartnern.

7.3.1.3 Grundkörper mit selbstschmierenden Effekten (GG25)

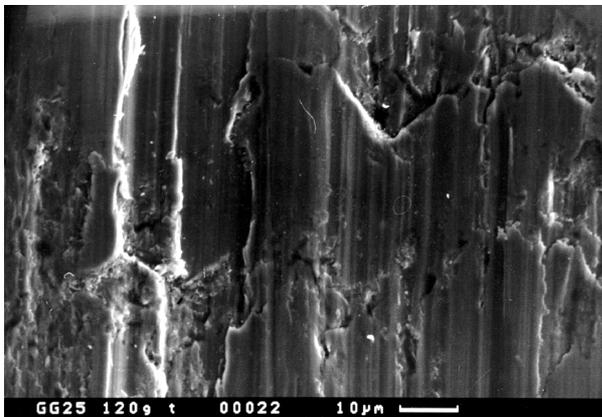


Bild 7.51 GG25 ursprüngliche Oberfläche

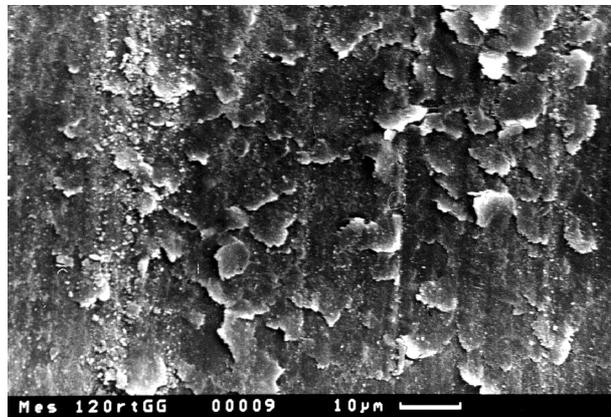


Bild 7.53 Schuppenbildung auf der gegen GG25 gelaufenen reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffprobe

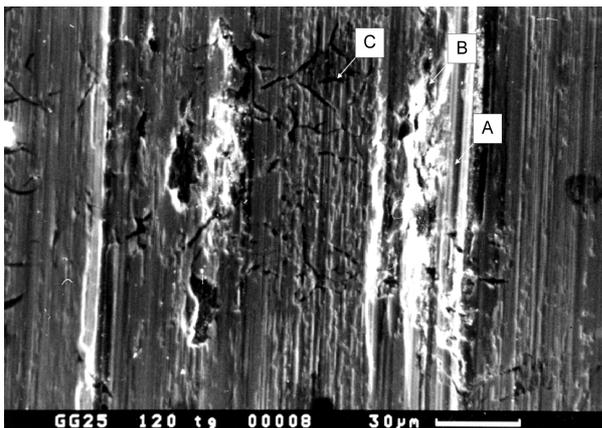


Bild 7.52 GG25 gelaufen gegen eine bei 120 MPa gepreßte reaktionsgesinterte Mesophasenkohlenstoffprobe - gereinigte Oberfläche

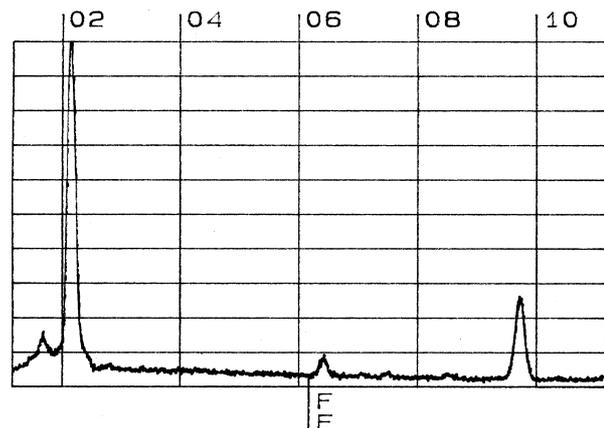


Bild 7.54 Feinbereichsanalyse einer in Bild 7.53 sichtbaren Schuppe

Grauguß hat durch den in Form von Graphit eingelagerten Kohlenstoff selbstschmierende Eigenschaften. Die ursprüngliche Oberfläche der GG25 Scheibe ist auf die mittlere Rauhtiefe $R_z=6,6 \mu\text{m}$ präpariert (Bild 7.51). Nach der tribologischen Beanspruchung mit der reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffprobe und einer Reinigung im Ultraschallbad sind auf der Oberfläche zwei von den Verschleißerschei-

nungen unterschiedliche Bereiche zu erkennen (Bild 7.52). Einerseits sind tiefe in Gleitrichtung verlaufende Furchen (A) und Ausbrüche (B) vorhanden, die auf starken Abrasivverschleiß hindeuten. Andererseits treten in den glatten Bereichen Risse auf (C), die vorzugsweise quer zur Bewegungsrichtung verlaufen. Die inhomogen verteilten und in dieser Vorzugsrichtung angeordneten Risse sind Merkmale für den Verschleißmechanismus der Oberflächenzerrüttung.

Auf dem Mesophasenkohlenstoffstift bildet sich eine schuppenartige geschlossene Oberfläche. Im Gegensatz zu den Verschleißerscheinungsformen im Reibkontakt mit St37 oder 50 CrMo 4 haften hier die Verschleißprodukte adhäsiv am Mesophasenkohlenstoff und schließen die offenen Poren in der Reibfläche (Bild 7.53). Eine Feinbereichsanalyse einer Schuppe der Mesophasenkohlenstoffoberfläche weist einen deutlichen Eisenpeak auf (Bild 7.54). Das Eisen ist ein sicherer Hinweis dafür, daß die Schuppen zum Teil aus einem Materialübertrag von der graphithaltigen Graugußscheibe stammen. Alle anderen Peaks sind Emissionslinien, die der Goldbedampfung zuzuordnen sind.

7.3.2 Graphitierter Mesophasenkohlenstoff

Proben zur Untersuchung der Verschleißerscheinungsformen an den graphitieren Mesophasenkohlenstoffstiften und den metallischen Gegenkörpern stammen aus den Versuchen zum Einfluß der Härte (vgl. Kapitel 7.2.1.2) und der Oberflächenrauheit (vgl. Kapitel 7.2.1.3) des Gegenkörpers auf das Tribosystem. Die Belastungsparameter sind mit den in Kapitel 7.3.1 beschriebenen Werten identisch. Die ursprüngliche Oberfläche der nitrierten 50 CrMo 4, St37 und GG25 Scheibe entspricht ebenfalls der in Kapitel 7.3.1 dargestellten Oberfläche (Bilder 7.43, 7.47 und 7.51).

7.3.2.1 Harter Grundkörper (50 CrMo 4 nitriert)

Nach der tribologischen Beanspruchung sind im Gegensatz zur Reibpaarung mit der reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffprobe die Schleifriefen des metallischen Gegenkörpers nahezu vollständig mit Abrieb gefüllt (Bild 7.55). Die Verschleißpartikel sind adhäsiv so stark an den metallischen Gegenkörper gebunden, daß sie auch im Ultraschallbad nur unvollständig aus den Riefen zu entfernen sind. Bei mehrfachem Übergleiten können sich die adhäsiven Einlagerungen in größeren Bruchstücken aus den Riefen lösen. An der harten Oberfläche der nitrierten Scheibe zeigen sich keine erkennbaren Beschädigungen.

Auf der Reibfläche der Mesophasenkohlenstoffprobe sind zwei voneinander grundlegend verschiedene Verschleißbereiche nachweisbar. Großflächige Ablagerungen der körnigen Verschleißprodukte bilden sich an der Oberfläche und bedecken diese (Bild 7.56). Vom Aussehen der Schicht her betrachtet, scheint das im Reibkontakt entstandene Pulver durch die Flächenpressung und die hohe Kontakttemperatur zu einer kompakten Schicht verdichtet worden zu sein. Unter der Schicht lassen sich noch die Mesophasenkohlenstoffsphärolite der Sintermatrix erahnen. Andere Bereiche dagegen sind nahezu frei von Ablagerungen (Bild 7.57) und gleichen mehr dem Verschleißbild, wie es der reaktionsgesinterte Mesophasenkohlenstoff zeigt (vgl. Kapitel 7.3.1.1).

An der untersuchten Gleitpaarung treten die Verschleißmechanismen Adhäsion mit Abplatzen der Schicht und reine Abrasion gleichzeitig auf. Der adhäsive Effekt beschränkt sich auf den oberflächlichen Aufbau von Schichten aus Verschleißproduk-

ten. Beim Abplatzen der Schichten scheinen keine Mesophasenkohlenstoffkörner der Sintermatrix auszubrechen. Eine Feinbereichsanalyse der Mesophasenkohlenstoffoberfläche zeigt, daß im adhäsiven Verschleißbereich Eisenatome aus dem metallischen Gegenkörper enthalten sind (Bild 7.58). Hieraus ergibt sich ein Materialübertrag von der harten nitrierten Oberfläche des Metalls zur Oberfläche der Mesophasenkohlenstoffprobe.

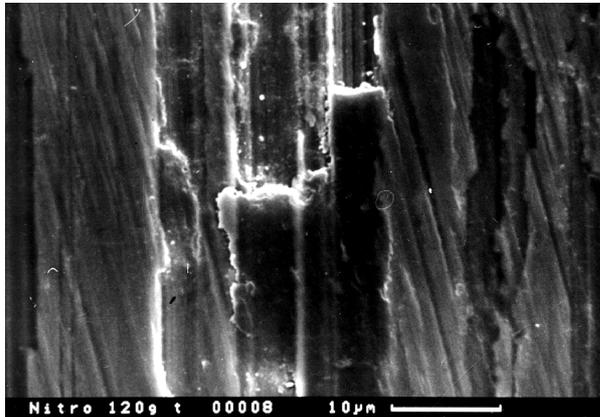


Bild 7.55 Adhäsion auf einer nitrierten 50 CrMo 4 Scheibe die gegen eine graphitierte bei 120 MPa gepresste Mesophasenkohlenstoffprobe lief

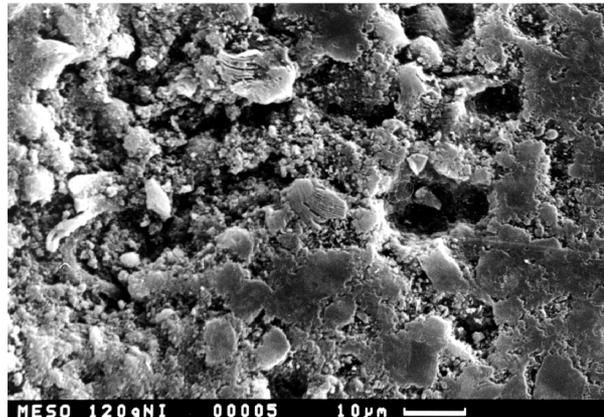


Bild 7.57 Abrasionsspuren auf der gegen den 50 CrMo 4 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe

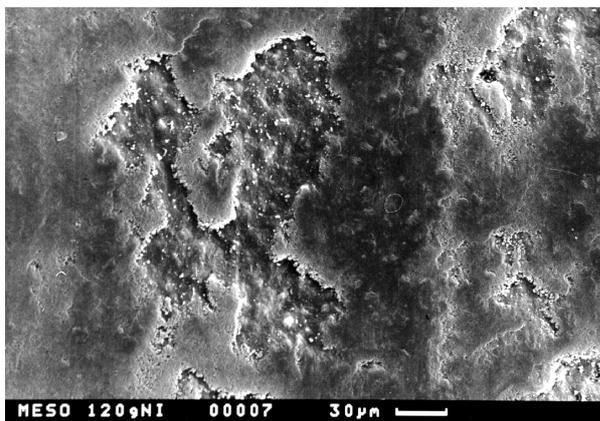


Bild 7.56 Schichtbildung auf der gegen den 50 CrMo 4 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe

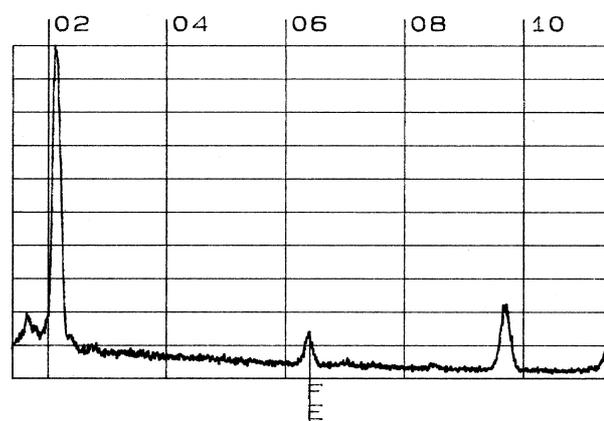


Bild 7.58 Feinbereichsanalyse der Schicht aus dem Bild 7.56

7.3.2.2 Weicher Grundkörper (St37)

Wie schon bei sehr harten Oberflächen (vgl. Kapitel 7.3.2.1) beobachtet, füllen sich die Riefen des St37 mit fest anhaftenden Abriebpartikeln (Bild 7.59), die sich selbst im Ultraschallbad nur sehr zögerlich lösen lassen. Auf der gereinigten Oberfläche sind im Gegensatz zum Tribosystem mit dem reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoff keine Indizien für Oberflächenzerrüttung auszumachen (Bild 7.60 – Gleitrichtung von oben nach unten). Neben glatt geschliffenen Bereichen (C) sind Anzeichen für Furchungverschleiß (A) durch den Reibkontakt mit der graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe zu erkennen (vgl. Kapitel 2.1.3.1). Für den Furchungverschleiß typische Materialanhäufungen (B) am Ende einer Verschleißfurchung sind entstanden.

Am Mesophasenkohlenstoff sind entsprechend der Oberfläche des Stahls einerseits glatte, von großen Schuppen (D) besetzte Flächen und Bereiche mit deutlichen Riefen (E) zu erkennen (Bild 7.61). Die Riefen sind eine Folge der durch Abrasion auf der Stahloberfläche entstandenen Oberflächenerhebungen. In den schuppenbesetzten Arealen findet, wie bereits bei der nitrierten Scheibe in Teilbereichen beobachtet, ein adhäsiver Schichtaufbau statt. Die Feinbereichsanalyse der Schicht weist einen Materialübertrag von der Stahlscheibe auf die Mesophasenkohlenstoffprobe nach. Eine Reinigung im Ultraschallbad löst die Schuppen vom Mesophasenkohlenstoff ab (Bild 7.62). Deutlich sind stark adhäsiv mit der Matrix verbundene Bereiche (F) zu beobachten, die sich auch im Ultraschallbad nicht ablösen. Neben den anhaftenden glatten Schichten ist eine Schuppe bei der Reinigung ausgebrochen. Sie hinterläßt eine tiefe Mulde (G) in der Mesophasenkohlenstoffoberfläche. Die adhäsive Bindung ist so fest, daß zahlreiche Mesophasenkohlenstoffsphärolite aus der Sintermatrix mitgerissen werden.

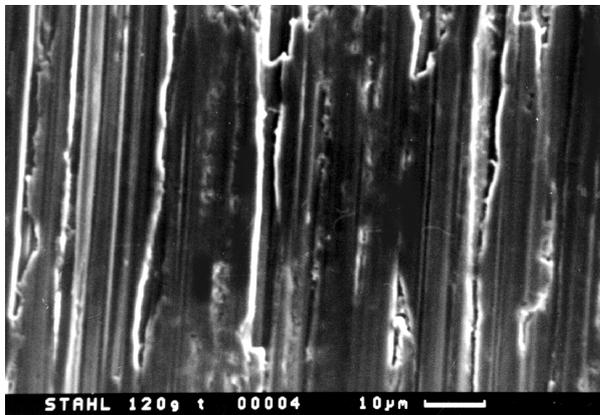


Bild 7.59 Gefüllte Schleifriefen auf einer St37 Scheibe die gegen eine graphitierte bei 120 MPa gepresste Mesophasenkohlenstoffprobe lief

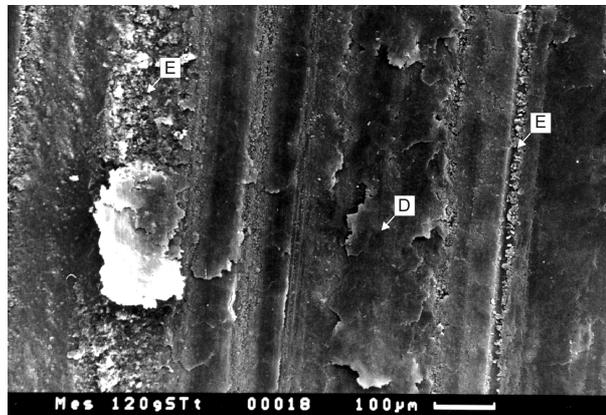


Bild 7.61 Schuppen auf der gegen den St37 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe

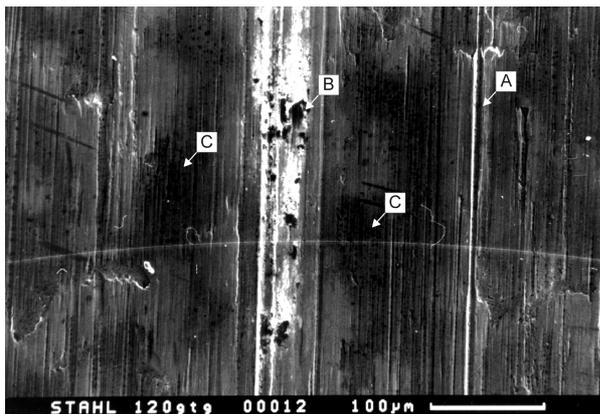


Bild 7.60 Zerstörte Oberfläche auf einer St37 Scheibe die gegen eine graphitierte bei 120 MPa gepresste Mesophasenkohlenstoffprobe lief

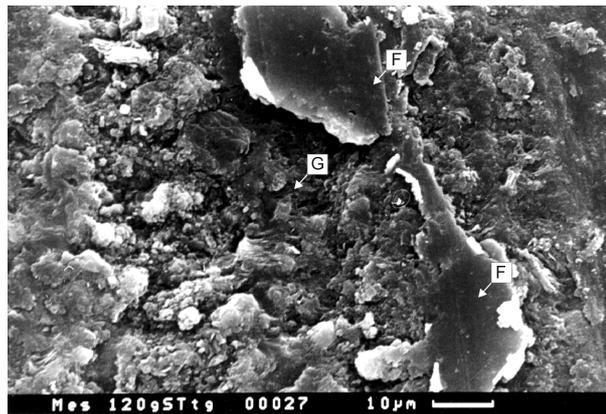


Bild 7.62 Ausbruch einer Schuppe aus der gegen den St37 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe nach der Reinigung

7.3.2.3 Grundkörper mit selbstschmierenden Effekten (GG25)

Abschließend wird das Tribosystem graphitierter Mesophasenkohlenstoff und graphithaltige GG25 Scheibe untersucht. Während der tribologischen Beanspruchung bilden sich auf der GG25 Scheibe Schuppen aus den Abriebprodukten von Me-

sophasenkohlenstoff und Grauguß (Bild 7.63 - Gleitrichtung von oben nach unten). Eine Reinigung der Oberfläche im Ultraschallbad mit Ethylalkohol zeigt, wie fest die entstandenen Schichten auf der Graugußoberfläche adhäsiv gebunden sind (Bild 7.64). Ein Vergleich der ursprünglichen Oberfläche der Scheibe (Bild 7.51) mit der tribologisch beanspruchten (Bild 7.63) dokumentiert eine merkliche Glättung der Oberfläche. Riefen (A) im Grauguß weisen auf abrasive Verschleißprozesse hin.

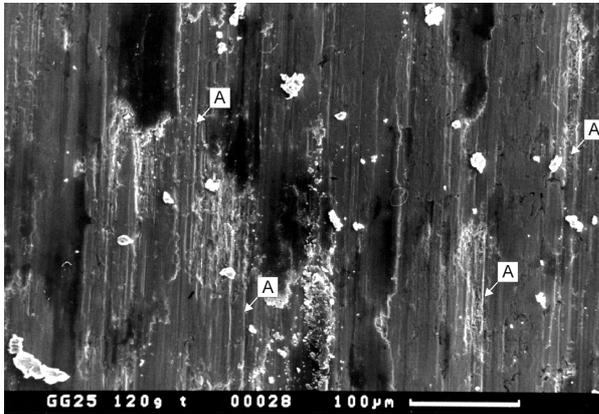


Bild 7.63 Adhäsion auf einer GG25 Scheibe die gegen eine graphitierte bei 120 MPa gepreßte Mesophasenkohlenstoffprobe lief

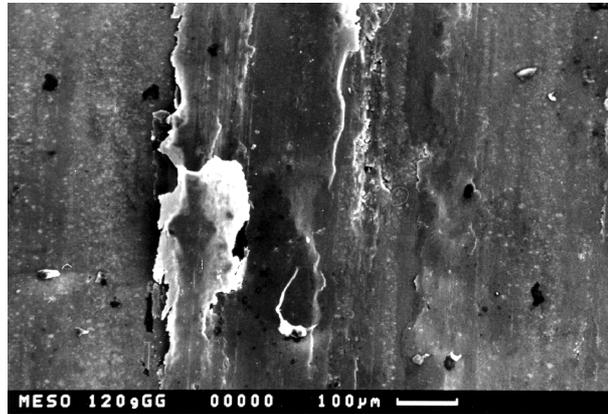


Bild 7.65 Schuppen auf der gegen den GG25 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe

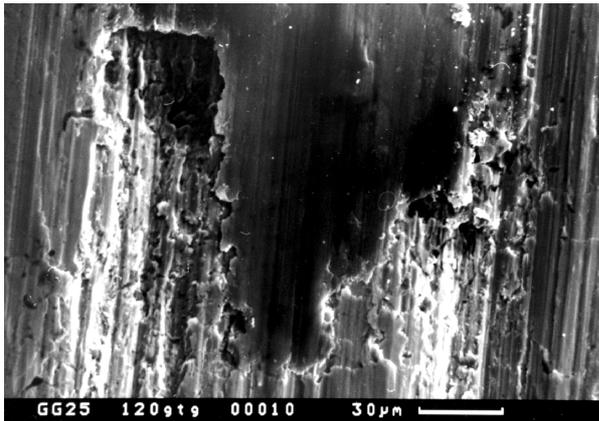


Bild 7.64 Schuppe aus Bild 7.63 nach der Reinigung im Ultraschallbad

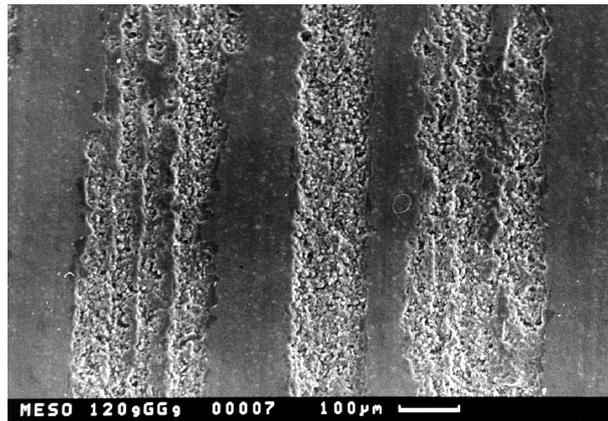


Bild 7.66 Oberfläche der gegen den GG25 gelaufenen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe nach Ablösen der Schuppen durch Reinigung

Eine glatte Struktur, die sich in großen Schuppen ablöst, überzieht die Reibfläche des Mesophasenkohlenstoffs (Bild 7.65). Im Vergleich zur reaktionsgesinterten Probe gegen GG25 (Bild 7.53) sind die Schuppen wesentlich großflächiger. Eine Feinbereichsanalyse der Schuppen weist wieder Eisen nach, was ein Hinweis auf einen Materialübertrag vom Grauguß auf den Mesophasenkohlenstoffstift ist. Reinigung im Ultraschallbad bewirkt das streifenförmige Ablösen von Schuppen in Laufrichtung (Bild 7.66). Die Schicht ist noch stärker adhäsiv gebunden als bei der Reibpaarung mit St37. Wieder werden mit den Schuppen große Bereiche der Sintermatrix abgelöst.

7.3.3 Kornverschleißmechanismen am graphitierten Mesophasenkohlenstoff

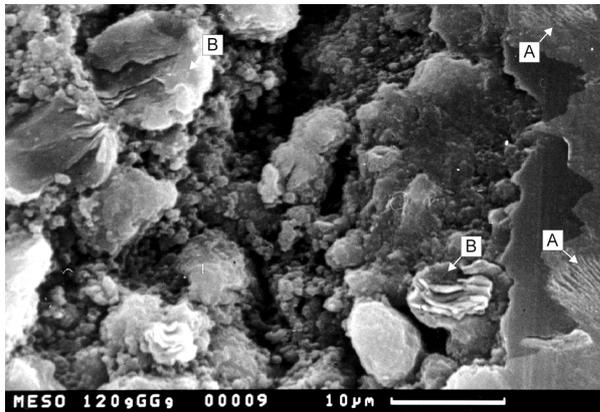


Bild 7.67 Kornverschleißmechanismen an einem graphitierten Mesophasenkohlenstoff, der bei 120 MPa gepreßt wurde und gegen GG25 lief

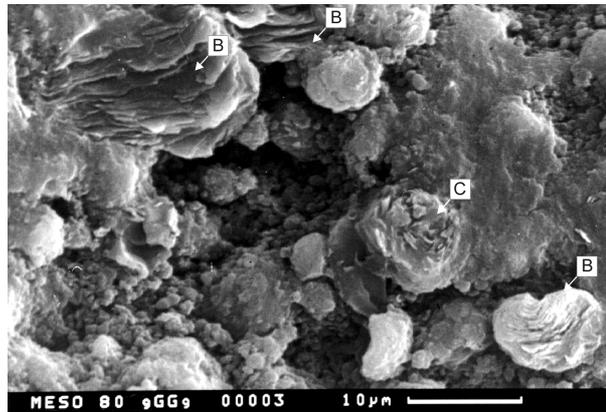


Bild 7.68 Kornverschleißmechanismen an einem graphitierten Mesophasenkohlenstoff, der bei 80 MPa gepreßt wurde und gegen GG25 lief

Am graphitierten Mesophasenkohlenstoff im Reibkontakt mit GG25 treten zwei verschiedene Verschleißmechanismen der einzelnen Mesophasenkohlenstoffsphäroliten auf:

- Lose Abriebprodukte und der Gegenkörper tragen die in eine Schicht aus anhaftenden Verschleißprodukten fest adhäsiv eingebundenen Mesophasenkohlenstoffsphäroliten (A), unabhängig von deren Orientierung in der Sintermatrix, gleichmäßig abrasiv ab (Bild 7.67 - Gleitrichtung von oben nach unten).
- Durch Abplatzen einer Schuppe freigelegte Körner werden entweder durch eine neu entstehende Schicht aus Verschleißprodukten geschützt oder brechen in ihrer Schichtrichtung auf. Besonders gefährdet sind hierbei Sphärolite, deren Schichtrichtung quer zur Gleitrichtung verläuft (B). Körner, deren Schichtungsebenen parallel zur Beanspruchungsrichtung verlaufen (C), neigen dagegen zu einem gleichmäßigen flächigen Abtrag (Bild 7.68 - Gleitrichtung von oben nach unten).

7.3.4 Die drei Verschleißbereiche des Tribosystems graphitierter Mesophasenkohlenstoff – metallischer Gegenkörper GG25

Wie sich bei den Untersuchungen in Kapitel 7.2 herauskristallisiert hat, stellen sich je nach Belastungskollektiv drei charakteristische Verschleißbereiche ein. Makroskopische Aufnahmen dokumentieren den Zustand des Mesophasenkohlenstoffstifts und des GG25 Gegenkörpers in den verschiedenen Verschleißbereichen. Die Versuche wurden bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min und einer Flächenpressung von 1 N/mm² mit einem bei 80 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffstift durchgeführt. Eine mittlere Rauhtiefe der Scheibe von 6,6 µm wurde bei Versuchsbeginn gemessen (Bild 7.75).

Verschleißbereich I ist durch eine niedrige Verschleißintensität und einen ruhigen Lauf des tribologischen Systems gekennzeichnet. Auf der Lauffläche des Mesophasenkohlenstoffstifts befinden sich viele kleine adhäsiv anhaftende Schuppen, die

sich durch die tribologische Beanspruchung gleichmäßig über der gesamten Fläche ablösen (Bild 7.69, vgl. auch Bild 7.65).

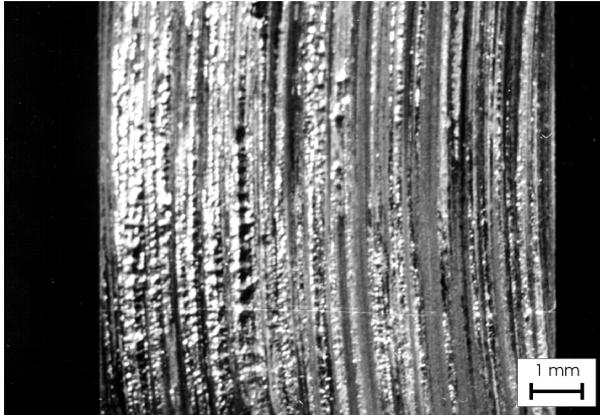


Bild 7.69 Mesophasenkohlenstoff 80 MPa Grünkörperpreßdruck Verschleißbereich I

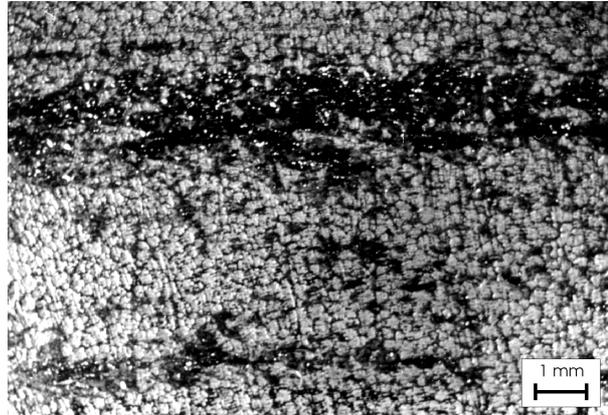


Bild 7.72 Lauffläche der GG25 Scheibe im Verschleißbereich I

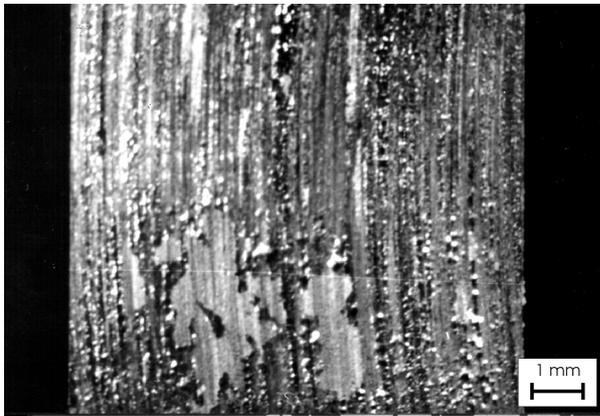


Bild 7.70 Mesophasenkohlenstoff 80 MPa Grünkörperpreßdruck Verschleißbereich II

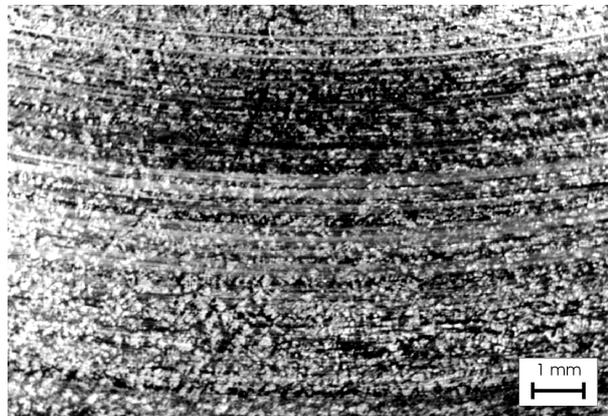


Bild 7.73 Lauffläche der GG25 Scheibe im Verschleißbereich II

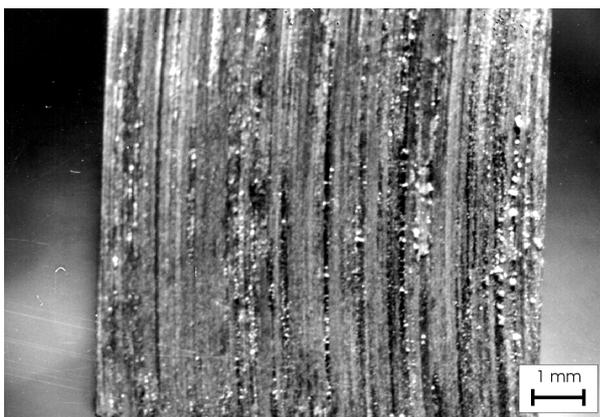


Bild 7.71 Mesophasenkohlenstoff 80 MPa Grünkörperpreßdruck Verschleißbereich III

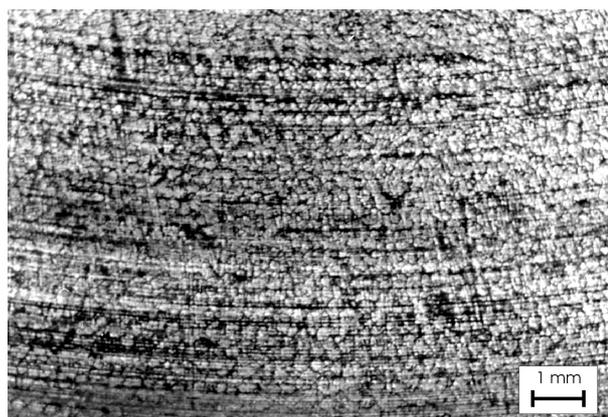


Bild 7.74 Lauffläche der GG25 Scheibe im Verschleißbereich III

In Verschleißbereich I bildet sich auf dem GG25 Gegenkörper eine aus den graphitischen Abriebprodukten des Mesophasenkohlenstoffs und den eisenhaltigen Verschleißprodukten der Gußscheibe bestehende Schicht. Aufzeichnungen der Oberflächenprofile der neuen Graugußscheibe (Bild 7.75) und einer in Verschleißbereich I beanspruchten Scheibe (Bild 7.76) zeigen, daß die ursprünglichen Rauheitstäler der

GG25 Scheibe im Idealfall mit adhäsiv haftenden Partikeln gefüllt werden. Extreme Rauheitsspitzen der Graugußscheibe werden geglättet.

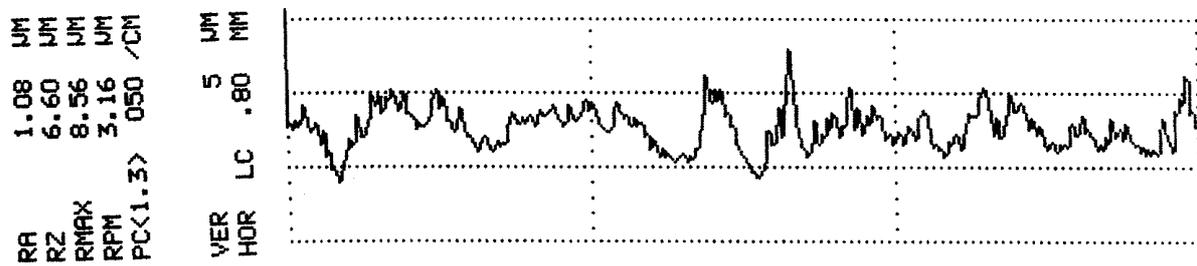


Bild 7.75 Oberflächenprofil einer neuen GG25 Scheibe

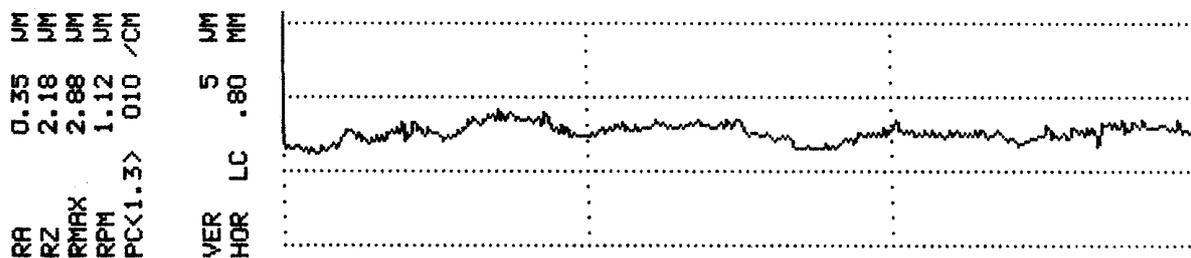


Bild 7.76 GG25 - Oberfläche einer mit 150 m/min eingelaufenen Spur im Verschleißbereich I

Charakteristische Kennzeichen für den Verschleißbereich II sind ein markanter Anstieg der Verschleißintensität und plötzliches Schwanken der Reibkraft. Die Gleitreibzahl steigt dabei langsam auf ihren Maximalwert und fällt schlagartig. Auf dem graphitierten Mesophasenkohlenstoffstift platzen Schuppen aus Abrieb großflächig ab und legen die Sintermatrix des Kohlenstoffwerkstoffs frei (Bild 7.70). Im Vergleich zu Verschleißbereich I ist die Lauffläche des Gegenkörpers von einer wesentlich schwächeren Schicht aus Abrieb bedeckt (Bild 7.73). Das Rauheitsprofil läßt den Rückschluß zu, daß die in Verschleißbereich I mit Abrieb gefüllten Rauheitstäler weitgehend frei liegen und die Rauheitsspitzen des GG25 weiter geglättet werden (Bild 7.78).

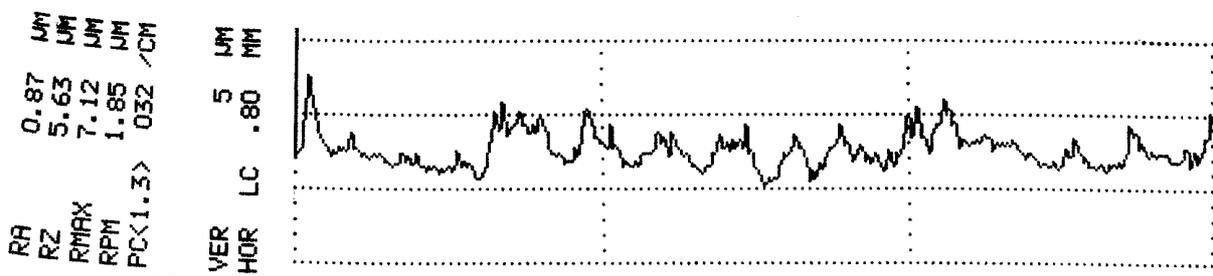


Bild 7.78 GG25 - Oberfläche einer Laufspur bei 374 m/min im Verschleißbereich II

Im Verschleißbereich III wird die Schwankungsamplitude der Gleitreibzahl geringer und das Tribosystem stabilisiert sich. Es befinden sich vereinzelt schuppige Schichten aus Abriebprodukten auf dem Mesophasenkohlenstoffstift. Im Vergleich zum Verschleißbereich I nehmen diese einen geringeren Flächenanteil ein. Der größte Flächenanteil besteht aus der freigelegten Sintermatrix des Mesophasenkohlenstoffs

(Bild 7.71). Im Gegensatz zu den Verschleißbereichen I und II ist auf der Oberfläche der GG25 Scheibe nahezu keine Schichtbildung mehr zu beobachten (Bild 7.74). Das im Tastschnittverfahren ermittelte Oberflächenprofil der Graugußscheibe zeigt eine weitere abrasive Glättung der Oberfläche auf die mittlere Rauhtiefe $4,6 \mu\text{m}$ (Bild 7.78).

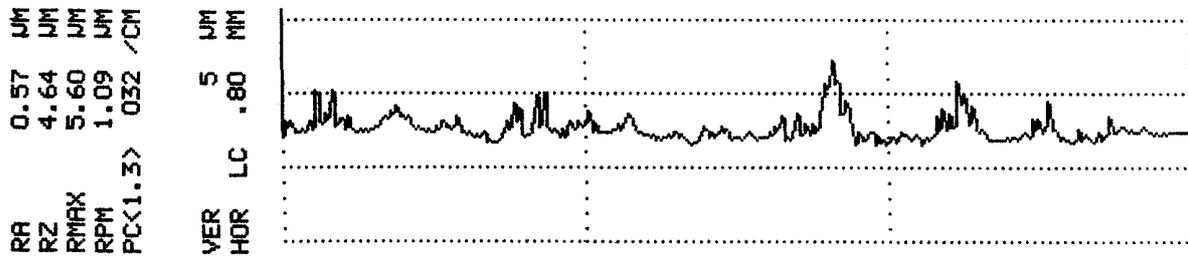


Bild 7.78 GG25 - Oberfläche einer Laufspur bei 374 m/min im Verschleißbereich III

7.3.5 Verschleißmechanismen mit Füll- und Zwischenstoffen

Als Füllstoff dient 30 % Kupferpulver, das dem Grünkörper zugegeben wird, aber während dem Graphitierungsprozeß rückstandsfrei verdampft und einen stark porösen Sinterkörper hinterläßt (vgl. Kapitel 7.1.2.2). In den graphitierten Sinterkörper infiltrierte Fullerene stellen einen weiteren Füllstoff dar. Ein hochtemperaturbeständiges Öl wird als Zwischenstoff verwendet. Die Proben von Grund- und Gegenkörper stammen aus den in Kapitel 7.2.1.5 (Fullerene und Kupferpulver) und Kapitel 7.2.3 (Öl) beschriebenen Versuchen.

7.3.5.1 Fullerene

Ein Vergleich der Oberflächenstruktur des tribologisch belasteten fullereninfiltrierten Mesophasenkohlenstoffs (Bild 7.79) mit dem Verschleißbild des reinen Mesophasenkohlenstoffs (Bild 7.65) bei der gleichen Flächenpressung von 1 N/mm^2 und einer Geschwindigkeit von 374 m/min zeigt, daß sich unter dem Einfluß von Fullerenen weit großflächigere Schuppen ausbilden, die nicht so stark an die Sintermatrix gebunden sind und sich daher schneller ablösen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß Fullerene die Neigung der Verschleißprodukte sich adhäsiv an den Mesophasenkohlenstoff zu binden vermindern. Eine Betrachtung der dazugehörigen metallischen Gegenkörper führt zum selben Schluß. Die Graugußscheibe der fullerenhaltigen Reibpaarung (Bild 7.80) weist wesentlich weniger und dünnere adhäsive Anlagerungen auf als ihr Pendant (Bild 7.63), das im Tribosystem mit dem nichtinfiltrierten Mesophasenkohlenstoffstift gelaufen ist. Durch die schlechter ausgeprägte adhäsive Schutzschicht auf dem Grauguß sind abrasive Verschleißmechanismen (A) verstärkt zu beobachten.

Bei höheren Geschwindigkeiten (500 m/min) kann sich auf dem Gegenkörper keine Schutzschicht mehr ausbilden. Er wird vom Mesophasenkohlenstoffstift flächig abrasiv abgetragen (Bild 7.81). Ein Vergleich der Oberfläche mit Schlifflinien von massiven Gußkörpern (z.B. Hasse [140]) läßt den Schluß zu, daß es sich bei den verschlungenen Strukturen auf der Graugußoberfläche um die Graphiteinlagerungen des lamellaren Gußeisens handeln muß. Die rißartige Struktur entsteht nicht durch Oberflächenzerrüttungsprozesse. In den Vertiefungen der Graphitlamellen finden sich adhäsive Ablagerungen der Verschleißprodukte. Eine Messung der Oberflächenrauheit in diesem Bereich (Bild 7.85) ergibt die mittlere Rauhtiefe von $3,9 \mu\text{m}$. Bei einer Ge-

schwindigkeit von 374 m/min ist keine bedeutende Änderung der Oberflächenrauheit zu verzeichnen.

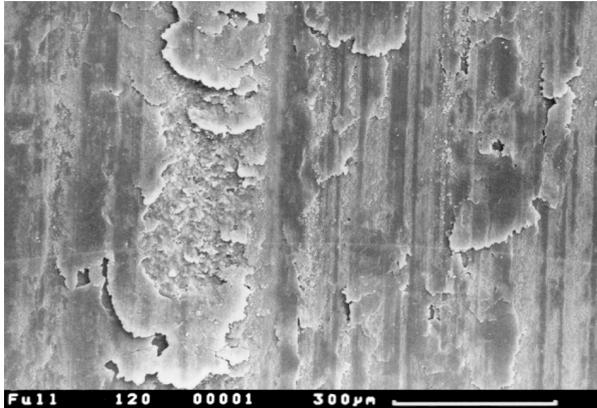


Bild 7.79 Tribologisch beanspruchte Oberfläche eines graphitierten mit 120 MPa gepreßten fullerengetränkten Mesophasenkohlenstoffs

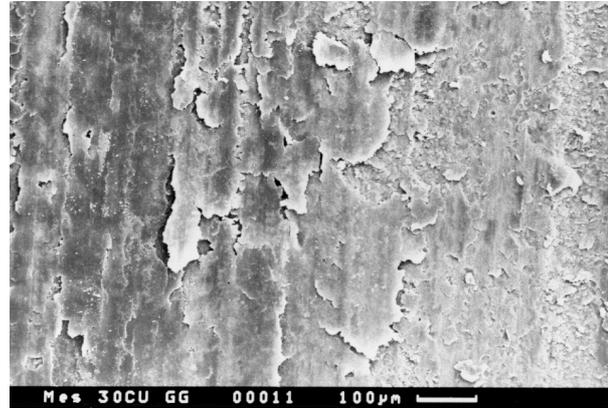


Bild 7.82 Tribologisch beanspruchte Oberfläche eines graphitierten mit 160 MPa gepreßten ehemals kupferhaltigen Mesophasenkohlenstoffs

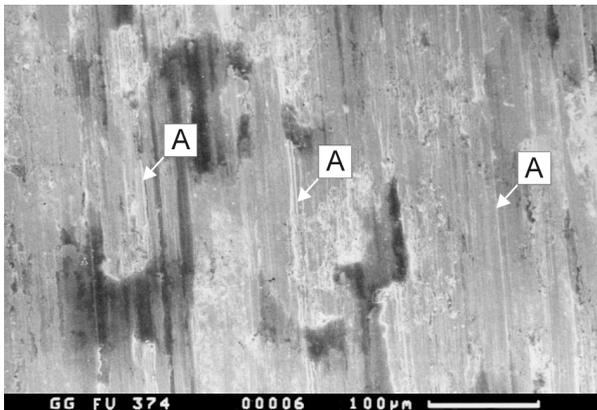


Bild 7.80 Bei 374 m/min tribologisch beanspruchte Oberfläche einer Graugußscheibe im Tribosystem mit fullerenhaltigem Mesophasenkohlenstoff

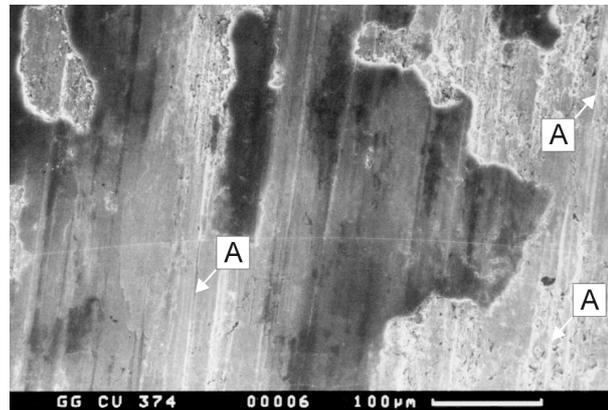


Bild 7.83 Bei 374 m/min tribologisch beanspruchte Oberfläche einer Graugußscheibe im Tribosystem mit dem durch Kupfer modifizierten Mesophasenkohlenstoff

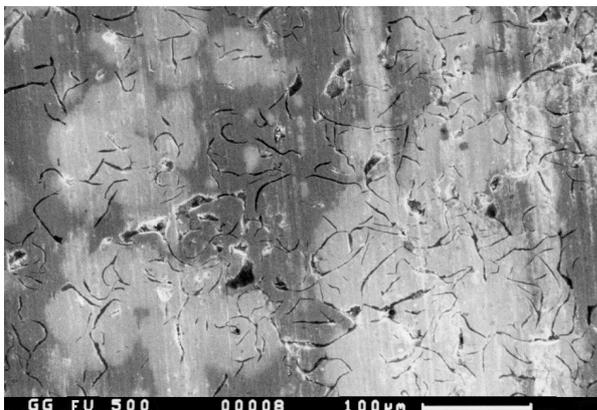


Bild 7.81 Bei 500 m/min tribologisch beanspruchte Oberfläche einer Graugußscheibe im Tribosystem mit fullerenhaltigem Mesophasenkohlenstoff

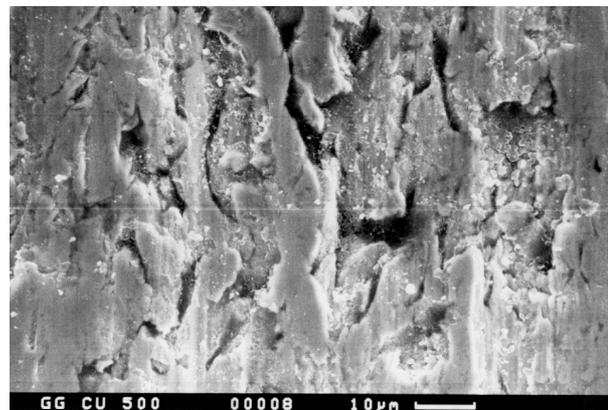


Bild 7.84 Bei 500 m/min tribologisch beanspruchte Oberfläche einer Graugußscheibe im Tribosystem mit dem durch Kupfer modifizierten Mesophasenkohlenstoff

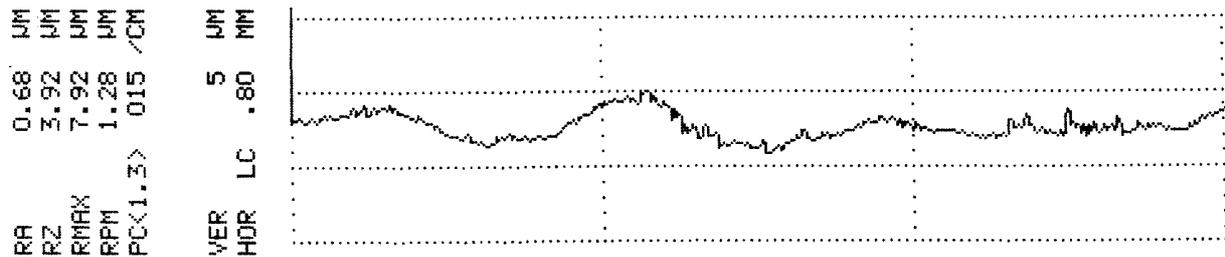


Bild 7.85 Oberflächenprofil einer mit 500 m/min beanspruchten GG25 Probe – fullerenhaltiger graphitierter Mesophasenkohlenstoff, der bei 120 MPa gepreßt wurde

7.3.5.2 Durch Kupfer modifizierter Mesophasenkohlenstoff

Die Oberfläche des ehemals kupfergefüllten Mesophasenkohlenstoffs (Bild 7.82) ähnelt, von den Verschleißerscheinungsformen her betrachtet, einem Mesophasenkohlenstoff mit geringer Festigkeit. Es lösen sich große flächige Schuppen, bestehend aus adhäsiv gebundenen Verschleißprodukten ab.

Der Gegenkörper weist im Vergleich zum Tribosystem mit dem bei 120 MPa gepreßten graphitieren Mesophasenkohlenstoff, großflächigere adhäsive Ablagerungen mit geringerer Schichtdicke an seiner Oberfläche auf (Bild 7.83). Außerhalb der dünnen Schichten zeigen sich verstärkt Abrasionsspuren (A). Bei der Geschwindigkeit von 500 m/min sind keine adhäsiven Spuren auf dem Grauguß zu sehen. Dieser wird rein abrasiv abgetragen (Bild 7.84).

7.3.5.3 Öl

Versuche zum Einfluß des Zwischenstoffs Öl wurden bei den Geschwindigkeiten 374 m/min und 500 m/min gefahren. Die hier untersuchten Proben von Grund- und Gegenkörper stammen aus den in Kapitel 7.2.3 beschriebenen Versuchsreihen.

Im Mischreibungsgebiet (bei 374 m/min) hat der Mesophasenkohlenstoffstift noch Kontakt mit den Rauheitsspitzen der Graugußscheibe, die mit unbewaffnetem Auge sichtbare abrasive Spuren auf der Mesophasenkohlenstoffoberfläche hinterlassen (Bild 7.86). Mit steigender Geschwindigkeit wird der fluiddynamische Druck groß genug, die beiden Grenzflächen voneinander zu trennen (EHD- Bedingungen) und die Reibungsvorgänge von den Festkörpergrenzflächen in das Fluid zu verlagern (vgl. Kapitel 2.1.4). Ohne optische Hilfsmittel sind keine Verschleißspuren auf dem Mesophasenkohlenstoff zu erkennen (Bild 7.89). Scheinbar ist die Oberfläche absolut glatt. Eine nähere Betrachtung der goldbedampften Oberflächen im Rasterelektronenmikroskop gibt Aufschluß über die auftretenden Verschleißmechanismen. Die Probe im Mischreibungsgebiet weist deutliche Abrasionsspuren auf (Bild 7.87). Ganze Mesophasenkohlenstoffsphärolite brechen aus. Es bildet sich unter der Einwirkung von Öl keine adhäsive Schutzschicht über der Sintermatrix des Mesophasenkohlenstoffs. Das Öl verhindert die Bindung der Verschleißprodukte an den Oberflächen der Reibpartner. Verschleißpartikel werden weggespült und im Schmierfilm aufgenommen. Bei einer Geschwindigkeit von 500 /min wird der Mesophasenkohlenstoffstift gleichmäßig durch die im Öl enthaltenen Verschleißprodukte abrasiv abgetragen. Anzeichen für Grenzflächenkontakte mit dem Gegenkörper sind selbst bei starker Vergrößerung nicht auszumachen (Bild 7.90).

Auf der Graugußscheibe entsteht im Mischreibungsgebiet ein sehr dünner, stark von Verschleißprodukten durchsetzter Ölfilm (Bild 7.88). Innerhalb des Films bildet sich keine adhäsive Schutzschicht auf der Metalloberfläche. Mit bloßem Auge sind, hervorgerufen durch Verschleißpartikel im Öl und Grenzflächenkontakte, Abrasionsspuren am gereinigten Metall zu erkennen. Im Gegensatz zur Scheibe im Mischreibungsgebiet ist der Ölfilm bei höherer Geschwindigkeit (500 m/min) gleichmäßiger über die gesamte Laufspur verteilt (Bild 7.91). Er beinhaltet fein verteilte Verschleißpartikel. Auf der gereinigten Lauffläche sind im Vergleich zum Mischreibungsgebiet kaum Verschleißspuren am Metall sichtbar.

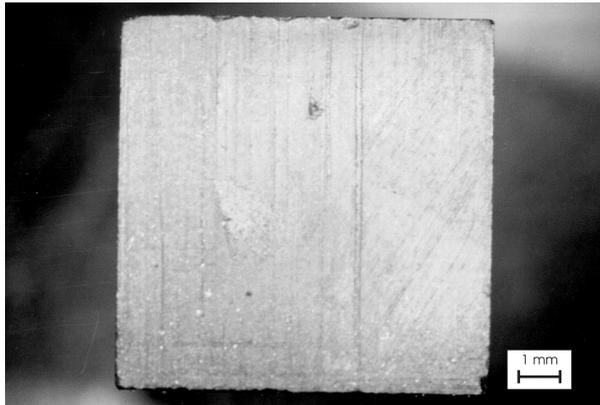


Bild 7.86 Mesophasenkohlenstoff - Öl 374 m/min

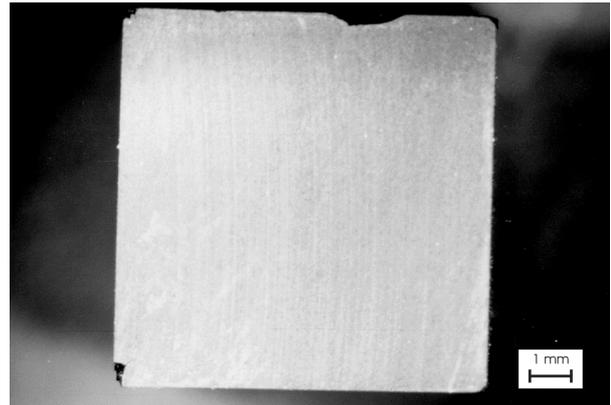


Bild 7.89 Mesophasenkohlenstoff - Öl 500 m/min

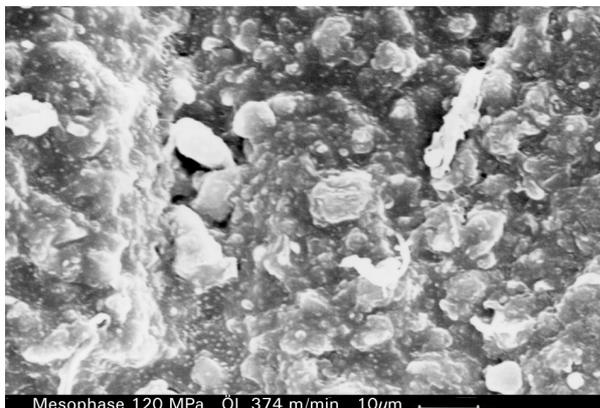


Bild 7.87 Mesophasenkohlenstoff 374 m/min - Öl

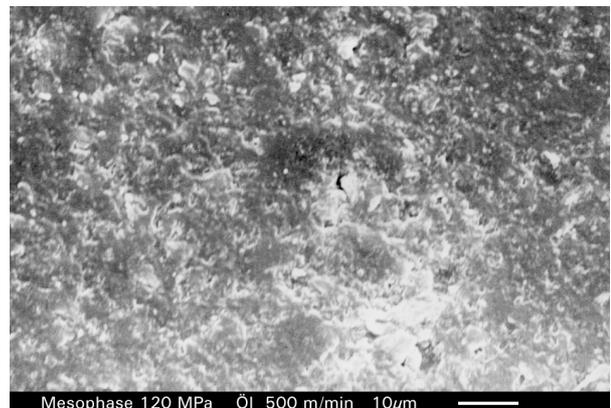


Bild 7.90 Mesophasenkohlenstoff 500 m/min - Öl

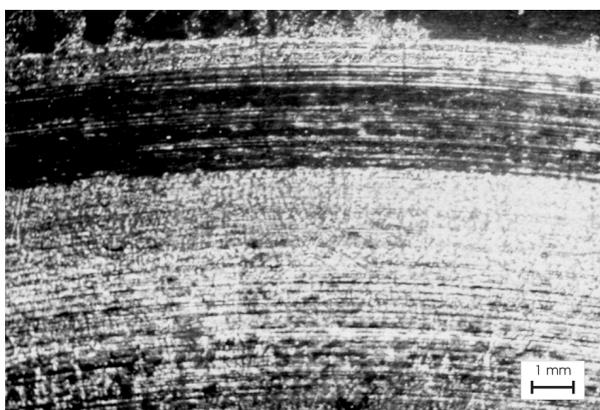


Bild 7.88 GG25 Scheibe bei 374 m/min - Öl

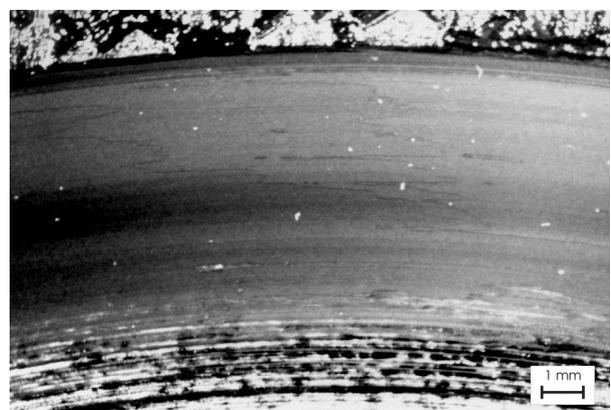


Bild 7.91 GG25 Scheibe bei 500 m/min - Öl

8 Diskussion

8.1 Das optimierte tribologische System Mesophasenkohlenstoff - metallischer Gegenkörper

Zur Optimierung eines tribologischen Systems ist es erforderlich die Systemstruktur und das Belastungskollektiv aufeinander abzustimmen. In einem Stift- Scheibe- Prüfstand wurde die Gleitbewegung in der Ebene bzw. in einem Axiallager simuliert. Die Struktur dieses tribologischen Systems setzt sich aus einem Mesophasenkohlenstoffstift als Grundkörper, einer Metallscheibe als Gegenkörper und dem Umgebungsmedium Luft zusammen. Öl kommt als Zwischenstoff zur Struktur des Systems hinzu. Gleitgeschwindigkeit, Scheibentemperatur und Flächenpressung zählen zum Belastungskollektiv.

8.1.1 Der für tribologische Systeme mit metallischem Gegenkörper am besten geeignete Sinterzustand des Mesophasenkohlenstoffs

Bei der Untersuchung der Wirkung des Sinterzustands des Mesophasenkohlenstoffs auf das tribologische System kamen bei 120 MPa gepreßte reaktionsgesinterte beziehungsweise graphitierte Probekörper zum Einsatz. Gegenkörperwerkstoffe waren GG25, St37 und nitrierter 50 CrMo 4. Kennzeichnend für diese Versuchsreihe sind die schlechten tribologischen Eigenschaften des reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffs gegenüber den metallischen Gegenkörpern (vgl. Kapitel 7.2.1.1). Alle reaktionsgesinterten Proben zeigen schon nach wenigen Metern Gleitweg einen progressiven Verschleißverlauf, während die graphitierten in diesem Bereich eine nahezu lineare Verschleißcharakteristik aufweisen. Die Gleitreibzahlen der reaktionsgesinterten Proben sind, bis auf das Tribosystem mit GG25 als Gegenkörper, generell höher als die der graphitierten Stifte.

Eine Untersuchung der Verschleißmechanismen von Grund- und Gegenkörper zeigt, daß die reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffe nicht in der Lage sind eine adhäsive Schutzschicht auf dem Gegenkörper aufzubauen. Der hier auftretende Verschleißmechanismus ist beiderseits durch stark abrasive Vorgänge im Tribokontakt geprägt. Weiche Gegenkörper mit einer Oberflächenhärte unter 200 HV₍₁₀₎ können zusätzlich durch Oberflächenzerrüttung zerstört werden (vgl. Kapitel 7.3.1).

Die im Vergleich zum graphitierten Mesophasenkohlenstoff bessere Gleitreibzahl des Systems reaktionsgesinterner Mesophasenkohlenstoffstift gegen eine GG25 Scheibe erklärt sich durch einen mittels Feinbereichsanalyse nachweisbaren Materialübertrag vom Grauguß und adhäsive Bindung des Abriebs in Form von Schuppen an die Mesophasenkohlenstoffoberfläche. Diese größtenteils aus den Graphitlamellen des Graugusses bestehende Schicht wirkt als Festschmierstoff. Auf der metallischen Oberfläche des Gegenkörpers bildet sich im Gegensatz zum System mit graphitiertem Mesophasenkohlenstoff keine adhäsiv haftende Schicht. Da die Reibkraft zwischen zwei aus Verschleißprodukten gebildeten Schichten meist höher ist, als ohne Schutzschicht (Kapitel 2.1.3.2), dürfte dies der Grund für die bessere Gleitreibzahl der reaktionsgesinterten gegenüber der graphitierten Gleitpaarung sein.

Wegen der stark progressiven Verschleißcharakteristik der reaktionsgesinterten Mesophasenkohlenstoffe gegen metallische Gegenkörper sind im Tribosystem nur graphitierte Mesophasenkohlenstoffe einsetzbar.

8.1.2 Die drei Verschleißbereiche des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs

Die Optimierung des tribologischen Systems bezüglich des Belastungskollektivs und der tribologischen Strukturparameter setzt das Verständnis der grundlegenden Verschleißmechanismen und deren Wirkung auf die meßbaren Reibungs- und Verschleißgrößen voraus.

8.1.2.1 Charakteristika der drei Verschleißbereiche

Versuche haben gezeigt (vgl. Kapitel 7.2), daß graphitierter Mesophasenkohlenstoff bezüglich seines Reib- und Verschleißverhaltens im tribologischen System mit metallischen Gegenkörpern bei Gleitreibbedingungen drei voneinander zu unterscheidende charakteristische Verschleißbereiche aufweist:

- Verschleißbereich I ist gekennzeichnet durch, im Vergleich zu den anderen Bereichen, niedrige Gleitreibzahlen und geringe Verschleißintensitäten. Das tribologische System läuft nach der Einlaufphase stabil ohne daß starke Änderungen in der Reibkraft auftreten.
- Beim Übergang zu Verschleißbereich II beginnt plötzlich die Gleitreibzahl periodisch langsam anzusteigen und wieder auf ihren Ausgangszustand zurück zu fallen. Die Amplitude dieser Wechsel in der Reibkraft nimmt mit steigender Scheibentemperatur zu, wobei die Minima und Maxima der Reibkraft ebenfalls mit der Temperatur ansteigen. Es stellt sich eine deutlich höhere Verschleißintensität als in Bereich I ein.
- In Verschleißbereich III nimmt die Höhe der intermittierenden Wechsel der Reibkraft wieder ab. Verbunden damit ist ein Rückgang der Verschleißintensität.

Technisch nutzbar ist lediglich der Verschleißbereich I, der sich, im Vergleich zu den anderen Bereichen, durch niedrige lineare Verschleißintensitäten und geringe nahezu konstante Gleitreibzahlen auszeichnet. Ziel der Auslegung eines tribologischen Systems bezüglich seines Belastungskollektivs und seiner tribologischen Strukturparameter ist es daher, in diesem Verschleißbereich zu verbleiben.

8.1.2.2 Verschleißmechanismen - Wirkung auf Verschleißintensität und Gleitreibzahl in Verschleißbereich I und II

Die grundlegenden Untersuchungen zur Wirkung der Verschleißmechanismen auf die Verschleißintensität und die Gleitreibzahl in den Verschleißbereichen I und II erfolgten am tribologischen System mit bei 120 MPa bzw. 80 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben und Graugußscheiben (GG25) der mittleren Rauhtiefe 6.6 µm (vgl. Kapitel 7.3.2.3 und 7.3.4). Das Belastungskollektiv setzte sich aus einer Geschwindigkeit von 374 m/min und einer Flächenpressung von 1 N/mm² zusammen.

Verschleißbereich I

Eine makroskopische und mikroskopische Untersuchung der graphitierten Mesophasenkohlenstoffstifte und deren Gegenkörper läßt Rückschlüsse auf die einzelnen Verschleißmechanismen zu. Verschleißbereich I ist durch den Aufbau einer Schutz-

schicht auf der Graugußoberfläche gekennzeichnet. Im Rasterelektronenmikroskop ist zu erkennen, daß diese Schicht von adhäsiv anhaftenden Schuppen aus Verschleißprodukten gebildet wird. Ein mit dem Tastschnittverfahren aufgezeichnetes Oberflächenprofil zeigt, daß die Rauheitstäler im Idealfall vollständig mit Verschleißprodukten gefüllt sind. Der Mesophasenkohlenstoffstift weist eine gleichmäßig von feinen Schuppen überzogene Oberfläche auf. Eine Feinbereichsanalyse der Schuppen ergibt, daß sie aus den graphitischen Abriebprodukten des Mesophasenkohlenstoffs und den Verschleißprodukten der Graugußscheibe besteht.

Durch die Ausbildung einer adhäsiven Schutzschicht auf beiden Reibpartnern werden die am Tribokontakt beteiligten Grenzflächen geschützt (Bild 8.1). Der Materialübertrag vom Grauguß auf den Mesophasenkohlenstoffstift ist ein Hinweis dafür, daß Rauheitsspitzen des Graugusses aus der Schutzschicht herausragen und vermutlich abrasiv abgetragen werden.

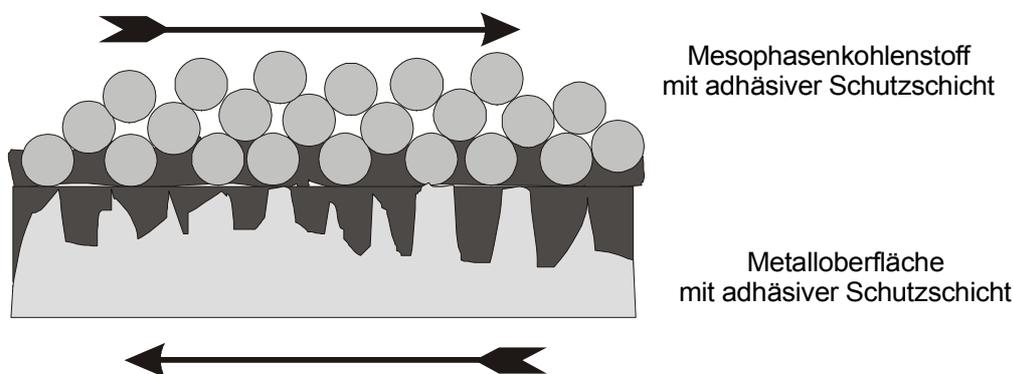


Bild 8.1 Der Grenzflächenkontakt im Verschleißbereich I

Die Schutzschichten auf Grund- und Gegenkörper verbinden sich in der Kontaktfläche adhäsiv und werden durch die Relativbewegung der beiden Grenzflächen wieder voneinander getrennt. Auf der Oberfläche des Mesophasenkohlenstoffstifts lösen sich dabei kleine Schuppen aus der adhäsiv mit der Sintermatrix verbundenen Verschleißpartikelschicht. Mit den Schuppen gehen darunterliegende Gefügebestandteile des Sinterkörpers verloren. Einerseits brechen freigelegte Mesophasenkohlenstoffsphärolite, die im Reibkontakt quer zu ihrer Schichtrichtung belastet werden, schieferartig auf, andererseits werden fest in die Adhäsionsschicht eingeschlossene Körner durch den Gegenkörperkontakt und die losen Verschleißpartikel gleichmäßig abgetragen. Eine neue Verschleißschutzschicht kann sich aus den bei diesen beiden Kornverschleißmechanismen entstehenden Partikeln bilden (vgl. Kapitel 7.3.3). Das Abplatzen von Schuppen und der Schichtbildungsprozeß finden kontinuierlich, über die gesamte Oberfläche des Mesophasenkohlenstoffstifts verteilt, in mikroskopisch kleinen Bereichen statt. Dadurch bleibt die am Stift meßbare Reibkraft nahezu konstant und die Verschleißintensität im Vergleich zu Verschleißbereich II niedrig.

Verschleißbereich II

In Verschleißbereich II ist der Schutzfilm auf dem Grauguß weniger gut ausgebildet als in Verschleißbereich I. Durch die schwächere adhäsive Verschleißschutzschicht treten vermehrt abrasive Verschleißvorgänge an der Gußscheibe auf, die zu einer Glättung des Oberflächenprofils führen (vgl. Kapitel 7.3.4).

Auf der Oberfläche des Mesophasenkohlenstoffstifts platzen in makroskopischem Maßstab (Flächen bis ca. 10 mm²) Bereiche der adhäsiv haftenden Schicht aus Verschleißprodukten von Mesophasenkohlenstoff und Grauguß ab. Darunterliegendes Sintergefüge wird freigelegt. Das tribologische System baut in Verschleißbereich II so lange adhäsive Schichten auf dem Mesophasenkohlenstoff auf, bis durch die im Reibkontakt eingeleitete Reibkraft, bedingt durch die äußeren Einflüsse Temperatur und Flächenpressung, so hohe Schubspannungen entstehen, daß sich die gebildeten Schutzschichten flächig von der Oberfläche des Mesophasenkohlenstoffs lösen. Damit ändern sich schlagartig die Strukturparameter im Reibkontakt. Jetzt tritt seitens des Mesophasenkohlenstoffs nicht mehr die Adhäsionsschicht als Reibpartner für die Graugußscheibe auf, sondern der Mesophasenkohlenstoff des Sintergefüges selbst (Bild 8.2). Die Gleitreibzahl der neuen Gleitpaarung scheint wesentlich niedriger zu sein. Damit ist der Zusammenhang zwischen der stark schwankenden Reibkraft und dem Verschleißmechanismus in Verschleißbereich II hergestellt:

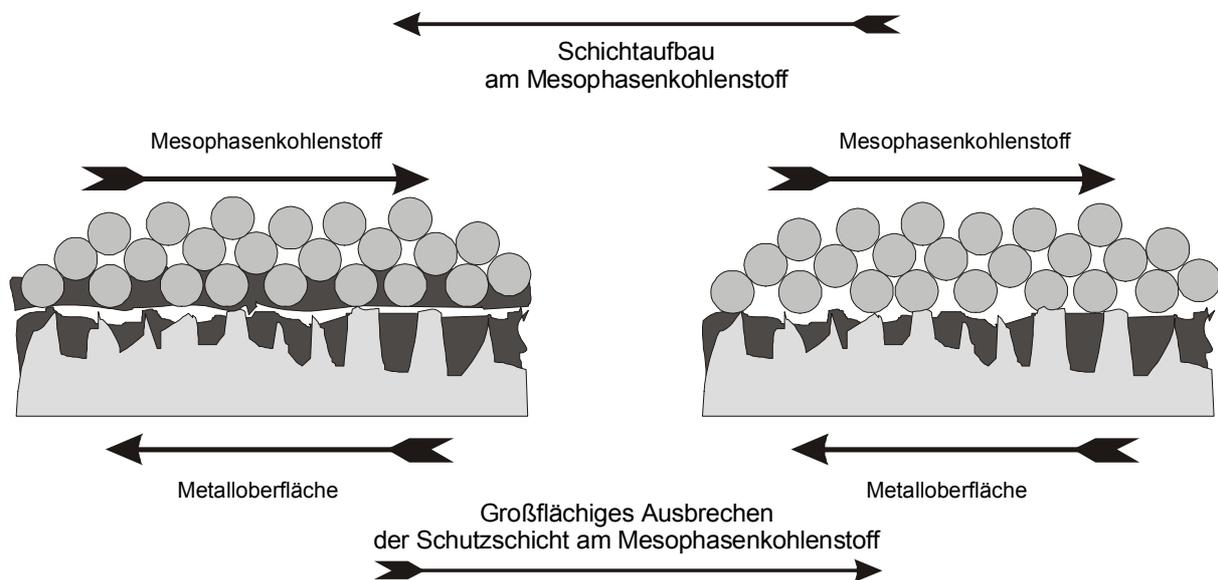


Bild 8.2 Der Grenzflächenkontakt im Verschleißbereich II

In allen gemessenen Reibkraft- Weg- Diagrammen steigt die Reibkraft relativ langsam auf ein Maximum und fällt schlagartig auf ihr Minimum zurück (vgl. Kapitel 7.2.1.2 ff.). Während des Anstiegs erhöht sich aufgrund der steigenden Temperatur im Reibkontakt die Gleitreibzahl. Dadurch wird in der adhäsiven Schutzschicht des Mesophasenkohlenstoffs die maximal erträgliche Schubspannung überschritten und ein großflächiger Bereich bricht aus. Das Ausbrechen der Schutzschicht verändert schlagartig die tribologische Systemstruktur und damit die Gleitreibzahl. Eine neue Adhäsionsschicht baut sich auf und der Vorgang beginnt von neuem.

Bedingt durch den Ausbruch großflächiger Schichten und das Mitreißen von Bestandteilen der Sintermatrix erhöht sich die Verschleißintensität gegenüber dem Verschleißbereich I.

8.1.3 Optimierung des Belastungskollektivs

Das Belastungskollektiv, das aus der Temperatur der Scheibe, der Flächenpressung und der Relativgeschwindigkeit zwischen Scheibe und Stift besteht, beeinflusst den

Übergang der Verschleißcharakteristik von Verschleißbereich I in den Bereich II. Eine Abstimmung der drei Parameter aufeinander muß das Abplatzen großflächiger Schuppen der Verschleißschicht von der Mesophasenkohlenstoffoberfläche und damit den Übergang von Verschleißbereich I in den Bereich II verhindern.

8.1.3.1 Einfluß der Temperatur

Wie die Stift- Scheibe- Versuche durchwegs gezeigt haben steigt die Gleitreibzahl in Verschleißbereich I mit der Temperatur der Graugußscheibe (vgl. Kapitel 7.2). Es ist anzunehmen, daß der Anstieg der Reibkräfte zwischen den Verschleißschichten der Grund- und Gegenkörper, bei gleichbleibender Flächenpressung, auf die mit der Temperatur steigende Adhäsionsneigung der Verschleißprodukte zurückzuführen ist. Wird im tribologischen System eine Grenztemperatur für die Scheibe erreicht, die Rückschlüsse auf die Grenzflächentemperatur im Tribokontakt ermöglicht, wechselt das System von Verschleißbereich I in Verschleißbereich II.

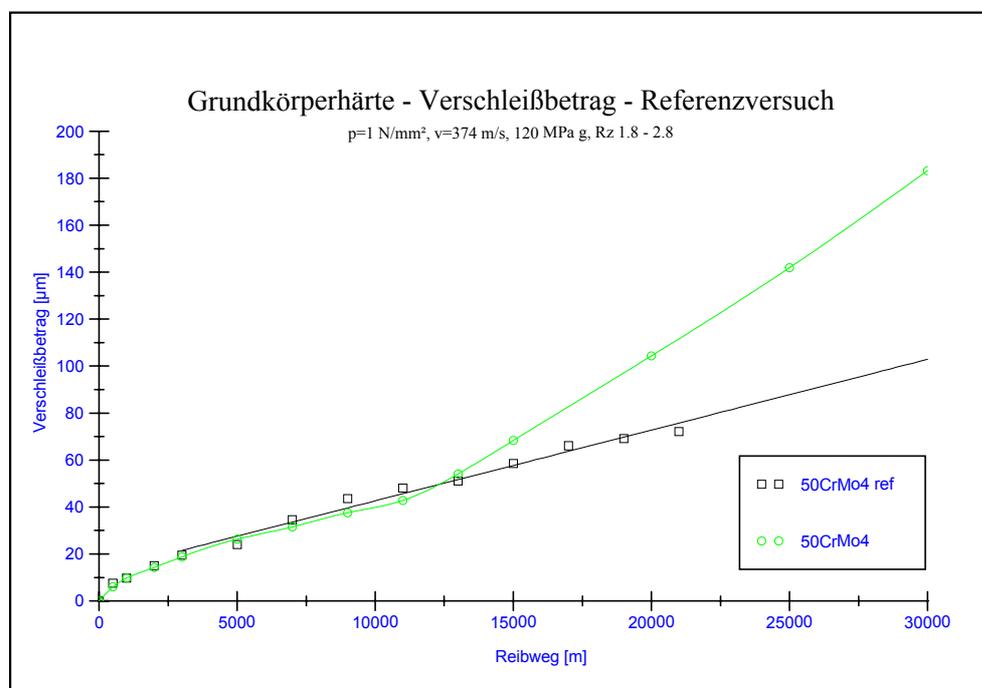


Bild 8.3 Referenzversuch zum Temperatureinfluß auf den Wechsel der Verschleißcharakteristik von Verschleißbereich I zu Verschleißbereich II

Die Temperaturabhängigkeit des Übergangs der Verschleißbereiche läßt sich an einem Referenzversuch zu dem in Kapitel 7.2.1.2 dargestellten Versuch zum Einfluß der Gegenkörperhärte auf das Tribosystem mit der vergüteten 50 CrMo 4 Scheibe nachweisen (Bilder 8.3 und 8.4). Bei gleichen Randbedingungen wie in den Versuchen zum Einfluß der Härte des Gegenkörpers wird die Verschleißkurve der bei 120 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe gegen den vergüteten 50 CrMo 4 nachgefahren. Der Übergang der Verschleißcharakteristik lag im beschriebenen Versuch bei einer Scheibentemperatur von ca. 70°C. Im Referenzversuch wird durch kürzere Meßintervalle und längere Abkühlzeiten zwischen den Reibversuchen die Scheibentemperatur unterhalb der kritischen Grenztemperatur gehalten. Nach einem zurückgelegten Gleitweg von 11 000 m verbleibt der Referenzversuch, im Gegensatz zur Reibpaarung, deren Scheibe die Grenztemperatur erreicht

hat, in Verschleißbereich I. Die Verschleißintensität ändert sich nicht. Auch die Gleitreibzahl beginnt nicht zu schwanken.

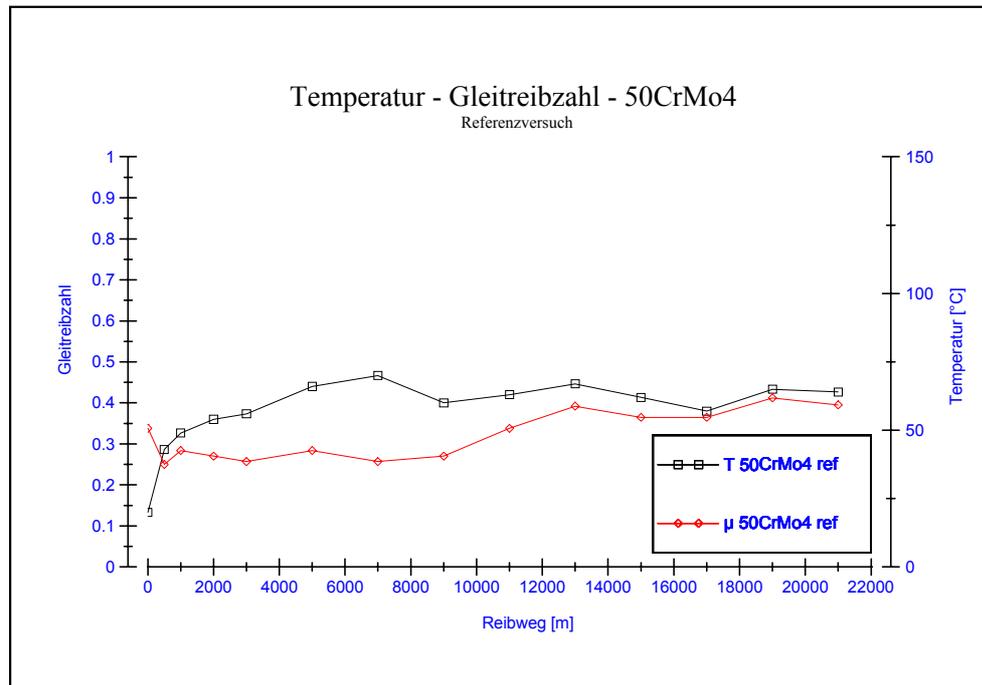


Bild 8.4 Temperatur – Gleitreibzahl zum Referenzversuch in Bild 8.3

8.1.3.2 Einfluß der Gleitgeschwindigkeit

Mit steigender Geschwindigkeit sinkt in Verschleißbereich I die Gleitreibzahl (vgl. Kapitel 7.2.2.3) und die Verschleißintensität steigt geringfügig (Kapitel 7.2.2.1). Trotz niedrigerer Gleitreibzahl gehen Tribosysteme mit höherer Geschwindigkeit nach kürzerem Gleitweg bereits bei scheinbar niedrigeren Scheibentemperaturen in den Verschleißbereich II über.

Wenn die Gleitreibzahl mit der Geschwindigkeit kleiner wird, verringert sich auch die pro Gleitweg im Tribokontakt lokal in Wärme umgesetzte Reibarbeit. Mit höheren Geschwindigkeiten wird der gleiche Gleitweg in kürzerer Zeit zurückgelegt und die eingebrachte Reibleistung \dot{Q}_R steigt (Bild 8.5). Der Einfluß der Geschwindigkeit auf die Reibleistung überwiegt den Einfluß der sich nur geringfügig ändernden Gleitreibzahlen. Wärme wird über den Stift (\dot{Q}_{ST}) und die Scheibe (\dot{Q}_S) aus dem Tribokontakt abgeleitet. Je höher die eingebrachte Reibleistung ist, desto höher wird die lokale Grenzflächentemperatur (T_G) im Tribokontakt, die für den Übergang des Systems von Verschleißbereich I in Verschleißbereich II verantwortlich ist. Der Wechsel des Verschleißbereichs erfolgt, wie gemessen, nach einem kürzeren Reibweg.

Das Thermoelement, das die Temperatur der Scheibe erfaßt, mißt wegen der Trägheit des thermodynamischen Systems bei schneller lokaler Erwärmung eine zu niedrige Temperatur. Dadurch entsteht der Eindruck, daß das Tribosystem mit steigender Geschwindigkeit bei niedrigeren Grenztemperaturen den Verschleißbereich wechselt.

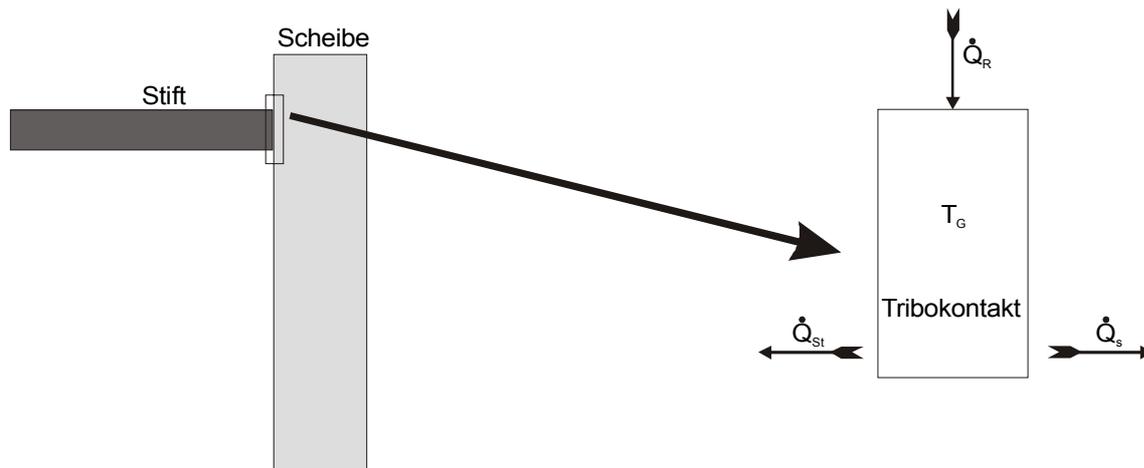


Bild 8.5 Thermisches Gleichgewicht im tribologischen Kontakt zwischen Stift und Scheibe

Fazit der Überlegung ist, daß die Geschwindigkeit kein unmittelbarer Einflußfaktor auf den Wechsel von Verschleißbereich I in den Verschleißbereich II des Tribosystems ist, sondern diesen lediglich mittelbar über die Grenzflächentemperatur im Tribokontakt beeinflusst. Mit steigender Relativgeschwindigkeit erhöht sich die in Wärme umgesetzte Reibleistung im Tribokontakt und damit die Temperatur der Grenzflächen.

8.1.3.3 Einfluß der Flächenpressung

Eine mit $1,5 \text{ N/mm}^2$ gegen eine GG25 Scheibe ($R_z=6.6$) gefahrene graphitierte Mesophasenkohlenstoffprobe (120 MPa Preßdruck) beginnt bei einer Gleitgeschwindigkeit von 374 m/min in ihrer Verschleißcharakteristik von Verschleißbereich I nach Verschleißbereich II zu wechseln, während Mesophasenkohlenstoffproben bei $0,5 \text{ N/mm}^2$ und 1 N/mm^2 über die gesamte Versuchsstrecke in Verschleißbereich I bleiben. Der Wechsel des Verschleißbereichs findet im Tribosystem mit der hohen Flächenpressung bereits bei 45°C Scheibentemperatur statt. Obwohl die Mesophasenkohlenstoffproben bei $0,5 \text{ N/mm}^2$ und 1 N/mm^2 Scheibentemperaturen bis 62°C erreichen bleiben sie in Verschleißbereich I (vgl. Kapitel 7.2.2.2). Selbst nach einer Temperaturerhöhung der Graugußscheibe mittels Wärmezufuhr von außen auf 129°C bleibt die Verschleißcharakteristik des Tribosystems mit $0,5 \text{ N/mm}^2$ im Verschleißbereich I.

Der Übergang von Verschleißbereich I in Bereich II ist nach Kapitel 8.1.2.1 durch das Überschreiten einer maximal erträglichen Schubspannung in der adhäsiven Schutzschicht des Mesophasenkohlenstoffs gekennzeichnet. Da die Schubspannungen hauptsächlich von den im Reibkontakt entstehenden Reibkräften induziert werden, ist der Wechsel des Verschleißbereichs nicht allein von der Grenzflächentemperatur im Tribokontakt, sondern ebenfalls von der Flächenpressung abhängig. Die Flächenpressung beeinflusst den Wechsel des Verschleißbereichs einerseits direkt, über die mit steigender Flächenpressung erhöhten Schubspannungen, die zum Schichtabriß führen. Andererseits führt eine größere Flächenpressung, der energetischen Betrachtung im Tribokontakt folgend (vgl. Kapitel 8.1.3.2), durch die höhere Reibleistung zu höheren Grenzflächentemperaturen. Damit ist der indirekte Einfluß der Flächenpressung über die Grenzflächentemperatur gegeben.

8.1.3.4 Abstimmung des Belastungskollektivs

Um ein tribologisches System von sich berührenden relativ zueinander bewegten Bauteilen im Verschleißbereich I zu betreiben, muß die Grenzflächentemperatur des Systems unterhalb der flächenpressungsabhängigen Temperatur für den Wechsel der Verschleißbereiche I und II gehalten werden. Die Einflußfaktoren Relativgeschwindigkeit, Flächenpressung und Gleitreibzahl sind zu diesem Zweck so weit aufeinander abzustimmen, daß die durch diese Faktoren beeinflusste Reibwärme vom Tribokontakt weg durch Wärmeleitung in den Bauteilen konvektiv an die Umgebung abgegeben werden kann, ohne daß die dazu nötige Temperaturdifferenz zur Umgebung im Tribokontakt die maximal zulässige Grenzflächentemperatur erreicht. Ist dies nicht möglich, bedarf es z.B. einer Zwangskühlung der Bauteile.

In der Praxis bedeutet dies für Gleitsysteme ohne Schmierstoff:

- Hohe Geschwindigkeiten bei niedrigen Flächenpressungen sind erlaubt.
- Hohe Flächenpressungen bei niedrigen Geschwindigkeiten dürfen gefahren werden.
- Bei hohen Geschwindigkeiten sind unter der Voraussetzung, daß die entstehende Reibwärme ins Bauteil abgeleitet werden kann, kurzzeitig hohe Flächenpressungen möglich (z.B. intermittierender Betrieb).

8.1.4 Optimierung der Gegenkörperbeschaffenheit

8.1.4.1 Gegenkörperwerkstoff

Der für den Mesophasenkohlenstoff ideale Gegenkörper weist in Verschleißbereich I eine adhäsiv fest haftende Schutzschicht aus Verschleißpartikeln von Grund- und Gegenkörper auf, die seine Rauheitstäler füllt und als Grenzfläche im Tribokontakt mit dem Mesophasenkohlenstoff auftritt. Gut geeignet sind Werkstoffe, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Bei intermittierenden Belastungen ist eine hohe Wärmekapazität, die kurzfristig viel Reibwärme aufnehmen kann, von Vorteil. Beides senkt die Grenzflächentemperatur im Tribokontakt, die neben der Flächenpressung für den Wechsel der Verschleißcharakteristik verantwortlich ist (vgl. Kapitel 8.1.3).

Grundsätzlich bildet graphitierter Mesophasenkohlenstoff auf allen untersuchten metallischen Gegenkörpern, die eine entsprechende Oberflächenrauheit aufweisen, mehr oder weniger fest haftende adhäsive Schutzschichten aus Verschleißpartikeln (vgl. Kapitel 7.3.2). Besonders gut eignen sich Werkstoffe, die aufgrund ihrer Zusammensetzung die Adhäsion von Verschleißprodukten des Mesophasenkohlenstoffs fördern. Der Grauguß mit seinen lamellaren Graphiteinlagerungen, deren Struktur dem graphitierten Mesophasenkohlenstoff sehr ähnlich ist, bietet dazu die idealen Voraussetzungen.

8.1.4.2 Oberflächenrauheit

Der Einfluß der Gegenkörperrauheit auf Reibung und Verschleiß wurde an mit 120 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben bei einer Gleitgeschwindigkeit von 374 m/min und einer Flächenpressung von 1 N/mm² untersucht. Der Gegenkörperwerkstoff war GG25.

In Verschleißbereich I ist nach der Einlaufphase, bedingt durch die Bildung einer adhäsiven Schicht und das Auffüllen der Rauheitstäler mit Verschleißprodukten, kein Zusammenhang zwischen mittlerer Rauhtiefe und Verschleißintensität festzustellen. Der lineare Verschleißbetrag im Einlaufbereich bis zum Erreichen des Verschleißbereichs I steigt mit der mittleren Rauhtiefe. Zur Schichtbildung auf der rauheren Oberfläche bedarf es mehr Material, das hauptsächlich vom Mesophasenkohlenstoff stammt, um die Rauheitstäler zu füllen. Ist die Oberfläche zu rau, kann sich keine Schutzschicht ausbilden und es kommt zum Totalverschleiß des Stifts durch Abrasion. Paradoxiertweise versagt ein Tribosystem mit einer Oberflächenrauheit des Gegenkörpers von $R_z=8,52\ \mu\text{m}$ (vgl. Kapitel 7.2.1.3), während ein mit feinem Schmirgelpapier behandeltes System bei einer gemessenen Oberflächenrauheit von $R_z=9,75\ \mu\text{m}$ lauffähig ist.

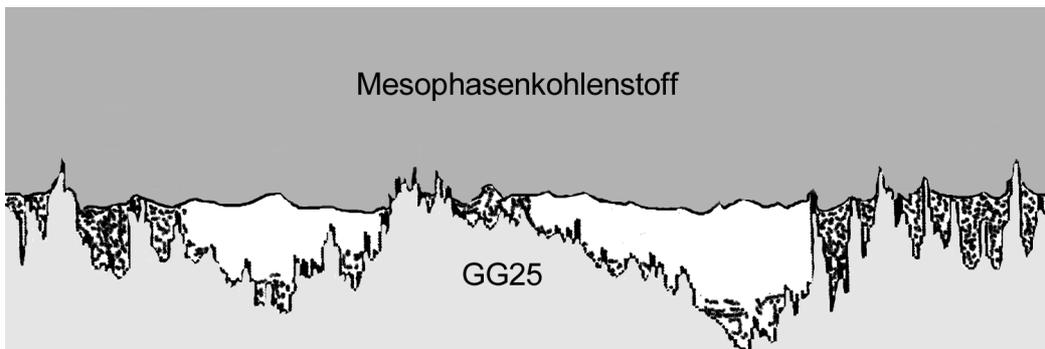


Bild 8.6 Tribologisches System Mesophasenkohlenstoff – GG25 bei welliger Oberfläche

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Welligkeit des Oberflächenprofils. Extreme Rauheitsspitzen auf den Wellenbergen werden durch die Behandlung mit Schmirgelpapier abrasiv auf für den Mesophasenkohlenstoff geeignete Rauhtiefen geglättet. Der Kontakt Mesophasenkohlenstoff - Gegenkörper findet dann nur noch auf den Profilbergen statt (Bild 8.6).

In Verschleißbereich I sinkt die Gleitreibzahl mit steigender mittlerer Rauhtiefe, was auf die bessere Ausbildung einer Schutzschicht auf der Graugußoberfläche zurückzuführen sein dürfte. Die Oberflächenrauheit hat keinen unmittelbaren Einfluß auf den zu verhindernden Wechsel des Tribosystems von Verschleißbereich I in den Verschleißbereich II. Sie verändert durch die starke Abhängigkeit der Gleitreibzahl von der mittleren Rauhtiefe, ähnlich wie die Belastungsparameter Geschwindigkeit und Flächenpressung (vgl. Kapitel 8.1.3), die im Tribokontakt eingebrachte Reibleistung. Damit steigt mit sinkender mittlerer Rauhtiefe die Grenzflächentemperatur und der Wechsel in den Verschleißbereich II findet bei den Stift- Scheibe- Versuchen nach einem kürzeren Reibweg statt (vgl. Kapitel 7.2.1.3).

Die Optimierung der mittleren Rauhtiefe des Gegenkörpers muß den Nachteil des hohen Einlaufverschleiß bei hohen Oberflächenrauheiten, der sogar zum Versagen der Reibpaarung führen kann, gegen niedrigere Gleitreibzahlen und den damit verbundenen Vorteil beim Übergang des Systems in Verschleißbereich II gegeneinander abwägen. Diese Optimierung wird meist zugunsten der guten tribologischen Eigenschaften im Betriebsbereich (Verschleißbereich I) des Tribosystems ausfallen. Bei den durchgeführten Versuchen hat sich eine mittlere Rauhtiefe von $6,6\ \mu\text{m}$ bewährt. Eine gute Möglichkeit den Einlaufverschleiß, vor allem in eng tolerierten Axiallagern, zu umgehen ist die ‚Graphitierung‘ der Metalloberflächen vor dem Zusam-

menbau und der Inbetriebnahme der Lagerung. Dazu muß lediglich der metallische Teil der Lagerung eine Zeit lang gegen einen Mesophasenkohlenstoffblock einlaufen, der an Stelle des eigentlichen Lagerwerkstoffs verschleißt.

8.1.4.3 Oberflächenhärte

Im Verschleißbereich I hat die Oberflächenhärte des Gegenkörpers keinen Einfluß auf Reibung und Verschleiß (vgl. Kapitel 7.2.1.2). Dies begründet sich im Schichtaufbau an der metallischen Oberfläche, der den direkten Kontakt zwischen dem Metall und dem Mesophasenkohlenstoff größtenteils verhindert.

Wegen der besseren Abrasionsbeständigkeit ist, für den Fall daß das System kurzzeitig in Verschleißbereich II betrieben wird, eine höhere Oberflächenhärte vorzuziehen (‚Notlauf Eigenschaften‘).

8.1.5 Die optimalen Stoffeigenschaften des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs im Tribosystem

Der Einfluß der Stoffeigenschaften auf das tribologische Verhalten von Mesophasenkohlenstoff wurde am Tribosystem graphitierter Mesophasenkohlenstoff gegen GG25 Scheiben mit mittlerer Rauhtiefe $6,6 \mu\text{m}$ bei 374 m/min Relativgeschwindigkeit und einer Flächenpressung von 1 N/mm^2 getestet. Beim graphitierten Mesophasenkohlenstoff konnte zur Variation der Stoffeigenschaften lediglich der Preßdruck des Grünkörpers verändert werden. Die Parameter des Sinterprozesses standen fest. Daher stehen die Stoffeigenschaften Porosität, Körperdichte, Festigkeit und E-Modul jeweils zueinander in einer festen Beziehung.

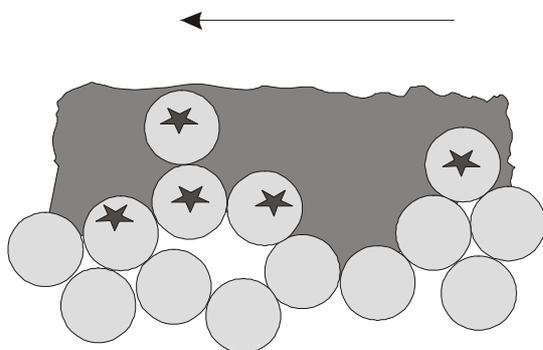


Bild 8.7 Adhäsion poröses Gefüge

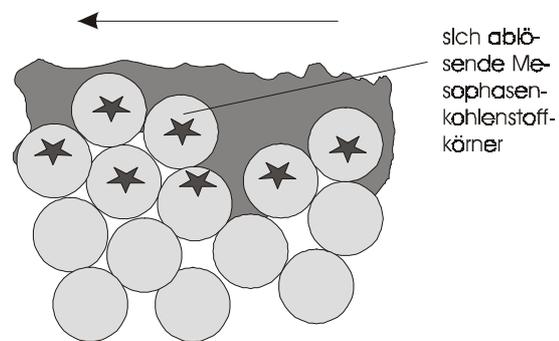


Bild 8.8 Adhäsion dichtes Gefüge

In Verschleißbereich I hat sich gezeigt, daß die lineare Verschleißintensität und die Gleitreibzahl unabhängig von den Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs sind (vgl. Kapitel 7.2.1.4). Dies ist, wie schon bei der Härte und der Oberflächenrauheit des Gegenkörpers beschrieben, auf die Ausbildung einer Schutzschicht auf beiden Reibpartnern zurückzuführen.

Erst beim Wechsel in Verschleißbereich II wird der Einfluß der Stoffeigenschaften ersichtlich. Die lineare Verschleißintensität und die bei der einsetzenden Schwankung der Reibkräfte auftretenden Reibkraftmaxima steigen mit der Dichte der Grünkörper. Aus den werkstoffkundlichen Untersuchungen des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs ist bekannt, daß mit der Grünkörperdichte im Bereich bis 150 MPa Preßdruck die Sinterkörperdichte und die Biegebruchfestigkeit steigen, während die

offene Porosität abnimmt (vgl. Kapitel 7.1.3). Der starke Anstieg der Reibkraft und das plötzliche Zurückfallen auf den Ausgangswert in Verschleißbereich II beruht auf dem Aufbau von adhäsiven Schichten auf dem Mesophasenkohlenstoff und dem Abreißen ganzer Schichten, sobald eine maximal erträgliche Schubspannung in der Schicht überschritten wird (vgl. Kapitel 8.1.2). Eine schematische Betrachtung der adhäsiven Schichtbildung an der Oberfläche eines porösen (Bild 8.7) bzw. eines hoch verdichteten Mesophasenkohlenstoffs (Bild 8.8) verdeutlicht den Zusammenhang zwischen den Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs und dem tribologischen Verhalten des Stifts in Verschleißbereich II:

Im Übergangsbereich vom Mesophasenkohlenstoff mit der höheren Biegebruchfestigkeit und der geringeren offenen Porosität zur adhäsiven Schutzschicht befinden sich viele, über zahlreiche Sinterbrücken fest aneinander gebundene Mesophasenkohlenstoffsphärolite. Verschleißprodukte umschließen die im Randbereich gelegenen Sphärolite. Durch im Reibkontakt induzierte Schubspannungen in der Adhäsionsschicht (Pfeil) wird eine Kraft in die umschlossenen Gefügebestandteile eingeleitet. Überschreitet diese die Festigkeit der Bindungen der einzelnen Mesophasenkohlenstoffsphärolite zur Sintermatrix, brechen die Körner mit der anhaftenden Schutzschicht aus. Die Anzahl der Sinterbrücken des einzelnen Kornes steigt mit der Biegebruchfestigkeit bzw. der Körperdichte und sinkt mit der Porosität des Sintergefüges. Mit der Anzahl der vorhandenen Sinterbrücken steigt und sinkt die maximal erträgliche Schubspannung und ist damit direkt von den Stoffeigenschaften abhängig. Je höher die erträgliche Schubspannung der Schutzschicht ist, desto höher kann die Gleitreibzahl bei gleicher Flächenpressung bis zum Abreißen der Schutzschicht werden.

Mit der gleichen Modellvorstellung erklärt sich das Ansteigen der Verschleißintensität in Verschleißbereich II mit der Dichte des Mesophasenkohlenstoffs. Beim Ausbruch einer Schuppe aus der Schutzschicht werden im dichten Material mehr Sphäroliten aus der Sintermatrix mitgerissen als beim porösen. Das poröse Material lagert die Verschleißprodukte in seine von außen zugänglichen offenen Poren ein. Bei einem Abscheren der Schutzschicht sind dadurch relativ gesehen weniger Matrixbestandteile des Sinterkörpers betroffen (ausbrechende Partikel sind im Schema mit einem Stern markiert). Die Mesophasenkohlenstoffkörner des dichten Gefüges besitzen zudem mehr Bindungen zur Sintermatrix, so daß bei einem Ausbrechen nicht nur die adhäsiv an die Schicht gebundenen Sphärolite, sondern auch weitere Körner aus deren nächsten Nachbarschaft mitgerissen werden.

Auffällig bei den durchgeführten Verschleißversuchen ist das Verhalten der bei 120 MPa gepreßten graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe (vgl. Kapitel 7.2.1.4). Im Gegensatz zu den getesteten Proben mit niedrigerer und höherer Grünkörperdichte wechselt diese während des ganzen Versuchszeitraums nicht in den Verschleißbereich II (Scheibentemperatur am Versuchsende 63°C). Der aufgezeichnete Verlauf von Scheibentemperatur und Gleitreibzahl über dem Gleitweg ist in Verschleißbereich I für alle graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben nahezu identisch (vgl. Bilder 7.30, 7.31, 7.33). Eine Gleitpaarung mit einer bei 160 MPa gepreßten Probe beginnt bereits nach 15 000 m den Verschleißbereich zu wechseln (Scheibentemperatur 52°C), während die 60 MPa Probe erst bei 28 000 m Gleitweg wechselt (Scheibentemperatur 60°C).

Das Verhalten der Probenreihe 60 MPa bis 120 MPa Grünkörperpreßdruck ist mit der maximal erträglichen Schubspannung in der Schutzschicht, die mit der Grünkörper-

dichte zunimmt, zu erklären. Je höher diese ist, desto höher ist die nötige Grenzflächentemperatur im Tribokontakt, um die Gleitreibzahl so weit zu steigern, daß die Schutzschicht abplatzt und das Tribosystem in den Verschleißbereich II wechselt (vgl. Kapitel 8.1.3). Die bei 160 MPa gepreßte Probe deutet darauf hin, daß dies nicht der einzige ausschlaggebende Faktor für den Wechsel der Verschleißbereiche sein kann.

Die Temperatur der sich berührenden Grenzflächen stellt sich über ein thermisches Gleichgewicht im Tribokontakt ein (Bild 8.5). Da die Versuchsbedingungen seitens der Graugußscheibe unverändert bleiben, ist anzunehmen, daß die Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs die Temperatur der adhäsiven Schutzschicht stark beeinflussen. Mit der Dichte des Sinterkörpers steigt die Wärmeleitfähigkeit des Sintergefüges [70], wodurch der Temperaturgradient zwischen Umgebung und Grenzfläche im Tribokontakt sinkt und niedrigere Grenzflächentemperaturen erreicht werden.

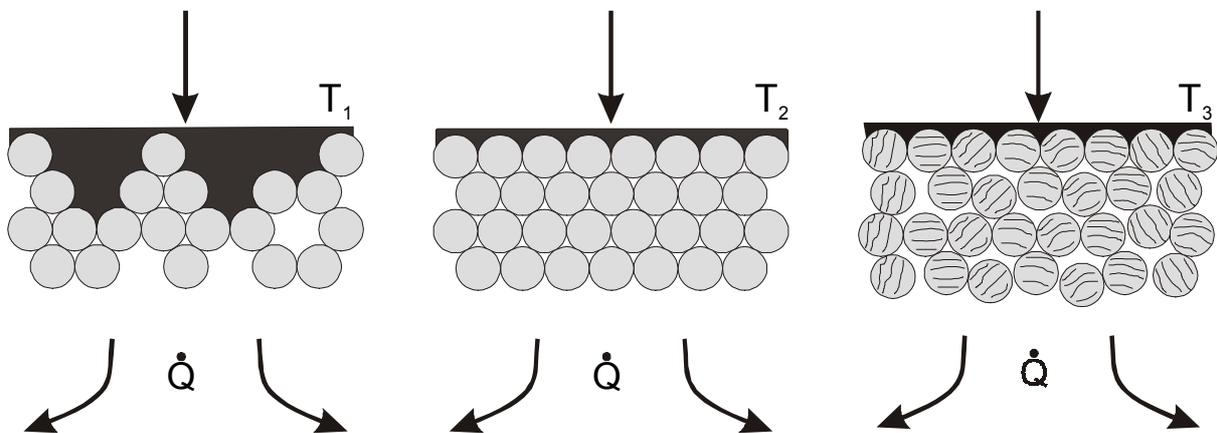


Bild 8.9 Wärmeübergang zwischen Schutzschicht und Mesophasenkohlenstoffgefüge ($T_1 < T_2 < T_3$)

Neben der Wärmeleitfähigkeit des Sinterkörpers spielt der Wärmeübergang zwischen Adhäsionsschicht und Sintergefüge eine wichtige Rolle. Je schlechter dieser ist, desto höher wird die Grenzflächentemperatur. Der Wärmeübergang der bei 160 MPa gepreßten Probe wird im Vergleich zur 120 MPa Probe durch zahlreiche Risse im Mesophasenkohlenstoffkorn (vgl. Kapitel 7.1.2.2), die bei der Wärmeleitung wie Isolatoren wirken, stark verschlechtert (Bild 8.9). Daher beginnt diese schon bei Scheibentemperaturen von 52°C den Verschleißbereich zu wechseln, während die Mesophasenkohlenstoffprobe mit 120 MPa Grünkörperpreßdruck selbst bei 63°C Scheibentemperatur noch in Verschleißbereich I verbleibt.

Versuche mit einer durch Kupferzugabe im Grünkörper großporigen graphitierten Mesophasenkohlenstoffprobe bei einer Geschwindigkeit von 500 m/min haben gezeigt, daß der Wärmeübergang zwischen Schutzschicht und Grundgefüge durch große Poren an der Oberfläche verbessert werden kann. Im Vergleich zu einer bei 120 MPa gepreßten Mesophasenkohlenstoffprobe, wechselt diese nach einem deutlich größeren Gleitweg den Verschleißbereich (vgl. Kapitel 7.2.1.5 und 8.1.3).

Der für tribologische Systeme ideale Mesophasenkohlenstoff sollte demzufolge eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit, eine hohe Biegebruchfestigkeit und eine Porenverteilung mit vielen großen Poren aufweisen, um den Wechsel von Verschleißbereich I in Bereich II zu verhindern.

8.1.6 Einfluß von Imprägnier- und Zwischenstoffen im tribologischen System mit Mesophasenkohlenstoff

Fullerene wurden als Imprägnierstoff in einen graphitierten Mesophasenkohlenstoff-sinterkörper eingebracht. Als Zwischenstoff diente ein temperaturbeständiges Hochleistungsöl. Die bei 120 MPa gepreßten und graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben liefen bei 374 m/min bzw. 500 m/min und einer Flächenpressung von 1 N/mm² im tribologischen System mit GG25 Scheiben der mittleren Rauhtiefe 6,6 µm.

Fullerene

Versuche mit Fullerenen fanden im tribologischen System ohne Zwischenstoff statt. In Verschleißbereich I erhöhen die Fullerene die Verschleißintensität merklich (vgl. Kapitel 7.2.1.5). Infiltrierte Proben haben bei einer Geschwindigkeit von 374 m/min mehr als eine doppelt so hohe Verschleißintensität, wie ihr nicht infiltriertes Pendant. Eine Analyse der Verschleißmechanismen zeigt, daß die Fullerene die Adhäsionsneigung der Verschleißprodukte auf Grund- und Gegenkörper stark herabsetzen. Dadurch kann sich auf den Reibpartnern lediglich eine dünne, schlecht haftende Schutzschicht aufbauen. Infolgedessen die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffstifts steigt und der metallische Gegenkörper stärker abrasiv beansprucht wird (vgl. Kapitel 7.3.5.1). Eine Gegenüberstellung der Gleitreibzahlen in Verschleißbereich I weist die geringfügig reibkraftsenkende Wirkung der Fullerene nach. Ein Einfluß auf den Übergang des Tribosystems vom Verschleißbereich I in den Bereich II ist nicht ersichtlich.

Im Vergleich zu nichtinfiltrierten Proben macht sich die Senkung der Adhäsionsneigung durch erheblich niedrigere Reibkraftmaxima in Verschleißbereich II bei den fullerenhaltigen Mesophasenkohlenstoffen bemerkbar. Die Adhäsionsschicht reißt bei niedrigeren Schubspannungen von der Sintermatrix ab (vgl. Kapitel 8.1.2). Infiltrierte Proben haben in Verschleißbereich II eine höhere Verschleißintensität als die nicht infiltrierten.

Aus den Ergebnissen mit fullereninfiltrierten Mesophasenkohlenstoffen läßt sich ableiten, daß mit adhäsionshemmenden Zusatzstoffen zwar die Gleitreibzahl gesenkt werden kann, diese aber gleichzeitig auf die Bildung der adhäsiven Schutzschichten beider Reibpartner negativ wirken und so die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffs erhöhen.

Hochtemperaturbeständiges Öl

Tribosysteme mit Öl als Zwischenstoff zeigen bei niedrigen Geschwindigkeiten (374 m/min) im Mischreibungsgebiet wesentlich höhere Verschleißintensitäten als vergleichbare Systeme im trockenen Zustand. Die Verschleißintensität ist hier mehr als 6 mal so hoch. Öl senkt geringfügig die Gleitreibzahl (vgl. Kapitel 7.2.3). Im Mischreibungsgebiet berühren sich die Grenzflächen der Reibpartner, da der hydrodynamische Druck zu niedrig ist, um einen entsprechend tragfähigen Schmierkeil aufzubauen. Das Öl verhindert auf beiden Grenzflächen den Aufbau einer adhäsiven Schutzschicht aus Verschleißprodukten. Abriebpartikel werden aus dem Tribokontakt gespült. An Grund- und Gegenkörper herrscht vorrangig der Verschleißmechanismus der Abrasion (vgl. Kapitel 7.3.5.3).

Bei höheren Geschwindigkeiten wird der Bereich der Flüssigkeitsreibung erreicht (vgl. Kapitel 2.1.4). Das System baut durch die Relativbewegung genügend Druck im

Schmierkeil auf, um die Grenzflächen weitgehend voneinander zu trennen (EHD-Bedingungen). Im Öl enthaltene Verschleißprodukte schleifen die Oberfläche des Mesophasenkohlenstoffs glatt. Auf der Graugußscheibe sind keine Verschleißspuren erkennbar (vgl. Kapitel 7.3.5.3). Wegen der Verlagerung der Reibvorgänge in das Fluid ist die Verschleißintensität wesentlich geringer als im Mischreibungsgebiet.

Der Zwischenstoff Öl unterbindet bei allen beschriebenen Reibzuständen vollkommen die Bildung einer adhäsiven Schutzschicht auf der Oberfläche der beiden Reibpartner. Dadurch entfallen die in Kapitel 8.1.2 diskutierten Verschleißbereiche. Werden die beiden Grenzflächen nicht durch einen Schmierkeil voneinander getrennt, treffen sie ungeschützt aufeinander und verschleifen abrasiv mit einer wesentlich höheren Verschleißintensität als im ungeschmierten System. Vorteilhaft ist, daß mit Öl, aufgrund der einsetzenden hydrodynamischen Schmierwirkung, hohe Geschwindigkeiten bei gleichzeitig hoher Flächenpressung möglich sind. Dieses gilt jedoch für nahezu alle geschmierten Werkstoffpaarungen.

Ein wirklicher Vorteil eines ölgeschmierten Tribosystems mit Mesophasenkohlenstoff gegenüber metallischen Werkstoffpaarungen sind die guten Notlaufeigenschaften bei Ausfall der Schmierung. Läuft das System trocken, dickt sich der Ölfilm zwischen Grund- und Gegenkörper ein und wird zu einer zähen Masse. Die Gleitreibzahl steigt dabei an. Ist der Film ganz getrocknet, löst er sich vom Gegenkörper und wird aus dem Reibkontakt entfernt. Dann geht das Tribosystem in den Trockenreibungszustand über. Der Vorgang ist bei erneuter Ölzugabe reversibel.

8.2 Herstellung eines Bauteils mit optimalen konstruktiven und tribologischen Werkstoffeigenschaften

Von der konstruktiven Seite her betrachtet soll der Werkstoff eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig großer Bruchdehnung aufweisen (widersprüchliche Forderungen). Für die Serienfertigung von Bauteilen ist die Zeit ausschlaggebend, die pro Bauteil zur Fertigung benötigt wird. Hier liegt bei den Kohlenstoffwerkstoffen der große Vorteil des Mesophasenkohlenstoffs gegenüber dem Naturgraphit. Der Mesophasenkohlenstoff kann durch verschiedene Preßverfahren (vgl. Kapitel 2.3) als Grünkörper in die endgültige Form des Bauteils gebracht und muß nicht, wie beim Naturgraphit üblich, aus dem Vollen geschliffen werden. Gegenüber den aus Koks und Binder mit mehrmaligem Nachimprägnieren aufwendig hergestellten Kohlenstoffkeramiken, deren Grünkörper ebenfalls formnah gepreßt werden können, schrumpft Mesophasenkohlenstoff beim nachfolgenden Sinterprozeß weniger und erreicht höhere Festigkeiten. Ein weiterer positiver Aspekt gegenüber dem Naturgraphit ist, daß seine Stoffeigenschaften, aufgrund der isotropen Ausrichtung der einzelnen Sphärolite in der Sintermatrix, nicht richtungsabhängig sind.

8.2.1 Herstellungsbedingte Beeinflussungsfaktoren auf die Stoffeigenschaften von graphitiertem Mesophasenkohlenstoff

Die Grünkörperdichte in Verbindung mit dem anschließenden Sinter- und Graphitierungsprozeß ist maßgeblich für die späteren Werkstoffeigenschaften. Da kein eigener Sinterofen zur Verfügung stand, mußte auf einen standardisierten Sinterprozeß, wie er im Prototypenbau von Kohlenstoffkolben für Verbrennungsmotoren eingesetzt wird, zurückgegriffen werden. Als Parameter beim Sinterprozeß dienten die beiden Sinterstufen 'reaktionsgesintert' und 'graphitiert'. Nach einer Temperaturbehandlung

bis 1050°C wurde der Flüssigphasen- und Reaktionssinterprozeß abgebrochen. Eine anschließende Graphitierung der Proben fand bei 2200°C statt.

8.2.1.1 Abhängigkeit der Stoffeigenschaften von der Grünkörperdichte

Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens von Mesophasenkohlenstoffpulver wurde das einachsige Preßverfahren mit stehender Form ausgewählt. Die Preßform hat eine rechteckige Grundfläche von 10 mm x 58 mm. Grünkörper mit einer Höhe bis zu 20 mm können hergestellt werden (vgl. Kapitel 5.1.1).

Maximal erreichbare Grünkörperdichte

Theoretisch könnten die Grünkörper bei der Pulververdichtung mit steigendem Preßdruck eine relative Dichte von 100 % und damit die Feststoffdichte des Mesophasenkohlenstoffs erzielen. In der Praxis speichert jedoch der komprimierte Grünkörper einen Teil der Kompressionsarbeit. Innerhalb der im Standardpreßzyklus (vgl. Kapitel 6.1.3.1) nach Erreichen des Sollpreßdrucks eingelegten Haltephase von 120 s, bei ruhendem Preßstempel, zeigt sich, daß die gespeicherte Energie durch Fließen des Grünkörpers abgebaut und die Kraft, die das Pulver gegen den Preßstempel ausübt, geringer wird (vgl. Kapitel 7.1.1.2). Das Fließen in der Haltephase vermindert die Gefahr der Rißbildung im Grünkörper während der Entlastungsphase, hat aber keinen nennenswerten Einfluß auf die erzielbare Grünkörperdichte nach dem Ausbau aus der Preßform. Ähnliche Fließvorgänge des Pulvers sind in der Literatur [80] für keramische Massen beim Entlasten der Preßform beschrieben. Während der gleichmäßigen Entlastung des Preßstempels treten erst plastische und elastische Verformungsvorgänge in Kraft, bis die plastische Verformung abgeschlossen ist und nur noch elastische Verformungsprozesse aktiv sind. Noch mehrere Stunden nach dem Ausbau aus der Form tritt eine elastische Nachexpansion der Grünkörper auf, die zu einer weiteren Verringerung der Grünkörperdichte führt. So erreichen Mesophasenkohlenstoffpulver, die bei 160 MPa gepreßt werden, zwar in der Preßform vor der Entlastung eine relative Dichte von 101 %, nach der Entlastung in der Preßform eine relative Dichte von 91 % aber durch die Nachexpansion des Grünkörpers außerhalb der Preßform nur noch 89 % relative Dichte (vgl. Kapitel 7.1.1.1). Die gemessene relative Verdichtung über 100% bei belasteter Preßform deutet darauf hin, daß Mesophasenkohlenstoffsphärolite, anders als einkristalline Metallkörner, aufgrund ihrer Molekülschichtung [70] (vgl. Bild 2.28) komprimierbar sind.

Optimale Grünkörperdichte - Sinterprozeß - Stoffeigenschaften

Im Gegensatz zu den Metallen und den meisten Keramiken finden im Verlauf des gesamten Sinterprozesses von Mesophasenkohlenstoff chemische Reaktionen statt, die zur Bildung von flüchtigen Gasen führen. Zwischen 140 MPa und 160 MPa Grünkörperpreßdruck erlangen die untersuchten graphitierten Sinterkörper ihre maximale Körperdichte. Werden die Grünkörper höher verdichtet, sinkt die erreichbare Sinterkörperdichte wieder ab (vgl. Kapitel 7.1.3.1).

Ein Dichtemaximum ist nur am graphitierten Sinterkörper nachzuweisen. Unter einer Behandlungstemperatur von 1050°C im ‚reaktionsgesinterten‘ Zustand tritt das Maximum nicht auf. Es liegt nahe, daß das Abfallen der Körperdichte bei 160 MPa Grünkörperpreßdruck nicht auf ein Blähen des Sinterkörpers durch eine falsche Temperaturführung (zu steile Temperaturkurve des Sinterprozesses), sondern auf das bei einer Temperatur von 1300°C bis 1400°C spontan einsetzende Schwefel- und Stickstoffpuffing (vgl. Kapitel 2.3.3.2) zurückzuführen ist. Mittels einer Feinbe-

reichsanalyse sind Schwefelverbindungen im Mesophasenkohlenstoffpulver (Bild 8.10) nachzuweisen. Stickstoff läßt sich aufgrund des breiten Kohlenstoffpeaks (Bild 8.11) nicht mit Sicherheit feststellen.

Wie der Verlauf der offenen und geschlossenen Porosität zeigt (vgl. Kapitel 7.1.3.2), findet das Schwefel-, bzw. Stickstoffpuffing bei den mit 160 MPa verdichteten Proben vorzugsweise innerhalb der Mesophasenkohlenstoffsphärolite statt. Die offene Porosität sinkt weiter mit steigender Grünkörperdichte, während die geschlossene Porosität bei 160 MPa Grünkörperpreßdruck wieder zu steigen beginnt. Verantwortlich für diesen Effekt sind Risse, die innerhalb der Mesophasenkohlenstoffkörner in Richtung ihrer Molekülschichtung entstehen. Die Risse sind größtenteils nach außen abgeschlossen und bilden damit geschlossene Poren (vgl. Kapitel 7.1.2.2). Das Schwefel- bzw. Stickstoffpuffing innerhalb der Mesophasenkohlenstoffsphärolite ist damit vermutlich die Ursache des schlechten Wärmeübergangs von der bei einer tribologischen Beanspruchung entstehenden Schutzschicht ins Mesophasenkohlenstoffgefüge (vgl. Kapitel 8.1.5).

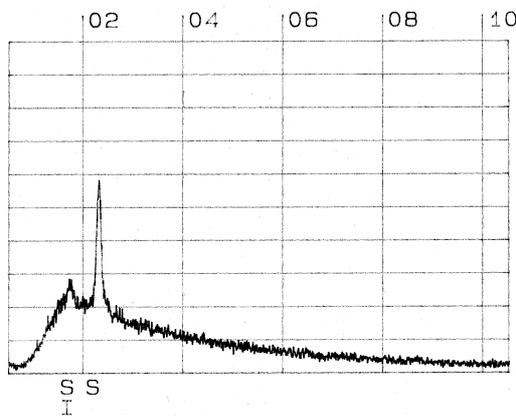


Bild 8.10 Feinbereichsanalyse des Mesophasenkohlenstoffpulvers - Schwefelnachweis

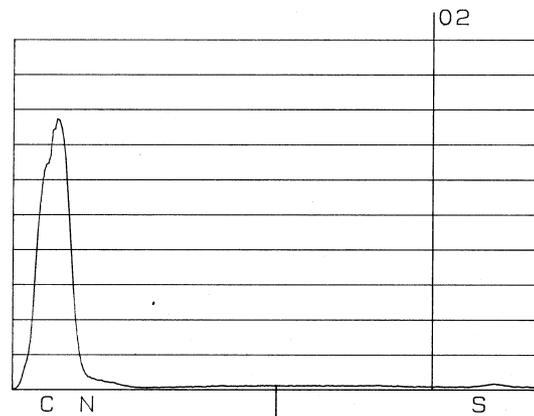


Bild 8.11 Feinbereichsanalyse des Mesophasenkohlenstoffpulvers - Stickstoffnachweis

Stoffeigenschaften der Sinterkörper sind bis auf die Bruchdehnung (vgl. Kapitel 7.1.3.3) in starkem Maße von der Körperdichte des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs abhängig:

- Es besteht bei konstanter Feststoffdichte eine feste Beziehung zwischen der Gesamtporosität und der Körperdichte des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs. Die Körperdichte fällt mit zunehmender Gesamtporosität und steigt mit abnehmender Gesamtporosität (vgl. Kapitel 7.1.3.2 und 6.4.4).
- Biegebruchfestigkeit und E- Modul sind direkt davon abhängig, wie viele Sinterbrücken sich im Gefüge ausbilden. Je mehr Sinterbindungen zwischen den Mesophasenkohlenstoffsphäroliten vorhanden sind, desto besser wird eine eingeleitete Kraft auf die einzelnen Bindungen verteilt und desto steifer wird der Sinterkörper. E- Modul und Biegebruchfestigkeit steigen. Mit höherer Körperdichte bilden sich mehr Sinterbrücken. Demzufolge steigen und fallen die beiden Stoffgrößen mit der Körperdichte (vgl. Kapitel 7.1.3.3 und 7.1.2.2).

Eine Betrachtung der Zusammenhänge zwischen der Körperdichte und den anderen Stoffeigenschaften führt zum Schluß, daß die Forderung aus konstruktiven und tribologischen Gründen eine hohe Werkstofffestigkeit zu erzielen mit Erreichen einer ma-

ximalen Sinterkörperdichte verwirklicht werden kann. Die Tribologie fordert gleichzeitig zur hohen Festigkeit ein großporiges Sintergefüge, um den Wärmeübergang zwischen Schutzschicht und Gefüge zu verbessern. Diese Forderung widerspricht den Forderungen zur Festigkeit des Mesophasenkohlenstoffs.

Phänomene wie das Blähen des Sinterkörpers aufgrund einer zu starken Verdichtung beziehungsweise einer zu schnellen Erwärmung des Sinterkörpers während des Sinterprozesses oder das beschriebene Schwefel- und Stickstoffpuffing induzieren im Gefüge Fehlstellen, die zu lokalen Spannungsspitzen führen. Derartige Fehlstellen wirken rißauslösend und senken die erzielbare Biegefestigkeit des Bauteils. Ziel des Pressens von Mesophasenkohlenstoff ist es, nicht nur ein möglichst homogenes Grünkörpergefüge, sondern aufgrund der Besonderheiten des Werkstoffs eine optimale, auf den Sinterprozeß abgestimmte Grünkörperdichte einzustellen.

8.2.1.2 Streuung der Biegebruchfestigkeit und des E- Moduls durch Werkstofffehler

Für die Versuche zur Untersuchung von Biegebruchfestigkeit, E- Modul und Bruchdehnung in einem Vierpunktbiegeversuch kamen Grünkörper mit einer Höhe von 12 mm und einer Grundfläche von 10 mm x 58 mm zum Einsatz. Aus den beim Sintern und Graphitieren geschrumpften Grünkörpern konnten jeweils 4 Proben mit 4 mm Breite und der Höhe von 3 mm trocken mit einer diamantbesetzten Säge herauspräpariert werden.

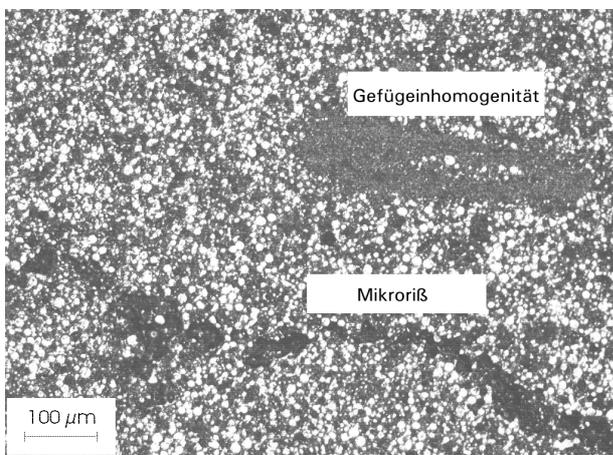


Bild 8.12 Gefügefehler im Grünkörper



Bild 8.13 Riß im Grünkörper

Bei der Festigkeitsuntersuchung wurden sehr starke Streuungen der Meßwerte aufgezeichnet. Diese sind für keramische Werkstoffe typisch und werden in der Literatur [139] beschrieben. Der Grund für die starke Streuung sind Gefügeinhomogenitäten (Bild 8.12), bei der Herstellung entstehende Mikrorisse, Risse und Dichteschwankungen. Dichteschwankungen können entweder durch Blähen des Gefüges zu Poren führen oder aufgrund einer zu geringen Durchpressung nur wenige Sinterbrücken im Gefüge ausbilden. Risse werden bevorzugt beim Ausbau des Grünkörpers aus der Preßform beobachtet. Sie entstehen, wenn der Grünkörper anklebt oder sich in der Preßform verklemmt und Zugspannungen ausgesetzt wird (vgl. Bild 8.13). Mikrorisse bilden sich, wenn dem Grünkörper beim Pressen nicht genügend Zeit zum Entlüften gegeben oder nach dem Pressen zu schnell entlastet wird (Bild 8.12).

8.2.2 Zusatzstoffe im Grünkörpergefüge und ihre Wirkung auf die Stoffeigenschaften

8.2.2.1 Metallische Füllstoffe

Kupfer wurde als Vertreter der Metalle zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften zu 30 Gewichtsprozent dem Grünkörper beigemischt.

Es bildet im Mesophasenkohlenstoffpulver Konglomerate, die beim Pressen wie Säulen im Gefüge wirken. In Preßphase I behindert es die Neuordnung der Mesophasenkohlenstoffpartikel und verursacht so größere Hohlräume (vgl. Kapitel 7.1.1.4). Die höhere relative Dichte bei belastetem Stempel und die niedrigere relative Dichte nach der Entlastung sind ein Indiz dafür, daß das Kupferpulver mehr Verdichtungsarbeit in Form von Energie speichern kann als das Mesophasenkohlenstoffpulver (vgl. Kapitel 7.1.1.1). Kupferpulver behindert das Fließverhalten des Pulvergemisches (vgl. Kapitel 7.1.1.2).

Beim Sinterprozeß reagiert es nicht mit dem umgebenden Mesophasenkohlenstoff und verdampft beim abschließenden Graphitierungsprozeß rückstandslos. An die Stelle des Kupfers treten großräumige Poren, die als Ursache für den starken Abfall der Biegebruchfestigkeit im Vergleich zu einer ungefüllten Mesophasenkohlenstoffprobe darstellen. Lokale Spannungsspitzen an den Poren führen zum Werkstoffversagen. Die geringere Festigkeit des Sintergefüges zeichnet nach Kapitel 8.1.5 für die niedrige Reibkraftamplitude in Verschleißbereich II verantwortlich. Durch große Poren an der Oberfläche ist der Wärmeübergang in Verschleißbereich I besser als bei einer nichtgefüllten Vergleichsprobe.

8.2.2.2 Fullerene

Fullerene, als Vertreter organischer Materialien, eignen sich nicht als Füllstoff im Grünkörper. Sie sprengen beim Reaktionssinterprozeß im Temperaturbereich bis 1050°C den Sinterkörper. Reine Fullerene sublimieren bei 600°C und entweichen gasförmig. Da die Fullerene nach dem Reaktionssintern noch im Gefüge sichtbar sind, ist davon auszugehen, daß sie während der chemisch sehr aktiven Flüssigphasensinterung mit dem Mesophasenkohlenstoff reagieren und höher sublimierende Verbindungen bilden. Beim Abkühlen scheinen diese Verbindungen einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als der Mesophasenkohlenstoff zu haben, so daß sie auf das Gefüge eine sprengende Wirkung ausüben (vgl. Kapitel 7.1.2.3).

Prinzipiell ist aus beiden Experimenten zu folgern, daß Beimengungen zum Mesophasenkohlenstoff zur Verbesserung von bestimmten Eigenschaften immer sehr kritisch betrachtet werden müssen. Metallische Bestandteile, deren Siedepunkt unterhalb der Graphitierungstemperatur liegt, verdampfen. Höher siedende Metalle neigen oft zur Carbidbildung. Organische Hilfsstoffe führen unter Umständen zur Zerstörung des Gefüges oder behindern die Ausbildung von Sinterbrücken bei der Flüssigphasensinterung und senken so die Bauteilfestigkeit.

8.2.3 Gestaltung von Bauteilen aus Mesophasenkohlenstoff

Den diskutierten Einflüssen der Grünkörperdichte zur Folge muß der Verdichtungsprozess bei einem idealen Bauteil eine homogene Dichteverteilung im gesamten Werkstück erzielen. Besonders innere Konturen verursachen beim einachsigen

Pressen oft eine zu hohe Verdichtung an ihrer Oberseite und eine mangelnde Durchpressung an ihrer Unterseite (Bild 8.14). Einerseits bläht das Gefüge beim Sintern, andererseits wird die geforderte lokale Festigkeit des Sinterkörpers nicht erreicht. Hier können isostatische oder quasiisostatische Preßverfahren Abhilfe schaffen (8.15). Es ist vorteilhaft den Preßvorgang mit einer finiten Elementanalyse (FEM) zu simulieren und die Preßform zu optimieren. Die Röntgendurchstrahlung (vgl. Kapitel 7.1.1.3) kann zur zerstörungsfreien Prüfung der Dichteverteilung im Grünkörper und nach dem Sintern eingesetzt werden. Werkstofffehler wie Risse und Einschlüsse sind damit detektierbar.

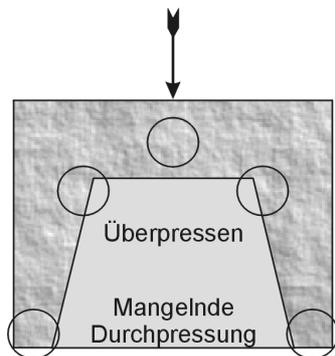


Bild 8.14 Preßfehler bei einachsiger Verdichtung

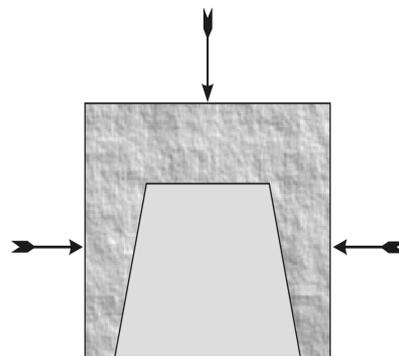


Bild 8.15 Isostatisches Pressen

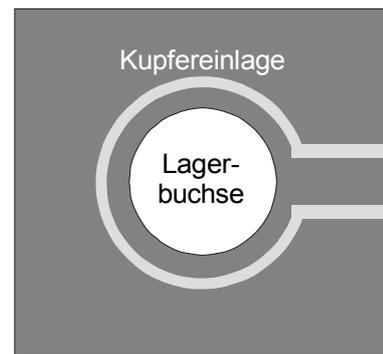


Bild 8.16 Kupfereinlage als Kühlkanal im Sinterkörper

Ein guter Wärmeübergang zwischen Schutzschicht und Sintergefüge im Verschleißbereich I (vgl. Kapitel 8.1.5) durch große Poren im tribologisch beanspruchten Bereich und gleichzeitig hohe Festigkeit im konstruktiven Bereich des Bauteils ist durch den Aufbau eines Werkstoffs mit funktionalen Schichten möglich (Bild 8.17). In den tribologisch beanspruchten Zonen wird dazu Mesophasenkohlenstoffpulver mit Kupferfüllung eingesetzt. Das Kupfer verdampft und hinterläßt ein großporiges Gefüge mit geringer Festigkeit. In den konstruktiv belasteten Werkstückbereichen kommt Mesophasenkohlenstoffpulver ohne Kupfer zum Einsatz, das nach dem Sintern ein Gefüge mit geringer Porosität und hoher Festigkeit bildet. Der Übergang zwischen dem festen und dem porösen Gefüge ist fließend.

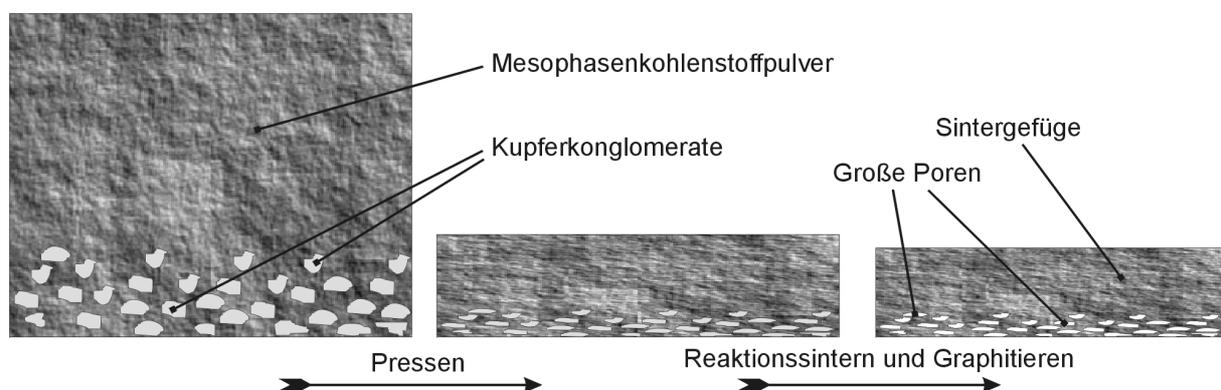


Bild 8.17 Sinterwerkstoff aus Mesophasenkohlenstoff mit funktionalen Schichten

Es ist denkbar, durch feste Kupfereinlagen im Grünkörper, die beim Graphitieren verdampfen, innere Strukturen im Bauteil zu schaffen. Auf diese Weise könnten z.B. Kühlkanäle oder innen hohle Sinterkörper verwirklicht werden (Bild 8.16).

9. Zusammenfassung

Zur Herstellung von Mesophasenkohlenstoffprüfkörpern mit gleichbleibender Qualität in hohen Stückzahlen wurde ein einfaches Preßwerkzeug konstruiert, mit dem gleichzeitig der einachsige Verdichtungsprozess des Pulvers analysiert werden kann. Die Körperdichte des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs ist bei gleichbleibenden Sinterbedingungen direkt vom Grünkörperpreßdruck abhängig. Zwischen einem Preßdruck von 140 MPa und 160 MPa erreichen die Körperdichten des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs ihr Maximum. Dieser Druck entspricht hier einer Grünkörperdichte von ca. 1,3 g/cm³. Mit höherem Grünkörperpreßdruck und damit höherer Grünkörperdichte sinkt die Körperdichte der untersuchten Sinterkörper wieder. Bei der werkstoffkundlichen Untersuchung hat sich gezeigt, daß geschlossene Poren innerhalb der Mesophasenkohlenstoffsphärolite, die sich vermutlich aufgrund eines intragranularen Schwefel- und Stickstoffpuffings bilden, für diesen Effekt verantwortlich sind. Ein Blähen des Sinterkörpers durch eine Überverdichtung des Grünkörpers ist nicht nachweisbar. Die Stoffeigenschaften Biegefestigkeit und E-Modul der graphitierten Sinterkörper verhalten sich wie ihre Körperdichte. Sie steigen und fallen parallel zur Körperdichte. Da die graphitierten Sinterkörper im gesamten Körperdichtebereich die gleiche Feststoffdichte aufweisen, besteht ein fester Zusammenhang zwischen Gesamtporosität und Körperdichte. Die Gesamtporosität wird mit steigender Dichte geringer.

Die Beimengung der Füllstoffe Fullerene und Kupferpulver zum Mesophasenkohlenstoffpulver hat gezeigt, daß die Fullerene beim Pressen einen positiven Einfluß auf das Verdichtungsverhalten aufweisen. Beim Sintern sprengen sie, bedingt durch einen unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, das Gefüge. Kupfer behindert zwar den Preßvorgang, verhält sich beim Sintern und Graphitieren neutral. Während der Graphitierungsphase verdampft das Metall rückstandsfrei und hinterläßt große festigkeitssenkende Poren im Gefüge.

Eine Untersuchung im Stift- Scheibe- Prüfstand läßt Rückschlüsse auf das Verhalten von Mesophasenkohlenstoff im tribologischen System mit verschiedenen metallischen Gegenkörpern bei Gleitreibverhältnissen mit und ohne Zwischenstoff zu. Berücksichtigt werden die Einflüsse des Belastungskollektivs, der herstellungsbedingten Stoffeigenschaften des Mesophasenkohlenstoffs und die Wirkung von Füll- und Zusatzstoffen. Bei graphitierten Mesophasenkohlenstoffproben bildet sich gegen alle Metalle eine Schutzschicht aus Verschleißprodukten auf dem Grund- und Gegenkörper. Reaktionsgesinterte Proben neigen zu Abrasivverschleiß und sind für tribologische Systeme nicht geeignet.

Abhängig von Flächenpressung und der Grenzflächentemperatur lassen sich die Verschleißmechanismen des graphitierten Mesophasenkohlenstoffs in drei Bereiche einteilen. Verschleißbereich I ist durch niedrige Verschleißintensitäten und Gleitreibzahlen gekennzeichnet. Wenn sich eine Schutzschicht aufbauen kann, ist die Verschleißintensität hier von nahezu allen Strukturparametern des Tribosystems unabhängig. Eine angepaßte mittlere Rauhtiefe des Gegenkörpers begünstigt den Aufbau der Schutzschicht auf dem metallischen Gegenkörper und beeinflusst die Gleitreibzahl in Verschleißbereich I. In Verschleißbereich II sind starke Schwankungen in der Gleitreibzahl, die auf ein spontanes Abplatzen größerer Flächen der Schutzschicht auf dem Mesophasenkohlenstoff zurückzuführen sind, zu beobachten. Mit steigender Festigkeit des Mesophasenkohlenstoffs werden höhere Reibwertmaxima und höhere Verschleißintensitäten gemessen. Im anschließenden Bereich III geht die Schwan-

kung der Gleitreibzahlen zurück und die Verschleißintensität sinkt. Technisch nutzbar ist nur Verschleißbereich I.

Öl als Zwischenstoff eingesetzt, verhindert die Bildung von adhäsiven Schutzschichten, erniedrigt die Gleitreibzahl, erhöht aber die Verschleißintensität des Mesophasenkohlenstoffstifts gegenüber der Trockenreibung in Verschleißbereich I. Im Sintergefüge infiltrierte Fullerene senken die Adhäsionsneigung der Abriebprodukte, die Gleitreibzahl sinkt und die Verschleißintensität steigt im Vergleich zu nicht infiltrierten Tribosystemen. Kupfer im Grünkörpergefüge verdampft beim Graphitieren und bewirkt durch große Poren im Gefüge eine Herabsetzung der Werkstofffestigkeit, die sich durch niedrigere Reibwertmaxima gegenüber dem ungefüllten Mesophasenkohlenstoff in Verschleißbereich II bemerkbar macht. Große Poren verbessern den Wärmeübergang von der adhäsiven Schutzschicht in den Sinterkörper und senken damit die Grenzflächentemperatur.

Das ideale tribologische System mit graphitiertem Mesophasenkohlenstoff verwendet ein Metall als Gegenkörper, das die Adhäsion der Abriebprodukte des Mesophasenkohlenstoffs und damit die Schutzschichtbildung unterstützt. Aufgrund des in Lamellenform eingelagerten Graphits scheint GG25 dafür gut geeignet zu sein. Eine angepasste mittlere Rauhtiefe von $6.6 \mu\text{m}$ bewirkt eine gute Schutzschichtbildung aus Abriebprodukten auf dem Metall. Von Seiten des Mesophasenkohlenstoffs hat sich der bei 120 MPa gepreßte graphitierte Stift am besten bewährt. Der Wärmeübergang von der adhäsiven Schutzschicht ins Sintergefüge und die gute Wärmeleitfähigkeit im Sintergefüge selbst bewirken niedrige Grenzflächentemperaturen in der Schutzschicht. Um den Übergang des tribologischen Systems in Verschleißbereich II zu vermeiden muß das Belastungskollektiv Flächenpressung, Umgebungstemperatur und Geschwindigkeit so aufeinander abgestimmt werden, daß die Grenzflächentemperatur im Tribokontakt unterhalb der flächenpressungsabhängigen Temperatur für den Übergang in Verschleißbereich II bleibt. In der Praxis bedeutet dies, daß hohe Flächenpressungen bei niedrigen Geschwindigkeiten und umgekehrt möglich sind. Kann die im Reibkontakt entstehende Wärme nicht konvektiv über die Bauteile an die Umgebung abgegeben werden ist eine Zwangskühlung zur Senkung der Grenzflächentemperatur vorzusehen.

Bei der Herstellung von Bauteilen ist besonders darauf zu achten, daß im gesamten Grünkörper eine für die Festigkeit der Sinterkörper optimale Grünkörperdichte von ca. $1,3 \text{ g/cm}^3$ erreicht wird. Zu hoch verdichtete Stellen blähen beim Sinterprozeß durch die entstehenden Gase beziehungsweise neigen zum intragranularen Schwefel- und Stickstoffpuffing. Sind Gefügebereiche zu niedrig verdichtet bilden sich zu wenige Sinterbrücken aus. Beides verursacht einen Festigkeitsabfall des Sinterkörpers. Eine FEM- Simulation des Preßvorgangs kann zur Optimierung der Preßform eingesetzt werden. Zur Qualitätsprüfung der fertigen Bauteile ist die mehrdimensionale Röntgendurchstrahlung (Computertomographie) anwendbar. Einfache Geometrien sind durch einachsiges Pressen anzufertigen. Bei komplexeren Bauteilen kommen am besten isostatische bzw. quasiisostatische Preßverfahren zum Einsatz. Kupfereinlagen im Grünkörper können im Sinterkörper innere Strukturen schaffen. Das Kupfer verdampft beim Graphitieren rückstandsfrei. Ein Werkstoff mit funktionalen Schichten ist denkbar. Beimengen von Kupferpulver im tribologisch beanspruchten Teil des Grünkörpers erzeugt im Sinterkörper große Poren, die den Wärmeübergang von der Schutzschicht verbessern und damit die Grenzflächentemperatur senken. Der Übergang zum konstruktiv belasteten Bereich des Sinterkörpers aus reinem Mesophasenkohlenstoffpulver mit hoher Festigkeit ist fließend.

10 Literaturverzeichnis

Literaturnachweise Einleitung

- 1 Niemann, G., Maschinenelemente Band II, 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1989
- 2 Schmitt-Thomas, Kh., Integrierte Schadenanalyse, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1999
- 3 Schmitt-Thomas, Kh., Mechanismen beim Ablauf der Reibkorrosion und Prüfverfahren zur Erfassung ihrer Einflußgrößen, Tagungsband zum Statusseminar Reibkorrosion 1994, EMPA Dübendorf, 1994, S. I-1
- 4 Bartz, W., Anwendung tribologischer Grundlagen zur Vermeidung von Schäden an Maschinenelementen, Schäden an geschmierten Maschinenelementen, 2. überarbeitete Auflage, Expert Verlag Ehingen, 1992, S.1

Literaturnachweise Tribologie

- 5 DIN 50 323 Teil 1, Tribologie, Beuth Verlag, Berlin, 1988
- 6 Brendel, H., Wissensspeicher Tribotechnik, VEB Fachbuchverlag, 1988
- 7 Czichos, H., Tribologiehandbuch: Reibung und Verschleiß, Vieweg Braunschweig, Wiesbaden, 1992
- 8 DIN 50320, Verschleiß, Beuth Verlag, Berlin, 1979
- 9 Klaffke, D., Reibung von Paarungen „Keramik/Keramik“ und „Keramik/Metall“, VDI Berichte 600.3, 1987, S.105
- 10 Habig, Kh., Systemtechnische Grundlagen des Reibungs- und Verschleißverhaltens keramischer Werkstoffe, Tribologisches Verhalten keramischer Werkstoffe, expert Verlag Ehningen bei Böblingen, 1993, S.1
- 11 Habig, K. H., Systemtechnik tribologischer Vorgänge, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.13
- 12 Czichos, H., The principles of system analysis and their application to tribology, ASLE Transactions 17, 1974, p 300
- 13 Kunst, H., Verschleiß Metallischer Werkstoffe und seine Verminderung durch Oberflächenschichten, Expert Verlag Grafenau / Württ., 1982
- 14 DIN 50323 - 3, Tribologie - Reibung, Beuth Verlag, Berlin, 1993
- 15 Zum Gahr, K.H., Reibung und Verschleißmodelle, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.53
- 16 Bowden, F., The friction and lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford, 1964
- 17 Buckley, D., Surface effects in adhesion, friction, waer and lubrication, Elsevier Verlag, 1981, p.456
- 18 Burwell, J., Survey of possible wear mechanism, Waer 1, 1957, p. 119
- 19 DIN 50323 - 2, Tribologie - Verschleiß, Beuth Verlag, Berlin, 1995

- 20 Föhl, J., Möglichkeiten des Verschleißschutzes von Bauteilen gegenüber abrasivem Verschleiß von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen, Expert Verlag, 1982
- 21 Jones, M.H., Industrial Tribology, Elsevir Scientific Publishing Company, 1983
- 22 Wellinger, K., Gleitverschleiß, Spühlverschleiß, Strahlverschleiß unter Wirkung von körnigen Stoffen, VDI Forschungsheft 449, 1955, S.1
- 23 Zum Gahr, K.H., Furchungverschleiß, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.135
- 24 Zum Gahr, K.H., Grundlagen des Verschleißes, VDI Berichte 600.3, 1987, S.29
- 25 Föhl, J., Strahl- und Spülverschleiß, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.157
- 26 Schmitt-Thomas, Kh., Prüfung der Erosionsbeständigkeit von Überzügen auf Verdichterschaukelwerkstoffen, VDI Fortschrittsbericht Reihe 5 Nr. 166, 1989, S.77
- 27 Schmitt-Thomas, Kh., Festkörper- Wirbelbett zur Erosionsprüfung von Beschichtungssystemen auf Verdichterschaukel- Werkstoffen, VDI- Spezial, 1988, S.24
- 28 Happle, T., Wirkung von Korrosionsschutzüberzügen auf Verdichterlaufschaukeln nach unterschiedlichen Erosionsbeanspruchungen, Dissertation TU München, 1989
- 29 Engel, L. Schäden an Gleit- und Wälzlagern, Schäden an geschmierten Maschinenelementen, 2. überarbeitete Auflage, expert Verlag Ehingen, 1992, S.239
- 30 Habig, K. H., Gleitverschleiß, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.119
- 31 Schmitt-Thomas, Kh., Metallkunde für das Maschinenwesen, Band I Aufbau und Eigenschaften metallischer Werkstoffe, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990
- 32 Woydt, M., Technisch physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten von keramischer Werkstoffe, Forschungsbericht 133, Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, Wirtschaftsverlag NW, 1992
- 33 Löffelbein, B., Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an Gleitpaarungen aus ingenieurkeramischen Werkstoffen in wäßrigen Lösungen, Forschungsbericht 186, Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, Wirtschaftsverlag NW, 1992
- 34 Michaelis, K., Schäden an stationären Getrieben, Schäden an geschmierten Maschinenelementen, 2. überarbeitete Auflage, expert Verlag Ehingen, 1992, S.111
- 35 Steingröver, K., Untersuchungen zu Verschleiß, Verlustgrad und Fressen bei Zylinder- Schneckengetrieben, Dissertation TU München, 1993

- 36 Joachim, F., Schäden an Zahnrädern für Fahrzeuggetriebe und ihre Verhütung, Schäden an geschmierten Maschinenelementen, 2. überarbeitete Auflage, Expert Verlag Ehingen, 1992, S.161
- 37 Neumann, P., Coarse Slip Model of Fracture, Acta Metall. 17, 1969, p. 1219
- 38 Käser, W., Beitrag zur Grübchenbildung an gehärteten Zahnrädern, Dissertation TU München, 1977
- 39 Klinger, R., Ein Beitrag zur Korrelation tribologischer und metallphysikalischer Werkstoffeigenschaften, Dissertation TU Berlin, 1984
- 40 Schmitt- Thomas, Kh., Erfassung von Eigenspannungen und Rißbildungsmechanismen bei Ermüdungsbeanspruchung, Zeitschrift für Werkstofftechnik 8, 1977, S. 250
- 41 Broszeit, E., Verschleiß durch Oberflächenzerrüttung an wälzbeanspruchten Bauteilen, Reibung und Verschleiß von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen, Expert Verlag Grafenau, 1982, S. 112
- 42 Emmert, S., Untersuchungen zur Zahnflankenermüdung schnelllaufender Stirnradgetriebe, Dissertation TU München, 1993
- 43 Winter, H., Flankentragfähigkeit geradzahnter Stirnräder, das Industrieblatt 60, 1960, S. 309
- 44 Schönnenbeck, G., Einfluß der Schmierstoffe auf die Zahnflankenermüdung, Dissertation TU München, 1984
- 45 Henzel, B., Wasserstoffaufnahme im Wälzkontakt einsatzgehärteter Zahnräder, Dissertation TU München, 1988
- 46 Winter, H., Vergütete Scheiben im EHD- Kontakt, Tribologie + Schmierungstechnik 43, 1996, S. 326
- 47 Hornbogen, E., Mikrostruktur und Verschleiß, Reibung und Verschleiß, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1983, S.79
- 48 Knauer, G., Zur Grübchentragfähigkeit einsatzgehärteter Zahnräder, Dissertation TU München, 1988
- 49 Herbert, W., Beitrag zur Klärung der Werkstoffzerstörung durch Tropfenschlagerosion, Dissertation TU- München
- 50 Schmitt- Thomas, Kh., Randschichtoptimierung mittels Laserkonturierung des Verschleißsystems Laufrolle/Schiene, Innomata 96', Dechema Frankfurt, 1996, S. 124
- 51 Dies, K., Die Reiboxidation als chemisch- mechanischer Vorgang, Arch. Eisenhüttenwesen 16, 1943, S. 399
- 52 Thiessen, P., Grundlagen der Tribochemie, Akademie Verlag, 1967
- 53 Schmitt- Thomas, Kh., Reibkorrosion – Stand der Kenntnisse anhand einer Literaturrecherche, Tagungsband zum Statusseminar Reibkorrosion, Ingenieurdienst für sichere Technik, 1988, S. 1.1/1
- 54 Habig, Kh., Verschleiß und Härte von Werkstoffen, Hanser München, Wien, 1980

- 55 Höhn, B.-R., Reibungszahlmessungen an mesogenen Flüssigkeiten, Tribologie + Schmierungstechnik 44, 1997, S.116
- 56 Wiemer, H., Technische Mitteilungen, Heft 10, Ringsdorff - Werke Bonn 2, 1980
- 57 Thiele, W., Tribologisches Verhalten von Kohlegraphit, Tribologisches Verhalten keramischer Werkstoffe, expert Verlag Ehningen bei Böblingen, 1993, S.87
- 58 DIN ISO 7148-2, Prüfung des tribologischen Verhaltens von Gleitlagerwerkstoffen, Beuth Verlag, Berlin, 1996
- 59 DIN 50321, Verschleiß Meßgrößen, Beuth Verlag, Berlin, 1979
- 60 Santner, E., Methoden zur Reibungs- und Verschleißprüfung, Berichtsband Clausthaler Kolloquium 88', Technische Universität Clausthal
- 61 DIN 50322, Kategorien der Verschleißprüfung, Beuth Verlag, Berlin, 1986
- 62 Jünemann, H., Tribometrie, expert Verlag Renningen- Malsheim, 1997
- 63 DIN ISO 7148-1, Prüfung des tribologischen Verhaltens von Gleitlagerwerkstoffen, Beuth Verlag, Berlin, 1996
- 64 DIN 50324, Prüfung von Reibung und Verschleiß, Beuth Verlag, Berlin, 1992

Literaturnachweise Herstellung von Mesophasenkohlenstoffpulver

- 65 Trendelengurg, Th., Zur Bildung hochkohlenstoffhaltiger Mesophase aus Pechinhaltsstoffen und Pechfraktionen, Dissertation Universität Karlsruhe, 1984
- 66 Brooks, J. D., Carbon 3, 1965, p. 185
- 67 Taylor, G.H., Fuel 40, 1961, p. 465
- 68 Hoffmann, W. R., Über das Sintern von Polyaromaten- Mesophase zur Herstellung von hochfesten Feinstkornkohlenstoffen, Dissertation Universität Karlsruhe, 1991
- 69 Fitzer, E., Review Paper 12, 9th World Petroleum Congress, Tokyo 1975
- 70 Hegermann, R., Persönliche Mitteilungen der Firma Sintec GmbH
- 71 Gray, G.W., Molecular Structure and Properties of liquid Crystals, Academic Press London, 1962
- 72 Gschwindt, A., Synthese von sinterfähigen Pulvern aus Polyaromaten- Mesophasen für die Herstellung von Feinstkornkohlenstoffen, Dissertation Universität Karlsruhe, 1993
- 73 Bernhauer, M., Synthesen von Polyaromaten- Mesophase in reaktiven Atmosphären und mit Katalysatoren, Dissertation Universität Karlsruhe, 1994
- 74 Braun, M., Untersuchungen zur Herstellung von Kohlenstoff- Strukturwerkstoffen durch Sintern von Pulvern aus katalytisch hergestellter Polyaromaten- Mesophase, Dissertation Universität Karlsruhe, 1996

- 75 Huttinger, K. J., Kinetics of Mesophase Formation in a Stirred Tank Reactor and Properties of the Products, Carbon 29, 1991, p. 439
- 76 Huttinger, K. J., Kinetics of Mesophase Formation in a Stirred Tank Reactor and Properties of the Products, 2. Discontinuous Reactor, Carbon 30, 1992, p. 1
- 77 Huttinger, K. J., Kinetics of Mesophase Formation in a Stirred Tank Reactor and Properties of the Products, 3. Continuous Reactor, Carbon 30, 1992, p. 9
- 78 Huttinger, K. J., Kinetics of Mesophase Formation in a Stirred Tank Reactor and Properties of the Products, 4. Carbon- Dioxide Atmosphere, Carbon 30, 1992, p. 931
- 79 Wang, J. P., Kinetik der thermischen Polymerisation von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen zu Polyaromaten- Mesophase und Eigenschaften der Produkte, Dissertation Universität Karlsruhe, 1991

Literaturnachweise Pressen und Sintern

- 80 Hülsenberg, D., Keramikformgebung Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1989
- 80a Seilstorfer, H., Heißisostatisches Pressen, Verarbeitung und Anwendung der hochschmelzenden Metalle Chrom, Tantal, Niob, Molybdän und Wolfram, VDI Fachtagung, Köln, 6. u. 7. Dez. 1984
- 81 Rahaman, M., Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker, 1995
- 82 Frisch, E., Zum Einfluß von Zwischenschichten auf Preßverdichtung und Scherbeneigenschaften feinkeramischer Massen, Ber. DKG 54, 1977
- 83 Welzen, J. Concise encyclopedia of advanced ceramic Materials, Pergamon, Oxford, 1991
- 84 Reed, J., Principles of ceramic processing, 2. Aufl., Wiley New York, 1995
- 85 Schatt, W., Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, 2. überarbeitete Auflage, Hüthig, 1986
- 86 Melzer, D., Isostatisches Pressen keramischer Pulver und Körnungen, Freiburger Forschungsheft A626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980
- 87 Schmitt-Thomas, Kh., Metallkunde für das Maschinenwesen, Band II gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustände, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989
- 88 Schatt, W., Sintervorgänge, VDI Verlag Düsseldorf, 1992
- 89 Hornbogen, E., Werkstoffe, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1987
- 90 Bergmann, W., Werkstofftechnik Teil 2, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1991
- 91 Salmang, H., Keramik, Teil 2, 6. Auflage, Springer Verlag, 1983
- 92 Bargel, H., Werkstoffkunde, 5. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988

- 93 Domke, W., Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 9. Auflage, Girardet Essen, 1981
- 94 Sintec GmbH, Mesophasenkohlenstoff - Die Herausforderung eines außergewöhnlichen Werkstoffs, Informationsbroschüre
- 95 Harder, M., Feinstkornkohlenstoffe aus Polyaromatenmesophase, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe, 1990
- 96 Hoffmann, W. R., Demonstration of Spontaneous Liquid- Phase Sintering of Mesophase Powders, Carbon 31, 1993, p 259
- 97 Hoffmann, W. R., Modeling of the Apparent Viscosity of Pitches and Mesophases at Linear Temperature Increase Up to 500°C, Carbon 31, 1993, p 263
- 98 Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 14, 4. Auflage, 1977

Literaturnachweise Fullerene

- 99 B.Bhushan, Sublimed C₆₀ films for tribology, Appl. Phys.Lett. 62, 1993, p 3253
- 100 Kroto, W., C₆₀: Buckminsterfullerene, Nature 318, 1985, p 162
- 101 Krätschmer, W., Solid C₆₀: A new form of carbon, Nature 347, 1990, p 354
- 102 Krätschmer, W., Fullerite – Neue Modifikationen des Kohlenstoffs., Physik in unserer Zeit, 23.Jahrg., Nr. 3, 1992, p.105
- 103 Curl, R., Fullerene, Spektrum der Wissenschaft, Dez.1991, S. 88
- 104 Curl, R., Probing C₆₀, Science 242, 1988, p 1017
- 105 Curl, R., Fullerenes, Scient. Amer. 265, 1991, p 54
- 106 Kikuchi, K., Separation, Detection and UV/Visible Absorption- Spectra of Fullerenes C₇₆, C₇₈, C₈₄, Chem. Lett., 1991, p 1607
- 107 Kikuchi, K, Isolation and Identification of Fullerene Family C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀ and C₉₆, Chem. Phys. Lett. 188, 1992, p 177
- 108 Mieno, T., Continuous production of fullerenes by evaporation of carbon powder and carbon chips in an arc discharge, Advanced Materials '93, Vol. 14b, 1994, p 1201
- 109 Billups, W., Buckminsterfullerenes, VCH Verlagsgesellschaft, 1993
- 110 Krätschmer, W., Fullerene und Fullerite: neue Formen des Kohlenstoffs, Phys. Bl. 48, Nr. 7/8,1992, S. 553
- 111 Eickenbusch, H., C₆₀- Cluster: Modifikation mit ungewöhnlichen Eigenschaften, Ingenieur – Werkstoffe 3, Nr. 9, 1991
- 112 Ruoff, R., Solubility properties of C₆₀, Advanced Materials '93, Vol. 14b, 1994, p 1193
- 113 Ter Meer,H., Kugeln aus Kohlenstoff, Hoechst High Chem Magazin 14, 1993, S 49

- 114 Haufler, R., Efficient Production of C₆₀ (Buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆ and the Solvated Buckide Ion, J. Phys. Chem. 94, 1990, p 8634
- 115 Selig, H., Fluorination to C₆₀F₃₆, J. Am. Chem. Soc. 113, 1991, p 5475
- 116 Tebbe, F., Chlorination and bromination, J. Am. Chem. Soc. 113, 1991
- 117 Touhara, H., Fluorination of fullerenes C₆₀ and C₇₀, the nature of C-F bond and electrochemical characteristics of C₆₀F_x⁻ and C₇₀F_x⁻ lithium cells, Advanced Materials '93, Vol. 14b, 1994, p 1173
- 118 Bausch, J., Diamagnetic Polyanions of the C₆₀ and C₇₀ Fullerenes, J. Am. Chem. Soc. 113, 1991, p 3205
- 119 Krusik, P., Radical Reactions of C₆₀, Science 254, 1991, p 1183
- 120 Fagan, P., The Chemical nature of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the Characterisation of a Platinum Derivatv, Science 252, 1991, p 1160
- 121 Balch, A., The Synthesis and Structure of an Organometallic Derivative of a Higher Fullerene, Am. Chem. Soc. 113, 1991, p 8953
- 122 Asakawa, T., Fabrication of C₆₀ based thin films by laser ablation and ion plating methods, Advanced materials '93, Vol. 14b, 1994, p1153
- 123 Schmicker, D., Epitaxial- growth of Single- Crystal C₆₀ on Mica by Helium-Atom Scattering, Phys. Rev. B44, 1991, p 10995

Literaturnachweise Kupfer

- 124 Kuchling, H., Taschenbuch der Physik, 14. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, Köln, 1994
- 125 Reid, J., Adhesion of copper alloys, Wear of Materials 1985, 1985, p. 550
- 126 Wäsche, R., Physikalisch- chemische Grundlagen der Feststoffschmierung, Forschungsbericht Nr. 158, BAM Berlin, 1989
- 127 Bhushan, B., Handbook of Tribology, McGrawHill, 1991
- 128 Malke, R., Möglichkeiten zur Verbesserung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit in kurzfaserverstärkten, polymeren Compositwerkstoffen, Dissertation TU München, 1998

Literaturnachweise Prüfstände und Versuchsdurchführung

- 129 Terpstra, R.A., Ceramic Processing, first edition, Chapman & Hall GmbH, Weinheim, Germany, 1995
- 130 Schuhmann, H., Metallographie, 13. Auflage Stuttgart, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- 131 DIN 50133, Härteprüfung nach Vickers, Beuth Verlag, Berlin, 1997
- 132 DIN 51917, Härteprüfung nach Rockwell, Beuth Verlag, Berlin, 1997
- 133 EN ISO 4288, Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren, Beuth Verlag, Berlin, 1999

- 134 EN ISO 4287, Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren, Beuth Verlag, Berlin, 1998
- 135 DIN 4768, Ermittlung der Rauheitskenngrößen R_a , R_z , R_{max} mit elektrischen Tastschnittgeräten, Beuth Verlag, Berlin, 1990
- 136 DIN 51918, Bestimmung der Rohdichte nach der Auftriebsmethode und der offenen Porosität durch Imprägnieren mit Wasser, Beuth Verlag, Berlin, 1986
- 137 DIN 51901, Bestimmung der Dichte nach dem Xylolverfahren, Beuth Verlag, Berlin, 1980
- 138 DIN 51944, Bestimmung der Biegefestigkeit nach dem Vierpunkt-Verfahren, Beuth Verlag, Berlin, 1999
- 139 Munz, D., Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer, Berlin, Heidelberg, 1989

Literaturnachweise Ergebnisse - Diskussion

- 140 Hasse, S., Guß- und Gefügefehler, Schiele und Schön, Berlin, 1999

Sonstige

Zhou, S., Binderless carbon / graphite materials, J. of Mat. Science, Vol 13, 1997, p 184

Huttinger, K. J., Sintering of Powders of Polyaromatic Mesophase to High Strength Isotropic Carbon, 4. Powders Based on Boron Substituted Mesophase, Carbon 37, 1999, p 953