

# **Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Elastomerdichtungen durch Reibungsminimierung**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

**Stephan Alexander Breitner, M.Sc.**

2023

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Manfred Klüppel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 12.09.2023

# Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Reibeigenschaften verschiedener Elastomermischungen gegen starre, raue Gegenläufigkeiten untersucht. Dadurch soll, insbesondere für die hydrodynamische Elastomerreibung, ein besseres Verständnis erzielt werden, um z. B. Potentiale zur Energieeinsparung durch Reibungsminimierung zu erkennen. Es werden drei unterschiedliche Anwendungsbeispiele behandelt. Das Ziel ist bei allen, die Reibeigenschaften hinsichtlich einer bestimmten Anwendung zu optimieren. In den hier betrachteten Fällen bedeutet dies eine Minimierung der auftretenden Reibkräfte, die entweder durch einen flüssigen Schmierstoff oder durch eine intrinsische Schmierung, hervorgerufen durch eingebrachte Festkörperpartikel mit speziellen Eigenschaften, erreicht wird. Dazu werden, neben einer umfassenden Charakterisierung der beteiligten Materialien, vor allem stationäre und oszillatorische Reibuntersuchungen mit einem Lineartribometer durchgeführt.

Im ersten Anwendungsbeispiel werden RWDR aus NBR oder FKM mit einem Mineralöl oder PAG als Schmierstoff untersucht. Im zweiten Anwendungsbeispiel wird die Wirkung von Bremsflüssigkeiten aus Polyglykol auf Bremszylinder aus EPDM und Pumpenkolben betrachtet. Im dritten Anwendungsbeispiel wird die Möglichkeit einer Reibreduzierung durch schichtförmige, kohlenstoffbasierte Festkörperpartikel in verschiedenen Elastomermischungen aus EPDM, NBR oder einem NR/BR-Blend untersucht. Alle Anwendungsbeispiele werden durch jeweils geeignete Modellsysteme nachgestellt.

RWDR sind besonderen Anforderungen ausgesetzt, falls die Welle oszillierende Bewegungen ausführt. Auch längere Stillstandszeiten führen zu hohen Kräften beim Anfahren und hängen mit dem Spreitparameter zusammen. Tribologische Messungen sind geeignet, um Bremsflüssigkeiten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zu bewerten. Bei einem zu hohen, negativen Gradienten des Reibwerts im Mischreibungsbereich tritt verstärkt Stick-Slip auf und lassen zu raue Dichtungen schneller verschleifen. Die Stick-Slip-Frequenz wird mit der Rauheit des Gummis und der Geschwindigkeit in Zusammenhang gebracht. Durch GnP wird auf glatten Gegenläufigkeiten in Elastomermischungen eine deutliche Reibungsminimierung im Gegensatz zur Verwendung von Ruß erreicht. Die übrigen mechanischen Eigenschaften sind jedoch schlechter und eine gute Dispersion der GnP ist eine Herausforderung. Die Verwendung von beiden Füllstofftypen in Kombination kann die Vorteile vereinen.

**Stichworte:** Tribologie, Elastomer, EPDM, FKM, NBR, NR/BR, Reibinstabilitäten, Bremsflüssigkeit, Graphen-Nano-Platelets, Oberflächenenergie, Spreitparameter

# Abstract

In this work, the friction properties of various elastomer mixtures against rigid, rough counter surfaces are examined. This should lead to a better understanding, especially of hydrodynamic elastomer friction, e.g. recognize potentials for saving energy by minimizing friction. Three different application examples are discussed. The aim of all of them is to optimize the friction properties for a specific application. In the cases considered here, this means a minimization of the occurring frictional forces, which is achieved either by a liquid lubricant or by intrinsic lubrication, caused by using solid particles with special properties. In addition to a comprehensive characterization of the materials involved, stationary and oscillatory friction tests are carried out with a linear tribometer.

In the first application example, RWDR made of NBR or FKM lubricated with mineral oil or PAG are examined. In the second application example, the effect of brake fluids made of polyglycol on brake cylinders made of EPDM and pump pistons is considered. In the third application example, the possibility of reducing friction through layered, carbon-based solid particles in various elastomer mixtures made of EPDM, NBR or a NR/BR blend is examined. All application examples are simulated using suitable model systems.

RWDR are subject to special requirements if the shaft executes oscillating movements. Longer times without movement also lead to high forces when starting up and are related to the spreading parameter. Tribological measurements are suitable for evaluating the performance of brake fluids. If the gradient of the coefficient of friction in the mixed-friction area is too high, stick-slip occurs and seals that are too rough wear out more quickly. Stick-slip frequency is related to rubber roughness and velocity. GnP achieves a significant reduction in friction on smooth counter surfaces in elastomer mixtures in contrast to the use of carbon black. However, the other mechanical properties are inferior and good dispersion of the GnP is a challenge. Using both types of fillers in combination can combine the advantages.

**Keywords:** tribology, elastomer, EPDM, FKM, NBR, NR/BR, stick-slip, brake fluid, graphene nanoplatelets, surface energy, spreading parameter

# Danksagung

Zuerst gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Manfred Klüppel für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation und für die Übernahme der Aufgabe des Erstgutachters. Er stand jederzeit als Ansprechpartner mit hilfreichen Hinweisen und Anregungen zur Verfügung.

Für die Übernahme der Aufgabe des Zweitgutachters danke ich Herrn Prof. Dr. Caro, für die Übernahme des Amtes des Prüfungsvorsitzenden Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese.

Ich danke allen Mitarbeitern des DIK für das angenehme Arbeitsklima, das ich während meiner Zeit dort genießen durfte. Hervorzuheben sind hier insbesondere meine Bürokollegen Inka Fynn, Dr. Wehid Rahimi und Dr. Claude Arreyngang Tabé für die hilfreichen, interdisziplinären Einblicke. Ebenso Dr. Andrej Lang, der mir mit seiner Erfahrung stets eine große Hilfe war.

Weiterhin möchte ich Dino Šimić für die Durchführung von Viskositätsmessungen, Viktor Rose für die TEM-Aufnahmen der Elastormischungen und Dr. Jan Weilert für die Charakterisierung des DIK-EPDM und die Simulationen für den RWDR danken.

Ebenso gilt mein Dank Dr. Giorgi Kvinikadze, Kamil Nowak und Hussam Al-Alimi für die Unterstützung bei den experimentellen Untersuchungen für diese Dissertation.

Ich danke meinen fleißigen Korrekturleserinnen Jennifer Helwig-Spatz und Dorothee Eckert.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, dass Sie mir die Voraussetzungen mitgegeben haben, eine Promotion abzuschließen zu können und natürlich meiner Ehefrau Florence Breitenborn für die fantastische Unterstützung und Geduld während meiner fast 5-jährigen Abwesenheit in Hannover!

# Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
”	Zoll
%	Prozent
3D	dreidimensional
Å	Angström
ACN	Acrylnitril
AG	Aktiengesellschaft
akt.	aktiv
Al	Aluminium
al.	andere
API	Amerikanisches Petroleuminstitut
ASTM	„American Society for Testing and Materials“
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BIP	Bruttoinlandsprodukt
BR	Polybutadien
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
CBS	N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil
cm	Zentimeter
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhrchen
Co.	Compagnie
Cr	Chrom
cSt	Zentistokes
Cu	Kupfer
d. h.	das heißt
DCP	Dicumylperoxid

---

<b>DFM</b>	Dynamisches Flockulationsmodell
<b>DI</b>	Dispersionsindex
<b>DIAS</b>	Dispersionsindex-Analysesystem
<b>DIK</b>	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie
<b>DIN</b>	Deutsche Industrienorm
<b>DMA</b>	dynamisch-mechanische Analyse
<b>dNm</b>	Dezinewtonmeter
<b>DOTP</b>	Dioctylterephthalat
<b>eff</b>	effektiv
<b>EN</b>	Europäische Norm
<b>ENB</b>	Ethylidennorboren
<b>EPDM</b>	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
<b>F</b>	Fluor
<b>FKM</b>	Fluorkautschuk
<b>g</b>	Gramm
<b>Gew.</b>	Gewicht
<b>ggf.</b>	gegebenenfalls
<b>GHV</b>	Gipfelhöhenverteilung
<b>GmbH</b>	Gemeinschaft mit beschränkter Haftung
<b>GnP</b>	Graphen-Nano-Platelets
<b>GPa</b>	Gigapascal
<b>GW</b>	Greenwood-Williamson
<b>H</b>	Wasserstoff
<b>h</b>	Stunde
<b>HDK</b>	Höhendifferenzkorrelation-Funktion
<b>HFP</b>	Hexafluorpropylen
<b>Hz</b>	Hertz
<b>i. d. R.</b>	in der Regel
<b>Im</b>	Imaginärteil
<b>IMKT</b>	Institut für Maschinenkonstruktion und Tribologie
<b>inakt.</b>	inaktiv
<b>ISO</b>	Internationale Organisation für Normung
<b>J</b>	Joule
<b>KG</b>	Kommanditgesellschaft
<b>kHz</b>	Kilohertz

---

---

<b>kK</b>	Kilokelvin
<b>kN</b>	Kilonewton
<b>kV</b>	Kilovolt
<b>LaB<sub>6</sub></b>	Lanthanhexaborid
<b>LUH</b>	Leibniz-Universität Hannover
<b>m</b>	Meter
<b>max.</b>	maximal
<b>MgO</b>	Magnesiumoxid
<b>min</b>	Minute
<b>mJ</b>	Millijoule
<b>ml</b>	Milliliter
<b>mm</b>	Millimeter
<b>MN</b>	Meganewton
<b>Mn</b>	Mangan
<b>mN</b>	Millinewton
<b>Mo</b>	Molybdän
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>mPa</b>	Millipascal
<b>ms</b>	Millisekunde
<b>N</b>	Newton
<b>N</b>	Stickstoff
<b>n</b>	natürliche Zahl
<b>NBR</b>	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
<b>Ni</b>	Nickel
<b>nm</b>	Nanometer
<b>NR</b>	Naturkautschuk
<b>OAN</b>	Ölabsorptionszahl
<b>OWRK</b>	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
<b>P</b>	Phosphor
<b>Pa</b>	Pascal
<b>PAG</b>	Polyalkylenglykol
<b>phr</b>	„parts per hundred rubber“
<b>PSD</b>	spektrale Leistungsdichte
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>PVC</b>	Polyvinylchlorid



---

<b>Re</b>	Realteil
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RWDR</b>	Radialwellendichtring
<b>S</b>	Schwefel
<b>s</b>	Sekunde
<b>SE</b>	Europäische Gesellschaft
<b>Si</b>	Silizium
<b>T<sub>G</sub></b>	Glasübergangstemperatur
<b>TAIC</b>	Triallylisocyanurat
<b>TBzTD</b>	Tetrabenzylthiuramdisulfid
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
<b>TMTD</b>	Tetramethylthiuramdisulfid
<b>u. a.</b>	unter anderem
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>V</b>	Vanadium
<b>VDF</b>	Vinylidenfluorid
<b>vgl.</b>	vergleiche
<b>VI</b>	Viskositätsindex
<b>Vol.</b>	Volumen
<b>VSDFT</b>	Viktor Salwasser Dreh- und Frästechnik
<b>WLF</b>	Williams-Landel-Ferry
<b>z. B.</b>	zum Beispiel
<b>ZF</b>	Zahnradfabrik
<b>Δθ</b>	Kontaktwinkelhysterese
<b>μm</b>	Mikrometer

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Danksagung</b>	<b>iii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Kautschuktechnologie</b>	<b>3</b>
2.1 Eigenschaften von Elastomeren . . . . .	4
2.1.1 Naturkautschuk (NR) . . . . .	4
2.1.2 Polybutadien (BR) . . . . .	5
2.1.3 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) . . . . .	5
2.1.4 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) . . . . .	6
2.1.5 Fluorkautschuk (FKM) . . . . .	7
2.2 Vulkanisation . . . . .	7
2.3 Mischungsherstellung . . . . .	9
2.4 Füllstoffverstärkung . . . . .	10
2.5 Mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften . . . . .	13
2.5.1 Viskoelastizität . . . . .	14
2.5.2 Dynamisches Verhalten bei harmonischer Anregung . . . . .	20
2.5.3 Zeit-Temperatur-Superposition und WLF-Theorie . . . . .	25
2.5.4 Masterkurven für Elastomere mit Füllstoffen . . . . .	26
<b>3 Theorie</b>	<b>30</b>
3.1 Reibung . . . . .	30
3.1.1 Hysterese-Reibtheorie . . . . .	32
3.1.2 Elastohydrodynamik . . . . .	47
3.2 Grenzflächenenergie . . . . .	48
3.2.1 Kontaktwinkel . . . . .	50
3.2.2 Entnetzung . . . . .	55

---

<b>4</b>	<b>Methodenbeschreibung</b>	<b>58</b>
4.1	Mischungsherstellung . . . . .	58
4.2	Vulkanisation . . . . .	59
4.3	Dispersionsanalyse . . . . .	60
4.4	Physikalische Prüfungen . . . . .	61
4.4.1	Härte . . . . .	61
4.4.2	Rückprallelastizität . . . . .	61
4.4.3	Dichte . . . . .	63
4.4.4	Abrieb . . . . .	63
4.4.5	Zugversuch . . . . .	64
4.5	Dynamisch-mechanische Analyse . . . . .	66
4.6	Quellungsversuch . . . . .	67
4.7	Bestimmung der Viskosität . . . . .	68
4.8	Bestimmung der Oberflächenrauheit . . . . .	69
4.9	Kontaktwinkelmessung . . . . .	73
4.9.1	Methoden nach Wilhelmy . . . . .	73
4.9.2	Statische Sessile-Drop-Methode . . . . .	75
4.9.3	OWRK-Methode . . . . .	76
4.10	Reibungsmessungen . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>85</b>
5.1	Radialwellendichtringe unter oszillierender Beanspruchung . . . . .	85
5.1.1	Untersuchte Materialien . . . . .	86
5.1.2	Charakterisierung der untersuchten Materialien . . . . .	89
5.1.3	Gleit- und Haftreibung bei stationären Geschwindigkeiten . . . . .	103
5.2	Geräuscentwicklung durch Stick-Slip bei Bremszylindern . . . . .	113
5.2.1	Untersuchte Materialien . . . . .	113
5.2.2	Charakterisierung der untersuchten Materialien . . . . .	117
5.2.3	Tribologische Untersuchungen . . . . .	121
5.3	Reibungsminimierung durch kohlenstoffbasierte Mischungsadditive . . . . .	133
5.3.1	Untersuchte Materialien . . . . .	133
5.3.2	Charakterisierung der untersuchten Materialien . . . . .	136
5.3.3	Reibmessungen bei stationären Geschwindigkeiten . . . . .	148
5.3.4	Reibsimulationen . . . . .	154
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>162</b>

---

<b>Lebenslauf</b>	<b>174</b>
<b>Publikations- und Vortragsliste</b>	<b>175</b>

# 1 Einleitung

Dichtungen werden häufig aus Elastomeren hergestellt und haben Kontakt mit verschiedenen Materialien. In vielen Fällen sind bewegte Teile darunter, wodurch Reibkräfte durch die Relativbewegung zwischen den Reibpartnern entstehen. Diese Reibkräfte müssen überwunden werden, um die Bewegung aufrechtzuerhalten und sie begründen das Fachgebiet der Tribologie. Dort wird sich neben der Reibung auch mit ihren Auswirkungen beschäftigt, wie z. B. dem Verschleiß. In vielen Lernbeispielen der Mechanik wird der Einfachheit halber die Reibung vernachlässigt. Schon daran ist zu erkennen, dass es sich hierbei um ein sehr komplexes Phänomen handeln muss. In der Tat sind Reibkräfte nicht nur vom Aggregatzustand der beiden Reibpartner abhängig, sondern auch von den äußeren Bedingungen wie deren Anpressdruck zueinander, auch Last genannt, der Geschwindigkeit oder der Temperatur. Diese äußeren Bedingungen verursachen, besonders bei Elastomeren, eine große Änderung ihrer Eigenschaften. Deswegen ist die Reibung zwischen Elastomerdichtungen und ihren Gegenaufläichen, die häufig aus Metallen gefertigt sind, ein hochkomplexes Thema und soll in dieser Arbeit ausführlich behandelt werden.

Manchmal ist eine hohe Reibung erwünscht, wie z. B. beim Trockenrennreifen. Wo das nicht der Fall ist, kann durch Reibungsminimierung viel Energie eingespart werden, die dem System ansonsten von außen hinzugefügt werden müsste. 23 % des weltweiten Energieverbrauches entstehen durch tribologische Kontakte, von denen 20 % auf die Reibung selbst und 3 % auf die Wiederaufbereitung von verschlissenen Bauteilen entfallen, wie eine Studie aus dem Jahr 2017 feststellte [1]. Davon könnten kurzfristig, d. h. innerhalb eines Zeitraums von 8 Jahren, 18 % und langfristig, d. h. innerhalb eines Zeitraums von 15 Jahren, sogar 40 % nach Schätzung der Autoren eingespart werden, falls neue Technologien zur Reduzierung der Reibung und zum Verschleißschutz konsequent umgesetzt würden. Bedeutende Sektoren hierfür sind das Transportwesen, in dem kurzfristig 25 % der dafür aufgewendeten Energie eingespart werden könnten, gefolgt von der Stromerzeugung mit 20 % und dem Bauwesen und Haushalt mit jeweils 10 %. Diese Einsparung würde langfristig 8,7 % der gesamten global aufgewendeten Energie betragen, wofür 1,4 % des jährlichen, globalen BIP aufgewendet werden. In absoluten Zahlen bedeutet das eine Einsparung von knapp einer Billion Euro. Doch nicht nur die Kosten werden gesenkt, auch die globalen Kohlenstoffdioxidemissionen

könnten kurzfristig um bis zu 1,46 Milliarden Tonnen und langfristig sogar um bis zu 3,14 Milliarden Tonnen gesenkt werden.

Reibungsminimierung wird durch Zugabe von flüssigen Schmiermitteln erreicht oder auch durch Beschichtungen mit Feststoffen, wie z. B. Kohlenstoff in unterschiedlicher Form [2, 3]. In manchen Situationen ist die dadurch bewirkte Verbesserung aber nicht ausreichend oder nicht von Dauer, was verschiedene Gründe haben kann und weswegen in dieser Arbeit einige Beispiele dafür näher betrachtet werden.

Bei dynamischen Dichtungen mit einer oszillierenden Relativbewegung zu ihrer Gegenauflfläche wird nahe den Umkehrpunkten bei geringen Geschwindigkeiten ein Ausfall der Schmierwirkung flüssiger Schmierstoffe beobachtet, weil dort nicht genügend Druck herrscht, um einen Schmierfilm genügender Dicke aufzubauen. Das führt in der Regel zu einem erhöhten Energieaufwand und schnellerem Ausfall der Dichtung. Als Beispiel hierfür werden Radialwellendichtungen untersucht, bei denen die Welle keinem kontinuierlichen Bewegungsmuster folgt. Stattdessen finden Drehrichtungswechsel in verschiedenen Frequenzen statt, wie es z. B. bei Industrierobotern oder in Antrieben für die Rotorblattverstellung bei Windenergieanlagen der Fall ist.

In Bremszylindern von Kraftfahrzeugen finden auch oszillierende Bewegungen zwischen einer Gegenauflfläche und einer Dichtung statt. Hier werden Bremsflüssigkeiten als flüssiger Schmierstoff verwendet. Während mit manchen Bremsflüssigkeiten keine Probleme in der Anwendung auftreten, führen andere zu Reibinstabilitäten im ansonsten gleichen System. Diese können zu Geräuschen und anderen unerwünschten Nebeneffekten führen. Deswegen ist es vor Zulassung einer neuen Bremsflüssigkeit erstrebenswert, diese auf ihre Tauglichkeit dahingehend überprüfen zu können.

Die Beschichtungen mit Feststoffen zur Reibungsminimierung müssen in zusätzlichen Arbeitsschritten aufgebracht werden und haben eine begrenzte Haltbarkeit. In der vorliegenden Arbeit wird daher untersucht, inwieweit Feststoffe, die beim Herstellungsprozess direkt in das Elastomermaterial integriert werden, zu einer Reibungsminimierung beitragen. Dazu werden GnP und Flockengraphite verwendet, weil beide ein vielversprechendes Potential als Festkörperschmierstoff besitzen und zusätzlich Schutz vor Korrosion bieten, welche die Reibung in den mechanischen Systemen wiederum erhöhen würde [4].

Durch die Betrachtung dieser Beispiele soll dazu beigetragen werden, die tribologischen Vorgänge besser zu verstehen, damit innovative Lösungen zur Reibungsminimierung in speziellen Fällen angewendet werden können.

## 2 Kautschuktechnologie

Elastomere gehören zur Gruppe der Polymere. Ein Polymer besteht aus langen Molekülketten unterschiedlicher Länge, die sich aus sich wiederholenden Monomeren zusammensetzen und auch verzweigt sein können. Für maximale Entropie legen sich diese Ketten zu einem Knäuel zusammen, wodurch Verschlaufungen und Verhakungen der Ketten untereinander entstehen. In dieser Form besitzen Polymere eine Schmelztemperatur, oberhalb derer sie auf die Einwirkung von thermischer oder mechanischer Beanspruchung mit einer im Gegensatz zu Flüssigkeiten verzögerten Formänderung reagieren. Werden sie unterhalb ihrer Schmelztemperatur eingesetzt, wird von einem Thermoplasten gesprochen, die eine teilkristalline bis kristalline Struktur besitzen. Werden Polymere hingegen oberhalb ihrer Schmelztemperatur eingesetzt, so werden sie Kautschuke genannt, die weitgehend amorph sind [5].

Das Besondere an einem Elastomer ist, dass die Molekülketten des Polymers, z. B. eines Kautschuks, untereinander durch chemische Vernetzung verbunden sind. Dadurch findet der Übergang von einer (viskoelastischen) Flüssigkeit zu einem (viskoelastischen) Festkörper statt. Das Elastomer hat dann keine Schmelztemperatur mehr, sondern wird irgendwann mit steigender Temperatur zersetzt. Solange nicht zu viele Vernetzungspunkte vorhanden sind, verhält es sich oberhalb einer materialspezifischen Temperatur, der  $T_G$ , viskoelastisch, d. h. unter Einwirkung einer zeitlich begrenzten Kraft wird es reversibel verformt, abgesehen von einem materialabhängigem Verformungsrest. Unterhalb der  $T_G$  verhält es sich fest und spröde wie Glas. In der Regel werden Elastomere deshalb immer oberhalb ihrer  $T_G$  eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung ist material- und temperaturabhängig und wird durch die sogenannten Vernetzer realisiert. Die genaue Bestimmung dieser Abhängigkeit erfolgt in einem Vulkameter durch eine zeitabhängige Messung des Schub- bzw. Schermoduls (definiert in Gleichung 2.7) bei einer konstanten Temperatur, die sinnvollerweise der späteren Vulkanisationstemperatur entspricht. Diese kann, je nach Vernetzer, bis zu 190 °C betragen, auch wenn Vernetzung bereits deutlich langsamer bei Raumtemperatur stattfindet. Als Vernetzer werden hauptsächlich Schwefel oder Peroxide eingesetzt [6], aber auch andere Stoffe sind möglich und bei bestimmten Polymeren notwendig, um die Molekülketten chemisch zu binden. Der technische Vorgang, der zur Vernetzung führt, heißt Vulkanisation, weswegen das Resultat „Vulkanisat“ (oder auch Gummi) genannt wird. Bei

einer hohen Konzentration eines Vernetzers in einem Polymer sind die Vernetzungen nach einer bestimmten Zeit so engmaschig, dass an Stelle eines Elastomers ein Duroplast (Hartgummi) entsteht. Dieses besitzt ebenso wenig einen Schmelzpunkt wie ein Elastomer, aber auch keine  $T_G$ , sondern ist generell starr.

## 2.1 Eigenschaften von Elastomeren

Polymere, die zur Herstellung von Elastomeren verwendet werden, werden Kautschuk genannt. Der erste bekannte Kautschuk wird heute NR genannt und fast ausschließlich in Plantagen aus dem Milchsaft (Latex) des Kautschukbaums (*Hevea brasiliensis*) gewonnen. Zwar gibt es Kautschuk auch im Latex vieler anderer Pflanzen, wie z. B. dem Russischen Löwenzahn, jedoch besitzt der Latex des *Hevea brasiliensis* den höchsten bekannten Kautschukanteil [7, 8]. Die wichtigsten Herkunftsländer sind Thailand, Indonesien, Malaysia, Indien, China und Vietnam [9]. Neben dem NR gibt es seit Anfang des 20. Jahrhunderts auch zunehmend verschiedene Typen synthetisch hergestellter Kautschuke, die zu Gummi verarbeitet werden. Einerseits konnte dadurch die gestiegene Nachfrage befriedigt und andererseits konnten bestimmte Eigenschaften verbessert werden, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten von Gummi vielfältiger wurden. Wichtige Eigenschaften sind:

- Die  $T_G$ , unterhalb derer das freie Volumen zwischen den Polymerketten einen kritischen Wert unterschreitet und die Bewegungsmöglichkeit der Moleküle so stark eingeschränkt ist, dass das Material erstarrt.
- Das statisch-mechanische Verhalten beschrieben durch Härte, Rückprallelastizität und Verformungsrest.
- Das dynamisch-mechanische Verhalten, das durch Kenngrößen wie Reißfestigkeit, Bruchdehnung und den Modul beschrieben werden kann.
- Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse wie Ozon, UV-Strahlung und hohe Temperaturen.
- Beständigkeit gegen andere Stoffe wie Öle, Fette und Säuren.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Kautschuktypen werden im Folgenden in Bezug auf ihre grundsätzlichen Eigenschaften beschrieben.

### 2.1.1 Naturkautschuk (NR)

NR (englisch: natural rubber) ist zu fast 100% aus Polyisopren in der cis-1,4-Konfiguration (siehe Abbildung 2.1) aufgebaut und zeichnet sich durch eine besonders hohe Kettenlänge aus, aus der eine sehr hohe Viskosität resultiert. Eine weitere besondere Eigenschaft von NR ist seine Fähigkeit zur Dehnungskristallisation. Dabei bilden sich desto schneller und mehr



Bereiche, in denen sich die Polymerketten in Kristalliten anordnen, je höher die Dehnung ist. Die Dehnungskristallisation ist für die besonders guten mechanischen Eigenschaften des NR verantwortlich. Für die  $T_G$  werden in der Literatur, abhängig von der Messmethode, leicht unterschiedliche Werte gefunden. Sircar et al. gibt sie mit  $-68\text{ °C}$  an [10]. Die Vulkanisate aus NR zeichnen sich durch hohe Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Kälteflexibilität, niedrigen Verformungsrest und niedrige Wärmeentwicklung aus, jedoch bei schlechter Beständigkeit gegen Wärme, Ozon, UV-Strahlung und Unbeständigkeit gegen Mineralöle und Fette. NR ist der einzige Kautschuk, der aus nachhaltigen Ressourcen gewonnen werden kann.

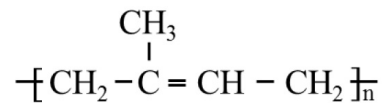


Abbildung 2.1: Strukturformel von Polyisopren in der 1,4-Konfiguration, woraus NR zu fast 100% besteht.

### 2.1.2 Polybutadien (BR)

Die Anteile der möglichen Isomere von Butadien (siehe Abbildung 2.2) hängen vom Herstellungsprozess ab, wodurch dieser die Eigenschaften von BR (englisch: butadiene rubber) stark beeinflusst. Beim in dieser Arbeit verwendeten BR CB 24 beträgt der cis-1,4-Anteil mindestens 96% [11]. Die  $T_G$  liegt dann zwischen  $-100\text{ °C}$  und  $-107\text{ °C}$  [12]. BR-Vulkanisate zeichnen sich durch sehr gutes Abriebverhalten und sehr gute Kälteflexibilität, hohe Bruchdehnung und geringe Wärmeentwicklung aus bei jedoch geringer Reißfestigkeit, mäßiger Beständigkeit gegen Wärme und Ozon sowie Unbeständigkeit gegen Mineralöle und Fette. Wie auch in dieser Arbeit wird BR häufig in Kombination mit einem anderen Kautschuk verwendet (Blend-System), wodurch bestimmte Eigenschaften wie Kälteverhalten, Abriebwiderstand und Elastizität verbessert werden sollen [13].

### 2.1.3 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

NBR (englisch: nitrile butadiene rubber) ist ein statistisches Copolymer aufgebaut aus den beiden Monomeren ACN und Butadien. Das Verhältnis zwischen beiden ist theoretisch beliebig, jedoch hat üblicherweise der ACN-Gehalt einen Anteil zwischen 15 und 50 Gew.-%. Durch Variation der Anteile können die Eigenschaften gezielt eingestellt werden. So nehmen mit steigendem ACN-Gehalt beispielsweise Polarität, Ölbeständigkeit, Reißfestigkeit, Verformungsrest und Abriebwiderstand zu, während Bruchdehnung und Kälteflexibilität abnehmen. Der in dieser Arbeit verwendete NBR PERBUNAN 3445 F hat einen ACN-Gehalt

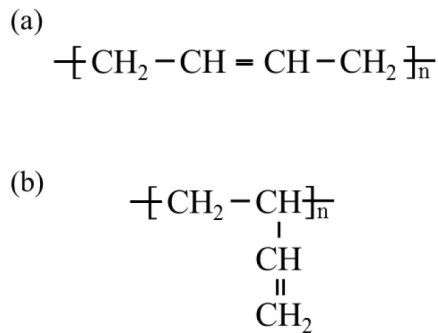


Abbildung 2.2: Strukturformel von BR in möglicher 1,4- (a) und 1,2-Kombination (b).

von 34% [14]. Die  $T_G$  liegt in diesem Fall bei  $-21\text{ }^\circ\text{C}$  [13]. Generell zeichnen sich die Vulkanisate des NBR durch ihre hohe Beständigkeit gegen Mineralöle und Fette und gute Wärmebeständigkeit bei jedoch schlechter Ozonbeständigkeit und geringer Kälteflexibilität und Bruchdehnung aus. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.3 dargestellt.



Abbildung 2.3: Strukturformel eines NBR-Copolymers aus ACN (y) und Butadien (x), welches für diese Arbeit verwendet wurde.

### 2.1.4 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

EPDM ist ein Terpolymer bestehend aus den Monomeren Ethylen und Propylen und einem nichtkonjugierten Dien. Am besten eignet sich hierfür ENB, was auch für die beiden in dieser Arbeit verwendeten EPDM-Kautschuken benutzt wurde. Das Verhältnis der drei Stoffe wird durch das Herstellungsverfahren gesteuert. Üblicherweise beträgt der Ethylen-Gehalt zwischen 45 Gew.-% und 75 Gew.-% und der Dien-Gehalt bis zu 12 Gew.-% [13]. Beim KELTAN 2650 sind es 53 Gew.-% Ethylen und 6 Gew.-% Dien, während beim KELTAN 4450 52 Gew.-% Ethylen und 4,3 Gew.-% Dien enthalten sind [15, 16]. Die  $T_G$  liegt dann bei ca.  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . In beiden Fällen resultiert ein amorphes Polymer, auch wenn Polyethylen zur Kristallisation neigt [13]. Die Hauptkette des EPDM ist gesättigt, d. h. es treten dort keine Doppelbindungen auf, die für eine Vulkanisation mit Schwefel zur Verfügung stehen würden. Allerdings besitzt das Dien in der Seitenkette eine Doppelbindung, über die die Ketten auch mit Schwefel vernetzt werden können (siehe Abbildung 2.4). Die gesättigte Hauptkette ist der Grund dafür, dass EPDM sich durch gute Beständigkeit gegen Wärme, Ozon und UV-Strahlung auszeichnet. Außerdem besitzt EPDM mit einem Ethylengehalt von max.

55 Gew.-% eine gute Kälteflexibilität, ist jedoch unbeständig gegen Fette und Mineralöle.

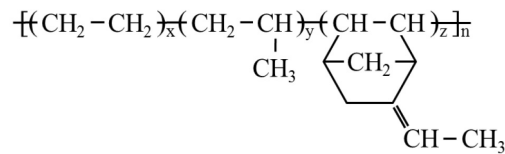


Abbildung 2.4: Strukturformel für beide in dieser Arbeit verwendeten EPDM. Es handelt sich um Terpolymere aus Ethylen (x), Propylen (y) und ENB (z), einem nichtkonjugierten Dien.

### 2.1.5 Fluorkautschuk (FKM)

Als FKM werden mehrere Polymere aus VDF und anderen Monomeren bezeichnet. Es existieren sowohl Co- als auch Ter- und Tetrapolymere. Der in dieser Arbeit eingesetzte FKM DAI-EL G-704 ist ein Copolymer bestehend aus VDF und HFP mit integriertem Bisphenol als Vernetzer [17], die  $T_G$  liegt bei  $-20^\circ\text{C}$ . Die Strukturformel ist in Abbildung 2.5 dargestellt. FKM kann nicht mit Schwefel vernetzt werden, weil in der Polymerkette keine Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auftreten, sie ist gesättigt. Stattdessen wird die Vernetzung mit Peroxiden, Diaminen oder eben auch Bisphenolen durchgeführt. FKM zeichnet sich durch seine sehr gute Beständigkeit gegen Wärme und Säuren sowie gute Beständigkeit gegen Ozon aus bei jedoch geringer Kälteflexibilität und schlechteren mechanischen Eigenschaften als der bisher beschriebenen Elastomere.

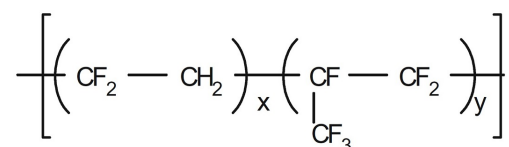


Abbildung 2.5: Strukturformel eines FKM-Copolymers aus VDF und HFP, welches für diese Arbeit verwendet wurde.

## 2.2 Vulkanisation

Den Vorgang der Umwandlung von Polymeren in Elastomere wird Vulkanisation genannt. Sie wurde erstmals von Charles Goodyear im Jahr 1839 durchgeführt und anschließend von Thomas Hancock weiterentwickelt. Im Polymer weisen die langen Molekülketten zwar bereits Verhakungen und Verschlaufungen auf, unter Energiezufuhr können sie aber aneinander vorbeigleiten, sodass das Polymer seine Form dauerhaft verliert. Bei der Vulkanisation werden

die Ketten des Polymers untereinander chemisch gebunden. Diese Bindungen bilden im so entstandenen Elastomer bzw. Vulkanisat eine Polymermatrix aus und sorgen dafür, dass das Material auch oberhalb der  $T_G$  bis auf einen kleinen Verformungsrest formstabil ist. Diese Vernetzung kann mit Hilfe verschiedener Stoffe durchgeführt werden, die in diesem Zusammenhang als Vernetzer bezeichnet werden. Als wichtigster gilt Schwefel, der zusammen mit Beschleunigern eingesetzt wird. Diese Stoffe enthalten selbst ebenfalls Schwefel und sorgen dafür, dass die Vernetzungsreaktion mit Schwefel schneller abläuft und dadurch wirtschaftlich sinnvoll ist. Unter den vielen Möglichkeiten wurden für diese Arbeit CBS, TMTD und TBzTD benutzt. Für die Vernetzung mit Schwefel müssen die Polymerketten ungesättigte Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen besitzen. Ist das nicht der Fall, so wird häufig alternativ ein Peroxid als Vernetzer genutzt, wodurch die Vernetzung über Radikale stattfindet. Andere Möglichkeiten sind u. a. die Vernetzung durch Bisphenole oder Diamine.

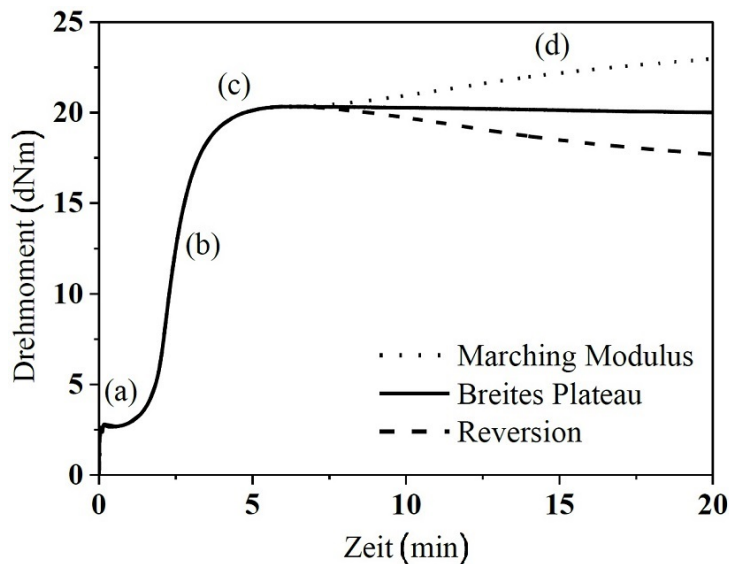


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Drehmoments in Abhängigkeit der Zeit. In dieser Vulkameterkurve ist die Induktionsperiode mit (a) gekennzeichnet, die Vernetzungsperiode mit (b) und die Nachheizperiode mit ihren unterschiedlichen Ausprägungen (d). (c) steht für den Bereich optimaler Vernetzung [18].

Vor der Vulkanisation wird zur Bestimmung deren Dauer eine Vulkameterkurve aufgezeichnet, häufig von einem Vulkameter. Eine Probe der noch unvernetzten Elastomermischung, die den Vernetzer enthält, wird auf eine Heizplatte gelegt. Diese wird auf eine konstante Temperatur eingestellt, die der späteren Vulkanisationstemperatur entspricht. Die Probe wird unter Druck periodisch verformt und der Schubmodul zeitabhängig aufgezeichnet, der bei kleinen Amplituden proportional zur Vernetzungsdichte ist. Die Vulkanisation findet bei hoher Temperatur zwischen etwa 120 °C und 190 °C statt sowie bei hohem Druck, um Lufteinschlüsse

zu vermeiden. Sie lässt sich in drei Phasen unterteilen, die in Abbildung 2.6 dargestellt sind: Induktions-, Vernetzungs- und Nachheizperiode [6]. Während der Induktionsperiode werden Schwefel-Beschleuniger-Komplexe gebildet bzw. Radikalfänger verbraucht. Anschließend erfolgt während der Vernetzungsperiode die Reaktion mit den Polymerketten. Mit zunehmender Dauer entstehen zunächst immer mehr Vernetzungspunkte, bis die Nachheizperiode erreicht ist. In dieser gibt es drei Möglichkeiten für den weiteren Verlauf der Vernetzung. Eine weitere, stetige Zunahme von Vernetzungspunkten („marching modulus“), eine konstant bleibende Anzahl (Plateau) oder eine Abnahme von Vernetzungspunkten (Reversion). Die verschiedenen Möglichkeiten liegen in mehreren ablaufenden Reaktionsmechanismen begründet, die je nach Kautschuk, Vernetzer und anderen Stoffen in der Mischung unterschiedlich ausgeprägt sind.

## 2.3 Mischungsherstellung

Neben dem Kautschuk, dem Vernetzer und ggf. Beschleuniger enthält ein Gummiprodukt üblicherweise noch zusätzliche Stoffe, die vor der Vulkanisation zur Optimierung bestimmter Eigenschaften eingemischt werden und auch die Vulkanisation selbst beeinflussen können. Dazu gehören u. a. Füllstoffe, Weichmacher, Aktivatoren, (Säure-)Akzeptoren und Schutzmittel gegen Verschleiß oder Alterung. Die Mengenangaben in Gummirezepturen sind in der Einheit phr angegeben und beziehen sich auf das Gewicht des gesamten Kautschukanteils in Prozent. Die Menge des gesamten Kautschuks in einer Mischung beträgt also stets 100 phr. Zur Herstellung der Polymermischung stehen Innenmischer zur Verfügung, die die Zutaten in einer Mischkammer mittels tangierender oder ineinandergreifender Rotoren vermengen. Es gibt sie in unterschiedlichen Größen und sowohl die Rotoren als auch die Kammer selbst können beheizt werden.

Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Mischprinzipien: distributives, dispersives und laminares Mischen [19]. Beim distributiven Mischen findet eine Verteilung der in der Mischung enthaltenen Bestandteile statt, ohne dass ihre Partikel- bzw. Domänengröße beeinflusst wird. Es ist abhängig von der Rotorgeschwindigkeit und der Mischzeit und kann letztlich bis zur Homogenität der Mischung führen. Beim dispersiven Mischen findet zusätzlich zur Verteilung eine Reduzierung der Partikel- bzw. Domänengröße statt. Dadurch wird bei einem Polymer die Kettenlänge verringert. Damit das geschieht, müssen die Scher- oder Dehnkräfte einen bestimmten Wert überschreiten, wofür die Viskosität der Mischung hoch genug sein muss. Beim laminaren Mischen werden die Grenzflächen zwischen verschiedenen Schichten vergrößert, was durch die Geometrie der Rotoren und der Kammer beeinflusst wird.

Die Eigenschaften der Mischung hängen auch davon ab, in welcher Reihenfolge die Bestandteile hinzugegeben werden, wie viel Zeit zwischen den einzelnen Schritten vergeht, wie hoch der Füllgrad der Mischkammer ist und wie die beeinflussbaren Parameter Temperatur und Drehzahl der Rotoren am Mischer eingestellt sind. Für eine genauere Beschreibung des für diese Arbeit verwendeten Innenmischers siehe Kapitel 4.1.

### 2.4 Füllstoffverstärkung

Eine wichtige Gruppe von Stoffen, die sehr häufig in Elastomermischungen zu finden sind, sind die Füllstoffe. Der Grund, aus dem Füllstoffe in Elastomermischungen zu finden sind, ist neben ihrer günstigeren Herstellung insbesondere, dass sie bestimmte Eigenschaften wie z. B. Reißfestigkeit und Abriebverhalten verbessern können, wenn sie im richtigen Verhältnis eingemischt werden. Es handelt sich hierbei um Puder mit Partikeln unterschiedlicher Größe vom Nano- bis zum Mikrometerbereich. Eine Vielzahl von Stoffen kann als Füllstoff benutzt werden. Gefolgt von den Kieselsäuren sind die Ruße die bedeutendste Gruppe unter ihnen. Sie bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff mit nur wenigen Fremdatomen von bis zu einigen Prozent. Es gibt verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung, von denen heutzutage hauptsächlich das Furnace-Verfahren angewendet wird [20]. In Abhängigkeit einstellbarer Herstellungsparameter resultieren hierbei Primärpartikel unterschiedlicher Größe, aus denen sich Aggregate bilden. Die Aggregate wiederum können sich über schwache Bindungen zu Agglomeraten zusammenschließen, welche während des Mischprozesses fortwährend abgebaut werden. Die ungefähren Größenverhältnisse sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Ruße werden gemäß ASTM D1765 mit 4 Zeichen nach einem bestimmten System benannt [21]. Zuerst steht entweder der Buchstabe „N“ für Ruße, die keinen Einfluss auf die Vulkanisationszeit haben oder „S“ für Ruße, die die Vulkanisationszeit beeinflussen. Es folgen drei Ziffern, von denen die erste für die spezifische Oberfläche (je niedriger die Ziffer desto größer die Oberfläche) bzw. die Größe der Primärpartikel (je höher die Ziffer desto größer die Primärpartikel) steht. Die genauen Grenzen sind in Tabelle 2.1 gelistet. Für die letzten beiden Ziffern gibt es keine besondere Vorgabe, jedoch wird in der Praxis oft eine hohe Zahl für einen hohen Grad der Verzweigung der Aggregate verwendet und umgekehrt.

Bei allen Füllstoffen kann zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen unterschieden werden. Aktive Füllstoffe bestehen aus kleineren Primärpartikeln und wechselwirken aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche stärker mit der Polymermatrix als inaktive Füllstoffe, die aus größeren Primärpartikeln bestehen und die Polymermatrix verdünnen [6]. Die unterschiedliche Wirkung auf die Eigenschaften der Elastomere ist in Abbildung 2.8 am Beispiel

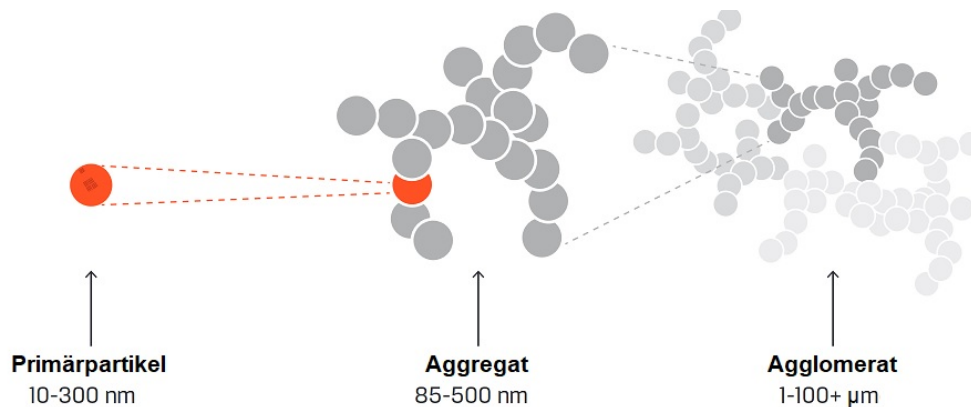


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau von Ruß auf verschiedenen Längenskalen nach [22].

eines SBR-Vulkanisats dargestellt. Während der inaktive Ruß, hier N 990, den Abrieb erhöht und die Festigkeit verringert, verbessert der aktive Ruß, hier N 220, das Abriebverhalten und die Festigkeit bis zu einer optimalen Füllstoffkonzentration. Zudem werden durch den aktiven Ruß die Härte stärker erhöht und die Rückprallelastizität stärker verringert, was gleichbedeutend mit einer höheren Dissipation ist, als durch den inaktiven Ruß.

Der genaue Mechanismus der Verstärkung ist abhängig vom Füllstoffvolumenbruch  $\Phi$ , der den Volumenanteil des Füllstoffs in Bezug zum Volumenanteil des Kautschuks in einer Elastomermischung setzt. Wird das Polymer als (hochviskose) Flüssigkeit und der Füllstoff als darin verteilte Kolloide betrachtet, gilt für die Viskosität  $\eta$  dieser Suspension:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi), \quad (2.1)$$

mit der Viskosität  $\eta_0$  der Flüssigkeit ohne Füllstoff [25]. Diese Gleichung gilt nur für sphärische Partikel und ohne gegenseitige Beeinflussung der Füllstoffpartikel. Sollen die Aggregatbildung von Rußen und die gegenseitige Behinderung berücksichtigt werden, muss ein quadratischer Term des Füllstoffvolumenbruchs inklusive eines Formfaktors  $f$  berücksichtigt werden [26]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5f\Phi_{\text{eff}} + 14,1f^2\Phi_{\text{eff}}^2). \quad (2.2)$$

In dieser Gleichung ist der Füllstoffvolumenbruch bereits durch einen empirisch ermittelten, effektiven Füllstoffvolumenbruch

$$\Phi_{\text{eff}} = 0,685\Phi(1 + 0,02139 \cdot \text{OAN}) \quad (2.3)$$

ersetzt worden [27–29]. Dieser hängt von der OAN-Zahl des jeweiligen Rußes ab und trägt

Tabelle 2.1: Klassifizierung von Rußen gemäß ASTM D1765 anhand der Eigenschaften spezifische Oberfläche gemessen durch Stickstoffadsorption nach der BET-Methode [23] und Größe der Primärpartikel.

Gruppe	spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	mittlerer Durchmesser der Primärpartikel (nm)
0	>150	1-10
1	121-150	11-19
2	100-120	20-25
3	70-99	26-30
4	50-69	31-39
5	40-49	40-48
6	33-39	49-60
7	21-32	61-100
8	11-20	101-200
9	<11	201-500

den Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen Rechnung: Es kommt einerseits zur Anbindung von Polymermolekülen an die Füllstoffteilchen („bound rubber“) und andererseits zum Einschluss von Polymermolekülen in den Verzweigungen der Aggregate („occluded rubber“). Durch die folglich Immobilisierung eines Teils der Polymerketten wirken diese hydrodynamisch verstärkend. Gleichung 2.2 kann anstelle der Viskosität auch für die Berechnung des Schub- oder des Elastizitätsmoduls verwendet werden [30, 31] (siehe dazu Kapitel 2.5.1).

Bei hohen Konzentrationen wird beim Überschreiten eines kritischen Füllstoffvolumenbruchs  $\Phi_c$  (Perkolationsschwelle) ein Füllstoffnetzwerk aufgebaut. Dadurch kommt es zu Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen, die bei kleinen Dehnungen ebenfalls zur Verstärkung beitragen. Bei größeren Dehnungen bricht dieses Netzwerk nach und nach auf, wodurch der Speichermodul, der Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls, abnimmt [32–43]. Dieser Zusammenhang zwischen Dehnung und Speichermodul wird Payne-Effekt genannt. Die gebrochenen Agglomerate können sich zwar nach Entlastung wieder zusammenfügen, tragen danach aber geringer zur Verstärkung bei als unversehrte Agglomerate. Daraus resultiert bei quasistatischer, zyklischer Belastung an derselben Probe in der Spannung-Dehnung-Kurve eine Hysterese, was als Mullins-Effekt [44–46] bekannt ist und durch das „Dynamische Flockulationsmodell“ (DFM) beschrieben werden kann [47, 48].

Neben Rußen und Kieselsäuren gibt es auch speziellere als Füllstoff eingesetzte Materialien, wie z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) oder auch GnP. Letztere sind Plättchen von wenigen Graphenschichten übereinander mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich (sie-



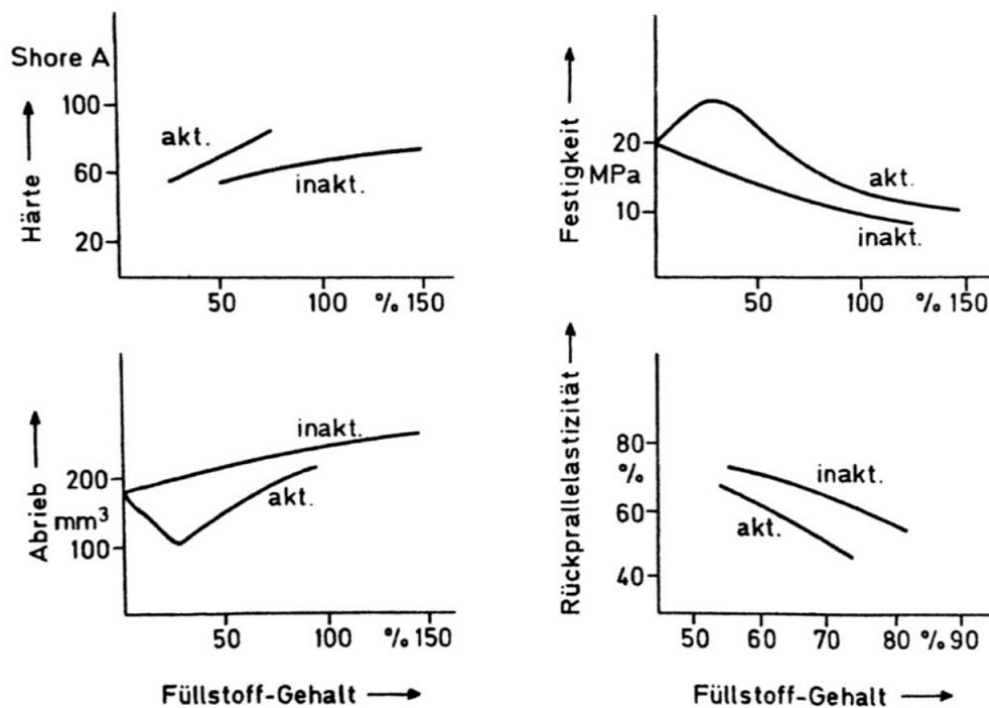


Abbildung 2.8: Wirkung von aktivem (N 220) und inaktivem (N 990) Ruß auf die Härte, die Festigkeit, das Abriebverhalten und die Rückprallelastizität eines SBR-Vulkanisats [24].

he Abbildung 2.9). Eine gute Dispersion der GnP in einer Elastormischung zu erreichen ist herausfordernd. Die Verstärkungswirkung entspricht trotz hoher spezifischer Oberflächen eher der von inaktiven Füllstoffen, sie haben aber das Potenzial die Reibung von Elastomeren zu reduzieren, indem sie einen dünnen Schmierfilm aus Kohlenstoff zwischen dem Gummi und der Gegenauflfläche ausbilden. Aus diesem Grund sind sie als Füllstoff für diese Arbeit interessant.

## 2.5 Mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften

Aus Gummi werden viele verschiedene Produkte bzw. Bauteile hergestellt, die teilweise hohen mechanischen Belastungen unterliegen. Diese Kräfte bewirken Deformationen des Elastomers, die in fünf verschiedene Arten unterteilt werden können: Zug, Stauchung, Scherung, Torsion und Biegung (siehe Abbildung 2.10). In der Praxis treten oftmals mehrere Deformationen gleichzeitig auf. Die Art und Weise, wie ein Körper darauf reagiert, hängt wesentlich von seiner atomaren bzw. molekularen Struktur ab. In der Rheologie existieren dafür drei

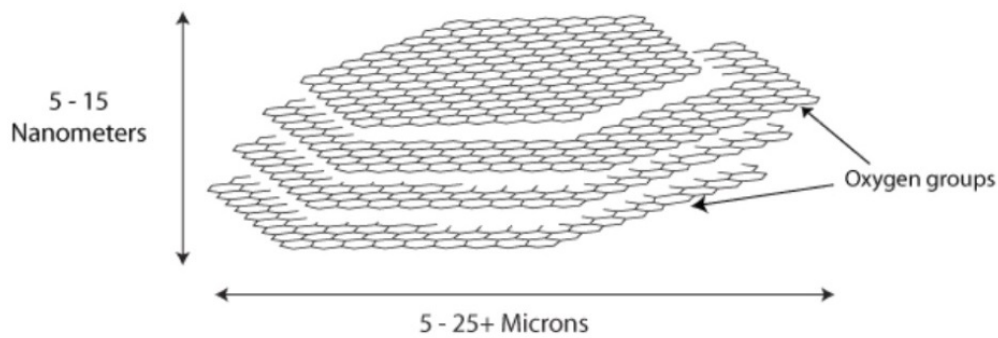


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines GnP, das als Füllstoff in Elastormischungen verwendet werden kann [49].

theoretische Modelle: Elastizität, Plastizität und Viskosität [50]. Kein realer Körper lässt sich ausschließlich mit einem dieser Modelle beschreiben. Es gibt immer auch Anteile eines zweiten Modells oder aller Modelle. Häufig ist jedoch eines der Modelle sehr dominant. Bei Polymeren hingegen sind sowohl Anteile von elastischem als auch Anteile von viskosem Verhalten deutlich vertreten, was zum Begriff Viskoelastizität und einer anspruchsvollen theoretische Beschreibung führt.

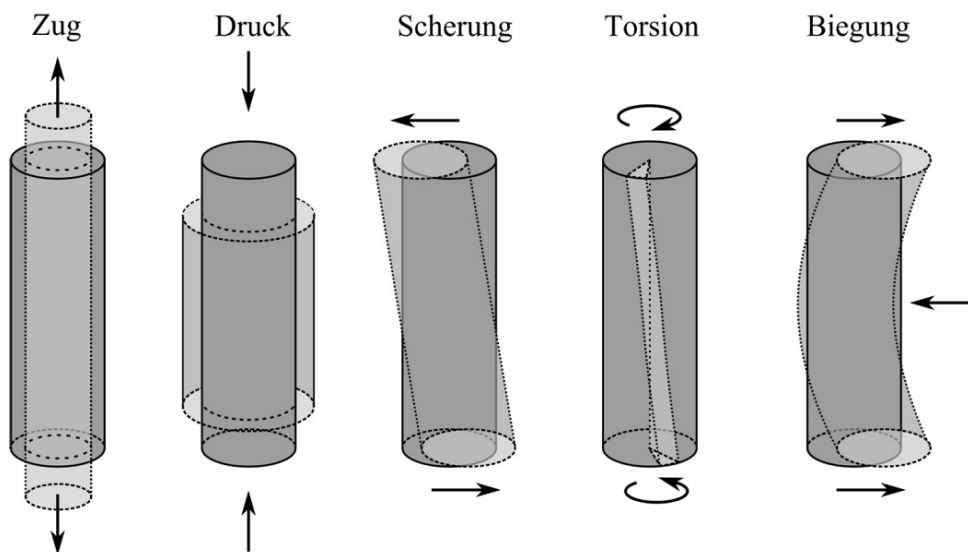


Abbildung 2.10: Unterschiedliche Arten der Deformation eines Zylinders [18].

### 2.5.1 Viskoelastizität

In Abbildung 2.11 wird eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten betrachtet, die eine relative Geschwindigkeit zueinander haben, die durch eine Scherspannung  $\tau$  verursacht wird.

Dadurch stellt sich eine der Spannung entgegenwirkende Kraft ein, die durch die innere Reibung zwischen den verschiedenen, gedachten Flüssigkeitsschichten entsteht. Diese Schichten haben eine Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  mit der Einheit  $s^{-1}$  zueinander, die als Quotient aus dem Geschwindigkeitsunterschied  $\Delta v$  und dem Abstand  $\Delta h$  der Schichten definiert ist. Die Schergeschwindigkeit ist proportional zur Scherspannung, wobei die dynamische Viskosität  $\eta$  die Proportionalitätskonstante darstellt:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

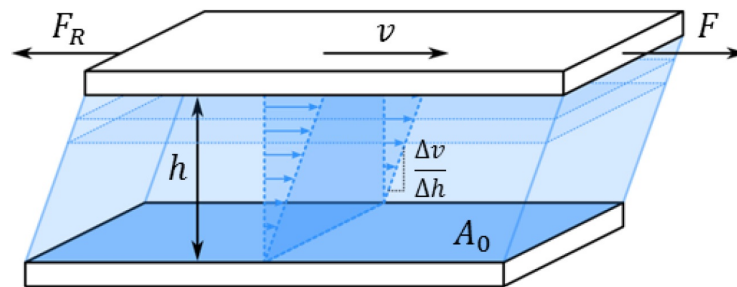


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Scherung eines Fluids zwischen zwei Platten der Fläche  $A_0$  mit einer Relativgeschwindigkeit  $v$  und dem Abstand  $h$  zueinander. Aus der inneren Reibung zwischen den Fluidschichten resultiert die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = \Delta v / \Delta h$  [18].

Analog zu einer Scherbeanspruchung kann auch die Situation einer Zugbeanspruchung betrachtet werden. In diesem Fall ist die Dehnviskosität  $\eta_e$  die Proportionalitätskonstante zwischen der Spannung  $\sigma$  und der Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  in Zugrichtung:

$$\sigma = \eta_e \dot{\epsilon} \quad (2.5)$$

Es gilt der Zusammenhang  $3\eta = \eta_e$  zwischen der dynamischen (Scher-)Viskosität und der Dehnviskosität, falls die Flüssigkeit inkompressibel ist [51]. Sie hat dann eine Poisson- bzw. Querkontraktionszahl  $\nu = 0,5$ . Dieser dimensionslose Parameter ist anschaulich in Abbildung 2.12 dargestellt und gibt das Verhältnis zwischen der Querkontraktion eines Materials bei Ausdehnung in einer bestimmten Richtung an. Bei uniaxialer Dehnung um eine Länge  $\Delta x$  in x-Richtung gilt

$$\nu = -\frac{\Delta y / y}{\Delta x / x} \quad (2.6)$$

wobei eine Stauchung durch eine negative Länge ausgedrückt wird. Bei  $\nu = 0,5$  gilt Volumenkonstanz während einer Deformation. Für Elastomere werden Werte zwischen 0,45 und 0,5 gefunden [52, 53]. Zur Vereinfachung einiger Berechnungen wird Volumenkonstanz für

Elastomere angenommen.

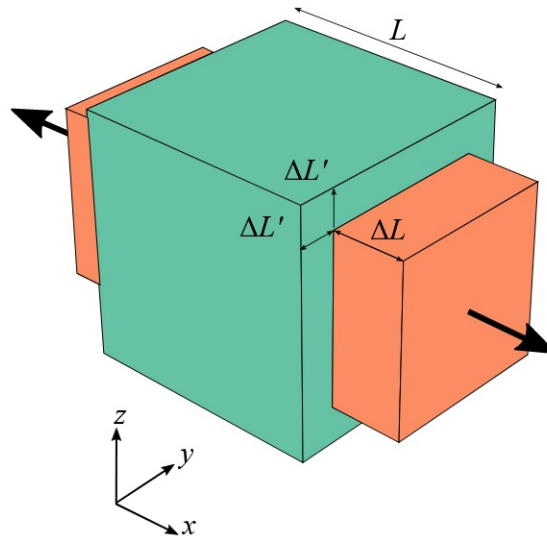


Abbildung 2.12: Skizze zur Definition der Querkontraktions- bzw. Poisson-Zahl  $\nu$ . Eine Streckung in x-Richtung bewirkt eine Stauchung in der yz-Ebene senkrecht dazu. Eine Ausnahme sind auxetische Materialien, bei denen eine Streckung in der yz-Ebene mit negativem  $\nu$  auftritt [54].

Analog zur Scherung einer Flüssigkeit kann die Scherung eines Festkörpers mit der Höhe  $h$ , Länge  $l$  und Breite  $b$  betrachtet werden, der in Abbildung 2.13 dargestellt ist. Wirkt eine Kraft  $F$  entlang einer Oberfläche  $A_{lb}$ , so entsteht eine Scherspannung  $\tau = F/(l \cdot b)$  mit der Einheit Pa (Pascal), die zu einer Scherung  $\gamma = \Delta l/h$  führt. Der Zusammenhang ist proportional mit dem Schermodul  $G$  als Proportionalitätskonstante:

$$\tau = G\gamma \tag{2.7}$$

Wirkt eine Kraft in Zugrichtung auf die Oberfläche  $A_{bh}$ , resultiert daraus eine Spannung  $\sigma$ , die eine Dehnung  $\varepsilon$  bewirkt. Diese Dehnung ist ebenfalls proportional zur Spannung, in diesem Fall mit dem Elastizitätsmodul  $E$  als Proportionalitätskonstante:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{2.8}$$

Für eine Druckbelastung ergibt sich

$$-\sigma = K \frac{\Delta V}{V} \tag{2.9}$$

mit dem Kompressionsmodul  $K$  als Proportionalitätskonstante und der Volumenänderung

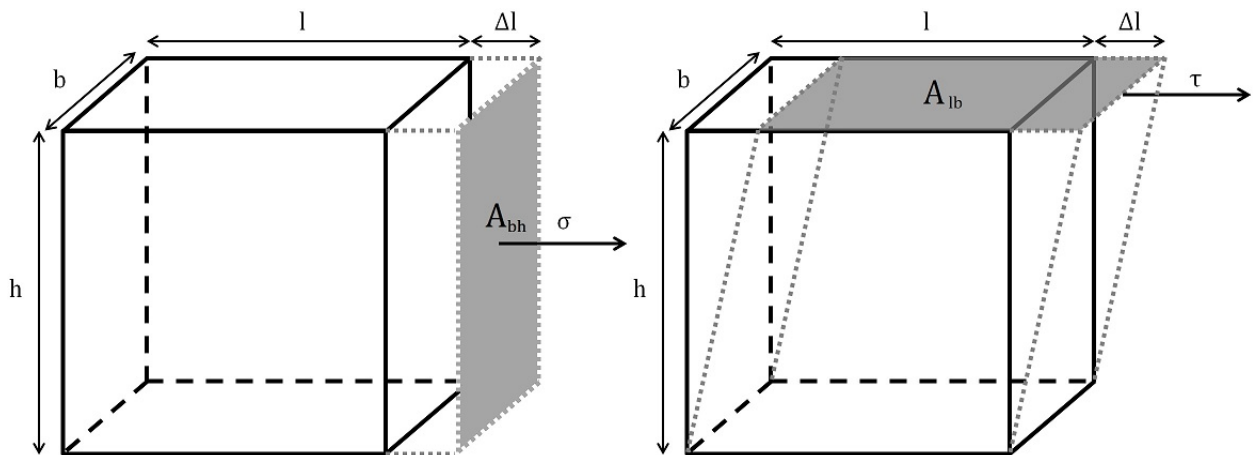


Abbildung 2.13: Darstellung eines Körpers, der links einer Zugbeanspruchung durch eine Spannung  $\sigma$  und rechts einer Scherbeanspruchung durch eine Scherung  $\tau$  unterliegt.

$\Delta V$ . Alle drei vorgenannten linearen Zusammenhänge zwischen Spannung und Dehnung sind Formen des Hooke'schen Gesetzes. Sie gelten für kleine Dehnungen, bei denen nichtlineare Zusammenhänge vernachlässigt werden können. Die drei Moduln hängen über Gleichung 2.6 zusammen [55]:

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{3K(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)} \\
 E &= 2G(1 + \nu) \\
 K &= \frac{E}{3(1 - 2\nu)}
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

Mit der Annahme der Poisson-Zahl für Gummi ergibt sich  $E = 3G$ , was bei der Umrechnung experimenteller Daten genutzt werden kann. Außerdem lassen sich die Nachgiebigkeit  $J$ , die Komplianz  $D$  und die Kompressibilität  $\kappa$  als Kehrwerte der Moduln definieren:

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{1}{G} = \frac{\gamma}{\tau} \\
 D &= \frac{1}{E} = \frac{\varepsilon}{\sigma} \\
 \kappa &= \frac{1}{K} = -\frac{\Delta V}{\sigma V}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Ein ideal viskoses Verhalten unter einer Spannung  $\sigma$  ist gekennzeichnet durch eine zeitlich verzögerte Deformation  $\varepsilon$ , hier Fließen genannt, die einen linearen Verlauf hat. Die Deformation ist proportional zur Spannung mit der Dehnviskosität  $\eta_e$  als Proportionalitätskonstante.

Endet die Einwirkung der Spannung, behält der Körper den aktuellen Grad der Deformation bei. Die Verformung ist also irreversibel. Als Ersatzschaubild wird ein Dämpfungszyylinder unendlicher Länge (Newton-Element) verwendet, der mit einer Flüssigkeit gefüllt ist und in dem sich ein Kolben befindet.

Ein ideal elastisches Verhalten unter einer Spannung ist gekennzeichnet durch eine instantane Deformation, die in ihrem Ausmaß begrenzt und proportional zur Spannung ist. Endet die Einwirkung der Spannung, verschwindet die Deformation vollständig. Die Verformung ist also reversibel. Als Ersatzschaubild wird eine mechanische Feder (Hooke-Element) verwendet. In Abbildung 2.14 sind beide unterschiedlichen Verhalten nebst ihren Ersatzschaubildern veranschaulicht.

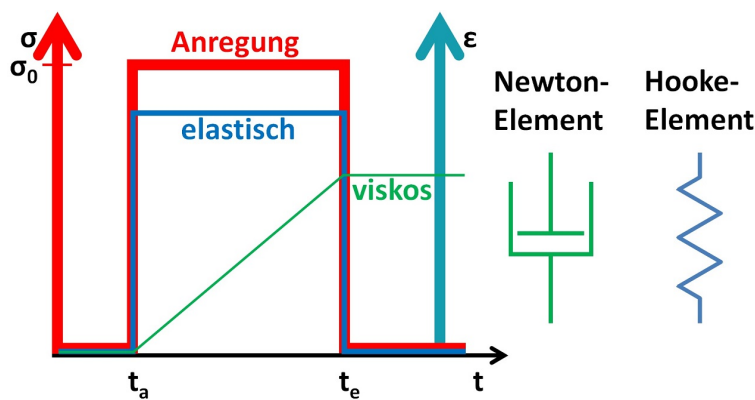


Abbildung 2.14: Dehnung in Abhängigkeit der Zeit infolge einer mechanischen Spannung für einen ideal viskosen und einen ideal elastischen Körper.

Bei einer Kombination beider Verformungsarten, also viskoelastischem Verhalten, gibt es grundsätzlich zwei mögliche Verhaltensweisen. Bei viskoelastischen Festkörpern einerseits folgt auf eine Spannung zunächst eine instantane Dehnung, die sich bei anhaltender Einwirkung weiter vergrößert. Allerdings erfolgt diese weitere Zunahme der Deformation nicht linear, sondern sie nimmt mit der Zeit ab. Das Verhalten des Körpers in diesem Zeitraum wird „Kriechen“ genannt. Bei Entlastung nimmt ein Teil der Deformation sofort wieder ab, während die Restverformung langsam abgebaut wird. Wird umgekehrt die Spannung im Material nach einer bestimmten Deformation betrachtet, stellt sich die maximale Spannung sofort nach der Dehnung ein und nimmt bei anhaltender Deformation mit der Zeit ab. Dieser Vorgang wird als „Relaxation“ bezeichnet. Wird der Körper wieder in seinen Ausgangszustand überführt, stellt sich eine Setzspannung  $\sigma_s$  ein, die der vorherigen Spannung entgegengerichtet wirkt. In Abbildung 2.15 ist dieses Verhalten dargestellt. Das Ersatzschaubild ist eine Parallelschaltung von Newton- und Hooke-Element, was als Kelvin-Voigt-Element bezeichnet wird und links in Abbildung 2.16 gezeigt ist. Hier addieren sich die Spannungen

beider Elemente zu einer Gesamtspannung, während es für das gesamte System nur eine Dehnung gibt [56]:

$$\begin{aligned}\sigma_{K-V} &= \sigma_{N,K-V} + \sigma_{H,K-V} \\ \varepsilon_{K-V} &= \varepsilon_{N,K-V} = \varepsilon_{H,K-V}\end{aligned}\tag{2.12}$$

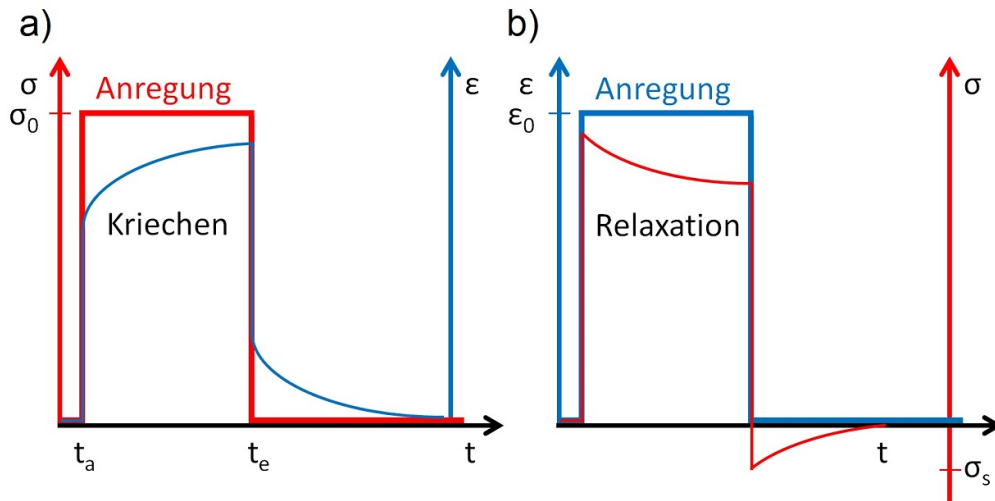


Abbildung 2.15: a) Dehnung in Abhängigkeit der Zeit infolge einer mechanischen Spannung für einen viskoelastischen Festkörper. b) Spannung in Abhängigkeit der Zeit infolge einer vorgegebenen Dehnung für denselben Körper mit der Setzspannung  $\sigma_s$ .

Bei viskoelastischen Flüssigkeiten andererseits folgt auf eine Spannung eine instantane Dehnung, vorgegeben durch den elastischen Anteil. Zusätzlich deformiert sich der Körper weiter, solange die Spannung aufrechterhalten wird, was durch den viskosen Anteil vorgegeben wird. Bei Entlastung verschwindet die Deformation durch den elastischen Anteil, die durch den viskosen Anteil aber bleibt bestehen. Insgesamt ist die Verformung, im Gegensatz zu viskoelastischen Festkörpern, bei viskoelastischen Flüssigkeiten also irreversibel. Das Ersatzschaubild ist eine Reihenschaltung von Newton- und Hooke-Element, was als Maxwell-Element bezeichnet wird und rechts in Abbildung 2.16 gezeigt ist. Hier addieren sich die Dehnungen beider Elemente zu einer Gesamtdehnung, während es für das gesamte System nur eine Spannung gibt [56]:

$$\begin{aligned}\sigma_M &= \sigma_{N,M} = \sigma_{H,M} \\ \varepsilon_M &= \varepsilon_{N,M} + \varepsilon_{H,M}\end{aligned}\tag{2.13}$$

Der Grund für viskoelastisches Verhalten bei Polymeren ist ihre in Kapitel 2 beschriebene

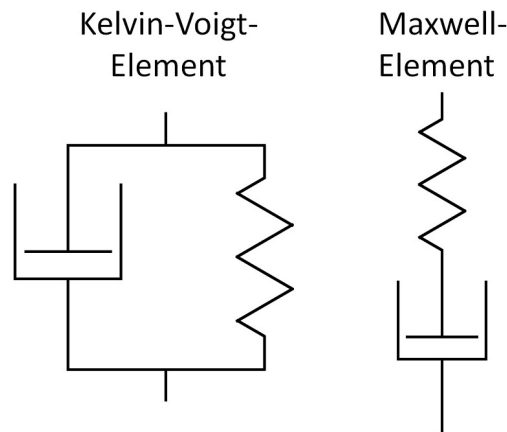


Abbildung 2.16: Ersatzschaubild für einen viskoelastischen Festkörper (links, Parallelschaltung von Newton- und Hooke-Element) und eine viskoelastische Flüssigkeit (rechts, Reihenschaltung von Newton- und Hooke-Element).

Molekülstruktur aus langen Molekülketten, die teilweise Verhakungen oder Verschlaufungen miteinander aufweisen. Diese werden unter Krafteinwirkung erst nach und nach gelöst, wodurch das Material mit einer verzögerten Dehnung reagiert.

### 2.5.2 Dynamisches Verhalten bei harmonischer Anregung

In der Praxis sind Elastomerbauteile nicht nur den bisher beschriebenen statischen Belastungen bzw. Deformationen ausgesetzt, sondern unterliegen auch häufig dynamischen, also zeitabhängigen, Belastungen bzw. Deformationen. Dazu wird im Folgenden ein einfaches Beispiel einer harmonischen Anregung betrachtet, wie es in Lehrbüchern wie z. B. von *Rubinstein* und *Colby* [57] zu finden ist. Die Scherung  $\gamma$  ist nun eine Funktion der Zeit:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{2.14}$$

Aus dieser dynamischen Anregung mit der Frequenz  $\omega = 2\pi f$  und der Amplitude  $\gamma_0$  reagiert ein Elastomer mit einer zeitabhängigen Scherspannung

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{2.15}$$

Der Betrag der Scherspannung  $\tau_0$  und die verzögerte Reaktion beschrieben durch die Phasenverschiebung  $\delta$  hängen dabei von den Eigenschaften des jeweiligen Elastomers bzw. der Elastormischung ab. Die Phasenverschiebung ist ein Maß für die Fähigkeit des Körpers, kinetische Energie umzuwandeln. Eine ideale Flüssigkeit besitzt eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$ . Das bedeutet, dass die zugeführte Energie vollständig aufgrund der inneren Rei-



bung dissipiert wird. Ein idealer Festkörper hingegen besitzt eine Phasenverschiebung von null, speichert also die zugeführte Energie und kann sie vollständig in Form von kinetischer Energie wieder abgeben. Anregung und Antwort sind hier in Phase. Reale Stoffe haben eine Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Extrema. Bei Elastomeren oberhalb der  $T_G$  ist der Wert der Phasenverschiebung jeweils deutlich von den Extrema entfernt und stark von der Anregungsfrequenz abhängig. Im Bereich der  $T_G$  durchläuft er ein Maximum.

Unter Anwendung eines trigonometrischen Additionstheorems wird aus Gleichung 2.15

$$\tau(t) = \tau_0(\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)) \quad (2.16)$$

Einem idealen Festkörper wird der erste Summand zugeordnet und einer idealen Flüssigkeit der zweite, weil in diesen beiden Grenzfällen der jeweils andere verschwindet. Mit der Definition eines komplexen Schubmoduls  $G^* = G' + iG''$  und Gleichung 2.7 folgen die Gleichungen

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\tau_0 \sin(\omega t) \cos(\delta)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \\ G'' &= \frac{\tau_0 \sin(\omega t) \sin(\delta)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \\ G^* &= G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) \end{aligned} \quad (2.17)$$

mit dem Speichermodul  $G'$ , der den elastischen Anteil beschreibt und dem Verlustmodul  $G''$ , der den viskosen Anteil beschreibt. Aus der Darstellung in der komplexen Ebene in Abbildung 2.17 ist leicht zu erkennen, dass ein Verlustfaktor wie folgt definiert werden kann:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.18)$$

Er ist ein Maß für das Verhältnis zwischen kinetischer Energie, die in Wärme umgewandelt wird und kinetischer Energie, die gespeichert wird und in gleicher Form wieder abgegeben werden kann. Analoge Überlegungen gelten auch für die Moduln anderer Deformationsarten.

Wird z. B. nun Gleichung 2.12 unter dynamischer Zugbelastung betrachtet, so ergibt sich für das Kelvin-Voigt-Element mit den Gleichungen 2.5 und 2.8

$$\sigma_{K-V}(t) = \eta_{K-V} \dot{\varepsilon}(t) + E_{K-V} \varepsilon(t) \quad (2.19)$$

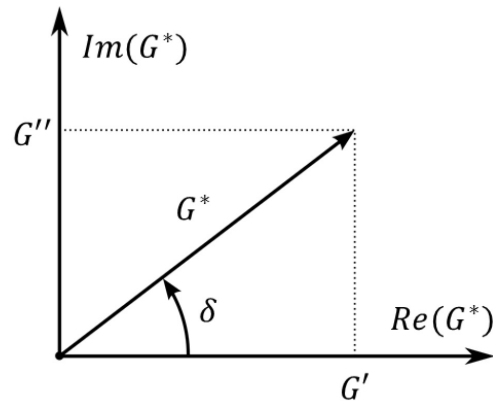


Abbildung 2.17: Darstellung des komplexen Schubmoduls  $G^*$  in der komplexen Ebene mit seinem Real- und Imaginarteil und dem Verlustwinkel  $\delta$ .

Speichermodul  $E'$  und Verlustmodul  $E''$  sind gegeben durch

$$\begin{aligned} E'(\omega) &= E_{K-V} \\ E''(\omega) &= \omega \eta_{K-V} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Der Speichermodul ist also gleich dem Elastizitätsmodul des Hooke-Elements und der Verlustmodul ist proportional zur Viskosität des Newton-Elements und der Anregungsfrequenz. Daraus folgt für den Verlustfaktor

$$\tan(\delta) = \frac{\omega \eta_{K-V}}{E_{K-V}} = \omega \hat{\tau}_{K-V} \quad (2.21)$$

Der Quotient aus Viskosität und Elastizitätsmodul wird als Retardationszeit  $\hat{\tau}_{K-V}$  bezeichnet, mit der die Speicherkomplianz  $D'$  und die Verlustkomplianz  $D''$  geschrieben werden können als

$$\begin{aligned} D'_{K-V} &= D_{K-V} \frac{1}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_{K-V}^2} \\ D''_{K-V} &= D_{K-V} \frac{\omega \hat{\tau}_{K-V}}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_{K-V}^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Demzufolge dominiert für kleine Frequenzen der elastische Anteil, während für große Frequenzen der viskose Anteil dominiert. Der Übergang findet bei einer Frequenz statt, die dem Kehrwert der Retardationszeit entspricht.

Für das Maxwell-Element ergibt sich mit den Gleichungen 2.5, 2.8 und 2.13 bei einer

dynamischen Zugbelastung

$$\dot{\varepsilon}_M(t) = \frac{\dot{\sigma}(t)}{E_M} + \frac{\sigma(t)}{\eta_M} \quad (2.23)$$

Speichermodul  $E'$  und Verlustmodul  $E''$  sind gegeben durch

$$\begin{aligned} E'_M &= E_M \frac{\omega^2 \hat{\tau}_M^2}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_M^2} \\ E''_M &= E_M \frac{\omega \hat{\tau}_M}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_M^2} \end{aligned} \quad (2.24)$$

mit der Relaxationszeit  $\hat{\tau}_M$ , die äquivalent zur Retardationszeit des Kelvin-Voigt-Elements ist. Demzufolge dominiert für kleine Frequenzen der viskose Anteil, während für große Frequenzen der elastische Anteil dominiert. Der Übergang findet ebenfalls bei einer Frequenz statt, die dem Kehrwert der Relaxationszeit entspricht. Für den Verlustfaktor folgt aus Gleichung 2.24

$$\tan(\delta) = \frac{E_M}{\omega \eta_M} = \frac{1}{\omega \hat{\tau}_M} \quad (2.25)$$

Die Speicherkomplianz  $D'$  und die Verlustkomplianz  $D''$  ergeben sich analog zum Elastizitätsmodul des Kelvin-Voigt-Elements zu

$$\begin{aligned} D'(\omega) &= \frac{1}{E_M} \\ D''(\omega) &= \frac{1}{\omega \eta_M} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$D'$  ist also gleich dem Kehrwert des Elastizitätsmoduls des Hooke-Elements und  $D''$  ist antiproportional zur Viskosität des Newton-Elements und der Anregungsfrequenz.

In einem Elastomer kann jedoch nicht eine bestimmte Relaxations- bzw. Retardationszeit angegeben werden. Wie zu Beginn in Kapitel 2 dargelegt, haben die Molekülketten eine mehr oder weniger breite Längenverteilung, wodurch ein ganzes Relaxations- bzw. Retardationszeitspektrum existiert. Auch dieses Verhalten kann modellhaft ausschließlich mit Newton- und Hooke-Elementen beschrieben beschrieben werden, indem sie in einem generalisierten Ersatzmodell geeignet parallel und in Reihe geschaltet werden. Dazu wird nun das in Abbildung 2.18 dargestellte Maxwell-Wiechert-Modell betrachtet, in dem ein Hooke-Element und eine Anzahl  $n$  von Maxwell-Elementen parallel geschaltet sind [58].

Jedes  $j$ -te der  $n$  Maxwell-Elemente besitzt jeweils einen Elastizitätsmodul  $E_j$  und eine Viskosität  $\eta_j$  mit  $j = 1 \dots n$ . Daher besitzt auch jedes seine charakteristische Relaxationszeit  $\hat{\tau}_j$ . Wie zuvor addieren sich die Spannungen  $\sigma_j$  der einzelnen Komponenten zu einer Gesamtspannung, die Dehnungen  $\varepsilon_j$  sind alle gleich und identisch mit der Gesamtdehnung. Der

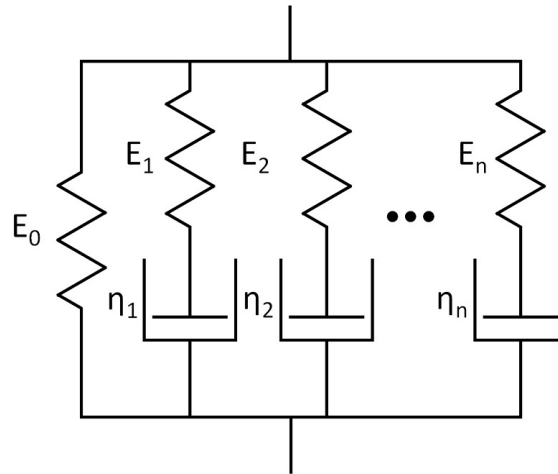


Abbildung 2.18: Maxwell-Wiechert-Modell als generalisiertes Ersatzmodell für einen viskoelastischen Festkörper mit n Relaxationszeiten.

komplexe Elastizitätsmodul lässt sich mit der Gleichung

$$E^*(\omega) = E_0 + \sum_{j=1}^n \frac{\sigma_j(t)}{\varepsilon(t)} = E_0 + \sum_{j=1}^n E_j^*(\omega) = E_0 + \sum_{j=1}^n \left( E_j \frac{\omega^2 \hat{\tau}_j^2}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_j^2} + i E_j \frac{\omega \hat{\tau}_j}{1 + \omega^2 \hat{\tau}_j^2} \right) \quad (2.27)$$

berechnen. Wird  $n = \infty$ , kann Gleichung 2.27 mit einem kontinuierlichen Relaxationszeit-spektrum  $H(\hat{\tau})$  geschrieben werden [59]:

$$E^*(\omega) = E_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\hat{\tau}) \left( \frac{\omega^2 \hat{\tau}^2}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} + i \frac{\omega \hat{\tau}}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} \right) d \ln(\hat{\tau}) \quad (2.28)$$

Für n in Reihe geschaltete Kelvin-Voigt-Elemente kann in analoger Weise eine komplexe Komplianz mit einem Retardationszeitspektrum  $L(\hat{\tau})$  angegeben werden.

$$D^*(\omega) = D_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\hat{\tau}) \left( \frac{1}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} + i \frac{\omega \hat{\tau}}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} \right) d \ln(\hat{\tau}) + \frac{1}{i \omega \eta_0} \quad (2.29)$$

Mit einem vorgeschalteten Hooke-Element mit einer Komplianz  $D_0$  und einem nachgeschalteten Newton-Element mit einer Viskosität  $\eta_0$  ist es möglich, auch ideal elastisches und ideal viskoses Verhalten zu beschreiben.

Weil der Elastizitätsmodul und die Komplianz experimentell wesentlich einfacher zu bestimmen sind, werden das Relaxations- und das Retardationszeitspektrum üblicherweise aus diesen Daten berechnet. Dafür kann eine iterative Methode angewendet werden, was am Beispiel zur Berechnung von  $H(\hat{\tau})$  mit Hilfe des Speichermoduls  $G'(\omega)$  wie folgt aussieht

[60]:

$$H(\hat{\tau}) = A(p)G'(\omega) \left. \frac{d \log(G'(\omega))}{d \log(\omega)} \right|_{\omega=1/\tau} \quad (2.30)$$

$$A(p) = \frac{2-p}{2\Gamma(2-0,5p)\Gamma(1+0,5p)}$$

$\Gamma(x)$  ist die Gammafunktion und  $p < 1$  gibt die lokale Steigung von  $H(\hat{\tau})$  bei  $\hat{\tau} = \omega^{-1}$  an. Bei einer doppellogarithmischen grafischen Darstellung von  $H(\hat{\tau})$  in Abhängigkeit von  $\hat{\tau}$  kann bei Elastomeren ein linearer Bereich mit der Steigung  $-m$  in der Nähe der  $T_G$  beobachtet werden. Hier ist die Approximierung  $H \sim \hat{\tau}^{-m}$  möglich, wobei  $m$  Werte zwischen null und eins annehmen kann.

### 2.5.3 Zeit-Temperatur-Superposition und WLF-Theorie

Sowohl die Anregungsfrequenz, als Kehrwert der Zeit, als auch die Temperatur haben einen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften von Gummi, insbesondere auf den Speicher-, Verlustmodul und -faktor [13]. Das geschieht derart, dass stets zwei Wertepaare aus jeweils einer Frequenz und einer Temperatur gefunden werden können, sodass  $E(f_1, T_1) = E(f_2, T_2)$  gilt, wobei  $E$  für eine viskoelastische Eigenschaft steht, z. B. den Elastizitätsmodul. Experimentelle Bedeutung hat dieses Prinzip dahingehend, dass die Abhängigkeit der Moduln für beliebige Temperaturen über einen Frequenzbereich von 10 Dekaden und mehr ermittelt werden kann, indem mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bei verschiedenen Temperaturen jeweils isotherm die Moduln in einem Frequenzbereich von nur drei oder vier Dekaden bestimmt werden. Anschließend kann diese Kurvenschar durch Verschiebung zu einer Masterkurve zusammengefügt werden. Dazu wird eine Referenztemperatur  $T_{ref}$  gewählt, deren Kurve nicht verschoben wird. Die Messung nicht bei niedrigeren Frequenzen durchzuführen spart erheblich Messzeit und bei höheren Frequenzen wäre eine Messung mit DMA gar nicht möglich.

Unter Ausnutzung der Zeit-Temperatur-Superposition stellten Williams, Landel und Ferry eine semi-empirisch ermittelte Gleichung für die Horizontalverschiebung auf, die sogenannte WLF-Gleichung [60–62]

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{f}{f_{ref}}\right) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (2.31)$$

Diese Gleichung stellt einen Bezug zwischen der Anregung eines Elastomers durch eine Temperatur einerseits und durch eine periodische mechanische Einwirkung andererseits her.

Durch einen Verschiebungsfaktor  $a_T$  kann eine Messkurve einer viskoelastischen Eigenschaft auf der logarithmischen Temperatur- oder Zeitachse bei Änderung des jeweils anderen Parameters physikalisch begründet verschoben werden.  $C_1$  und  $C_2$  sind hierbei Konstanten, die materialabhängig sind und jeweils für die Temperaturen eines Vulkanisats gelten. Wird als Referenztemperatur die  $T_G$  genommen, so wurden die beiden Konstanten universell für verschiedene Polymertypen näherungsweise zu  $C_1 = 17,44$  und  $C_2 = 51,6$  bestimmt [59, 62]. Der WLF-Gleichung zufolge hängen die viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren nur von der Temperaturdifferenz zur  $T_G$  ab. Sie besitzt aber nur Gültigkeit in einem Temperaturbereich von der  $T_G$  bis etwa  $100^\circ\text{C}$  darüber und nur für die amorphe Polymermatrix.

### 2.5.4 Masterkurven für Elastomere mit Füllstoffen

Hat sich im Vulkanisat ein Füllstoffnetzwerk ausgebildet, sorgt der in Kapitel 2.4 beschriebene Payne-Effekt dafür, dass die Eigenschaften des Elastomers, wie z. B. der Elastizitätsmodul, durch dieses Netzwerk beeinflusst werden und das Verhalten des Vulkanisats nicht vollständig durch die WLF-Gleichung beschrieben werden kann. Bei niedrigen Anregungsfrequenzen bzw. hohen Temperaturen ist dann eine vertikale Auffächerung der Masterkurve zu erkennen, weil dort das Füllstoffnetzwerk gegenüber der Polymermatrix die dynamische Steifigkeit des Materials dominiert. Abhilfe schaffen hier verschiedene Ansätze [63, 64], wie z. B. die separate Betrachtung der Polymermatrix auf der einen und des Füllstoffnetzwerks auf der anderen Seite [65–68]. Falls die Rezeptur bekannt ist, kann eine separate Bestimmung von  $a_T$  an einer Probe mit gleichen Mischungsbestandteilen, nur ohne Füllstoff, erfolgen. Alternativ kann die Messung bei genügend kleinen Deformationen im Bereich der linearen Viskoelastizität durchgeführt werden. In beiden Fällen werden neben den horizontalen Verschiebungsfaktoren zusätzlich vertikale Verschiebungsfaktoren  $b_T \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}$  bestimmt, die den Einfluss glasartiger Polymerbrücken in den nanoskopischen Zwischenräumen benachbarter Füllstoffpartikel berücksichtigen [69].  $R$  ist hier die universelle Gaskonstante und  $E_A$  eine scheinbare Aktivierungsenergie, welche die thermische Abhängigkeit dieser Polymerbrücken beschreibt. Wie aus der Proportionalitätsbeziehung zu erkennen ist, folgt  $b_T$  einer Arrhenius-Aktivierung. In dieser Arbeit wurden die Messungen im Bereich der linearen Viskoelastizität durchgeführt. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Verlustfaktor in diesem Bereich nicht vertikal verschoben ist, weil die Kramers-Kronig-Relation zwischen dem Speicher- und dem Verlustmodul gilt und beide betragsmäßig gleich vertikal verschoben sind [59, 65, 70, 71]. Dadurch kann auch bei einer Elastomermischung mit Füllstoff eine Masterkurve des Verlustfaktors (siehe Abbildung 2.20) durch Bestimmung horizontaler Verschiebungsfaktoren (siehe Abbildung 2.19) erstellt werden. Beim Speicher- und Verlustmodul existiert nach Anwendung

der horizontalen Verschiebungsfaktoren weiterhin die beschriebene vertikale Auffächerung bei kleinen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen, die bei beiden gleich ist. Bei zu großen Dehnungen ab etwa 0,2% sind Speicher- und Verlustmodul unterschiedlich stark vertikal verschoben und es müssen für beide Kurven separat die vertikalen Verschiebungsfaktoren bestimmt werden (siehe Abbildung 2.21). Insgesamt gilt für die Werte der beiden Moduln:

$$\begin{aligned} G'(f, T) &\rightarrow b_{T,G'} \cdot G'_T(a_T f) \\ G''(f, T) &\rightarrow b_{T,G''} \cdot G''_T(a_T f) \end{aligned} \quad (2.32)$$

So ist es möglich durch Anwendung der oben beschriebenen Prozedur viskoelastische Masterkurven von gefüllten Elastomeren zu erstellen. Die experimentelle Vorgehensweise, sie zu erhalten, ist in Kapitel 4.5 beschrieben.

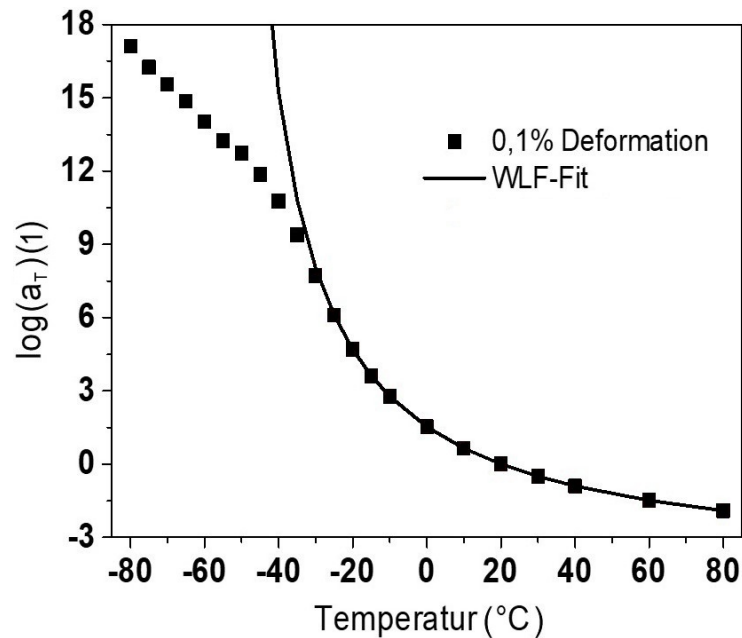


Abbildung 2.19: Beispiel von horizontalen Verschiebungsfaktoren und des dazugehörigen WLF-Fits. Etwa ab der  $T_G$  weicht der Fit ab, weil die WLF-Theorie unterhalb nicht gilt.

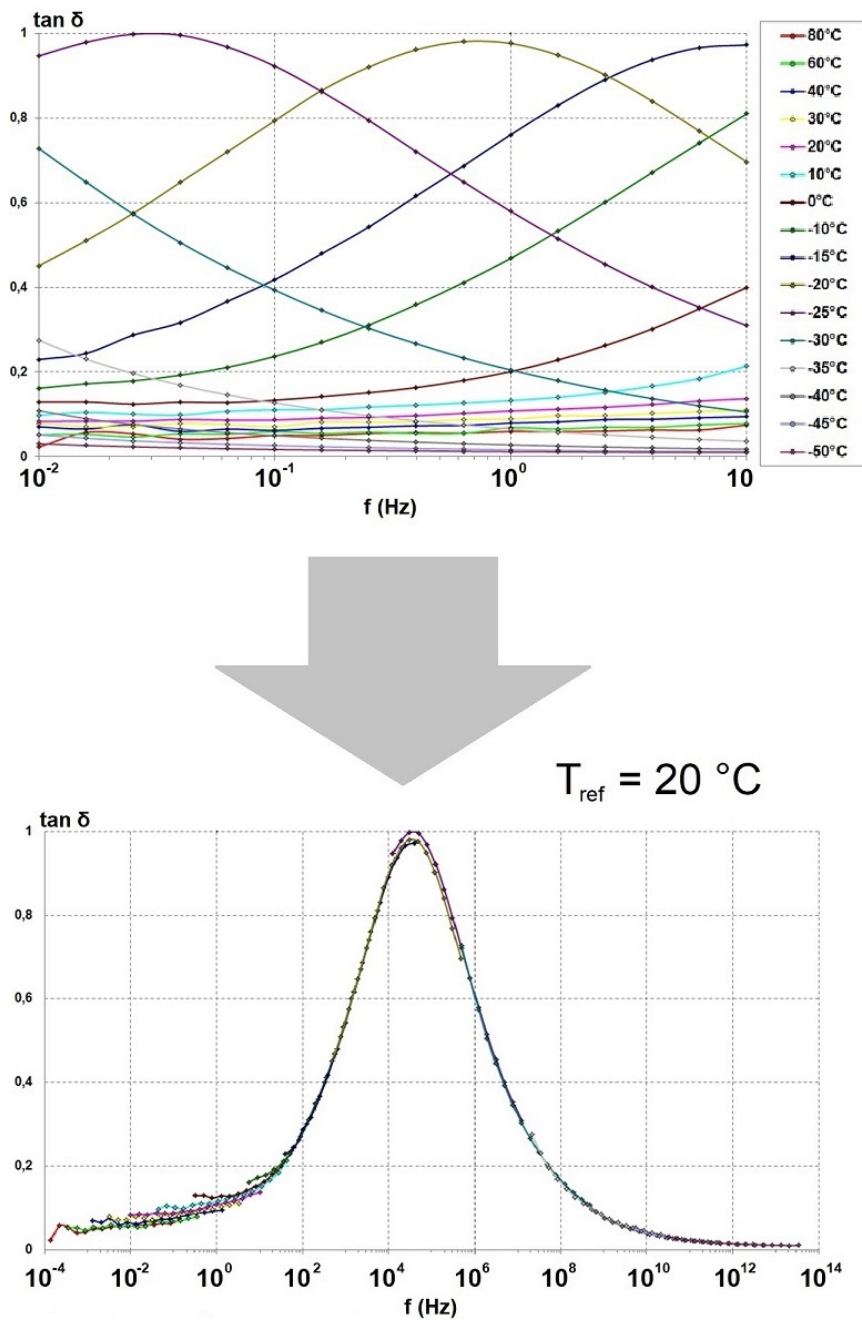


Abbildung 2.20: Beispiel einer Horizontalverschiebung von einzelnen, bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen, Messkurven zu einer Masterkurve des Verlustfaktors unter Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips.



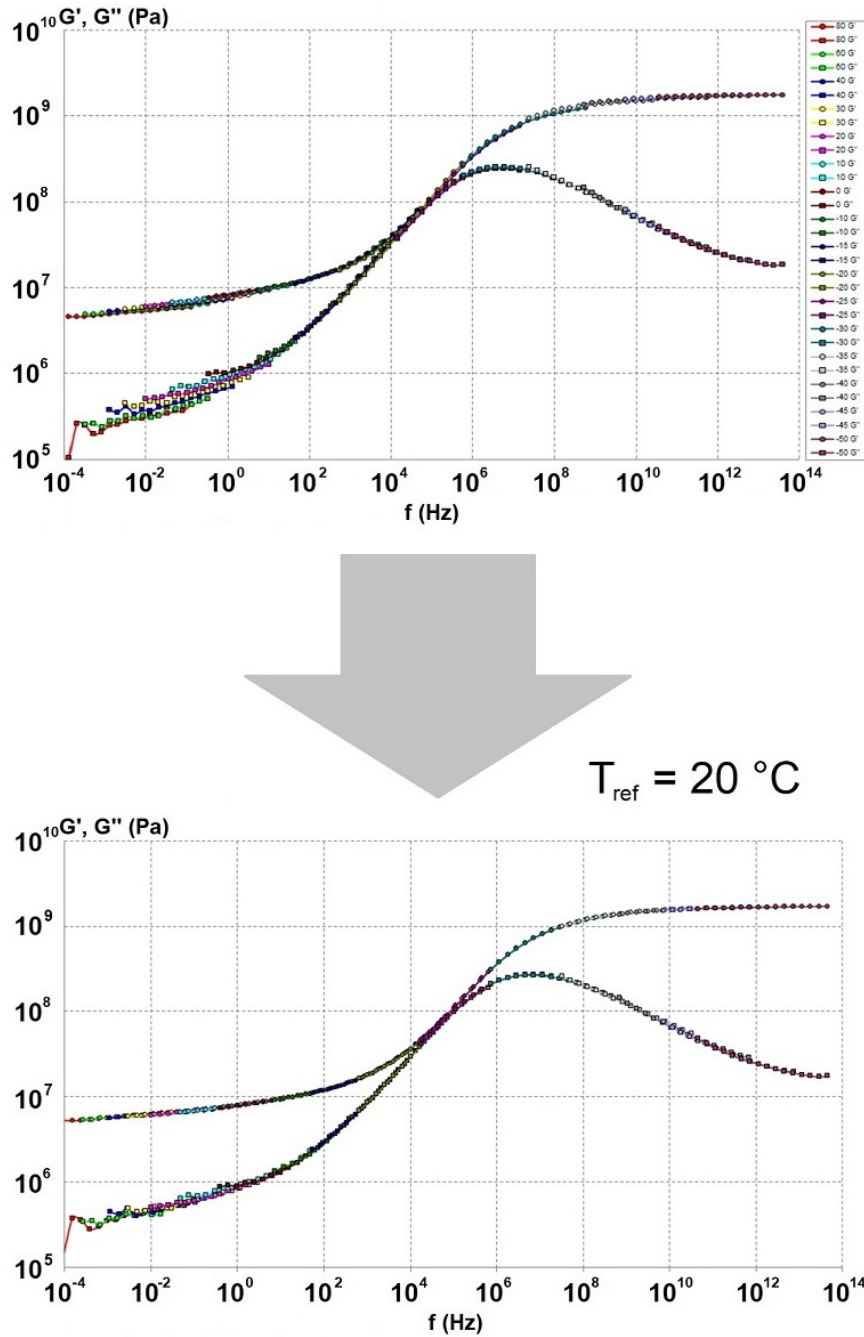


Abbildung 2.21: Beispiel einer Vertikalverschiebung einer Masterkurve. Die Verschiebung von Speicher- und Verlustmodul unterscheiden sich, weil die Messung außerhalb des Bereichs der linearen Viskoelastizität durchgeführt wurde.

# 3 Theorie

## 3.1 Reibung

Für die Bewegung eines Körpers in einem Medium oder auf einem anderen Körper wird eine Kraft  $F_R$  benötigt. Sie setzt sich aus vier verschiedenen, additiven Beiträgen zusammen, die separat betrachtet werden können (siehe auch Abbildung 3.1) [72–74]. Diese sind:

1. Adhäsion als Folge intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Reibpartner und der Trennung dieser.
2. Hysterese als Folge elastischer, plastischer und/oder viskoser Deformationen der Reibpartner.
3. Kohäsion als Folge der Oberflächenänderungen eines Reibpartners z. B. durch Risse oder Brüche, welche in Abrieb resultieren.
4. Hydrodynamik als Folge innerer Reibung eines beteiligten Fluids durch Scherung desselben.

Für die Reibkraft gilt also:

$$F_R = F_{adh} + F_{hys} + F_{koh} + F_{hyd} \quad (3.1)$$

Bei der Reibung zwischen Gummi und einer starren, rauen Gegenlauffläche, wie z. B. einem Metall oder Glas, entsteht die Hysterese in erster Näherung nur beim Gummi, weil die Deformation der viel härteren Gegenlauffläche vernachlässigt werden kann. Selbiges gilt für die Kohäsion, wobei auch der Beitrag der Kohäsion des Gummis selbst zur Gesamtreibung weniger als 1% beträgt und im Vergleich zur Adhäsion und Hysterese vernachlässigt werden kann [75]. Dies gilt insbesondere für wenig abrasive Oberflächen wie Wellen oder Kolben aus Metall oder Glas. Weiterhin tritt keine hydrodynamische Reibung auf, wenn keine Flüssigkeit zwischen beiden Reibpartnern vorhanden ist. Bei der Trockenreibung zwischen Gummi und einer rauen, starren Gegenlauffläche sind also nur Adhäsions- und Hysteresereibung relevant, während in Anwesenheit einer mehr oder weniger viskosen Flüssigkeit auch die hydrodynamische Reibung relevant ist und auch dominant sein kann. Die Reibung aufgrund des Strömungswiderstands der Luft wird im Folgenden vernachlässigt, weil bei den betrachteten

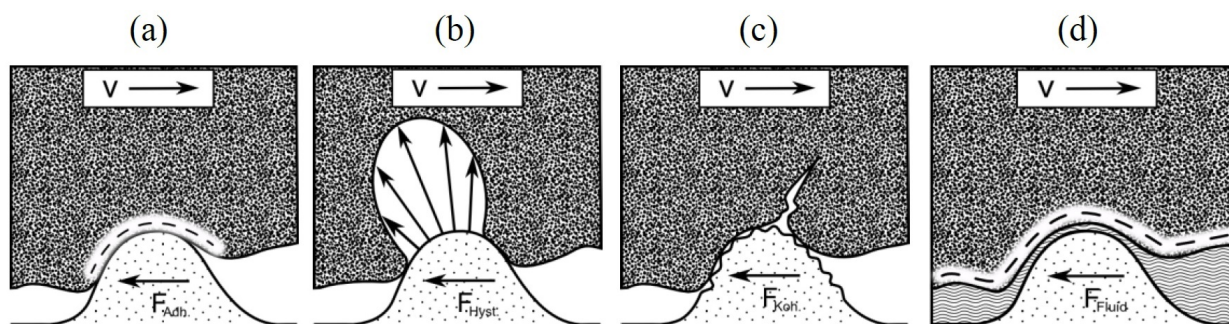


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Reibbeiträge zur gesamten Reibkraft. Die Adhäsion (a) entsteht durch intermolekulare Wechselwirkungen und hat bei trockenen und glatten Oberflächen einen höheren Anteil, während die Hysterese (b) durch lokale Deformationen des Gummis entsteht und bei nassen und rauen Oberflächen einen größeren Anteil ausmacht. Einen kleinen Beitrag liefert die Kohäsion (c), die durch die Bildung von Rissen im Gummi entsteht. Hydrodynamische Reibung (d) tritt nur bei Nassreibung auf, wenn eine Flüssigkeit geschert wird [18].

Geschwindigkeiten dieser Beitrag sehr klein gegenüber den anderen ist.

Die Reibung kann unterschieden werden in Haftreibung und Gleitreibung. Während der Haftreibung findet keine relative Bewegung zwischen beiden Reibpartnern statt. Dafür muss zuerst die maximale Haftreibungskraft  $F_{RH}$  überwunden werden. Zur Aufrechterhaltung der nachfolgenden Relativbewegung wirkt die Gleitreibungskraft  $F_{RG}$ , die kleiner ist als die maximale Haftreibungskraft [76]. Es kann der Fall eintreten, dass Haften und Gleiten abwechselnd auftreten. Dieses Phänomen ist als der „Stick-Slip-Effekt“ bekannt [77]. Dabei ist auch eine Periodizität möglich.

Als relevante Größe in der Tribologie wird der Reibungskoeffizient  $\mu$  angegeben, welcher die Reibungskraft  $F_R$  entlang der Achse der Bewegungsrichtung mit der Normalkraft  $F_N$  senkrecht zur Bewegungsebene in Beziehung setzt. Für Haft- und Gleitreibung kann jeweils ein eigener Koeffizient definiert werden:

$$\begin{aligned}\mu_H &= \frac{F_{RH}}{F_N} \\ \mu_G &= \frac{F_{RG}}{F_N}\end{aligned}\tag{3.2}$$

Mit Gleichung 3.1 lässt sich der Gleitreibungskoeffizient, im Folgenden auch als „Reibwert“ bezeichnet, auch schreiben als:

$$\mu_G = \mu_{adh} + \mu_{hys} + \mu_{koh} + \mu_{hyd}\tag{3.3}$$

Bei der Haftreibung treten im Reibkontakt zweier Festkörper keine kohäsiven oder hydrodynamischen Beiträge auf, weil ohne Bewegung kein Abrieb stattfinden kann bzw. sich noch kein Schmierfilm aufgebaut hat. Die Deformation des Gummis kann jedoch auch ohne Relativbewegung beginnen, sodass die Hysterese auch in gewissem Maß zur Haftreibung beitragen kann. Den größten Beitrag liefert hier aber die Adhäsionsreibung.

Der Reibwert hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. dem Druck  $p$  zwischen zwei Reibungspartnern, ihren Oberflächenenergien  $\gamma$ , der Bewegungsgeschwindigkeit  $v$  oder der dynamischen Viskosität  $\eta$  des Mediums. Der Druck zwischen beiden Reibpartnern im Reibkontakt wird auch als Last bezeichnet und ist als Quotient zwischen der Normalkraft und der nominellen Kontaktfläche  $A_0$  definiert.  $A_0$  ist die Kontaktfläche aus makroskopischer Sicht im Unterschied zur realen Kontaktfläche  $A_c$  aus mikroskopischer Sicht, die durch theoretische Überlegungen berechnet werden muss (siehe Gleichung 3.32).

#### 3.1.1 Hysterese-Reibtheorie

Bei der Bewegung von Gummi auf einer starren, rauen Oberfläche unter trockenen Bedingungen sind, wie im vorherigen Abschnitt eingeführt, zwei Reibungsarten von Bedeutung: Adhäsions- und Hysteresereibung. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass Adhäsionsreibung bei kleineren Geschwindigkeiten ein Maximum besitzt und Hysteresereibung erst bei größeren Geschwindigkeiten relevanter wird und zudem durch eine rauere Oberfläche begünstigt wird [78, 79]. Es gibt verschiedene theoretische Ansätze zur Beschreibung der Gummireibung [74, 80, 81]. Aktuell sind besonders zwei Theorien in Gebrauch, die eine fraktale Beschreibung der Oberfläche der Gegenauflfläche anwenden und ihre Wirkung auf das lineare viskoelastische Verhalten des Gummis berücksichtigen [82, 83]. Im Folgenden wird eine erweiterte Theorie nach *Klüppel* und *Heinrich* detaillierter erläutert, die in vielen Fällen experimentell bestätigt werden konnte [68, 69, 77, 84–87]. Sie beschreibt sowohl die Hysterese- als auch die Adhäsionsreibung unter Berücksichtigung der Mikro- und Makrorauheit der Gegenauflfläche und der viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers. Dabei wird die Gegenauflfläche - im Gegensatz zum in vielen Fällen viel weicheren Gummi - als komplett starr angenommen und die Oberfläche des Gummis als perfekt glatt.

Der Charakterisierung der rauen Gegenauflfläche hingegen kommt große Bedeutung zu, weil sie maßgeblich dazu beiträgt, wie groß die wahre Kontaktfläche mit dem Gummi ist. Diese wiederum trägt maßgeblich zur (Adhäsions-)Reibung bei. Viele Oberflächen, gegen die Gummiprodukte reiben, sind selbstähnlich [88] und von fraktaler Natur, für deren theoretische Beschreibung Methoden der statistischen Physik notwendig sind [89–91]. Bei realen Oberflächen gibt es Grenzen bzgl. der Länge, in denen sie selbstähnlich sind. Der Übergang

zur atomaren, geordneten Struktur stellt die untere Grenze dar und liegt bei ca. 1 Å. Bei der oberen Grenze muss zwischen der Korrelationslänge  $\xi_{\perp}$  der vertikalen Richtung und der Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  der lateralen Richtung unterschieden werden.  $\xi_{\parallel}$  stellt die Länge dar, ab der, statistisch gesehen, keine neue Information über die Oberflächentopographie gewonnen werden kann, wohingegen  $\xi_{\perp}$  über die Varianz  $\sigma^2$  berechnet werden kann [82]:

$$\xi_{\perp} = \sqrt{2\sigma^2} \quad (3.4)$$

Eine wichtige Funktion zur statistischen Analyse eines Höhenprofils einer Oberfläche ist die HDK:

$$C_z(\lambda) = \langle (z(x + \lambda) - z(x))^2 \rangle \quad (3.5)$$

Sie ist abhängig von der Schrittweite  $\lambda$  in lateraler Richtung. Für jedes  $\lambda$  werden die Höhen aller Wertepaare im Bereich  $x+\lambda$  gemittelt. Für selbstähnliche Oberflächen ergibt sich eine Funktion, die ab  $\xi_{\parallel}$  gegen  $\xi_{\perp}$  strebt und in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die Steigung der HDK für  $\lambda < \xi_{\parallel}$  in einer doppelt logarithmischen Auftragung entspricht dem doppelten Hurst-Exponenten  $H$ , der zwischen 0 und 1 liegt. Aus ihm lässt sich die fraktale Dimension  $D_f$  mit dem Zusammenhang  $D_f = \delta - H$  berechnen, wobei  $\delta$  die Dimension des Raums ist, in dem das System eingebettet ist. Im Weiteren gilt also  $\delta = 3$ . Lässt sich bei der Oberfläche eine Makro- und eine Mikrostruktur mit einer fraktalen Dimension  $D_M$  bzw.  $D_m$  unterscheiden, sollte ein bifraktaler Ansatz mit zwei verschiedenen Steigungen der HDK für  $\lambda < \xi_{\parallel}$  angewendet werden [87]. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen wird mit  $\lambda_x$  gekennzeichnet. Bis zur vertikalen Korrelationslänge kann die HDK in den jeweiligen Bereichen wie folgt berechnet werden:

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \left( \frac{\lambda}{\xi_{\parallel}} \right)^{2H_M}, \text{ wenn } \lambda_x < \lambda < \xi_{\parallel} \quad (3.6)$$

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \left( \frac{\lambda_x}{\xi_{\parallel}} \right)^{2H_M} \left( \frac{\lambda}{\lambda_x} \right)^{2H_m}, \text{ wenn } \lambda < \lambda_x$$

Dieser Ansatz kann theoretisch auch auf multifraktale Oberflächen erweitert werden, für die in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen ist der bifraktale Ansatz jedoch ausreichend. Aus der HDK werden also fünf Deskriptoren ( $\xi_{\parallel}$ ,  $\xi_{\perp}$ ,  $D_M$ ,  $D_m$ ,  $\lambda_x$ ) gewonnen, mit denen die Oberflächentopographie in erster Näherung vollständig charakterisiert werden kann.

Bisher wurde die Oberflächenrauheit im Ortsraum betrachtet und so die Deskriptoren definiert. Eine analoge Beschreibung ist mathematisch auch im Frequenzraum möglich. Bei der Betrachtung eines Höhenprofils fällt auf, dass es auch durch eine Überlagerung von

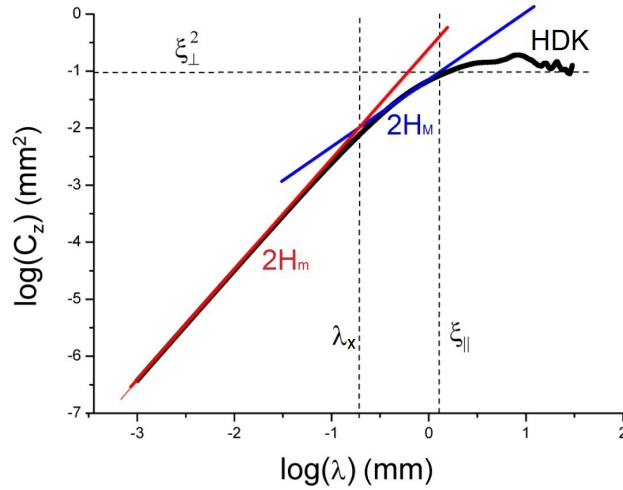


Abbildung 3.2: HDK einer Oberfläche mit einer Makro- und einer Mikrostruktur (aus [86]).

endlich vielen Sinusfunktionen mit verschiedenen Frequenzen  $f$  und Amplituden  $a$  dargestellt werden kann, wie als Beispiel in Abbildung 3.3 gezeigt wird. Ein Höhenprofil  $z(x)$  kann also geschrieben werden als

$$z(x) = \sum_{i=1}^n a_i \sin(f_i x) \quad (3.7)$$

Die unterschiedlichen Anteile dieser Funktionen am resultierenden Höhenprofil werden durch die PSD (vom englischen „power spectral density“)  $S(\omega)$  erfasst. Diese kreisfrequenzabhängige Funktion gibt an, mit welcher Intensität die jeweilige, zu einer bestimmten Frequenz gehörende Sinusfunktion im Höhenprofil auftritt. Sie kann durch eine Fourier-Transformation aus dem gemessenen Höhenprofil berechnet werden. Dafür wird zunächst die Autokorrelationsfunktion  $\Gamma_z$  bestimmt,

$$\Gamma_z(\lambda) = \langle z(x + \lambda)z(x) \rangle - \langle z(x) \rangle^2 \quad (3.8)$$

Sie beschreibt die Korrelation der Höhen des Profils untereinander und hängt mit der HDK über die Varianz zusammen [82]:

$$C_z(\lambda) = 2(\sigma^2 - \Gamma_z(\lambda)) \quad (3.9)$$

Unter Ausnutzung des Wiener-Chintschin-Theorems [92, 93] kann dann aus  $\Gamma_z$  mittels einer Fourier-Transformation die PSD berechnet werden:

$$S(\omega) = \int_{\omega_{min}}^{\infty} \Gamma_z(\lambda) e^{-i\omega\lambda} d\lambda \quad (3.10)$$

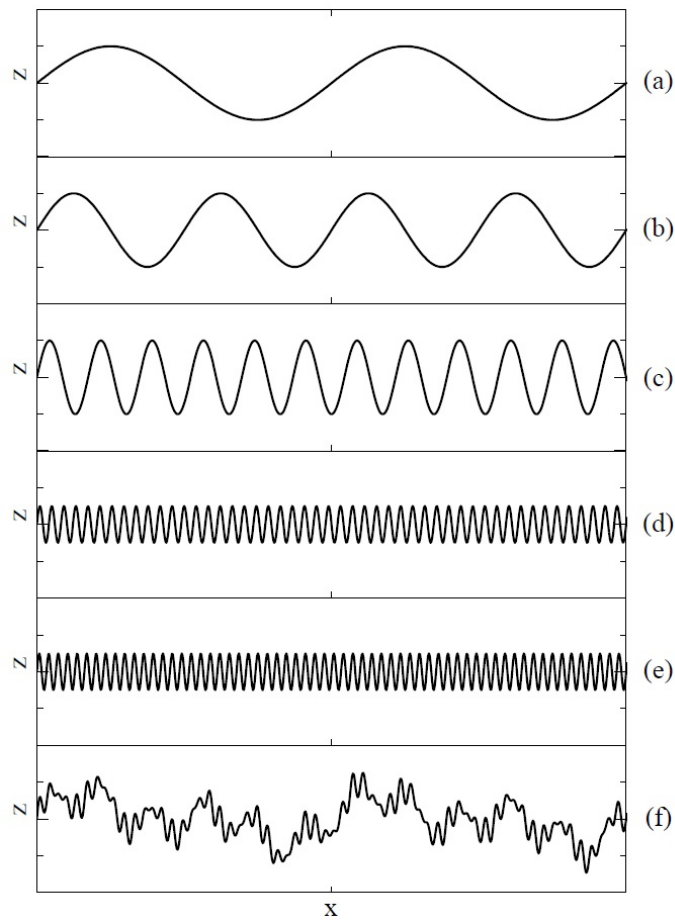


Abbildung 3.3: Beispielfhafte Zusammensetzung eines Höhenprofils (f) aus der Überlagerung verschiedener Sinusfunktionen (a) - (e) mit unterschiedlichen Frequenzen und Amplituden [18].

Die minimale Kreisfrequenz  $\omega_{min}$  wird hier mit der Geschwindigkeit  $v$  durch die inverse parallele Korrelationslänge bestimmt [82]:

$$\omega_{min} = \frac{2\pi v}{\xi_{||}} \quad (3.11)$$

Wie die HDK kann auch die PSD multifraktal dargestellt werden [77, 82, 85–87]). Für selbstähnliche Oberflächen kann die PSD in bifraktaler Schreibweise mittels der Oberflächenskriptoren ausgedrückt werden [86]:

$$S_M(\omega) = S_{0,M} \left( \frac{\omega}{\omega_{min}} \right)^{-\beta_M}, \text{ wenn } \omega_{min} < \omega < \omega_x$$

$$S_m(\omega) = S_{0,m} \left( \frac{\omega}{\omega_x} \right)^{-\beta_m}, \text{ wenn } \omega_x < \omega \quad (3.12)$$

Es gilt  $\beta_i = 2H_i + 1 = 7 - 2D_i$ , wobei  $i$  entweder für den Makrobereich  $M$  oder den Mikrobereich  $m$  steht, und  $\omega_x = 2\pi v/\lambda_x$  für die Grenzkreisfrequenz zwischen beiden Bereichen sowie:

$$S_{0,M} = \frac{(3 - D_M)\xi_{\perp}^2}{2\pi v\xi_{\parallel}}$$

$$S_{0,m} = \frac{(3 - D_M)\xi_{\perp}^2}{2\pi v\xi_{\parallel}} \left(\frac{\omega_x}{\omega_{min}}\right)^{-\beta_M} \quad (3.13)$$

Eine idealisierte Darstellung der bifraktalen HDK und PSD ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

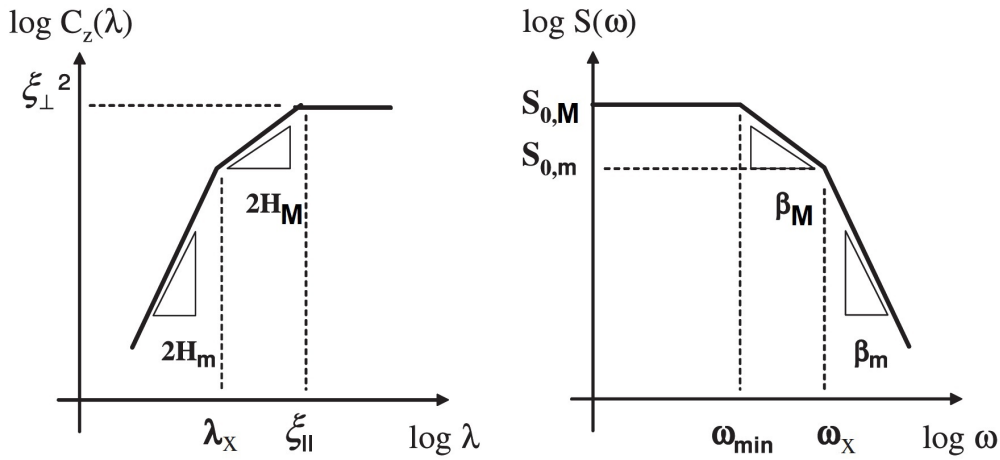


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der HDK (links) und der PSD (rechts) jeweils mit einem bifraktalen Ansatz (nach [86]).

Wie zuvor eingeführt wurde, ist die Kontaktfläche zwischen dem Gummi und der Gegenauflfläche für das Reibverhalten von großer Bedeutung. Diesbezüglich soll zunächst die nominelle Kontaktfläche  $A_0$  aus makroskopischer Sicht betrachtet werden und später die wahre Kontaktfläche  $A_{c,0}$  aus mikroskopischer Sicht.

Für einen Kontakt zwischen einer Gummiplatte und einer ebenen Gegenauflfläche ist die nominelle Kontaktfläche einfach das Produkt aus Länge und Breite der in Kontakt stehenden Fläche. Komplizierter wird es, wenn nicht solch ein Platte-Platte-Kontakt besteht, sondern z. B. ein Kugel-Platte- oder ein Zylinder-Platte-Kontakt. Die ersten bekannten, wissenschaftlichen Arbeiten dazu gehen auf *Hertz* zurück, der verschiedene Kontaktgeometrien für den Fall zweier sich berührender, elastischer Halbräume 1 und 2 behandelte, zwischen denen alle Kräfte parallel zu  $F_N$  wirken und gering genug sind, dass noch linear-elastisches Verhalten herrscht und die Kontaktfläche klein gegenüber den Abmessungen der Körper ist [94]. Dazu



fürte er einen reduzierten Elastizitätsmodul  $E_r$ , wie folgt ein:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (3.14)$$

mit der Poisson-Zahl  $\nu$ . Bei Kontakten zwischen Gummi als Körper 1 und einer starren Oberfläche als Körper 2 gilt  $E_2 \gg E_1$ . Außerdem kann Gummi als inkompressibel betrachtet werden, woraus  $\nu_1 = 0,5$  folgt. Daraus ergibt sich für den Kontaktradius  $a_K$  zwischen einer Stahlkugel mit dem Radius  $r$  und einer Gummiplatte

$$a_K = \left( \frac{F_N r}{E_1} \right)^{1/3} \quad (3.15)$$

und für die Eindringtiefe  $h_K$  der Kugel in die Gummiplatte

$$h_K = r^{-1/3} \left( \frac{9F_N}{16E_1} \right)^{2/3} \quad (3.16)$$

Die nominelle Kontaktfläche lässt sich dann berechnen durch:

$$A_{0,K} = \pi a^2 = \pi \left( \frac{F_N r}{E_1} \right)^{2/3} \quad (3.17)$$

Wie zu erkennen ist, besteht die Proportionalität  $A_{0,K} \sim F_N^{2/3}$ . Unter der Annahme  $F_R \sim A_{0,K}$  folgt mit Gleichung 3.2 die Proportionalität  $\mu \sim F_N^{-1/3}$ . Das bedeutet, dass mit steigender Last der Reibwert sinkt [85].

Für den Fall eines Linienkontakts zwischen einem Zylinder mit dem Radius  $r$  und der Länge  $l$  und einer Platte gelten die Formeln für einen Kontakt zwischen zwei parallelen Zylindern, von denen einer einen unendlichen Radius besitzt. Wird erneut die Poisson-Zahl für Gummi eingesetzt und die Annahme getroffen, dass der Elastizitätsmodul von Gummi viel kleiner ist als der von Metall, gilt für die Kontaktbreite  $a_Z$

$$a_Z = \left( \frac{12F_N r}{\pi E_1 l} \right)^{1/2} \quad (3.18)$$

Die nominelle Kontaktfläche lässt sich dann berechnen durch:

$$A_{0,Z} = l a = \left( \frac{12F_N r l}{\pi E_1} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

Für den Druck gilt allgemein  $p = F/A$ , woraus sich der mittlere Druck in einem Kugel-Platte-

bzw. Zylinder-Platte Kontakt folgendermaßen berechnen lässt:

$$\begin{aligned}\bar{p}_K &= \frac{F_N}{\pi} \left( \frac{E_1}{F_N r} \right)^{2/3} \\ \bar{p}_Z &= \left( \frac{F_N \pi E_1}{12rl} \right)^{1/2}\end{aligned}\tag{3.20}$$

Ist eine Anzahl  $n$  von Kugeln oder Zylindern starr miteinander verbunden, entstehen separate Ellipsen- oder Linienkontakte, auf die sich die Normalkraft gleichmäßig verteilt. In den Gleichungen 3.15 - 3.20 muss  $F_N$  dann durch  $F_N/n$  substituiert werden.

Wird die Kontaktfläche nun auf mikroskopischer Ebene betrachtet, befinden sich eine beliebige Anzahl von Hertz-Kugeln nebeneinander, die die Oberfläche beschreiben. Nach der Hertzschen Kontakttheorie muss die Entfernung dabei so gewählt werden, dass sich die Kugeln gegenseitig nicht beeinflussen. Für Oberflächen mit einer Rauheit ist diese Beschreibung nicht mehr hinreichend, denn sie berücksichtigt nicht die Höhenverteilung der Kontakte. Es ist eine Anpassung erforderlich, in der die Kugeln in unterschiedliche Höhen gelegt werden [95]. Durch diese Methode von *Greenwood* und *Williamson* wird eine normierte Verteilungsfunktion  $\Phi(z)$  eingeführt, mit der die Kugeln in ihrer Höhe verteilt sind. Die gesamte, reale Kontaktfläche  $A_c$  ist dann die Summe der Kontaktflächen  $A_i$  der einzelnen Kugeln, die in ihren Beiträgen unterschiedlich sind. Bei starker Rauheit kann es auch vorkommen, dass eine Kugel keinen Kontakt hat. Die integrale Schreibweise mit der normierten Verteilungsfunktion lautet

$$A_c = \pi r N \int_d^\infty (z - d) \Phi(z) dz\tag{3.21}$$

mit dem Abstand  $d$  zwischen der Gummioberfläche und den mittleren Höhenschwankungen  $\langle z \rangle$  der Kugeln und ihrer Anzahl  $N$ . Die Eindringtiefe der jeweiligen Kugel ist dann die Differenz zwischen ihrer Höhe und dem Abstand  $d$ . Ein schematisches Beispiel dieser Situation von einem Gummi auf einer starren, rauen Gegenauflfläche ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Anzahl  $n$  der tatsächlichen Kontakte zwischen den Kugeln und dem Gummi kann berechnet werden durch

$$n = N \int_d^\infty \Phi(z) dz\tag{3.22}$$

Analog zur Oberfläche kann auch die Normalkraft als Summe der Kräfte  $F_{N,i}$  an den einzelnen Kugeln berechnet werden:

$$F_N = \sum_{i=1}^N F_{N,i} = \frac{16}{9} E_1 N \sqrt{r} \int_d^\infty (z - d)^{3/2} \Phi(z) dz\tag{3.23}$$

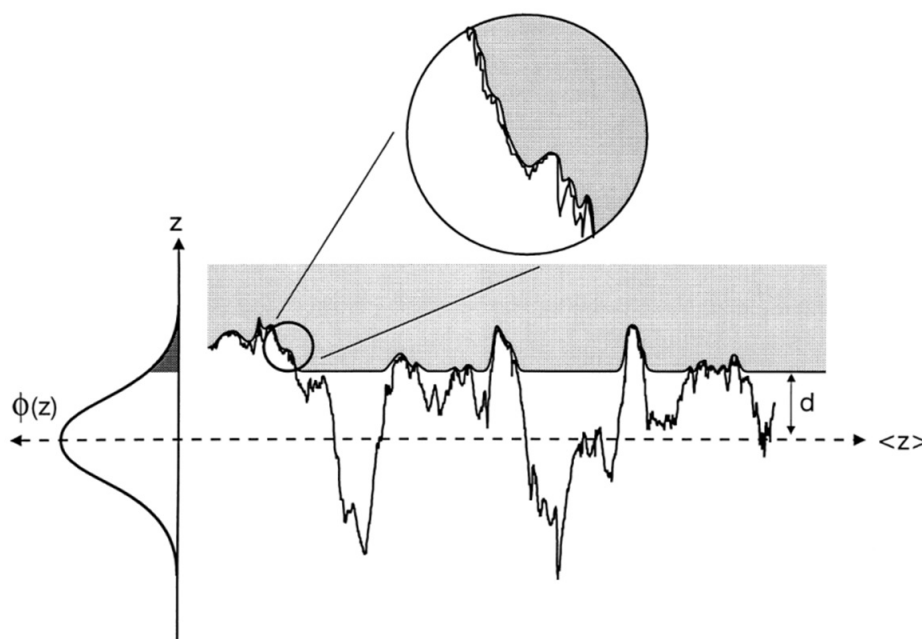


Abbildung 3.5: Kontakt zwischen einem Gummi und einem starren Körper mit einer rauhen Oberfläche aus [82]. Die Entfernung  $d$  zwischen Gummioberfläche und mittlerer Höhe der starren Oberfläche ist von der Normalkraft und der Härte des Gummis abhängig. In der vergrößerten Ansicht ist zu sehen, dass der Gummi auch in die Kavitäten der Mikrorauheit nicht vollständig eindringt.

Aus den Gleichungen 3.21 - 3.23 kann die GW-Funktion  $F_n$  abgeleitet werden [95]:

$$F_n(t) = \int_t^\infty (z - t)^n \Phi(z) dz \quad (3.24)$$

Hier ist  $t = d/\tilde{\sigma}$  der normierte Abstand bzgl. der Standardabweichung  $\tilde{\sigma}$  der Höhenverteilung und  $n$  steht für 0, 1 oder  $3/2$ . Mit dieser Funktion können die Gleichungen 3.21 - 3.23 vereinfacht geschrieben werden:

$$\begin{aligned} n &= N \cdot F_0(t) \\ A_c &= \pi r N \cdot F_1(t) \\ F_N &= \frac{16}{9} |E^*(\omega)| N \sqrt{r} \cdot F_{3/2}(t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Wird weiterhin eine direkte Proportionalität zwischen der Kontaktfläche und der Reibkraft vorausgesetzt, folgt mit Gleichung 3.2:

$$\mu \sim A_c / F_N \sim F_1 / F_{3/2} \quad (3.26)$$

Der Reibwert ist also antiproportional zum realen mittleren Druck  $\bar{p}_c$  im Reibkontakt und hat keine Abhängigkeit von der Anzahl der Kontakte, sondern von deren mittlerem Radius, der dynamischen Steifigkeit  $|E^*(\omega)|$  des Gummis wegen der zeitabhängigen Deformationen während des Reibvorgangs und den GW-Funktionen  $F_1$  und  $F_{3/2}$  [87]. Diese beiden Funktionen wiederum sind von der spezifischen Höhenverteilung der Gegenauflfläche abhängig, wodurch die Druckabhängigkeit des Reibwerts hauptsächlich durch deren Oberflächentopographie bestimmt wird.

Wie bereits erwähnt gelten die Überlegungen gemäß der GW-Theorie nur, wenn sich die Kugeln gegenseitig nicht beeinflussen. Bei höheren Drücken und raueren Oberflächen können sich die lokalen Deformationsfelder jedoch überschneiden. Dadurch werden die Berechnungen der realen Kontaktfläche und der mittleren Eindringtiefe  $\langle z_p \rangle$  der Asperitäten der Oberfläche in den Gummi ungenau. Durch eine Modifikation kann dem aber Abhilfe geschaffen werden. Statt der normierten Höhenverteilung  $\Phi(z)$  wird durch eine affine Transformation mit einem Parameter  $s$  die GHV  $\Phi_s(z)$  (siehe Abbildung 3.6) mit einer festen oberen Grenze  $z_{max}$  eingeführt:

$$z_s = z_{max} + \frac{z - z_{max}}{s} \quad (3.27)$$

Entlang dieser GHV werden die Kugeln gemäß der GW-Theorie mit einem festen Radius

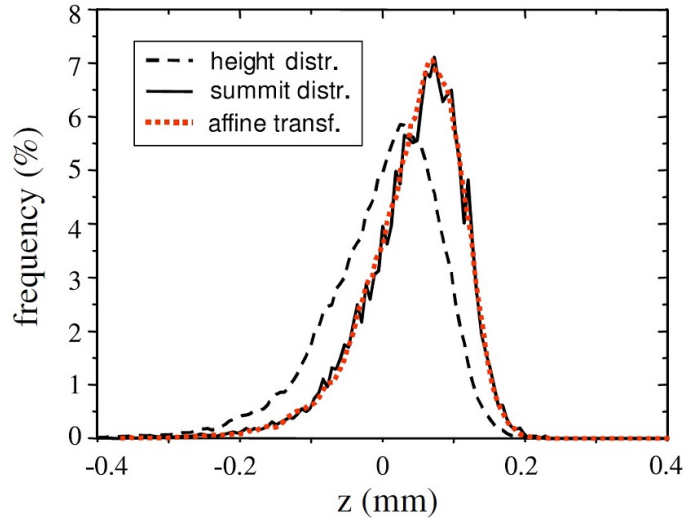


Abbildung 3.6: Höhenverteilung (gestrichelte schwarze Linie) und GHV (durchgezogene schwarze Linie) derselben Oberfläche aus Korund. Die GHV entsteht durch eine affine Transformation (gestrichelte rote Linie) mit einem Fit-Parameter  $s$ , der hier mit einem Wert von 1,2 die GHV am besten wiedergibt [86].

$r = \xi_{||}^2 / (4\pi^2 \xi_{\perp})$  angeordnet (berechnet mit Hilfe der Oberflächendesriptoren aus der Theorie von Klüppel und Heinrich) und so die Oberflächenrauheit approximiert. Der Abstand

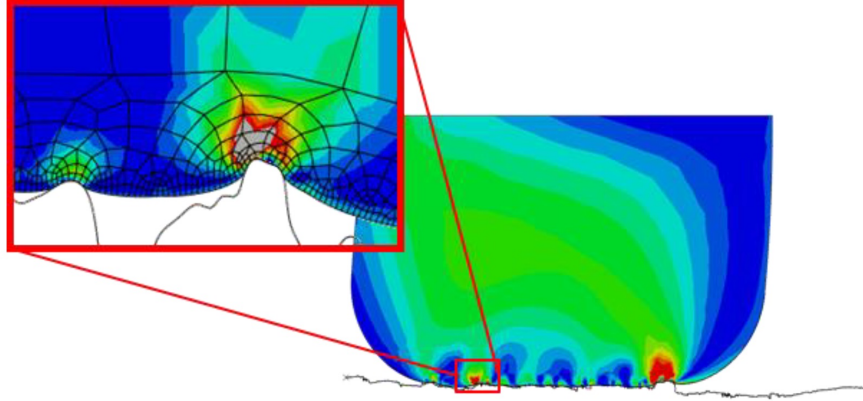


Abbildung 3.7: Numerische Simulation der Deformation eines Elastomers auf einer starren, rauhen Oberfläche [96].

zwischen den einzelnen Kugeln beträgt jeweils  $\xi_{\parallel}$ . Nach diesem Modell stehen ausschließlich die jeweils lokalen Asperitäten innerhalb eines Intervalls der parallelen Korrelationslänge in Kontakt mit dem Gummi und beeinflussen sich nicht gegenseitig. Dies konnte in numerischen Simulationen bestätigt werden (siehe Abbildung 3.7). Wird  $\langle z \rangle = 0$  vorausgesetzt, können der Mittelwert  $\langle z_s \rangle$  und Standardabweichung  $\tilde{\sigma}_s$  von  $\Phi_s(z)$  wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle z_s \rangle &= z_{max} \left( 1 - \frac{1}{s} \right) \\ \tilde{\sigma}_s &= \frac{\tilde{\sigma}}{s} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Für  $s > 1$ , was bei den typischen Werten zwischen 1,2 und 1,6 des affinen Parameters der Fall ist, ist  $\Phi_s(z)$  schmaler als  $\Phi(z)$  und zu höheren  $z$ -Werten verschoben. Dieses Verhalten ist anschaulich in Abbildung 3.8 dargestellt.

Die Eindringtiefe der Makroasperitäten der GHV in den Gummi wird ebenfalls mit Hilfe der affinen Transformation beschrieben, indem  $s$  auf den normierten Abstand angewendet wird:

$$t_s = ts - \frac{\langle z_s \rangle}{\tilde{\sigma}_s} = \frac{d_s}{\tilde{\sigma}_s} \quad (3.29)$$

mit  $d_s = d - \langle z_s \rangle$ . Die einzelnen (normierten) Werte für die Abstände zwischen der undeformierten Gummioberfläche und der Höhenverteilung bzw. GHV müssen numerisch im Rahmen der Theorie von *Klüppel* und *Heinrich* durch folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$p_0 = \frac{F_N}{A_0} \approx \frac{0,53\xi_{\perp}|E^*(\omega_{min})|}{\pi\xi_{\parallel}} F_{3/2}(t_s) \quad (3.30)$$

$p_0$  ist der nominelle (makroskopische) Druck im Kontakt und es wurde Gleichung 3.11 be-

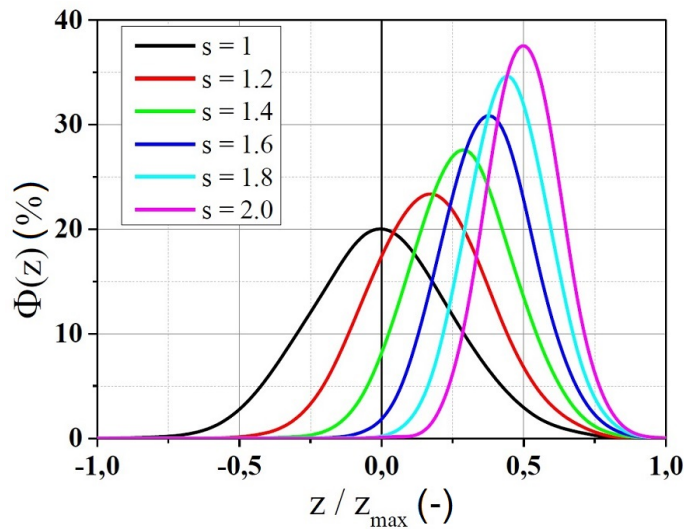


Abbildung 3.8: Einfluss des Werts des affinen Parameters  $s$  auf das Maximum und die Breite einer Höhenverteilung [18].

rücksichtigt. Die Eindringtiefen hängen also von der Oberflächenrauheit der Gegenauflfläche und dem dynamischen Verhalten des Gummis ab.

Wie bereits angekündigt, muss die Kontaktfläche zwischen dem Gummi und seiner Gegenauflfläche auch auf mikroskopischer Ebene betrachtet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Reibkraft proportional zur Fläche des Reibkontakts ist und diese Fläche von der Oberflächenrauheit abhängt. Für die Bestimmung einer fraktalen Oberfläche ist der Maßstab entscheidend, der für die Messung zugrunde gelegt wird. Mit der sogenannten „Yardstick“-Methode wird die Oberfläche mit einer Monolage von Kugeln mit einem bestimmten Durchmesser belegt, ähnlich der Hertz-Kugeln. Es ist leicht verständlich und in Abbildung 3.9 sichtbar, dass mit abnehmendem Durchmesser dieser Kugeln die Summe ihrer Oberflächen zunimmt, die sich als Monolage auf derselben, fraktalen Oberfläche anordnen können [88, 97, 98]. Der Grund ist, dass Kugeln mit kleinerem Durchmesser in Kavitäten der Oberfläche vordringen können, die größere Kugeln nicht besetzen können. Theoretisch können die Kugeln beliebig klein werden, was zu einer unendlich großen Oberfläche führen würde. Bei realen Oberflächen ist der experimentelle Zugang nach unten auf die Größe der atomaren Skala begrenzt. Typische Kugelgrößen liegen im Bereich von einigen hundert Pikometern, was etwa dem van-der-Waals-Radius von Stickstoff- oder Helium-Molekülen entspricht.

Für Kugelgrößen oberhalb der parallelen Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  ist die so ermittelte Oberfläche gleich der nominellen Oberfläche  $A_0$  und unabhängig vom Radius der Kugeln [82]. Unterhalb von  $\xi_{\parallel}$  hängt die reale Kontaktfläche vom verwendeten Maßstab  $\lambda$  der Kugeln

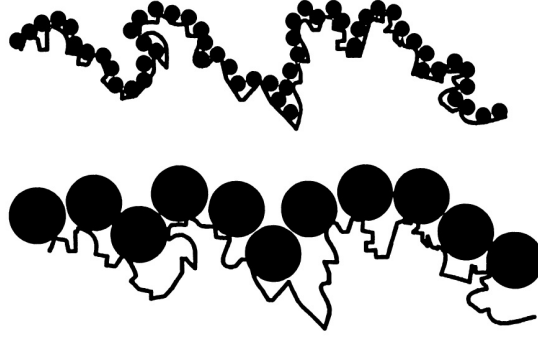


Abbildung 3.9: Messung derselben, fraktalen Oberfläche durch Kugeln verschiedenen Maßstabs. Augenscheinlich wird bei kleineren Kugeln eine größere Oberfläche gemessen, weil sie in kleinere Kavitäten vordringen können [82].

und der fraktalen Dimension ab:

$$A_c(\lambda) = A_0 \left( \frac{\lambda}{\xi_{\parallel}} \right)^{2-D_f} \quad (3.31)$$

Wird als Maßstab  $\lambda = 10^{-4}\xi_{\parallel}$  gewählt, so ist z. B. bei einer Brownschen Oberfläche mit einer fraktalen Dimension von 2,5  $A_c$  um einen Faktor 100 größer als  $A_0$ . Im bifraktalen Ansatz lässt sich  $A_c$  schreiben als [85]

$$A_c(\lambda) = A_{c,0} \left( \frac{\lambda_x}{\xi_{\parallel}} \right)^{2-D_M} \left( \frac{\lambda_{min}}{\lambda_x} \right)^{2-D_m} \quad (3.32)$$

mit der Außenkontaktfläche

$$A_{c,0} = \frac{1}{2}\pi\lambda_c^2 F_0(t) n_s A_0 \quad (3.33)$$

Der Ausdruck  $0,5\pi\lambda_c^2$  beschreibt die mittlere Kontaktfläche einer sphärischen Nanoasperität und  $n_s$  deren Dichte [18]. Durch Kenntnis der minimalen Längenskala  $\lambda_{min}$  kann  $A_c$  auch geschrieben werden als

$$A_c(\lambda_{min}) \approx A_0 \left( \frac{\xi_{\parallel} \cdot F_0^2(t) \cdot F_{3/2}(t_s) \cdot |E^* \left( \frac{2\pi\nu}{\xi_{\parallel}} \right)| \cdot \tilde{n}_s^2}{808\pi \cdot s^{3/2} \cdot \xi_{\perp} \cdot |E^* \left( \frac{2\pi\nu}{\lambda_{min}} \right)|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.34)$$

mit  $\tilde{n}_s = n_s \lambda_c^2 \pi \sqrt{108}$ . Für eine detaillierte Herleitung wird auf [82] und [87] verwiesen.

Die reale Kontaktfläche zwischen Gummi und einer starren, rauen Gegenauflfläche wird also aus ihrer nominellen Kontaktfläche abgeleitet mit einem Korrekturfaktor, der von der Gegenlaufoberflächentopographie, den dynamischen Eigenschaften des Elastomers und der

relativen Gleitgeschwindigkeit abhängt, die zusammen mit der Oberflächentopographie die Anregungsfrequenz des Gummis bestimmt.

Die Asperitäten der Gegenlauffläche deformieren den Gummi. Ein Teil dieser kinetischen Energie wird im Gummi dissipiert und verursacht so eine Kraft  $F_{hys}$ , die als Hysterese-reibkraft bezeichnet wird und maßgeblich nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 zum Reibwert beiträgt. Dies soll im Folgenden näher betrachtet werden. Die Dissipationsenergie innerhalb eines angeregten Volumens  $V$  kann bei uniaxialer Deformation mit Hilfe der Spannung  $\sigma$  und der Dehnung  $\epsilon$  ausgedrückt werden durch:

$$\Delta \tilde{E}_{diss} = \int_0^V \int_0^T \sigma \dot{\epsilon} dt d^3x \quad (3.35)$$

Hier bezeichnet  $T$  die Gleitzeit. Mit der jeweiligen Fourier-Transformation der Dehnung und der Spannung

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int \hat{\sigma}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \\ \epsilon(t) &= \int \hat{\epsilon}^*(\omega) e^{i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (3.36)$$

und der  $\delta$ -Funktion nach Dirac

$$\delta(\omega - \omega') = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\omega - \omega')t} dt \quad (3.37)$$

kann die dissipierte Energie folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta E_{diss} = \langle \Delta \tilde{E}_{diss} \rangle = \frac{VT}{2} \int \omega E''(\omega) S(\omega) d\omega \quad (3.38)$$

Die Energiedissipation pro Zeiteinheit muss dem Produkt aus Hysterese-reibkraft und Geschwindigkeit entsprechen [82]. Daraus folgt:

$$F_{hys} = \frac{\Delta E_{diss}}{vT} \quad (3.39)$$

Mit den Gleichungen 3.38 und 3.30 kann der Hystereseanteil  $\mu_{hys}$  des Reibwerts im bifraktalen Ansatz angegeben werden als [82, 85]

$$\mu_{hys}(v) = \frac{\langle \delta \rangle}{2\sigma_0 v} \left( \int_{\omega_{min}}^{\omega_x} \omega E''(\omega) S_M(\omega) d\omega + \int_{\omega_x}^{\omega_{max}} \omega E''(\omega) S_m(\omega) d\omega \right) \quad (3.40)$$



Der Hysteresereibwert hängt also vom Anregungsspektrum der Asperitäten innerhalb der Frequenzen  $\omega_{min} = 2\pi/\xi_{\parallel}$  und  $\omega_{max} = 2\pi/\lambda_{min}$  ab, vom durch die Asperitäten angeregten Volumen im Gummi und seiner Reaktion darauf durch seinen Verlustmodul  $E''$ . Die mittlere Schichtdicke des angeregten Volumens wird durch  $\langle\delta\rangle = b\langle z_p\rangle$  angegeben mit der mittleren Eindringtiefe  $\langle z_p\rangle$  der Asperitäten in den Gummi und einem experimentell zu bestimmenden Proportionalitätsfaktor  $b$ . In der unmittelbaren Umgebung des Kontakts mit der Gegenlauffläche wird der Gummi am stärksten deformiert und hat dort die höchste Hysterese. Mit zunehmender Entfernung nimmt die Deformation näherungsweise exponentiell ab. Mit steigender Anregungsfrequenz durch eine höhere Gleitgeschwindigkeit wird auch der Elastizitätsmodul größer, wodurch sich der Gummi dynamisch steifer verhält und sich die Eindringtiefe und die reale Kontaktfläche verringern. Aufgrund des charakteristischen Verlaufs des Verlustmoduls mit einem Maximum im Bereich der  $T_G$  wird die dissipierte Energie mit steigender Gleitgeschwindigkeit bis zu diesem Maximum zunehmen [18].

Den zweiten, wichtigen Beitrag zur Trockenreibung von Gummi auf starren, rauen Oberflächen liefert die Adhäsion, durch die eine Adhäsionsreibungskraft  $F_{adh}$  entsteht, mit der ein Adhäsionsreibwert  $\mu_{adh}$  angegeben werden kann. Der Grund für diese Kraft sind attraktive Wechselwirkungen der Moleküle des Gummis und der Gegenlauffläche in den Kontaktflächen, wie z. B. van-der-Waals-Wechselwirkungen. Für das Abschälen dieser Kontakte wird eine Kraft benötigt, die entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung wirkt. Die Adhäsionskraft hängt von der realen Kontaktfläche und der Scherspannung  $\tau_s$  ab [69, 86, 87]

$$F_{adh} = \tau_s A_c \quad (3.41)$$

Anders als die Hysterese wird die Adhäsion unter geschmierten Bedingungen schnell unterdrückt, weil die zur Verfügung stehende Kontaktfläche mit steigender Schmierfilmdicke abnimmt (detailliert beschrieben in Kapitel 3.1.2). Mit der Definition der Normalkraft durch die Normalspannung  $\sigma_0$  nach Cauchy  $F_N = \sigma_0 A_0$  und den Gleichungen 3.2 und 3.3 folgt für den Adhäsionsreibwert:

$$\mu_{adh} = \frac{\tau_s A_c}{\sigma_0 A_0} \quad (3.42)$$

Die Normalspannung und die nominelle Kontaktfläche sind in der Regel leicht messbar und die reale Kontaktfläche kann nach Gleichung 3.34 berechnet werden. Die Scherspannung entsteht im Gummi bei seinem Abschälen von der Gegenlauffläche. Die Berechnung dieser Spannung kann mit einer semi-empirischen Gleichung erfolgen [84–86]:

$$\tau_s = \tau_{s,0} \left( 1 + \frac{E_{\infty}/E_0}{[1 + (v_c/v)]^n} \right) \quad (3.43)$$

Hier ist  $v_c/v$  eine auf die Gleitgeschwindigkeit normierte kritische Geschwindigkeit, ab der die Scherspannung einen Plateauwert erreicht und  $\tau_{s,0}$  die statische Scherspannung für Geschwindigkeiten gegen null. Sie wird über die effektive Grenzflächenenergie  $\gamma_{rs,eff}$  zwischen dem Gummi (englisch: „rubber“) und der Gegenlauffläche (englisch: „substrate“) und der Abschällänge  $l_s$  berechnet,

$$\tau_{s,0} = \frac{\gamma_{rs,eff}}{l_s} \quad (3.44)$$

wobei  $\gamma_{rs,eff}$  das viskoelastische Verhalten des Abschälprozesses berücksichtigt [99, 100]. Weiterhin ist in Gleichung 3.43  $E_\infty/E_0$  der Quotient aus dem Elastizitätsmodul im Glasbereich des Gummis und dem im viskoelastischen Bereich und  $n$  ist ein materialabhängiger Exponent, der aus der Steigung  $m$  des Relaxationszeitspektrums im Bereich des Glasübergangs (beschrieben am Ende von Kapitel 2.5.2) wie folgt berechnet werden kann [101]:

$$n = \frac{1 - m}{2 - m} \quad (3.45)$$

Beide Größen können aus den Ergebnissen einer dynamisch-mechanischen Analyse gewonnen werden. In Abbildung 3.10 ist beispielhaft ein repräsentativer Verlauf der Scherspannung dargestellt. Sowohl für kleine als auch große Geschwindigkeiten nimmt sie einen konstanten Wert an. Bei kleinen nähert er sich dem der statischen Scherspannung an, bei großen ist er ab der kritischen Geschwindigkeit um den Faktor  $E_\infty/E_0$  höher. Im Übergang ist in einer doppellogarithmischen Darstellung die Steigung  $n$  zu finden.

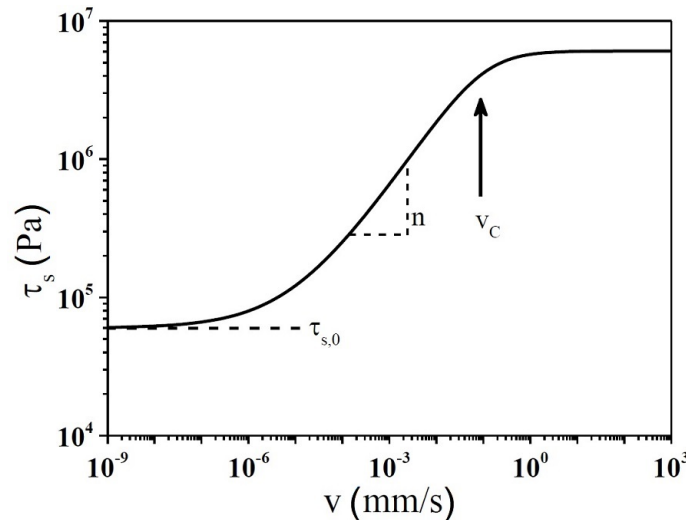


Abbildung 3.10: Verlauf der Scherspannung nach Gleichung 3.43 [18].

Die beiden Reibanteile Adhäsion und Hysterese sind für unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche dominant. Die Adhäsion tritt verstärkt für kleine Geschwindigkeiten auf, weil der

Gummi hier mehr Zeit hat, in die Kavitäten der Gegenlauffläche zu relaxieren und so die reale Kontaktfläche größer ist. Die Hysterese tritt verstärkt ab größeren Geschwindigkeiten auf, weil der Verlustmodul des Gummis im viskoelastischen Bereich mit höherer Anregungsfrequenz steigt, dadurch mehr Energie dissipiert wird und folglich die Hysterese höher ist. Beide Anteile, die auf verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen dominant sind, addieren sich gemäß Gleichung 3.2 zur Gesamtreibung. Unter trockenen Bedingungen werden die beschriebenen, theoretischen Überlegungen sehr gut experimentell bestätigt, wie in Abbildung 3.11 am Beispiel einer rauen Granitoberfläche zu sehen ist.

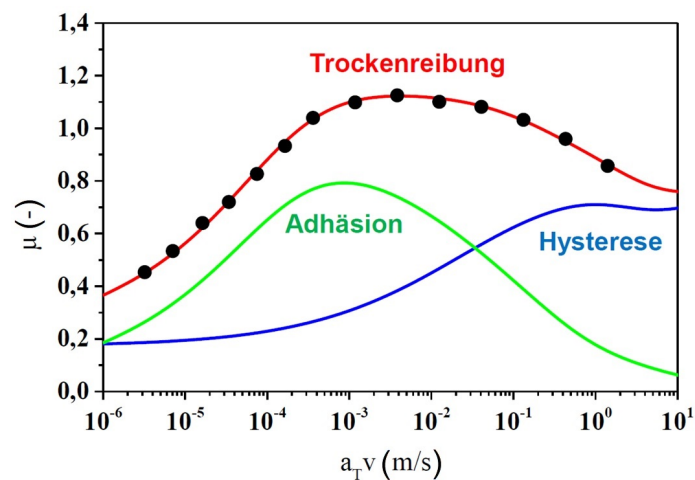


Abbildung 3.11: Zusammensetzung der Reibungskraft bei Trockenreibung aus Adhäsion und Hysterese in Abhängigkeit der mit den horizontalen Verschiebungsfaktoren des Gummis multiplizierten Geschwindigkeit [18]. Die Kurven wurden unter Anwendung der Theorie nach Klüppel und Heinrich erstellt, die schwarzen Punkte stellen experimentelle Daten dar.

### 3.1.2 Elastohydrodynamik

Bisher wurde die Gummireibung unter trockenen Bedingungen betrachtet. Wie aber bereits im Kapitel 3.1 eingangs eingeführt, können auch hydrodynamische Beiträge zum Reibwert existieren. Voraussetzung hierfür ist die Anwesenheit eines Schmierstoffs mit einer dynamischen Viskosität  $\eta$ , im Folgenden kurz als Viskosität bezeichnet. Diese Anwesenheit kann unerwünscht sein und ein Risiko darstellen, wie z. B. beim Aquaplaning auf einer nassen Straße, oder auch absichtlich herbeigeführt worden sein, etwa um den Verschleiß bewegter Teile zu minimieren, wie z. B. bei dynamischen Dichtungen. Durch die zusätzliche Flüssigkeit gewinnt das tribologische System an Komplexität und ist bei der Gummireibung aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeiten von Schmierfilmdicke, Deformation, Druck und

Temperatur nur mit relativ großem Aufwand theoretisch zu bearbeiten [102, 103].

Die Grundlage der hydrodynamischen Schmierungstheorie bildet die Reynolds-Gleichung, die 1886 aus den Navier-Stokes-Gleichungen abgeleitet wurde [104]. Mit ihr kann die Schmierfilmdicke  $h$  der Flüssigkeit berechnet werden, von der die Kontaktbedingungen zwischen dem Gummi und seiner Gegenauflfläche abhängen. Abhängig von der Geschwindigkeit treten drei verschiedene Fälle auf, die die Reibung wesentlich beeinflussen:

1. **Grenzreibung:** Bei kleinen Geschwindigkeiten bildet sich eine dünne Grenzschicht des Schmierstoffs auf der Gegenauflfläche, sofern beide gut miteinander verträglich sind. Die Beweglichkeit dieser Grenzschicht ist stark temperaturabhängig und verhält sich antiproportional zur Reibkraft. Im Übrigen verbleibt der Schmierstoff in den Kavitäten der Gegenauflfläche.

2. **Mischreibung:** Die Reibungspartner werden bei mittleren Geschwindigkeiten durch einen sich aufbauenden Schmierfilm getrennt, dessen Höhe zunimmt. Dadurch steigt die hydrodynamische Reibung durch die Scherung des Schmierstoffs, wird aber überkompensiert durch die gleichzeitige Verringerung der Kontaktfläche zwischen beiden Reibungspartnern, was zu einer Abnahme des Reibwerts bis zu einem Minimum führt.

3. **Hydrodynamische Reibung:** Bei höheren Geschwindigkeiten sind beide Reibungspartner vollständig durch den Schmierfilm getrennt und die hydrodynamische Reibkraft  $F_{hyd}$  ist proportional zur Viskosität und Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  der Flüssigkeit. Der Reibwert steigt mit der Geschwindigkeit an und es gibt nahezu keinen Verschleiß.

Der Verlauf des Reibwerts in diesen drei Bereichen wurde von *Stribeck* anhand von Gleitlagern untersucht und 1902 publiziert [105]. Der genaue Verlauf dieser Stribeck-Kurve hängt zusätzlich zur Relativgeschwindigkeit von der Viskosität der Flüssigkeit und dem Druck im Kontakt der beiden Reibungspartner ab. Eine höhere Viskosität begünstigt den Schmierfilmaufbau, während ein höherer Druck ihn unterdrückt (siehe Abbildung 3.12). Beide Größen wiederum sind temperaturabhängig. Während bei der klassischen Stribeck-Kurve der Reibwert im Bereich der Grenzreibung konstant bleibt, ist er mit Gummi in diesem Bereich ansteigend. Der Grund hierfür ist die am Ende von Kapitel 3.1.1 diskutierte Zunahme der Adäsionsreibung bei kleinen Geschwindigkeiten.

## 3.2 Grenzflächenenergie

Im Inneren eines Stoffs sind die Kräfte auf die einzelnen Atome bzw. Moleküle isotrop. Dies gilt nicht für die äußersten Teilchen am Rand des Stoffs, wo eine Grenzfläche zu einem anderen Stoff existiert (siehe Abbildung 3.13). Fehlende Bindungspartner bewirken eine Anisotro-

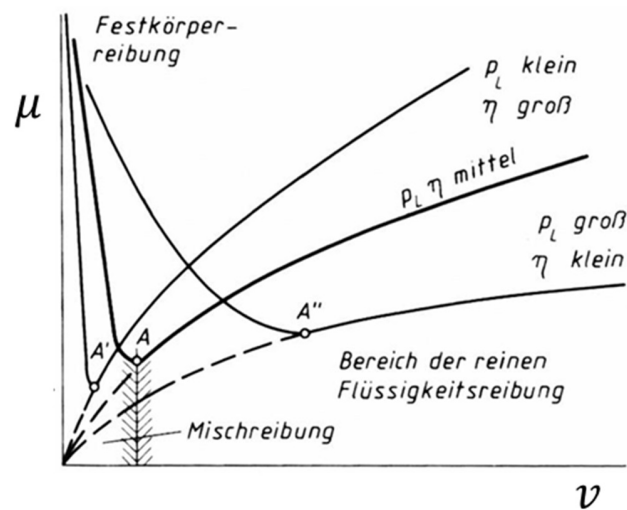


Abbildung 3.12: Verlauf des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit der Geschwindigkeit für Flüssigkeiten unterschiedlicher Viskosität bei Variation der Belastung (Stribeck-Kurve) [106].

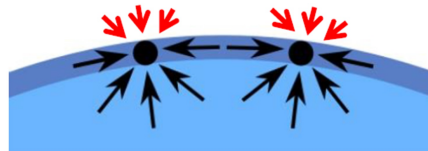


Abbildung 3.13: Grenzfläche Vakuum (weiß) – Flüssigkeit (blau). Im Vergleich zu den Molekülen im Inneren der Flüssigkeit fehlen den Flüssigkeitsmolekülen am Rand die Bindungspartner.

pie der Kräfte, was eine Grenzflächenenergie  $\gamma$  mit der Einheit  $\text{J}/\text{m}^2$  (thermodynamische Definition) oder äquivalent dazu  $\text{N}/\text{m}$  (mechanische Definition) zur Folge hat. Eine Grenzfläche zu einem Gas wird meist als Oberfläche bezeichnet. Die energetisch günstigste Form erreicht ein Stoff durch Energieminimierung, wenn also die Summe seiner Grenzflächen minimal ist. Das würde eine Kugelform zur Folge haben, jedoch wird das Annehmen dieser Form i. d. R. durch äußere Kräfte (z. B. die Schwerkraft) verhindert, was zur typischen Tropfenform führt. Mit steigender Temperatur wird die mittlere kinetische Energie der Teilchen einer Flüssigkeit erhöht. Dadurch verringert sich ihre Grenzflächenenergie, weil weniger zusätzliche Energie benötigt wird, um ein Teilchen an die Oberfläche zu bringen. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Eötvössche Regel beschrieben [107–109]. Sie besagt, dass mit steigender Temperatur die Grenzflächenenergie von Flüssigkeiten linear abnimmt, bis sie bei der kritischen Temperatur  $T_c$  den Wert null erreicht. Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Stoff unabhängig vom Druck keine flüssige Form mehr annehmen. Für die konkrete Berechnung der temperaturabhängigen Grenzflächenenergie wurde mit dem molaren Volumen  $V_m$  die

Eötvössche Gleichung

$$\gamma = \frac{k(T_c - T)}{V_m^{2/3}} \quad (3.46)$$

aufgestellt, die für alle Flüssigkeiten mit der Eötvös-Konstante  $k = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J/K} \cdot \text{ mol}^{2/3}$  gilt. Ramsay und Shields korrigierten sie dahingehend, dass in viele Flüssigkeiten, in denen sich die Teilchen in einem assoziierten Zustand befinden, die Grenzflächenenergie bereits 6 K vor der kritischen Temperatur verschwindet [110].

### 3.2.1 Kontaktwinkel

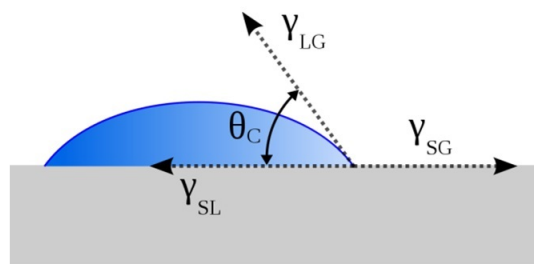


Abbildung 3.14: Kontaktwinkel und Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen am Beispiel eines liegenden Tropfens [111].

In Abbildung 3.14 wird ein Flüssigkeitstropfen auf einem Festkörper betrachtet, beide von einem Gas umgeben. Es ist zu erkennen, dass im Kontaktpunkt der drei Phasen die Tangente an die Grenzfläche Flüssigkeit/Gas mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{lg}$  und die Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$  einen bestimmten Winkel zueinander haben. Dieser Winkel ist abhängig von den Grenzflächenenergien der beteiligten Stoffe und wird Kontaktwinkel  $\Theta$  oder  $\Theta_c$  genannt. Er wird immer auf der Seite des dichteren Mediums gemessen [111] und kann theoretisch Werte zwischen  $0^\circ$  (vollständige Spreitung der Flüssigkeit) auf superhydrophilen und  $180^\circ$  (Unbenetzbarkeit der Festkörperoberfläche) auf superhydrophoben Oberflächen annehmen. Der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und den Grenzflächenenergien wurde in der Youngschen Gleichung

$$\cos(\Theta) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (3.47)$$

mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sg}$  zwischen dem Festkörper und dem Gas aufgestellt [112]. Änderungen der Grenzflächen sind mit einem stoffspezifischen Energieaufwand verbunden. Wird die Flüssigkeit von dem Festkörper abgelöst, so entfällt die Grenzfläche zwischen diesen beiden Stoffen. Stattdessen entsteht jeweils eine neue Grenzfläche von der Flüssigkeit und

vom Festkörper mit dem umgebenden Gas. Die für diesen Vorgang benötigte Adhäsionsarbeit  $W_A$  ist die Differenz der neu geschaffenen und der entfernten Oberflächen:

$$W_A = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (3.48)$$

Durch Umstellen dieser Gleichung nach  $\gamma_{sl}$  und Einsetzen in die Youngsche Gleichung resultiert die Young-Dupré-Gleichung [113]:

$$W_A = \gamma_{lg} \cdot (\cos(\Theta) + 1) \quad (3.49)$$

Mit der Annahme, dass sich die Grenzflächenenergie aus einem dispersen Anteil  $d$  und einem polaren Anteil  $p$  zusammensetzt, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen, konnten Good und Girifalco eine semi-empirische Formel für die Adhäsionsarbeit herleiten [114]:

$$W_A = 2 \cdot (\sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p}) \quad (3.50)$$

Der disperse Anteil  $\gamma^d$  wird bestimmt durch London-Kräfte, die durch die kurzperiodische, gegenseitige Störung der inneren Elektronenbewegung der Moleküle verursacht werden und anziehend wirken [115]. Der zeitliche Mittelwert dieser temporären Dipolmomente ist gleich null [116]. Trotzdem sind London-Kräfte und somit auch der disperse Anteil der Grenzflächenenergie immer vorhanden. Der polare Anteil  $\gamma^p$  wird von allen übrigen Wechselwirkungen gebildet, kann aber dennoch null sein. Darunter fallen z. B. Keesom-Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen oder auch Wasserstoffbrückenbindungen, die z. B. in n-Alkanen nicht vorhanden sind. Der Quotient  $\gamma^p/\gamma^d$  kann als Maß für die Polarität eines Stoffs dienen. Je ähnlicher die Polarität zwischen zwei in Kontakt stehenden Stoffen ist, desto höher ist die Adhäsion zwischen ihnen, was zu einer geringeren Grenzflächenenergie führt [117].

Bei der Angabe des Kontaktwinkels muss sorgsam vorgegangen werden, weil es verschiedene Arten gibt [111]. Die allgemeine Definition wurde bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben, sie gilt aber sowohl für den Gleichgewichtszustand als auch für alle Nicht-Gleichgewichtszustände. Bei der experimentellen Bestimmung ist es daher wichtig anzugeben, wie sie erfolgte. Der Youngsche Kontaktwinkel, der mit Gleichung 3.47 berechnet wird, ist eine thermodynamische Eigenschaft des Drei-Phasen-Systems bestehend aus einer Flüssigkeit, einem Festkörper und einem Gas und entspricht dem niedrigsten Energiezustand des Systems, an dem es sich im Gleichgewicht befindet. Für einen genügend großen Tropfen stellt er einen idealisierten Kontaktwinkel auf einer idealen Oberfläche dar. Diese zeichnet

sich dadurch aus, dass sie glatt (ohne topografischen Merkmale), starr (keine Deformation durch den Tropfen), homogen (verhält sich überall gleich) und inert (geht keine chemische Bindung mit dem Tropfen ein) ist.

In der Realität sind jedoch die wenigsten Oberflächen ideal, insbesondere wird nahezu immer eine gewisse Rauheit vorhanden sein. Diese führt zu einem tatsächlichen Kontaktwinkel, dessen Situation links in Abbildung 3.15 gezeigt ist. Im Gleichgewicht entspricht er dem idealen Kontaktwinkel [118], ist aber experimentell nicht zugänglich. Das gilt stattdessen nur für den scheinbaren Kontaktwinkel, der rechts in Abbildung 3.15 dargestellt ist. Er ist ein mittlerer Kontaktwinkel entlang der gesamten Kontaktlinie der drei Phasen und kann sowohl Gleichgewichtszustände als auch metastabile Zustände darstellen.

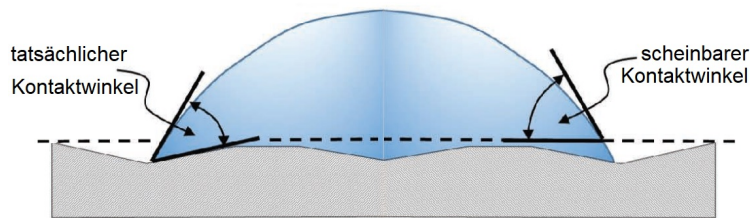


Abbildung 3.15: Tatsächlicher (links) und scheinbarer (rechts) Kontaktwinkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer starren Festkörperoberfläche durch den Einfluss der Rauheit nach [111]. Nur der scheinbare Kontaktwinkel wird experimentell erfasst.

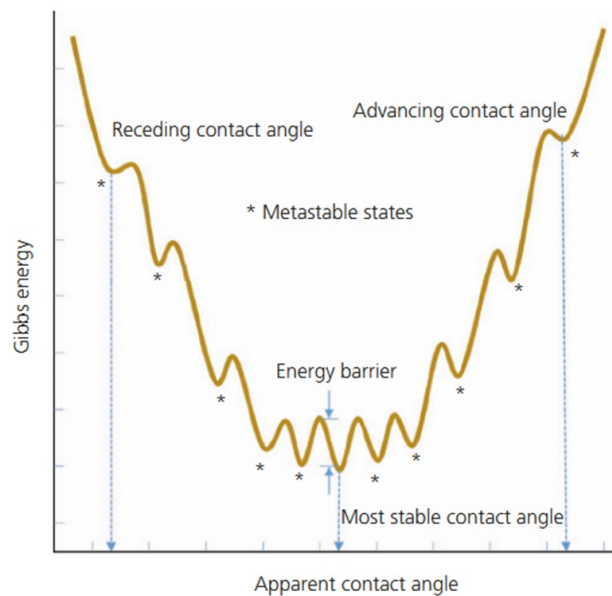


Abbildung 3.16: Gibbs-Energie für eine Flüssigkeit auf einer rauhen oder heterogenen Oberfläche [111].



Dazu betrachten wir in Abbildung 3.16 das Potential der Gibbs-Energie auf einer realen Oberfläche in Abhängigkeit des sich einstellenden Kontaktwinkels. Im Zustand der niedrigsten Gibbs-Energie wird er als stabilster Kontaktwinkel bezeichnet. Die Oberfläche zur Vibration zu bringen ist eine experimentelle Möglichkeit, ihn zu erreichen [119]. Im Fall einer kompletten Penetration eines im Vergleich zur Rauheit genügend großen Tropfens in die Kavitäten einer homogenen Oberfläche (siehe Abbildung 3.17a) wird die Wenzel-Gleichung

$$\cos(\Theta_W) = r \cos(\Theta) \quad (3.51)$$

mit einem Rauheitsparameter  $r$  angewendet [120, 121]. Dieser Parameter ist das Verhältnis zwischen der wahren und der nominellen Kontaktfläche und somit immer  $\geq 1$ . Als Konsequenz nimmt der Kontaktwinkel auf einer hydrophilen Oberfläche, die durch einen Young-Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  gekennzeichnet ist, ab, während er auf einer hydrophoben Oberfläche, die durch einen Young-Kontaktwinkel  $\geq 90^\circ$  gekennzeichnet ist, zunimmt. Die bereits vorhandenen Eigenschaften der Oberfläche werden also durch die Rauheit verstärkt [122], wobei der Effekt mit zunehmender Rauheit stärker ausgeprägt ist. Eine hydrophile Oberfläche, die aufgeraut wurde, wird parahydrophil genannt und analog dazu eine hydrophobe Oberfläche, die aufgeraut wurde, parahydrophob.

Für den Fall, dass die Flüssigkeit nicht komplett in die Kavitäten der Oberfläche penetriert (siehe Abbildung 3.17c), wird die Cassie-Baxter-Gleichung

$$\cos(\Theta_{CB}) = f_1 \cos(\Theta) - f_2 \quad (3.52)$$

mit  $f_1$  als anteilige Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper und  $f_2$  als anteilige Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Gas angewendet [123]. Es muss die Ungleichung

$$\cos(\Theta) < \frac{f_1 - 1}{r - f_1} \quad (3.53)$$

erfüllt sein [124]. Gleichung 3.52 ist ein Spezialfall der Cassie-Gleichung

$$\cos(\Theta_{Ca}) = f_1 \cos(\Theta_1) + f_2 \cos(\Theta_2) \quad (3.54)$$

für eine glatte, heterogene Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von  $180^\circ$  zwischen dem Tropfen und dem Gas (siehe Abbildung 3.17b) [125].

Bei einer idealen Oberfläche würde der Potentialverlauf der Gibbs-Energie einer Parabel mit einem einzigen Minimum gleichen [126]. Bei realen Oberflächen gibt es aber, wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, neben dem Hauptminimum des Gibbs-Potentials mehrere, durch

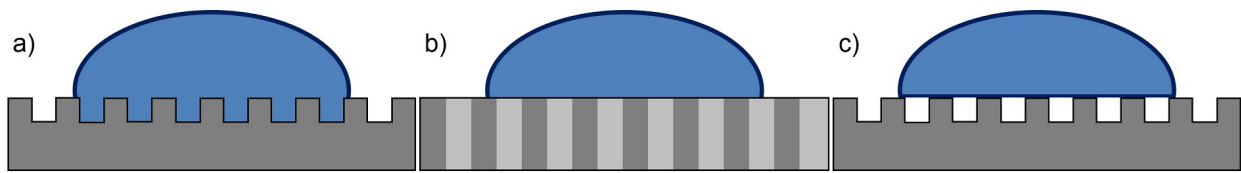


Abbildung 3.17: Verschiedene Situationen bei der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit. a) Vollständiger Kontakt zwischen einem Tropfen und einer rauhen, homogenen Oberfläche nach Wenzel. b) Vollständiger Kontakt zwischen einem Tropfen und einer glatten, heterogenen Oberfläche nach Cassie. c) Teilweiser Kontakt zwischen einem Tropfen und einer rauhen, homogenen Oberfläche nach Cassie-Baxter.

Energiebarrieren verschiedenen Betrags getrennte Nebenminima, die metastabile Zustände darstellen. Sie entstehen z. B. durch Rauheit oder Heterogenität. Der kleinste Winkel in einem metastabilen Zustand wird Rückzugswinkel  $\Theta_{rec}$ , der größte Fortschrittswinkel  $\Theta_{adv}$  genannt. Diese Bezeichnungen folgen daher, dass der Rückzugswinkel während der Entnetzung gemessen wird, wenn sich der Tropfen also von der Oberfläche zurückzieht und der Fortschrittswinkel während der Benetzung gemessen wird, wenn der Tropfen auf zuvor unbenetzte Gebiete der Oberfläche fortschreitet. Beide Winkel sind von verschiedenen experimentellen Parametern abhängig, wie z. B. dem Tropfenvolumen und externen Vibrationen, die auf das System wirken [127–129]. Die Differenz aus Fortschritt- und Rückzugswinkel wird Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\Theta$  genannt und kann als Maß für die Abweichung einer Oberfläche von der Idealität aufgefasst werden. Wegen der Asymmetrie des Gibbs-Potentials auf realen Oberflächen kann sie aber nicht dazu genutzt werden, den idealen Kontaktwinkel zu bestimmen und Fortschritt- und/oder Rückzugswinkel in die Wenzel- oder Cassie-Baxter-Gleichung einzusetzen würde zu falschen Ergebnissen führen. Nichtsdestotrotz ist es möglich, durch Messungen mit derselben Flüssigkeit an einem Festkörper mit verschiedenen Rauheiten, aber sonst gleichen Eigenschaften, die jeweiligen Fortschritt- und Rückzugswinkel zu bestimmen und sie über der Kontaktwinkelhysterese aufzutragen. Wie von *Karl* und *Klüppel* untersucht wurde und in Abbildung 3.18 zu sehen ist, zeigen beide Winkel dann eine, im Allgemeinen jeweils unterschiedliche, lineare Abhängigkeit von der Kontaktwinkelhysterese, durch die der Youngsche Kontaktwinkel einer glatten Oberfläche extrapoliert werden kann [130, 131].

Auch wenn das Fortschreiten und Rückziehen der Flüssigkeit ein dynamischer Vorgang ist, sind beide daraus bestimmten Winkel dennoch in einem (metastabilen) Gleichgewichtszustand und daher nicht als dynamisch zu bezeichnen. Ein dynamischer Kontaktwinkel wird unter Strömungsbedingungen gemessen und durch die Viskosität der Flüssigkeit und die

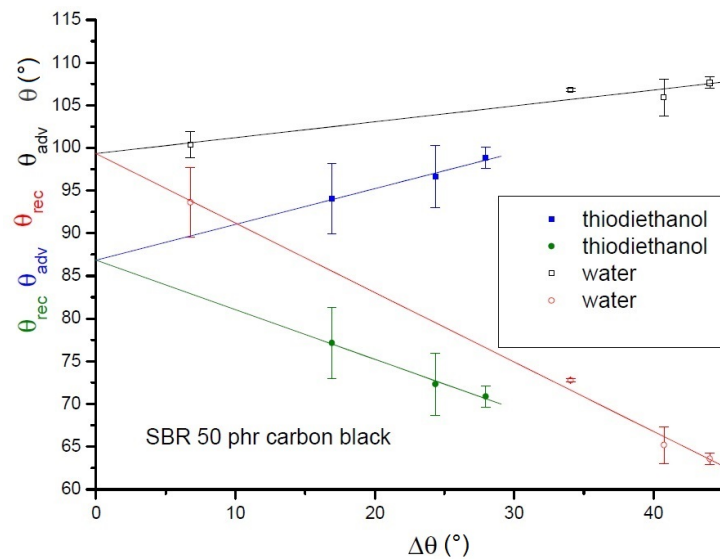


Abbildung 3.18:  $\Theta_{adv}$  und  $\Theta_{rec}$  in Abhängigkeit von  $\Delta\Theta$  bei Kontakt zwischen einer S-SBR-Mischung und Thiodiethanol bzw. Wasser.  $\Delta\Theta$  ändert sich durch verschiedene Rauheiten der Elastomeroberfläche (aus [130]).

relative Geschwindigkeit von Flüssigkeit und Festkörper zueinander beeinflusst. Er stellt keinen Kontaktwinkel in einem Gleichgewichtszustand dar, sondern weicht davon abhängig von der Kapillarzahl  $Ca = \eta v / \gamma$  der Flüssigkeit ab. Ein als statisch bezeichneter Kontaktwinkel befindet sich zwar im Gleichgewicht, kann aber in jedem metastabilen Zustand vorkommen und ist daher allein und ohne nähere Spezifikation nicht zur weiteren Analyse zu gebrauchen.

### 3.2.2 Entnetzung

Bisher wurde die Situation einer Flüssigkeit auf einem Festkörper umgeben von einem Gas betrachtet und dabei Zeiteffekte vernachlässigt. In Dichtungsanwendungen stellt sich die Situation aber oftmals anders dar: Die Flüssigkeit (der Schmierstoff) ist auf einem Festkörper umgeben von einem Elastomer. Während die in Kapitel 3.1.2 besprochene Elastohydrodynamik für den Fall von bewegten Gegenaufläichen mit einer Relativgeschwindigkeit größer als null gilt, wird nun der Fall des Stillstands zwischen dem Elastomer und seiner Gegenaufläiche betrachtet. Zwar sagt auch die Theorie der Elastohydrodynamik für den Stillstand voraus, dass alle Flüssigkeit aus dem Reibkontakt verdrängt wurde und somit die Schmierfilmdicke vernachlässigbar klein ist, aber für Aussagen über die Dynamik des Schmierfilmaufbaus und -abbaus muss die Ent- bzw. Benetzung betrachtet werden.

Ein Tropfen auf einem Festkörper verändert sich zeitabhängig. Das kann durch Verdunstung geschehen oder auch durch beobachtetes, fortwährendes Spreiten, also fortwähren-

de Benetzung, auf hygrophilen Oberflächen. Der umgekehrte Effekt wird bei hygrophoben Oberflächen beobachtet: Hier breiten sich die trockenen Bereiche mit einer konstanten Geschwindigkeit aus, die proportional zu  $\gamma_{lg}\Theta^3/\eta$  ist [132–134]. Wird nun wie in Abbildung 3.19 gezeigt das umgebende Gas durch ein Elastomer ersetzt, bilden sich die Grenzflächen Elastomer-Festkörper mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{rs}$ , Elastomer-Flüssigkeit mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{rl}$  und Festkörper-Flüssigkeit mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$ . Die Dynamik der Entnetzung innerhalb dieses Drei-Phasen-Systems wird durch die Formel

$$R(t) = K \frac{S^{5/4} t^{3/4}}{\eta^{3/4} e^{1/4} E^{1/2}} \quad (3.55)$$

mit dem Radius  $R$  eines Trockenkontakts zwischen dem Elastomer und dem Festkörper, dem Modul  $E$  des Elastomers, der Zeit  $t$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit, der minimalen Schmierfilmdicke  $e$  und einem numerischen Vorfaktor  $K \approx 0,2$  beschrieben, durch die auch eine mittlere Entnetzungsgeschwindigkeit  $v_d$  berechnet werden kann [135]. Die treibende Kraft für die Bewegung der Flüssigkeit stellt der Spreitparameter

$$S = \gamma_{rs} - \gamma_{rl} - \gamma_{sl} \quad (3.56)$$

dar. Für  $S < 0$  ist die Grenzflächenenergie  $\gamma_{rs}$  geringer als die Summe der Grenzflächenenergien  $\gamma_{rl}$  und  $\gamma_{sl}$ . Dann ist das System bestrebt, einen möglichst großen Trockenkontakt auszubilden, weil dadurch die Grenzfläche zwischen dem Elastomer und der Gegenauflfläche erhöht wird und gleichzeitig die Grenzflächen der Flüssigkeit mit dem Elastomer bzw. mit der Gegenauflfläche verringert werden. Insgesamt wird so die Energie des Systems verringert. Ein größerer Trockenkontakt kann bei längeren Stillstandszeiten oder auch Richtungswechseln der Welle, an der sich eine dynamische Dichtung anschließt, beim Losbrechen des Systems zu erhöhten Reibkräften und damit zu erhöhtem Verschleiß führen, weil der reibungsminimierende Schmierfilm verdrängt wurde.

Die Bestimmung des Spreitparameters kann durch eine Messung der Höhe  $H$  und des Radius  $R$  eines Tropfens zwischen einem Elastomer und einer Gegenauflfläche mittels Interferenzmikroskopie erfolgen, durch die der Spreitparameter mit Hilfe der Gleichung

$$S = \frac{\pi E H^2}{6R} \quad (3.57)$$

direkt bestimmt werden kann (siehe Abbildung 3.20). Eine Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist, dass die Gegenauflfläche transparent ist. Eine Alternative ist die separate Berechnungen der Oberflächenenergien der beteiligten Materialien, was in Kapi-

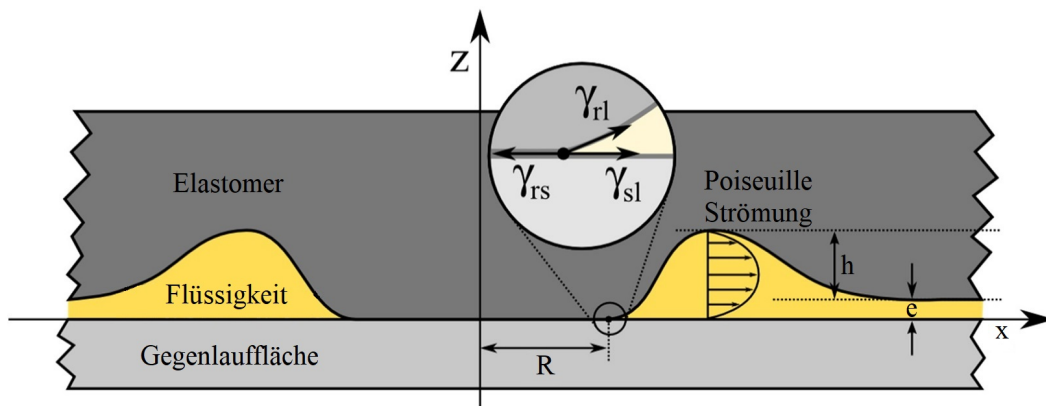


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Entnetzung eines Schmierstoffs zwischen einem Elastomer und einer starren Gegenlauffläche. Im vergrößerten Ausschnitt sind die lokalen Grenzflächenenergien zur Bestimmung des Spreitparameters nach Gleichung 3.56 dargestellt.

tel 4.9 erklärt wird. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit trotz seiner Fehleranfälligkeit aufgrund besserer Vergleichbarkeit angewendet, weil die meisten hier verwendeten Gegenlaufflächen nicht transparent sind und somit die Interferenzmikroskopie nicht durchgängig angewendet werden kann.

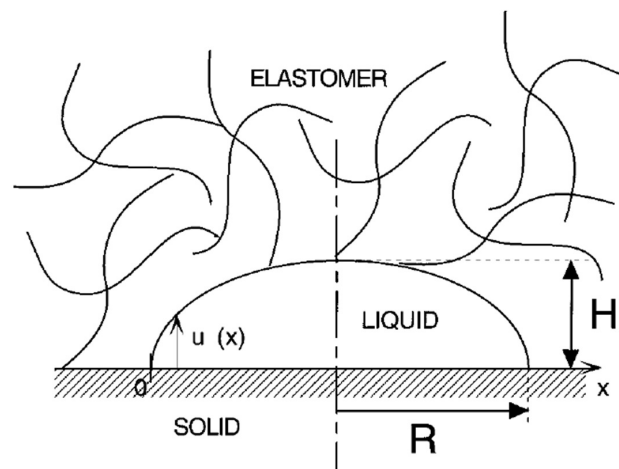


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der direkten Bestimmung des Tröpfchenradiuses und damit des Spreitparameters [136].

## 4 Methodenbeschreibung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden allgemein beschrieben. Die gewählten Werte der möglichen Parameter sind in Kapitel 5 im jeweiligen Abschnitt aufgeführt.

### 4.1 Mischungsherstellung

Für diese Arbeit wurden teilweise Gummimischungen eigens mit einem Labormessknetter hergestellt. Das verwendete Polylab-System besteht aus einem Motoraggregat, an das ein Innenmischer mit einem Mischkammervolumen von 380 ml angeschlossen wurde (siehe Abbildung 4.1 links). Die Kammer kann elektrisch beheizt oder durch Luftzufuhr gekühlt werden. In ihr befinden sich zwei Banbury-Rotoren, die tangential arbeiten und deren Volumenbeanspruchung bereits im Mischkammervolumen berücksichtigt ist. Ein über der Mischkammer angebrachter Stempel kann hoch- und heruntergefahren werden, um die Mischkammer wahlweise befüllen oder schließen zu können. Während des Mischvorgangs werden das Drehmoment und die vorgegebene Drehzahl sowie die Temperatur in der Mischkammer und in der Mischung selbst aufgezeichnet. Üblicherweise wird zuerst der Kautschuk hinzugegeben und dispersiv gemischt, was die Kettenlänge der Polymermoleküle verringert und die Verarbeitbarkeit verbessert. Anschließend werden die weiteren Bestandteile hinzugegeben. Die Reihenfolge kann von Mischung zu Mischung variieren und auf die gewünschten Eigenschaften angepasst werden.

Die Temperaturen der Mischung in der Kammer können leicht über 100 °C erreichen. Um Vernetzung bereits beim Mischen zu vermeiden, wird die Mischung üblicherweise ausgeworfen und das Vulkanisationssystem auf einem Walzwerk hinzugegeben. Hier wurde das Berstorff 150\*350 RR mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Länge von 350 mm genutzt, das in Abbildung 4.1 rechts zu sehen ist und auf bis 100 °C geheizt werden oder mit Wasser gekühlt werden kann. Dort wird die Polymermischung einige Male zu einem Fell gewalzt, das weiterverarbeitet werden kann.

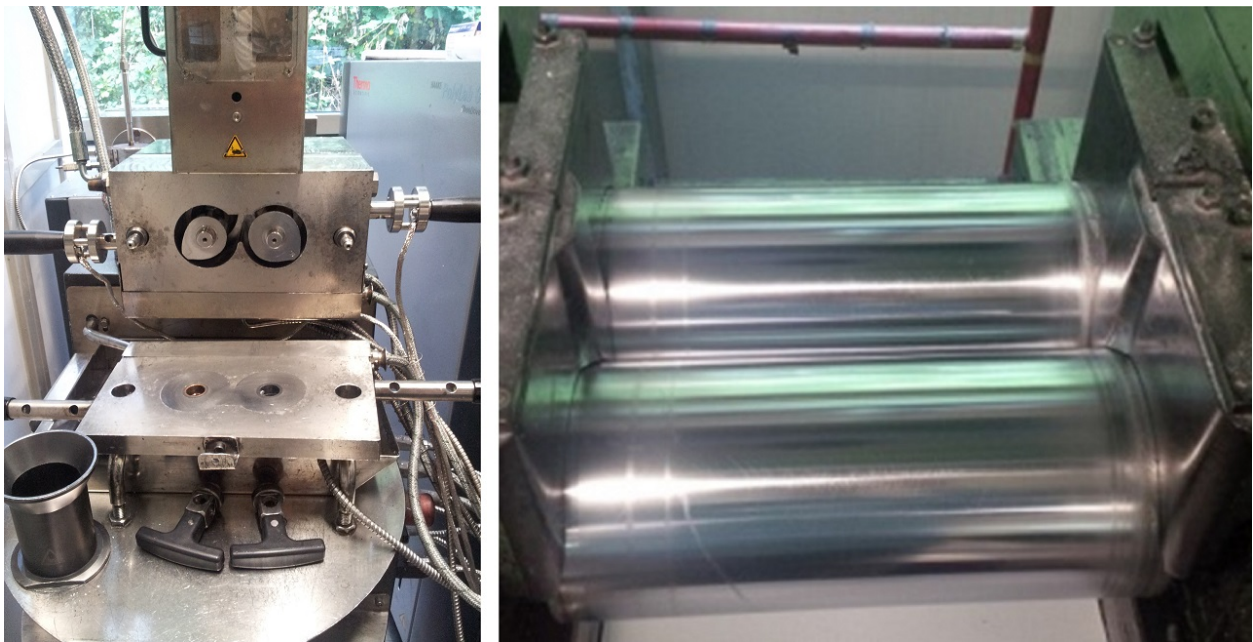


Abbildung 4.1: Links: Innenmischer Rheo Haake E3000 mit tangierenden Banbury-Rotoren. Rechts: Laborwalzwerk zum Einmischen des Vulkanisationssystems.

## 4.2 Vulkanisation

Der Vulkanisationsprozess ist die chemische Vernetzung der Polymerketten des Kautschuks und der thermisch induzierte Aufbau des Füllstoffnetzwerks, sofern genügend Füllstoff vorhanden ist. Er wird mit einem Vulkameter mittels Schwingrheometrie gemessen. Dafür wurde in dieser Arbeit das Vulkameter MDR 2000E von Alpha Technologies verwendet. Es wird eine konstante Temperatur am Messgerät eingestellt, bei der die Mischung vulkanisiert werden soll, und das Drehmoment gemessen, das benötigt wird, um eine Schwingung mit einer Auslenkung von  $0,5^\circ$  ( $\approx 6\%$  Deformation) und einer Periode von 1,66 Hz aufrechtzuerhalten. Anhand der Messung im Vulkameter kann die benötigte Vulkanisationsdauer, die zum Erreichen eines bestimmten Vernetzungsgrads nötig ist, abgelesen werden. Oft wird die  $t_{90}$ -Zeit verwendet, was der Dauer zum Erreichen von 90% des max. gemessenen Drehmoments entspricht. Diese Dauer dient als Grundlage für die Vulkanisationszeit der Proben, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Für den Fall des in Kapitel 2.2 beschriebenen „marching modulus“ muss ein geeignetes Abbruchkriterium der Messung definiert werden.

Die Vulkanisation erfolgt unter Einwirkung von Druck und Temperatur und wurde mit den Heizpressen Rucks Maschinenbau KV207.00 oder Wickert & Söhne WLP63/3,5/3 durchgeführt. Erstere kann programmiert und evakuiert werden, das Heizen erfolgt elektrisch. Die Temperatur der Heizplatten wird identisch zu der Temperatur aus der Messung mit dem Vul-

kameter eingestellt. Die Heizplatten werden dann mit einer Kraft von ca. 1,75 MN (Rucks Maschinenbau) bzw. ca. 3,43 MN (Wickert & Söhne) gegeneinandergedrückt. In beiden Fällen entsteht dadurch ein Druck von ca. 28 MPa. Um Luftpneinschlüsse zu minimieren, wurde die Presse zu Beginn evakuiert, sofern möglich, oder alternativ belüftet, indem die Platten drei Mal auseinandergefahren wurden. Für die Vulkanisation stehen diverse Formen zur Verfügung, in die die zu vulkanisierende Schmelze gelegt werden kann. Für die experimentellen Untersuchungen wurden entweder Platten mit einer Dicke von 2 mm oder Klappen mit einer Dicke von 6 mm hergestellt. Die Vulkanisationsdauer wurde auf die mit dem Vulkameter bestimmte Zeit angepasst, indem für jeden Millimeter Dicke des Vulkanisats eine Minute addiert wurde. Bei Mischungen mit Peroxid wurden durch anschließendes, mehrstündiges tempern bei einer hohen Temperatur die Eigenschaften optimiert.

### 4.3 Dispersionsanalyse

Eine gute Verteilung der Mischungsbestandteile ist wichtig, damit die Eigenschaften des Vulkanisats möglichst homogen gelten. In der industriellen Herstellung stehen demgegenüber die höheren Kosten durch die längere Mischdauer, weil distributives Mischen, wie in Kapitel 2.3 erwähnt, proportional zur Mischzeit ist. In dieser Arbeit wurde für die quantitative Dispersionsanalyse das **Dispersionsindex-Analysesystem** (DIAS) basierend auf optischer Mikroskopie und zur qualitativen Analyse die TEM benutzt.

Das DIAS identifiziert den Anteil des nicht dispergierten Füllstoffs und errechnet daraus einen DI, der den Anteil des dispergierten Füllstoffs angibt. Für die Anwendung wird hier die Schnittfläche eines mit einer Rasierklinge durchgeführten Glanzschnitts einer Klappe unter dem Mikroskop betrachtet. Grundsätzlich funktioniert es aber auch mit unvernetztem Probenmaterial. Die Kautschukmatrix reflektiert im Auflicht und erscheint in einem hellen Grau, während die Licht absorbierenden Rußpartikel sich deutlich schwarz hervorheben. Der DI wird nach der Gleichung

$$DI = 1 - \frac{A_F}{A_0 \phi_{eff}} \quad (4.1)$$

berechnet und in der Regel in Prozent angegeben, wobei  $A_0$  die gesamte betrachtete Fläche,  $A_F$  die Fläche der Füllstoffagglomerate und  $\phi_{eff}$  der effektive Füllstoffvolumenbruch in der Mischung nach Gleichung 2.3 ist, der eingeschlossenes Polymer in den Füllstoffagglomeraten berücksichtigt und vom jeweiligen Rußtyp und dessen Volumenanteil in der gesamten Mischung abhängt [27, 137]. Damit statistische Schwankungen verringert werden, wurden hier jeweils zehn Bilder pro Mischung ausgewertet und die Ergebnisse gemittelt. Eine weitere Fehlerquelle kann ein leichter Neigungswinkel zwischen der Probe und dem Objektiv sein,



wodurch nur noch die Projektionsfläche der Füllstoffagglomerate ausgewertet wird und außerdem der Kontrast zwischen dem Füllstoff und dem Polymer abnimmt, weil es einen Teil des Lichts nicht mehr in das Objektiv reflektiert. Weiterhin ist der Einsatz einer frischen Klinge wichtig. Dadurch können unter dem Mikroskop dunkel erscheinende Schnittriefen vermieden werden, die ansonsten als Füllstoff interpretiert werden würden. Außerdem sollte die Untersuchung so rasch wie möglich nach Durchführung des Glanzschnitts geschehen, weil nach einiger Zeit flüchtige Bestandteile an die Oberfläche gelangen und diese verändern.

Manche Füllstoffe, wie z. B. GnP, können im Auflichtmikroskop nicht vom Polymer unterschieden werden und das DIAS liefert keine Ergebnisse. Für diese Fälle wurde ein TEM benutzt, um zumindest eine qualitative Analyse der Füllstoffverteilung zu ermöglichen. In einem TEM wird ein Elektronenstrahl in einer evakuierten Röhre über mehrere Elektronenlinsen und Blenden auf eine Probe geleitet. Der Strahl wechselwirkt dort und wird im Anschluss mit Hilfe von Elektronenlinsen hochvergrößert auf eine CCD-Kamera oder einen Leuchtschirm projiziert. Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Querschnitt inklusive des Strahlengangs des LIBRA 120 PLUS von Zeiss, das in dieser Arbeit zur Untersuchung der Dispersion der Vulkanisate benutzt wurde sowie zwei damit angefertigte Beispielaufnahmen von EPDM/S 0+10 (siehe Kapitel 5.3). Bei diesem TEM werden die Elektronen in einem  $\text{LaB}_6$ -Kristall durch eine Beschleunigungsspannung von 80 kV oder 120 kV erzeugt und das Köhlersche Beleuchtungsprinzip genutzt. Die Punktauflösung beträgt 0,34 nm.

## 4.4 Physikalische Prüfungen

### 4.4.1 Härte

Die Bestimmung der Härte der Vulkanisate erfolgt nach DIN ISO 7619-1 [139]. Dazu wird ein Kegelstumpfindenter für drei Sekunden mit einer Kraft von 12,5 N auf eine 6 mm dicke Gummiplatte gedrückt (Abbildung 4.3 links). Gemessen wird die Strecke, die der Gummi nachgibt. Daraus wird eine Härte nach Shore A bestimmt. Diese Messung wird an fünf verschiedenen Stellen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

### 4.4.2 Rückprallelastizität

Die Rückprallelastizität wird nach DIN 53512 bestimmt [140]. Ihr gemäß wird ein an einem Punkt fest montierter Hammer mit einer Auslenkung von 90° auf zwei Gummiplatten mit einer Dicke von jeweils 6 mm fallengelassen (Abbildung 4.3 Mitte). Es wird der Winkel gemessen, den der Hammer nach dem Aufprall wieder erreicht und in Prozent der Anfangs-

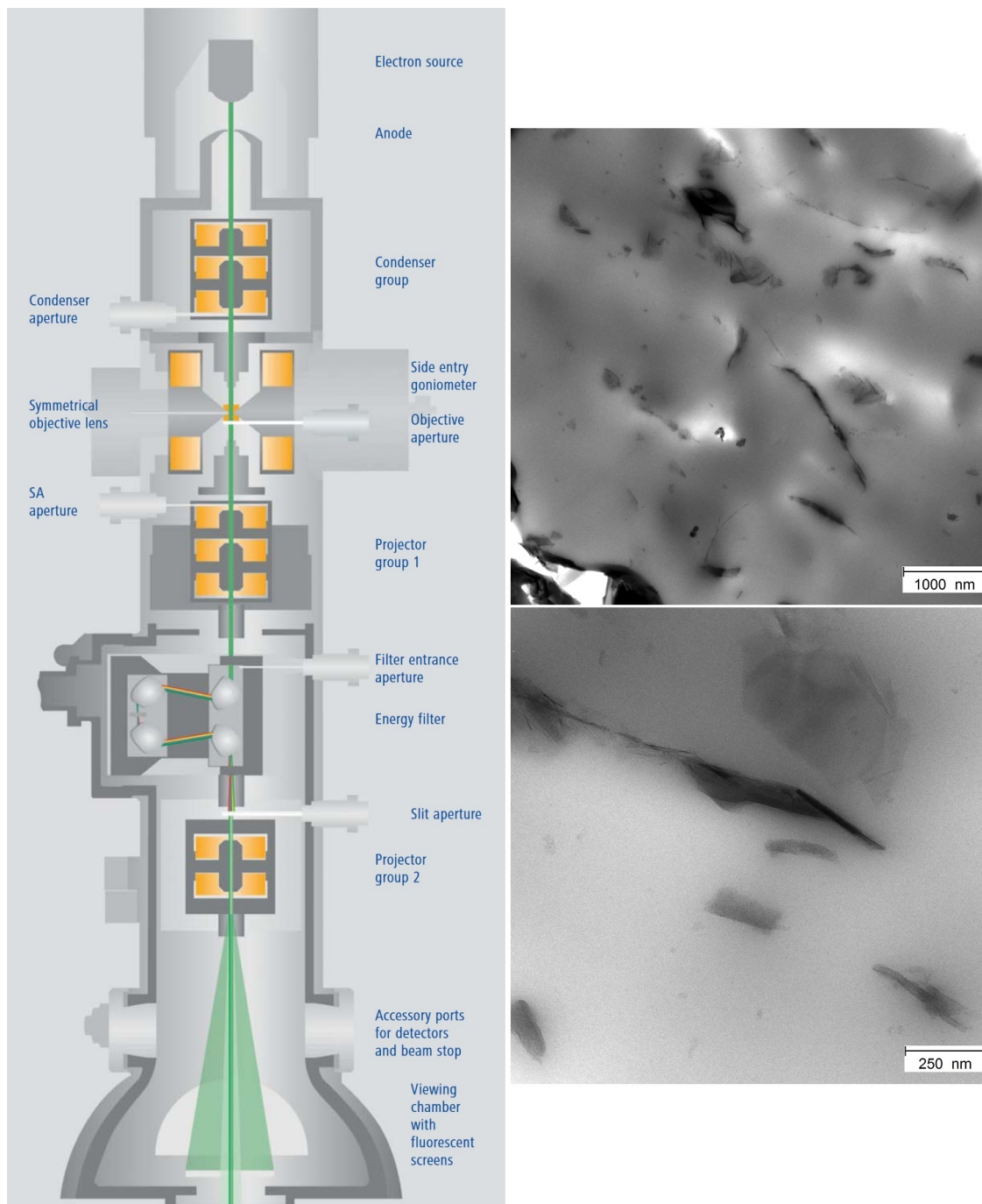


Abbildung 4.2: Links: Schematische Darstellung des im Projekt verwendeten LIBRA 120 PLUS von Zeiss [138]. Rechts: Mit diesem TEM aufgenommene Bilder der rußgefüllten Elastormischung EPDM/S 20+0 aus Kapitel 5.3.

auslenkung angegeben. Die Messung wird an fünf verschiedenen Stellen durchgeführt, wobei jede Stelle mit drei Schlägen vorkonditioniert wird und anschließend aus den Ergebnissen von drei weiteren Schlägen der Median gebildet wird. Der Mittelwert der fünf Mediane ergibt die Rückprallelastizität des Gummis.

### 4.4.3 Dichte

Die Bestimmung der Dichte  $\rho$  der in dieser Arbeit untersuchten Vulkanisate erfolgte nach DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A [141]. Dafür wird zunächst jeweils das Gewicht von fünf Probekörpern gemessen. Dies geschieht zuerst mit Luft und anschließend mit einer Flüssigkeit als umgebendes Medium (Abbildung 4.3 rechts). Die Dichte  $\rho_l$  der Flüssigkeit muss signifikant geringer sein als die Dichte  $\rho_s$  des Vulkanisats, damit noch ein sicheres Messergebnis in der Flüssigkeit zustande kommt. Als Flüssigkeit wurde Isopropanol benutzt. Die Dichte des Isopropanols wird vorher bestimmt, indem das Gewicht eines Pyknometers mit definiertem Volumen zuerst leer und anschließend komplett mit Isopropanol gefüllt gemessen wird. Infolge der unterschiedlichen Auftriebskräfte  $F_{A,g}$  von Luft und  $F_{A,l}$  von Isopropanol unterscheiden sich die beiden gemessenen resultierenden Gewichte  $F_{G,g} = F_G - F_{A,g}$  und  $F_{G,l} = F_G - F_{A,l}$  der Vulkanisate. Diese können nun in Beziehung gesetzt werden, wobei die Dichte  $\rho_g$  der Luft gegenüber der Dichte des Vulkanisats vernachlässigt wird und infolgedessen auch die Auftriebskraft in Luft gegenüber der Gewichtskraft  $F_G$  des Vulkanisats. Die Dichte des Vulkanisats kann nun berechnet werden mit dem Zusammenhang

$$\rho_s = \frac{F_G \cdot \rho_l}{F_G - F_{G,l}} \quad (4.2)$$

### 4.4.4 Abrieb

Der Abrieb wurde nach DIN ISO 4649 am Abrieb-Prüfgerät Frank 11565 bestimmt, welches in Abbildung 4.4 gezeigt ist [142]. Dabei wird ein Gummiprüfkörper mit einem Durchmesser von mindestens 16 mm und einer Dicke von mindestens 6 mm mit einer Kraft von 10 N von oben gegen eine Trommel gedrückt. Diese Trommel ist mit einem Schleifpapier ummantelt und rotiert während der Messung. Der Gummiprüfkörper wird oben entlang bewegt, was zu einem Gesamtweg von 40 m führt. Vor und nach der Messung wird er gewogen und mit seiner zuvor bestimmten Dichte wird der Abrieb in  $\text{mm}^3$  berechnet. Das Ergebnis wird für jede Gummimischung als Mittelwert aus mindestens drei einzelnen Gummiprüfkörpern erhalten. Zur Kontrolle des Schleifpapiers wird regelmäßig überprüft, ob der Abrieb eines Normprüfkörpers innerhalb eines festgelegten Bereichs liegt.



Abbildung 4.3: Links: Härteprüfung mit Kegelstumpfindenter nach DIN ISO 7619-1.  
Mitte: Messgerät für die Rückprallelastizität nach DIN 53512.  
Rechts: Aufbau für die Dichteprüfung nach DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A.

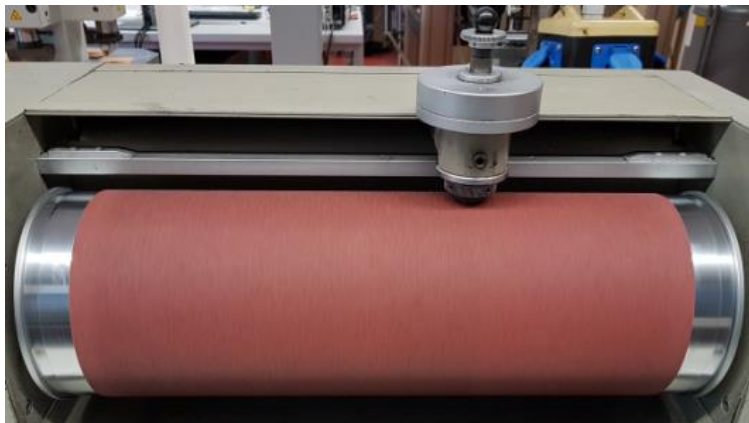


Abbildung 4.4: Abrieb-Prüfgerät Frank 11565 zur Bestimmung des Abriebs nach DIN ISO 4649.

#### 4.4.5 Zugversuch

Der Zugversuch, die Messung der Spannungsantwort als Funktion der Dehnung, wurde uniaxial mittels der Universalprüfmaschine Zwick Z010 durchgeführt (Abbildung 4.5). Dabei wurden S3a-Stäbe in den pneumatischen Probenhalter eingebaut und bis zum Reißen der Probe gezogen, um die Reißfestigkeit  $\sigma_R$  und die Reißdehnung  $\varepsilon_R$  nach DIN 53504 zu bestimmen bzw. Streifenproben eingebaut, um die Weiterreißfestigkeit  $T_S$  nach DIN ISO 34-1 zu bestimmen [143, 144]. Für die Reißfestigkeit gilt die Gleichung

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_0} \quad (4.3)$$



Abbildung 4.5: Universal-Zugprüfmaschine Z010 von Zwick Roell zur Bestimmung von u. a. der Reiß- und Weiterreißfestigkeit und Reißdehnung.

wobei  $F_R$  die Kraft beim Reißen der Probe und  $A_0$  deren Querschnittsfläche (entspricht  $A_{bh}$  nach Abbildung 2.13 links) bei Beginn der Messung ist. Bei S3a-Stäben ist  $A_0 \approx 8 \text{ mm}^2$ . Die Reißdehnung wird nach der Gleichung

$$\varepsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0} \quad (4.4)$$

bestimmt und in Prozent angegeben, wobei  $L_0$  die Länge des Messbereichs zu Beginn (bei S3a-Stäben 10 mm) und  $L_R$  die Länge des Messbereichs beim Reißen der Probe ist. Für die Bestimmung der Weiterreißfestigkeit wird während der Messung eine Kraft-Weg-Kurve aufgezeichnet, die jeweils kurz vor dem Weiterreißen ein lokales Kraftmaximum aufweist. Innerhalb einer Messung gibt es in der Regel mehrere solcher Maxima, aus denen analog zu Gleichung 4.3 die Weiterreißfestigkeit gemittelt wird.

Die Messungen wurden bei  $23^\circ\text{C}$ , 0,5 N Vorkraft und einer Traversengeschwindigkeit von  $200 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  durchgeführt. Dies entspricht bei den S3a-Stäben einer Dehnrage von einem Drittel pro Sekunde. Weiterhin wurde berücksichtigt, dass die untersuchten Elastomermischungen immer gewisse Inhomogenitäten aufweisen werden. Gründe dafür sind z. B. Orientierungseffekte, falls nicht sphärische Partikel verwendet wurden, oder suboptimale Dispersion der Bestandteile. Deshalb wurden bei den S3a-Stäben Prüfkörper aus zueinander orthogonalen Richtungen für die Messungen benutzt, jeweils dreifach. Bei den Streifenproben wurden je Gummimischung drei Prüfkörper parallel zueinander verwendet. Die Untersuchung weite-

rer Prüfkörper aus der dazu orthogonalen Richtung war aus experimentellen Gründen nicht möglich.

### 4.5 Dynamisch-mechanische Analyse

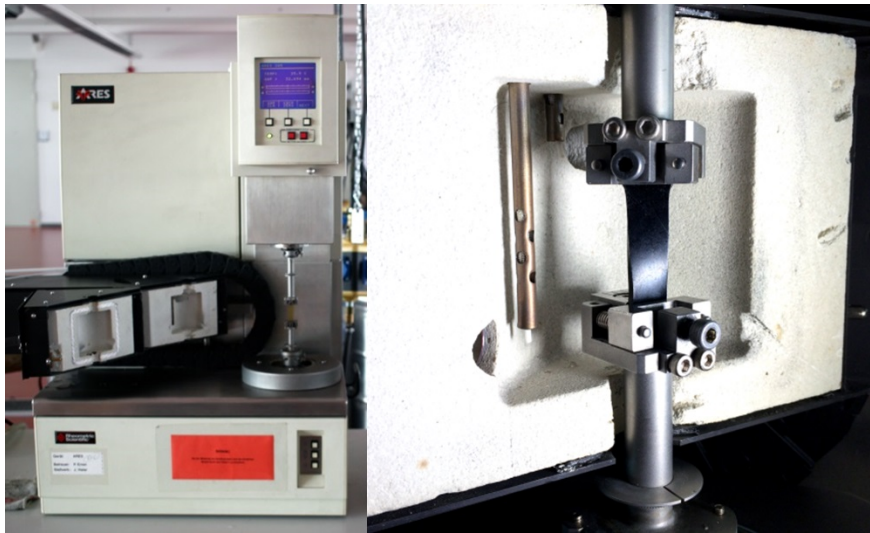


Abbildung 4.6: Links: Für diese Arbeit verwendeter dynamisch-mechanischer Prüfstand von Ares. Rechts: Detailansicht der Messkammer mit eingespanntem Prüfkörper.

Die Konstruktion von sogenannten viskoelastischen Masterkurven von Speicher- und Verlustmodul  $G'$  bzw.  $G''$  der Vulkanisate sowie deren Verlustfaktoren  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  beruht auf Frequenzdurchläufen bei unterschiedlichen Temperaturen. Dafür werden unter dynamischer Beanspruchung in Torsion frequenzabhängige, isotherme Spannungs- und Dehnungskurven aufgezeichnet. Vor der Messung bei einer anderen Temperatur wird eine Wartezeit von einer Minute je Grad Temperaturdifferenz zur vorherigen Messung eingehalten. Dadurch kann von isothermen Bedingungen ausgegangen werden, die für die Anwendung der WLF-Theorie herrschen müssen (vgl. Kapitel 2.5.3 auf Seite 25).

Im verwendeten dynamisch-mechanischen Prüfstand Rheometrics RDA II der Firma TA Instruments wird eine Probe des Vulkanisats mit rechteckigem Querschnitt (2 x 10 mm) in einer temperierten Kammer zwischen zwei Klemmhaltern eingespannt, die ca. 30 mm weit auseinander sind (Abbildung 4.6). Am unteren Klemmhalter wird die Probe durch einen Motor mit einer bestimmten Frequenz  $f$  und Amplitude  $A$  tordiert. Die Frequenz darf dabei nicht zu hoch sein, um Erwärmungseffekte zu minimieren. Es wurde ein Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 10 Hz gewählt. Obwohl er nur drei Dekaden umfasst, kann damit eine Masterkurve über einen Bereich von ca. 20 Dekaden dargestellt werden. Am oberen Klemmhalter wird zeitab-

hängig das Drehmoment  $M$  gemessen und daraus der Speicher- und der Verlustmodul und aus diesen beiden Größen wiederum der Verlustfaktor berechnet. Als Amplitude werden an zwei unterschiedlichen Proben derselben Elastomermischung jeweils eine Dehnung von 3% und  $\leq 0,2\%$  eingestellt. Mit der geringeren Amplitude wird der Bereich der linearen Viskoelastizität eingehalten (siehe Kapitel 2.5.4 auf Seite 26) und die Ergebnisse der größeren wird für weitere Berechnungen bei der Last der Reibmessungen und den Reibsimulationen verwendet.

## 4.6 Quellungsversuch

Zwischen Gummimischungen und Flüssigkeiten in direktem Kontakt tritt häufig Materieaustausch auf. Der Transfer kann in beide Richtungen stattfinden: Es kann die Flüssigkeit in den Gummi eindringen oder auch Bestandteile aus dem Gummi in die umgebenden Flüssigkeit abgegeben werden. Letzteres betrifft häufig Weichmacher. Begünstigt wird diese sogenannte Quellung z. B. durch höhere Temperaturen oder ähnliche Polaritäten von der Flüssigkeit und herauslösbaren Bestandteilen des Gummis.

Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Vulkanisaten und Flüssigkeiten werden Quellungsversuche durchgeführt. Dazu wird das Anfangsgewicht  $m_a$  einer Gummiprobe gemessen, die anschließend für einen bestimmten Zeitraum in ausreichend Flüssigkeit gelagert und anschließend gewogen wird, um das Endgewicht  $m_e$  zu bestimmen. Die Massenänderung wird in Prozent der Anfangsmasse angegeben. Oft sind auch Zwischenmessungen sinnvoll, weil nach einiger Zeit die Probe mit der Flüssigkeit gesättigt ist und sich das Gewicht nicht mehr ändert. Nach dieser Weise ist es auch möglich, einen Gleichgewichtsquellgrad  $Q$  anzugeben, indem nach der Lagerung die Probe für ca. 24 h bei einer Temperatur von 40 °C in einen Trockenschrank gelegt und anschließend ein letztes Mal zur Bestimmung der Masse  $m_r$  nach der Rücktrocknung gewogen wird. Der Gleichgewichtsquellgrad ist antiproportional zur Vernetzungsdichte [145, 146], berechnet sich nach

$$Q = \frac{m_e - m_r}{m_r} \quad (4.5)$$

und wird ebenfalls in Prozent angegeben. In dieser Arbeit wurden lediglich Quellungsversuche durchgeführt, um eine zu starke Wechselwirkung der Vulkanisate mit den Schmierstoffen während der tribologischen Untersuchungen auszuschließen.

## 4.7 Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die Fähigkeit von Flüssigkeiten oder auch Gasen zu fließen bzw. zu strömen. Für die vorliegende Arbeit ist sie bei den verwendeten Schmierstoffen wichtig für die Benetzung zwischen den Vulkanisaten und den Gegenläufflächen und der theoretischen Beschreibung der Entnetzung und der elasto-hydrodynamischen Reibung. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit einem dem Rotationsrheometer Physica MCR 501 S des Herstellers Anton Paar nach dem Searle-Messprinzip (Abbildung 4.7). Hierbei befindet sich die Flüssigkeit zwischen zwei coaxialen Zylindern mit dem Abstand  $d=1,1\text{ mm}$  voneinander, von denen nur der innere mit dem Radius  $r_i=13,3\text{ mm}$  mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotiert. Dieser besitzt zusätzlich unten eine Kegelspitze. Es wird die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  variiert und jeweils die benötigte Schubspannung  $\tau$  gemessen. Die dynamische Viskosität kann dann nach Gleichung 2.4 berechnet werden.

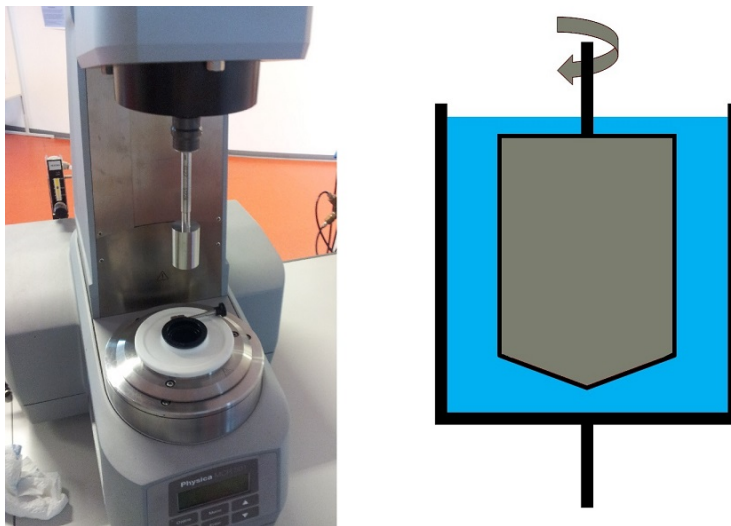


Abbildung 4.7: Für diese Arbeit verwendetes Rotationsrheometer Physica MCR 501 S des Herstellers Anton Paar für die Messungen der dynamischen Viskosität der Schmierstoffe mit einer schematischen Skizze des Messprinzips nach Searle.

Für eine korrekte Messung muss die Taylor-Couette-Strömung zwischen den Zylindern laminar sein. Dies ist gegeben, solange der innere Zylinder nicht zu schnell rotiert, weil dann Taylor-Wirbel entstehen. Zu schnell bedeutet, dass die Reynolds-Zahl [147, 148]

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (4.6)$$

den Wert  $41,3 \cdot \sqrt{(r_i + d)/d}$  [149] übersteigt. Hier ist  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit. Dieser kritische Wert liegt bei der gegebenen Geometrie der Apparatur bei ca. 150. Bei einer New-



tonschen Flüssigkeit sollte ein Schergeschwindigkeitsbereich ausgewertet werden, in dem sich die Viskosität nicht ändert. Die Messungen wurden bis zu einer maximalen Schergeschwindigkeit von  $1000 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt, wobei nur die Messergebnisse der Viskosität im Bereich von Schergeschwindigkeiten zwischen  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $100 \text{ s}^{-1}$  zur Auswertung herangezogen wurde. Die maximale Schergeschwindigkeit entspricht einer Tangentialgeschwindigkeit von etwa  $6,93 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und die max. ausgewertete Schergeschwindigkeit einer Tangentialgeschwindigkeit von etwa  $0,69 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .

## 4.8 Bestimmung der Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit der Gegenauflfläche hat einen bedeutenden Einfluss auf die Reibereigenschaften von Gummi auf verschiedenen Materialien, was in Kapitel 3.1.1 ausführlich beschrieben wurde. Deswegen ist es unabdingbar, die Oberfläche der Gegenauflflächen zu charakterisieren, um sie theoretisch beschreiben zu können. Dynamische Elastomerdichtungen sind auf Wellen oder Kolben montiert, die oft aus Stahl bestehen, einer Legierung hauptsächlich aus Eisen und max. 2 Gew.-% Kohlenstoff [150]. Die genaue Zusammensetzung nach verschiedenen Normen der in dieser Arbeit genutzten Stahlsorten C45 (Baustahl [151]), 100 Cr6 (Wälzlagerstahl [152]), X8CrNiS18-9 (austenitischer Edelstahl, Automatenstahl [153]) und MnCrV8 (Kaltarbeitsstahl [154]) ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Die Oberfläche dieser Stahlbauteile wird typischerweise in Umfangsrichtung geschliffen. Durch diese Oberflächenbehandlung entstehen Kavitäten, die als Reservoir für den Schmierstoff dienen und eine optimale Tiefe haben müssen. Ebenso entstehen Asperitäten, welche den Verschleiß fördern, falls sie nicht vom Schmierfilm bedeckt werden. Die Dichtungen werden mit einer definierten Normalkraft auf ihre Gegenauflfläche gedrückt, wobei deren Asperitäten in den viel weicheren Gummi gedrückt werden und der Gummi bis zu einer von der Kraft und seiner Härte abhängigen Tiefe die Kavitäten der Stahloberfläche eindringt, wie in Abbildung 3.5 dargestellt wurde. Der Faktor zwischen den Elastizitätsmoduln von Gummi und Stahl befindet sich in der Größenordnung von 10.000. Im Gegensatz zum Gummi kann der Stahl daher als starr angenommen werden. Nichtsdestotrotz wird bei der Bewegung und der daraus entstehenden Reibung auch seine Oberfläche dahingehend verändert, dass einige der höchsten Asperitäten abgeschliffen werden. Unter trockenen Bedingungen wird dadurch die Kontaktfläche zwischen Gummi und Stahl erhöht, unter geschmierten Bedingungen bedeckt die Flüssigkeit stattdessen schon bei geringeren Geschwindigkeiten die Stahloberfläche vollständig (siehe auch Kapitel 3.1.2). Zur Beschreibung von Oberflächen wurde eine Vielzahl von Parametern definiert. Hier soll nur auf den später untersuchten Wert  $R_a$  eingegangen werden, der als

Tabelle 4.1: Ausgewählte Eigenschaften von Stahl und Chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent der Stahlsorten 100Cr6, C45 und X8CrNiS18-9.

Element	C45	100Cr6	X8CrNiS18-9	MnCrV8
C	0,42-0,5	0,93-1,05	≤0,1	0,85-0,95
Si	≤0,4	0,15-0,35	≤1	0,1-0,4
Mn	0,5-0,8	0,25-0,45	≤2	1,8-2,2
P	≤0,045	≤0,025	≤0,045	≤0,03
S	≤0,045	≤0,015	0,15-0,35	≤0,03
Cr	≤0,4	1,35-1,6	17-19	0,2-0,5
Mo	≤0,1	≤0,1	-	-
Ni	≤0,4	-	8-10	-
Cr+Mo+Ni	≤0,63	≤1,7	-	-
Cu	-	≤0,3	≤1	-
Al	-	≤0,05	-	-
O	-	≤0,0015	-	-
N	-	-	≤0,1	-
V	-	-	-	0,05-0,2

arithmetisches Mittel der Höhenverteilung nach folgender Formel definiert ist [155]:

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx \quad (4.7)$$

Methoden zur Messung der Oberflächenrauheit sind u. a. die Weißlichtinterferometrie, die Konfokalmikroskopie und mechanische Tastschnittverfahren.

Mit einem Tastschnittgerät (Abbildung 4.8) kann ein eindimensionales Höhenprofil einer festen Oberfläche erstellt werden. Bei dieser Methode wird eine feine Diamantspitze über die Oberfläche gezogen und die Auslenkung des Stabs gemessen, an der die Diamantspitze befestigt ist. Für diese Arbeit wurde eine Spitze mit einem Radius von 2 µm bei einem Winkel von 60° verwendet, die mit einer Kraft von 0,75 mN auf der Oberfläche auflag. Die laterale Schrittweite der Messaufzeichnung beträgt minimal 0,5 µm. Eine Beispielmessung an einer C45-Stahlplatte ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Es gibt die Möglichkeit, verschiedene Filter anzuwenden sowie Krümmung oder Verkippung herauszurechnen.

Für die detaillierte 3D-Analyse von Oberflächen wurde ein kontaktloses, konfokales 3D-Laserscanning-Mikroskop (Keyence VK-X 1100, Abbildung 4.10) verwendet. Bei einem Konfokalmikroskop wird durch eine monochromatische Lichtquelle, in diesem Fall ein violetter Halbleiter-Laser mit einer Wellenlänge von 404 nm, die Oberfläche abgerastert. Dabei wird das Licht auf einen kleinen Bereich fokussiert und das reflektierte Lichtsignal, in dessen



Abbildung 4.8: Für diese Arbeit verwendetes Tastschnittgerät mit Diamantspitze von Mitutoyo zur eindimensionalen Abbildung von Oberflächenprofilen.

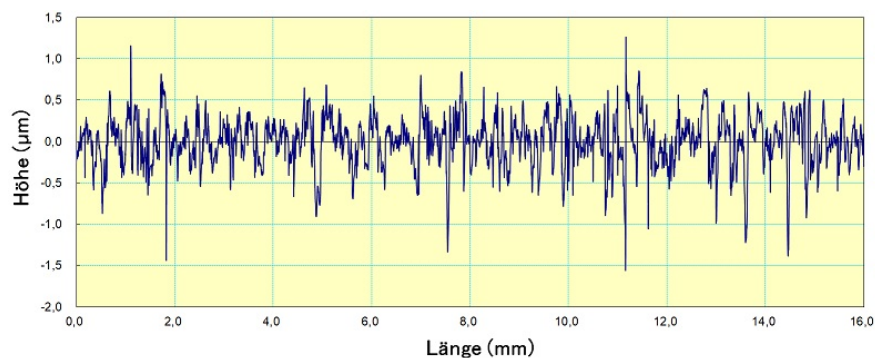


Abbildung 4.9: Eindimensionales Höhenprofil einer Messung mit dem Tastschnittgerät an einer Stahlplatte der Sorte C45.

Strahlengang sich eine Lochblende befindet, detektiert.

Die Lochblende sorgt dafür, dass nur das Licht aus dem scharf abgebildeten Bereich durchgelassen und aus anderen Ebenen blockiert wird. Dadurch können optische Schnittbilder mit hohem Kontrast erzeugt werden, die fast nur Licht aus einer schmalen Fokusschicht um die jeweilige Fokusebene enthalten. Die Genauigkeit der Abtastung wird zusätzlich durch die Vergrößerung des Objektivs und dessen numerische Apertur bestimmt. Es stehen sechs verschiedene Objektive zur Verfügung von 5-facher bis 150-facher Vergrößerung, woraus eine Gesamtvergrößerung von bis zu 28800-fach auf einem 23“-Bildschirm resultiert. Die Höhenauflösung beträgt dabei 0,5 nm und die laterale 1 nm. Außerdem können Bilder zusammengesetzt werden, wodurch bei derselben Auflösung ein größerer Bereich der Probe erfasst werden kann.

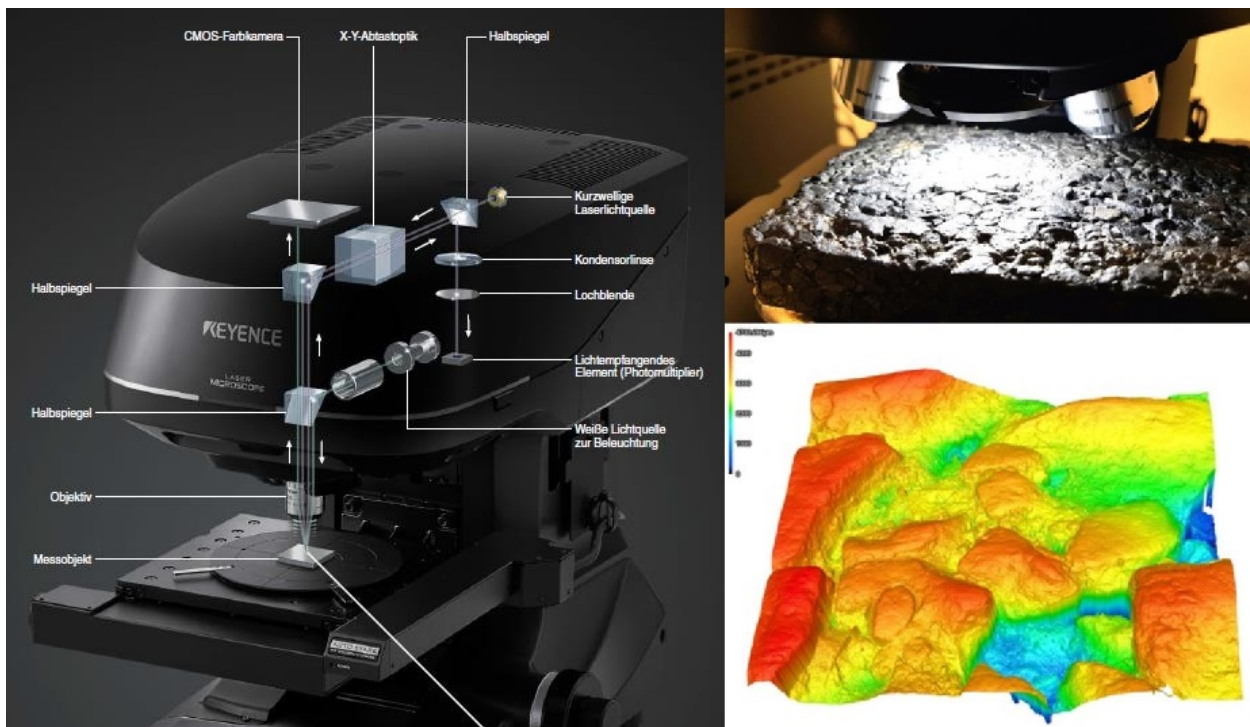


Abbildung 4.10: Konfokales 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X 1100 von Keyence. Links: Schematische Darstellung des Interieurs. Rechts: Beispiel einer Messung auf einer Asphaltoberfläche.

Mit einer entsprechenden Software können die Aufnahmen nachbearbeitet und ausgewertet werden. Dazu sind u. a. verschiedene Korrekturen von speziellen Oberflächenformen, Längenmessung verschiedener Geometrien, Volumen- und Flächenmessung, 3D- Darstellung und die Auswertung einer Vielzahl von Oberflächenparametern möglich.

Bei beiden Methoden wird ein Höhenprofil der gemessenen Strecke bzw. Fläche erstellt. Daraus können die wesentlichen Kenngrößen berechnet werden:

1. Der Mittenrauwert  $R_a$  ( $S_a$  bei Flächen), der das arithmetische Mittel der Abweichungen der einzelnen Messpunkte von der Mittellinie angibt.
2. Die quadratische Rauheit  $R_q$  ( $S_q$  bei Flächen), die das quadratische Mittel der Abweichungen der einzelnen Messpunkte von der Mittellinie angibt.
3. Die gemittelte Rautiefe  $R_z$  ( $S_z$  bei Flächen), die den über fünf Teilstrecken gemittelten Abstand zwischen dem jeweils niedrigsten und höchsten Punkt angibt.

Zusätzlich kann aus dem Höhenprofil die HDK ermittelt werden, welche als eine Eingangsgröße für das erweiterte Reibmodell nach *Klüppel* und *Heinrich* dient (siehe auch Kapitel 3.1.1).

## 4.9 Kontaktwinkelmessung

Die Grenzflächenenergie von Flüssigkeiten oder Festkörpern mit Luft kann mit einer Vielzahl verschiedener Methoden bestimmt werden. Beispiele für die Bestimmung bei Flüssigkeiten sind die Bügel-, die Du-Noüy-Ring-, die Pendant-Drop- (hängender Tropfen) und die Wilhelmy-Plattenmethode. Die Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern geht meist mit einer Kontaktwinkelmessung einher. Beispiele hierfür sind die statische und die dynamische Sessile-Drop- (liegender Tropfen) und die dynamische Wilhelmy-Methode. Mit geeigneten Auswertemethoden kann hier auch der polare und der disperse Anteil der Oberflächenenergie bestimmt werden. Das ist ebenfalls für Flüssigkeiten möglich, wenn die dynamische Wilhelmy-Methode zusammen mit der Wilhelmy-Plattenmethode und die Sessile-Drop-Methoden jeweils zusammen mit der Pendant-Drop-Methode angewendet werden. Einen Überblick gibt Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Folgende Tabelle zeigt bei ausgewählten Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie, ob sie für Flüssigkeiten und/oder Festkörper geeignet sind, ob sie eine Unterscheidung in polaren und dispersen Anteil erlauben und ob sie sich für die Messung der Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\Theta$  eignen.

Methode	für	polar & dispers	$\Delta\Theta$
Bügel Du-Noüy-Ring Pendant-Drop Wilhelmy-Platte	Flüssigkeit	nein	nein
dynamische Wilhelmy	Flüssigkeiten und Festkörper	Festkörper: ja / Flüssigkeiten: zusammen mit Wilhelmy-Platte	ja
dynamische Sessile-Drop		Festkörper: ja / Flüssigkeiten: zusammen mit Pendant-Drop	nein
statische Sessile-Drop			

In dieser Arbeit wird die Wilhelmy-Plattenmethode und die dynamische Wilhelmy-Methode sowie vereinzelt die Sessile-Drop-Methode genutzt. Für die Bestimmung der dispersen und polaren Grenzflächenenergien werden Fortschritts- und Rückzugswinkel, bei den Methoden nach Wilhelmy unter dynamischen Bedingungen, gemessen und mit der OWRK-Methode ausgewertet. Alle benutzten Methoden werden im Folgenden näher beschrieben.

### 4.9.1 Methoden nach Wilhelmy

Die Kontaktwinkelmessungen nach Wilhelmy wurden mit dem dynamischen Tensiometer DCAT11 der Firma Dataphysics durchgeführt. Bei der dynamischen Wilhelmy-Methode wird ein Festkörper, der an einer Waage befestigt ist, die zu Beginn der Messung tariert wird,

eine bestimmte Distanz  $h$  in eine Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenenergie getaucht und wieder hinausgezogen (Abbildung 4.11). Dabei bildet sich im Bereich um den Festkörper an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas ein Meniskus mit einem bestimmten Kontaktwinkel  $\Theta$ , welcher i. d. R. beim Ein- bzw. Austauschvorgang unterschiedlich ist (Fortschreitwinkel  $\Theta_{adv}$  bzw. Rückzugswinkel  $\Theta_{rec}$ ). Der Unterschied hat seine Ursache im Potentialverlauf der Gibbs-Energie der rauen Oberfläche, welcher mehrere Nebenminima besitzt, die metastabile Zustände für verschiedene Kontaktwinkel darstellen (siehe Abbildung 3.16). Der Verlauf ist meist asymmetrisch und kann bei der Messung nur eines Kontaktwinkels zu abweichenden Ergebnissen führen. Mit der Messung von Fortschreit- und Rückzugswinkel und anschließender Mittelung wird diese Ungenauigkeit im Allgemeinen verringert. In Abhängigkeit von der Eintauchtiefe des Festkörpers ändert sich die von der Waage gemessene Gewichtskraft  $F_{adv}$  bzw.  $F_{rec}$  aufgrund der Auftriebskraft. Der Zusammenhang ist linear, solange der Kontaktwinkel und die benetzte Länge  $L_W = 2 \cdot b + 2 \cdot d$ , die Kontaktlänge zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit, konstant bleiben (Abbildung 4.12). Letzteres wird hier durch einen quaderförmigen Probekörper erreicht. Über einen linearen Messbereich wird ein linearer Fit erstellt und das Gewicht bei einer Eintauchtiefe von null extrapoliert. Aus diesem Wert, der benetzten Länge und der bekannten Grenzflächenenergie  $\gamma_{lg}$  wird der Kontaktwinkel beim Ein- bzw. beim Austauschen nach folgendem Zusammenhang berechnet:

$$\cos(\Theta_{adv/rec}) = \frac{F_{adv/rec}}{L_W \cdot \gamma_{lg}} \quad (4.8)$$

Je Kombination von Festkörper und Flüssigkeit werden drei Messungen durchgeführt, wobei die Oberfläche vor jeder Messung mit Isopropanol gereinigt wird. Eine Beeinflussung der Messung durch das Lösungsmittel wurde durch Quellungsmessungen ausgeschlossen. Die Fortschreit- und Rückzugswinkel werden jeweils aus den Ergebnissen der Einzelmessungen gemittelt. Aus den so berechneten Fortschreit- und Rückzugswinkeln wird der Mittelwert gebildet und als Resultat der Kontaktwinkel erhalten. Wie am Ende von Kapitel 3.2.1 erläutert wurde, stellt dieser keinen dynamischen Kontaktwinkel dar, obwohl die Methode als dynamisch bezeichnet wird.

Bei der Wilhelmy-Plattenmethode hängt ein chemisch inertes, sogenanntes Wilhelmy-Plättchen aus einer Legierung von Platin und Iridium mit definierter Breite  $b$  und Dicke  $d$ , die hier 0,2 mm beträgt, an einer Waage, welche wieder zu Beginn der Messung tariert wird. Nachdem es teilweise in die Flüssigkeit eingetaucht wurde, wird es wieder in die Oberflächenposition zurückgefahren. Es bildet sich eine Lamelle zwischen der Flüssigkeit und dem Plättchen, die mit einer bestimmten Kraft an dem Plättchen entlang der benetzten Länge zieht. Diese Situation ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Wegen der hohen Oberflächenenergie

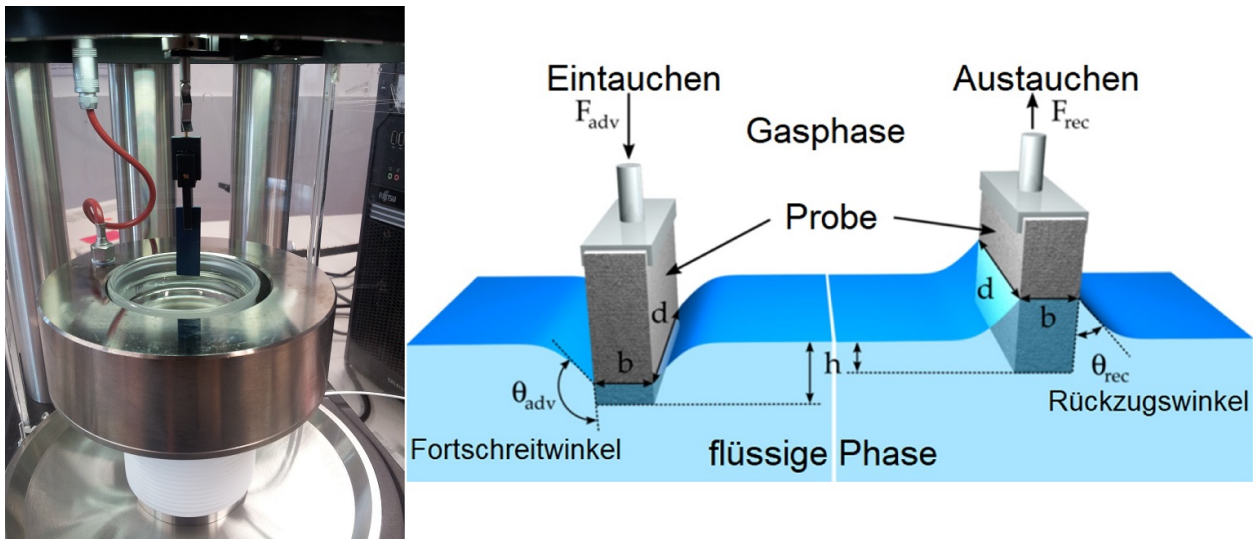


Abbildung 4.11: Messung des dynamischen Kontaktwinkels mittels der Wilhelmy-Methode. Links: Verwendetes dynamisches Tensiometer von Dataphysics, rechts: schematische Darstellung aus [156].

des Plättchens kann  $\Theta = 0^\circ$  angenommen werden, sodass sich Gleichung 4.8 umgestellt nach der Oberflächenenergie vereinfacht zu

$$\gamma_{lg} = \frac{F}{L_W} \quad (4.9)$$

Mit der bekannten benetzten Länge und der gemessenen Gewichtskraft, mit dem die Lamelle am Plättchen zieht, kann so die Oberflächenenergie der Flüssigkeit berechnet werden. Weil sich zu Beginn die Kraft noch ändert, wird ein Zeitraum definiert, in dem die Standardabweichung der Kraftmessungen einen festgelegten Wert unterschreitet.

#### 4.9.2 Statische Sessile-Drop-Methode

Die statische Sessile-Drop-Methode ist eine optische Methode zur Bestimmung des scheinbaren Kontaktwinkels (gezeigt in Abbildung 3.15) zwischen einem Tropfen und einer Festkörperoberfläche, auf der er liegt. Dafür werden mit einer Kamera die Konturen des Tropfens und der Oberfläche aufgenommen und der scheinbare Kontaktwinkel berechnet. Der Tropfen wird mit einer Kanüle auf die Oberfläche gebracht und kann aus einer beliebigen Flüssigkeit mit einer nicht zu hohen Viskosität bestehen. Aufgrund der nicht klar definierten Bedingungen beim Absetzen des Tropfens kann sich der ausgebildete Kontaktwinkel in einem beliebigen metastabilen Zustand der Gibbs-Energie befinden (vgl. Abbildung 3.16). Als Ausgleich wird eine höhere Statistik von zehn Messungen im Gegensatz zu drei bei der

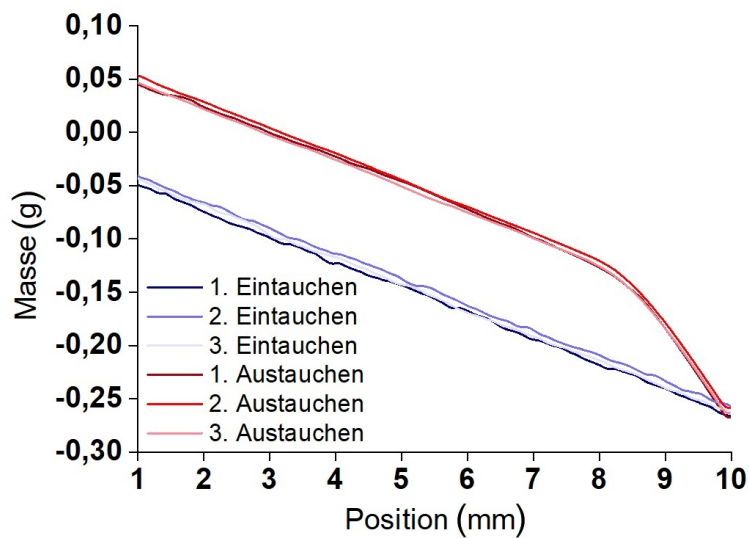


Abbildung 4.12: Beispiel einer dynamischen Messung des Kontaktwinkels.



Abbildung 4.13: Darstellung der Wilhelmy-Platten-Methode mit einem Platin-Iridium-Plättchen für die Bestimmung der Grenzflächenenergie einer Flüssigkeit.

dynamischen Wilhelmy-Methode genutzt, wobei die Bildaufnahme immer nach derselben Zeit seit Absetzung des Tropfens geschieht. Diese Methode wird hier nur bei drei Gegenläufigen in Kapitel 5.3 angewendet, die in einer Form vorlagen, die für die dynamische Wilhelmy-Methode ungeeignet ist.

### 4.9.3 OWRK-Methode

Mit der OWRK-Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble kann die Grenzflächenenergie  $\gamma_{sg}$  separiert in einen polaren und einen dispersen Anteil ermittelt werden [157]. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis der jeweiligen Kontaktwinkel zwischen dem Festkörper und mindestens zwei, besser drei oder mehr Flüssigkeiten, von denen jeweils die polaren und



dispersen Anteile der Grenzflächenenergien  $\gamma_{lg}$  bekannt sind. Diese Kontaktwinkel müssen nach derselben Methode bestimmt worden sein. Durch Gleichsetzen der Gleichungen 3.49 und 3.50 und anschließendes Umstellen folgt die Gleichung für die Anwendung der OWRK-Methode:

$$\frac{\gamma_{lg} \cdot (\cos(\Theta) + 1)}{2 \cdot \sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\gamma_{sg}^d} \quad (4.10)$$

Diese Gleichung hat die Form einer linearen Gleichung  $y = mx + n$ . Es wird ein OWRK-Plot erstellt, in dem jede Kontaktwinkelmessung mit einer Flüssigkeit einen Punkt ergibt (Abbildung 4.14). Die Abszisse hängt nur vom Verhältnis von polarem zu dispersem Anteil der Grenzflächenenergie  $\gamma_{lg}$  ab, während in die Ordinate sowohl die Grenzflächenenergie  $\gamma_{lg}$  als auch der gemessene Kontaktwinkel eingeht. Aus einem linearen Fit kann der polare und der disperse Anteil der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sg}$  wie folgt abgelesen werden: Die quadrierte Steigung des Fits ergibt den polaren Anteil, der quadrierte Schnittpunkt des Fits mit der Ordinatenachse ergibt den dispersen Anteil. Idealerweise sind die Punkte entlang der Abszissenachse breit verteilt. Dies wird durch die Wahl von Flüssigkeiten mit unterschiedlichem polarem Anteil realisiert. Die dafür verwendeten Flüssigkeiten und ihre Werte sind in Tabelle 4.3 gelistet. Während Wasser und Ethylenglykol immer verwendet wurden, wurde sich bei den unpolaren Flüssigkeiten jeweils auf eine beschränkt. Diiodmethan wurde ausschließlich für Messungen nach der Sessile-Drop-Methode verwendet. n-Tetradecan wurde für die Messungen in Kapitel 5.1 benutzt und n-Hexadecan für die Messungen in Kapitel 5.3.

Tabelle 4.3: Benutzte Flüssigkeiten für die Kontaktwinkelmessungen an den Vulkanisaten und Gegenauflflächen und deren polaren und dispersen Oberflächenenergien in  $\text{mJ/m}^2$  [157, 158].

Flüssigkeit	$\gamma_{lg}^p$	$\gamma_{lg}^d$	$\gamma_{lg}$
Diiodmethan	0	50,8	50,8
n-Tetradecan	0	26,6	26,6
n-Hexadecan	0	27,4	27,4
Ethylenglykol	16,8	30,9	47,7
Wasser	51	21,8	72,8

Dieselbe Methode wurde auch genutzt, um den dispersen und den polaren Anteil der Oberflächenenergie einer Flüssigkeit zu bestimmen. Dazu wurde zunächst mit der Wilhelmy-Platten-Methode die Oberflächenenergie der Flüssigkeit nach Gleichung 4.9 bestimmt. Außerdem wurden mit der dynamischen Wilhelmy-Methode Fortschreit- und Rückzugswinkel der Flüssigkeit mit einem unpolaren Festkörper bekannter Oberflächenenergie gemessen. Dazu wurde ein Quader aus PTFE verwendet mit  $\gamma_{sg}^p \approx 0$  verwendet. In Gleichung 4.10 kann

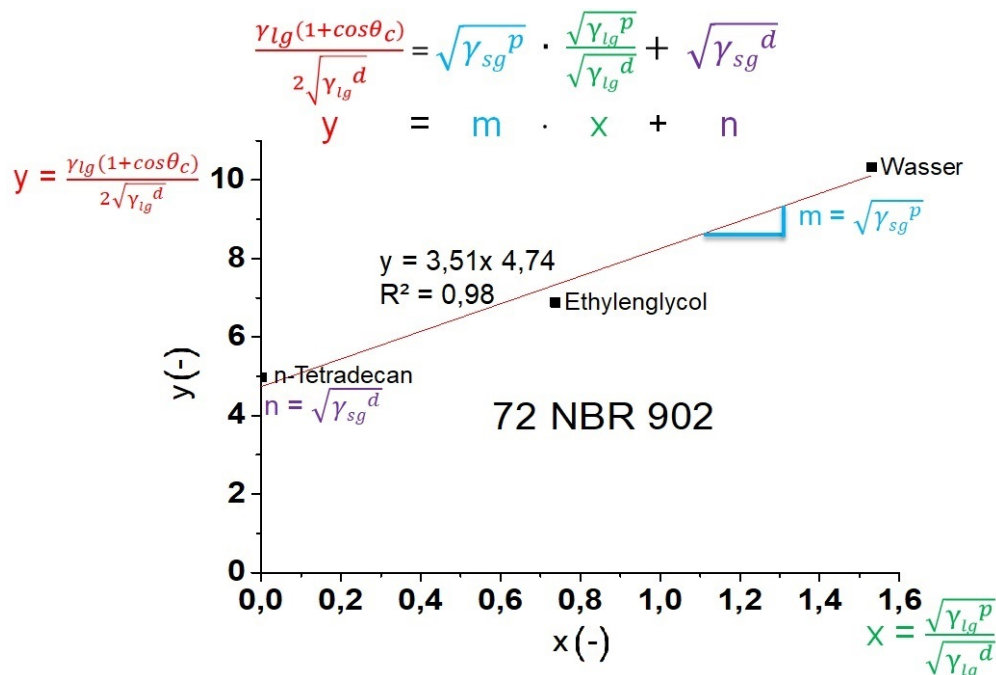


Abbildung 4.14: Auswertung nach der OWRK-Methode am Beispiel von 72 NBR 902.

dann der Term für die Steigung vernachlässigt werden. Umgestellt nach dem dispersen Anteil der Oberflächenenergie der Flüssigkeit folgt dann

$$\gamma_{lg}^d = \frac{\gamma_{lg}^2 (\cos(\Theta) + 1)^2}{4\gamma_{sg}} \quad (4.11)$$

Unter der Voraussetzung  $\gamma_{lg} = \gamma_{lg}^p + \gamma_{lg}^d$  kann mit der durch die Wilhelmy-Plattenmethode gemessene Oberflächenenergie der Flüssigkeit auch ihr polarer Anteil berechnet werden.

## 4.10 Reibungsmessungen

Die tribologischen Messungen zur Untersuchung der Reibungsminimierung von Dichtungen wurden an Modellsystemen durchgeführt. Dafür wurden eigens hergestellte Elastomermischungen verwendet oder auch extern bereitgestellte, für dynamische Dichtungsanwendungen entwickelte, bei denen dann allerdings die genaue Rezeptur unbekannt war. Diese wurden mit verschiedenen Gegenläuflächen und ggf. Schmierstoffen kombiniert. Die eingesetzten Materialien sind in den Kapiteln 5.1.1, 5.2.1 und 5.3.1 beschrieben. Für diese Arbeit wurden zwei Lineartribometer leicht unterschiedlicher Bauart für die Messung der Gleit- und Haftreibkräfte verwendet, aus denen nach Gleichung 3.2 bei bekannter oder gemessener, auf

die Probe wirkende Normalkraft die entsprechenden Reibungskoeffizienten berechnet werden konnten.

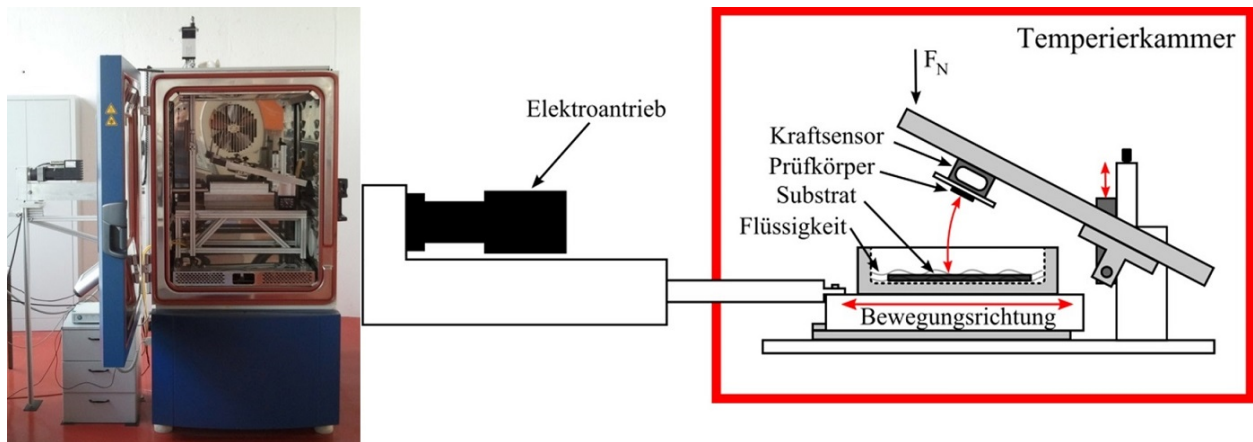


Abbildung 4.15: Darstellung des Lineartribometers (Prototyp) konstruiert vom IMKT der LUH inklusive Temperierschrank (links) und eine schematische Skizze des Innenaufbaus (rechts).

Das erste Tribometer ist samt einer schematischen Darstellung in Abbildung 4.15 zu sehen und wurde vom IMKT der LUH konstruiert. Die Gummiprobe wird hierbei mit einem parallel zur Gegenauflfläche ausgerichteten Hebelarm und einem über Gewichte definierten Druck auf die Gegenauflfläche gepresst. Bei einer Probenoberfläche von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  ( $10 \times 20 \text{ mm}$ ), die aufgrund von Kanteneffekten besser nicht unterschritten werden sollte, kann so ein nomineller Druck von bis zu 2 MPa, mit einer speziellen Modifikation sogar von bis zu 5 MPa im Reibkontakt erreicht werden. Dadurch können Systeme untersucht werden, die besonders hohen Belastungen unterliegen. Ein Motor bewegt die Gegenauflfläche, welche optional in einer Wanne liegt und mit einer Flüssigkeit bedeckt ist, vor und zurück. Der verbaute Motor ermöglicht Geschwindigkeiten im Bereich von  $10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$  -  $0,3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Ein über der Probe montierter Kraftsensor misst die bei der Bewegung auftretende Reibungskraft. Der Aufbau befindet sich, bis auf den Motor, in einem handelsüblichen Temperierschrank, in dem Messungen zwischen  $-30 \text{ °C}$  und  $110 \text{ °C}$  möglich sind, was durch die Elektronik begrenzt ist. Die maximale Frequenz der Datenaufzeichnung der angeschlossenen Software beträgt 67 Hz.

Das zweite Lineartribometer wurde von der Firma Coesfeld konstruiert und ist inklusive einer schematischen Darstellung in Abbildung 4.16 abgebildet. Das Messprinzip ist nahezu gleich, mit dem Unterschied, dass die Probe nicht über einen Hebelarm auf die Gegenauflfläche gedrückt wird, sondern die Gewichte oberhalb der Probe aufgelegt werden. Dadurch kann ein nomineller Druck im Reibkontakt von bis zu 1,5 MPa erreicht werden. Der komplette Aufbau befindet sich ebenfalls, wieder bis auf den Motor, in einer Temperierkammer,

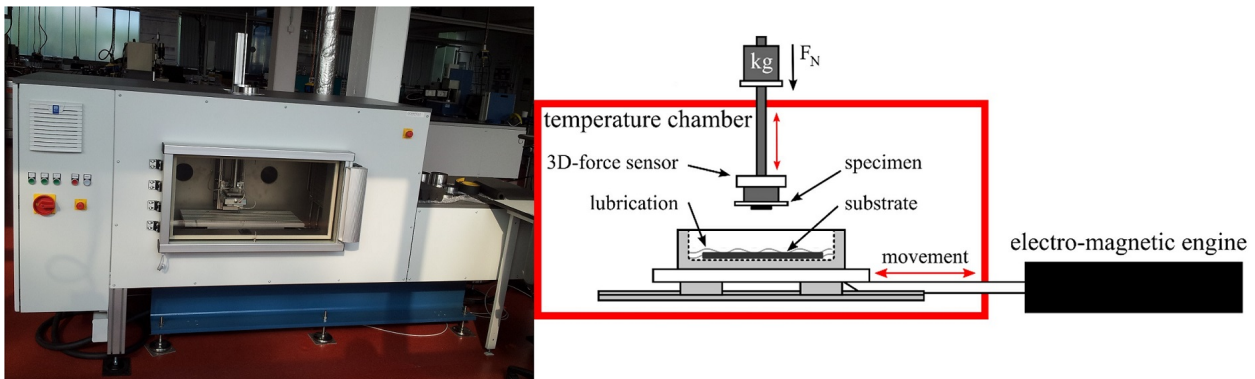


Abbildung 4.16: Lineartribometer der Firma Coesfeld GmbH & Co. KG (links). Vergleichbarer Aufbau wie in Abbildung 4.15 mit Temperierschrank ( $-20\text{ °C}$  bis  $+100\text{ °C}$ ). Eine schematische Darstellung des Innenaufbaus ist rechts gezeigt.

in der Messungen zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  möglich sind. Die untere Temperaturgrenze ist bedingt durch die verwendete Kühlflüssigkeit, die obere wieder durch die verbaute Elektronik. Der eingebaute Motor kann eine maximale Kraft von  $3\text{ kN}$  aufbringen, was unter Berücksichtigung der Masse des zu bewegenden Aufbaus zu einer Beschleunigung von etwa  $90\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$  und einer theoretischen maximalen Geschwindigkeit von  $8,4\frac{\text{m}}{\text{s}}$  führt. In der Praxis sind durch den begrenzten Fahrweg Geschwindigkeiten zwischen  $8 \cdot 10^{-6}\frac{\text{m}}{\text{s}}$  und  $3\frac{\text{m}}{\text{s}}$  möglich. Der Kraftsensor beim Tribometer Coesfeld misst dreidimensional, weswegen auch die Normalkraft eine Messgröße ist. Die maximale Frequenz der Datenaufzeichnung der zugehörigen Software beträgt  $1000\text{ Hz}$ , was insbesondere für die Messung von Haftreibungskoeffizienten von Vorteil ist, weil deren Maximum nur sehr kurzzeitig auftritt. Außerdem können mit diesem Tribometer sehr gut Langzeitversuche durchgeführt werden.

Durch den Einsatz in einem Temperierschrank kann die Messung isotherm durchgeführt und dadurch der Temperatureinfluss auf die Reibeigenschaften beobachtet werden. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Messungen unter trockenen Bedingungen kann hingegen nicht kontrolliert werden. Bei der Messung der Reibkraft in Abhängigkeit der Zeit mit stationärer Geschwindigkeit ergibt sich grundsätzlich der in Abbildung 4.17 dargestellte Verlauf eines mehr oder weniger ausgeprägten Haftreibpeaks vor Beginn der Bewegung und eines anschließenden Gleitreibplateaus, das aufgrund der Oberflächenrauheit der Gegenläuffläche Schwankungen aufweist. Diese Schwankungen können auch in Form von Stick-Slip auftreten, wobei auch eine Periodizität möglich ist. Dabei gilt  $F_{RH} \geq F_{RG}$ . Sollte es keinen Haftreibpeak geben, wird als Haftreibungskoeffizient der Gleitreibungskoeffizient angegeben. Die gemessenen Kräfte werden für einen Hin- und einen Rückweg gemittelt, damit eventuelle Verkippen der Probe und der Gegenläuffläche zueinander berücksichtigt werden können. Die

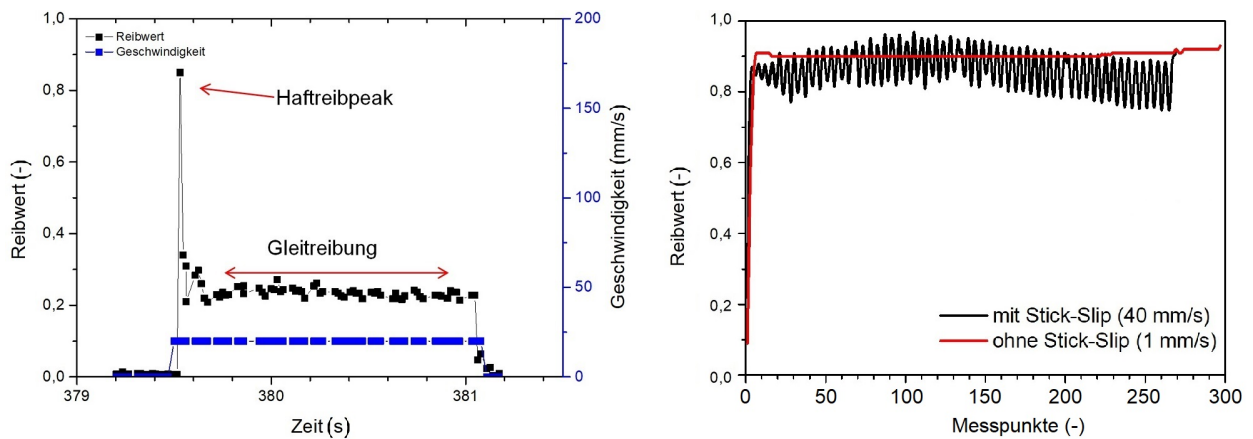


Abbildung 4.17: Beispiel für die Änderung der Reibkraft mit der Zeit. Links: Es ist sowohl Haftreibung als auch stationäre Gleitreibung zu sehen. Zur Auswertung des Gleitreibkoeffizienten wird der gesamte Gleitvorgang herangezogen, für die Auswertung des Haftreibkoeffizienten der maximale Wert der Kraft vor Beginn der Bewegung. Rechts: Reibkurven mit bzw. ohne Stick-Slip.

Werte der Haft- und Gleitreibkräfte hängen neben der Temperatur und dem Druck insbesondere von der Geschwindigkeit ab, weswegen die Messung für verschiedene Geschwindigkeiten wiederholt wird, wobei derselbe Probekörper verwendet wird, solange sich dessen Oberfläche nicht durch Abrieb zu stark verändert hat. Die Gleitreibkoeffizienten werden dann in Abhängigkeit der Geschwindigkeit für eine konstante Temperatur und einen konstanten Druck aufgetragen. Für die Haftreibkoeffizienten empfiehlt sich eine Auftragung über die Wartezeit zwischen Aufbringung der Normalkraft und Start der Messung, weil allmählich ein Kriechen des Gummis in die Kavitäten der Gegenauflfläche bzw. unter geschmierten Bedingungen die Ausbildung von Trockenkontakten (vgl. Kapitel 3.2.2) stattfindet und sich dadurch die reale Kontaktfläche und nach Gleichung 3.42 auch der Reibkoeffizient erhöhen.

Es wird beobachtet, dass sich der Reibwert auch unter gleichbleibenden Bedingungen mit der Zeit zunächst ändert, bis er sich nach einer gewissen Dauer stabilisiert. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4.18 dargestellt, in der ein Probekörper mit einer Geschwindigkeit von  $10 \frac{mm}{s}$  über eine Strecke von 10 cm gerieben wurde. Die Ursache hierfür ist eine Anpassung der Oberflächen beider Reibpartner aneinander, wodurch sich die wahre Kontaktfläche und somit auch die Adhäsionsreibung ändert. Aufgrund dessen wurde vor jeder Messung die Probe über eine gesamte Strecke von 2 m mit einer Geschwindigkeit von  $10 \frac{mm}{s}$  eingerieben, damit der Einfluss dieser Reibwertänderung während der eigentlichen Messung ausgeschlossen werden konnte.

Beide Tribometer sind so konstruiert, dass sie verschiedene Geometrien der Probekörper und der Gegenauflflächen zulassen. So sind in Kapitel 5.1.3 Ergebnisse von Messungen mit

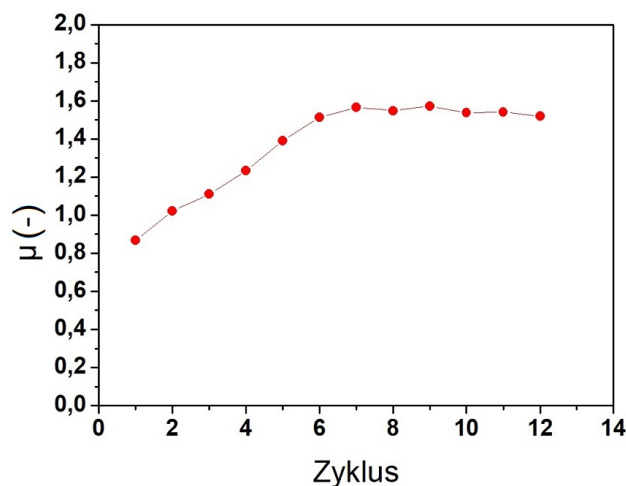


Abbildung 4.18: Beispiel für einen Einreibvorgang bei  $10 \frac{mm}{s}$ , der vor jeder Messung durchgeführt wurde. Der Reibwert stabilisiert sich nach einigen Einreibzyklen. In der Praxis wurden immer 10 Zyklen durchgeführt, wobei ein Zyklus aus einem Hin- und einem Rückweg besteht.

einem ebenen Probekörper auf einer welligen Gegenauflfläche durchgeführt, in Kapitel 5.3.3 Ergebnisse von Messungen ebener Probekörper auf einer ebenen Gegenauflfläche und in Kapitel 5.2.3 Ergebnisse von Messungen mit einem welligen Probekörper auf einer ebenen Gegenauflfläche oder auch mit einem ebenen Probekörper auf einer sphärischen Gegenauflfläche, wobei hier der Probekörper unter der Kugel bewegt wurde. Es handelte sich hierbei um eine Stahlkugel der Sorte 100Cr6 (für die genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 4.1) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer nach DIN 5401 genormten Oberflächenrauheit G5 [159]. Sie wurde mit einer Halterung befestigt, die in Abbildung 4.19 links zu sehen ist und über einer Aussparung der Wanne mit einer Tiefe von 2 mm und einem Durchmesser von 10 mm für den Elastomerprüfkörper platziert, die mit Bremsflüssigkeit gefüllt in Abbildung 4.19 rechts gezeigt ist. Der Hintergrund dazu ist in Kapitel 5.2 ausführlich erläutert.

Für die Messungen zur Untersuchung der Geräuschentwicklung in Bremszylindern wurde die Messprozedur wie in Tabelle 4.4 dargestellt angewendet. Aufgrund der Anforderungen wurde das Tribometer Coesfeld verwendet, bei dem jedoch für 10 auswertbare Zyklen ca. 70 durchgeführt werden mussten, weil nicht jeder aufgezeichnet werden kann. Ein Zyklus besteht aus einem Hin- und einem Rückweg mit einem Hub von jeweils 2 mm mit einem Sinusprofil für die Geschwindigkeit. Aufgrund verschiedener Frequenzen bei konstantem Hub resultieren verschiedene Geschwindigkeitsverläufe. Je Bremsflüssigkeit wurde die gesamte Prozedur mit drei DIK-Elastomerprüfkörpern durchlaufen. Zur näheren Beschreibung dieser siehe Kapitel 5.2.1. Die Elastomerprüfkörper und die Stahlkugeln wurden jeweils vor den Messungen für

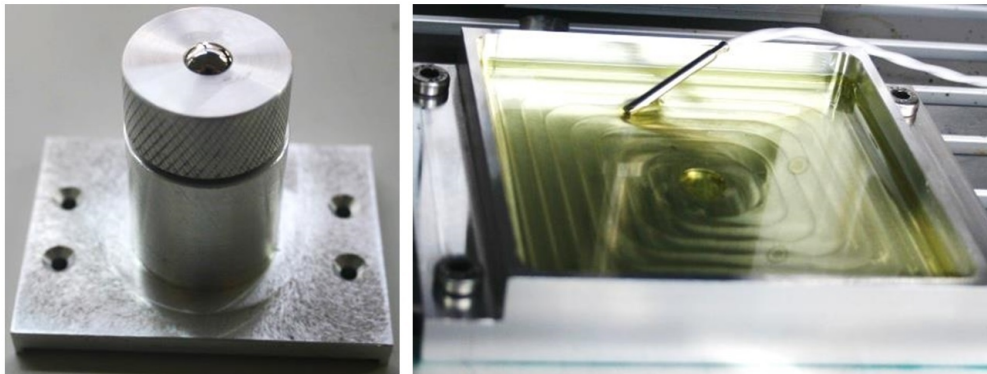


Abbildung 4.19: Komponenten des Aufbaus für die Stick-Slip-Problematik bei Bremszylindern (Kapitel 5.2). Links: Stahlkugel im Halter. Rechts: Wanne mit einem Temperaturfühler und einer Aussparung für den Elastomerprüfkörper.

120 s im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und anschließend trocken getupft. Danach verblieben sie 72 h bis zur Messung bei einer Temperatur von 120 °C in der entsprechenden Bremsflüssigkeit, in der sie tribologisch untersucht wurden.

Tabelle 4.4: Messvorschrift zur Ermittlung von Geräuscentwicklung in Bremssystemen. Diese Prozedur wurde je Bremsflüssigkeit mit drei verschiedenen Elastomerprüfkörpern und drei verschiedenen Stahlkugeln der Qualität G 5 mit 10 mm Durchmesser durchlaufen.

Messung	Dauer	Hub	Temperatur	Normalkraft	Frequenz
Einreibung	600 Zyklen	2 mm	23 °C	20 N	5 Hz
1	je 10 Zyklen	2 mm	23 °C	15 N	2, 3, 4, 5, 6 Hz
2	je 10 Zyklen	2 mm	23 °C	20 N	2, 3, 4, 5, 6 Hz
3	je 10 Zyklen	2 mm	23 °C	25 N	2, 3, 4, 5, 6 Hz

Die Auswertung der enormen Datenmengen dieser Reibversuche zum Erhalt des Reibwerts erfolgte automatisch mit der Fit-Funktion

$$\mu_{fit}(t) := \mu \cdot \frac{\tanh(\gamma \cdot \sin(\omega t - \phi))}{\tanh(\gamma)} + \hat{\mu}_0 \quad (4.12)$$

Diese Funktion stellt eine Überblendung zwischen einer Sinus- und einer Rechteck-Funktion dar.  $\mu$  bezeichnet die Amplitude der  $\mu$ -Oszillation,  $\gamma$  die Steigung der Flanken (Sinus für  $\gamma \rightarrow 0$ , Rechteck für  $\gamma \rightarrow \infty$ ),  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Schwingung,  $\phi$  die Phase und  $\hat{\mu}_0$  passt den Unterschied der Reibungskraft von Hin- und Rückweg an. Ein Auswertungsbeispiel ist in Abbildung 4.20 gezeigt.

Neben den Reibwerten wurde auch die Standardabweichung  $\sigma$  zwischen der Messkurve

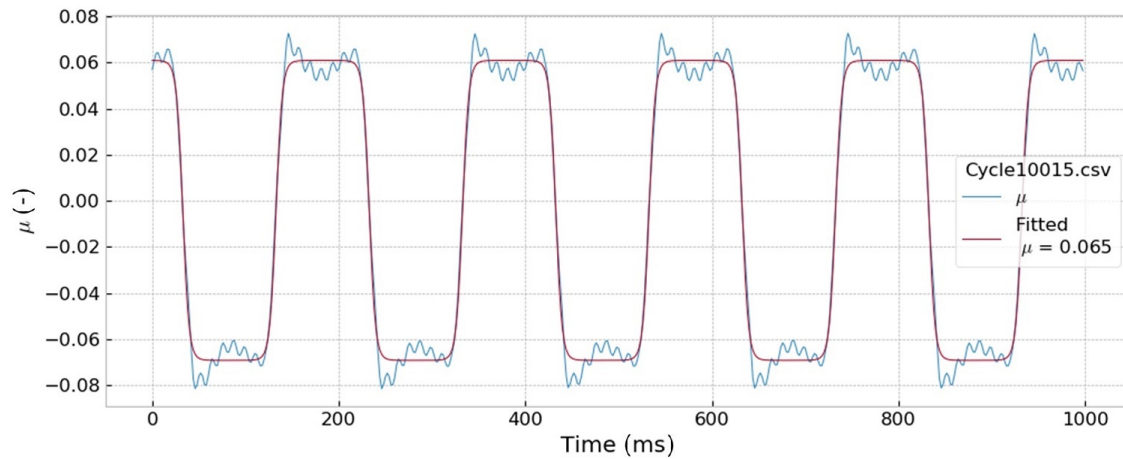


Abbildung 4.20: Exemplarischer Verlauf der Fit-Funktion zur automatischen Bestimmung der Reibwerte bei oszillierender Belastung in Kapitel 5.2.3.

$R(t)$  und einem gleitenden Mittelwert  $M(t)$  mit der Gleichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_T (R(t) - M(t))^2 dt} \quad (4.13)$$

und der Periodendauer  $T$  berechnet. Der gleitende Mittelwert wurde mit einer Rechteckfunktion  $G(t)$  gleichgewichtet in einem Intervall von  $-T_m$  bis  $+T_m$  um den Messwert zum Zeitpunkt  $t$  herum:

$$M(t) = \frac{1}{G} \int_{-T_m}^{+T_m} R(t - \tilde{t}) \cdot G(\tilde{t}) d\tilde{t} \quad (4.14)$$

$$G = \int_{-T_m}^{+T_m} G(\tilde{t}) d\tilde{t}$$

Das Intervall  $T_m$  wurde auf 1,75 ms festgelegt. Durch die Standardabweichung werden die höherfrequenten Stick-Slip-Erscheinungen während der niederfrequenten, oszillierenden Bewegung quantifiziert. Je höher der Wert, desto größer sind die Vibrationen im System.



# 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird die experimentelle Arbeit anhand drei verschiedener Fragestellungen beschrieben. Dazu werden jeweils zuerst die eingesetzten Materialien angegeben und anschließend die erzielten Ergebnisse dargestellt. In den Fragestellungen geht es um:

1. Radialwellendichtringe unter oszillierender Beanspruchung (siehe Kapitel 5.1)
2. Geräuschentwicklung durch Stick-Slip bei Bremszylindern (siehe Kapitel 5.2)
3. Reibungsminimierung durch kohlenstoffbasierte Mischungsadditive (siehe Kapitel 5.3).

## 5.1 Radialwellendichtringe unter oszillierender Beanspruchung

Ein RWDR ist ein Elastomerbauteil und wird typischerweise dafür eingesetzt, ein mit Öl gefülltes Getriebe, das eine Welle antreibt, gegen die Luftseite abzudichten. Eine schematische Darstellung dieser Situation ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Eine Welle ist ein mechanisches Bauteil, das Kräfte überträgt und meist aus Stahl gefertigt ist. Im Betrieb dreht sie sich um ihre Längsachse, wobei die Bewegungsrichtung zwischen Welle und RWDR radial verläuft, woraus sich sein Name ableitet. An einem neuen RWDR findet anfänglich ein Einlaufverschleiß statt, der für die Ausbildung einer Förderwirkung zur Ölseite hin wichtig ist und somit einer Leckage entgegenwirkt. Außerdem besitzt die Dichtlippe zur Ölseite hin einen steileren Winkel, was eine asymmetrische Druckverteilung im Dichtkontakt bewirkt und die Förderwirkung unterstützt. In den meisten Anwendungen rotiert die Welle mit einer konstanten Drehzahl, wodurch ausschließlich hydrodynamische Reibung vorliegt und kein weiterer, nennenswerter Abrieb des RWDR auftritt. Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen die Bewegung der Welle gepulst oder oszillierend verläuft, wodurch häufig auch die Bereiche der Misch- und auch der Grenzreibung durchlaufen werden, was zu höheren Reibwerten und Belastungen führen kann. Ein Beispiel dafür sind „Pick-&-Place“-Roboter, deren „Arme“ sich schnell hin und her bewegen. In diesem Kapitel wird ein Modellsystem benutzt, um die Reibeigenschaften der RWDR bei verschiedenen Belastungszuständen zu untersuchen.

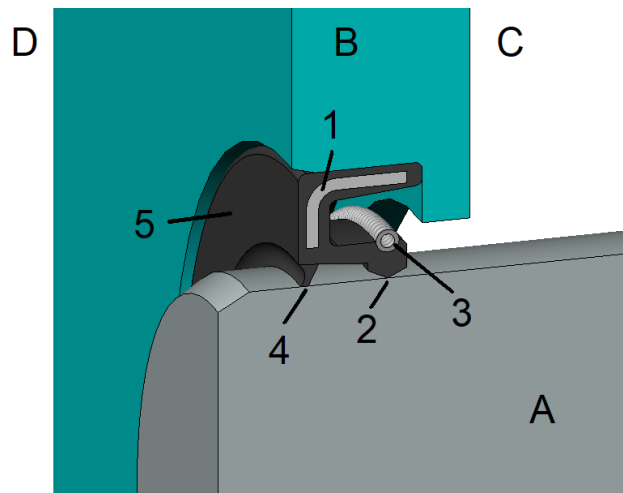


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines in ein Gehäuse (B) eingebauten RWDR (5), der eine Luftseite (D) gegen eine Ölseite (C) abdichtet. Eine Spiralfeder (3) drückt die Dichtlippe (2) mit einer bestimmten Kraft gegen die Welle (A). Der RWDR besitzt einen verstärkenden Metallring (1) und optional eine Staubschutzlippe (4).

### 5.1.1 Untersuchte Materialien

Das in diesem Abschnitt untersuchte System besteht aus einem RWDR aus Gummi, einer Welle aus Stahl und einem ölbasierten Schmierstoff. Im Folgenden werden die einzelnen Materialien für das verwendete tribologische Modellsystem detailliert benannt.

#### Gummimischungen

Es wurden zunächst in einer ersten Mischreihe vier Elastormischungen mit dem in Abbildung 4.1 in Kapitel 4.1 gezeigten Innenmischer hergestellt. Die Rezepturen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Dabei bedeutet ein phr ein Hundertstel der Masse des gesamten in der Mischung vorhandenen Kautschuks. Das Vulkanisationssystem, bestehend aus Schwefel, CBS und TBzTD, wurde auf dem in Abbildung 4.1 gezeigten Walzwerk hinzugefügt. Die in den Mischungen verwendeten Stoffe sind PERBUNAN 3445 F (NBR-Kautschuk), N 339 (Ruß, Füllstoff), DOTP (Weichmacher), Zinkoxid und Stearinsäure (Aktivatoren), CBS und TBzTD (Vulkanisationsbeschleuniger) und Schwefel (Vernetzer). Es wurden nur die Anteile des Füllstoffs und des Weichmachers variiert, um Eigenschaftsänderungen zuordnen zu können. Die Vulkanisation erfolgte in einer Heizpresse bei 160 °C und 28,5 MPa. Die Vulkanisationsdauer wurde auf die  $t_{95}$ -Zeit optimiert. Zur Beschreibung dieser Zeit siehe Kapitel 4.2. Es wurde bei allen Mischungen eine sehr gute Füllstoffdispersion mit einem DI von ca. 95% erreicht.

Tabelle 5.1: Rezepturen der 1. Mischreihe. Mengen in phr.

Komponente	NBR-50/10	NBR-50/20	NBR-70/10	NBR-70/20
PERBUNAN 3445 F (NBR)	100			
Ruß N330	50		70	
DOTP	10	20	10	20
Zinkoxid	3			
Stearinsäure	1			
Schwefel	2			
CBS	2			
TBzTD	0,35			

Zusätzlich wurden in einer zweiten Mischreihe weitere vier Mischungen hergestellt, bei denen sich näher an für RWDR verwendete Mischungen orientiert wurde [160]. Die Rezepturen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. In der Mischung FKM-30 wurde der DAI-EL G-704 (ein FKM-Kautschuk mit Bisphenol als integriertem Vernetzungssystem [17]), Bariumsulfat (Füllstoff), Kalziumhydroxid (Reaktionspromotor [13]) und Magnesiumoxid (Säureakzeptor) verwendet. In der Mischung NBR-20/50 wurde erneut PERBUNAN 3445 F verwendet sowie N 330 (Ruß, Füllstoff), Talkum (Füllstoff), Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel, CBS und TMTD (Beschleuniger). Zusätzlich wurde in verschiedenen Konzentrationen (0, 5, und 10 phr) das Verschleißschutzadditiv Baymod Impact VP von der Arlanxeo GmbH hinzugefügt. Damit dies keinen Effekt auf die Härte des Vulkanisats hat, wurde als Ausgleich die Menge an Talkum um jeweils 2 phr reduziert.

Tabelle 5.2: Rezepturen der 2. Mischreihe. Mengen in phr.

Komponente	NBR-20/50	NBR-20/48-5	NBR-20/46-10	FKM-30
PERBUNAN 3445 F	100			-
DAI-EL G-704	-			100
Ruß N 330	20			-
Talkum	50	48	46	-
Baymod Impact VP	0	5	10	-
Bariumsulfat	-			30
Zinkoxid	5			-
Stearinsäure	1			-
Schwefel	0,4			-
CBS	1,5			-
TMTD	2,5			-
Kalziumhydroxid	-			6

Die Vulkanisation erfolgte bei allen vier Mischungen in einer Heizpresse bei 170 °C und 28,5 MPa. Die Vulkanisationsdauer wurde auf die  $t_{90}$ -Zeit optimiert. FKM-30 wurde nach der Vulkanisation für 24 h bei 230 °C getempert, um optimale Eigenschaften zu erreichen. Zusätzlich wurden von der Firma Freudenberg SE vulkanisierte Platten der Mischungen 72 NBR 902 und 75 FKM 585 mit einer Dicke von 2 mm bereitgestellt. Diese Mischungen werden in vielen Anwendungen eingesetzt, die Rezepturen sind allerdings unbekannt.

### Gegenlaufflächen

Die Gegenlaufflächen des Modellsystems repräsentieren die Welle, die der RWDR umschließt. Es wurden verschiedene Gegenlaufflächen aus unterschiedlichen Materialien und Formen verwendet. Darunter befanden sich drei verschiedene Platten aus den Stahlsorten C45, 100Cr6 (beispielhaft für alle drei Platten zu sehen in Abbildung 5.2 links) und X8CrNiS18-9, die von der Firma Wittenstein SE hergestellt wurden. Die Oberflächen der C45- und der 100Cr6-Platte wurde entlang der Bewegungsrichtung der Reibungsmessungen geschliffen. Bei der Edelstahlplatte hingegen gab es ein kreisförmiges Schleifmuster. Die Zusammensetzungen dieser Stahlsorten sind in Normen festgelegt, wobei verschiedene Normen leicht unterschiedliche Grenzgehalte für die Masse der Zusatzelemente festlegen. Tabelle 4.1 zeigt unter Angabe der entsprechenden Norm die Zusammensetzungen der drei Stahlsorten. Aus den unterschiedlichen Konzentrationen dieser Zusatzelemente ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften für Stahl. Typische Werte liegen für die Dichte bei  $7,8 \frac{g}{cm^3}$ , was der Dichte des Hauptbestandteils Eisen entspricht, und für den Elastizitätsmodul bei 200 GPa im Gegensatz zu Gummi, bei dem der Elastizitätsmodul abhängig von der Temperatur bzw. Frequenz im Bereich von etwa 0,01 GPa bis 1 GPa liegt. Außerdem wurden zwei Gegenlaufflächen aus Aluminium benutzt, von denen eine in Abbildung 5.2 rechts zu sehen ist. Sie wurden von der Firma VSDFT gefertigt und besitzen eine spezielle Oberfläche mit sinusoidalem Höhenprofil orthogonal zur Bewegungsrichtung der Reibungsmessungen. Die Wellenlänge des Profils betrug 6 mm und der Radius der Asperitäten 2 mm. Der Unterschied zwischen ihnen bestand darin, dass die Oberfläche einer der beiden im Anschluss an die Herstellung poliert wurde und somit eine geringere Oberflächenrauheit aufweist.

### Schmierstoffe

Für diesen Abschnitt wurden zwei verschiedene Schmierstoffe verwendet:

1. PAG Grundöl VG 220 (wasserlösliches PAG D21-Typ)
2. Mineralöl Grundöl VG 220 (klassisches API Group I: SN 500 / Brightstock-Blend).

Beide wurden von der Firma Fuchs Schmierstoffe GmbH zur Verfügung gestellt und haben

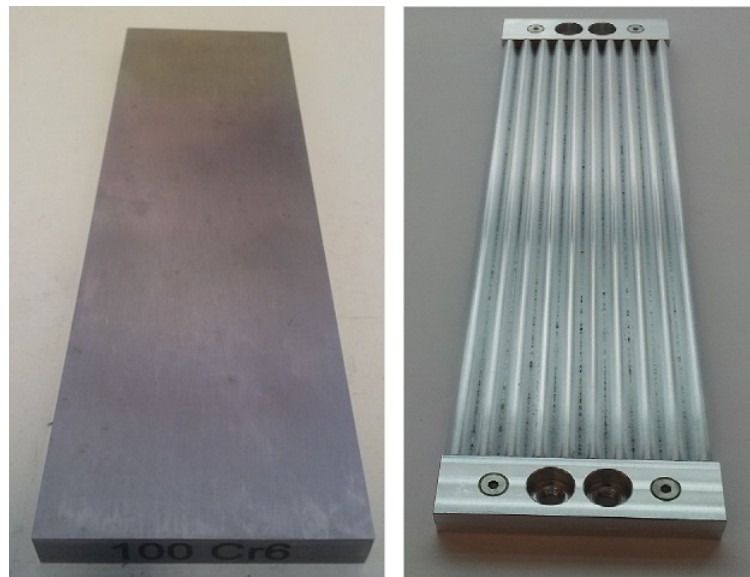


Abbildung 5.2: Gegenläufige Oberflächen für die tribologischen Untersuchungen an RWDR-Modellsystemen. Links: Eine 100Cr6-Stahlplatte. Rechts: Ein Multiindenter aus Aluminium mit sinusoidalem Oberflächenprofil.

eine vorgegebene kinematische Viskosität von 220 cSt bei einer Temperatur von 40 °C. PAG wird typischerweise in Kombination mit aus FKM hergestellten RWDR benutzt, während das Mineralöl für RWDR hergestellt aus NBR verwendet wird.

### 5.1.2 Charakterisierung der untersuchten Materialien

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Materialien bzgl. einiger ihrer Eigenschaften charakterisiert.

#### Physikalische Eigenschaften der Vulkanisate

Die zehn in diesem Abschnitt untersuchten Gummimischungen wurden physikalischen Prüfungen unterzogen. Die bestimmten Eigenschaften waren Härte, Rückprallelastizität und Dichte. Alle Prüfungen wurden wie in Kapitel 4.4 beschrieben bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Als Fehler werden bei der Härte und der Rückprallelastizität 1 angenommen, bei der Dichte 0,01. Die Ergebnisse der Härte und der Rückprallelastizität von 72 NBR 902 und 75 FKM 585 wurden den jeweiligen Produktdatenblättern entnommen [161, 162].

Wie erwartet bewirkt ein höherer Rußanteil eine höhere Härte und eine geringere Rückprallelastizität durch eine höhere Dissipation, wohingegen ein höherer Weichmacheranteil

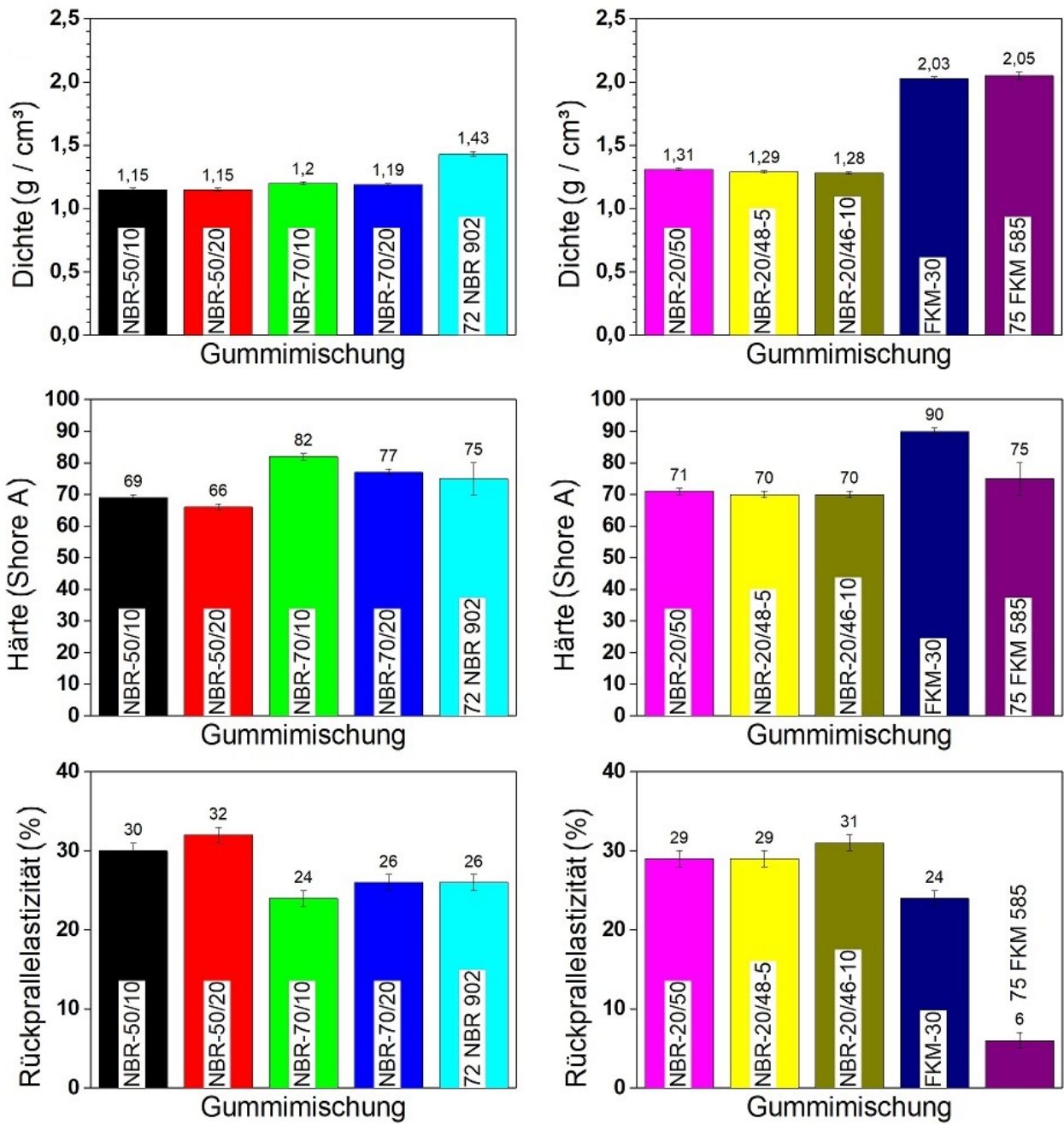


Abbildung 5.3: Grafische Darstellung der Ergebnisse der physikalischen Prüfungen der Elastomermischungen. Links: 1. Mischreihe und 72 NBR 902. Rechts: 2. Mischreihe und 75 FKM 585. Obere Reihe: Dichte, mittlere Reihe: Härte, untere Reihe: Rückprallelastizität.

eine geringere Härte, aber eine höhere Rückprallelastizität durch eine geringere Dissipation bewirkt. Die Dichte wird stark durch den Kautschuk als Hauptanteil bestimmt, was zu einem deutlichen Unterschied zwischen NBR- und FKM-Mischungen führt aufgrund der höheren Dichte des FKM. In den beiden industriell eingesetzten Mischungen werden helle Füllstoffe benutzt, was zusammen mit der unterschiedlichen Härte und niedrigeren Dichte der 1. Mischreihe zu einer 2. Mischreihe mit bekannter Rezeptur führte. Die dazu aus [160] vereinfachten Rezepturen führten im Fall von NBR-20/50 zu einer besseren Anpassung an den 72 NBR 902, vor allem bzgl. der Dichte. Beim FKM-30 wurde zwar die gleiche Dichte wie bei 75 FKM 585 erreicht, jedoch unterscheiden sich Härte und Rückprallelastizität aufgrund der zu stark vereinfachten Rezeptur deutlich von der industriellen Mischung.

### **Dynamisch-mechanische Eigenschaften der Gummimischungen**

Als vorgegebene Größen wurden eine Amplitude von 0,1% (Bereich der linearen Viskoelastizität) bzw. 3%, ein Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 10 Hz und ein Temperaturbereich von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewählt. Pro Deformation wurde jeweils eine andere Probe verwendet. Bei jeder Temperatur wurde die Frequenz logarithmisch mit 5 Punkten pro Dekade variiert. Im Bereich der jeweiligen  $T_G$  der Vulkanisate wurden die Temperaturschritte kleiner gewählt. Die Referenztemperatur ist stets  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Beim Vergleich der Kurven in Abbildung 5.4 fällt auf, dass die höher gefüllten Elastomer-mischungen NBR-70/10 und NBR-70/20 eine höhere dynamische Steifigkeit im gummielastischen Bereich besitzen als NBR-50/10 und NBR-50/20. Außerdem ist das Maximum des Verlustfaktors von NBR-70/xx niedriger, was darauf hindeutet, dass das Verhalten nahe der  $T_G$  eher dem eines Festkörpers entspricht als das Verhalten von NBR-50/xx. Zu beiden Eigenschaften trägt das dichtere Füllstoffnetzwerk bei. Andererseits sorgt der höhere Rußgehalt auch für eine höhere Dissipation, was am erhöhten Verlustmodul von NBR-70/xx gegenüber NBR-50/xx zu sehen ist. Dies korreliert mit der Rückprallelastizität, die bei NBR-50/xx höher ist. Dort ist auch an der Lage des Maximums gut der Einfluss des Weichmachers auf die  $T_G$  zu erkennen. Das Maximum des Verlustmoduls ist bei NBR-50/20 wegen der doppelten Menge Weichmacher im Vergleich zu NBR-50/10 zu höheren Frequenzen verschoben, was aufgrund des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips der Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen entspricht. Durch die Verwendung von Weichmachern ist es demnach möglich, die  $T_G$  von Elastomeren zu verringern und somit deren Einsatzbereich zu niedrigeren Temperaturen hin zu erweitern. Außerdem wird hier auch der Verlustmodul im gummielastischen Bereich verringert. Eine Überraschung ist, dass Speicher-, Verlustmodul und -faktor von NBR-70/10 und NBR-70/20 einen nahezu identischen Verlauf haben. Es wäre zu erwarten,

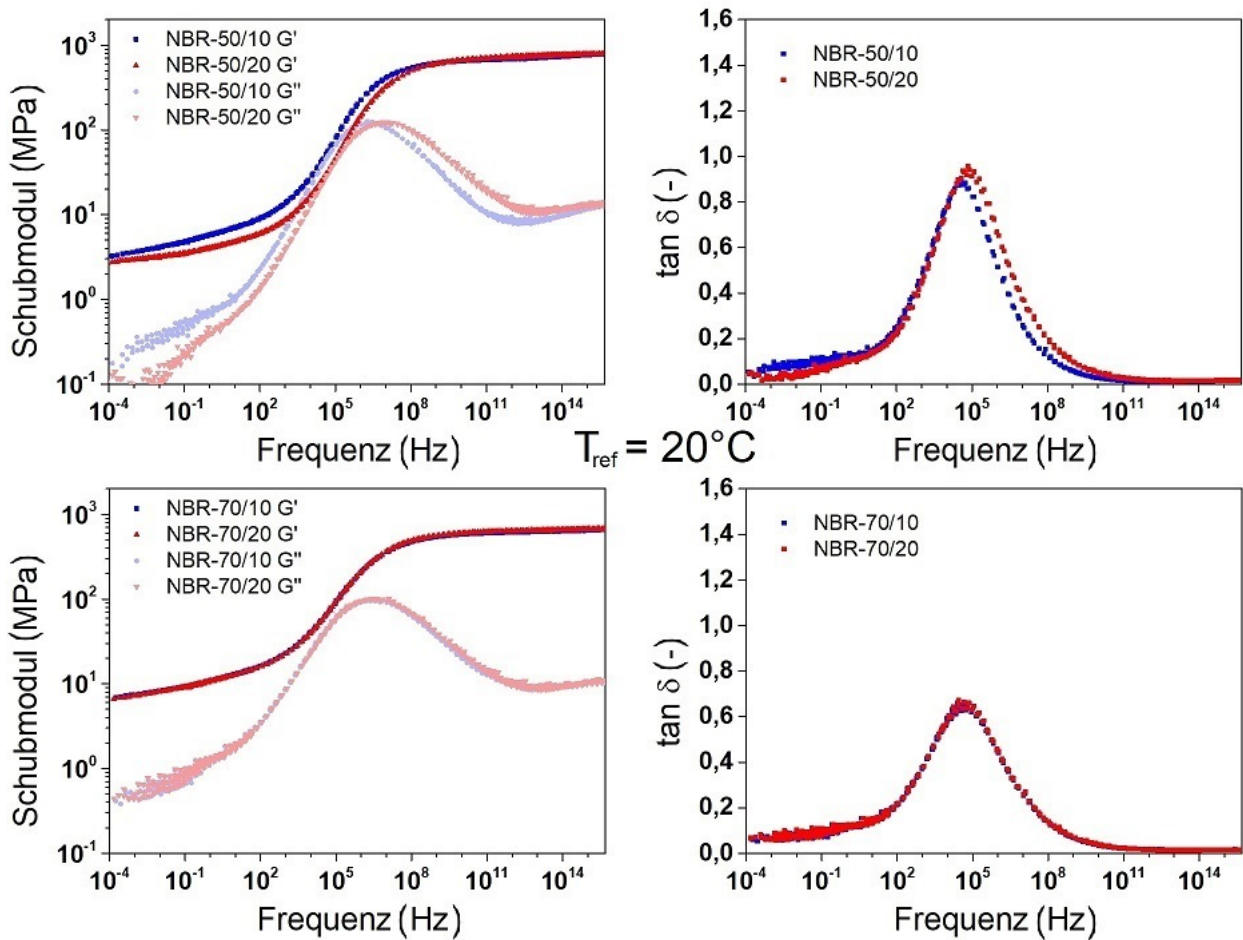


Abbildung 5.4: DMA-Masterkurven der 1. Mischreihe von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) sowie dem Verlustfaktor (rechts) über der Frequenz bei einer Amplitude von 0,1%.

dass auch hier der Einfluss des Weichmachers sichtbar ist. Möglicherweise ist das Füllstoffnetzwerk bei dem höheren Rußgehalt bereits derart ausgeprägt, dass der Weichmacher auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften keinen messbaren Einfluss hat.

Beim Vergleich der Kurven in Abbildung 5.5 ist sehr gut die unterschiedliche  $T_G$  zwischen NBR und FKM am verschobenen Maximum des Verlustmoduls und -faktors zu erkennen. Daraus ergeben sich Unterschiede im Verhalten bei gleicher Temperatur. Ein Beispiel dafür ist die Rückprallelastizität, die bei gleicher Temperatur einer Anregung von etwa 100 Hz entspricht. In diesem Bereich hat 75 FKM 585 einen deutlich höheren Verlustmodul als 72 NBR 902, wodurch die niedrige Rückprallelastizität folgt. Aber auch die NBR-Mischungen untereinander besitzen eine unterschiedliche  $T_G$ . Bei den eigens im DIK hergestellten Mischungen ist sie niedriger als bei 72 NBR 902. Da sie beim NBR mit einem höheren ACN-



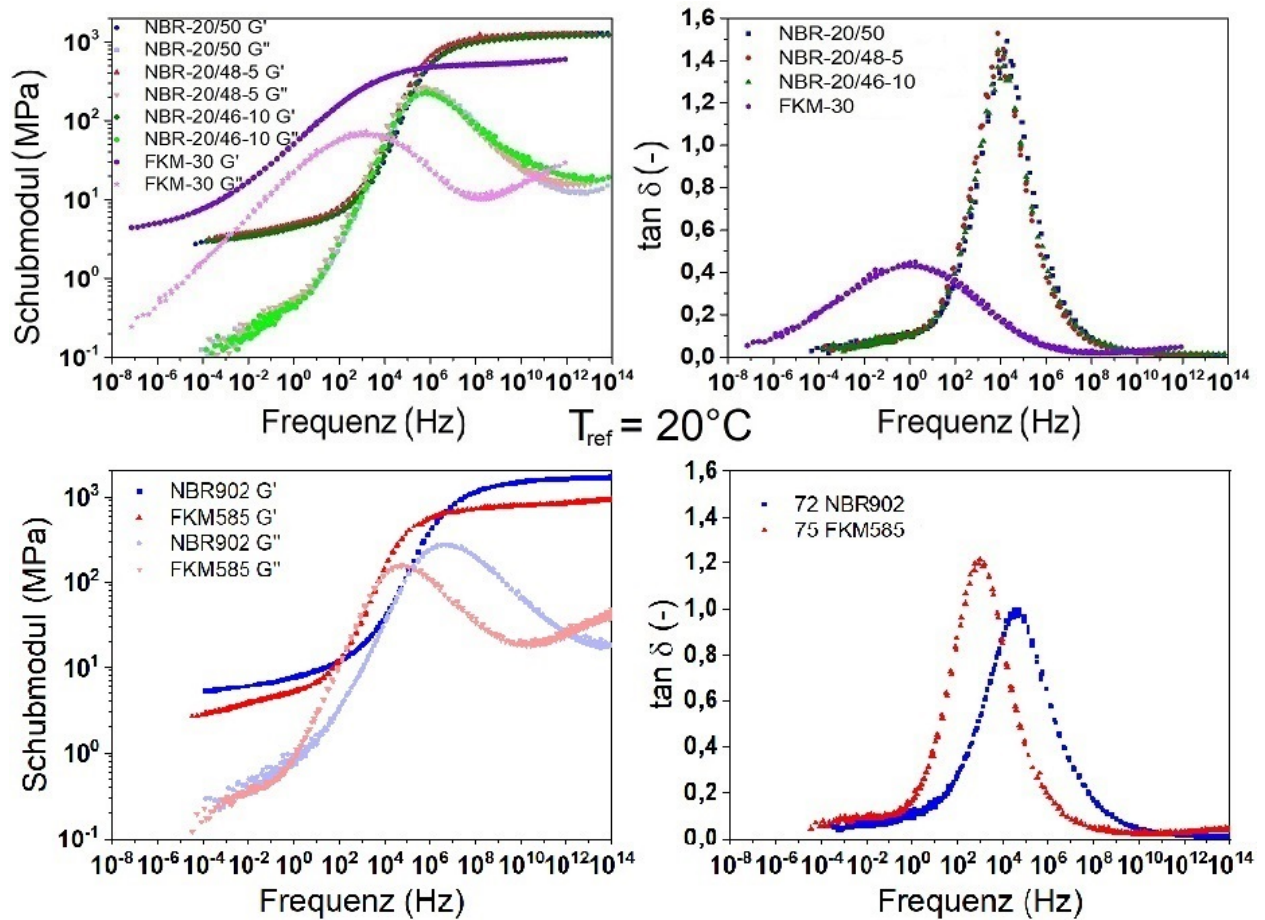


Abbildung 5.5: DMA-Masterkurven der 2. Mischreihe und der industriell eingesetzten Mischungen von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) sowie dem Verlustfaktor (rechts) über der Frequenz bei einer Amplitude von 0,1%.

Gehalt steigt, ist davon auszugehen, dass für 72 NBR 902 ein NBR mit einem höheren ACN-Gehalt als dem von 34% beim PERBUNAN 3445F verwendet wurde. Dafür spricht auch die höhere Dichte, wobei dort auch der Füllstoff einen merklichen Einfluss haben kann. Die dynamische Härte im gummielastischen Bereich ist beim 72 NBR 902 höher als beim 75 FKM 585 und auch den übrigen NBR-Mischungen. Bei diesen hat die Zugabe des Verschleißschutzadditivs wie erwünscht keinen messbaren Einfluss auf das dynamisch-mechanische Verhalten. Der maximale Wert des Verlustfaktors folgt der Hierarchie NBR-20/50 - 75 FKM 585 - 72 NBR 902 - FKM 30. FKM 30 hat also ein mehr festkörperähnliches Verhalten und besitzt eine im Vergleich sehr hohe dynamische Härte, aber eine niedrigere maximale Dissipation, die nicht mit der Rückprallelastizität korreliert.

## Quellung

RWDR sind in der Anwendung grundsätzlich geschmiert und damit permanent im Kontakt mit einer Flüssigkeit. Für RWDR auf FKM-Basis wird PAG und für RWDR auf NBR-Basis Mineralöl als Schmierstoff verwendet. Die Gummimischung der RWDR sollte möglichst wenig bis gar nicht im Schmierstoff quellen, damit der Gummi keine Eigenschaftsänderungen erfährt. Zur Überprüfung wurden die in diesem Abschnitt verwendeten Vulkanisate in PAG und im Mineralöl bei einer Temperatur von 80 °C für 840 h gelagert und ihre Gewichte vorher und nachher gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 zu sehen.

Die Massenänderung der 2. Mischreihe in dem jeweiligen für die Anwendung relevanten Schmierstoff sowie für 75 FKM 585 in beiden Schmierstoffen ist unter 1% und damit sehr gering. Die Massenabnahme für 72 NBR 902 ist mit 1,4% in PAG und 3,1% im Mineralöl signifikant höher, aber auch noch gering. Für die 1. Mischreihe betrug die Massenabnahme aufgrund des verwendeten Weichmachers DOTP bis zu 10% im Mineralöl. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reibmessungen standen der Gummi und der Schmierstoff bei Temperaturen von 3 °C, 20 °C und 60 °C nur jeweils max. 10 min in Kontakt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass eine Quellung während der Reibmessungen vernachlässigt werden kann.

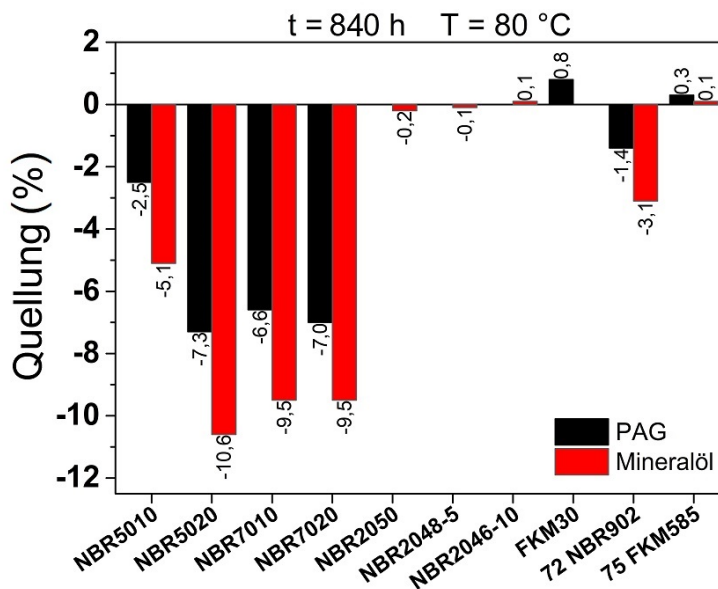


Abbildung 5.6: Massenquellung der verwendeten Gummimischungen in PAG und in Mineralöl bei 80 °C nach 840 h.

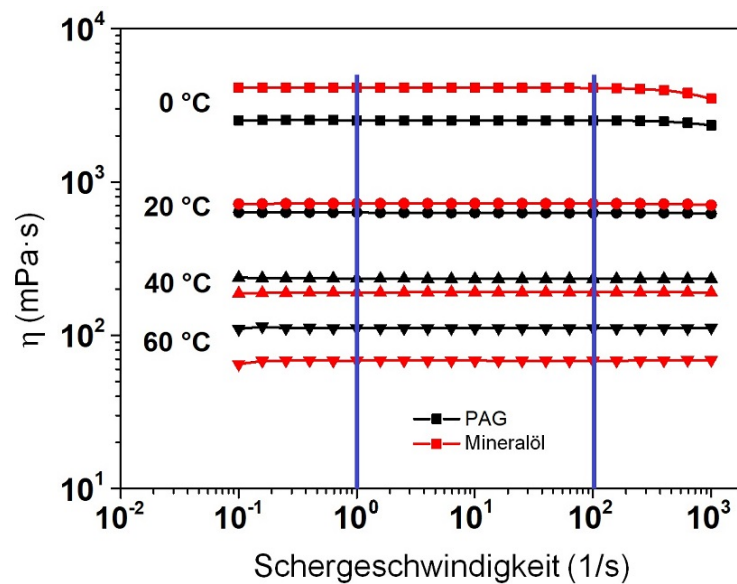


Abbildung 5.7: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von PAG und Mineralöl bei verschiedenen Temperaturen mit markierten Auswertungsgrenzen.

### Viskosität der Schmierstoffe

Die Messungen der dynamischen Viskosität erfolgte bei diskret eingestellten Schergeschwindigkeiten zwischen  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und  $1000 \text{ s}^{-1}$  jeweils für Temperaturen zwischen  $0 \text{ °C}$  und  $60 \text{ °C}$ . Es wurde die für die Aufrechterhaltung der Schergeschwindigkeit benötigte Schubspannung gemessen und nach Gleichung 2.4 die Viskosität berechnet. Bei jeder Temperatur wurden drei Messungen durchgeführt und die Werte anschließend gemittelt. Ausgewertet wurden nur die Messdaten in einem Schergeschwindigkeitsbereich von  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $100 \text{ s}^{-1}$ . Dort ist die Viskosität konstant, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Erst ab Schergeschwindigkeiten von  $500 \text{ s}^{-1}$  ist bei den Messungen bei einer Temperatur von  $0 \text{ °C}$  ein leichter Rückgang der Viskosität zu erkennen. Er ist vermutlich auf strukturviskoses Verhalten zurückzuführen, weil sich die Molekülketten der Flüssigkeiten im Strömungsfeld orientieren. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Viskosität des Mineralöls stärker mit der Temperatur ändert als die des PAG. Dies bedeutet per Definition, dass dieses Mineralöl einen niedrigeren VI hat als PAG. Dieser Umstand ist auch aus dem Arrheniusgraph in Abbildung 5.8 zu erkennen. Dort sind die Messwerte der Viskosität, die innerhalb der in Kapitel 4.7 definierten Auswertungsgrenzen der Schergeschwindigkeit gemittelt wurden, über der inversen Temperatur aufgetragen. Eine höhere Steigung bedeutet hier eine stärkere Temperaturabhängigkeit und also einen niedrigeren VI. Außerdem bedeutet sie eine höhere Aktivierungsenergie nach der

Arrheniusgleichung

$$E_A = R \ln \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \right) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (5.1)$$

mit der Gaskonstante  $R$ . Gleiche Indizes bedeuten voneinander abhängige Werte. Die konkreten, gemittelten Messwerte in Abhängigkeit der Temperatur können aus Tabelle 5.3 entnommen werden.

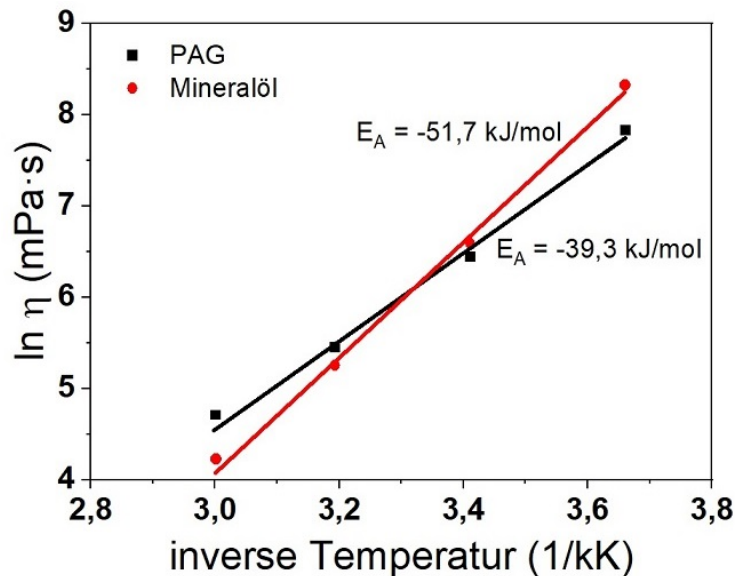


Abbildung 5.8: Arrhenius-Darstellung der dynamischen Viskosität der beiden Schmierstoffe PAG und Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich wurde jeweils ein Fit berechnet, aus dessen Steigung die Aktivierungsenergie berechnet werden kann.

Tabelle 5.3: Gemessene dynamische Viskosität beider Schmierstoffe für verschiedene Temperaturen.

T (°C)	η (mPa·s)	
	PAG	Mineralöl
0	2520	4110
20	630	724
40	233	191
60	111	68

Bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C wurde die Dichte der Schmierstoffe in einem Pyknometer gemessen. Die Dichte von PAG beträgt  $1,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  und die vom Mineralöl  $0,88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Daraus ergibt sich mit den Messungen der dynamischen Viskosität bei 40 °C eine kinematische Viskosität von 218 cSt beim PAG und 217 cSt beim Mineralöl unter der Voraussetzung,

dass sich die Dichte im Temperaturbereich zwischen 23 °C und 40 °C kaum ändert [163]. Das bedeutet eine sehr gute Übereinstimmung mit der Vorgabe von 220 cSt bei 40 °C.

Für eine obere Abschätzung der Reynolds-Zahl nach Gleichung 4.6 und somit eine Entscheidung, ob eine laminare Strömung vorlag, reicht es aus, wenn zur Berechnung das Ergebnis der Dichtemessung bei 23 °C herangezogen wird. Es ergibt sich selbst bei der maximalen Geschwindigkeit von  $6,93 \frac{m}{s}$  eine Reynolds-Zahl  $Re \approx 99$ . Dieser Wert entspricht der höchsten Reynolds-Zahl aller Viskositätsmessungen, die in Tabelle 5.3 gezeigt sind, und ist ausreichend geringer als der kritische Wert von etwa 150, ab dem Wirbel in diesem System nicht mehr unterdrückt werden (siehe Kapitel 4.7). Es kann also laminare Strömung angenommen werden, was auch bereits aus Abbildung 5.7 zu sehen war.

### Höhendifferenzkorrelation der Gegenauflflächen

Aus den Messungen per Tastschnittverfahren (beschrieben in Kapitel 4.8) der verwendeten Gegenauflflächen wurden jeweils deren HDK bestimmt. Dafür wurden für jede Gegenauflfläche 5 Messtrecken von jeweils 16 mm Länge ausgewertet. Das Ergebnis für die fünf verschiedenen Gegenauflflächen ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Die Oberflächendeskriptoren sind in Tabelle 5.4 gezeigt.

Es ist jeweils deutlich eine unterschiedliche Steigung der HDK für den Mikro- und den Makrobereich zu erkennen. Der Übergang zwischen beiden variiert und ist bei den Multiindentern und beim Edelstahl deutlich niedriger als bei C45 und 100Cr6. Die Edelstahlplatte hat durch ein anderes Schleifmuster deutlich unterschiedliche Werte für  $R_a$ ,  $D_M$  und auch  $D_m$  im Vergleich zu den beiden anderen Stahlplatten. Die Polierung des Multiindenters hat einen erheblichen Einfluss durch die Abtragung der Asperitäten, wie man beim Vergleich zwischen MI6mmP(oliert) und MI6mmU(npoliert) sieht. Sie wirkt sich vor allem auf  $R_a$ ,  $\xi_{\perp}$  und  $\xi_{\parallel}$  aus, die alle deutlich kleinere Werte annehmen. Die fraktalen Dimensionen sowohl im Mikro- als auch im Makrobereich wurden hingegen größer. Wie in der Tabelle zu erkennen ist, besteht keine Korrelation zwischen  $R_a$  und  $\xi_{\perp}$ .

Tabelle 5.4: Kenngrößen der Gegenauflflächen.

Gegenauflfläche	$\xi_{\parallel}(\mu\text{m})$	$\lambda_x(\mu\text{m})$	$\xi_{\perp}(\mu\text{m})$	$D_m$	$D_M$	$R_a(\mu\text{m})$	$R_z(\mu\text{m})$
C45	104	11	0,47	2,22	2,82	0,246	1,842
100Cr6	228	23	0,57	2,18	2,82	0,255	1,730
X8CrNiS18-9	84	3,3	0,48	2,11	2,58	0,337	2,150
Multiindenter poliert	4,9	1,4	0,037	2,19	2,52	0,012	0,8
Multiindenter unpoliert	43	2,3	0,21	2,15	2,36	0,075	1,4

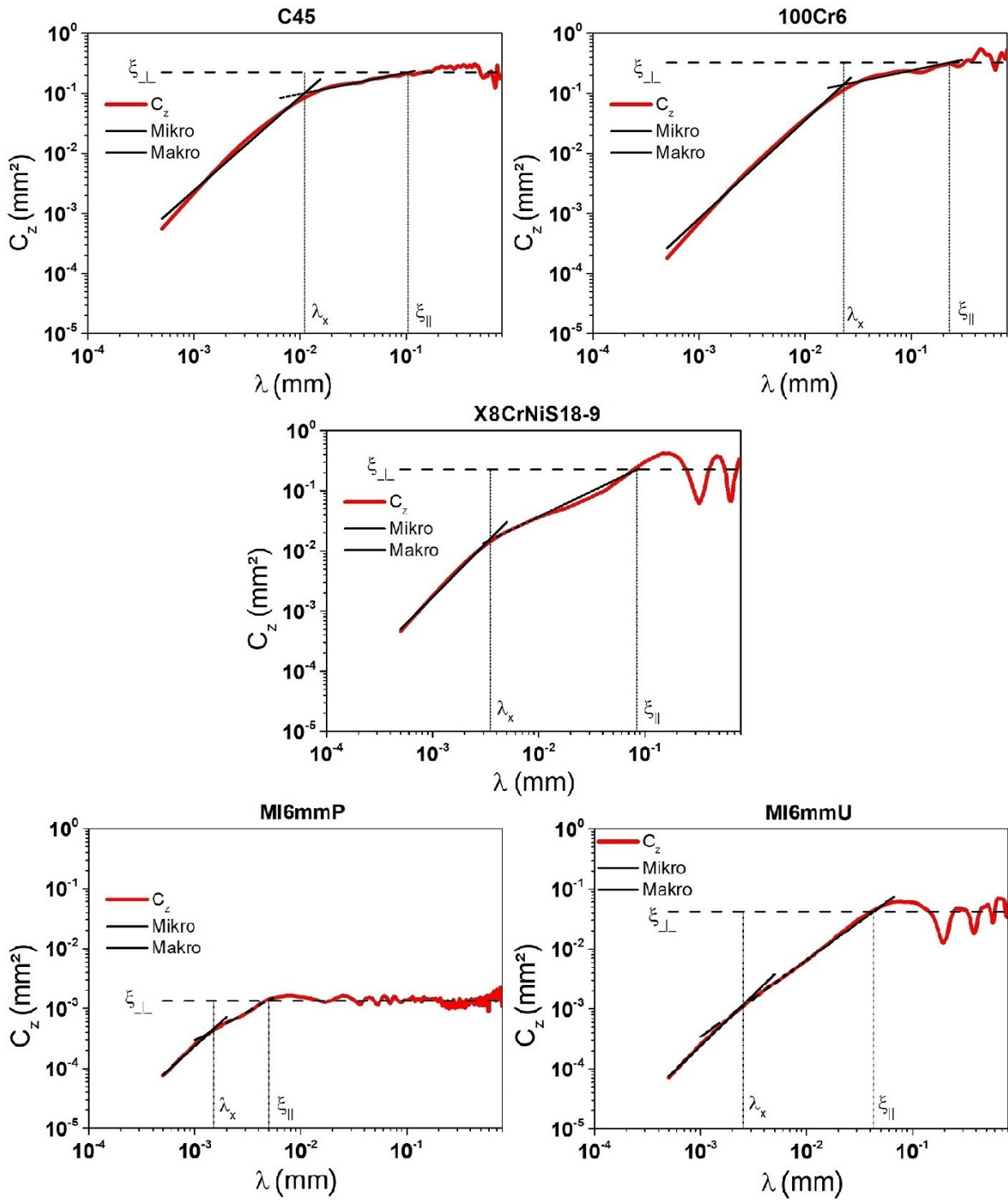


Abbildung 5.9: HDK der verwendeten Gegenlaufflächen.

## Theoretische Untersuchung des Schmierungsmechanismus

Aus den Ergebnissen der dynamisch-mechanischen Analyse der Gummimischungen und der viskosimetrischen Analyse der Schmierstoffe wurde mit Hilfe der Kontakttheorie nach *Hertz* [94] und dem Lösungsverfahren der elasto-hydrodynamischen Theorie nach *Herrebrugh* [164] bei einer Temperatur von 20 °C die Druckverteilung entlang eines Reibkontakts und die minimale Schmierfilmdicke  $e$  in Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit simuliert. Die Betrachtung erfolgte makroskopisch, d. h. sowohl die Oberfläche des Gummis als auch die der Gegenauflfläche wurde als ideal glatt angenommen. Außerdem blieb die Druckabhängigkeit der Viskosität unberücksichtigt. Durchgeführt wurden diese Simulationen für das tribologische Modellsystem mit den Kombinationen 72 NBR 902 / Mineralöl und 75 FKM 585 / PAG jeweils mit MI6mmU als Gegenauflfläche, wobei die Situation bei einer Stangendichtung simuliert wurde, für die die Lösung nach *Herrebrugh* ausgelegt ist.

Aus den Ergebnissen in Abbildung 5.10 links ist zu erkennen, dass die minimale Schmierfilmdicke linear von der Geschwindigkeit und nur wenig von der Kombination aus Elastomer und Schmierstoff abhängt. Die leicht höheren Werte für das Mineralöl folgen aus seiner bei dieser Temperatur leicht höheren Viskosität. Die mittlere Rauheit der Gegenauflfläche (siehe Tabelle 5.4) wird laut Simulation ab einer Geschwindigkeit von etwa  $0,04 \frac{mm}{s}$  und die höchste Erhebung ( $R_z$ ) ab einer Geschwindigkeit von etwa  $5 \frac{mm}{s}$  übertroffen.

Für die Simulation der Druckverteilung und der Schmierfilmdicke  $h$  entlang des Reibkontakts in Abbildung 5.10 rechts wurde eine Geschwindigkeit von  $v = 1 \frac{mm}{s}$  und eine Temperatur von  $T = 20 \text{ °C}$  angenommen. Außerdem wurden beide Elastormischungen mit derselben Normalkraft simuliert, was zu einer nominellen Last von 0,5 MPa für 75 FKM 585 und 0,6 MPa für 72 NBR 902 führt. Diese Abweichung entsteht durch den unterschiedlichen Speichermodul (vgl. Abbildung 5.5). Der Schmierstoff strömt hier von negativer nach positiver  $x$ -Richtung. Die Schmierfilmdicke zeigt eine leicht abfallende Tendenz mit einem deutlichen Minimum und anschließend vermehrtem Aufbau des Schmierfilms am Ende. Aufgrund der höheren Viskosität des Mineralöls bei der simulierten Temperatur von 20 °C ist der Schmierfilm hier dicker. Trotzdem unterscheidet sich das Minimum der Schmierfilmdicke nur wenig. Noch weniger Unterschied zeigt sich beim Druckverlauf, wo möglicherweise der dynamisch weichere FKM einen geringeren hydrodynamischen Druck vom PAG mit der niedrigeren Viskosität erfährt als der dynamisch härtere NBR vom Mineralöl mit der höheren Viskosität und so sehr ähnliche Druckverläufe resultieren.

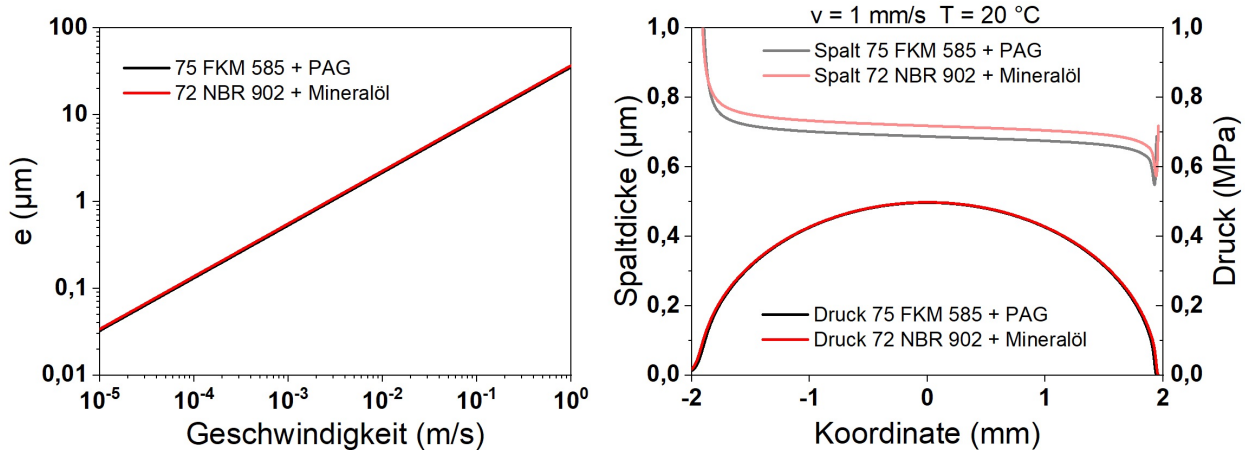


Abbildung 5.10: Simulation von 72 NBR 902 / Mineralöl und 75 FKM 585 / PAG jeweils auf MI6mmU für die Bewegungsrichtung einer Stangendichtung bei  $T = 23 \text{ °C}$ . Links: Minimale Schmierfilmdicke  $e$  in Abhängigkeit der Geschwindigkeit. Rechts: Druck und Spaltdicke in Abhängigkeit der Koordinate für  $v = 1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ .

### Grenzflächenenergie

Die Messungen mit der dynamischen Wilhelmy-Methode ergaben für die OWRK-Plots sehr gute lineare Fits mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,9$ . Das ist für diese sensitive Messmethode ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Die berechneten Grenzflächenenergien aufgeteilt in den polaren und den dispersen Anteil aller untersuchten Materialien sind in Abbildung 5.11 gezeigt.

Die beiden Gegenauflflächen aus Aluminium haben an ihrer Oberfläche eine Schicht aus Aluminiumoxid, mit denen die Elastomere und die Schmierstoffe wechselwirken. Die Werte des Aluminiumoxid wurden [165] entnommen. Eine Fehlerbetrachtung ist aufgrund der unbekanntenen Abhängigkeit der Kontaktwinkelhysterese von der Rauheit schwierig, jedoch muss vermutlich mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  gerechnet werden. Dennoch ist die niedrigere Polarität der FKM- im Vergleich zu den NBR-Mischungen deutlich zu erkennen. Untereinander ist kein Unterschied zwischen den NBR-Mischungen gesichert zu erkennen, auch nicht beim anderen Kautschuktyp beim 72 NBR 902. Die Sorte des Stahls hat keinen Einfluss auf die totale Grenzflächenenergie oder die Polarität. Die Grenzflächenenergie von Aluminiumoxid ist deutlich höher als die von Stahl, wobei ihr polarer Anteil jedoch geringer ist. Während das PAG-Grundöl nahezu unpolar ist, weist der verwendete Mineralöl-Grundöltyp einen deutlichen polaren Anteil nur wenig niedriger als der der NBR-Mischungen auf.

Für die aus den Grenzflächenenergien berechneten Spreitparameter in den Abbildungen 5.12 und 5.13 hat das zur Folge, dass vor allem der Schmierstoff und auch der Gummi für Unterschiede verantwortlich sind, die Stahlsorten hingegen nicht. Nach der Definition in



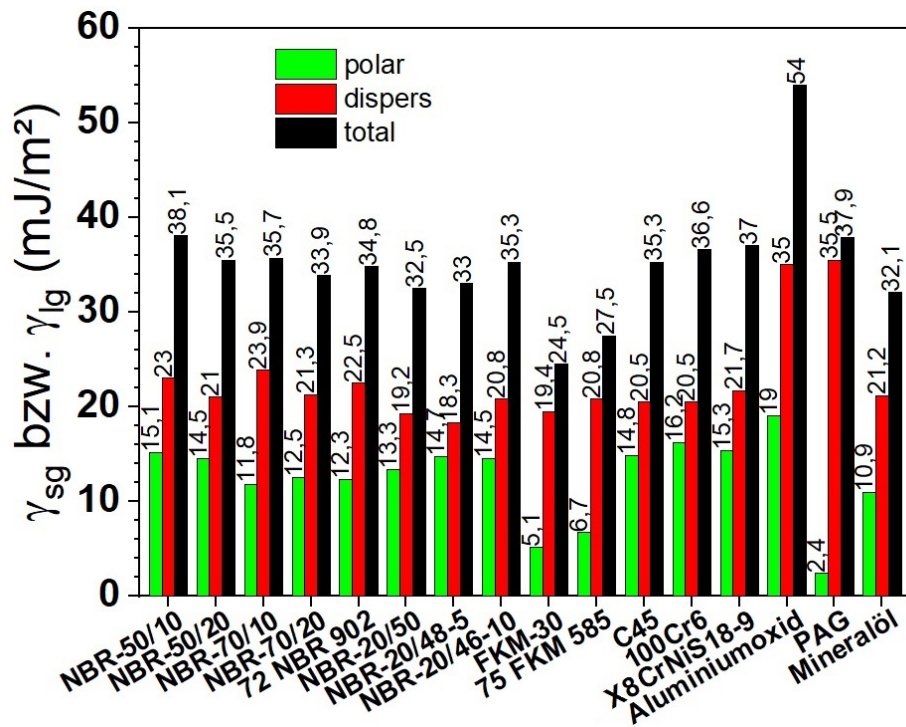


Abbildung 5.11: Polarer und disperser Anteil der Grenzflächenenergien zwischen Luft und den für das RWDR-Modellsystem verwendeten Gummimischungen, Schmierstoffe und Gegenauflflächen.

Gleichung 3.56 sollten negativere Werte zu einer stärkeren Entnetzung führen. Die Ergebnisse für den Spreitparameter sagen also aus, dass sowohl PAG im Vergleich zum Mineralöl als auch NBR im Vergleich zu FKM und Stahl im Vergleich zu Aluminiumoxid zu stärkerer Entnetzung führen sollte, worauf die höheren Werte hinweisen. Durch die wechselseitige Beeinflussung des Spreitparameters durch die drei Grenzflächen ist beim Schmierstoff eine niedrigere Polarität, beim Gummi und der Gegenauflfläche hingegen eine höhere Polarität für die stärkere Entnetzung verantwortlich. Das abweichende Verhalten des Schmierstoffs könnte in diesem Fall damit zusammenhängen, dass seine beiden Grenzflächen mit den anderen Komponenten nicht entgegengerichtet sind, wie in Abbildung 3.19 zu sehen ist. Wird als Schmierstoff Mineralöl verwendet, schreitet die Bildung von Trockenkontakten laut der Ergebnisse des Spreitparameters nicht voran. Dies betrifft allerdings nur die durch den Unterschied der beiden Anteile der Grenzflächenenergien verursachte Entnetzung. Gravitation, Relaxation des Gummis und mögliche andere Effekte werden dadurch nicht berücksichtigt. Außerdem muss beachtet werden, dass die relativ großen Fehler bei der Bestimmung der Grenzflächenenergien zu ebenso großen Unsicherheiten beim Spreitparameter führen.

Beim Vergleich der Spreitparameter zwischen Aluminiumoxid und Stahl in Abbildung 5.13

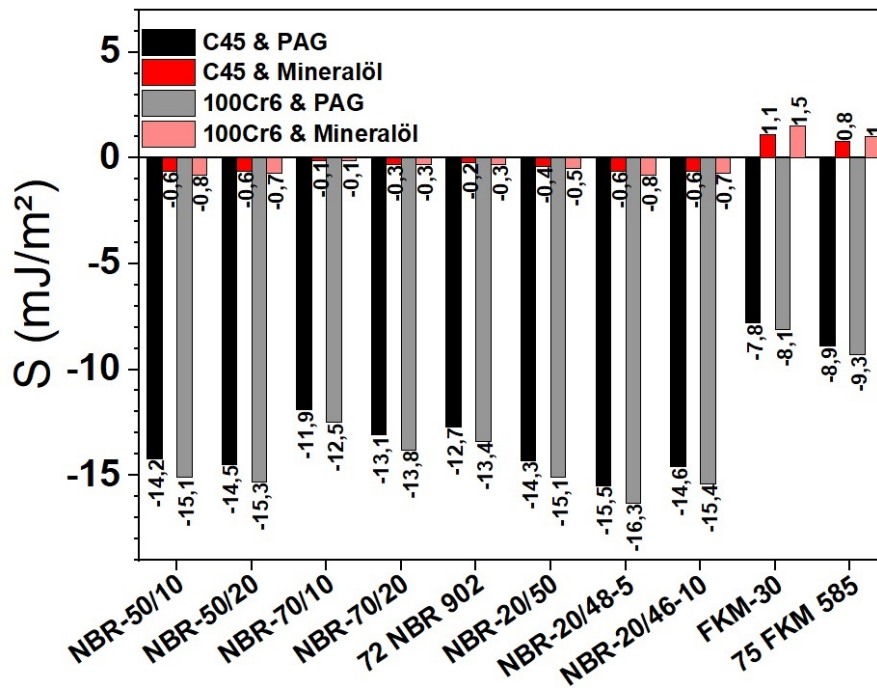


Abbildung 5.12: Spreitparameter  $S$  für alle im RWDR-Modellsystem verwendeten Gummimischungen und Schmierstoffe mit den Gegenläufflächen C45 und 100Cr6.

ist festzustellen, dass sie bei den NBR-Mischungen mit Ausnahme von NBR-20/50 und NBR-20/48-5 in Mineralöl für Aluminiumoxid niedrigere Werte aufweisen. Für alle anderen Kombinationen aus Mischungen und Schmierstoffen sind die Werte des Spreitparameters auf dem Multiindenter höher als auf Stahl. Bei den NBR-Mischungen befindet sich der Unterschied innerhalb der vermuteten Fehlergrenzen, wodurch das Modellsystem mit dem Multiindenter aus Aluminium einen adäquaten Ersatz zur realen Welle aus Stahl darstellt. Bei den FKM-Mischungen sind die Werte jedoch deutlich niedriger, woraus sich eine geringere Entnetzung ableiten lässt.

Aus den Spreitparametern lassen sich mit Hilfe von Gleichung 3.55 die Radien der sich ausbildenden Trockenkontakte in Abhängigkeit der Zeit berechnen. Dazu wurden ebenfalls die gemessenen Viskositäten aus Tabelle 5.3 auf Seite 96 und die Werte des Elastizitätsmodul aus den DMA-Messungen in Abbildung 5.5 bei der geringsten Frequenz verwendet. Als Annahme für die unbekannte minimale Schmierfilmdicke wurde  $1 \mu\text{m}$  getroffen. So lassen sich zwar keine gesicherten Absolutwerte berechnen, jedoch können auch hieraus bereits Aussagen über die unterschiedliche Entwicklung der Trockenkontakte getroffen werden. Während für die Spreitparameter eine Temperatur von  $23^\circ\text{C}$  gilt, gelten für die Viskositäten und die Elastizitätsmodule eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ . Diese Abweichung ist aber vernachlässigbar gegenüber der Messunsicherheiten z. B. beim Spreitparameter. Die berechneten Radien

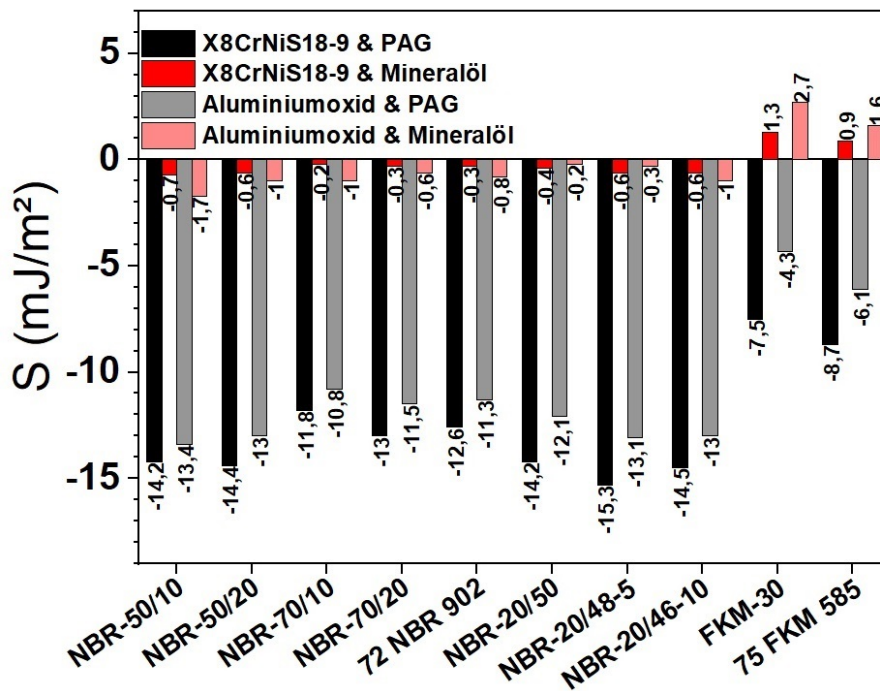


Abbildung 5.13: Spreitparameter  $S$  für alle im RWDR-Modellsystem verwendeten Gummimischungen und Schmierstoffe mit den Gegenaufläufen X8CrNiS18-9 und den Multiindentern, die an ihrer Oberfläche eine Schicht aus Aluminiumoxid besitzen.

der Trockenkontakte sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Bei Betrachtung der beiden Systeme 75 FKM 585 mit PAG und 72 NBR 902 mit Mineralöl ist die Vorhersage, dass bei einer Temperatur von 23 °C die Entnetzung bei 75 FKM 585 / PAG schneller voranschreitet und somit der Haftreibungskoeffizient größer sein sollte. Das konnte durch Messungen bestätigt werden, die im folgenden Kapitel 5.1.3 in Abbildung 5.19 gezeigt sind. Der negative Verlauf aufgrund des positiven Spreitparameters für 75 FKM 585 / Mineralöl steht für eine Verkleinerung der Trockenkontakte aufgrund der in diesem Fall energetisch günstigeren Situation einer verringerten Kontaktfläche zwischen Gummi und Aluminiumoxid.

### 5.1.3 Gleit- und Haftreibung bei stationären Geschwindigkeiten

Es soll durch systematische, tribologische Messungen mit dem Modellsystem ein besseres Verständnis der Vorgänge bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten der Welle erzielt werden. An den Messungen mit den Lineartribometern sind jeweils drei Komponenten beteiligt, die alle in Kapitel 5.1.1 genauer beschrieben sind:

1. Ein Gummi der Mischungen 75 FKM 585, 72 NBR 902, NBR-50/10, NBR-50/20, NBR-

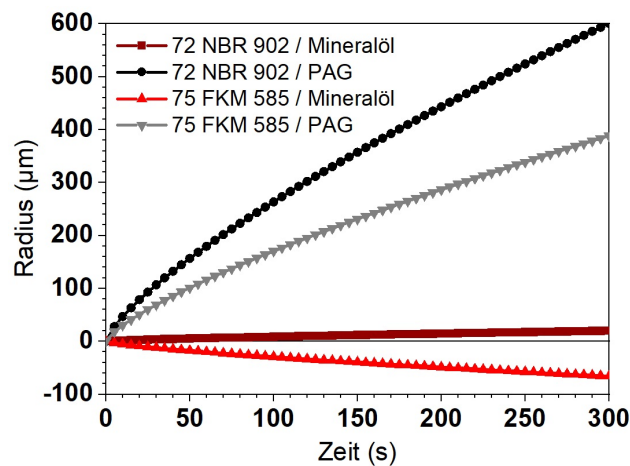


Abbildung 5.14: Berechneter Radius der Trockenkontakte nach Gleichung 3.55 auf den Multiindentern bei einer Temperatur von ca. 22 °C. Es wurde  $e = 1 \mu\text{m}$  angenommen. Bei der Kombination 75 FKM 585 / Mineralöl sollte der Spreitparameter für eine Verkleinerung der Trockenkontakte sorgen.

70/10, NBR-70/20, NBR-20/50, NBR-20/48-5, NBR-20/46-10 oder FKM-30

2. Eine Gegenlauffläche, ausgewählt aus drei Stahlplatten der Stahlsorten C45, 100Cr6 und X8CrNiS18-9 und zwei Multiindentern aus Aluminium poliert bzw. unpoliert, MI6mmP und MI6mmU

3. Ein Schmierstoff, wahlweise PAG oder Mineralöl.

Die Form der Vulkanisate war derart an die Gegenlauffläche angepasst, dass der Linienkontakt zwischen einem RWDR und einer Welle nachgestellt wurde. Bei den Multiindentern wurde dazu eine quaderförmige Gummiprobe aus einer Platte mit einer Dicke von 2 mm ausgestanzt, wodurch mehrere, separate Kontaktflächen entstanden. Für die Stahlplatten besaß die Gummiprobe die Form eines Halbzylinders, wodurch nur eine zusammenhängende Kontaktfläche zwischen Vulkanisat und Gegenlauffläche existierte. Im Gegensatz zur Anwendung ist der Linienkontakt jedoch nicht geschlossen, sondern zu beiden Seiten offen. Die Gummiproben wurden dort rundgeschliffen, um Kanteneffekte zu minimieren. Die variablen Parameter sind Temperatur und Geschwindigkeit. Als Temperaturen wurden 3 °C, 20 °C und 60 °C gewählt, welche maßgeblichen Einfluss auf die Viskosität der Schmierstoffe, aber auch auf das viskoelastische Verhalten der Vulkanisate haben. Die Geschwindigkeit wurde diskret in einem Bereich von  $0,1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  bis  $300 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  variiert. Der Druck betrug 0,5 MPa, wobei es sich hierbei um den mittleren Druck über die gesamte Kontaktfläche zwischen Vulkanisat und Gegenlauffläche handelt. Die Kontaktfläche wurde mit der Hertzschen Theorie berechnet, die in Kapitel 3.1.1 beschrieben ist. Dafür wurden die Ergebnisse der DMA-Messungen aus Kapitel 5.1.2 benötigt.

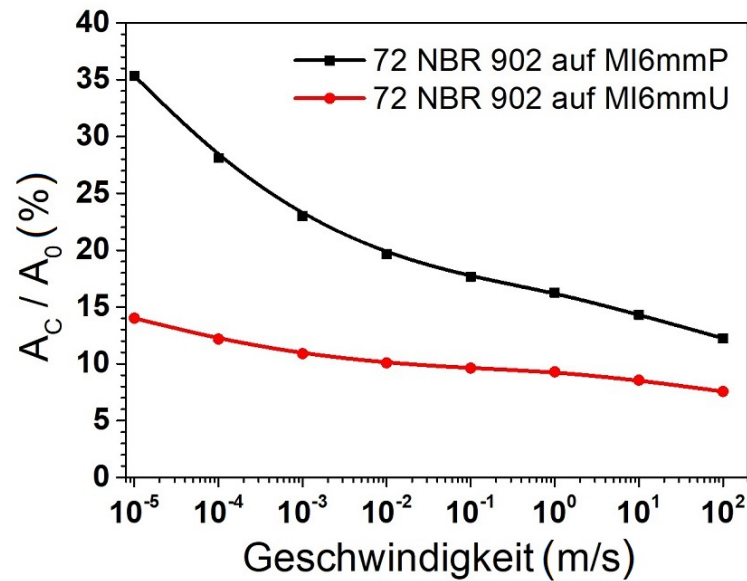


Abbildung 5.15: Anteil der wahren Kontaktfläche bezogen auf die nominelle Kontaktfläche für 72 NBR 902 auf MI6mmP(oliert) und auf MI6mmU(npoliert).

Die so berechnete Kontaktfläche ist mikroskopischer betrachtet jedoch nicht korrekt. Der Gummi berührt die Gegenauflfläche nur in manchen Bereichen der kompletten Auflagefläche, wie in Kapitel 3.1.1 erklärt wird. Der Grund hierfür ist die Oberflächenrauheit beider Kontaktpartner. Auf Grundlage der Kontakttheorie (Kapitel 3.1.1) wurde der Quotient aus wahrer Kontaktfläche  $A_c$  und nomineller Kontaktfläche  $A_0$  von 72 NBR 902 auf MI6mmP(oliert) bzw. MI6mmU(npoliert) für verschiedene Geschwindigkeiten und einer Temperatur von 20 °C für trockenen Bedingungen simuliert. Das Ergebnis kann Abbildung 5.15 entnommen werden. Wie zu erwarten ist, besitzt der Gummi bei gleicher, nomineller Kontaktfläche eine größere wahre Kontaktfläche mit dem polierten Multiindenter, der eine glattere Oberfläche hat. Beim unpolierten Multiindenter existieren im Vergleich dazu mehr tiefere Kavitäten, in die der Gummi nicht relaxieren kann, was zu einer geringeren wahren Kontaktfläche führt. Mit zunehmender Geschwindigkeit wird in beiden Fällen die wahre Kontaktfläche geringer, weil der Gummi weniger Zeit hat, um in die Kavitäten zu relaxieren. Dieser Effekt ist bei MI6mmP größer, weswegen die Differenz zwischen der wahren Kontaktfläche des Gummis mit MI6mmP und der wahren Kontaktfläche des Gummis mit MI6mmU mit zunehmender Geschwindigkeit geringer wird. Die Theorie stößt bei der Beschreibung von relativ glatten Oberflächen, wie den verwendeten Multiindentern und Stahlplatten, an ihre Grenzen, weswegen sie für den bei dieser Temperatur dynamisch weicheren 75 FKM 585 keine Werte lieferte.

### Gleitreibung

Die Messungen der Gleitreibung wurden mit dem vom Lineartribometer IMKT durchgeführt, das in Abbildung 4.15 auf Seite 79 zu sehen ist. Als Beispiel sind in Abbildung 5.16 jeweils drei Messungen gezeigt, bei denen sich nur die Gummimischung unterscheidet. Generell resultiert unter den vorgenannten Bedingungen bei Auftragung des Gleitreibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit unter isothermen Bedingungen ein Ausschnitt aus einer Stribeck-Kurve. Bei einer Temperatur von 60 °C reicht bei kleinen Geschwindigkeiten die Viskosität des Schmierstoffs nicht aus, um einen Schmierfilm ausreichender Dicke aufzubauen und das Vulkanisat und die Gegenauflfläche zu separieren. Dadurch herrscht in diesem Bereich Grenzreibung und der Gleitreibungskoeffizient nimmt zunächst mit steigender Geschwindigkeit zu. Ebenso nimmt auch die Schmierfilmdicke zu, sodass die Kontaktfläche zwischen dem Vulkanisat und der Gegenauflfläche geringer wird und ab einer bestimmten Geschwindigkeit das System zur Mischreibung übergeht. Dieser Übergang ist ungefähr durch einen maximalen Gleitreibungskoeffizient gekennzeichnet. Bei einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeit sinkt der Gleitreibungskoeffizient im Folgenden, weil die Schmierfilmdicke weiter zunimmt und immer weniger direkter Kontakt zwischen dem Gummi und der Gegenauflfläche herrscht. Je schneller der Gleitreibungskoeffizient mit der Geschwindigkeit abnimmt, desto höher ist in diesem Bereich die Neigung zu Stick-Slip. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit ist irgendwann ein Minimum erreicht, bei dem der Schmierfilm dick genug ist, um fast alle Kontakte zwischen dem Vulkanisat und der Gegenauflfläche zu trennen. Bei noch höheren Geschwindigkeiten steigt die Reibung durch die Scherung der Flüssigkeit proportional zu deren Viskosität, weswegen der Anstieg bei einer Temperatur von 3 °C am höchsten ist.

Wichtige Merkmale der Kurven des Gleitreibungskoeffizienten sind die Höhe und Lage des Maximums der Grenzreibung und des Minimums am Übergang zwischen Mischreibung und hydrodynamischer Reibung, die Stärke des Abfalls im Mischreibungsbereich und die Stärke des Anstiegs nach dem Reibungsminimum. Bei Anwendungen mit häufigen Stopps bzw. Drehrichtungsänderungen der Welle ist idealerweise das Maximum möglichst gering und bei kleinen Geschwindigkeiten (wenig Verschleiß bei der Grenzreibung und ein früher Schmierfilmaufbau), der Abfall im Mischreibungsbereich flach (Vermeidung von Stick-Slip), das Minimum niedrig und bei möglichst kleinen Geschwindigkeiten (wenig Verschleiß und kurzer Mischreibungsbereich) und der folgende Anstieg flach (geringer Kraftaufwand zum Rotieren der Welle). Diese optimalen Merkmale beziehen sich allerdings nur auf das tribologische Verhalten. Zusätzlich spielen auch physikalische und chemische Eigenschaften der Vulkanisate eine wichtige Rolle.

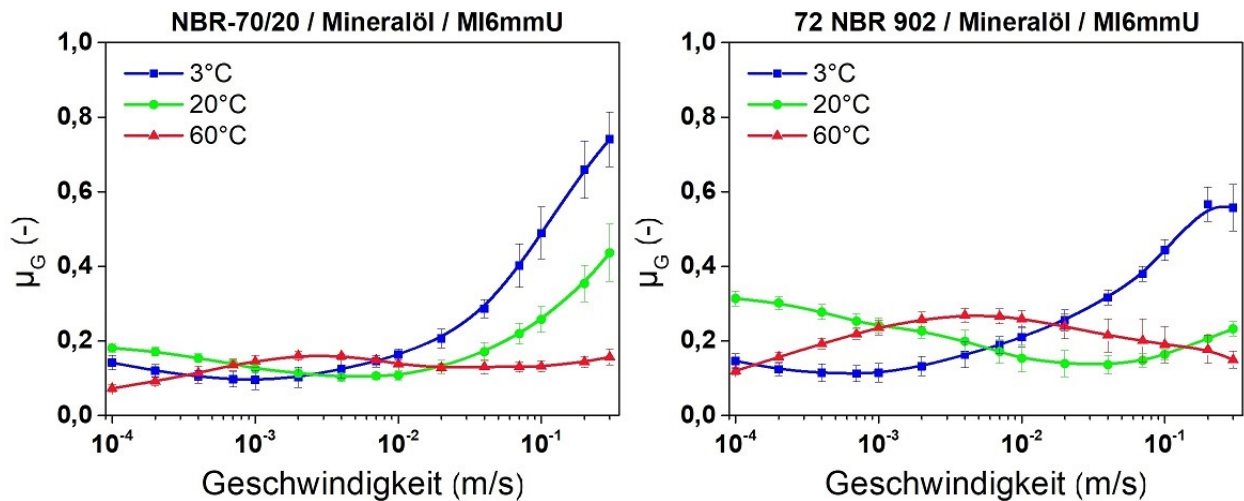


Abbildung 5.16: Gleitreibungskoeffizient in Abhängigkeit der Geschwindigkeit auf MI6mmU in Mineralöl gemessen bei drei verschiedenen Temperaturen.

Beim Vergleich von NBR-70/20 und 72 NBR 902 auf dem unpolierten Multiindenter im Mineralöl ist bei 20 °C und 60 °C ein geringeres Reibmaximum bei NBR-70/20 zu sehen, die Lage bzgl. der Geschwindigkeit ist in etwa gleich. Die Minima der verschiedenen Temperaturen sind bei beiden Mischungen gleich niedrig. Bei 20 °C und 60 °C fällt aber beim 72 NBR 902 eine Verschiebung hin zu höheren Geschwindigkeiten auf. Dadurch ist der Abfall im Mischreibungsbereich bei beiden Gummi-ähnlich, die Reibwerte bei den höchsten Geschwindigkeiten der Messung aber bei NBR-70/20 höher. Der Grund für die Verschiebung des Minimums ist nicht ganz klar. Die Lage wird hauptsächlich von der Viskosität des Schmierstoffs beeinflusst, der in beiden Fällen derselbe war. Zwar spielen auch die Oberflächenrauheiten von beiden Reibpartnern eine Rolle, jedoch war auch die Gegenlauffläche dieselbe. Entweder hat die möglicherweise unterschiedliche Oberflächenrauheit der Gummi-proben diese Wirkung oder die höhere dynamische Steifigkeit des NBR-70/20 spielt eventuell eine Rolle, weil noch einige wenige direkte Kontakte zwischen Gummi und Gegenlauffläche kurz vorm Reibminimum verbleiben.

Die Vorhersage aus Abbildung 5.10 links, nach der die Reibkurve vom 72 NBR 902 bei 20 °C etwa bei einer Geschwindigkeit von  $0,04 \frac{mm}{s}$  vom Grenz- in den Mischreibungsbereich und bei einer Geschwindigkeit von  $5 \frac{mm}{s}$  weiter in den hydrodynamischen Bereich übergehen sollte, wird in diesen Messungen nicht bestätigt. Zwar ist die Reibkurve bei der geringsten gemessenen Geschwindigkeit von  $0,1 \frac{mm}{s}$  bereits im Mischreibungsbereich, wodurch der Übergang in diesen nur abgeschätzt werden kann und durchaus bei etwa  $0,04 \frac{mm}{s}$  liegen könnte. Der Übergang vom Misch- in den hydrodynamischen Reibungsbereich vollzieht sich aber nach den Messungen erst bei einer Geschwindigkeit von etwa  $30 \frac{mm}{s}$ . Zusätzlich ist aus Abbildung 5.10

rechts ersichtlich, dass die minimale Schmierfilmdicke nur in einem eng begrenzten Bereich am Ende des Reibkontakts gilt. Entlang eines größeren Bereichs ist der Schmierfilm bereits dicker, wodurch die Übergänge in den nächsten Reibungsbereich eher bei noch kleineren als aus der minimalen Schmierfilmdicke errechneten Geschwindigkeiten stattfinden müssten und sich damit von den experimentellen Werten deutlich unterscheiden. Anscheinend ist der hydrodynamische Druckaufbau bei der Bewegungsrichtung zwischen einem RWDR und der Welle geringer als bei einer Bewegungsrichtung senkrecht zum Linienkontakt.

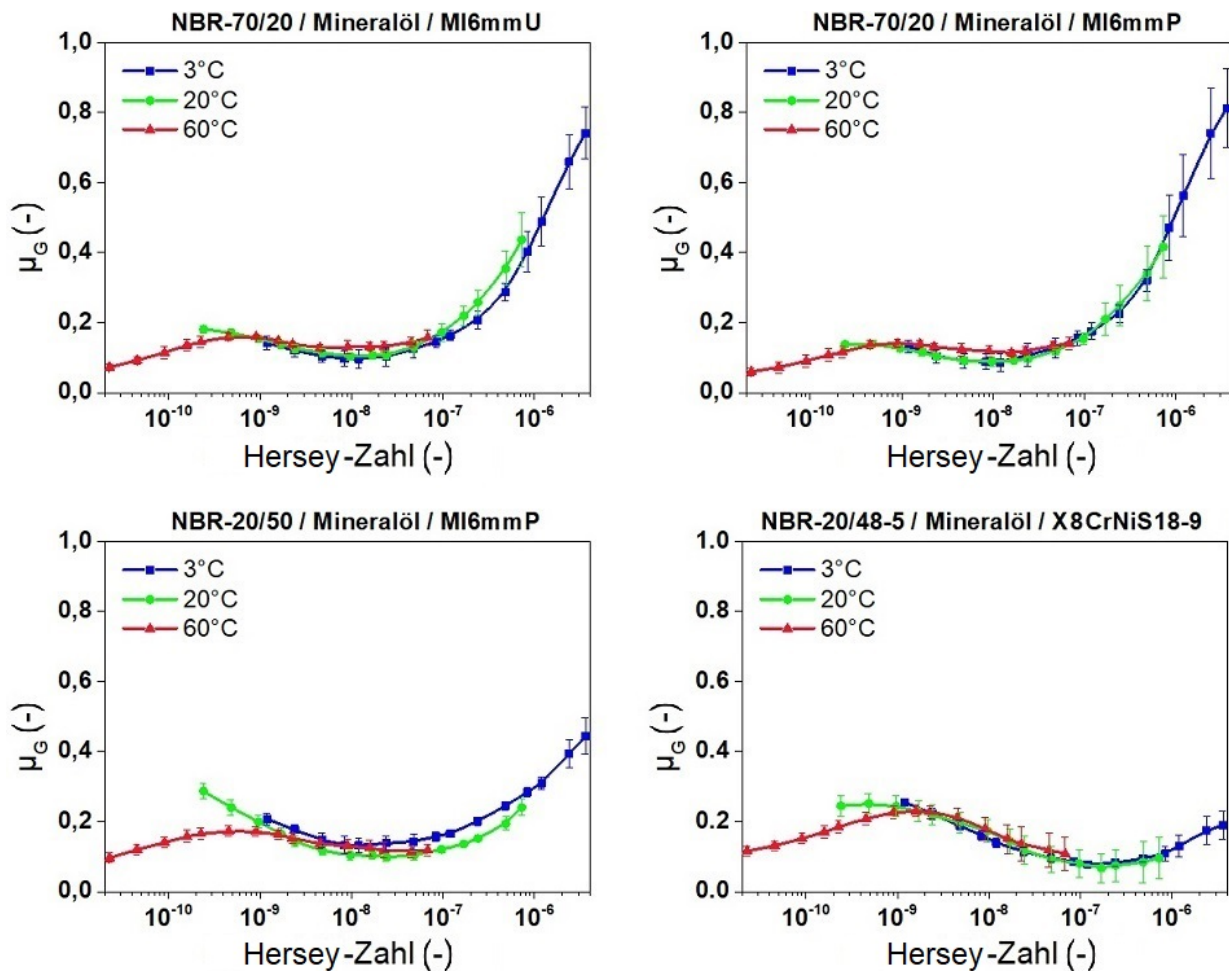


Abbildung 5.17: Gleitreibungskoeffizient verschiedener Kombinationen aus Gummimischung und Gegenlauffläche in Abhängigkeit der Hersey-Zahl  $v\eta/P$  gemessen in Mineralöl bei drei verschiedenen Temperaturen.

Es kann eine Masterkurve erstellt werden, indem der Gleitreibungskoeffizient in Abhängigkeit des dimensionslosen Produkts  $v\eta/P$  dargestellt wird. Durch diese sogenannte Hersey-Zahl [166] können Geschwindigkeits-, Viskositäts- und Druckunterschiede derart kompensiert werden, dass eine Masterkurve entsteht. Die im Messbereich relativ schwache Temperatur-



abhängigkeit der Eigenschaften des Gummis wird allerdings nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, dass bei den Beispielmessungen in Abbildung 5.17 die geringen Geschwindigkeiten bei 20 °C deutlicher abweichen, weil dort gerade der Übergang von der Grenz- zur Mischreibung stattfindet und der Gummi demnach noch viel direkten Kontakt mit der Gegenauflfläche hat und seine Eigenschaften den Reibwertverlauf beeinflussen. Abgesehen davon wird für verschiedene Mischungen die komplette Stribeck-Kurve erhalten sowohl auf den Multiindentern als Gegenauflfläche als auch auf der Edelstahlplatte mit nur einem breiteren Linienkontakt. Auf den Multiindentern ist der Verlauf im Vergleich der verschiedenen Kombinationen sehr ähnlich. Einzig der Anstieg bei hydrodynamischer Reibung beim NBR-20/50 verläuft flacher. Beim NBR-20/48-5 auf der Stahlplatte sind drei Unterschiede zu erkennen. Erstens ist das Reibmaximum beim Übergang von der Grenz- zur Mischreibung höher und auch leicht zu größeren Hersey-Zahlen verschoben. Zweitens ist auch das Reibminimum beim Übergang von der Mischreibung in die hydrodynamische Reibung zu größeren Hersey-Zahlen verschoben, diesmal deutlicher, aber mit geringerem Wert. Drittens verläuft der Anstieg im hydrodynamischen Reibbereich, möglicherweise auch bedingt durch die Verschiebung, nochmals flacher als beim NBR-20/50. Möglicherweise spielt hier die etwas andere Kontaktgeometrie eine Rolle.

Die Oberflächenrauheit der Gegenauflfläche beeinflusst den Geschwindigkeitsbereich, in dem Mischreibung auftritt. Ist die Gegenauflfläche glatter, sind die Übergänge von der Grenz- zur Mischreibung und von der Misch- zur hydrodynamischen Reibung bereits bei kleineren Geschwindigkeiten im Gegensatz zu einer raueren Gegenauflfläche. Das ist links in den in Abbildung 5.18 dargestellten Messungen zu sehen, wo das Reibminimum auf dem polierten Multiindenter stets bei kleineren Geschwindigkeiten als auf dem unpolierten auftritt. Außerdem sind die Werte im Vergleich zu MI6mmP(oliert) auf MI6mmU(npoliert) im Mischreibungsbereich für dieselbe Geschwindigkeit stets höher. Der Grund hierfür ist, dass bei einer gegebenen Geschwindigkeit der Schmierfilm bei der raueren Gegenauflfläche einen kleineren Teil bedeckt als bei der glatteren und so mehr Festkörperkontakt zwischen dem Gummi und der Gegenauflfläche herrscht. Im hydrodynamischen Bereich gleichen sich die Werte fast immer an, weil dort die Flüssigkeit einen genügend großen Schmierfilm aufgebaut hat und der Gleitreibungskoeffizient nahezu ausschließlich von der Viskosität des Schmierstoffs abhängt. Die einzige Ausnahme ist bei der Messung bei 3 °C mit 75 FKM 585 zu sehen, wo die Werte auf MI6mmP im hydrodynamischen Bereich höher sind als auf MI6mmU. Die Ursache bleibt unklar, allerdings ist eine ähnliche Abweichung auch in Abbildung 5.18 rechts zu sehen.

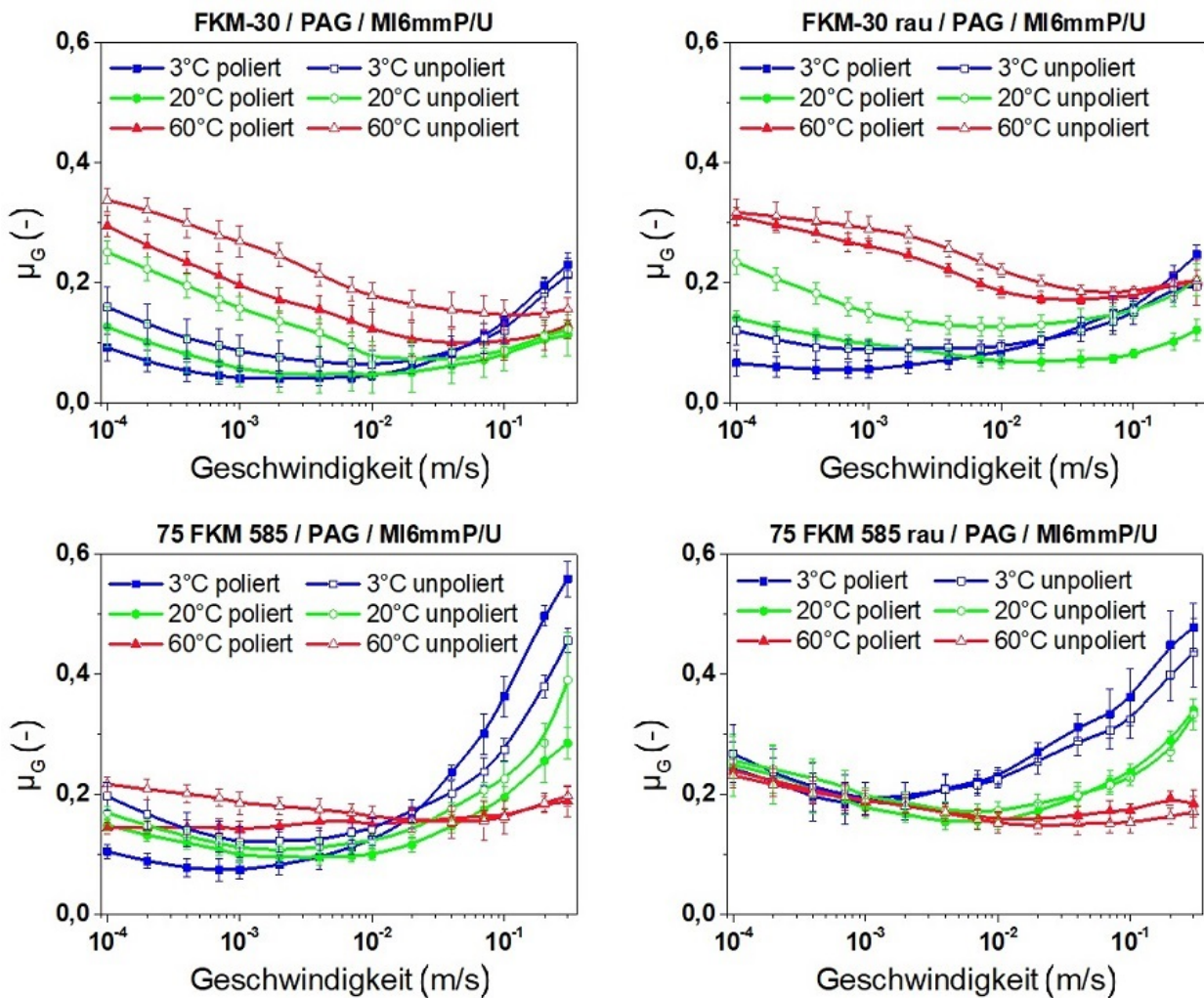


Abbildung 5.18: Vergleich des Gleitreibungskoeffizienten verschiedener Gummimischungen auf Gegenauflachen verschiedener Rauheit in Abhängigkeit der Geschwindigkeit bei drei verschiedenen Temperaturen in PAG.

Dort wird der beschriebene Effekt der Oberflächenrauheit der Gegenauflache ausgeglichen, indem Vulkanisate mit einer größeren Oberflächenrauheit benutzt wurden. Dazu wurde die Oberfläche der Gummiprobe durch Schleifpapier mit einer 60er-Körnung aufgeraut. Der Unterschied der Gleitreibungskoeffizienten im Mischreibungsbereich zwischen MI6mmP und MI6mmU ist nun geringer, weil nun auch der Gummi Kavitäten für die Aufnahme des Schmierstoffs besitzt. Beim 75 FKM 585 ist der Unterschied im Rahmen der Messungenauigkeiten gänzlich eliminiert, vermutlich weil er deutlich weicher ist als FKM 30. Durch die Oberflächenrauheit des Gummis ist auch die wahre Kontaktfläche generell geringer und als Folge ist das Reibminimum zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben im Gegensatz zu einer glatten Gummioberfläche.

## Haftreibung

Um die auftretenden Kräfte auf den RWDR nach einem Stillstand der Welle zu untersuchen, wurden tribologische Messungen des Haftreibungskoeffizienten mit 75 FKM 585 und 72 NBR 902 auf MI6mmU jeweils in PAG und in Mineralöl mit dem Lineartribometer Coesfeld durchgeführt, das in Abbildung 4.16 auf Seite 80 zu sehen ist. Die Gegenläufigkeit wurde dafür auf eine Geschwindigkeit von  $10 \frac{mm}{s}$  mit ca.  $90 \frac{m}{s^2}$  beschleunigt. Ausgewertet wurde der maximale Reibungskoeffizient, der in der Anfangsphase der Bewegung auftrat. Für jede Wartezeit wurden zwei Messungen durchgeführt und die beiden Werte gemittelt.

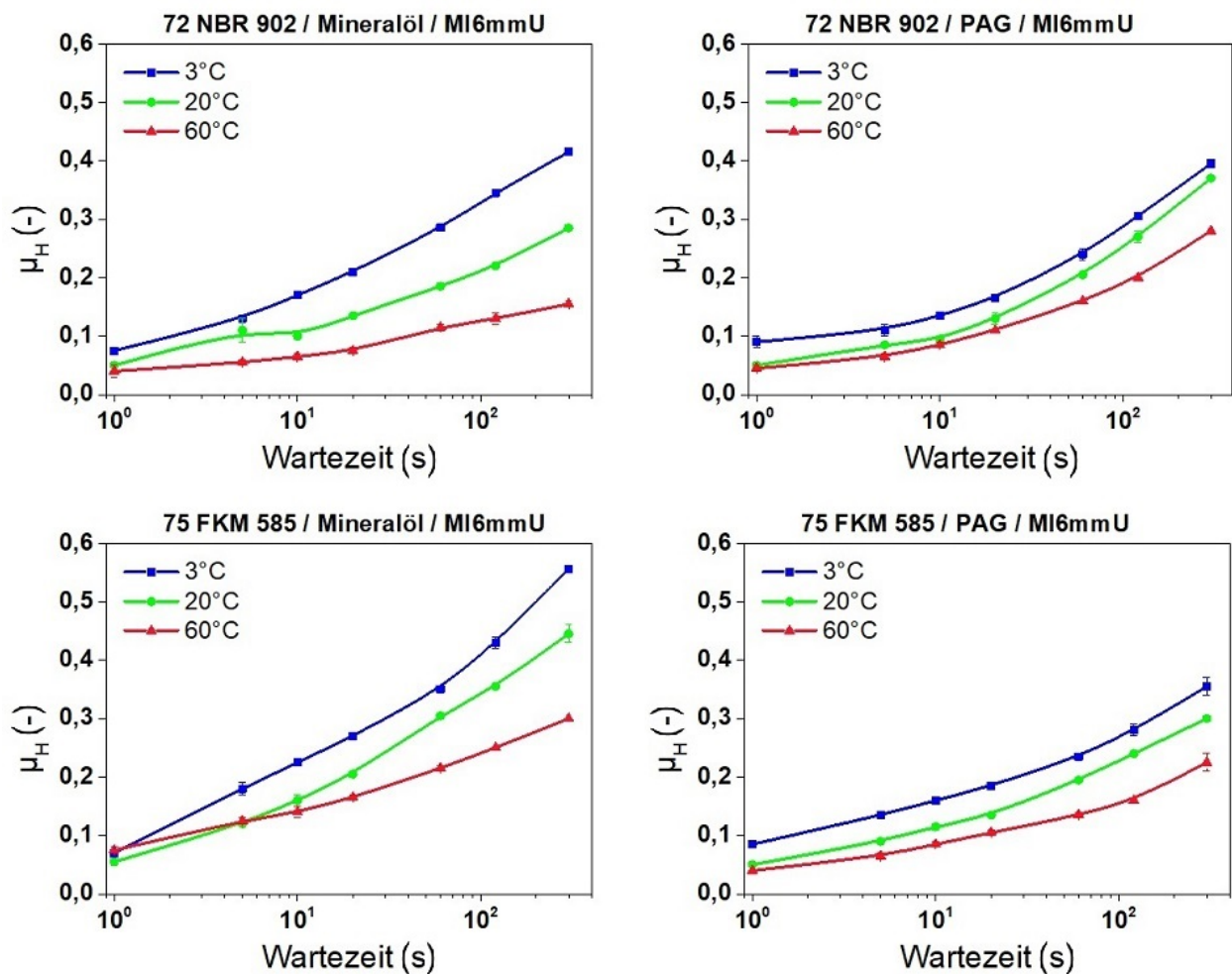


Abbildung 5.19: Haftreibungskoeffizient verschiedener Gummimischungen in Abhängigkeit der Wartezeit gemessen auf MI6mmU bei drei verschiedenen Temperaturen.

Der Haftreibungskoeffizient steigt kontinuierlich mit zunehmender Wartezeit und höherer Viskosität an, wie in Abbildung 5.19 zu erkennen ist. Ein deutlicher Haftreibungsspeak tritt bereits nach einer Wartezeit von 10 s auf, wodurch die Belastung auf das Bauteil bei einem

Losfahren der Welle ab dieser Wartezeit im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Bewegung erhöht ist. Die Werte zwischen den jeweiligen Temperaturen unterscheiden sich beim Mineralöl aufgrund dessen höherem VI deutlicher als beim PAG (vgl. Abbildung 5.8). Die Ergebnisse lassen für den anwendungsrelevanten Temperaturbereich von etwa 80 °C darauf schließen, dass FKM mit PAG geringere Haftreibungskoeffizienten aufweist, während beim NBR die Kombination mit Mineralöl günstiger ist.

Ausgehend von den berechneten Radien der Trockenkontakte von 72 NBR 902 und 75 FKM 585 auf Aluminiumoxid in Mineralöl und in PAG in Abbildung 5.14 ist die Vorhersage, dass sich mit NBR/PAG die größten Trockenkontakte ausbilden sollten gefolgt von FKM/PAG, NBR/Mineralöl und FKM/Mineralöl. Die Reihenfolge der Haftreibungskoeffizienten in Abbildung 5.19 bei einer Temperatur von 20 °C sollte entsprechend gleich sein. Das trifft auf die Kombinationen NBR/PAG, FKM/PAG und NBR/Mineralöl zu. Der Wert der Kombination FKM/Mineralöl fällt hierbei jedoch aus dem Schema heraus, bei der sich die Größe der Trockenkontakte verringern sollte und die Haftreibung dementsprechend am niedrigsten sein müsste. Neben der relativ großen Unsicherheit bei der Bestimmung der Spreitparameter spielen hier möglicherweise auch andere Effekte eine Rolle, wie z. B. die Anfangsbedingungen direkt nach dem Stillstand. Die Messkurven der Haftreibung für die Temperaturen 3 °C und 60 °C lassen sich nicht ohne Weiteres mit den Spreitparametern und den Radien der Trockenkontakte vergleichen, weil die Grenzflächenenergie nach Gleichung 3.46 temperaturabhängig ist. Für die Elastormischungen und die Schmierstoffe sind die molaren Volumen jedoch unbekannt.

## 5.2 Geräuscentwicklung durch Stick-Slip bei Bremszylindern

In Bremssystemen von Fahrzeugen dienen Bremszylinder der Kraftübertragung vom Bremspedal auf die Reifen. Im Betrieb bewegen sich diese Zylinder mit Frequenzen im Dekahertzbereich. Dabei werden sie mit einer Bremsflüssigkeit geschmiert und von einer Dichtung umgeben. Aufgrund der spezifischen Anforderungen ist diese Dichtung meist aus EPDM. Der Hauptbestandteil der Bremsflüssigkeit ist Polyglykol, der je nach Typ durch eine Reihe von Additiven ergänzt wurde. Die Viskosität ist deutlich niedriger als die der Schmierstoffe aus dem vorherigen Kapitel. Es wurde in der Anwendung beobachtet, dass bei einem gegebenen Zylinder und einer gegebenen Dichtung die Verwendung mancher Bremsflüssigkeiten Reibinstabilitäten („Stick-Slip“) verursacht. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben, ist die Neigung eines System zu Stick-Slip höher, wenn der Reibwert im Mischreibungsbereich zu stark mit einer Erhöhung der Geschwindigkeit sinkt. Dieses Verhalten kann zu unerwünschten Störgeräuschen im Fahrzeug führen, die zukünftig insbesondere bei Fahrzeugen mit einem leiseren Elektromotor auffälliger sind. Im Folgenden wird dieses tribologische System genauer untersucht, wobei wieder ein Modellsystem analog zum vorherigen Kapitel verwendet wird. Dazu wird eine in der Anwendung auffällige und eine unproblematische Bremsflüssigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind als Teil eines Ringversuchs zu betrachten, der gemeinsam mit der Abteilung Maschinenbau der Hochschule Hannover, dem Kompetenzzentrum Tribologie der Hochschule Mannheim, der Bosch AG, der ZF Friedrichshafen AG und der ContiTech AG durchgeführt wurde.

### 5.2.1 Untersuchte Materialien

In diesem Abschnitt werden die eingesetzten Materialien genauer beschrieben und dargestellt. Es wurde eine Gummirezeptur verwendet, die in zwei unterschiedlichen Formen vulkanisiert wurde. Außerdem wurden zwei Bremsflüssigkeiten verschiedener Zusammensetzungen basierend auf derselben Matrix verwendet. Zusätzlich wurden zwei Arten von Gegenläufflächen verwendet: eine Platte der Stahlsorte C45 und Kugeln der Stahlsorte 100Cr6 mit zwei unterschiedlichen Oberflächengüten.

#### Gummimischung

Die Rezeptur der untersuchten Gummimischung wurde so einfach wie möglich gehalten (siehe Tabelle 5.5). Dabei wurde darauf geachtet, dass die wesentlichen Eigenschaften wie Härte

und Reißfestigkeit und das dynamisch-mechanische Verhalten vergleichbar mit den in der Anwendung eingesetzten Gummimischungen ist.

Tabelle 5.5: Rezeptur der Gummimischung für das Dichtungsmaterial. Mengen in phr.

Komponente	EPDM-Referenz
Keltan 4450 (EPDM)	100
Ruß N 550	75
Dicumylperoxid	3

Insbesondere im geschmierten System hängt der Reibwert stark von der Geometrie des Kontakts ab, da diese die Schmierfilmdicke beeinflusst. Aus diesem Grund und um der tatsächlichen Dichtgeometrie mit einem Linienkontakt möglichst nahe zu kommen, wurde eine Vulkanisationsform für „Rippengummi“ angefertigt. Die aus ihr resultierenden Vulkanisate (siehe Abbildung 5.20 oben) basieren auf einer 2 mm dicken Platte, auf der Rippen mit verschiedenem Durchmesser aufliegen. Der Abstand der Mittelpunkte der Rippen ist gleich ihrem doppelten Durchmesser.

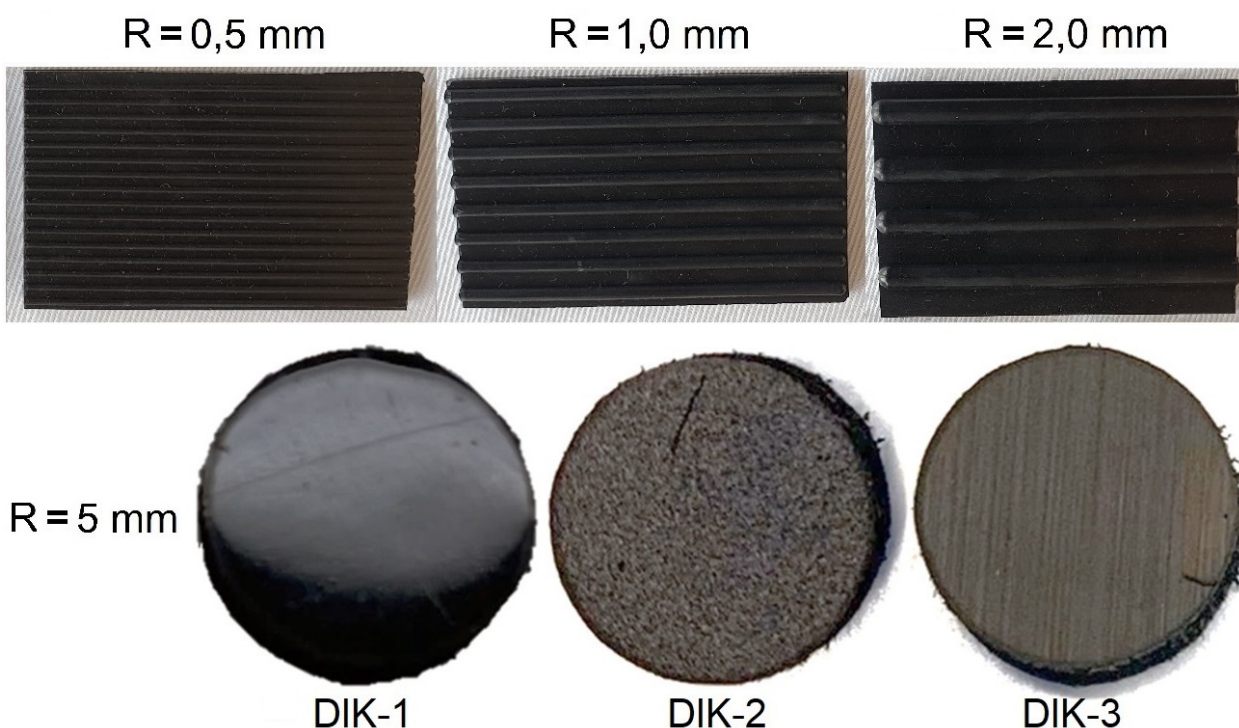


Abbildung 5.20: Verschieden Formen der Elastomerprüfkörper. Oben: Rippengummi mit jeweils unterschiedlichen Radien der Rippen. Unten: verschieden behandelte Oberflächen des DIK-EPDM.

Es wurden unterschiedliche Oberflächenstrukturen des Elastomerprüfkörpers getestet. Sie sind in Abbildung 5.20 unten abgebildet und kamen wie folgt zustande: DIK-1 wurde mit einer verchromten Platte vulkanisiert, DIK-2 mit einer sandbestrahlten und DIK-3 wurde mit Schleifpapier mit einer 400er-Körnung aufgeraut. Für die Herstellung von DIK-3 wurde DIK-1 als Ausgangsform benutzt, das Schleifpapier mit einer Normalkraft von 50 N auf das Elastomer gedrückt und auf einer Länge von 50 mm mit einer Frequenz von 1 Hz für eine Dauer von 20 s gerieben. Die ausgestanzten Prüfkörper hatten einen Radius von 5 mm.

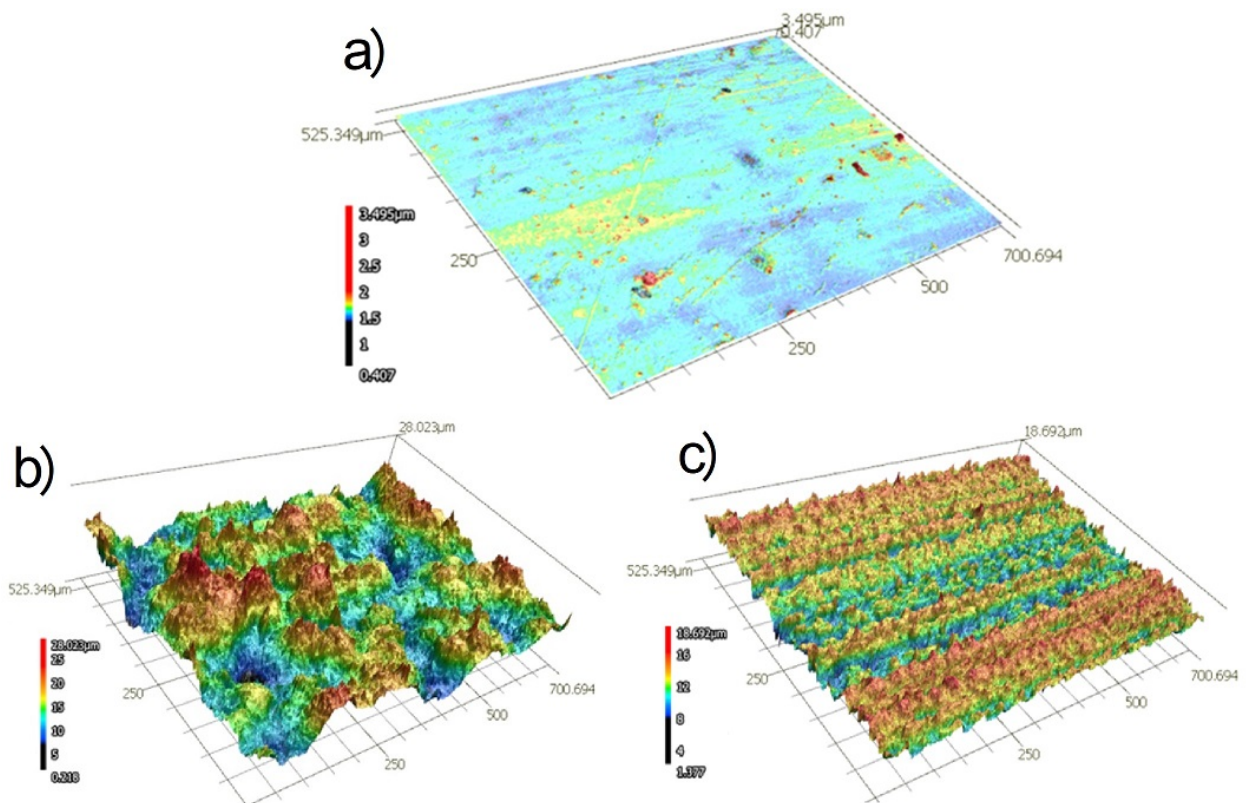


Abbildung 5.21: Verschieden behandelte Oberflächen des DIK-EPDM. DIK-1 in a), DIK-2 in b) und DIK-3 in c).

Die Oberflächen von DIK-1, -2 und -3 sind zusätzlich in Abbildung 5.21 zu sehen, in der sie mit dem Konfokalmikroskop untersucht wurden. Wie beabsichtigt wird mit der verchromten Vulkanisationsplatte eine sehr glatte Struktur der Oberfläche erreicht, während mit der sandbestrahlten eine deutlich rauere Oberfläche entsteht, die eine gewisse Isotropie aufweist. Die Oberfläche nach Aufrauung mit dem Schleifpapier hat einen Rauheitswert zwischen den beiden anderen Oberflächen, jedoch mit einer gerichteten Struktur mit Riefen entlang der Bewegungsrichtung des Schleifpapiers.

### Bremsflüssigkeiten

Die beiden Bremsflüssigkeiten BF1 und BF2 wurden ausgewählt, weil BF1 in der praktischen Anwendung Probleme bzgl. Geräuschentwicklung verursacht hat, während BF2 dahingehend unauffällig ist. Das Ziel ist es, in verschiedenen Messungen Unterschiede zwischen BF1 und BF2 herauszuarbeiten. Die genaue Zusammensetzung beider Bremsflüssigkeiten ist unbekannt.

### Gegenläufigkeiten

Der Pumpenkolben eines Bremssystems besteht aus Stahl. Für den Tandem-Masterzylinder wird ebenfalls vorwiegend Stahl verwendet, auch wenn manche aus Kunststoffen angefertigt werden. Eine für beide Bauteile häufig eingesetzte Stahlsorte ist der Wälzlagerstahl 100Cr6, der für oszillierende Reibmessungen als Gegenläufigkeit in Form von Stahlkugeln verwendet wurde. Die Messungen des stationären und des Haftreibwerts wurden an einer Platte der Stahlsorte C45 durchgeführt, die in Abbildung 5.22 zu sehen ist. Die chemischen Zusammensetzungen und Eigenschaften beider Sorten sind in Tabelle 4.1 in Kapitel 5.1.1 gezeigt. Für die tribologischen Untersuchungen wurden die Rippengummis mit der Stahlplatte gepaart, wodurch wie im vorherigen Kapitel ein Linienkontakt entsteht. Allerdings ist bei den Messungen in diesem Kapitel die Bewegungsrichtung um  $90^\circ$  gedreht, sodass die Rippen senkrecht zu ihrer Längsachse über die Platte bewegt werden. Zudem ist die Schleifrichtung der Stahlplatte ebenfalls um  $90^\circ$  zum vorherigen Kapitel gedreht, sodass sie nun orthogonal zur Bewegungsrichtung verläuft. Beide Anpassungen sind notwendig, um das Modellsystem von der Nachstellung eines RWDR, dessen Linienkontakt sich parallel zur Schleifrichtung der Welle und sich selbst bewegt, zur Nachstellung einer Stangendichtung zu transferieren, deren Linienkontakt sich orthogonal zur Schleifrichtung des Kolbens und sich selbst bewegt.



Abbildung 5.22: Gezeigt ist eine Stahloberfläche der Stahlsorte C45, die für die stationären Reibmessungen verwendet wurde.



## 5.2.2 Charakterisierung der untersuchten Materialien

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Materialien bzgl. einiger ihrer Eigenschaften charakterisiert.

### Dynamisch-mechanische Analyse der EPDM-Referenz

Am EPDM-Referenzmaterial wurden physikalische Prüfungen durchgeführt, um Härte, Zugfestigkeit, Reißfestigkeit und -dehnung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 eingetragen und sind ähnlich zu den Werten von Mischungen, die in den Anwendungen eingesetzt werden.

Tabelle 5.6: Wichtigste Kenndaten des EPDM-Referenzmaterials.

Härte	Reißfestigkeit	Reißdehnung	Zugfestigkeit bei 100% Dehnung
$80 \pm 2$ Shore A	$22 \pm 2$ MPa	$163 \pm 7\%$	11 MPa

Damit das dynamisch-mechanische Verhalten bei den Frequenzen, in deren Bereich sich der Bremszylinder bewegt, charakterisiert und damit das tribologische Verhalten interpretiert werden kann, wurden DMA-Masterkurven nach der Beschreibung in Kapitel 4.5 erstellt. Dazu wurden die Einzelmessungen in einem Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $+100\text{ °C}$  und einem Frequenzbereich von  $0,1\text{ Hz}$  bis  $10\text{ Hz}$  jeweils bei Amplituden von  $0,1\%$  und  $3\%$  durchgeführt. Die Ergebnisse vom Speicher- und Verlustmodul für beide Amplituden sind in Abbildung 5.23 für verschiedene Referenztemperaturen gezeigt. Bei einer Amplitude von  $3\%$  enden die Kurven bei einer geringeren Frequenz, weil der verwendete Prüfstand dort an das Maximum seiner Kraftaufnahme gelangte.

### Viskosität der Bremsflüssigkeiten

Die Viskosität wurde am in Kapitel 4.7 beschriebenen Viskosimeter gemessen. Dabei wurden am Gerät Schergeschwindigkeiten zwischen  $0,1\text{ s}^{-1}$  und  $1000\text{ s}^{-1}$  eingestellt und jeweils die benötigte Schubspannung bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen  $0\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  gemessen. Bei jeder Temperatur wurden drei Messungen durchgeführt und die Werte anschließend gemittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.24 zu sehen. Der Anstieg der Viskosität bei hohen Temperaturen und Schergeschwindigkeiten deutet darauf hin, dass es sich nicht um eine Newtonsche Flüssigkeit handelt. Bei Wirbeln aufgrund turbulenter Strömung würde die Viskosität sinken und durch weitere Messungen wurde rheopexes Verhalten als

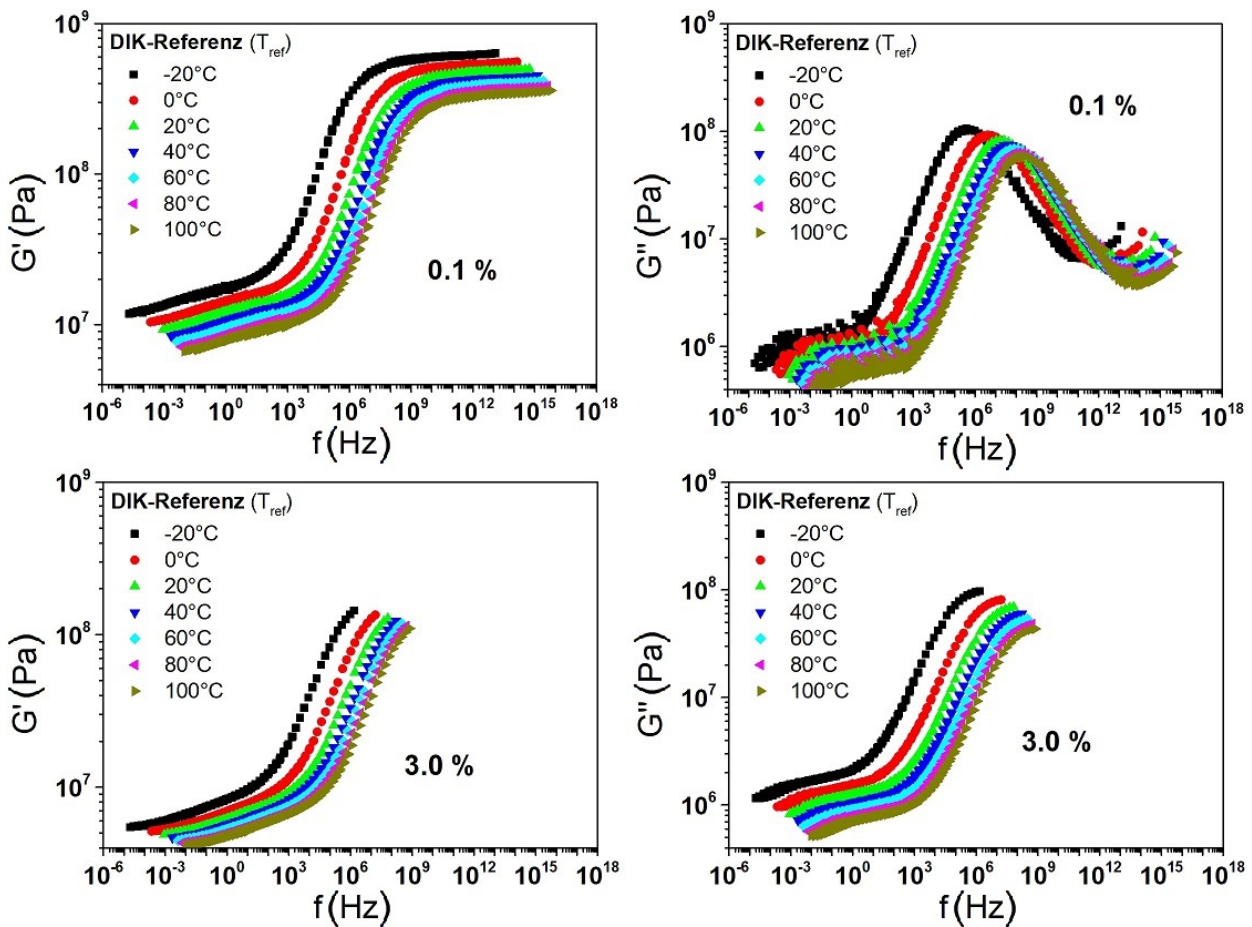


Abbildung 5.23: Dynamisch-mechanische Masterkurven von Speicher- und Verlustmodul der EPDM-Referenz, gemessen bei einer Amplitude von 0,1% (oben) und 3,0% (unten).

Erklärung ausgeschlossen, sodass nur dilatantes Verhalten aufgrund des komplexen molekularen Aufbaus der Bremsflüssigkeiten als mögliche Erklärung verbleibt. Aus dem linearen Bereich der Messergebnisse bei Schergeschwindigkeiten zwischen  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $100 \text{ s}^{-1}$  wurde die mittlere Viskosität der Bremsflüssigkeiten nach Gleichung 2.4 ermittelt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 5.7 und Abbildung 5.25 gezeigt.

Üblicherweise tritt Geräuschentwicklung im Temperaturbereich unter  $25 \text{ °C}$  auf. Im gesamten Messbereich unterscheiden sich die untersuchten Bremsflüssigkeiten bzgl. ihrer Viskosität nur um max.  $\pm 4\%$ , was auf die Polyglykolmatrix zurückzuführen ist, welche den Hauptbeitrag der Viskosität ausmacht. Nichtsdestotrotz ist das Verhalten bzgl. Geräuschentwicklung bei ihnen teilweise sehr unterschiedlich. Anhand der Viskositäten kann jedoch kein Hinweis gefunden werden, weshalb BF1 anfällig für Geräuschentwicklung ist und BF2 nicht.

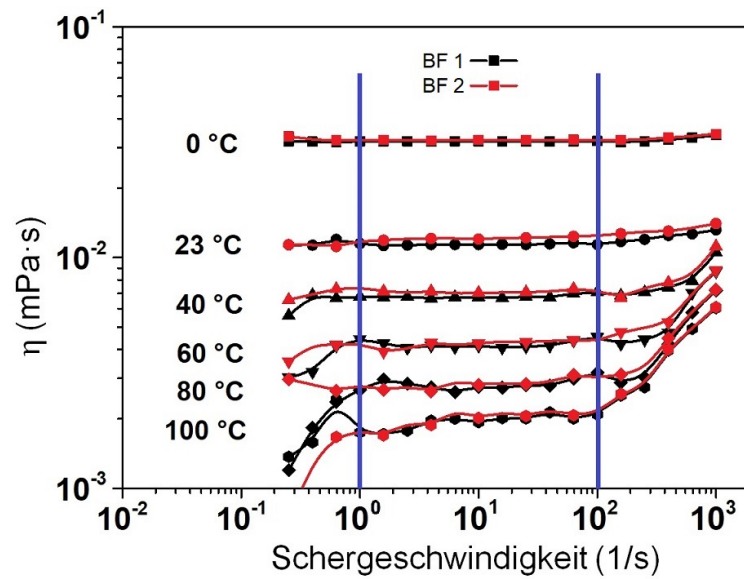


Abbildung 5.24: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von BF1 und BF2 bei verschiedenen Temperaturen mit markierten Auswertungsgrenzen.

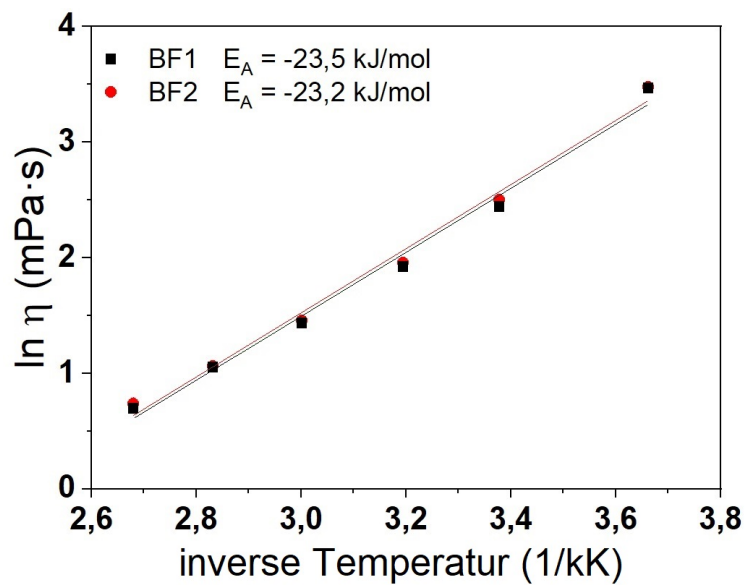


Abbildung 5.25: Arrheniusgraph der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der inversen Temperatur von BF1 und BF2. Zusätzlich ist die nach Gleichung 5.1 berechnete Aktivierungsenergie der beiden linearen Fits für die jeweilige Bremsflüssigkeit angegeben.

Tabelle 5.7: Viskositätswerte der beiden Bremsflüssigkeiten.

T (°C)	$\eta$ (mPa·s)	
	BF1	BF2
0	31,9	32,4
23	11,5	12,2
40	6,8	7,1
60	4,2	4,3
80	2,9	2,9
100	2,0	2,1

### Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergien der Bremsflüssigkeiten wurden mit der Wilhelmy-Plattenmethode in Kombination mit der dynamischen Wilhelmy-Methode, die Grenzflächenenergien der Festkörper ausschließlich mit der dynamischen Wilhelmy-Methode bestimmt. Beide sind in Kapitel 4.9.1 ab Seite 73 erklärt.

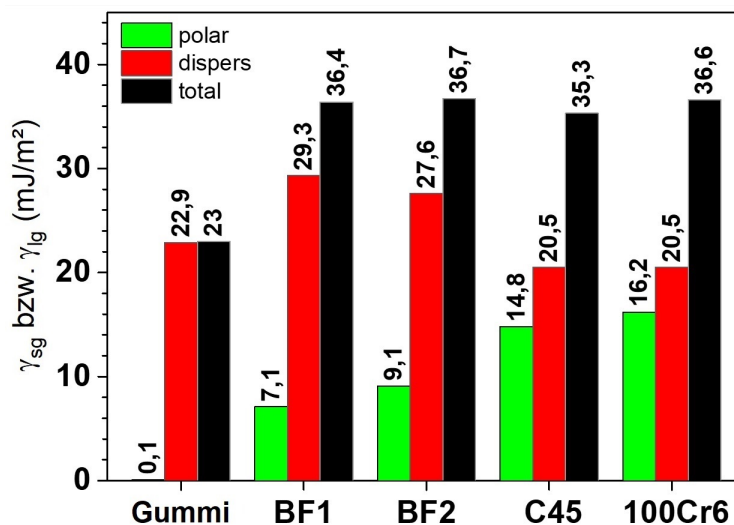


Abbildung 5.26: Oberflächenenergie inkl. polarem und dispersem Anteil der verwendeten tribologischen Komponenten gemessen mit der Wilhelmy-Plattenmethode [167].

Die Werte für die beiden Stahlsorten in Abbildung 5.26 links wurden bereits in Abbildung 5.11 auf Seite 101 gezeigt. Die verwendete EPDM-Mischung erweist sich als komplett unpolar. BF1 und BF2 zeigen keinen Unterschied bzgl. der totalen Grenzflächenenergie. Die Polarität unterscheidet sich leicht. Bei BF1 beträgt sie etwa 20%, bei BF2 hingegen etwa 25%. Der Fehler für die errechneten Werte wird allerdings mit 10% angenommen, wodurch

der Unterschied in der Polarität innerhalb dieser Grenzen liegt. Aus den Messergebnissen der Oberflächenenergien lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit schließen, dass die Wechselwirkung zwischen den Bremsflüssigkeiten und der EPDM-Referenz immer derart ähnlich ist, dass die in der praktischen Anwendung beobachteten Unterschiede nicht durch unterschiedliches, oberflächenenergetisches Verhalten zu erklären sind.

### 5.2.3 Tribologische Untersuchungen

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Unterschiede zwischen BF1 und BF2 in ihrem tribologischen Verhalten zu erkennen sind. Dazu werden sowohl stationäre Reibmessungen als auch Haft- und oszillierende Reibmessungen auf unterschiedlichen Gegenlaufflächen und mit Elastomerprüfkörpern verschiedener Geometrie und Oberflächenrauheit gezeigt.

#### Stationäre Reibmessungen

Um Unterschiede im Reibungsverhalten der beiden Bremsflüssigkeiten BF1 und BF2 zu analysieren, wurden Messungen des Gleitreibungswerts bei konstanter Geschwindigkeit mit dem Tribometer Coesfeld in Abbildung 4.15 durchgeführt. Dazu wurden die Rippengummis aus Abbildung 5.20 und die quer zur Bewegungsrichtung geschliffene C45-Stahlplatte aus Abbildung 5.22 verwendet. Zunächst wurde der Einfluss der unterschiedlichen Radien der Elastomerprüfkörper auf den Reibwert bei ansonsten gleichen Bedingungen untersucht. Der Unterschied ist dann, dass es bei kleineren Radien eine größere Anzahl separater Kontakte gibt, die schmaler sind, dafür aber eine größere Gesamtlänge besitzen, sodass die gesamte Kontaktfläche unabhängig vom Radius der Rippen ist. In Abbildung 5.27 ist exemplarisch für BF1 bei einer Temperatur von 2 °C und einem Druck von 1,7 MPa im Reibkontakt das Ergebnis zu sehen. Der angegebene Druck wurde mit Gleichung 3.20 auf Grundlage des Hertzschen Linienkontakts berechnet. Je kleiner der Radius der Rippen ist, desto höher sind die Reibwerte. Dieses Verhalten wird durch eine stärkere Verdrängung des Schmierstoffs bei einem kleineren Radius des Gummis verursacht und mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichungen erklärt. Ergebnisse in verschiedenen Bremsflüssigkeiten können also nur dann miteinander verglichen werden, wenn Elastomerprüfkörper mit gleichem Radius benutzt wurden. Im Übrigen weisen die Kurven einen für geschmierte Tribosysteme typischen Verlauf auf:

1. Bei kleinen Geschwindigkeiten besteht Grenzreibung (Kontakt zwischen Elastomer und Gegenlauffläche mit Grenzschicht-Schmierfilm). In diesem Bereich steigt der Reibwert mit der Geschwindigkeit an, da das Elastomer bei höheren Frequenzen angeregt wird und daher mehr Energie dissipiert (vgl. Abbildung 5.23).
2. Ab einer gewissen Geschwindigkeit baut sich ein beide Reibpartner trennender Schmier-

film auf. Dieser Bereich der Mischreibung ist durch einen mit der Geschwindigkeit sinkenden Reibwert gekennzeichnet.

3. Bei hohen Geschwindigkeiten steigt der Reibwert wieder infolge von Reibung innerhalb des Fluids an. Dieser Bereich wird in den hier gezeigten Messungen nicht erreicht, weil die Viskosität der Bremsflüssigkeiten zu niedrig bzw. der Druck im Reibkontakt zu hoch ist.

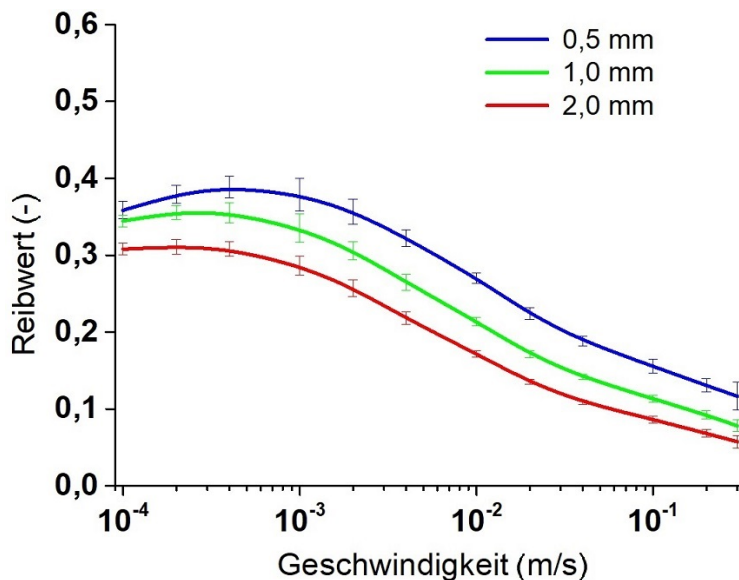


Abbildung 5.27: Stationäre Reibmessungen in BF1 bei 2 °C und 1,7 MPa Last auf der quer-geschliffenen C45-Stahlplatte (Abbildung 5.22) mit verschiedenen Radien beim Elastomerprüfkörper.

Stribeck-Kurven für BF1 und BF2 bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sind in Abbildung 5.28 gezeigt. Die Reibwerte für die Geräusche verursachende BF1 sind jeweils bei gleichem Radius der Rippen und gleicher Temperatur höher. Dabei gibt es vor allem bei niedrigeren Temperaturen einen signifikanten Unterschied, insbesondere auch im für Geräuschentwicklung relevanten Temperaturbereich von unter 25 °C. Bei beiden Bremsflüssigkeiten nähern sich die Reibwerte bei verschiedenen Temperaturen ab einer bestimmten Geschwindigkeit an. Bei BF1 geschieht dies bei einer geringeren Geschwindigkeit als bei BF2. Außerdem fällt bei BF1 auf, dass die Reibwerte bei einer Temperatur von 25 °C in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich höher sind als die bei 2 °C. Dort ist bei der Reibkurve der geringeren Temperatur bereits seit längerer Zeit der Mischreibungsbereich erreicht, während sich die Reibkurve von 25 °C erst am Beginn der Mischreibung befindet. Obwohl das auch für BF2 gilt, sind dort die Reibwerte bei einer Temperatur von 25 °C bei allen gemessenen Geschwindigkeiten unterhalb derer bei einer Temperatur von 2 °C. Außerdem ist generell zu sehen, dass das Reibmaximum sich mit steigender Temperatur zu höheren Ge-

schwindigkeiten verschiebt. Die Verschiebung von 2 °C auf 75 °C beträgt ca. 2 Dekaden. Dies entspricht in etwa der Verschiebung von  $G''$  bzgl. der Frequenz im selben Temperaturbereich (siehe Abbildung 5.23), sodass der Grund hier in der dynamischen Anregung des Gummis zu suchen ist. Weiterhin ist die Tendenz zu geringeren Reibwerten bei höheren Drücken zu erkennen, wenngleich der Unterschied nicht groß ist und teilweise die Hierarchie anders ausfällt. Diese Tendenz ergibt sich aus den GW-Gleichungen 3.25 und gilt hier ebenfalls, weil der hydrodynamische Reibungsbereich noch nicht erreicht wird.

### **Haftreibung bei kurzen Stillstandszeiten**

Stick-Slip-Effekte, welche die Ursache für Geräuscentwicklung sind, werden durch einen höheren Unterschied zwischen Haft- und Gleitreibungswerten begünstigt. Mit dem Lineartribometer Coesfeld (siehe Abbildung 4.16) wurden verschiedene Bewegungsmuster mit Stillstandszeiten untersucht, welche in Abbildung 5.29 gezeigt sind. Dabei wurde mit einer Losbrechgeschwindigkeit von  $20 \frac{mm}{s}$  jeweils nach Standzeiten von 0,2s, 0,5s und 0,7s, jeweils bei 25 °C und 75 °C und jeweils mit einer Normalkraft von 50 N und 100 N die Haftreibungskoeffizienten der Rippengummis bestimmt. Die Abtastrate betrug 1 kHz.

Die Resultate der Messung der Haftreibungskoeffizienten ist in Abbildung 5.30 zu sehen. Erwartungsgemäß sind sie bei einer höheren Temperatur aufgrund der niedrigeren Viskosität der Bremsflüssigkeit geringer. Aufgrund der kurzen Unterschiede in den Haltezeiten lässt sich nur bedingt die Tendenz zu höheren Werten nach längerem Stillstand erkennen. Die beiden Bremsflüssigkeiten verhalten sich sehr ähnlich und es besteht keine eindeutige Beziehung, aus der eine Tendenz zu Stick-Slip-Verhalten abzuleiten wäre. Insbesondere auch nicht beim Vergleich mit den Gleitreibungswerten beider Flüssigkeiten.

### **Stick-Slip und Geräuscentwicklung bei oszillierender Belastung**

Für die praxisnahe Reibungsmessung bei oszillierender Belastung wurde ein besonderes Verfahren angewendet, das in Tabelle 4.4 auf Seite 83 beschrieben und dessen Aufbau in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Es wurden die Herstellung und Vorbehandlung des Elastomers, die Auswahl und Vorbehandlung des Metalls, die experimentellen Parameter wie Temperatur, Hublänge, Normalkraft, Frequenz der Bewegung, Zyklenanzahl und Anzahl der Wiederholungen für die Messungen und die Auswertungsprozedur der Messergebnisse festgelegt. Als Elastomerprüfkörper wurden DIK-1, DIK-2 und DIK-3 aus Abbildung 5.27 und als Gegenläuffläche Stahlkugeln der Sorte 100Cr6 mit einer genormten Oberflächengüte G5 verwendet. Während bei DIK-1 und DIK-2 wegen des isotropen Oberflächenprofils keine Richtungsabhängigkeit zu erwarten ist, wurden bei DIK-3 die durch das Schleifpapier verursachten Riefen

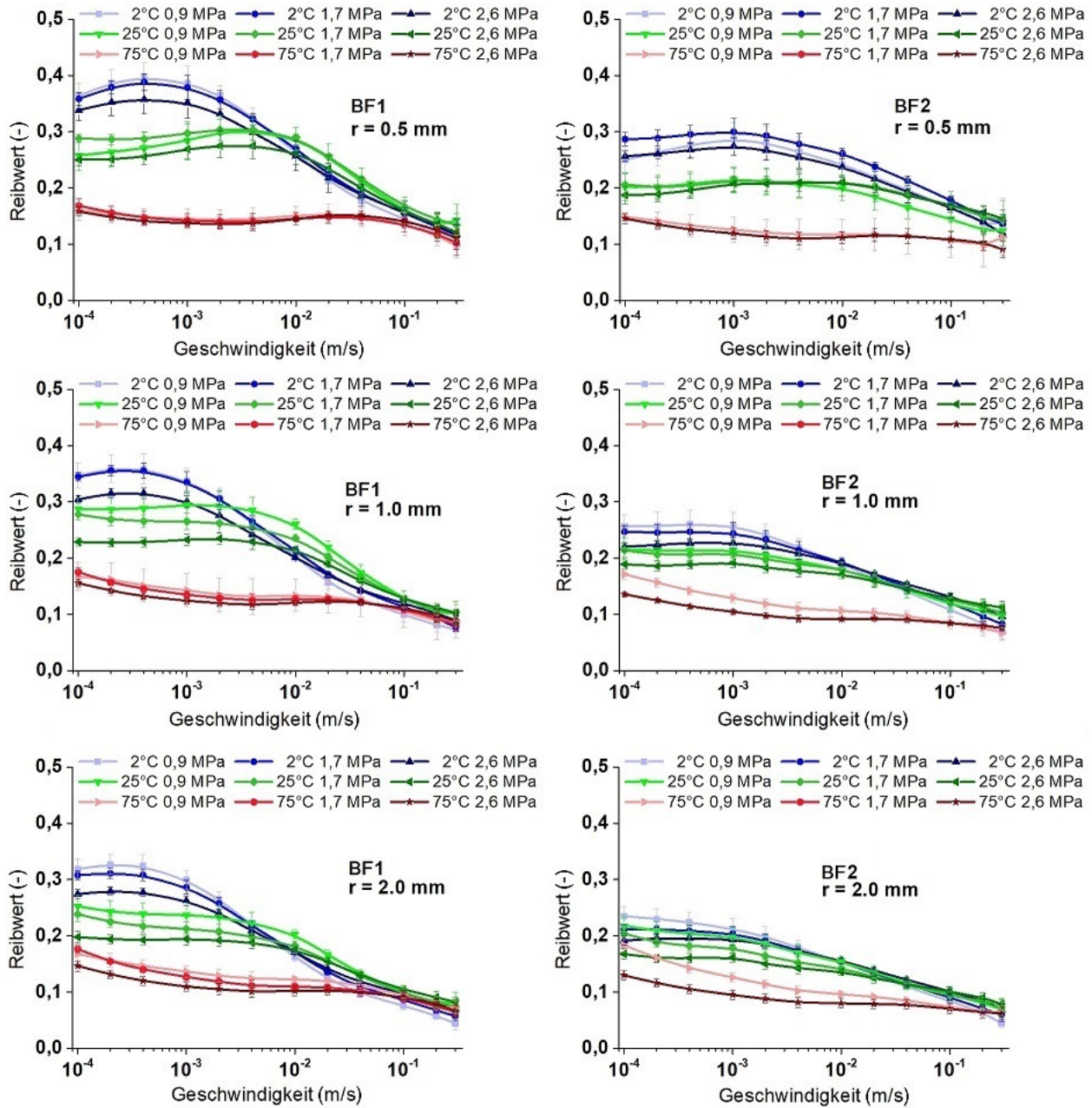


Abbildung 5.28: Stribeck-Kurven für den Rippengummi auf der quergeschliffenen C45-Stahlplatte in BF1 („laut“, links) und BF2 („leise“, rechts) bei verschiedenen Radien, Temperaturen und Drücken.



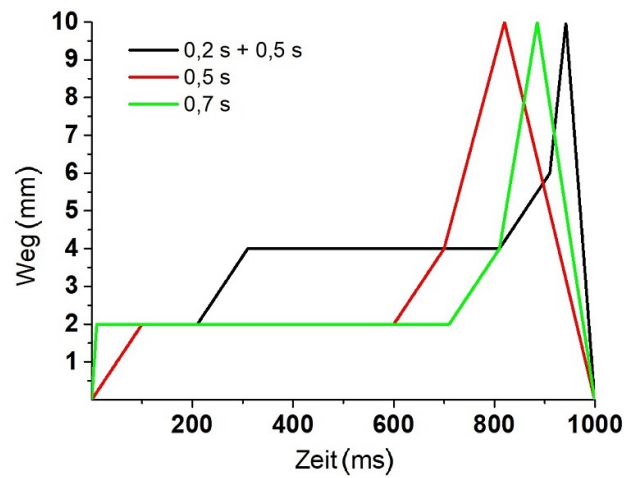


Abbildung 5.29: Fahrprofile auf dem Lineartribometer Coesfeld zur Untersuchung der Haftreibung bei verschiedenen Stillstandszeiten.

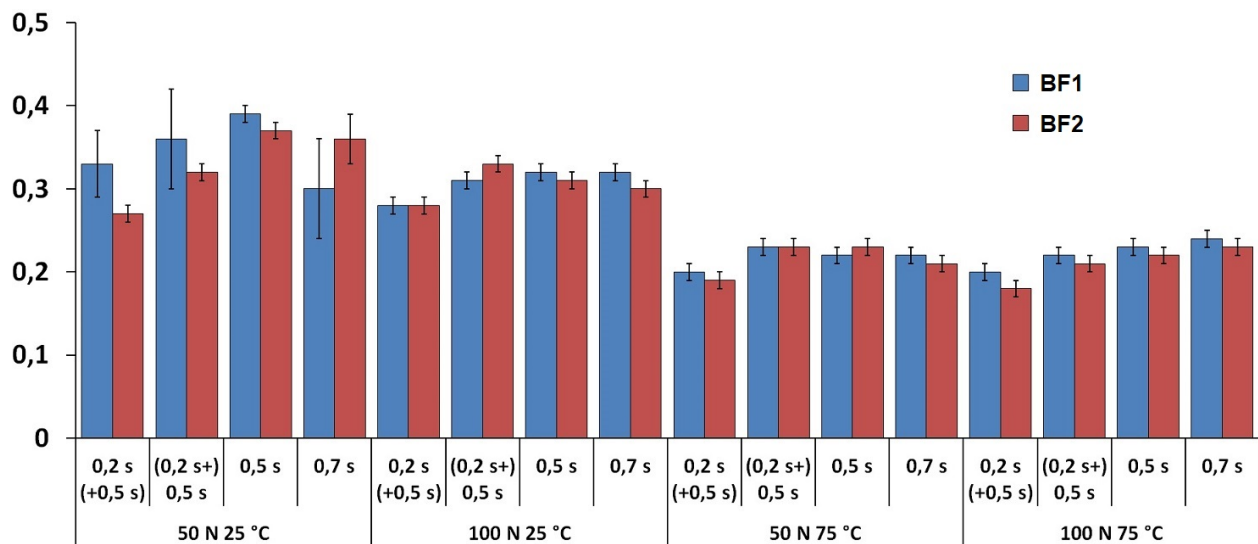


Abbildung 5.30: Haftreibungskoeffizienten in BF1 und BF2 bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Haltezeiten. Die Losbrechgeschwindigkeit betrug  $20 \frac{mm}{s}$ .

sowohl parallel als auch orthogonal zur Bewegungsrichtung ausgerichtet, um eventuelle Unterschiede festzustellen. Sofern nichts Anderes angegeben ist, wurden die Riefen orthogonal zur Bewegungsrichtung ausgerichtet. Als Ergebnis der Messungen werden jeweils für BF1 und BF2 die Reibwerte und die Standardabweichung in Abhängigkeit der Normalkraft und der Frequenz erhalten. Die Standardabweichung ist in den Gleichungen 4.13 und 4.14 auf Seite 84 definiert und in den Abbildungen 5.31 bis 5.33 in Abhängigkeit ihrer Frequenz und Normalkraft zu sehen. In Tabelle 5.8 sind die Mittelwerte der Standardabweichung gelistet, bei deren Berechnung aufgrund der teilweise hohen Streuung der Messwerte ein Medianfilter verwendet wurde.

Tabelle 5.8: Mediangefilterte Mittelwerte der Standardabweichung der Reibmessungen bei oszillierender Bewegung. Zur besseren Lesbarkeit wurden sie mit 1000 multipliziert.

	DIK-1	DIK-2	DIK-3	DIK-3 ( $\varnothing$ 20 mm)
BF1	0,73	3,3	2,24	1,41
BF2	0,25	0,98	1,15	0,66

Wie in Abbildung 5.31 zu sehen ist, hat BF1 mit allen Elastomerprüfkörpern meist deutlich erhöhte Werte. Das kann ein Indiz für ihr teilweise schlechteres Verhalten in der Anwendung sein. Am geringsten ist der Unterschied bei der Messung mit DIK-1, dem Elastomerprüfkörper mit der geringsten Oberflächenrauheit (siehe Abbildung 5.21). Bei der größeren Rauheit von DIK-2 und DIK-3 tritt Stick-Slip besonders bei einer Bewegungsfrequenz von 2 Hz auf, also einer im Vergleich langsamen Geschwindigkeit von  $16 \frac{mm}{s}$  im Mittel bzw. max.  $26 \frac{mm}{s}$ .

Es wurden Wiederholungsmessungen zur Überprüfung der Verlässlichkeit der Messergebnisse durchgeführt. Wie in Abbildung 5.32 in der oberen Reihe zu sehen ist unterliegen die Ergebnisse sichtbaren Schwankungen. Die Aussage über das schlechtere Schmierverhalten von BF1 bleibt nichtsdestotrotz bestehen, das also durch die Reibmessungen eindeutig belegt werden kann. Beim Vergleich der Abhängigkeit der Orientierung von Schleif- und Bewegungsrichtung zueinander treten besonders bei BF1 Unterschiede auf. Diese Streuung ist aber nicht größer als die Streuung der Wiederholungsmessungen mit DIK-2, obwohl dort keine richtungsabhängige Topographie vorhanden ist und kann daher nicht als verlässlich angesehen werden. In BF2 hingegen gibt es beim DIK-3 keine erkennbare Richtungsabhängigkeit, was an der generellen Abwesenheit von Stick-Slip mit dieser Bremsflüssigkeit liegen kann.

Es wurde festgestellt, dass die Systemsteifigkeit der Messapparatur einen Einfluss dar-

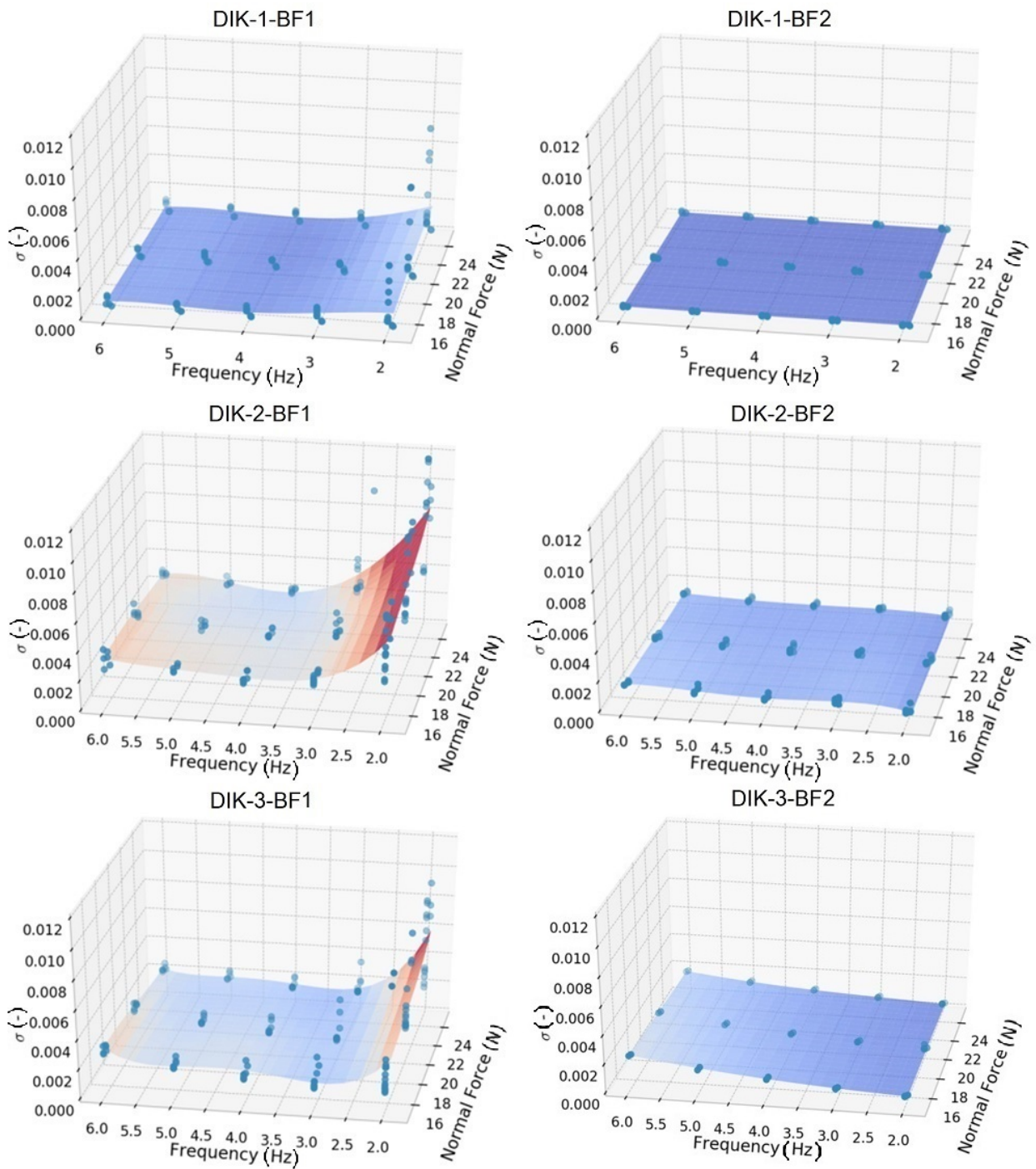


Abbildung 5.31: Standardabweichung in Abhängigkeit der Frequenz und der Normalkraft für die Kombinationen aus den drei Elastomerprüfkörpern und den beiden Bremsflüssigkeiten. Jeder blaue Punkt stellt einen Zyklus dar.

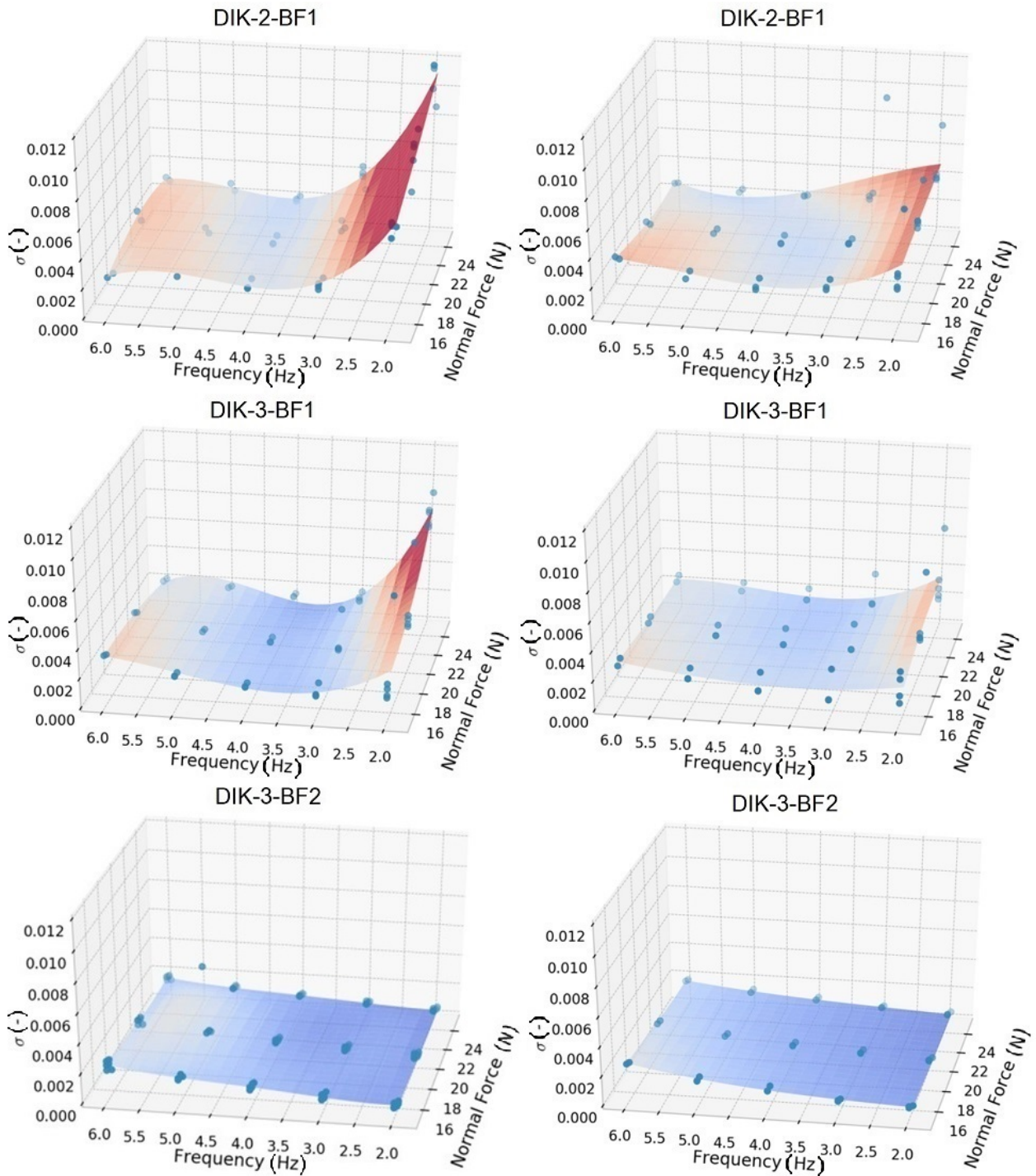


Abbildung 5.32: Standardabweichung in Abhängigkeit der Frequenz und der Normalkraft für Vergleichsmessungen bzgl. der Reproduzierbarkeit bzw. der Richtungsabhängigkeit. Jeder blaue Punkt stellt einen Zyklus dar. Obere Reihe: Wiederholungsmessungen bei identischen Parametern. Mittlere und untere Reihe: Variation bzgl. der Ausrichtung von Schleif- und Bewegungsrichtung. Parallel zueinander im linken, senkrecht zueinander im rechten Bild.

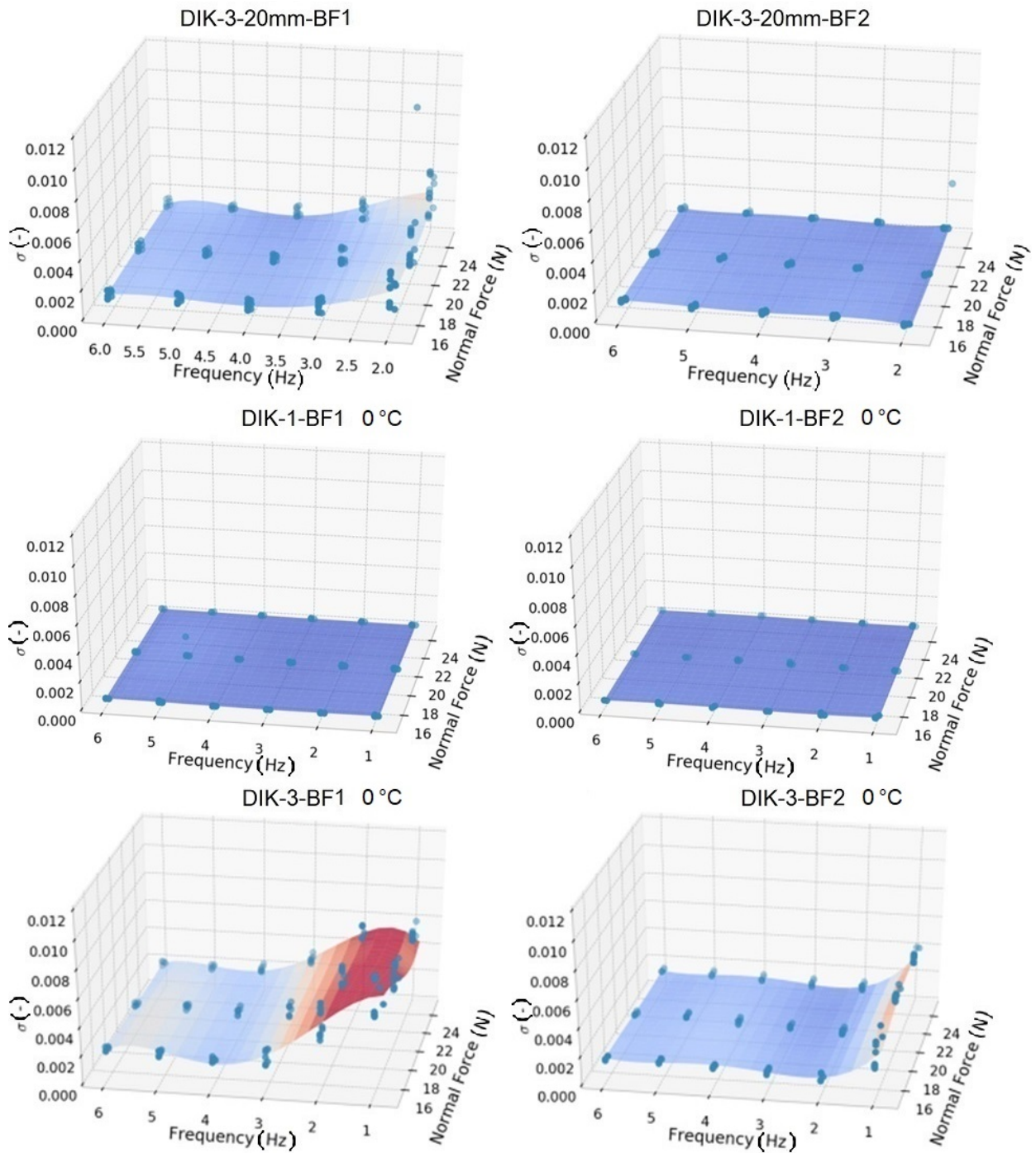


Abbildung 5.33: Standardabweichung in Abhängigkeit der Frequenz und der Normalkraft. Jeder blaue Punkt stellt einen Zyklus dar. Obere Reihe: Ergebnis der Messungen mit einem DIK-3-Elastomerprüfkörper mit einem Durchmesser von 20 mm statt 10 mm. Mittlere und untere Reihe: Änderung der Temperatur auf 0°C und Erweiterung des Frequenzbereichs auf 1 Hz.

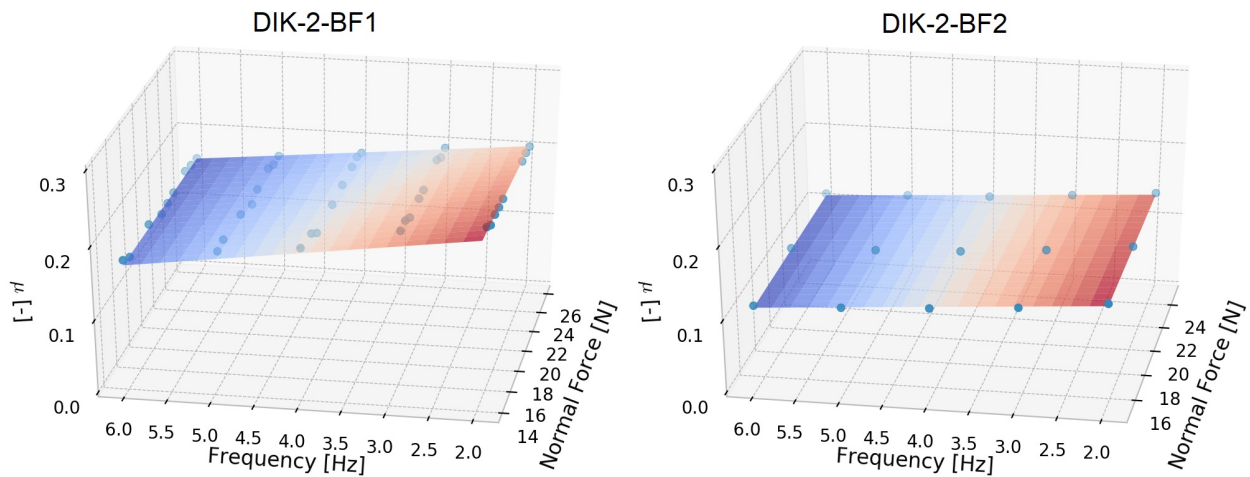


Abbildung 5.34: Vergleich des Reibwerts in Abhängigkeit der Frequenz und der Normalkraft zwischen BF1 und BF2 am Beispiel von DIK-2. Jeder blaue Punkt stellt einen Zyklus dar.

auf hat, wo in der von der Frequenz und der Normalkraft aufgespannten Ebene Geräuschentwicklung auftritt und eine erhöhte Standardabweichung gemessen werden können. Das Lineartribometer Coesfeld scheint eine derartige Steifigkeit zu besitzen, dass die typische Charakteristik für Geräuschentwicklung eher bei hohen Lasten und kleinen Anregungsfrequenzen bzgl. der ausgewählten Parameter liegt. Eine Möglichkeit, die Systemsteifigkeit zu ändern besteht darin, den Durchmesser des Elastomerprüfkörpers zu ändern. Daher wurden Messungen mit DIK-3 in beiden Bremsflüssigkeiten mit dem doppelten Durchmesser des Prüfkörpers bei ansonsten identischen Parametern durchgeführt, die in Abbildung 5.33 in der oberen Reihe zu sehen sind. Bei beiden Bremsflüssigkeiten ist im Vergleich eine Verringerung der Standardabweichung bei hohen Frequenzen zu erkennen, bei BF1 zusätzlich auch bei niedrigen Frequenzen. Weiterhin ist die Stick-Slip-Amplitude in BF1 gegenüber BF2 verstärkt. Es wurden außerdem erneut Messungen mit DIK-1 und DIK-3 durchgeführt, bei denen der Frequenzbereich hinunter auf 1 Hz erweitert wurde. Diese sind in Abbildung 5.33 in der unteren und mittleren Reihe zu sehen. Zusätzlich wurde bei diesen Messungen die Temperatur auf 0 °C geändert. Während DIK-1 weiterhin bei beiden Bremsflüssigkeiten kein Stick-Slip zeigt, ist mit DIK-3 die Standardabweichung bei BF1 noch höher und auch bei BF2 tritt eine erhöhte Standardabweichung bei einer Frequenz von 1 Hz auf. Das lässt darauf schließen, dass im Modellsystem bei bestimmten Parameterkombinationen von Temperatur, Frequenz und Normalkraft jede Bremsflüssigkeit eine erhöhte Standardabweichung haben könnte. Entscheidend für die Störgeräusche in der Anwendung wird jedoch sein, bei welchen Bedingungen das passiert.

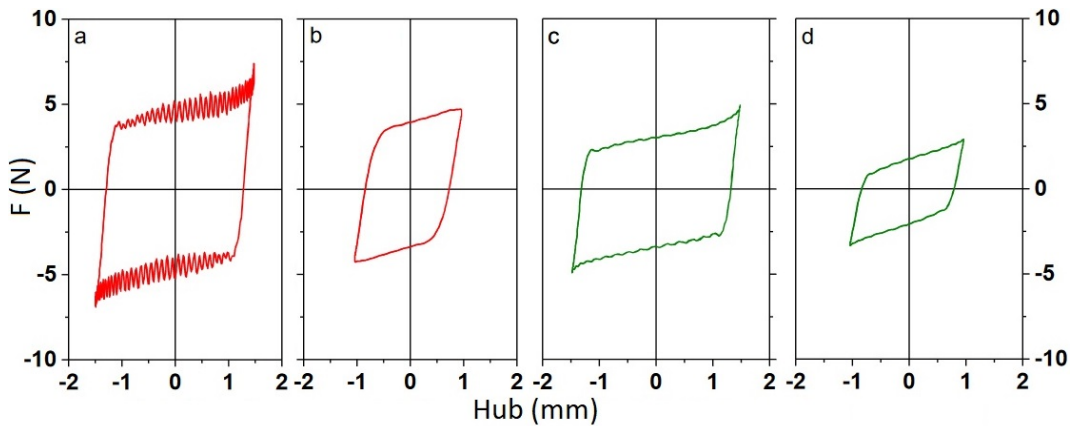


Abbildung 5.35: Reibkraft-Weg-Messungen für BF1 in a) und b) und BF2 in c) und d). In den Diagrammen a) und c) wurde DIK-2 verwendet, während in den Diagrammen b) und d) DIK-1 verwendet wurde. In allen Fällen wurde die gleiche mittlere ( $\approx 24 \frac{mm}{s}$ ) und maximale Geschwindigkeit ( $\approx 38 \frac{mm}{s}$ ) erzeugt [167].

Weiterhin ist auffällig, dass anscheinend eine gewisse Rauheit des Elastomerprüfkörpers vorhanden sein muss, damit Reibinstabilitäten entstehen. Für eine weitere Analyse sind in Abbildung 5.35 vier Diagramme der Reibkraft in Abhängigkeit des Weges von repräsentativen Messungen dargestellt. Es wurden die Bremsflüssigkeiten BF1 und BF2 und die Gummiproben DIK-1 und DIK-2 kombiniert. Offensichtlich tritt nur bei der mit BF1 geschmierten Gummiprobe DIK-2 ein signifikanter Stick-Slip auf. Anhand des dargestellten Weges lässt sich berechnen, dass die Reibinstabilitäten ungefähr während einer Geschwindigkeit der Kugel von  $9 \frac{mm}{s}$  bis  $38 \frac{mm}{s}$  auftreten. Das entspricht dem Bereich der Mischreibung in Abbildung 5.28 bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Die Frequenz der Schwingung beträgt  $(190 \pm 5)$  Hz. Neben geringeren Reibwerten im Vergleich zu DIK-2 zeigt DIK-1 bei beiden Bremsflüssigkeiten kein Stick-Slip. Daraus lässt sich schließen, dass dafür eine minimale Oberflächenrauheit des Gummis erforderlich ist. Als Erklärung für die Entstehung von Stick-Slip bei diesem Aufbau wird vermutet, dass die oszillierende Bewegung der Kugel, bei der die Reibkurve mit dem Gummi immer wieder den Grenz- und Mischreibungsbereich durchläuft, Schwingungen im Gummi verursacht. Diese Schwingungen werden normalerweise durch die viskoelastische Dissipation des Gummis gedämpft. Befindet sich das System jedoch bei einer Geschwindigkeit, wo die Reibkurve ein Gefälle hat, können sie sich verstärken und so zu Stick-Slip führen und Geräusche verursachen. Das Gefälle hierfür muss hinreichend stark sein, wobei auch andere Faktoren wie Temperatur, Druck, Kontaktgeometrie, Viskosität und die Systemsteifigkeit einen Einfluss haben [167]. Als Zusammenhang zwischen der Stick-Slip-Frequenz  $f_s$ , einer kritischen Geschwindigkeit  $v_c$ , ab der Stick-Slip auftritt und

einer charakteristischen Länge  $l_p$  des Gummis wird

$$v_c = f_s \cdot l_p \quad (5.2)$$

angenommen. Die charakteristische Länge des Gummis entspricht der maximalen Rauheit, die durch die Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  gegeben ist. Beim Gleiten mit der Geschwindigkeit  $v$  erzeugt diese Rauheit Druckschwankungen der Wellenlänge  $l_p$ , die im instabilen Gleitregime charakteristische Schwingungen der Frequenz  $v/l_p$  erzeugen können. Durch Einsetzen der ermittelten Werte für  $f_s$  und  $l_p$  in die Gleichung 5.2 ergibt sich für die Kombination BF1 mit DIK-2 eine kritische Geschwindigkeit  $v_c = 8,74 \pm 2,30 \frac{mm}{s}$ . Dies korreliert gut mit den beobachteten  $9 \frac{mm}{s}$ , wo Stick-Slip beginnt. Wird BF1 durch BF2 ersetzt, tritt beim oszillierenden Gleiten kein Stick-Slip auf, was mit dem geringeren Gefälle der Reibkurve in diesem Geschwindigkeitsbereich zusammenhängt.

Es wurden bei gleichen Bedingungen stets höhere Reibwerte bei BF1 als bei BF2 gemessen, wie an einem Beispiel in Abbildung 5.34 zu sehen ist. Dieses Verhalten wurde für alle Elastomerprüfkörper beobachtet und ist im Einklang mit den stationären Reibmessungen.

Bei hier nicht dargestellten Messungen ohne Vorlagerung der Kugeln bei erhöhter Temperatur in der entsprechenden Bremsflüssigkeit war die Standardabweichung von BF1 und BF2 gleichermaßen niedrig. Dies deutet darauf hin, dass eine optimale Reinigung der Kugeloberfläche von den Resten des Herstellungsprozesses sichergestellt werden muss, damit der Einfluss der Bremsflüssigkeit auf die Reibeigenschaften dominiert. Allerdings wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht auszuschließen ist, dass mit der maximalen Abtastrate des Lineartribometers Coesfeld von 1 kHz die Frequenz des Störgeräuschs mit typischerweise 2 kHz nicht immer eindeutig detektiert werden kann und auch deswegen die Standardabweichung ohne Vorlagerung der Kugeln unauffällig sein kann.



## 5.3 Reibungsminimierung durch kohlenstoffbasierte Mischungsadditive

In den beiden vorherigen Abschnitten ging es um die Reibungsminimierung infolge einer Schmierung durch verschiedene Flüssigkeiten. Das ist nicht in allen Anwendungen möglich, in denen Elastomerbauteile benutzt werden. Trotzdem soll teilweise auch in solchen Fällen die Reibung zwischen dem Elastomer und seiner Gegenauflfläche möglichst gering gehalten werden. Ansonsten kann z. B. Stick-Slip mit unerwünschten Nebengeräuschen oder erhöhter Verschleiß auftreten. Eine mögliche Alternative, neben der nach der Herstellung durchgeführten Beschichtung der Bauteile, ist die Nutzung von Materialien in der Elastomermischung, die durch intrinsische Schmierung zur Reibungsminimierung beitragen, ohne dabei einen sichtbaren Film auf der Gegenauflfläche zu hinterlassen. Bisher werden üblicherweise Graphite als Rußersatz verwendet, die aber wegen ihres erheblich größeren Durchmessers zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen. Ein besseres Verhalten versprechen kohlenstoffbasierte Nanofüllstoffe, wie z. B. GnP, die als Festkörperschmierstoff dienen. In diesem Abschnitt soll daher das tribologische Verbesserungspotential von kohlenstoffbasierten Nano-Füllstoffen in verschiedenen Anwendungen untersucht werden, in denen Gummi gegen unterschiedliche Oberflächen reibt. Natürlich muss auch darauf geachtet werden, dass andere wichtige Eigenschaften dadurch nicht verschlechtert werden. Deswegen werden Ruß und GnP auch gemeinsam verwendet und die hergestellten Elastomermischungen umfassend charakterisiert.

### 5.3.1 Untersuchte Materialien

Es wurden neben verschiedenen, eigens hergestellten und vulkanisierten Elastomermischungen auch unterschiedliche Gegenauflflächen verwendet. Im Folgenden werden die einzelnen Materialien für das verwendete tribologische Modellsystem detailliert benannt.

#### Gummimischungen

Es wurden insgesamt 15 verschiedene Gummimischungen hergestellt. Die Rezepturen sind in 5.9 und 5.10 gelistet. Ein phr bedeutet ein Hundertstel der Masse des gesamten in der Mischung vorhandenen Kautschuks. Im Wesentlichen gab es vier verschiedene Systeme aus Kautschuk und Vernetzer (EPDM + Peroxid, EPDM + Schwefel, NBR + Schwefel und NR/BR + Schwefel), deren Füllstoffanteil jeweils variiert wurde. Für jedes dieser Systeme gab es jeweils eine Mischung mit 20 Vol.-% Ruß, 10 Vol.-% Ruß + 10 Vol.-% GnP und 10 Vol.-%

% GnP als Füllstoff. Als Ruß wurde der Typ N 330 eingesetzt. Die GnP wurden von der Firma XG Sciences Inc. bezogen, wobei der Typ M 25 verwendet wurde. Eine REM-Aufnahme dieses Typs ist in Abbildung 5.36 links zu sehen.

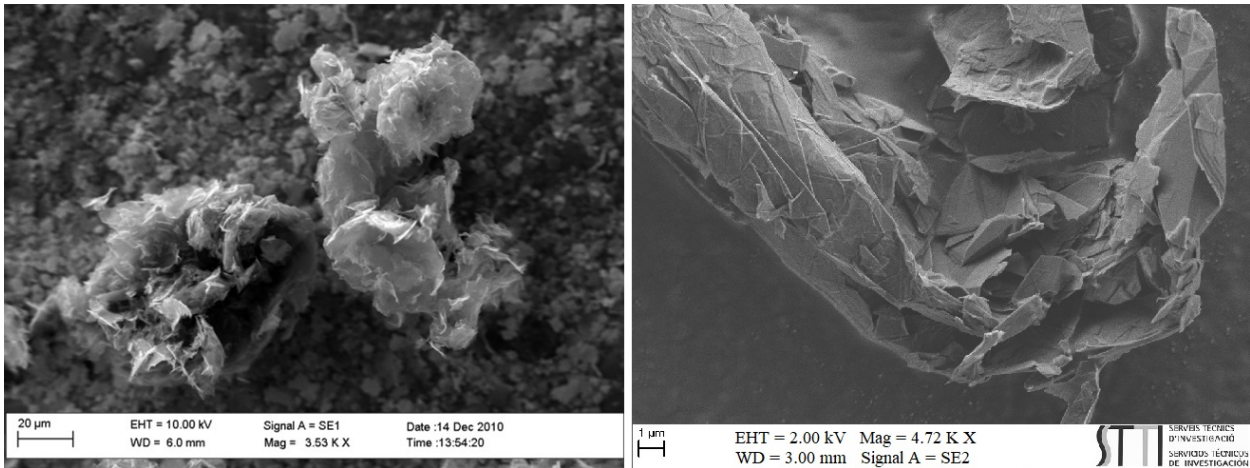


Abbildung 5.36: Von den jeweiligen Herstellerfirmen zur Verfügung gestellte REM-Aufnahmen der verwendeten Füllstoffe von Interesse. Links: M 25 von XG Sciences Inc. Rechts: ABG 1045 als Beispiel für die verwendeten expandierten Flockengraphite von Superior Graphite.

Beim EPDM-Schwefel-System wurden zusätzlich drei Mischungen mit verschiedenen Typen von expandierten Flockengraphiten mit einem Anteil von jeweils 15 Vol.-% als Füllstoff hergestellt. Dabei handelte es sich um die Typen ABG 1010, ABG 1025 und ABG 1045 von der Firma Superior Graphite. Deren BET-Oberfläche wurde mit  $22,0 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ,  $21,3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und  $18,6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  bestimmt. Eine REM-Aufnahme von ABG 1045 ist in Abbildung 5.36 rechts zu sehen. Alle Mischungen enthielten 10 phr eines geeigneten Weichmachers (Pionier 1115 für EPDM, Mesamoll II für NBR und Vivatex 500 für NR/BR), Zinkoxid und Stearinsäure als Aktivatoren sowie das jeweilige Vernetzungssystem und wurden bei einem Füllgrad der Mischkammer von 75 Vol.-% gemischt. Im ersten Schritt wurde der Kautschuk in zerkleinerten Ballen in die Mischkammer eingefüllt und für eine Dauer von 3 min vermischt. Dies diente dem Abbau der Polymerketten für eine bessere Verarbeitung. Beim Blend-System NR/BR wurde zuerst der NR für drei Minuten in die Mischkammer gegeben und anschließend BR ebenfalls für drei Minuten. Bei den folgenden Schritten gab es keine feste Zeitvorgabe. Stattdessen wurde in jedem Schritt so lange gemischt, bis das Drehmoment keine wesentliche Verringerung mehr zeigte, was für eine gute Durchmischung der sich in der Mischkammer befindenden Stoffe spricht. Bei den Rußmischungen war der zweite Schritt die Zugabe von Zinkoxid, Stearinsäure, Weichmacher und zwei Drittel des Rußes, im dritten Schritt wurde der restliche Ruß hinzugefügt. Bei den Hybridmischungen mit Ruß und GnP als Füllstoff wurde im

Tabelle 5.9: Rezepturen Teil 1. Alle Mengenangaben in phr.

Komponente	EPDM P 20+0	EPDM P 10+10	EPDM P 0+10	EPDM S 20+0	EPDM S 10+10	EPDM S 0+10	EPDM S 1010	EPDM S 1025	EPDM S 1045
KELTAN 2650	100								
Ruß N 330	63	31,5	-	61,5	30,75	-			
xGnP M 25	-	37,5	33,5	-	37	32,5	-		
ABG 1010	-						52	-	
ABG 1025	-							52	-
ABG 1040	-								52
Pionier 1115	10								
Zinkoxid	5								
Stearinsäure	1								
DCP 40%	3			-					
TAIC 70%	6			-					
MgO	3			-					
Schwefel	-			2					
CBS	-			3					
TBzTD	-			0,7					

zweiten Schritt zuerst ein Drittel des Weichmachers mit den GnP hinzugegeben, wobei die GnP aufgrund ihrer geringen Schüttdichte in mehreren Vorgängen in die Mischkammer eingearbeitet werden mussten, und anschließend Zinkoxid und Stearinsäure zusammen mit dem restlichen Weichmacher. Im dritten Schritt wurde der Ruß hinzugefügt. Die Vorgehensweise bei den Graphen- und Graphitmischungen war identisch zu der bei den Hybridmischungen, mit der Ausnahme, dass kein Ruß hinzugegeben werden musste. Der letzte Schritt bei jeder Mischung war die Zugabe der Vernetzungschemikalien. Vor diesem Schritt wurde gewartet, bis die Temperatur in der Mischkammer auf 90 °C gesunken war, damit die Mischung nicht bereits in der Mischkammer zu stark vernetzt.

Bei den Mischungen, die GnP enthielten, wurden vor der Vulkanisation mit einem Laborwalzwerk dehnungsinduzierte Orientierungen erzeugt, indem der Walzenspalt auf 0,5 mm eingestellt wurde. Die Vulkanisationsdauer wurde bei allen Mischungen auf die  $t_{90}$ -Zeit optimiert und erfolgte bei den Systemen EPDM + Peroxid, NR/BR + Schwefel und EPDM + Schwefel mit Graphiten an der Heizpresse ohne Evakuierung und bei NBR + Schwefel sowie den übrigen Mischungen mit EPDM + Schwefel an der evakuierbaren Heizpresse. Die schwefelvernetzten Mischungen wurden bei 160 °C und 28,5 MPa vulkanisiert, die peroxidvernetzten Mischungen hingegen bei 180 °C und 28,5 MPa und anschließend in einem Wärmeofen für 16 h bei 140 °C getempert.

Tabelle 5.10: Rezepturen Teil 2. Alle Mengenangaben in phr.

Komponente	NBR	NBR	NBR	NR-BR	NR-BR	NR-BR
	S 20+0	S 10+10	S 0+10	S 20+0	S 10+10	S 0+10
PERBUNAN 3445 F	100			-		
TSR 10 (NR)	-			70		
BUNA CB 24 (BR)	-			30		
Ruß N 330	54	27	-	57	28,5	-
xGnP M 25	-	32	28,5	-	34	30
Mesamoll II	10			-		
Vivatec 500	-			10		
Zinkoxid				5		
Stearinsäure				1		
Schwefel				2		
CBS	1,5			2		
TBzTD	0,35			0,5		

### Gegenlaufflächen

Für die Reibversuche bei stationären Gleitgeschwindigkeiten wurden als Gegenlaufflächen Hart-PVC, Stahl der Sorte MnCrV8 und Floatglas verwendet (siehe Abbildung 5.37). Diese stellen typische Gegenlaufflächen in verschiedenen Anwendungen dar, für die kohlenstoffbasierte Nanofüllstoffe Verbesserungspotential haben. Eine genauere Analyse befindet sich auf Seite 147.

### 5.3.2 Charakterisierung der untersuchten Materialien

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Materialien bzgl. einiger ihrer Eigenschaften charakterisiert.

#### Füllstoffverteilung

Die DIAS-Methode brachte bei den Mischungen, die GnP enthalten, keine verwertbaren Ergebnisse, weil im Lichtmikroskop nicht zwischen Füllstoffpartikeln und der Polymermatrix unterschieden werden konnte (siehe Abbildung 5.38). Die Untersuchung der Füllstoffverteilung wurde daher mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop durchgeführt, um die Füllstoffstruktur qualitativ auf der Nanoskala zu betrachten. Es wurden die Mischungen EPDM S 20+0, EPDM S 10+10, EPDM S 0+10, EPDM S 1025 und EPDM S 1045 ausgewählt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten und alle verschiedenen Füllstoffzusammen-



Abbildung 5.37: Verwendete Gegenlaufflächen. Oben: Hart-PVC. Mitte: Stahl (MnCrV8). Unten: Floatglas.

setzungen abzubilden. Eine repräsentative Auswahl der TEM-Aufnahmen ist in den Abbildungen 5.39 - 5.43 zu sehen. Bei EPDM S 20+0 zeigt sich ein durch den Ruß ausgebildetes Füllstoffnetzwerk mit einer optisch guten Dispersion. Bei EPDM S 10+10 sind im Vergleich zu den Primärpartikeln des Rußes relativ große Strukturen der GnP zu erkennen, deren Zwischenräume durch die Rußpartikel ausgefüllt werden. Der Füllstoffanteil des Rußes reicht hier nicht aus, um ein Netzwerk zu bilden. Im Gegensatz zur optisch guten Dispersion der Rußpartikel sind bei den GnP immer wieder größere Ansammlungen einzelner Plättchen zu beobachten. Die Struktur der GnP bei EPDM S 0+10 sieht mit Ausnahme von fehlenden Rußpartikeln ähnlich aus. Scheinbar haben zusätzliche Rußpartikel keinen Einfluss auf die

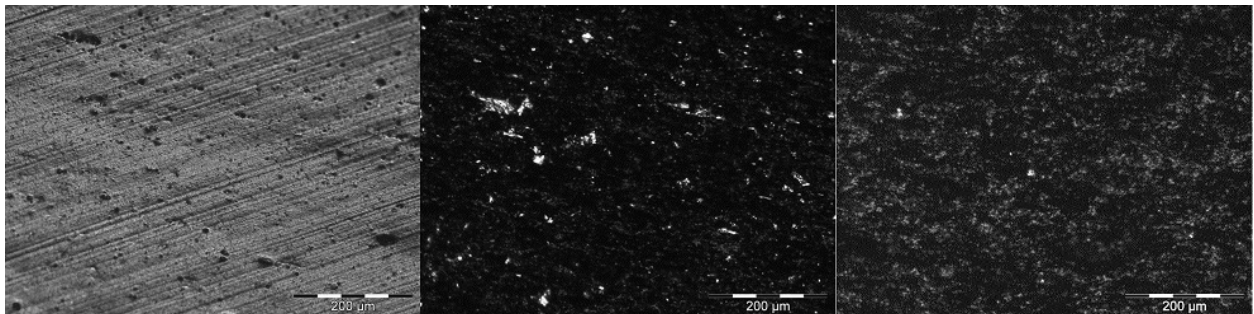


Abbildung 5.38: DIAS-Messungen als Beispiel für Mischungen ohne bzw. mit GnP aus Kapitel 5.3.

Verteilung der GnP während des Mischvorgangs. Die Dispersion der expandierten Flocken-graphite sieht optisch etwas besser aus als bei den GnP, weil häufiger kleinere Stücke zu beobachten sind. Ein Füllstoffnetzwerk wird hier aber ebenfalls nicht aufgebaut und insbesondere bei ABG 1045 sind auch größere Ansammlungen zu beobachten.

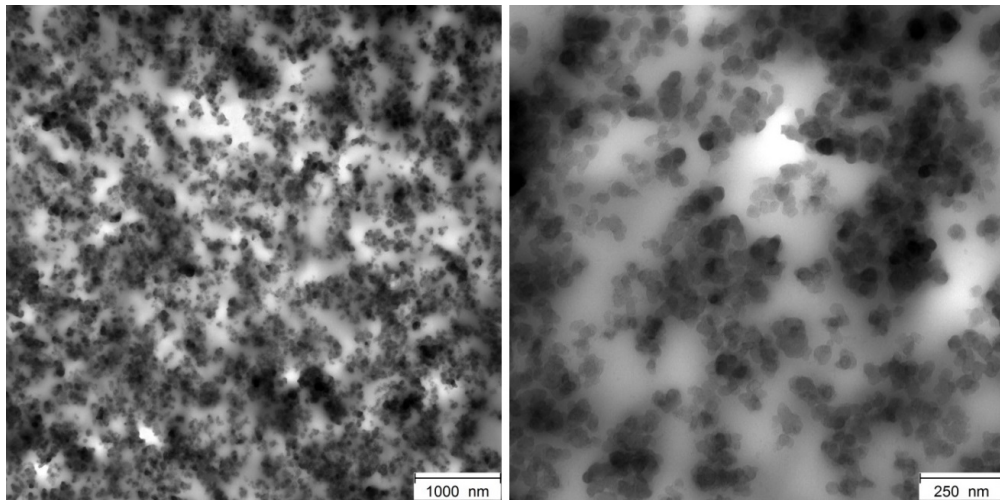


Abbildung 5.39: TEM-Aufnahmen der Gummimischung EPDM S 20+0

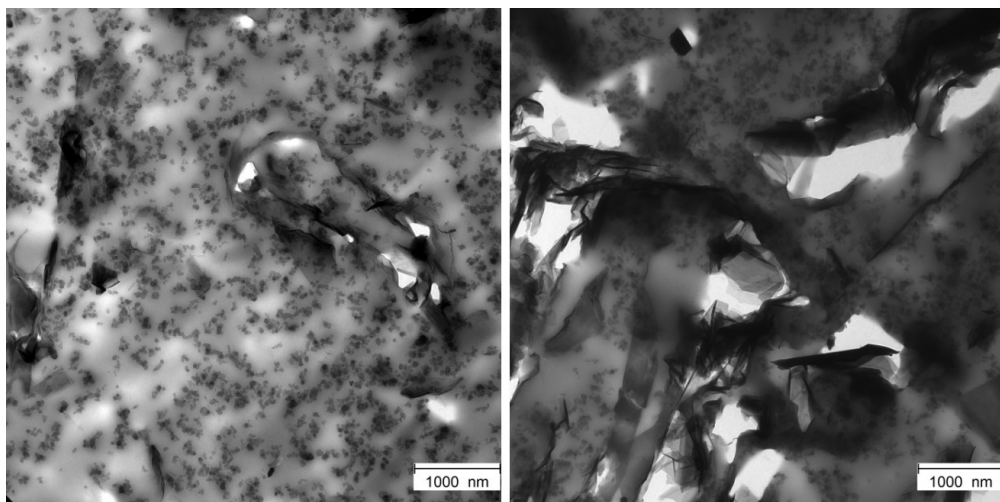


Abbildung 5.40: TEM-Aufnahmen der Gummimischung EPDM S 10+10

### Physikalische Eigenschaften

Die 15 in diesem Abschnitt untersuchten Gummimischungen wurden physikalischen Prüfungen unterzogen. Die bestimmten Eigenschaften waren Härte, Rückprallelastizität, Dichte,

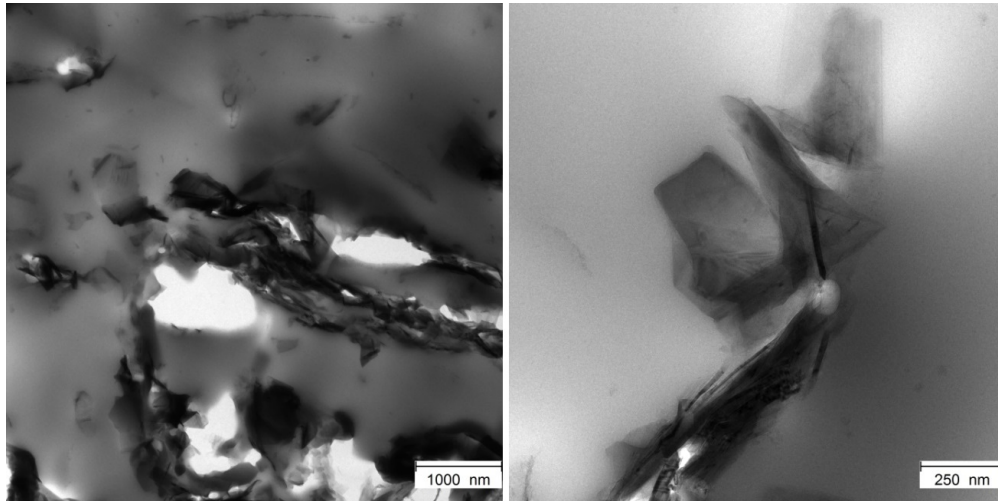


Abbildung 5.41: TEM-Aufnahmen der Gummimischung EPDM S 0+10

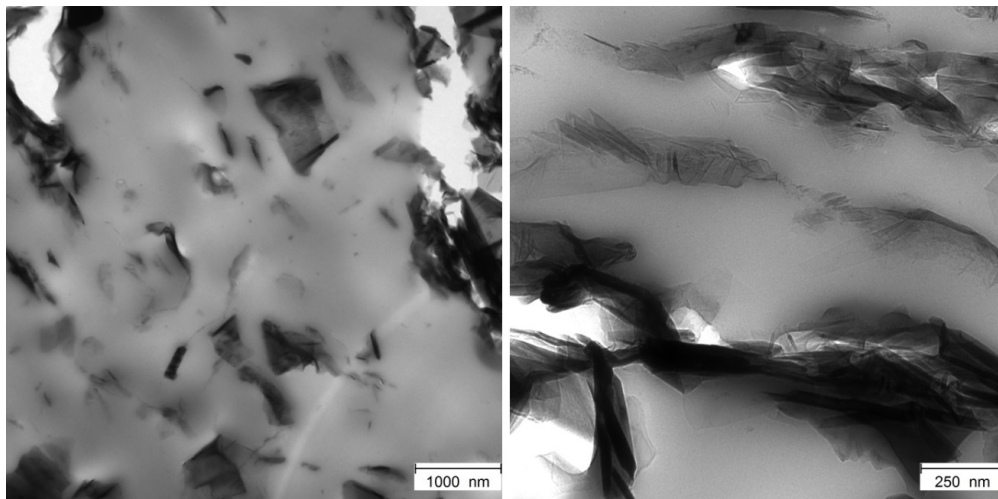


Abbildung 5.42: TEM-Aufnahmen der Gummimischung EPDM S 1025

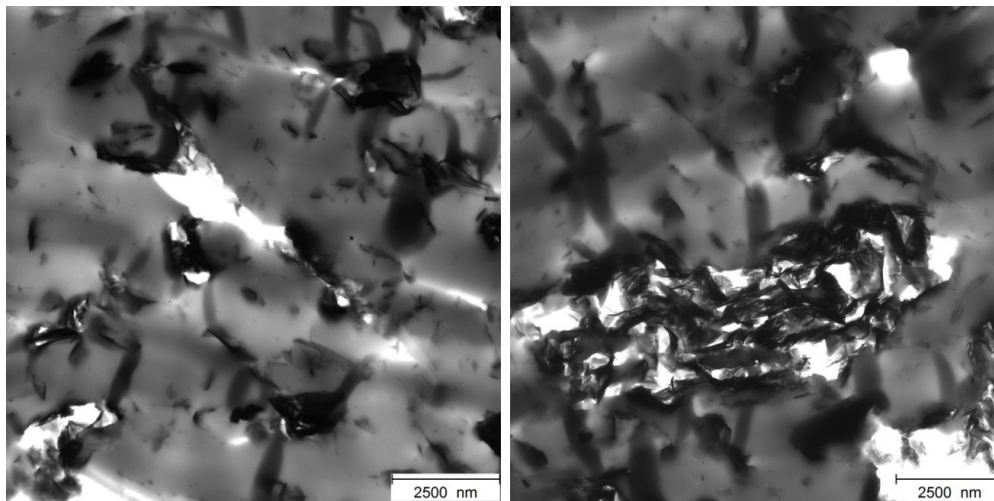


Abbildung 5.43: TEM-Aufnahmen der Gummimischung EPDM S 1045

Abrieb und aus Zug-Dehnung-Prüfungen Reißdehnung, Reiß- und Weiterreißfestigkeit. Alle Prüfungen wurden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.44 gezeigt.

In allen schwefelvernetzten Vulkanisaten bewirkt die Ersetzung von 10 Vol.-% Rußanteil durch 10 Vol.-% Graphenanteil keine Änderung der Härte und nur beim EPDM eine leicht höhere Rückprallelastizität durch eine anscheinend leicht geringere Dissipation. Werden die übrigen 10 Vol.-% Ruß ersatzlos in der Mischung weggelassen, verringern sich erwartungsgemäß Härte und Dissipation deutlich und die Rückprallelastizität steigt. Beim Einsatz von Peroxid zeigt sich ein anderes Verhalten. Die Härte ist bereits bei der Hybridmischung signifikant gegenüber der Rußmischung verringert und auf dem Niveau der reinen Graphenmischung mit weniger Füllstoffvolumen. Die Rückprallelastizität ändert sich im Vergleich dieser drei Mischungen kaum. Von den Graphiten reichen 15 Vol.-% in der Mischung, um eine gleiche Härte wie bei 20 Vol.-% Ruß zu erhalten bei einer höheren Rückprallelastizität, die im Bereich zwischen der von der Hybrid- und der Graphenmischung liegt.

Obschon die Härte bei den schwefelvernetzten Vulkanisaten von Ruß- und Hybridmischung gleich ist, ist das Abriebverhalten gemessen nach DIN 53516 gegen eine abrasive Gegenlauffläche stark unterschiedlich. Mit GnP ist der Abrieb stark erhöht. Dabei ist es unerheblich, ob noch zusätzlich Ruß enthalten ist oder nicht. Für die Mischung NBR S 10+10 konnte wegen Materialmangels die Abriebuntersuchung nicht durchgeführt werden. Aufgrund der anderen Ergebnisse ist jedoch anzunehmen, dass auch hier der Abrieb höher ist als bei NBR S 20+0 und im Bereich von NBR S 0+10 liegt. Beim NBR ist der Unterschied jedoch am kleinsten. Auch die Graphite führen zu einem hohen Abrieb, dessen Wert teilweise über dem der



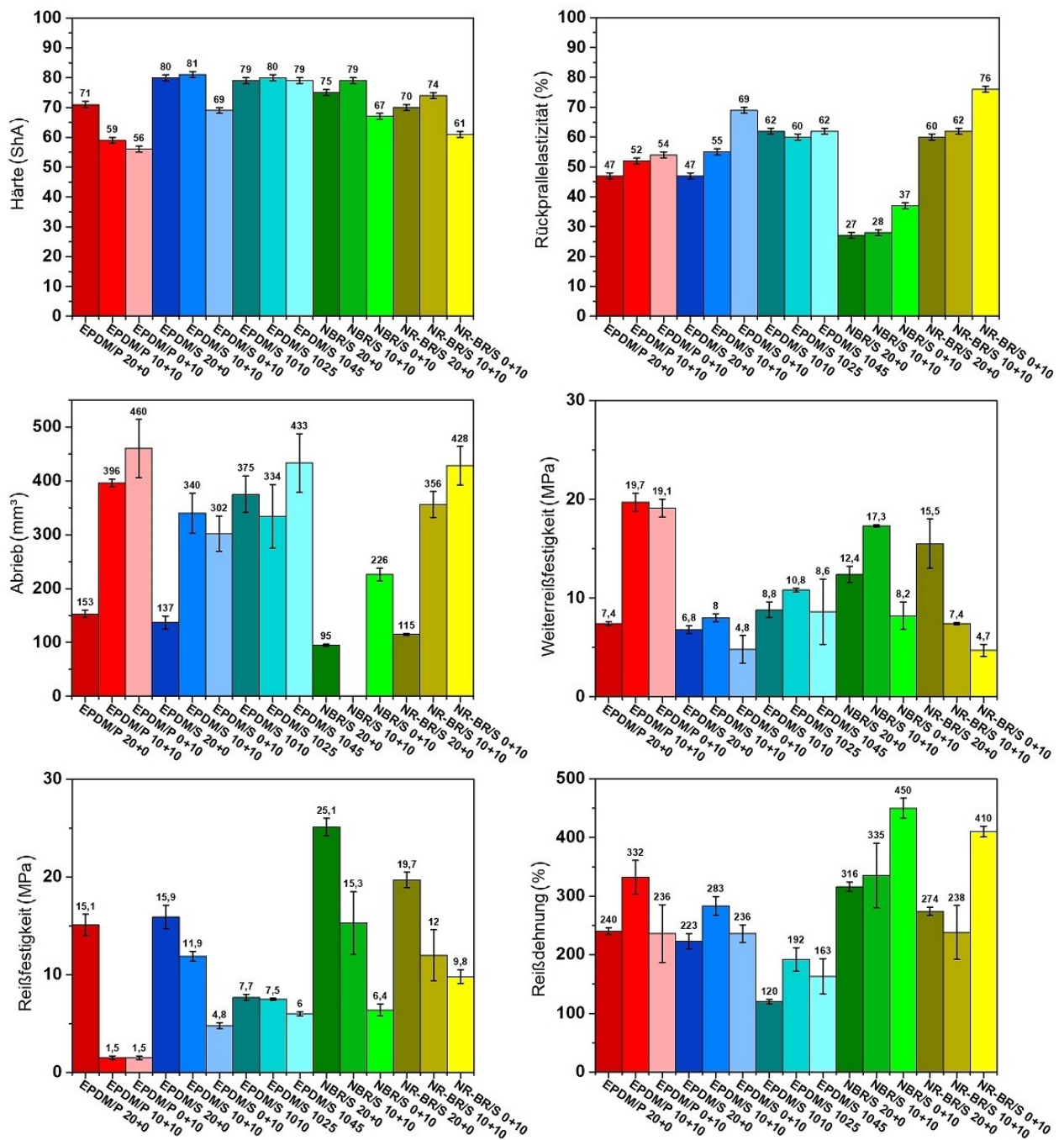


Abbildung 5.44: Grafische Darstellung der Ergebnisse der physikalischen Prüfungen der für diesen Abschnitt hergestellten Gummimischungen.

Mischungen mit GnP liegt.

Das Abriebverhalten zeigt eine gute Antikorrelation mit der Reißfestigkeit. Auffällig ist hier der sehr niedrige Wert von EPDM P 10+10 und EPDM P 0+10. Offenbar kann beim Einsatz von Peroxid keine Verstärkungswirkung entfaltet werden, was auf eine unzureichende Vernetzung hindeutet. Wahrscheinlich wird es von den GnP adsorbiert, wodurch eine signifikante Menge nicht mehr für die Vernetzung zur Verfügung steht. Beide Mischungen sind auch in der Weiterreißfestigkeit auffällig, dort jedoch im positiven Sinn. Des Weiteren zeigt sich hier bei EPDM S und NBR S die höchste Weiterreißfestigkeit bei der Hybridmischung, während sie beim NR-BR S bei der Rußmischung am höchsten ist. Die Graphite zeigen alle Werte, die über der entsprechenden Rußmischung liegt, besitzen jedoch die geringste Reißdehnung. Beim EPDM hat die Hybridmischung eine höhere Reißdehnung als die Ruß- und die Graphenmischung, die beide etwa gleichauf liegen. Beim NBR und NR-BR hingegen ist sie für die Graphenmischung am höchsten, bei vergleichbaren Werten für die Ruß- und die Hybridmischung.

Bei Betrachtung der Rissbilder in Abbildung 5.45 fällt auf, dass die reinen Rußmischungen in allen Fällen eine glatte Risskante aufweisen. Im Gegensatz dazu ist sie bei den Mischungen mit GnP deutlich rauer, im Fall von EPDM S 10+10 und NBR S 10+10 sogar auffallend schichtartig. Das ist sehr wahrscheinlich auf den Einsatz der schichtförmigen GnP zurückzuführen. Bei den Hosenproben wird der Riss in vielen Fällen seitlich abgelenkt. Hier ist kein Unterschied zwischen den Mischungen mit und denen ohne GnP zu erkennen.

### **Dynamisch-mechanische Eigenschaften**

Für die dynamisch-mechanischen Messungen wurde jeweils für eine bestimmte Temperatur die Frequenz der Tordierung von 0,01 Hz bis 10 Hz mit fünf Messpunkten pro Dekade variiert. Die Deformationsamplitude betrug jeweils 0,2% (Bereich der linearen Viskoelastizität) und 3% (Eingangsgröße für die Reibsimulation, siehe Kapitel 5.3.4). Pro Deformation wurde jeweils eine andere Probe verwendet. Der Temperaturbereich der Messungen betrug 100 °C mit der niedrigsten Temperatur etwa 20 °C unterhalb der  $T_G$  des jeweiligen Kautschuks (EPDM:  $\approx - 50$  °C, NBR:  $\approx - 23$  °C, NR/BR:  $\approx - 60$  °C). Im Bereich der jeweiligen  $T_G$  der Vulkanisate wurden die Temperaturschritte kleiner gewählt. Die Messkurven der einzelnen Temperaturen wurden schließlich gemäß der WLF-Theorie basierend auf dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (beschrieben in Kapitel 2.5.3) zu einer Masterkurve verschoben. Speicher-, Verlustmodul und -faktor in Abhängigkeit der Frequenz sind in den Abbildungen 5.46 - 5.49 zu sehen. Als Referenztemperatur wurde stets 20 °C gewählt.

Anhand des Maximums des Verlustmoduls kann die  $T_G$  abgelesen werden. Liegt es bei

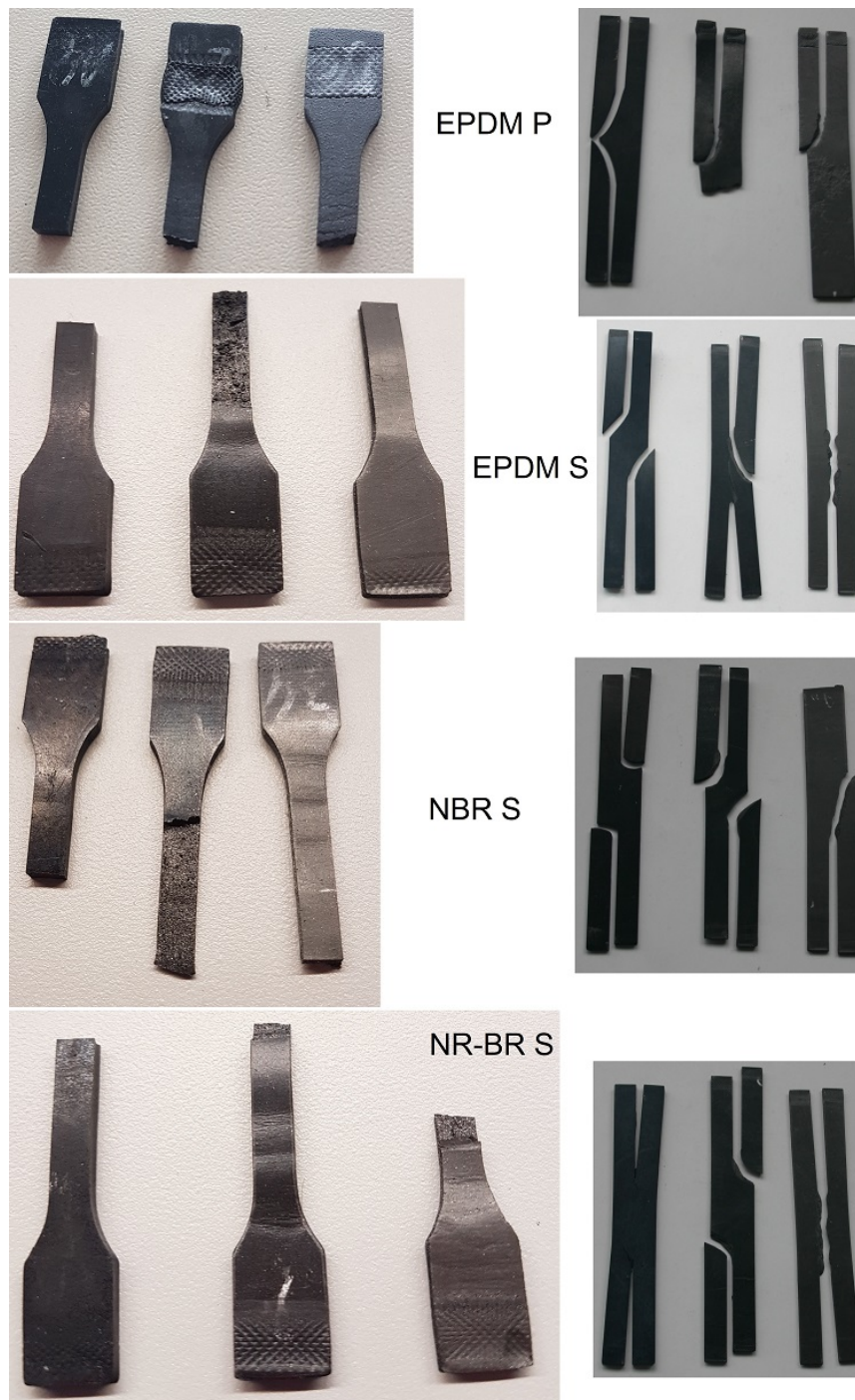


Abbildung 5.45: Rissbilder der Zug-Dehnung-Prüfungen an S3a-Stäben (links) zur Bestimmung der Reißfestigkeit und Reißdehnung und an Streifenproben (rechts) zur Bestimmung der Weiterreißfestigkeit. Von oben nach unten: EPDM P, EPDM S, NBR S, NR-BR S. Von links nach rechts: 20+0, 10+10, 0+10. Auffällig an den S3a-Stäben sind die glatten Bruchkanten bei den Rußmischungen im Gegensatz zu den schichtartigen Bruchkanten bei den Hybrid- und Graphenmischungen.

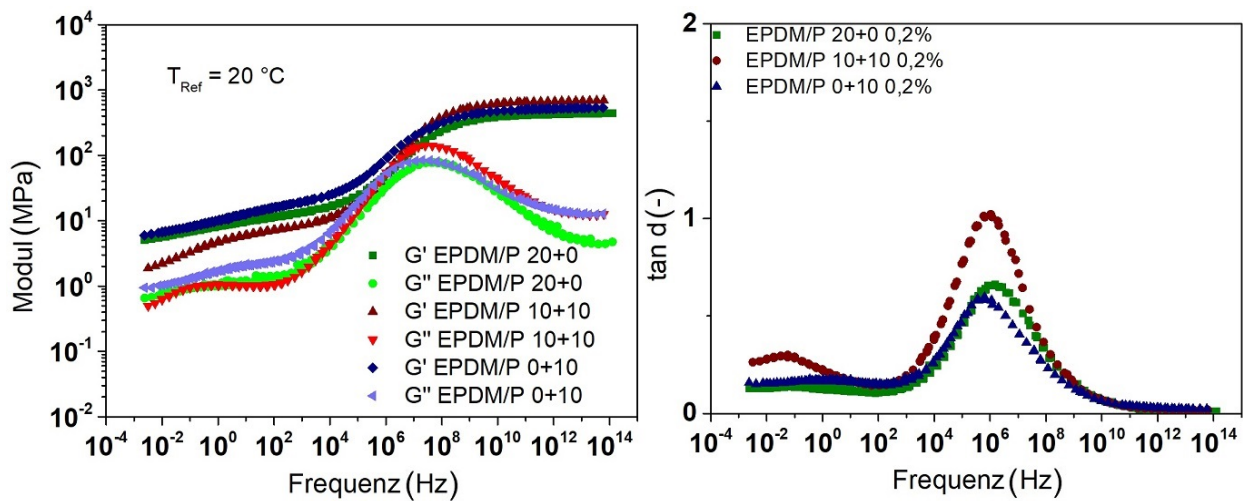


Abbildung 5.46: DMA-Masterkurven der Gummimischungen des EPDM/Peroxid-Systems. Gezeigt sind Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) und der Verlustfaktor  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  (rechts) über der Frequenz.

derselben Referenztemperatur bei einer geringeren Frequenz, tritt der Glasübergang bei einer höheren Temperatur auf. Die Ersetzung von Ruß durch GnP mit dem halben Volumenanteil führt zu keiner erkennbaren Änderung der  $T_G$ . Bei allen schwefelvernetzten Mischungen sind sowohl das Maximum des Verlustfaktors als auch die Stufe des Speichermoduls (die Differenz seiner Werte bei maximaler und minimaler Frequenz) bei der Graphenmischung am höchsten. Letzteres liegt hauptsächlich an einer geringeren dynamischen Härte dieser Mischung bis zu einer Frequenz von  $10^5$  Hz. Der Verlustmodul im niedrigen Frequenzbereich weist stets bei der Graphenmischung auf die geringste Dissipation hin. Durch den geringeren Füllstoffanteil ist dieses Verhalten zu erwarten. Im Vergleich zwischen der Ruß- und der Hybridmischung weist letztere einen erhöhten Verlustmodul auf. Auch der Speichermodul ist oberhalb der  $T_G$  leicht höher. Ob beides auch bei einer reinen Graphenmischung mit 20 Vol.-% Füllstoffanteil der Fall wäre oder durch Synergieeffekte zustande kommt, muss weiter untersucht werden. Die verschiedenen Graphitmischungen reihen sich in diese Beobachtungen ein. Auch hier ist der Füllstoffanteil geringer als bei der Rußmischung, was zu einem geringeren Speichermodul und einer geringeren Dissipation beiträgt. Zwischen den verschiedenen Graphittypen ist auffällig, dass ABG 1025 eine leichte Verschiebung der  $T_G$  bewirkt. Sie ist jedoch nicht signifikant und liegt innerhalb der Mess- und Auswertegenauigkeit.

Hingegen verhalten sich beim EPDM/Peroxid-System die Ruß- und die Graphenmischung in dynamisch-mechanischer Hinsicht über den gesamten Verlauf nahezu gleich, während bei der Hybridmischung das Maximum des Verlustfaktors und die Stufe des Speichermoduls am höchsten sind. Hier ist das Hybridsystem bei niedrigeren Frequenzen dynamisch am weich-

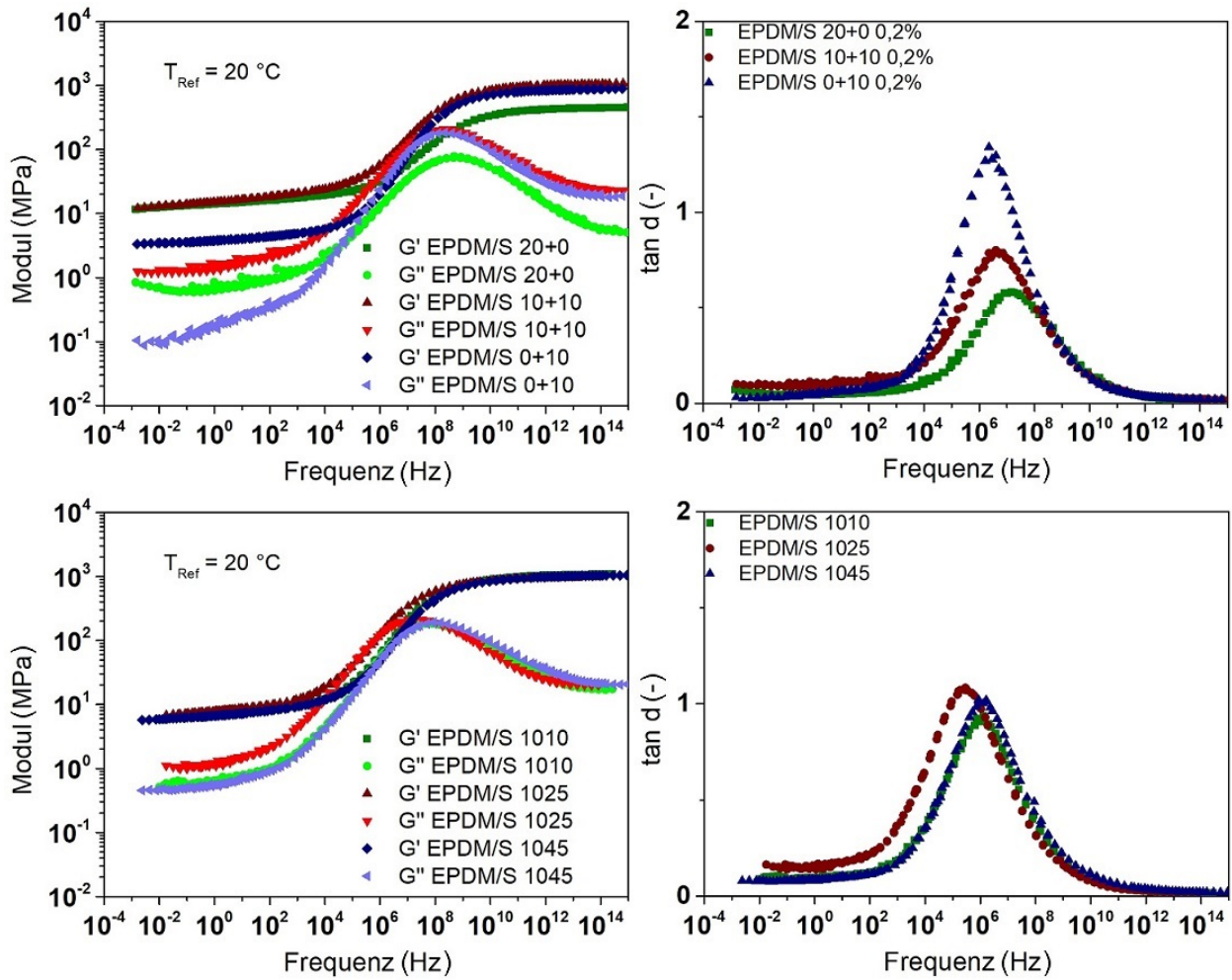


Abbildung 5.47: DMA-Masterkurven der Gummimischungen des EPDM/Schwefel-Systems. Gezeigt sind Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) und der Verlustfaktor  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  (rechts) über der Frequenz.

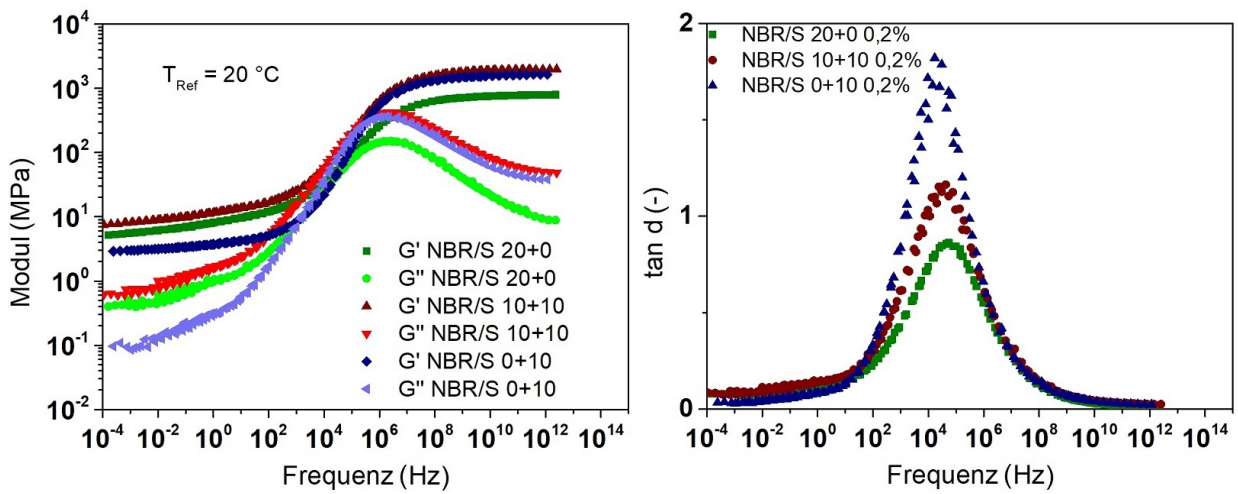


Abbildung 5.48: DMA-Masterkurven der Gummimischungen des NBR/Schwefel-Systems. Gezeigt sind Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) und der Verlustfaktor  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  (rechts) über der Frequenz.

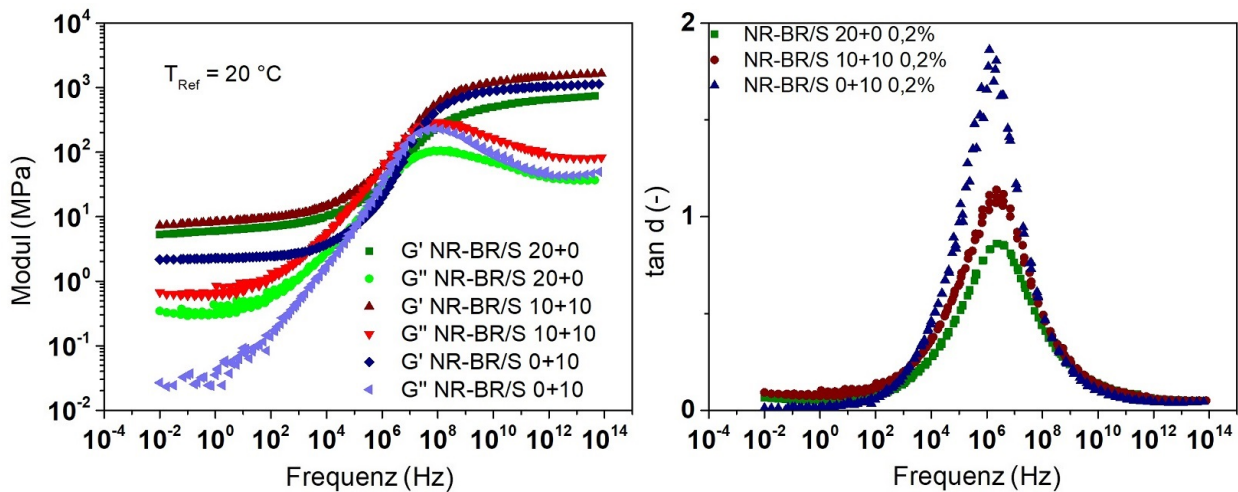


Abbildung 5.49: DMA-Masterkurven der Gummimischungen des NR-BR/Schwefel-Systems. Gezeigt sind Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (links) und der Verlustfaktor  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  (rechts) über der Frequenz.

ten. Der Grund für dieses von den schwefelvernetzten Mischungen abweichende Verhalten ist unklar. Die aus den Ergebnissen der Reißfestigkeit abgeleitete unzureichende Vernetzung sollte auch bei der Graphenmischung zu einem geringeren Speichermodul führen. Möglicherweise gibt es einen Zusammenhang mit der im Vergleich zur Rußmischung geringeren Härte der Hybridmischung bei der Peroxidvernetzung im Gegensatz zur Schwefelvernetzung.

### Höhendifferenzkorrelation der Gegenläufigkeiten

Aus zehn Messungen mittels Tastschnittverfahren an den verwendeten Gegenläufigkeiten wurden jeweils die gemittelten Werte der Oberflächenparameter  $R_a$  und  $R_z$  bestimmt. Außerdem wurde beim Stahl für jedes der zehn Höhenprofile die HDK und daraus die fraktalen Deskriptoren als Eingangsgröße für die Reibsimulationen gemittelt. Ein Beispiel einer HDK ist in Abbildung 5.50 zu sehen. Die für die Reibsimulationen relevanten Größen sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Für die Oberflächen Glas und PVC wurde keine HDK berechnet, weil die in Kapitel 5.3.4 angewandte Reibsimulation in dieser Form nicht für solch glatte Oberflächen geeignet ist.

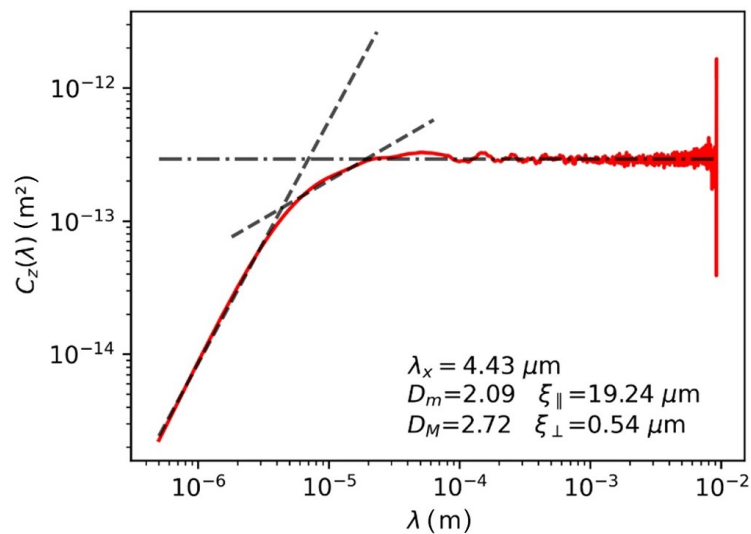


Abbildung 5.50: Eine der zehn ermittelten HDK von MnCrV8 mit den fraktalen Deskriptoren.

### Grenzflächenenergie

Die polaren und dispersen Anteile der Grenzflächenenergien der 15 Vulkanisate wurden mit der OWRK-Methode (beschrieben in Kapitel 4.9.3) aus Kontaktwinkelmessungen mit der dynamischen Wilhelmy-Methode (beschrieben in Kapitel 4.9.1) bestimmt. Für die Gegenläufig-

Tabelle 5.11: Fraktale Deskriptoren und ausgewählte Oberflächenparameter der Gegenläufigen. Alle Werte sind gemittelt aus zehn Messungen mittels Tastschnittverfahren.

Gegenläufige	$\xi_{\parallel}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_x$ ( $\mu\text{m}$ )	$\xi_{\perp}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_m$	$D_M$	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Stahl (MnCrV8)	19,79	4,40	0,54	2,70	2,09	0,303	3,099
Glas						0,011	0,114
PVC						0,029	0,663

flächen wurde die statische Sessile-Drop-Methode (beschrieben in Kapitel 4.9.2) angewendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.51 gezeigt. Mit Ausnahme des EPDM/Schwefel-Systems bewirkt ein geringerer Rußanteil einen höheren polaren Anteil. Dieses Verhalten ist beim EPDM/Peroxid-System besonders ausgeprägt. Beim EPDM/Schwefel-System hingegen ist der polare Anteil bei der Rußmischung am höchsten. Dieses Verhalten ist wichtig, falls das Produkt in Kontakt mit unpolaren oder stark polaren Stoffen ist, zwischen denen Migration stattfinden kann. Die totale Grenzflächenenergie bleibt jeweils bei den schwefelvernetzten und bei den peroxidvernetzten Vulkanisaten untereinander im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die verschiedenen Graphittypen haben keinen messbaren Einfluss auf die Grenzflächenenergien, weder auf deren Anteile noch insgesamt.

Bei den Gegenläufigen besitzt Glas die höchste Grenzflächenenergie gefolgt von PVC und Stahl mit der niedrigsten Oberflächenenergie. Zwischen den Werten gibt es einen deutlichen Abstand. Auffällig sind auch der hohe polare Anteil von Glas mit über 50% der totalen Oberflächenenergie und im Gegensatz dazu der niedrige polare Anteil von PVC mit unter 10%. Zu beachten sind bei der hier angewendeten Messmethode die größeren Unsicherheiten, die bei Anwendung der OWRK-Methode deutlich werden. Die Gründe dafür sind in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

### 5.3.3 Reibmessungen bei stationären Geschwindigkeiten

Inwieweit kohlenstoffbasierte Nanofüllstoffe zu einer Reibungsminimierung führen, wurde durch stationäre Reibmessungen mit dem Lineartribometer Coesfeld (siehe Abbildung 4.16 auf Seite 80) untersucht. Es wurden folgende Parameter kombiniert:

1. Temperatur: 23 / 40 °C
2. Last: 0,1 / 1 MPa
3. Schmierung: trocken / Seifenwasser (5% Tensidanteil)
4. Geschwindigkeit: 1 / 4 / 10 / 40 / 100 / 500 / 1000 mm/s



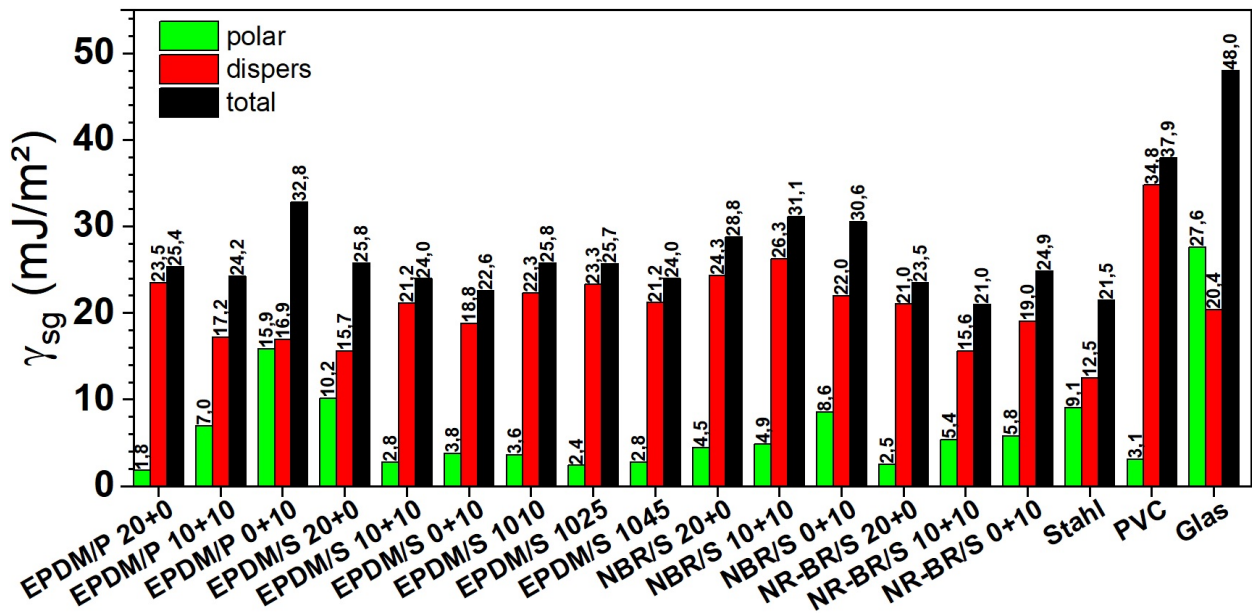


Abbildung 5.51: Grenzflächenenergien der hergestellten Gummimischungen und verwendeten Gegenauflflächen.

5. Gegenauflfläche: PVC / Stahl / Glas

6. Vulkanisat: EPDM P 20+0 / EPDM P 10+10 / EPDM P 0+10 / EPDM S 20+0 / EPDM S 10+10 / EPDM S 0+10 / EPDM S 1010 / EPDM S 1025 / EPDM S 1045 / NBR S 20+0 / NBR S 10+10 / NBR S 0+10 / NR-BR S 20+0 / NR-BR S 10+10 / NR-BR S 0+10

Als Ausnahmen wurde die Gegenauflfläche PVC aufgrund der nicht hinreichend definierten Kontaktbedingungen auf dem relativ weichen PVC nicht mit der Last 1 MPa kombiniert und die Reibkoeffizienten der Graphitmischungen wurden nicht mit Seifenwasser und nicht auf PVC oder Glas gemessen. Die relative Luftfeuchtigkeit  $\phi$  wurde nicht eingestellt, jedoch ebenfalls gemessen.

Die rechteckigen Gummiprüfproben wurden aus einer 2-mm-Platte ausgestanzt. Die beiden Kanten, deren Verlauf orthogonal zur Reibrichtung war, wurden durch Schleifen abgerundet, um Kanteneffekte zu minimieren, welche sich auf den Reibkoeffizienten auswirken. Bei einer Last von 0,1 MPa betrug deren Fläche 25 mm · 20 mm und bei einer Last von 1 MPa 18 mm · 14 mm. Folgend werden die einzelnen Kautschuk/Vernetzer-Systeme separat betrachtet und repräsentative Ergebnisse gezeigt.

Auf den sehr glatten Oberflächen PVC und Glas kann davon ausgegangen werden, dass der Hysteresebeitrag zum Reibwert vernachlässigbar ist. Generell ist festzustellen, dass die Reduzierung der Reibwerte auf Stahl und besonders auf Glas desto erfolgreicher war, je höher

der Anteil der GnP am gesamten Füllstoff war. Insbesondere auf Stahl ist auch eine höhere Last förderlich. Auf PVC funktioniert diese Reibreduzierung weniger gut.

Ein Beispiel dafür ist das EPDM/Peroxid-System, dessen Ergebnisse in Abbildung 5.52 dargestellt sind. Für die Graphenmischung wird auf allen Gegenauflflächen eine sehr gute Reduzierung der Reibkoeffizienten auf 0,5 erreicht, was etwa einem Drittel bis der Hälfte der Werte der Rußmischung entspricht. Dieser Wert ist unabhängig von der Geschwindigkeit. Es entsteht ein deutlich sichtbarer Schmierfilm auf der jeweiligen Gegenauflfläche. Dieses Verhalten kann mit der sehr geringen Reißfestigkeit in Verbindung gebracht werden, wodurch das Abriebverhalten sehr schlecht ist. Die Hybridmischung verhält sich auf Glas sehr ähnlich zur Graphenmischung und auf Stahl bei höherer Temperatur und höherem Druck. Bei 23 °C und 0,1 MPa sind die Reibkoeffizienten auf Stahl zwar wesentlich höher als bei der Graphenmischung, liegen aber deutlich unter denen der Rußmischung. Auf PVC hingegen hat die Hybridmischung höhere Reibkoeffizienten als die Rußmischung. Es ist ein deutliches Reibmaximum zu erkennen, das bei beiden Mischungen im gleichen Geschwindigkeitsbereich liegt. Das Gleiche gilt für Stahl bei 23 °C und 0,1 MPa. EPDM/P 0+10 zeigt hingegen auf allen Gegenauflflächen einen von der Geschwindigkeit unabhängigen Reibwert, was auch mit dem starken Abrieb zusammenhängen kann. Die ebenso wenig reißfeste Hybridmischung zeigt dieses Verhalten erst bei einem höheren Druck.

Beim EPDM/Schwefel-System in Abbildung 5.53 werden die Reibkoeffizienten bei 23 °C und 1 MPa auf Glas von 2,0 bei der Rußmischung über 1,2 bei der Hybridmischung bis herunter auf 0,7 bei der Graphenmischung reduziert. Das Adhäsionsmaximum verschiebt sich bei der Hybrid- und der Graphenmischung zu höheren Geschwindigkeiten im Gegensatz zur Rußmischung. Anders als bei EPDM P 0+10 ist hier kein ausgeprägter Schmierfilm sichtbar. Auch auf Stahl gelingt eine deutliche Verringerung der Reibkoeffizienten bei 40 °C und 1 MPa. Bei diesen Bedingungen verhalten sich die Hybrid- und die Graphenmischung gleich. Bei geringerer Temperatur und geringerem Druck hingegen ist das Maximum des Reibkoeffizienten der Hybridmischung am geringsten. Auffällig ist hier, dass das Reibmaximum zu höheren Geschwindigkeiten verschoben wird, wenn der Anteil der GnP am gesamten Füllstoff steigt. Bedingt durch den geringeren Druck sind die Reibwerte höher, der bei der niedrigeren Temperatur kleineren wahren Kontaktfläche bedingt durch den härteren Gummi zum Trotz, was allein betrachtet zu niedrigeren Reibwerten führen würde. Auf PVC zeigt die Hybridmischung die geringsten Reibkoeffizienten und die Graphenmischung sogar höhere als die Rußmischung. Die Graphitmischungen, die nur auf Stahl gemessen wurden, zeigen dort bei einer Temperatur von 40 °C eine stärkere Druckabhängigkeit als die Rußmischung. Dadurch weisen sie beim höheren Druck geringere Reibkoeffizienten auf als die Rußmischung,

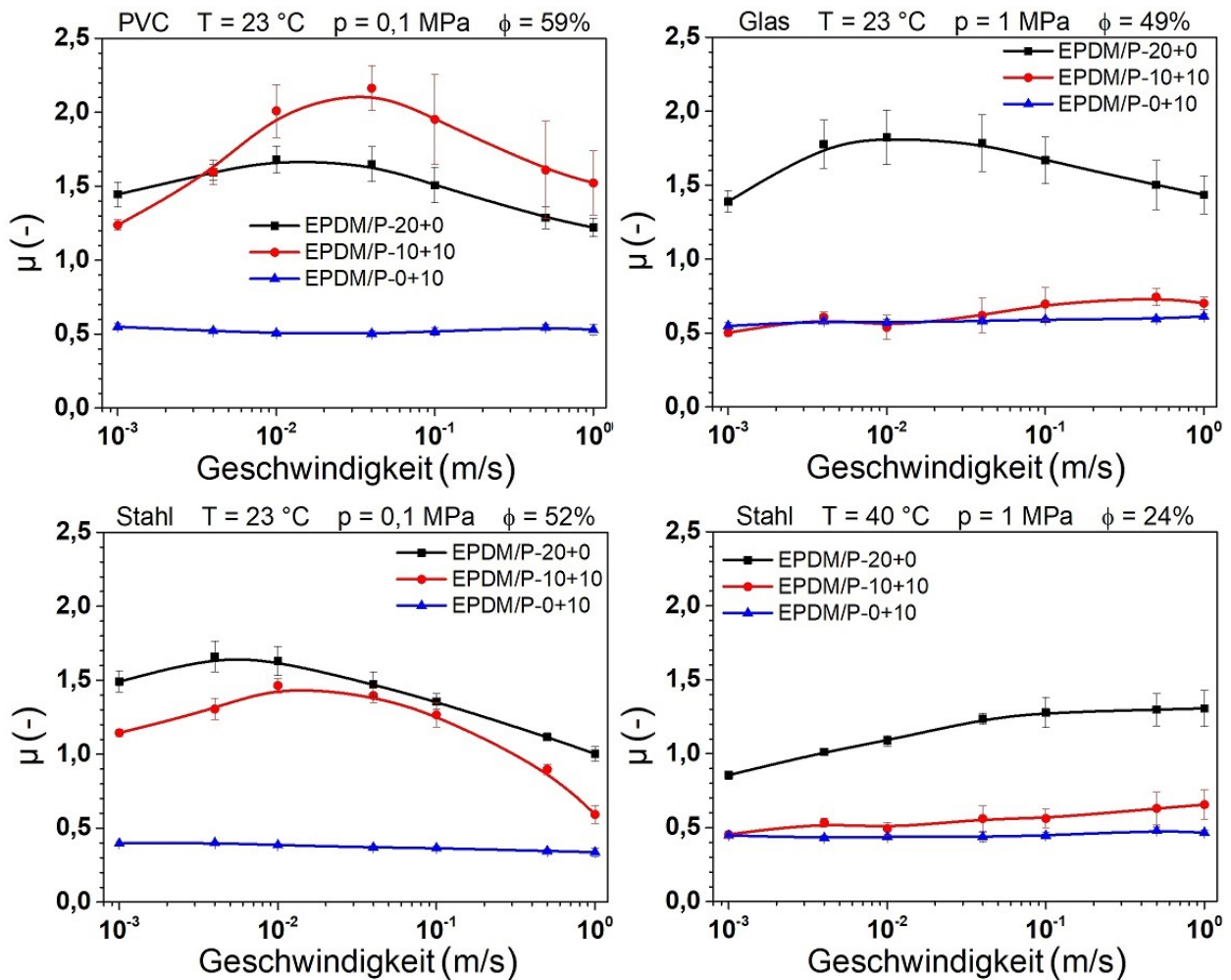


Abbildung 5.52: Ausgewählte Reibmessungen der drei Mischungen des EPDM/Peroxid-Systems.

während sie beim niedrigeren Druck alle vergleichbar sind. Lediglich das Reibmaximum der Graphitmischungen ist leicht zu höheren Geschwindigkeiten verschoben. Innerhalb der Graphitmischungen ist EPDM S 1045 hervorzuheben, welche in allen Fällen leicht geringere Reibkoeffizienten aufweist als die Mischungen mit den beiden anderen Graphittypen.

Beim NBR/Schwefel-System funktioniert die Reibungsminimierung durch GnP auf Stahl und Glas ebenfalls sehr gut. Dabei ist beim geringen Druck der maximale Reibkoeffizient bei der Hybridmischung leicht geringer als bei der Graphenmischung (Abbildung 5.54). Es ist wieder bei Stahl und Glas eine Verschiebung des Reibmaximums zu höheren Geschwindigkeiten durch GnP zu erkennen. Das Verhalten auf PVC ist bei allen drei Mischungen sehr ähnlich, wobei die Hybridmischung wie schon beim EPDM/Schwefel-System die niedrigsten Reibkoeffizienten im experimentell untersuchten Geschwindigkeitsbereich hat.

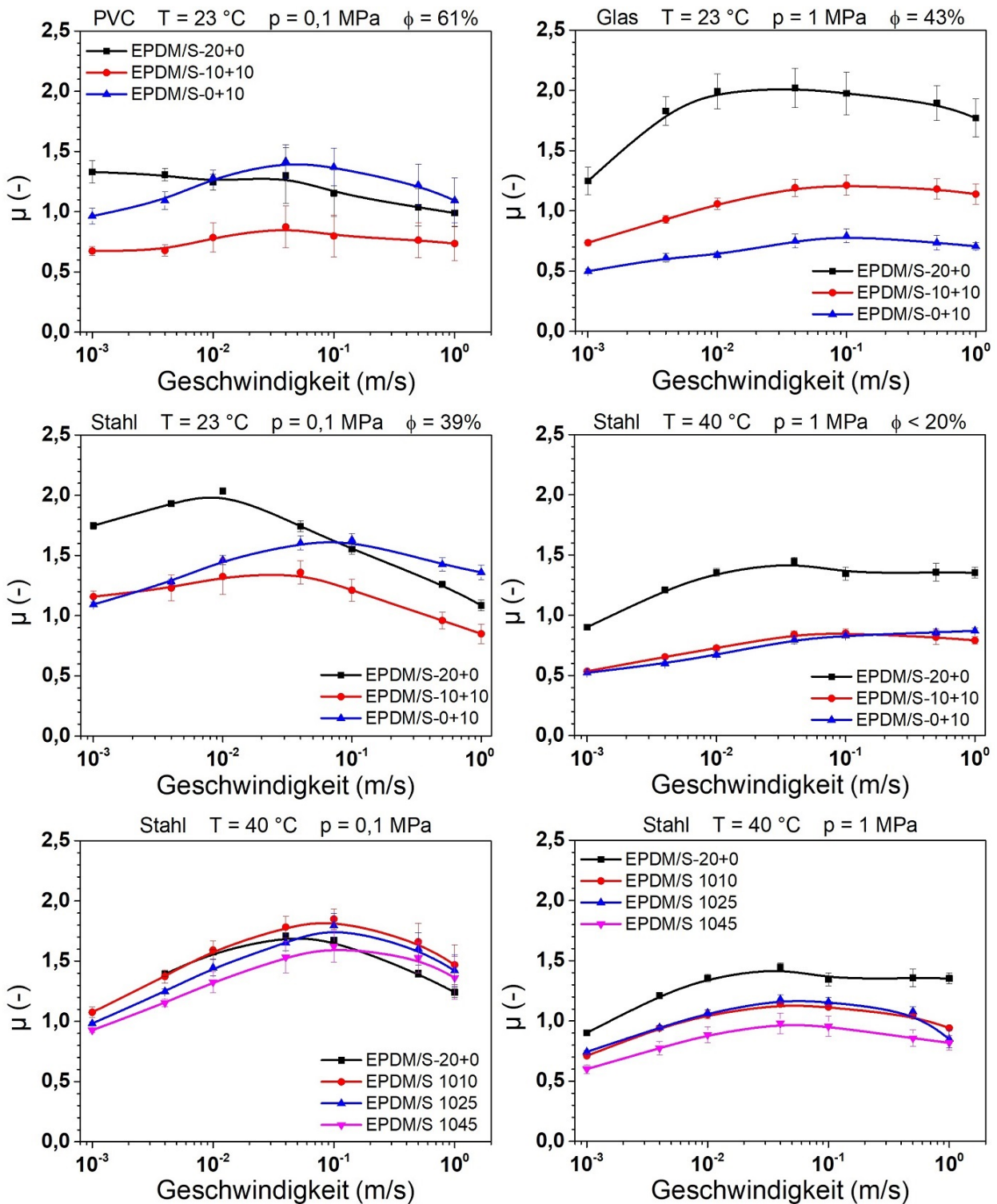


Abbildung 5.53: Ausgewählte Reibmessungen der sechs Mischungen des EPDM/Schwefel-Systems.

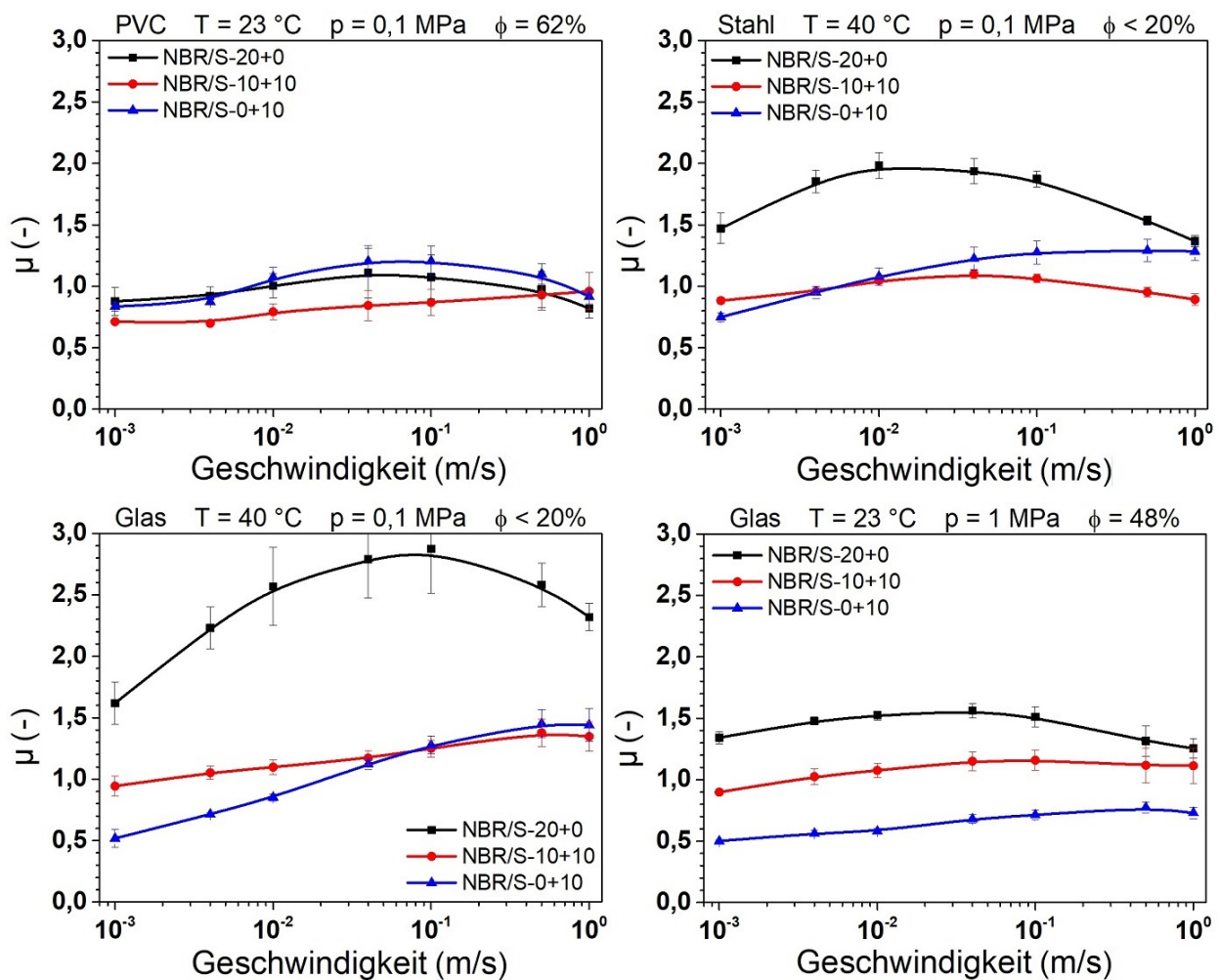


Abbildung 5.54: Ausgewählte Reibmessungen der drei Mischungen des NBR/Schwefel-Systems.

Beim NR-BR/Schwefel-System funktioniert die Reibungsminimierung durch GnP besonders auf Glas sehr gut, wo das Maximum des Reibkoeffizienten bei der Hybrid- und der Graphenmischung gleichermaßen von 3,2 auf 1,4 im Vergleich mit der Rußmischung verringert werden konnte (Abbildung 5.55). Auch auf Stahl sind die Reibkoeffizienten geringer. Bei der geringeren Temperatur in Kombination mit der geringeren Last ist das Reibmaximum der Graphenmischung zu höheren Geschwindigkeiten verschoben, während sich dessen Lage bei der Ruß- und der Hybridmischung kaum unterscheidet. Dieses Verhalten findet sich sehr ähnlich auch auf PVC wieder.

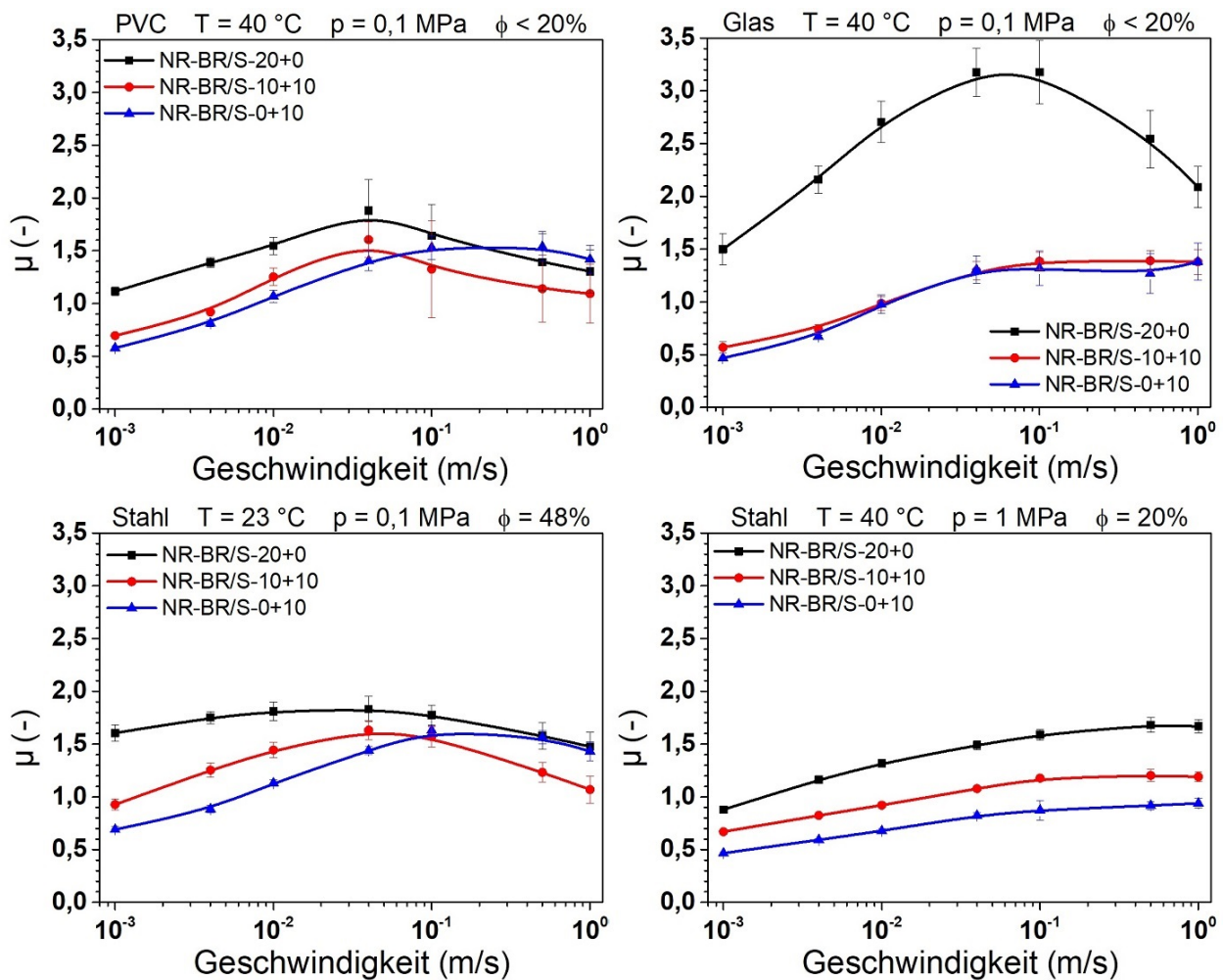


Abbildung 5.55: Ausgewählte Reibmessungen der drei Mischungen des NR-BR/Schwefel-Systems.

### 5.3.4 Reibsimulationen

Mit Hilfe der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Theorie zur Gummireibung von *Klüppel* und *Heinrich* [82] wurden die Gleitreibungskoeffizienten, unterschieden nach Adhäsions- und Hysteresanteil, in Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit unter trockenen Bedingungen simuliert und mit den gemessenen Werten verglichen. Dazu wurden die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse der Gummimischungen und der Oberflächenrauheitsmessungen des Stahls verwendet. Als Parameter wurden eine Temperatur von 23 °C und eine Last von 0,1 MPa festgelegt. Die Oberfläche des Gummis wurde hierbei der Theorie entsprechend als ideal glatt angenommen. Das Ergebnis für die Systeme NBR/Schwefel und NR-BR/Schwefel mit Stahl als Gegenlauffläche ist in Abbildung 5.56 dargestellt. Als Vergleich sind Nassreibungskoeffizienten mit Seifenwasser mit einem 5%-igen Tensidanteil als Schmierstoff gezeigt.

Beim NBR steigt durch die Zugabe von GnP in der Mischung zwar die Hysteresereibung, jedoch sinkt die Adhäsionsreibung deutlich, sodass in der Summe die Gleitreibungskoeffizienten mit GnP in der Mischung wesentlich niedriger sind. Es besteht bei den jeweiligen Mischungen keine Korrelation zwischen dem Verlustmodul in Abbildung 5.48 bei der entsprechenden Frequenz und dem Hysteresemaximum. Die Graphenmischung hat durch ein deutlich höheres Hysteresemaximum als die Hybridmischung auch ein höheres Reibmaximum. Während sich die Lage des Hysteresemaximums bzgl. der Geschwindigkeit nicht ändert, verschiebt sich das Adhäsionsmaximum durch die Zugabe von GnP um knapp eine Dekade zu höheren Geschwindigkeiten. Die Nassreibungswerte, die höher sind als die der Hysteresereibung, zeigen, dass trotz des Seifenwassers noch deutliche Adhäsionsanteile vorhanden sind, besonders wenn Ruß in der Mischung vorhanden ist.

Beim NR-BR ändert sich die Hysteresereibung nicht, die Adhäsionsreibung sinkt nur leicht. Das führt insgesamt zu einem geringeren Rückgang der Reibwerte durch Zugabe von GnP in der Mischung als bei NBR. Auch beim NR-BR kann keine Korrelation zwischen dem Verlustmodul in Abbildung 5.49 und der Hysteresereibung hergestellt werden. Die Lage des Adhäsionsmaximums verschiebt sich bei geringerem Rußanteil sukzessive um eine Dekade zu höheren Geschwindigkeiten, vergleichbar mit der Situation bei NBR. Bedingt durch den durchgängig niedrigen Hystereseeanteil besitzen auch die Nassreibungswerte hauptsächlich Adhäsionsanteile.

Die Simulation liefert bei NR-BR erst ab einer Geschwindigkeit von  $4 \frac{mm}{s}$  Ergebnisse, weil nach Anwendung der Kontakttheorie die wahre Kontaktfläche an dieser Stelle zu kleineren Geschwindigkeiten hin eine Diskontinuität aufweist und somit die Reibwerte bei kleineren Geschwindigkeiten nicht mit der Theorie berechnet werden konnten. Beim NBR gilt dasselbe für Geschwindigkeiten  $< 50 \frac{\mu m}{s}$ . Für EPDM sowie auch für die Gegenauflflächen Glas und PVC konnte die wahre Kontaktfläche generell nicht mit der Kontakttheorie berechnet werden und somit auch keine Gleitreibungskoeffizienten. Bei den Gegenauflflächen ist die zu glatte Oberfläche der Grund, bei PVC kommt hinzu, dass die Oberfläche aufgrund der geringeren Härte nicht mehr als starr angenommen werden kann.

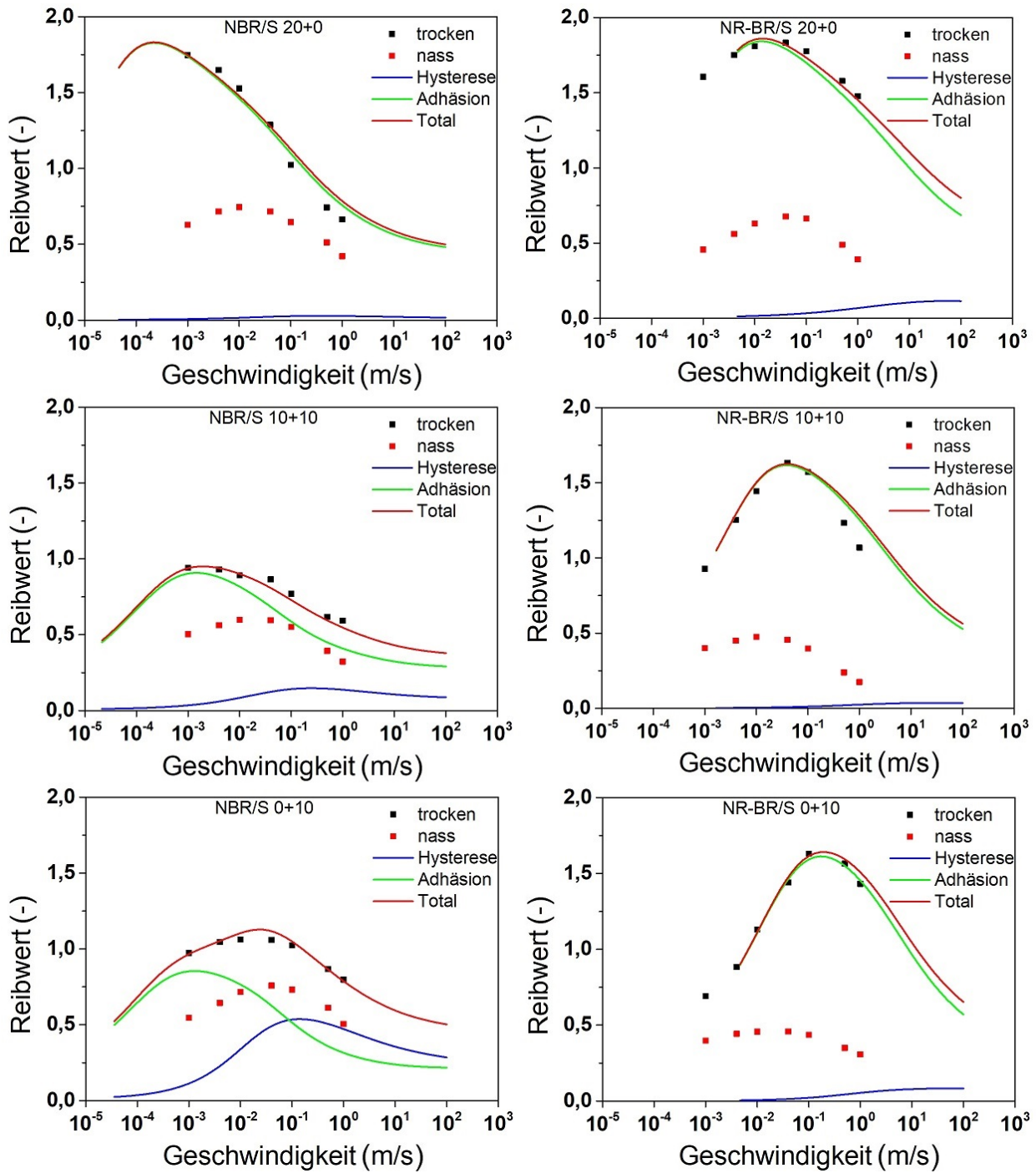


Abbildung 5.56: Simulation der Adhäsions- und Hysteresereibung auf Stahl bei 23 °C und 0,1 MPa von NBR S (links) und NR-BR S (rechts). Von oben nach unten: 20+0, 10+10, 0+10. Für die Messungen unter nassen Bedingungen wurde Seifenwasser mit einem 5%-igen Tensidanteil verwendet.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Für drei verschiedene Anwendungen, in denen Elastomere eine wichtige Rolle spielen, wurden tribologische Modellsysteme entwickelt, um deren Verhalten nachstellen und charakterisieren zu können. Zu diesen Anwendungen gehörten erstens RWDR bei einem oszillierenden Betrieb der Welle, zweitens Dichtungen in Bremszylindern und drittens verschiedene Elastomerbauteile mit schichtförmigen, kohlenstoffbasierten Nano-Füllstoffen. Die beiden erstgenannten Anwendungen werden im Betrieb zur Minimierung der Reibung mit einem flüssigen Schmierstoff verwendet, wobei sich deren Viskosität deutlich unterscheidet: Bei den RWDR sind die eingesetzten Öle um Größenordnungen viskoser als die in Bremszylindern verwendeten Bremsflüssigkeiten. Bei der letztgenannten Anwendung hingegen wurden speziell Elastomerbauteile untersucht, die in der Anwendung ohne flüssige Schmierstoffe auskommen müssen. Hier sollen die eingesetzten Füllstoffe zu einer Reibungsminimierung führen. Für jedes Modellsystem wurden zuerst die beteiligten Materialien charakterisiert. Dafür wurden physikalische und dynamisch-mechanische Prüfungen der Elastomere, Viskositätsmessungen der Schmierstoffe und Messungen der Oberflächenrauheit der Gegenauflflächen durchgeführt sowie die Grenzflächenenergien aller Materialien bestimmt. Abschließend wurden umfassende Reibmessungen durchgeführt, um ein besseres Verständnis für das tribologische Verhalten der Systeme zu erzielen.

Bzgl. der RWDR im oszillierenden Reibkontakt lag der Fokus insbesondere auf deren Reibverhalten bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten im Bereich der Grenz- und Mischreibung. Dafür wurden tribologische Messungen der Gleit- und Haftreibung durchgeführt und die Ergebnisse mit den Daten aus der Charakterisierung der beteiligten Materialien verglichen. Zusätzlich wurden aus den Grenzflächenenergien die Spreitparameter berechnet und Simulationen der Bedingungen im Reibkontakt für ein besseres Verständnis der Messergebnisse erstellt.

Aus den vorliegenden Messungen wird deutlich, dass der RWDR bei oszillierendem Betrieb der Welle immer wieder den Grenz- und Mischreibungsbereich durchläuft, in dem er sowohl Kontakt zur Welle als auch nennenswerte Reibkoeffizienten hat. Dieser Bereich ist ausgeprägter für Gegenauflflächen mit höherer Oberflächenrauheit und kann zu einer höheren Belastung des Bauteils führen als bei einer kontinuierlich rotierenden Welle. Durch

eine Aufrauung der Gummioberfläche kann dem entgegengewirkt werden. Außerdem treten signifikant höhere Haftreibwerte nach einem längeren Stillstand der Welle ab etwa 5 min auf, wenngleich diese nur kurzzeitig wirken. Die Ausprägung dieser Haftreibwerte konnte in vielen Fällen durch Korrelation mit der Größe von Trockenkontakten vorhergesagt werden. Dazu wurden mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen die Grenzflächenenergien der beteiligten Materialien berechnet und aus diesen wiederum der Spreitparameter. Zusammen mit der dynamischen Viskosität und minimalen Schmierfilmdicke des Schmierstoffs und des Elastizitätsmoduls des Gummis konnte so in erster Näherung die Vergrößerung von Trockenkontakten beim Stillstand berechnet werden. Die treibende Kraft dahinter sind die Grenzflächenenergien der beteiligten Materialien, die eine möglichst geringe Summe anstreben. Die Vorhersage traf nicht in allen Fällen zu, möglicherweise auch weil die Größe der Trockenkontakte nur mit deutlichen Unsicherheiten berechnet werden konnte aufgrund der Ungenauigkeiten beim Spreitparameter wegen der sensitiven Kontaktwinkelmessungen. Hier könnte eine Alternative Abhilfe schaffen, bei der durch eine Messung der Höhe  $H$  und des Radius  $R$  eines Tropfens zwischen einem Elastomer und einer Gegenauflfläche mittels Interferenzmikroskopie der Spreitparameter mit Hilfe der Gleichung 3.57 direkt bestimmt werden kann (siehe dazu Abbildung 3.20). Dafür muss die Gegenauflfläche aber transparent sein. Die Oberflächenenergie kann z. B. durch Silanisierung geändert werden [136].

Durch eine Auftragung der Gleitreibwerte unter Verwendung der Hersey-Zahl konnte durch Eliminierung der Messparameter Druck, dynamische Viskosität und Geschwindigkeit eine Masterkurve erstellt werden. Mit dieser Methode können Messungen miteinander verglichen werden, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Dafür sollten sich im untersuchten Temperaturbereich die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Gummis nicht zu stark ändern, weil deren Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt wird und insbesondere bei direktem Kontakt zwischen Elastomer und Gegenauflfläche im Grenz- und Mischreibungsbereich Abweichungen auftreten.

Die Druckverteilung und der Verlauf der Schmierfilmdicke im Reibkontakt konnten zwar für die Komponenten des verwendeten tribologischen Modells simuliert werden, allerdings nur für eine Bewegungsrichtung senkrecht zum Linienkontakt zwischen dem Elastomer und der Gegenauflfläche. Eine Übertragung der Ergebnisse aus der theoretischen Untersuchung des Schmierungsmechanismus auf die Bewegungsrichtung, wie sie bei RWDR vorkommt, eine Erweiterung der Hysterese-Reibtheorie auf geschmierte Systeme im Grenz- und Mischreibungsbereich und die Vorhersage für einen experimentell nicht zugänglichen Geschwindigkeitsbereich sollte Gegenstand weiterführender Forschung sein.

Bzgl. der Dichtungen in Bremszylindern lag der Fokus auf dem Einfluss verschiedener

Bremsflüssigkeiten auf das ansonsten selbe Bremssystem. Die Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen und die Grenzflächenenergien haben gezeigt, dass der geringe gemessene Unterschied der untersuchten Bremsflüssigkeiten in beiden Größen nicht mit den Erfahrungen aus der praktischen Anwendung korreliert, wo die Bremsflüssigkeiten ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen. Insgesamt konnte kein chemischer Einfluss identifiziert werden, welcher die Unterschiede in der Anwendung erklärt. Darüber hinaus wurde der Gleitreibungskoeffizient sowohl bei stationären Geschwindigkeiten als auch unter oszillierenden Bedingungen untersucht sowie Haftreibungsmessungen bei kurzen Stillstandszeiten durchgeführt.

Bei den tribologischen Untersuchungen des Gleitreibwerts zeigte sich eine eindeutige Differenzierbarkeit zwischen den Bremsflüssigkeiten BF1 und BF2, wie sie auch in der Anwendung beobachtet wurde. BF1 zeigt hier bei oszillierender Reibbelastung höhere Standardabweichungen in einem bestimmten Frequenz-Last-Bereich als BF2, deren Standardabweichungen mit allen Oberflächen der Elastomerprüfkörper unauffällig sind. Dieses Ergebnis deutet auf eine höhere Affinität für Stick-Slip im Reibkontakt hin, wenn dieser mit BF1 geschmiert ist, aus denen sich störende Geräusche entwickeln können. Voraussetzung für diese Differenzierung scheint hier allerdings zu sein, dass die für die Messung benutzten Stahlkugeln vorher für einen gewissen Zeitraum bei hoher Temperatur in der entsprechenden Bremsflüssigkeit gelagert werden. Ohne diese Vorlagerung verschiebt sich das Auftreten der Vibrationen, abhängig von der Steifigkeit des Messsystems, nach außerhalb der festgelegten Messparameter. Außerdem muss eine gewisse Rauheit der Elastomeroberfläche vorhanden sein, wie die niedrigen Standardabweichungen mit DIK-1 auch für BF1 nahelegen. Es wird vermutet, dass die oszillierende Bewegung der Kugel, bei der die Reibkurve mit dem Gummi immer wieder den Grenz- und Mischreibungsbereich durchläuft, Schwingungen im Gummi verursacht. Diese Schwingungen werden normalerweise durch die viskoelastische Dissipation des Gummis gedämpft. Befindet sich das System jedoch bei einer Geschwindigkeit, wo die Reibkurve ein Gefälle hat, können sie sich verstärken und so zu Stick-Slip führen und Geräusche verursachen. Das Gefälle hierfür muss hinreichend stark sein, wobei auch andere Faktoren wie Temperatur, Druck, Kontaktgeometrie, Viskosität und die Systemsteifigkeit einen Einfluss haben [167]. Die Wellenlänge dieser Geräusche wird gleich der parallelen Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  der Oberflächenrauheit des Gummis angenommen, die während der „Stick-Phase“ abgeschält werden muss. Je nach Geschwindigkeit der Kugel besitzen die Geräusche dann eine bestimmte Frequenz, die bei glatteren Oberflächen höher ist und außerhalb des hörbaren Bereichs liegen kann. Zudem wird bei glatten Oberflächen bereits bei kleineren Geschwindigkeiten der hydrodynamische Bereich erreicht, wo die Kugel und der Gummi keinen direkten Kontakt mehr haben und so Geräusche vermieden werden. Im Fall von BF2 trägt das geringere

Gefälle der Reibkurve im Mischbereich zur Vermeidung von Stick-Slip auch bei den raueren Oberflächen von DIK-2 und DIK-3 bei.

Unabhängig davon haben die Messungen immer die höchsten Reibwerte für BF1 gezeigt. Dieses Ergebnis korreliert mit den Messungen des stationären Gleitreibwerts. Dort wurden für BF1 höhere Werte im Grenz- und Mischreibungsbereich gemessen als für BF2 und das Gefälle der Reibwerte im Mischreibungsbereich ist für BF1 größer als für BF2, was das Auftreten von Stick-Slip-Erscheinungen begünstigt.

Ein weiteres Problem für die Dichtungen in Bremszylindern ist neben der Geräuscentwicklung auch der Abrieb. Hier gibt es analog zur in dieser Arbeit untersuchten Problemstellung ebenfalls Bremsflüssigkeiten, bei denen mehr oder weniger Abrieb an den Dichtungen auftritt. Im Gegensatz zu einem auftretenden Geräusch ist aber der Abrieb schwieriger zu quantifizieren, weil er generell bei geschmierten Systemen mit glatten Gegenaufläichen sehr gering ist und sich die Oberfläche der Dichtung auch bei gewünschtem Verhalten ändert, z. B. durch Deformation infolge der Last oder durch leichte Quellung. Weil Abrieb im Gegensatz zu Geräuscentwicklung nicht nur Unbehagen verursacht, sondern vor allem sicherheitsrelevant werden kann, ist hier weitere Forschung notwendig.

Bzgl. der Elastomerbauteile mit schichtförmigen, kohlenstoffbasierten Nano-Füllstoffen lag der Fokus auf einem Vergleich ihrer tribologischen und mechanischen Eigenschaften zu Elastomerbauteilen mit Ruß als Füllstoff bei ansonsten gleicher Rezeptur. Es wurden Gleitreibmessungen bei stationären Geschwindigkeiten unter trockenen Bedingungen durchgeführt sowie für beispielhafte Systeme Reibsimulationen erstellt, um zwischen Adhäsions- und Hysteresereibung unterscheiden zu können.

Die in dieser Arbeit hergestellten Elastormischungen zeigen mit GnP als Füllstoff eine sehr gute Reibungsminimierung unter trockenen Bedingungen besonders auf Glas, aber auch auf Stahl als Gegenaufläiche. Das kann wesentlich dazu beitragen, Stick-Slip-Effekte, erhöhten Energieaufwand durch hohe Reibkräfte und höheren Verschleiß zu vermeiden. Die Reibsimulationen für die NBR- und NR/BR-Mischungen lassen darauf schließen, dass durch die GnP vor allem die Adhäsionsreibung unterdrückt wird. Der genaue Mechanismus ist wegen der fehlenden Korrelation zum Verlustmodul unklar. Es wird vermutet, dass vor allem die GnP, aber auch die Flockengraphite, einen Festkörperschmierfilm zwischen dem Gummi und der Gegenaufläiche bilden und so die Adhäsion verringern.

In den dynamisch-mechanischen Eigenschaften zeigen Hybridsysteme mit GnP und Ruß als Füllstoff bei gleichem Füllstoffvolumenanteil in schwefelvernetzten Mischungen ein sehr ähnliches Verhalten im Vergleich zu Mischungen, die ausschließlich Ruß als Füllstoff enthalten. Auch Härte und Rückprallelastizität sind vergleichbar. Allerdings ist die Verstärkungswir-

kung deutlich verringert, was aus der geringeren Reißfestigkeit hervorgeht. Die Reißdehnung ist hier nur für EPDM erhöht. Auch ist der Abrieb auf rauen Gegenläufigen deutlich erhöht, was am fehlenden Füllstoffnetzwerk liegen könnte. Für Anwendungen im Kontakt mit glatten oder sehr glatten Gegenläufigen, wie Stahl oder Glas, ist dieser Wert aber nur bedingt aussagekräftig. Wird Peroxid als Vernetzer verwendet, scheinen die GnP die Vernetzung zu unterbinden, sodass keine Verstärkungswirkung erzielt wird.

Die untersuchten Elastomermischungen mit ausschließlich Flockengraphit als Füllstoff besitzen im Vergleich zu den Hybridmischungen eine etwas höhere Rückprallelastizität bei geringerer Reißfestigkeit und -dehnung. Die Härte entspricht der der Rußmischung, der Abrieb gegen abrasive Oberflächen ist aber noch etwas höher als der der Mischungen mit GnP. Eine Reibungsminimierung findet bei ihnen mit dem gewählten Füllstoffvolumenanteil von 15% und Stahl als Gegenläufige erst bei höheren Drücken statt. Bei einer Last von 1 MPa verringert sich im Fall von ABG 1045 der maximale Reibwert von 1,4 auf unter 1 im Gegensatz zur Rußmischung, weswegen ihr Einsatz dahingehend anwendungsspezifisch sein sollte.

In weiteren Messungen wurde schichtförmigen Nano-Füllstoffen außerdem eine Barrierewirkung nachgewiesen. Das trägt dazu bei, die Eigenschaften des Vulkanisats längerfristig zu erhalten, indem eine fortschreitende Verhärtung durch Alterung infolge thermisch induzierter Oxidation oder Weichmacheraustritt deutlich verlangsamt wird. Ein Grund hierfür ist die Erhöhung der mittleren freien Weglänge für Stoffe, die durch den Gummi diffundieren können, aufgrund der speziellen Geometrie der Füllstoffe.

Eine gute Dispersion der einzelnen Bestandteile einer Elastomermischung ist wichtig für ein homogenes Materialverhalten über das gesamte Bauteil hinweg. Die Dispersion der GnP und Flockengraphite konnte zwar nur qualitativ untersucht werden, dennoch war zu erkennen, dass sie im Gummi schlechter war als bei der Verwendung von Ruß als Füllstoff. Eine Herausforderung ist demnach, die Dispersion bei diesen speziellen Füllstoffen mit einer sehr geringen Schüttdichte zu verbessern. Eine Möglichkeit ist deren Dispergierung in einer Flüssigkeit vor der Hinzugabe in den Mischer, z. B. in einem ohnehin verwendeten Weichmacher. Werden keine Flüssigkeiten in der Mischung verwendet, sollten andere Möglichkeiten gefunden werden, damit die GnP und Graphite konkurrenzfähiger gegenüber den billigeren Rußen werden können. Zudem bedarf es weiterer Forschung, um den optimalen Anteil der GnP an der Mischung herauszufinden, gerade auch im Hinblick auf ihre Kosten.

Die zu erwartenden Vorteile durch Reibungsminimierung in bestimmten Systemen sind unstrittig. Anhand dieser drei Anwendungsbeispiele wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie sie zu erreichen ist. Eine Übertragung kann zweifelsohne für spezielle Fälle schwierig sein, jedoch wird sich die Mühe wegen der Kosten- und Energieeinsparung sicher lohnen.

## 7 Literatur

- [1] K. Holmberg und A. Erdemir. „Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions“. In: *Friction* 5.3 (2017), S. 263–284.
- [2] A. Erdemir. „Solid Lubricants and Self-lubricating Films“. In: *Modern Tribology Handbook*. Hrsg. von B. Bhushan. Boca Rato / London / New York / Washington: CRC Press, 2001, S. 787–826.
- [3] T. W. Scharf und S. V. Prasad. „Solid lubricants: a review“. In: *J. Mater. Sci.* 48.2 (2013), S. 511–531.
- [4] D. Berman, A. Erdemir und A. V. Sumant. „Graphene: a new emerging lubricant“. In: *Materials Today* 17.1 (2014), S. 31–42.
- [5] H. G. Elias. *Makromoleküle, Band 4: Anwendungen von Polymeren*. 6th. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [6] F. Sommer und A. Holzner. „Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive“. In: *Kautschuktechnologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. Hrsg. von F. Röthemeyer und F. Sommer. 3rd. München / Wien: Hanser, 2013, S. 259–391.
- [7] P. H. List und L. Hörhammer. *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis. 5. Band Chemikalien und Drogen (H-M)*. 4th. Berlin / Heidelberg / New York: Springer, 1976.
- [8] E. Niephaus, B. Müller, N. van Deenen, I. Lassowskat, M. Bonin, I. Finkemeier, D. Prüfer und C. Schulze Gronover. „Uncovering mechanisms of rubber biosynthesis in *Taraxacum koksaghyz* – role of cis-prenyltransferase-like 1 protein“. In: *The Plant Journal* 100.3 (2019), S. 591–609.
- [9] F. Röthemeyer und F. Sommer. „Einleitung“. In: *Kautschuktechnologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 3rd. München / Wien: Hanser, 2013, S. 1–12.
- [10] A. Sircar, M. L. Galaska, S. Rodrigues und R. P. Chartoff. „Glass Transition of Elastomers Using Thermal Analysis Techniques“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 72.3 (1999), S. 513–552.

- 
- [11] *Produktdatenblatt Buna CB 24*. Techn. Ber. Buna CB 24 Cabo. Arlanxeo Deutschland GmbH, Nov. 2016.
- [12] J. L. White und N. S. Lee. „Findets selbst raus“. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 43 (1990), S. 486.
- [13] F. Sommer und A. Holzner. „Aufbau, Herstellung und Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren“. In: *Kautschuktechnologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. Hrsg. von F. Röthemeyer und F. Sommer. 3rd. München / Wien: Hanser, 2013, S. 13–258.
- [14] *Produktdatenblatt PERBUNAN 3445 F*. Techn. Ber. LXS 04. Arlanxeo Deutschland GmbH, Jan. 2010.
- [15] *Produktdatenblatt Keltan2650*. Techn. Ber. LXS 10. Arlanxeo Deutschland GmbH, Sep. 2013.
- [16] *Produktdatenblatt Keltan4450*. Techn. Ber. LXS 11. Arlanxeo Deutschland GmbH, Nov. 2015.
- [17] *Produktdatenblatt DAI-EL G-704*. Techn. Ber. Düsseldorf: Daikin Chemical Europe GmbH, Jan. 2016.
- [18] A. Lang. „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Reibverhalten elastomerer Werkstoffe auf rauen Oberflächen“. Dissertation. Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover, Feb. 2018.
- [19] A. Limper. „Processing Aspects of Rubber Mixing“. In: *Mixing of Rubber Compounds*. München: Hanser, 2012, S. 47–69.
- [20] J.-P. Donnet, R. C. Bansal und M.-J. Wang. *Carbon Black*. 2nd. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [21] *Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products*. Techn. Ber. ASTM D1765. Pennsylvania: ASTM International, 2014.
- [22] International Carbon Black Association. *Carbon Black User's Guide*. [https://www.carbon-black.org/s/2016-ICBA-Carbon-Black-User-Guide\\_english.pdf](https://www.carbon-black.org/s/2016-ICBA-Carbon-Black-User-Guide_english.pdf). 2016.
- [23] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller. „Adsorption of gases in multimolecular layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), S. 309–319.
- [24] H. Batzer. *Polymere Werkstoffe. Band III: Technologie 2*. Stuttgart / New York: Georg Thieme, 1984.

- [25] A. Einstein. „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“. In: *Annalen der Physik* 324.2 (1906), S. 289–306.
- [26] E. J. Guth. „Theory of Filler Reinforcement“. In: *Journal of Applied Physics* 16.1 (1945), S. 20–25.
- [27] A. I. Medalia. „Morphology of aggregates: VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; Application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 32.1 (1970), S. 115–131.
- [28] A. I. Medalia. „Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 45.5 (1972), S. 1171–1194.
- [29] A. I. Medalia. „Elastic Modulus of Vulcanizates as Related to Carbon Black Structure“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 46.4 (1973), S. 877–896.
- [30] J. J. Rehner. „Theory of filler reinforcement in natural and synthetic rubber. The stresses in and about the particles“. In: *Journal of Applied Physics* 14.12 (1943), S. 638–644.
- [31] H. M. Smallwood. „Limiting law of the reinforcement of rubber“. In: *Journal of Applied Physics* 15.11 (1944), S. 758–766.
- [32] A. R. Payne. „A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 3.7 (1960), S. 127.
- [33] A. R. Payne. „Dynamic Mechanical Properties of Filler Loaded Vulcanisates“. In: *Rubber and Plastics Age* 42.8 (1961), S. 963–967.
- [34] A. R. Payne. „The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part I“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 6.19 (1962), S. 57–63.
- [35] A. R. Payne. „The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 6.21 (1962), S. 368–372.
- [36] A. R. Payne und W. F. Watson. „Carbon black structure in rubber“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 36.1 (1963), S. 147–155.
- [37] A. R. Payne. „Dynamic properties of heat-treated butyl vulcanizates“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 7.3 (1963), S. 873–885.
- [38] A. R. Payne. „Sinusoidal-strain dynamic testing of rubber products“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 36.2 (1963), S. 422–431.
- [39] A. R. Payne. „Effect of compression on the shear modulus of rubber“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 36.3 (1963), S. 675–681.



- 
- [40] A. R. Payne. „Strainwork dependence of filler-loaded vulcanizates“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 8.6 (1964), S. 2661–2686.
- [41] A. R. Payne. „Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9.6 (1965), S. 2273–2284.
- [42] A. R. Payne. „Dynamic properties of natural rubber containing heat-treated carbon blacks“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9.10 (1965), S. 3245–3254.
- [43] A. R. Payne, R. E. Whittaker und J. F. Smith. „Effect of vulcanization on the low-strain dynamic properties of filled rubbers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 16.5 (1972), S. 1191–1212.
- [44] L. Mullins. „Effect of Stretching on the Properties of Rubber“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 21.2 (1948), S. 281–300.
- [45] L. Mullins und N. R. Tobin. „Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9.9 (1965), S. 2993–3009.
- [46] L. Mullins. „Softening of Rubber by Deformation“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 42.1 (1969), S. 339–362.
- [47] M. Klüppel. „The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Vanishing Length Scales“. In: *Advanced Polymer Science* 164 (2003), S. 1–86.
- [48] M. Klüppel, J. Meier und M. Dämgen. „Modeling of stress softening and filler induced hysteresis of elastomer materials“. In: *Constitutive Models for Rubber IV*. Proceedings of the 4th European Conference for Constitutive Models for Rubber (ECCMR). Stockholm: P.-E. Austrell und L. Kari, 2005, S. 171–177.
- [49] P. Rose für xg sciences. *Company Overview Presentation*. [https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1435375/000161577416004806/s102925\\_ex99-1.htm](https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1435375/000161577416004806/s102925_ex99-1.htm). 2015.
- [50] M. Pahl, W. Gleißle und H.-M. Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. 4th. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 1995.
- [51] F. T. Trouton. „On the viscous traction and its relation to that of viscosity“. In: *Proceedings of the Royal Society A* 77.519 (1906), S. 426–440.
- [52] J. Kunz. „Die Querkontraktionszahl in der Konstruktionspraxis“. In: *KunststoffXtra* 6 (2011), S. 27–30.
- [53] G. Greaves, A. Greer, R. Lakes und T. Rouxel. „Poisson’s ratio and modern materials“. In: *Nature Materials* 10.11 (2011), S. 823–837.
-

- [54] K. Kölln. „Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern“. Dissertation. Christian-Albrechts-Universität Kiel, Juli 2004.
- [55] G. Mavko, T. Mukerji und J. Dvorkin. *The Rock Physics Handbook: Tools for Seismic Analysis of Porous Media*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [56] H. Meinhard. „Rheologische Untersuchungen zu Härteeindruckexperimenten im Nanometerbereich“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Jan. 1999.
- [57] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [58] E. Wiechert. „Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur“. In: *Annalen der Physik* 286.11 (1893), S. 546–570.
- [59] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, 1961.
- [60] J. D. Ferry und M. L. Williams. „Second approximation methods for determining the relaxation time spectrum of a viscoelastic material“. In: *Journal of Colloid Science* 7.4 (1952), S. 347–353.
- [61] M. L. Williams und J. D. Ferry. „Second approximation calculations of mechanical and electrical relaxation and retardation distributions“. In: *Journal of Polymer Science* 11.2 (1953), S. 169–175.
- [62] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry. „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids“. In: *Journal of the American Chemical Society* 77.14 (1955), S. 3701–3707.
- [63] M. Klüppel. „Evaluation of viscoelastic master curves of filled elastomers and applications to fracture mechanics“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.3 (2009), S. 035104.
- [64] B. Lorenz, W. Pyckhout-Hintzen und B. N. J. Persson. „Master curve of viscoelastic solid: using causality to determine the optimal shifting procedure, and to test the accuracy of measured data“. In: *Polymer* 55.2 (2014), S. 565–571.
- [65] M. Klüppel und J. Fritzsche. „Structural dynamics and interfacial properties of elastomer nano-composites“. In: *Proc. of the 17th International Committee on Composite Materials*. ICCM. Edinburgh, 2009.
- [66] M. Klüppel und J. Fritzsche. „Viscoelastic properties of filler reinforced elastomers“. In: *Constitutive Models for Rubber VI*. Hrsg. von G. Heinrich, M. Kaliske, A. Lion und S. Reese. 1st. London: CRC Press, 2010, S. 111–118.

- 
- [67] J. Fritzsche und M. Klüppel. „Structural dynamics and interfacial properties of filled-reinforced elastomers“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.3 (2011), S. 035104.
- [68] A. Lang und M. Klüppel. „Influences of temperature and load on the dry friction behaviour of tire tread compounds in contact with rough granite“. In: *Wear* 380.C (2017), S. 15–25.
- [69] A. Le Gal, X. Yang und M. Klüppel. „Evaluation of sliding friction and contact mechanics of elastomers based on dynamic-mechanical analysis“. In: *The Journal of Chemical Physics* 123.1 (2005), S. 014704.
- [70] R. de Laer Kronig. „On the Theory of Dispersion of X-Rays“. In: *Journal of the Optical Society of America* 12.6 (1926), S. 547–557.
- [71] H. A. Kramers. „La diffusion de la lumière par les atomes“. In: *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, Como 2* (1927), S. 545–557.
- [72] W. Geyer. *Der Einfluss geometrischer Reibflächen-Rauhigkeitsformen auf das trockene und nasse Reibverhalten von Gummi*. Automobilindustrie I / II, S. 41. 1972.
- [73] D. F. Moore. *The friction and lubrication of elastomers*. 1st. Oxford / New York: Pergamon Press, 1972.
- [74] D. F. Moore und W. Geyer. „A review of adhesion theories for elastomers“. In: *Wear* 22.2 (1972), S. 113–141.
- [75] H. W. Kummer. *Unified Theory of Rubber and Tire Friction*. 1st. State College: Pennsylvania State University, College of Engineering, 1966.
- [76] C. A. de Coulomb. „Théorie des machines simples“. In: *Mémoires de Mathématique et de Physique* 10 (1785), S. 116–332.
- [77] L. Busse. „Investigation, Prediction and Control of Rubber Friction and Stick-Slip: Experiment, Simulation, Application“. Dissertation. Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover, Juli 2012.
- [78] J. A. Greenwood und D. Tabor. „The Friction of Hard Sliders on Lubricated Rubber: The Importance of Deformation Losses“. In: *Proceedings of The Physical Society* 71.6 (1958), S. 989–1001.
- [79] K. A. Grosch. „The Relation between Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber“. In: *Proceedings of the Royal Society A* 274.1356 (1963), S. 21–39.
- [80] G. Heinrich. „Hysteresis Friction of Sliding Rubbers on Rough and Fractal Surfaces“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 70.1 (1997), S. 1–14.
-

- [81] N. Amino und Y. Uchiyama. „Relationships Between the Friction and Viscoelastic Properties of Rubber“. In: *Tire Science and Thechnology* 28.3 (2000), S. 178–195.
- [82] M. Klüppel und G. Heinrich. „Rubber friction on self-affine road tracks“. In: *Rubber Chemistry and Technology* 73.4 (2000), S. 578–606.
- [83] B. N. J. Persson. „Theory of Rubber Friction and Contact Mechanics“. In: *Journal of Chemical Physics* 115.8 (2001), S. 3840–3843.
- [84] A. Le Gal und M. Klüppel. „Investigation and Modelling of Adhesion Friction on Rough Surfaces“. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 59.6 (2006), S. 308–315.
- [85] A. Le Gal. „Investigation and Modelling of Rubber Stationary Friction on Rough Surfaces“. Dissertation. Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover, Aug. 2007.
- [86] A. Le Gal und M. Klüppel. „Investigation and modelling of rubber stationary friction on rough surfaces“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.1 (2008), S. 015007.
- [87] A. Le Gal, L. Guy, G. Orange, Y. Bomal und M. Klüppel. „Modelling of sliding friction for carbon black and silica filled elastomers on road tracks“. In: *Wear* 264.7-8 (2008), S. 606–615.
- [88] B. B. Mandelbrot. *Die fraktale Geometrie der Natur*. 1st. Basel: Birkhäuser, 1991.
- [89] Z. Rado. „A study of road surface texture and its relationship to friction“. Dissertation. Pennsylvania State University, Dez. 1994.
- [90] E. J. Schramm. „Reibung von Elastomeren auf rauen Oberflächen und Beschreibung von Nassbremseigenschaften von PKW-Reifen“. Dissertation. Universität Regensburg, Juli 2002.
- [91] S. Westermann, F. Petry, R. Boes und G. Thielen. „Experimental investigations into the predictive capabilities of current physical rubber friction theories“. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 57.12 (2004), S. 645–650.
- [92] N. Wiener. „Generalized harmonic analysis“. In: *Acta Mathematica* 55.1 (1930), S. 117–258.
- [93] A. Chintschin. „Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse“. In: *Mathematische Annalen* 109.1 (1934), S. 604–615.
- [94] H. Hertz. „Über die Berührung fester elastischer Körper“. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 92.1 (1882), S. 156–171.
- [95] J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson. „Contact of nominally flat surfaces“. In: *Proceedings of the Royal Society A* 295.1442 (1966), S. 300–319.

- 
- [96] G. Romano. *Advanced experimental investigations and finite element analysis of rubber friction on model surfaces and rough substrates*. Göttingen: Cuvillier, 2017.
- [97] A. Bunde und S. Havlin. *Fractals in Science*. 1st. Berlin / Heidelberg / New York: Springer, 1994.
- [98] A. Bunde und S. Havlin. *Fractals and Disordered Systems*. 2nd. Berlin / Heidelberg / New York: Springer, 1996.
- [99] M. Barquins. „Adherence, friction and wear of rubber-like materials“. In: *Wear* 158.1-2 (1992), S. 87–117.
- [100] P. G. de Gennes. „Soft Adhesives“. In: *Langmuir* 12.19 (1996), S. 4497–4500.
- [101] B. N. J. Persson und E. A. Brener. „Crack Propagation in Viscoelastic Solids“. In: *Physical Review E* 71.3 (2005), S. 036123.
- [102] A. I. Petrusevich. „Fundamental conclusions from the contact-hydrodynamic theory of lubrication“. In: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* 2 (1951), S. 209–223.
- [103] H. A. Spikes. „Sixty years of EHL“. In: *Lubrication Science* 18.4 (2006), S. 265–291.
- [104] O. Reynolds. „On the theory of lubrication and its application to Mr. Beauchamp tower’s experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil“. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 177 (1886), S. 157–234.
- [105] R. Stribeck. „Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager“. In: *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure* 46 (1902), S. 1341–1348, 1432–1438, 1463–1470.
- [106] H. Wittel, D. Jannasch, J. Voßiek und C. Spura. *Roloff/Matek Maschinenelemente*. 23rd. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017.
- [107] R. Eötvös. „Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen“. In: *Annalen der Physik* 263.3 (1886), S. 448–459.
- [108] A. Einstein. „Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös“. In: *Annalen der Physik* 339.1 (1911), S. 165–169.
- [109] J. E. Lennard-Jones und J. Corner. „The calculation of surface tension from intermolecular forces“. In: *Transactions of the Faraday Society* 36.2 (1940), S. 1156–1162.
- [110] W. Ramsay und J. Shields. „The Molecular Complexity of Liquids“. In: *Journal of the Chemical Society, Transactions* 63 (1893), S. 1089–1109.
-

- [111] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli und J. W. Drelich. „Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology“. In: *Surface Innovations* 5.1 (2017), S. 3–8.
- [112] T. Young. „An Essay on the Cohesion of Fluids“. In: *Philosophical Transactions* 95 (1805), S. 65–87.
- [113] A. L. V. Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris: Gauthier-Villars, 1805.
- [114] L. A. Girifalco und R. J. Good. „A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 61.7 (1957), S. 904–909.
- [115] F. London. „Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte“. In: *Zeitschrift für Physik* 63.3-4 (1930), S. 245–279.
- [116] D. Meschede. „Festkörperphysik“. In: *Gerthsen Physik*. 22nd. Berlin / Heidelberg / New York: Springer, 2004, S. 809–893.
- [117] DataPhysics Instruments GmbH. *Dispersive & polar parts of the surface energy and surface tension*. <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/dispersive-polar-parts>. 2022.
- [118] G. Wolansky und A. Marmur. „The actual contact angle on a heterogeneous rough surface in three dimensions“. In: *Langmuir* 14.18 (1998), S. 5292–5297.
- [119] C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni und M. Morra. „An experimental procedure to obtain the equilibrium contact angle from the Wilhelmy method“. In: *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies Nouvelles* 56.1 (2001), S. 9–22.
- [120] R. N. Wenzel. „Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (1936), S. 988–994.
- [121] A. Marmur und E. Bittoun. „When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations“. In: *Langmuir* 25.3 (2009), S. 1277–1281.
- [122] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York: Springer, 2004.
- [123] A. B. D. Cassie und S. Baxter. „Wettability of porous surfaces“. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546–551.
- [124] D. Quéré. „Non-sticking Drops“. In: *Reports on Progress in Physics* 68.11 (2005), S. 2495–2532.

- 
- [125] A. B. D. Cassie. „Contact Angles“. In: *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948), S. 11–16.
- [126] C. W. Karl, A. Lang, A. Stoll, A. Weiße, M. Stoll und M. Klüppel. „Tribological properties of varnished elastomers - Part 1: Characterization of the surfaces by the modified Wilhelmy method“. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 65.4 (2012), S. 44–49.
- [127] J. Drelich. „The effect of drop (bubble) size on contact angle at solid surfaces“. In: *Journal of Adhesion* 63.1-3 (1997), S. 31–51.
- [128] A. Marmur. „Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 136.1-2 (1998), S. 209–215.
- [129] E. Bittoun und A. Marmur. „Chemical nano-heterogeneities detection by contact angle hysteresis: theoretical feasibility“. In: *Langmuir* 26.20 (2010), S. 15933–15937.
- [130] C. W. Karl und M. Klüppel. „Characterization of elastomers by wetting: roughness and chemical heterogeneity“. In: *Chemické listy* 105.S3 (2011), S. 275–277.
- [131] H. Kamusewitz, W. Possart und D. Paul. „The relation between young’s equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156.1-3 (1999), S. 271–279.
- [132] C. Redon, F. Brochard-Wyart und F. Rondelez. „Dynamics of dewetting“. In: *Physical Review Letters* 66.6 (1991), S. 715–718.
- [133] G. Reiter. „Dewetting of thin polymer films“. In: *Physical Review Letters* 68.1 (1992), S. 75–78.
- [134] F. Brochard-Wyart und P.-G. De Gennes. „Dynamics of partial wetting“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 39 (1992), S. 1–11.
- [135] P. Martin und F. Brochard-Wyart. „Dewetting at soft interfaces“. In: *Physical Review Letters* 80.15 (1998), S. 3296–3299.
- [136] P. Martin, P. Silberzan und F. Brochard-Wyart. „Sessile Droplets at a Solid/Elastomer Interface“. In: *Langmuir* 13.18 (1997), S. 4910–4914.
- [137] A. I. Medalia. „Morphology of aggregates: I. Calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocs“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 24.3 (1967), S. 393–404.
- [138] Carl Zeiss NTS GmbH. *LIBRA 120 PLUS Broschüre*. [https://investigacion.us.es/docs/web/files/libra\\_120\\_plus\\_brochure.pdf](https://investigacion.us.es/docs/web/files/libra_120_plus_brochure.pdf).
-

- [139] DIN ISO 7619-1. *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Eindringhärte - Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte)*. 2012.
- [140] DIN 53512. *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung der Rückprall-Elastizität (Schob-Pendel)*. 2000.
- [141] DIN EN ISO 1183-1. *Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren*. 2013.
- [142] DIN ISO 4649. *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Abriebwiderstandes mit einem Gerät mit rotierender Zylindertrommel*. 2014.
- [143] DIN 53504. *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch*. 2017.
- [144] DIN ISO 34-1. *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Weiterreißwiderstandes - Teil 1: Streifen-, winkel- und bogenförmige Probekörper*. 2016.
- [145] P. J. Flory und J. Rehner. „Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity“. In: *Journal of Chemical Physics* 11.11 (1943), S. 512–520.
- [146] P. J. Flory und J. Rehner. „Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling“. In: *Journal of Chemical Physics* 11.11 (1943), S. 521–526.
- [147] G. G. Stokes. „On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums“. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9.2 (1851), S. 8–106.
- [148] O. Reynolds. „An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels“. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 174 (1883), S. 935–982.
- [149] G. I. Taylor. „Stability of a Viscous Liquid contained between Two Rotating Cylinders“. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 223 (1923), S. 289–343.
- [150] DIN 10020. *Begriffsbestimmung für die Einteilung der Stähle*. 2000.
- [151] DIN EN 10083-2. *Vergütungsstähle - Teil 2: Technische Lieferbedingungen für unlegierte Stähle*. 2006.
- [152] DIN EN ISO 683-17. *Für eine Wärmebehandlung bestimmte Stähle, legierte Stähle und Automatenstähle - Teil 17: Wälzlagerstähle*. 2015.



- 
- [153] DIN EN 10088-3. *Nichtrostende Stähle - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung*. 2014.
- [154] DIN EN ISO 4957. *Werkzeugstähle*. 2018.
- [155] DIN EN ISO 25178-2. *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*. 2012.
- [156] C. W. Karl, A. E. Krauklis, A. Lang und U. Giese. „Characterization of Rough PTFE Surfaces by the Modified Wilhelmy Balance Technique“. In: *Polymers* 12.7 (2020), S. 1528.
- [157] D. K. Owens und R. C. Wendt. „Estimation of the surface free energy of polymers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 13.8 (1969), S. 1741–1747.
- [158] G. Ström, M. Fredriksson und P. I. Stenius. „Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 119.2 (1987), S. 352–361.
- [159] DIN 5401. *Wälzlager - Kugeln für Wälzlager und allgemeinen Industriebedarf*. 2002.
- [160] P. A. Ciullo und N. Hewitt. *The Rubber Formulary*. Norwich: William Andrew, 1999.
- [161] *Werkstoff 72 NBR 902*. Techn. Ber. Freudenberg Sealing Technologies, Apr. 2015.
- [162] *Werkstoff 75 FKM 585*. Techn. Ber. Freudenberg Sealing Technologies, Dez. 2012.
- [163] H. Watter. „Fluide und Fluideigenschaften“. In: *Hydraulik und Pneumatik*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017, S. 7–53.
- [164] K. Herrebrugh. „Solving the incompressible and isothermal problem in elastohydrodynamic lubrication through an integral equation“. In: *Journal of Lubrication Technology* 90.1 (1968), S. 262–270.
- [165] J. Fritzsche. „Haftkräfte zwischen technisch rauen Oberflächen“. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Okt. 2016.
- [166] M. D. Hersey. „The laws of lubrication of horizontal journal bearings“. In: *Journal of the Washington Academy of Sciences* 4.19 (1914), S. 542–552.
- [167] S. A. Breitner, A. Lang, M. Klüppel, U. Giese und M. Hilden. „How to Avoid Stick-Slip and Noise of Lubricated Rubber Seals in Car Braking Systems“. In: *Constitutive Models for Rubber XII*. Proceedings of the 12th European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR 2022). London: CRC Press, 2022, S. 187–192.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Stephan Alexander Breitner
Geburtsdatum	23.08.1986
Geburtsort	Berlin

## Berufserfahrung

Seit 06/2023	Verfahrensmanager bei der DAkkS GmbH in Berlin
09/2022 - 05/2023	Technischer Angestellter bei der ColVisTec AG in Berlin
01/2017 - 08/2021	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DIK e. V. in Hannover

## Ausbildung

07/2018 - 09/2023	Promotion an der Leibniz-Universität Hannover
04/2013 - 02/2016	Masterstudium Physik an der TU Berlin
10/2006 - 03/2013	Bachelorstudium Physik an der TU Berlin
08/1996 - 06/2005	Abitur am Friedrich-Engels-Gymnasium Berlin

# Publikations- und Vortragsliste

## Publikationen:

S. A. Breitner, A. Lang, M. Klüppel, U. Giese, M. Hilden, How to Avoid Stick-Slip and Noise of Lubricated Rubber Seals in Car Braking Systems, Constitutive Models for Rubber XII, 2022, S. 187-192.

## Vorträge:

01.07.2021: Friction behaviour of hydrodynamic rubber-metal-contacts using liquids with different properties, DKG Elastomer Symposium.

21.05.2019: Verbesserung der Verschleißfestigkeit von Radialwellendichtungen im oszillierenden Reibkontakt, DKG-Jahrestagung 2019, Nürnberg.

24.04.2018: Improvement of the wear resistance of sealing materials in oscillating friction contact, North European Rubber Ph.D.-Seminar, Lodz.