

# **IVW - Schriftenreihe Band 132**

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

**Eugen Padenko**

**PBI-Hochleistungsbeschichtungen  
für verschleißbeanspruchte  
Funktionsflächen**

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH  
Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer  
Erwin-Schrödinger-Straße  
TU Kaiserslautern, Gebäude 58  
67663 Kaiserslautern  
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern  
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2019

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.  
ISSN 1615-021X  
ISBN 978-3-944440-29-3

# **PBI-Hochleistungsbeschichtungen für verschleißbeanspruchte Funktionsflächen**

Dem Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades

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

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Eugen Padenko  
aus Nishnewartowsk

2018

Tag der mündlichen Prüfung:	14.02.2019
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. P. Mitschang
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. U. Breuer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. K. Friedrich
3. Berichterstatter:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. P.L. Geiß

D 386

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer für die Betreuung dieser Arbeit, sowie für die Förderung meiner Person danken. Darüber hinaus gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. h.c. mult. Klaus Friedrich, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß sowie Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang für die Übernahme des Koreferats bzw. des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. József Karger-Kocsis für die hilfreichen Fachgespräche und die gute Zusammenarbeit bedanken. Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. Bernd Wetzels und Andreas Gebhard für die stetige Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen zu verschiedensten Herausforderungen in dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank richtet sich an meine Kollegen und Freunde Dr. Liubov Sorochynska, Dr. Liudmyla Gryshchuk und Dr. Sergiy Grishchuk für die vielen Fachdiskussionen. Für die Unterstützung bei dieser Arbeit möchte ich mich bei Petra Volk, Pia Eichert, Heidrun Plocharzik, Sebastian Nissle, Markus Hentzel, Joachim Stephan, Hans-Peter-Feldner, Stefan Brunner, Ralf Schimmele, Hermann Giertzsch, Thorsten Becker, Rolf Walter, Stefan Schmitt, Harald Weber und Bai Cheng Jim bedanken.

Ebenso gilt ein besonderer Dank meinen fleißigen studentischen Mitarbeitern: Herrn J.-D. Klingelhöfer, Frau F. Regio, Herrn E. Walter und Herrn V. Tschemerow.

Mein tiefer Dank gilt meiner Familie, die mir jederzeit zur Seite stand und ohne deren Rückhalt diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.



## **Inhalt**

Inhalt.....	I
Kurzfassung.....	IV
Abstract .....	VI
Abkürzungen und Formelzeichen .....	VIII
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Technik .....	4
2.1 Grundlagen der Tribologie.....	4
2.2 Beschichtungssysteme.....	10
2.3 Tribologische Untersuchungsmethoden an Beschichtungen.....	12
2.4 Hochleistungspolymere .....	14
2.4.1 Grundlagen zu Polybenzimidazol (PBI).....	15
2.4.2 Grundlagen zu Polyamidimid (PAI) .....	19
2.5 Tribologie an PBI-Polymersystemen .....	22
2.6 Tribologie an PAI-Polymersystemen .....	24
2.7 Polymerblends.....	25
2.8 Herstellverfahren polymerer Beschichtungen und gesinterten PBI .....	28
3 Ziele der Arbeit .....	31
4 Experimentelles .....	33
4.1 Werkstoffe .....	33
4.1.1 Polybenzimidazol (PBI) .....	33
4.1.2 Polyamidimid (PAI).....	33
4.1.3 Aluminiumsubstrat.....	33
4.1.4 Auswahl der Füllstoffe .....	36
4.2 Verwendete Lösungsmittel .....	39
4.3 Herstellung der Polymerlösungen .....	41
4.3.1 Lösen von PBI.....	41
4.3.2 Lösen von PAI.....	43
4.4 Herstellung von Gleitlacken und PBI-PAI-Blends im Labor .....	43
4.5 Probenherstellung .....	45
4.6 Nomenklatur der untersuchten Polymersysteme .....	48
4.7 Vorgehensweise und Übersicht der untersuchten Beschichtungssysteme .....	48
4.8 Untersuchungsmethoden .....	50

## Inhalt

4.8.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	50
4.8.2 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) .....	51
4.8.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	51
4.8.4 Mechanische Charakterisierung.....	52
4.8.5 Tribologische Untersuchungen.....	56
4.8.6 Oberflächen- und Strukturcharakterisierung .....	65
4.8.7 Rheologie .....	67
5 Ergebnisse und Diskussion .....	68
5.1 Entwicklung der Herstellungsprozesse.....	68
5.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die PBI-Lösung.....	68
5.1.2 Einfluss der Lösungsdauer und -temperatur auf die PBI-DMAc Lösung ...	69
5.1.3 Einfluss des PBI-Präpolymeranteils auf die PBI-DMAc-Lösungviskosität	73
5.1.4 Einfluss der Nassfilmdicke auf die Adhäsion der PBI-Beschichtung .....	74
5.2 Eigenschaften – Ungefüllte Systeme.....	75
5.2.1 Schichtdicke .....	75
5.2.2 Thermische Eigenschaften.....	76
5.2.3 Mechanische Eigenschaften .....	95
5.2.4 Adhäsion am Aluminiumsubstrat.....	98
5.2.5 Tribologische Eigenschaften .....	99
5.3 Eigenschaften von PBI-PAI-Blends .....	118
5.3.1 Thermische Eigenschaften.....	119
5.3.2 Schichtdicke .....	124
5.3.3 Mechanische Eigenschaften .....	125
5.3.4 Adhäsion am Aluminiumsubstrat.....	127
5.3.5 Tribologische Eigenschaften .....	128
5.4 Eigenschaften von füllstoffmodifizierten PBI-Systemen .....	134
5.4.1 Schichtdicke .....	135
5.4.2 Adhäsion am Aluminiumsubstrat.....	136
5.4.3 Mechanische Eigenschaften .....	137
5.4.4 Tribologische Eigenschaften .....	138
5.5 Modell zur Bestimmung des Abrasivverschleißes .....	165
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	174
Literatur .....	178
Eigene Veröffentlichungen.....	192

## Inhalt

Betreute Arbeiten.....	194
Anhang .....	195
Lebenslauf.....	197

## **Kurzfassung**

Eine große Bandbreite tribologisch belasteter Bauteile kann durch Verwendung einer Oberflächenbeschichtung verbessert werden. Mit Beschichtungswerkstoffen aus Hochleistungspolymeren und funktionellen Füllstoffen lassen sich in tribologischen Systemen niedrige Reib- und Verschleißwerte realisieren.

Diese Arbeit zielt auf die Entwicklung von PBI (Polybenzimidazol)-Hochleistungsbeschichtungen für den Einsatz in tribologisch beanspruchten Systemen ab. Die gewonnenen Erkenntnisse ergänzen die bislang unzureichend beschriebenen bzw. erforschten Prozesse zur Herstellung von PBI-basierten Beschichtungen. Als Matrixmaterialien werden PBI sowie PAI (Polyamidimid) als Referenzsystem untersucht. Eine systematische Entwicklung von Lösungsprozessen bildet dabei das erste Prozessfenster zur Herstellung von gelöstem und flüssig verarbeitbarem PBI.

Die Entwicklung der Temperprozesse, basierend auf thermischen Analysen mittels dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC), stellt in dieser Arbeit ein weiteres Prozessfenster der Beschichtungsherstellung dar. Die daraus resultierenden ungefüllten PBI-Schichten (ohne Füllstoffe) werden systematischen Untersuchungen unterzogen. Thermische Untersuchungen, wie Thermogravimetrie (TGA), die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) sowie DSC-Messungen, veranschaulichen die hohe Temperaturbeständigkeit und damit ein breites Temperatureinsatzfenster der PBI-Beschichtungen.

Tribologische Untersuchungsergebnisse, insbesondere der Gleitverschleißprüfungen an ungefüllten PBI-Beschichtungen, stellen dessen hervorragende tribologische Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den am Markt etablierten PAI-Systemen dar. Begleitend zu tribologischen Analysen werden mechanische, thermische und strukturelle Untersuchungen durchgeführt und miteinander in Korrelation gebracht.

Die Herstellung von PBI-PAI-Blends und die anschließenden tribologischen, mechanischen, thermischen und strukturellen Untersuchungen zeigen das Verbesserungspotential eines PAI-Systems durch die Zugabe von PBI-Anteilen. Die

## Kurzfassung

Ergebnisse zeigten, dass es möglich ist, ein PAI-System durch die Zugabe von PBI-Anteilen den speziellen Anwendungen entsprechend anzupassen.

Die Modifizierung der PBI-Beschichtungen mit Füllstoffen wie Graphit, PTFE usw. sowie deren Bewertung anhand von Gleitverschleißuntersuchungen, bei Variation der Prüfparameter, ermöglichen einen direkten Vergleich mit marktetablierten PAI-Beschichtungscompound und einem kommerziell erhältlichen PBI-Halbzeug. Die ermittelten Messwerte verdeutlichen hierbei das Potential (Verschleißwiderstand, thermische Stabilität) von PBI-Beschichtungen in tribologisch hoch belasteten Systemen.

Zur Verbesserung der Abrasivbeständigkeit werden die PBI-Beschichtungen mit harten Titancarbid-Partikeln verstärkt. Eine systematische Untersuchung der Abrasion sowie ein Modell zur Vorhersage des Abrasivverschleißes werden erarbeitet.

## **Abstract**

A wide range of tribologically stressed components can be improved by using a surface coating. Coatings based on high-performance polymers and functional fillers lead to low friction and wear in tribological systems.

The objective of this work is the development of high performance coatings based on polybenzimidazole for tribologically stressed systems. The investigations should complete the inadequately described or researched processes for the production of PBI-based coatings. The matrix materials investigated are PBI and PAI (reference system). The systematic development of solution processes represents the first process window for the production of dissolved and liquid processable PBI.

The development of annealing processes, based on thermal analyzes (DSC), represents an additional process window of coating production in this work. The resulting pure PBI coatings (without fillers) are subjected to systematic investigations. Thermal characterizations such as Thermogravimetry (TGA), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements demonstrate the high temperature resistance and a wide temperature range of PBI coatings.

Tribological test results, in particular the sliding wear tests on pure PBI coatings, show their outstanding tribological performance in comparison to the PAI systems established on the market. Accompanying to tribological analyzes, mechanical, thermal and structural investigations are carried out and correlated with each other.

The preparation of PBI-PAI blends and the subsequent tribological, mechanical, thermal and structural investigations show the potential for improvement of a PAI system by the addition of PBI fractions. The possibility of adapting a PAI system to the relevant applications by adding PBI fractions to reduce the high material costs of the PBI polymer is presented in this work.

The modification of the PBI coatings with fillers such as graphite, PTFE, etc. as well as the subsequent sliding wear tests, with variation of the test parameters (pressure and

## Abstract

velocity-variation), allow a direct comparison with the market-established PAI coating compound and a commercially available PBI bulk material. The measured values illustrate the suitability of PBI coatings for tribologically highly loaded systems.

To improve the abrasion resistance, the PBI coatings are reinforced with hard titanium carbide particles. Systematic investigations on the abrasion wear as well as a model for the prediction of the abrasive wear are developed.

## Abkürzungen und Formelzeichen

### a) Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol
CH <sub>4</sub>	Methan
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
c <sub>p</sub>	spezifische Wärmekapazität
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DPIP	Diphenylisophthalat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FEPA	Federation of European Producers of Abrasives
FKP	Flüssigkristallpolymer
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCL	Chlorwasserstoff
IVW	Institut für Verbundwerkstoffe
LCP	liquid crystal polymer
LiCl	Lithiumchlorid
MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan
MoS <sub>2</sub>	Molybdändisulfid
N	Stickstoff
N-H	Stickstoff-Wasserstoff-Gruppe
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PAI	Polyamidimid
PBI	Polybenzimidazol
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PEK	Polyetherketon



## Abkürzungen und Formelzeichen

PI	Polyimid
POM	Polyoxymethylen
PPP	Polyparaphenylene
PPS	Polyphenylensulfid
PTFE	Polytetrafluorethylen
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Antimontrioxid
SiC	Siliziumcarbid
TAB	Tetraaminobiphenyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TiC	Titancarbid
TMA	Trimmetillinsäureanhydrid
TMAC	Trimmetillinsäurechlorid
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid

### b) Formelzeichen

A <sub>nom</sub>	nominelle Kontaktfläche [mm <sup>2</sup> ]
A(h)	Kontaktfläche als Funktion der Eindringtiefe
E´	Speichermodul [MPa]
E´´	Verlustmodul [MPa]
F	Kraft [N]
F <sub>N</sub>	Normalkraft [N]
F <sub>R</sub>	Reibkraft [N]
h	Eindringtiefe [mm]
H <sub>IT</sub>	Eindringarbeit [MPa]
HU / H	Ultramikrohärte/Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]
IV	intrinsische Viskosität [dL/g] (Deziliter/Gramm)
k <sub>abr</sub>	Verschleißkoeffizient
L	Gleitweg [m]
NIT	Elastischer Anteil der Eindringarbeit [%]
tan δ	Verlustfaktor, mechanische Dämpfung

## Abkürzungen und Formelzeichen

$T_G$	Glasübergangstemperatur [ $^{\circ}$ C]
$T_S$	Siedetemperatur [ $^{\circ}$ C]
$T_Z$	Zersetzungstemperatur [ $^{\circ}$ C]
$w_s$	spezifische Verschleißrate [ $\text{mm}^3/(\text{Nm})$ ]
$W$	Reibarbeit [Nm]
$W_{el}$	elastische Arbeit [Nm]
$W_{plast}$	plastische Arbeit [Nm]
$\Delta m$	Massenänderung [g]
$\Delta V$	Volumenänderung [ $\text{mm}^3$ ]
$\mu$	Reibungskoeffizient
$\rho$	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

### 1 Einleitung

In modernen Industriegesellschaften vermindern Reibung und Verschleiß in technischen Systemen (z.B. Motor im Automobil) deren Effizienz und limitieren ihre Lebensdauer. Dadurch entstehen Wartungsaufwand, Kosten und nachteilige Umwelteinwirkungen. Daher steht die Reduzierung von verschleißabhängigen Kosten im Vordergrund vieler Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Reibung und Verschleiß sind ein weit bekanntes Phänomen, das in allen Maschinen und Werkzeugen mit bewegenden Komponenten existiert [1, 2]. Der Wunsch nach Reduzierung des Verschleißes und nach Kontrolle über die Reibung haben mehrere Gründe: z.B. die Verlängerung der Lebensdauer von Maschinen und Maschinenelementen, die Effizienzsteigerung und Ausfallsicherheit der Verschleißkomponenten sowie die Schonung von Energie und Ressourcen [1 - 4].

Volkswirtschaften der Industrieländer erleiden infolge von Verschleiß- und Reibungsprozessen jährliche Verluste in Höhe von ca. 5% des Bruttonationaleinkommens. Durch Umsetzen des bereits vorhandenen tribologischen Wissens kann ein beachtlicher Teil eingespart werden. Weitere Forschungen und Entwicklungen im Bereich der Tribologie tragen dazu bei, dass die Aufwände für Prozesse in Bezug auf Verschleiß und Reibung stetig abnehmen [3].

In den letzten Jahren nahmen Forschungsarbeiten bezüglich Oberflächenbehandlungen und Beschichtungen, die größtenteils auf die Verwendung von Schmierstoffen verzichten, zu. Das Interesse an Oberflächenbehandlungen und Beschichtungen ist vor allem auf die Entwicklung neuer Beschichtungen zurückzuführen, deren Eigenschaften bislang als unerreichbar galten. Die Einsicht, dass die Oberfläche zum größten Teil ausschlaggebend für die Qualität einer Komponente ist, führte zu einer Zunahme von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich Beschichtungen und Beschichtungsverfahren [2].

Polymerbasierte Beschichtungen auf Metalloberflächen gewinnen immer weiter an Bedeutung und sind bereits ein fester Bestandteil in der Automobilindustrie, insbesondere im Bereich der Antriebstechnik von Kraftfahrzeugen [5-7]. So wird z.B. Polyamidimid (PAI) als Kurbelwellenlager- und Kolbenschaft-Beschichtung eingesetzt.

## 1 Einleitung

Die Energieeffizienz eines Fahrzeugs mit einem Verbrennungsmotor ist maßgeblich von mechanischen Vorgängen und den Verlusten im Motor abhängig. Zu diesen gehören unter anderem das Gleiten des Kolbens im Zylinder und der Kurbelwelle in den Lagerschalen. Die entstandenen Verluste betragen dabei ungefähr 20 % des Gesamtenergieverbrauchs und sind überwiegend tribologischer Art [7].

Mit weiter steigender Effizienz moderner Verbrennungsmotoren wachsen die Anforderungen der Ausfallsicherheit an die Motorkolben und Kurbelwellenlager. Start-Stopp- und Segelbetrieb-Systeme (antriebsfreies Gleiten ohne das bremsende Schleppmoment des Motors) erhöhen die Zahl der Zyklen, bei denen der Motorkolben und die Kurbelwellenlager eine Phase der Mischreibung durchlaufen [6 - 9]. Infolge der Mangelschmierung in der Phase der Mischreibung unterliegen metallische Oberflächen höherer Reibung und Verschleiß. Polymere Hochleistungsbeschichtungen mindern den Verschleiß den metallische Oberflächen unter solchen Bedingungen zeigen und bieten zudem sehr gute Notlaufeigenschaften [6]. Anwendungsgebiete von polymeren Beschichtungen sind in Abbildung 1 am Beispiel von PAI-Beschichtungen aus dem Bereich der Automobilindustrie dargestellt.

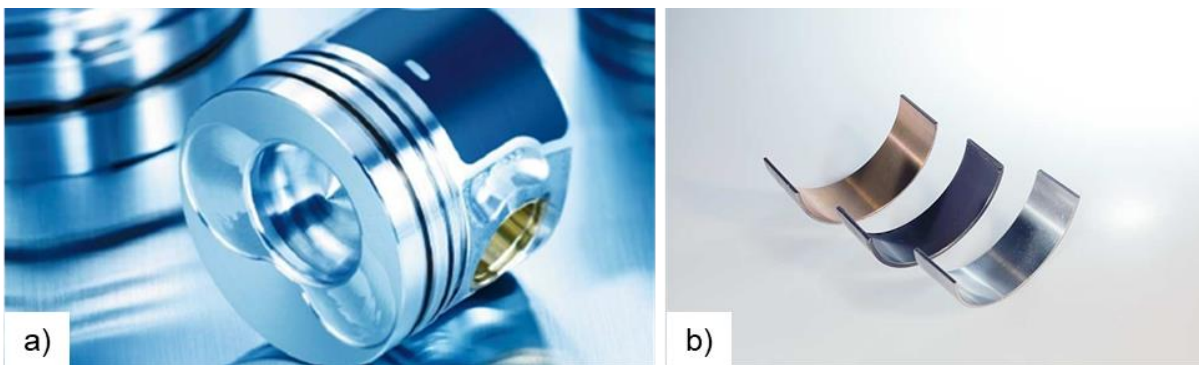


Abb. 1: a) Kolbenschaft- (KS Kolbenschmidt) und b) Kurbelwellenlagerschalen-Beschichtung (IVW GmbH) aus Polyamidimid.

Das Ziel der europäischen Automobilhersteller ist, den durchschnittlichen CO<sub>2</sub>-Ausstoß ihrer Pkw-Flotte bis 2020 auf 95 g/km zu senken. Das bedarf nicht nur der Änderung und Optimierung der Motorentechnologie, sondern auch einer innovativen polymeren Hochleistungsbeschichtung. Die in der Motorentechnologie verfolgten Lösungsansätze können durch innovative Beschichtungsmaterialien unterstützt werden, um die aktuellen und zukünftigen CO<sub>2</sub>-Zielvorgaben zu erreichen. Das gilt

## 1 Einleitung

auch des Weiteren für zahlreiche Maschinenelemente bei elektrisch betriebenen Fahrzeugen.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Grundlagen der Tribologie

Der Begriff Tribologie hat seinen Ursprung im Griechischen (*tribein*: reiben, zerreiben) und bedeutet wortgemäß Reibungslehre. Dieser Wissenschaftszweig der Ingenieurwissenschaft beschäftigt sich mit den Wirkflächen, die in Relativbewegung zueinander stehen, sowie den zugehörigen Technologien und Verfahren [10]. Die Tribologie umfasst die Bereiche Reibung, Verschleiß sowie Schmierung und schließt entsprechende Wechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein [11].

Sowohl der zunehmende Automatisierungsgrad als auch die Optimierung der Arbeitsprozesse vor allem in der Produktion verlangen immer zuverlässigere Maschinen bzw. Maschinenelemente. Reibung und Verschleiß wirken der Zuverlässigkeit entgegen, so dass dem Wissenschaftszweig der Tribologie zunehmend mehr Interesse entgegengebracht wird.

#### Das tribologische System

Die ablaufenden Wechselwirkungen beim Verschleißprozess unterliegen unterschiedlichen Einflussgrößen, die weder durch die Werkstoff- noch durch die Oberflächeneigenschaften der beteiligten Partner allein zu charakterisieren sind. Aufgrund dieser Besonderheit tribologischer Systeme ist es nicht möglich, einem Werkstoff oder einer Paarung einen Werkstoffkennwert zuzuordnen. Die Verschleißkenngrößen sind somit, wie auch die strukturellen Eigenschaften (Form und Stoffeigenschaften, Aggregatzustand), vom System abhängig [3]. Die tribologischen Eigenschaften beziehen sich immer auf ein bestimmtes tribologisches System, das sich aus dem Beanspruchungskollektiv (tribologische Beanspruchungen wie Bewegung, Belastung etc.) und der Systemstruktur (Paarung, Zwischenstoff, Umgebungsmedium) zusammensetzt [12]. Selbst minimale Veränderungen am tribologischen System können erhebliche Auswirkungen auf die Reibungszahl und den Verschleißbetrag haben. Abbildung 2 stellt die Struktur eines tribologischen Systems schematisch dar.

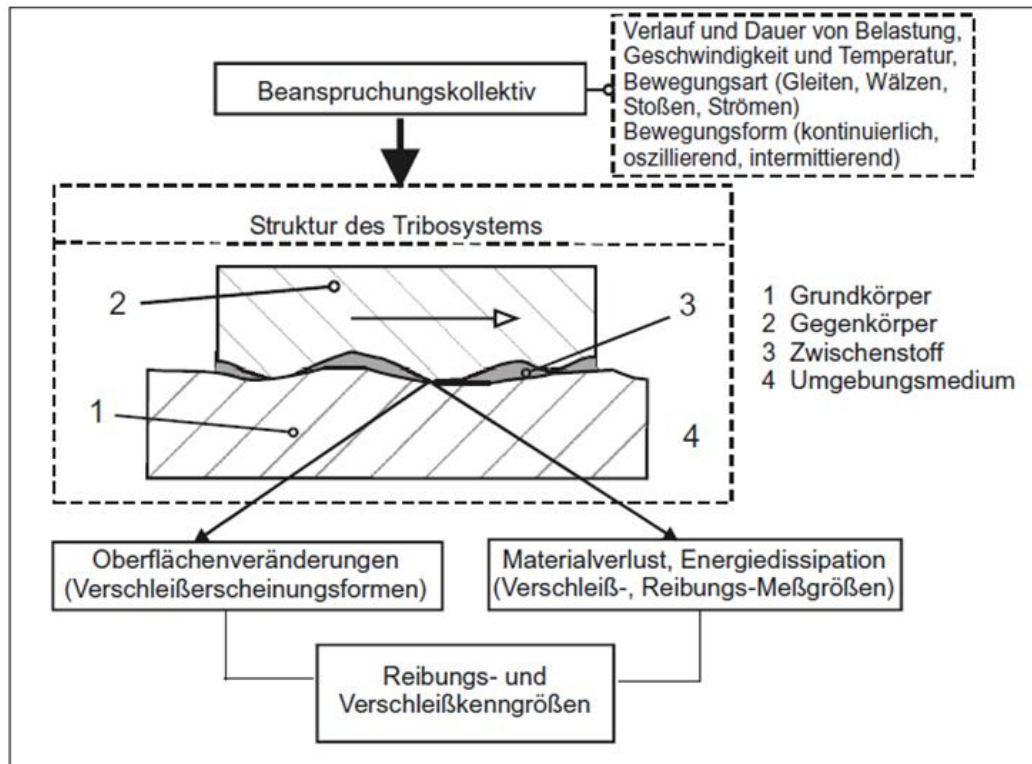


Abb. 2: Struktur eines tribologischen Systems [10].

## Reibung

Reibung tritt überall dort auf, wo zwei Flächen unter äußeren Belastungen in Kontakt stehen. Ein solcher Vorgang geht immer mit Energieverlust einher. Die Wirkrichtung von Reibung ist der Bewegungsrichtung einer Fläche oder eines Körpers entgegengesetzt [13]. Reibung lässt sich in Abhängigkeit vom Bewegungszustand in statische Reibung (Haftreibung) und dynamische Reibung (Kontaktpartner in Relativbewegung zueinander) unterteilen [13, 14]. Ein weiteres Differenzierungskriterium der Reibung ist die Art der Relativbewegung der Kontaktpartner. Hierbei unterscheidet man zwischen Gleitreibung, Rollreibung, Wälzreibung mit Schlupf, Bohrreibung und Stoßreibung. Makroskopisch betrachtet lässt sich die Reibung durch die klassischen Reibungsgesetze von Amontons und Coulomb beschreiben. Diese Gesetze, die ursprünglich auf die ungeschmierte Gleitreibung angewendet wurden, erlangten eine allgemeine Gültigkeit. Die tribologische Charakterisierung der Reibung erfolgt mittels einer dimensionslosen Kenngröße, die als Reibungszahl oder Reibungskoeffizient (abgekürzt  $\mu$ ) bezeichnet wird. Der Reibungskoeffizient entspricht dem Quotienten aus der Reibungskraft  $F_R$  und der Normalkraft  $F_N$  (Gleichung 1) [10]:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (1)$$

### Verschleiß

Verschleiß wird als „der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch tribologische Beanspruchungen, d.h. Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“ verstanden [3]. Die messtechnische Charakterisierung des Verschleißes erfolgt durch so genannte Verschleißmessgrößen, welche die Änderung der Gestalt oder der Masse eines Körpers beschreiben.

Die in der Literatur am häufigsten benutzte Verschleißmessgröße für die zahlenmäßige Erfassung des Verschleißes ist die spezifische Verschleißrate  $w_s$ . Bei dieser wird das Verschleißvolumen ( $\Delta V$ ) auf den Gleitweg ( $L$ ), die nominale Kontaktfläche ( $A_{nom}$ ) und die scheinbare Flächenpressung ( $p$ ) bezogen (Gleichung 2 und Gleichung 3):

$$w_s = \frac{\Delta V}{L \cdot A_{nom} \cdot p} \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right] \quad (2)$$

Mit der Flächenpressung  $p = \frac{F_N}{A_{nom}}$  und dem Verschleißvolumen  $\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho}$  ergibt sich die spezifische Verschleißrate:

$$w_s = \frac{\Delta m}{L \cdot \rho \cdot F_N} \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right] \quad (3)$$

Die Bestimmung der spezifischen Verschleißrate in dieser Arbeit infolge von Abrasion erfolgte gravimetrisch nach Gleichung (3), die des Gleitverschleißes über das Verschleißvolumen anhand der Gleichung (4).

$$w_s = \frac{\Delta V}{L \cdot F_N} \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right] \quad (4)$$



## 2 Stand der Technik

Die Dimension der spezifischen Verschleißrate (Volumen pro Energie) beschreibt somit Verschleißvolumen, das durch den Eintrag einer bestimmten Energiemenge generiert wird.

### Verschleißmechanismen

Die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse werden als Verschleißmechanismen bezeichnet. Hierbei unterscheidet man vier Mechanismen bei denen es zu Stoff- und Formänderungen der Kontaktpartner kommt: Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktionen (Abbildung 3).

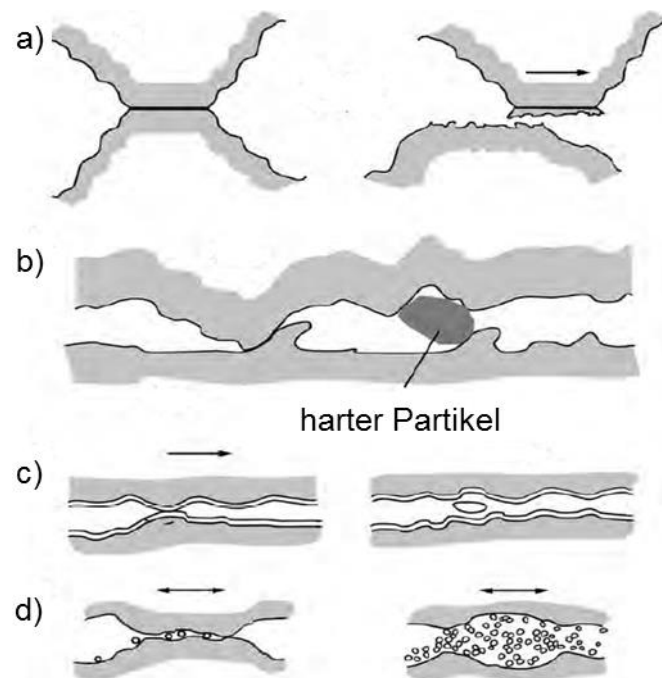


Abb. 3: Grundlegende Verschleißmechanismen a) Adhäsion, b) Abrasion c) Oberflächenzerrüttung und d) tribochemische Reaktionen [2].

**Adhäsion** ist durch stoffliche Wechselwirkungen im atomaren und molekularen Bereich gekennzeichnet. Infolge lokaler Pressungen an einzelnen Rauigkeitshügeln werden schützende Schichten durchbrochen und es entstehen lokale Kaltverschweißungen bzw. Grenzflächenbindungen (Abbildung 3a).

## 2 Stand der Technik

**Abrasion**, wie in Abbildung 3b dargestellt, tritt in tribologischen Kontakten auf, wenn dabei der Gegenkörper wesentlich härter und rauer als der Grundkörper ist oder wenn einzelne harte Partikel in den Grundkörper eingedrückt werden.

**Oberflächenzerrüttung** entsteht an den Kontaktflächen der beanspruchten Körper. Durch periodische Beanspruchung in normaler oder paralleler Richtung zu den Kontaktflächen oder durch wechselnde Zug- und Druckbeanspruchungen entstehen Werkstoffermüdungen, die oftmals in Form von Rissen auftreten (Abbildung 3c).

Bei **tribo-chemischen Reaktionen** entstehen Reaktionsprodukte durch die Wirkung tribologischer Beanspruchung. Die tribologisch beanspruchten Oberflächen reagieren mit dem Umgebungsmedium, so dass bei einer Relativbewegung ständig neue Reaktionsprodukte erzeugt und abgerieben werden (Abbildung 3d).

### **Tribofilm**

Ein Tribofilm, in der Literatur auch Transferfilm genannt, ist ein dünner und fester Materialfilm, der z.B. infolge eines Gleitkontaktes zwischen Polymer und Metall entsteht. In diesem Fall entsteht der Film aus der Verschleißoberfläche des Polymers und haftet anschließend am Metallgegenkörper. In tribologischen Systemen fungiert der Tribofilm als „Dritter Körper“ und besitzt große Auswirkungen auf die Reib- und Verschleißseigenschaften [15 - 25]. In ölgeschmierten hydrodynamischen Systemen entsteht ebenfalls ein Tribofilm, der als flüssiger Ölfilm zwischen den Reibpartnern entsteht. In dieser Arbeit werden nur die Festkörpertribofilme behandelt.

Die einzelnen Phasen der Tribofilmbildung polymerer Beschichtungen sind in Abbildung 4 veranschaulicht.

Der Einsatz von Festschmierstoffen, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und Graphit, kann die Reibung eines Tribosystems deutlich verringern. Die Reibungseigenschaften eines Festschmierstoffs hängen dabei nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, Struktur und physikalischen Eigenschaften, sondern auch vom Tribosystem selbst ab. Weitere Einflüsse auf die tribologischen Eigenschaften haben die Topographie der Gegenläufigkeit (Gegenkörper), die aufgebrachte Last, die Gleitgeschwindigkeit, die Gleitstrecke und die Temperatur. Die

## 2 Stand der Technik

Reibeigenschaft eines Festschmierstoffs ist bei unterschiedlichen tribologischen Bedingungen von der Tribofilmbildung abhängig.

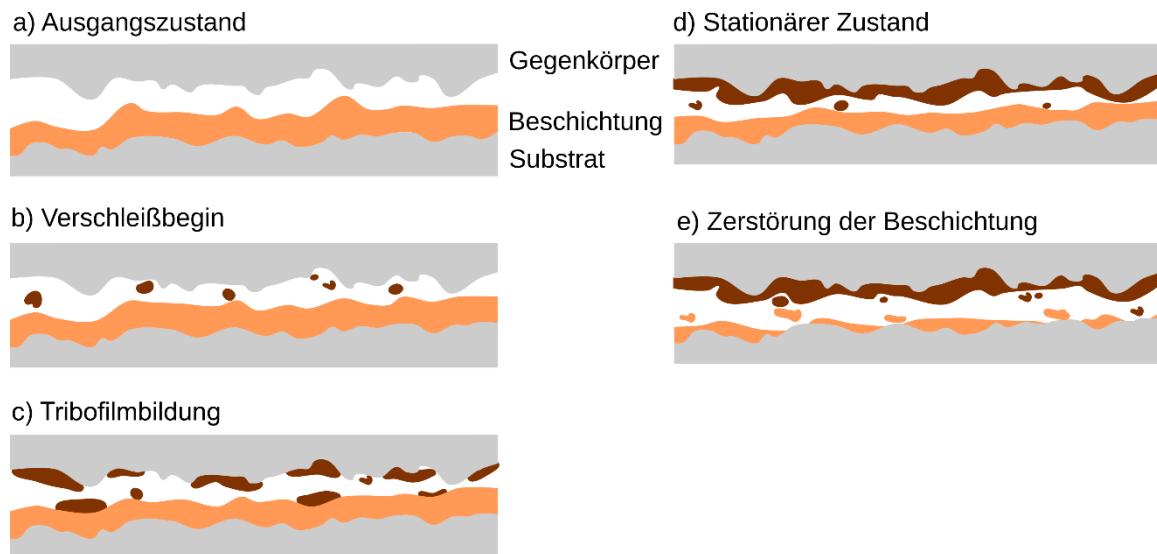


Abb. 4: Phasen der Tribofilmbildung bis zur Zerstörung der Beschichtung [2].

Tribofilme werden in die folgenden Klassen eingeteilt:

1. Tribofilme, die durch den Verschleiß/Abrieb der Gleitpaarungsflächen entstehen (Matrixwerkstoff).
2. Tribofilme, die aus dem Matrix- und Festschmierstoff (Verbundwerkstoff) entstehen.
3. Tribofilme, die als Ergebnis tribo-chemischer Reaktionen entstehen.

Mit dem Aufbau von Tribofilmen kann die Reibung durch die sich verändernde Werkstoffpaarung von Stahl-Polymer zu Polymer-Tribofilm reduziert werden, insbesondere bei Polymerkompositen, die einen gewissen Festschmierstoffgehalt aufweisen [22 - 24]. Durch den Tribofilm werden häufig Rauheitstäler des Gegenkörpers aufgefüllt, wodurch der Verschleiß oftmals abnimmt. Für die Adhäsion des Tribofilms spielen vor allem die Oberflächenbeschaffenheit des Gegenkörpers, die Geometrie der Verschleißpartikel, die auftretende Flächenpressung und die Gleitgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Daher muss für tribologische Systeme ein Kompromiss zwischen optimaler Tribofilmbildung, Verschleiß und Reibung gefunden werden. Eine optimale Tribofilmbildung bzw. die Steuerung dieser ist bisher wenig erforscht.

### 2.2 Beschichtungssysteme

Ein Beschichtungssystem besteht aus vier wesentlichen Bereichen, welche Einfluss auf die Schichtfunktion, insbesondere die tribologischen Eigenschaften und Lebensdauer der Beschichtung haben. Die Bereiche und ihre charakteristischen Eigenschaften sind in Abbildung 5 dargestellt. Zu den wichtigsten Eigenschaften des Substrates und des Beschichtungsmaterials gehören die Härte und die thermischen Eigenschaften, wie thermische Leitfähigkeit, thermische Stabilität und thermische Ausdehnung. An der Oberfläche eines Beschichtungssystems spielen die Scherfestigkeit, die Rauheit und die chemische Reaktivität eine bedeutende Rolle. Die Haftung bzw. die Adhäsion des Beschichtungsmaterials am Substrat an der Grenzfläche stellt ein wichtiges Kriterium für die Funktionalität eines Beschichtungssystems dar.

Eine große Herausforderung bei der Herstellung von Beschichtungssystemen stellt die gewünschte Anhaftung an der Grenzfläche dar. Eine gute Adhäsion zwischen dem Substrat und der Schicht ist eine notwendige Bedingung einer dauerhaften reibungs- und verschleißmindernden Beschichtung.

Es existieren zwei grundlegende Faktoren, die die tribologischen bzw. die mechanischen Eigenschaften eines Beschichtungssystems beeinflussen: der Aufbau des Beschichtungssystems und dessen Herstellungsparameter, wie z.B. der Beschichtungsprozess und die Schichtdicke eines Beschichtungssystems. Auch *Bely* stellte in seinen Gleitverschleißuntersuchungen von PTFE-Beschichtungen fest, dass die Reibkraft und der Verschleiß der Beschichtung von zwei wesentlichen Faktoren abhängen, nämlich dem Herstellungsverfahren und der Schichtdicke [26]. *Bely* untersuchte verschiedene Abkühlmethoden beim Herstellen von PTFE-Beschichtungen und erkannte, dass eine langsame Abkühlgeschwindigkeit zu einer Erhöhung der Härte führt. Tribologische Untersuchungen zeigten, insbesondere bei Beschichtungen, die langsam abgekühlt wurden, einen niedrigeren Reibungskoeffizienten bei steigender Last auf [26]. Des Weiteren stellte *Bely* fest, dass bei jedem Beschichtungssystem eine optimale Schichtdicke (15-50  $\mu\text{m}$ ) existiert, bei der die mechanischen Eigenschaften sowie der Reibungskoeffizient von Polymer-Beschichtungen den optimalen Wert annehmen.

## 2 Stand der Technik

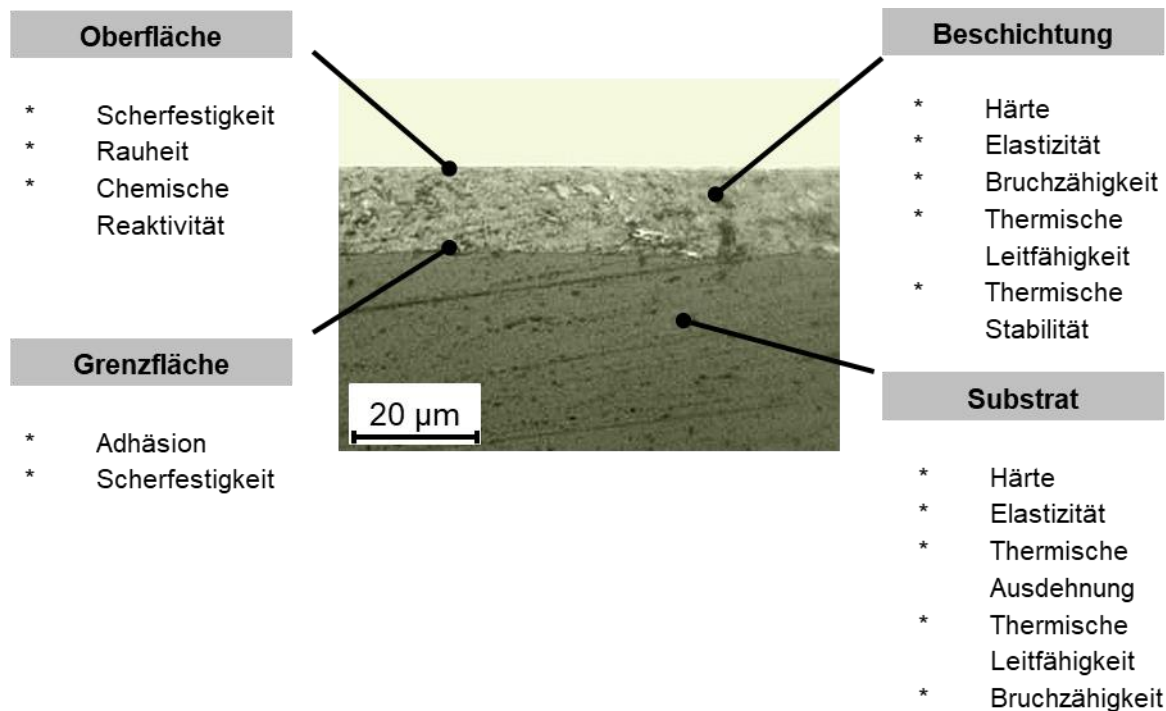


Abb. 5: Tribologisch relevante Bereiche eines Beschichtungssystem mit zugehörigen Eigenschaften [2].

Bei weichen Beschichtungen auf relativ harten Substraten (Z.B. PAI auf Stahl) tritt zusätzlich zum Verschleiß durch die fortschreitende tribologische Belastung ein Grenzflächenversagen ein. Diese wird auch als Delaminierung, bei der sich die Schicht vom Substrat löst, bezeichnet [27 - 32]. *Gebhard et. al.* untersuchten tribologische Versagensmechanismen an Beschichtungen und stellten fest, dass vor allem durch Delaminierung das Versagen einer Schicht eintritt [31].

Ein Grenzflächenversagen bei minimalem Verschleiß stellt sich überwiegend durch eine schlechte Adhäsion der Schicht ein. Die auftretenden Scherkräfte sind hierbei deutlich höher als die Adhäsionskraft zwischen Beschichtung und Substrat. Diese lässt sich jedoch durch eine Substratvorbehandlung, z.B. durch Sandstrahlen Phosphatieren oder Oberflächenaktivierung mittels Plasmabehandlung, verbessern.

Bei einem moderat fortschreitenden Verschleiß führt eine Dickenreduzierung der Schicht im Kontaktbereich ebenfalls zu einem Grenzflächenversagen. In diesem Fall ist die relativ dünne Schicht hohen Scherkräften ausgesetzt und delaminiert.

## 2 Stand der Technik

Gute tribologische Eigenschaften stellen sich bei Beschichtungen mit sehr guter Adhäsion zum Substrat ein, so dass nur ein minimales Grenzflächenversagen registriert wird. Abbildung 6 stellt drei unterschiedliche Arten des Grenzflächenversagens unter Gleitbedingungen dar.

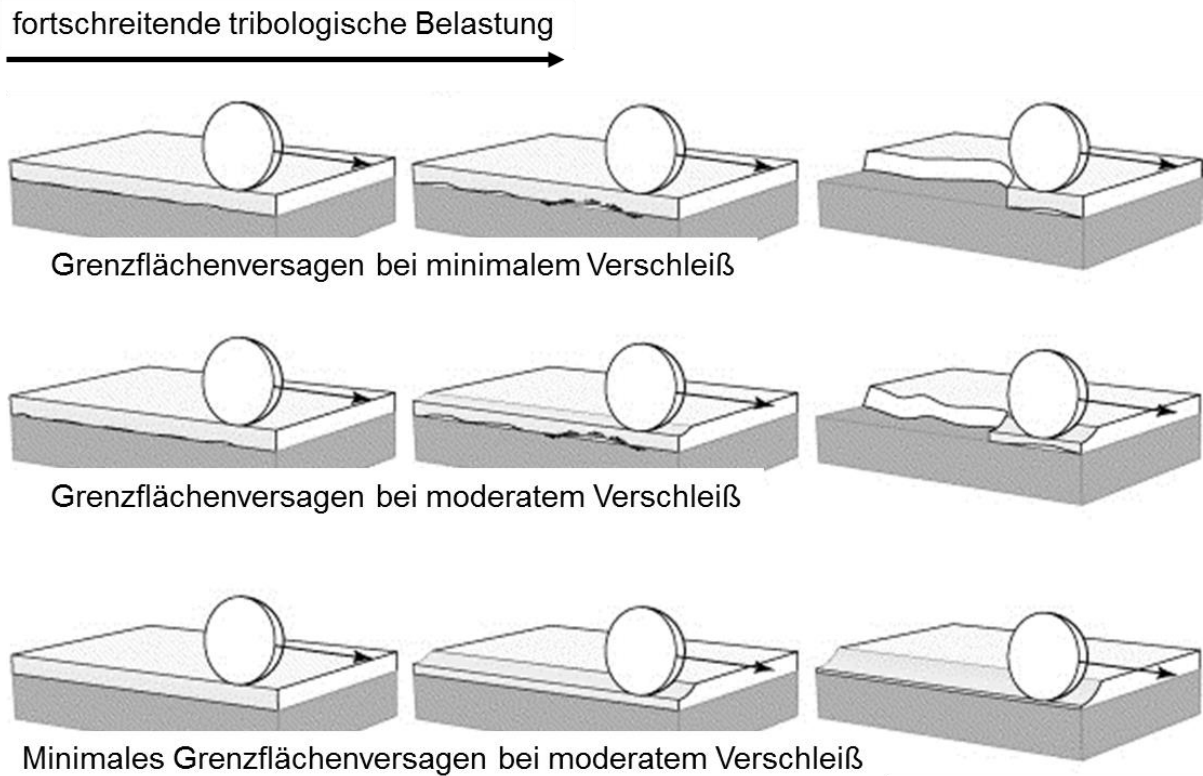


Abb. 6: Drei unterschiedliche Arten des Grenzflächenversagens einer Beschichtung [28].

### 2.3 Tribologische Untersuchungsmethoden an Beschichtungen

Zur Charakterisierung von Beschichtungen existiert eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden. Eine bevorzugte Form der tribologischen Prüfung stellt das Gleiten dar, sofern Gleitbedingungen in der jeweiligen Anwendung dominieren. Hierbei gleitet ein Gegenkörper über die beschichtete Oberfläche eines Grundkörpers. *Bhushan und Gupta* erstellten eine detaillierte Übersicht über die gängigsten Prüfverfahren [12]. Die standardisierten Block-on-Ring (Platte-Ring) Prüfmethode nach ASTM-G137-97 (2003) und ASTM G176-03 (2009) sind für Verschleiß- und Reibungsuntersuchung weit verbreitet.

## 2 Stand der Technik

Daneben existiert u.a. der Kratzversuch als eine weitere Prüfmethode für Beschichtungen. Bei dieser Methode wird ein Gegenkörper in Form einer Nadel unter einer zunehmenden Normalkraft über die beschichtete Oberfläche gezogen (dynamischer Kratzversuch). Die Normalkraft wird solange kontinuierlich erhöht, bis die Beschichtung vollständig versagt, d.h. bei Erreichen einer kritischen Last die Nadel auf das Substrat trifft. Die entsprechende Normalkraft, bei Zerstörung der Beschichtung wird als „Kritische Last“ (*critical load*) bezeichnet [2].

Frühere Untersuchungen von Beschichtungssystemen unterschiedlicher Schichtdicken und Härten zeigen, dass die kritische Last von der Schichtdicke und der Härte einer Beschichtung abhängen [32]. Gemäß der Norm ISO 19252:2008 unterscheidet man drei Formen von Oberflächendeformationen eines Materials bzw. eines Beschichtungssystems infolge eines Kratzversuches. Es wird zwischen *ploughing*, *wedge formation* und *cutting* differenziert. *Ploughing* und *wedge formation* sind Deformationsarten, bei denen die Beschichtung glatt gestrichen bzw. überlappt (*stick-slip*) wird. Erst beim *cutting* erfolgt die vollständige Zerstörung der Beschichtung. Die minimale Normalkraft, die durch die Kratznadel auf die Beschichtungs Oberfläche aufgebracht wird und zum *cutting* führt, ist zugleich die kritische Last. Die Erkennungsmerkmale für die Zerstörung einer Beschichtung sind die Verläufe der Reibkraft sowie der Kratztiefe während des Kratzversuchs [32]. Durchbricht die Kratznadel die Beschichtung, so trifft sie auf das Metallsubstrat und es kommt zu einer unmittelbaren Erhöhung der Reibkraft [2].

In vielen Anwendungen werden Materialoberflächen von beweglichen harten Partikeln angegriffen. Erosion (Strahlverschleiß) ist eine Verschleißart, bei der ein Werkstoffabtrag durch freifliegende furchende und stoßende Partikel entsteht, die in einem Gasstrom geführt oder durch Fliehkräfte beschleunigt werden. Erosion führt auf den angegriffenen Oberflächen zu plastischen Deformationen, Oberflächenzerrüttungen und -ausbrüchen sowie zum Materialabtrag. Bei flachem Anstrahlwinkel  $\alpha \approx 0^\circ$  spricht man von Gleitstrahlverschleiß. Das nahezu senkrechte Auftreffen ( $\alpha \approx 90^\circ$ ) der Partikel wird als Prallstrahlverschleiß bezeichnet [4]. In Abhängigkeit des Aufprallwinkels bzw. Anstrahlwinkels stellen sich unterschiedliche Verschleißmechanismen ein. Duktile Materialien weisen den höchsten Verschleiß bei einem Anstrahlwinkel von 20-40° auf. Bei Thermoplasten stellt sich das

## 2 Stand der Technik

Verschleißmaximum bei etwa  $60-70^\circ$  ein. Elastomere weisen hingegen bei geringem Gleitstrahlwinkel ( $0-15^\circ$ ) den höchsten Materialabtrag auf. Spröde Werkstoffe hingegen versagen bei einem senkrechten Aufprallwinkel frühzeitig.

Abbildung 7 zeigt beispielhaft Oberflächentopographien von Polyoxymethylen (Thermoplast) nach der Erosion bei einem Anstrahlwinkel von  $15^\circ$  (Abbildung 7a) und  $60^\circ$  (Abbildung 7b). Beim Anstrahlwinkel von  $15^\circ$  kommt es überwiegend zu plastischen Deformationen und bei  $60^\circ$  vorwiegend zum Materialabtrag.

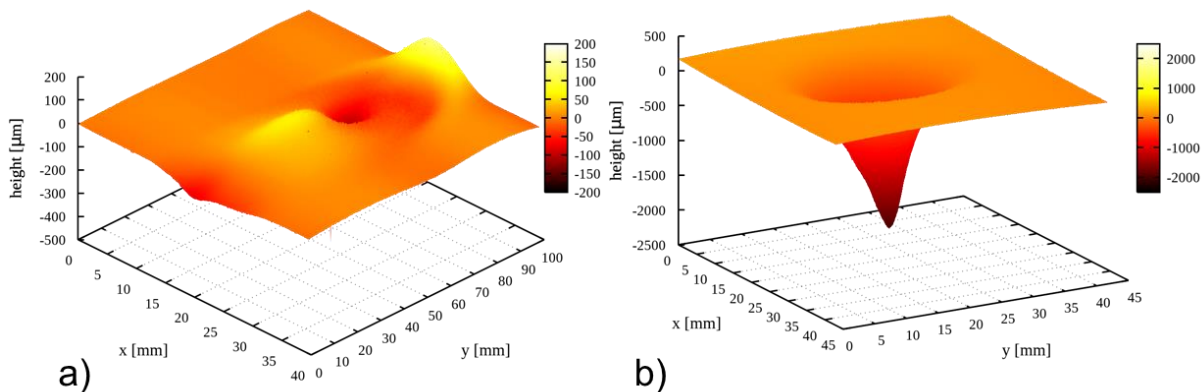


Abb. 7: Oberflächentopographien von Polyoxymethylen (POM) nach Erosion bei einem Anstrahlwinkel von a)  $15^\circ$  und b)  $60^\circ$ . Messung mittels Weißlichtprofilometrie.

### 2.4 Hochleistungspolymere

Polymere besitzen tribologisch günstige Eigenschaften. Durch niedrige zwischenmolekulare Bindungskräfte weisen sie geringe Reibungskoeffizienten auf. Sie sind sehr korrosionsbeständig und besitzen eine hohe Schwingungsdämpfung. Nachteilig sind die niedrige Härte im Bereich Shore D 80 - 100, die mit der Temperatur stark abnehmende Festigkeit und die geringe thermische Leitfähigkeit von  $0,2 - 0,6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . Neben den Duroplasten und Elastomeren werden vor allem Thermoplaste aufgrund ihrer Schmelzbarkeit und ihres großen Modifikationspotentials eingesetzt. Eine Übersicht der thermoplastischen Kunststoffe ist in der Abbildung 8 zu sehen [33].



## 2 Stand der Technik

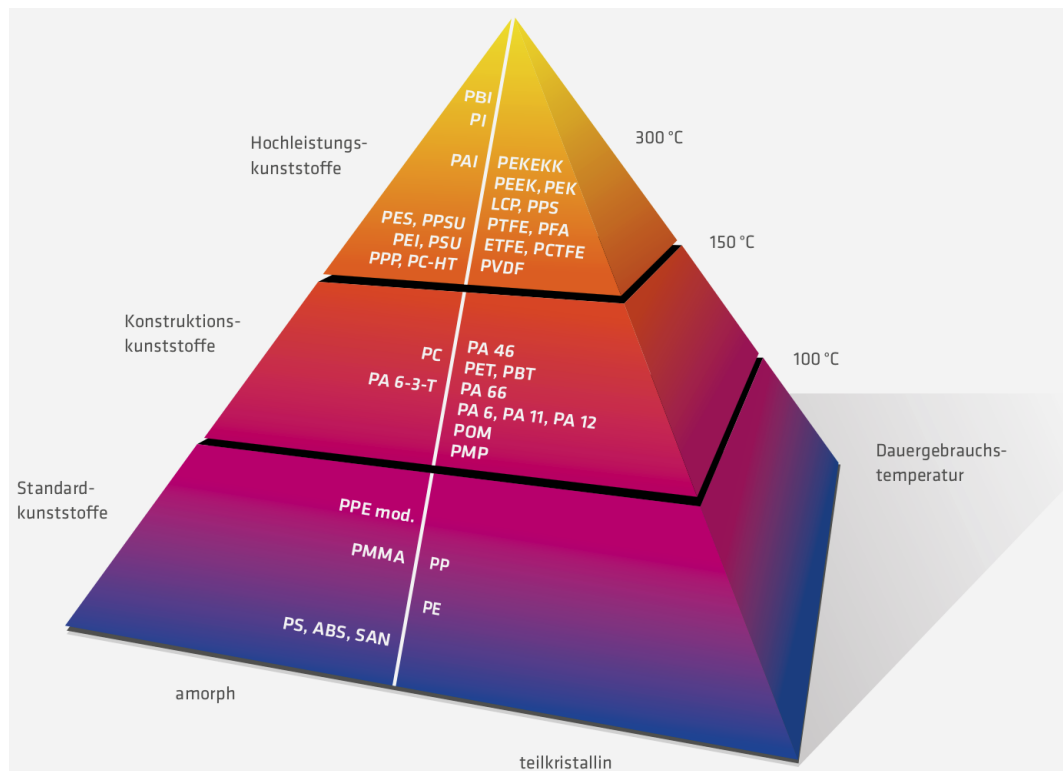


Abb. 8: Einteilung der Kunststoffe nach Morphologie (amorph, teilkristallin), Dauergebrauchstemperatur und Einsatzzweck [33].

Die in dieser Arbeit verwendeten amorphen Polymere PAI und PBI sind an der Pyramidenspitze der Hochleistungskunststoffe eingeordnet. Diese weisen hohe und im Fall von PBI die derzeit höchste bekannte Dauergebrauchstemperatur marktgängiger Polymere sowie ein hohes thermisch-mechanisches Eigenschaftsniveau auf.

### 2.4.1 Grundlagen zu Polybenzimidazol (PBI)

Polybenzimidazol (PBI) gehört zur Gruppe der imidisierten Hochleistungspolymere. Zu den Vertretern dieser Gruppe zählen auch Polyamidimid (PAI), Polyimid (PI) und das Polyetherimid (PEI). Sie zeichnen sich durch ihre hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit sowie durch ihre exzellenten mechanischen und tribologischen Eigenschaften aus [34].

Die chemische Struktur von PBI besteht als partielles Leiterpolymer aus Benzolringen und Imidazol, einer fünfgliedrigen heterocyclischen, aromatisch-organischen Verbindung mit zwei Stickstoffatomen (Abbildung 9).

## 2 Stand der Technik

Die Polymerketten des PBI sind durch selbstassoziierte Wasserstoffbrückenbindungen verbunden [35]. PBI ist ein hygroskopisches Polymer, das Feuchte aus der Umgebung aufnimmt. *Li et al.* [36] haben gezeigt, dass PBI ca. 20 Gew.-% Wasser aufnehmen kann. Dies wird den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser und den N und N-H Gruppen des Polybenzimidazols zugeschrieben [34]. Die Wasseraufnahme (maximal 20 Gew.-%) führt außerdem zu einer Quellung des Polymers [37].

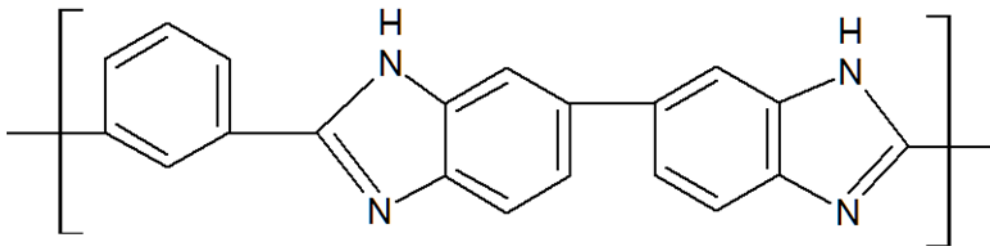


Abb. 9: Chemische Struktur von Polybenzimidazol.

Polybenzimidazol ist durch zahlreiche herausragende Eigenschaften geprägt wie z.B.:

- Verschleißbeständigkeit  $w_s = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  vgl.  $w_s = \text{PEEK } 3 \cdot 10^6 \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  [38]
- Temperaturbeständigkeit (Zersetzungsbeginn bei ca. 550 °C)
- Brennt nicht an Luft, schmilzt/tropft nicht
- Hohe thermische Leitfähigkeit 0,41 W/(m·K) vgl. PEEK, PAI 0,25 W/(m·K)
- Niedrige thermische Ausdehnung  $\alpha = 23,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  vgl. PAI  $\alpha = 38 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
- Anti-adhäsive Eigenschaften, z.B. gegen Polymerschmelzen
- Als feste Beschichtung gute Haftung an Substraten (Stahl, Aluminium, Kupfer, Glas, Elastomer)

PBI ist ein amorphes thermoplastisches Polymer, das nicht spritzgießfähig ist, sondern nur durch Sintern zu Halbzeugen verarbeitet werden kann. Im Vergleich zu anderen nicht modifizierten und kommerziell erhältlichen organischen Hochleistungspolymeren weist PBI die höchste Druck- und Zugfestigkeit sowie die höchste Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von 427 °C auf [39]. Die ersten aromatischen Polybenzimidazole mit überragenden thermischen und oxidativen Eigenschaften wurden 1961 von *H. Vogel* und *C. S. Marvel* synthetisiert [40]. In der Folge finanzierten

## 2 Stand der Technik

die NASA und das Air Force Materials Laboratory Forschungsaktivitäten an Polybenzimidazol, das als nicht entflammbare und thermisch stabile textile Faser für Weltraum- und Verteidigungszwecke dienen sollte. In den 1970er Jahren wurden PBI-Fasern für Astronautenkleidung der Apollo und Space Shuttle Flüge etabliert [41]. Die europäischen Firmen Hoechst und Celanese begannen 1983 mit der kommerziellen Produktion von PBI-Fasern. Aktuell werden PBI-Fasern in Feuerwehranzügen, als Feuersperrschichten in Flugzeugsitzen und in industrieller Schutzbekleidung eingesetzt [42]. Mit dem Aufkommen einer Vielzahl neuer Hochleistungspolymere wie Polyetheretherketon (PEEK), Polyimid (PI), Flüssigkristallpolymer (LCP) und Polyphenylensulfid (PPS) in den 1980er und 1990er Jahren ließ die Forschungsaktivität an PBI sehr stark nach [34]. Aktuell stoßen diese Hochleistungspolymere an ihre thermischen, mechanischen und tribologischen Grenzen, so dass PBI wieder verstärkt in den Fokus der Forschung rückt.

Die hohen Herstelltemperaturen (ca. 500 °C) von PBI-Halbzeugen beim Sintern machen den Einsatz von Füllstoffen nur eingeschränkt möglich. Die Modifizierung z.B. mit PTFE ist nicht realisierbar, weil dieses ab ca. 300 °C degradiert. Der neue Ansatz, nunmehr PBI als lokale Schicht auf Substraten aufzubringen und diese anschließend bei maximal 300 °C zu tempern, eröffnet neue Möglichkeiten, PBI durch Füllstoffe zu modifizieren, um somit die tribologischen Eigenschaften weiter zu verbessern.

In der Literatur werden mehrere Syntheseprozesse des PBIs [40, 43 - 50] vorgestellt. Der zweistufige Syntheseprozess wird überwiegend bei der kommerziellen Herstellung von PBI (Celazole) angewendet. Hierbei bilden Diphenylisophthalat (DPIP) und Tetraaminodihenyl (TAB) die Ausgangsmomere. Die beiden Stufen des Syntheseprozesses erfolgen unter Inertgasatmosphäre. In der ersten Stufe schmilzt DPIP bei 270 °C und löst das TAB. Die Zeitdauer der ersten Stufe beträgt 1,5 Stunden. In der zweiten Stufe bei 360 °C wird die Synthese eingeleitet sowie Phenol und Wasser erzeugt. Die Kondensation der Nebenprodukte (Phenol und Wasser) erzeugt einen brüchigen Schaum. Anschließend wird der erzeugte Schaum zerkleinert [34]. Das dabei erzeugte nicht cyclisierte PBI-Pulver (kein Ringschluss) lässt sich durch geeignete Lösungsmittel lösen. Ein vollständig cyclisiertes PBI-Pulver ist nicht lösbar. Der zweistufige Syntheseprozess ist folgend in der Abbildung 10 dargestellt.

## 2 Stand der Technik

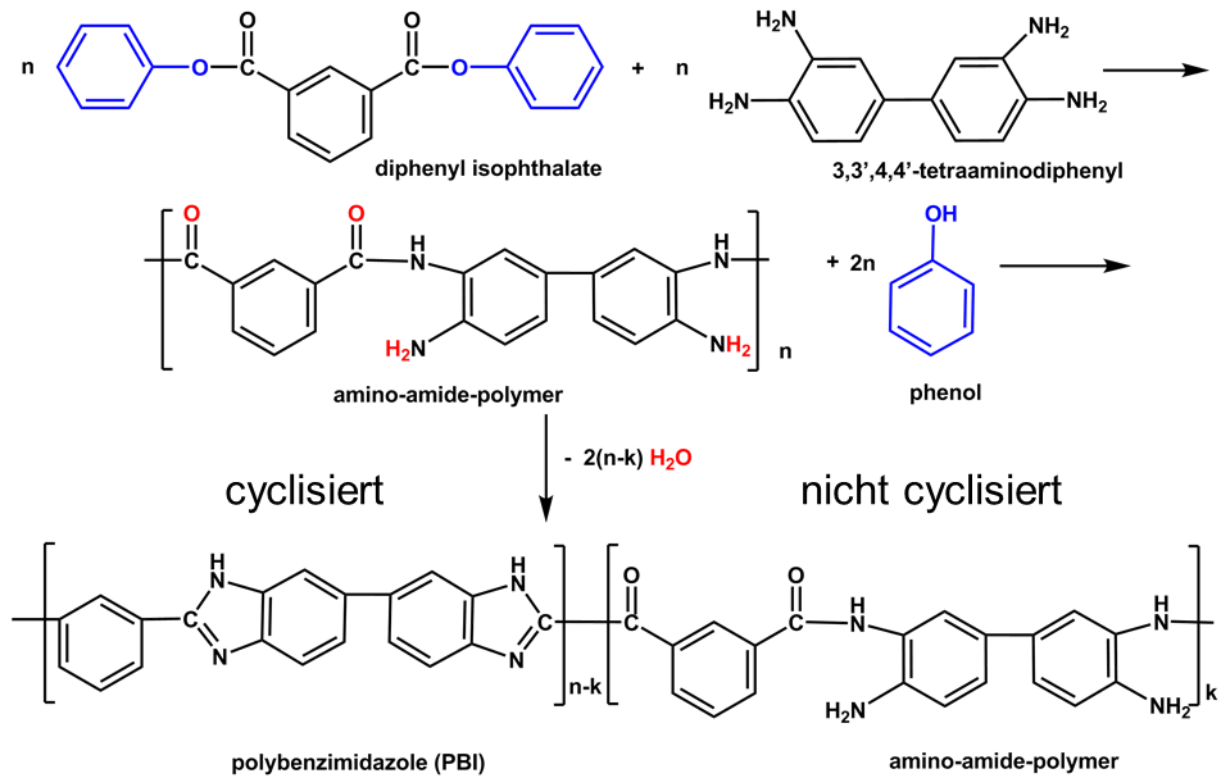


Abb. 10: Zweistufiger PBI-Syntheseprozess.

### Lösen des PBI-Präpolymers

Durch das Lösen des Polybenzimidazols in einem polar aprotischen Lösungsmittel wie N,N-Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) kann es als flüssige Beschichtungsmasse mit geringem Aufwand auf Substraten aufgebracht werden.

*Conciatori et al.* untersuchten die Lösungsfähigkeit des PBI-Präpolymers (nicht cyclisiert) in Abhängigkeit der Lösetemperatur mit einer intrinsischen Viskosität von 0,75 dL/g in DMAc. Die durchgeführte Studie zeigte die Lösbarkeit aller Molekulargewichtsfractionen des Polybenzimidazoles bei einer Lösetemperatur von ca. 240 °C und einem Eigendruck des Lösungsmittels (geschlossenes Gefäß) von ca. 5 bar [51].

Grundsätzlich findet das Lösen des Polybenzimidazoles in einem geschlossenen Gefäß (Druckreaktor) bei Temperaturen statt, die über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen [51 - 54].

## 2 Stand der Technik

In der Literatur wird über zwei PBI-Lösungsinstabilitäten berichtet. Die erste ist eine rein chemische die zweite eine rein physikalische Instabilitätsform. Bei der ersten Form handelt es sich um eine Gelbildung infolge einer oxidativen Vernetzung, die irreversibel ist. Die zweite Instabilitätsform kennzeichnet sich durch die Ausfällung des Polymers aus dem Lösungsmittel bzw. Kristallisation (engl. phasing out). Diese Form ist thermisch reversibel. Durch ein Aufheizen der PBI-Lösung auf ca. 140 °C werden die Kristalle aufgelöst [51]. Die Kristallisation der PBI-Lösung ist ein Anzeichen, dass die PBI-Moleküle nicht vollständig im Lösungsmittel gestreckt werden und die Affinität zwischen PBI- und Lösungsmittelmolekülen schlechter ist als die zwischen PBI-Moleküle selbst [34]. Die Instabilitätsform der Kristallisierung kann nahezu vollständig durch die Beigabe von 1-5 % Lithiumchlorid (LiCl) oder Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>), bezogen auf den Gewichtsanteil des eingesetzten Lösungsmittels, eliminiert werden [34, 51].

### 2.4.2 Grundlagen zu Polyamidimid (PAI)

Polyamidimide (PAI) werden seit 1964 in unterschiedlichen Industriebereichen (Automobil-, Maschinenbau und Elektrobereich) eingesetzt. Das derzeitige Angebot umfasst Formmassen, Elektroisolier- und Einbrennlacke, Folien, Fasern und Pulver. Polyamidimide werden unter dem Handelsnamen Torlon über die Firma Solvay S.A. (ehemaliger Vertreiber Amoco Chemical Corp.) vertrieben. Die Fachliteratur und die Patentveröffentlichungen, die sich mit der Herstellung von Polyamidimiden befassen, beschreiben drei unterschiedliche Herstellungswege [55]:

- die Trimmetillinsäurechlorid-Route (Solvay S.A),
- die Diisocyanat-Route (Hitachi Chemical Co., Ltd),
- und die Higashi-Yamazaki-Route (anstatt von Trimmetillinsäurechlorid (TMAC) wird Trimmetillinsäureanhydrid (TMA) verwendet).

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich mit Torlon (PAI) gearbeitet, so dass nur der erste Herstellungsweg näher erläutert wird. Die Reaktion zwischen Trimmetillinsäurechlorid und einem aromatischen Diamin, wie Diaminodiphenylmethan, liefert ein Polyamidsäure-Harz. Die Reaktionen werden in einem polar aprotischen Lösungsmittel, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylacetamid (DMAc) oder Dimethylformamid (DMF) durchgeführt. Im nächsten Schritt werden häufig Amine hinzugegeben, um den im System erzeugten

## 2 Stand der Technik

Chloridwasserstoff zu entfernen und PAI herzustellen [55]. Das beschriebene Herstellverfahren von Polyamidimid ist in Abbildung 11 verdeutlicht.

Die Amidgruppen bewirken Flexibilität und Duktilität des Polyamidimids sowie seine thermoplastische Verarbeitbarkeit. Durch die Imide wird dem PAI hohe Steifigkeit, Härte und Flammwidrigkeit verliehen. Polyamidimide sind durch zahlreiche herausragende Eigenschaften geprägt wie z.B. [56]:

- hohe Festigkeit über einen breiten Temperaturbereich von -190 bis 260 °C
- ausgezeichnete Oxidations- und Chemikalienbeständigkeit (ausgenommen sind starke Laugen, oxidierende Säuren, stickstoffhaltige Lösungsmittel, Heißdampf über 160 °C )
- hohe Schlagfestigkeit
- hohe Wärmeformbeständigkeit (265 bis 280 °C)
- geringe thermische Ausdehnung  $\alpha = 38 \cdot 10^{-6}/K$
- Verarbeitbarkeit durch Spritzgießen selbst zu komplexen Formteilen
- inhärenter Flammschutz
- beständig gegen die Wirkung radioaktiver Strahlung

Die genannten positiven Eigenschaften machen das Polyamidimid zu einem bevorzugten Matrixmaterial für Verschleißteile selbst unter widrigsten Einsatzbedingungen z.B. als Motorkolben- und Kurbelwellenlagerbeschichtung.

Die Tabelle 1 stellt die wesentlichen Eigenschaften von PAI (Torlon 4203), einem mit 0,5 Vol.-% PTFE und 3 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefüllte PAI-Halbzeug, sowie PBI (Duratron CU60) gegenüber.

## 2 Stand der Technik

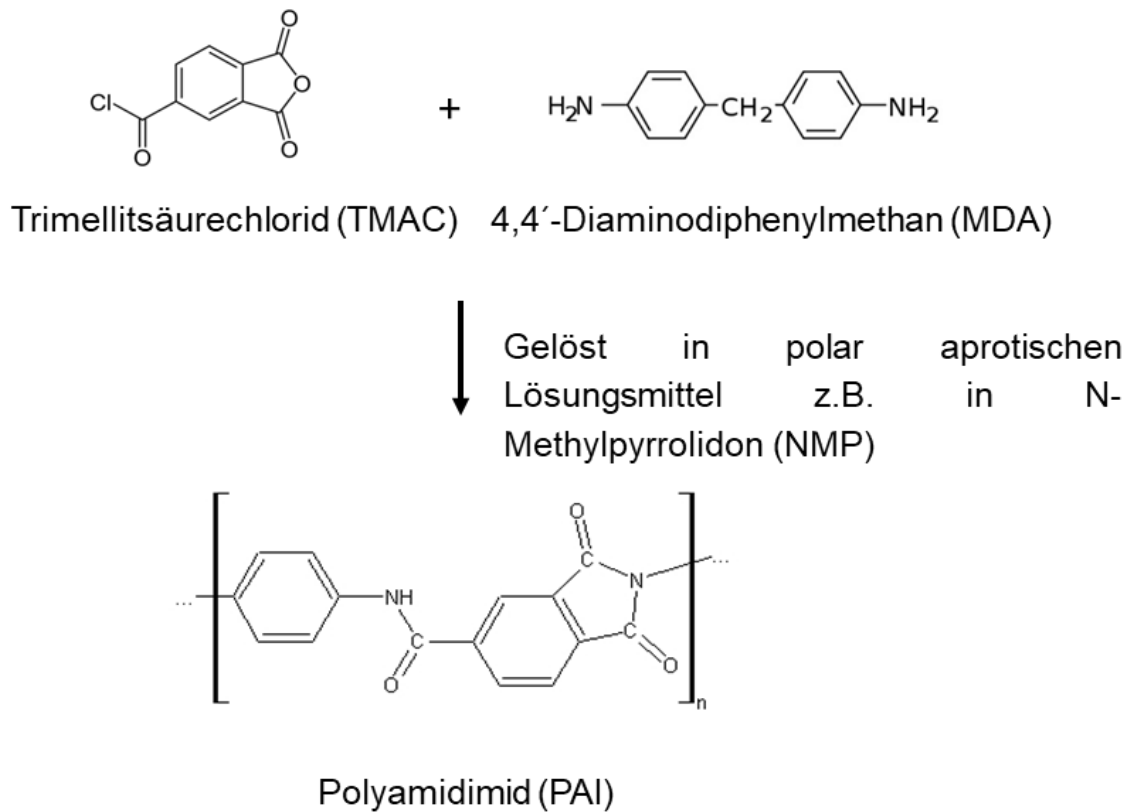


Abb. 11: Chemische Darstellung der PAI-Herstellung: Trimellitinsäurechlorid-Route.

Tab. 1: Wesentliche Eigenschaften von PAI (Torlon 4203) und PBI (Duratron CU60).  
Daten nach Herstellerangaben

Eigenschaften	Einheit	PAI-Torlon 4203	PBI-Duratron CU60
E-Modul <sup>1</sup>	MPa	4200	5800
Bruchdehnung <sup>1</sup>	%	20	3
Biegemodul	MPa	4100	6500
Kugeldruckhärte	MPa	200	375
Glasübergangstemperatur	°C	275	427
Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)	0,26	0,41
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	10 <sup>-6</sup> /K	38	23

<sup>1</sup>aus Zugversuch

### 2.5 Tribologie an PBI-Polymersystemen

Polybenzimidazole (PBI) sind wegen ihrer hervorragenden thermischen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften für viele Bereiche der Industrie von großem Interesse, insbesondere wenn alternative Hochleistungspolymere an ihre Grenzen stoßen. Mit der Kommerzialisierung des PBI (Handelsname Celazole) durch die Fa. PBI-Performance Products Inc., USA, wurde der Einsatz des PBI für tribologische Anwendungen attraktiver. In der Literatur finden sich jedoch nur wenige Quellen zu tribologischen Untersuchungen von PBI-Beschichtungen. Die tribologischen Charakterisierungen erfolgten überwiegend an Halbzeugen und an PBI-Compounds.

Die ersten tribologischen Untersuchungen an PBI-Beschichtungen führten *Hubel* und *McConneell* 1970 durch. Sie erforschten die Verschleiß- und Reibeigenschaften von PBI-Beschichtungen gefüllt mit Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) und Antimontrioxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Im Vergleich zu Polyimid und Epoxidharz-Beschichtungen zeigten die gefüllten PBI-Beschichtungen deutlich bessere Verschleiß- und Reibwerte [57].

*Tanaka et. al.* untersuchten die tribologischen Eigenschaften von PBI-Beschichtungen, die mit  $\text{MoS}_2$  modifiziert wurden. Diese wiesen bessere Verschleiß- und Reibwerte als PAI-Beschichtungen und konventionelle, bleibasierte Gleitlager auf [58]. Durch gute Gleiteigenschaften, Substrathaftung und Verschleiß- und Ermüdungsresistenz wurde verdeutlicht, dass die PBI-Schicht in hoch belasteten Motorlagern eingesetzt werden kann.

*Lu* und *Friedrich* führten Untersuchungen an polymeren Hochtemperaturwerkstoffen für Anwendungen als Gleitelemente durch. Hierbei wurden eine niedrige Verschleißrate und ein niedriger Reibungskoeffizient des PBI im Vergleich zu PEEK festgestellt. Die ermittelten Ergebnisse der spezifischen Verschleißrate sind in Abbildung 12 dargestellt.



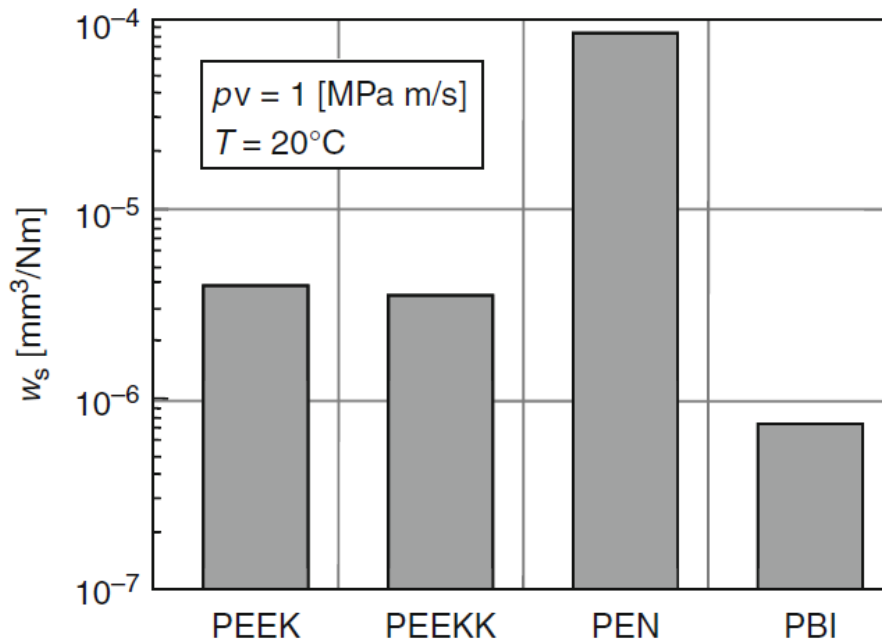


Abb. 12: Spezifische Verschleißrate von polymeren Hochtemperatur-Verbundwerkstoffen [38].

Mittels Kratzuntersuchungen haben *Friedrich et al.* an PBI-Halbzeugen den besten Kratzwiderstand im Vergleich zu PEEK, Polyparaphenylen (PPP) und PI festgestellt. Zudem wies PBI eine Erholung von 98 % der Kratzeindringtiefe (penetration depth recovery) auf [59].

Ferner untersuchten *Lu et al.* die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von gesintertem, titanverstärkten PBI. Obwohl sich die mechanischen Eigenschaften nur geringfügig durch die Modifizierungen verbesserten, zeigten die verstärkten PBI-Compounds höhere Reibungskoeffizienten und Verschleißraten als ungefülltes PBI bei Temperaturen bis 300 °C [60].

*Pei und Friedrich* untersuchten die Gleiteigenschaften von PEEK, PBI und PPP bei unterschiedlichen tribologischen Belastungen ( $p_v$  (pressure-velocity)-Variationen). PBI wies auch bei diesen Untersuchungen deutlich niedrigere Verschleißraten bei allen untersuchten Belastungen (bis  $p_v = 4,5 \text{ MPa m/s}$ ) als die anderen untersuchten Polymere auf [61].

*Sharma et al.* führten Strahl- und Gleitverschleißuntersuchungen bei erhöhten Temperaturen durch. Hierbei wurde festgestellt, dass durch Druckerhöhung bei

## 2 Stand der Technik

Gleitverschleißuntersuchungen der Reibungskoeffizient abnimmt und der Verschleiß zunimmt. Ebenso nimmt der Strahlverschleiß mit zunehmender Temperatur zu. Zudem stellt sich das Maximum des Verschleißes bei einem Strahlwinkel von 45° ein [62].

*PBI Performance Products, Inc.* führten tribologische Verschleißmessungen an sechs kommerziell erhältlichen Hochleistungspolymeren durch [63]. Als Modellprüfmethode wurde die Anlaufscheibenprüfung (thrust washer) verwendet. Zu den untersuchten Polymeren gehörten ein PBI-PEEK-Hybrid (Celazole TL-60), die modifizierten PAI-Compounds (Torlon 4203L, 4275, 4435), ein modifiziertes PEEK (Vitrex PEEK 450FC30) und ein mit Graphit gefülltes Polyimid (Vespel SP-21). Anhand der Untersuchungen wurde die beste Verschleißbeständigkeit bei Celazole TL-60 ermittelt. PAI- und PEEK-Compounds versagten thermisch. Die PAI- und PEEK-Compounds schmolzen bei den Untersuchungen, während PI mechanisch versagte.

*Jean-Fulcrand et al.* untersuchten die tribologische Leistungsfähigkeit von PBI (Celazole U-60, PBI Performance Products, Inc.) gegen Stahl bei 280 °C im Trockenlauf und stellten fest, dass der Verschleiß und der dominierende Verschleißmechanismus von PBI von der aufgetragenen Last abhängen. Bei niedriger Belastung zeigte PBI einen moderaten Verschleiß. Bei hohen Lasten änderten sich die Verschleißmechanismen. Die hohen Lasten führten zu Rissen des PBI als auch des Stahlgegenkörpers sowie zu Furchen in den Materialien [64].

### **2.6 Tribologie an PAI-Polymersystemen**

Polymerbeschichtungen basierend auf Polyamidimid (PAI) finden sich im Bereich des Antriebsstrages als Kolbenschaft- und Kurbelwellenlagerbeschichtungen von Verbrennungsmotoren [5 - 7]. Für eine bessere tribologische Leistungsfähigkeit werden sie mit Festschmierstoffen modifiziert, z.B. MoS<sub>2</sub>, PTFE oder Graphit. Diese Beschichtungen dienen der Vermeidung von Fressen, d.h. lokales Verschweißen und Losreißen zweier metallischer Gleitpartner aufgrund mangelnder Schmierung.

Eine relativ hohe Temperaturresistenz sowie die guten Gleit- und Abriebeigenschaften sind Gründe für den Einsatz von Polyamidimid als Gleitlager- oder Gleitlackbeschichtungsmaterial in hochbelasteten Bauteilen [65]. Untersuchungen an PAI-Beschichtungen mit MoS<sub>2</sub> und Graphit verdeutlichten deren bessere tribologische

## 2 Stand der Technik

Leistungsfähigkeit als von Blei-Kupfer- ( $\text{PbSn}_{18}\text{Cu}_2$ ) und Aluminium-Kupfer-Beschichtungen ( $\text{AlSn}_{20}\text{Cu}$ ) [66]. *Chitose et al.* führten ebenfalls tribologische Untersuchungen an PAI-Beschichtungen mit  $\text{MoS}_2$  als Festschmierstoff durch. Sie stellten eine deutliche Reduzierung der Reibung und Verbesserung des Verschleißwiderstandes, insbesondere bei mangelnder Schmierung (Mischreibungszustand), im Vergleich zu Aluminiumlegierungen fest [67].

Aus Untersuchungen von *Fischmeister* und *Jehn* an PAI-Beschichtungen gefüllt mit Graphit und kurzen Kohlenstofffasern (SCF) ging eine deutliche Verbesserung der spezifischen Verschleißrate hervor. Das Optimum der Verschleißrate lag bei 7 Vol.-% Graphitanteil und 13 Vol.-% SCF-Gehalt [68].

Die Forschungsarbeiten von *Rasheva* [65] zeigten, dass die tribologische Leistungsfähigkeit der PAI-Beschichtungen u.a. vom verwendeten Lösungsmittel und der Temperaturempfindlichkeit abhängt. Zur Modifizierung der PAI-Beschichtungen wurden Graphit, Zinksulfid und Titandioxid verwendet.

### 2.7 Polymerblends

Als Polymerblends werden Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polymeren bezeichnet. Bei diesen können sich Synergieeffekte einstellen, die einem Blendsystem bessere Eigenschaften verleihen, als sie die Ausgangsstoffe besitzen. Des Weiteren können durch Variation der Zusammensetzung bzw. der Mengenverhältnisse Blendsysteme auf die benötigten Eigenschaften abgestimmt werden [41, 69].

Die physikalische Beschaffenheit einer Polymermischung lässt sich in drei Kategorien einteilen:

- mischbar
- teilweise mischbar
- nicht mischbar

Ein mischbares Polymerblend ist ein homogenes, einphasiges Material. Sind zwei Komponenten einer Mischung nur bis zu einem gewissen Grad mischbar, so werden

## 2 Stand der Technik

diese Blends als teilweise mischbar bezeichnet. Ein nicht mischbares Blend besteht aus zwei Phasen und ist heterogen [41].

Mehrphasige Polymermischungen erlauben es auf relativ einfache Weise

- die Eigenschaften der Mischungspartner in vorteilhafter Weise zu kombinieren,
- völlig neue Eigenschaftsbilder zu erstellen, die sich aus den Merkmalen der Einzelkomponenten nicht vorhersagen lassen,
- bekannte Eigenschaftsbilder feiner zu differenzieren, kostengünstiger und verarbeitungstechnisch einfacher zu realisieren, sowie
- vorgegebene Eigenschaftsbilder optimal einzustellen [68].

Abbildung 13 stellt die mögliche Einstellung resultierender Eigenschaften eines Blends in Abhängigkeit der Zusammensetzung dar.

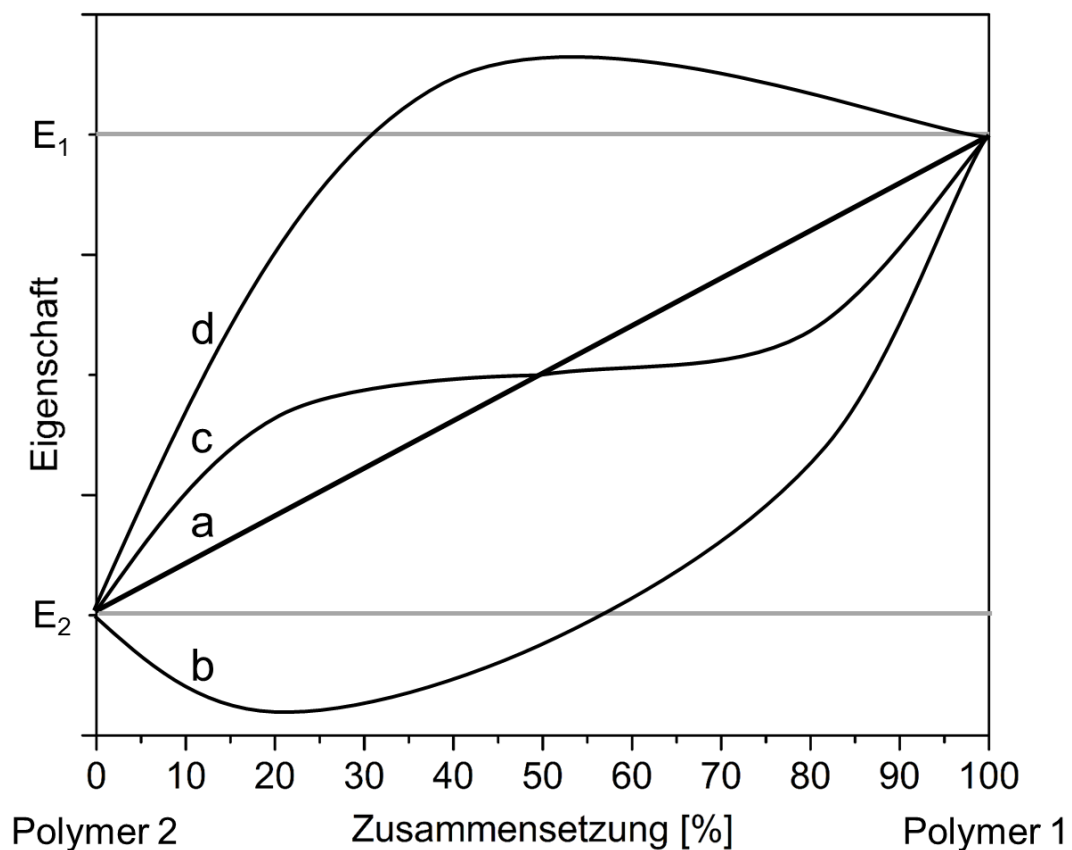


Abb. 13: Resultierende Eigenschaften infolge einer Mischung von zwei Polymeren [70].

Aus der Darstellung können folgende Eigenschaften resultieren:

## 2 Stand der Technik

- a) konzentrationsabhängige Überlagerung (lineare Mischungsregel)
- b) inkompatible Mischung mit einer Erniedrigung der Eigenschaften (negative Abweichung von der linearen Mischungsregel)
- c) Abweichung von der linearen Mischungsregel
- d) Erhöhung der Eigenschaften (positiver Synergieeffekt)

### **PBI-PAI Blends**

PAI ist in polar aprotischen Lösungsmitteln wie NMP und DMAc löslich und damit sind Mischungen mit PBI denkbar [41]. Anwendungen, bestehend aus Formteilen, Folien, Fasern, Imprägniermitteln und Lacken, können in Bezug auf die thermische Stabilität durch das Beimischen von PBI verbessert werden [41].

*Chung et al.* haben gezeigt, dass geringe Mengen an PBI in Matrimid (PI) die Polymerketten von Matrimid für die Hochtemperatur-Pervaporation, technisches Membranverfahren zur Reinigung von Flüssigkeitsgemischen, signifikant verbessert [71].

*Wang et al.* konnten in PBI-PAI-Blends hydrogene Bindungen nachweisen. Die durchgeführten DMTA-Untersuchungen verdeutlichten die gute Mischbarkeit der beiden Polymere, weil nur eine Glasübergangstemperatur ermittelt wurde. Die Glasübergangstemperatur von PAI verschob sich mit zunehmender PBI-Konzentration kontinuierlich zu höheren Temperaturen [72].

PBI als ein Spezialpolymer mit höchster thermischer Stabilität ist nicht spritzgussfähig, was die Formbarkeit deutlich einschränkt. Im Jahr 2006 entwickelte und kommerzialisierte die Fa. PBI Performance Products, Inc. PBI-PEEK-Blends. Das PBI wurde als Füllstoff in die PEEK-Matrix gegeben und das Blend war dadurch spritzgussfähig. Zudem konnten sowohl die thermo-mechanischen, als auch die tribologischen Eigenschaften im Vergleich zu ungefülltem PEEK verbessert werden [73].

*Bijwe et. al.* führten umfangreiche tribologische, thermische und mechanische Untersuchungen an ungefüllten PBI-PEK-Blends (Gazole 6200G) der Fa. Gharda Plastics, Indien, durch. Ebenfalls wurden PBI-PEK-Blends mit Graphit, hexagonalem

## 2 Stand der Technik

Bornitrid und Kohlenstofffasern untersucht. Dabei wiesen diese selbst bei hohen Druck- und Geschwindigkeitsbelastungen exzellente Reib- und Verschleißwerte auf [74].

### **2.8 Herstellverfahren polymerer Beschichtungen und gesinterten PBI**

Polymere werden üblicherweise in gelöstem oder schmelzförmigem Zustand als Schicht auf Substrate aufgebracht. Für das Aufbringen von gelösten Polymeren auf Substraten existieren mehrere Verfahren, die nachfolgend erläutert werden. Zudem wird das Sinterverfahren von PBI beschrieben.

#### **Spritzen von Polymerlösungen**

Diese Art der Schichtaufbringung wird auch als Spritzlackieren bezeichnet. Das Beschichtungsmaterial (Polymerlösung) wird mit Druckluft von 2 bis 4 bar zerstäubt und auf das Substrat aufgesprüht. Die Methode eignet sich gut für flächige und ebene aber auch für 3D-Bauteile. Nachteilig an dieser Methode ist der große Verlust der Polymerlösung durch das „Overspray“ (Polymerlösung wird über den Rand des zu beschichteten Bauteils gesprüht) [75]. Zudem lassen sich die Polymerlösungen überwiegend nur verdünnt sprühen, da sonst durch die hohe Viskosität der Polymerlösung ein ungleichmäßiger Medienvolumenstrom bei der Sprühdüse ankommt, der einen tropfenartigen und ungleichmäßigen Sprühnebel erzeugt.

Eine Alternative zum klassischen Spritzlackieren stellt das „Volumetrische Sprühen“ dar. Der Präzisionsvolumendosierer eco-SPRAY der Fa. ViscoTec ermöglicht ein Sprühen von nieder- bis hochviskosen Medien mit hoher Randschärfe und eignet sich für das Sprühen von Polymerlösungen unterschiedlicher Viskosität in sehr hoher Qualität [76].

#### **Spin coating**

Beim *spin coating* bzw. aufschleudernden Beschichten wird das zu beschichtende Substrat auf einem Drehteller des spin coaters fixiert. Die Polymerlösung wird als Tropfen auf das Substrat aufgebracht und der Drehteller in Rotation versetzt. Durch die Zentrifugalkraft verteilt sich die Polymerlösung als eine homogene Schicht auf dem Substrat. Die gewünschte Schichtdicke lässt sich durch die Rotationsgeschwindigkeit des Drehtellers und der Polymerlösungsviskosität einstellen. Das Aufschleudern der

Polymerlösung auf dem Substrat eignet sich für Schichtdicken von 1 nm bis 10  $\mu\text{m}$  [77].

### Dip coating

Beim *dip coating* (Tauchbeschichten) wird das zu beschichtende Substrat in die flüssige Polymerlösung getaucht. Der Vorteil des dip-coating-Verfahrens liegt im einfachen technischen Verfahren, d.h. Körper bzw. Substrate in beliebiger Form und Größe können beschichtet werden. Nachteilig an der Tauchbeschichtung ist, dass die Polymerlösung bis zur (thermischen) Aushärtung sich im flüssigen Zustand befindet und durch die Gravitation auf dem beschichteten Körper verlaufen kann. Die Folgen sind ungleichmäßige Schichtdicken [77].

### Siebdruck

Beim Siebdruckverfahren werden hochviskose Polymerlösungen mit einem Rakel über ein Sieb gezogen. Die Polymerlösung dringt durch die durchlässigen Bereiche des Siebes und erzeugt ein Schichtmuster auf dem Substrat [76]. Das Verfahren des Siebdrucks ist in der Abbildung 14 dargestellt.

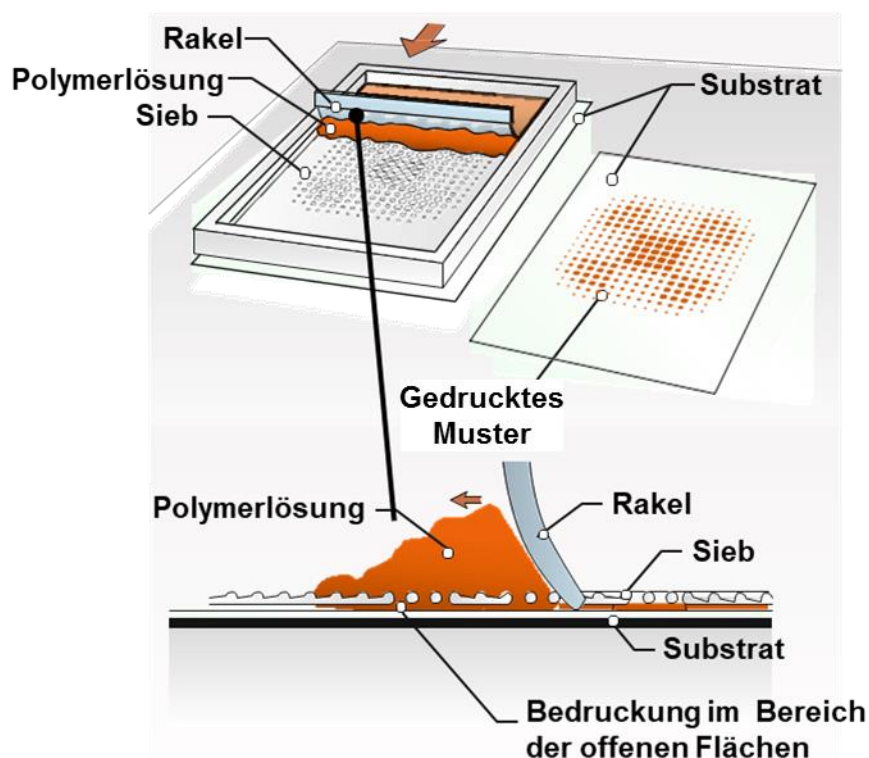


Abb. 14: Beschichtungsprozess beim Siebdruckverfahren [76].

## 2 Stand der Technik

Das Siebdruckverfahren findet z.B. Anwendung bei der Kolbenschaftbeschichtung. Die beanspruchten Flächen des Kolbenschafts werden dabei mit einer füllstoffmodifizierten Polymerlösung beschichtet. Die Viskosität des Beschichtungsmaterials ist beim Siebdruck besonders wichtig. Das Beschichtungsmaterial muss eine Mindestviskosität aufweisen, damit es nach dem Auftragen nicht verläuft. Beim Einsatz von Füllstoffen müssen die Siebmaschen größer als die Partikelgröße sein. Bei Motorkolben liegen die typischen Schichtdicken bei ca. 20 µm [65].

### **Sintern von PBI**

Die Herstellung von PBI-Halbzeugen erfolgt durch Sintern von PBI-Pulver. Das PBI-Pulver wird dabei in ein Stahlwerkzeug, z.B. in Plattenform, eingebracht. Durch das Verschließen des Werkzeuges wird das sich darin befindliche PBI-Pulver bei minimalen Druck (0,1 MPa) kompaktiert und anschließend bis ca. 500 °C erwärmt. Nach dem Erreichen der Sintertemperatur (ca. 500 °C) wird Druck auf das Werkzeug (ca. 140 MPa) aufgebracht und 250 Minuten lang bei der Sintertemperatur gehalten. Danach erfolgen die Abkühlung des Werkzeuges auf Raumtemperatur und anschließend die Entnahme des gesinterten PBI-Halbzeuges [34, 41].



### 3 Ziele der Arbeit

Polymerbasierte Beschichtungen finden ihre Anwendung in unterschiedlichen Einsatzgebieten. PAI-basierte Gleitbeschichtungen stellen den aktuellen Stand der Technik dar und sind am Markt etabliert. Deren Verwendung erfolgt in tribologisch hochbelasteten Systemen, z.B. als Kolbenschaft-, Kurbelwellen- und Gleitlagerbeschichtungen. PBI als Gleit- bzw. Verschleißschicht ist bisher nur unzureichend erforscht. Die hohe Temperaturbeständigkeit von PBI eröffnet zudem ein deutlich breiteres Temperatureinsatzfenster verglichen mit PAI und selbst mit Polyimid. Aktuell wird PBI überwiegend als gesintertes Halbzeug in tribologisch hochbelasteten Systemen eingesetzt und widersteht dort Temperaturen, bei denen die meisten bekannten Hochleistungspolymere versagen. Ein großer Nachteil dieser PBI-Halbzeuge ist die kostenaufwändige Herstellung über ein Sinterverfahren sowie der Einsatz großer Mengen des teuren PBI-Polymers, welche z.B. für das Sintern eines Gleitlagers anfallen. Die so hergestellten Halbzeuge müssen vor ihrem Einsatz mechanisch bearbeitet werden und ein Großteil des PBI fällt als Abfall an, der nicht wiederverwendbar ist. Die hohen Kosten für das PBI-Polymer und das Sinterverfahren sowie die anschließende Nachbearbeitung machen dessen Marktetablierung sehr schwierig. Durch die hohen Sinterertemperaturen ist der Einsatz von Füllstoffen und Modifikatoren, welche oftmals in tribologischen Verbundwerkstoffen zur Verbesserung von Eigenschaften eingesetzt werden, eingeschränkt. Reibungsreduzierendes PTFE kann z.B. nicht verwendet werden, weil es ab ca. 300 °C in Luft anfängt zu degradieren und dabei toxische Gase entwickelt. Deswegen ist PBI überwiegend als ungefülltes Halbzeug am Markt erhältlich.

In Lösung gebrachtes PBI als Funktionsschicht gezielt auf tribologisch belasteten Flächen aufzubringen ist der Ansatz dieser Arbeit. Das anschließende Tempern der aufgetragenen Schicht bei maximal 280 °C eröffnet die Möglichkeit z.B. PTFE zu verwenden, ohne dieses zu schmelzen (bei niedermolekularen PTFE) oder zu degradieren. Die gezielte Schichtauftragung von mikrometerdicken PBI-Schichten reduziert den quantitativen PBI-Polymereinsatz auf einen Bruchteil im Vergleich zu bisherigen PBI-Halbzeugen. Die relativ niedrigen Temperertemperaturen von PBI-Beschichtungen im Vergleich zum Sinterverfahren steigern die Effizienz des Herstellungsprozesses und bewirken erhöhte Marktattraktivität von PBI.

### 3 Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit werden daher die Herstellung von PBI-Lösungen, die Füllstoffmodifikation, das Applizieren von Nassschichten und das anschließende Tempern systematisch erarbeitet und mit wesentlichen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen korreliert. Der Fokus liegt dabei auf ihren mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaften, so dass eine Bewertung des Einsatzfensters und der Leistungsfähigkeit der neuen PBI-Beschichtungen im Vergleich zu den etablierten PAI-Referenzsystemen möglich ist.

Ausgehend von relativ hohen Kosten für das PBI-Polymer, im Vergleich zu dem PAI-Polymer, wird der Ansatz „Polymermischungen“ (PBI-PAI-Blends) zur weiteren Verbesserung der Kosteneffizienz in der Arbeit verfolgt. Die Blendherstellung soll dazu dienen, die mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaften von PAI durch die Beimischung von PBI bei gleichzeitiger Reduzierung der Polymerkosten (gegenüber reinem PBI) zu verbessern.

### 4 Experimentelles

#### 4.1 Werkstoffe

##### 4.1.1 Polybenzimidazol (PBI)

In dieser Arbeit wird Polybenzimidazol "PBI 0.80 IV Powder" der Fa. PBI Performance Products, Inc., USA, als Polymermatrix verwendet. Das goldbraune Polymerpulver besitzt eine intrinsische Viskosität von 0,8 dL/g und eine Glasübergangstemperatur von 427 °C. Verwendung findet es vor allem als Film-, Beschichtungs- und Verbundwerkstoff [78]. Bei dieser Type handelt es sich um ein nicht-cyclisiertes PBI-Präpolymer, das lösbar ist.

##### 4.1.2 Polyamidimid (PAI)

Das Polyamidimid "Torlon 4000T-MV" der Fa. Solvay S.A., Belgien, stellt in dieser Arbeit die Referenzpolymermatrix dar. Hierbei handelt es sich um ein mittelviskoses, gelbes Polymerpulver (IV-intrinsische Viskosität = 0,5-0,59 dL/g), das besonders verschleiß-, kriechfest und chemikalienbeständig ist. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 270 °C [79].

##### 4.1.3 Aluminiumsubstrat

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und der guten Gießbarkeit werden Aluminiumzylinderköpfe und Aluminiumkolben im Automobilbau überwiegend aus Aluminium-Silizium-Legierungen hergestellt.

In dieser Arbeit werden als Beschichtungssubstrate gewalzte Aluminiumbleche der Legierung AlCu4MgSi der Wandstärke  $t = 2$  bzw.  $5$  mm verwendet. Die Werkstoffbezeichnung nach DIN EN 485 lautet „EN AW-2017A [AlCu4MgSi(A)] T451“, [80]. In Tabelle 2 finden sich die wichtigen Eigenschaften.

Die mit einem Weißlichtprofilometer bestimmte Oberflächentopographie des Aluminiumsubstrates im Anlieferungszustand ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Oberflächenkennwerte nach DIN EN ISO 4287 ergeben einen Mittelrauwert von  $R_a = 1,05 \mu\text{m}$ , eine gemittelte Rautiefe von  $R_z = 9,11 \mu\text{m}$  und eine maximale Rautiefe von  $R_{\text{max}} = 10,59 \mu\text{m}$ . Die relativ niedrige Oberflächenrauigkeit bietet ein vernachlässigbares mechanisches Verklammern einer getemperten Polymerschicht in

## 4 Experimentelles

Vergleich zu einer aufgerauten Aluminiumoberfläche. Vielmehr beruht die Schichtanhaftung durch Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen der Polymerschicht und der Substratoberfläche (Aluminiumoxid) [81].

Tab. 2: Werkstoffeigenschaften des Aluminiumsubstrates EN AW-2017A

Eigenschaften	EN AW-2017A [AlCu4MgSi(A)] T451
Wärmebehandlung	T451
Blechdicke in mm	5
Zugfestigkeit $R_m$ in MPa	min. 390
Dehngrenze $R_{p0,2}$ in MPa	min. 245
Härte in HBW	110
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient in $10^{-6} / K$	23
Wärmeleitfähigkeit in $W/(m \cdot K)$	150
Schmelztemperatur in $^{\circ}C$	660

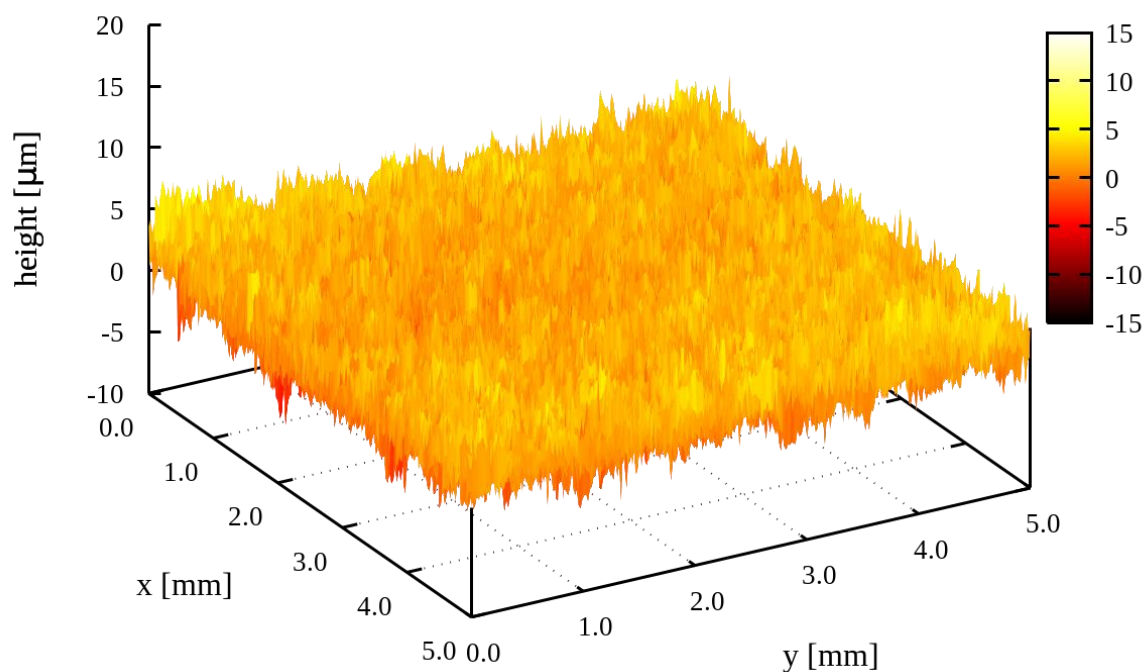


Abb. 15: Oberflächentopographie des Aluminiumsubstrates EN AW-2017A im Anlieferungszustand.

## 4 Experimentelles

### Einfluss der Wärmeeinwirkung auf das Aluminiumsubstrat

Bei den Temperprozessen werden die Polymerbeschichtung und das Substrat Temperaturen bis maximal 280 °C ausgesetzt. Temperaturen bis 220 °C werden als Wärmebehandlung der Aluminiumsubstrate interpretiert. Sie können zu Änderungen des Gefüges und der Werkstoffeigenschaften führen. Dabei werden in Knetlegierungen Bestandteile wie Magnesium und Kupfer im Aluminiummischkristall in Lösung gebracht und nicht-lösliche Anteile wie Silizium günstig eingeformt. Dadurch ändert sich der Werkstoffzustand von T451 (Lösungsgeglüht, durch kontrolliertes Recken entspannt und kaltausgelagert) zu T6 (Lösungsgeglüht, abgeschreckt und warmausgelagert), was zu einer Festigkeitssteigerung führt [82]. Wird die Warmauslagerung über einen längeren Zeitabschnitt durchgeführt, kann sich der Werkstoffzustand zu T7 (Lösungsgeglüht und überhärtet) verschieben. Hierbei bildet sich die inkohärente  $Al_2Cu$ -Phase (Überalterung), die mit einem starken Härteabfall verbunden ist [82]. Der Grad der Festigkeitssteigerung oder -reduzierung hängt stark von der Temperatur und der Dauer der Wärmeeinwirkung ab [83]. Die instrumentierte Eindringprüfung der Aluminiumsubstrate bei Raumtemperatur und den drei Auslagerungstemperaturen (180 °C, 215 °C und 280 °C), über jeweils eine Stunde, bestätigt dies (Abbildung 16).

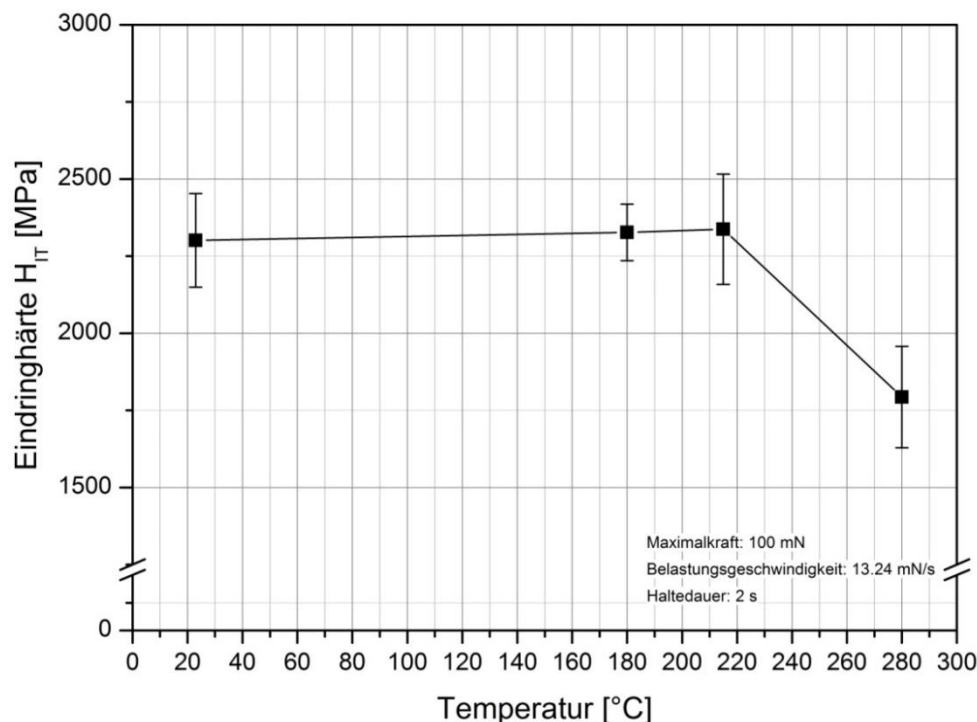


Abb. 16: Eindringhärte von Aluminiumsubstraten EN AW-2017A in Folge einstündiger Auslagerung bei 180 °C, 215 °C und 280 °C.

## 4 Experimentelles

Die Auslagerungsdauer von einer Stunde richtet sich an den Temperzeiten früherer Arbeiten von *Rasheva* [65]. Von Raumtemperatur bis 215 °C liegt die Eindringhärte  $H_{IT}$  auf nahezu gleichem Niveau. Bei 280 °C liegt bereits eine Überalterung vor, was sich in einer Reduzierung der Eindringhärte um etwa 23 % äußert.

### 4.1.4 Auswahl der Füllstoffe

Funktionelle Füllstoffe besitzen die Fähigkeit, Eigenschaften von polymeren Systemen wesentlich zu verbessern sowie multiple Eigenschaftsprofile zu realisieren. Bezogen auf das tribologische Verhalten spielen hierbei drei Wirkungen eine besondere Rolle: (1) die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit, (2) die Erhöhung des Verschleißwiderstandes und (3) die Reduzierung von Reibung. Harte Partikel wie Titancarbid werden überwiegend zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes bei Abrasionsbedingungen eingesetzt. Füllstoffe wie Graphit, Polytetrafluorethylen, Molybdänsulfid und Bornitrid werden als Festschmierstoffe zur Reibungsreduzierung verwendet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Füllstoffe sind Hartpartikel sowie Festschmierstoffe, deren Charakteristiken im Folgenden (Abbildung 17, Tabelle 3) vorgestellt werden.

#### **Titancarbid - TiC9100**

Der Füllstoff „TiC 9100“ (zukünftig TiC9100 genannt) der Fa. Inhance Technologies, USA, besteht aus geometrisch unregelmäßigen Titancarbid-Partikel mit scharfen Kanten. Titancarbid zeichnet sich durch eine hohe Härte, Wärmefestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Die 1 bis 4  $\mu\text{m}$  feinen Partikel des TiC9100 werden als Hartpartikel in Werkstoffen bei starken Verschleißbeanspruchungen eingesetzt. Eine Funktionalisierung durch die Behandlung mit dem „Reactive Gas Technology“-Verfahren verbessert die Anbindung an thermo- und duroplastische Polymere [84].

#### **Titandioxid - TiO<sub>2</sub>**

TiO<sub>2</sub> ist eine weißfarbige Titan-Sauerstoff-Verbindung, die thermisch sehr stabil und chemisch inert ist. Titandioxid ist besonders preiswert, atoxisch und lichtbeständig und wird als das bedeutendste Weißpigment angesehen. In dieser Arbeit wird das für industrielle Beschichtungen geeignete Titandioxid „Kronos 2190“ (zukünftig TiO<sub>2</sub>

## 4 Experimentelles

genannt) der Fa. Kronos International, USA, verwendet. Die 200-300 nm großen Partikel weisen eine kugelförmige Gestalt auf und lassen sich gut dispergieren [85, 86]

### **Graphit - RGC39A**

Graphit ist sowohl ein Naturprodukt, wird aber auch synthetisch hergestellt. Der kristalline Graphit besteht aus mehreren Kohlenstoffschichten. Die einzelnen Atome sind in einem Sechsring angeordnet, wodurch ein hexagonales Schichtgitter entsteht. Durch die Schichtanordnung weist Graphit anisotrope Eigenschaften auf. Innerhalb einer Schicht wirken starke kovalente Bindungen, während zwischen den Schichten nur schwache van-der-Waals-Kräfte wirken. Eine Einzelschicht wird als Graphen bezeichnet. Graphit hat eine sehr gute Hochtemperaturfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit und ist elektrisch leitfähig. Aufgrund der guten Gleit- und Schmiereigenschaften wird Graphit auch als Festschmierstoff verwendet. In dieser Arbeit kommt das Graphit „RGC39A“ der Fa. Superior Graphite, USA, zum Einsatz. Die 8-22 µm großen Partikel weisen eine flockenartige Struktur auf [87, 88].

### **Polytetrafluorethylen - TF9207**

Das hoch teilkristalline Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein inerter Thermoplast der Fluorkunststoffe. Die Herstellung erfolgt synthetisch unter Hinzunahme der Emulsionspolymerisation. Da PTFE stark unpolar ist, kann es nur schwer benetzt werden und ist stark antiadhäsiv. Die im Vergleich zu anderen Polymeren geringen zwischenmolekularen Kräfte führen auch dazu, dass PTFE einen äußerst geringen Reibwert aufweist. PTFE mit hohem Molekulargewicht ist nicht schmelzbar. Es besitzt eine gute Chemikalienbeständigkeit, hohe Thermostabilität und sehr gute dielektrische Eigenschaften. Somit findet PTFE in einer Vielzahl von Produkten Anwendung. Hierzu zählen u.a. chemische Apparate, Ventile, Pumpen, Dichtungen, Rohre und Beschichtungen. In dieser Arbeit wird das PTFE-Pulver „TF 9207“ (zukünftig TF9207 genannt) der Fa. 3M Dyneon, Deutschland, verwendet. Als Füllstoff führt es zu einer Reduzierung der Reibung und hat einen positiven Einfluss auf den Stick-Slip-Effekt. Im Gegensatz zum typischen PTFE hat das TF9207 ein geringes Molekulargewicht, was ein Schmelzen ermöglicht. Die 120 nm großen Partikel liegen als Agglomerate vor, daher ist bei der Einbindung in eine Polymerlösung ein Dispergierungsschritt notwendig [89, 90].

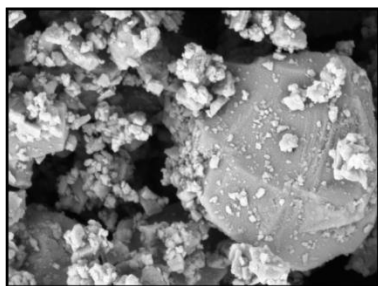
## 4 Experimentelles

### Zinksulfid - ZnS

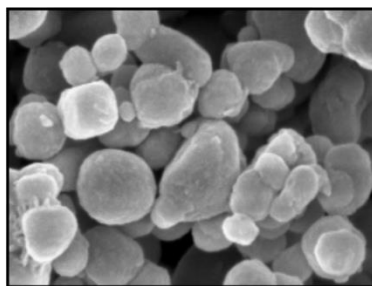
Zinksulfid ist im reinen Zustand ein geruchsloses, hydrophobes, weißes Pulver. In dieser Arbeit wird das Zinksulfidpulver „Sachtolith HD-S“ (zukünftig ZnS genannt) der Fa. Huntsman Pigments and Additives, USA, verwendet. ZnS hat eine schmierende Wirkung und führt zu einer Verschleißreduzierung. Durch die geringe Bindemittelaufnahme kann ZnS zur Einstellung der Viskosität von Polymerlösungen eingesetzt werden. Darüber hinaus eignet es sich, aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit, zur Steigerung der Degradationsgrenze von Polymeren. Die 0,3  $\mu\text{m}$  großen Partikel weisen eine sphärische Geometrie auf [91].

### Hartpartikel

---



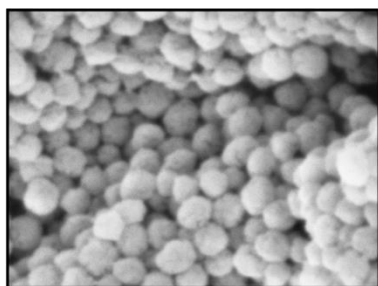
TiC9100  
Titaniumcarbid



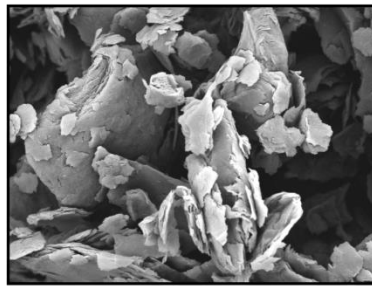
TiO<sub>2</sub>  
Titandioxid

### Festschmierstoffe

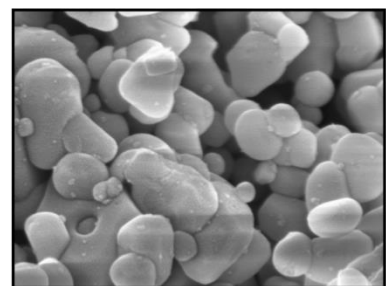
---



TF9207  
Polytetrafluorethylen



RGC39A  
Graphit



ZnS  
Zinksulfid

Abb. 17: Mikrostruktur verwendeter Füllstoffe im Rasterelektronenmikroskop.



## 4 Experimentelles

Tab. 3: Eigenschaften der verwendeten Füllstoffe

Füllstoff	Geometrie	Partikelgröße [µm]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte in Mohs	Schmelztemperatur [°C]
<i>Titancarbid</i> TiC9100	unregelm. Körner	1-2	4,9	9,5	3070
<i>Titandioxid</i> TiO <sub>2</sub>	sphärisch	0,2-0,3	4,1	6-6,5	1830
<i>Graphit</i> RGC39A	lamellar	8-10	2,2		-
<i>Polytetrafluorethylen</i> TF9207	sphärisch	0,12	2,2		330
<i>Zinksulfid</i> ZnS	sphärisch	0,3	4		1850

### 4.2 Verwendete Lösungsmittel

#### N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)

N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) wird auch als 1-Methyl-2-pyrrolidon oder 1-Methylpyrrolidin-2-on bezeichnet. Es ist eine farblose bis gelbliche, schwach aminartig riechende Flüssigkeit. Diese ist feuchtigkeitsanziehend und wasserlöslich. Die Substanz ist in Aceton, Ethanol, Ether und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich. NMP wird als Lösemittel für Schädlingsbekämpfungsmittel sowie für schwerlösliche Stoffe wie Farben, natürliche und synthetische Kunststoffe, Harze und Lacke auf Basis von Polyethylenglykol, Polymerisaten und Naphtholen eingesetzt. Es ist ein Bestandteil von Abbeizmitteln, ein Lösemittel im Parkettlegebereich und wird bei der Herstellung von Pigmentdispersionen verwendet [92]. Die chemische Struktur ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Siedetemperatur liegt bei 203 °C. NMP ist nach REACH-Verordnung als toxisch eingestuft.

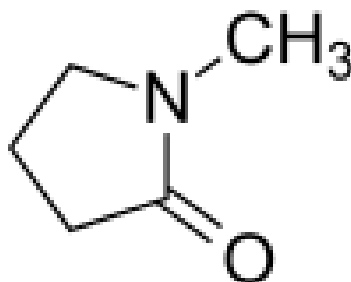


Abb. 18: Chemische Struktur von NMP [92].

## 4 Experimentelles

### **N,N-Dimethylacetamid (DMAc)**

N,N-Dimethylacetamid wird auch als Essigsäuredimethylamid, Acetyldimethylamin, DMAc oder DMA bezeichnet. DMAc ist eine farblose bis gelbe, schwach fischartig riechende, stark feuchtigkeitsanziehende, ölige Flüssigkeit, die mischbar mit Wasser sowie den meisten organischen Lösungsmitteln ist. Es wird als Lösemittel für Polymere, als Lösemittel in der Spektroskopie, als Abbeizmittel sowie als Extraktionsmittel, Katalysator und Kristallisationshilfsmittel z.B. in biotechnologischen Laboratorien eingesetzt [93, 94]. In der Arbeit kam das Lösungsmittel DMAc der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH zum Einsatz. Die chemische Struktur ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Siedetemperatur liegt bei 167 °C. DMAc ist laut der REACH-Verordnung als besonders besorgniserregend und fortpflanzungsgefährdend eingestuft.

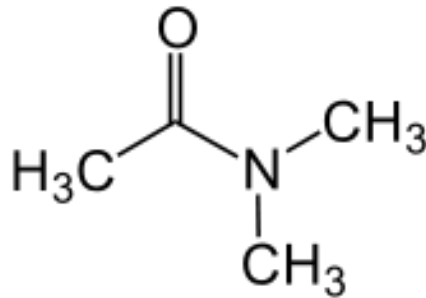


Abb. 19: Chemische Struktur von DMAc [93].

### **Dimethylsulfoxid (DMSO)**

Dimethylsulfoxid ist eine klare, farblose, hygroskopische Flüssigkeit mit leicht an Knoblauch erinnerndem Geruch. Es ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und weiterhin mit vielen organischen Lösemitteln wie Alkohol, Ester, Keton, und chlorierte Lösemittel. Es gehört der Gruppe nucleophiler, aprotischer, dipolarer Lösemittel an (wie zum Beispiel Dimethylformamid). Seine besondere Fähigkeit ist das leichte Eindringen in Haut und andere Zellmembranen [95]. DMSO ist ein weitverbreitetes Lösungsmittel in Labor und Technik. Die Schmelztemperatur liegt bei 20 °C. Die Siedetemperatur und der Beginn der Zersetzung liegen bei 189 °C [95]. Die chemische Struktur ist in Abbildung 20 dargestellt. DMSO stellt keinen Gefahrstoff dar, kann jedoch als Trägermedium giftige Stoffe in den menschlichen Organismus transportieren. Bei Zersetzung entstehen zudem gesundheitsgefährdende Stoffe.

## 4 Experimentelles

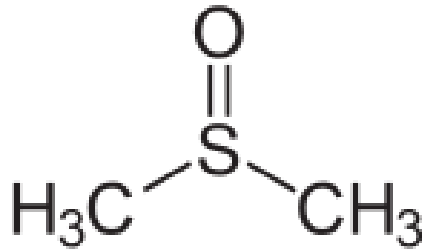


Abb. 20: Chemische Struktur von DMSO [95].

### 4.3 Herstellung der Polymerlösungen

#### 4.3.1 Lösen von PBI

Im ersten Schritt wird das PBI-Pulver für mindestens 20 min bei ca. 100 °C getrocknet. Dadurch wird der Wasseranteil auf ca. 3 Gew.-% reduziert, was das Lösungsverhalten des PBI-Präpolymers (höherer Polymeranteil wird gelöst) verbessert. Danach werden das Pulver und das Lösungsmittel zusammen mit einem Magnetrührer in den Druckreaktor (geschlossenes Reaktorgefäß aus Edelstahl 1.4571) gegeben (Abbildung 21). Dabei beträgt der Polymeranteil 10 bzw. 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtlösung. Nach der Aufheizzeit erfolgt unter dem Eigendruck des DMAc die Lösung bei Variation der Lösungstemperatur und -dauer (Tabelle 4) (Magnetrührer: 500 min<sup>-1</sup>). Hierdurch soll ein optimaler Lösungsprozess, d.h. möglichst kurze Lösungszeiten und niedrige Lösungstemperaturen sowie ein hoher Anteil des gelösten Polymers, erarbeitet werden. Nach der Abkühlung des Druckreaktors auf Raumtemperatur kommt die Polymerlösung in einen luftdichten Behälter. Dadurch wird eine Reaktion der Luftfeuchtigkeit mit der hergestellten Lösung verhindert, die sonst zur vorzeitigen Ausfällung führt.

Die ersten Lösungsversuche zeigten, dass die Standzeiten bis zur Ausfällung des Polymers aus dem Lösungsmittel (vgl. Kap. 2.4.1) von den hergestellten PBI-Lösungen, basierend auf NMP und DMSO nur wenige Stunden bzw. Tage (NMP – ca. 4 Tage; DMSO ca. 24 Stunden) betragen. Durch thermische Behandlung der Lösungen bei 140 °C werden die entstandenen Kristalle reduziert. Zwar können daraus Beschichtungen hergestellt werden, jedoch nur mit einer inhomogenen Oberflächenstruktur. Die Inhomogenität der Polymerlösung wird durch die nicht komplett aufgelösten Kristalle verursacht. Eine vollständige Auflösung der Kristalle erfordert das Aufheizen der kristallisierten Lösung bis zur Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels. Dadurch kann allerdings ein Teil des Lösungsmittels

## 4 Experimentelles

verdampfen und die Lösungsqualität (Polymer-Lösungsmittel-Anteil) nicht garantiert werden.

Die PBI-Lösungen basierend auf DMAc sind hingegen bis zu zwei Monate stabil. Auf das Beimischen von Lithiumchlorid (LiCl) oder Zinkchlorid ( $ZnCl_2$ ) (siehe Kapitel 2.4.1) wurde aufgrund ihrer hydrophilen Eigenschaften verzichtet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich DMAc als Lösungsmittel eingesetzt und die daraus resultierenden Beschichtungen auf ihre thermischen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften untersucht.

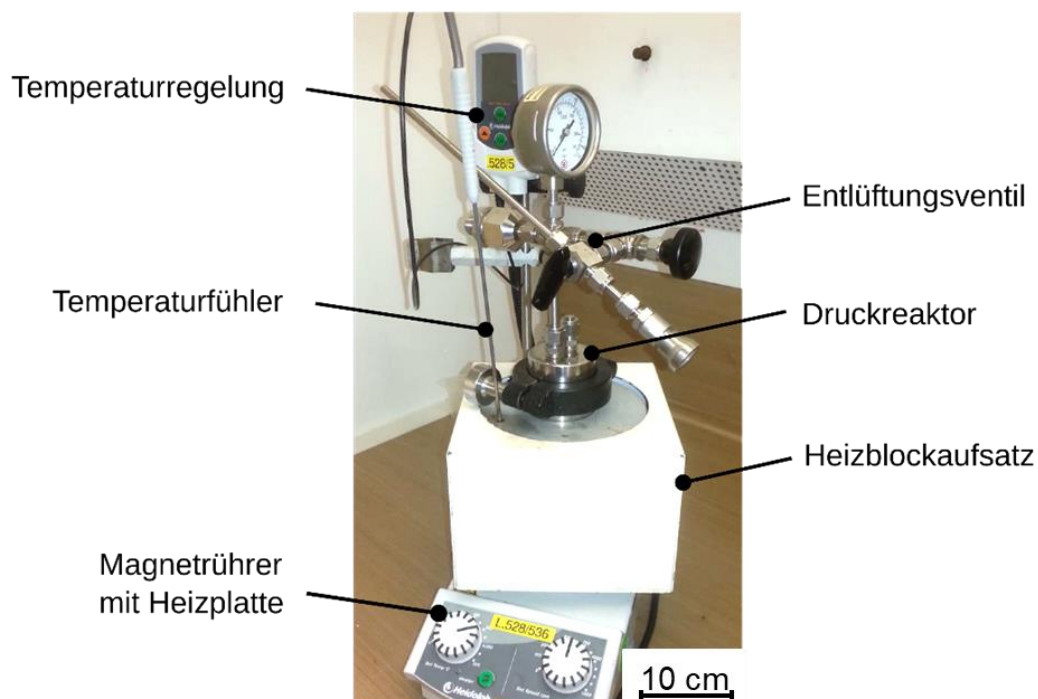


Abb. 21: Apparativer Aufbau zum Lösen von PBI.

Zur Ermittlung optimaler Lösungsparameter für das PBI-Präpolymer werden Temperatur und Zeitdauer systematisch variiert. Die kontinuierliche Erhöhung der Lösungstemperatur bis 230 °C bei gleichbleibender Lösungsdauer dient einer systematischen Annäherung an den optimalen Lösungsprozess, der in [51] beschrieben wurde. Der Lösungsprozess bei 240 °C und einer Stunde Lösungsdauer zielt auf die Reduzierung der Prozesszeit.

## 4 Experimentelles

Tab. 4: Untersuchte Lösungsparameter

Lösungstemperatur [°C]	Lösungsdauer [h]
190	2
210	2
230	2
240	1

### Lösen von PBI im Mikrowellensynthese-Reaktor

Eine alternative zur Herstellung der PBI-DMAc-Lösung im kontaktbeheizten Druckreaktor ist der Mikrowellensynthese-Reaktor. Verwendet wurde der Mikrowellensynthese-Reaktor Monowave 400 der Fa. Anton Paar GmbH. Der Hochleistungsreaktor ermöglicht (a) eine gute Temperaturnauigkeit, (b) die in situ Messung der Temperatur sowie des Drucks (c) der eingebrachten Energie beim Lösungsvorgang und somit eine präzise Kontrolle wesentlicher Prozessparameter. Eine Kamera erlaubt zudem die direkte Beobachtung des Lösungsfortschrittes. Die Lösungsherstellung erfolgte bei 230 °C über 1 Stunde.

### 4.3.2 Lösen von PAI

Das PAI-Pulver wird mit dem Lösungsmittel (DMAc) und einem Magnetrührer in ein luftdichtes Gefäß gegeben. Der Polymeranteil beträgt 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gesamtlösung. Die zu lösende Masse kommt anschließend bei Raumtemperatur über 24 Stunden in ein luftdichtes Gefäß. Bis zum vollständigen Lösen des PAI erfolgt das Rühren mit ca. 500 min<sup>-1</sup>. Die hergestellte Polymerlösung verbleibt anschließend zur Aufbewahrung im luftdichten Behälter. Dadurch wird eine Reaktion der Luftfeuchtigkeit mit der hergestellten Lösung verhindert, die sonst zur vorzeitigen Kristallisation führt.

### 4.4 Herstellung von Gleitlacken und PBI-PAI-Blends im Labor

Das Primärziel bei der Herstellung von Gleitlacken war die homogene Verteilung von Füllstoffen sowie die Reduzierung von Agglomeraten. Die ungefüllten PBI- und PAI-Lösungen wurden ohne vorheriges Rühren auf die Substrate appliziert.

### **Dispergieren von Füllstoffen**

Zur Herstellung der einzelnen Gleitlacke kommt ein Dissolver DISPERMAT der Fa. VMA-Getzmann GmbH zum Einsatz. Die Herstellung von hybriden Polymerlösungen aus PAI und PBI und die Modifizierung mit Füllstoffen erfolgen durch Dispergierung. Bei der Befüllung des Dispergierbehälters kommen zunächst die Füllstoffe und anschließend die Polymerlösungen hinzu, um ein Aufschwimmen der Füllstoffe an der Oberfläche der Lösungen zu verhindern. Damit die in der Polymerlösung und in den Füllstoffen vorhandene Luft entweichen kann und ein Überhitzen der Lösung zu verhindern, wird die Mischung zunächst unter Vakuum auf 8 °C gekühlt und mit 700 min<sup>-1</sup> gerührt. Anschließend beginnt der Dispergierprozess mit einer Drehzahl von 5000 min<sup>-1</sup> über 15 min. Um die Morphologie des Graphits (Kapitel 4.1.4) nicht zu zerstören, erfolgt dessen Einrühren in die Lösung bei ca. 700 min<sup>-1</sup>. Wird das Graphit mit anderen Füllstoffen verarbeitet, erfolgt zunächst die Dispergierung aller anderen Füllstoffe (5000 min<sup>-1</sup>). Anschließend wird das Graphit hinzugegeben und die gesamte Dispersion bei 700 min<sup>-1</sup> gerührt. Die fertigen Gleitlacke kommen anschließend zur Aufbewahrung in ein luftdichtes Gefäß. Die Angabe zum Anteil der Füllstoffe erfolgt in Vol.-% und ist auf den Trockenanteil der Polymerlösung (Menge des eingesetzten Polymers) bezogen.

Die Herstellung von hybriden Polymerlösungen erfolgt ebenfalls mit dem Dissolver bei ca. 1000 min<sup>-1</sup> unter Vakuum über eine Zeitdauer von 10 Minuten.

### **Substratvorbereitung**

Vor dem Beschichtungsprozess werden die Aluminiumsubstrate und Glassubstrate zur Herstellung von Polymerfilmen mit hochreinem Aceton „ProAnalyse“ der Firma Fisher Scientific gereinigt. Die ersten abrasiven und erosiven Vorversuche zeigten ein überwiegendes Grenzflächenversagen der Beschichtungen, d.h. ein Ablösen der Schicht vom Aluminiumsubstrat. Für eine ausreichende Anhaftung der Beschichtung am Aluminiumsubstrat für die Abrasiv- und Erosionprüfkörper werden die Substratoberflächen vor dem Beschichten durch Sandstrahlen aufgeraut (weißer Edelkorund, Korngröße ca. 310 µm) und anschließend im Ultraschallbad gereinigt. Die mittlere Oberflächenrauheit ( $R_a$ ) der sandgestrahlten Aluminiumsubstrate liegt bei ca. 3-4 µm (vgl. mittlere Oberflächenrauheit im Anlieferungszustand beträgt 1 µm). Substrate für Gleitverschleißprüfkörper wurden nicht sandgestrahlt.

## 4 Experimentelles

### Filmziehen

Der Beschichtungsprozess erfolgt mit Hilfe des Universal-Applikators "ZUA 2000" und des automatischen Filmziehgerätes "ZAA 2300" der Firma Zehntner. Zunächst werden die gereinigten Aluminiumsubstrate auf dem Filmziehgerät fixiert (Abbildung 22). Die eingestellte Nassfilmdicke am Universal-Applikator beträgt ca. 350  $\mu\text{m}$ . Die Polymerlösung wird zwischen den zwei Seitenwänden des Universal-Applikators zugegeben und anschließend mit dem automatischen Filmziehgerät bei einer Geschwindigkeit von 5 mm/s auf dem Substrat mit einer gleichbleibenden Nassfilmdicke verteilt. Die Applizierung erfolgt bei Raumtemperatur, d.h. ohne das Substrat zu beheizen.

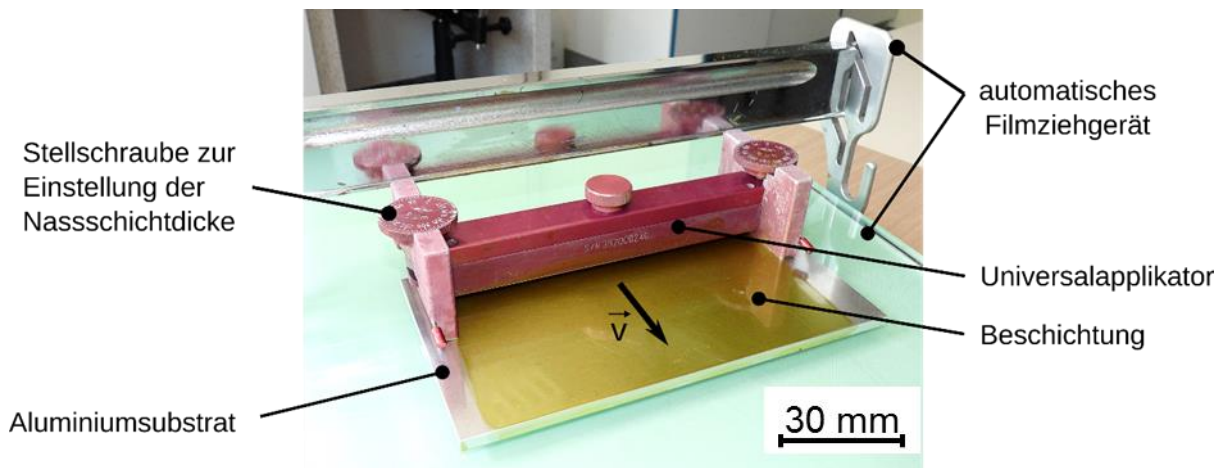


Abb. 22: Universal-Applikator und automatisches Filmziehgerät zur Herstellung von Polymerbeschichtungen und -filmen.

### Aushärtung der Polymerbeschichtungen und -filme

Die anschließende Aushärtung der Polymerbeschichtungen und -filme erfolgt in programmierbaren Wärmeschränken (Heraeus thermicon P, Fa. Thermo Fisher) unter Luftatmosphäre nach Aushärtezyklen, die aus Analysen der dynamischen Differenzkalorimetrie resultieren. Die Auswahl der Aushärtezyklen ist im Kapitel 5.3.2 ausführlich beschrieben.

## 4.5 Probenherstellung

### Gleitverschleißprüfkörper

Der Prüfkörperzuschnitt aus den beschichteten Aluminiumsubstraten (150·80·5 mm<sup>3</sup>) erfolgt auf der Bandsäge. Die Dimension der Prüfkörper ist in Abbildung 23a) zu

## 4 Experimentelles

entnehmen. Die Unterseite des Prüfkörpers und die langen Seitenflächen werden mit Schleifpapier (P400) plan geschliffen und somit der Sägegrat entfernt. Zuletzt werden an die langen Beschichtungskanten mit Schleifpapier (P1200) 45° Fasen geschliffen (Abbildung 23b). Die Fasen erwiesen sich als wichtig, weil nach dem Sägen Aluminiumspäne hervorstecken, die einen verfrühten Substratwerkstoff-Gegenkörper-Kontakt während der tribologischen Prüfung verursachen können.

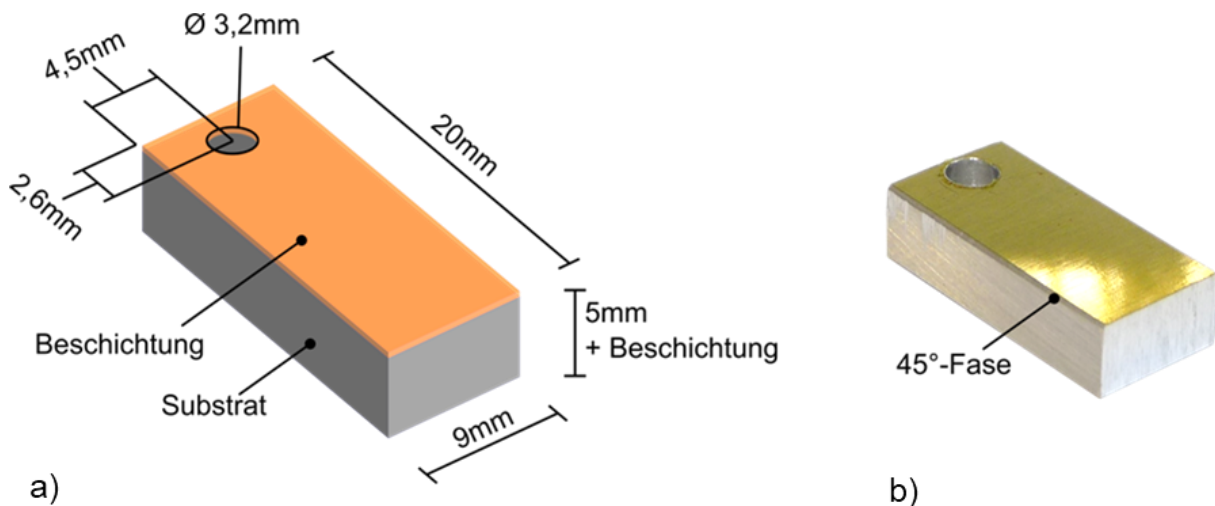


Abb. 23: a) Geometrie des Gleitverschleißprüfkörpers, b) Präparierter Gleitverschleißprüfkörper.

### Abrasivprüfkörper

Die Abrasivprüfkörper werden ebenfalls mit der Bandsäge aus den beschichteten Substraten zugesägt. Die Prüfkörperdimension beträgt 5 mm·5 mm·5 mm (Abbildung 24). Das Entgraten der Kanten des Prüfkörpers erfolgt mit Schleifpapier (P1200).

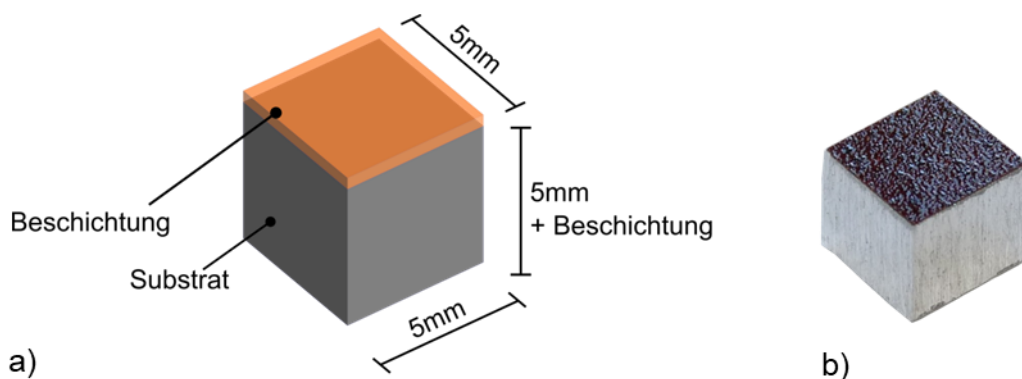


Abb. 24: a) Geometrie des Abrasivprüfkörpers, b) Präparierter Abrasivprüfkörper.



## 4 Experimentelles

### Erosivprüfkörper

Die beschichteten Erosivprüfkörper werden mit der Bandsäge aus den Beschichtungsplatten zugesägt. Die Prüfkörperdimension beträgt 50 mm·20 mm·2 mm (Abbildung 25). Das Entgraten der Kanten des Prüfkörpers erfolgt mit Schleifpapier (P1200).

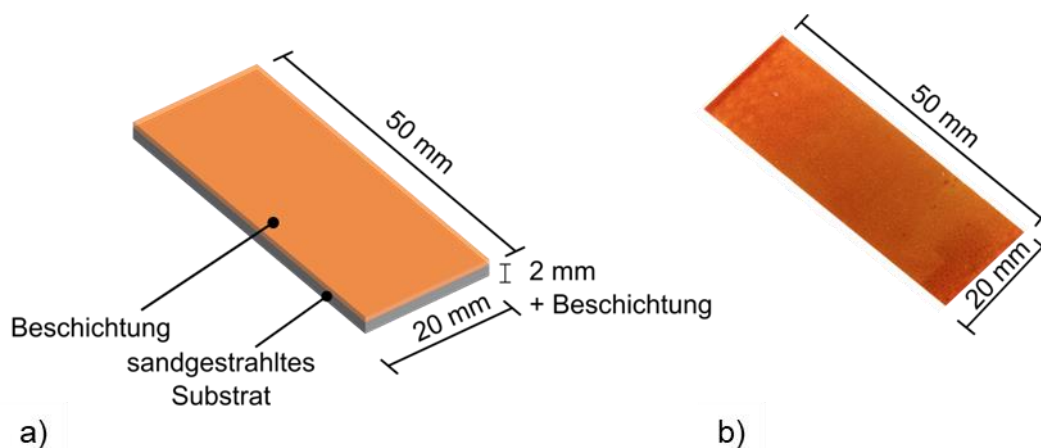


Abb. 25: a) Geometrie des Erosivprüfkörpers, b) Präparierter Erosivprüfkörper.

### Polymerfilme für die thermische Analyse

Die thermische Analyse wird an Polymerfilmen durchgeführt. Hierfür werden die Filme von den Glassubstraten (Abbildung 26a) mit einer Rasierklinge abgezogen. Die Proben zur dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) werden mit einem Skalpel, wie in der Abbildung 26b) dargestellt, präpariert. Zudem bilden kleine Filmsegmente die Probekörper für die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).

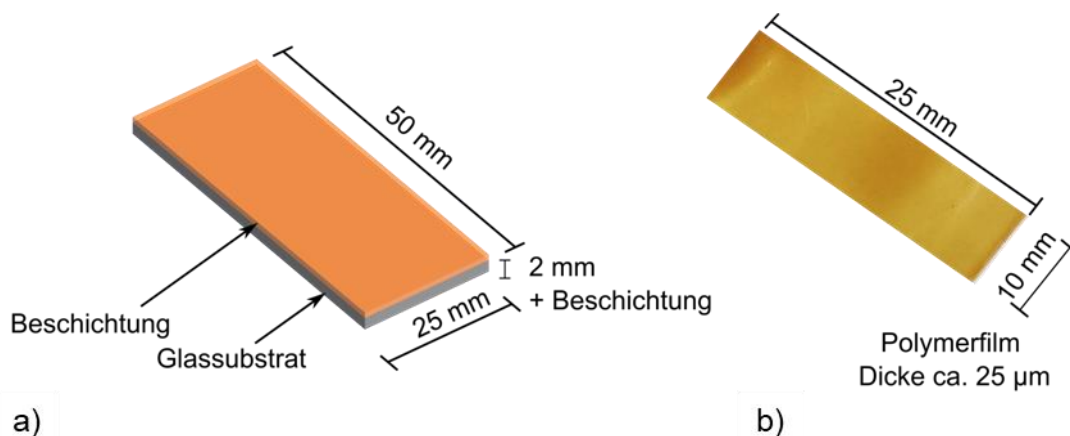


Abb. 26: a) Geometrie der beschichteten Glassubstrate, b) Präparierter Polymerfilm für die DMTA.

#### 4.6 Nomenklatur der untersuchten Polymersysteme

Die Nomenklatur der untersuchten Beschichtungssysteme ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tab. 5: Nomenklatur der hergestellten und untersuchten Beschichtungssysteme

Ungefüllte Systeme	[Matrix]_[Tempertemperatur]	z.B. PBI_215
Hybridsysteme	[Massenanteil PBI]_[Massenanteil PAI]_[Tempertemperatur]	z.B. 50_50_215
Systeme mit Füllstoffen	[Matrix]_[Tempertemperatur]_[Volumenanteil des Füllstoffes in Vol.-% und Füllstoffkurzbezeichnung*]	z.B. PBI_215_6TF9207
Systeme mit Füllstoffkombinationen	Wie Systeme mit Füllstoffen nur mit mehreren aneinander gereihten Füllstoffangaben	z.B. PBI_215_6TF9207_12RGC 39A

\* siehe Kapitel 4.1.4

#### 4.7 Vorgehensweise und Übersicht der untersuchten Beschichtungssysteme

Die Erarbeitung der Herstellprozesse sowie die Bewertung wesentlicher Eigenschaften der hergestellten Beschichtungen erfolgt nach der in Abbildung 27 skizzierten Vorgehensweise. Zunächst werden die ungefüllten Systeme und die Hybridsysteme untersucht. Daraus werden das geeignete Matrixsystem sowie für die tribologische Anwendung passende Tempertemperaturen bestimmt. Das bis dahin geeignetste Beschichtungssystem wird im Rahmen der Untersuchungen systematisch mit Füllstoffen modifiziert und weiterentwickelt. Nach der Bestimmung der für die jeweilige tribologische Anwendung geeigneten Füllstoffe werden Systeme mit Füllstoffkombinationen untersucht. Das Vorgehen wird beeinflusst durch die Ausgangsmaterialien und den Herstellungsprozess. Die Entwicklung der Beschichtungssysteme wird durch deren Charakterisierung (strukturell, mechanisch, thermisch und tribologisch) begleitet, um die wesentlichen Werkstoffkennwerte zu ermitteln. Dadurch werden eine Bewertung der Beschichtungssysteme sowie die Analyse der Zusammenhänge zwischen strukturellen und tribologischen Eigenschaften möglich.

#### 4 Experimentelles

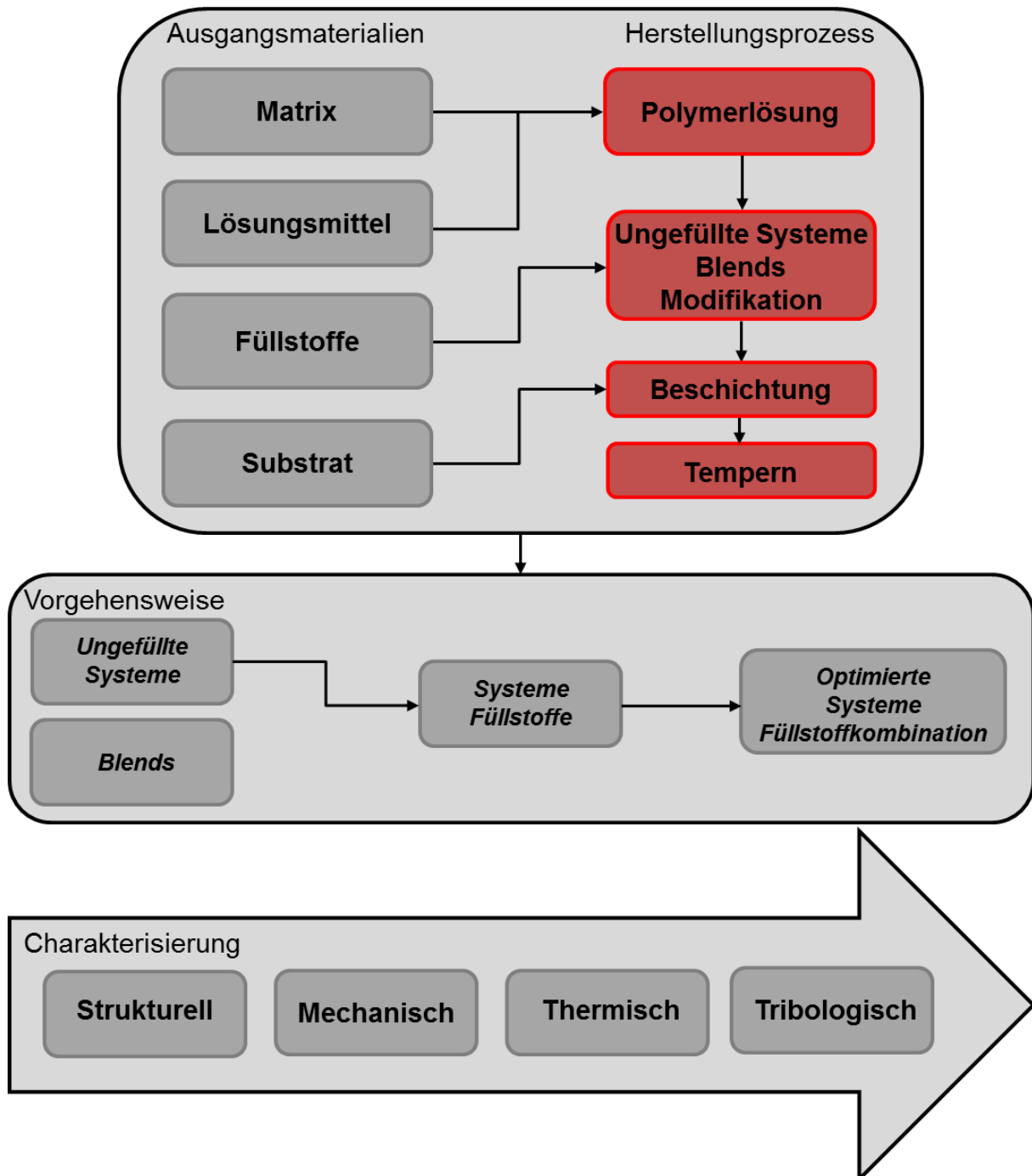


Abb. 27: Schema der Vorgehensweise (Ausgangsmaterialien, Herstellungsprozess und Charakterisierung)

## 4 Experimentelles

### 4.8 Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst die durchgeführten thermischen Analysen vorgestellt. Anschließend die mechanischen und tribologischen sowie die Analysen zur Oberflächen- und Strukturaufklärung.

#### 4.8.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie (englisch: Differential Scanning Calorimetry – DSC) ist ein Verfahren der thermischen Analyse bei der die Wärmemenge ermittelt wird, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes entsteht oder aufgebracht wird. Die DSC liefert Aussagen über die Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ), Kristallisation, Schmelztemperatur ( $T_S$ ), chemische Reaktionen und den Oxidations- bzw. Zersetzungstemperaturbereich. Die Untersuchungen erfolgen am Differential-Kalorimeter der Fa. Mettler-Toledo (Modell DSC1). Standardmäßig werden ca. 3-5 mg Polymerfilm in einen DSC-Tiegel gegeben und anschließend untersucht.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von getemperten PBI- und PAI-Proben ist komplex, denn bei hohen Temperaturen können Nachhärtungsreaktionen unter Abspaltung von Reaktionsnebenprodukten auftreten. Außerdem sind PBI und PAI effektive thermische Isolatoren und die Wärmestromsignalqualität ist oftmals unzureichend. Aus diesen Gründen werden zudem alle PBI-Proben (Pulver und Folien) an der DSC mit stochastischer Temperaturmodulation (TOPEM®) getestet. Das gesamte Wärmestromsignal entspricht der herkömmlichen DSC und ist für reversible (relaxationbezogene) und nicht reversible (kinetikbezogene) Signale geteilt. Die Messungen werden zweimal an der gleichen Probe durchgeführt (um auf die Basislinie zu normieren) und durch Subtraktion des Wärmestroms (zweites Aufheizen) vom Wärmestrom des ersten Aufheizens auf eine Basislinie normiert. Die Normierung der Basislinie zur Bestimmung der Umwandlungs- und Reaktionsenthalpie erfolgte nach empfohlener Methode der Fa. Mettler Toledo [96]. Der Messtemperaturbereich liegt bei -50 bis 500 °C, mit einer Heizrate von 2 K/min mit einer stochastischen Modulation von 0,5 K/s in Stickstoffatmosphäre. Kinetische Effekte, wie z.B. Verdampfung der Lösungsmittelreste, absorbierte Feuchtigkeit oder Eliminierung der Reaktionsnebenprodukte, werden unter Verwendung von nicht-reversierenden Wärmeströmungskurven analysiert. Zusätzlich werden Standard-DSC-Messungen durchgeführt.

### **Kinetik der Temperreaktion der Polymerlösung im Hochdrucktiegel**

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs von PBI im DMAc (Polymerlösung) mit konventionellen DSC-Verfahren im offenen Aluminium-Tiegel ist aufgrund des hohen Lösungsmittelgehalts schwierig. Bei Standard-Aluminiumtiegeln wird der Reaktionspeak, d.h. Imidisierungs- bzw. Cyclisierungsreaktionen (vgl. Kapitel 2.4.1) (exotherm) durch den Peak der Lösungsmittelverdampfung (endotherm) überlappt. Um einen solchen Effekt zu vermeiden, werden DSC-Messungen der PBI-Reaktion in der PBI-DMAc-Lösung in vergoldeten Stahl-Hochdrucktiegeln (High Pressure Crucibles) mit einem Volumen von 40 µl durchgeführt. Bei diesem Verfahren bleibt das Reaktionssystem im Hochdrucktiegel verschlossen und der Lösungsmittelanteil konstant. Die Proben werden von 25 bis 350 °C mit 1 K/min in Luftatmosphäre untersucht. Für die Normierung zur Erstellung der Basislinie werden die Proben zweimal bis 350 °C geheizt.

### **4.8.2 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA)**

Die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse wird zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften, wie Speichermodul ( $E'$ ), Verlustmodul ( $E''$ ) und mechanische Dämpfung ( $\tan \delta = E''/E'$ ), verwendet. Sie liefert Informationen zum Einfluss der Tempertemperatur auf die viskoelastischen Eigenschaften von PBI und PAI. Für die Analyse werden Proben der ungefüllten PBI- bzw. PAI-Lösungen in Form eines dünnen Films mit den Abmessungen 25 mm·10 mm·0,025 mm (vgl. Kap. 4.4) verwendet, die jeweils bei Tempertemperaturen 180 °C, 215 °C und 280 °C über 1 Stunde getempert wurden. Die Prüfung unter Zugbelastung erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen -50 °C und 450 °C (PAI-Systeme bis 325 °C) bei einer Frequenz von 10 Hz, einer Amplitude von 20 µm und einer Heizrate von 2 K/min. Als Messgerät dient das DMA Q800-Gerät der Fa. TA Instruments.

### **4.8.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die Thermogravimetrie ist ein Verfahren der thermischen Analyse, bei der die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit unter einer kontrollierten Atmosphäre gemessen wird. Durch einen Temperaturanstieg findet eine Massenänderung der Probe z.B. durch Verdampfen, Zersetzen oder durch chemische Reaktionen statt. Die Untersuchung der einzelnen PBI- bzw. PAI-Filme, die bei 180 °C, 215 °C und 280 °C 1 Stunde getemperten wurden, erfolgt am DTG 60-

## 4 Experimentelles

Gerät der Fa. Shimadzu. Für die Analyse werden die jeweiligen Proben mit einem Gewicht von ca. 5 mg in Aluminiumtiegeln bzw. Keramiktiegel bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff- und ebenfalls unter Sauerstoffstrom von 50 ml/min untersucht. Die Messungen in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre erfolgen im Temperaturbereich zwischen 25 und 950 °C.

### **Ermittlung des gelösten Polymeranteils**

Die thermogravimetrische Analyse wird zudem zur Ermittlung des gelösten PBI-Polymeranteils verwendet. Die Untersuchungen erfolgen an PBI-DMAc-Lösungen, die bei unterschiedlichen Lösungsparametern (vgl. Kap. 4.3) hergestellt wurden. Diese werden mit einem Spritzenfilter (PTFE-Membran mit 0,45 µm Porengröße) filtriert und in einen Aluminiumtiegel (ca. 10 mg) gegeben. Die Untersuchungen werden bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffstrom von 50 ml/min durchgeführt. Die Messungen erfolgen zwischen 25 °C und 600 °C. Die Auswertung des gelösten Polymeranteils erfolgt bei ca. 550 °C (Massenabnahmekurve der TGA), dem Zersetzungsbeginn des PBI-Polymers.

### **4.8.4 Mechanische Charakterisierung**

#### **Instrumentierte Eindringprüfung**

Die Härteprüfungen der einzelnen Beschichtungssysteme finden in Anlehnung an die DIN EN ISO 6507-1 statt. Verwendet wird ein Ultramikrohärteprüfgerät DUH 202 der Fa. Shimadzu. Die kontrollierte Be- und Entlastung der Beschichtungen erfolgt mit einem Vickers-Diamant-Indenter, der in Abbildung 28 schematisch dargestellt ist. Die Ultra-Mikrohärte (Martens Härte) wird aus der maximalen Eindringungskraft und der Eindringungstiefe  $h$  unter Maximallast wie folgt berechnet [30]:

$$HU = \frac{F}{A(h)} = \frac{F}{26,43 h^2} [MPa] \quad (5)$$

Um die Messung einer Mischhärte aus Polymerbeschichtung und Substrat zu vermeiden, wird eine Belastung von 100 mN gewählt. Somit beträgt die Eindringtiefe weniger als ein Zehntel der Schichtdicke und ermöglicht eine korrekte Ultra-Mikrohärte-Analyse. Zur statistischen Absicherung werden jeweils 10 Messungen an einer Beschichtung des jeweiligen Beschichtungssystems durchgeführt.

## 4 Experimentelles

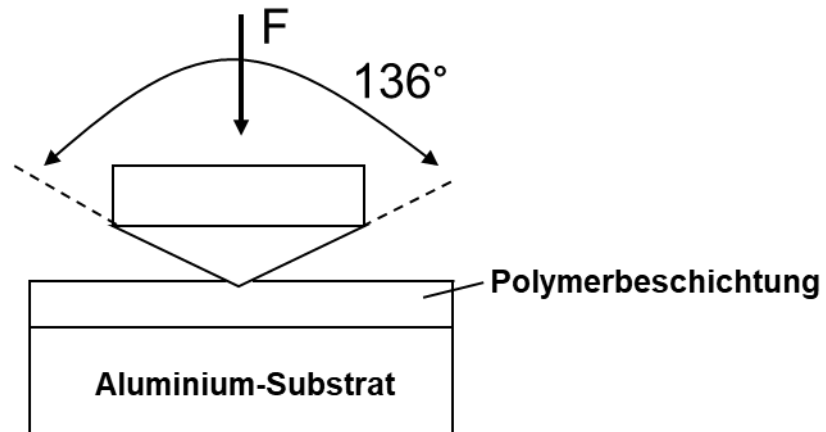


Abb. 28: Schematische Darstellung des Vickers-Diamant-Identors zur Mikrohärtemessung.

Die Auswertung wird mit der Software "IndentAnalyzer" der Fa. Advanced Surface Mechanics GmbH und Zwick GmbH & Co. KG durchgeführt. In dieser Arbeit verwendete Kenngrößen sind in Tabelle 6 angegeben.

Abbildung 29 stellt die Kraft-Eindringkurve der instrumentierten Härteprüfung schematisch dar. Die Kraft-Eindringkurven liefern Informationen über das mechanische Verhalten eines Werkstoffes. Diese geben Informationen über das Potential der Energiedissipation ( $W_{plast}$ ) eines Werkstoffes. Der elastische Arbeitsanteil ( $W_{el}$ ) gibt Auskunft über die Verformungsenergie, die reversibel gespeichert wird.

### **Anmerkung zur Härtemessung von Beschichtungssystemen mit Füllstoffen**

Die Härtemessung an mikropartikelgefüllten und dünnen Beschichtungen ist eine Herausforderung, denn die lokalen Härtewerte variieren stark, da der Indenter manchmal partikelreiche oder partikelarme Bereiche trifft. Bei den 10 durchgeführten Prüfungen werden daher die „Ausreißer“, wenn der Indenter direkt einen Partikel trifft, aus der Mittelwertberechnung ausgeschlossen. Somit bildet der Mittelwert die Härte der Matrix mit Füllstoffumgebung ab aber nicht die Härte der Füllstoffe selbst. Dennoch kann auch der Füllstoffgehalt lokal variieren, was sich in der Härteprüfung anhand des Konfidenzintervalls feststellen lässt.

#### 4 Experimentelles

Tab. 6: Kenngrößen bei der Auswertung der instrumentierten Eindringprüfung und deren Interpretation

Kenngröße	Interpretation
$F$	Maximale Prüfkraft (Normalrichtung) einer Messung
$h$	Maximale Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft
$E_{IT}$ (auch $E$ )	Elastischer Eindringmodul
$E_R$	Reduzierter Modul des Eindringkontaktes. Er wird aus der Kontaktfläche ( $A_c$ ) und der Kontaktsteife ( $S$ ) bestimmt
$\nu$ (auch $\nu_s$ )	Querkontraktionszahl
$H_{IT}$ (auch $H$ )	Eindringhärte: Sie ist definiert als maximale Prüfkraft $F$ durch die Kontaktfläche $A_c(h_c)$ , die eine Funktion der Tiefe des Kontaktes des Eindringkörpers mit dem Prüfkörper bei maximaler Kraft ist: $H = F / A_c(h_c)$
$HM$	Martens-Härte: Sie ist definiert als maximale Prüfkraft $F$ je wahre Kontaktfläche $26,43 \cdot h^2$ : $HM = F / (26,43 \cdot h^2)$ Die Martens-Härte wird aus der maximalen Eindringtiefe unter wirkender Prüfkraft bestimmt. Sie enthält die plastischen und elastischen Anteile der Verformung
$W_{tot}$	Aufgewendete mechanische Arbeit: Sie wird berechnet aus der Fläche unter der Belastungskurve ( $W_{plast} + W_{el}$ ) einschließlich der Tiefenänderung während des Kriechens bei Maximalkraft
$NIT$	Elastischer Anteil der Eindringarbeit $W_{el} / W_{tot}$ in Prozent



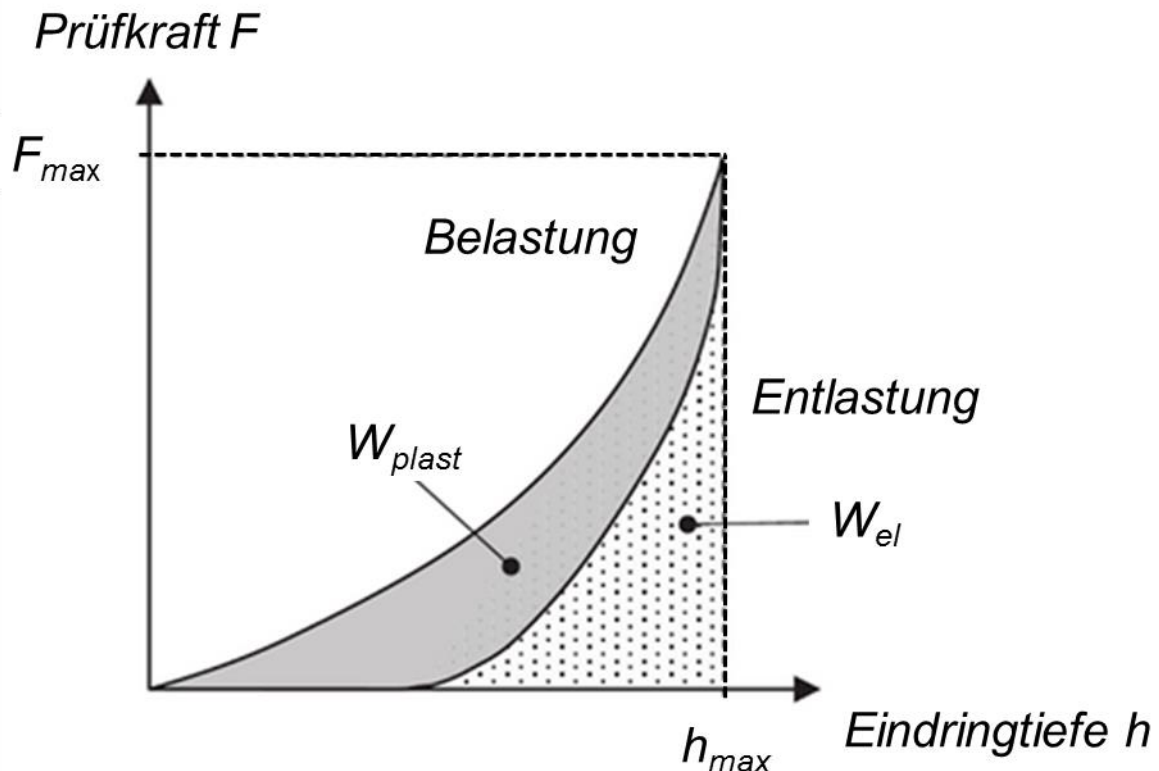


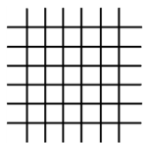
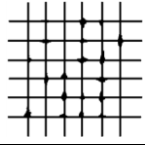
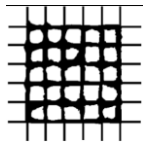

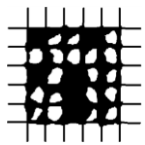
Abb. 29: Schematische Darstellung der Kraft-Eindringkurve einer instrumentierten Härteprüfung [97].

### Adhäsionsprüfung

Der Widerstand gegen die Trennung einer Beschichtung vom Substrat entspricht dem Adhäsionsvermögen und wird über das Gitterschnitt-Prüfverfahren nach DIN EN ISO 2409 bestimmt. Dazu wird ein Mehrschneiden-Handgerät verwendet, das im Zentrum des Schnittwerkzeugs sechs Schneiden (Klingen) im Abstand von 1 mm aufweist. Zur Durchführung werden zwei senkrecht zueinander verlaufende Schnitte vorgenommen, sodass ein Gitterschnitt mit 25 Quadraten entsteht. Anschließend wird ein Klebebandstreifen möglichst blasenfrei auf das Gitter geklebt und unter einem einschließenden Winkel von ca. 60° abgezogen. Die qualitative Wertung der Gitterschnitte erfolgt mit den Gitterschnittkennwerten aus Tabelle 7 [98].

## 4 Experimentelles

Tab. 7: Bewertung des Gitterschnitts mittels Gitterschnittkennwerten nach [98]

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen
0	Die Schnittränder sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 5 % aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 15 % aber nicht größer als 35 % der Gitterschnittfläche.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder in breiten Streifen abgeplatzt und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 35 % aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	—

### 4.8.5 Tribologische Untersuchungen

#### Gleitverschleißprüfungen bei Raumtemperatur

Zur Bestimmung des Gleitverschleißes wird der Platte-Ring-Prüfstand "SOP 3000" der Firma Dr. Tillwisch GmbH / Werner Stehr verwendet (Abbildung 30 a). Die Prüfungen erfolgen nach der ASTM G77/G176 Norm (block-on-ring). Eine Besonderheit dieses Prüfstandes ist die Lagerung der Aufnahme. Diese besitzt einen rotatorischen Freiheitsgrad (Abbildung 30b), der gewährleistet, dass sich die Prüfkörperoberfläche bei aufgebrachtener Normalkraft ( $F_N$ ) parallel zum Gegenkörpererring ausrichtet. Die verwendeten Gegenkörpererringe ( $\varnothing$  13 mm) aus 100Cr6 weisen einen  $R_a$ -Wert von ca. 0,2-0,3  $\mu\text{m}$  auf.

## 4 Experimentelles

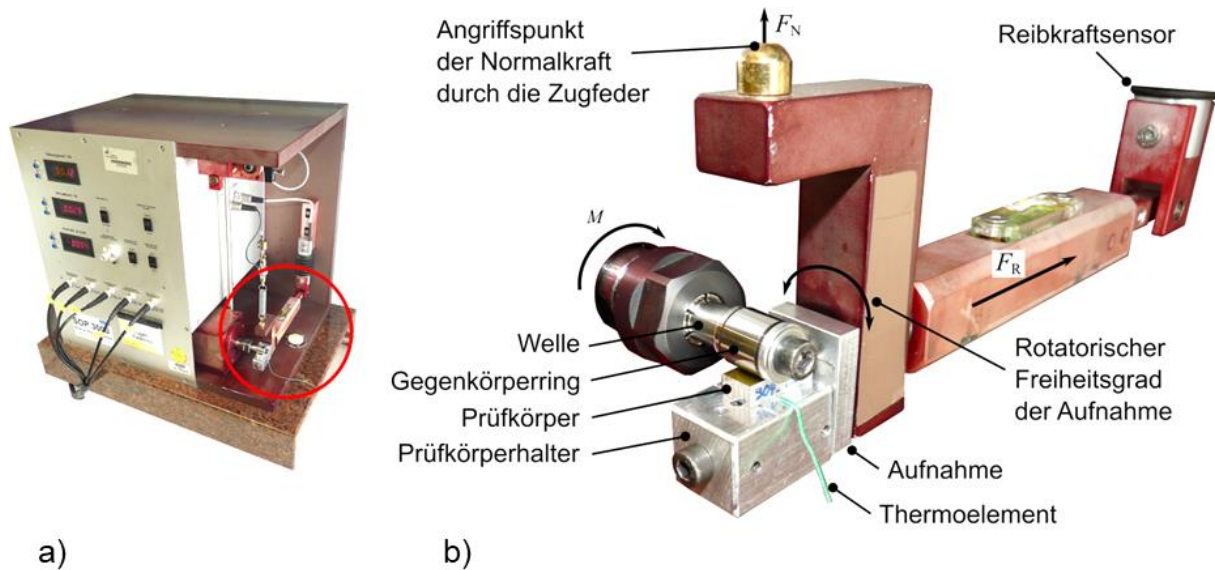


Abb. 30: a) Verwendeter Platte-Ring-Prüfstand "SOP 3000" der Firma Dr. Tillwich GmbH / Werner Stehr, b) detaillierte Ansicht des Prüfaufbaus.

### Durchführung

Zur Reinigung der Welle, der Prüfkörperaufnahme, der Gegenköperringe und der Prüfkörper wurden hochreines Aceton und Bremsenreiniger verwendet. Die Normalkraft  $F_N$  wird über eine gespannte Zugfeder aufgebracht. Für ausgewählte Temperaturmessungen wird zusätzlich ein Thermoelement in der Nut des Prüfkörperhalters (direkt unter der Beschichtungsprobe) positioniert. Die ersten Prüfserien zur Charakterisierung der ungefüllten PBI- bzw. PAI-Systeme erfolgen bei einer Linienlast von 0,5 N/mm, einer Geschwindigkeit von 1 m/s über eine Dauer von 2 Stunden bei Raumtemperatur. Um die Versuchsbedingungen gleich zu halten, wird für jede Prüfung ein neuer Gegenköperring verwendet. Für jedes Beschichtungssystem werden mindestens 6 Prüfungen durchgeführt und sowohl für die spezifische Verschleißrate, als auch für den Reibungskoeffizienten ein Konfidenzintervall (Vertrauensbereich) berechnet.

Die Wahl der Prüfparameter resultiert aus dem Motorenbereich und hat zum Ziel das Losgleiten des Kolbens und der Kurbelwelle beim Anlauf abzubilden. Die Gleitgeschwindigkeiten des Kolbens unter hydrodynamischen Bedingungen (10-20 m/s) wurden nicht untersucht, weil diese überwiegend zur Prüfung von Schmierstoffen verwendet werden. Der Verzicht auf Schmierstoffe (Motoröl) soll das

#### 4 Experimentelles

„worst case“-Szenario bei einer fehlenden Schmierung darstellen, wie es teilweise beim Start-Stopp, Segelbetrieb und Kaltstart vorkommt.

Aus den ersten Versuchsauswertungen wurden maximale Verschleißspurtiefen von ca. 15-20  $\mu\text{m}$  ermittelt. Bei dem verwendeten 100Cr6-Ring mit einem Durchmesser von 13 mm entsteht somit eine Kontaktspurbreite (Kreisbogenlänge) von ca. 1 mm (Abbildung 31). Aus der Probengeometrie der Gleitverschleißprüfkörper (vgl. Abbildung 23a) ergibt sich somit eine Kontaktfläche von ca. 9  $\text{mm}^2$ . Dadurch lässt sich annähernd die Linienlast mit der Pressung (MPa in  $[\text{N}/\text{mm}^2]$ ) gleichsetzen. Die weiteren Angaben zur Last werden im Folgenden mit Pressung angegeben. Die Berechnung der Kreisbogenlänge ist im Anhang hinterlegt.

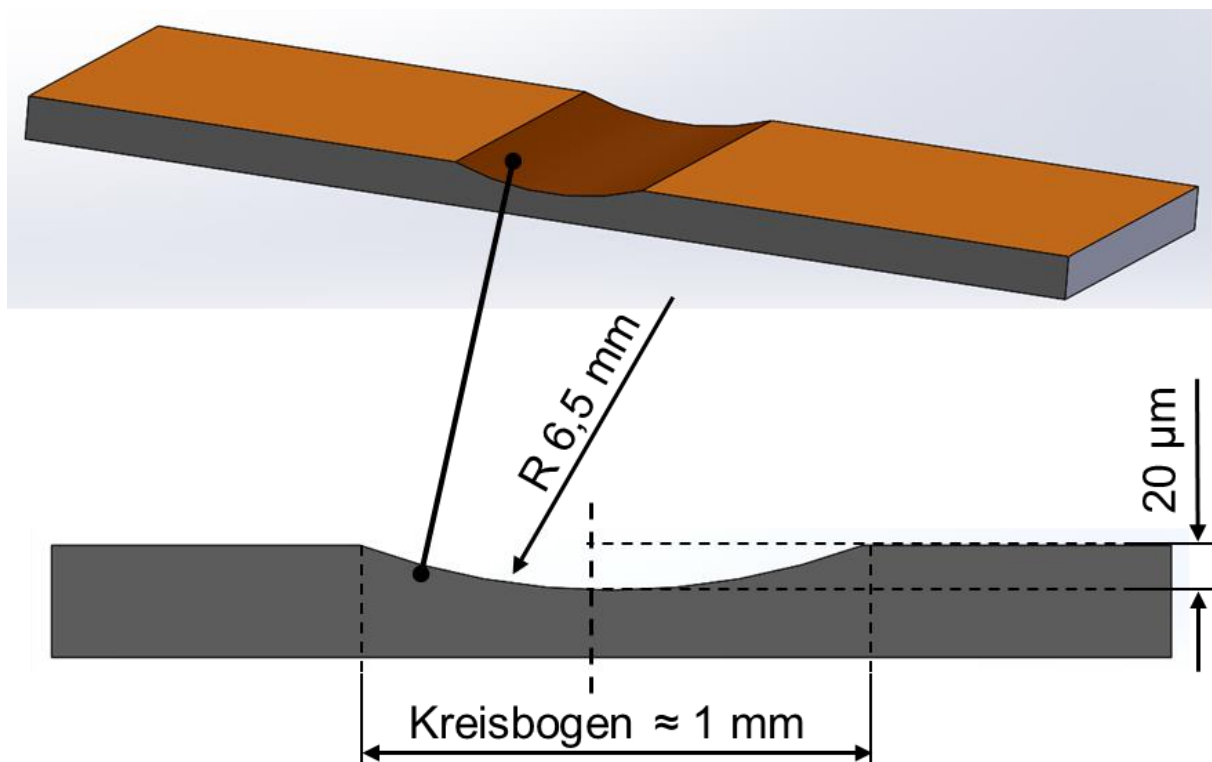


Abb. 31: Erzeugte Kontaktspurbreite der Verschleißmulde während Gleitverschleißuntersuchungen (Skizze nicht maßstabsgetreu).

Anhand weiterer Prüfserien wird die tribologische Leistungsfähigkeit der modifizierten Beschichtungssysteme untersucht. Hierfür werden die Normalkraft und die Gleitgeschwindigkeit systematisch erhöht, um das maximal mögliche  $p\cdot v$  (pressure-velocity)-Produkt  $\text{MPa m/s}$ , d.h. bis zum Versagen der Beschichtungen zu untersuchen. Die folgende Tabelle 8 skizziert die untersuchten Prüfparameter.

## 4 Experimentelles

Tab. 8: Verwendete Prüfparameter bei den Gleitverschleißprüfungen

$p \cdot v$ -Produkt [MPa·m/s]	0,5	1	2	4	5
$[p \cdot v]$	0,5*1	1*1	2*1	2*2	2,5*2
Prüfdauer [h]	2	4	4	4	4
Umgebungs- temperatur [°C]	23	23	23	23	23

### Auswertung

Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt über eine Mittelwertbildung von Normalkraft  $F_N$  und Reibungskraft  $F_R$  über die gesamte Prüfdauer. Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $\mu$  wird aus dem stationären Zustand des Reibungskoeffizienten (steady state) (Abbildung 32) bestimmt.

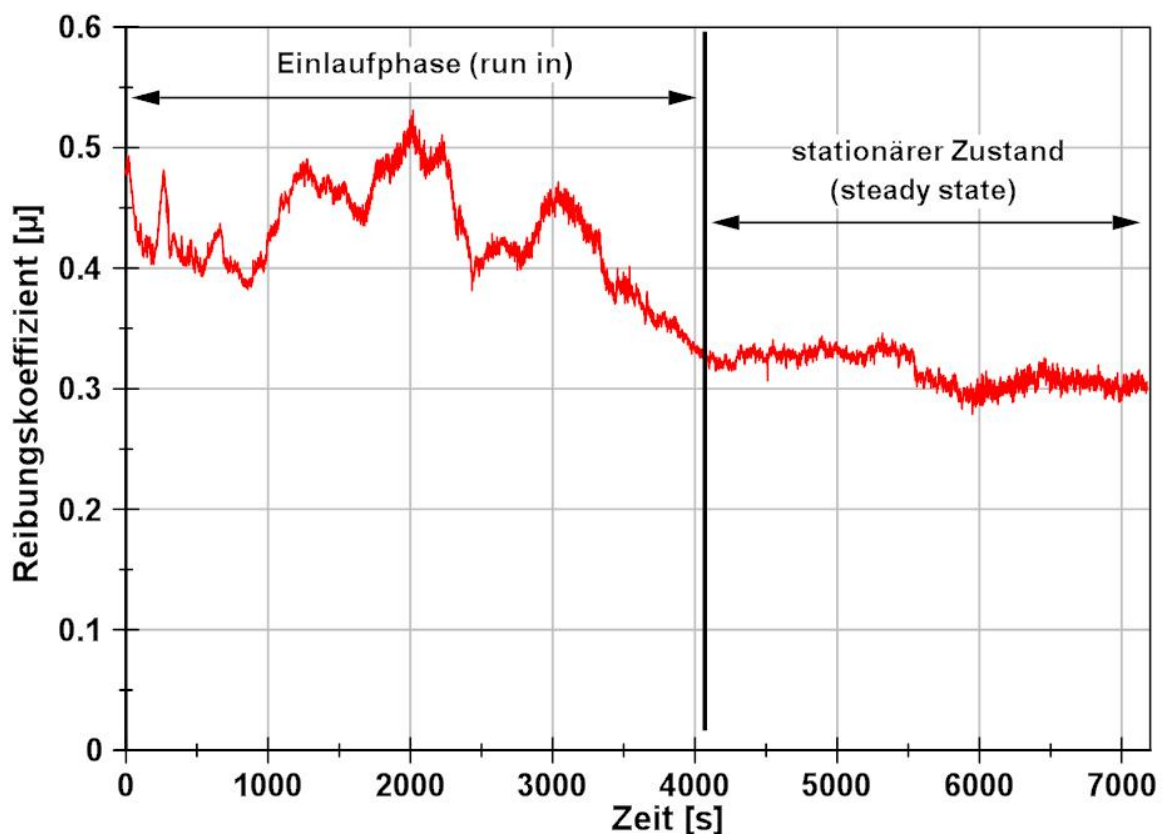


Abb. 32: Typischer Verlauf des Reibungskoeffizienten. Als repräsentativer Kennwert wird der Mittelwert des Reibungskoeffizienten im stationären Zustand ausgewertet.

## 4 Experimentelles

Das Verschleißvolumen  $\Delta V$  wird mit dem Weißlichtprofilometer (Kapitel 4.8.7) ermittelt. Auf Basis des ermittelten Verschleißvolumens wird die spezifische Verschleißrate  $w_s$  (Formel 4) berechnet.

### Gleitverschleißprüfungen bei erhöhten Temperaturen

Zusätzlich zu den Gleitverschleißprüfungen bei Raumtemperatur werden Untersuchungen an ausgewählten PBI-Systemen bei 130 °C durchgeführt. Die Prüfungen erfolgen ebenfalls nach der ASTM G77/G176 Norm (block-on-ring) auf einem Atlas TriboTester (Abbildung 33). Hierbei wird der Gegenkörperring aus 100Cr6 ( $R_a$ -Wert von ca. 0,2 - 0,3  $\mu\text{m}$ ) auf 130 °C beheizt. Die geregelte Temperierung wird über die gesamte Versuchslaufzeit nahezu konstant gehalten. Anzumerken ist, dass es sich bei tribologischen Kennwerten um systembezogene Kenngrößen handelt. Diese sind vom System (Prüfstand, Prüfbedingung) abhängig. Deswegen werden zusätzlich Versuche der gleichen Proben bei Raumtemperatur durchgeführt, um einen Referenzwert zu erhalten.

Die Charakterisierung ausgewählter PBI-Systeme erfolgt bei einer Linienlast von 1 N/mm ( $\approx 1 \text{ MPa}$ ), einer Geschwindigkeit von 1 m/s über eine Dauer von 2 Stunden bei Raumtemperatur und 130 °C. Für jedes Beschichtungssystem werden 8 Prüfungen durchgeführt und für die spezifische Verschleißrate sowie für den Reibungskoeffizienten ein Konfidenzintervall berechnet. Die Auswertung der spezifischen Verschleißrate und des Reibungskoeffizienten erfolgt analog zu den Gleitverschleißuntersuchungen am Platte-Ring-Prüfstand "SOP 3000".

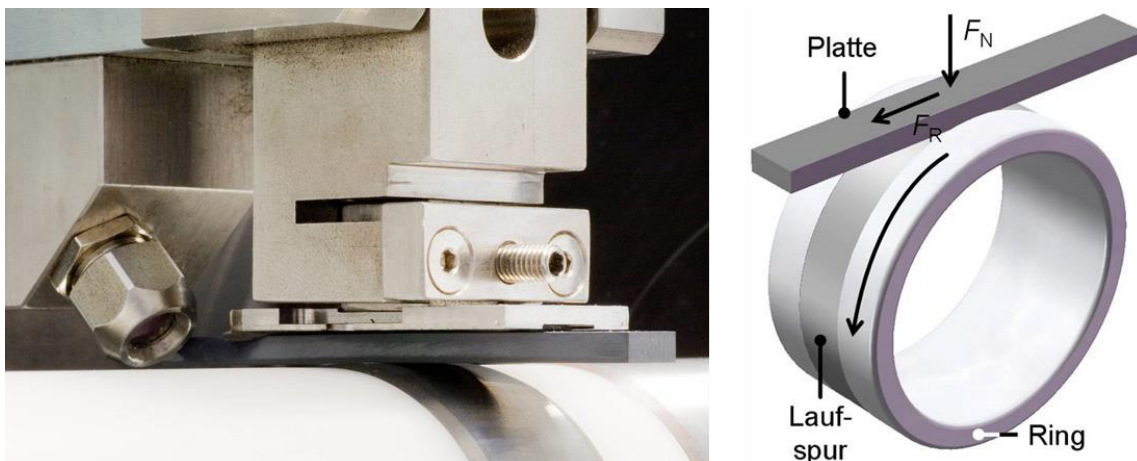


Abb. 33: Atlas TriboTester und Prüfaufbau (Block-on-Ring). Die Platte stellt das beschichtete Aluminiumsubstrat dar.



## 4 Experimentelles

### Abrasiveprüfungen

Untersuchungen der Polymerbeschichtungen auf ihre Abrasivbeständigkeit werden an der modifizierten Kratzmaschine "SMS Scratch 4" (Abbildung 34a) der Fa. Surface Machine Systems LLC durchgeführt. Statt einer Kratznadel wurde hierfür ein Prüfkörperhalter (Abbildung 34b) konstruiert und gefertigt.

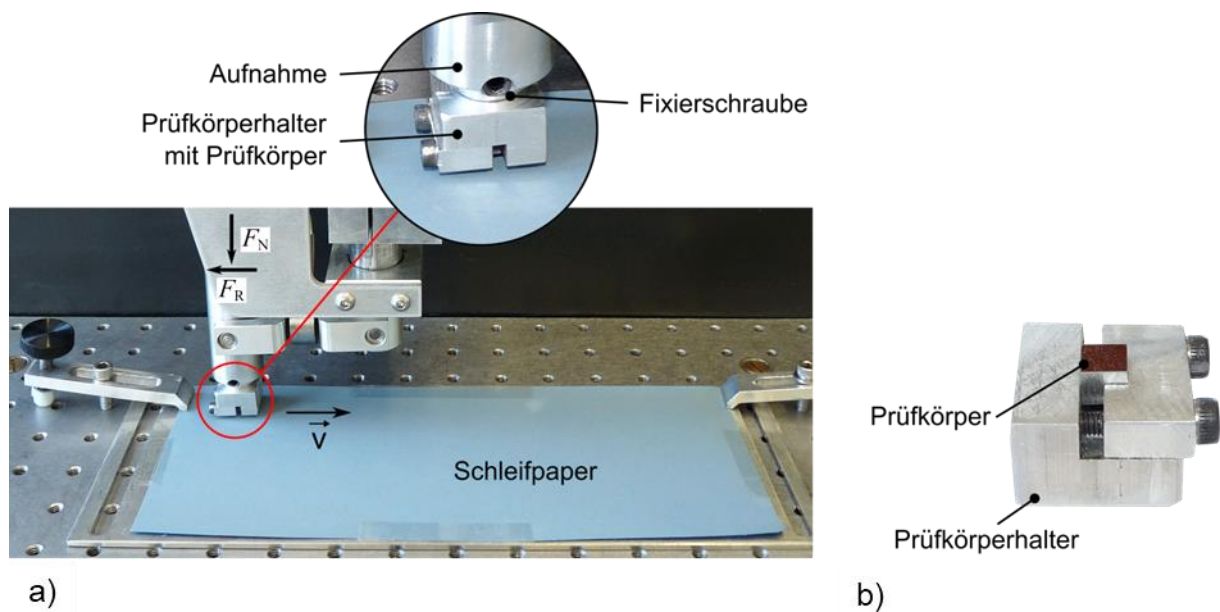


Abb. 34: a) Für Abrasiveprüfungen modifizierte Kratzmaschine, b) Entwickelter Prüfkörperhalter mit Prüfkörper.

Bei den Abrasiveprüfungen dient das mit Siliciumcarbid beschichtete Schleifpapier der Fa. Matador als Gegenkörper. Die Prüfungen erfolgen bei einer Normalkraft von 17 N ( $\sim 0,55$  MPa), bei einer Gleitgeschwindigkeit von 5 mm/s und einer Abrasivgleitstrecke von 200 mm. Die Beschichtungssysteme werden gegen vier Schleifpapiertypen, die sich in der Korngröße unterscheiden, geprüft. Folgende Schleifpapierkornungen werden verwendet: P800 ( $21,4 \mu\text{m}$ ), P1200 ( $12,4 \mu\text{m}$ ), P3000 ( $7 \mu\text{m}$ ) und P5000 ( $5 \mu\text{m}$ ). Für jede Prüfung wird frisches Schleifpapier verwendet (Single-Pass-Modus) und der Prüfkörper somit ausschließlich über die unbeanspruchte Schleifpapieroberflächen geführt. Es werden mindestens 5 Prüfungen für jede Schleifpapierkornung und jedes Beschichtungssystem durchgeführt.

### Kratzprüfungen

Die Kratzuntersuchungen werden mit der „Scratch 4 Machine“ durchgeführt. Diese ermöglicht die Erzeugung kontrollierter Kratzer auf unterschiedlichen Oberflächen wie

## 4 Experimentelles

Polymeren, Metallen, Holz, Glas und Keramik. Die Kratzuntersuchungen erfolgen nach den Standards ASTM D7027-05 und ISO 19252:2008. Das Prüfprinzip ist in Abbildung 35 dargestellt.

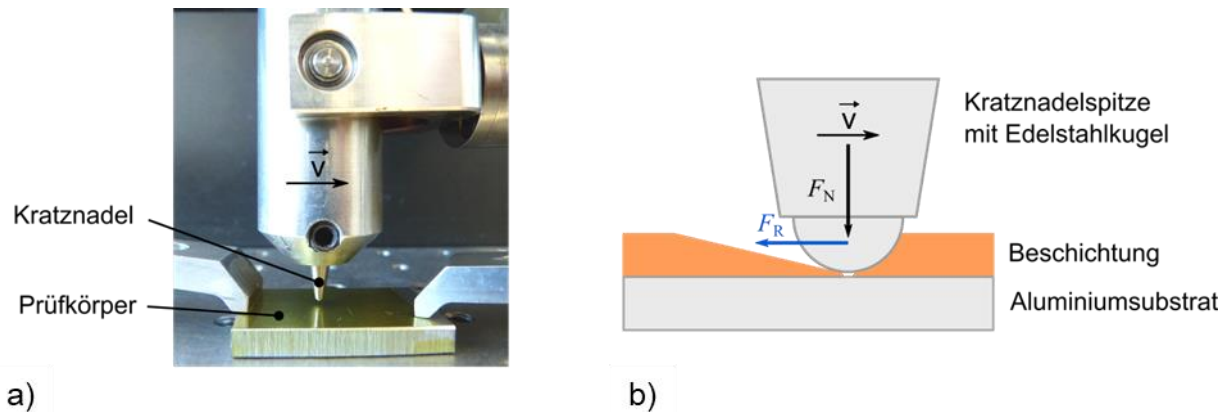


Abb. 35: a) Prüfaufbau zur Kratzuntersuchung der Polymerbeschichtungen und b) detaillierte Darstellung des Kratzvorgangs mit den wirkenden Kräften.

Abbildung 36 veranschaulicht das Versagen einer Beschichtung bei einer durchgeführten Kratzprüfung. Das freigelegte Substrat stellt das Versagen der Schicht dar.

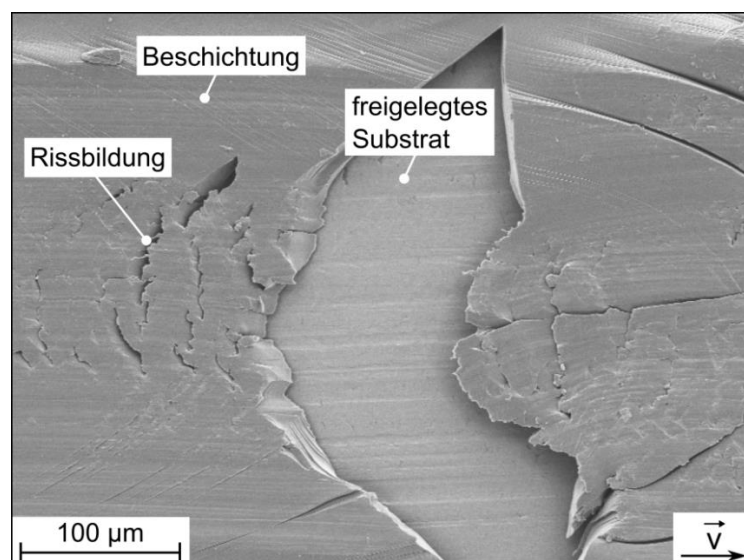


Abb. 36: REM-Aufnahme eines erzeugten Kratzers. Der Pfeil zeigt in Kratzrichtung. An den untersuchten Beschichtungssystemen werden mindestens drei Kratzversuche mit einer Kratzgeschwindigkeit von 1 mm/s und einer ansteigenden Kratzlast von 0,5 bis 100 N über eine Kratzlänge von 15 mm durchgeführt.



## 4 Experimentelles

Die Auswertung der Kratzversuche zur Ermittlung der kritischen Last erfolgt anhand der Ausgabedatei der Kratzmaschine und mit den Daten aus dem Weißlichtprofilometer. In Abbildung 37 wird das Vorgehen zur Ermittlung der kritischen Last beispielhaft dargestellt. Ein überproportionaler Anstieg der Reibkraft bei einer Kratzdistanz von ca. 11,6 mm ist ein Anzeichen für das Versagen der Schicht. Der Anstieg der Reibkraft deutet auf ein Auftreffen der Kratznadelspitze auf das Substrat hin. Die Normalkraft, bei der eine überproportionale Änderung des Reibkraftverlaufs erfolgt, repräsentiert die kritische Last.

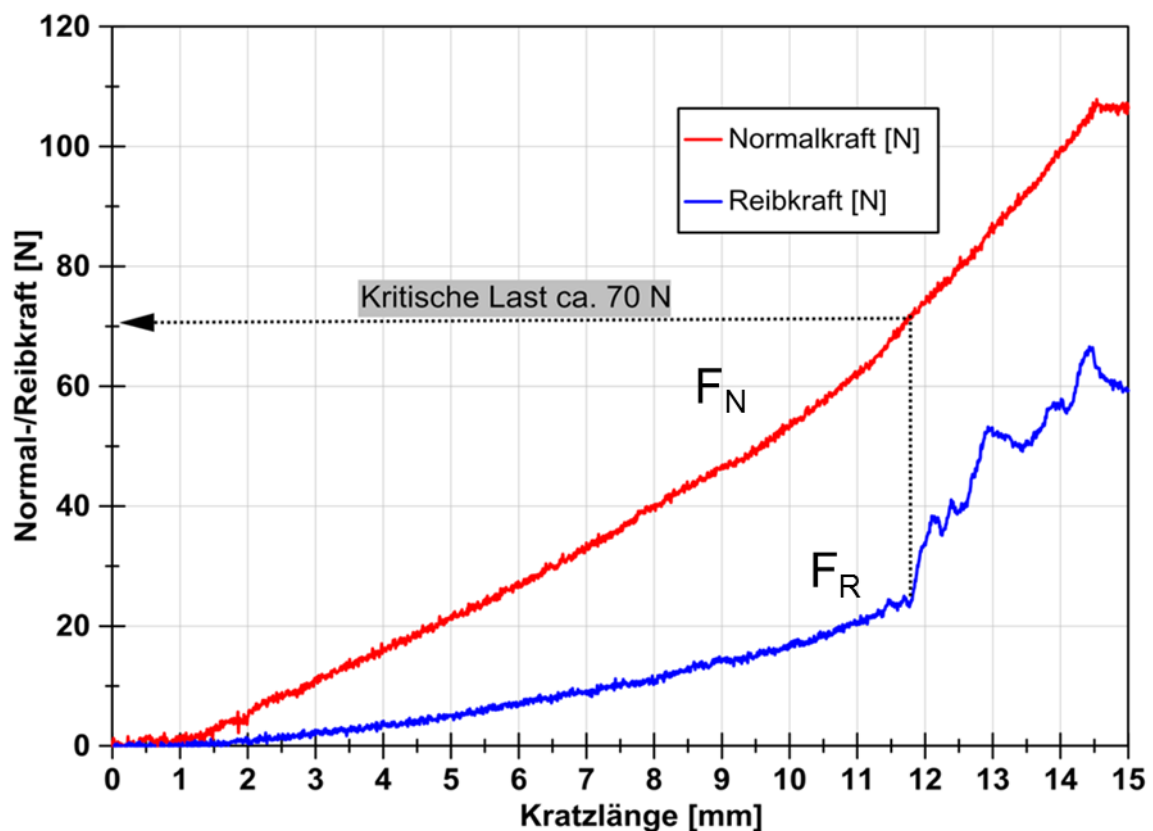


Abb. 37: Verlauf der Normal- und Reibkraft bei einer dynamischen Kratzprüfung.

### Erosivprüfungen

Die Eignung der Beschichtungen für den Einsatz als Schutzschicht z.B. für Rohrleitungen, in denen partikelhaltige Medien transportiert werden, erfolgt die Untersuchung mittels Erosionsprüfungen. Diese werden mit einem am Institut für Verbundwerkstoffe GmbH entwickelten Strahlverschleiß-Prüfstand (Abbildung 38) durchgeführt. Dieser Prüfstand ermöglicht einen kontrollierten Abrasivpartikelumsatz sowie eine exakte Einstellung der Luftströmungsgeschwindigkeit. Mit dem Prüfaufbau wird die Einstellung von sieben unterschiedlichen Anstrahlwinkeln ( $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,

#### 4 Experimentelles

60°, 75° und 90°) sowie eine variable Abstandseinstellung zwischen dem Prüfkörper und der Strahldüse realisiert.

Die Untersuchungen der Polymerbeschichtungen erfolgen bei einem Abrasivpartikelumsatz von 2,15 g/min, einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 60 m/s über eine Versuchsdauer von 40 min. Die Distanz zwischen dem Probenkörper und der Strahldüse (Ausgang) beträgt 50 mm. Als Abrasivpartikel wird Quarzsand F36 (Abbildung 39) mit einer mittleren Korngröße von 160  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Anstrahlwinkel von 20°, 30°, 45°, 60°, 75° und 90° werden untersucht. Die Ermittlung der Erosionsrate ( $\text{mm}^3/\text{kg}$ ), d.h. Volumenabtrag dividiert durch den Gesamtpartikelumsatz, erfolgt nach der ASTM G76-05 Norm.

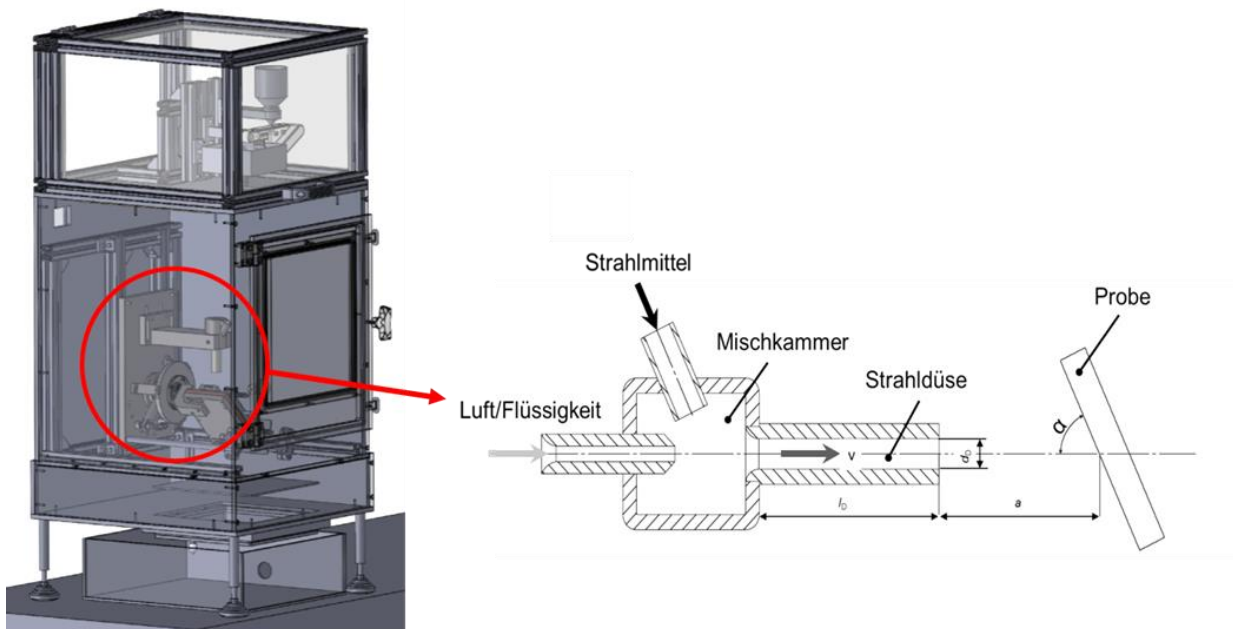


Abb. 38: Strahlverschleißprüfstand und skizzierter Prüfaufbau.

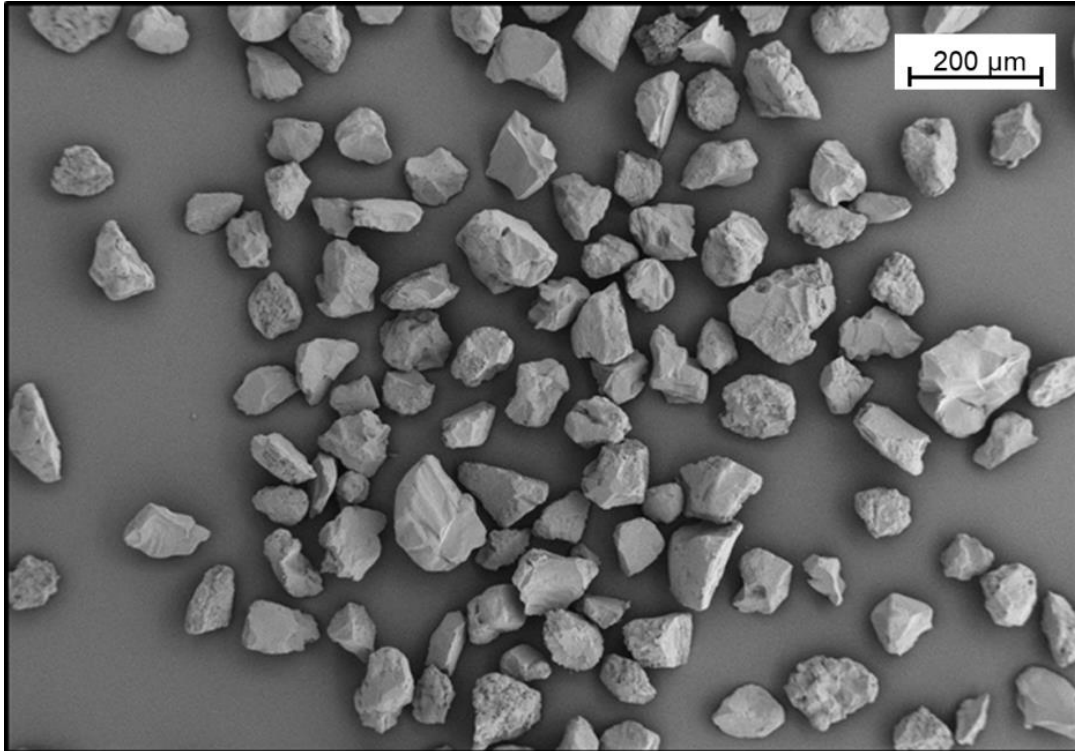


Abb. 39: REM-Aufnahme der Abrasivpartikel (Quarzsand F36).

### 4.8.6 Oberflächen- und Strukturcharakterisierung

#### Bestimmung der Schichtdicke

Zur Ermittlung der Schichtdicken wird das Schichtdickenmessgerät "MiniTest730" der Fa. ElektroPhysik, Deutschland, verwendet. Der Sensor erlaubt eine magnetinduktive Schichtdickenmessung auf metallischen Substratwerkstoffen. Die Schichtdicke wird auf den jeweiligen beschichteten Aluminiumsubstraten an zehn Stellen gemessen und der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt.

#### Bestimmung der Dichte

Zur Ermittlung der Dichte  $\rho$  wird in eine Aluminiumschale etwa 5 ml Beschichtungslösung gegeben und den jeweiligen Temperprozessen unterzogen. Anschließend wird das ausgehärtete Polymer aus der Aluminiumschale gelöst und es werden Filme von 10 mm·10 mm·30  $\mu\text{m}$  präpariert. Die Dichte  $\rho$  wird anschließend nach dem Archimedes-Prinzip ermittelt. Die Dichtemessungen sind zur Bestimmung der Verschleißrate bei Abrasiv- und Erosionsprüfungen notwendig, weil die auf der Ermittlung der Massenabnahme beruht. Im Gegensatz dazu wurde das Verschleißvolumen bei Gleitverschleiß mit dem Weißlichtprofilometer gemessen.

## 4 Experimentelles

### **Weißlichtprofilometrie**

Zur Bestimmung der Oberflächenkenngrößen und des Verschleißvolumens wird ein Weißlichtprofilometer der Fa. Fries Research & Technology GmbH verwendet. Benutzt werden chromatische Sensoren mit einem Höhenmessbereich von 300  $\mu\text{m}$  (Sensor 1) und 1000  $\mu\text{m}$  (Sensor 2). Mit dem Sensor 2 wird das Verschleißvolumen der Proben nach den Gleitverschleißprüfungen ermittelt. Der Sensor 1 dient zur Ermittlung der Oberflächenrauheit z.B. von Aluminiumsubstraten.

### **Laserscanning-Mikroskopie**

Ähnlich zur Weißlichtprofilometrie ermöglicht das konfokale 3D Laserscanning-Mikroskop VK-X250 der Fa. Keyence Oberflächenanalysen (Rauheit, Verschleißvolumen). Das Gerät wird zur Messung von Tribofilmen verwendet, insbesondere zur Ermittlung der Tribofilmdicken, die sich auf dem Gegenkörper nach der Gleitverschleißprüfung aufgebaut haben.

### **Bestimmung des Verschleißvolumens**

Bei der Gleitverschleißprüfung wird das Verschleißvolumen  $\Delta V$  zur Bestimmung der spezifischen Verschleißrate  $w_s$  benötigt. Hierzu wird die Oberflächentopografie bei einer lateralen Auflösung von ca. 18  $\mu\text{m}$  x 18  $\mu\text{m}$  erfasst. In der Auswertung wird nach der Einebnung die Verschleißspur mit einem Maskierwerkzeug (Polygonzug) ausgeschnitten. Mit Hilfe der Funktion "Berechnen  $\rightarrow$  Füllmenge" wird das Verschleißvolumen bestimmt. Dabei wird der Schwellwert auf 0 gesetzt, d.h. bis zum Schwellwert das Volumen bestimmt. Dadurch werden Verschleißvolumina mit einer Reproduzierbarkeit von 97 % ermittelt.

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Zur Charakterisierung der Verschleißmechanismen am Probenkörper sowie der Tribofilme auf den Gegenkörpern kommt ein Rasterelektronenmikroskop (REM) SUPRA 40VP der Fa. Zeiss zum Einsatz. Für die Analysen am REM werden die Untersuchungsobjekte mit einer dünnen Gold-Palladium-Schicht besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Hierfür wird das Sputtergerät SCD 050 der Fa. Balzers verwendet. Die Proben werden im Sputtergerät 70 Sekunden lang besputtert.

## 4 Experimentelles

### **4.8.7 Rheologie**

Die Polymerlösungsviskosität von PBI-DMAc stellt einen wichtigen Parameter zur Verarbeitung der hergestellten Lösung dar. Zu diesen gehören u.a. die Dispergiereigenschaften von Füllstoffen und die Applikation der Polymerlösung auf Substraten.

Die Viskositätsmessungen erfolgen auf einem Rotationsviskosimeter (ARES, Fa. Rheometric Scientifics) mit parallelen Platten des Durchmessers 45 mm. Bei den Messungen betrug der Plattenabstand 1 mm. Die Prüftemperatur lag bei ca. 21 °C. Die Winkelfrequenz wurde zwischen 50 bis 300 rad/s variiert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Entwicklung der Herstellungsprozesse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Prozesse zur Beschichtungsherstellung dargestellt und diskutiert.

#### 5.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die PBI-Lösung

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die hergestellte PBI-Lösung werden drei Lösungsmittel (NMP, DMSO und DMAc) verwendet.

##### **N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)**

Mit dem Lösungsmittel NMP kann das PBI-Präpolymer im Druckreaktor nicht vollständig gelöst werden. Zudem beträgt die Standzeit der 10 Gew.-% PBI-NMP-Lösung nur ca. 4 Tage. Nach dieser Standzeit kommt es zur Ausfällung des Polymers aus dem Lösungsmittel. Bei 15 Gew.-% PBI-Präpolymeranteile der Lösung beträgt die Standzeit nur 1 Tag [54]. Die Auslagerung der PBI-Lösungen auf NMP-Basis bei ca. 4 °C hat keinen Einfluss auf die Standzeit der Lösung.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen und der Toxizität von NMP werden keine weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Zudem besitzt NMP eine relativ hohe Siedetemperatur (202 °C), die ein wirtschaftliches Lösen von PBI bei möglichst niedrigen Temperaturen und kurzen Lösungszeiten eingeschränkt [99,100].

##### **Dimethylsulfoxid (DMSO)**

Bei der PBI-Lösungsherstellung mit DMSO im Druckreaktor kann das Präpolymer nicht vollständig gelöst werden. Die Lösungsversuche werden bei ca. 180 °C, d.h. unter der Siedetemperatur von DMSO (ca. 189 °C), die zugleich auch den Zersetzungsbeginn von DMSO darstellt, durchgeführt. Dennoch kommt es zu Zersetzungsreaktionen des DMSO. Mit fortschreitender Zersetzungsreaktion durch längere Lösungszeiten entwickelt sich ein starker Schwefelgeruch (Schwefeloxide) [101]. Das Lösen des PBI-Präpolymers mit DMSO stellt eine Herausforderung dar. Zum einen werden durch hohe Temperaturen mehr PBI-Präpolymeranteile gelöst, zum anderen besteht die Gefahr, dass während des Lösungsprozesses eine feste Masse (Gel) entsteht. Diese Gelentstehung wird nach Lösungsversuchen bei 160 °C über eine Zeitdauer von 10

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Stunden beobachtet. Alle Versuche das Gel mit DMSO zu lösen bzw. zu verdünnen scheiterten bislang, was darauf hindeutet, dass eine Cyclisierung von PBI während des Lösungsvorgangs stattfindet. Die bei 180 °C über 2 Stunden hergestellte Lösung ist über ca. 1 - 2 Tage stabil. Auf eine Auslagerung bei niedrigen Temperaturen unter 20 °C zur Stabilitätsverlängerung wurde verzichtet, da die Schmelztemperatur von DMSO bei 19 °C liegt und es dadurch zur Kristallisation des DMSO kommt.

### **N,N-Dimethylacetamid (DMAc)**

*Conciatori et al.* stellten fest, dass die Lösbarkeit von PBI in DMAc von der Temperatur abhängt. Bei Lösungstemperaturen von ca. 240 °C war es ihnen gelungen PBI (IV = 0,75 dL/g) nahezu komplett zu lösen. Zudem wurde eine Standzeit der PBI-DMAc-Lösung bis zum Beginn der Ausfällung von ca. einem Monat festgestellt [51, 54].

Die Einschränkungen wegen kurzer Standzeiten der aus NMP und DMSO hergestellten PBI-Lösungen, aber auch die unvollständige Lösung des PBI führen in dieser Arbeit zur Fokussierung auf das Lösungsmittel DMAc. Das folgende Kapitel befasst sich deshalb ausschließlich mit DMAc als Lösungsmittel. Es werden der Einfluss der Lösungsdauer und -temperatur auf den gelösten Polymeranteil, die Viskosität und die Standzeit von PBI-DMAc-Lösungen untersucht.

### **5.1.2 Einfluss der Lösungsdauer und -temperatur auf die PBI-DMAc Lösung**

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten dienen der Optimierung des Prozessfensters zur Herstellung von PBI-DMAc-Lösungen. Erste Lösungsversuche erfolgen in einem offenen System (drucklos) mit einem Durchlaufkühler bei ca. 170 °C über 10 h. Der Lösungserfolg bei dieser Methode liegt bei ca. 85 % an gelöstem PBI-Präpolymer in Bezug auf die Gesamtpolymerzugabe. In einem luftdichten und bei Raumtemperatur gelagerten Gefäß beträgt die Standzeit der hergestellten Lösung ca. 12 Tage. Zum Erreichen einer vollständigen Lösung des PBI-Polymers und zur Erarbeitung eines Prozessfensters wird ein Druckreaktor verwendet. Dieser ermöglicht Lösungstemperaturen von bis zu 240 °C sowie das Lösen von PBI unter dem Eigendruck (Dampfdruck) des Lösungsmittels.

Die Lösungsversuche im Druckreaktor erfolgten unter Variation der Lösungszeiten und -temperaturen (Tabelle 9). In Anlehnung an *Conciatori et al* [15], die leider keine

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Angaben zu den Lösungszeiten, sondern lediglich über die Lösungstemperaturen machten, werden die Lösungszeiten bis auf eine Untersuchung konstant gehalten.

Tab. 9: Verwendete Parameter zur Herstellung der PBI-DMAc Lösung

Lösungstemperatur [°C]	Lösungsdauer [h]
190	2
210	2
230	2
240	1

Mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) wird der gelöste PBI-Präpolymeranteil ermittelt. Die bei 230 °C über 2 Stunden hergestellte Lösung erfolgt bei einem Eigendruck von ca. 5 bar. Dabei wird das PBI-Präpolymer vollständig gelöst. Abbildung 40 zeigt TG-Analysen von zwei PBI-DMAc-Lösungen, die bei unterschiedlichen Prozessparametern hergestellt wurden. Bei der PBI-Lösung (190 °C, 2 h) wird ein Polymeranteil von ca. 9,6 Gew.-%, zu den ursprünglich 10 Gew.-% des eingesetzten Polymers, nachgewiesen. Somit beträgt der gelöste Polymeranteil maximal 96 %, d.h. dass mindestens 4 % des PBI-Präpolymers nicht gelöst werden konnten. Diese Ergebnisse zum gelösten PBI-Polymeranteil bei 190 °C stimmen mit Angaben aus anderen Forschungsarbeiten überein [51]. Die Untersuchungen der PBI-Lösung (230 °C, 2 h) zeigen einen scheinbaren Polymeranteil von ca. 10,7 Gew.-%, 0,7 Gew.-% höher als ursprünglich eingesetzt wurde. Diese Differenz ist überwiegend auf den Lösungsmittelverlust durch den Lösungsprozess zurückzuführen. Beim Abkühlen des Druckreaktors kondensiert das Lösungsmittel und ein Anteil verbleibt in den Armaturen des Druckreaktors (Auslassventil, Manometerrohrleitung, Unterseite des Druckreaktordeckels).

Folglich wird festgestellt, dass bei einer Lösetemperatur von 230 °C, bei einem Eigendruck des Lösungsmittels (ca. 5 bar) das PBI-Präpolymer zu 100 % gelöst wird. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse zum Lösungserfolg bei Variation der Prozessparameter. Bei gelösten Polymeranteilen unter 100 % handelt es sich um Maximalwerte, weil dort der Lösungsmittelverlust nicht ermittelt werden kann.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis dieser Untersuchung stellt einen geeigneten Lösungsprozess (230 °C, 2 Stunden), bei dem das gesamte PBI-Präpolymer gelöst wird, dar. Die ermittelten Ergebnisse sind mit denjenigen von *Conciatori et al.* konsistent [51].

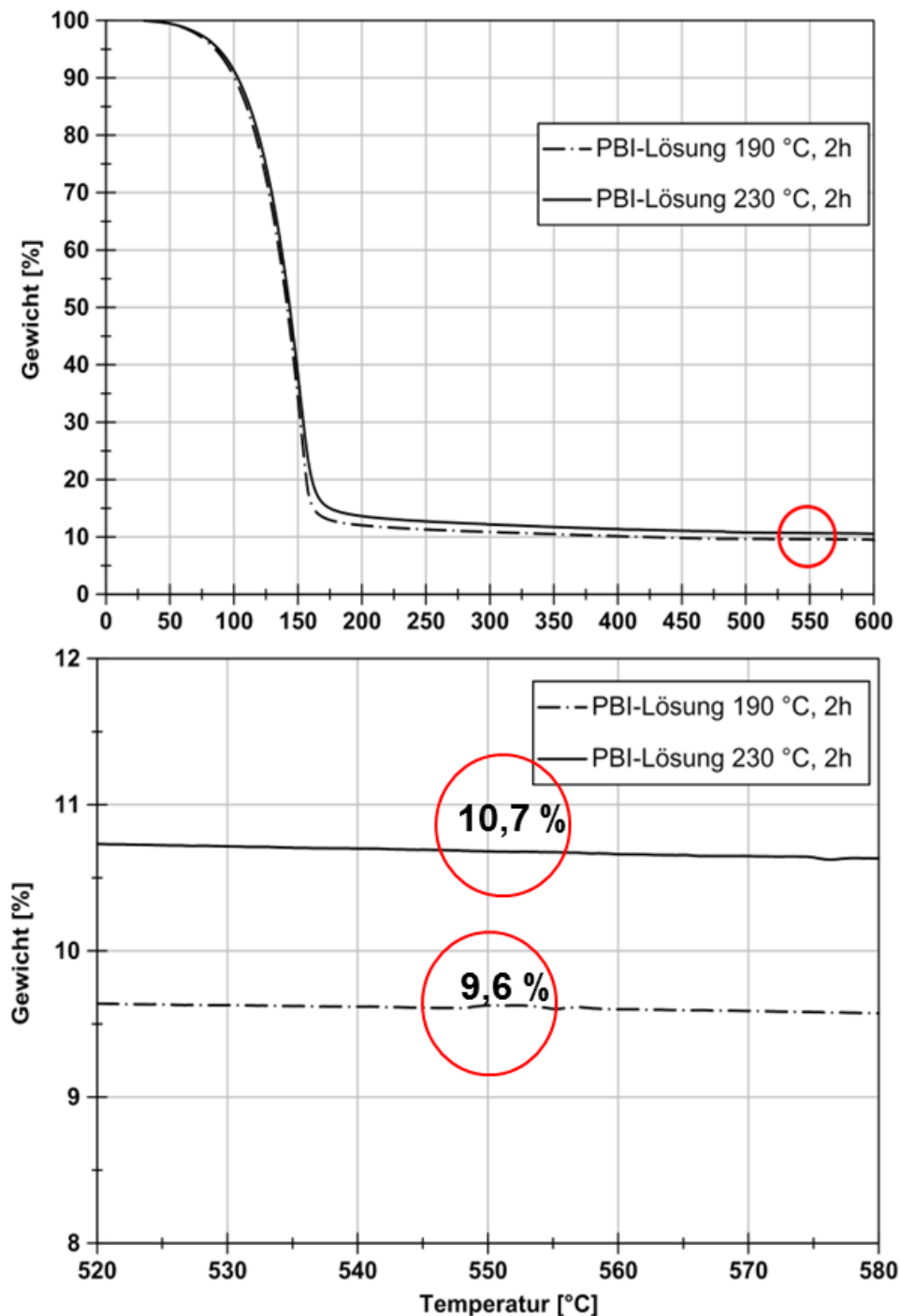


Abb. 40: Thermogravimetrische Analyse der PBI-DMAc-Lösungen (hergestellt bei 190 °C, 2 h und 230 °C, 2 h bei Eigendruck von ca. 5 bar).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 10: Verwendete Parameter zur Herstellung der PBI-DMAc-Lösung sowie der dabei gelöste Polymeranteil

Lösungstemperatur [°C]	Lösungsdauer [h]	Gelöster Polymeranteil [%]
190	2	ca. 96
210	2	ca. 96
230	2	100
240	1	ca. 96

Die in diesem Abschnitt ermittelten Lösungsprozessparameter (230 °C und 2 Stunden) werden für die Herstellung aller Untersuchungsproben angewendet.

### Lösen im Mikrowellensynthese-Reaktor

Untersuchungen mit einem Mikrowellensynthese-Reaktor verdeutlichen die gute Löslichkeit des PBI-Präpolymers in DMAc. Zudem werden der exakte Druck beim Lösungsvorgang sowie die aufgebrachte Energie zur Lösungsherstellung ermittelt. Durch das schnelle Aufheizen der PBI-DMAc-Mischung auf 230 °C innerhalb einer Minute und den effektiven Energieeintrag (eventuell Anregung der PBI-Partikel durch die Mikrowellen) wird die Zeitdauer der Lösungsherstellung deutlich reduziert. Die folgende Abbildung 41 zeigt die Lösungsprozessdauer, die eingebrachte Energie sowie den Eigendruck während des Lösungsprozesses des PBI-Präpolymers in DMAc.

Das Lösen von PBI im Mikrowellensynthese-Reaktor stellt eine gute Alternative zum Druckreaktor dar. Die Lösungsdauer kann in Vergleich zum Druckreaktor um eine Stunde verkürzt werden. Nachteilig ist die geringe Lösungsmenge (max. 20 ml), die im vorliegenden Mikrowellensynthese-Reaktor hergestellt werden kann.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

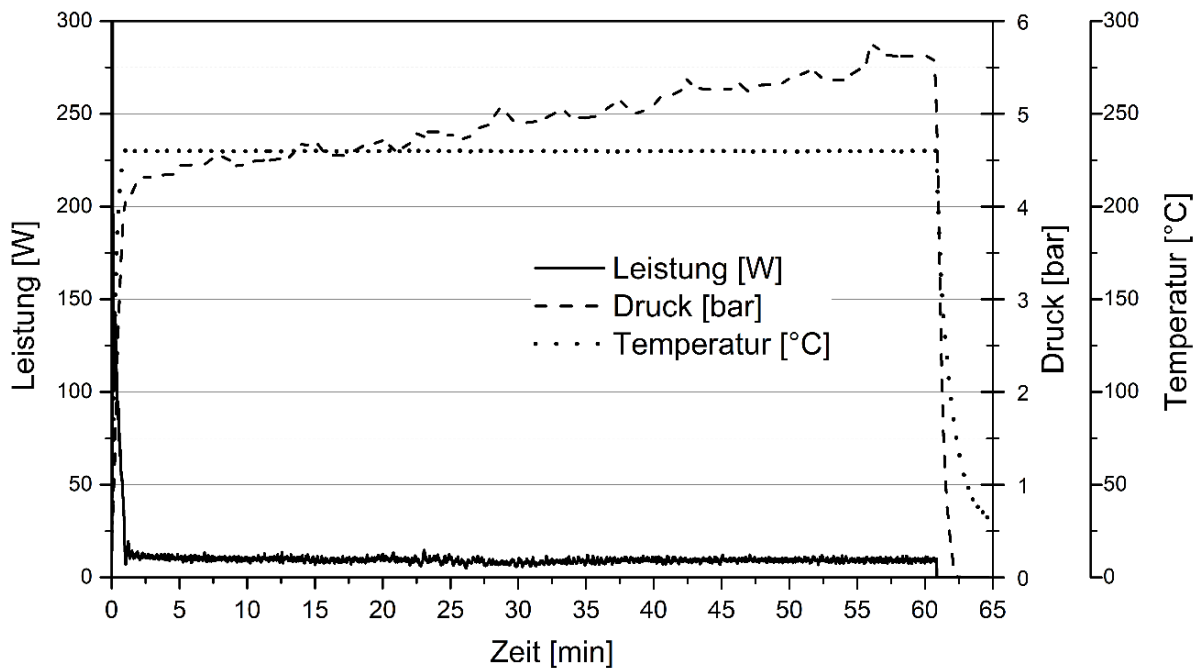


Abb. 41: Lösungsprozessdauer, eingebrachte Energie, vorherrschender Eigendruck während des Lösungsprozesses von PBI-Präpolymer in DMAc (ermittelt mit dem Mikrowellensynthese-Reaktor).

### 5.1.3 Einfluss des PBI-Präpolymeranteils auf die PBI-DMAc-Lösungviskosität

Abbildung 42 zeigt die Viskosität hergestellter PBI-DMAc-Lösungen in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit und der Polymerkonzentration bei rheologischen Versuchen im Plattenrheometer. Die Viskosität der PBI-DMAc-Lösungen ist bis auf die Lösung mit der höchsten Polymerkonzentration (20 Gew.-% PBI) unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit und zeigt damit ein newtonsches Verhalten. Laborversuche zeigen, dass die 20 Gew.-% PBI-DMAc-Lösung nicht für das Dispergieren von Füllstoffen geeignet ist. Die Lösung wickelt sich um die Dissolverwelle und dreht sich mit ihr anstatt die Partikel zu dispergieren. Die mit 5 und 10 Gew.-% Füllstofflösungen haben den Nachteil, dass die Füllstoffe kurz nach dem Dispergiervorgang sedimentieren. Zudem resultieren aus den aufgetragenen Nassfilmen (Dicke ca. 350  $\mu\text{m}$ ) nach dem Temperprozess nur sehr dünne Schichten mit Dicken von ca. 8-15  $\mu\text{m}$ . Die Lösung mit 15 Gew.-% ist hinsichtlich Partikelsedimentation, aber auch in den nach dem Temperprozess resultierenden Schichtdicke eine geeignete Lösung. Die Schichten der Lösung mit 15 Gew.-% haben nach dem Temperprozess eine Dicke von ca. 25  $\mu\text{m}$  und die Sedimentation der Partikel erfolgt deutlich langsamer als bei den mit 5 und 10 Gew.-%-Füllstofflösungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aufbauend auf den ermittelten verarbeitungstechnischen Ergebnissen wird in dieser Arbeit die 15 Gew.-% PBI-DMAc-Lösung favorisiert und im Weiteren verwendet.

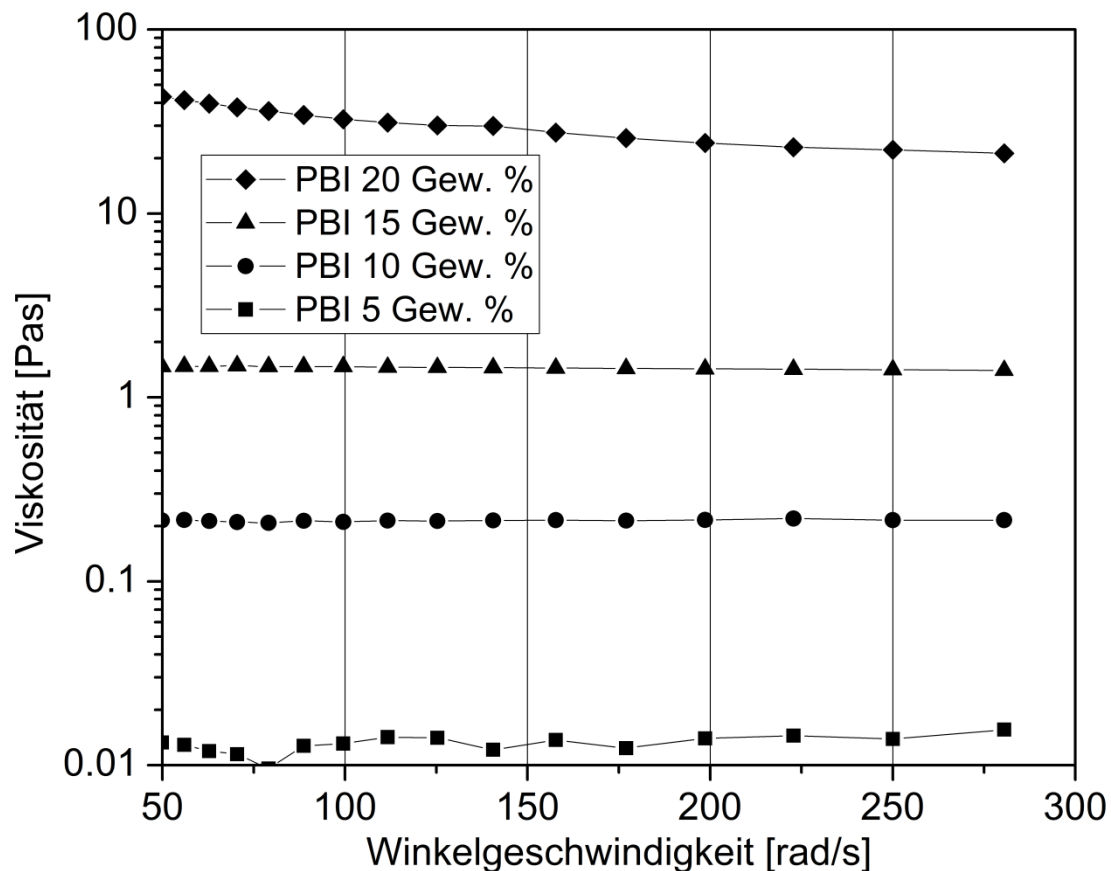


Abb. 42: Viskosität der PBI-Lösungen in Abhängigkeit der PBI-Präpolymerkonzentration (Gew.-%) und der Winkelgeschwindigkeit bei 21 °C.

### 5.1.4 Einfluss der Nassfilmdicke auf die Adhäsion der PBI-Beschichtung

Die eingestellte Nassfilmdicke beim Beschichten hat einen wesentlichen Einfluss auf die Adhäsion der getemperten Polymerschicht zum Aluminiumsubstrat. Untersuchungen zeigen, dass eine Nassfilmdicke größer als 350  $\mu\text{m}$  ungeeignet ist. Diese löst sich während des Temperprozesses vom Aluminiumsubstrat und bildet Luft- bzw. Lösungsmiteleinschlüsse (Abbildung 43).

Hauptgrund für die Luft- bzw. Lösungsmiteleinschlüsse und die schlechte **Haftung** ist das Verdampfen des Lösungsmittels. Während des Temperprozesses entweicht das Lösungsmittel kontinuierlich aus der PBI-DMAc-Nassfilmschicht. Bei zu hohen Nassfilmdicken ( $> 350 \mu\text{m}$ ) verfestigen sich zunächst die Randbereiche sowie die Oberfläche der Schicht. Das noch in der Schicht verbliebene Lösungsmittel kann durch

## 5 Ergebnisse und Diskussion

den Einschluss nicht mehr entweichen und bildet eine Zwischenschicht zum Substrat und der Polymerschicht, woraus unerwünschte Ablösungen resultieren.

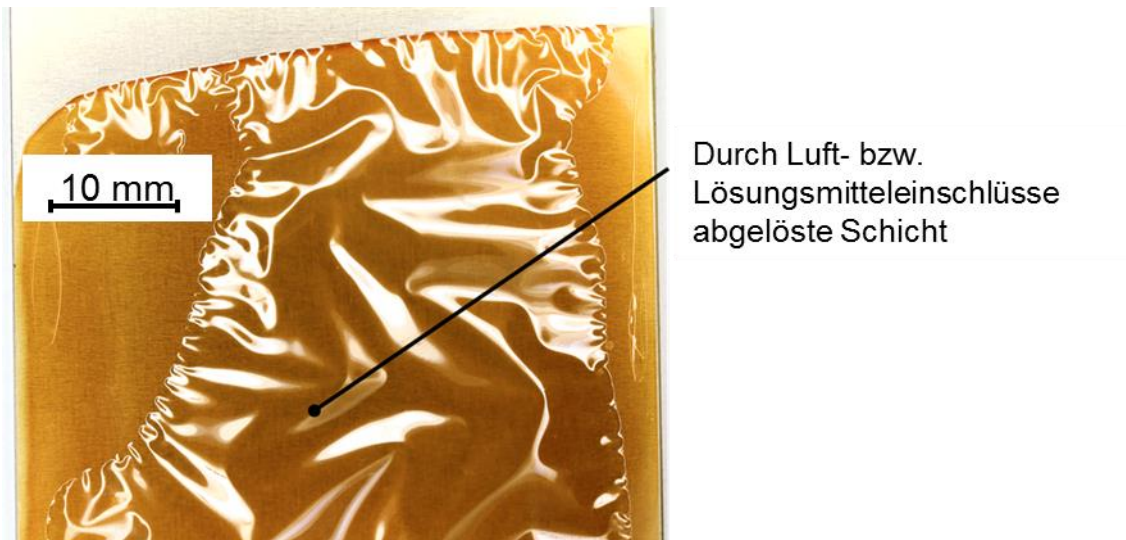


Abb. 43: Gelöste PBI-Schicht nach Aushärtung (eingestellte Nassfilmdicke ca. 350  $\mu\text{m}$ ).

Bei Nassfilmdicken kleiner als 350  $\mu\text{m}$  werden keine Luft- bzw. Lösungsmitelein schlüsse beobachtet. Eine Schichtdicke von mehr als 30  $\mu\text{m}$  bedarf einer Wiederholung des Beschichtungsprozesses. Nach dem Auftragen der ersten Schicht und dem anschließenden Tempern kann eine weitere Schicht aufgetragen werden. Somit lassen sich Schichtdicken über 100  $\mu\text{m}$  realisieren [102, 103].

### 5.2 Eigenschaften – Ungefüllte Systeme

#### 5.2.1 Schichtdicke

Die resultierenden Schichtdicken der ungefüllten Beschichtungssysteme sind in Abhängigkeit der Tempertemperatur in Abbildung 44 dargestellt. Die Schichtdicken der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme liegen hierbei zwischen 17 und 26  $\mu\text{m}$ . Aus den Ergebnissen ist keine Korrelation zwischen der Tempertemperatur und der Schichtdicke feststellbar.

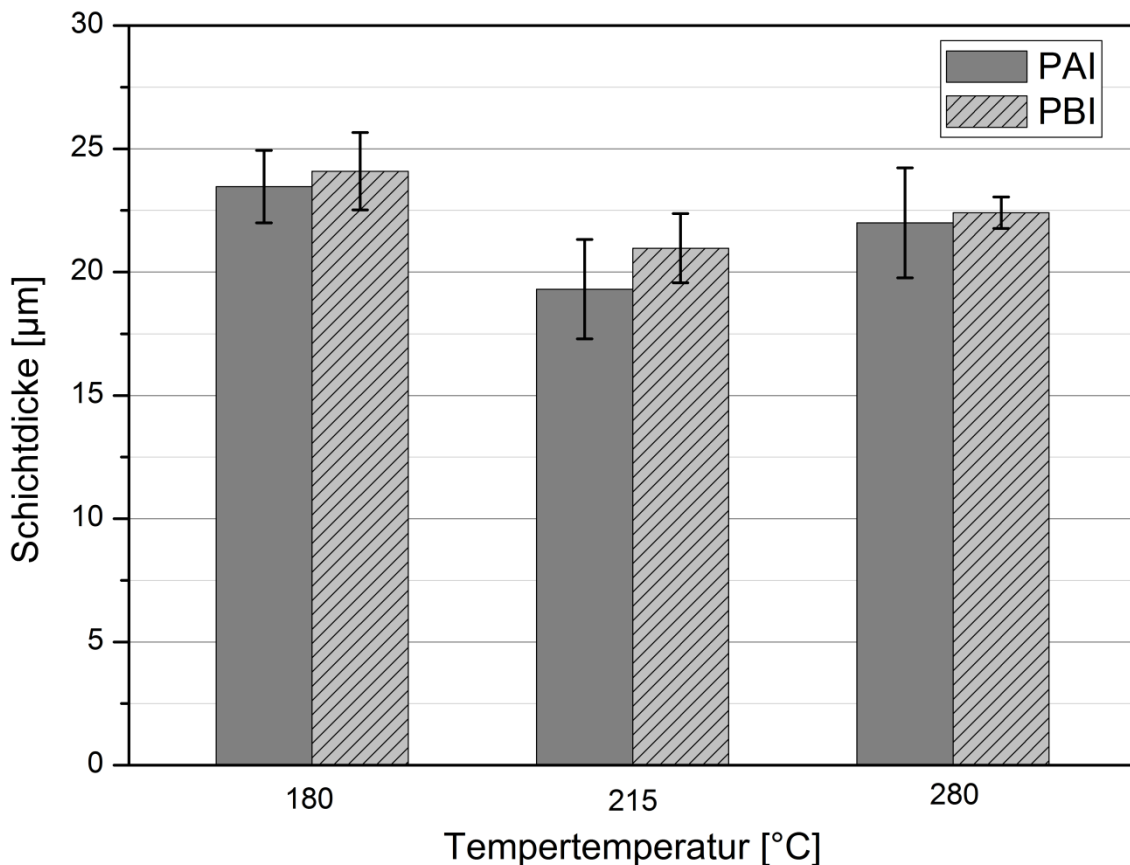


Abb. 44: Schichtdicke der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

### 5.2.2 Thermische Eigenschaften

#### Differenzkalorimetrie (DSC) - Kinematik der Temperreaktionen

In vorhergehenden Arbeiten an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der Aushärtebedingungen auf die Aushärtekinematiken von PAI-Lösungen untersucht [65, 103]. Die Ermittlung der Temperkinematiken von PBI-DMAc-Lösung erfolgt in Hochdrucktiegel, analog zu den vorhergehenden Arbeiten [65, 104].

Der Vorteil eines Hochdrucktiegel ist der Einschluss des Lösungsmittels im dichten Tiegel bzw. Reaktionssystem. Beim Aufheizen kann dadurch kein Lösungsmittelverlust erfolgen. Die Reaktionen im Hochdrucktiegel stellen einen Umsatzverlauf für den Idealfall dar, weil im realen Temperprozess das Lösungsmittel nach kurzer Zeit nahezu vollständig verdampft [104]. Die Untersuchungen der idealisierten Temperkinematiken liefern dennoch Informationen über das Temperverhalten der PBI-DMAc-Lösung und führen zum systematischen Verständnis des Temperprozesses. Abbildung 45 zeigt

## 5 Ergebnisse und Diskussion

den Wärmestrom einer PBI-DMAc-Lösung mit einem Polymeranteil von 15 Gew.-% nach dem ersten und zweiten Aufheizen und die auf eine Basislinie normierte Differenzkurve. Aus der Differenzkurve ist der Reaktionsverlauf der PBI-DMAc-Lösung (Cyclisierung des PBI-Präpolymers) zu entnehmen. Die Reaktionspeaks befinden sich bei ca. 215 °C und 280 °C. Die ermittelten Reaktionspeaks werden zur Festlegung des Temperprozesses für die PBI-Beschichtungssysteme verwendet. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die beiden Reaktionspeaks bei 215 °C und 280 °C gelegt. Zusätzlich wird ein Temperprozess bei 180 °C untersucht, der Bereich in dem die ersten Reaktionen stattfinden (Abbildung 45).

Basierend auf den Ergebnissen der DSC-Analyse werden drei Verarbeitungsprozesse bei den Endtemperaturen von 180 °C, 215 °C und 280 °C definiert. Die Verarbeitungszeiten bei den definierten Endtemperaturen orientierten sich an vorhergehenden Arbeiten am IVW [65] und betragen 1 Stunde. Die relativ kurzen Verarbeitungszeiten zielen auf wirtschaftliche Herstellungsprozesse von PBI-Beschichtungen ab. Diese sollen identische Prozesszeiten wie PAI-Beschichtungen haben, um die Attraktivität der neuen PBI-Beschichtungen zu fördern. Anzumerken ist, dass ein relativ langsames Aufheizen bis zum Erreichen der Endtemperatur die Versprödung der Beschichtung durch ein zu schnelles Entweichen des Lösungsmittels verhindert und eine gute Schichtqualität (Haftung am Aluminiumsubstrat, Kratz- und Verschleißwiderstand) hervorbringt. Untersuchungen der Temperprozesse von PAI und Polyimid zeigen, dass die Heizraten und die Endtemperaturen einen starken Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Adhäsion zum Substrat und Glasübergangstemperatur haben [105 - 107]. Ein zu schnelles Aufheizen (Heizrate > 10 K/min) führt bei Polyimid-Filmen zur Reduzierung der Zugfestigkeit sowie zur Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen, weil das Lösungsmittel zu schnell verdampft, ohne einen ausreichenden Reaktionsgrad (z. B. Cyclisierung) zu realisieren [106]. Eine Temperatur über 250 °C verschlechterte die Adhäsion der PAI-Beschichtung am Kupfersubstrat [106].

## 5 Ergebnisse und Diskussion

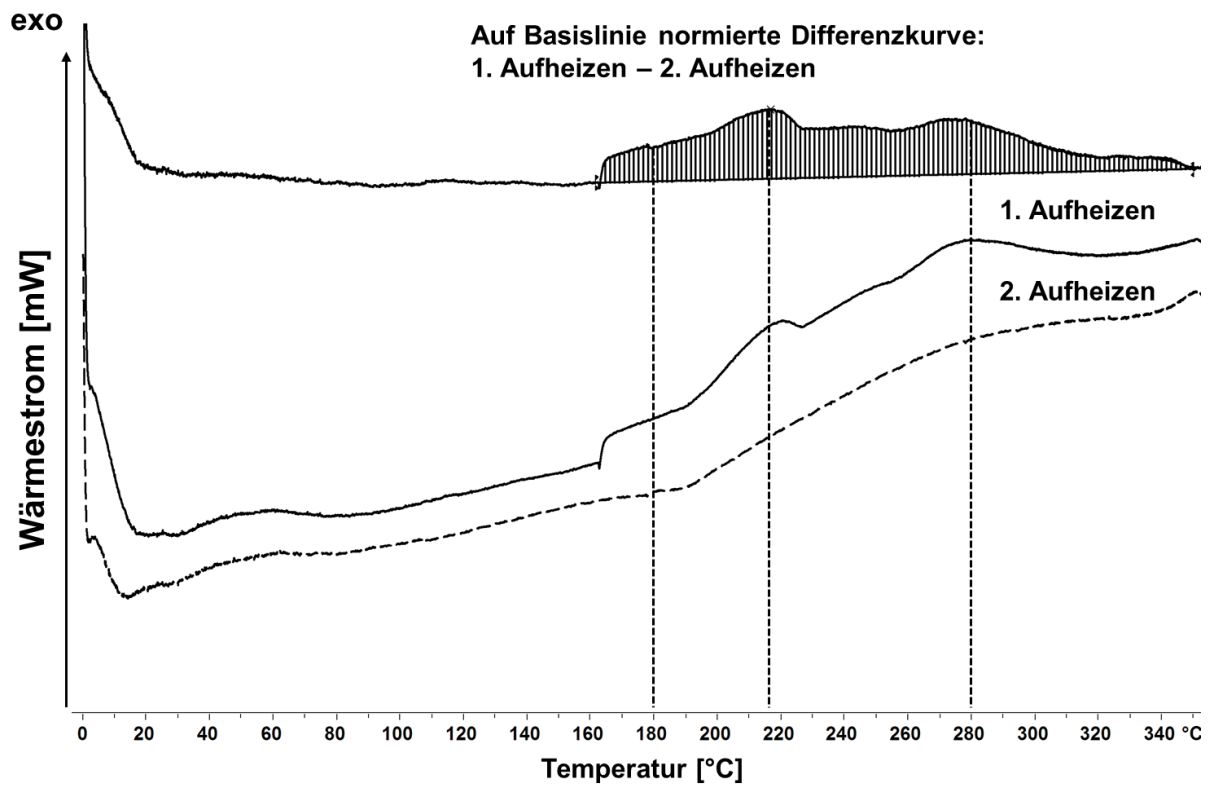


Abb. 45: Wärmestrom einer PBI-DMAc-Lösung mit einem Polymeranteil von 15 Gew.-% nach dem ersten und zweiten Aufheizen und auf Basislinie normierte Differenzkurve (1. Aufheizen - 2. Aufheizen), N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 1 K/min, Hochdrucktiegel.

Einen Überblick zu den einzelnen Tempertemperaturen zeigt Abbildung 46. Die erste Aufheizstufe bis 180 °C ist bei allen Prozessen gleich und dauert 30 Minuten. Dadurch soll verhindert werden, dass das Lösungsmittel zu schnell evaporiert und somit ein ungenügender Reaktionsgrad (Cyclisierung) erreicht wird. Zudem zeigen Voruntersuchungen eine schlechte Schichtadhäsion am Substrat sowie ein sprödes Schichtverhalten, wenn die Polymerschicht unmittelbar nach dem Beschichten der Endtemperatur ausgesetzt wird. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte nicht gesteuert und dauerte ca. 1 - 1,5 Stunden.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

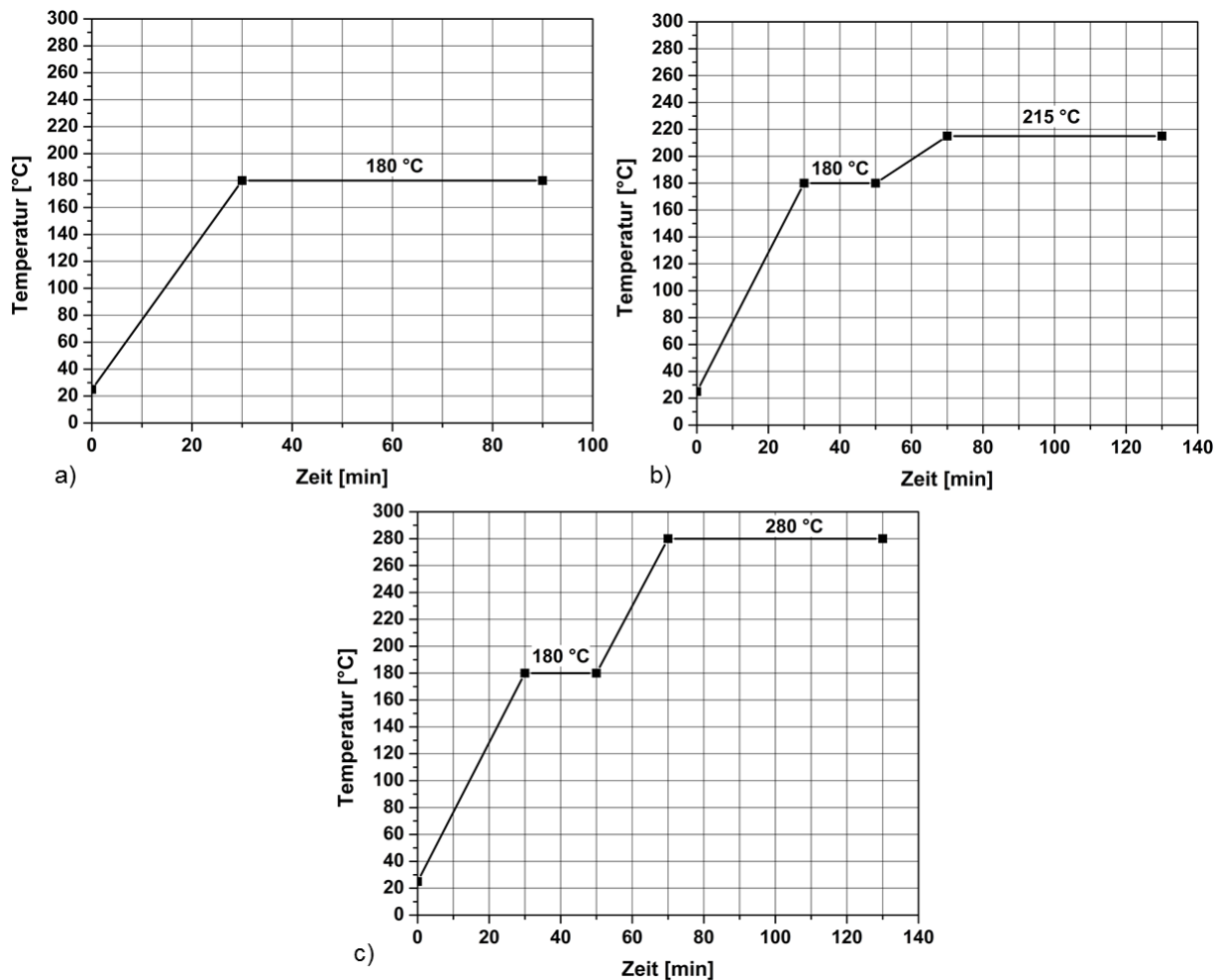


Abb. 46: Definierte Tempertemperaturen: a) 1 Stunde bei 180 °C, b) 1 Stunde bei 215 °C und c) 1 Stunde bei 280 °C.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Optimierung des Testverfahrens

Durchgeführte DSC-Voruntersuchungen zeigen einen sich infolge der Temperaturerhöhung ändernden Kontakt der Polymerfilme zum Tiegelboden und Messsensoren. Nach Kontaktverlust stehen sie teilweise schräg im Tiegel (Abbildung 47a). Die dadurch abnehmende Kontaktfläche führt zu variierenden und nicht interpretierbaren Wärmestromsignalen. Zur Abhilfe werden im weiteren Vorgehen ca. 20 mg flüssige PBI-DMAc-Lösung in einen Aluminiumtiegel gegeben und anschließend mit definierten Tempertemperaturen (180 °C, 215 °C und 280 °C), getempert (Abbildung 47b). Durch diese Vorgehensweise bleibt ein guter Kontakt des Polymers zum Tiegelboden und ermöglicht die Aufnahme interpretierbarer Wärmestromsignale aus der DSC-Messzelle.



Abb. 47: DSC Probenpräparation a) DSC-Tiegel gefüllt mit Polymerfilmen, b) DSC-Tiegel mit Polymerlösung, die anschließend bei definierten Tempertemperaturen getempert wird.

### Thermische Einsatzgrenzen

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ermöglicht es, Massenänderungen der PBI- und PAI-Systeme in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen. Mit der kontinuierlichen Temperaturerhöhung erfolgt eine Massenänderung durch Entweichen von Feuchtigkeit, Verdampfen des Lösungsmittels, Abspaltung von Polymerisationsprodukten und schließlich eine Zersetzung der Polymermatrix.

Abbildung 48 veranschaulicht die Massenänderungen von drei bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Filmen (PBI\_180, PBI\_215 und PBI\_280) sowie des PBI-Pulvers in Abhängigkeit der Temperatur in Stickstoffatmosphäre. In der ersten Phase (20 - 150 °C) wird zunächst das freie Wasser (bis ca. 100 °C) und anschließend das durch Wasserstoffbindungen gebundene Wasser (bis ca. 150 °C) verdampft [108]. Anhand der TGA-Ergebnisse ist eine Korrelation zwischen der Tempertemperatur der Filme und dem Massenverlust erkennbar, d.h. je höher die Tempertemperatur ist, umso geringer ist dieser. In der zweiten Phase (150 - 550 °C) ist er durch die Verdampfung des Restlösungsmittels und der Abspaltung der Polymerisations- bzw. Cyclisierungsprodukte (H<sub>2</sub>O - Abbildung 49) dominiert. Die Kurve für das PBI-Pulver liegt im Bereich zwischen 200 °C bis ca. 400 °C auf einem Plateau, d.h. Massenverluste treten nicht auf. Erst ab 400 °C wird Wasser als Restprodukt durch die Nachpolymerisation abgespalten und es findet eine Cyclisierung (Ringschluss) statt (Abbildung 49). Die Filme weisen in diesem Bereich im Vergleich zum PBI-Pulver ein deutlich verkürztes Plateau auf. Durch das Restlösungsmittel finden die Abspaltungsreaktionen der Polymerisationsprodukte bei PBI\_180 und PBI\_215 schon bei niedrigen Temperaturen (ab ca. 200 °C) und intensiver statt, was auf einen bedeutenden Einfluss des Lösungsmittels schließen lässt [65]. Die Wendepunkte der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Massenverlustkurven der Filme in der Phase 2 liegen bei Temperaturen, die den Tempertemperaturen ähneln. So liegt der Beginn der Nachpolymerisation von PBI\_180 bei ca. 200 °C, PBI\_215 bei ca. 250 °C. Die Abspaltung der Reaktionsprodukte findet beim PBI\_280 ab ca. 370 °C und beim PBI-Pulver demgegenüber erst ab ca. 400 °C statt.

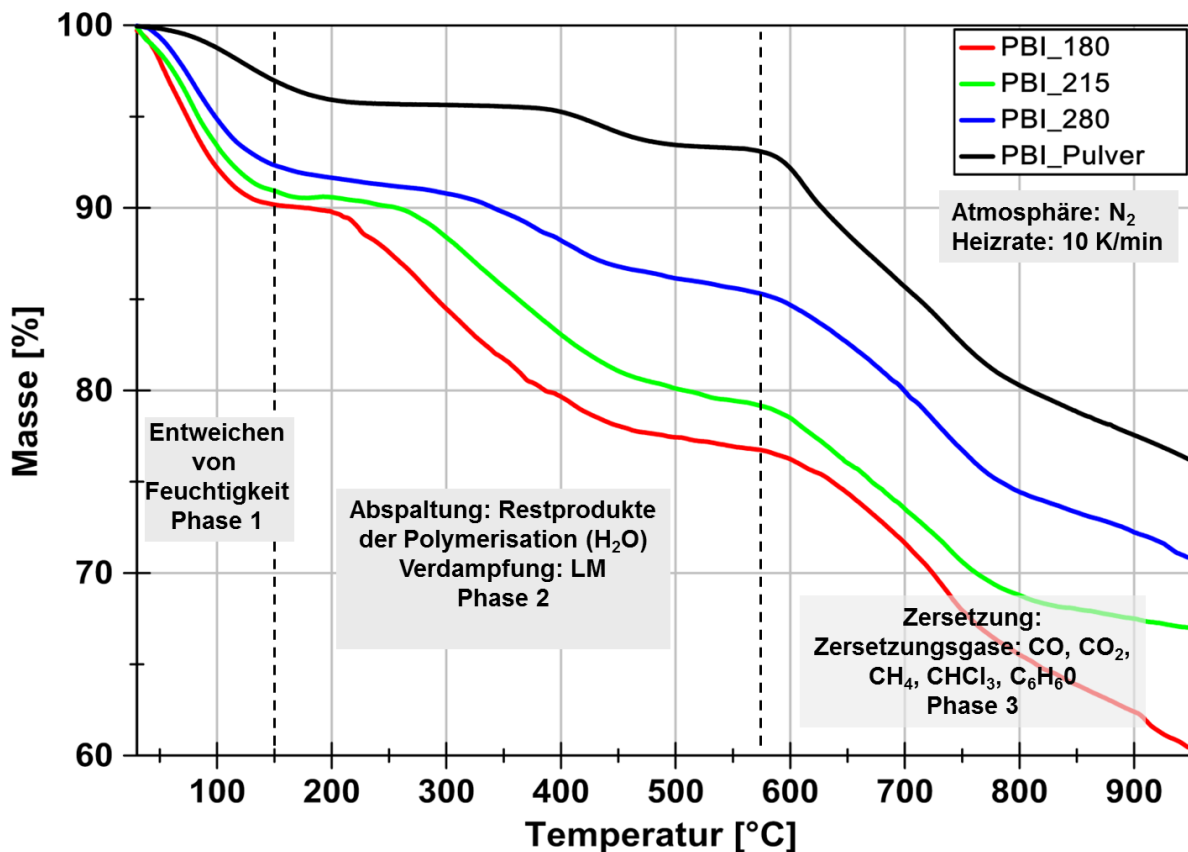


Abb. 48: Thermogravimetrische Analyse von PBI-Filmen und PBI Pulver, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min.

Ab ca. 580 °C beginnt ein Zersetzungsprozess (Phase 3) der Filme und des PBI-Pulvers. Er ist von der Tempertemperatur der Filme unabhängig. Im Bereich zwischen 550 und 950 °C entstehen dann Zersetzungsgase wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) und Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O), die zu einer Massenänderung führen [109, 110]. Bei Phenol handelt es sich um Restmengen aus der Synthese des PBI-Präpolymers (vgl. Kap. 2.4.1).

In Abbildung 50 sind die Massenänderungen von drei, bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Filmen (PBI\_180, PBI\_215 und PBI\_280) sowie des PBI-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Pulvers in Abhängigkeit der Temperatur in Sauerstoffatmosphäre dargestellt. In der ersten und zweiten Phase finden identische Reaktionen mit ähnlichen Massenverlusten zu den Versuchen in Stickstoffatmosphäre statt. Die Zersetzung im Sauerstoff beginnt bei ca. 500 °C und führt zu einer vollständigen Zersetzung bis 950 °C.

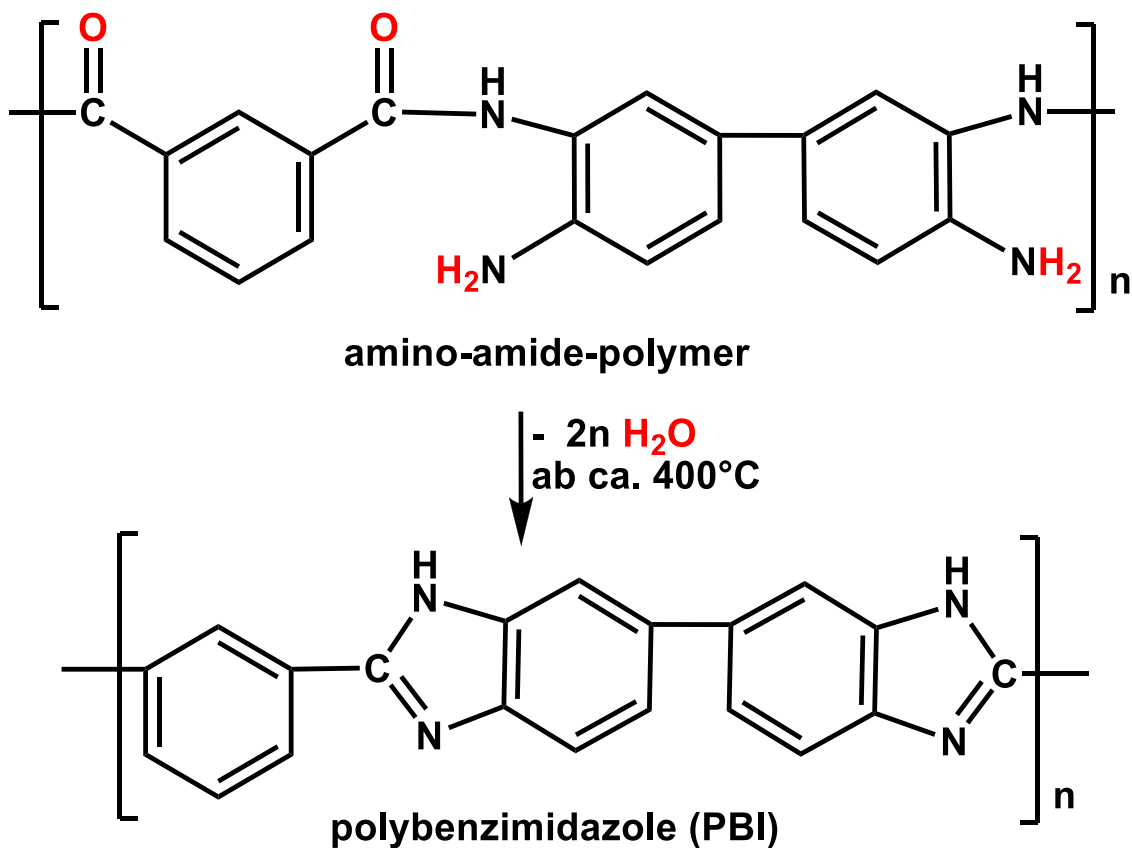


Abb. 49: Abspaltung von Wasser als Produkt der Nachpolymerisation ab ca. 400 °C bei PBI-Präpolymer mit anschließender Cyclisierung.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

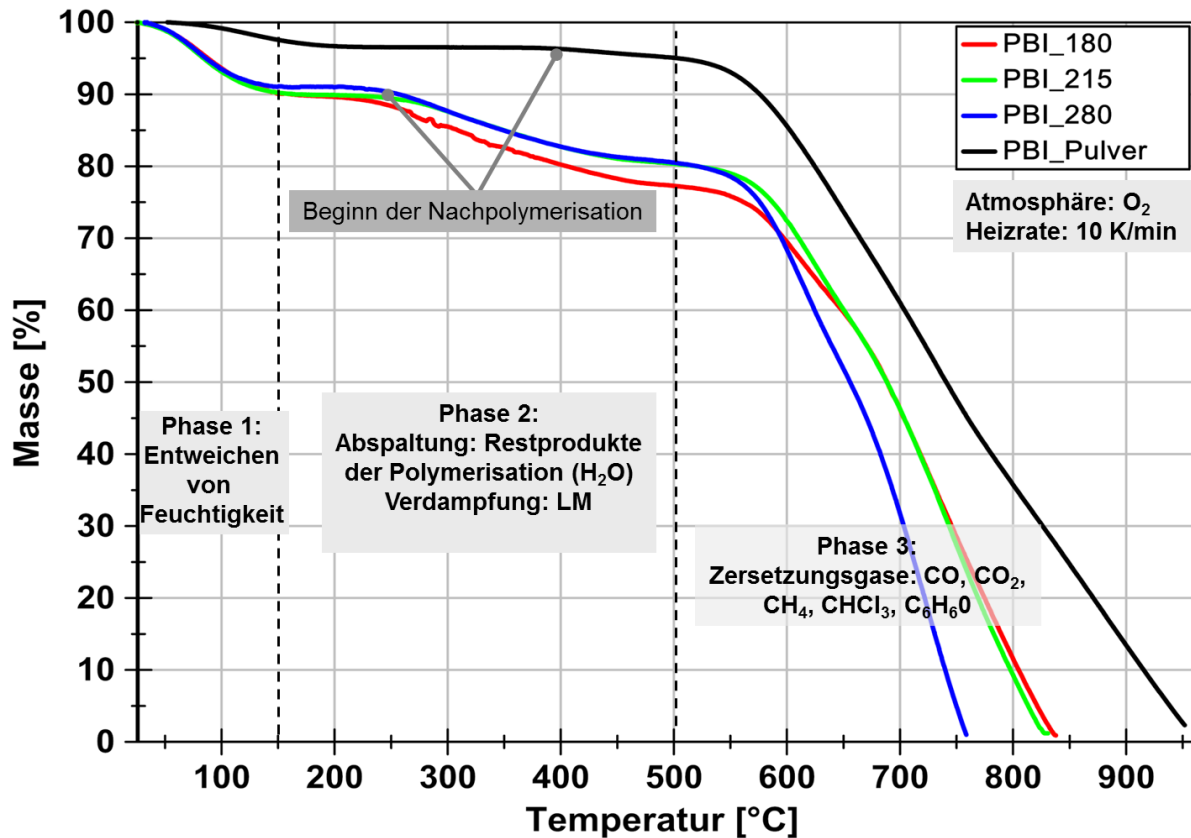


Abb. 50: Thermogravimetrische Analyse von PBI-Filmen und PBI Pulver, O<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie werden durch die DSC-Analyse bestätigt. Die Überlagerung der exo- und endothermen Effekte im Bereich von RT bis ca. 200 °C erschwerte zunächst eine präzise Analyse der DSC-Kurven. Um eine Auswertung der Wärmestromkennlinien zu ermöglichen, wurden die Kurven auf Basislinien normiert (Bildung der Differenzkurve aus dem 1. und 2. Aufheizen) [96]. Abbildung 51 zeigt eine endotherme Reaktion bei normierter Kurve ab ca. 45 °C bis ca. 200 °C des PBI-Pulvers. Hierbei entweichen die Feuchtigkeit (bis ca. 70 °C) sowie das gebundene Wasser (bis ca. 200 °C) aus dem PBI-Pulver [108]. Der Unterschied zwischen den Übergangstemperaturen der DSC und der TGA ist durch die unterschiedlichen Heizraten bedingt. Ab 300 °C bis ca. 500 °C erfolgt beim ersten DSC-Aufheizen die Abspaltung der Polymerisationsprodukte. Die zweite Aufheizkurve zeigt ein deutlich geringeres Entweichen der Feuchtigkeit im Bereich 45 bis 160 °C. Die Abspaltung von Polymerisationsprodukten (H<sub>2</sub>O) wird beim zweiten Aufheizen nicht beobachtet. Die exothermen Peaks zwischen 0 und 40 °C beruhen möglicherweise auf internen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Umstrukturierungsprozessen der PBI-Moleküle. Diese sind derzeit noch unbekannt und eine Untersuchung ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

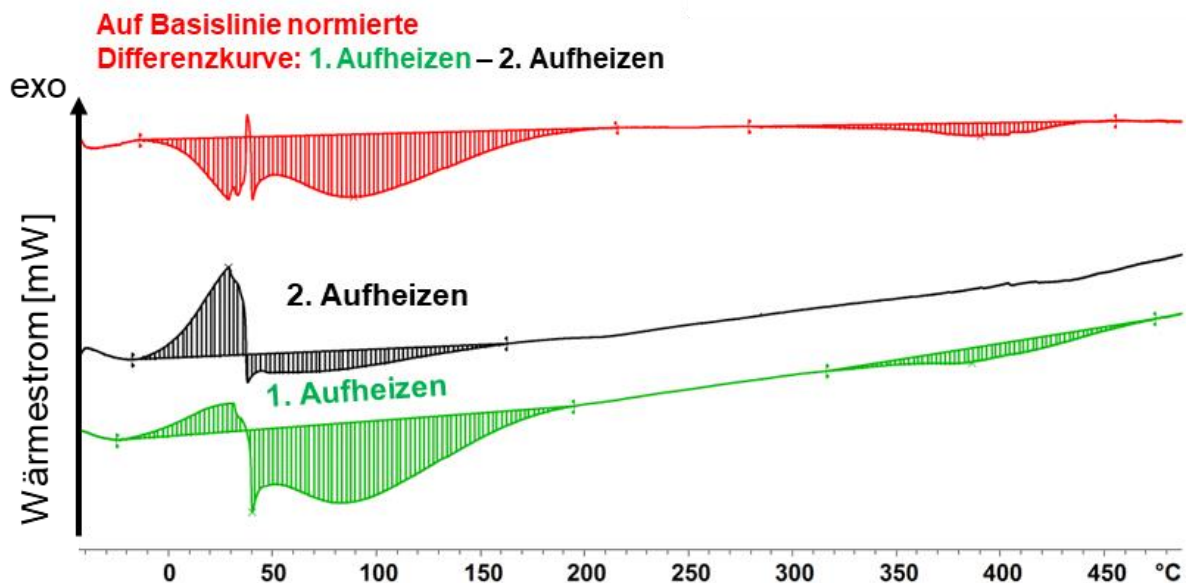


Abb. 51: Wärmestrom von PBI-Pulver nach dem ersten und zweiten Aufheizen und auf Basislinie normierte Differenzkurve (1. Aufheizen - 2. Aufheizen), N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 2 K/min, offener Tiegel.

Abbildung 52 zeigt die DSC-Kurven von PBI<sub>280</sub> beim ersten und zweiten Aufheizen und die auf die Basislinie normierte Differenzkurve.

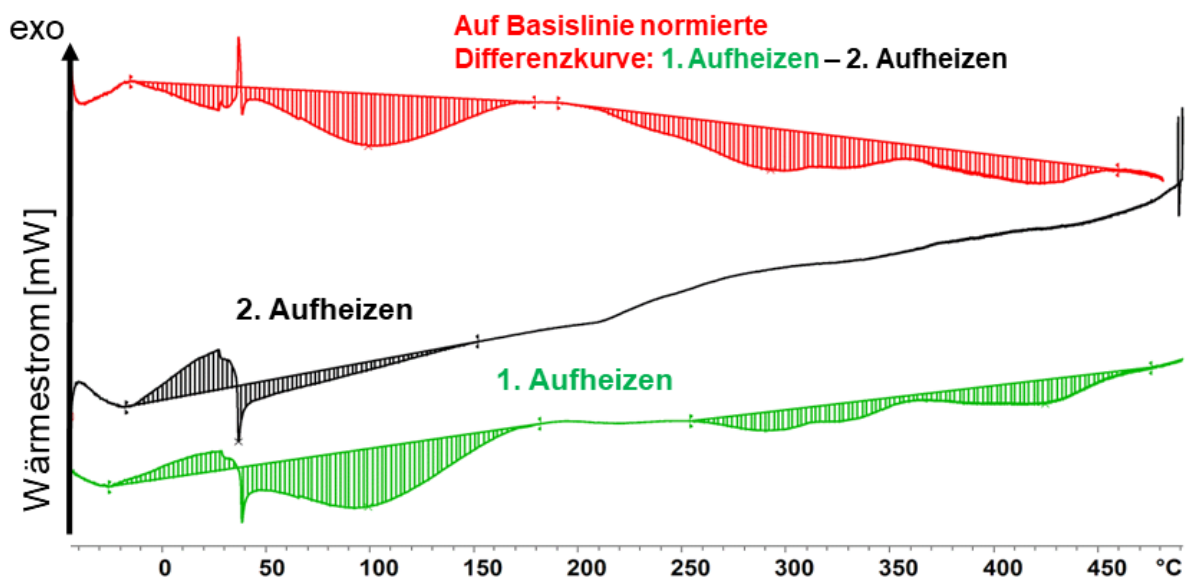


Abb. 52 Wärmestrom von PBI<sub>280</sub> nach dem ersten und zweiten Aufheizen und auf Basislinie normierte Differenzkurve (1. Aufheizen - 2. Aufheizen), N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 2 K/min, offener Tiegel.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Wie beim PBI-Pulver finden im Bereich von 45 °C bis ca. 200 °C endotherme Prozesse statt, d.h. Feuchtigkeit und gebundenes Wasser entweichen. Im Gegensatz zum PBI-Pulver zeigt die Differenzkurve schon ab ca. 200 °C endotherme Effekte. Diese werden u.a. durch die Verdampfung des Lösungsmittels (DMAc) verursacht. Ähnlich wie beim PBI-Pulver entweichen Abspaltungsprodukte (H<sub>2</sub>O - Abbildung 49) der Nachpolymerisation (1. Aufheizen). Die Abspaltung von Polymerisationsprodukten und das Entweichen des Lösungsmittels werden beim zweiten Aufheizen nicht beobachtet.

Die folgenden Abbildungen 53 und 54 zeigen differenzierte TGA-Messkurven des PBI-Pulvers sowie des PBI-Filmes, der bei 280 °C getempert wurde. Es sind drei ausgeprägte Peaks vorhanden. Die Peaks des getemperten Films (Abbildung 54) fallen intensiver aus als bei PBI-Pulver (Abbildung 53). Der Film beinhaltet deutlich mehr freies und durch Wasserstoffbindungen gebundenes Wasser. Zudem findet aufgrund des Restlösungsmittelgehaltes eine intensivere Abspaltung der Polymerisationsprodukte bei gleichzeitiger Verdampfung des Lösungsmittels statt.

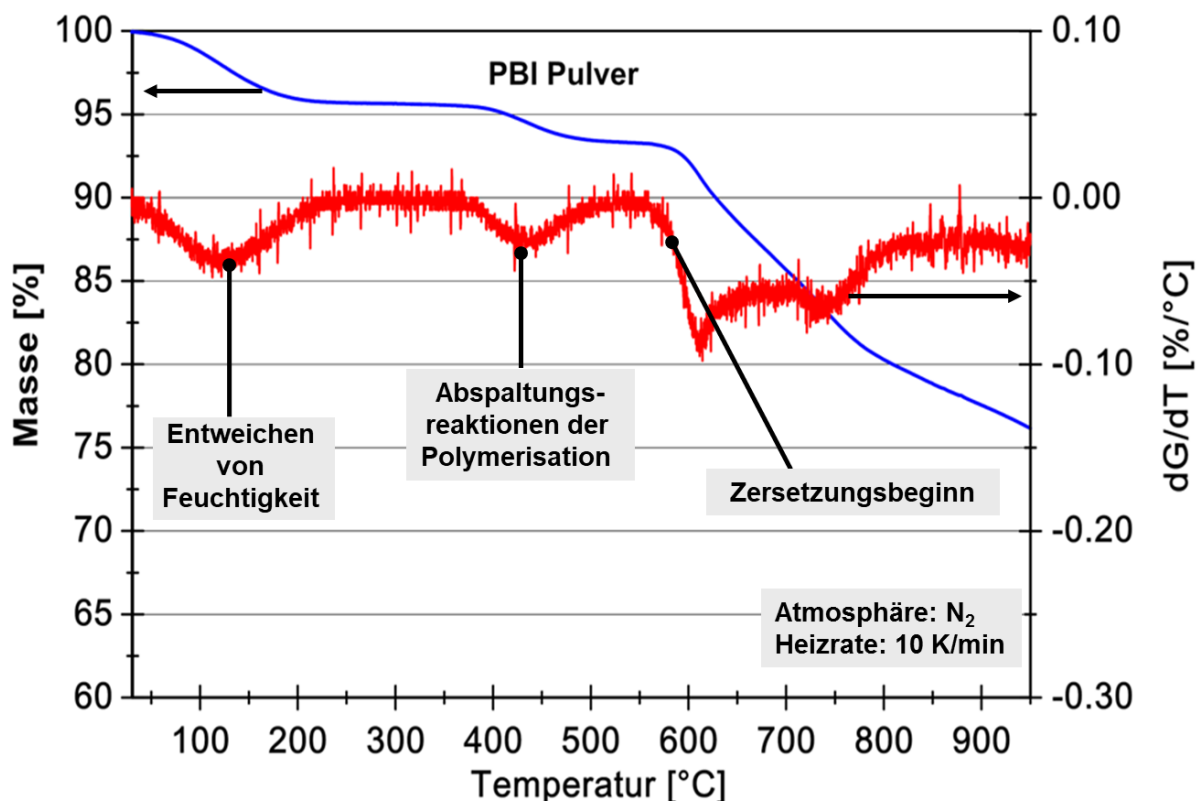


Abb. 53: Thermogravimetrische Analyse von PBI-Pulver. N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min. Die rechte Y-Achse stellt die differenzierte Kurve des Massenverlaufs dar.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

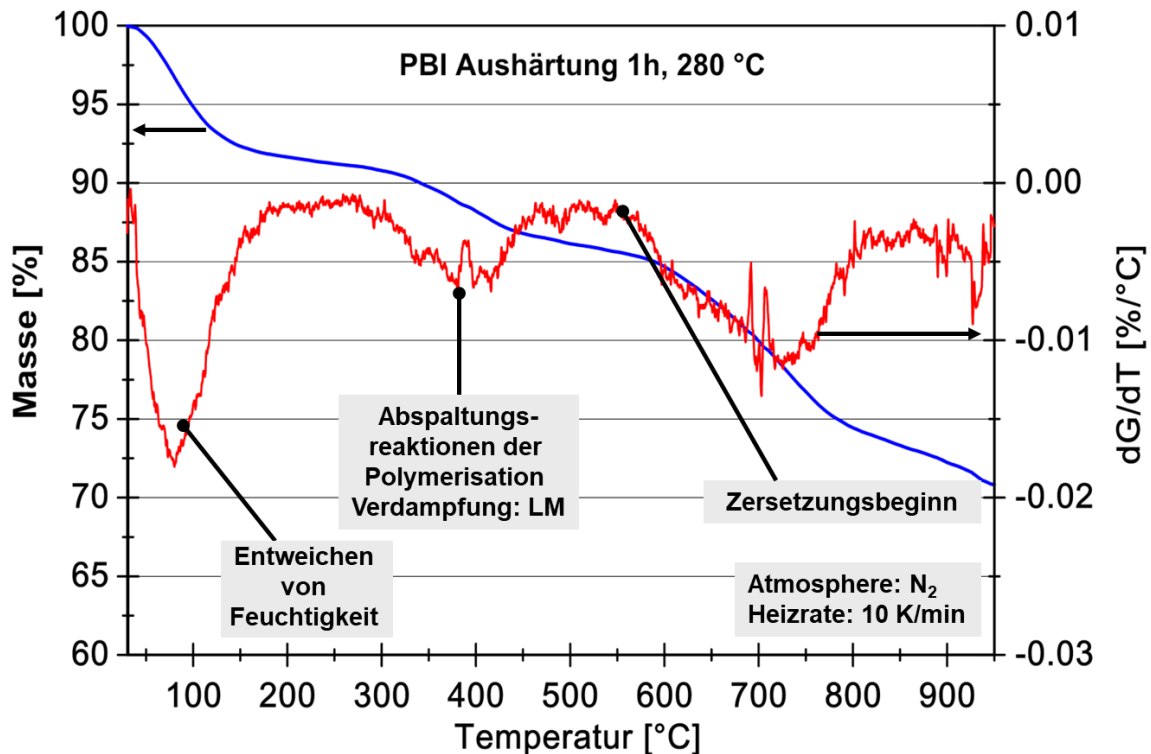


Abb. 54: Thermogravimetrische Analyse von PBI-Film (PBI\_280). N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min. Die rechte Y-Achse stellt die differenzierte Kurve des Massenverlaufs dar.

Vergleichend zu den thermogravimetrischen Analysen der PBI-Systeme sind nachfolgend die Massenverlustkurven der PAI-Systeme dargestellt (Abbildung 55). Im Temperaturbereich bis 100 °C entweicht Feuchtigkeit. Der Massenverlust beträgt dabei maximal 4 %. Verglichen mit den PBI-Systemen, die bis 100 °C einen Massenverlust von ca. 10 % aufweisen, nimmt das PAI demnach merklich weniger Feuchtigkeit aus der Umgebung auf. Ab ca. 400 °C beginnt die Zersetzung der PAI-Systeme, also bei einer Temperatur, die um mindestens 150 °C niedriger ist, als bei PBI.



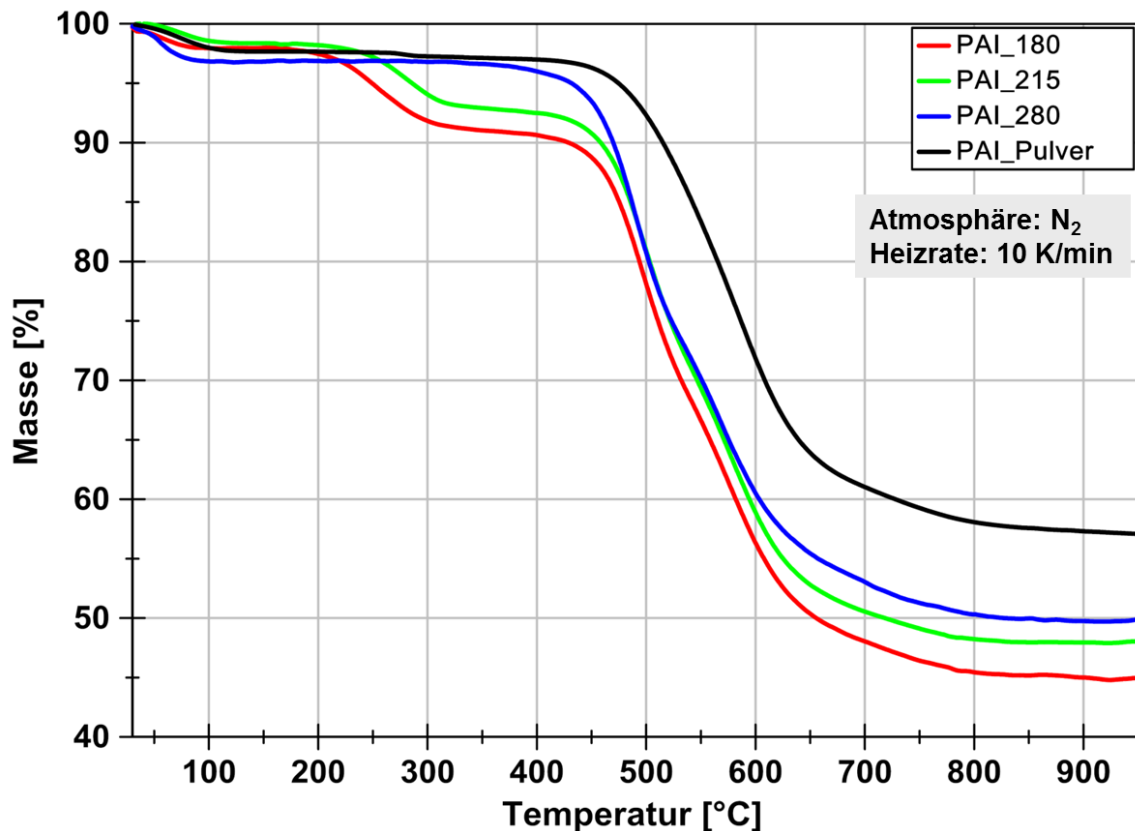


Abb. 55: Thermogravimetrische Analysen von PAI-Filmen und PAI Pulver, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min.

### Viskoelastische Eigenschaften (DMTA)

Abbildung 56 stellt den Verlauf des Speichermoduls ( $E'$ ), des Verlustmoduls ( $E''$ ) und der mechanischen Dämpfung ( $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit der Temperatur für den PBI\_280-Film dar. Der Speichermodul nimmt bis ca. 40 °C stark ab, was auf die Destruktion von Wasserstoffbrücken und segmentalen Bewegungen der PBI-Molekülketten zurückzuführen ist. Die Wassermoleküle können eine hydrogenen Verbindung mit den Stickstoffatomen des Polybenzimidazols eingehen und somit zu einer Zunahme der Bewegungsfreiheitsgrade des Polymers führen. Dadurch wird die Mobilität der Polymerkette erhöht und somit die molekulare Relaxation ermöglicht [111]. Abbildung 57 stellt den Speichermodulverlauf von PBI\_180 in Abhängigkeit der Temperatur beim ersten und zweiten Aufheizen dar. Aus dieser ist ein reduzierter Speichermodul bei -50 bis 50 °C beim zweiten Aufheizen zu entnehmen. Der Grund dafür ist, dass die hydrogenen Verbindungen von Wassermolekülen und Stickstoffatomen, die bei  $\beta$ -Relaxationen eine wichtige Rolle spielen, nach dem ersten Aufheizen teilweise zerstört werden. Durch Nachhärtereaktionen und Wasserverdampfung werden diese Verbindungen stark reduziert, was durch den minimalen Abfall des Speichermoduls

## 5 Ergebnisse und Diskussion

beim zweiten Aufheizen zwischen -50 und 200 °C bestätigt wird. Anstatt hydrogener Verbindungen entstehen neue chemische Verbindungen, die ein höheres Speichermodulniveau ab ca. 50 °C bewirken (Abbildung 57:  $E'$  (PBI\_180) 2. Aufheizen).

Im Temperaturbereich zwischen 40 und 80 °C erfolgt ein Glasübergang der weicheren nicht cyclisierter PBI-Phase (nicht cyclisierte Phase ist flexibler in Vergleich zur cyclisierten Phase). Im besagten Temperaturbereich sind Peaks beim Verlustmodul- und  $\tan \delta$ -Verlauf zu erkennen (Abbildung 56).

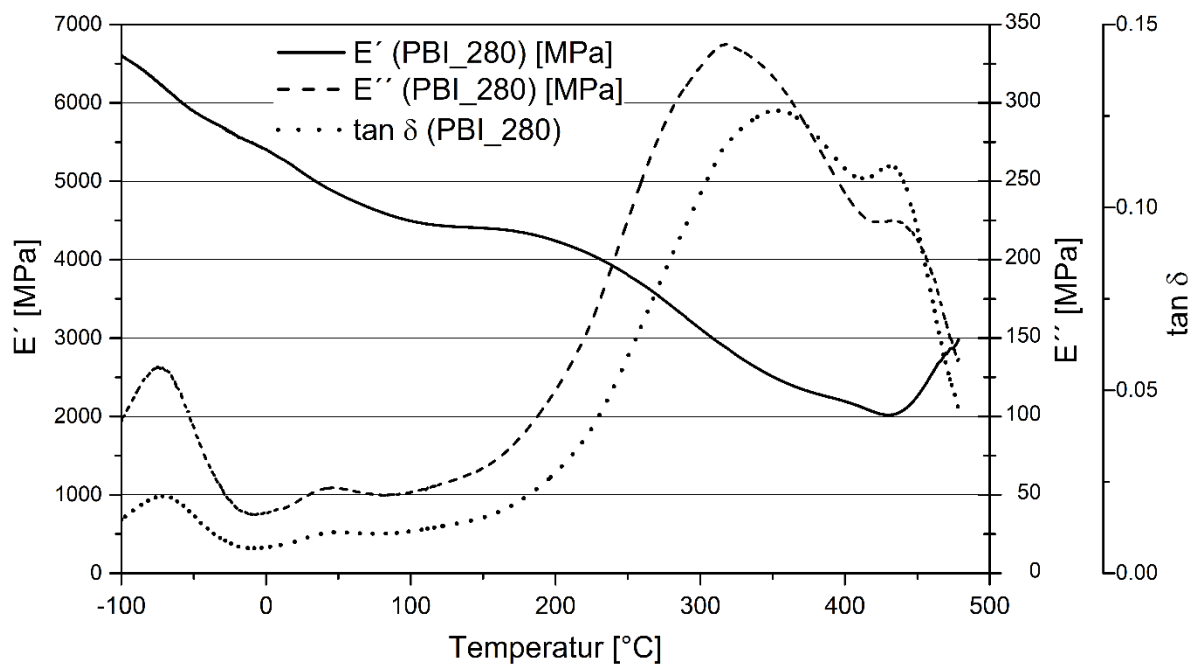


Abb. 56: Speichermodul, Verlustmodul und mechanische Dämpfung ( $\tan \delta$ ) von PBI\_280 in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen -100 bis ca. 480 °C (erstes Aufheizen).

Dies ist auf das im PBI gebundene Wasser, das als Weichmacher dient, zurückzuführen (Plastifizierungseffekt des Wassers) [111, 112]. Ab ca. 250 °C erfolgt ein kontinuierlicher und starker Abfall des Speichermoduls (Abbildung 56). Dieser deutet auf kooperative Bewegungen der Moleküle in der Hauptkette hin. Hierbei erweicht das Polymer und seine Steifigkeit nimmt ab. Es liegt ein Glasübergangsbereich vor, in dem der Zustand des Polymers von einem glasartigen in einen gummiartigen Zustand übergeht [111 - 116]. Ab ca. 420 °C kommt es zu Nachhärtereaktionen, bei denen der Speichermodul einen Anstieg aufweist und ein

## 5 Ergebnisse und Diskussion

höheres Speichermodulniveau beim zweiten Aufheizen des gleichen Films (Abbildung 57) erreicht. Anzumerken sind die erneut stattfindenden Nachhärtereaktionen (Temperaturbereich von 400 bis 450 °C) des PBI\_180 Films beim zweiten Aufheizen (Abbildung 57). *Rasheva et al.* stellten durch wiederholtes Aufheizen von PAI-Filmen bei DMTA-Untersuchungen (bis zum 21. Aufheizen) kontinuierlich in der Intensität abnehmende Nachhärtereaktionen fest [104]. Selbst beim 21. Aufheizen konnten immer noch Nachhärtereaktionen identifiziert werden.

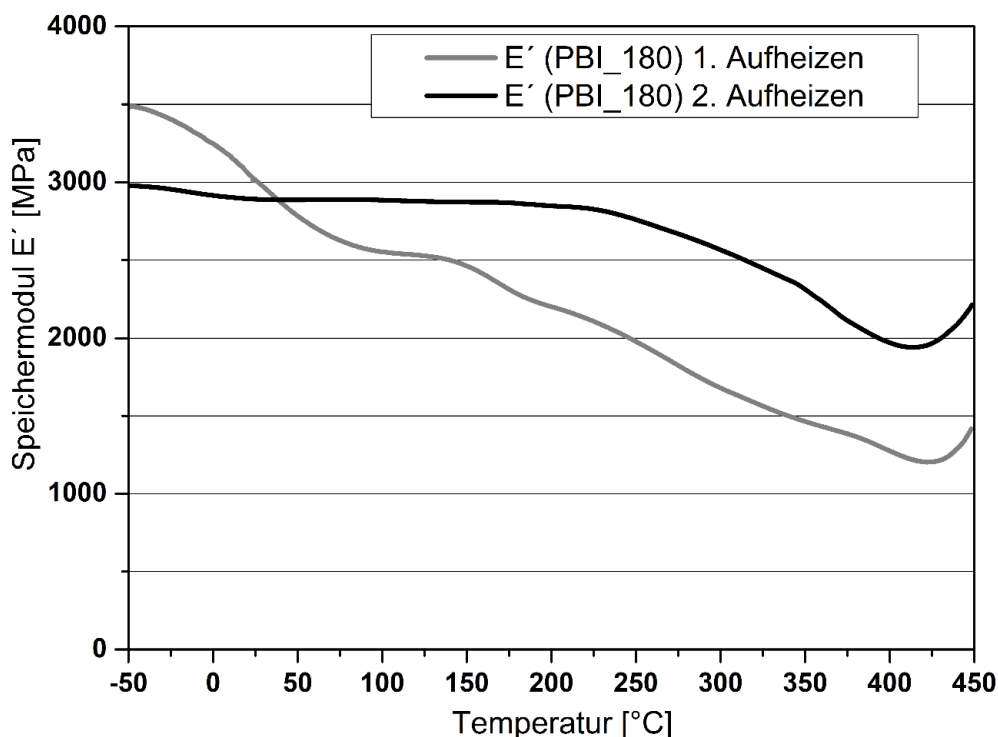


Abb. 57: Speichermodulverlauf von PBI\_180 in Abhängigkeit der Temperatur beim ersten und zweiten Aufheizen.

Für die Bestätigung der Relaxationsprozesse aus der DMTA werden modulierte DSC-Untersuchungen (TOPEM) an den PBI-Filmen und am PBI-Pulver durchgeführt. Der Fokus liegt dabei auf den Glasübergängen bzw.  $\alpha$ -Relaxationen, weswegen nur das reversible Signal (spez. Wärmekapazität -  $c_p$ ) betrachtet wird.

Abbildung 58 stellt den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität (reversible Änderungen) von PBI-Filmen und PBI-Pulver in Abhängigkeit der Temperatur für das erste und zweite Aufheizen dar. Anzumerken ist, dass bei DSC-Untersuchungen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxationen nicht detektiert werden können. Sprünge bzw. Änderungen der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

spezifischen Wärmekapazität der Proben lassen sich nur als  $\alpha$ -Relaxationen charakterisieren [117 – 119].

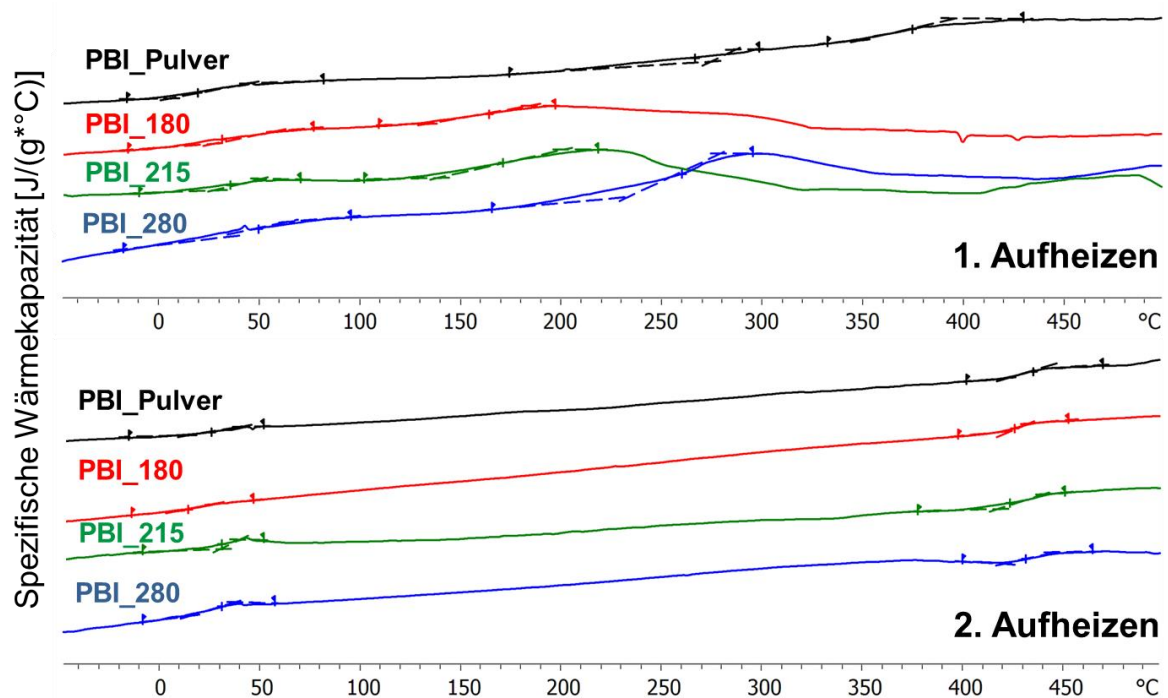


Abb. 58: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität (reversible Änderungen) von PBI-Filmen und PBI Pulver in Abhängigkeit der Temperatur für das erste und zweite Aufheizen. Heizrate von 2 K/min, stochastische Modulation von 0,5 K/s, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, offener Tiegel.

Im Bereich zwischen 0 und 60 °C ändern sich die Wärmekapazitäten  $c_p$  bei allen Filmen sowie beim PBI-Pulver, unabhängig von der Temperatur, während des ersten und zweiten Aufheizens (Abbildung 58). Diese Änderung bestätigt auch den in der DMTA-Untersuchung (siehe Abbildung 56) detektierten Glasübergang der erweichten PBI-Phase. Wie schon zuvor erwähnt ist dies auf das im PBI gebundene Wasser zurückzuführen, das als Weichmacher wirkt. Durch die Änderung der spezifischen Wärmekapazität wird diese Relaxation als  $\alpha$ -Relaxation interpretiert.

Bei Untersuchungen von *Liu et al.* an gesintertem PBI (Celazole U60) wurden drei Relaxationspeaks bei 435 °C, 215 °C und -55 °C ermittelt und als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxationen interpretiert [111]. Der Peak im Verlauf des  $\tan \delta$  bei 215 °C wurde auf das Wasser als Weichmacher zurückgeführt und als  $\beta$ -Relaxation interpretiert. In der vorliegenden Arbeit werden PBI-Filme mit Filmdicken von ca. 20  $\mu\text{m}$  untersucht und Relaxationen ebenfalls festgestellt. Im Vergleich zu dem in [111] untersuchten

## 5 Ergebnisse und Diskussion

gesinterten PBI, das 3 mm dick war, finden die Relaxationen der dünnen Filme früher, d.h. bei niedrigeren Temperaturen, statt. *Liu et al.* verwiesen darauf, dass insbesondere die Wassermoleküle bei dicken Proben und eingestellten Heizrate von 3 K/min nur relativ langsam aus der Probe evaporieren [111]. Leider fehlt in der Arbeit von *Liu et al.* eine Bestätigung (DSC-Analyse), dass die Relaxation bei 215 °C einer  $\beta$ -Relaxation zuzuordnen ist.

Im Bereich von ca. 150 und 300 °C des ersten Aufheizens finden weitere Änderungen der  $c_p$  bei Filmen und des Pulvers statt (Abbildung 58). Die Änderungen der  $c_p$  der Filme (PBI\_180, PBI\_215 und PBI\_280) korreliert mit deren Tempertemperaturen. Die  $c_p$ -Änderung von PBI\_280 liegt bei ca. 240 °C, und damit deutlich höher als bei PBI\_180 und PBI\_215 ( $c_p$ -Änderungen bei ca. 160 °C). Je höher also die Tempertemperatur der Filme gewählt wird, desto höher liegt deren Glasübergangstemperatur. Diese Feststellung wird durch die DMTA-Untersuchungen an den jeweiligen PBI-Filmen bestätigt (Abbildung 59). Die Abbildungen 59b und 59c zeigen die Verlustmodul- und  $\tan \delta$ -Verläufe der PBI-Filme. Zu erkennen ist eine Verschiebung der jeweiligen Maxima zu höheren Temperaturen mit Erhöhung der Tempertemperatur der jeweiligen PBI-Filme.

Ab ca. 200 bzw. 300 °C erfolgen bei den Filmen Änderungen der inneren Struktur, so dass keine weiteren Aussagen bezüglich der  $c_p$ -Änderungen vorgenommen werden können (Abbildung 58, 1. Aufheizen).

Beim zweiten Aufheizen wird das Wasser zum Großteil entfernt. Jedoch sind identische Änderungen der  $c_p$  im Bereich von 0 bis 60 °C, verglichen mit dem ersten Aufheizen, erkennbar (Abbildung 58). Somit kann es sich nicht um eine  $\beta$ -Relaxation handeln. Mit der DSC Analyse werden diese Änderungen zwischen 0 und 60 °C als  $\alpha$ -Relaxation identifiziert. Des Weiteren finden im Bereich zwischen 100 und 400 °C keine Änderungen der  $c_p$  (Abbildung 58: 2. Aufheizen) statt. Im hohen Temperaturbereich zwischen 400 und 450 °C sind Änderungen der  $c_p$  bei allen Filmen und dem Pulver erkennbar (Abbildung 58: 2. Aufheizen). Die Mittelpunkte liegen auf einem identischen Temperaturniveau, d.h. bei ca. 425 °C. Dieser Temperaturbereich mit Änderung der spezifischen Wärmekapazität repräsentiert die Glasübergangstemperatur von PBI, die sich mit den Angaben in der Literatur deckt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die viskoelastischen Eigenschaften der PBI-Filme näher betrachtet. In Abbildung 59 sind a) die Speichermoduln, b) Verlustmoduln und c) die mechanische Dämpfung ( $\tan \delta$ ) dargestellt. Die DMTA-Messungen dieser Arbeit erfolgten überwiegend ab  $-50\text{ °C}$  und in diesem Bereich ist zugleich der „Auslauf“ eines Peaks insbesondere anhand der Verlustmodulverläufe gut zu erkennen (Abbildung 59b). Im Bereich zw.  $40$  und  $100\text{ °C}$  stellt sich bei den Speichermoduln ein Plateau ein. Die Verläufe der Verlustmoduln und der mechanischen Dämpfung weisen in diesem Bereich einen Peak auf (Abbildung 59b und 59c). Im Temperaturbereich von  $40$ - $100\text{ °C}$  findet ein Glasübergang der erweichten PBI-Phase statt (Plastifizierungseffekt des Wassers).

Die Verlustmoduln für PBI\_180, PBI\_215 und das PBI\_280 liegen bis ca.  $250\text{ °C}$  auf einem ähnlichen Niveau. Anders als bei PBI\_180- und PBI\_215-Filmen, die einen Wendepunkt im Bereich von  $200$ - $250\text{ °C}$  im Verlustmodulverlauf aufweisen, steigt der Verlustmodul von PBI\_280 mit zunehmender Temperatur an (ab ca.  $200\text{ °C}$ ). Das Maximum von  $E''$  des PBI\_280-Films liegt bei  $350\text{ °C}$  und beträgt ca.  $340\text{ MPa}$  (Abbildung 59b).

Die Speichermodulverläufe der PBI-Filme zeigen über die gesamte Temperaturbreite eine Abhängigkeit von der jeweiligen Tempertemperatur. PBI\_280 weist dabei das höchste Speichermodulniveau auf (Abbildung 59a). Durch die hohe Steifigkeit kann das PBI\_280 deutlich mehr an eingebrachter Energie elastisch speichern. Dadurch ist das PBI\_280 eher in der Lage sich bei niedrigen Belastungen reversibel zu verformen als die restlichen untersuchten Systeme [116].

Nach dem Abfall der Speichermoduln ab  $250\text{ °C}$  erfolgt bei ca.  $400\text{ °C}$  deren Anstieg. Dieser Anstieg des Speichermoduls resultiert aus Nachhärtungsreaktionen der PBI-Filme [65, 104]. Die Nachhärtung von PBI\_180 fällt im Vergleich zu PBI\_280 intensiver aus. Ein Grund hierfür ist, dass der PBI\_180-Film durch seinen Temperprozess bei der Tempertemperatur von  $180\text{ °C}$  ein höheres Potential zur Nachhärtung besitzt. Aus Abbildung 45 geht hervor, dass bei  $180\text{ °C}$  der Großteil an reaktionsfähigen Gruppen noch nicht reagierte, was das höhere Nachhärtepotential des PBI\_180-Films bestätigt.

Die Übergangspeaks der mechanischen Dämpfung (Abbildung 59c) bei höheren Temperaturen ( $350$ - $450\text{ °C}$ ) weisen üblicherweise auf die Glasübergangstemperatur hin, bei der die Polymerkette sich frei bewegt und der Speichermodul sinkt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

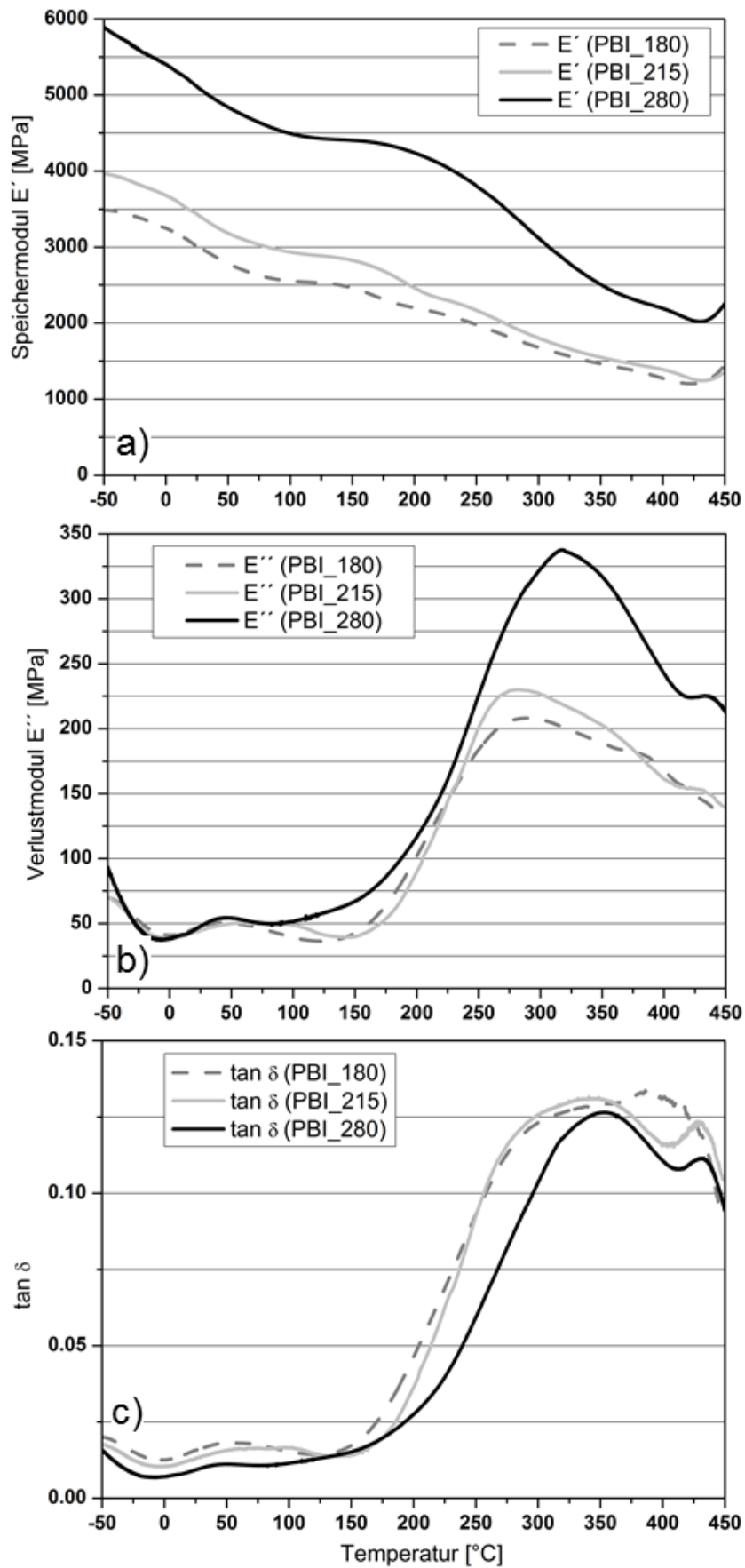


Abb. 59: DMTA Ergebnisse der PBI-Filme nach unterschiedlichen Tempertemperaturen: a) Speichermodul  $E'$ , b) Verlustmodul  $E''$  und c)  $\tan \delta$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Vergleichend zeigt Abbildung 60 eine Übersicht des Verlaufs der Speichermoduln in Abhängigkeit der Temperatur für die PBI- und PAI-Filme, die bei unterschiedlichen Tempertemperaturen getempert wurden.

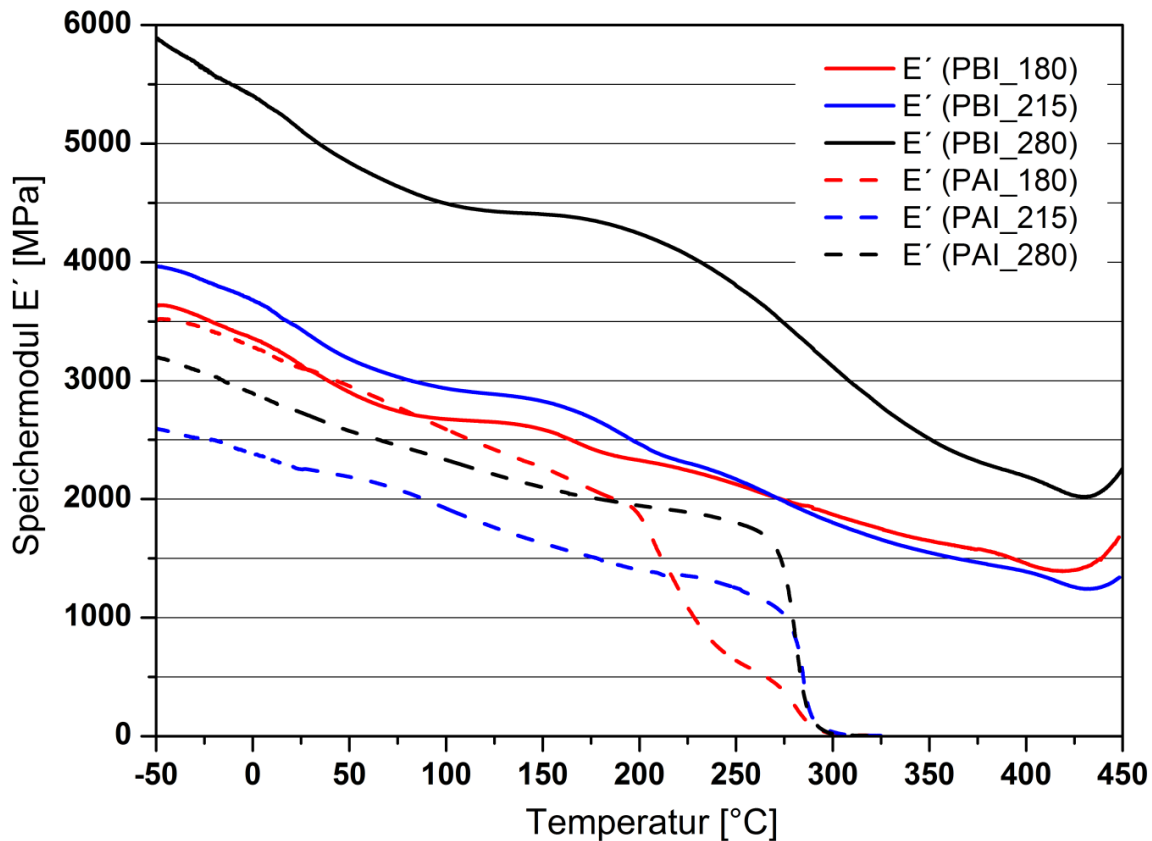


Abb. 60: Verlauf der Speichermoduln in Abhängigkeit der Temperatur für die PBI- und PAI-Filme, die bei unterschiedlichen Tempertemperaturen getempert wurden.

Hieraus geht hervor, dass das Niveau von  $E'$  der PBI-Systeme von der Tempertemperatur abhängt. Im Vergleich zu PBI\_180 und PBI\_215 liegt der Speichermodul von PBI\_280 über die ganze Temperaturbreite auf einem höheren Niveau. Die Speichermoduln der PAI-Systeme fallen ab ca. 275 °C (bei PAI\_180 ab ca. 200 °C) sehr stark ab und erreichen ein viskoelastisches Plateau. Dabei liegen die Werte der Speichermoduln unter 5 MPa. In Vergleich dazu liegen die Speichermoduln der PBI-Systeme bei einer Temperatur von 400 °C **noch** über 1000 MPa und steigen ab ca. 420 °C wieder an. Dieser Anstieg ist auf Nachhärtereaktionen der PBI-Filme zurückzuführen. Leider waren die DMTA-Messungen über den Temperaturbereich von 450 °C nicht durchführbar, so dass über den Verlauf von  $E'$  über 450 °C keine Aussage getroffen werden kann. Die PBI-Filme brachen bei ca. 450 °C aufgrund zunehmender



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Versprödung. Somit kann lediglich ein reduzierter Bereich der Nachhärtung dargestellt werden.

Im Folgenden sind die ermittelten Speichermoduln von PBI- und PAI-Filmen in Abhängigkeit der Temperatur (Tabelle 11) dargestellt.

Tab. 11: Zusammenfassung der Speichermoduln in Abhängigkeit der Temperatur von PBI- und PAI-Filmen

Material	E´-50°C (MPa)	E´0 °C (MPa)	E´30°C (MPa)	E´100°C (MPa)	E´200°C (MPa)	E´300°C (MPa)	E´400°C (MPa)
PBI_180	3635	3365	3072	2673	2325	1871	1458
PBI_215	3961	3680	3365	2932	2462	1800	1388
PBI_280	5895	5410	5050	4494	4240	3113	2189
PAI_180	3521	3290	3075	2589	1871	21	---
PAI_215	2587	2378	2239	1919	1395	37	---
PAI_280	3191	2887	2686	2329	1948	21	---

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auch bei hohen Temperaturen von über 400 °C die PBI-Systeme eine hohe Reststeifigkeit aufweisen. Das breite Temperatureinsatzfenster der PBI-Beschichtungen wird somit bestätigt.

### 5.2.3 Mechanische Eigenschaften

Die Eindringhärte einer Beschichtung hat einen wesentlichen Einfluss auf dessen Verschleißwiderstand. Insbesondere der Kratzwiderstand nimmt mit zunehmender Eindringhärte zu. In Abbildung 61 ist die Eindringhärte  $H_{IT}$  über dem elastischen Anteil der Eindringarbeit  $NIT$  für ungefüllte PBI- und PAI-Systeme dargestellt. Die PBI-Systeme weisen bei allen Tempertemperaturen eine höhere Eindringhärte als die PAI-Systeme auf. Bei PBI-Systemen nehmen die Eindringhärte und der elastische Anteil der Eindringarbeit ( $NIT$ ) mit zunehmender Tempertemperatur zu. *Lee et al.* stellten eine ähnliche Tendenz bei Polyimid-Filmen fest. Dabei wurde ein Anstieg der Härte von Polyimid-Filmen mit der Erhöhung der Tempertemperatur festgestellt [120].

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Der Anstieg der Eindringhärte durch die Erhöhung der Tempertemperatur korreliert mit den Ergebnissen der DMTA-Untersuchungen, bei denen mit steigender Tempertemperatur ein Anstieg des Speichermoduls erfolgt.

Bei PAI\_280 wird eine im Vergleich zu PAI\_215 niedrigere Eindringhärte  $H_{IT}$  festgestellt. Die niedrigste Eindringhärte  $H_{IT}$  und der niedrigste elastische Anteil der Eindringarbeit  $NIT$  ergeben sich bei PAI\_180. Zuletzt sei angemerkt, dass das härteste Beschichtungssystem PBI\_280 ( $H_{IT} = 998$  MPa) etwa 56 % der Eindringhärte  $H_{IT}$  des Aluminiumsubstrates ( $H_{IT} = 1793$  MPa) aufweist (vgl. Kapitel 4.1.3).

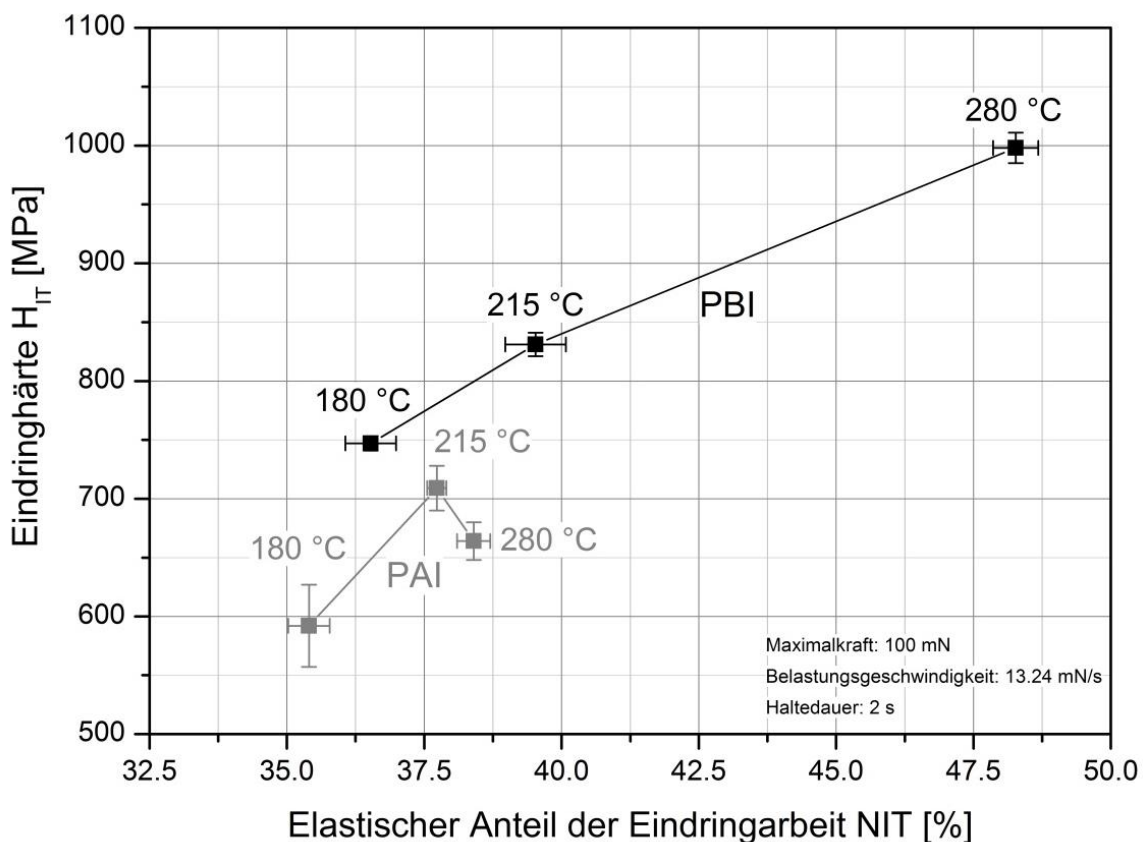


Abb. 61: Instrumentierte Eindringprüfung: Eindringhärte  $H_{IT}$  aufgetragen über dem elastischen Anteil der Eindringarbeit  $NIT$  für PBI und PAI. Die angegebenen Temperaturen stehen für die jeweiligen Tempertemperaturen.

Die folgende Abbildung 62 stellt Kraft-Eindringkurven von a) PBI\_215 und b) PBI\_280 dar. Aus diesen geht hervor, dass sich die PBI\_215-Beschichtung stärker plastisch verformt als die PBI\_280-Beschichtung. Aufgrund der höheren Elastizität besitzt die PBI\_280-Schicht nach einer aufgetragenen gleichen Last ein höheres Potential zur

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Rückverformung (Recovery) [121]. *Friedrich et al.* stellten bei Kratzuntersuchungen von PBI eine hohe viskoelastische Rückverformung von ca. 98 % fest. Zugleich zeigte PBI bei den Härtemessungen im Vergleich zu PEEK, PPP (Polyparaphenylene) und PI den höchsten elastischen Anteil der Eindringarbeit [59]

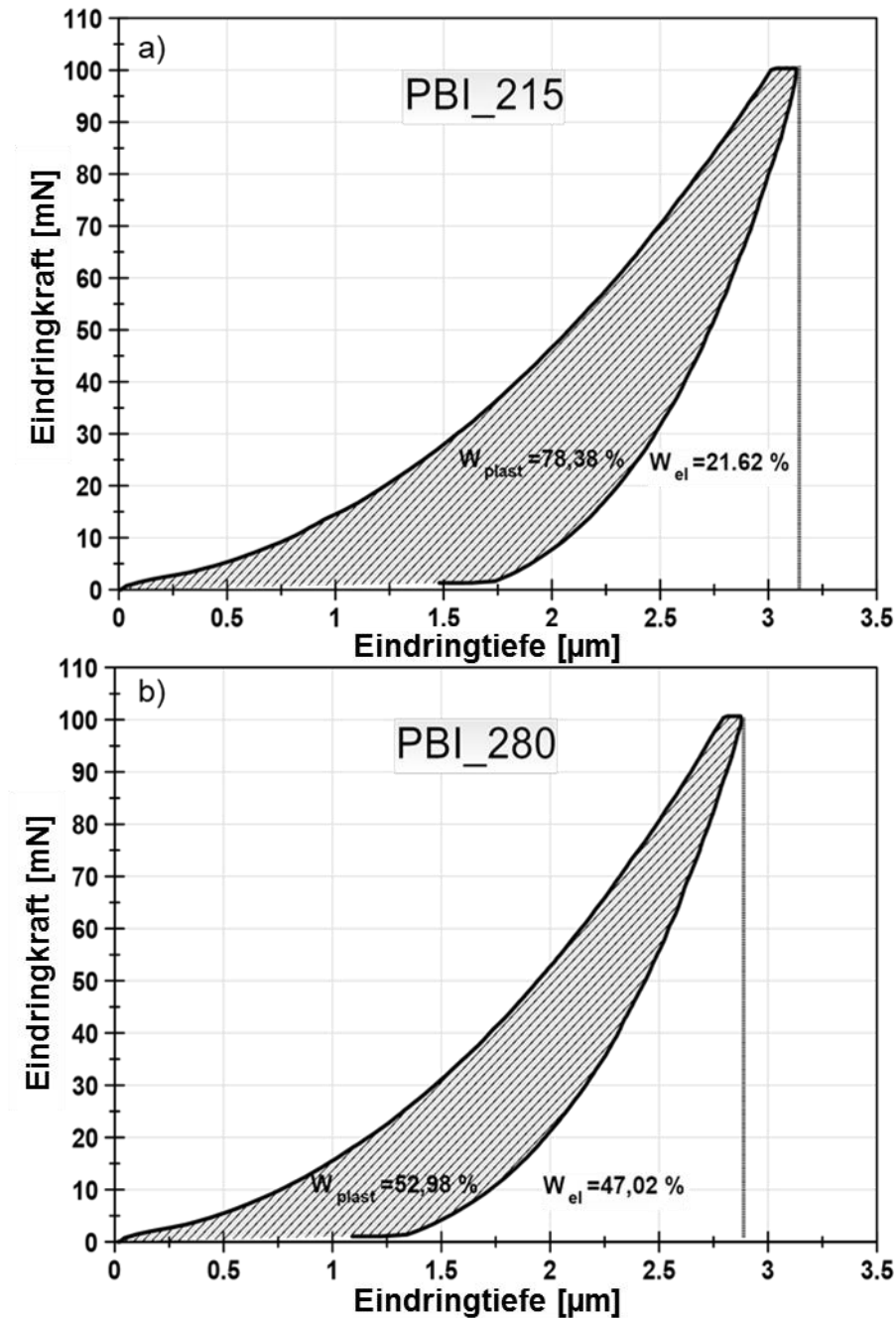
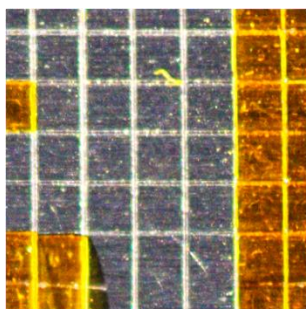


Abb. 62: Kraft-Eindringkurven a) PBI\_215 und b) PBI\_280 ( $W_{\text{plast}}$  und  $W_{\text{el}}$ -Angaben in %).

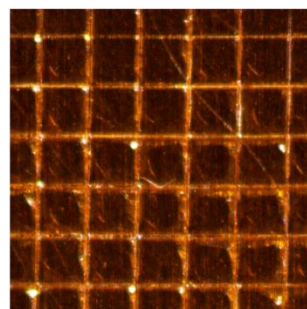
### 5.2.4 Adhäsion am Aluminiumsubstrat

Die gute Adhäsion einer Beschichtung am Substrat ist für eine dauerhafte tribologische Funktion von Bedeutung und reduziert die Wahrscheinlichkeit des Grenzflächenversagens einer Schicht. Bei Untersuchungen der Adhäsion von ungefüllten PBI-Beschichtungen zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Tempertemperatur. Die Haftfestigkeit am Aluminiumsubstrat nimmt mit der Tempertemperatur signifikant zu. Bei PBI\_180 ist die Schichtanhaftung mangelhaft, so dass die Schicht schon beim Anlegen des Schnittwerkzeugs abplatzt. Das PBI\_215 System weist im Vergleich zu PBI\_180 eine deutliche Verbesserung der Adhäsion am Substrat auf. Den besten Gitterschnittkennwert (GK = 0) erreicht die PBI\_280-Beschichtung.

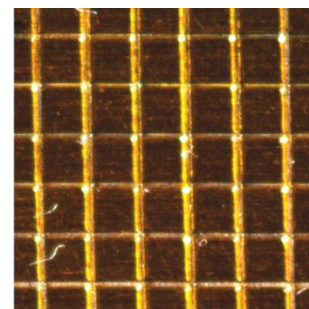
Die ungefüllten PAI-Systeme haben bei allen Tempertemperaturen mangelhafte bzw. schlechte Adhäsion zum Aluminiumsubstrat. Abbildung 63 bewertet die einzelnen Gitterschnitte der Beschichtungssysteme über den jeweiligen Gitterschnittkennwert.



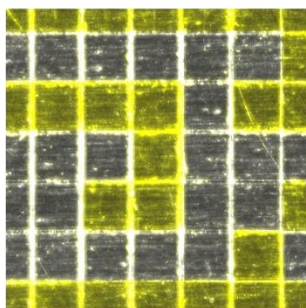
PBI\_180  
GK: 5 → "mangelhaft"



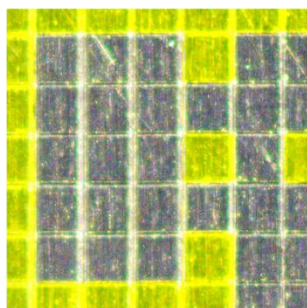
PBI\_215  
GK: 2 → "in Ordnung"



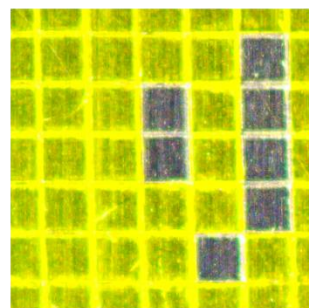
PBI\_280  
GK: 0 → "sehr gut"



PAI\_180  
GK: 5 → "mangelhaft"



PAI\_215  
GK: 5 → "mangelhaft"



PAI\_280  
GK: 3 → "schlecht"

Abb. 63: Aufnahmen der Gitterschnitte ungefüllter PBI- und PAI-Beschichtungen mit dem jeweiligen Gitterschnittkennwert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Haftfestigkeit polymerer Beschichtungen lässt sich durch diverse Behandlungen (Aufrauen, Plasmabehandlungen, Einsatz von Haftvermittlern, usw.) der zu beschichtenden Oberflächen verbessern [122]. Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass durch das Sandstrahlen des Aluminiumsubstrates (Aufrauen der Aluminiumoberfläche) eine bessere Adhäsion der Beschichtungen (PBI\_180 und PBI\_215) durch mechanisches Verklammern erreicht werden kann.

### 5.2.5 Tribologische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die tribologischen Eigenschaften von ungefüllten PBI- und PAI-Beschichtungen in Abhängigkeit der Tempertemperaturen dargestellt und diskutiert.

#### Gleitverschleiß

Um den Einfluss der Tempertemperaturen auf die Gleiteigenschaften der ungefüllten PBI- und PAI-Beschichtungssysteme dazustellen, werden Gleitverschleißuntersuchungen durchgeführt. Abbildung 64 stellt die spezifische Verschleißrate der ungefüllten PBI- und PAI-Beschichtungen in Abhängigkeit ihrer Tempertemperatur dar.

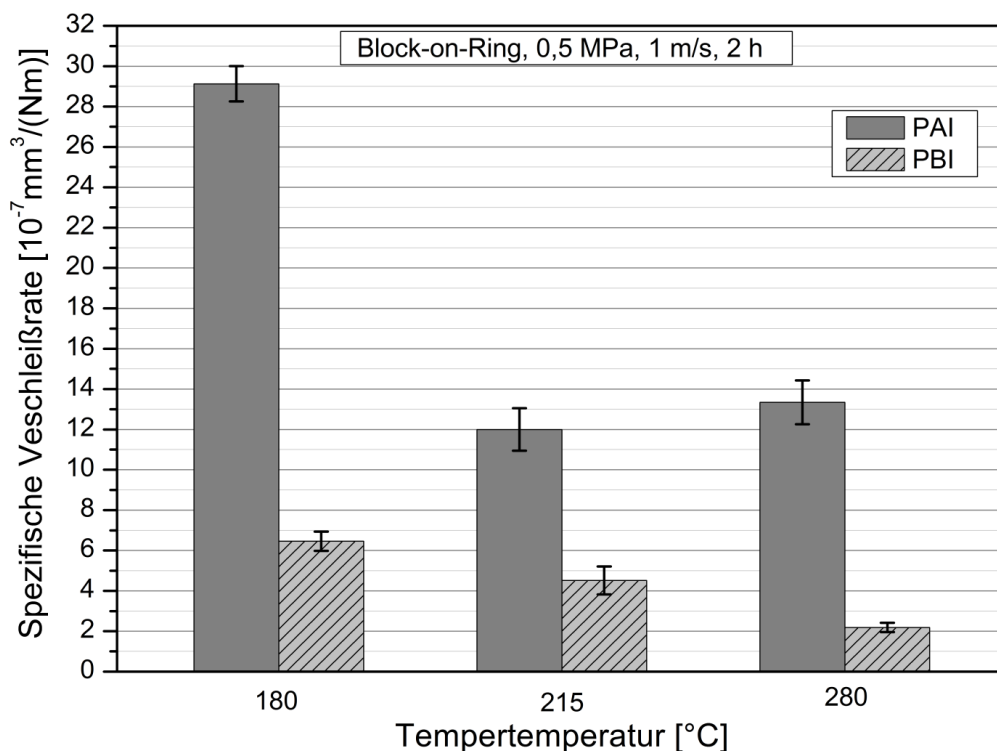


Abb. 64: Spezifische Verschleißrate ungefüllter PBI- und PAI-Beschichtungssysteme in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die PAI-Systeme weisen bei allen Tempertemperaturen deutlich höhere spezifische Verschleißraten ( $w_s$ ) als die PBI-Systeme auf. Die höchste Verschleißrate hat PAI\_180. Die niedrigste Verschleißrate wird von PBI\_280 mit  $2,18 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  erzielt.

REM-Analysen der Verschleißspuren von PBI\_215 (Abbildung 65a) und PAI\_215 (Abbildung 65b) verdeutlichen die abrasiv wirkenden Verschleißvorgänge in Form von Mikropflügen. Bei PAI\_215 äußert sich das Mikropflügen deutlicher als bei PBI\_215, welches stärker ausgeprägte Verschleißriefen aufweist. Zudem ist bei PAI\_215 ein Grenzflächenversagen zu erkennen. Die Verschleißspur von PBI\_280 (Abbildung 65c) zeigt vermehrt adhäsiven Verschleiß. Der entstandene Abrieb wird dabei in der Verschleißspur und in dessen Randbereich kompaktiert. Ein abrasiver Eingriff des Gegenkörperringes findet dabei nur reduziert statt. Die Verschleißspurbreiten in Abbildung 65 bestätigen die zuvor dargestellten spezifischen Verschleißraten der ungefüllten Systeme.

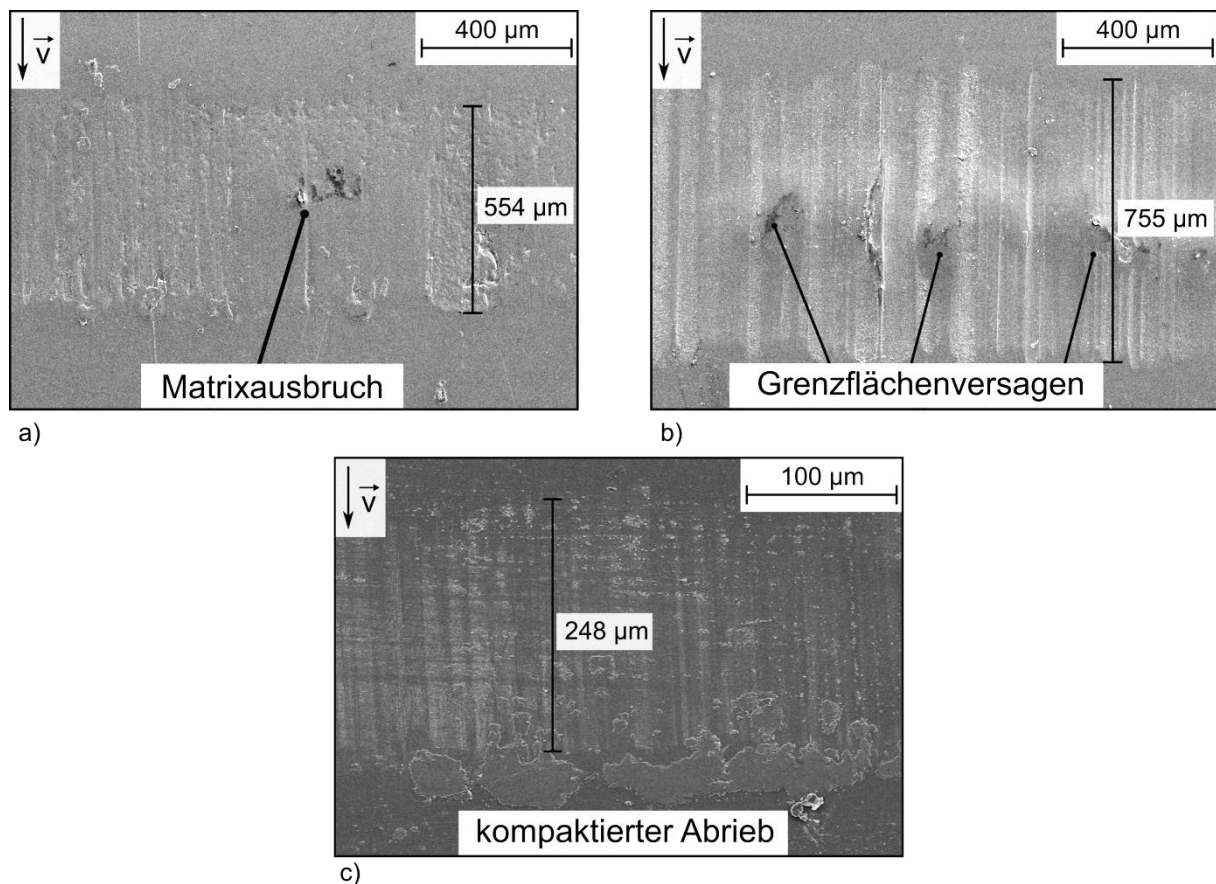


Abb. 65: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren a) PBI\_215, b) PAI\_215 und c) PBI\_280 (schwarze Messbalken geben die Verschleißspurbreite an).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der spezifischen Verschleißrate  $w_s$  korrelieren mit der Eindringhärte  $H_{IT}$ . Mit zunehmender Eindringhärte der PBI-Beschichtungen ändern sich die Verschleißmechanismen. Im Detail zeigt PBI\_180 (Abbildung 66a) zeigt im direkten Vergleich zu PBI\_215 (Abbildung 66b) deutlich ausgeprägte Verschleißriefen, was auf einen höheren Anteil an abrasiv wirkenden Verschleißvorgängen zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu PBI\_180 und PBI\_215 zeigt PBI\_280 (Abbildung 66c) deutliche Ablagerungen von Verschleißpartikeln in der Verschleißspur, was eher auf einen adhäsiven Verschleißmechanismus hindeutet.

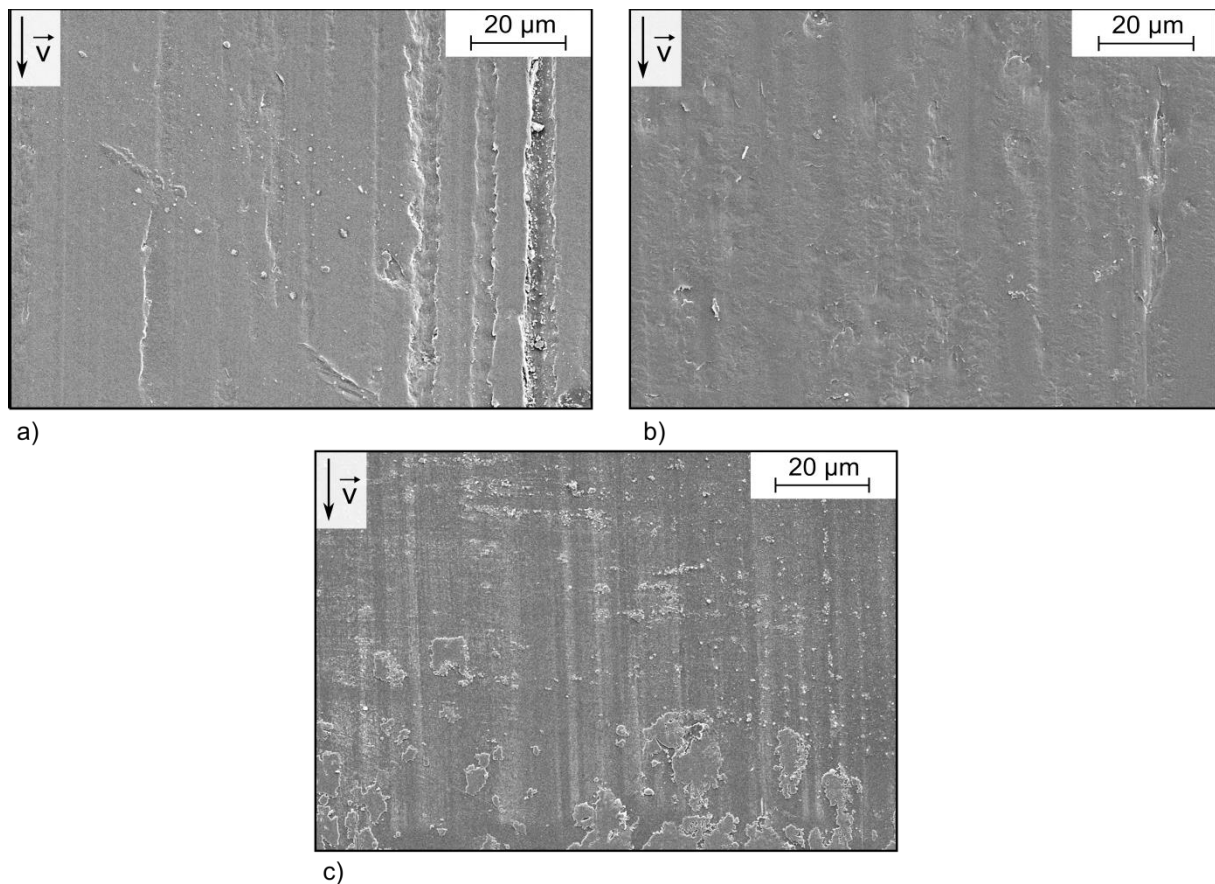


Abb. 66: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von a) PBI\_180, b) PBI\_215, c) PBI\_280.

Anders als die spezifische Verschleißrate werden die Reibungskoeffizienten der ungefüllten Beschichtungen durch eine Erhöhung der Tempertemperatur nicht verringert. Abbildung 67 zeigt die Reibungskoeffizienten  $\mu$  von PBI und PAI, die auf einem ähnlichen Niveau liegen. Der tendenziell niedrigste Reibungskoeffizient  $\mu$  wird von PBI\_215 mit  $\mu = 0,33$  erzielt.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend wird ein deutlicher Einfluss der Tempertemperatur insbesondere auf den Verschleißwiderstand der PBI-Beschichtungen festgestellt. Eine Erhöhung der Tempertemperatur führt zu einer Reduzierung der spezifischen Verschleißrate jedoch nicht zur Änderung der Reibungskoeffizienten.

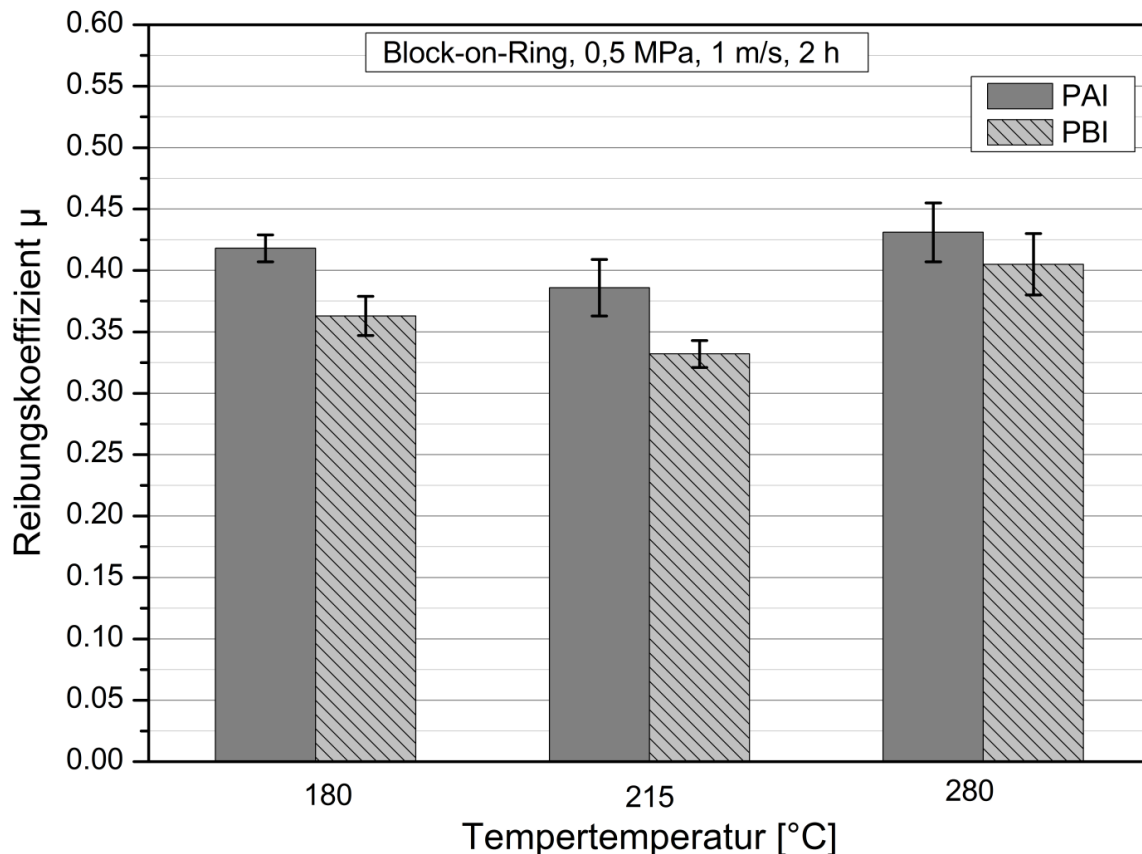


Abb. 67: Reibungskoeffizienten ungefüllter PAI- und PBI-Beschichtungssysteme in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

### Spezifische Verschleißrate der PBI-Beschichtungen als Funktion des E'-Moduls

Aufbauend auf den Ergebnissen der Gleitverschleißprüfungen zeigen die drei PBI-Systeme mit Erhöhung der Tempertemperatur unterschiedliche Verschleißergebnisse (Abbildung 64). In der Literatur wird der Verschleiß mit der Härte oder dem E-Modul in Korrelation gebracht. Verschleißmodelle wie z.B. von Archard besagen, dass eine höhere Härte oder E-Modul eines Werkstoffes mit niedrigerem Verschleiß einhergeht [123 - 125]. Diese Modelle greifen jedoch nur bis zu einem gewissen Eigenschaftsprofil der Materialien, ab dem die Härte oder das E-Modul zu hoch wird und das Material versprödet [126]. Spröde Systeme neigen dazu selbst bei geringer Belastung durch Rissbildung und Bruch zu versagen. Diese Feststellung wird dadurch bestätigt, dass PBI-Filme nach einer DMTA-Untersuchung mit maximaler Temperatur von 450 °C und



## 5 Ergebnisse und Diskussion

anschließender Gleitverschleißprüfung unmittelbar beim Aufbringen der Normalkraft brechen.

Zur Darstellung der spezifischen Verschleißrate von PBI-Beschichtungen als Funktion des  $E'$ -Moduls müssen die während der Gleitverschleißprüfungen auftretenden Temperaturen erfasst werden. Durch tribologische Beanspruchung entsteht in der Kontaktfläche Wärme, die von mehreren Einflussgrößen, wie z.B. dem Reibpaar, dessen Wärmekapazität, der Umgebungstemperatur und dem tribologischen Beanspruchungskollektiv abhängen. Mit Hilfe eines installierten Thermoelements direkt unter der tribologischen Kontaktfläche (Abbildung 30b) wird die Temperatur im Reibkontakt bei 1 m/s und 0,5 MPa (ca. 4,5 N) Belastung über 2 Stunden Versuchsdauer gemessen. Die gemessene Temperatur liegt im Bereich von ca. 30 - 35 °C. Zur Darstellung der Korrelation zwischen spezifischer Verschleißrate und dem  $E'$ -Modul wird der bei 30 °C gemessene  $E'$ -Modul aus den DMTA-Untersuchungen verwendet. In Abbildung 68 korreliert die spezifische Verschleißrate mit dem  $E'$ -Modul der PBI-Systeme.

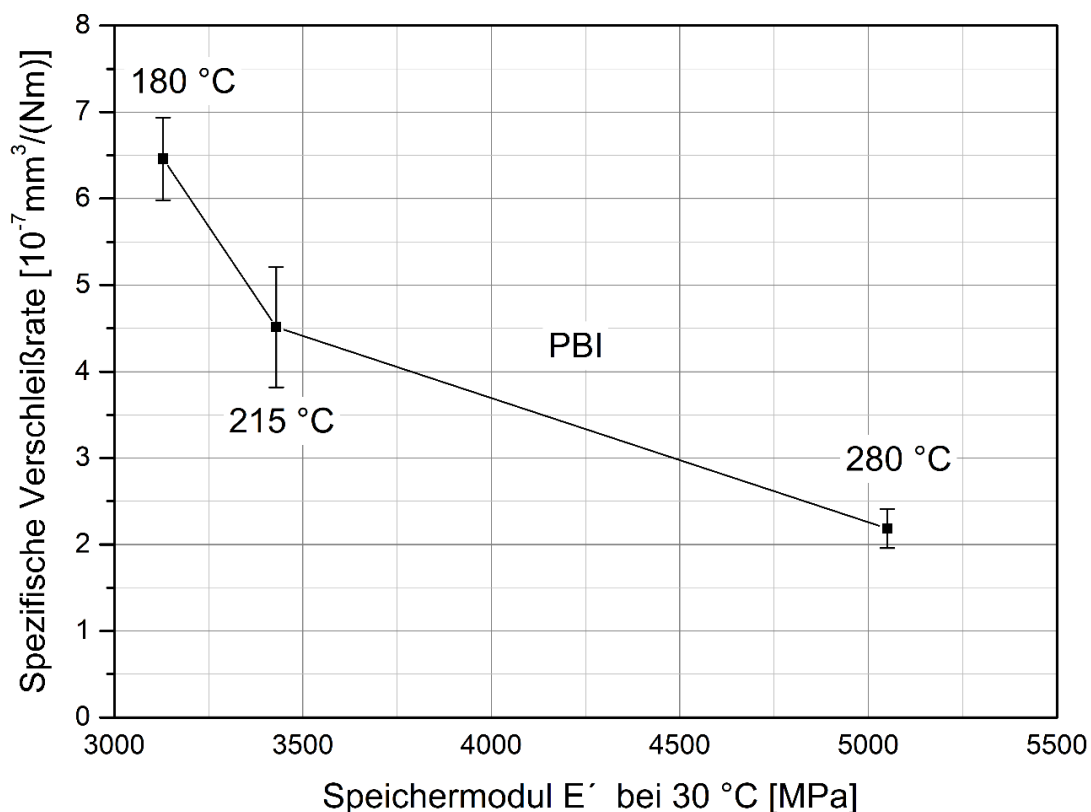


Abb. 68: Spezifische Verschleißrate als Funktion des  $E'$ -Moduls für unterschiedliche Temperaturen der PBI-Beschichtungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Unter Beachtung des Konfidenzintervalls bei den Verschleißraten wird eine Korrelation zwischen der spezifischen Verschleißrate und dem E'-Modul festgestellt. Mit einem zunehmenden E'-Modul wird die Verschleißbeständigkeit von PBI-Beschichtungen verbessert. Dies bestätigt ebenfalls den Einfluss der Tempertemperatur.

### Verschleiß- und Reibeigenschaften des Aluminiumsubstrates mit und ohne PBI-Beschichtung

Zur Verdeutlichung der tribologischen Leistungsfähigkeit polymerer Beschichtungen und deren Notwendigkeit bei Trockenreibung sowie Grenzreibungszuständen, z.B. im Motorkolbenbereich wird zusätzlich das Aluminiumsubstrat (nach Wärmebehandlung gleich den Beschichtungssystemen) Gleitverschleißprüfungen gegen 100Cr6-Stahl unterzogen. Abbildung 69 veranschaulicht die signifikanten Unterschiede der Verschleißbeständigkeit zwischen dem Aluminiumsubstrat und der PBI-Beschichtung.

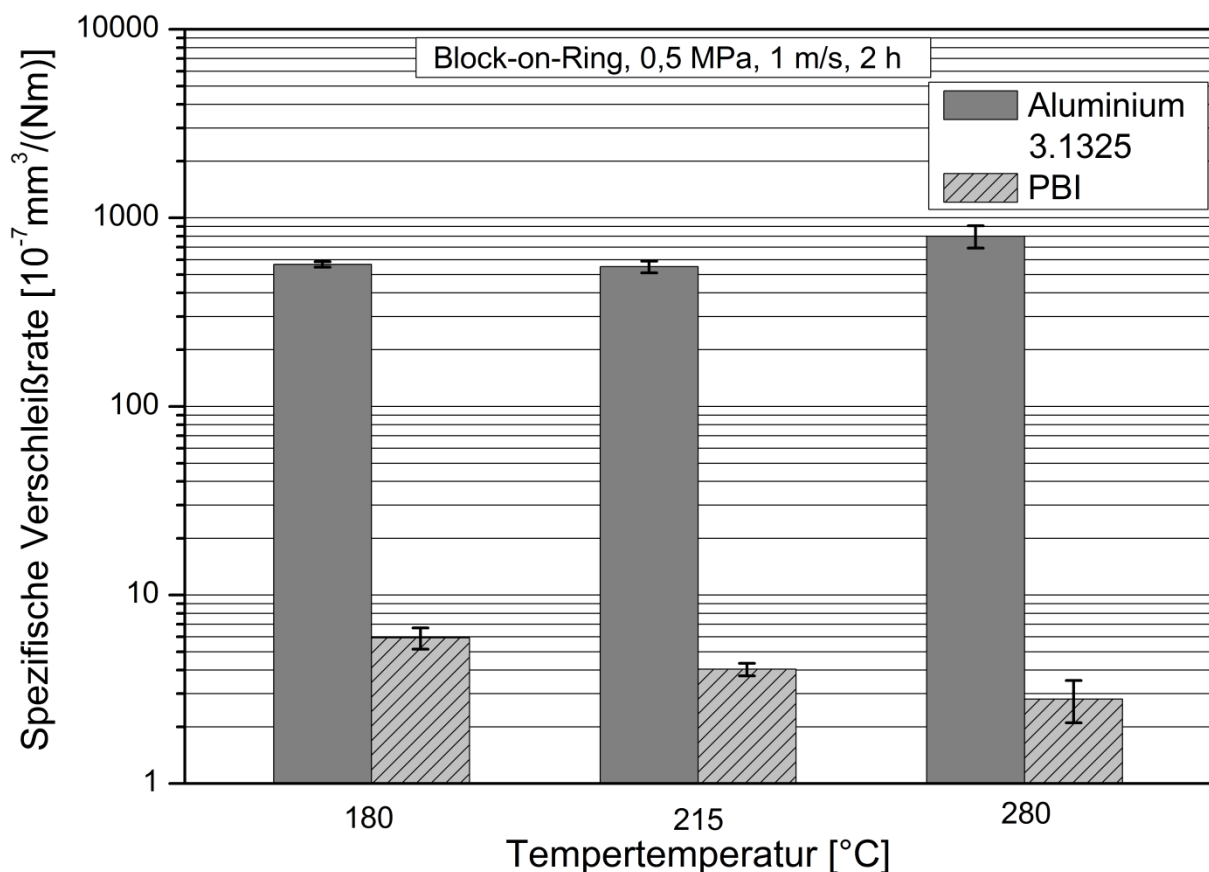


Abb. 69: Vergleich der spezifischen Verschleißraten von Aluminium 3.1325 und PBI-Beschichtungen gegen 100Cr6-Stahl in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

Die spezifischen Verschleißraten der Aluminiumsubstrate liegen im Bereich von 500-800·10<sup>-7</sup>mm<sup>3</sup>/(Nm) und damit im Mittel 175-fach höher als die der PBI-Beschichtungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Zudem weist das Aluminium ein deutlich schlechteres Reibverhalten gegen 100Cr6-Stahl auf. Die Reibungskoeffizienten von Aluminium im Vergleich zu den PBI-Beschichtungen betragen nahezu das Doppelte ( $\mu \approx 0.72$ ).

Während der Verschleißprüfungen kommt es zu Kaltverschweißungen des Aluminiums am Gegenkörper aus 100Cr6. Diese Kaltverschweißungen entstehen ebenfalls bei fehlender bzw. mangelnder Schmierung z.B. beim Kaltstart, Start-Stopp-Vorgängen und nach einem Segelbetrieb in einem Verbrennungsmotorzylinder zwischen Kolben und der Zylinderwand sowie zwischen der Kurbelwelle und den Kurbelwellenlagern. Eine Beschichtung auf diesen Motorkomponenten führt zu einer erhöhten Notlaufsicherheit. Die Beschichtung bildet dabei die lasttragende Fläche bis wieder eine ausreichende Schmierung gewährleistet ist, ohne die Komponenten dauerhaft zu schädigen.

### **Einfluss des gelösten PBI-Polymeranteils auf den Gleitverschleiß**

Aus Kapitel 5.1.2 geht hervor, dass der gelöste PBI-Präpolymeranteil maßgeblich von zwei Parametern beeinflusst wird, der Lösungszeit und -temperatur.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Lösungsbedingungen auf das tribologische Verhalten diskutiert. Zur Herstellung der PBI-Beschichtungen werden zwei unterschiedliche Lösungen verwendet, eine 100 %-Lösung (2 Stunden bei 230 °C, PBI vollständig gelöst) sowie eine 96 %-Lösung (2 Stunden bei 190 °C, PBI zu 96 % gelöst). Bei beiden Beschichtungen werden die gleichen Beschichtungs- und Temperprozesse angewendet. Abbildung 70a stellt die spezifische Verschleißrate und 70b den Reibungskoeffizienten der PBI-Beschichtungen mit einem zu 96 % und zu 100 % gelösten PBI-Anteil dar.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

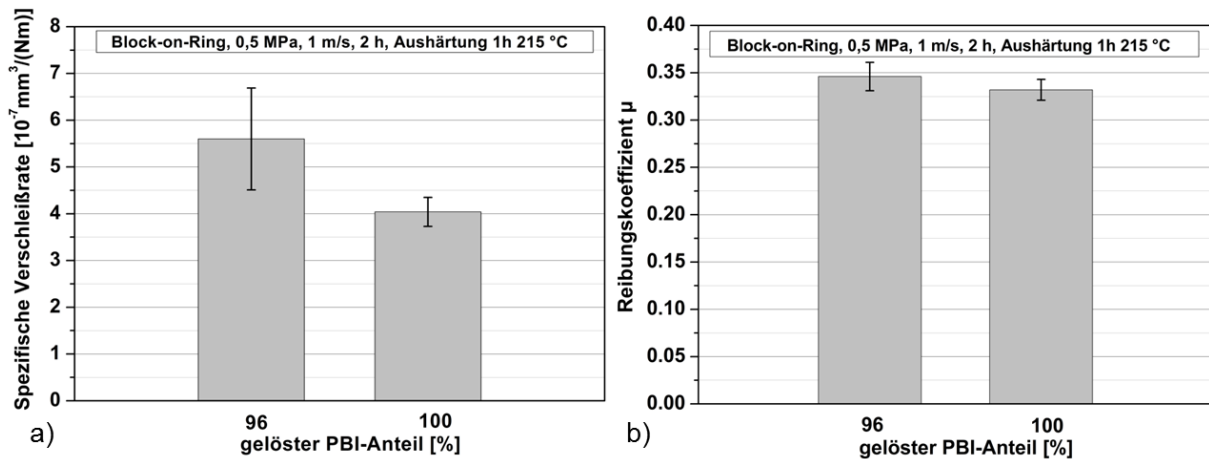


Abb. 70: a) Spezifische Verschleißrate und b) Reibungskoeffizient der Beschichtungen mit 96 % und 100 % gelöstem PBI-Anteil.

Die spezifische Verschleißrate der Beschichtung mit zu 96 % gelöstem PBI-Anteil ist tendenziell höher als diejenige mit vollständig (100 %) gelöstem PBI-Anteil. Unter Berücksichtigung der Ergebnisstreuung ist die Reduzierung der Verschleißrate jedoch nicht signifikant. Die ermittelten Reibungskoeffizienten sind nahezu identisch mit einem geringfügigen Unterschied von ca. 0,015. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 71) zeigen die Verschleißspur der Beschichtung mit zu 96 % gelöstem PBI-Anteil. Im Vergleich zur PBI-Beschichtung aus der Lösung mit 100 % gelöstem PBI-Anteil (Abbildung 65b) sind stärker ausgeprägte abrasive Verschleißrillen zu erkennen.

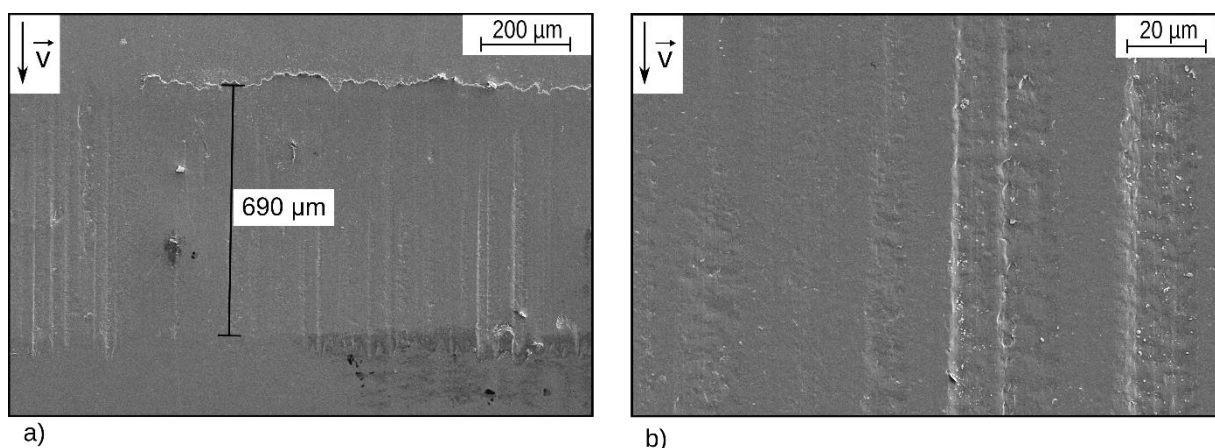


Abb. 71: a) Übersichtsaufnahme der Verschleißspur der PBI-Beschichtung mit 96 % gelöstem PBI-Anteil, und b) detaillierte Verschleißspuraufnahme.

### Kratzwiderstand

Die kritische Last zum Versagen einer Beschichtung bei Kratzbeanspruchung ist von dessen Schichtdicke, Härte und der Haftung an der Grenzfläche zwischen der Schicht

## 5 Ergebnisse und Diskussion

und dem Substrat abhängig [127 – 129]. Durch Abrieb verursachte abrasive Partikel, wie z.B. Metallspäne in einem Motorschmierungssystem führen zur Schädigung rotierender und linear reversierender Maschinenelemente sowie deren Lagerung. Eine Beschichtung mit hohem Kratzwiderstand ist jedoch in der Lage die durch abrasive Partikel verursachten Schäden zu reduzieren.

Wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt, weisen die ungefüllten Beschichtungssysteme identische Schichtdicken auf. Deswegen wird auf die Normierung der kritischen Last auf die jeweiligen Schichtdicken der Systeme verzichtet. Die Ergebnisse der kritischen Lasten von ungefüllten PBI- und PAI-Beschichtungssystemen zeigen Unterschiede in Abhängigkeit der Tempertemperaturen (Abbildung 72).

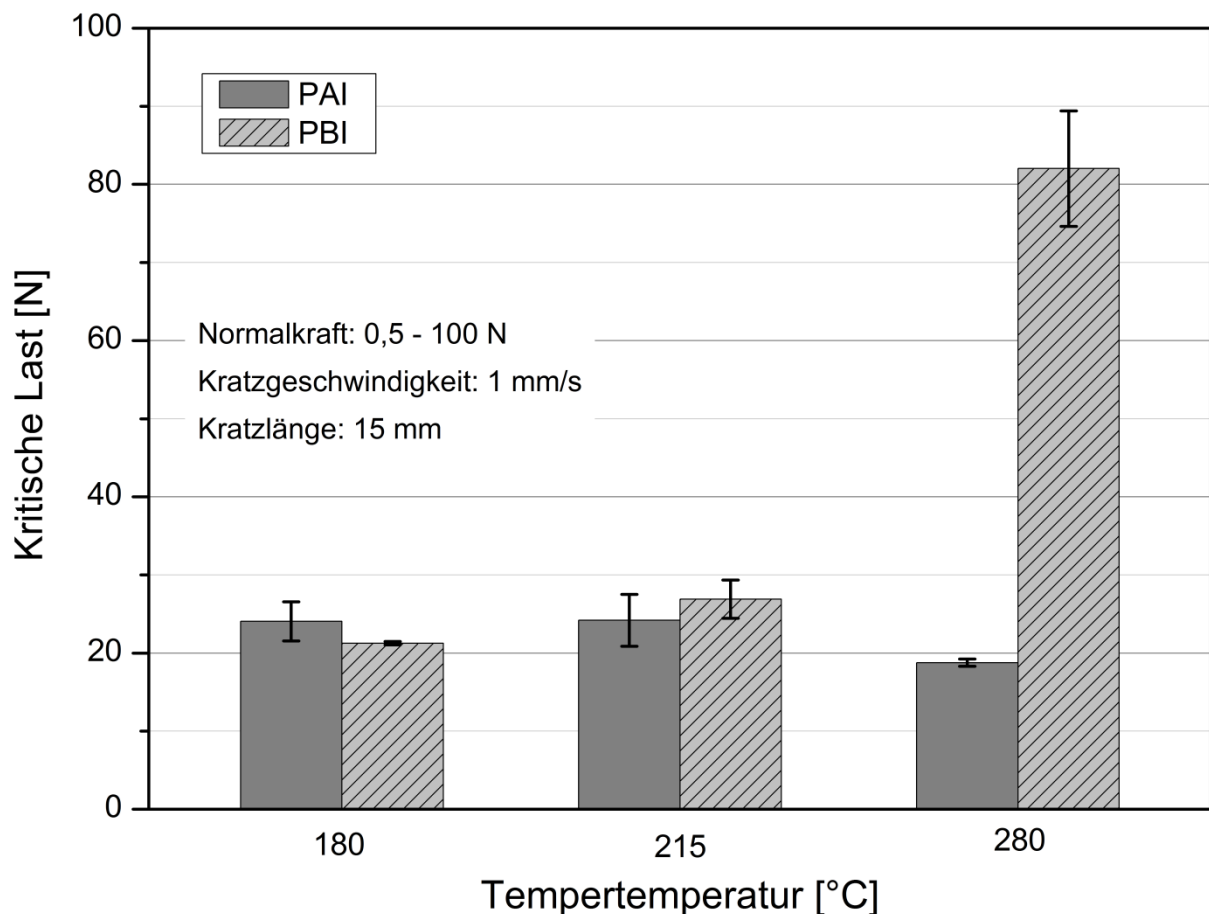


Abb. 72: Einfluss der Tempertemperatur auf den Kratzwiderstand der Beschichtungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die höchste kritische Last und damit den höchsten Kratzwiderstand weist die PBI\_280-Beschichtung auf (ca. 82 N). Der Unterschied zwischen der PBI\_180 und der PBI\_215 ist minimal und durch die Streuung der Ergebnisse vernachlässigbar. Die Kratzbeständigkeit der PAI-Systeme liegt auf einem ähnlichen Niveau zwischen 19 und 25 N. Die Erhöhung der Tempertemperatur auf 280 °C führt beim PBI-System zu einer überproportionalen Zunahme des Kratzwiderstandes. Die kritische Last von PBI\_280 ist um den Faktor 3 höher als beim PBI\_215.

Abbildung 73 zeigt die REM-Aufnahme eines erzeugten Kratzers von PBI\_215. Zu erkennen sind zunächst Scherrisse in der Schichtoberfläche (Abbildung 72b) und dann ein deutlicher Bruch des Polymers und Freilegung des Substrats beim Erreichen der kritischen Last.

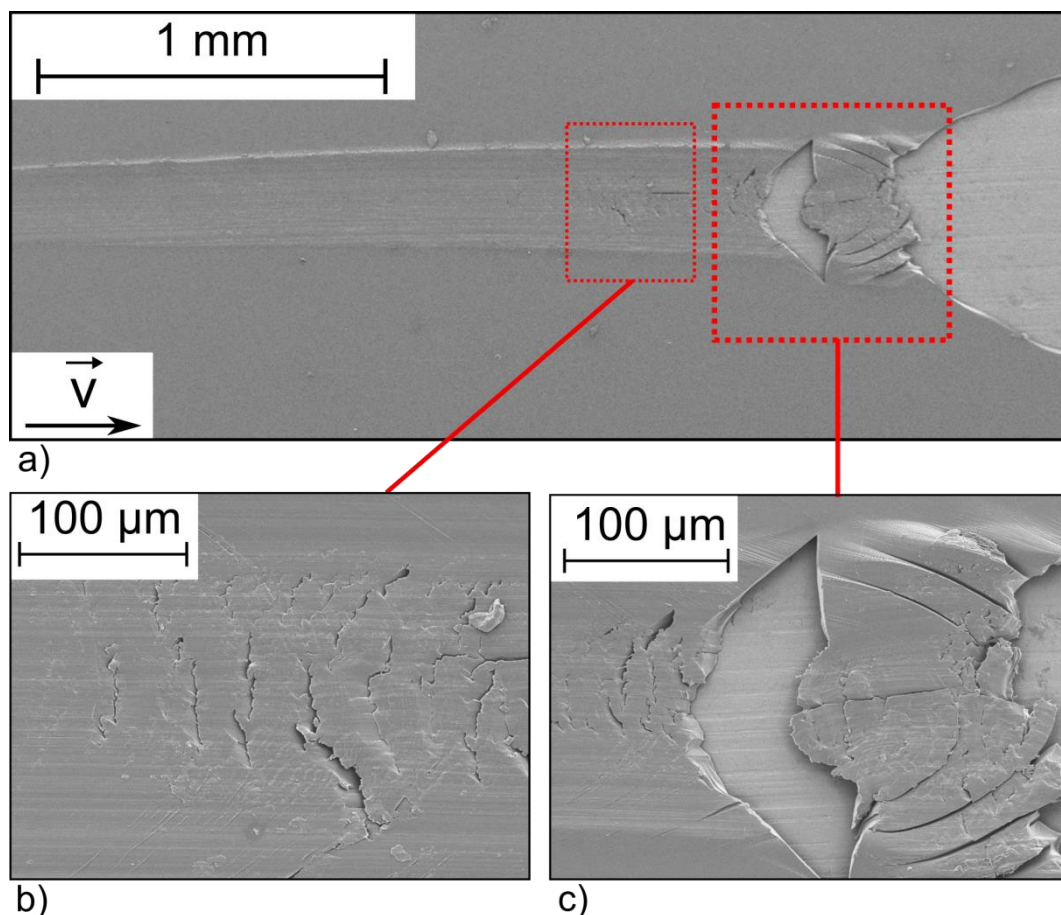


Abb. 73: REM-Aufnahme a) Kratzer auf PBI\_215 kurz vor Erreichen der kritischen Last, b) detaillierte Darstellung der keilförmigen Deformationen der Schicht ( $F_N \approx 23$  N) und c) detaillierte Darstellung des Versagensbereiches der Schicht ( $F_N \approx 26$  N). Der Pfeil gibt die Bewegungsrichtung der Kratznadel wider.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Diese Deformationsart deutet auf ein Versagen infolge zunehmender plastischer Verformung und die mangelnde Absorbierung der eingebrachten Energie hin. Die einwirkenden Scherkräfte beim Kratzen führen zum Grenzflächenversagen, bei dem es zu einer Delaminierung der Schicht kommt [129]. Die Absorbierung der durch die Kratznadel aufgebracht Energie erfolgt somit über Rissbildung und Wachstum insbesondere über eine großflächige Delaminierung der Schicht vom Substrat. Anzumerken ist, dass im Bereich der Abbildung 73b die Normalkraft ( $F_N$ ) bei ca. 23 N liegt und zur keilförmigen Deformation (Deformationsart kurz vor Versagen) der Beschichtung führt.

Ein repräsentativer Kratzer von PBI\_280 ist in Abbildung 74a dargestellt. Anders als bei PBI\_215 (Schichtversagen bei einer zurückgelegten Kratzdistanz von 4 mm) kommt es nicht zu einer spontanen Delaminierung der Schicht beim Erreichen der kritischen Last. Vielmehr erfolgt vor dem Schichtversagen über eine längere Strecke hinweg vermehrt die Bildung von in Kratzrichtung geöffneten, sichelartigen Scherrissen auf der Oberfläche. Anzumerken ist die hohe Normalkraft von ca. 60 N, die zu dieser Rissbildung führt. Ferner sind bei PBI\_280 (Abbildung 74b) auf dem Aluminiumsubstrat anhaftende Schichtsegmente selbst nach der Zerstörung (Schichtversagen bei einer zurückgelegten Kratzdistanz von 14 mm) der Schicht zu erkennen. Dies ist auf eine sehr gute Haftung der Schicht zum Aluminiumsubstrat zurückzuführen. Anders verhält sich die PBI\_215-Schicht. Bei deren Versagen ist nur das blanke Aluminiumsubstrat ohne jegliche anhaftenden Segmente zu erkennen (Abbildung 73c). Die detaillierte REM-Aufnahme (Abbildung 74b) von PBI\_280 zeigt eine ausgeprägte lamellenartige plastische Deformation aus verdrängtem Schichtmaterial am Rand des erzeugten Kratzers, was auf stärkere plastische Deformation als Verformungsmechanismus zur Absorption der eingebrachten Energie hindeutet. In Abbildung 75 sind diese im Detail dargestellt. Deutlich erkennbar sind nicht nur lamellenartige Deformationen sondern auch Schubrisse, die weit über den Kratzspurrand hinausgehen. Es ist davon auszugehen, dass die eingebrachte Energie durch diese Deformationen dissipiert wird.



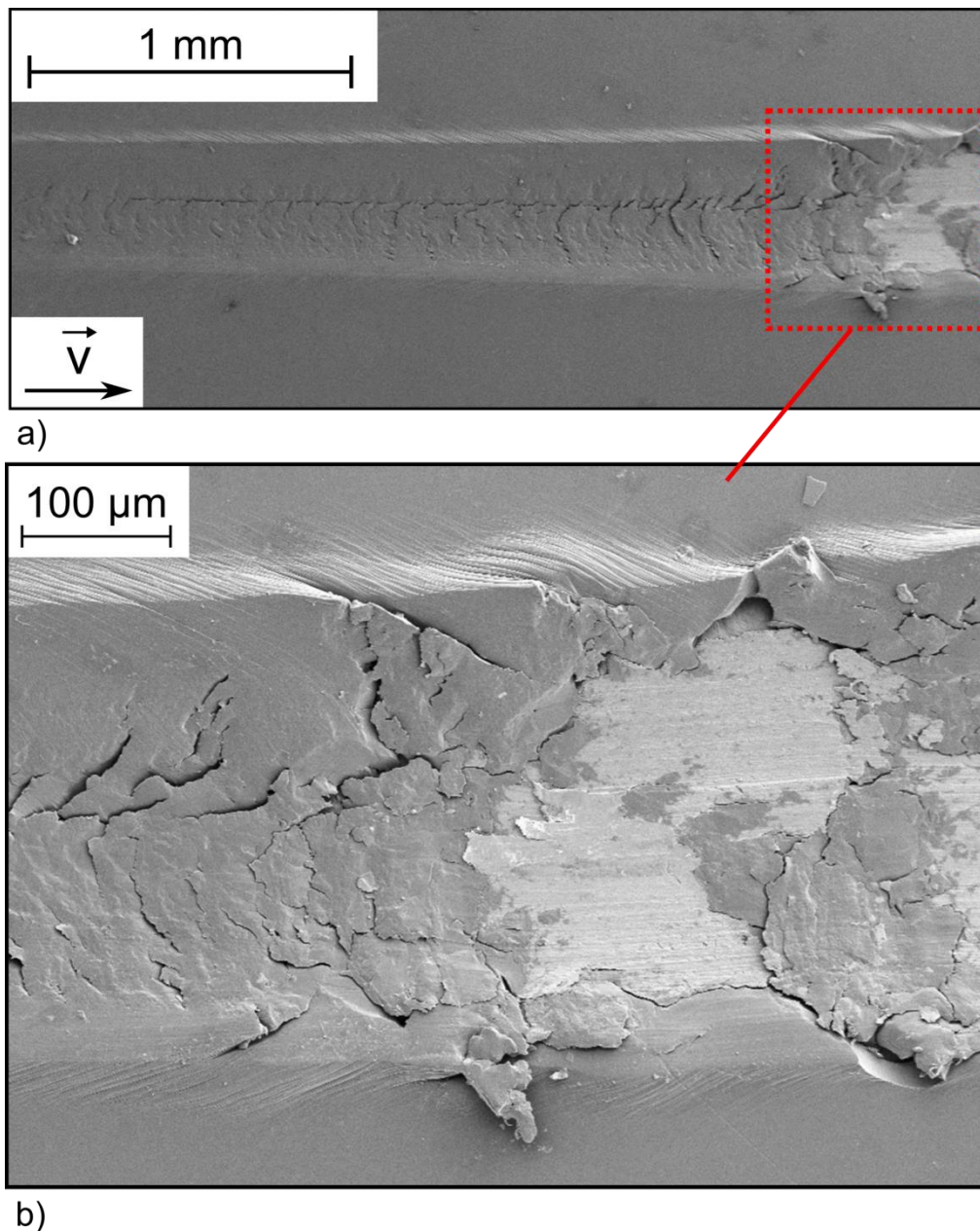


Abb. 74: REM-Aufnahme von: a) Kratzer auf PBI\_280 kurz vor Erreichen der kritischen Last, b) detaillierte Darstellung des Versagensbereiches mit lamellenartiger Randdeformation der Schicht ( $F_N \approx 82$  N). Der Pfeil gibt die Bewegungsrichtung der Kratznadel wider.

*Iqbal et al.* stellten bei Kratzuntersuchungen von PBI-Beschichtungen ebenfalls ähnliche lamellenartige Randdeformationen fest. PBI-Beschichtungen, die solche Deformationen zeigten, wiesen zugleich den höchsten Kratzwiderstand auf [130].



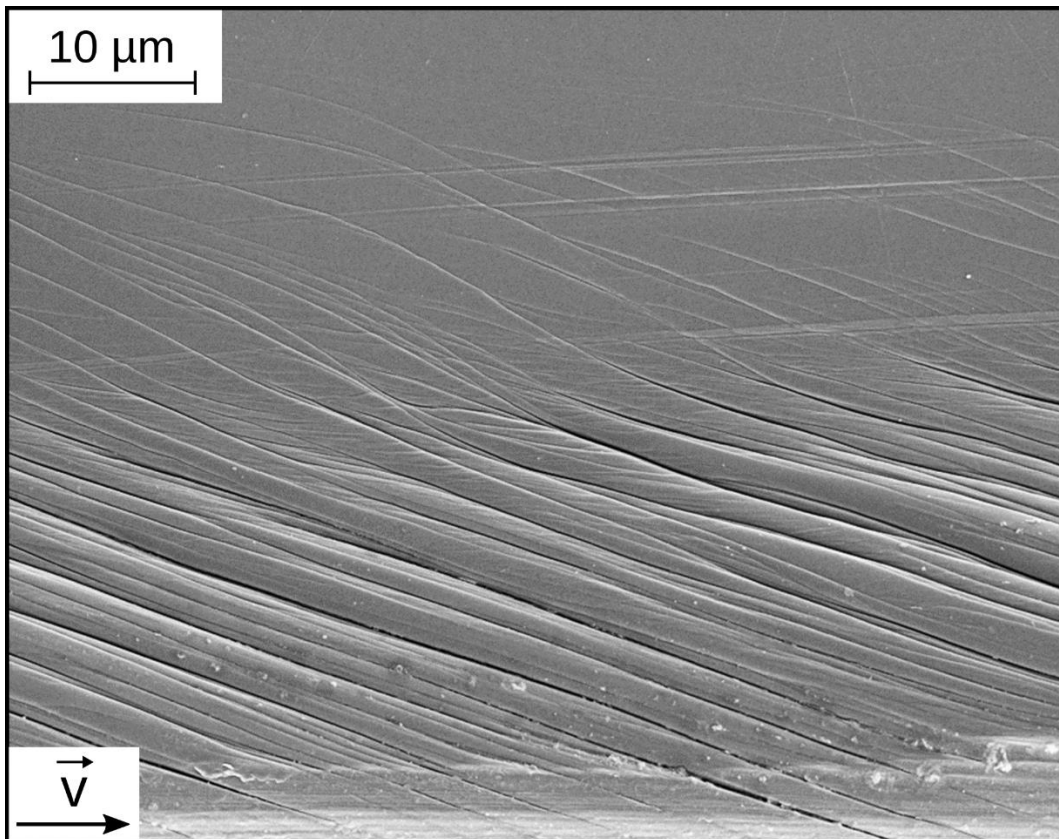


Abb. 75: Detaillierte Abbildung der lamellenartigen Deformationen (PBI\_280) von verdrängtem Schichtmaterial am Rande des Kratzers. Der Pfeil gibt die Bewegungsrichtung der Kratznadel wider.

Durch den deutlich höheren Speichermodul von PBI\_280 erfolgt eine höhere Speicherung der eingebrachten mechanischen Energie als bei der PBI\_215-Beschichtung und damit eine stärkere Rückdeformation, welche die vorhergehende Deformation stärker ausgleicht. Diese Annahmen werden durch die Messungen der Eindringhärte ( $H_{IT}$ ), bei denen die PBI\_280-Schicht einen höheren elastischen Anteil der Eindringarbeit aufweist, bestätigt. Bei früheren Untersuchungen der Kratzbeständigkeit von Polyimid-Beschichtungen wurde eine identische Tendenz festgestellt. *De Rosa und Wagner* verweisen dabei auf die verbesserte Kratzbeständigkeit durch die Zunahme des elastischen Anteils der Eindringarbeit ( $NIT$ ) der Polyimid-Beschichtung [128].

Abbildung 76 zeigt den Anstieg der kritischen Lasten der ungefüllten PBI-Beschichtungen mit dem jeweiligen Speichermodul bei 30 °C, welcher wiederum mit der Tempertemperatur korreliert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

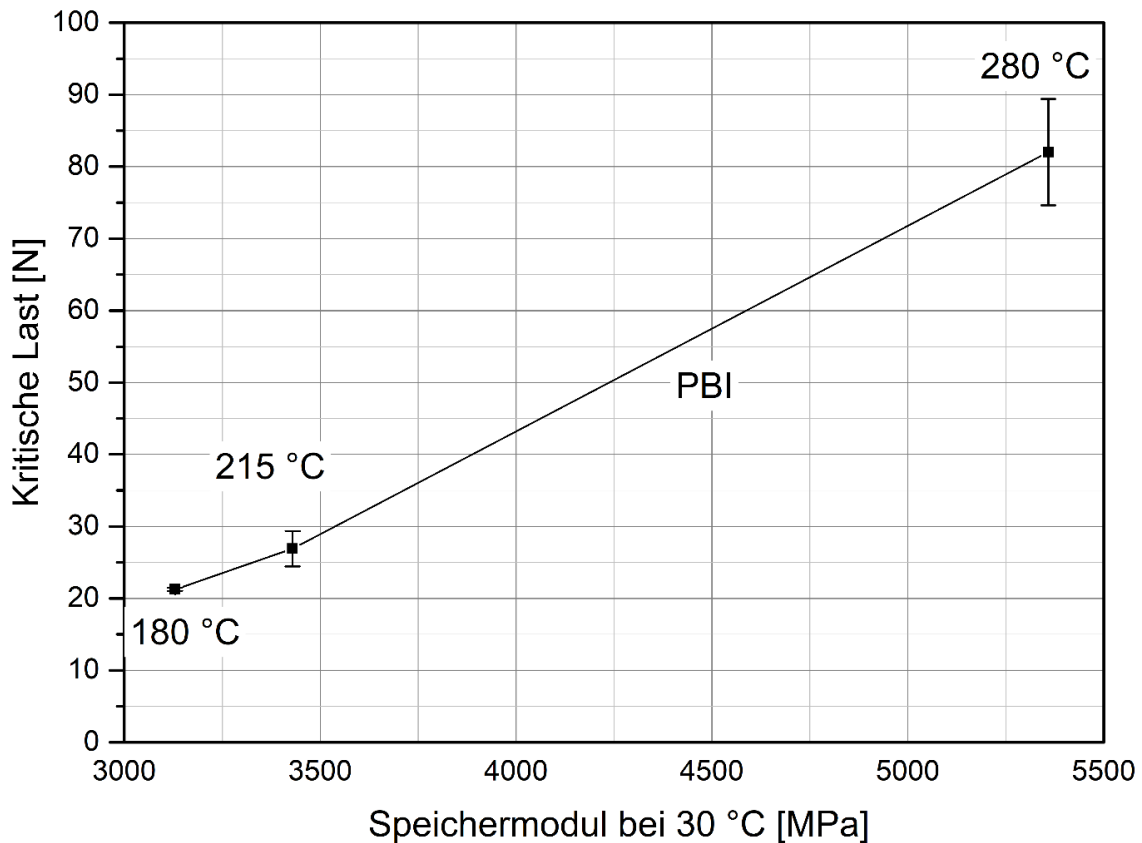


Abb. 76: Kritische Last von PBI\_180, PBI\_215 und PBI\_280 in Abhängigkeit des jeweiligen Speichermoduls.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kratzbeständigkeit einer Schicht mindestens von der Höhe der Eindringhärte, dem Speichermodul (hier bei 30 °C), dem elastischen Anteil der Eindringarbeit und der Haftung der Beschichtung am Substrat abhängt.

### Abrasion

Abrasion als Verschleißmechanismus stellt einen extremen Fall der Materialabtragung durch harte und raue Partikel in einem Tribokontakt dar. Diese führt zur Schädigung von Maschinenelementen und ggf. dem damit verbundenen Ausfall von Maschinen. Abbildung 77 zeigt die spezifische Verschleißrate der PBI-Systeme als Funktion der Tempertemperatur und der Korngröße der verwendeten SiC-Schleifpapiere. Die Unterschiede der spezifischen Verschleißraten zwischen den einzelnen Tempertemperaturen sind aufgrund der sich teils überlappenden Streuung der Ergebnisse vernachlässigbar. Durch die abnehmende Korngröße der verwendeten Schleifpapiere erfolgt eine deutliche Verschleißreduzierung.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

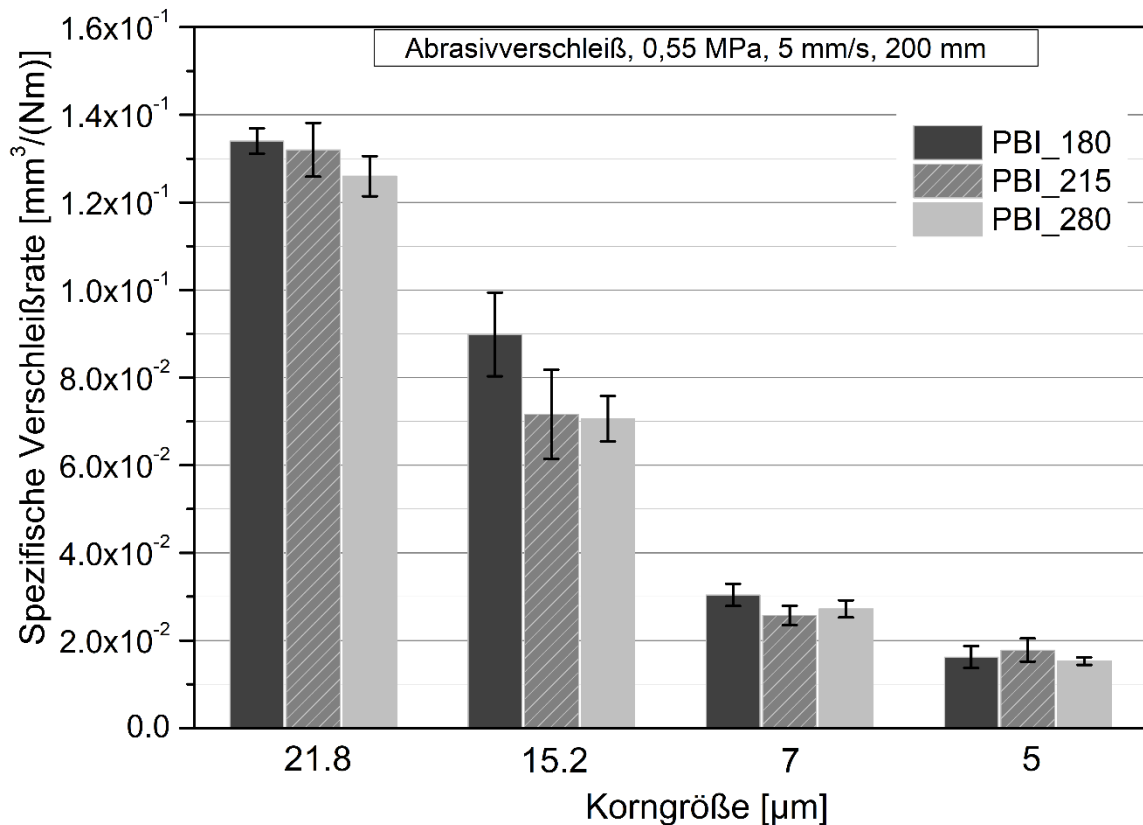


Abb. 77: Spezifische Verschleißrate der PBI-Systeme in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Korngröße der SiC-Schleifpapiere.

Die gemessenen Reibungskoeffizienten weisen einen ähnlichen Verlauf wie die spezifische Verschleißrate auf. Durch die abnehmende Korngröße nehmen die Reibwerte tendenziell ab (Abbildung 78). Der Verschleiß und die Reibung sind überwiegend auf die vorherrschenden abrasiven Wechselwirkungen zwischen den Abrasivkörnern und der Polymerbeschichtung zurückzuführen.

Abbildung 79 zeigt die erzeugten Verschleißoberflächen der PBI\_280-Beschichtung in Abhängigkeit der Schleifpapierkorngröße. Mit einer feiner werdenden Körnung und niedrigeren Rauheit der Schleifpapiere nimmt die Spanbildung deutlich ab. Bei der Korngröße von 21,8  $\mu\text{m}$  entstehen Späne und relativ große Riefen, die mit hohem Verschleiß und hoher Reibung einhergehen (Abbildung 79a). Die Spanbildung führt zu einem hohen Materialabtrag, die breiten und tiefen Riefen verursachen ein Verhacken der Rauheitsspitzen des Schleifpapiers in der Schicht und führen so zu einer Reibkrafterhöhung.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

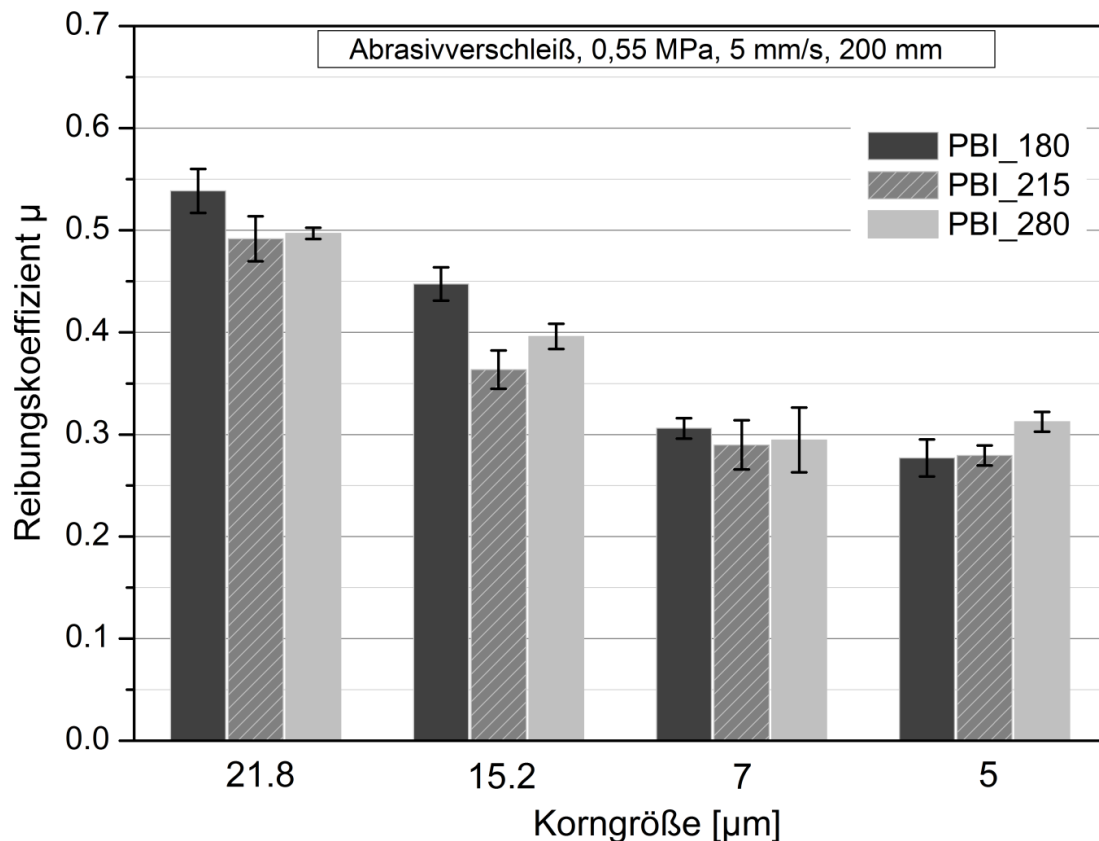


Abb. 78: Reibungskoeffizient der PBI-Systeme in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Korngröße der SiC-Schleifpapiere.

Erst bei Korngrößen von 7 und 5  $\mu\text{m}$  wird die Spanbildung deutlich reduziert (Abbildung 79c und 79d). Die Spanbildung nimmt bei gleichzeitiger Abnahme der Riefenbildung ab. Durch die deutlich reduzierte Rauheit der SiC-Schleifpapiere wird das Verhacken der SiC-Partikel in der Schichtoberfläche verringert, was zur Reduzierung der Reibkräfte führt.

Die Ergebnisse der spezifischen Verschleißraten und der gemessenen Reibungskoeffizienten von PAI-Systemen sind in den Abbildungen 80 und 81 dargestellt. Diese weisen einen tendenziell etwas höheren Verschleiß auf. Die Tempertemperaturen haben, wie bei den PBI-Systemen, einen nur geringen Einfluss auf Verschleiß und Reibung, insbesondere bei großen Körnungen. Die reduzierten Korngrößen der jeweiligen SiC-Schleifpapiere tragen, wie bei PBI, zur Abnahme von Verschleiß und der Reibung bei.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

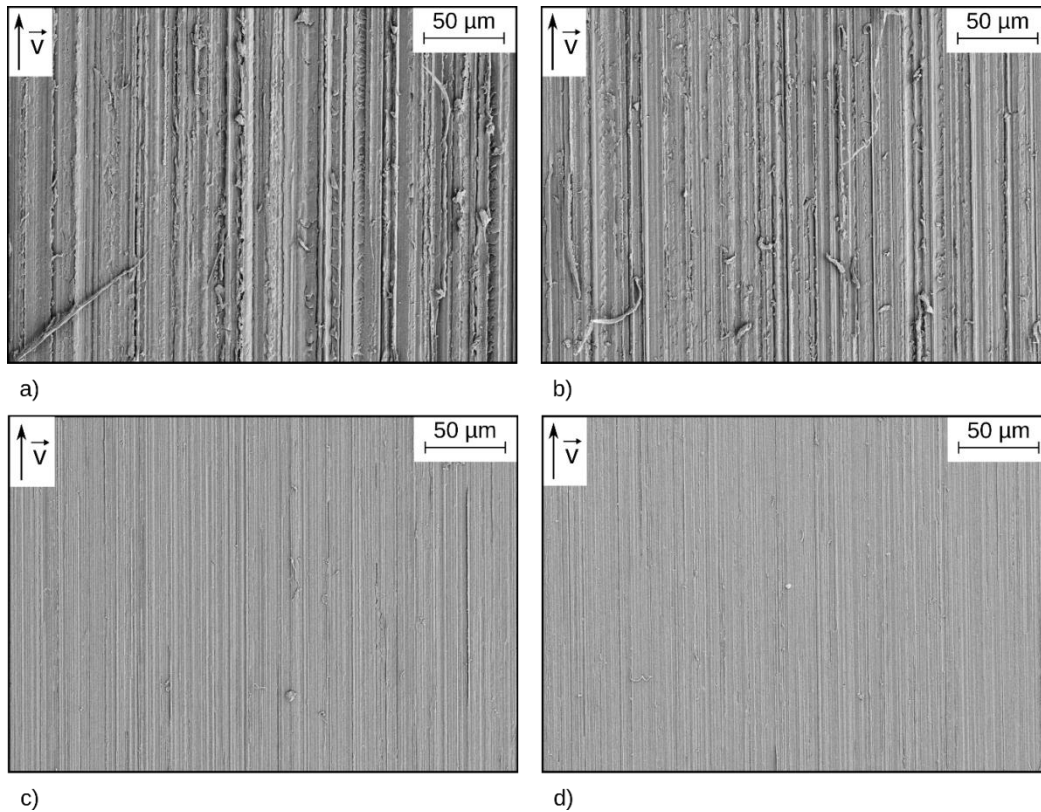


Abb. 79: REM-Aufnahmen der Verschleißoberflächen von PBI\_280 in Abhängigkeit von der Korngröße des SiC-Schleifpapiers: a) 21,8 µm, b) 15,2 µm, c) 7 µm und d) 5 µm.

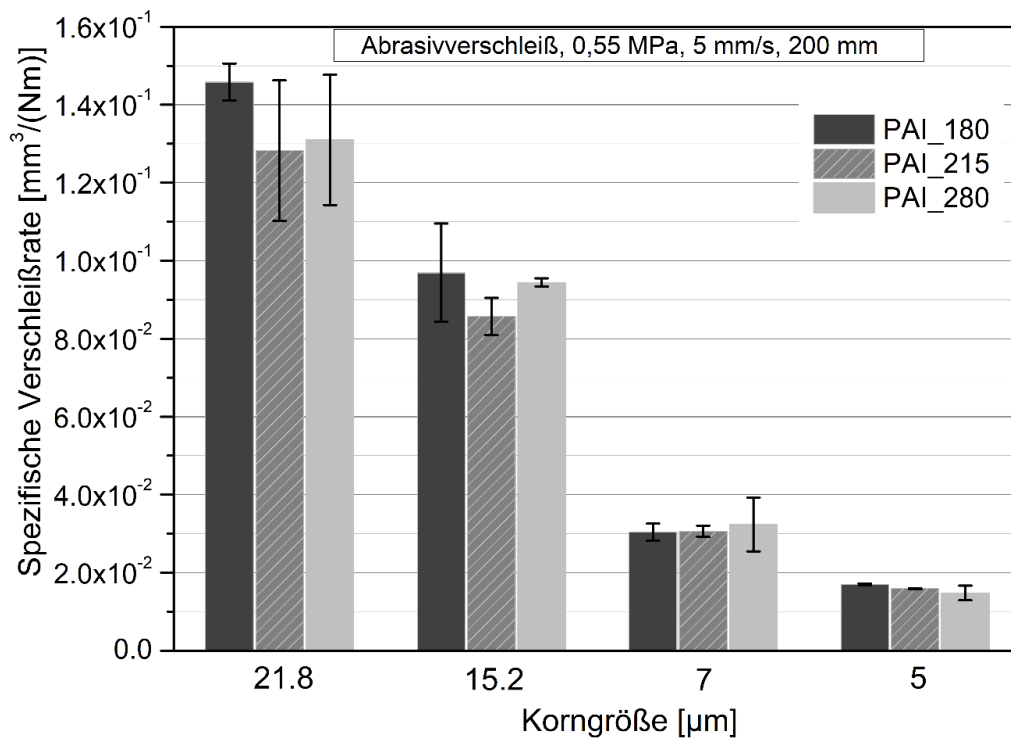


Abb. 80: Spezifische Verschleißrate der PAI-Systeme in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Korngröße des SiC-Schleifpapiers.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

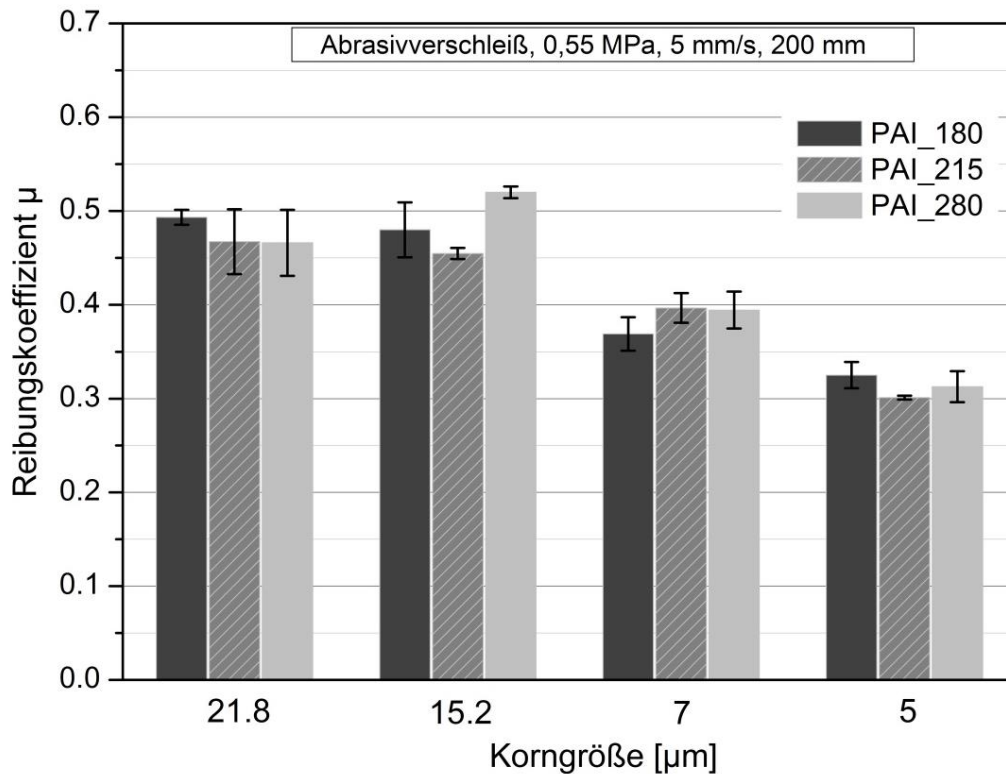


Abb. 81: Reibungskoeffizient der PAI-Systeme in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Korngröße des SiC-Schleifpapiers.

### Erosion

Erosion entsteht durch die Einwirkung bzw. das Aufprallen von festen Partikeln, einer Flüssigkeit (Hydroerosion) oder einer Mischung aus festen Partikeln und Flüssigkeit auf Materialoberflächen. Eine Beschichtung als Schutzschicht verhindert einen direkten Kontakt empfindlicher Bauteile mit festen Partikeln und kann deren Lebensdauer bzw. Funktionalität erhöhen.

In Abbildung 82 sind die Erosionsraten von PBI- und PAI-Systemen in Abhängigkeit des Strahlwinkels dargestellt. Der Verschleiß der PAI\_215-Beschichtung ist deutlich höher als derjenige der PBI-Beschichtungen. Die Tempertemperatur der PBI-Beschichtungen hat keinen Einfluss auf deren Erosionsrate. Die Erosionsraten aller PBI-Systeme liegen auf ähnlichem Niveau. Die PAI\_180- und PAI\_280-Beschichtungen versagen während der Prüfung. In der Aufprallfläche wird die Schicht bis zum Aluminiumsubstrat abgetragen und das Aluminiumsubstrat ebenfalls einem erosiven Eingriff ausgesetzt. Eine zuverlässige Verschleißauswertung bei PAI\_180 und PAI\_280 ist daher nicht möglich. In Abbildung 83 ist das Grenzflächenversagen von PAI\_180 nach einer Erosionsprüfung bei einem Strahlwinkel von  $90^\circ$  dargestellt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Trotz der vorherigen Sandstrahlbehandlung (Aufrauen) des Substrates zur Verbesserung der Anhaftung der Schicht versagt diese an der Grenzfläche aufgrund der unzureichenden Adhäsion zum Aluminiumsubstrat.

Im Gegensatz zum PBI-Halbzeug, das bei einem Strahlwinkel von 60° den höchsten Verschleiß aufweist [62], liegt das Verschleißmaximum der Beschichtungen zwischen 30 und 40°. Dabei wird die Beschichtung durch die auftreffenden Partikel abgeschält (Abbildung 84a). Mit zunehmender Prallverschleißkomponente, d.h. zunehmender Winkel, nimmt der Verschleiß der Beschichtungen ab. Die Abrasivpartikel zerrütten zwar die Schichtoberfläche, jedoch findet ein geringerer Materialabtrag statt (Abbildung 84b). Zudem werden die auftreffenden Abrasivpartikel in die Schicht eingebettet. Bei einem Strahlwinkel von 20° nimmt der Verschleiß der Beschichtungen ebenfalls ab.

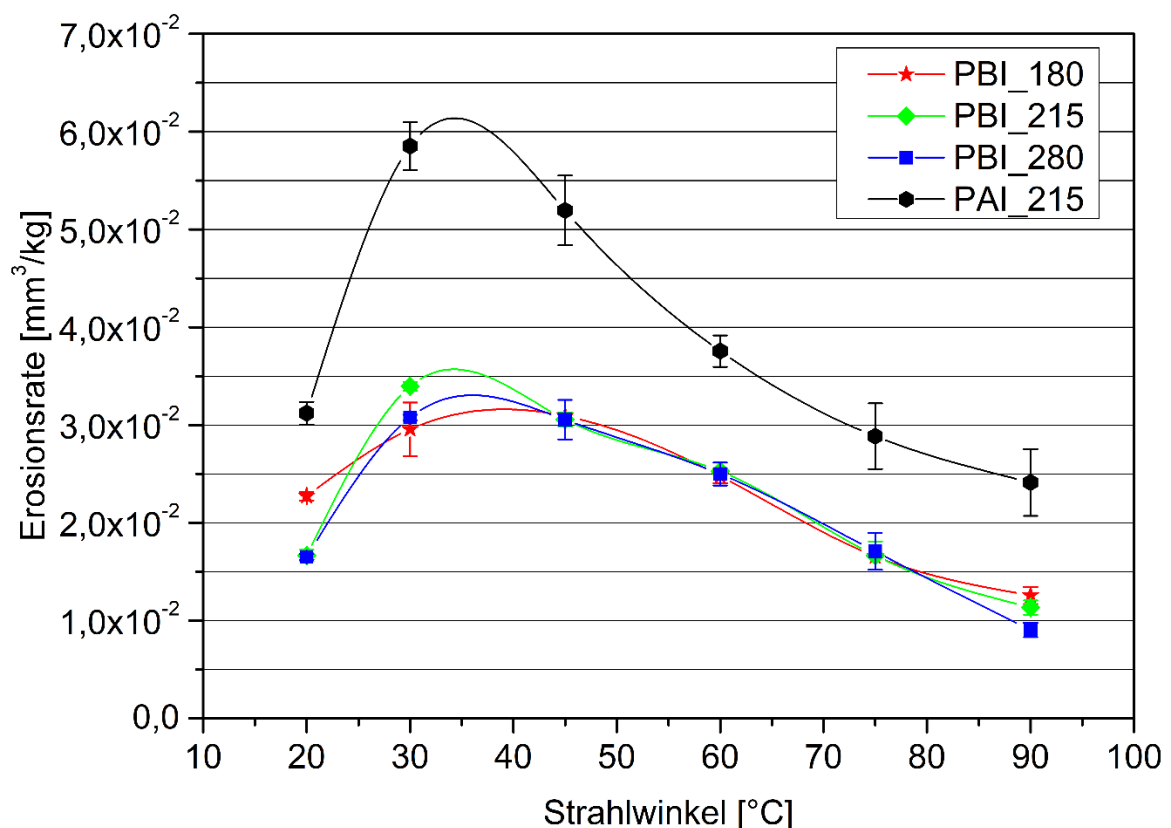


Abb. 82: Erosionsrate der PBI- und PAI-Systeme in Abhängigkeit des Strahlwinkels (Verbindungslinien zwischen den Messpunkten sind interpoliert).



## 5 Ergebnisse und Diskussion

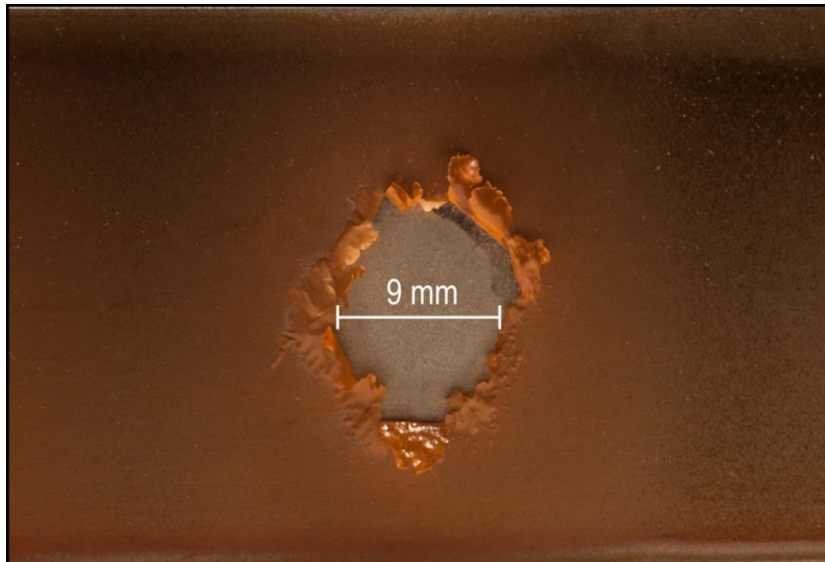


Abb. 83: Grenzflächenversagen von PAI\_180 nach einer Erosionsprüfung bei einem Strahlwinkel von 90°.

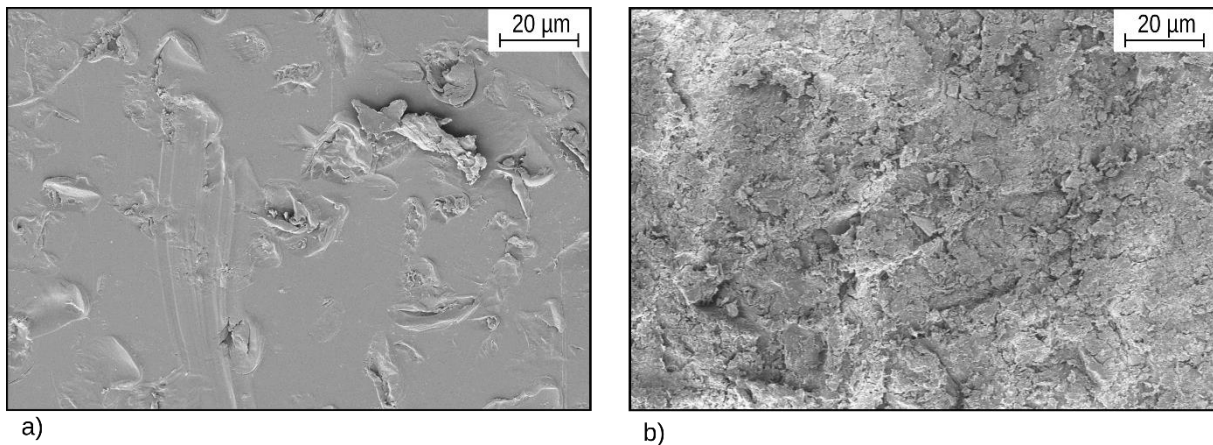


Abb. 84: Verschleißoberfläche von PBI\_280 nach Erosion bei a) 30° und b) 90°.

### 5.3 Eigenschaften von PBI-PAI-Blends

Die Blendherstellung aus PBI und PAI sowie die daraus resultierenden mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaften werden in diesem Kapitel dargestellt. Durch das Beimischen von PBI in PAI sollen die Eigenschaften von PAI verbessert werden.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel erfolgen an PBI-PAI-Blends mit 75%, 50% und 25% PBI-Anteilen. Analog zu den ungefüllten Systemen werden drei Tempertemperaturen (180 °C, 215 °C und 280 °C) untersucht. Die thermische Analyse



wurde aus Zeitgründen nur für Blends nach der Tempertemperatur von 215 °C durchgeführt.

### 5.3.1 Thermische Eigenschaften

#### Thermische Einsatzgrenzen

Mit der Beigabe von PBI in die Blends wird die thermische Beständigkeit von PAI verbessert. Zudem reduziert sich die Wasseraufnahme von PBI-Systemen mit Zunahme des PAI-Anteils von 9 auf 2 %. Abbildung 85 zeigt die Untersuchungsergebnisse der thermogravimetrischen Analyse. Das 25\_75\_215-System zeigt einen annähernd identischen Verlauf der Massenabnahme zum ungefüllten PAI\_215-System, jedoch beträgt die Restmasse bei 950 °C ca. 54 % und ist um 6 % höher im Vergleich zum PAI\_215 (ca. 48 %). Mit zunehmendem PBI-Anteil nähern sich die Masseverlustverläufe der Blends dem Referenzsystem PBI\_215 immer weiter an.

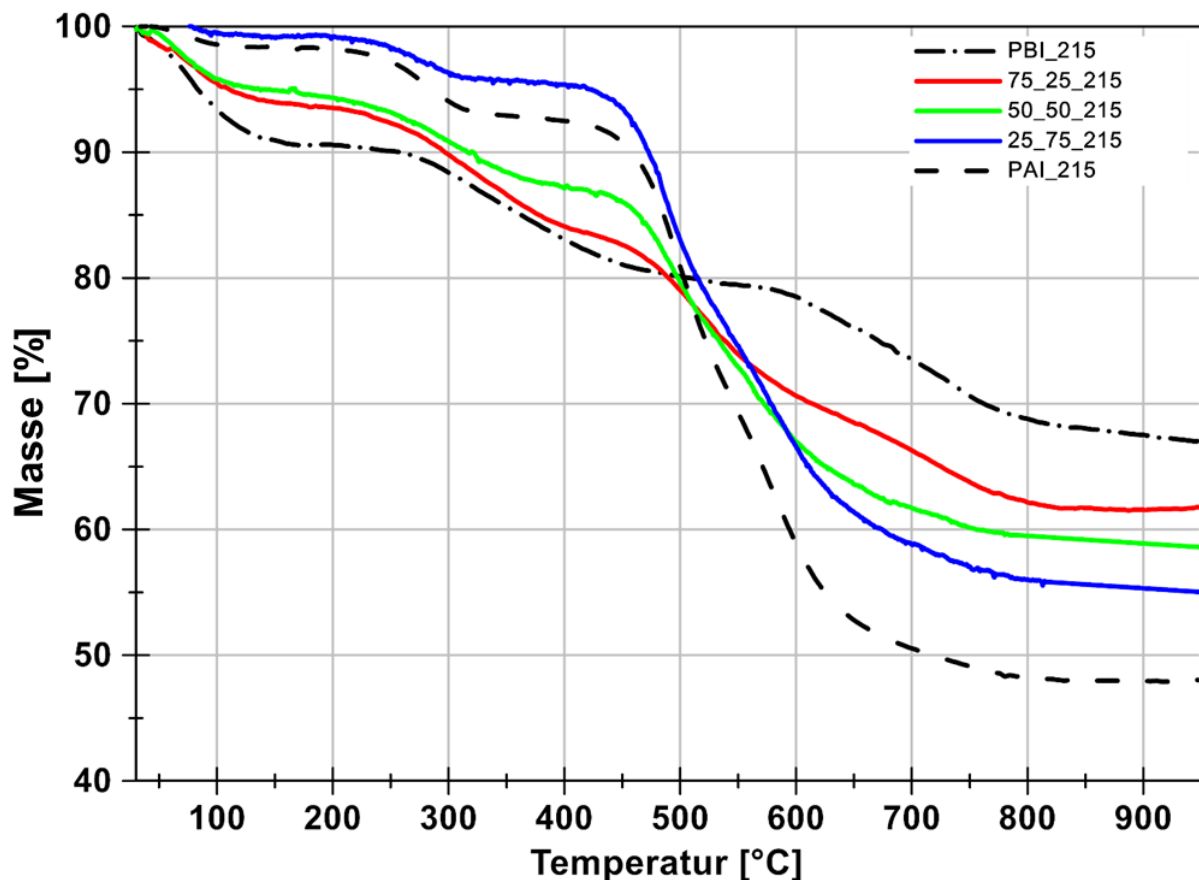


Abb. 85: Thermogravimetrische Analysen der PBI-PAI-Blends sowie von ungefüllten PBI- und PAI-Systemen nach der Tempertemperatur von 215 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min.

Abbildung 86 zeigt die theoretische rückbleibende Masse (bei 950 °C) der Polymerblends nach dem Modell der linearen Mischungsregel. Die Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen weisen identische Werte wie die der linearen Mischungsregel auf. Somit lässt sich die lineare Mischungsregel zur Ermittlung der Masse ab 700 °C anwenden. Bei Temperaturen unter 700 °C kann die lineare Mischungsregel nicht angewendet werden, weil die eingesetzten PBI- und PAI-Polymere unterschiedliche Abspaltungsreaktionen während der Nachpolymerisation aufweisen.

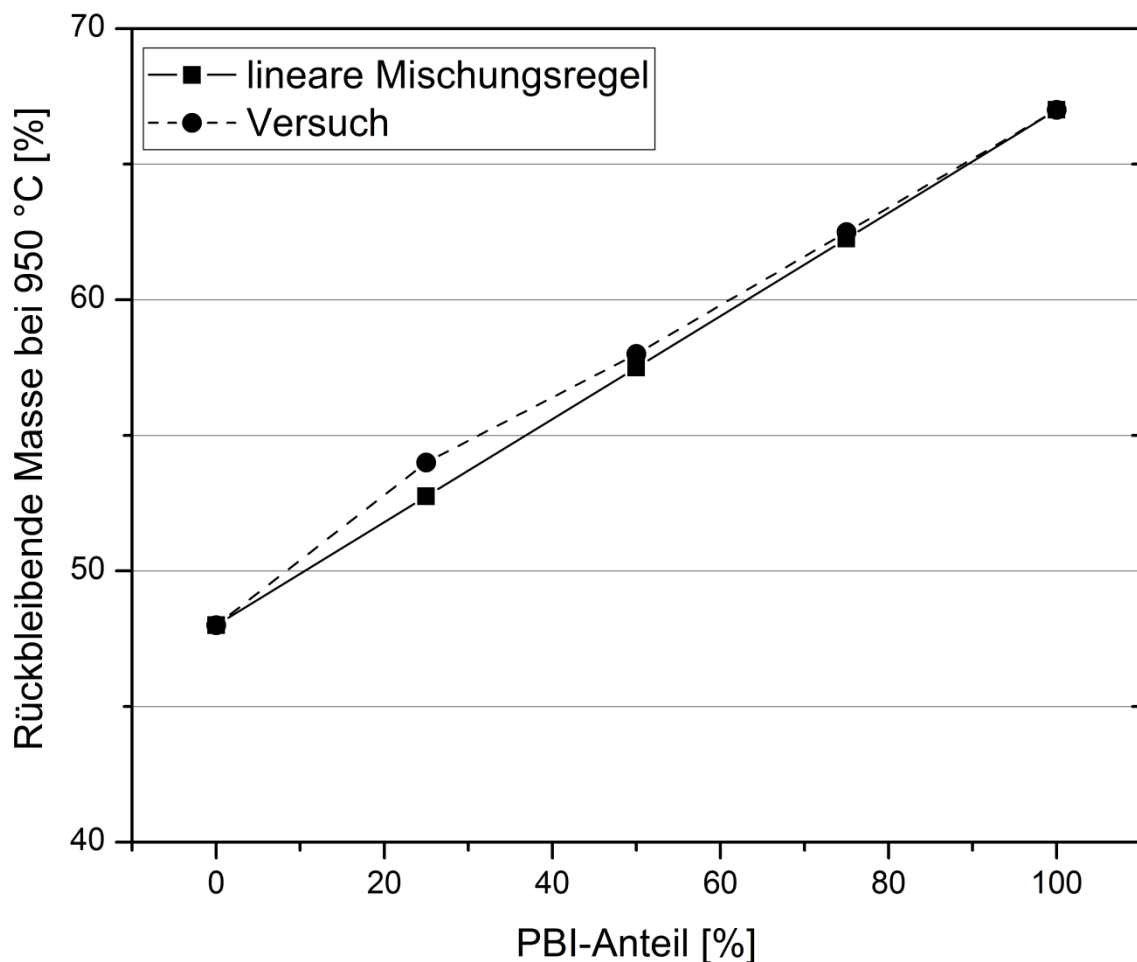


Abb. 86: Vergleich von experimentell ermittelter rückbleibender Masse bezogen auf die Ursprungsmasse der PBI-PAI-Blends bei 950 °C sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme mit theoretisch berechneten Werten über die lineare Mischungsregel.

### Viskoelastische Eigenschaften (DMTA)

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 87 stellt den Verlauf der mechanischen Dämpfung ( $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit der Temperatur von PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systemen dar. Das Blendsystem PBI-PAI 25\_75\_215 zeigt eine geringfügig höhere Amplitude der mechanischen Dämpfung  $\tan \delta$  im Peak (Glasübergangstemperatur) als das PAI\_215-System. Dieser Peak und damit die Glasübergangstemperatur ist jedoch um +65 °C auf 362 °C verschoben. Das Blendsystem mit 25 Gew.-% PBI-Anteil weist bei ca. 400 °C einen Wendepunkt im Verlauf des  $\tan \delta$  auf (kein symmetrischer Verlauf), was auf den PBI-Anteil zurückgeführt werden kann.

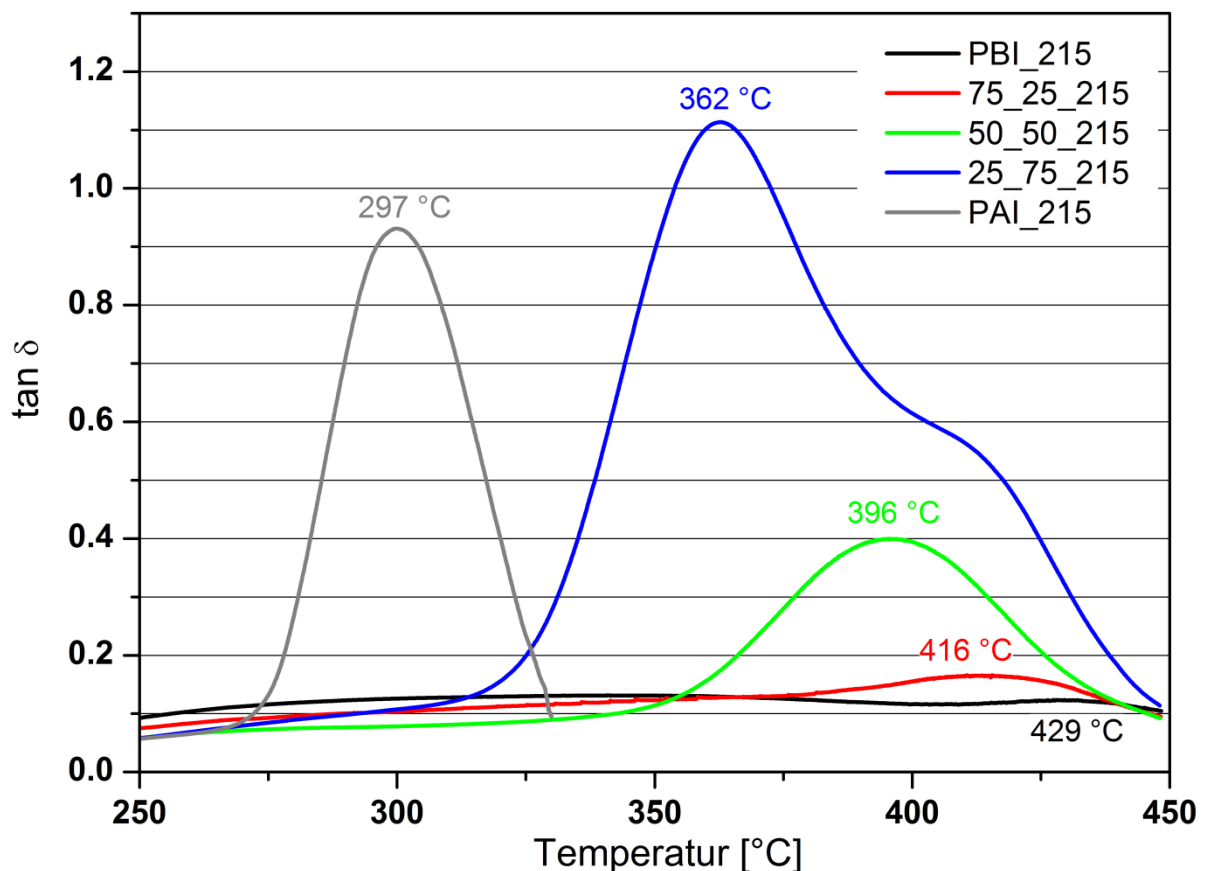


Abb. 87: Verlauf des  $\tan \delta$  (Dämpfung) in Abhängigkeit der Temperatur von PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systemen, die bei der Tempertemperatur von 215 °C getempert wurden (Temperaturangaben an den Kurven beziehen sich auf  $\tan \delta$ -Peak).

Mit zunehmendem PBI-Anteil über 25 % nimmt die mechanische Dämpfung ( $\tan \delta$ ) der PBI-PAI-Blends ab und der Peak verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Existenz eines einzigen  $\tan \delta$ -Peaks (im Bereich von 275 bis 450 °C) zeugt von der guten thermodynamischen Mischbarkeit beider Polymere [72, 114]. Untersuchungen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

zur Mischbarkeit von PBI und PAI sowie durchgeführte DMTA Untersuchungen der Blends von *Wang et al.* bestätigen die ermittelten Ergebnisse [72].

Abbildung 88 zeigt einen Vergleich der aus dem Versuch ermittelten  $\tan \delta$ -Peak Werte der PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme mit den Berechnungsergebnissen aus der linearen Mischungsregel. Der Verlauf von experimentell ermittelten Daten weist eine positive Abweichung von der linearen Mischungsregel auf. Somit kann ein positiver Synergieeffekt auf die Glasübergangstemperatur (Peak  $\tan \delta$ ) durch die Zugabe von PBI in ein PAI-System festgestellt werden.

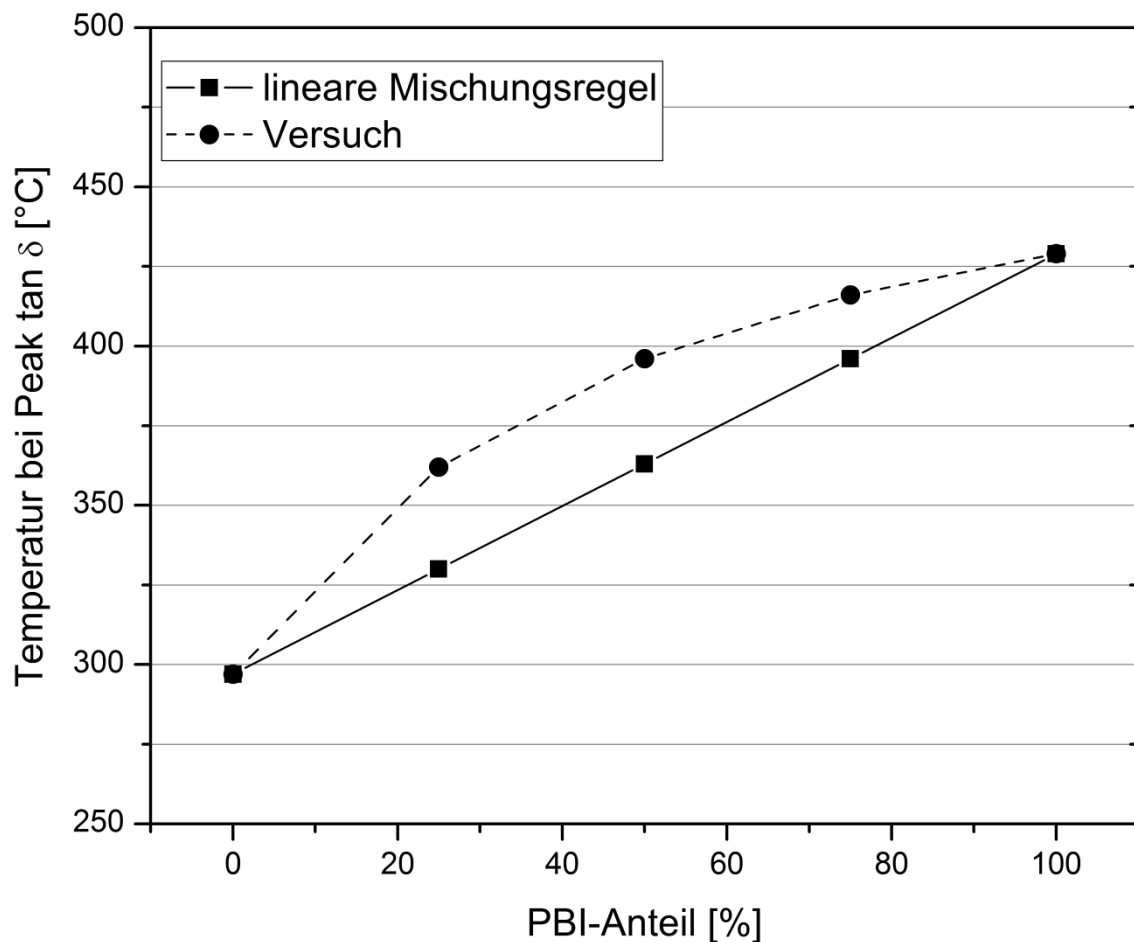


Abb. 88: Vergleich von experimentell ermittelten Temperaturen der Peak  $\tan \delta$ -Werten der PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme mit theoretisch berechneten Werten über die lineare Mischungsregel in Abhängigkeit des PBI-Anteils.

Der Verlauf der Speichermoduln ( $E'$ ) der PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme in Abhängigkeit des PBI-Anteils der Blends und der Temperatur sind

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 89 zu sehen. Mit der Zunahme des PBI-Anteils im PAI-System verschiebt sich der erwartete viskoelastische Bereich zu höheren Temperaturen. Zudem nimmt der Speichermodul in diesem Bereich zu. Bei z.B. 400 °C besitzt das Blend 25\_75\_215 zwar noch einen Speichermodul wie das PAI\_215-System, aber bei weiterer Erhöhung des PBI-Anteils ist der Anstieg der Steifigkeit signifikant im Vergleich zum ungefüllten PAI\_215-System. Die Speichermoduln der 50\_50\_215- und 75\_25\_215-Systeme weisen keinen signifikanten Abfall mit fortschreitender Temperaturerhöhung auf.

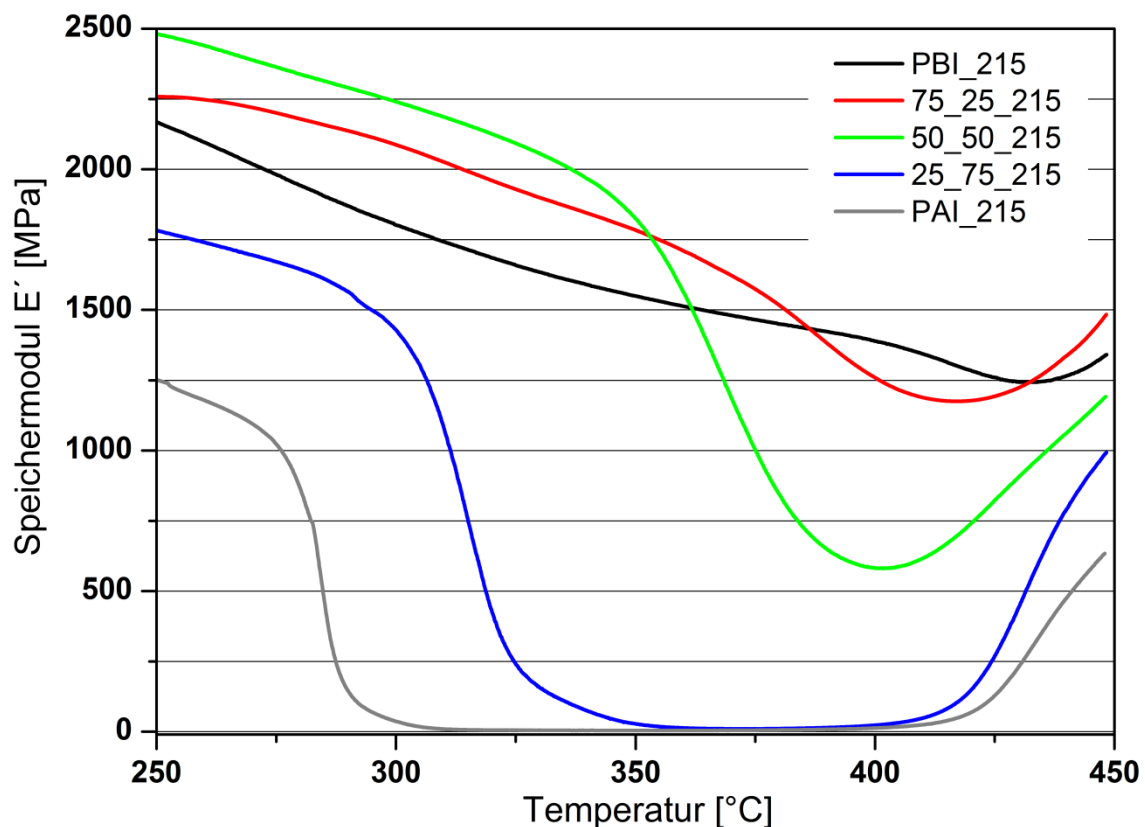


Abb. 89: Speichermoduln  $E'$  in Abhängigkeit der Temperatur von PBI-PAI-Blends sowie der ungefüllten PBI- und PAI-Systemen, die bei der Tempertemperatur von 215 °C getempert wurden.

Die Werte der aus dem Versuch ermittelten Speichermodul im erwarteten viskoelastischen Plateau (entnommen am Wendepunkt der  $E'$ -Kurven) sind in der Abbildung 90a) über die Testtemperatur aufgetragen. Diese zeigen eine negative Abweichung von der linearen Mischungsregel für Blends unterhalb von 50 Gew.-% PBI, während Blends oberhalb dieses Wertes eine positive Abweichung aufweisen. Die analog an diesen Stellen (Minima des Speichermoduls  $E'$ ) entnommenen Temperaturen sind dagegen alle durch eine positive Abweichung von der linearen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Mischungsregel gekennzeichnet (Abbildung 90b). Somit bewirkt ein zunehmender PBI-Anteil eine Synergie und bessere Temperaturbeständigkeit der Blends.

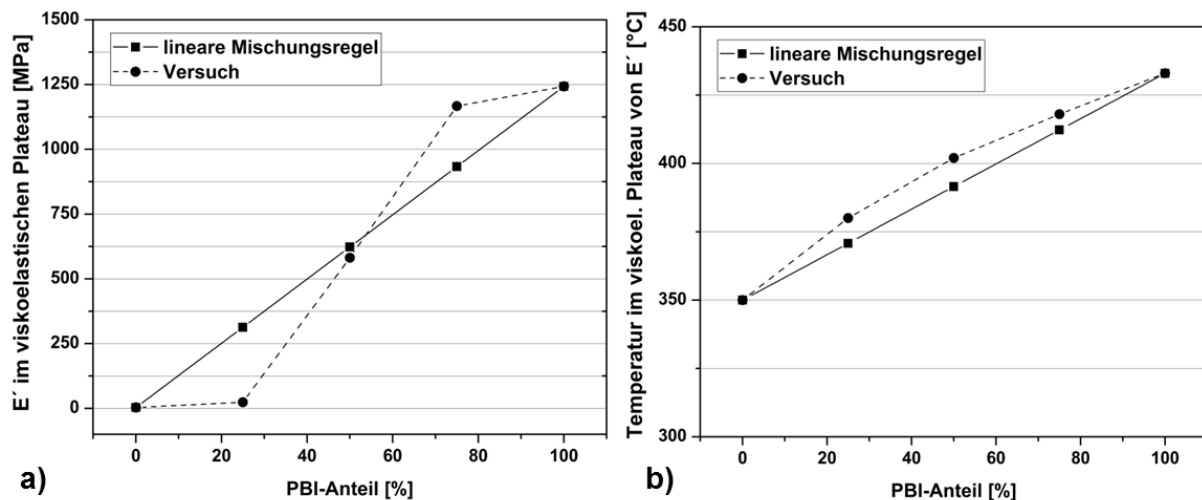


Abb. 90: a) Vergleich der, aus dem Versuch ermittelten  $E'$ -Werte im viskoelastischen Plateau und b) Vergleich der entsprechenden Temperaturen mit den Ergebnissen, die über die lineare Mischungsregel berechnet wurden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Zugabe von 50 % PBI in ein PAI-System die thermischen Einsatzgrenzen verbessert und die thermo-mechanischen Eigenschaften des PAI-Systems deutlich verbessert werden.

### 5.3.2 Schichtdicke

Die ermittelten Schichtdicken der PBI-PAI-Blends bei den jeweiligen Tempertemperaturen sind in Abbildung 91 dargestellt. Die Schichtdicken der ungefüllten PBI- und PAI-Systeme stellen dabei die Referenzen dar. Die resultierenden Schichtdicken der aufgezeigten Systeme liegen auf einem ähnlichen Niveau und unterscheiden sich kaum von den Referenzen. Wie schon bei den Schichtdicken ungefüllter Systeme wird keine Korrelationen zwischen der Tempertemperatur und der resultierenden Schichtdicke festgestellt.

Die eingestellte Nassfilmdicke beim Beschichten der PBI-PAI-Blends zeigte ebenfalls einen starken Einfluss auf die Adhäsion der getemperten Polymerschicht zum Aluminiumsubstrat. Eine Nassfilmdicke von 350  $\mu\text{m}$  sollte nicht überschritten werden, um Luft- bzw. Lösungsmitelein schlüsse zu vermeiden (vgl. Kapitel 5.1.4).

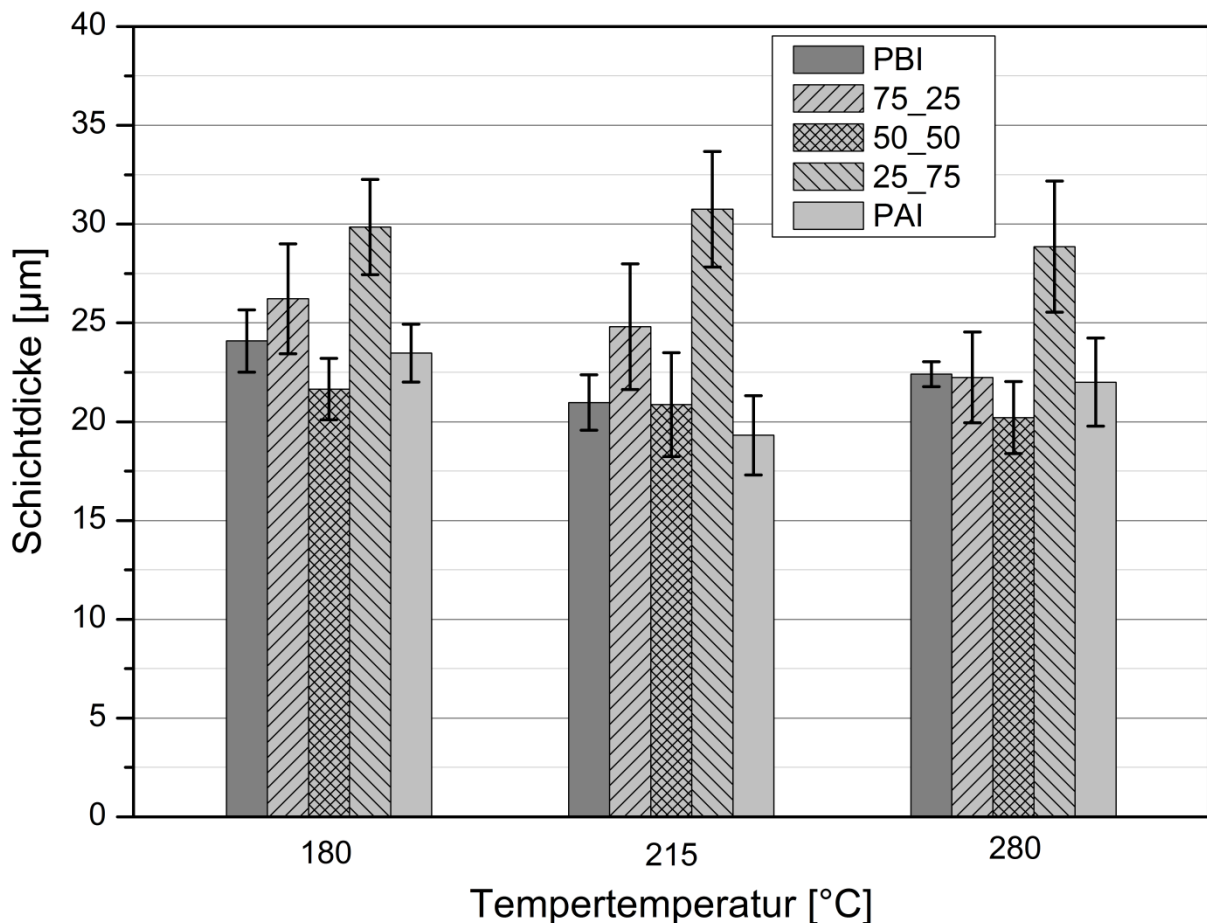


Abb. 91: Schichtdicke der PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur und der PBI-Konzentration.

### 5.3.3 Mechanische Eigenschaften

In Abbildung 92 ist die Eindringhärte  $H_{IT}$  für die PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur dargestellt. Die ungefüllten PBI- und PAI-Systeme stellen dabei die jeweiligen  $H_{IT}$  Referenzwerte zur besseren Vergleichbarkeit dar und ermöglichen dadurch die Interpretation generierter Messwerte für die Blends. Durch die Zugabe von PBI in das PAI-System nehmen die ermittelten Eindringhärten annähernd linear zu.

Aus den Abbildungen 93a, b und c geht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Eindringhärte und PBI-Anteil der Blends hervor.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

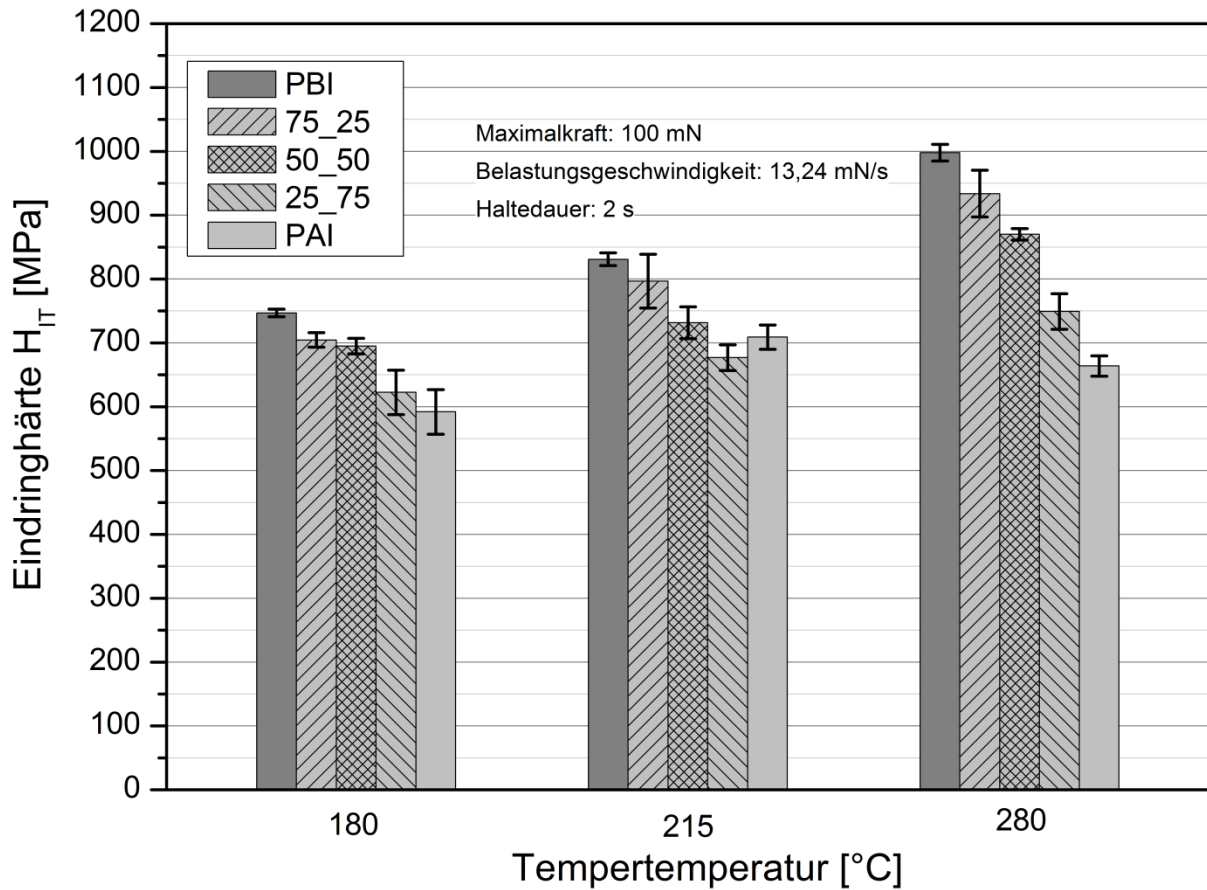


Abb. 92: Eindringhärte  $H_{IT}$  der PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Die ungefüllten PBI- und PAI-Systeme bilden dabei die jeweiligen Referenzwerte ab.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

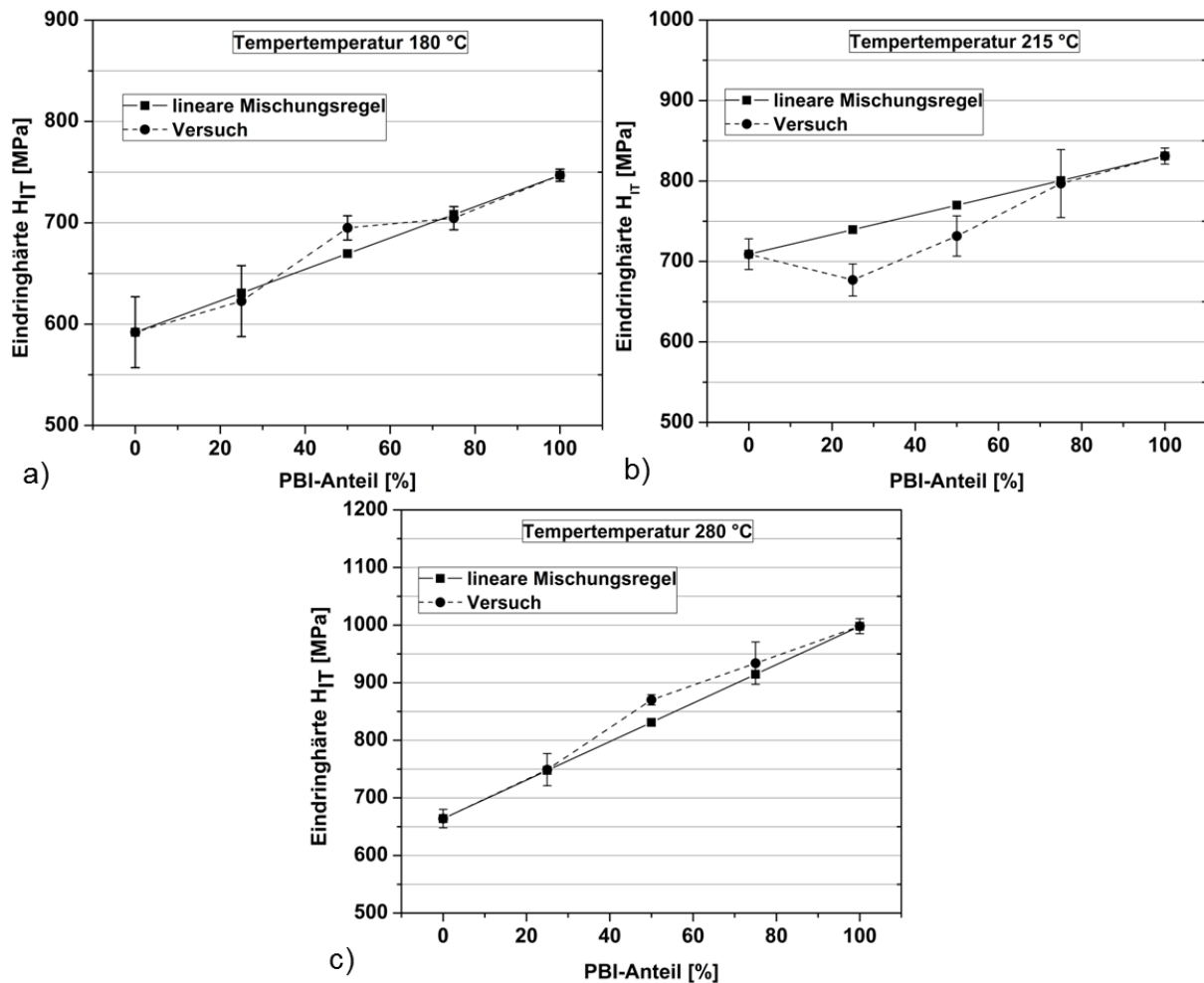


Abb. 93: Vergleich der experimentell ermittelten Eindringhärten  $H_{IT}$  der PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit des PBI-Anteils bei den jeweiligen Tempertemperaturen a) 180 °C, b) 215 °C und c) 280 °C mit den Ergebnissen der linearen Mischungsregel.

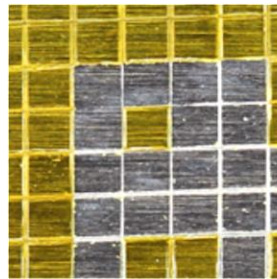
### 5.3.4 Adhäsion am Aluminiumsubstrat

Aus den Adhäsionsuntersuchungen von PBI-PAI-Blends geht ein deutlicher Einfluss des PBI-Anteils und der Tempertemperatur hervor. Die Haftfestigkeit am Aluminiumsubstrat der 25\_75-Systeme ist bei allen Tempertemperaturen unzureichend, was auf den hohen PAI-Anteil zurückzuführen ist. Trotz der Tempertemperatur von 280 °C wird keine hinreichende Adhäsion erreicht.

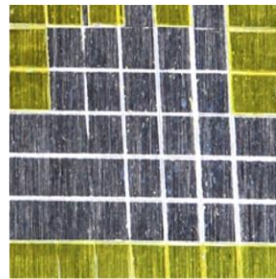
Bei dem Hybridssystem mit gleichen PBI- und PAI-Anteil (50\_50) werden Verbesserungen mit steigenden Tempertemperaturen festgestellt. Erst nach der Temperung bei 280 °C werden sehr gute Gitterschnittwerte erreicht. Somit resultiert ein positiver Einfluss des PBI auf die Adhäsion des 50\_50-Blends.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

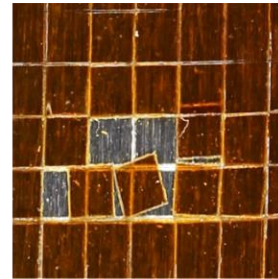
Die Adhäsion der 75\_25-Blends ist bei allen Tempertemperaturen mit der des ungefüllten PBI-Systems identisch (vgl. 5.2.4). Folglich werden keine Synergieeffekte der Blends in Bezug auf das Adhäsionsvermögen am Aluminiumsubstrat festgestellt. Diese verbessert sich mit einem zunehmenden Anteil von PBI in den Blends und der Tempertemperatur. Abbildung 94 zeigt die einzelnen Gitterschnitte der Blends mit dem jeweiligen Gitterschnittkennwert.



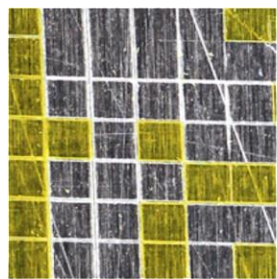
25\_75\_180  
GK: 5 → "mangelhaft"



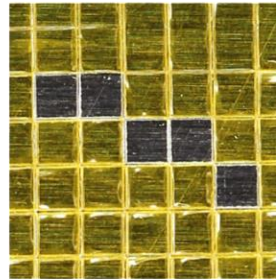
25\_75\_215  
GK: 5 → "mangelhaft"



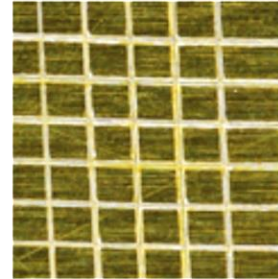
25\_75\_280  
GK: 4 → "schlecht"



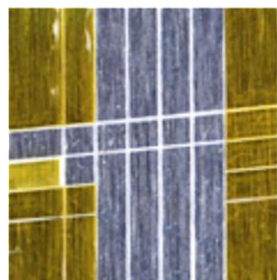
50\_50\_180  
GK: 5 → "mangelhaft"



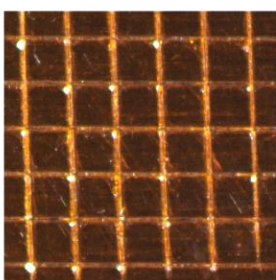
50\_50\_215  
GK: 4 → "schlecht"



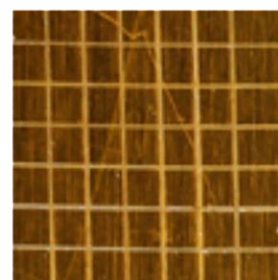
50\_50\_280  
GK: 0 → "sehr gut"



75\_25\_180  
GK: 5 → "mangelhaft"



75\_25\_215  
GK: 2 → "in Ordnung"



75\_25\_280  
GK: 0 → "sehr gut"

Abb. 94: Aufnahmen der Gitterschnitte der PBI-PAI-Blends mit dem jeweiligen Gitterschnittkennwert.

### 5.3.5 Tribologische Eigenschaften

Die Ergebnisse der durchgeführten Gleitverschleißprüfungen an PBI-PAI-Blends sind in Abhängigkeit der Tempertemperatur und des PBI-Anteils in der Abbildung 95 zu sehen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

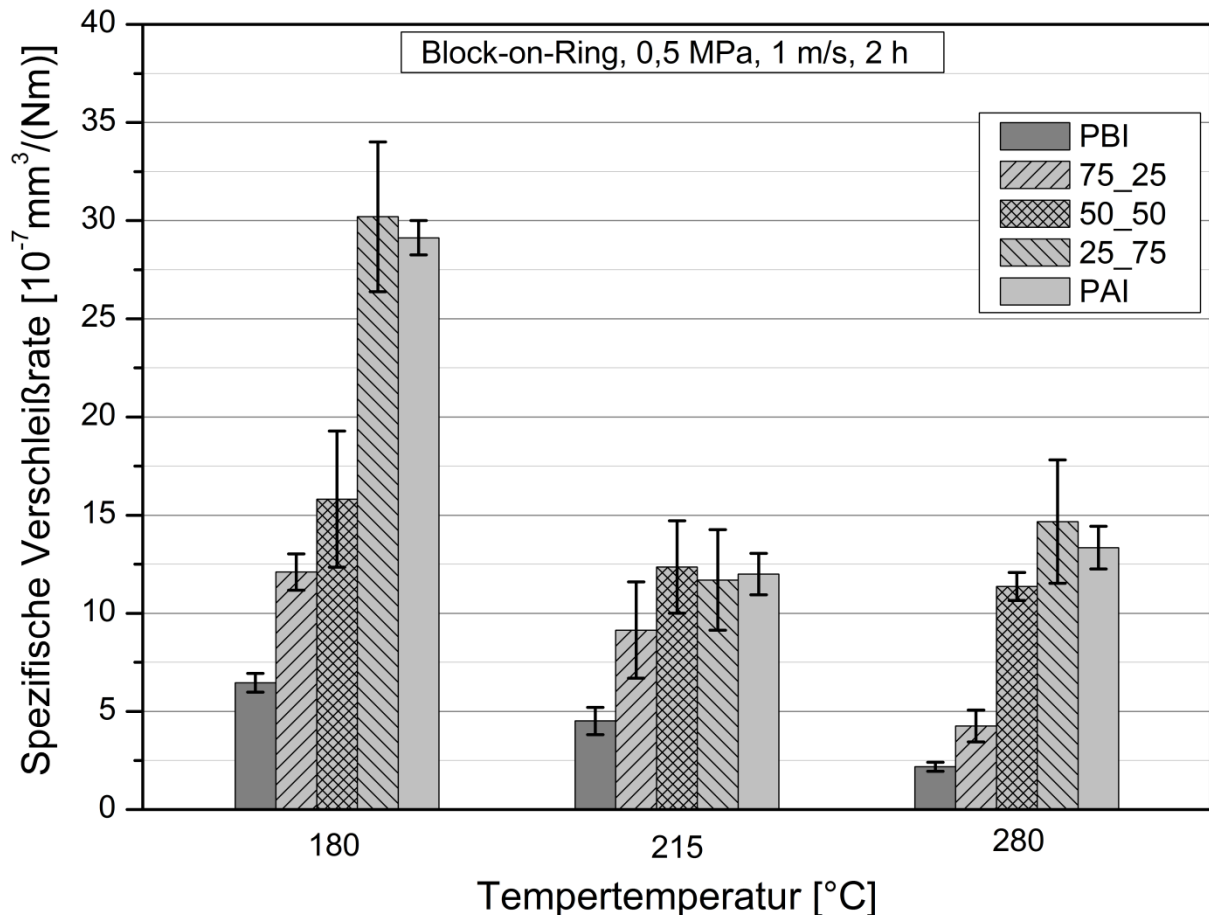


Abb. 95: Spezifische Verschleißrate von PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur und des PBI-Anteils.

Mit Erhöhung des PBI-Anteils kommt es zu einer tendenziellen Verbesserung der Verschleißbeständigkeit der Blends bei allen Tempertemperaturen. Nach der Tempertemperatur von 180 °C weisen alle Blends, bis auf das 25\_75\_180, einen konzentrationsabhängigen Verlauf der spezifischen Verschleißrate auf. Das Blendsystem 25\_75\_180 zeigt hingegen eine geringe negative Abweichung von der linearen Mischungsregel (Abbildung 96a).

Die spezifischen Verschleißraten der Blends, die bei 215 °C getempert werden, zeigen eine Korrelation mit den berechneten Verschleißergebnissen der linearen Mischungsregel (Abbildung 96b). Die lineare Mischungsregel kann zur Verschleißvorhersage der Blends, die bei 215 °C getempert wurden, angewandt werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Verschleißbeständigkeit der Blends, die bei 280 °C getempert werden, zeigt ebenfalls eine Korrelation zu den Verschleißergebnissen der linearen Mischungsregel (Abbildung 96c). Anzumerken ist, dass die spezifische Verschleißrate von 75\_25\_280 auf einem identischen Niveau wie die ungefüllte PBI\_215-Beschichtung liegt. Durch eine 25 %-ige Reduzierung des PBI-Anteils bei gleichzeitiger Erhöhung der Tempertemperatur auf 280 °C, wird ein identischer Verschleißwiderstand zu der ungefüllten PBI\_215-Beschichtung erreicht.

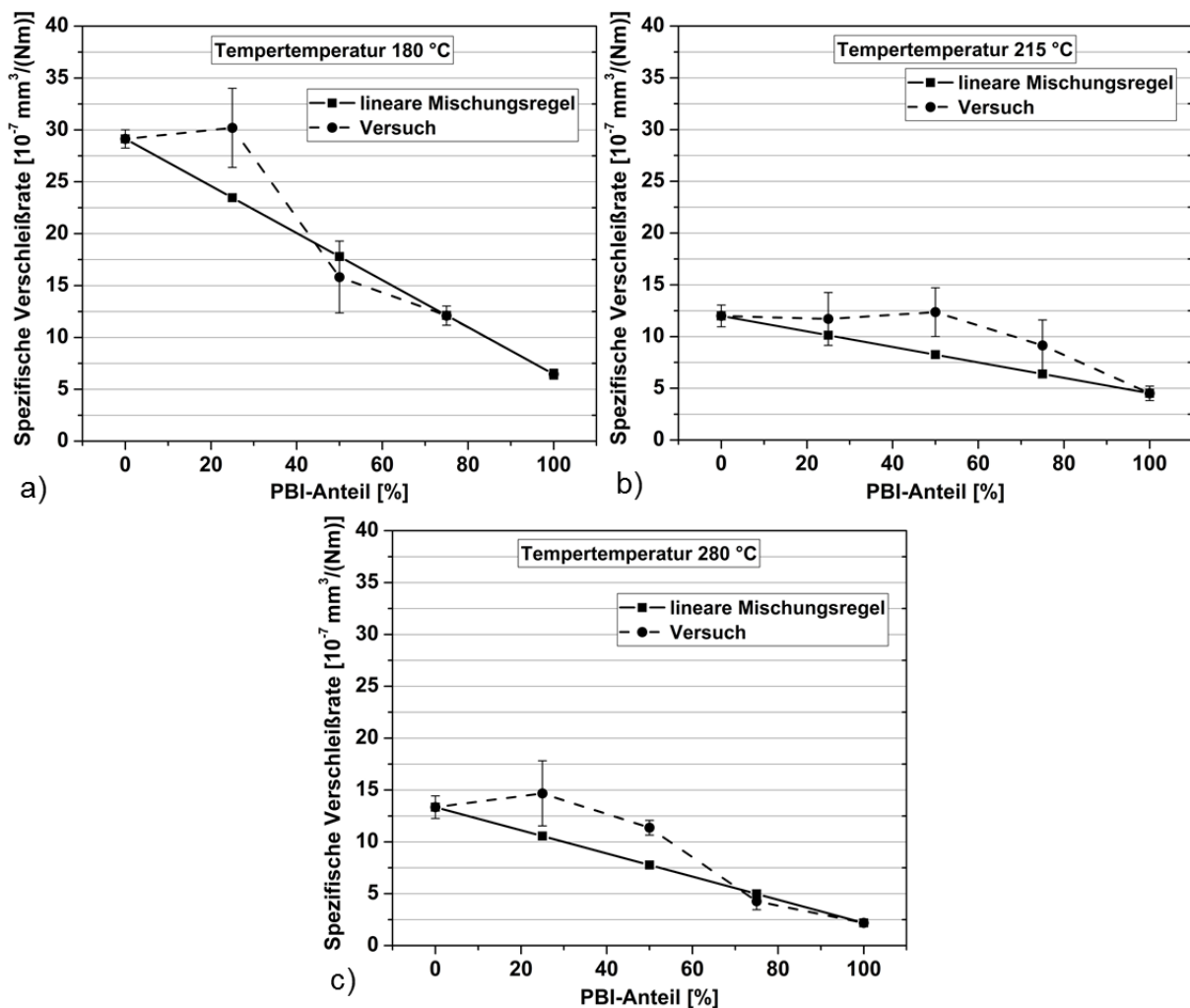


Abb. 96: Vergleich der aus dem Versuch ermittelten spezifischen Verschleißrate der PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit des PBI-Anteils der Blends bei den jeweiligen Tempertemperaturen a) 180 °C, b) 215 °C und c) 280°C mit den Ergebnissen der linearen Mischungsregel.

Gleitverschleißspuren der Blends 50\_50\_280 und 75\_25\_280 sind in Abbildung 97 dargestellt. Die Verschleißspur von 50\_50\_280 (Abbildung 97a und 97b) ist durch

## 5 Ergebnisse und Diskussion

abrasive Furchen geprägt, die sich über die gesamte Verschleißspur verteilen. Der Verschleißmechanismus gleicht dem der ungefüllten PAI-Beschichtungen (vgl. Abbildung 65b). Durch den PBI-Anteil entsteht keine Delaminierung der Schicht (Abbildung 97b). Die Verschleißspur von 75\_25\_280 (Abbildung 97c und 97d) zeigt Parallelen zur der ungefüllten PBI\_280 Beschichtung (Abbildung 64c), bei der die abrasiven Furchen deutlich reduziert auftreten, was stärker auf adhäsive Verschleißmechanismen hindeutet.

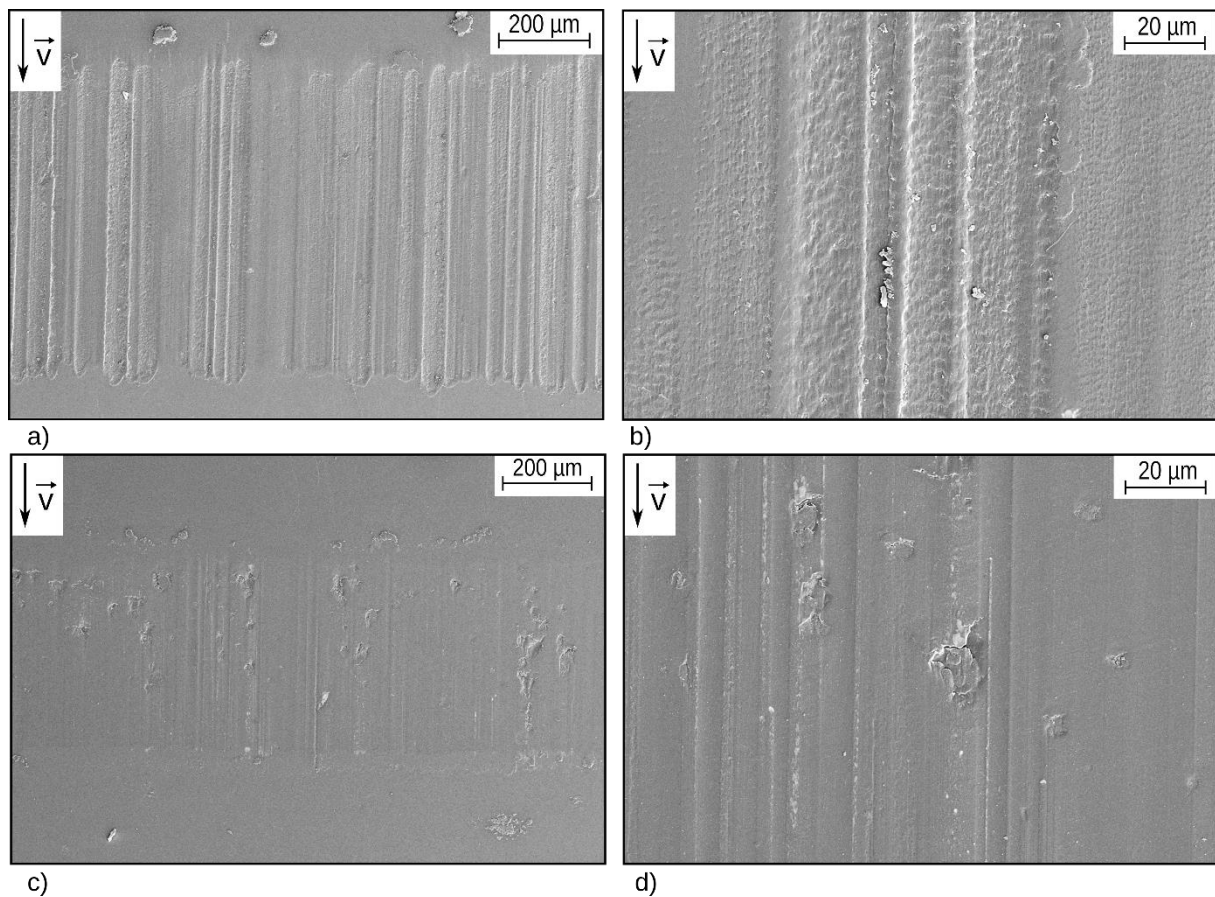


Abb. 97: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren a) 50\_50\_280, detailliert b) 50\_50\_280, c) 75\_25\_280 und detailliert d) 75\_25\_280.

*Yoo und Eiss Jr.* stellten ein ähnliches Verschleißverhalten bei Polyetheretherketon (PEEK) und Polyetherimid (PEI) fest. Dabei wurde der Verschleiß durch die systematische Erhöhung des PEEK-Anteils im Blend reduziert [131]. Untersuchungen von Polyamid 66 - Polyphenylensulfid (PA66/PPS)-Blends zeigten einer Verschleißreduzierungen von PPS durch einen PA66-Anteil von 80 % [132].

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Reibungskoeffizienten der Blends sind in Abbildung 98 zu sehen. Diese liegen bei allen Tempertemperaturen auf einem ähnlichen Niveau. Anders als bei der ermittelten spezifischen Verschleißrate ist eine Abhängigkeit zwischen dem Reibungskoeffizienten und dem PBI-Anteil der Blends sowie der Tempertemperatur nicht erkennbar.

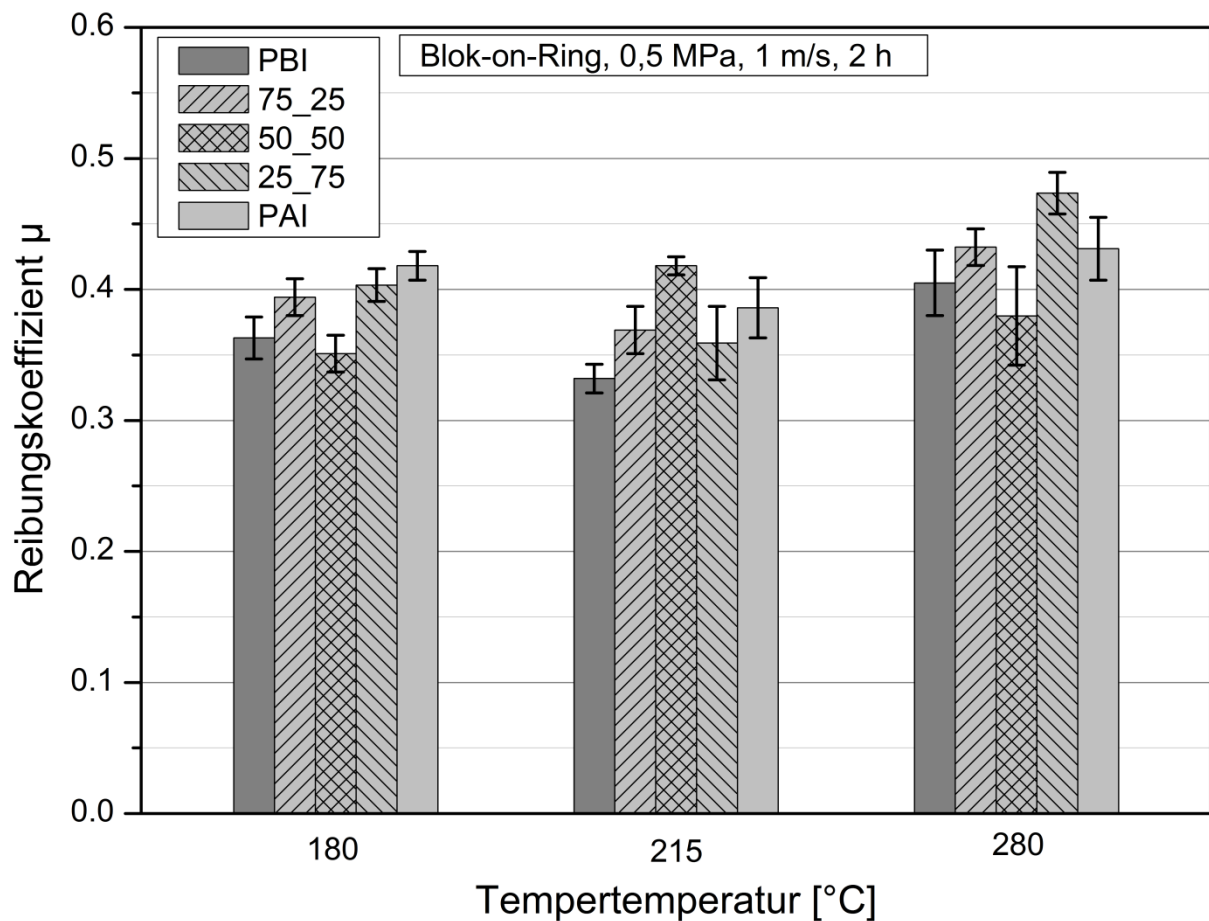


Abb. 98: Reibungskoeffizient von PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur und des Anteils von PBI in den Blends.

Der zunehmende PBI-Anteil sowie die Tempertemperatur der Blends bewirken eine Verbesserung des Verschleißwiderstandes. Der Verschleiß kann mithilfe der linearen Mischungsregel in etwa abgeschätzt werden (Abbildung 93), wenn die Abweichungen der Ergebnisse berücksichtigt werden.



### Kratzwiderstand

In der folgenden Abbildung 99 ist die ermittelte kritische Last von PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur und des PBI-Anteils in den Blends aufgezeichnet.

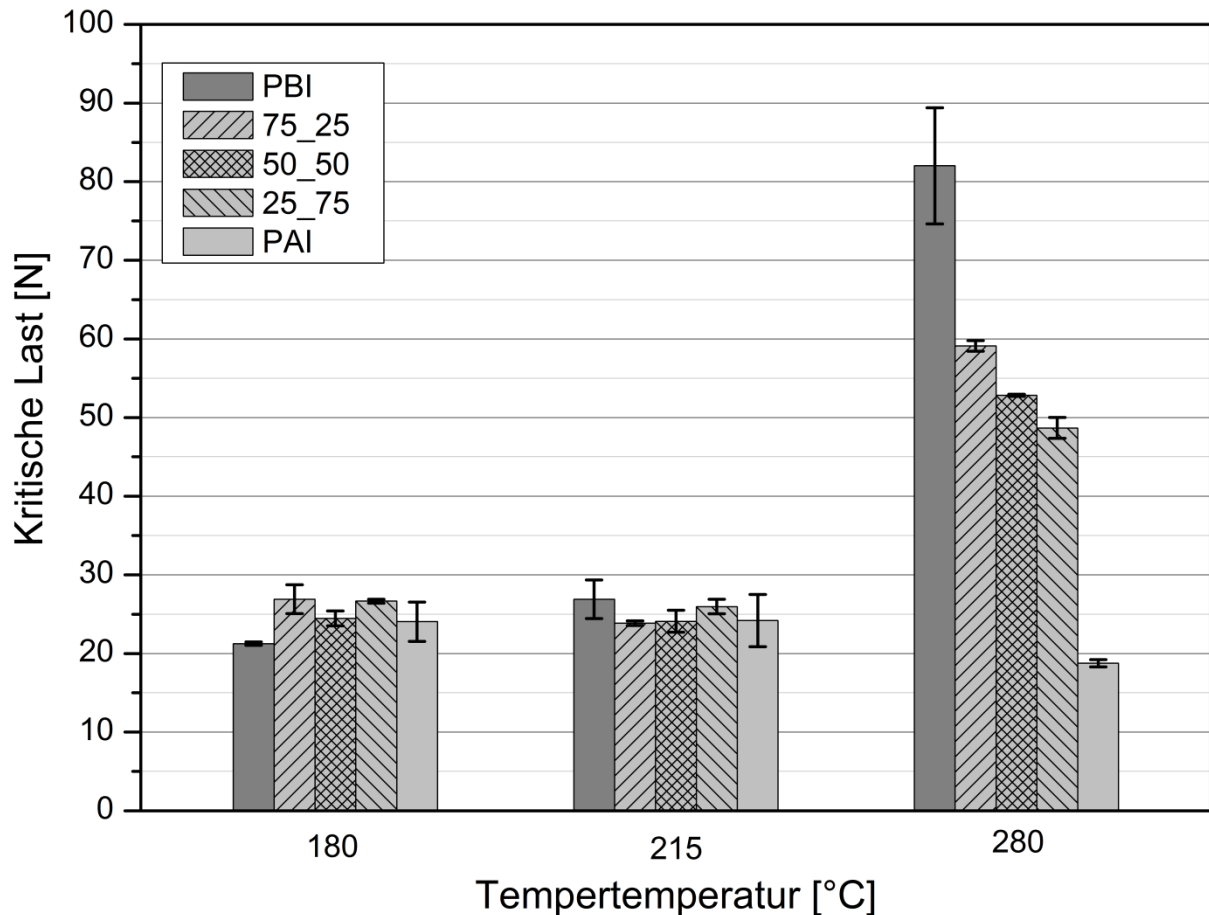


Abb. 99: Kritische Last von PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit der Tempertemperatur und des Anteils von PBI in den Blends.

Der Kratzwiderstand der Blends liegt bei den Tempertemperaturen von 180 °C und 215 °C auf dem gleichen Niveau wie der der ungefüllten Systeme. Die erhöhte Tempertemperatur (280 °C) sowie ein zunehmender PBI-Anteil führen zur deutlichen Zunahme der kritischen Last. In Abbildung 100 sind die im Versuch ermittelten kritischen Lasten (nach 280 °C Tempertemperatur) den aus der linearen Mischungsregel berechneten Werten gegenübergestellt. Das System 25\_75\_280 zeigt eine positive Abweichung von der linearen Mischungsregel, d.h. der Kratzwiderstand steigt überproportional. Der Kratzwiderstand von 50\_50\_280 folgt der linearen Mischungsregel mit Tendenz einer positiven Abweichung. Das Blendsystem

75\_25\_280 zeigt dagegen eine leicht gegensätzliche Tendenz jedoch auf relativ hohem Niveau.

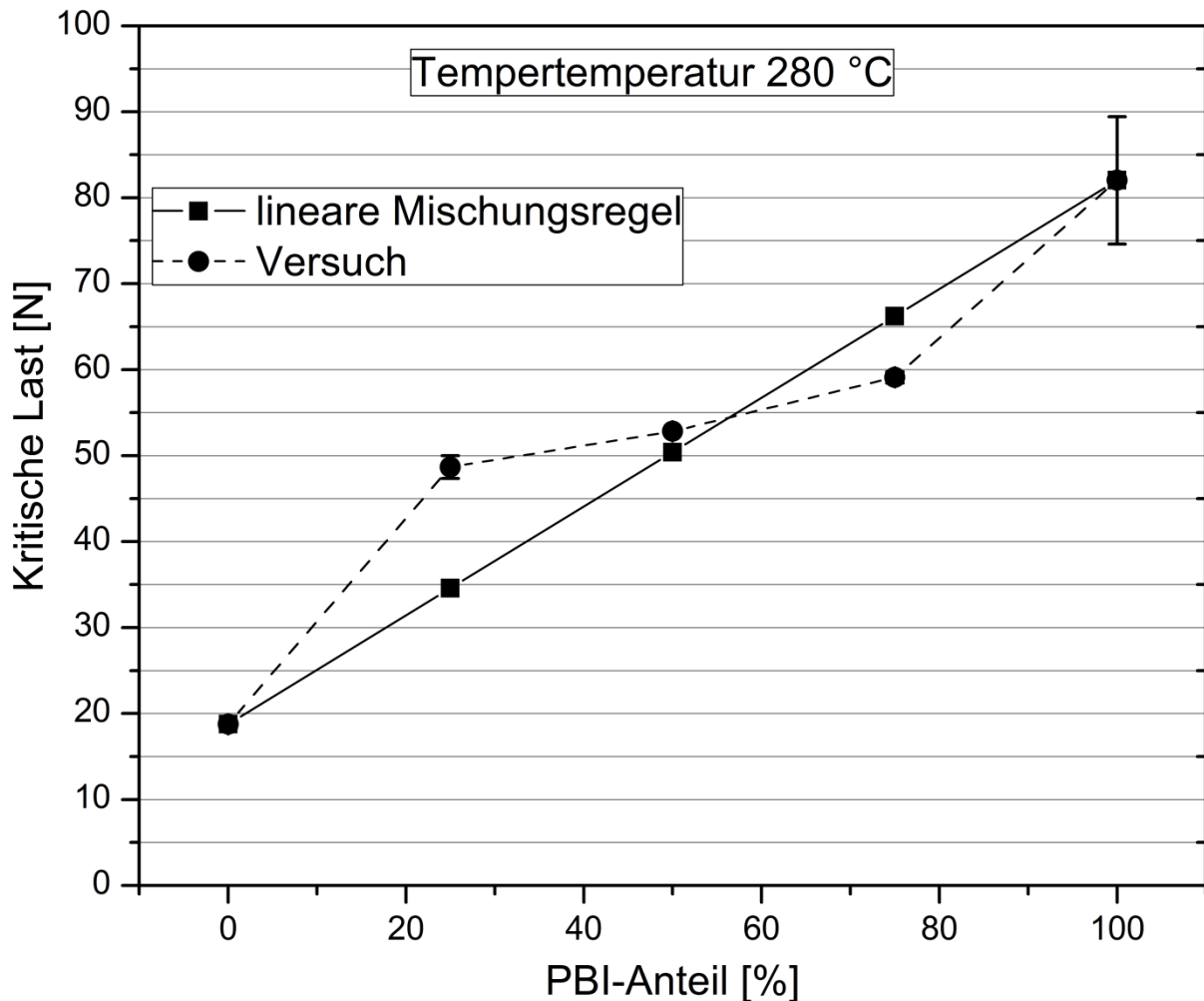


Abb. 100: Vergleich der aus dem Versuch ermittelten kritischen Last der PBI-PAI-Blends in Abhängigkeit des PBI-Anteils der Blends nach 280 °C Tempertemperatur mit den Ergebnissen der linearen Mischungsregel.

### 5.4 Eigenschaften von füllstoffmodifizierten PBI-Systemen

Die Modifizierungen des PBI-Systems mit Füllstoffen für Gleitanwendungen erfolgen am PBI-System, das bei einer Tempertemperatur von 215 °C getempert wurde. Durch die im Vergleich zu 280 °C relativ niedrige Tempertemperatur ändern sich die Werkstoffeigenschaften des Aluminiums nicht (vgl. Kapitel 4.1.3). Eine Härteabnahme des Aluminiums wird dadurch vermieden. Die Haftfestigkeit der PBI-Schicht ist bei einer Tempertemperatur von 215 °C gut. Die Verschleißkennwerten der tribologischen Gleitverschleißprüfungen von PBI\_215-Beschichtung liegen auf einem niedrigen Niveau, ermöglichen jedoch weitere Verbesserungen durch Füllstoffmodifikation. Verglichen mit dem Stand der Technik von modifizierten PAI-Beschichtungssystemen



## 5 Ergebnisse und Diskussion

in Gleitanwendungen soll die Tempertemperatur 220 °C nicht überschritten werden, um das neue PBI-System für den anwendungsorientierten Markt attraktiv zu machen und vergleichende Kenndaten zu ermitteln.

In diesem Kapitel werden zunächst die Einflüsse der klassischen Festschmierstoffe PTFE (TF9207) und Graphit (RGC39A) auf die tribologischen Eigenschaften des PBI\_215 Systems dargestellt. Der Füllstoffgehalt wird dabei systematisch variiert. Systeme mit 6, 12 und 18 Vol.-% an Füllstoffen werden untersucht.

### 5.4.1 Schichtdicke

Die resultierenden Schichtdicken der mit TF9207 und RGC39A modifizierten PBI\_215-Beschichtungen sind in Abbildung 101 in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes dargestellt.

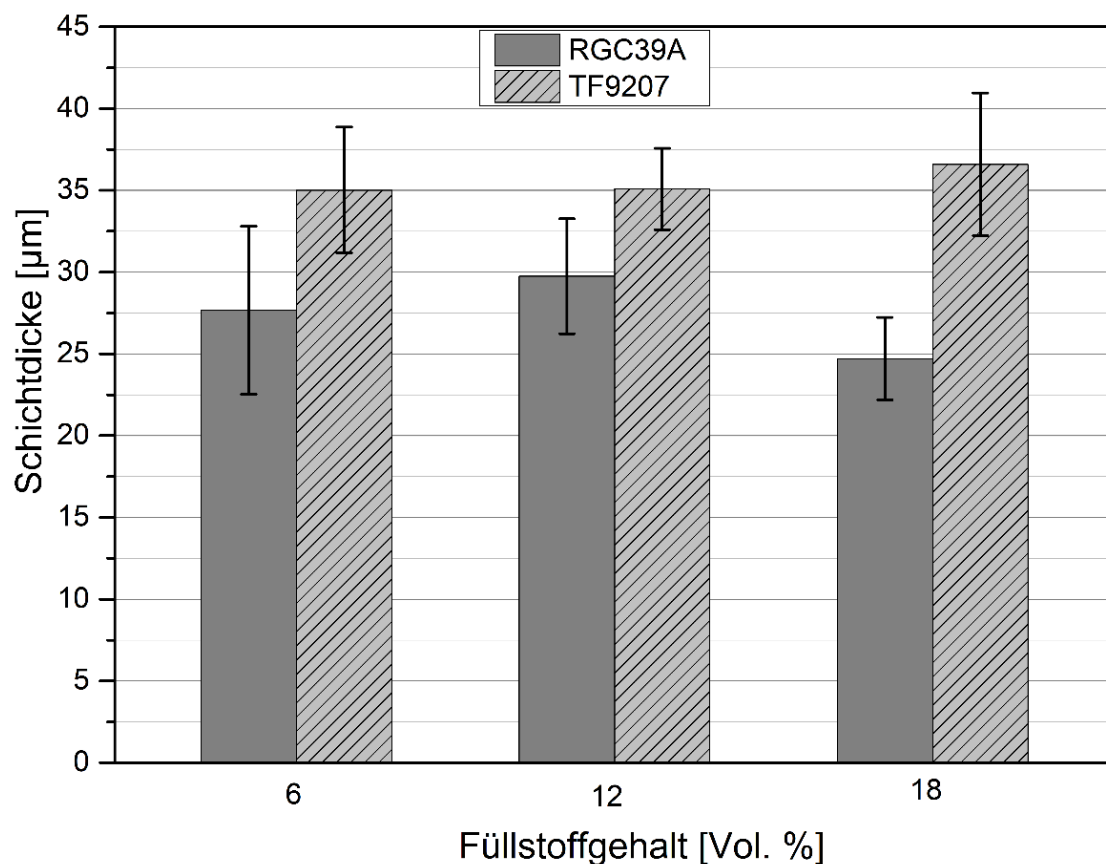


Abb. 101: Schichtdicken der mit PTFE (TF9207) und Graphit (RGC39A) modifizierten PBI\_215 Beschichtungen in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes.

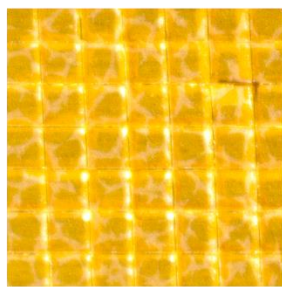
Die mit TF9207 modifizierten Beschichtungen weisen tendenziell höhere Schichtdicken auf, als die mit RGC39A gefüllten. Das ist überwiegend auf die

## 5 Ergebnisse und Diskussion

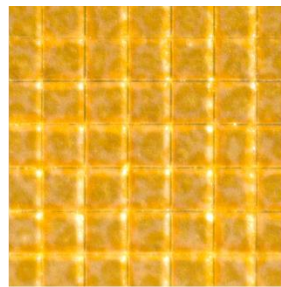
eingestellte Nassfilmdicke des Applikators und nicht auf die Füllstoffe zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Messwertabweichung entspricht dies einer mittleren Schichtdicke der modifizierten Systeme von ca. 30 µm. Der Einsatz der Füllstoffe führt folglich zur tendenziellen Zunahme der Schichtdicken im Vergleich zur ungefüllten PBI\_215-Beschichtung (vgl. Abbildung 44).

### 5.4.2 Adhäsion am Aluminiumsubstrat

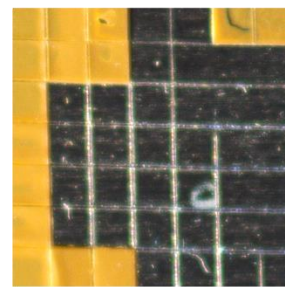
Die Untersuchungen der Haftfestigkeit der mit PTFE (TF9207) modifizierten PBI\_215-Beschichtungen zeigen bis zu einer Konzentration von 12 Vol.-% sehr gute Haftergebnisse. Bei 18 Vol.-% TF9207 nimmt die Schichtadhäsion am Aluminiumsubstrat aber signifikant ab. Abbildung 102 zeigt die einzelnen Gitterschnitte der PBI-Beschichtungen in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes mit den jeweiligen Gitterschnittkennwerten.



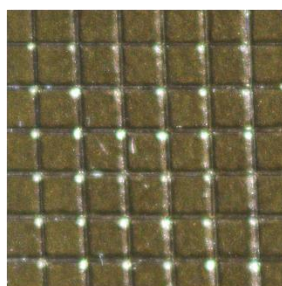
PBI\_215\_6TF9207  
GK: 0 → "sehr gut"



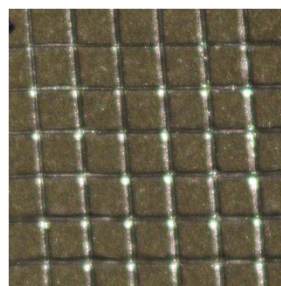
PBI\_215\_12TF9207  
GK: 0 → "sehr gut"



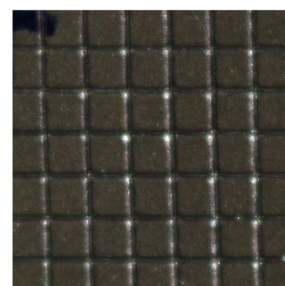
PBI\_215\_18TF9207  
GK: 5 → "mangelhaft"



PBI\_215\_6RGC39A  
GK: 0 → "sehr gut"



PBI\_215\_12RGC39A  
GK: 0 → "sehr gut"



PBI\_215\_18RGC39A  
GK: 0 → "sehr gut"

Abb. 102: Gitterschnitte der mit PTFE (TF9207) und Graphit (RGC39A) modifizierten PBI-Beschichtungen in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes mit dem jeweiligen Gitterschnittkennwert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Durch die hohe Konzentration (18 Vol.-%) und die Antihafteigenschaften von TF9207 wird die Haftung der PBI-Matrix am Substrat verschlechtert. Die schlechte Haftung resultiert ebenfalls durch vermehrte PTFE-Agglomerate an der Grenzschicht (Abbildung 103a). Bei der PBI-Beschichtung mit 18 Vol.-% Graphit ist überwiegend die PBI-Matrix an der Grenzschicht (Abbildung 103b).

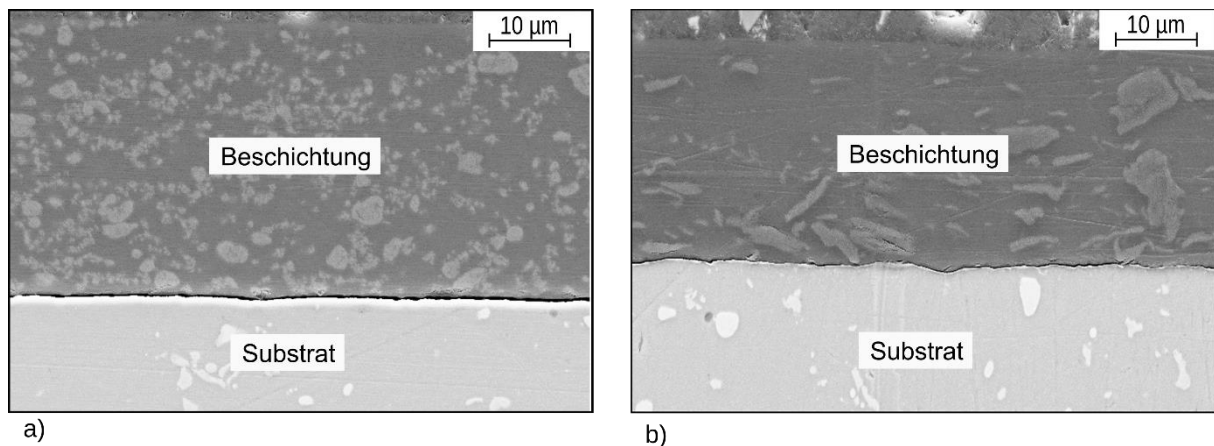


Abb. 103: REM-Aufnahmen der Beschichtungsschliffe a) PBI\_215\_18TF9027 und b) PBI\_215\_18RGC39A.

Grundsätzlich haften Teflon-Beschichtungen (PTFE) z.B. bei Kochutensilien gut an Metallen. Hierbei bedarf es einer Oberflächenbehandlung oder -funktionalisierung des Substrates bzw. eines Haftvermittlers (Primer) [133, 134]. Eine andere Möglichkeit zur Haftverbesserung von PTFE ist der Einsatz von Bindemitteln, wie z.B. PAI [135]. Als Füllstoff in einer Polymermatrix führen jedoch hohe PTFE-Konzentrationen zu einer Abnahme der Haftfestigkeit an metallischen Oberflächen [128].

Die mit Graphit (RGC39A) modifizierten PBI\_215-Beschichtungen weisen sehr gute Adhäsion (GK:0) am Aluminiumsubstrat auf. Durch die systematische Erhöhung des Graphitgehaltes bis 18 Vol.-% werden keine negativen Auswirkungen auf die Anhaftung der Beschichtungen am Aluminiumsubstrat festgestellt.

### 5.4.3 Mechanische Eigenschaften

Die Messungen der Eindringhärte an füllstoffmodifizierten Beschichtungen sind nur mit einer gewissen Unsicherheit interpretierbar. Diese hängen vielmehr von der impaktierten Fläche durch den Vickers-Indenter ab. Trifft der Indenter z.B. das PTFE, so wird eine deutlich geringere Härte gemessen. Bis auf das System mit 12 Vol.-%

## 5 Ergebnisse und Diskussion

% TF9207 weisen die Beschichtungen eine Eindringhärte auf, die auf einem ähnlichen Niveau wie die der ungefüllten PBI\_215-Beschichtung ( $H_{IT} \approx 830$  MPa) liegt (Abbildung 104).

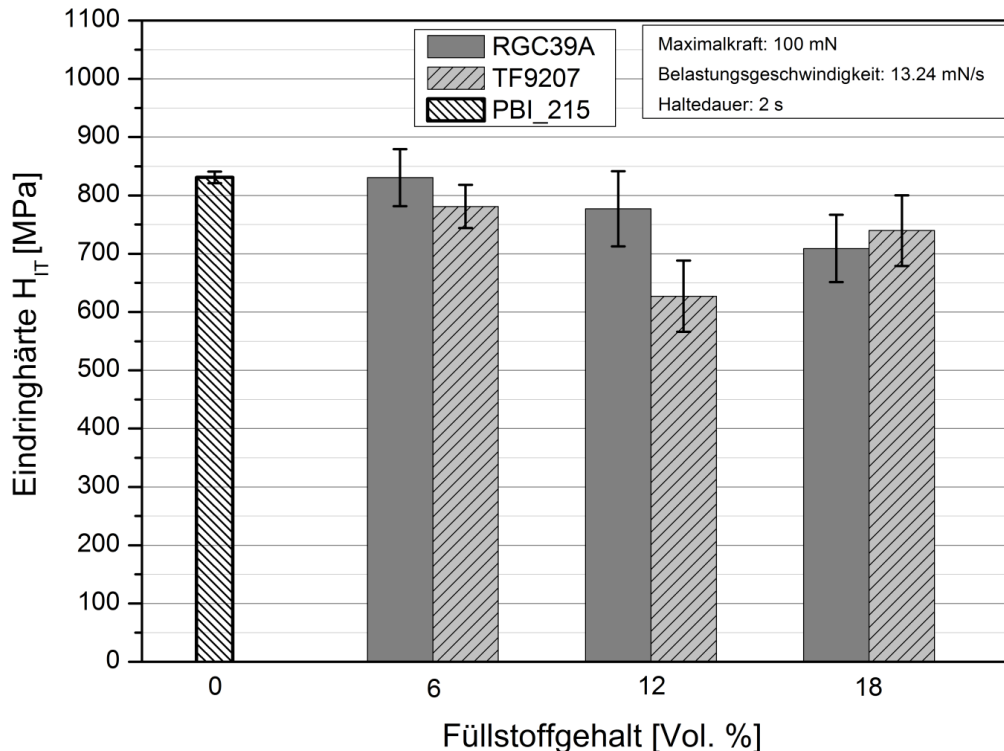


Abb. 104: Eindringhärten in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenanteiles von Graphit (RGC39A) und PTFE (TF9207). Temperung bei 215 °C. PBI\_215 stellt den Referenzwert dar.

Durch die zuvor erwähnte Problematik der Härtemessung und der damit einhergehenden Streuung der Ergebnisse lässt sich im Mittel aber kein signifikanter Einfluss der Füllstoffe auf die Eindringhärte feststellen.

### 5.4.4 Tribologische Eigenschaften

#### Kratzwiderstand

Die ermittelte kritische Last der modifizierten PBI-Beschichtungen in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenanteiles zeigt Abbildung 105. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die kritische Last der Beschichtungen mit PTFE (TF9207) bis zu einem Füllstoffvolumenanteil von 12 % doppelt so hoch ist wie die mit Graphit (RGC39A). Bei 18 Vol.-% TF9207 nimmt die kritische Last deutlich ab, was auf die schlechte Adhäsion der Schicht zum Substrat zurückzuführen ist.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

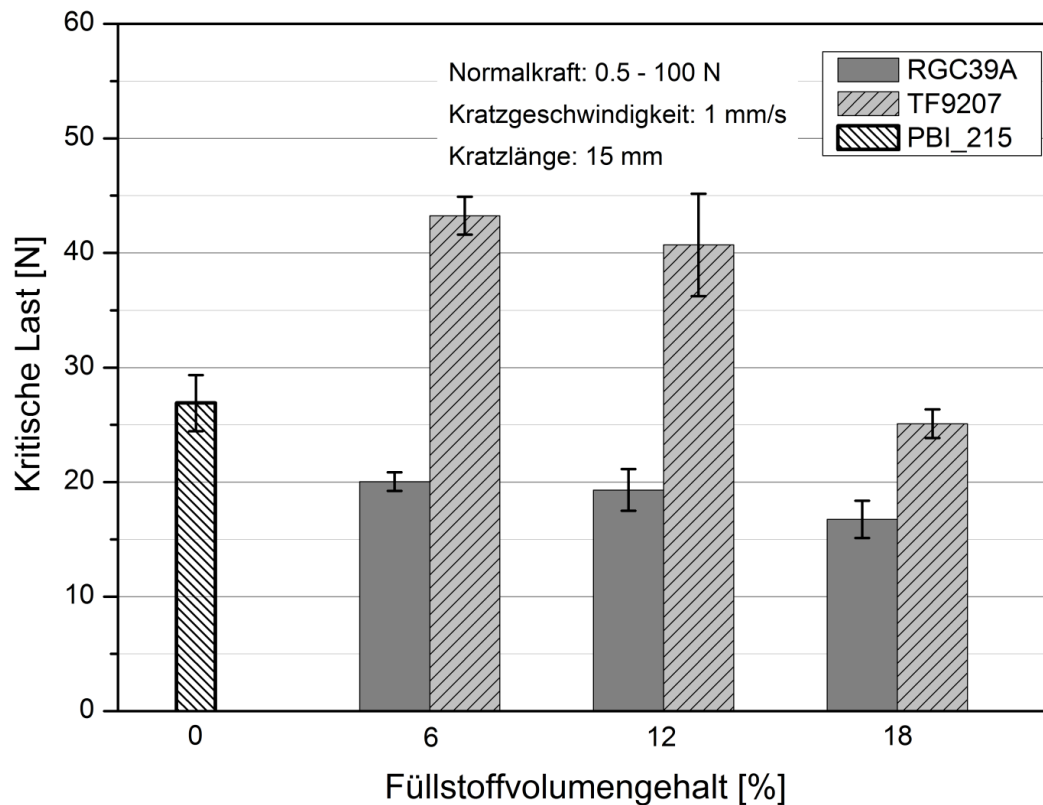


Abb. 105: Einfluss des Füllstoffvolumengehaltes von Graphit (RGC39A) und PTFE (TF9207) auf den Kratzwiderstand der Beschichtungen. Temperung bei 215 °C. PBI\_215 stellt den Referenzwert dar.

Der lamellenartige Aufbau des Graphits führt zu einem vorzeitigen Versagen der Schicht. Innerhalb der Graphitschichten liegen starke, kovalente Bindungen vor. Zwischen den Schichten wirken jedoch nur schwache van-der-Waals-Bindungen, die leicht gespalten werden können. Die einzelnen Schichten können also leicht gegeneinander verschoben werden [136 - 138]. Sobald die Kratznadelspitze mit den einzelnen Graphitlamellen in Kontakt kommt, werden diese großflächig aus der Matrix herausgerissen und es kommt zu einem Versagen der Schicht. In Abbildung 106 ist das Versagen der PBI\_215\_18RGC39A Beschichtung nach einer Kratzuntersuchung zu sehen. An der Bruchkante ist eine lamellenartige Struktur zu erkennen, die auf die schichtartige Graphitstruktur zurückgeführt werden kann (Abbildung 106b).



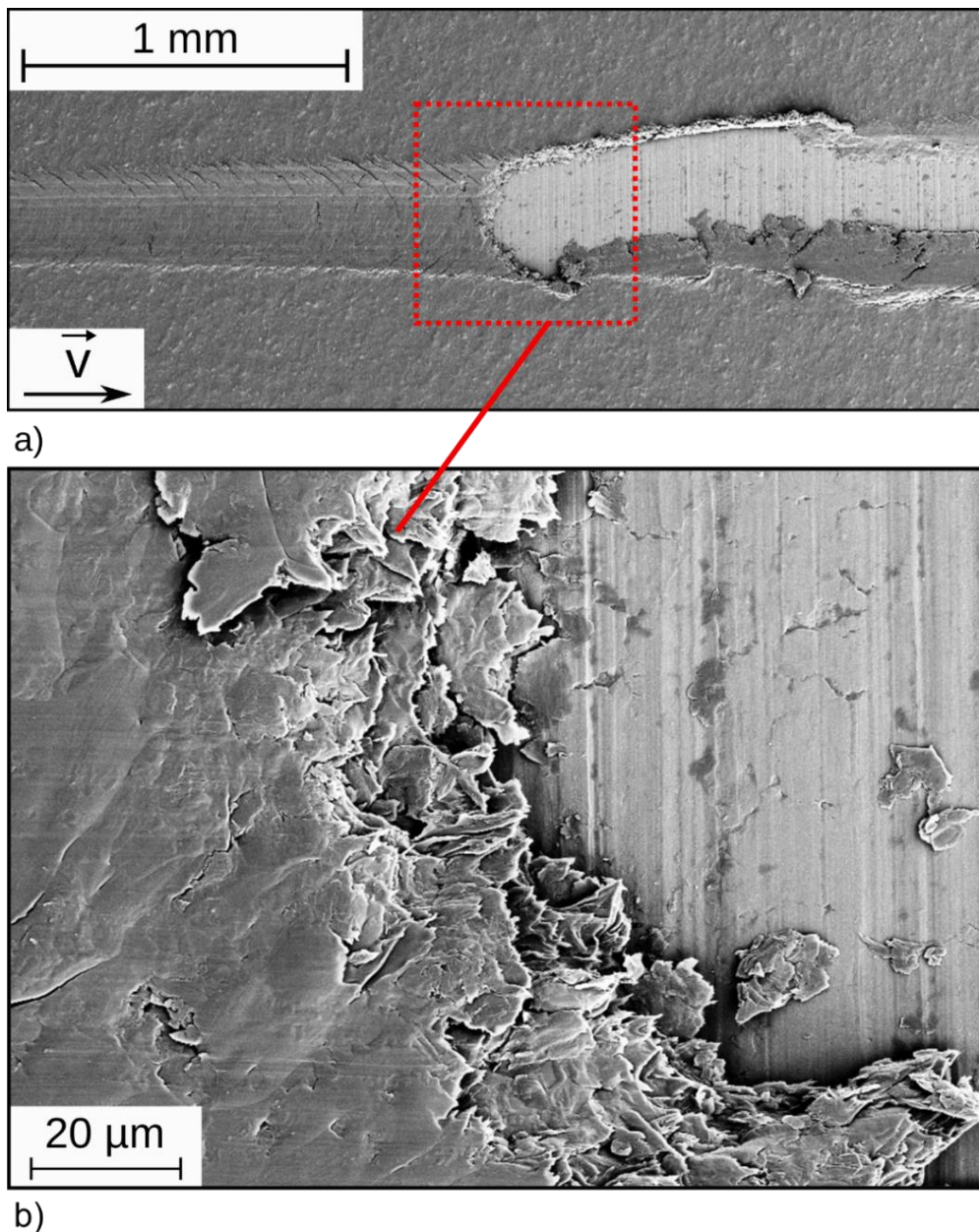


Abb. 106: REM-Aufnahme a) Übersicht des erzeugten Kratzers in PBI\_215\_18RGC39A, b) detaillierte Darstellung des Schichtversagens ( $F_N \approx 18 \text{ N}$ ). Der Pfeil gibt die Bewegungsrichtung der Kratznadel wider.

Anders verhält es sich mit den PTFE-Partikeln. Diese haben eine sphärische Form und werden von der Matrix besser umschlossen. Mit der Kraftaufbringung durch die Kratznadel neigen die PTFE-Partikel eher zu einer plastischen Verformung und werden nicht aus der Matrix herausgerissen. Die plastische Verformung kann zur besseren Dämpfung der eingebrachten Kraft führen, so dass die Kratzbeständigkeit der modifizierten PBI-Beschichtung verbessert wird.

### **Gleitverschleiß - Einfluss der Füllstoffe**

Aufbauend auf Forschungsprojekten wie „Innovative Leichtbaulösungen für ultraleichte, schnell laufende Maschinenelemente mit integrierten Tribo- und Dämpfungsfunktionen“ (FKZ: 03X3022) und „Hochtemperaturbeständige Polymer-Beschichtungen für tribologische Anwendungen“ an PAI-Beschichtungen [65, 139] konzentriert sich diese Arbeit auf die traditionellen Festschmierstoffe PTFE (TF9207) und Graphit (RGC39A). Ergebnisse obiger Forschungsarbeiten zeigen deutliche Verbesserungen der tribologischen Leistungsfähigkeit der Beschichtungen durch den Einsatz von Füllstoffen, die in der Gesamtheit einen maximalen Volumen- bzw. Gewichtsanteil von 23 bzw. 30 % aufwiesen.

Abbildung 107 zeigt die in dieser Arbeit für PBI ermittelten Daten der spezifischen Verschleißrate der modifizierten PBI\_215-Beschichtungen in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehalts an PTFE (TF9207) und Graphit (RGC39A). Beide Füllstoffe weisen einen gegensätzlichen Einfluss auf den Verschleißwiderstand der Beschichtung auf. Mit zunehmendem Volumengehalt an Graphit (RGC39A) sinkt die Verschleißrate. Im Gegensatz dazu steigt diese mit der Zunahme an PTFE (TF9207). Verglichen mit der ungefüllten PBI\_215-Beschichtung ( $w_s = 4,04 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ ) weist nur das System mit 18 Vol. % RGC39A ( $w_s = 3,13 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ ) eine tendenziell niedrigere spezifische Verschleißrate auf.

Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen die Abhängigkeit der spezifischen Verschleißrate vom Volumengehalt des RGC39A- und TF9207-Füllstoffes. Die spezifische Verschleißrate bei 6 und 12 Vol.-% TF9207 liegt auf einem ähnlichen Niveau. Mit einem höheren Füllstoffgehalt an TF9207 nimmt der Verschleiß jedoch merklich zu ( $w_s$  von ungefüllten PTFE liegt bei  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  [22]). Durch die Zugabe von RGC39A verbessert sich die Verschleißbeständigkeit insbesondere beim Übergang von 6 auf 12 Vol.-% Graphit.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

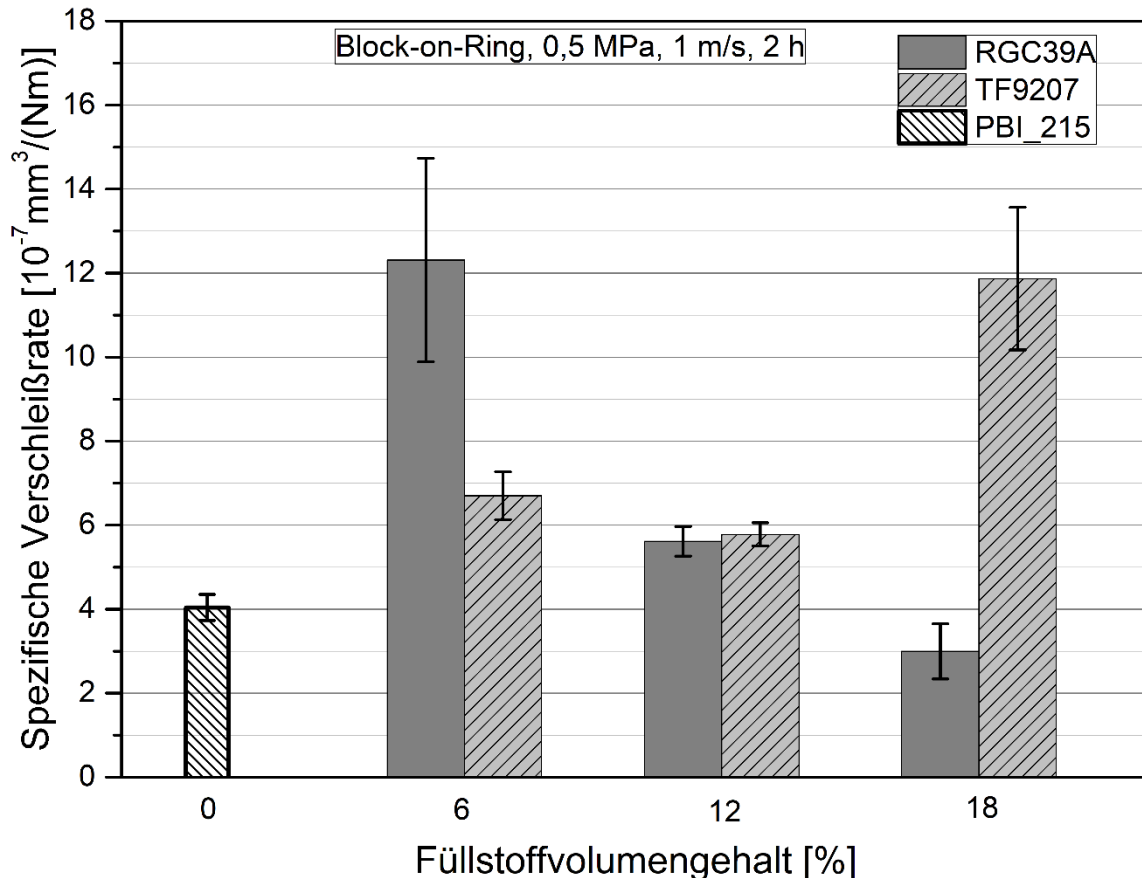


Abb. 107: Spezifische Verschleißrate der PBI\_215-Beschichtung in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes an Graphit (RGC39A) und PTFE (TF9207). PBI\_215 stellt den Referenzwert dar.

Die dazugehörigen Reibungskoeffizienten sind in Abbildung 108 ebenfalls in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehaltes aufgezeichnet. Mit zunehmendem Füllstoffvolumengehalt sinken die Reibungskoeffizienten. Der niedrigste Reibungskoeffizient ( $\mu = 0,26$ ) stellt sich bei der PBI\_215-Beschichtung mit 18 Vol.-% TF9207 ein. Er liegt unter dem Reibungskoeffizienten der ungefüllten PBI\_215 Beschichtung ( $\mu = 0,33$ ).

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die ungefüllte PBI\_215 Beschichtung tendenziell bessere Gleitverschleißigenschaften als die füllstoffmodifizierten Beschichtungen besitzt. Ein möglicher Grund dafür kann das relativ niedrige Belastungskollektiv (pv-Produkt) von 0,5 MPa und 1 m/s sein. Bei diesen Untersuchungsparametern findet möglicherweise keine ausreichende Tribofilmbildung durch die eingesetzten Festschmierstoffe statt. Des Weiteren kann aber auch eine



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Füllstoffkombination aus Graphit und PTFE die tribologische Leistungsfähigkeit der PBI\_215-Beschichtung verbessern.

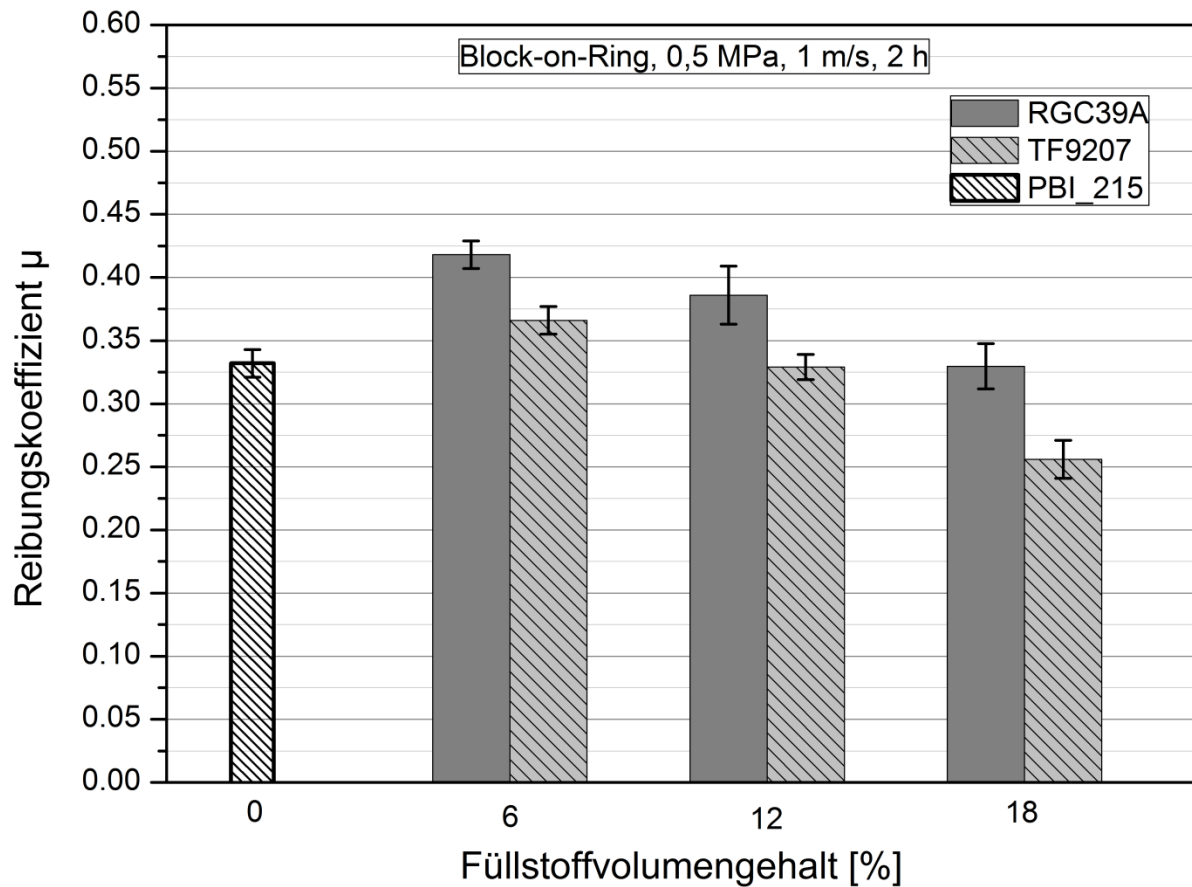


Abb. 108: Reibungskoeffizient in Abhängigkeit des Füllstoffvolumengehalts an Graphit (RGC39A) und PTFE (TF9207) der PBI\_215-Beschichtung. PBI\_215 stellt den Referenzwert dar.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Gleitverschleißprüfung bei 0,5 MPa und 1 m/s wird folgend eine PBI\_215-Beschichtung mit einer hybriden Füllstoffkombination aus PTFE und Graphit hergestellt und untersucht. Die spezifische Verschleißrate und der Reibungskoeffizient von PBI\_215\_6TF9207 liegen auf einem ähnlichen Niveau wie bei PBI\_215\_12TF9207. Eine höhere Konzentration als 12 Vol.-% an TF9207 führt zu hohem Verschleiß und verschlechtert zugleich die Adhäsion der Beschichtung. Das RGC39A führt mit erhöhter Konzentration zur Verbesserung des Verschleißwiderstandes und zu einem ähnlichen Reibungskoeffizienten. *Gilardi* stellte bei Polystyrol eine signifikante Reduzierung der Verschleißrate durch die Zugabe von 20 Gew.-% (entspricht 12 Vol.-% beim PBI-System) an Graphit fest. Eine weitere

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Erhöhung der Graphitkonzentration führte dabei lediglich zu marginalen Verbesserungen [141]. Identische Ergebnisse wurden von *Shang et al.* an PEEK-Graphit-Compounds festgestellt [141]. Somit werden 6 Vol.-% TF9207 und 12 Vol.-% RGC39A für die Füllstoffkombination der PBI\_215 Beschichtung ausgewählt.

Im folgenden Abschnitt werden Gleitverschleißprüfungen bei systematisch erhöhten Prüfparametern untersucht und diskutiert. Dazu werden folgende Systeme vergleichend betrachtet:

- PBI\_215
- PBI\_215\_18RGC39A
- PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A
- PBI\_6TiO<sub>2</sub>\_6RGC39A\_6ZnS
- PAI-Stand der Technik
- Duratron CU60 (Kommerzielle PBI-Referenz als Halbzeug)

Die PBI\_215-Beschichtung stellt die Referenz zu den füllstoffmodifizierten PBI- und PAI-Beschichtungen und dem Duratron CU60 (gesintertes PBI-Halbzeug ohne Füllstoffe der Fa. Quadrant) dar. Der Stand der Technik für PAI ist ein Beschichtungscompound und wird aktuell als Kolbenschaft- und Gleitlagerbeschichtung eingesetzt. Das Beschichtungssystem PBI\_215\_6TiO<sub>2</sub>\_6RGC39A\_6ZnS wird aufbauend auf den Arbeiten von *Rasheva* hergestellt. Diese Füllstoffkombination führt bei den PAI-Systemen zu einer guten tribologischen Leistungsfähigkeit [65]. Die PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung stellt die ausgewählte Füllstoffkombination nach den zuvor durchgeführten tribologischen Untersuchungen an füllstoffmodifizierten PBI\_215-Beschichtungen dar. Wegen der guten Verschleißigenschaften wird die PBI\_215\_18RGC39A ebenfalls in die Untersuchungen mit einbezogen.

### **Gleitverschleißprüfungen bei systematisch erhöhten Prüfparametern**

Abbildung 109 zeigt die spezifischen Verschleißraten der untersuchten Systeme in Abhängigkeit der Prüfparameter (pv-Wert mit Druck p, Geschwindigkeit v).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Bei einem pv-Wert von 0,5 MPa m/s liegen die Verschleißraten von PBI\_215 und PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A auf einem identischen Niveau ( $w_s \approx 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ). Die Verschleißrate der mit Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Graphit (RGC39A) und Zinksulfid (ZnS) modifizierten PBI-Beschichtung liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie das kommerzielle PBI Duratron CU60 und die PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik, jedoch höher als bei PBI\_215 und PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A. Das System PBI\_215\_18RGC39A weist bei dem pv-Wert von 0,5 MPa m/s die niedrigste spezifische Verschleißrate ( $w_s = 3,13 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ) auf.

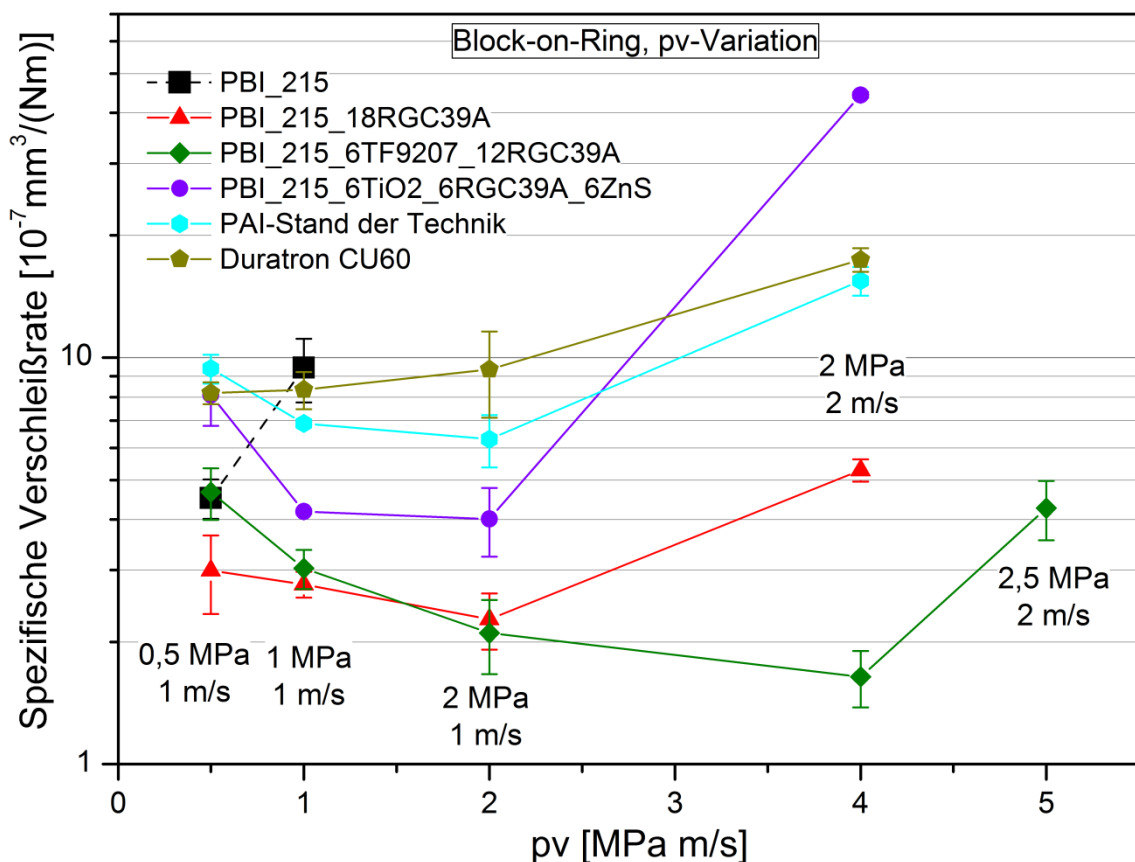


Abb. 109: Spezifische Verschleißraten in Abhängigkeit der pv-Variation von Beschichtungssystemen und Duratron CU 60.

Mit der Erhöhung der Prüfparameter auf  $pv = 1 \text{ MPa m/s}$  nehmen die Verschleißraten der Beschichtungssysteme außer bei PBI\_215 und Duratron CU60 ab. Die spezifischen Verschleißraten der füllstoffmodifizierten PBI-Beschichtungen liegen hierbei deutlich unter dem der PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik. Die ungefüllte PBI\_215-Beschichtung versagt jedoch bei  $pv = 1 \text{ MPa m/s}$ . Die REM-Aufnahmen (Abbildung 110) zeigen stark ausgeprägte Verschleißrillen sowie ein

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Schicht- und Grenzflächenversagen in der Verschleißspur. Der Verschleißkennwert von PBI\_215 bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  stellt einen Anhaltswert dar. Um eine Verschleißmessung durchzuführen, ohne dabei das Aluminiumsubstrat zu kontaktieren, wurde die Prüfdauer von 4 Stunden auf 10 Minuten reduziert.

Durch die fehlenden Festschmierstoffe der PBI\_215-Beschichtung wirken überwiegend abrasive Verschleißmechanismen. Diesen Belastungen kann die Schicht nicht standhalten und versagt. Mit dem zunehmenden Verschleiß nimmt die Schichtdicke kontinuierlich ab und die Delaminierung bzw. das Grenzflächenversagen schreitet voran [28]. Eine Volumenverlustmessung nach dem Versuch (selbst nach 1 Stunde Prüfdauer) ist mit der optischen Profilometrie nicht möglich, weil die Delaminierung der Schicht extrem ausgeprägt ist. In Abbildung 111 ist die profilometrische 3D-Aufnahme der PBI\_215-Probe nach 1 Stunde Prüfdauer bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  dargestellt.

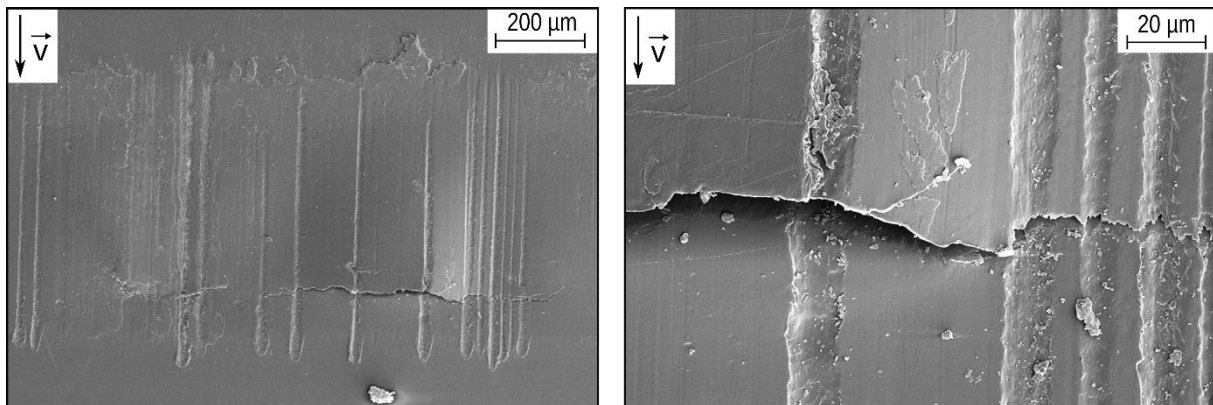


Abb. 110: Verschleißspur von PBI\_215 bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$ . Links: Übersichtsaufnahme. Rechts: Detaillierte Aufnahme der Abrasivspuren und des Schichtversagens.

Abbildung 112 verdeutlicht die nicht realisierbare Verschleißvolumenmessung durch die Verschleißspurtopographie der PBI\_215-Probe nach einer Gleitverschleißuntersuchung bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  (Prüfdauer 1 Stunde).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

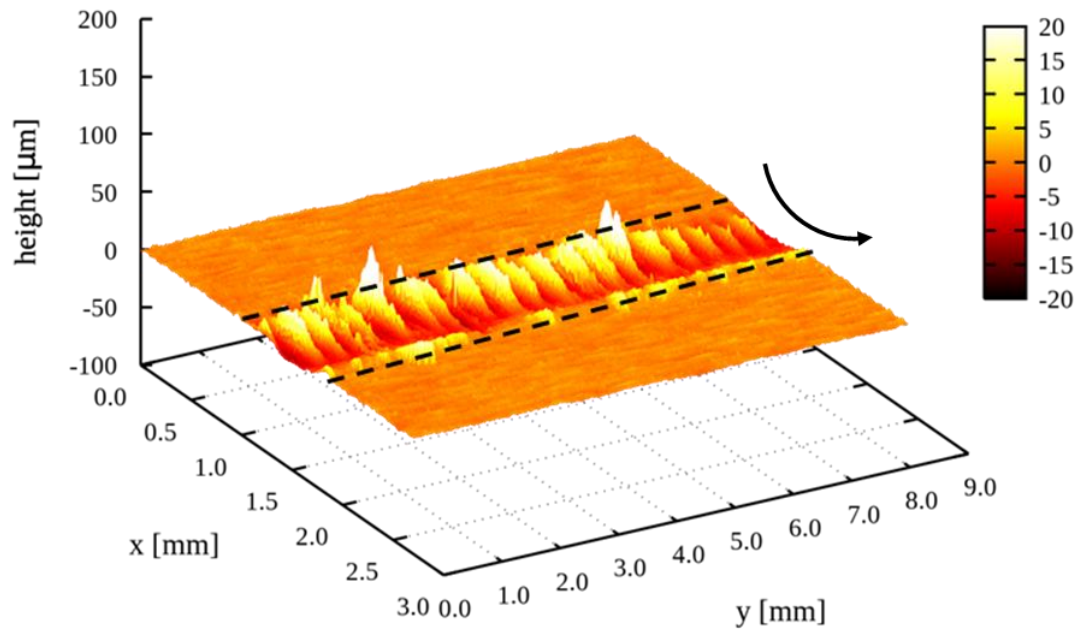


Abb. 111: Profilometrische Aufnahme der PBI\_215 Probe nach 1 Stunde Prüfdauer bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$ . Der Bereich zwischen den beiden Strichlinien stellt die Verschleißspur dar. Der gerundete Pfeil stellt die Drehrichtung des ringförmigen Gegenkörpers dar.

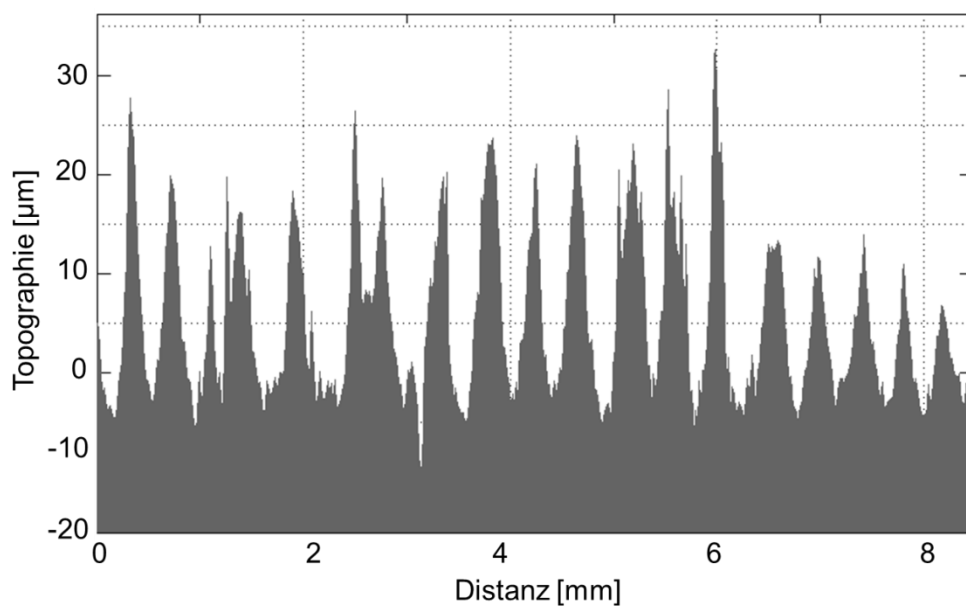


Abb. 112: Topographie der Verschleißspur der PBI\_215 Probe nach 1 Stunde Prüfdauer bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  dar.

Bei einer stark ausgeprägten Delaminierung der Schicht führt die optische Volumenverlustmessung zur Ermittlung eines falschen Verschleißvolumens, weil die Delaminierung ein größeres Höhenprofil als die wahre Verschleißoberfläche aufweist.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Durch die ebenfalls fehlenden Festschmierstoffe im Duratron CU60 wird mit der Parametererhöhung auf  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  eine tendenziell steigende spezifische Verschleißrate ermittelt. Im Gegensatz dazu führt die Erhöhung des Drucks bei den füllstoffmodifizierten Beschichtungen zur Verschleißreduzierung. *Zhu et al.* stellten ebenfalls bei graphitgefüllten Harzsystemen wie auch beim reinen Graphit eine tendenzielle Verschleißreduzierung mit Erhöhung des Druckes fest [142]. Tribologische Untersuchungen an festschmierstoffmodifizierten Polyimid-Kompositen und ungefülltem Polyimid zeigten eine Reduzierung der spezifischen Verschleißrate sowie des Reibungskoeffizienten durch die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit und des Druckes [143, 144]. Ein weiterer möglicher Grund hierfür kann ein besser ausgeprägter Tribofilm auf dem 100Cr6-Gegenkörper sein. *Gosvami et al.* stellten bei Gleitverschleißuntersuchungen von Zinkdithiophosphat einen Zusammenhang zwischen der Druckerhöhung und der Tribofilmdicke fest. Die Tribofilmdicke nahm dabei exponentiell mit der Druckerhöhung beim gleichzeitigen Anstieg der Systemtemperatur zu [145]. Die exemplarische Analyse entstandener Tribofilme durch die Prüfparametervariation der PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung erfolgt im Anschluss an die Ergebnispräsentation.

Bei  $p_v = 2 \text{ MPa m/s}$  weisen alle Systeme, bis auf das Duratron CU60, tendenziell niedrigere Verschleißraten als bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  auf. Das PBI\_215\_6TiO2\_6RGC39A\_6ZnS und PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik weisen ein leicht ausgeprägtes Grenzflächenversagen in den Verschleißspuren auf. Das Grenzflächenversagen von PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik ist in der Abbildung 113 dargestellt

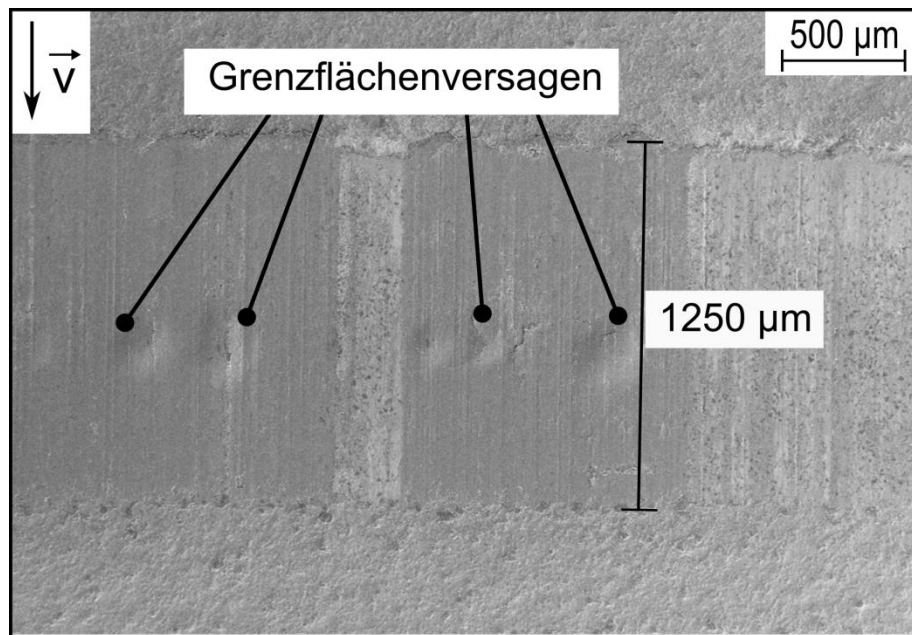


Abb. 113: Verschleißspur PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik nach Gleitverschleißuntersuchung bei  $p_v = 2 \text{ MPa}$   $m/s$  mit sichtbaren Grenzflächenversagen.

Eine deutliche Erhöhung der spezifischen Verschleißrate, bis auf bei dem System PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A ( $w_s = 1,64 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ), wird bei allen Systemen ab einen  $p_v$ -Wert von  $4 \text{ MPa}$   $m/s$  festgestellt. Alle Beschichtungen bis auf PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A weisen ein Grenzflächenversagen aufgrund der zunehmenden Schichtabtragung auf. Bei Duratron CU60 erfolgt nach ca. 10 Minuten die automatische Sicherheitsabschaltung der Prüfmaschine durch einen Anstieg des Reibungskoeffizienten auf ca. 0,8. Anders als bei den dünnen Beschichtungen auf dem Aluminiumsubstrat kommt es durch die hohe Reibung und gleichzeitig schlechter Wärmeabfuhr der 5 mm dicken Duratron CU60-Probe zu einem hohen Temperaturanstieg. Einen Anhaltspunkt dazu liefern die Anlassfarben des Metalls. Demnach liegt die Gegenkörpertemperatur des 100Cr6-Ringes bei ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Erst nach einer weiteren Erhöhung der Prüfparameter auf  $p_v = 5 \text{ MPa}$   $m/s$  nimmt die spezifische Verschleißrate von PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A zu, liegt jedoch auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau ( $w_s = 4,26 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ). Ein identisches Verhalten wurde an Polyimid/PTFE/ $\text{WS}_2$ -Kompositen von *Song et al.* festgestellt. Bei einer Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit von 1,5 auf 2  $m/s$  nahm der Verschleiß zu. Des Weiteren kam es dabei zum oxidativen Versagen des Tribofilms [143]. Ab  $p_v = 6$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

MPa m/s versagte das PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A-System unmittelbar nach Beginn des Versuches, so dass keine weiteren pv-Variationen untersucht wurden.

Mit den systematisch durchgeführten Untersuchungen werden die guten tribologischen Eigenschaften von PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A- und PBI\_215\_18RGC39A-Beschichtungen aufgezeigt. Verglichen mit der PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik und Duratron CU60 weisen die neuen PBI-Beschichtungen eine bessere Verschleißbeständigkeit auf.

Nachfolgend sind in Abbildung 114 die Reibungskoeffizienten der untersuchten Systeme in Abhängigkeit der pv-Werte dargestellt.

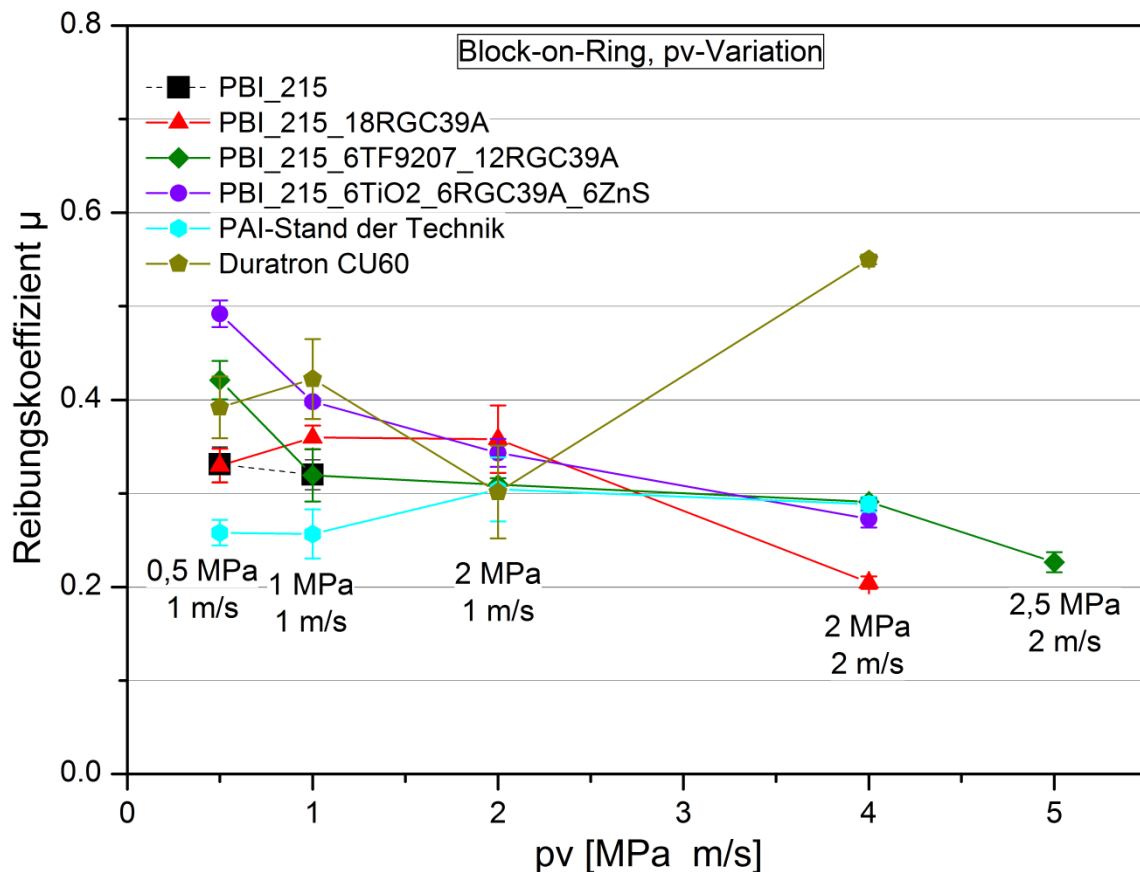


Abb. 114: Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der pv-Variation von Beschichtungssystemen und Duratron CU 60.

Den niedrigsten Reibungskoeffizienten bei  $pv = 0,5 \text{ MPa m/s}$  weist die PAI-Beschichtung nach dem Stand der Technik mit  $\mu = 0,26$  auf. Ein Grund dafür sind zusätzlich in der Schicht eingesetzte Additive, die die Reibung aber auch den



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Verschleiß der Beschichtung deutlich reduzieren [146]. Ein identisch hergestelltes PAI-System ohne die verwendeten Additiven versagt bereits bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$ .

Trotz der fehlenden Festschmierstoffe weist PBI\_215 einen relativ niedrigeren Reibungskoeffizienten von  $\mu = 0,33$  auf. Lediglich die PBI\_215\_18RGC39A Beschichtung besitzt einen Reibungskoeffizienten, der auf dem Niveau von PBI\_215 liegt. Somit kann keine Verbesserungen im Reibverhalten durch den Einsatz von Füllstoffen bei  $p_v = 0,5 \text{ MPa m/s}$  erzielt werden. Die ermittelten Ergebnisse verdeutlichen, dass erst ab einer gewissen tribologischen Belastung die Festschmierstoffe ihre Schmierwirkung entfalten. Mit der Erhöhung der Prüfparameter weisen alle PBI-basierten Beschichtungen einen niedrigeren Reibungskoeffizienten als bei  $p_v = 0,5 \text{ MPa m/s}$  auf. Nur die PAI-Beschichtung und Duratron CU60 zeigen bei höheren  $p_v$ -Werten einen mehr oder weniger ansteigenden Reibungskoeffizienten. Der höchste Reibungskoeffizient ( $\mu = 0,55$ ) stellt sich bei Duratron CU60 ab  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  ein.

Abbildung 115 stellt die Verschleißspuren von Duratron CU60 nach der Verschleißprüfung bei  $p_v = 2$  und  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  dar.

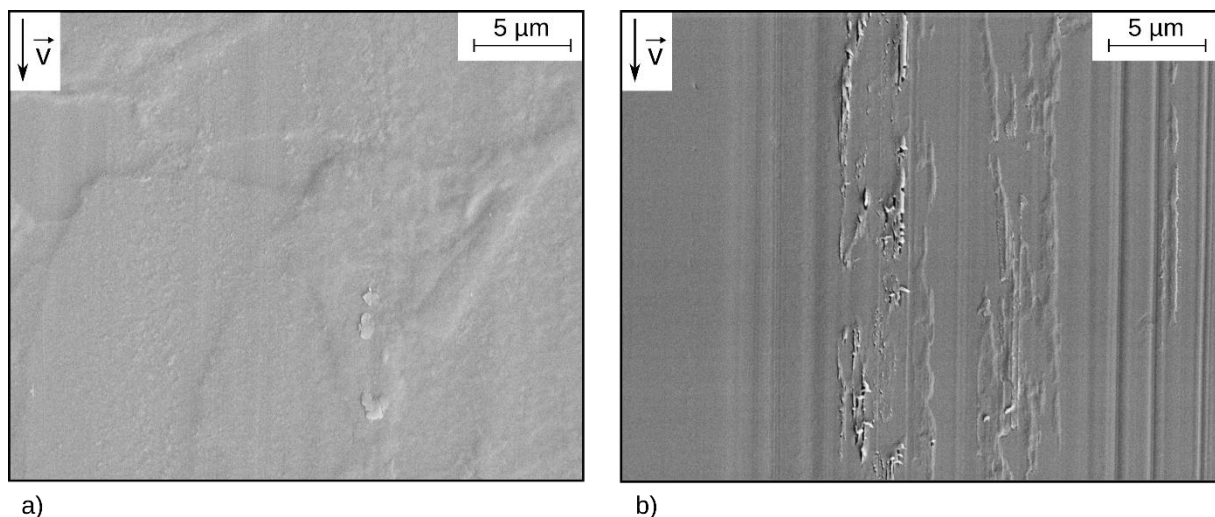


Abb. 115: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von Duratron CU60 bei a)  $p_v = 2$  und bei b)  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$ .

Die Verschleißspuren unterscheiden sich deutlich. Nach der Untersuchung bei  $p_v = 2 \text{ MPa m/s}$  ist eine glatt gebügelte Verschleißoberfläche zu sehen (Abbildung 115a). Nach der Prüfung bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  sind abrasiv erzeugte Riefen und teilweise

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Oberflächenzerrüttungen zu erkennen (Abbildung 115b), die möglicherweise durch den Temperaturanstieg entstehen.

Im Folgenden wird das Verschleiß- und Reibverhalten des Beschichtungssystems PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A bei den jeweiligen  $p_v$ -Werten näher analysiert. Abbildung 116 zeigt REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A in Abhängigkeit der  $p_v$ -Belastung.

Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Verschleißspuren auf den Prüfkörpern mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit und Pressung weniger Oberflächenzerrüttungen bzw. abrasive Verschleißriefen aufweisen. In der Verschleißspur nach  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  (Abbildung 116d) ist überwiegend kompaktierter Abrieb zu erkennen. Die Verschleißspur nach der Prüfung bei  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$  zeigt nur minimale Abrasivspuren und eine überwiegend glatt gebügelte Verschleißfläche (Abbildung 116e). Die abrasiv wirkenden Verschleißmechanismen, insbesondere bei  $p_v = 0.5$  und  $1 \text{ MPa m/s}$ , können lediglich durch die Rauheitsspitzen des Gegenkörpers entstehen. Die eingesetzten Festschmierstoffe TF9027 und RGC39A besitzen keine abrasiven Eigenschaften.

Nachfolgend werden die verwendeten 100Cr6-Gegenkörper der jeweiligen  $p_v$ -Variation von PBI\_215\_6TF\_12RGC39A-Beschichtung betrachtet. Abbildung 117 zeigt die Oberfläche des Gegenkörpers mit dem aufgebauten Tribofilm sowie dessen Referenzoberfläche nach einem Versuch bei  $p_v = 0,5 \text{ MPa m/s}$ . Der Tribofilm auf dem Gegenkörper ist nur minimal ausgeprägt, wie die Abbildung 117 (rechts) verdeutlicht. Die metallische Gegenkörperoberfläche weist nur in den tieferen Rauheitstälern Ablagerungen des Abriebs auf. Während der gesamten Untersuchung findet folgend ein überwiegender Polymer-Metallkontakt statt. Der Reibungskoeffizient von  $\mu \approx 0,42$  bestätigt, dass die eingesetzten Festschmierstoffe keinen bzw. einen negativen Einfluss auf das Reibverhalten bei einem  $p_v$ -Wert von  $0,5 \text{ MPa m/s}$  haben und nicht zu ihrer Entfaltung kommen. Die gemessene Temperatur unter dem Prüfkörper während der Untersuchung beträgt ca.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion

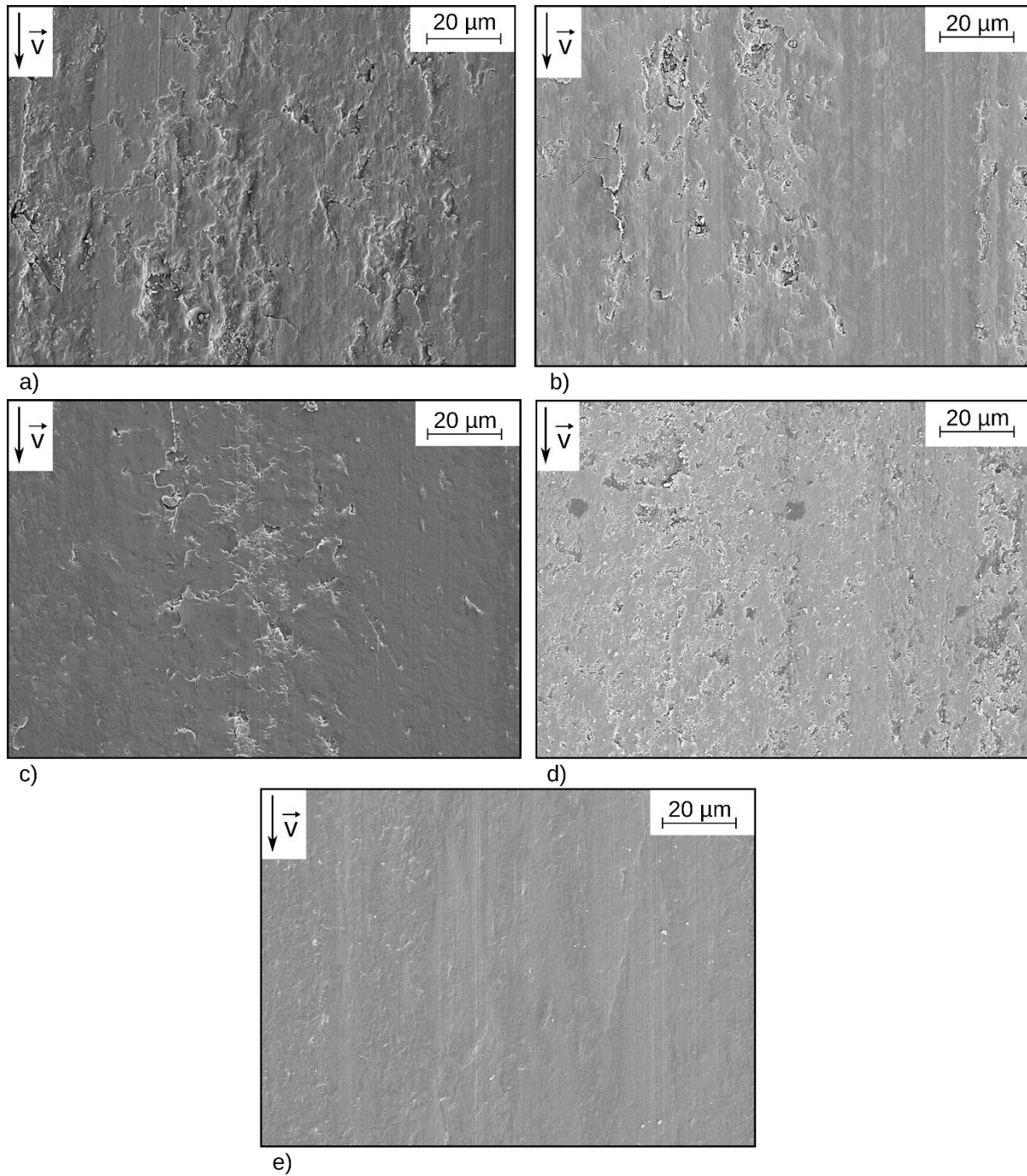


Abb. 116: Verschleißspuren von PBI\_215\_6TF\_12RGC39A nach a)  $p_v = 0,5$ , b)  $p_v = 1$ , c)  $p_v = 2$ , d)  $p_v = 4$  und e)  $p_v = 5$  MPa m/s.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

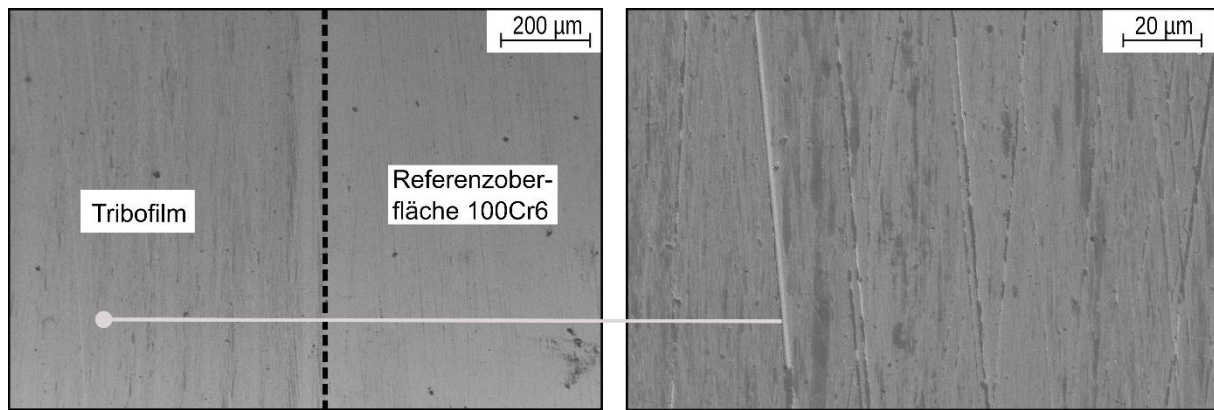


Abb. 117: REM-Aufnahme des Gegenköperringes nach Gleitverschleißuntersuchung von PBI\_6TF9207\_12RGC39A bei  $p_v = 0,5$  MPa m/s. Links: Übersicht des aufgebauten Tribofilms im Vergleich zu der Referenzoberfläche des Stahlringes; Rechts: die detaillierte Aufnahme des aufgebauten Tribofilms.

Mit der Erhöhung des Druckes auf 1 MPa ( $p_v = 1$  MPa m/s) sind deutliche Ablagerungen auf dem Gegenköperring zu erkennen (Abbildung 118). Diese Ablagerungen befinden sich nicht mehr innerhalb der Rauheitstäler des Gegenkörpers sondern bedecken auch teilweise dessen Rauheitsspitzen. Hierdurch entsteht ein Mischkontakt zwischen der Beschichtung, dem Metall und dem Tribofilm. Dabei wird der Tribofilm aus der Matrix- und dem Festschmierstoffabrieb gebildet. Die Reduzierung des Reibungskoeffizienten im Vergleich zu  $p_v = 0,5$  MPa m/s um ca. 25% ( $\mu = 0,32$ ) und die gleichzeitige Verbesserung des Verschleißwiderstandes um ca. 30% verdeutlichen den Einfluss des entstandenen Tribofilms. Bei diesen Prüfparametern entfalten die eingesetzten Festschmierstoffe ihre Schmierwirkung. Der entstandene Tribofilm zeigt jedoch lokale Inhomogenität. An einigen Stellen der Gegenkörperoberfläche sind große Ablagerungen des Tribofilms zu erkennen (Abbildung 118 rechts). Diese großen lokalen Ablagerungen haben eine Dicke von ca. 500 nm (gemessen mit Laserscanning Mikroskop). Zum einem wird durch diese Ablagerungen ein abrasives Einwirken des Gegenkörpers auf die Beschichtung verhindert, zum anderen nimmt die adhäsive Verschleißkomponente zu. Diese hat zur Folge, dass die großen Ablagerungen auf dem Gegenkörper instabil sind und wiederkehrend abgebaut werden. Während der Untersuchung wurde eine Temperatur von ca. 54 °C gemessen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

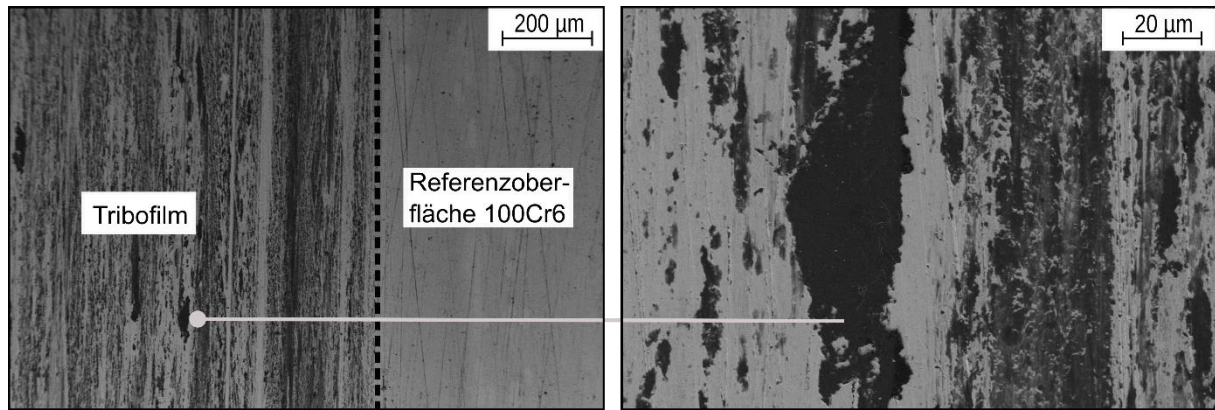


Abb. 118: REM-Aufnahme des Gegenköperringes nach Gleitverschleißuntersuchung von PBI\_6TF9207\_12RGC39A bei  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$ . Links: Übersicht des aufgebauten Tribofilms im Vergleich zu der Referenzoberfläche des Stahlringes; Rechts: die detaillierte Aufnahme des aufgebauten Tribofilms.

Eine weitere Erhöhung des Druckes auf 2 MPa ( $p_v = 2 \text{ MPa m/s}$ ) führt zu einer tendenziellen Homogenität der Tribofilmschicht auf dem Gegenkörper (Abbildung 119). Die Ablagerungen bedecken im Vergleich zu  $p_v = 1 \text{ MPa m/s}$  einen Großteil der Gegenkörperoberfläche. Die großen lokalen Ablagerungen des Tribofilms auf der Gegenkörperoberfläche sind reduziert vorhanden. Die maximale Dicke der lokalen Ablagerung beträgt dabei ca. 200 nm (gemessen mit Laserscanning Mikroskop). Die spezifische Verschleißrate wird durch die weitere Druckerhöhung um ca. 30 % auf  $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  reduziert. Die gemessene Temperatur liegt bei ca. 60 °C. Der Reibungskoeffizient bleibt nahezu unverändert bei  $\mu = 0,31$ .

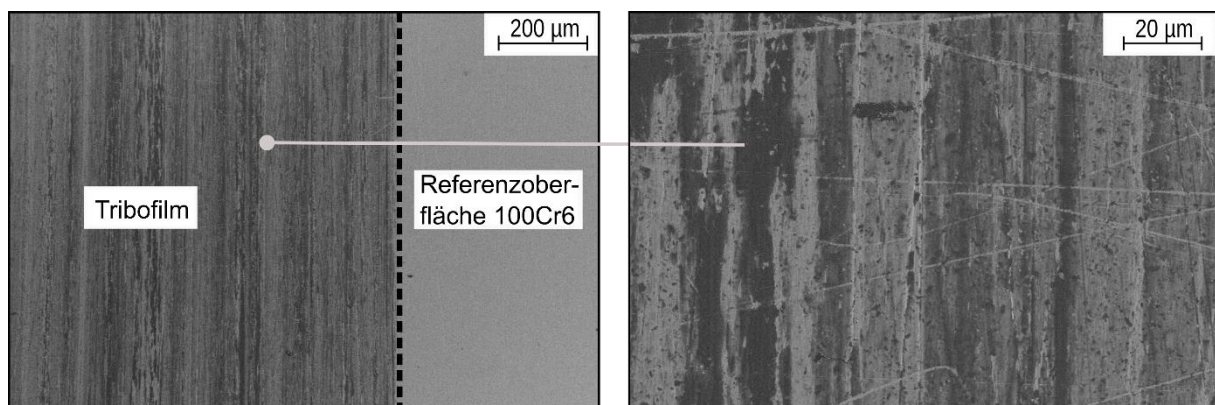


Abb. 119: REM-Aufnahme des Gegenköperringes nach Gleitverschleißuntersuchung von PBI\_6TF9207\_12RGC39A bei  $p_v = 2 \text{ MPa m/s}$ . Links: Übersicht des aufgebauten Tribofilms im Vergleich zu der Referenzoberfläche des Stahlringes; Rechts: die detaillierte Aufnahme des aufgebauten Tribofilms.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Das Minimum der spezifischen Verschleißrate der PBI\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung stellt sich bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  ein. Abbildung 120 zeigt einen homogen ausgebildeten Tribofilm auf der Gegenkörperoberfläche. Die detaillierte Aufnahme (Abbildung 120 rechts) zeigt eine nahezu komplette und gleichmäßige Bedeckung des Gegenkörpers mit dem Tribofilm. Größere lokale Ablagerungen des Tribofilms, wie bei  $p_v = 1$  und  $2 \text{ MPa m/s}$ , sind auf dem Gegenkörper nicht zu erkennen. Durch die nahezu komplette Bedeckung des Gegenkörperringes mit dem Tribofilm findet überwiegend ein Polymer-Tribofilm-Kontakt während der tribologischen Prüfung statt. Die gemessene Temperatur unter dem Prüfkörper liegt bei ca.  $70 \text{ °C}$ . Der Reibungskoeffizient liegt auf identischen Niveau wie bei  $p_v = 1$  und  $2 \text{ MPa m/s}$ .

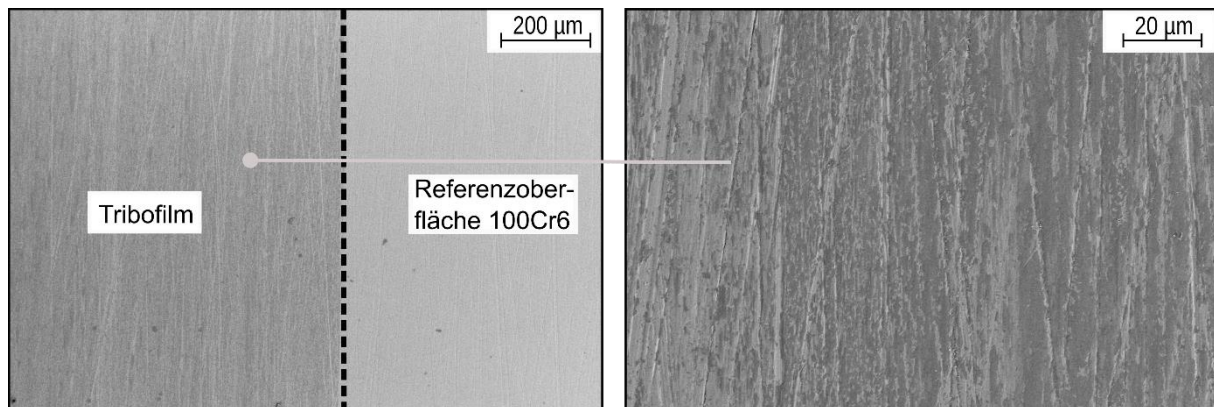


Abb. 120: REM-Aufnahme des Gegenkörperringes nach Gleitverschleißuntersuchung von PBI\_6TF9207\_12RGC39A bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$ . Links: Übersicht des aufgebauten Tribofilms im Vergleich zu der Referenzoberfläche des Stahlringes; Rechts: die detaillierte Aufnahme des aufgebauten Tribofilms (Tribofilmdicke  $42 \text{ nm}$ , gemessen mit Laserscanning Mikroskop).

Eine weitere Prüfparametererhöhung auf  $p_v = 5$  ( $2,5 \text{ MPa} \cdot 2 \text{ m/s}$ ) führt zu einer Inhomogenität des Tribofilms und einer Erhöhung der Temperatur auf ca.  $90 \text{ °C}$ . Abbildung 121 zeigt eine ungleichmäßig bedeckte Gegenkörperoberfläche. In der detaillierten Darstellung des Tribofilms (Abbildung 121 rechts) sind größere lokale Ablagerungen sowie unbedeckte Metalloberflächen des Gegenkörpers zu erkennen. Diese ähneln den Tribofilmen bei  $p_v = 1$  und  $p_v = 2 \text{ MPa m/s}$  (Abbildungen 118 und 119). Durch die Parametererhöhung steigt die spezifische Verschleißrate bei gleichzeitiger Verringerung des Reibungskoeffizienten auf  $\mu = 0,22$ . Verglichen mit

## 5 Ergebnisse und Diskussion

dem Reibungskoeffizienten bei  $p v = 0,5 \text{ MPa m/s}$  ( $\mu = 0,42$ ) kommt es zu einer signifikanten Reduzierung von ca. 50 % auf  $\mu = 0,22$ .

Eine nähere Betrachtung der entstandenen Tribofilme bei den jeweiligen  $p v$ -Werten lässt darauf schließen, dass die tribologische Leistungsfähigkeit wesentlich von deren Bildung auf dem Gegenkörper abhängt. Zudem hat die Temperatur, die mit den Parametererhöhungen ansteigt, einen erheblichen Einfluss.

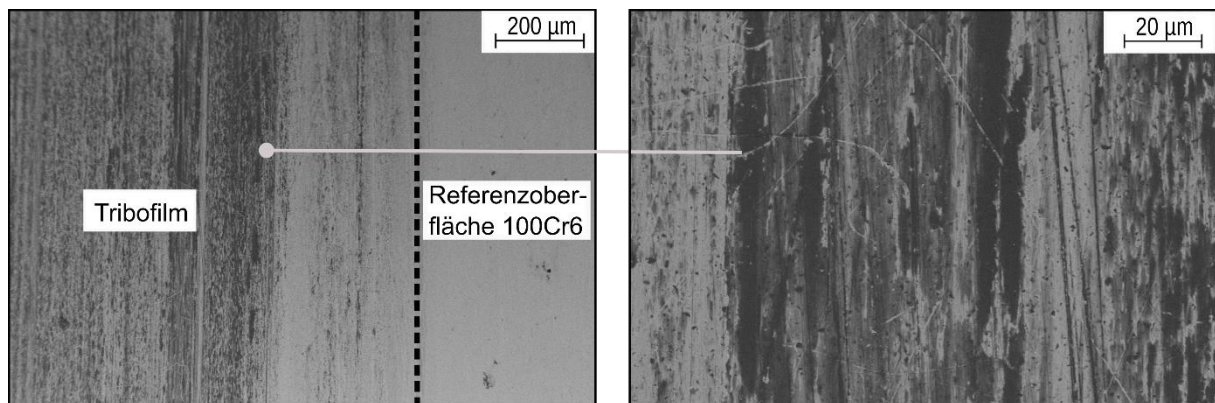


Abb. 121: REM-Aufnahme des Gegenköperringes nach Gleitverschleißuntersuchung von PBI\_6TF9207\_12RGC39A bei  $p v = 5 \text{ MPa m/s}$ . Links: Übersicht des aufgebauten Tribofilms im Vergleich zu der Referenzoberfläche des Stahlringes; Rechts: die detaillierte Aufnahme des aufgebauten Tribofilms (Tribofilmdicke 142 nm, gemessen mit Laserscanning Mikroskop).

Zur weiteren Charakterisierung der jeweiligen Tribofilme wurden quantitative Grauwertanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die visuelle Wahrnehmung der Tribofilmbeschaffenheit aus den Mikroskopieaufnahmen. In Abbildung 122 sind die anteilig (Prozent) mit Tribofilm bedeckten Gegenkörperoberflächen sowie die dazugehörigen spezifischen Verschleißraten in Abhängigkeit der Prüfparameter für das System PBI\_6TF9207\_12RGC39A gegenübergestellt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

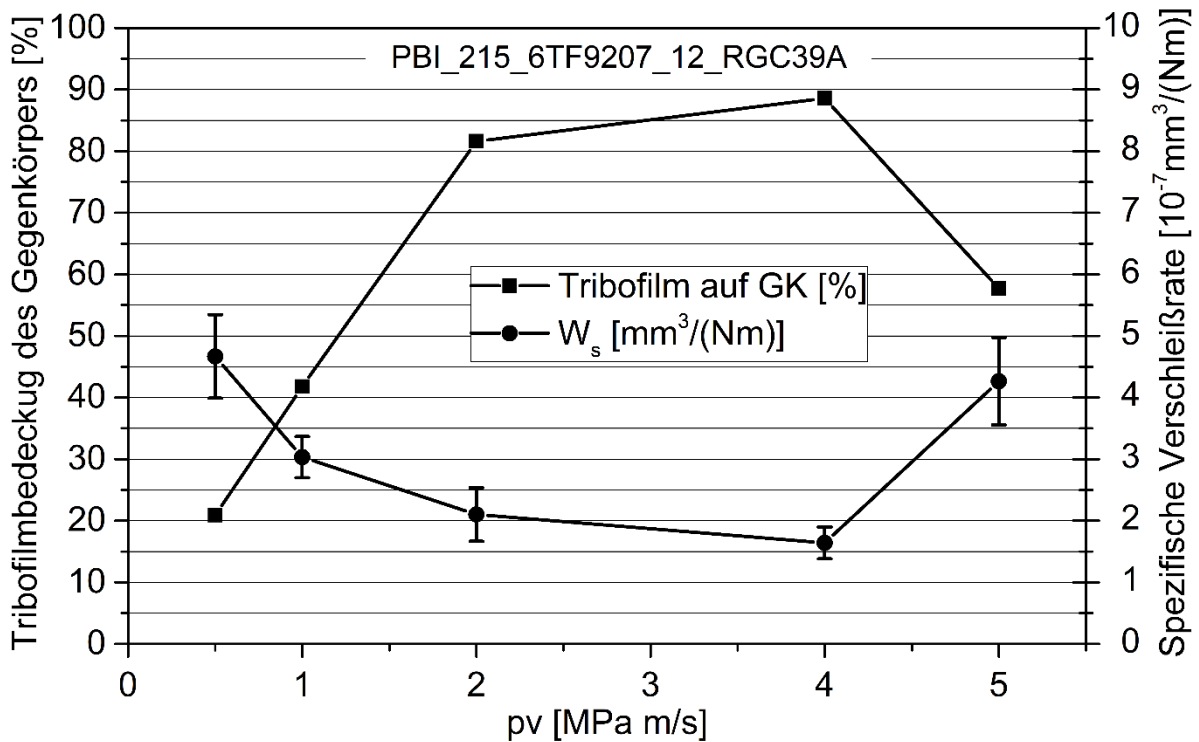


Abb. 122: Tribofilmbedeckung der Gegenkörperoberflächen (Tribofilm auf GK) sowie die dazugehörigen spezifischen Verschleißraten ( $w_s$ ) in Abhängigkeit der Prüfparameter.

Aus der Darstellung geht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Tribofilmbedeckung auf dem Gegenkörper und der dazugehörigen spezifischen Verschleißrate hervor. Im niedrigen Lastbereich ( $pv = 0,5$  MPa m/s) bedeckt der Tribofilm ca. 20 % der Gegenkörperfläche und weist gleichzeitig den höchsten Verschleiß der PBI\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung auf. Mit der Prüfparametererhöhung auf  $pv = 2$  MPa m/s erfolgt eine signifikante Zunahme der Gegenkörperbedeckung auf ca. 80 % einhergehend mit abnehmenden Verschleiß. Mit weiterem Anstieg der Prüfparameter auf  $pv = 4$  MPa m/s erreicht die Gegenkörperbedeckung das Maximum (ca. 89 %) und gleichzeitig die niedrigste Verschleißrate. Nach den Gleitverschleißprüfungen bei  $pv = 5$  MPa m/s nimmt die Tribofilmbedeckung des Gegenkörpers stark ab und führt zum deutlichen Anstieg des Verschleißes.

Eine weitere Untersuchung zur Dicke der entstandenen Tribofilme bei  $pv = 4$  und 5 MPa m/s erfolgt am konfokalen Laserscanning-Mikroskop. Anhand der Topographie des entstandenen Tribofilms nach  $pv = 5$  MPa m/s wird ein inhomogener Aufbau des



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tribofilms festgestellt, welcher in der Dicke stark variiert. Die maximale Dicke einzelner Tribofilm-Segmente ( $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$ ) beträgt ca. 573 nm. Bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  wird eine deutlich homogenere Tribofilmdicke mit vereinzelt Maximaldicken von 50 nm ermittelt. Somit kann festgehalten werden, dass es nur bis zu einer bestimmten Prüfparametererhöhung (hier bis  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$ ) zu einem Optimum der Tribofilmdicken kommt.

Weitere Analysen am konfokalen Laserscanning-Mikroskop ermöglichen die Ermittlung der Stufenhöhe zwischen der Referenzoberfläche des Gegenkörpers (Abbildung 123, Bereich 2) und dem darauf aufgebauten Tribofilm (Abbildung 123, Bereich 1). In den jeweiligen Bereichen erfolgt eine Mittelwertbildung der Oberflächenhöhe. Die anschließende Subtraktion der beiden gemittelten Höhwerte ergibt die Stufenhöhe, die dann wiederum einer durchschnittlichen Tribofilmdicke entspricht. Abbildung 123 stellt diesen Analyseschritt graphisch dar. Nach dem Versuch bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  wird eine durchschnittliche Tribofilmdicke von 42 nm ermittelt. Die durchschnittliche Tribofilmdicke nach  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$  beträgt 142 nm und ist somit deutlich dicker als bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$ .



Abb. 123: Ausgewählte Bereiche zur Ermittlung der Stufenhöhe zwischen Bereich 1 (Tribofilm) und Bereich 2 (Referenzoberfläche 100Cr6) nach  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  Untersuchung.

Durch die Tribofilmdicken-Analyse kann der höhere Verschleiß bei  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$  im Vergleich zu  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  wie folgt interpretiert werden:

Eine zunehmende Tribofilmdicke, die deutlich über den Rauheitsspitzen des Gegenkörpers liegt, führt zu einem instabilen Tribofilm. Dieser wird leichter vom Gegenkörper wieder abgetragen. Der Kontakt erfolgt hierbei überwiegend zwischen den Maxima des Tribofilms und der Beschichtung. Aufgrund des konzentrierten Drucks auf den Maxima des Tribofilms findet ein Polymer-Tribofilm-Kontakt statt, der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

wahrscheinlich durch den Tribofilmabtrag zur Überlagerung von Gleit- und Rollreibung (Tribofilmabrieb als frei bewegliche Zwischenschicht) führt. Dies kann auch ein Indiz für den sinkenden Reibungskoeffizienten bei  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$  sein. Durch den kontinuierlichen Wiederaufbau des Tribofilms während des Gleitvorgangs wird das Beschichtungsmaterial aus der Probenoberfläche deutlich schneller abgetragen. Der anhaltende Wiederaufbau kann auf eine höhere Affinität des Polymers zu sich selbst als zum Metallgegenkörper zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu erfolgt bei  $p_v = 4 \text{ MPa m/s}$  durch die homogene Tribofilmbedeckung ohne große lokale Ablagerungen die Druckverteilung über eine größere Kontaktfläche. Die Reduzierung der lokalen Druckmaxima verhindert möglicherweise den Aufbau dicker Transferfilme, wie bei  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$ .

Die erhöhte Temperatur kann ebenfalls die Bildung des Tribofilms auf dem Gegenkörper beeinflussen. Bei jeder Prüfparametererhöhung werden Temperaturerhöhungen gemessen. Es scheint, dass die Tribofilmbildung temperaturabhängig ist. Erst ab einer Temperatur ( $> 50 \text{ °C}$ ) ist die PBI\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung in der Lage einen Tribofilm zu bilden. Die kontinuierliche Temperaturerhöhung durch eine Parametervariation führt zur optimalen Ausbildung des Tribofilms. Ab einer gewissen Temperatur ( $> 85 \text{ °C}$ ) wird das Optimum überschritten und die Tribofilmqualität, d.h. Tribofilmbedeckung des Gegenkörpers und die Homogenität der Tribofilmdicke, reduziert bzw. verschlechtert.

*Hashimoto et al.* ermittelten ebenfalls eine Verschleißzunahme bei dicken ausgeprägten Tribofilmen bei geschmierten Stahl-Stahl Paarungen [147].

Forschungsarbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Tribofilmbildung werden aktuell an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen Korrelationen zwischen der Tribofilmbildung und der Temperatur [148].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Tribofilmbildung wie bei vielen Polymer-Metall-Gleitpaarungen auch bei der PBI\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung kennzeichnend für die tribologische Leistungsfähigkeiten ist.

### Einfluss der Temperatur auf den Gleitverschleiß

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen der PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A-Beschichtung bei erhöhter Temperatur dargestellt. *Sharma et al.* stellten eine Zunahme des Verschleißes und des Reibungskoeffizienten am PBI-Halbzeug (Duratron CU60) bei Temperaturerhöhung fest [62]. Ausgehend von Werten für Raumtemperatur verdoppelte sich bei einer Temperaturerhöhung auf 150 °C und 200 °C jeweils der Verschleiß von Duratron CU60.

Die Prüfungen bei erhöhter Temperatur (maximal einstellbare Prüfstandtemperatur 130 °C) erfolgten an einem anderen System (Atlas TriboTester), das zwar ebenfalls nach dem Block-on-Ring-Prüfprinzip funktioniert, jedoch systemspezifische Messwerte generiert. Um die resultierenden Messwerte zu vergleichen, wurden ebenfalls Referenzmessungen bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) mit diesem Gerät durchgeführt.

Abbildung 124 stellt die spezifische Verschleißrate sowie den resultierenden Reibungskoeffizienten von PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A in Abhängigkeit der Prüftemperatur dar.

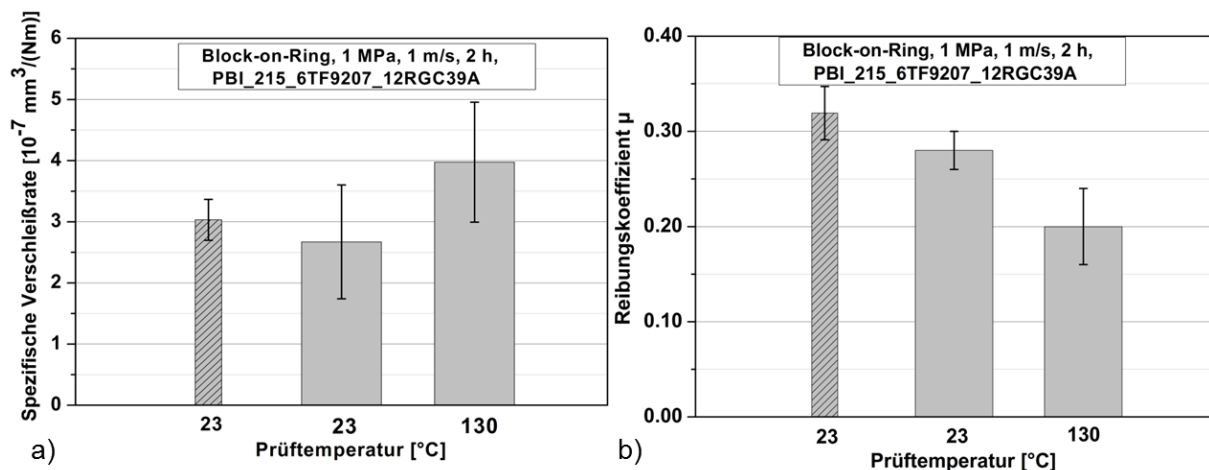


Abb. 124: Spezifische Verschleißrate (links) und resultierender Reibungskoeffizient (rechts) von PBI\_215\_6TF9207\_12RGC39A in Abhängigkeit der Prüftemperatur. Die bei Raumtemperatur zuvor gemessenen Werte mit der Maschine vom Typ Stehr (siehe Abbildung 109 und 114) wurden ebenfalls in das Diagramm (schraffierte Balken) aufgenommen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Mit der Prüftemperaturerhöhung auf 130 °C kommt es zu einer tendenziellen Zunahme der spezifischen Verschleißrate. Anders als beim Duratron CU60 bewirken die Festschmierstoffe eine Reduzierung des Reibungskoeffizienten [62]. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz von Festschmierstoffen die PBI-Beschichtung bessere tribologische Eigenschaften aufweist als das gesinterte PBI Duratron CU60. Tests mit zwei unterschiedlich konzipierten „Block-on-Ring“ Maschinen führen bei Raumtemperatur annähernd zu identischen Ergebnissen.

### Abrasion

Wegen der guten mechanischen und tribologischen Eigenschaften sowie der besten Adhäsion am Aluminiumsubstrat wird für die Abrasivverschleißprüfung das PBI\_280 als Matrixsystem ausgewählt. Zur weiteren Verbesserung des Abrasionswiderstandes von PBI\_280 werden Hartpartikel Titancarbid (TiC9100) in drei Konzentrationen (3, 5 und 8 Vol. %) eingesetzt. Das Ergebnis spiegelt sich in der Abbildung 125 wider. PBI\_280 stellt dabei das Referenzsystem dar.

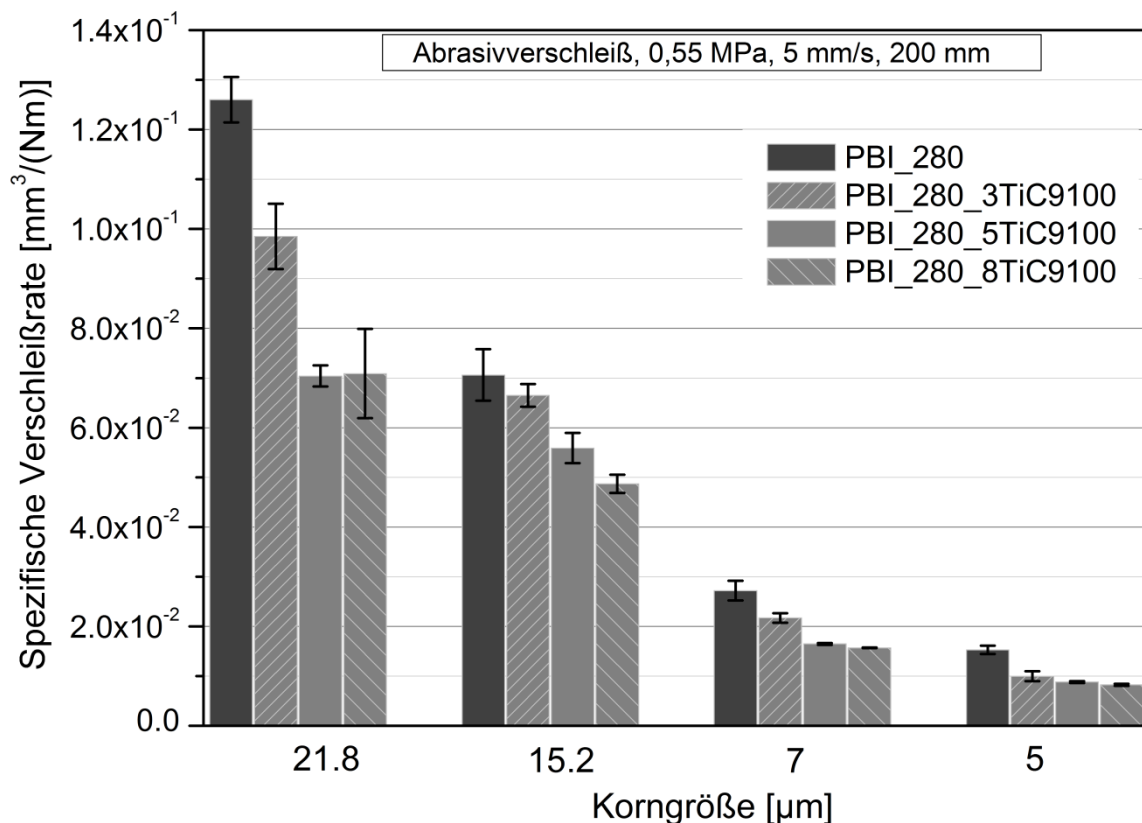


Abb. 125: Einfluss des Füllstoffvolumenanteiles von TiC9100 auf die spezifische Verschleißrate der PBI-Systeme in Abhängigkeit der Korngröße des SiC-Schleifpapiers.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Bei ungefüllten Beschichtungssystemen ist eine Verbesserung der spezifischen Verschleißrate mit der Abnahme der Korngröße des Schleifpapiers festgestellt worden. Verglichen mit der Referenz (PBI\_280) wird die abrasive Verschleißrate durch die Zugabe der Hartpartikel weiter reduziert.

Da die harten Titancarbid-Partikel teilweise aus der Beschichtung herausragen, werden diese primär dem Verschleißprozess ausgesetzt. Die hohe Härte der Partikel reduziert dadurch den Verschleiß der Beschichtungssysteme deutlich. Abbildung 126 stellt einen solchen TiC9100-Partikel, der in der PBI\_280\_8TiC9100 nach einer abrasiven Beanspruchung durch das Schleifpapier (Korngröße 21,8  $\mu\text{m}$ ) zur Hälfte freigelegt wurde, dar. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die TiC9100-Partikel die PBI-Matrix teilweise vor dem Eingriff der abrasiven Rauheitsspitzen des Schleifpapiers schützen und einen Teil der eingebrachten Energie durch Verschleiß absorbieren. *Durand et al.* stellten einen Einfluss der TiC-Partikelgröße auf den Abrasivwiderstand eines Exoxidharz-Systems fest. Während kleine TiC-Partikel (ca. 20  $\mu\text{m}$ ) zusammen mit dem Matrixabrieb entfernt wurden, bleiben größere Partikel in der Matrix eingebettet und schützten diese vor abrasivem Eingriff [148]. Anhand der abnehmenden spezifischen Verschleißraten (Abbildung 125) mit zunehmender Füllstoffkonzentration eignet sich das Titancarbid gut zur Verschleißreduzierung bei abrasiven Bedingungen. Ähnliche Verschleißreduzierungen durch die Zugabe von harten Siliciumcarbid-Partikeln (SiC) wurden bei epoxidharz-basierten Systemen festgestellt [150]. *Friedrich* stellte ebenfalls ähnliche Effekte bei Polyethylenterephthalat-Polyamid 6-Verbundwerkstoffen mit großen oder kleinen Glaskugeln fest [151].

Der Einfluss des Füllstoffvolumenanteiles von TiC9100 auf den Reibungskoeffizienten der PBI-Systeme in Abhängigkeit der Korngröße des SiC-Schleifpapiers ist in der Abbildung 127 zu sehen. Die Reibungskoeffizienten liegen dabei auf einem identischen Niveau, lediglich beim Schleifpapier mit der Korngröße von 21,8  $\mu\text{m}$  nehmen die gemessenen Reibungskoeffizienten durch die Erhöhung des Füllstoffvolumens tendenziell ab.

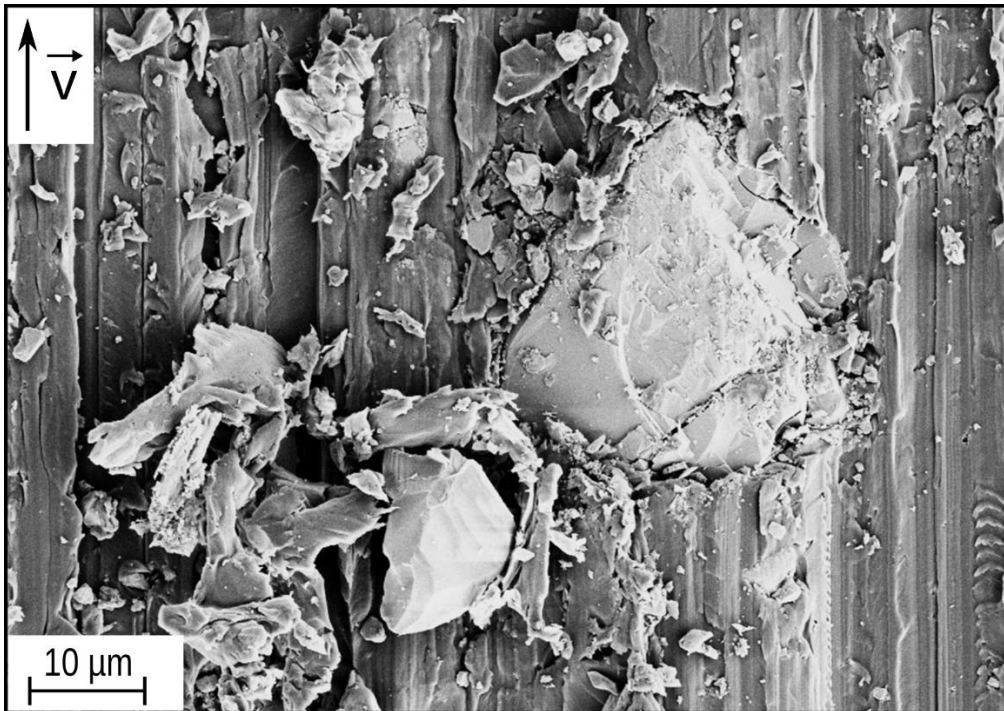


Abb. 126: Titancarbid-Partikel in PBI\_280\_8TiC9100 nach einer abrasiven Beanspruchung durch das Schleifpapier (Korngröße 21,8  $\mu\text{m}$ ).

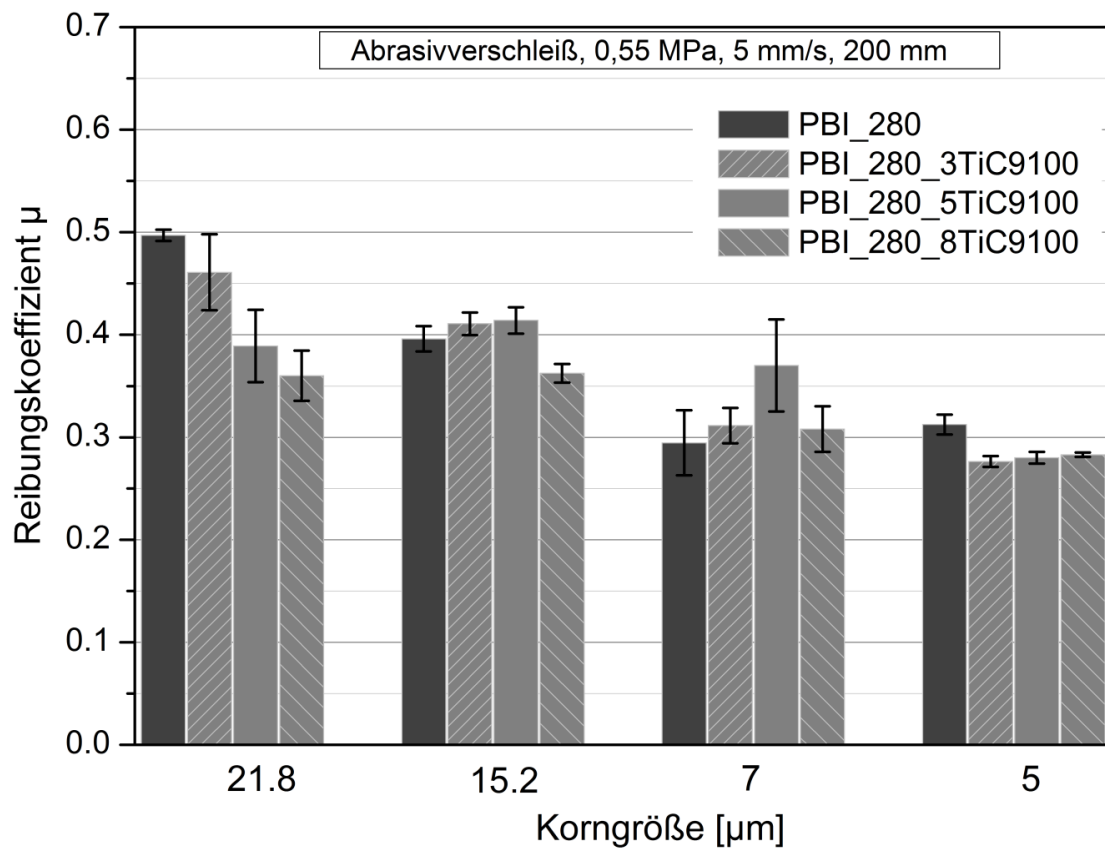


Abb. 127: Einfluss des Füllstoffvolumengehaltes von TiC9100 auf den Reibungskoeffizienten der PBI-Systeme in Abhängigkeit der Korngröße des SiC-Schleifpapiers.



### 5.5 Modell zur Bestimmung des Abrasivverschleißes

Tribologische Vorgänge werden von einer Vielzahl von chemischen und physikalischen Wechselwirkungen beeinflusst. Diese Wechselwirkungen sind nur unzureichend erforscht und sind ein Gegenstand der Grundlagenforschung. Es gibt daher keine geschlossene Theorie, um den Verschleiß zu berechnen. Die Berechnungen basieren auf Modellen, die durch empirisch ermittelte Ergebnisse aufgestellt werden. Zur Vorhersage von abrasivem Verschleiß wird in dieser Arbeit das Verschleißmodell nach Archard und Lancaster betrachtet [124, 125, 152 – 155].

Aus den Ergebnissen der Abrasivverschleißprüfungen (Kap. 5.5) geht eine Verschleißreduzierung durch die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit (Korngröße) des eingesetzten Schleifpapiers hervor. Bei abrasiven Verschleißmechanismen dringen die Rauigkeitsspitzen des härteren Materials (SiC-Schleifpapier) in die weichere Beschichtung ein und erzeugen Furchen. Die in der Gleitrichtung laufenden Furchen sind daher ein Merkmal des abrasiven Verschleißes. Für die Abschätzung des Verschleißes unter abrasiven Bedingungen wird ein Modell betrachtet, in dem alle Mikrokontakte an der harten Oberfläche eine Kegelform haben [1]. Nachfolgend wird ein Modell mit einem einzigen Mikrokontakt unter Normalkraftbelastung  $F_N$  betrachtet (Abbildung 128).

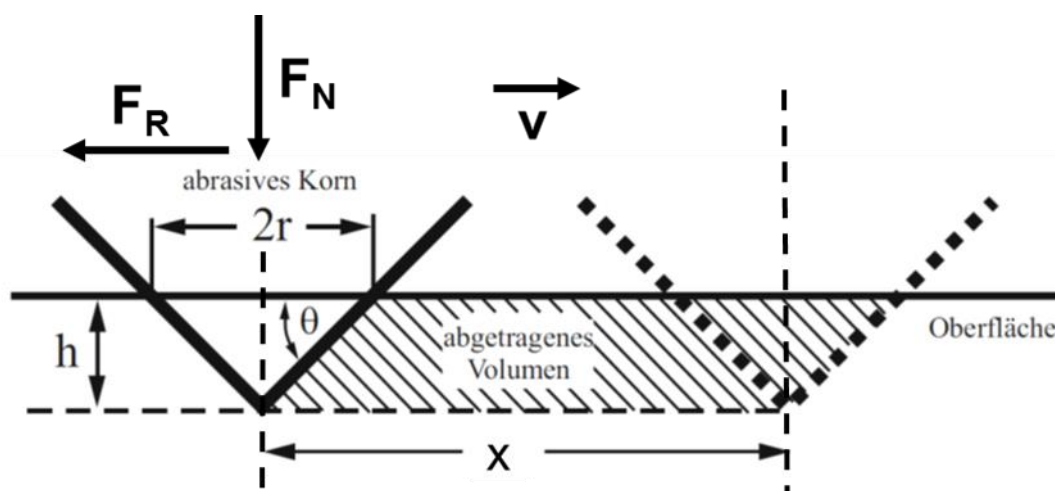


Abb. 128: Abrasiver Eingriff durch einen starren Kegel [1].

Durch das Aufbringen der Normalkraft dringt der harte Kegel in die weichere Beschichtungsoberfläche ein. Das Verhältnis der Normalkraft  $F_N$  zur Fläche  $A$  des Kegeleindrucks ist die Härte  $H$  des Beschichtungsmaterials. Daraus folgt:

## 5 Ergebnisse und Diskussion

$$H = \frac{F_N}{A} \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (6)$$

Der Flächeninhalt  $A$  der Projektion des Kegels auf die vertikale Ebene ist (Abbildung 129):

$$A = \frac{1}{2} \pi r^2 [mm^2] \quad (7)$$

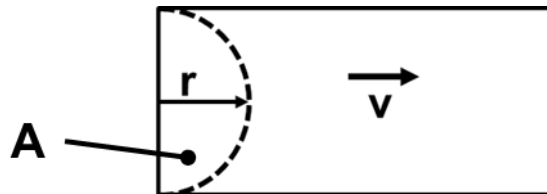


Abb. 129: Projektion des Kegels auf die vertikale Ebene.

Somit ergibt sich für die Härte:

$$H = \frac{2 F_N}{\pi r^2} \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \rightarrow F_N = \frac{H \pi r^2}{2} [N] \quad (8)$$

Die Querschnittsfläche  $B$  der Furche, die durch Verschiebung des Kegels erzeugt wird, ist in der Abbildung 130 veranschaulicht. In diesem Fall muss die Reibkraft  $F_R$  durch das Nachgeben des Beschichtungsmaterials vor dem Kegel verursacht werden [155,156]. Für die Reibkraft folgt somit  $F_R = B \cdot H$ . Die Querschnittsfläche  $B$  ist durch  $r^2 \cdot \tan \theta$  gegeben. Daraus folgt:

$$F_R = H r^2 \tan \theta [N] \quad (9)$$

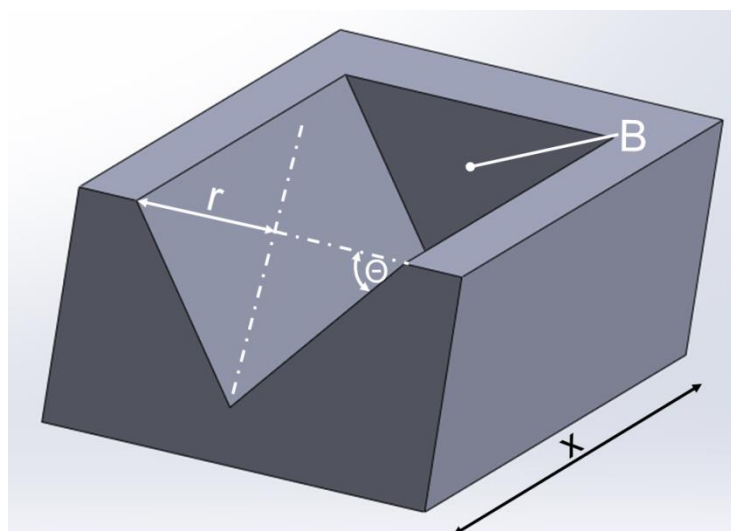


Abb. 130: Fläche B zur Bestimmung von  $F_R$ .



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aus  $F_N$  und  $F_R$  wird der Reibungskoeffizient  $\mu$  ermittelt:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} = \frac{2 H r^2 \tan\theta}{H \pi r^2} = \frac{2 \tan\theta}{\pi} \quad (10)$$

Mit Verschiebung des Kegels um die Distanz  $x$  wird das Volumen  $V$  abgetragen (s. Abbildung 130):

$$V = B x = r^2 \tan\theta x \text{ [mm}^3\text{]}$$

Aus der Formel (8) folgt

$$r^2 = \frac{2 F_N}{\pi H} \text{ [mm}^2\text{]}$$

und führt zum Verschleißvolumen, das über die Distanz  $x$  erzeugt wird. Das Produkt aus  $(\mu \cdot F_N \cdot x)$  stellt die Reibarbeit  $W$  dar. Das Verschleißvolumen ist demnach proportional zur dissipierten Energie dividiert durch die Härte des Materials bzw. der Beschichtung [1].

$$V = \frac{2 F_N \tan\theta x}{\pi H} = \frac{F_N \mu x}{H} = \frac{W}{H} \text{ [mm}^3\text{]} \quad (11)$$

Da das tatsächliche Verschleißvolumen aber von den Einzelheiten der Geometrie der abrasiven Oberfläche abhängt, muss ein dimensionsloser Faktor eingeführt werden. Der dimensionslose Verschleißkoeffizient  $k_{abr}$  ändert die Gleichung (11) wie folgt:

$$V_{gemessen/Modell} (KG) = k_{abr} (KG) \frac{W}{H} \text{ [mm}^3\text{]} \quad (12)$$

Die Korngrößen der eingesetzten Abrasivpapiere haben einen wesentlichen Einfluss auf die Furchenbildung in der Oberfläche des Untersuchungsmaterials. Für die Anwendung dieser Formel ist zunächst der Verschleißkoeffizient  $k_{abr}$  zu bestimmen.

$$k_{abr} = \frac{V_{gemessen} H}{W} \quad (13)$$

Dieses Modell setzt jedoch voraus, dass für jedes Abgleiten der Proben ein frisches Schleifpapier verwendet wird, um die Oberflächenbeschaffenheit des Schleifpapiers konstant zu halten. Die Verschleißuntersuchungen müssen folglich im „Single-Pass-Modus“ durchgeführt werden. Aus der Modellberechnung des Verschleißvolumens kann anschließend die spezifische Verschleißrate (vgl. Formel 14) berechnet werden.

$$W_s = \frac{V_{Modell}}{F_N L} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad (14)$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In der Literatur werden Verschleißkoeffizientwerte ( $k_{abr}$ ) zwischen  $6 \cdot 10^{-2}$  und  $6 \cdot 10^{-3}$  angegeben [1]. Diese können nur bedingt angewendet werden, weil Verschleiß und Reibung systemabhängige Kenngrößen sind. Zur Bestimmung des Verschleißkoeffizienten, der die Einzelheiten der Geometrie des abrasiven Schleifpapiers darstellt, werden die Korngrößen des jeweiligen Schleifpapiers herangezogen. In der folgenden Tabelle 12 sind die verwendeten Schleifpapierarten mit den jeweiligen Korngrößen dargestellt.

Tab. 12: Verwendete Schleifpapierarten mit den jeweiligen Korngrößen

FEPA P*	P800	P1200	P3000	P5000
Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	21,8	15,2	7	5

\* Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs.

In der vorliegenden Arbeit kamen ausschließlich SiC-Schleifpapiere (Fa. Matador – Waterproof) zum Einsatz, so dass von Silizium Carbid gleicher Härte ausgegangen werden kann. Die Unterschiede lagen nur in der Korngröße. Die Oberflächenbeschaffenheiten der verwendeten Abrasivpapiere sind in der Abbildung 131 abgebildet. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Korngrößen sowie deren Verteilung.

Die Herausforderung bei der Anwendung dieses Modells ist die Ermittlung von  $k_{abr}$ . Zudem stellt der Reibungskoeffizient eine weitere variable Kenngröße dar, die nur aus den ermittelten Daten herangezogen werden kann. Abbildung 132 zeigt die einzelnen ermittelten Reibungskoeffizienten sowie eine angenäherte Funktion des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Korngröße des jeweiligen Abrasivpapiers für die PBI-Beschichtungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

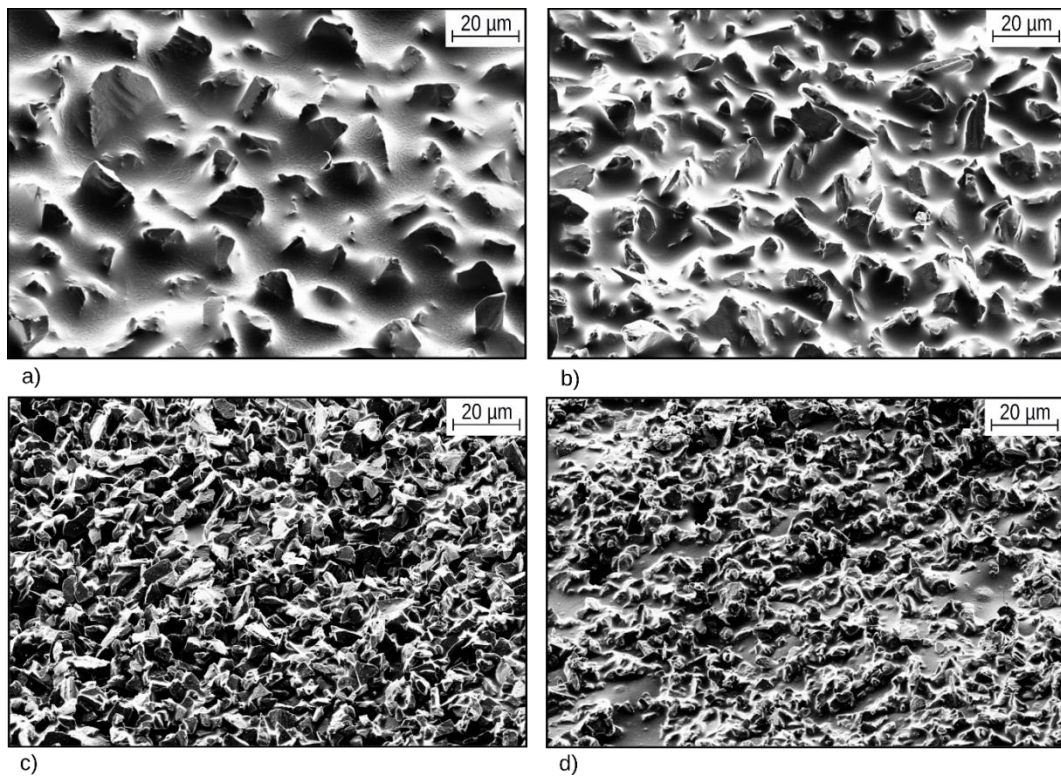


Abb. 131: REM-Aufnahmen der verwendeten Abrasivpapiere von a) P800, b) P1200, c) P3000 und d) P5000.

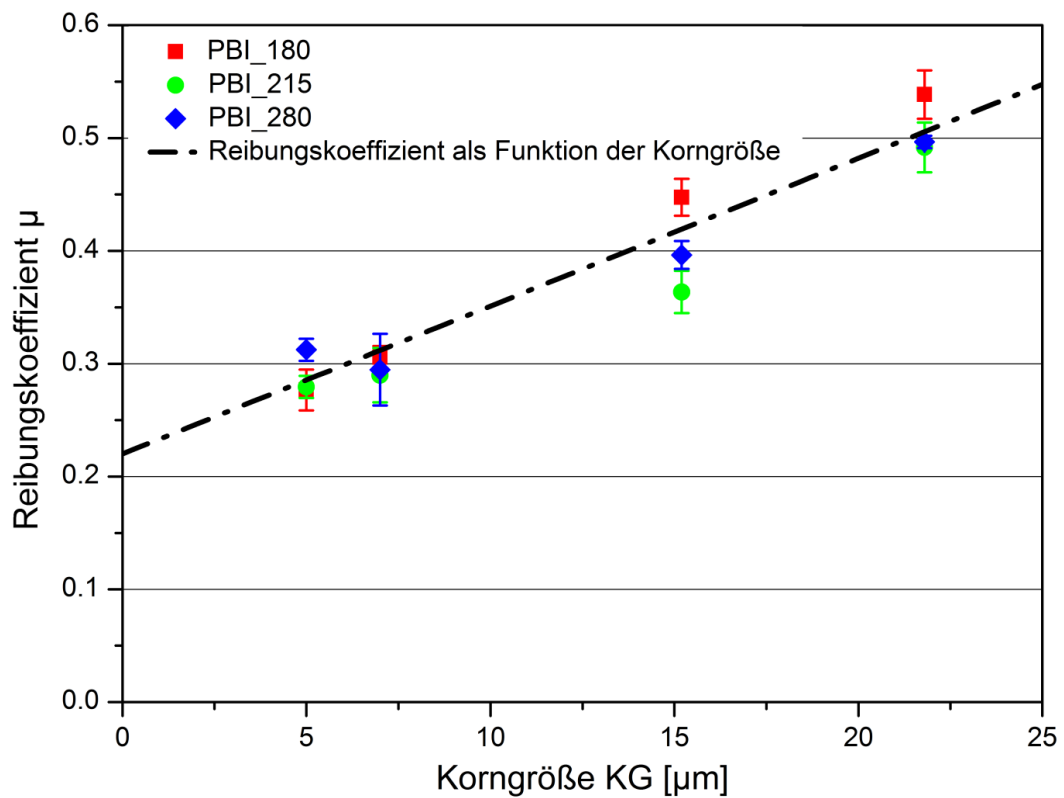


Abb. 132: Ermittelte Reibungskoeffizienten sowie eine angenäherte Funktion der Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Korngröße von PBI-Beschichtungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Der Reibungskoeffizient wird mit der folgenden Funktion berechnet:

$$\mu(KG) = 0,22 + 0,0131 \cdot |KG|$$

Folgend wird das Modell zur Bestimmung des Abrasivverschleißes anhand der PBI\_280-Beschichtung veranschaulicht. Die aus dem Versuch am Schleifpapier der Korngröße 21,8  $\mu\text{m}$  ermittelten Verschleißvolumina und Reibwerte fließen in die Bestimmung des  $k_{abr}$ -Koeffizienten für das Schleifpapier (Korngröße 21,8  $\mu\text{m}$ ) ein.

$$k_{abr}(21,8) = \frac{0,428 \cdot 476}{17 * 200 (0,22 + 0,0131 \cdot 21,8)} = 0,119$$

Aus den erzielten Abrasivverschleiß-Ergebnissen geht eine Reduzierung der spezifischen Verschleißrate mit der Abnahme der Korngrößen der jeweiligen Schleifpapiertypen hervor. Somit reduziert sich der  $k_{abr}$ -Koeffizient mit abnehmender Korngröße. Für die Berechnung der  $k_{abr}$ -Koeffizienten für die weiteren Schleifpapiertypen (Korngröße: 15,1  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ ) wird ein Quotient basierend auf den  $k_{abr}(21,8)$  gebildet. Hierbei wird der  $k_{abr}(21,8)$ -Koeffizient mit dem Quotienten aus (Korngröße X / Korngröße 21,8) multipliziert (Formel 14).

$$k_{abr}(KG) = k_{abr}(21,8) \cdot \frac{KG}{21,8} \quad (15)$$

Die Berechnungen für das PBI\_280 sind folgend skizziert:

### **P1200**

$$k_{abr}(15,2) = 0,119 \cdot \frac{15,2}{21,8} = 0,083$$

### **P3000**

$$k_{abr}(7) = 0,119 \cdot \frac{7}{21,8} = 0,038$$

### **P5000**

$$k_{abr}(5) = 0,119 \cdot \frac{5}{21,8} = 0,032$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die berechneten  $k_{abr}$ -Werte werden zur Bestimmung des Verschleißvolumens (Formel 12) für die restlichen Abrasivpapiere verwendet:

$$V_{Modell}(15,2) = k_{abr}(15,2) \frac{W}{H} = 0,083 \cdot \frac{17 \cdot 200 (0,22 + 0,0131 \cdot 15,2)}{476} = 0,248 [mm^3]$$

$$V_{Modell}(7) = k_{abr}(7) \frac{W}{H} = 0,038 \cdot \frac{17 \cdot 200 (0,22 + 0,0131 \cdot 7)}{476} = 0,085 [mm^3]$$

$$V_{Modell}(5) = k_{abr}(5) \frac{W}{H} = 0,032 \cdot \frac{17 \cdot 200 (0,22 + 0,0131 \cdot 5)}{476} = 0,065 [mm^3]$$

Abschließend werden die berechneten Verschleißvolumina zur Bestimmung der spezifischen Verschleißrate (Formel 13) verwendet:

$$w_s(15,2) = \frac{0,248}{17 \cdot 0,2} = 0,073 \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right]$$

$$w_s(7) = \frac{0,085}{17 \cdot 0,2} = 0,025 \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right]$$

$$w_s(5) = \frac{0,065}{17 \cdot 0,2} = 0,019 \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right]$$

Abbildung 133 stellt die Modellergebnisse sowie die aus dem Versuch ermittelten spezifischen Verschleißraten für die PBI\_280-Beschichtung dar. Die berechneten Modellergebnisse sind mit den Versuchsergebnissen nahezu identisch. Das vorgestellte Modell eignet sich gut für Verschleißvorhersagen der Beschichtungen bei abrasiven Bedingungen. Durch dessen Anwendung bedarf es nur einer Untersuchungsreihe bei dem Schleifpapier mit der Korngröße 21,8  $\mu m$ , um die  $k_{abr}$ -Koeffizienten für die anderen Schleifpapiere zu bestimmen. Die restlichen Verschleißkoeffizienten können, darauf aufbauend, berechnet werden (Formel 15) unter der Annahme, dass sich grundlegende Verschleißmechanismen nicht ändern.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

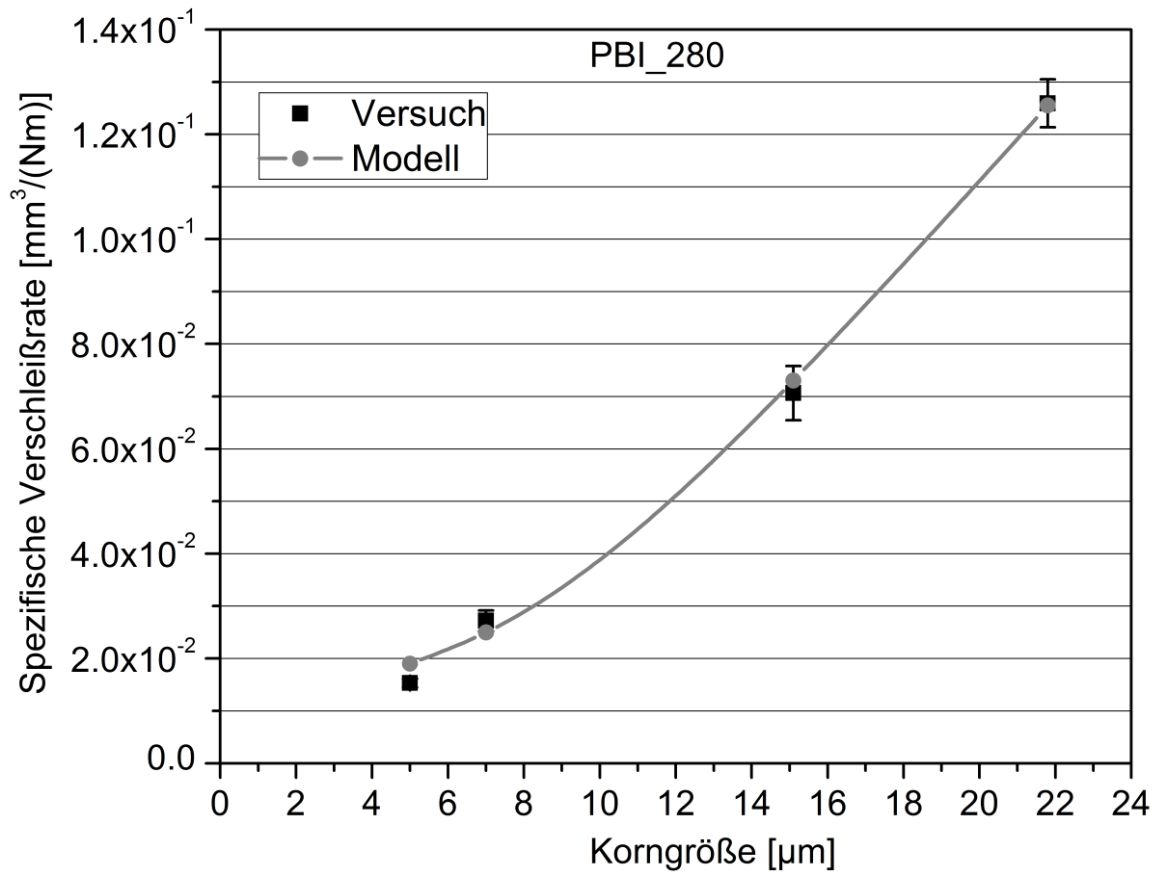


Abb. 133: Resultierende Verschleißraten aus dem Versuch und den Modellberechnungen in Abhängigkeit der Schleifpapierkorngröße für das PBI\_280-System.

Mit diesem Modell wird ebenfalls die spezifische Verschleißrate von PBI\_180 und PBI\_215 ermittelt und den Ergebnissen aus den Versuchen gegenübergestellt (Abbildung 134). Aus dieser Abbildung geht eine gute Korrelation zwischen den gemessenen und im Modell berechneten Verschleißwerten hervor. Die Einbeziehung der Korngrößen der Schleifpapiere in die jeweiligen  $k_{abr}$ -Koeffizienten führt zu einer guten Vorhersage des Verschleißes bei abrasiven Bedingungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

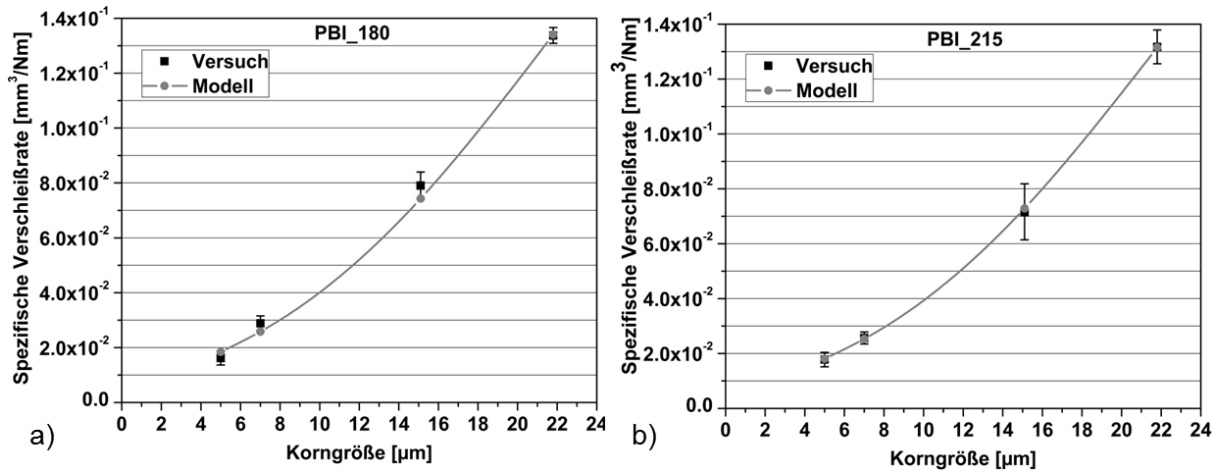


Abb. 134: Resultierende Verschleißraten aus dem Versuch und der Modellberechnung in Abhängigkeit der Schleifpapierkorngöße für PBI\_180 (links) und PBI\_215 (rechts).

Die Modellanwendung auf die PAI-Systeme ist im Anhang hinterlegt.

### 6 Zusammenfassung und Ausblick

Aktuell verwendete polymere Hochleistungsbeschichtungen wie PAI, PEI, LCP stoßen an ihre thermischen, mechanischen und tribologischen Grenzen, so dass PBI wieder verstärkt in den Fokus der Forschung und Anwendung rückt. In Lösung gebrachtes PBI als Funktionsschicht auf tribologisch belasteten Flächen stellt dabei eine effiziente Alternative zu teuren gesinterten PBI-Halbzeugen dar. Bei der Applizierung von PBI-Schichten reduziert sich der Polymerverbrauch um ein Vielfaches im Vergleich zum Sintern von Bauteilen. Zudem werden im Gegensatz zum Sinterverfahren von PBI, das bei sehr hohen Temperaturen (ca. 500 °C) stattfindet, die PBI-Beschichtungen bei maximal 300 °C ausgehärtet. Dies ermöglicht einen nahezu uneingeschränkten Einsatz von funktionellen Füllstoffen, Fasern und Füllstoffkombinationen, insbesondere mit PTFE.

Die Prozesse zur Herstellung von PBI-Beschichtungen, wie die Lösungs-, Beschichtungs- und Temperprozesse sind bisher jedoch nur unzureichend beschrieben. Ebenfalls sind die tribologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von PBI-Beschichtungen in der Literatur kaum erwähnt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung, Verarbeitung und Prüfung von neuem, hochtemperaturbeständigem Polybenzimidazol für den Einsatz als Gleit- und Verschleißschutzschicht detailliert behandelt. Eine Analyse der Lösungsprozesse von PBI mit anschließender Bewertung der hergestellten Lösungen wurde durchgeführt sowie ein geeigneter Lösungsprozess entwickelt.

Geeignete Temperprozesse bzw. Reaktionstemperaturen von funktionellen Gruppen der PBI-Lösung wurden mittels der DSC analysiert und beim Tempern der Beschichtungen angewendet. Aus den erarbeiteten Temperprozessen resultierten unterschiedliche Eigenschaften, die folgend zusammengefasst werden.

Die hergestellten PBI-Beschichtungen wiesen bei erhöhter Tempertemperatur von 280 °C eine Verbesserung der tribologischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften auf. Die ermittelten mechanischen Kennwerte der PBI-Beschichtungen (Eindringhärte von PBI\_280  $H_{IT} = 998$  MPa) zeigten eine Abhängigkeit von der Tempertemperatur und liegen deutlich über denen der PAI-Beschichtungen



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

(Eindringhärte von PAI\_215  $H_{IT} = 715$  MPa). Ebenfalls verbesserte sich mit Erhöhung der Tempertemperatur die Adhäsion der PBI-Beschichtungen zum Aluminiumsubstrat.

Die hergestellten PBI-Beschichtungen ohne Füllstoffe wurden nach der Modellprüfmethode „block-on-ring ASTM G77/G176“ tribologisch untersucht und mit dem PAI-Referenzsystem verglichen. Hierbei wurde ebenfalls eine Abhängigkeit von der Tempertemperatur festgestellt. PBI-Beschichtungen mit einer Tempertemperatur von 280 °C wiesen dabei eine spezifische Verschleißrate von  $2,18 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/(Nm) auf. Verglichen mit der niedrigsten spezifischen Verschleißrate von ungefüllten PAI-Beschichtungen ( $w_s = 12 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/(Nm)) wies die PBI-Beschichtung einen um Faktor 5 niedrigeren Verschleiß auf. Bei den durchgeführten Erosions- und Abrasionsprüfungen konnte kein direkter Einfluss der Tempertemperatur auf den Verschleiß festgestellt werden.

Verglichen mit den am Markt etablierten hochtemperaturbeständigen Polyamidimid-Systemen eröffnet PBI ein breiteres Temperatureinsatzfenster. Selbst bei Temperaturen von 400 °C behält PBI eine Reststeifigkeit ( $E' = 2189$  MPa bei 400 °C), die vergleichbar mit der Steifigkeit der PAI-Systeme bei 200 °C ist.

Ein weiteres Ziel war die Entwicklung von PBI-Beschichtungscompounds, welche die tribologische Leistungsfähigkeit der am Markt verfügbaren PAI-Beschichtungen aber auch der PBI-Halbzeuge übertrifft. Zur Steigerung der tribologischen Leistungsfähigkeit beim Gleitverschleiß kamen konventionelle Festschmierstoffe wie PTFE und Graphit sowie nanoskalige Partikel aus Zinksulfid und Titandioxid zum Einsatz. Die Füllstoffkombination aus PTFE und Graphit in der PBI-Beschichtung zeigte während der Gleitverschleißprüfungen bei erhöhten Prüfparametern den besten Verschleißwiderstand. Die spezifische Verschleißrate lag dabei bei allen Prüfparametern unter der des am Markt etablierten PAI-Beschichtung und des PBI Duratron CU60-Halbzeugs. Ferner wurde der Verschleißwiderstand der PBI-PTFE-Graphit-Beschichtung mit der Tribofilmbildung auf dem Gegenkörper korreliert. Hierbei zeigte sich, dass die tribologische Leistungsfähigkeit dieser Beschichtung von den Prüfparametern und folglich von der Tribofilmbildung abhängt. Beim pv-Wert von 4 MPa m/s wurden eine spezifische Verschleißrate von  $1,64 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/(Nm) sowie eine

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Tribofilmbedeckung von 88 % des Gegenkörpers ermittelt. Mit der Parametererhöhung auf  $p_v = 5 \text{ MPa m/s}$  nahm die Tribofilmbedeckung ab und der Verschleiß zu.

Zur Verbesserung des Abrasionswiderstandes wurden die PBI-Beschichtungen mit Titancarbid-Mikropartikeln modifiziert. Durch diese Modifizierung konnte der Verschleißwiderstand um ca. 35 % insbesondere gegen grobes Schleifpapier verbessert werden.

Zum besseren Verständnis des Verschleißverhaltens und der Einflussparameter wurde ein Modell zur Bestimmung des Abrasivverschleißes, basierend auf dem Verschleißmodell von Archard und Lancaster für PBI- und PAI-Beschichtungen entwickelt. Die Ermittlung des Verschleißkoeffizienten, der die Einzelheiten der Geometrie der abrasiven Oberfläche abbildet, basierte auf der Korngröße der verwendeten Schleifpapiere. Die ermittelten Modellergebnisse zeigten eine gute Korrelation mit den im Versuch ermittelten Ergebnissen.

Ferner wurde ein Sprüh-Applikationsprozess zur Aufbringung von Nassfilmen auf den Substraten entwickelt. Dazu wurde das eco-SPRAY-Gerät der Fa. ViscoTec auf einem XYZ-Verfahrensystem installiert (Abbildung 135). Das eco-SPRAY-Gerät zeichnet sich durch eine exakte Mediendosierung, viskositätsunabhängiges Sprühen sowie durch die hohe Randschärfe des Sprühkegels aus. Durch das gleichmäßige Verfahren mit dem XYZ-Verfahrensystem wurden Beschichtungen mit einer gleichmäßigen Schichtdicke und Oberflächentopographie hergestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren auf dem PBI-Präpolymer der mittleren intrinsischen Viskositätsklasse ( $IV = 0,8 \text{ dL/g}$ ) der Fa. PBI-Performance-Products, Inc.. Am Markt sind weitere PBI-Präpolymere unterschiedlicher Viskositätsklassen der Fa. PBI-Performance-Products, Inc. vorhanden. Erste Untersuchungen am IVW zeigten eine gute Lösbarkeit des PBI-Präpolymers der niedrigen Viskositätsklasse ( $IV = 0,4 \text{ dL/g}$ ) im Lösungsmittel DMAc bei relativ niedrigen Temperaturen (ca.  $140 \text{ °C}$ ).

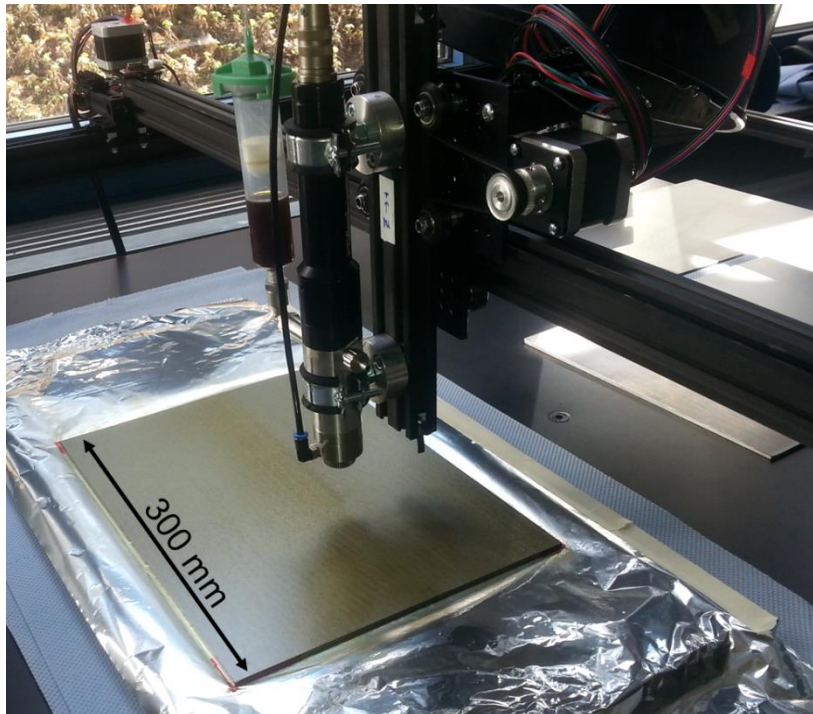


Abb. 135: Sprühapplikation von PBI-Lösungen mit dem eco-SPRAY-Gerät der Fa. ViscoTec auf einem XYZ-Verfahrensystem.

Das Lösen von PBI-Präpolymeren mit intrinsischen Viskositäten größer 0,8 dL/g stellt dagegen noch eine Herausforderung dar. Hierfür sollten in zukünftigen Untersuchungen Lösungsversuche durchgeführt werden, um geeignete Lösungsprozessparameter zu ermitteln. Dabei sollte insbesondere den Auswirkungen der Viskositätsklassen auf die resultierenden tribologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen Beachtung geschenkt werden.

Ansätze zur Lösungsmittelproblematik sind ebenfalls in weiterführenden Arbeiten zu verfolgen. Die ersten erarbeiteten Ansätze, das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel DMAc durch ein weniger bedenkliches Lösungsmittel (unterliegt der Geheimhaltung), zu ersetzen existieren am IVW. Das u.a. biologisch abbaubare Lösungsmittel steigert die Lösungsstabilität der PBI-Lösungen auf mehrere Monate ohne jegliche Zusätze wie LiCl. Die Ermittlung eines Prozessfensters zur Verarbeitung von PBI in dem alternativen Lösungsmittel sollte erarbeitet werden. Gelingt es, die bis jetzt bekannten gesundheitsgefährdenden Lösungsmittel (NMP, DMAc) erfolgreich zu ersetzen, werden die Akzeptanz und die Attraktivität von PBI-Beschichtungen deutlich erhöht.

## Literatur

- [1] Popov, V. L., Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015
- [2] Holmberg, K., Matthews, A. (Eds.): Coatings Tribology, Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Second Edition, Briscoe, B. J. (Series Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2009
- [3] Czichos, H.; Habig, K.-H., Tribologie-Handbuch, 3. Auflage, Vieweg-Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010
- [4] Sommer, K., Heinz, R., Schöfer, J., Verschleiß metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen sicher beurteilen, 2. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014
- [5] Liebl, J., Internationaler Motorenkongress 2014: Antriebstechnik im Fahrzeug, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014
- [6] Adam, A., Prefot, M., Wilhelm, M., Crankshaft bearings for engines with start-stop systems, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Ausgabe 12, 2010
- [7] Bick, W., Vossen, R., Pieper, M., Körfer, T., Reibungsminimierung bei kosteneffizienter Gleichteilestrategie, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Ausgabe 12, 2014
- [8] Samad, M. A., Sinha, S. K., Nanocomposite UHMWPE-CNT Polymer Coatings for Boundary Lubrication on Aluminium Substrates, Tribology Letters, Volume 38, pp. 301 – 311, 2010
- [9] Bouyer, J., Fillon, M., Experimental Measurement of the Friction Torque on Hydrodynamic Plain Journal Bearings during Start-up, Tribology International, Volume 44, pp. 772 – 781, 2011
- [10] Gesellschaft für Tribologie: Arbeitsblatt 7: Tribologie: Verschleiß, Reibung, Definitionen, Begriffe, Prüfung. Moers: Gesellschaft für Tribologie (GfT), 2002
- [11] Dt. Inst. für Normung e.V. (Hrsg.): Tribologie: Grundlagen, Prüftechnik, tribotechnische Konstruktionselemente; Normen. Berlin; Köln: Beuth, 1990
- [12] Bhushan, B., Gupta, B.K., Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments, McGraw-Hill Inc.: New York, 1991

## Literatur

- [13] Rabinowicz, E., The Nature of the Static and Kinetic Coefficients of Friction, *Journal of Applied Physics*, Volume 22, pp.1373 – 1379, 1951
- [14] Rabinowicz, E., The intrinsic Variables affecting the Stick-Slip Process, *Proceedings of the Physical Society*, Volume 71, pp. 668 – 675, 1958
- [15] Wang, Q.J., Chung, Y-W., *Encyclopedia of Tribology*, Springer Science+Business Media, New York, 2013
- [16] Wang, Y., Yan F., Tribological Properties of Transfer Films of PTFE-based Composites, *Wear*, Volume 261, pp. 1359–1366, 2006
- [17] Li, G., Qi, H., Zhang, G., Zhao, F., Wang, T., Wang, Q., Significant Friction and Wear Reduction by Assembling two individual PEEK Composites with specific Functionalities, *Materials and Design*, Volume 116, pp. 152 – 159, 2017
- [18] Gustavsson, F., *Triboactive Component Coatings: Tribological Testing and Microanalysis of Low-Friction Tribofilms*, Acta Universitatis Upsaliensis., 2013
- [19] Konicek, A., Jacobs P., Webster M., Schilowitz A., Role of Tribofilms in Wear Protection, *Tribology International*, Volume 94, 14 – 16, 2016
- [20] Hashimoto, C., Okubo, H., Tadokoro, C., Sasaki, S., Correlation between Nano-Mechanical and Macro-Tribological Properties of Tribofilms Derived from Organic Phosphoric Additives, *Tribology Online*, Volume 11, pp. 632 – 638, 2016
- [21] Liu, Z., Neville, A., Reuben, R. L., The Effect of Film Thickness on Initial Friction of Elastic-Plastically Rough Surface With a Soft Thin Metallic Film, *Journal of Tribology*, Volume 124, pp. 627 – 636, 2002
- [22] Padenko, E., van Rooyen, L. J., Karger Kocsis, J., Transfer Film Formation in PTFE/Oxyfluorinated Graphene Nanocomposites during Dry Sliding, *Tribology Letters* 2017, 65, 36
- [23] Padenko, E., van Rooyen, L. J., Wetzel, B., Karger Kocsis, J., "Ultralow" Sliding Wear Polytetrafluoroethylene Nanocomposites with Functionalized Graphene, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, pp. 892 – 901, 2016
- [24] Zhang, G., Wetzel, B., Jim, B., Österle, W., Impact of Counterface Topography on the Formation Mechanisms of Nanostructured Tribofilm of PEEK Hybrid Nanocomposites, *Tribology International*, Volume 83, pp. 156 – 165, 2015

## Literatur

- [25] Zhang, G., Häusler, I., Österle, W., Wetzel, B., Jim, B., Formation and Function Mechanisms of Nanostructured Tribofilms of Epoxy-based Hybrid Nanocomposites, *Wear*, Volumes 242 – 243, pp. 181 – 188, 2015
- [26] Bely, V. A.; Sviridenok, A. I.; Petrokovets, M. I.; Savkin V. G., Friction and Wear of Polymer-based Materials (rus.: Трение и износ материалов на основе полимеров). Minsk, U.S.S.R.: Nauka I Tekhnika (rus.: Наука и техника), 1976
- [27] Kato, M., Nazul, M., Itti, T., Akebono, H., Sugeta, A., Mitani, E., Effects of Coating Thickness and Interfacial Roughness on Cracking and Delamination Strength of WC–Co Coating Measured by Ring Compression Test, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 61, 2014
- [28] McCook, N. L., Burriss, D. L., Kim, N. H., Sawyer, W. G., Cumulative Damage Modeling of Solid Lubricant Coatings that Experience Wear and Interfacial Fatigue, *Wear*, Volume 262, pp. 1490 – 1495, 2007
- [29] Arnell, R. D., The Mechanics of the Tribology of Thin Film Systems, *Surface and Coatings Technology*, Volume 43 – 44, pp. 674 – 687, 1990
- [30] Guo, Y., Lu, X., Li, W., He, T., Interfacial Stress and Failure Analysis for Piston Ring Coatings under Dry Running Condition, *Tribology Transactions*, Volume 56, pp. 1027 – 1034, 2013
- [31] Gebhard, A., Hauptert, F., Schlarb A. K., Development of Nanostructured Slide Coatings for Automotive Components, In: Friedrich, K., Schlarb, A. K., (Eds.) *Tribology of Polymeric Nanocomposites*, Tribology and Interface Engineering Series, Briscoe, B. J. (Series Ed.), Elsevier, Volume 55, pp. 439 - 457, 2008
- [32] Lau, K. H., Li, K. Y., Mai, Y. W., Influence of Hardness Ratio on Scratch Failure of Coatings, *Surface Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 3 – 21, 2007
- [33] Ensinger GmbH: Handbuch „Technische Kunststoffe“ - Spezialwissen zur Kunststoffverarbeitung, 2013
- [34] Chung, T. S., A Critical Review of Polybenzimidazoles: Historical Development and Future R&D, *Macromolecular Science, Macromolecular Chemistry and Physics*, Volume 37, pp. 277 – 301, 1997
- [35] Musto, P., Karasz, F., MacKnight, W., Hydrogen Bonding in Polybenzimidazole / polyimide Systems: A Fourier-transform Infra-red Investigation using Low-molecular-weight Monofunctional Probes, *Polymer*, Volume 30, pp. 1012 – 1021, 1989

## Literatur

- [36] Li, Q., Hjuler, H., Bjerrum, N., Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes: Physicochemical Characterization and Fuel Cell Application, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 31, pp. 773 – 779, 2001
- [37] Li, Q., He, R., Berg, R., Hjuler, H., Bjerrum, N., Water Uptake and Acid Doping of Polybenzimidazoles as Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *Solid State Ionics*, Volume 168, pp. 177 – 185, 2004
- [38] Lu, Z., Friedrich K., *Polymere Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe für Anwendungen als Gleitelemente*, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, pp. 116 – 123, 1997
- [39] Steinerand, P. A., Sandor, R., Polybenzimidazole Prepreg: Improved Elevated Temperature Properties with Autoclave Processability, *High Performance Polymers*, Volume 3, pp. 139 – 150, 1991
- [40] Vogel, H., Marvel C. S., Polybenzimidazoles, *New Thermally Stable Polymers*, *Polymer Science*, Volume 50, pp. 511 – 539, 1961
- [41] Dawkins, B. G., Qin, F., Gruender M., Copeland G. S., *High Temperature Polymer Blends*, Ed. by M. T. DeMeuse, Elsevier, New York, 2014
- [42] Kourtides, D. A., Parker, J. A., Ling, A. C., Hovatter, W. R., *Optimization of Aircraft Seat Cushion Fire Blocking Layers*, National Aeronautics and Space Administration, Final Report, 1983
- [43] Vogel, H., Marvel C. S., Polybenzimidazoles II, *Polymer Science*, Volume 1, pp. 1531 – 1541, 1963
- [44] Higgins, J., Marvel, C. S., Benzimidazole Polymers from Aldehydes and Tetraamines, *Polymer Science*, Volume 8, pp. 171 – 177, 1970
- [45] Ueda, M., Sato, M., Mochizuki A., Poly(benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Diamines, *Macromolecules*, Volume 18, pp. 2723 – 2726, 1985
- [46] Sandor R. B., *PBI (Polybenzimidazole): Synthesis, Properties and Applications*, *High Performance Polymers*, Volume 2, pp. 25 – 37, 1990
- [47] Zhang L., Ni, Q-Q., Shiga, A., Fu, Y., Natsuki T., Synthesis and Mechanical Properties of Polybenzimidazole Nanocomposites Reinforced by Vapor Grown Carbon Nanofibers, *Polymer Composites*, Volume 31, pp.491 – 496, 2010

## Literatur

- [48] Powers, E. D., Serad, G. A., High Performance Polymers: Their Origin and Development, Ed. by Seymour, R. B. and Kirshenbaum G. S., p. 355, Elsevier, New York, 1986
- [49] Kim, E-K., Lee, S. Y., Nam, S. Y., Yoo, S. J., Jang, J. H., Henkensmeier, D., Kim, H-J., Lee, J.-C., Synthesis of High Molecular Weight Polybenzimidazole using a Highly Pure Monomer under Mild Conditions Polymer International, Vol. 66, pp. 1812 – 1818, 2017
- [50] Neuse E. W., Aromatic polybenzimidazoles. Syntheses, properties, and applications. In: Synthesis and Degradation Rheology and Extrusion. Advances in Polymer Science, Volume 47, Springer, Berlin Heidelberg, 1982
- [51] Conciatori, A. B., Chenevey, E. C., Bohrer, T. C., Prince, A. E. JR., Polymerization and Spinning of PBI, Polymer Science, Volume 19, pp. 49 – 64, 1967
- [52] Conciatori, A. B., Chenevey, E. C., Process for Preparing Polybenzimidazoles, U.S. Patent 3433772 A, 1969
- [53] Prince, A. E. JR., Process for the Polymerization of Aromatic Polybenzimidazoles, U.S. Patent 3551389 A, 1970
- [54] Murata, M., Nakamura, T., Polybenzimidazole Compounds in Solution and a Process for the Preparation Thereof, US Patent, 5902876, 1999
- [55] Murray, T.J., Poly(amide-imides): Wire Enamels with Excellent Thermal and Chemical Properties. Macromolecular Materials and Engineering, pp. 350 – 360, 2008
- [56] Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T., Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, 7. Auflage, Springer, Heidelberg, 2008
- [57] Hubbel, R.D., McConnel, B. D., Wear Behavior of Polybenzimidazole Bonded Solid-Film Lubricants, Lubrication Technology, Volume 92, pp. 252 – 257, 1970
- [58] Tanaka, T., Naka, I., Abe, T., Ono, A., Studies on Lead-free Resin Overlay for Engine Bearings, SAE Technical Paper, 2006-01-1104, 2006
- [59] Friedrich, K., Sue, H.J., Liu, P., Almajid, A. A., Scratch Resistance of High Performance Polymers, Tribology International, Volume 44, pp.1032 – 1046, 2011



## Literatur

- [60] Lu, Y., Cheng, J., Chi, H., Zhau, H., Mechanical and Tribological Properties of Titanium Reinforced Polybenzimidazole, *Engineering Tribology*, Volume 223, pp. 971 – 975, 2009
- [61] Pei, X-Q., Friedrich, K., Sliding Wear Properties of PEEK, PBI and PPP, *Wear*, Volumes 274 – 275, pp. 452 – 455, 2012
- [62] Sharma, S., Padenko, E., Bijwe, J., Wetzel, B., Friedrich, K., Erosive and Sliding Wear of Polybenzimidazole at Elevated Temperatures, *J. Materials Science*, Volume 51, pp. 262 – 270, 2016
- [63] Gruender, M., High-PV Wear Study of Six High Performance Wear Grade Engineering Plastics, PBI Performance Products Inc., 2012, <https://pbipolymer.com>
- [64] Jean-Fulcrand, A., Masen, M. A., Bremner, T., Wong J. S. S., High Temperature Tribological Properties of Polybenzimidazole (PBI), *Polymer*, Volume 128, pp. 159 – 168, 2017
- [65] Rasheva, Z., Polyamidimid-basierte Beschichtungen für schnell laufende Maschinenelemente mit integrierten Tribofunktionen, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland, 2014
- [66] Grün, F., Godor, I., Gärtner, W., Eichlseder, W., Tribological Performance of Thin Overlays for Journal Bearings, *Tribology International*, Volume 44, pp. 1271 – 1280, 2011
- [67] Chitose, T., Kamiya, S., Kabeya, Y., and Desaki, T., Friction and Wear Reduction of Engine Bearings with Solid Lubricant Overlay, SAE Technical Paper 2014-01-0955, 2014
- [68] Fischmeister, H., Jehn, H., (Hrsg.) Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. (DGM) Informationsgesellschaft Verlag, 1987
- [69] Parameswaranpillai, J., Thomas, S., Grohens, Y., Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, In: *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, Chapter: 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1 – 6, 2015
- [70] Michler, G. H., *Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures*, Carl Hanser Verlag, München, 2016

## Literatur

- [71] Chung, T. S., Guo, W. F., Liu, Y., Enhanced Matrimid Membranes for Pervaporation by Homogenous Blends with Polybenzimidazole (PBI), Membrane Science, Volume 271, pp. 221 – 231, 2006
- [72] Wang, Y., Hong Goh, S. Chung, T.-S., Miscibility Study of Torlon Polyamide-imide with Matrimid 5218 Polyimide and Polybenzimidazole, Polymer, Volume 48, pp. 2901 – 2909, 2007
- [73] PBI Performance Products Inc., Celazole T-Series brochure, <http://pbipolymer.com/wp-content/uploads/2016/05/T-series-brochure-updated.pdf>
- [74] Bijwe, J., Gupta, M. K., Prida, T., Trivedi, P., Design and Development of Advanced Polymer Composites as High Performance Tribo-materials based on Blends of PEK and ABPBI, Wear, Volumes 342 – 343, pp. 65 – 76, 2015
- [75] A. Kalweit, C. Paul, S. Peters, R. Wallbaum, Handbuch für Technisches Produktdesign, pp. 564 – 568, Springer, Heidelberg, 2012
- [76] Pree flow eco-SPRAY by ViscoTec, Technisches Datenblatt, Mikrosprühen in Perfektion, [https://www.preeflow.com/media/ecoPEN\\_spray.pdf](https://www.preeflow.com/media/ecoPEN_spray.pdf)
- [77] Kammoun, A., Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für großflächige OLED-Anzeigen, 1. Auflage, Cuvillier, Göttingen, 2008
- [78] PBI Performance Products Inc., Technical Data Sheet, Celazole PBI Polymer Powder IV 0.8
- [79] Solvay Sa., Technical Data, Torlon 4000T polyamide-imide
- [80] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN 485-2 - Aluminium und Aluminiumlegierungen – Bänder, Bleche und Platten, 2016
- [81] Carre, A., Schultz, J., Polymer-Aluminium Adhesion. I. The Surface Energy of Aluminium in Relation to its Surface Treatment, Journal of Adhesion, Volume 15, pp. 151 – 162, 1983
- [82] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN 515 - Aluminium und Aluminiumlegierungen – Halbzeug – Bezeichnungen der Werkstoffzustände, 2016
- [83] GDA - Gesamtverband der Aluminiumindustrie e.V., Merkblatt W7 - Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen, 2007

## Literatur

- [84] Inhance/Fluoro-Seal, Ltd., Overview, Inhance Ti Polymer Alloy, 2006
- [85] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Titan(IV)-oxid, CHEMIE.DE Information Service GmbH, <http://www.chemie.de/lexikon/Titan%28IV%29-oxid.html>
- [86] KRONOS Worldwide Inc.: Grades and Applications - Worldwide – KRONOS Titanium Dioxide, 2016.
- [87] Superior Graphite: RGC39A - Resilient Graphitic Carbon, 2008.
- [88] Weißbach W., Dahms M., Jaorschek C.: Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, 2. Auflage, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2015
- [89] 3M Dyneon GmbH: 3M Dyneon PTFE Micropowder TF 9207, 2014
- [90] 3M Dyneon GmbH: Verarbeitung von Dyneon PTFE - Fine Powder, 2015
- [91] Huntsman Pigments and Additives: Product Data Sheet - SACTOLITH HD-S, 2015
- [92] Jouyban, A., Fakhree, M., Shayaanfar, A., Review of Rharmaceutical Application of N-Methyl-2-Pyrrolidone, Pharmacy & Pharmaceutical Sciences, Volume 13, pp. 524 – 535, 2010
- [93] Horn, H. J., Toxicology of Dimethylacetamide, Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 3, pp. 12 – 24, 1961
- [94] Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien c/o Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, N,N-Dimethylacetamid, 2017
- [95] Martin, D., Wiese, A., Niclas, H.-J., The Solvent Dimethyl Sulfoxide, Angewandte Chemie internationale Edition, Volume 6, pp. 318 – 334, 1967
- [96] Riesen, R., Thermal Analysis: Information for Users, Wahl der Basislinie, 2017
- [97] Frick, A., Stern, C., Einführung in die Kunststoffprüfung: Prüfmethoden und Anwendungen, Carl Hanser Verlag, München, 2017
- [98] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN ISO 2409 - Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung, 2013

## Literatur

- [99] Wang, B., Tang, Y., Wen, Z., Wang, H., Dissolution and Regeneration of Polybenzimidazoles Using Ionic Liquids, *European Polymer*, Volume 45, pp. 2962 – 2965, 2009
- [100] Hu, M., Pearce, E. M., Kwei, T. K., Modification of polybenzimidazole: Synthesis and thermal stability of poly(N1-methylbenzimidazole) and poly(N1,N3-dimethylbenzimidazolium) salt, *Journal of Polymer Science Part A*, pp. 553 – 562, 1993
- [101] Gaylord Chemical Corporation, Technical bulletin, Reaction Solvent, Dimethyl sulfoxide (DMSO), 1970, [www.chemistry-chemists.com/N3\\_2011/U/DMSO-technical\\_bulletin.pdf](http://www.chemistry-chemists.com/N3_2011/U/DMSO-technical_bulletin.pdf)
- [102] PBI Performance Products Inc., Thermal Resistant PBI Coatings S10 & S15 Product Characteristics and Application Recommendations, <http://pbipolymer.com/wp-content/uploads/2016/05/Celazole-PBI-S10-S15-Typical-Properties.pdf>
- [103] Aizawa, M., Method of Forming Polybenzimidazole Coating Film and of Forming Film, U.S. Patent 6896931 B2, 2005
- [104] Rasheva, Z., Soroachynska, L., Grishchuk, S., Friedrich K., Effect of the Solvent Type and Polymerization Conditions on the Curing Kinetics, Thermal and Viscoelastic Performance of Poly(amide-imide) Resins, *Express Polymer Letters*, Volume 9, pp. 196 – 210, 2015
- [105] Rich, D., Sichel, E., Cebe, P., Effect of Cure Conditions on Probimide 32 Polyamide–Imide, *Applied Polymer Science*, Volume 63, pp. 1113 – 1126, 1997
- [106] Cho, J.H., Kong, D.I., Park, C.E., Jin M.Y., Effect of Curing Temperature on the Adhesion Strength of Polyamideimide / Copper Joints, *Adhesion Science and Technology*, Volume 12, pp. 507 – 521, 1998
- [107] Wenguo, N., Heng, L., Chunsheng, Z., Le, L., Dong, C., Zhenzhen D., The Effects of Cure Temperature History on the Stability of Polyimide Films, *Journal of Semiconductors*, Volume 34, 2013
- [108] Chromik, A., Synthese, Charakterisierung und Degradation ionisch vernetzter Blendmembranen für den Brennstoffzellen-Einsatz, PhD Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2013
- [109] Burningham, N. W., Seader, J. D., Thermal Decomposition of High-Temperature Resistant Polymers, AFOSR Scientific Report, Project: THEMIS, 1970

## Literatur

- [110] Kurisaki, M., Sasaki, Y., Verfahren zur Herstellung gesinterter Polybenzimidazol Artikel, Patente: DE69728952D1, DE69728952T2, EP0845487A1, US5770142, 2004
- [111] Liu, P., Mullins, M., Bremner, T., Browne, J. A., Sue, H-J., Hygrothermal Behavior of Polybenzimidazole, *Polymer*, Volume 93, pp. 88 – 98, 2016
- [112] Menczel, J., D., Thermal Measurements on Poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] Fibers, *Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 59, pp. 1023 – 1027, 2000
- [113] Iqbal, H. M. S., Performance Evaluation of Polybenzimidazole for Potential Aerospace Applications, PhD Dissertation, Uitgeverij BOXPress, Oisterwijk, 2014
- [114] Menard, K., P., Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, 2nd Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008
- [115] Iqbal, H. M. S., Bhowmik, S., Benedictus, R., Process Optimization of Solvent based Polybenzimidazole Adhesive for Aerospace Applications, *Adhesion & Adhesives*, Volume 48, pp. 188 – 193, 2014
- [116] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P., Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2003
- [117] Hammer, A., Thermische Analyse von Polymeren, Teil 2: TGA, TMA und DMA an Thermoplasten, *UserCom* 32
- [118] Menczel, J. D., Prime, R. B., Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications, John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009
- [119] Bose, S., Schmid, S., Larsen, T., Keller, S. S., Boisen, A., Almdal, K., Micromechanical Fast Quasi-Static Detection of and Relaxations with Nanograms of Polymer, *Polymer Science. Part B, Polymer Physics*, Volume 53, pp.1035 – 1039, 2015
- [120] Lee, S-C., Tai, F-C., Wei, C-H., Yu, J-I., ATR-FTIR and Nanoindentation Measurements of PMDA-ODA Polyimide Film under Different Curing Temperature, *Materials Transactions*, Volume 48, pp. 1554 – 1557, 2007
- [121] Tweedie C. A., Van Vliet, K. J., On the Indentation Recovery and Fleeting Hardness of Polymers, *Materials Research*, Volume 21, pp. 3029 – 3036, 2006

## Literatur

- [122] Zvonkina, I. J., Adhesion of Polymer Coating: Principles and Evaluation, In: M. Hosseini, A. S. H. Makhoulouf (Ed.), Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings, Springer, Cham, Heidelberg, 2016
- [123] Song, J., Ehrenstein, G. W., Friction and Wear of Self-Reinforced Thermoplastics, In: K. Friedrich (Ed.), Advances in Composite Tribology, Composite Materials Series, Pipes, R. B. (Series Ed.), Volume 8, Elsevier Science Publishers, B. V. 1993
- [124] Archard, J. F., Contact and Rubbing of Flat Surfaces, Applied Physics, Volume 24, pp. 981 – 988, 1953
- [125] Archard, J. F., Hirtst, W., The Wear of Metals under Unlubricated Conditions, Proceedings of The Royal Society, Volume 236, pp. 397 – 410, 1956
- [126] Hornbogen, E., Friction and Wear of Materials with Heterogeneous Microstructures, In: Friedrich, K. (Ed.), Friction and Wear of Polymer Composites, Composite Materials Series, Pipes, R. B. (Series Ed.), Volume 1, Elsevier Science B. V., 1986
- [127] Browning, R. L., Lim, G.-T., Moyse, A., Sue, H.-J., Chen, H., Earls, J. D., Quantitative Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings based on a Standardized Progressive Load Scratch test, Surface and Coatings Technology, Volume 201, pp. 2970 – 2976, 2006
- [128] De Rosa, R. L., Wagner, S. R., Scratch Resistant Polyimide Coatings for Aluminosilicate Glass Surfaces, Adhesion, Volume 78, pp. 113 – 127, 2002
- [129] Malzbender, J., de With, G., A Model to Determine the Interfacial Fracture Toughness for Chipped Coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 154, pp. 21 – 26, 2002
- [130] Iqbal, H. M. S., Bhowmik, S., Benedictus, R., Performance Evaluation of Polybenzimidazole Coating for Aerospace Application, Progress in Organic Coatings, Volume 105, pp. 190 – 199, 2017
- [131] Yoo, J. H., Eiss Jr, N. S., Tribological Behavior of Blends of Polyether ether ketone and Polyether imide, Wear, Volume 162 – 164, pp. 418 – 425, 1993
- [132] Chen, Z., Li, T., Yang, Y., Liu, X., Lv, R., Mechanical and Tribological Properties of PA/PPS Blends, Wear, Volume 257, pp. 696 – 707, 2004

## Literatur

- [133] Chang, C., Kim Y., Schrott, A. G., Adhesion Studies of Metals on Fluorocarbon Polymer Films, *Vacuum Science and Technology*, Volume 8, pp. 3304 – 3309, 1990
- [134] Ebnesajjad, S., *Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers*, 2nd Edition, Elsevier, Waltham, 2015
- [135] Thomas, P., The Use of Fluoropolymers for Non-stick Cooking Utensils, *Surface Coatings International*, Volume 81, pp. 604 – 609, 1998
- [136] Howe, J. P., *Properties of Graphite*, American Ceramic Society, Volume 35, pp. 2275 – 282, 1952
- [137] Golkarian, A. R., Jabbarzadeh, M., The Density Effect of van der Waals Forces on the Elastic Modulus in Graphite Layers, *Computational Materials Science*, Volume 74, pp. 138 – 142, 2013
- [138] Teobaldi, G., Ohnishi, H., Tanimura, K., Shluger, A. L., The Effect of van der Waals Interactions on the Properties of Intrinsic Defects in Graphite, *Carbon*, Volume 48, pp. 4145 – 4161, 2010
- [139] Oster, F., Hochtemperaturbeständige Polymer-Beschichtungen für tribologische Anwendungen, Institut für Verbundwerkstoffe, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland, 2005
- [140] Gilard, R., Tribology of Graphite-Filled Polystyrene, *Lubricants*, Volume 4, Article 20, 2016
- [141] Shang, Y., Zhao, Y., Liu, Y., Zhy, Y., Jiang, Z., Zhang, H., The Effect of Micron-graphite Particle Size on the Mechanical and Tribological Properties of PEEK Composites, *High Performance Polymers*, pp. 1 – 8, 2017
- [142] Zhu, Z., Bai, S., Wu, J., Xu, L., Ren, Y., Liu, C., Friction and Wear Behavior of Resin/Graphite Composite under Dry Sliding, *Materials Science & Technology*, Volume 31, pp. 325 – 330, 2015
- [143] Song, F., Wang, Q., Wang, T., High Mechanical and Tribological Performance of Polyimide Nanocomposites Reinforced by Chopped Carbon Fibers in Adverse Operating Conditions, *Composite Science and Technology*, Volume 134, pp. 251 – 257, 2016
- [144] Ma, J., Qi, X., Zhao, Y., Zhang, Q., Yang, Y., Effects of Elevated Temperature on Tribological Behavior of Polyimide and Polyimide / Mesoporous Silica

## Literatur

- Nanocomposite in Dry Sliding against GCr15 Steel, *Wear*, Volume 374 – 375, pp. 142 – 151, 2017
- [145] Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicec, A. R., Yablon, D. G., Carpick, R. W., Mechanisms of Antiwear Tribofilm Growth Revealed in Situ by Single-asperity Sliding Contacts, *Science*, Volume 348, pp. 102 – 106, 2015
- [146] Die folgenden Ausführungen basieren auf einem Hinweis von Herr Dr. Förster und Dr. Reinicke (Rheinmetall Automotive AG), denen ich an dieser Stelle ganz herzlich danken möchte.
- [147] Hashimoto, C., Okubo, H., Tadokoro, C., Sasaki, S., Correlation between Nano-Mechanical and Macro-Tribological Properties of Tribofilms Derived from Organic Phosphoric Additives, *Tribology Online*, Volume 11, pp. 632 – 638, 2016
- [148] Jim, B. C., Gebhard, A., Wetzels, B., In-situ measurement of transfer films by a novel optical method using the example of polymer-metal sliding contacts, 3rd International Conference on Polymer Tribology, Portorož, Slovenia, 2018
- [149] Durand, J. M., Vardavoulias, M., Jeandin, M., Role of Reinforcing Ceramic Particles in the Wear Behavior of Polymer-based Model Composites, *Wear*, Volume 181 – 183, pp. 833 – 839, 1995
- [150] Formisano, A., Boccarusso, L., Capece Minutole, F., Carrino, L., Durante, M., Langella, A., Wear Behaviour of Epoxy Resin Filled with Hard Powders, AIP Conference Proceedings 1769, American Institute of Physics, 2016
- [151] Friedrich, K., Wear of Reinforced Polymers by Different Abrasive Counterparts, In: Friedrich, K.: Friction and Wear of Polymer Composites, Composite Materials Series, Friedrich, K. (Series Ed.), Elsevier, Volume 1, pp. 233 – 287, 1986
- [152] Lancaster, J., K., Relationships between the Wear of Polymers and their Mechanical Properties, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Volume 183, pp. 98 – 106, 1968



## Literatur

- [153] Lancaster, J., K., Arasive Wear of Polymers, Wear, Volume 14, pp. 223 – 239, 1969
- [154] Briscoe, B., Wear of Polymers: an Essay on Fundamental Aspects, Tribology International, Volume 14, pp. 231 – 243, 1981
- [155] Cherry B. W., Polymer Surfaces, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, New York, 1981
- [156] Bowden, F., P., Tabor, D., The Friction and Lubrication of Solids, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, Oxford University Press, New York, 2001

## Eigene Veröffentlichungen

Padenko, E., Friedrich, K., Wetzel, B., Tribology of Innovative Polybenzimidazole (PBI) Coatings, AIP Conference Proceedings 1981, 020001 (2018)

Wetzel, B., Padenko, E., Polybenzimidazole (PBI) high Temperature Resistant Polymer for Severe Tribological Applications, 21<sup>st</sup> International Colloquium Tribology, Ostfildern, 2018

Wetzel, B., Padenko, E., Polybenzimidazole Coatings for Tribological Applications, 3<sup>rd</sup> International Conference on Polymer Tribology, Portorož, Slovenia, 2018

Padenko, E., van Rooyen, L. J., Karger Kocsis, J., Transfer film formation in PTFE/Oxyfluorinated graphene nanocomposites during dry sliding, Tribology Letters 2017, 65, 36

Padenko, E., van Rooyen, L. J., Wetzel, B., Karger Kocsis, J., "Ultralow" sliding wear polytetrafluoro ethylene nanocomposites with functionalized graphene, Journal of Reinforced Plastics and Composites, pp. 892 – 901, 2016

Sharma, S., Padenko, E., Bijwe, J., Wetzel, B., Friedrich, K., Erosive and Sliding Wear of Polybenzimidazole at Elevated Temperatures, Materials Science, Volume 51, pp. 262 – 270, 2016

Padenko, E., Berki, P., Wetzel, B., Karger Kocsis, J., Mechanical and abrasion wear properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber of identical hardness filled with carbon black and silica, Journal of Reinforced Plastics and Composites 2016, pp. 81 – 91

Padenko, E., van Rooyen, L., Wetzel, B., Karger Kocsis, J., Tribologische Eigenschaften von Nanokompositen aus Polytetrafluorethylen und funktionalisiertem Graphen, Tribologische Fachtagung, Göttingen, 2016

Berki, P., Padenko, E., Wetzel B., Karger Kocsis, J., Identical hardness carbon black and silica filled hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber mechanical and abrasion wear properties. Conference: DKT-IRC International Rubber Conference, Nürnberg, Germany, Volume 8, 2015

Arena, G., Friedrich, K., Acierno, D., Padenko, E., Russo, P., Filippone, G., Wagner, J., Solid particle erosion and viscoelastic properties of thermoplastic polyurethanes. Express Polymer Letters, pp. 166 – 176, 2015

## Eigene Veröffentlichungen

Padenko E., Gryshchuk, L., Wetzel, B., Einfluss des Graphengehalts auf das tribologische Verhalten von PAI-Beschichtungen. Tribologie Fachtagung, Göttingen, 2015

Arena G., Friedrich K., Padenko, E., Wagner, J., Solid partical Erosion and mechanical properties of various thermoplastic polyurethanes, Tribologie Fachtagung, Göttingen, 2015

Gryshchuk L., Padenko, E., Wetzel, B., Friction and wear of graphene nanocomposite coatings based on LCP-PAI Hybrids. NanoCarbon Annual Conference, University of Würzburg, 2015

Gryshchuk, L., Padenko E., Wetzel B., Wear resistant grapheme nanocomposite coatings based on LCP/PAI hybrids. Nanotechnology and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2015.

Acierno D., Sanguigno L., Arena G., Padenko E., Friedrich, K., Erosion behavior and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes. In 'Proceedings of the 7th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Ischia, Italy'. AIP Publishing, 110 – 113, 2014

## **Betreute Arbeiten**

Klingelhöfer, J.-D., Entwicklung und Modifizierung von Polyamidimid/Polybenzimidazol Beschichtungssystemen für tribologische Anwendungen, IVW-Bericht 17-057, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Masterarbeit, 2017

Regio, F., Development of Polyamide-imide and Polybenzimidazole Coatings for Tribological Applications, University of Naples Federico II, Diploma Thesis, 2016

Tschemerow, V., Konstruktion eines modular aufgebauten reversierenden Gleitverschleißprüfstands mit online Datenerfassung, IVW-Bericht 16-068, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit 2016

Klingelhöfer, J.-D., Konstruktion und Inbetriebnahme eines (hydro)erosiven Strahlverschleißprüfstands, IVW-Bericht 15-019, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2015

## Anhang

### A1. Berechnung der Kreisbogenlänge

Abbildung A1 stellt ein Kreissegment zur Berechnung der Kreisbogenlänge dar. Zur Ermittlung der Kontaktpurbreite (Verschleißmuldenbreite  $s$ , Abbildung 31) des Gegenkörperringes auf der Beschichtung bei der Gleitverschleißprüfung ist zunächst die Kreissehne ( $s$ ) zu berechnen. Eine gemessene Verschleißspurtiefe ( $h$ ) von ca. 20  $\mu\text{m}$  nach den Gleitverschleißprüfungen fließt in die Berechnung ein. Der Radius ( $r$ ) des Gegenkörperringes ist mit 6,5 mm gegeben.

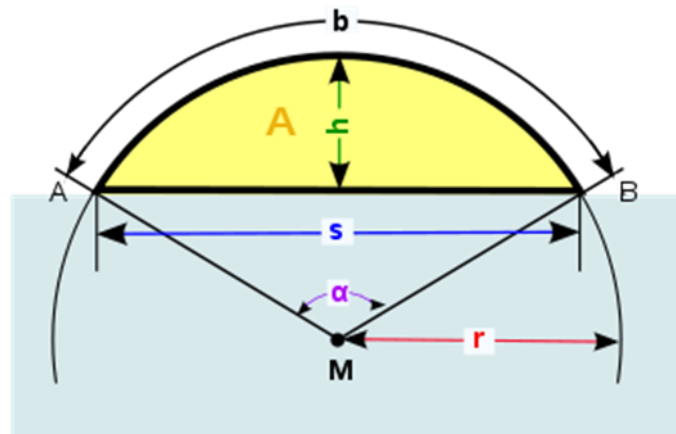


Abb. A1: Graphische Darstellung eines Kreissegments zur Berechnung der Kreisbogenlänge

Die Formel zur Berechnung der Kreissehne ( $s$ ) ist wie folgt definiert:

$$s = 2 \sqrt{2rh - h^2} \text{ [mm]} \quad (15)$$

Die berechnete Kreissehnenlänge ergibt 1,019 mm. Die gesuchte Kreisbogenlänge ( $b$ ) wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$b = 2r \sin^{-1} \left( \frac{s}{2r} \right) \text{ [mm]} \quad (16)$$

Die berechnete Kreisbogenlänge beträgt somit 1,02 mm.

# Anhang

## A2. Anwendung des Abrasivverschleiß-Modells auf PAI-Systeme

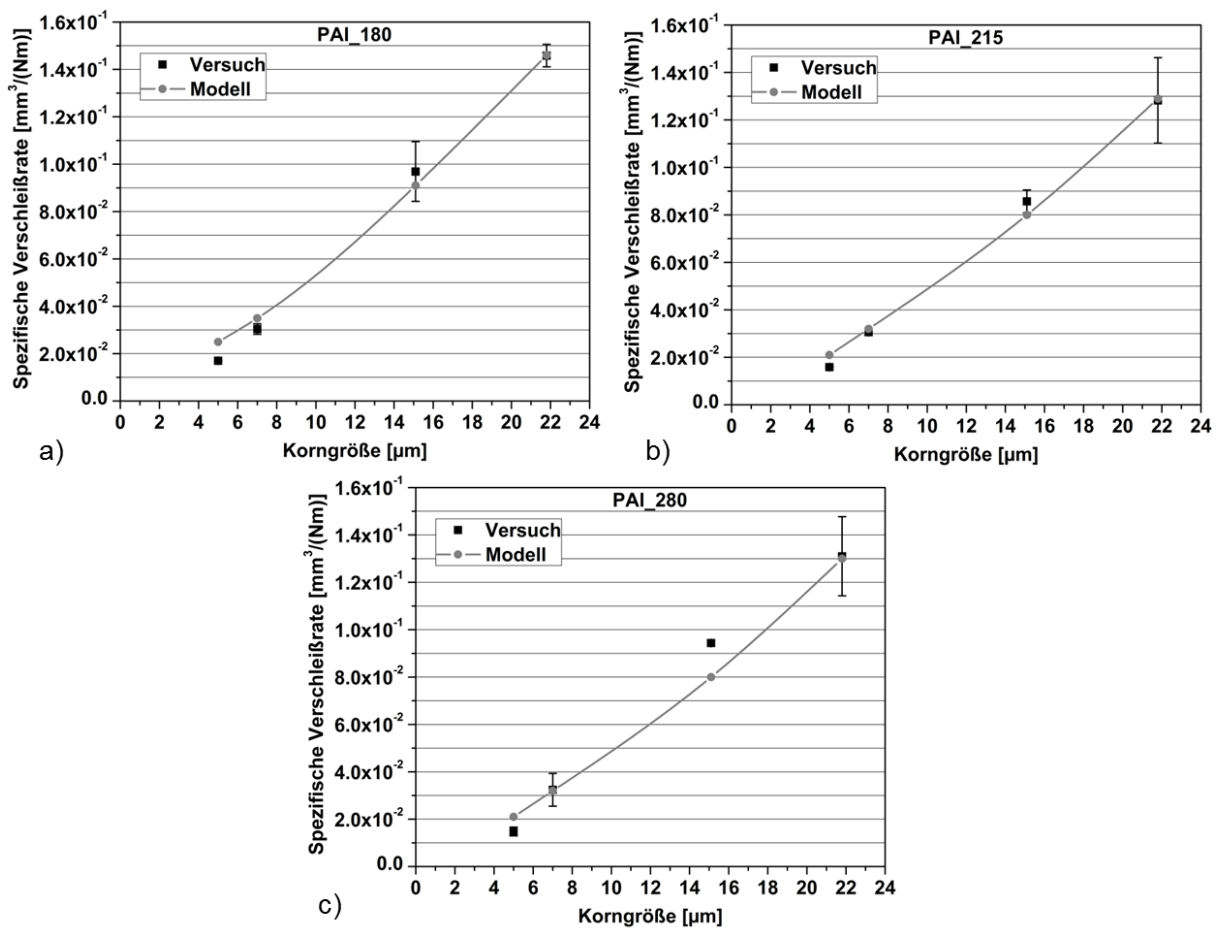


Abb. A2: Resultierende Verschleißraten aus dem Versuch und den Modellberechnungen in Abhängigkeit der Schleifpapierkorngröße für die PAI-Systeme.