



Fakultät für Physik

AFM- und FFM-Charakterisierung von Nanopartikel-Festschmierstoffen

vorgelegt von Sven Martin Proppert

Von der Fakultät für Physik genehmigte

Diplom-Arbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplomphysikers.

vorgelegt am:

15. Mai 2009

Gutachter:

Prof Dr. phil.II Dario Anselmetti

Prof. Dr. rer. nat. Markus Sauer

'So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Möglichste getan hat.'

Johann Wolfgang von Goethe

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Dabei wurden keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet.

Bielefeld, den 15. Mai 2009

Sven Martin Proppert

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Grundlagen	2
1.1 Tribologie	2
1.2 Anforderungen an Schmiermittel	4
1.3 Nanopartikel	5
1.4 Rasterkraftmikroskopie	10
1.4.1 Contact Mode	11
1.4.2 Friction Force Mode	14
1.4.3 Tapping Mode®	16
1.4.4 Abbildungsfehler	18
2 Verwendete Materialien und Methoden	21
2.1 Chemikalien und Verbrauchsmaterialien	21
2.2 Geräte und Programme	23
2.3 Messaufbau	24
2.4 Messvorbereitung	26
2.5 Datenanalyse	27
3 Ergebnisse	29
3.1 Charakterisierung von Dispersionen mit AFM	29
3.1.1 Kommerzielle Produkte	29
3.1.2 Dispersionen von Aerosil® COK84 und Aerosil® MOX170	39
3.2 Reibungskraftmessungen	45
3.2.1 Bestimmung der Federkonstanten	45
3.2.2 Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibungsmessungen	45
3.2.3 Reibungsmessungen auf Arealen unterschiedlicher Rauheit	50
3.3 Diskussion erster Pin-on-Disk Tribometer-Messungen	56
4 Fazit	59
5 Ausblick	60
Literatur	61
A Alternative Kalibrationsmethoden	64
A.1 Normalkraftkalibration über thermisches Rauschen	64
A.2 FFM: Wedge-Kalibration	64
B Fachbeitrag	74
C Daten	75
Danksagung	76
D Weiterführende Literatur	78

Es handelt sich bei dieser Arbeit um ein Kooperationsprojekt zwischen dem Wirtschaftspartner CB Chemie und Biotechnologie GmbH in Gütersloh und der Abteilung für Experimentelle Biophysik und angewandte Nanowissenschaften der Universität Bielefeld. Das Ziel des Projektes ist es, Strategien zur Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel-basierten Hochtemperaturschmierstoffen zu entwickeln, wobei der Fokus dieser Arbeit vor allem auf der Charakterisierung lag.

Es werden in dieser Arbeit anhand erster Modellversuche an bereits erhältlichen Präparaten gezeigt werden, dass eine Untersuchung, die sich einerseits auf die Abbildung stützt und andererseits durch Reibkraftmessungen (Friction Force Measurements) die tribologischen Eigenschaften von Partikelschichten untersucht, in der Lage ist, qualifizierte Aussagen über die potentielle Verschleißschutzwirkung von Nanopartikeln zu treffen. Ein entscheidender Schritt ist hierbei die Kalibration des Reibungssignals. Hierzu werden verschiedene Methoden diskutiert.

Es konnte gezeigt werden, dass Nanopartikel auch bei einfachen Präpartionsverfahren homogene und glatte Partikelschichten ausbilden können, die Druck- und Temperaturstabil sind und deshalb als mögliche Feststoffadditive für Schmiermittel in Betracht kommen. Ferner konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit FFM-Messungen sinnvolle Aussagen über das Reibverhalten unter extrem hohen Drücken zu treffen.

1. Grundlagen

1.1. Tribologie

Die Wissenschaft von Reibung, Verschleiß und Schmierung - also Reibungsminimierung - wird *Tribologie* genannt. Empirisch betrieben ist sie eine alte Wissenschaft. So ist schon von antiken Völkern wie den Assyrern bekannt, dass sie schon 4.000 Jahre vor Christus zur Minimierung der Reibung Lager für Türen nutzten. Ebenfalls nutzten die Ägypter Flüssigschmierung zum Transport von schweren Statuen. Hierfür schütteten sie Flüssigkeiten (ob Öl, Wasser oder Milch ist umstritten) auf den Boden vor die Statue, um die Reibung des Bodens zu verringern. Eine weitere von den Ägyptern bekannte Technik sind Baumstämme, die als Rolllager beim Pyramidenbau unter Steinquader gelegt wurden[1].

Die wissenschaftliche Auseinandersetzung mit Reibung begann im 15. Jahrhundert mit Leonardo da Vinci (1452-1519), der als erster fand, was im 16. Jahrhundert unabhängig von da Vinci von Guillaume Amontons (1663-1705) als Zweites Amontons'sches Gesetz formulierte wurde, nämlich:

- Reibung ist unabhängig von der (makroskopischen) Kontaktfläche.

Weiterhin geht auf Amontons das Erste Amontons'sches Gesetz zurück:

- Die Reibkraft ist direkt proportional zur Normalkraft.

Im 18. Jahrhundert wurde diese Beschreibung durch Charles-Augustin de Coulomb (1736-1806) und Leonard Euler (1707-1783) um folgende Zusammenhänge erweitert:

- de Coulomb: Kinetische Reibung ist unabhängig von der Relativgeschwindigkeit der Reibpartner.
- de Coulomb und Euler: Die Rauheit der Reibpartner könnte Ursprung der Reibung sein. bzw.: Reibung entsteht durch Verzahnung von Mikrokontakten.

Einen Rückschlag für das Verständnis von Reibung stellt die von John Theophilus Desaguliers (1683-1744) beschriebene Adhäsion zweier hochpolierter Körper dar, welche gegenüber unpolierten Körpern aufgrund molekularer Wechselwirkung erhöhte Reibung zeigen. Die Adhäsionskräfte sollten laut Desaguliers proportional zur Kontaktfläche sein, was einen Widerspruch zu Amontons und da Vincis Beschreibung darstellt.

Gelöst wurde dieses Problem erst etwa 200 Jahre später durch Frank Philip Bowden und David Tabor, welche in ihrem 1950 veröffentlichten Buch [2] gestützt auf systematische Untersuchungen ausführen, dass für Reibung folgendes Modell gelte:

- Die reale Kontaktfläche A_R ist gegeben durch die mikroskopische Struktur der Oberflächen und ist viel kleiner als die makroskopische Reibfläche (typischerweise um den Faktor 10^{-5} kleiner).

- Die Reibkraft F_R ist abhängig von der realen Kontaktfläche.

$$F_R = \tau A_R \quad (1)$$

τ ist die Scherspannung und hängt von molekularen Eigenschaften ab (\rightarrow Adhäsion)

- Die Anzahl der Kontakte nimmt mit der Normalkraft zu. (Die mikroskopischen Spitzen werden stärker aneinandergespreßt, wodurch sich die Kontaktfläche erhöht.)
- Die Kontakte sind unabhängig von der geometrischen Reibfläche.

Geht man im Bowden-Tabor-Modell von rein plastischer Deformation aus, so gilt für die Mikrokontakte mit τ : Scherspannung und σ_M : maximale Normalspannung die Beziehung (2).

$$\sigma_M = \frac{F_N}{A_R} \Leftrightarrow A_R = \frac{F_N}{\sigma_M} \quad (2)$$

Setzt man diese Beziehung in (1) ein, erhält man die bekannte Beziehung zwischen Normal- und Reibkraft (3)

$$\begin{aligned} F_R &= \tau A_R \\ F_R &= \frac{\tau}{\sigma_M} F_N \\ F_R &= \mu F_N \end{aligned} \quad (3)$$

Der Reibkoeffizient μ ist hierbei keine Materialkonstante, sondern muss zu jedem so genannten Tribosystem - bestehend aus den Reibpartnern, einem eventuellen Zwischenmedium (geschmierte Reibung) und dem Umgebungsmedium (zum Beispiel Luft) - bestimmt werden. Er ist abhängig von Temperatur, Feuchtigkeit, Oberflächenbeschaffenheit und Material der Reibpartner, sowie zwischen den Reibpartnern befindlichen Schmierstoffen. Aufgrund dessen ist die Tribologie eine weitestgehend empirische Wissenschaft.

Eine gewisse Renaissance erlebte die Tribologie ab Ende der 1980er Jahre mit der Erfindung des Rasterkraftmikroskops (AFM)(engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscope) und der zunehmenden Miniaturisierung von (elektrischen) Bauteilen. Mithilfe des Rasterkraftmikroskops ist es erstmals möglich, Reibung nicht im Ensemble, sondern an einzelnen Spitzen bis hin zu Reibung an Atomgittern [3],[4] zu messen, wobei unter anderem herausgefunden wurde, dass Reibung entgegen dem makroskopischen Verhalten auf atomaren Längenskalen geschwindigkeitsabhängig ist[5].

In der Mikroelektronik bestehen vielfältige Probleme vor allem bei der Entwicklung von Festplatten, da der Abstand zwischen Speichermedium und Lesekopf sehr klein ist und eine Beschädigung einer der beiden zum Ausfall beziehungsweise der Zerstörung des Gerätes

führt. Deshalb wird seitens der Hersteller und auch Universitäten großer Aufwand getrieben, Anti-Reibungs-Beschichtungen zu finden, die einerseits eine ausreichende Beständigkeit aufweisen und andererseits die Funktion der Bauteile nicht beeinträchtigen. Aufgrund ähnlicher Dimensionen von Rasterkraftmikroskop-Spitzen und Festplattenleseköpfen werden solche Untersuchungen häufig mittels AFM durchgeführt.

1.2. Anforderungen an Schmiermittel

Unter Schmiermitteln versteht man Substanzen, die tribologische Probleme wie Reibung, Verschleiß und Wärmeverluste minimieren sollen. In den meisten Fällen bestehen diese aus Mineralöl, wobei ein geringer Marktanteil ebenfalls auf Öle biologischen Ursprungs entfällt. Je nach Anwendungsgebiet stehen bei den Schmiermitteln unterschiedliche Eigenschaften im Vordergrund, zum Beispiel hohe Druck- (EP) oder Temperaturbelastbarkeit (HT) - typische Vertreter sind Motoren-, Getriebe- und Hydrauliköle sowie Montageschmierpasten -, oder aber eine hohe Wärmeleitfähigkeit, wie bei den Umform- und Schneidölen, die ein Überhitzen der Werkzeuge und Werkstücke verhindern soll.

Für die Firma CB Chemie und Biotechnologie GmbH ist hier primär die Anwendung als Montagepaste für Hochtemperaturanwendungen von großer Bedeutung, da diese seit langem einen für das Unternehmen rentablen Geschäftszweig darstellt. Die Kerneigenschaften, die zu erfüllen sind lauten:

- Temperaturstabilität des Schmierfilms bis etwa 1000°C
- Verhinderung von Kaltverschweißungen durch Schmierfilmrisse auch über längere Zeiträume
- Vor Allem für die Zukunft: Biologische Verträglichkeit

Die Temperaturstabilität ist dabei nicht über die Auswahl des Öls gewährleistet, da selbst die stabilsten bei etwa 300°C verdampfen bzw. verbrennen. Deshalb werden seit etwa 30 Jahren Mineralöle mit Graphit-, Kupfer, oder Keramikpartikeln additiviert, wobei das Öl einerseits als Matrix dient und andererseits bei niedrigen Temperaturen schmiert, während die Feststoffadditive bei hohen Temperaturen einen Verschleiß der Reibpartner (Werkstücke) durch Anlagerung zwischen den beiden verhindern. Die bis heute gängigen und auch bei CB Chemie und Biotechnologie GmbH eingesetzten Partikel liegen in der Größenordnung mehrerer Mikrometer, was für einige Kunden bereits zum Problem wurde, da sie für feine Gewinde zu groß sind und nicht zwischen die Werkstücke - beispielsweise Schraube und Mutter - passen und somit keine Wirkung erbringen können. Des Weiteren ist es für viele Kunden wünschenswert, dass sie ein Produkt für sämtliche Schmieranwendungen verwenden können, was bei Werkstücken, bei denen die Optik eine große Rolle spielt, bisher nur bedingt gegeben ist, da die Pasten entweder weiß oder grau sind, jedoch keine farblos.

Die biologische Verträglichkeit wiederum wird in Zukunft von entscheidender Bedeutung sein, da das Portfolio des mittelständischen Unternehmens CB Chemie und Biotechnologie GmbH darauf aufbaut und aufgrund steigenden Umweltbewusstseins auch bei Verbrauchern und Kunden die Nachfrage nach umweltschonenden Alternativen wachsen dürfte. Ferner existiert in Deutschland ein politisches Interesse an der Erforschung biologisch nachhaltiger Technologien. Einerseits wird die BRD nur als Hochtechnologiestandort konkurrenzfähig eingestuft. Andererseits stellen die immer noch hohen systembedingten Schmiermittelverluste von etwa 50%, eine erhebliche Umweltbelastung dar. Weitere wichtige Punkte sind die Einsicht, dass ein jährlicher Schaden von 1-2% des Bruttosozialprodukts einer Industrienation durch Reibung und Verschleiß entsteht[6], sowie der Bedarf, auf mittelfristige Sicht Alternativen zu mineralölbasierten Produkten schaffen zu müssen.

1.3. Nanopartikel

Im eigentlichen Sinne sind Nanopartikel schon sehr lange bekannt. Technisch verarbeitet wurden sie bereits in der Antike, zum Beispiel in der Töpferei. So ist bekannt, dass im arabischen Kulturraum in der Töpferei kein Gold als Beschichtung verwendet werden durfte. Um allerdings trotzdem eine glänzende Oberfläche herstellen zu können, wurden den Glasuren Metallsalze und Essig beigemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt. Durch die Hitze wandern die Metallionen in die äußeren Schichten, in denen sie reduziert werden und dabei Nanopartikel bilden, welche - in der Glasurmatrix eingebettet - die jeweils gewünschten optischen Effekte zeigen. Die optischen Eigenschaften solcher einige Nanometer großen Partikel wurden bereits 1857 durch Michael Faraday beschrieben[7].

Technisch erhältlich und eingesetzt werden Nanopartikel zumindest in Form von Siliziumdioxidpartikeln bereits seit den 1960er Jahren[8]. Nichts desto trotz ist in den letzten Jahren sehr viel Forschung an Nanopartikeln betrieben worden, da nun die Möglichkeiten bestehen, Nanomaterialien gezielt via Rastersondentechniken oder Transmissions-Elektronen-Mikroskopie zu charakterisieren und man festgestellt hat, dass Nanopartikel sich aufgrund ihrer Größe - als Nanopartikel sind Teilchen definiert, deren Abmessung in mindestens einer Dimension kleiner 100nm beträgt - teilweise deutlich vom Bulk-Material unterscheiden[9],[10]. So sind bei einigen Partikeln aufgrund der Größe nur bestimmte elektronische Anregungen möglich, weshalb sie fluoreszieren (Quanten Dots), oder aber verlieren ferromagnetische Materialien ihre magnetischen Eigenschaften, wenn sich die Partikelgröße im Bereich der Korngröße befindet und sich somit keine Matrix mehr um das Korn befindet, die es in einer festen räumlichen Orientierung hält. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist, dass sich Nanopartikel auch bei niedrigen Viskositäten stabil dispergieren lassen, da aufgrund des großen Oberflächen zu Volumen Verhältnisses der Partikel die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Dispersionsmedium groß genug werden, um die Dichteunterschiede und damit ein Absinken bzw. Auftrieb an die Oberfläche zu unterbinden.

Dieses noch neue, tiefere Verständnis von Nanomaterialien führte zur Entwicklung unterschiedlichster Materialzusammensetzungen und Synthesewegen. Heutzutage werden Nanopartikel bereits zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen (Titandioxid), als UV-Blocker (Zinkoxid) in besonders hautfreundlichen Sonnenschutzprodukten, oder aber als Additiv zur Einstellung von Fließ- und Kriecheigenschaften (z.B. Siliziumoxid)[8] verwendet.

Partikelsynthese Bei der Synthese von Nanopartikeln lassen sich grundsätzlich Bottom-Up- und Top-Down-Methoden unterscheiden. Unter Bottom-Up versteht man die Synthese von Partikeln aus kleinen Prekursormolekülen, welche sich beispielsweise in einem Sol-Gel-Verfahren [11] - das zu beschichtende Objekt wird in eine Flüssigkeit/ein Gel mit sich darin befindenden Prekursoren getaucht und die Flüssigkeit verdampft - oder einer Gasphasensynthese zusammenlagern und so das Partikel bilden[12],[13],[14]. Andere häufig verwendete Methoden sind Plasmasynthese[15] sowie auch die (Elektro-)Spraysynthese[16],[17].

Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, Partikel mit komplexer chemischer Zusammensetzung wie beispielsweise so genannte Core-Shell-Partikel - bei dem der Kern aus einem anderen Material als die Hülle besteht - zu synthetisieren, welche wiederum gerade für die medizinische Anwendung interessant sind. Jedoch ist die genaue Größenkontrolle bei diesen Verfahren weiterhin schwierig.

Dem gegenüber stehen die Top-Down-Verfahren, welche sich wiederum in lithographische Verfahren - die gewünschte Struktur wird lithographisch in ein Substrat geschrieben und nachfolgend aus dem Substrat geätzt - und Ballmühlenverfahren (ball-milling) untergliedern[18]. Beim ball-milling wird ein Ausgangsmaterial von feinen Kugeln zermahlen, wodurch sich Partikel mit sehr schmaler Größenverteilung herstellen lassen. Allerdings sind die Möglichkeiten, gezielt hochspezielle Zusammensetzungen zu realisieren, bei den Top-Down-Verfahren begrenzt.

Im Folgenden wird auf die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Nano-Max[®] No.1 - bzw. Nanovit[®] -Präparats, sowie der Aerosil[®] -Nanopartikel näher eingegangen.

Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1 Diese beiden Produkte sind bereits auf dem deutschen Markt erhältlich, weshalb sie gerade für den Industriepartner dieser Diplomarbeit interessant sind, um durch eine wissenschaftliche Charakterisierung Aufschluss über die Konkurrenzsituation zu erhalten. Grundlegende Fragen sind einerseits, ob die Produkte tatsächlich Nanopartikel enthalten und andererseits, ob sich mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden Aussagen treffen lassen, inwieweit eine tatsächliche Verschleißschutzwirkung von beiden ausgehen könnte.

Es handelt sich um Verbrennungsmotor-Additive, welche nach Angabe des Herstellers [19],[20] Nanopartikel aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, sowie plasmabehandeltes Graphit enthalten und ansonsten frei von chemischen Additiven sind, also nicht in die Chemie des Schmierkreislaufs im Motor eingreifen. Die Schmiereigenschaften sollen bis zu einer Temperatur von 1200°C

gewährleistet sein. Ferner gibt der Hersteller an, die Aluminiumoxid-Partikel würden einerseits reinigend und andererseits als Haftvermittler zwischen den Metalloberflächen der Reibpartner und den Siliziumoxid-Partikeln wirken, wodurch es zu einer festen Adsorption käme. Dem Graphit wird eine zusätzliche Schmierwirkung zugesprochen. Als Arbeitskonzentration der Partikel im Motor-Schmieröl-Haushalt werden 0,001% angegeben.

Wie sich im späteren Verlauf der Arbeit in einem persönlichen Gespräch mit dem Produzenten herausstellte, sind Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1 identische Produkte, die lediglich auf verschiedenen Vertriebswegen verkauft werden. Dies wird durch später diskutierte Messungen unterstützt und aus diesem Grund, sowie dem Umstand, dass Nano-Max[®] No.1 in etwa zum halben Preis erhältlich ist, wird bei den Untersuchungen ein besonderer Fokus auf Nano-Max[®] No.1 gelegt.

Synthese und Eigenschaften der Aerosil[®]-Partikel Die folgenden Informationen sind der Aerosil[®]-Produktbroschüre[8] der Degussa AG entnommen.

Sämtliche Aerosil[®]-Produkte werden durch Flammenhydrolyse hergestellt, wobei das Produktspektrum von hydrophilen und hydrophoben¹ Kieselsäuren (SiO₂-Verbindungen) über Sonderoxide (beispielsweise Titandioxid) bis hin zu bis jetzt noch weitestgehend experimentellen Substanzen wie Zirkondioxid reicht. Vor allem die Kieselsäuren sind ein etabliertes Handelsprodukt - so wurden 1990 schätzungsweise 1.000.000 Tonnen pro Jahr hergestellt (Aschen und Filterstäube sind in dieser Zahl nicht enthalten) -, wobei sie typischerweise als Verdickungs- und Thixotropiermittel für Flüssigkeiten, sowie als Verstärkungsmittel bei Kunststoffen verwendet werden. Ferner zeichnen sich flammenhydrolytisch hergestellte Kieselsäuren im Vergleich zu nasschemisch prozessierten durch eine hohe Reinheit aus.

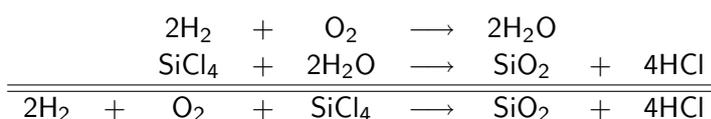


Tabelle 1: Reaktionsschema des Aerosil[®]-Prozesses

Die Flammenhydrolyse ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt und folgt dem Reaktionsschema in Tabelle 1. Der Prozess kann als Kreisprozess angesehen werden, da die entstandene Salzsäure wiederum zur Herstellung von Siliziumtetrachlorid verwendet werden kann und dieses zusammen mit dem bei der Reaktion gemäß Reaktionsgleichung (4) entstehenden Wasserstoff in den Prozess zurückgeleitet werden kann.

¹die Partikel sind direkt nach der Synthese grundsätzlich hydrophil, können jedoch noch vor Verlassen der Anlage hydrophob funktionalisiert werden



Die Kennzahlen Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche können durch Variation von Verfahrensparametern - namentlich Verweilzeit der Partikel in der Brennkammer, Konzentration der Edukte und Flammentemperatur - gesteuert werden, wobei hier weiterhin intensive Forschungsarbeit geleistet wird. Nähere Informationen zur Produktion können der Broschüre [21] und dem Buch [22] entnommen werden.

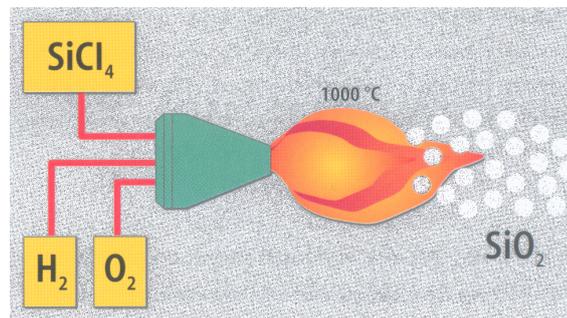


Abbildung 1: Schema des Aerosil® Reaktionsaufbaus[8]

Alle Aerosil® -Partikel - mit Ausnahme der Sonderoxide (TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃) - sind röntgenamorph (vgl. Abb. 2) und weisen somit keine regelmäßige Kristallstruktur auf. Aufgrund der Amorphizität verursachen die Partikel nach heutigem Wissensstand keine Silikose und sind als gesundheitlich unbedenklich eingestuft. Ferner weisen sie kettenförmige Aggregationen² auf, wobei die Primärteilchengröße zwischen 5 und 50nm liegt und zumindest die hydrophile Gattung kann als dauerhaft hitzebeständig bis 850°C angesehen werden, wobei bei kurzen Expositionen selbst bei 1000°C der Glühverlust nur 1-3% beträgt.

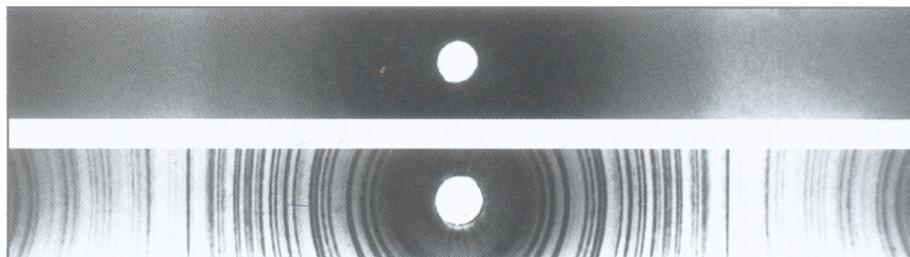


Abbildung 2: Pulverdiffraktogramm, oben: Ein Aerosil® Produkt, unten: Kristallines α-Cristoballit, detulich zu erkennen: Scharfe Beugungsringe bei kristallinem Material[8]

²gemäß DIN 53206 Blatt1 (August 1972) gelten folgende Definitionen: Primärteilchen - kleinste, nicht trennbare Einheit, Agglomerat - punktförmig aneinander liegende Primärteilchen oder Aggregate (häufig weiter/wieder abbaubar), Aggregat - flächig oder kantenförmig aneinander grenzende Primärteilchen (in der Regel nicht trennbar)

Aerosil® MOX170 Galten die oben genannten Daten für sämtliche Aerosil® -Teilchen, so wird im Folgenden näher auf das in dieser Arbeit verwendete Produkt Aerosil® MOX170 eingegangen.

Bei Aerosil® MOX170 handelt es sich um ein Mischoxid, also Partikel, die aus SiO_2 und Al_2O_3 bestehen, wobei das Verhältnis etwa 99% zu 1% beträgt, die Partikel also schwach mit Aluminiumoxid dotiert sind. Abbildung 3 verdeutlicht den Unterschied von Mischoxid zu Oxidgemisch.

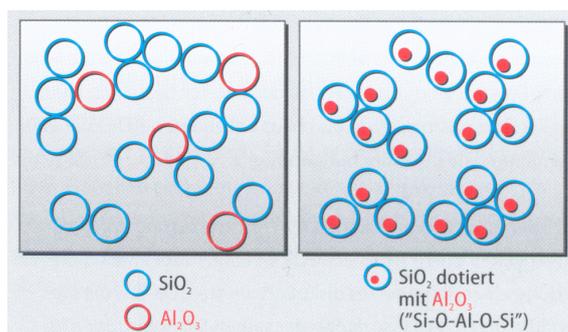


Abbildung 3: Unterschied zwischen Oxidgemisch (links) und Mischoxid (rechts)[8]

Der Produktionsprozess läuft analog zum Aerosil® -Prozess, wobei nun das Gasgemisch $\text{SiCl}_4/\text{AlCl}_3$ (99:1) in die Knallgasflamme geleitet wird. Einige relevante physikalisch-chemische Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Unter *BET* wird hierbei eine Analysemethode zur Bestimmung der Oberfläche von porösen oder feinteiligen Substanzen über eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme verstanden, siehe hierzu[23].

Oberfläche nach BET [m^2/g]	170 ± 30
mittlere Größe der Primärteilchen [nm]	15
Glühverlust (2 Stunden bei 1000°C) [Gew. %]	≤ 1
SiO_2 [Gew. %]	$\geq 99,8$
Al_2O_3 [Gew. %]	0,3 – 1,3
sonstige [Gew.%]	$\leq 0,04$

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Kenngrößen von Aerosil® MOX170

Es ist davon auszugehen, dass der Produzent von Nanovit® und Nano-Max® No.1 aufgrund mangelnder Synthesekapazitäten die in seinen Produkten enthaltenen Partikel einkauft. Aufgrund der hydrophilen Eigenschaften und hohen Hitzebeständigkeit, sowie der Ähnlichkeit zu Nano-Max® No.1 /Nanovit® in Zusammensetzung und Partikelgröße, werden in dieser Arbeit erste Untersuchungen mit Aerosil® MOX170 durchgeführt. Diese sollen klären, ob Aerosil®

MOX170 potentiell als Feststoffadditiv für Schmierstoffe sowohl auf Wasser- als auch auf Öl-basis geeignet ist.

1.4. Rasterkraftmikroskopie

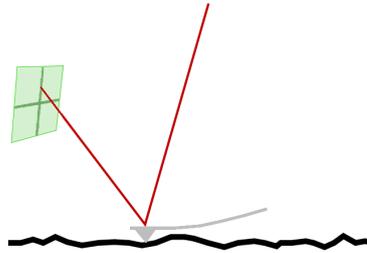


Abbildung 4: Funktionsweise des AFM

Eine wichtige Form der Rastersondenmikroskope (SPM) (engl. **S**canning **P**robe **M**icroscope) stellt das Rasterkraftmikroskop (AFM)(engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscope) dar. Dieses Instrument - ebenfalls wie das Rastertunnelmikroskop (STM) (engl. **S**canning **T**unneling **M**icroscope) von Binnig et al. entwickelt[24] - macht sich zunutze, dass zwischen Atomen Kräfte wirken, welche an jedem Rasterpunkt aufgezeichnet und dann durch einen Computer zu einem Bild umgewandelt werden. Es ist mit einem AFM möglich, eine Probe abzurastern, ohne sie zu berühren, oder aber im direkten Kontakt zwischen Spitze und Probe, bei tiefen Temperaturen, wie auch bei Raumtemperatur, sowie Vakuum und Normaldruck zu arbeiten und in Flüssigkeiten zu messen. Der größte Vorteil im Vergleich zum STM stellt jedoch dar, dass die Probe nicht leitfähig sein muss und somit nahezu jede Probe untersucht werden kann, ohne dass sie beispielsweise mit einer Gold-Schicht bedampft werden muss.

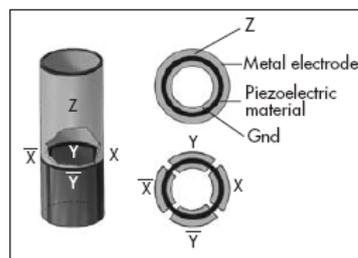


Abbildung 5: schematischer Aufbau eines Piezo-Tubescanners[25]

Beim AFM wird mit einer feinen Nadel an der Spitze eines so genannten Cantilevers (engl.: Ausleger, freitragender Arm) (Abbildung 7) über eine Probe gerastert, genauer gesagt bewegt sich meist die Probe unter der Spitze - hierzu ist die Probe auf einem Piezo-Tubescanner

(Abbildung 5) gelagert. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen, der von einer Laserdiode auf die Rückseite des Cantilevers und von dort auf einen positionssensitiven Photosensor reflektiert wird. In dieser Arbeit werden die folgenden Messmodi verwendet:

- Contact Mode / Friction Force Mode
- Tapping Mode[®] bzw. Intermittent Mode

Die Kraft, welche auf den Cantilever in Abhängigkeit vom Abstand zur Probe wirkt, kann näherungsweise durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Dieses Potential (Abb. 6) ist wie folgt zu interpretieren: Ist der Cantilever im Fernfeld, erfährt er weder Anziehung noch Abstoßung. Bei Annäherung beginnen attraktive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe aufzutreten - beispielsweise van-der-Waals-Wechselwirkung -, während bei weiterer Verringerung des Abstands die repulsiven Anteile (z.B. Pauli-Abstoßungskräfte) überwiegen und im Limit x gegen 0 wird der Cantilever direkt auf die Probe gepresst, weshalb das Potential gegen ∞ geht.

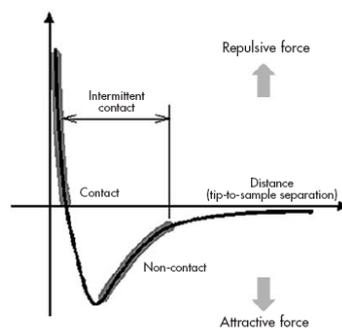


Abbildung 6: Das Lennard-Jones-Potential eines AFM-Cantilevers[25]

1.4.1. Contact Mode

Im Contact Mode wird die Spitze quasi-statisch im Kontakt über die Oberfläche gerastert, wobei der Spitzenkontakt repulsiv und die zwischen Spitze und Probe auftretende Adhäsion attraktiv wirkt. Es im constant force-Modus werden direkt sowohl die Verbiegung normal zur Oberfläche, als auch die torsionale Verdrillung parallel zur Oberfläche durch die entsprechenden normierten Offsets des Laserspots auf der Vier-Quadranten-Photodiode - normal: $\frac{AB-CD}{AB+CD}$, torsional: $\frac{AC-BD}{AC+BD}$ - detektiert (siehe Abb.8). Einer vertikalen Abweichung vom voreingestellten Setpoint wird durch den piezoelektrischen Scanner, auf dem die Probe gelagert ist, durch Kontraktion oder Ausdehnung entgegengewirkt, bis das Signal wieder dem Setpoint entspricht, um ein Abbrechen der Spitze oder eine Beeinträchtigung der Probe zu vermeiden. Aus den für die Nachregelung benötigten Spannungen wird die Topographie errechnet.

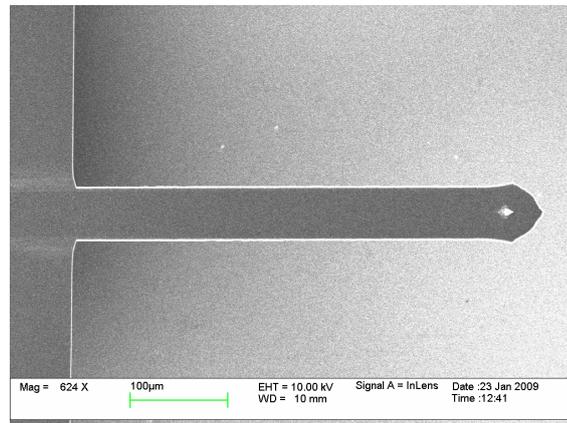


Abbildung 7: Für FFM-Messungen typischer Cantilever

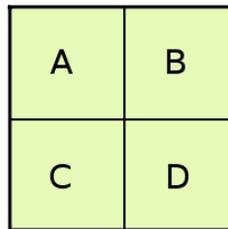


Abbildung 8: Schema der Vier-Quadranten-Photodiode

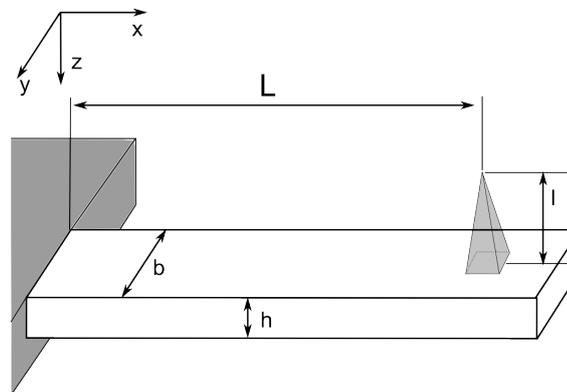


Abbildung 9: Längenbezeichnungen für die Bestimmung der Federkonstanten

Normalkraftkalibration Um die auf die Probe wirkende Normalkraft zu kalibrieren, bedarf es einer mehrschrittigen Routine. Als erstes muss die Federkonstante k_N in $\frac{N}{m}$ des Cantilevers bestimmt werden, wobei dieser als Feder angenommen wird, die für kleine Auslenkungen dem Hook'schen Federgesetz (5) genügt.

$$F = -k_N * \Delta x \quad ; \quad k : \text{Federkonstante}, \Delta x : \text{Auslenkung} \quad (5)$$

Bei Verwendung eines ein-Balken-Cantilevers existiert ein einfacher mathematischer Zusammenhang (6) zwischen der Federkonstante, dem Young'schen Elastizitätsmodul und den Abmessungen des Cantilevers (vergleiche Abb.9), welche durch Vermessen in einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) (engl. **S**canning **E**lectron **M**icroscope) bestimmt werden.

$$k_N = \frac{E b h^3}{4 L^3} \quad (6)$$

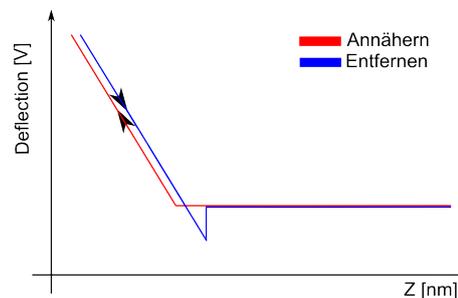


Abbildung 10: Skizze einer Kraft-Distanz-Kurve, wie sie zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors α benötigt wird

Im zweiten Schritt wird die Sensitivität s in $\frac{V}{m}$ des Aufbaus über eine Kraft-Distanz-Kurve ähnlich Abb.10 ermittelt. Die Steigung im Kontaktbereich entspricht hierbei der Sensitivität. Als Kalibrationsfaktor α ergibt sich:

$$\alpha = \frac{k_N}{s} \quad ; \quad \left[\frac{N}{V} \right] \quad (7)$$

Über α und den voreingestellten vertikalen Offset ist die Normalkraft bestimmt.

Das in die Normal-Federkonstante k_N eingehende Young'sche Elastizitätsmodul ist über den Zusammenhang 8 mit der Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers, der Dichte $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}$ (für Silizium), sowie der Cantilever-Länge L und -Dicke h verknüpft[26].

$$E = \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{1,875^2} \right)^2 \frac{\rho * f_0^2 * L^4}{h^2} \quad (8)$$

Die Resonanzfrequenz kann durch Anregung des Cantilevers mit einer variablen Frequenz und Detektieren des Resonanzpeaks ermittelt werden, die Dicke und Länge des Cantilevers werden mit Hilfe eines SEMs bestimmt.

Das Schermodul, welches in die Torsions-Federkonstante (vergleiche Abschnitt 1.4.2) eingeht, ist mit dem Elastizitätsmodul über die materialabhängige Poisson-Zahl ν gemäß Gleichung (9) verknüpft. Die Poisson-Zahl für Silizium beträgt 0,279 [27],[28].

$$G = \frac{E}{2 * (1 + \nu)} \quad (9)$$

1.4.2. Friction Force Mode

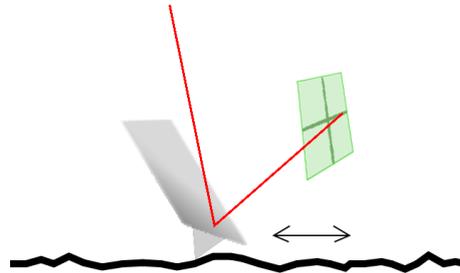


Abbildung 11: Reibkraftmikroskopie schematisch

Eine wichtige Variante des Contact Modes ist die Reibungskraftmikroskopie (FFM) (engl. **F**ric**F**ion **F**orce **M**icroscopy)). Hierbei wird der Cantilever senkrecht zu seiner Hauptachse über die Probe gerastert, man vertauscht also die schnelle und die langsame Scanrichtung gegeneinander (vergleiche Abbildungen 11 und 12). Die torsionale Verdrillung des Cantilevers repräsentiert das Reibungssignal, dessen Intensität durch die Drehung der Scanrichtung maximiert wird.

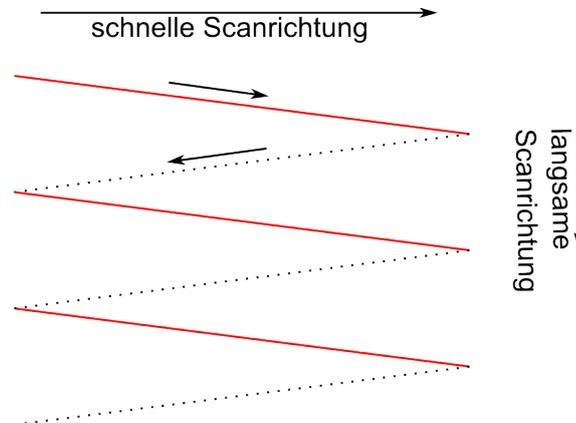


Abbildung 12: Schema der Rastertrajektorie

Das Reibungssignal ist sensitiv gegenüber Arealen mit unterschiedlichen Reibungskoeffizienten μ , welche zu Unterschieden in der Intensität des gemessenen Signals führen. Rein topografische Merkmale (zumindest bei scharfen Flanken) führen nur an den Kanten zu einer Signalveränderung. Dies ist in Abb. 13 zusammengefasst.

Die zu ermittelnde Reibkraft ist abhängig von einer genauen Justierung des Aufbaus, was jedoch experimentell nicht zu gewährleisten ist. Der Fehler kann allerdings herausgerechnet werden, indem Signal-Schleifen aus dem Reibungssignal in Hin- sowie Rückrichtung aufgenommen werden (siehe Abb. 14). Der Abstand im Signal beider Scanrichtungen entspricht der

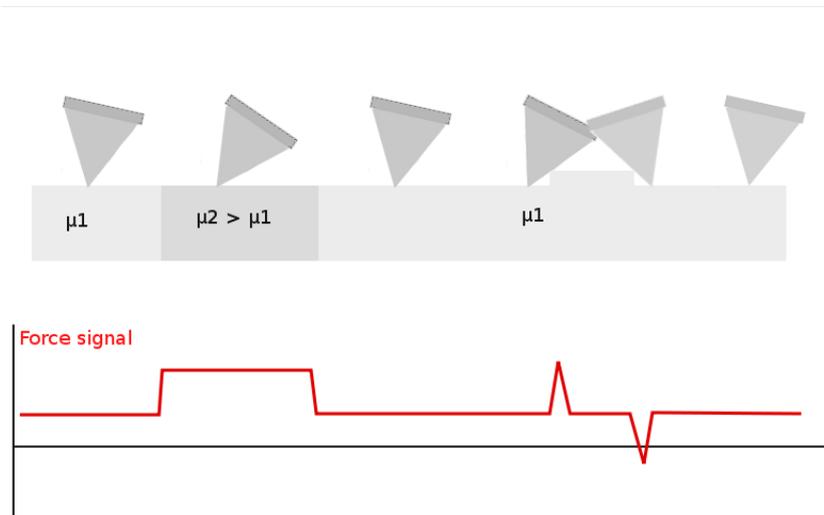


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Reibungssignals

doppelten Reibkraft, man erhält das um den Fehler bereinigte Signal also gemäß Gleichung (10), da sich der Fehler durch die Subtraktion kürzt.

$$\Delta V_{\text{reib}} = \frac{V_{\text{hin}} - V_{\text{rueck}}}{2} \quad (10)$$

Der Reibungskoeffizient μ ergibt sich über:

(β : Reibkraft-Kalibrationsfaktor, vgl. Abschnitt 1.4.2(Reibkraftkalibration))

$$\mu = \frac{\beta * \Delta V_{\text{reib}}}{\alpha * (Z - \text{Offset})} \quad (11)$$

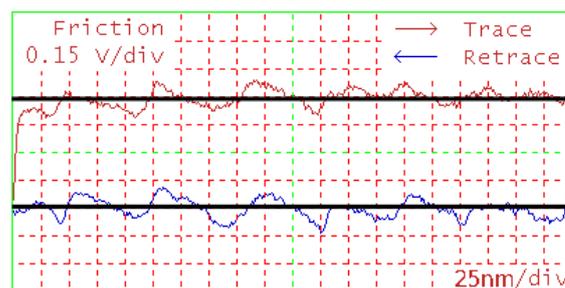


Abbildung 14: Ein Friction-Loop. Die mittleren Signale ergeben mit Gl. (10) das Reibsignal, welches in die Reibkraft umgerechnet wird.

Reibkraftkalibration Es gibt verschiedene Wege, das gemessene Reibungssignal zu kalibrieren. Die etablierteste Methode ist wieder eine quasi rein mathematische ähnlich zur Normalkraftkalibration, wobei hier die Torsions-Federkonstante k_T über Gleichung (12) (ebenfalls nur

gültig für ein-Balken-Cantilever) mit dem Schermodul G gegeben ist[26]. Auch hier entsprechen die Variablen den in Abb. 9 dargestellten Dimensionen.

$$k_T = \frac{G b h^3}{3 L I^2} \quad (12)$$

Bei der Berechnung des Kalibrationsfaktors β muss hier der Geometrie von Cantilever und Spitze Rechnung getragen werden, weshalb sich der Zusammenhang (13) ergibt[26]. Diese Kalibrierung wird im Folgenden als Meyer-Methode bezeichnet.

$$\beta = \frac{3l}{2L} * \frac{k_T}{s} \quad ; \quad \left[\frac{N}{V} \right] \quad (13)$$

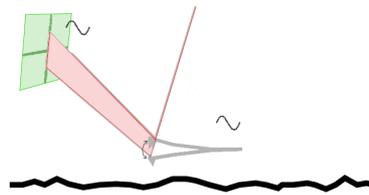
Eine weitere von Prof. Anselmetti vorgeschlagene Methode misst die Sensitivität des Aufbaus parallel zur Oberfläche direkt - die Federkonstante wird analog zur oben erwähnten Methode geometrisch ermittelt. Allerdings wird in diesem Fall die Sensitivität bezüglich Torsion s_T experimentell bestimmt. Hierfür wird die langsame Scanrichtung (vergleiche Abb.12) abgeschaltet, so dass die Spitze kontinuierlich eine Zeile vor und zurück abtastet, und eine kleine Scangröße zwischen 0,5 und 3nm gewählt. In diesem Scangrößenbereich verweilt die Spitze an ihrer Position, während sich der Aufhängepunkt der Spitze am Cantilever um die gewählte Größe versetzt und der Cantilever sich durch die Bewegung verbiegt. Die Steigung des erhaltenen torsionalen Signals in $\frac{V}{nm}$ entspricht der Sensitivität s_T , aus welcher sich wiederum über Gleichung (14) der Kalibrationsfaktor β ableitet. Es ist zu beachten, dass diese Methode nicht um die Elastizität des Spitze-Probe-Kontakts bereinigt ist.

$$\beta = \frac{k_T}{s_T} \quad ; \quad \left[\frac{N}{V} \right] \quad (14)$$

Beide Methoden sind allerdings wegen der geometrischen Kalkulation der Federkonstante auf rechteckige ein-Balken-Cantilever und auf Cantilever, die nur aus einem Material bestehen, limitiert. Um auch V-förmige Cantilever und zum Beispiel mit Gold bedampfte Siliziumnitrid-Cantilever verwenden zu können, bedarf es einer anderen Methode, da hier die Berechnung nicht trivial ist. Hierfür wird die Spitze über eine regelmäßige Kalibrationsprobe gescannt, welches sowohl horizontale, als auch mit definiertem Winkel geneigte Oberflächen hat. Mit der Annahme, dass die von der Probe-Spitze-Wechselwirkung kommende Reibung sowohl auf geneigten, als auch auf horizontalen Bereichen gleich sein muss, kann man aus dem Anstieg des Signals auf der schiefen Ebene einen Kalibrationsfaktor ableiten. Zur näheren Diskussion dieser Methode wird auf Kapitel A.2 verwiesen.

1.4.3. Tapping Mode®

Im zweiten - in dieser Arbeit zum Abbilden der Proben verwendeten - Tapping Mode® berührt die Spitze nicht dauerhaft die Oberfläche. Hierbei wird der Cantilever durch einen Piezokris-

Abbildung 15: Schema der Messmethode im Tapping Mode[®]

tall zu einer Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Wenn der Abstand zwischen der Probenoberfläche und Spitze des Cantilevers variiert, ändert sich durch die geänderte Einwirkung der Van-der-Waals Kräfte und der abstoßenden elektrostatischen Kräfte die Schwingungsamplitude des Cantilevers; bei einer Senke auf der Oberfläche erhöht sich die Amplitude, während die Schwingung über Erhöhungen gedämpft wird. Die Amplitudenänderung ist gleichbedeutend mit einer Verstimmung der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Ähnlich zum Contact Mode wird durch den zylindrischen Piezo-Scanner die Höhe der Probe nachreguliert, bis sich die ursprüngliche Amplitude wieder eingestellt hat, wobei die am Piezo für die benötigte vertikale Ausdehnung angelegte Spannung durch einen Computer in eine Falschfarbentopographie der Oberfläche umgewandelt wird.

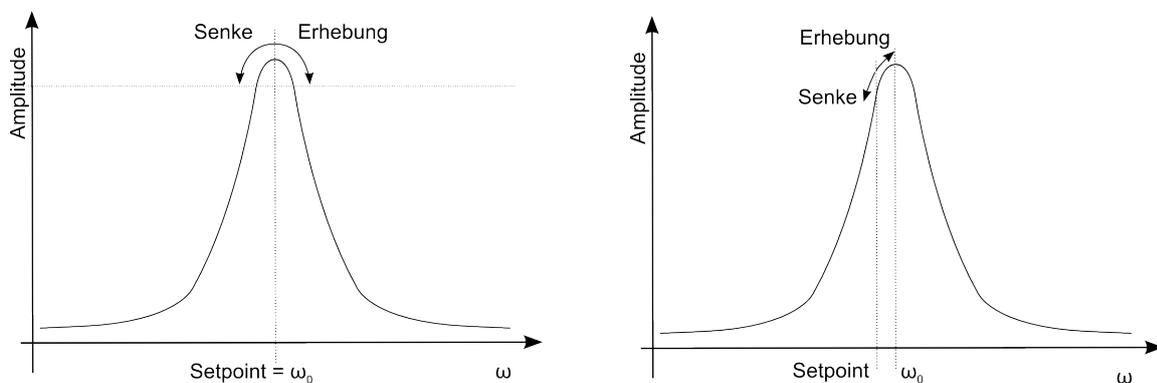


Abbildung 16: Skizze der Schwingungsamplitude des Cantilevers nahe seiner Resonanzfrequenz und zur Wahl der Anregungsfrequenz

Die Skizzen 16 verdeutlichen, weshalb man - zumindest im Vakuum - nicht genau die Resonanzfrequenz des Cantilever wählt. Täte man dies, wäre die Amplitudenänderung über einer Senke gleich der über einer Erhebung, wodurch das Signal für die Nachstellelektronik nicht eindeutig ist und somit eine Regulierung des Spitze-Probe-Abstands in die richtige Richtung nicht gewährleistet werden kann(links).

Ist der Anregungsetpoint leicht unter der Resonanzfrequenz gewählt (rechts) wirken Senken

und Anhöhen unterschiedlich und es wird ein eindeutiges Signal an den Piezo gegeben.

An Luft dominiert hingegen die Dämpfung des gesamten Spektrums. Dies räumt dem Experimentator größeren Spielraum bei der Wahl der Resonanzfrequenz ein.

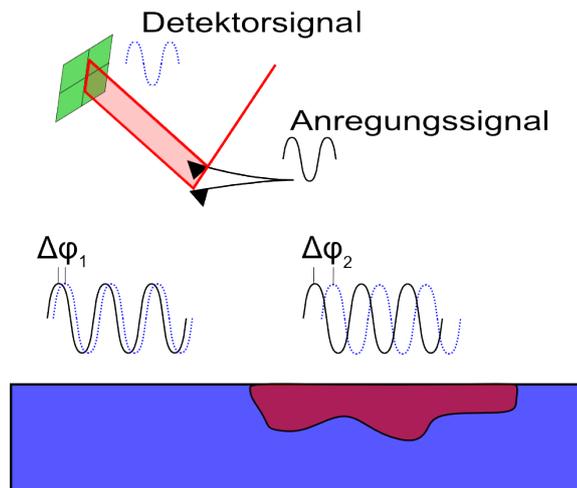


Abbildung 17: Änderung der Schwingungsphase in Abhängigkeit der Oberflächensteifigkeit

Phase- und Amplitude Imaging Beim Phase Imaging wird die Schwingungsphase des Signals an der Photodiode - und damit die des Cantilevers - mit der Anregungsphase verglichen (vgl. Abb.17). Durch die Detektion von Phasenverschiebungen, lassen sich Veränderung der Oberflächenzusammensetzung detektieren. Dieser Messmodus ist ohne Einschränkung oder weiteren Aufwand gleichzeitig zur Topographie aufnehmbar.

Die dritte Form von im Tapping Mode[®] verfügbaren Daten ist das Amplitudensignal - eine Mischung aus dem Fehler der Nachregelung und der Elastizität der Probe -, wobei hier die Schwingungsamplitude des von der Photodiode ausgegebenen Spannungssignals gespeichert wird, wodurch ein Bild entsteht, das der Topographie ähnelt, jedoch keine Höheninformation enthält, dafür aber Kanten akzentuiert. Besonders nützlich ist dieser Modus bei biologischen Proben, hat also für diese Arbeit eine untergeordnete Rolle.

1.4.4. Abbildungsfehler

Apparaturbedingte Fehler Durch den Aufbau des Piezo-Tubescanners wirkt es so, als sei die Probenoberfläche gewölbt (vergleiche Abbildung 18). Je stärker die z-Auslenkung des Tubescanners, desto stärker ist der beobachtete Effekt, weshalb die Probe manuell so weit wie möglich an den Cantilever angenähert wird, so dass die restliche Distanz, welche mit dem Piezo überwunden werden muss, möglichst gering ist. Trotzdem auftretende, nicht physikalisch korrekte, Bildwölbungen können per Software durch einen Planefit zweiter Ordnung korrigiert

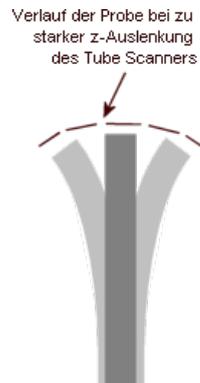


Abbildung 18: Bahn des Scanners während einer Messung (2D-Schnitt)

werden (während ein Planefit erster Ordnung eine Verkippung der Probe korrigiert).

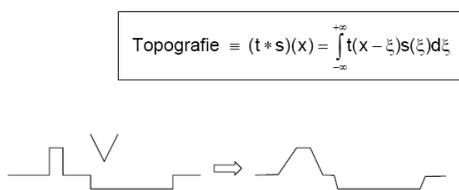


Abbildung 19: Schema der Faltung von realer Topografie und Spitzenform [29]

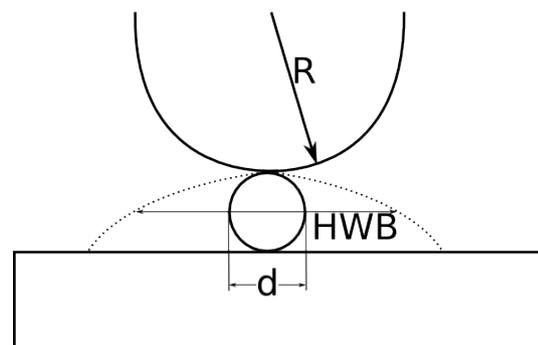


Abbildung 20: Skizze zur Berechnung der Halbwertsbreite

Des Weiteren muss bei der Interpretation eines Bildes immer daran gedacht werden, dass sich das Bild aus der Geometrie der Oberfläche der Probe und der der Spitze zusammensetzt. Mathematisch kann dies zumindest näherungsweise durch ein Faltungsintegral (Abbildung 19) beschrieben werden und prinzipiell sollte es möglich sein, bei bekannter Spitzegeometrie (beispielsweise nachträglich mit einem SEM abgebildet und untersucht) aus den Daten auf die realen Abmessungen der Probe zu schließen.

Meist ist dies jedoch zu aufwendig, jedoch kann man durch einfache Abschätzungen über die Halbwertsbreite (HWB) oft hinreichende Rückschlüsse ziehen. Nimmt man beispielsweise an, die Spitze habe einen Durchmesser von 10nm und ermittelt aus den Daten eine Partikelgröße von 20nm, so beträgt die reale Partikelgröße gemäß Gleichung (15) für die Halbwertsbreite in etwa 8nm.

$$\text{HWB} = 2\sqrt{d\left(R + \frac{d}{4}\right)} \quad (15)$$

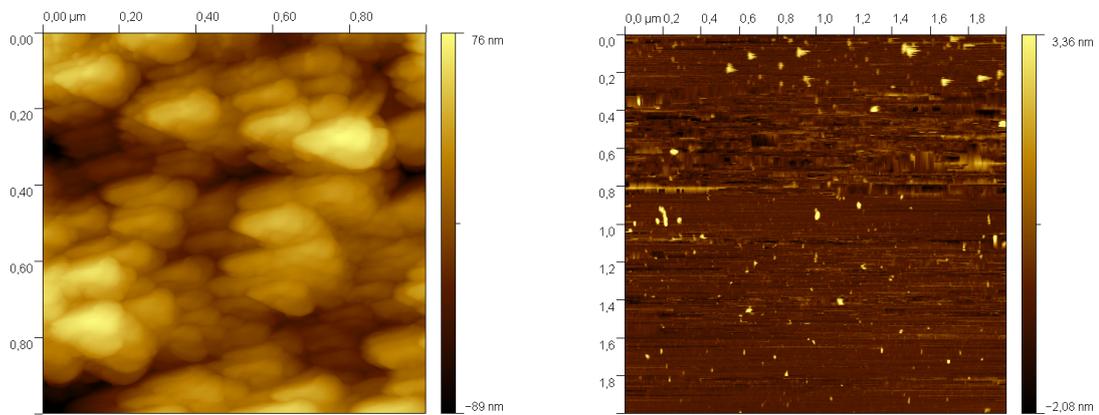


Abbildung 21: Typische Bildfehler durch: (links) eine *stumpfe Mehrfachspitze* ; (rechts) eine Spitze, die durch Material von der Probe kontaminiert ist

Messartefakte Neben den oben genannten Problemen, können natürlich Verunreinigungen der zu untersuchenden Probe oder des Cantilevers sowie mechanische Deformationen des Cantilevers zu Abbildungsfehlern - so genannten Artefakten - führen. Einige Beispiele sind in Abbildungen 21 dargestellt. Weitere Beispiele werden unter Anderem in [25] diskutiert.

2. Verwendete Materialien und Methoden

2.1. Chemikalien und Verbrauchsmaterialien

Nano-Max [®] No.1	Costec Technologies GmbH, D - 21436 Marschacht
Nanovit [®]	MSH Mineralstoffhandel GmbH, D - 89079 Ulm-Donautal
BORPower S-250	NNT Nanotechnology AG, D - 10785 Berlin
Nanovit-Pulver in Paraflux36 (Konzentrat)	MSH Mineralstoffhandel GmbH, D - 89079 Ulm-Donautal
Paraflux36 (Paraffin)	CB Chemie und Biotechnologie GmbH D - 33334 Gütersloh
Aerosil [®] MOX170	Nanopartikel, nominale Größe: 15nm chem. Zusammensetzung: ≥ 98,3% SiO ₂ , 0,3 – 1,3% Al ₂ O ₃ Evonik Degussa GmbH - Inorganic Materials, D - 60287 Frankfurt am Main
Aerosil [®] COK84	Nanopartikel, nominale Größe: 15nm chem. Zusammensetzung: 82 – 86% SiO ₂ , 14 – 18% Al ₂ O ₃ Evonik Degussa GmbH - Inorganic Materials, D - 60287 Frankfurt am Main
Stickstoff	Linde AG, D - 80331 München
Aceton (reinst)	VWR International S.A.S., F - 42520 Briare
Ethanol (reinst)	VWR International S.A.S., F - 42520 Briare
Deionisiertes Wasser Milli-Q biocel	Millipore GmbH, D - 65760 Eschborn
Deckgläser (8x8mm ²)	Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH und Co. KG, D - 38116 Braunschweig
Mica (Muskovit) Kaliglimmer (KAl ₂ (OH, F) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀))	Plano GmbH, D - 35578 Wetzlar
Pipettenspitzen (20μl)	VWR International GmbH D - 64295 Darmstadt

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien und Ge-/Verbrauchsmaterialien

Schnappdeckelgläser	VWR International GmbH D - 64295 Darmstadt
AFM - Haft-Aufkleber	Plano GmbH, D - 35578 Wetzlar
Borosilikatglas	Schott AG, D - 55122 Mainz
Kalibrationsstandard TGF11	Mikromasch, EST - 12618 Tallinn

Tabelle 4: Fortsetzung: Verwendete Chemikalien und Ge-/Verbrauchsmaterialien

2.2. Geräte und Programme

MultiMode AFM	Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
BioScope AFM	Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
NanoScope™ IIIa Controller	Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
NanoScope™ Signal Access Box	Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
NanoScope™ Extender	Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
NanoScope™ 5.30r3sr3 Steuersoftware	Digital Instruments; Veeco Instruments Inc., USA - Plainview, NY 11803
Gwyddion 2.14	http://gwyddion.net
Labview 6	National Instruments, USA - Austin, TX
Labview Datenerfassungskarte BNC 2090	National Instruments, USA - Austin, TX
Zeiss Leo1530 (SEM)	Carl Zeiss SMT AG, D - 73447 Oberkochen
Origin 8G	OriginLab Corporation, USA - Northampton, MA 01060 Additive GmbH, D - 61381 Friedrichsdorf
Tap300 Cantilever	Budget Sensors; Innovative Solutions Bulgaria Ltd., BG - 1113 Sofia
Pointprobe PPP-CONTR	NANOSENSORS™, CH - 2002 Neuchatel
Ultraschallbad T 490DH	Elma GmbH und Co. KG, D - 78224 Singen
Hochtemperatur Laborofen L51/S	Tony Güller Industrieofenbau, CH - Zürich
Mettler Toledo AE240 Analysewaage	Mettler Toledo GmbH, D - 35353 Giessen
Gimp 2.6	http://www.gimp.org
Inkscape 0.46	http://www.inkscape.org

Tabelle 5: Verwendete Geräte und Programme

2.3. Messaufbau

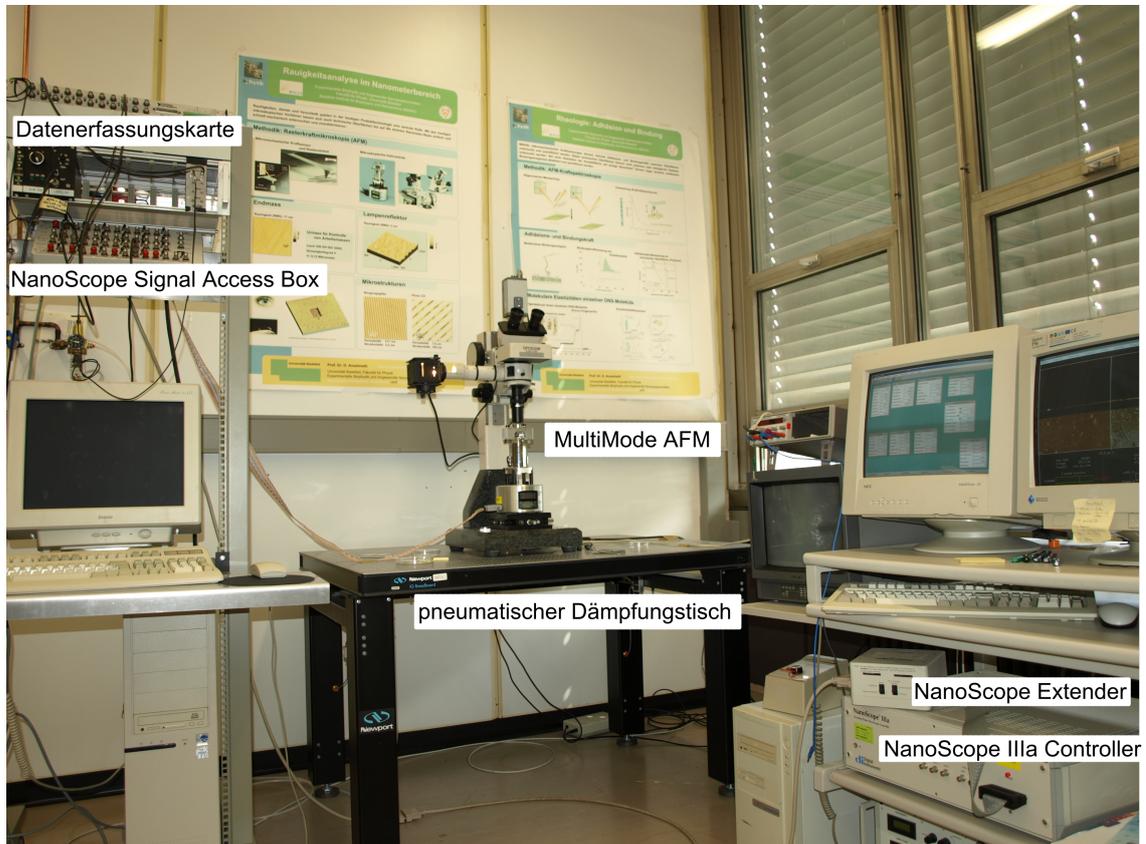


Abbildung 22: Der Messaufbau

Da der Messaufbau eines AFM in zahlreicher Literatur, zum Beispiel in [26], erschöpfend behandelt wird und die Funktionsweise bereits in den entsprechenden Unterkapiteln von Abschnitt 1 diskutiert wurde, wird der verwendete Aufbau nur kurz umrissen.

Abbildung 22 zeigt den verwendeten Messplatz. Die wesentlichen Elemente sind hierbei das AFM - unterteilt in Messkopf (eine Skizze ist im rechten Teil von Abbildung 23 dargestellt) und Scanner (vergleiche Abbildung 23 links) -, welches auf einem schwingungsgedämpften, druckluftgelagerten Tisch plaziert ist, sowie der Controller und der Messrechner (rechts in Abb. 22).

Die NanoScope™ Signal Access Box wird lediglich für die Messdatenerfassung während der Wedge-Kalibrationsroutine (vergleiche Kapitel A.2) verwendet und ist für gewöhnlich nicht in die Signalstrecke integriert.

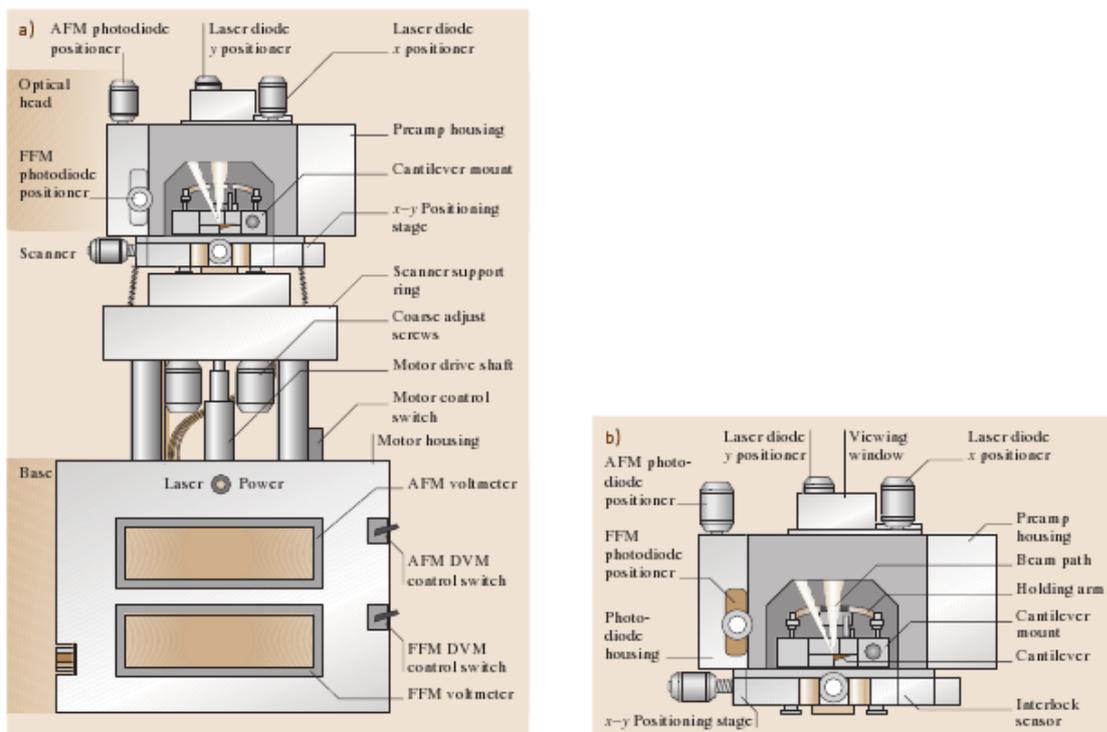


Abbildung 23: links: Aufbauskitze des Multimode AFMs; rechts: Skizze des Messkopfes [26]

2.4. Messvorbereitung

Ansetzen der Dispersionen Alle Substanzen werden unter Zuhilfenahme der Analysewaage abgewogen. So auch das Dispersionsmedium - entweder deionisiertes Wasser oder Paraffin -, um eine Partikelkonzentration bezüglich der Masse angeben zu können. Als erstes wird die Flüssigkeit in ein Schnappdeckelglas gegeben, dann die abgewogene Menge Nanopartikel unter ständigem Rühren mittels eines Magnetrührers hinzugegeben. Diese Dispersion wird, bei Wasser als Medium dreißig Sekunden, bei Paraffin mit variablen Zeitspannen (siehe entsprechenden Abschnitt im Experimentalteil), in ein Ultraschallbad mit 110W Ultraschalleffektivleistung gegeben. Um einer Sedimentation entgegenzuwirken, werden die so angesetzten Dispersionen bei kleinen Drehzahlen auf einem Magnetrührer gelagert.

Probenpräparation Sämtliche Substrate werden direkt vor Aufbringen der Probe frisch vorbereitet. In der Präparation ist zu unterscheiden, ob Glas, oder Mica als Substrat gewählt wird. Im ersten Fall werden die Glasplättchen in einem Ultraschallbad je zwei Minuten mit Aceton, Ethanol und deionisiertem Wasser - in der Reihenfolge - gereinigt und mit Stickstoff getrocknet.

Bei Verwendung von Mica als Substrat wird dieses in circa $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Stücke geschnitten. Die obersten Kristallschichten einer der Oberflächen dieser Stücke werden durch Aufkleben und wieder Abziehen eines Tesa-Film-Streifens entfernt, um eine sauberes und glattes Substrat zu erhalten.

Im Anschluss an diese Vorbereitung wird die zu untersuchende Dispersion drei Minuten geschüttelt - wie in der Gebrauchsanleitung von Nano-Max[®] No.1 angegeben und für alle anderen Proben übernommen. Handelt es sich um eine ölige Dispersion, wird eine Pipettenspitze kurz in diese getaucht und ein Tropfen des an ihr nun langsam abfließenden Öls auf das Substrat gegeben. Nach einer Wartezeit von fünfzehn Minuten, die den Partikeln Möglichkeit geben soll, sich an der Oberfläche abzuschneiden, wird der Ölüberstand mit einem Labortuch vorsichtig abgetupft und die Probe für eine Stunde bei 500°C im Laborofen geheizt, um Ölrückstände zu entfernen.

Von einer wässrigen Dispersion werden etwa $2 \mu\text{l}$ entnommen und auf das Substrat gegeben. Ein Heizen der Probe ist hier nicht notwendig, da das Wasser unter Standard-Umgebungsbedingungen selbstständig verdampft.

Intermittend Mode Nach Entnahme aus dem Wafer und Einspannen des Cantilevers wird die Probe auf den Probenstisch im AFM gelegt und der Halter in ausreichendem Abstand, der einen ungewollten Kontakt zwischen Spitze und Probe ausschließt, über der Probe plziert. Anschließend wird der Laserspot auf die Spitze der Cantileverrückseite justiert und gegebenenfalls der Neigungswinkel der Vier-Quadrante-Diode bis zum größtmöglichen Summensignal grob korrigiert. Folgend werden die Offsets des reflektierten Laserspots auf Null geregelt.

Mit der NanoScope™-Software wird nun ein Schwingungsspektrum des Detektorsignals und damit des Cantilevers generiert, das im Idealfall einen scharfen Resonanzpeak zeigt. Als Anregungsfrequenz für die Cantileverschwingung während der Messung wird eine Frequenz leicht unterschiedlich zu der zum Maximum des Peaks gehörenden gewählt (vergleiche Abschnitt 1.4.3), und die Anregungsintensität auf einen Wert eingestellt, bei dem die Schwingungsamplitude in etwa 2V beträgt. Während der Messung regelt die Software automatisch auf eine Amplitude von 70% des während des Einstimmens voreingestellten Wertes.

Nach manueller Grobannäherung auf einen Abstand von einigen $10\mu\text{m}$ wird die Messung durch automatisches Annähern der Spitze an die Oberfläche gestartet.

Contact Mode Einsetzen von Probe und Cantilever, sowie Justierung des Aufbaus sind analog zur Prozedur im Intermittent Mode mit zwei Ausnahmen:

- Ein Einstimmen des Cantilevers auf seine Resonanzfrequenz entfällt.
- Da die Detektordiode in der Mitte die größte Sensitivität besitzt, wird der horizontale Offset des Laserspots im Ruhezustand - der Empfehlung des MultiMode-Handbuchs[30] folgend - auf einen Wert von $-0,75\text{V}$ eingestellt. Der Steuersoftware wird als Regelsetpoint für die Messung der Wert 0V vorgegeben.

Friction Force Mode Der Friction Force Mode unterscheidet sich vom Contact Mode nur in der Orientierung der Scanrichtung. Diese wird auf 90° , also senkrecht zur Cantileverhauptachse eingestellt. Die übrigen Schritte verlaufen wie im Contact Mode.

2.5. Datenanalyse

Die Messdaten werden soweit möglich mit der freien SPM-Analysesoftware Gwyddion aufbereitet. Krümmungen und Wölbungen von Topographien und Phasenbildern werden mit einem Planefit bis zur zweiten Ordnung heraus gerechnet. Bei Bedarf werden einzelne, nicht physikalisch korrekte Details wie fehlerhafte Scanlinien interpoliert. Das Falschfarbenspektrum wird auf für die Darstellung des Bildinhalts notwendige Bereiche reduziert.

Die Reibungssignale werden nicht geflattet, sondern als Rohdaten belassen. Allenfalls wird zur besseren Darstellung das Farbspektrum beschnitten.

Bestimmung der vertikalen Sensitivität und der Normalkraft Zur Kalibration der Normalkraft werden zehn Kraft-Distanz-Kurven aufgenommen, aus deren gemittelter Steigung im Kontaktbereich die Sensitivität ermittelt wird.

Bei der Kalkulation der Normalkraft wird angenommen, dass der durch Drift verschobene vertikale Offset des Laserspots auf der Photodiode nach der Messung V_{Ende} aussagekräftiger

ist, als der voreingestellte. Deshalb wird F_N als Quotient gemäß Gleichung (16) berechnet.

$$F_N = \frac{V_{Ende}}{sZ} \quad (16)$$

Bestimmung der horizontalen Sensitivität nach der Anselmetti-Methode Noch vor dem Annähern wird in der Steuersoftware der Bildbereich auf 0nm gesetzt und die langsame Scanachse ausgeschaltet. Nach Annähern der Spitze an die Probe, wird in kleinen Schritten der Bildbereich von 0nm auf bis zu 3nm vergrößert und bei jedem Schritt das Reibungssignal von zehn Scanlinien gespeichert, wobei maximal solche Größen gewählt werden dürfen, bei denen die Spitze an ihrer Position verharrt. Nach Durchlauf dieser Prozedur wird die gewünschte Scangröße eingestellt und die Messung durchgeführt. Zusätzlich zum Bild werden zehn weitere, über den gesamten Bildausschnitt verteilte Reibungssignal-Profile während der Messung gespeichert, welche nach der Messung zur Kalkulation der Reibkraft Verwendung finden. Im Anschluss an die Messung werden die Mittelwerte der Linienprofile mit der zugehörigen Standardabweichung als Fehler gegen die Scangeschwindigkeit aufgetragen, wobei sich aus der Steigung der Interpolationsgeraden der Kalibrationsfaktor ergibt. Wieder sei darauf hingewiesen, dass dieser Kalibrationsfaktor noch die Elastizität des

Bestimmung der Reibkräfte und Reibungskoeffizienten Während der Messung werden zehn Reibungssignal-Profile (Friction-Loops) über die gesamte Probe verteilt gespeichert und das arithmetische Mittel der halben Signaldifferenz zwischen Hin- und Rückspur gebildet. Dieser Wert entspricht dem mittleren Reibungssignal ΔV_{reib} und

$$F_R = \beta_{\text{Meyer}} / \beta_{\text{Anselmetti}} * \Delta V_{\text{reib}} \quad (17)$$

ist die Reibkraft, welche zur Kalkulation von μ führt.

3. Ergebnisse

3.1. Charakterisierung von Dispersionen mit AFM

3.1.1. Kommerzielle Produkte

Intermittend Mode - Messungen Für den Partner dieses Projekts, CB Chemie und Biotechnologie GmbH, ist auf dem Weg zur Entwicklung eines Nanopartikel-Hochtemperaturschmierstoffs als Erstes eine Sondierung der Konkurrenzsituation wichtig. Auf dem Markt befindlich sind im Moment die drei Produkte BORPower S-250, Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1. Diese drei Motoradditive geben jeweils Nanopartikel als verschleißmindernde Feststoffadditivierung an, wobei grundsätzlich fraglich ist, inwieweit tatsächlich Nanopartikel enthalten sind, da es in den letzten Jahren zu einer Häufung von vermeintlichen Nanotechnologie-Präparaten kam, die jedoch als solches nicht anzusehen sind, da deren Wirkung - zum Beispiel der Lotuseffekt - nicht nanotechnologisch, sondern chemisch erbracht wird. Um dieser Frage nachzugehen, werden die drei oben genannten Präparate im Intermittend Mode abgebildet.

Adsorptionsverhalten

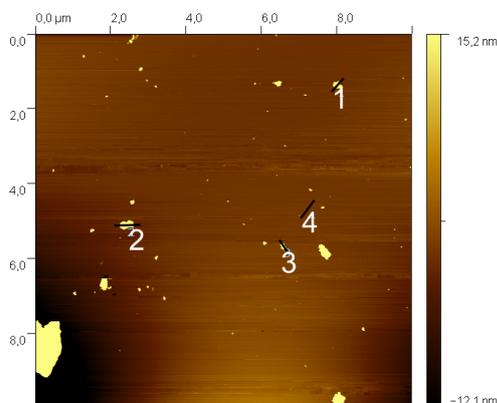


Abbildung 24: Topografie einer mit BORPower S-250 beschichteten Oberfläche

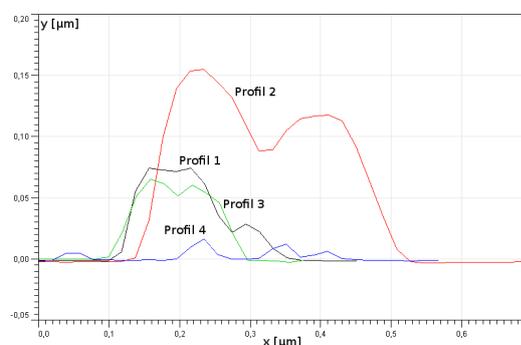


Abbildung 25: Profilschnitte zur nebenstehenden Topografie

Messparameter: BORPower S-250 auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,5; Proportional Gain: 5

BORPower S-250 Der Hersteller gibt an, das Produkt basiere auf Bordiamantpulver und Nanobor, welche beide kristallin vorliegen. Die Messungen haben ergeben, dass zwar einzelne Partikel enthalten sind, jedoch nicht davon ausgegangen werden kann, dass sie eine gesteigerte Verschleißschutzwirkung haben, da sie die Oberfläche nicht geschlossen bedecken. Vergleiche

Abbildungen 24 und 25. Aufgrund des erhaltenen Ergebnisses werden keine weitere Untersuchungen angestellt.

Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1 Ein gänzlich anderes Verhalten als BORPower S-250 zeigen Nanovit[®] (Abb. 26) und Nano-Max[®] No.1 (Abb. 27). Beide Präparate bilden quasi geschlossene Schichten aus, wobei es sich um ein Multischichtsystem handelt, wie spätere Messungen ergeben haben. Um auszuschließen, dass die Schichtbildung ein Artefakt der Substrat-Probe-Paarung ist, werden bei den Messungen unterschiedliche Substrate - Mica, Glas und Borosilikat-Glas - verwendet.

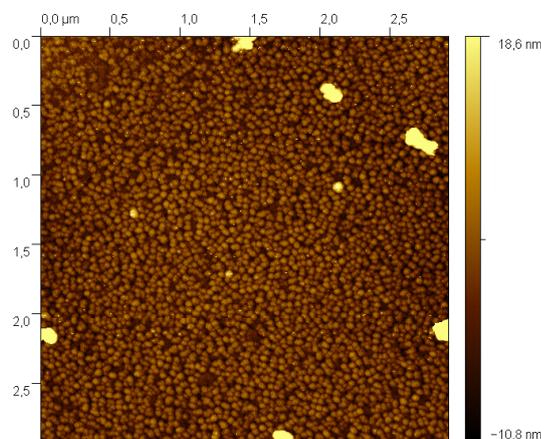


Abbildung 26: Nanovit[®] - Schicht. Sehr wenige Aggregate

Messparameter: Nanovit[®] -Konzentrat auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 2,2; Proportional Gain: 10

Bemerkenswert ist, neben der geschlossenen Schicht und den relativ kleinen Aggregaten, vor allem die scharfe Größenverteilung der Partikel (vergleiche Abb. 28). Da Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1 kaum Aggregate bilden, die geschmierte Werkstücke beschädigen können, und da beide Oberflächen spontan und komplett bedecken, kann davon ausgegangen werden, dass diese beiden Präparate tatsächlich eine tribologisch optimierende Wirkung zeigen können. Aus diesem Grund werden im Folgenden weitere Messungen gemacht, die wichtige Parameter klären. Die sehr ähnliche Topografie bei beiden Präparaten lässt vermuten, dass es sich um ein und dasselbe Produkt handelt, das lediglich über unterschiedliche Vertriebswege und unter verschiedenen Handelsnamen verkauft wird - was im späteren Verlauf der Arbeit in einem Gespräch mit dem Hersteller von Nanovit[®] verifiziert wurde -, weshalb die folgenden Untersuchungen ausschließlich Nano-Max[®] No.1 behandeln.

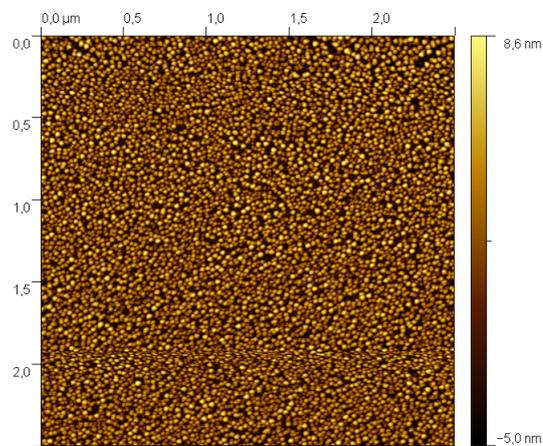


Abbildung 27: Nano-Max[®] No.1 bildet quasi defektfreie Schichten

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 -Konzentrat auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,5; Proportional Gain: 3

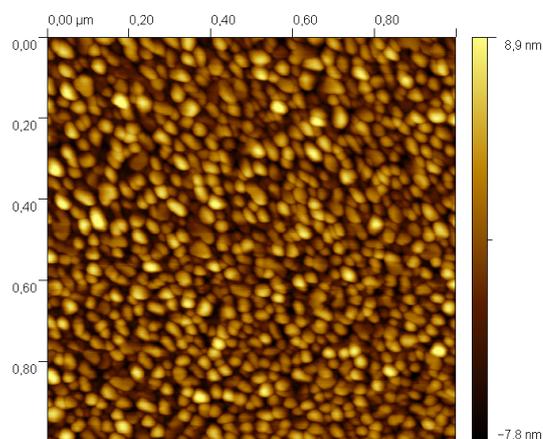


Abbildung 28: Nano-Max[®] No.1 Partikel haben alle sehr ähnliche Größen

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 -Konzentrat auf Glas; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,5; Proportional Gain: 5

Inselbildung Sehr wichtig ist zu klären, wie sich die Partikel verhalten, wenn nicht genügend vorhanden sind, um eine geschlossene Schicht ausbilden zu können. Im wesentlichen denkbar sind hierbei zwei Szenarien, nämlich dass die Partikel einzeln verstreut auf der Oberfläche liegen

oder dass sie in irgendeiner Form zusammenhängende Gruppen bilden. Wie in Abb. 29 zweifelsfrei zu erkennen ist, liegt im unteren Bildbereich ein Materialmangel vor. Die Nanopartikel bilden hier kleine, ebene Inseln. Dies ist wichtig, da es bei der Anwendung darauf ankommt, dass die Spitzen der Reibpartner in möglichst kleinen Bereichen aufeinander stoßen können. Lägen die Partikel einzeln vor, wäre die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Oberflächen der Reibpartner berühren größer, denn eine auf ein einzelnes Partikel stoßende Spitze muss nur geringfügig ausgelenkt werden, um abzurutschen und so wieder den Reibpartner zu berühren, während bei kleinen geschlossenen Flächen die zurückzulegende Distanz deutlich größer ist.

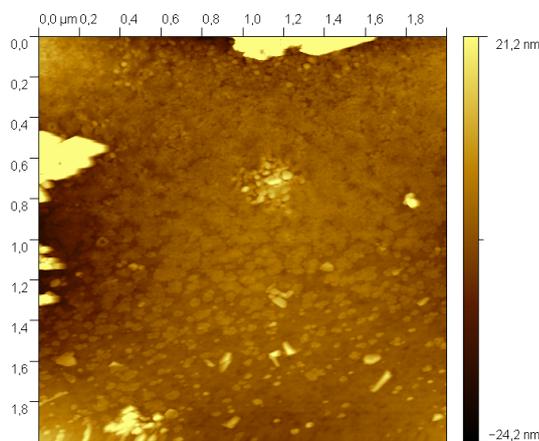


Abbildung 29: Nano-Max[®] No.1 -Partikel bilden bei Materialmangel möglichst zusammenhängende Flächen

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 -Konzentrat auf Borosilikat-Glas; Intermittend Mode;
Bioscope AFM;
Integral Gain: 0,3; Proportional Gain: 5

Schichtdicke Weiterhin ist zu klären, wie dick eine Partikellage ist. Die Abschätzung aus der Breite eines Partikels ist aufgrund der Verbreiterung durch Faltung der Partikelgeometrie mit der Spitze schwierig. Direkter ist der Zugang über das Vermessen eines Defekts in einer Schicht. Aus den Abbildungen 30-32 geht hervor, dass eine Partikelschicht in etwa 6nm hoch ist. Da die Anzahl der Lagen über die Partikelkonzentration steuerbar ist, ist es möglich, optimale Schichtdicken für die jeweilige technische Anwendung zu realisieren - von Multischichten bei relativ großen Spaltmaßen bis zur Monolage.

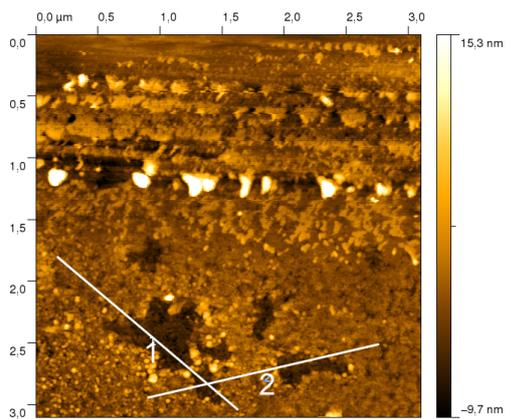


Abbildung 30: Zwei Löcher in der obersten Partikelschicht

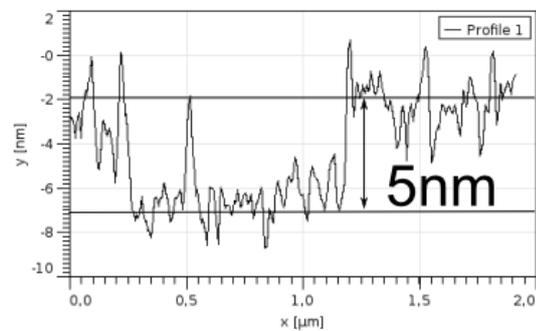


Abbildung 31: Profil durch Schnitt 1

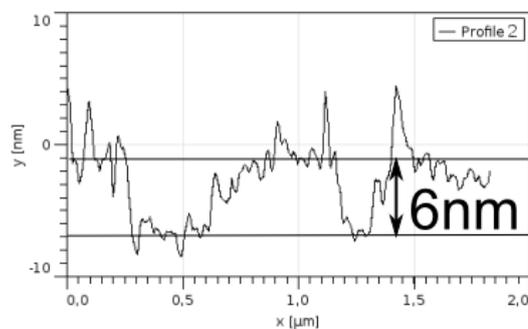


Abbildung 32: Profil durch Schnitt 2

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 -Konzentrat auf Borosilikat-Glas; Intermittend Mode;
 Bioscope AFM;
 Integral Gain: 1; Proportional Gain: 3

Partikelgröße Während sich die vorangegangenen Messungen jeweils auf das Partikel-Konzentrat bezogen, wie es im Handel geführt wird, zeigt die Messung in den Abbildungen 33 und 34 die Schichtbildung von Nano-Max[®] No.1, in der Verdünnung, wie sie im Motor vorläge - das Additiv (125ml) reicht nach Herstellerangaben für einen Schmierölhaushalt von 8 Litern.

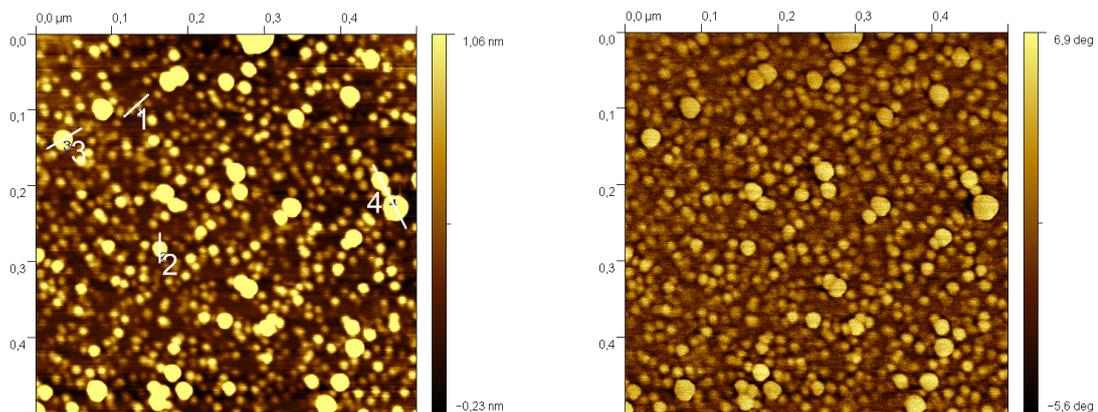


Abbildung 33: Topografie von Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration

Abbildung 34: zu links gehörendes Phasensignal

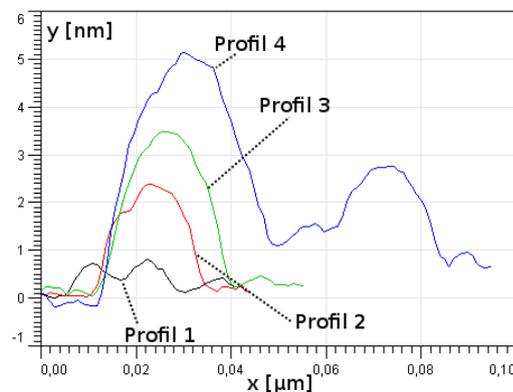


Abbildung 35: Profilschnitte

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration auf Mica; Intermittent Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,4; Proportional Gain: 3

Man kann davon ausgehen, dass es sich bei dieser Messung tatsächlich um eine Partikelmonolage handelt, da zu jeder Vertiefung in der Topografie eine dunklere Stelle im Phasensignal korreliert ist, während das Signal auf den Partikeln homogen höher ist. Dies kann als Materialkontrast zwischen Partikeln und Substrat interpretiert werden. Da es sich um eine Monolage handelt, ist es hier ohne weiteres möglich, die Höhe eines Partikels und - unter der Annahme, sie seien kugelsymmetrisch - damit seine Größe zu bestimmen. Die Profile zeigen in guter Übereinstimmung mit Abschnitt 3.1.1(Schichtdicke), dass die Nanopartikel eine Größenverteilung

im Bereich zwischen 0,8 und 5nm aufweisen.

Druckbeständigkeit Der Produzent von Nanovit[®] gibt an, die Partikel würden sich unter Druckeinwirkung verformen und kleine Plättchen bilden, die leicht gegeneinander gleiten. Daraufhin ist ein tropfen Nano-Max[®] No.1 zwischen zwei Deckgläsern in einem Schraubstock gerade so sehr gepresst worden, dass das Glas noch nicht springt. Daraufhin wird das Gegenstück senkrecht abgehoben, die Probe ausgeheizt und daraufhin abgebildet. Nach dieser Präparationsmethode sind deutlich Kreise und Kanäle in der Partikelschicht zu erkennen. Dies beruht auf Kapillarkräften, die beim Entfernen des Press-Gegenstücks auftreten. Allerdings ist keine Plättchenbildung zu erkennen. Im Gegenteil behalten die Nanopartikel ihre Geometrie bei.

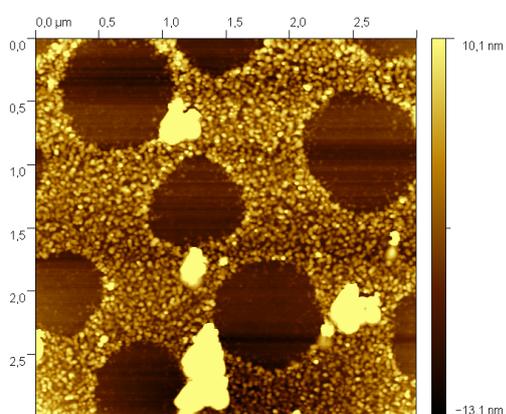


Abbildung 36: Nano-Max[®] No.1 nach Druckeinwirkung. Die Filmrisse sind Artefakte von Kapillarkräften

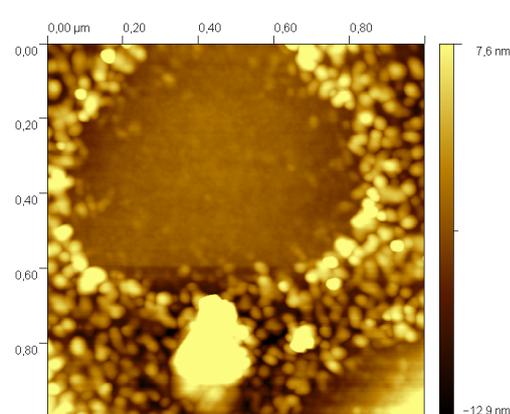


Abbildung 37: Zoom-In auf eine Ringstruktur

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,4; Proportional Gain: 3

Wenn die Partikel-Dispersion erst ausgeheizt und danach gepresst wird, also keine Kapillarkräfte mehr auftreten können, erkennt man, dass sich die Oberflächenbeschaffenheit der Partikelschicht nach Druckeinfluss (Abbildungen 38,39,40) nicht von einer Schicht ohne ausgeübten Druck unterscheidet. Wieder liegt eine geschlossene Nanopartikellage vor. Somit ist gezeigt, dass Nano-Max[®] No.1 zumindest bei moderater Belastung druckresistent ist. Da in Einsatzbereichen, in denen hohe Temperaturen herrschen, oft auch hohe Drücke vorkommen, ist dieser Umstand für den Industriepartner CB Chemie und Biotechnologie GmbH von Bedeutung.

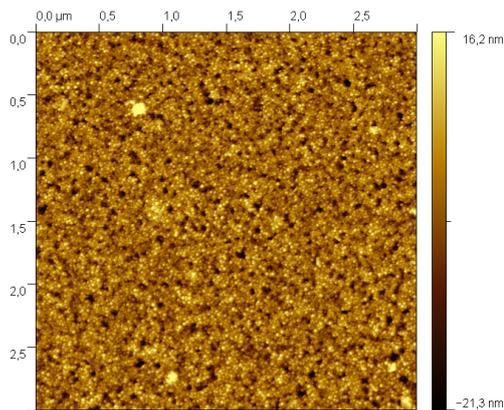


Abbildung 38: Nano-Max[®] No.1 zeigt keine Strukturveränderung unter Druck

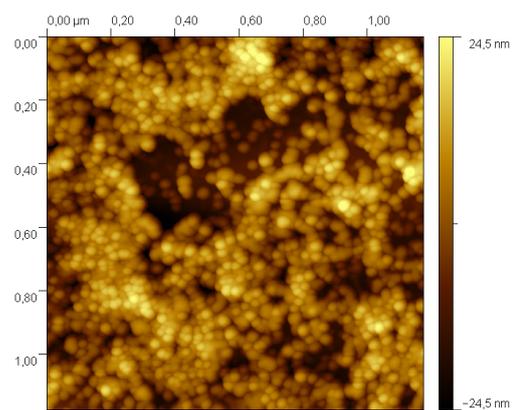


Abbildung 39: Nano-Max[®] No.1 nach Druckausübung auf anderer Probe

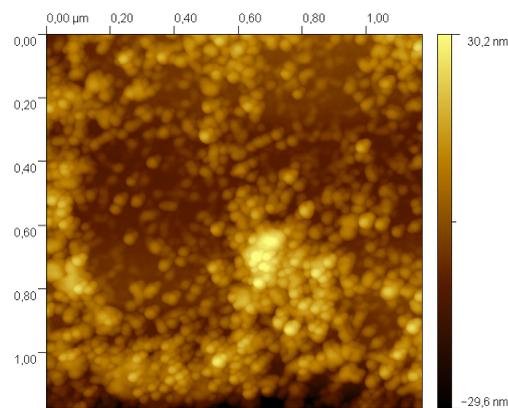


Abbildung 40: Andere Stelle auf der Probe aus Abb. 39

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration auf Mica; Intermittend Mode; Multimode AFM; Integral Gain: 0,5 (o.l.), 0,7 (o.r.), 0,5 (u.); Proportional Gain: 3

Kratzfestigkeit Als letzter Parameter wird die Kratzfestigkeit der Nanopartikel - Schichten untersucht, da sich je nach Ergebnis unter Umständen unterschiedliche Einsatzgebiete für das Produkt ergeben. So wird vom Kunden häufig verlangt, dass sich ein beschichtetes Werkstück wieder komplett reinigen lassen muss, während es in anderen Szenarien vor allem darauf ankommt, dass die Schutzschicht auch großen mechanischen Belastungen standhält. Hierfür wird eine ausgeheizte NP-Dispersion mit einem Deckglas zerkratzt und die entstandene Furche vermessen. Wie Abbildung 41 zeigt, sind nicht sämtliche Partikel entfernt worden. Am Boden der Furche sind reproduzierbar (vergleiche Abschnitte 3.2.3 und 3.1.1) immer noch Partikel zu finden.

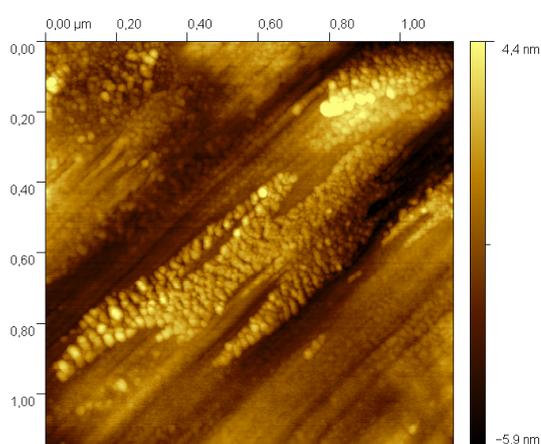


Abbildung 41: Vollständige mechanische Partikelentfernung nicht möglich.

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,4; Proportional Gain: 5

Contact Mode - Abbildungen Um ein besseres Verständnis dafür zu bekommen, wodurch die große Kratzfestigkeit bedingt ist, werden Messungen im Contact Mode gemacht, bei denen die Partikel mithilfe der Spitze verschoben werden sollen (Methode bekannt als Nanoscratching). Die Resultate von auf Arbeitskonzentration verdünntem Nano-Max[®] No.1 (Abb. 42) und Nano-Max[®] No.1 Konzentrat (43) wirken hierbei durchaus konträr. Befinden sich wenige Partikel auf der Oberfläche, können einige von der Spitze verschoben werden, was sich als Spur in der Topografie nachweisen lässt. Jedoch werden nur vereinzelt Partikel bewegt. Auf einer geschlossenen Oberfläche ist es jedoch nicht möglich, die Partikel mit der Spitze zu verschieben (Abbildung 43). In einem ersten Modell kann man daraus interpretieren, dass die Partikel zwar beweglich sind, sich allerdings in einer geschlossenen Schicht sterisch behindern, so dass eine Bewegung verhindert wird.

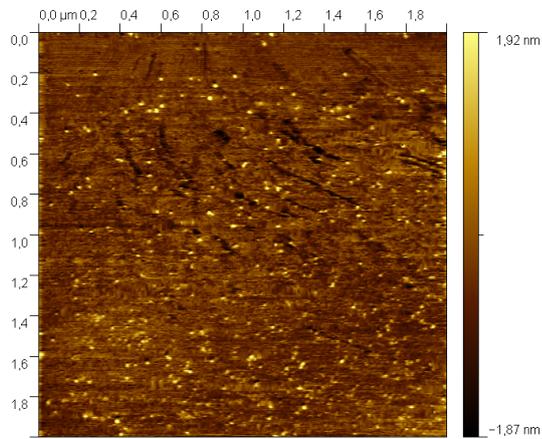


Abbildung 42: Einige Nano-Max[®] No.1 -Partikel sind beweglich (zu sehen an den schwarzen Spuren)

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration auf Mica; Contact Mode; Multimode AFM; Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

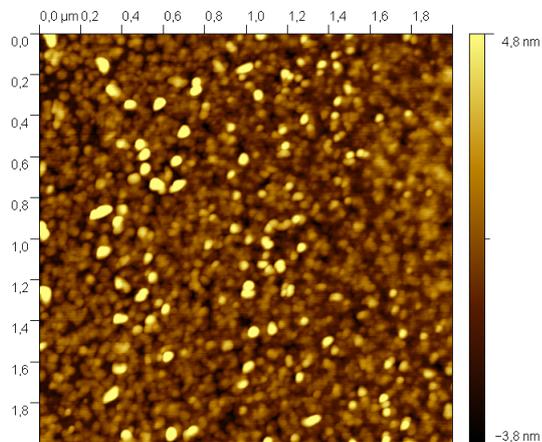


Abbildung 43: Nanoscratching-Versuch auf Nano-Max[®] No.1 . Keine Partikelverschiebung sichtbar.

Messparameter: Nano-Max[®] No.1 in Arbeitskonzentration auf Mica; Contact Mode; Multimode AFM; Integral Gain: 3; Proportional Gain: 3

Eine andere Erklärung könnte die Arbeit von Dietzel et al.[31] liefern, in der eine Dualität in der Reibung von Nanopartikeln auf einer Oberfläche publiziert wurde. Es wird im Ultrahochvakuum gezeigt, dass die meisten Partikel Reibung erfahren, wenn sie über das Substrat geschoben werden, jedoch einige reibungsfrei gleiten. Dieser Effekt ist noch nicht verstanden, jedoch wurde durch die Arbeitsgruppe ferner gezeigt, dass sich dieses Phänomen sogar bei Partikeln an Luft zeigen lässt. Zwar nimmt der Anteil der superlubrizitiven³ Partikel mit dem Verschmutzungsgrad der Umgebung ab, jedoch konnte selbst an Luft die Superlubrizität von 10% der Partikel gezeigt werden.

Es ist somit durchaus möglich, dass die Mehrzahl der Partikel einem Reibungswiderstand unterliegen und nur einige beweglich sind. Dies könnte einerseits erklären, warum nur einzelne Partikel in Abbildung 42 bewegt werden, während die Mehrzahl lokalisiert bleibt und würde andererseits einen weiteren Mechanismus zusätzlich zur sterischen Behinderung liefern, der erklärt, warum die Schichten eine so hohe Toleranz gegenüber Zerkratzen aufweisen.

3.1.2. Dispersionen von Aerosil[®] COK84 und Aerosil[®] MOX170

Ein ursprünglich vom Projektpartner CB Chemie und Biotechnologie GmbH vorgegebenes Ziel war, eigene Schmierstoff-Formulierungen zu entwickeln. Aus diesem Grund wird in Anfängen die Dispergierbarkeit von Aerosil[®] COK84 und Aerosil[®] MOX170 untersucht, wobei diese Partikel aufgrund der Ähnlichkeit zu Nano-Max[®] No.1 bezüglich der chemischen Zusammensetzung gewählt werden. Ein weiteres Entscheidungskriterium ist die kommerzielle Erhältlichkeit beider Produkte, da CB Chemie und Biotechnologie GmbH nicht die notwendigen Kapazitäten für eine großtechnische eigene Synthese besitzt.

Es wird hierbei nicht ausschließlich versucht, ein Produkt ähnlich Nano-Max[®] No.1 zu erhalten, sondern auch gezielt die Dispergierbarkeit in Wasser geprüft, da ein Schmierstoff ohne Öl letztendlich die große Vision ist, die zu Beginn des Projektes formuliert wurde.

Aerosil[®] COK84 Entgegen dem in Abschnitt 1.3 näher beschriebenen Aerosil[®] MOX170 handelt es sich bei COK84 um ein Oxidgemisch gemäß der linken Hälfte von Abb. 3, wobei die jeweiligen Oxide getrennt synthetisiert und in den Anteilen 14% (Al_2O_3) und 84% (SiO_2) gemischt werden.

Die Partikel werden in getrocknetem Zustand abgebildet. Wie auf Abbildung 44 zu erkennen, ist selbst bei sehr kleinen Konzentrationen eine monodisperse Dispersion einzelner Partikel ohne Weiteres nicht möglich. Dies würde sich mit der Angabe von Evonik decken, dass mit Aerosil[®] COK84 die Viskosität von Wasser eingestellt werden kann.

Bisher wird zur Verdickung und Erhöhung der Schmierfähigkeit von wässrigen Präparaten vor allem auch bei CB Chemie und Biotechnologie GmbH als Standardmittel das Exopolysaccharid Xanthan verwendet. Da Saccharide ungünstige Eigenschaften bei hohen Temperaturen

³Superlubrizität: reibungsfreies Gleiten ohne Zwischenmedium

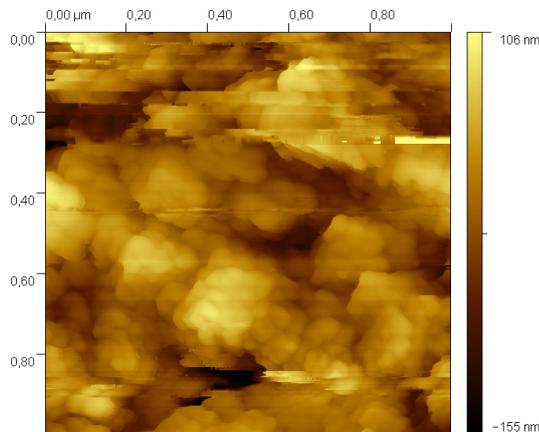


Abbildung 44: COK84 in Wasser dispergiert
(getrocknet)

Messparameter: COK84 in 4%Konzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,2; Proportional Gain: 2

aufweisen, ist dessen Verwendung wahrscheinlich zu überdenken. Deshalb wird es vielleicht im späteren Verlauf des Projektes noch einmal interessant, wenn wirklich wasserbasierte Schmiermittel entwickelt werden, um zum Beispiel Xanthan als Verdickungsmittel durch Aerosil® COK84 zu ersetzen.

Aerosil® MOX170 Als Zweites wird Aerosil® MOX170 untersucht, welches wie schon eingangs erwähnt, ebenfalls eine ähnliche Zusammensetzung wie Nano-Max® No.1 (mit Ausnahme des Graphits) aufweist. Die vier untersuchten Parameter sind die Dispergierbarkeit in Wasser und Einfluss der Partikelkonzentration, sowie die Dispergierbarkeit in Paraffin und der Einfluss der Ultraschallexposition während des Dispersionsvorgangs.

Einfluss der Partikelkonzentration Erwartungsgemäß lässt sich MOX170 aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaften gut in Wasser dispergieren. Im Gegensatz zu COK84 ist es, wie im Folgenden gezeigt, möglich diese Partikel monodispers zu präparieren. Die Abbildung der Partikel erweist sich durchweg als schwierig, zum Beispiel nimmt die Spitze sehr oft Partikel von der Oberfläche auf. Trotzdem behalten die Abbildungen ihre physikalische Relevanz.

Es ist anzumerken, dass die Topografie nicht bei sämtlichen Messungen die in diesem Abschnitt gezeigten Charakteristiken aufweist. Manchmal liegen auf derselben Probe lokale Dichteverteilungen der noch nicht stabil dispergierten Partikel vor. Dennoch repräsentieren die gezeigten Abbildungen den überwiegenden Teil der Messungen.

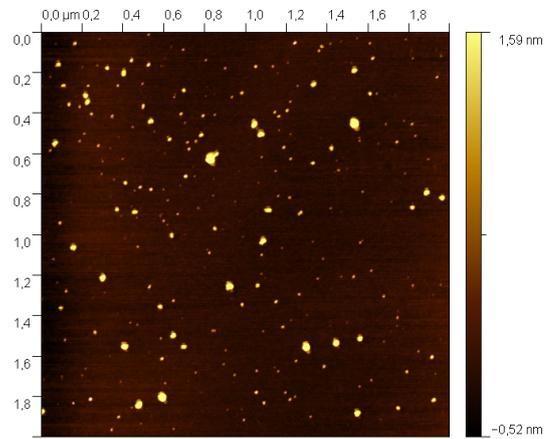


Abbildung 45: MOX170 in Wasser dispergiert

Messparameter: MOX170 in 2%Konzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,8; Proportional Gain: 3

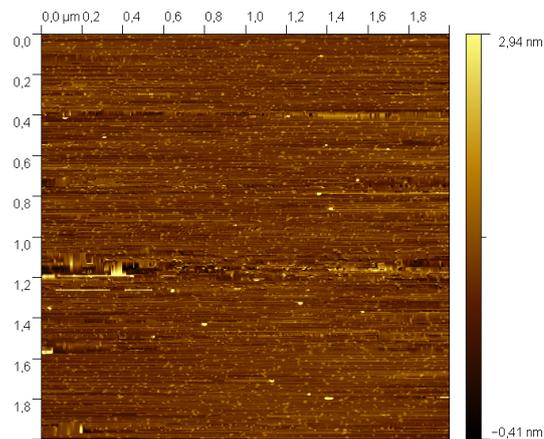


Abbildung 46: MOX170 in Wasser dispergiert

Messparameter: MOX170 in 4%Konzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,5; Proportional Gain: 5

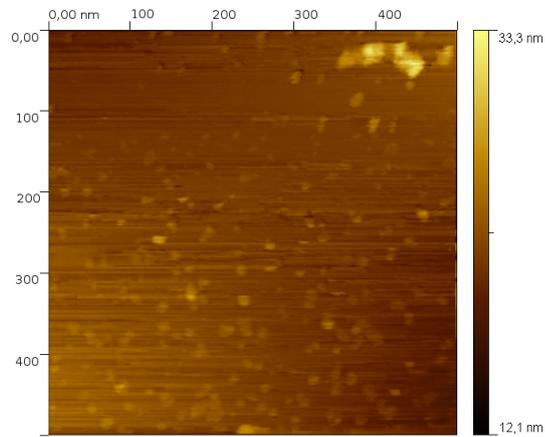


Abbildung 47: MOX170 in Wasser dispergiert

Messparameter: MOX170 in 8%Konzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,3; Proportional Gain: 3

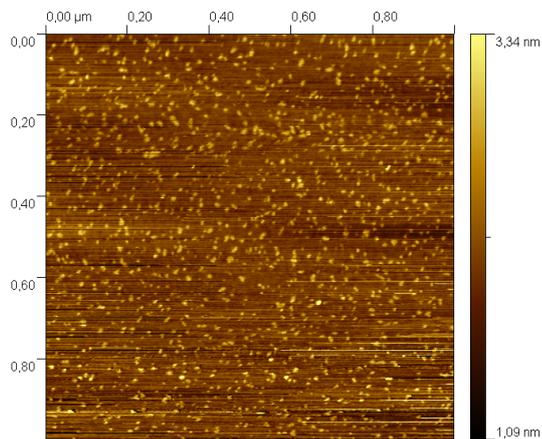


Abbildung 48: MOX170 in Wasser dispergiert

Messparameter: MOX170 in 10%Konzentration auf Mica; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,7; Proportional Gain: 5

Tendenziell lässt sich sagen, dass der Bedeckungsgrad mit der Konzentration steigt, wobei die durchweg geringe Aggregation positiv zu bewerten ist. Allerdings muss - auch seitens CB Chemie und Biotechnologie GmbH - die Dispersionsroutine weiterhin optimiert werden.

Einfluss der Ultraschalleinwirkung während des Dispergierens Ferner wird die Dispergierbarkeit von MOX170 in Paraffin untersucht. Hier wird eine mittlere Konzentration von 6‰ (bezogen auf die Masse des Dispersionsmediums) gewählt und die Verweildauer im Ultraschallbad variiert. Abbildung 49 zeigt eine AFM-Aufnahme nach einer Exposition von 30s - wie bei den wässrigen Proben. Auch hier liegen die Partikel weitestgehend monodispers vor, wobei deutlich weniger Partikel gezählt werden können als bei ähnlichen Konzentrationen in Wasser, was auf die höhere Viskosität des Paraffins zurückzuführen ist. Diese bewirkt, dass die durch den Ultraschall eingekoppelte Bewegung der Flüssigkeit und somit die Durchmischung pro Zeiteinheit vermindert wird.

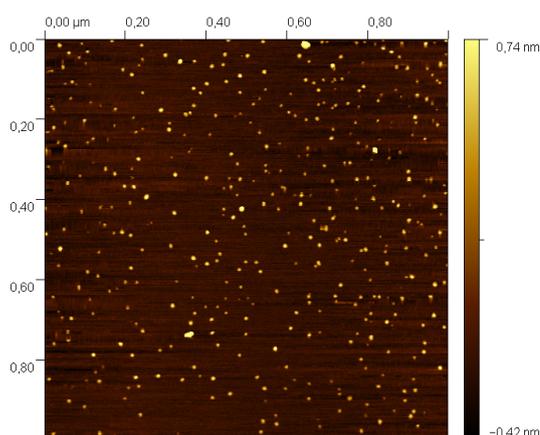


Abbildung 49: MOX170 in Paraffin dispergiert

Messparameter: 30s Ultraschall; Intermittent Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,5; Proportional Gain: 3

Verweilt die Dispersion zwei Minuten im Ultraschall, ist eine deutlich höhere Bedeckung der Oberfläche mit Partikeln gegeben (siehe Abb. 50). Besonders zu beachten ist der Umstand, dass die Größe der meisten Partikel etwa 0,8nm beträgt und insgesamt Partikel zwischen 0,8nm und ca. 7nm Höhe gefunden werden. Diese ähnliche Größenverteilung wie bei Nano-Max[®] No.1 zusammen mit den gleichen chemischen Inhaltsstoffen und der beschränkten Auswahl kommerziell erhältlicher Partikel aus SiO₂ und Al₂O₃ ist als erstes Indiz zu werten, dass das in Nano-Max[®] No.1 verwendete Partikel identisch mit MOX170 ist.

Für lange Ultraschallzeiten gilt explizit nicht, dass der Grad der Dispergierung mit der Zeit

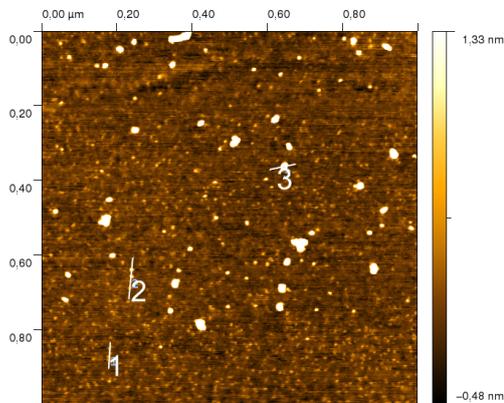


Abbildung 50: MOX170 in Paraffin dispergiert

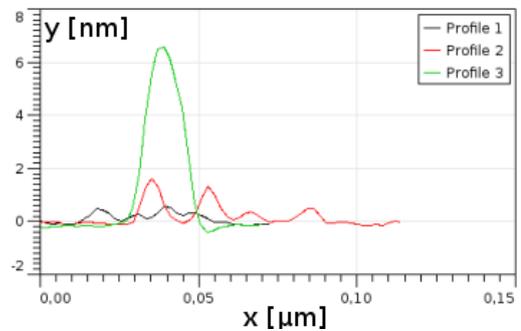


Abbildung 51: Profilschnitte

Messparameter: 2min Ultraschall; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,3; Proportional Gain: 3

steigt. Wie die nach zehn Minuten Ultraschall gemessene Topografie in Abbildung 52 zeigt, reagregieren die Partikel bei zu langer Exposition. Dies legt nahe, dass die Zeit für eine monodisperse Präparation eine viel wichtigere Einflussgröße als die Partikelkonzentration ist.

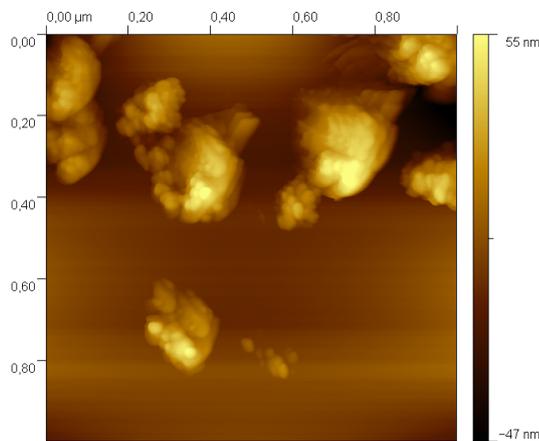


Abbildung 52: MOX170 in Paraffin dispergiert

Messparameter: 10min Ultraschall; Intermittend Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 0,3; Proportional Gain: 3

3.2. Reibungskraftmessungen

3.2.1. Bestimmung der Federkonstanten

Die im SEM gemessenen Dimensionen des Cantilevers betragen:

$$\begin{aligned} \text{Länge } L &= 440\mu\text{m}, & \text{Breite } b &= 57,3\mu\text{m} \\ \text{Höhe } h &= 2,1\mu\text{m}, & \text{Spitzenhöhe } l &= 14,4\mu\text{m} \end{aligned}$$

Die Resonanzfrequenz wird über eine Analyse des Cantilever-Schwingungsspektrums bestimmt und beträgt $f_0 = 11,9\text{kHz}$, wodurch sich für das Elastizitäts- und das Schermodul folgende Werte ergeben:

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{1,875^2}\right)^2 \frac{\rho * f_0^2 * L^4}{h^2} \\ &= 9,79 * 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ G &= \frac{E}{2 * (1 + 0,279)} \\ &= 3,83 * 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

Somit sind die Federkonstanten vollständig bestimmt und betragen:

$$\begin{aligned} k_N &= \frac{E * b * h^3}{4L^3} \\ &= 0,15 \frac{\text{N}}{\text{m}} \\ k_T &= \frac{Gb h^3}{3L^2} \\ &= 74,25 \frac{\text{N}}{\text{m}} \end{aligned}$$

3.2.2. Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibungsmessungen

Reibung sollte makroskopisch zwar geschwindigkeitsunabhängig sein, jedoch wurde bei Untersuchungen auf nm-Skala gezeigt, dass dort Reibung nicht invariant in der Geschwindigkeit ist[5]. Da sich die Bildbereiche in den Experimenten dieser Arbeit im Zwischenbereich der beiden Extrema befinden, ist ein Einfluss der Rastergeschwindigkeiten zu prüfen.

Hierfür werden die gleichen Reibungsmessungen für vier verschiedene Scanraten (0,5Hz; 1Hz; 3Hz; 5Hz) durchgeführt. Die Scanraten entsprechen Geschwindigkeiten von $1\mu\text{m/s}$; $2\mu\text{m/s}$; $6\mu\text{m/s}$ und $10\mu\text{m/s}$ und decken damit eine Größenordnung ab. Um größtmögliche Präzision zu gewährleisten wird der Reibungs-Kalibrationsfaktor β_{Anselm} (nach der Anselmetti Methode) vor jeder Messung bestimmt, wobei die langsame Scanachse ausgeschaltet wird und die proportional-

und integral gain-Werte auf 0 gesetzt werden, damit die Regelelektronik nicht der Cantileververbiegung entgegenwirkt. Es werden die Signale für 1nm, 2nm und 3nm-Scangröße ermittelt. Vergleiche den exemplarisch in Abbildung 53 dargestellten Kalibrationsgraphen.

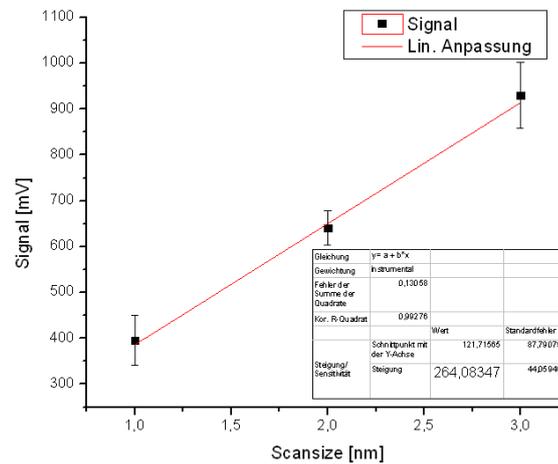


Abbildung 53: Exemplarisch die β_{Anselm} -Kalibrationskurve für 0,5Hz

Sind die für die Kalibration notwendigen Signalkurven aufgenommen, wird der Cantilever zurückgefahren, der mit fehlerbehafteter vertikaler Offset des Laserspots V_{Ende} notiert und der vertikale Offset auf $V_{Anfang} = -0,75V$ nachgeregelt (Setpoint: 0V wegen größtmöglicher Sensitivität). Im Anschluss an die vier einzelnen, geschwindigkeitsabhängigen Messungen werden zehn Kraft-Distanz-Kurven gespeichert, aus denen der Normalkraft-Kalibrationsfaktor α , sowie der Reibkraft-Kalibrationsfaktor β_{meyer} ermittelt werden.

Die Abbildungen 54, 55 und 56 zeigen exemplarisch die gemessene Topographie, sowie die Rohdaten des Reibungssignals in Hin- und Rückrichtung für eine Scanrate von 1Hz. Die schwarze Skalenbeschriftung gibt die nach Anselmetti ermittelte Reibkraft an, während die blaue für die Meyer-Methode steht.

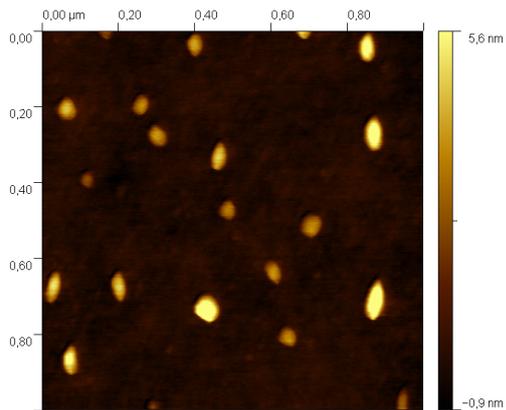


Abbildung 54: Topografie

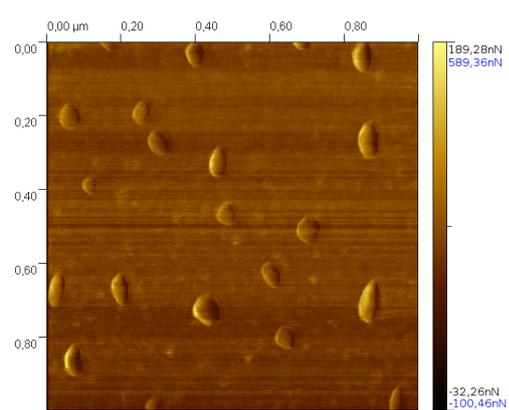


Abbildung 55: Reibungssignal hin

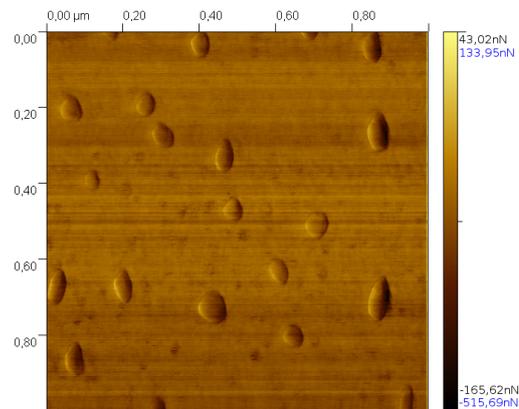


Abbildung 56: Reibungssignal zurück

Messparameter: Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessener Bereich
0,5 Hz : $1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$; 1 Hz : $2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$; 3 Hz : $6 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$; 5 Hz : $10 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$
Nano-Max[®] No.1 auf Glas; Contact/Friction Force Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

Die wichtigsten bei der Evaluation erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle 6 zusammengefasst. Die Fehler der Sensitivitäten s_T entsprechen hierbei den Standardabweichungen der Messwerte. Die Ungenauigkeit für μ (vergleiche Formel (18)) wird über eine Fehleranalyse gemäß der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung ermittelt, wobei die Fehler für die Variablen mit $\Delta\alpha = 10\%$; $\Delta\beta = 10\%$; $\Delta V_{\text{reib}} = \text{Std.abw.}$; $\Delta V_Z = V_{\text{Ende}} - V_{\text{Anfang}}$ abgeschätzt werden.

$$\mu = \frac{\beta * \Delta V_{\text{reib}}}{\alpha * V_{\text{Ende}}} \quad (18)$$

Scanrate	Größe	Anselmetti	Meyer
0,5Hz	s_Z	5,44mV/nm	$5,44 \pm 0,06\text{mV/nm}$
	s_T	$364,08 \pm 44,06\text{mV/nm}$	-
	α	27,56mV/nm	27,56mV/nm
	β	281,16mV/nm (exp.)	669,73mV/nm (theor.)
	μ	$2,34 \pm 0,69$	$5,56 \pm 1,62$
1Hz	s_Z	5,44mV/nm	$5,44 \pm 0,06\text{mV/nm}$
	s_T	$345,21 \pm 27,29\text{mV/nm}$	-
	α	27,56mV/nm	27,56mV/nm
	β	215,09mV/nm	669,73mV/nm
	μ	$2,25 \pm 0,53$	$6,99 \pm 1,65$
3Hz	s_Z	5,44mV/nm	$5,44 \pm 0,06\text{mV/nm}$
	s_T	$350,11 \pm 14,8\text{mV/nm}$	-
	α	27,56mV/nm	27,56mV/nm
	β	212,08mV/nm	669,73mV/nm
	μ	$2,35 \pm 0,39$	$7,42 \pm 1,24$
5Hz	s_Z	5,44mV/nm	$5,44 \pm 0,06\text{mV/nm}$
	s_T	$358,45 \pm 23,92\text{mV/nm}$	-
	α	27,56mV/nm	27,56mV/nm
	β	207,14mV/nm	669,73mV/nm
	μ	$2,35 \pm 0,46$	$7,6 \pm 1,47$

Tabelle 6: Die wichtigsten experimentell bestimmten Werte der Geschwindigkeitsabhängigkeits-Messung

Die Berechnung des Reibungskoeffizienten beruht auf der Annahme, dass der gewählte Offset die Normalkraft bestimmt. Der hohe vertikale Offset wird gewählt, da ja Hochdruckschmiermittel untersucht werden sollen und die wirkende Normalkraft mit den Offset steigt. Aufgrund des hoch Offsets kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die repulsiv wirkenden Kontaktkräfte die attraktive Adhäsion dominieren. ($F_N \approx 30\text{nN}$; $F_{\text{Adhäsion}} \approx 8\text{nN}$)

Wie die Graphen 57 und 58 zeigen, hängt der Reibungskoeffizient μ innerhalb der Fehler nicht von der Scanrate und damit der Geschwindigkeit ab und ist vom Experimentator (in

apparativen Grenzen) frei wählbar. Dieses Resultat gilt für beide Kalibrationsroutinen, wobei der Reibungskoeffizient bei der um die Elastizität des Kontakts bereinigten Meyer-Methode eine leicht steigende Tendenz zeigt und für's Erste aufgrund der Etabliertheit der Methode eher betrachtet werden sollte.

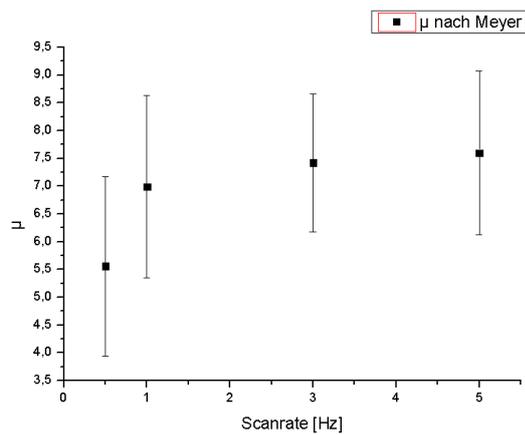


Abbildung 57: Reibungskoeffizient nach Meyer über der Scanrate

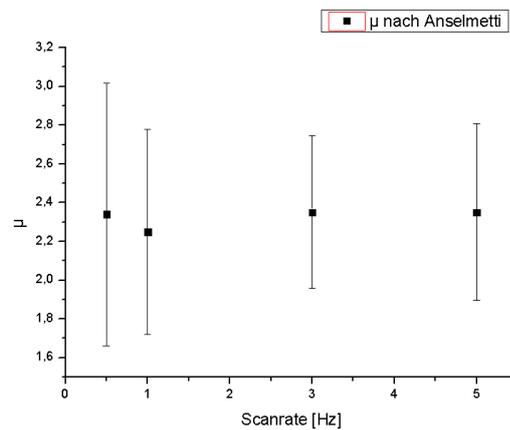


Abbildung 58: Reibungskoeffizient nach Anselmetti über der Scanrate

3.2.3. Reibungsmessungen auf Arealen unterschiedlicher Rauheit

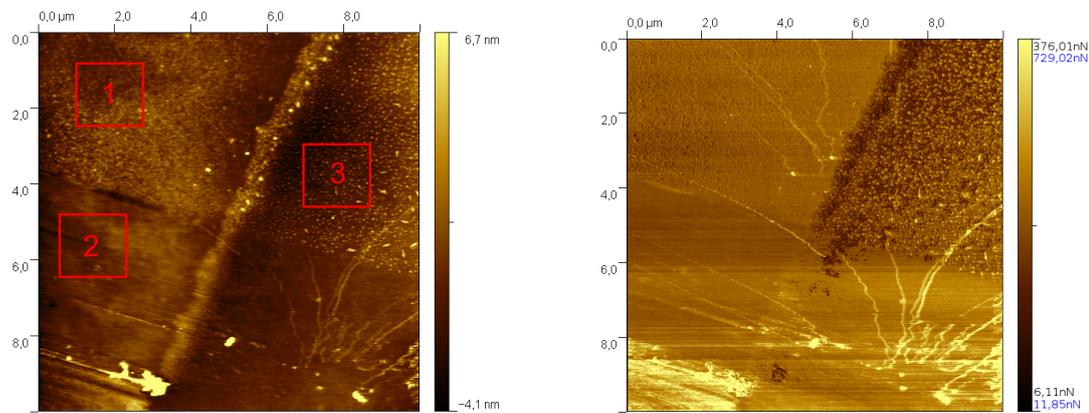


Abbildung 59: Topografie

Abbildung 60: Reibungssignal hin

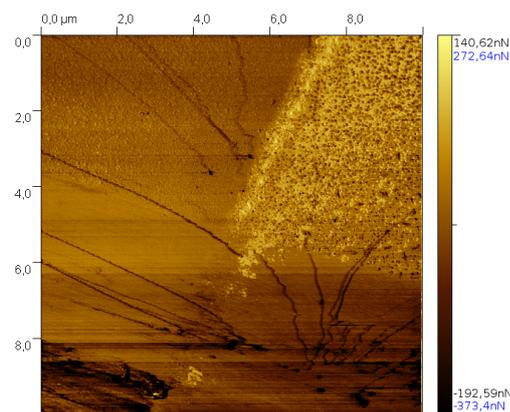


Abbildung 61: Reibungssignal zurück

10x10 μm^2 Übersichtsscan

Messparameter:

Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessener Bereich
 Nano-Max[®] No.1 auf Glas Contact/Friction Force Mode;
 Multimode AFM;
 Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

In einer weiteren Messung wird geprüft, wie stark die Bestimmung des Reibungskoeffizienten von der Beschaffenheit der zu prüfenden Oberfläche abhängt. Die Abbildungen 59-61 zeigen jeweils die Topographie und die Reibungssignale der dazu untersuchten Oberfläche. Die schwarz angegebene Reibkraft entspricht wieder der nach der Anselmetti-Methode ermittelten, während der blaue Wert für die Reibkraft nach Meyer steht. Diese Oberfläche weist drei Areale auf: Im unteren Teil ist ein Kratzer zu sehen, der vor Versuchsbeginn mit einem Deckglas in die Partikelschicht gezogen wurde, während in den oberen zwei Dritteln eine unversehrte Par-

tikelschicht vorliegt. In etwa in der Mitte des Bildes befindet sich offenbar eine Phasengrenze, links derer eine glatte Schicht vorliegt, während rechts davon einige Partikel verstreut aber nicht geschlossen auf der Schicht liegen. Es befinden sich in diesem Bildausschnitt also relativ glatte (1), eine raue (2) und ein stark mechanisch beanspruchter (3) Bereich, die getrennt bezüglich des Reibungskoeffizienten untersucht werden. Da es hier vor allem wichtig ist, den Ausschnitt nicht zu verlieren, werden große Fehler in Kauf genommen, die dadurch entstehen, dass zwischenzeitlich nicht abgesetzt und der Aufbau nachjustiert wird.

Stelle	Größe	Anselmetti	Meyer
	s_z	6,15mV/nm	$6,15 \pm 0,06\text{mV/nm}$
	s_T	$364,08 \pm 44,06\text{mV/nm}$	-
	α	24,39mV/nm	24,39mV/nm
	β	305,7mV/nm	592,7mV/nm
1	μ	$1,68 \pm 1,15$	$3,25 \pm 2,24$
2	μ	$2,29 \pm 1,58$	$4,45 \pm 3,06$
3	μ	$2,35 \pm 1,62$	$4,56 \pm 3,13$

Tabelle 7: Die wichtigsten experimentell bestimmten Werte der Geschwindigkeitsabhängigkeits-Messung

Auch bei dieser Messung werden keine signifikanten Variationen im Reibungskoeffizienten beobachtet. Die großen Fehlerbalken von etwa 67% in den Graphen 62 und 63 stammen vom starken Drift der Laserjustierung über die Messung. So beträgt der vertikale Photodiodenoffset nach der Messung in diesem Fall $V_{\text{Ende}} = -2,24\text{V}$ und damit ist $\Delta V_z = 1,49\text{V}$ doppelt so groß wie der eigentlich gewünschte Offset.

Aus dieser Messung lässt sich folgern, dass der Reibungskoeffizient quasi unabhängig von der Topografie ist und damit auch mikroskopisch eine Konstante des Gesamtsystems. Dass der Reibkoeffizient sogar über Stelle (3), also in der Furche, nahezu identisch zu den Werten in den anderen Bereichen ist, unterstreicht diese Folgerung. Wie die Topographie zeigt, sind wieder die Partikel nicht restlos entfernt worden und somit ist es innerhalb der Interpretation des mikroskopischen Reibungskoeffizienten als Materialkonstante der Reibpartner konsistent, dass der Reibungskoeffizient sich nicht signifikant von den übrigen unterscheidet. (Vergleiche hierzu insbesondere die Abbildungen 70 - 72.)

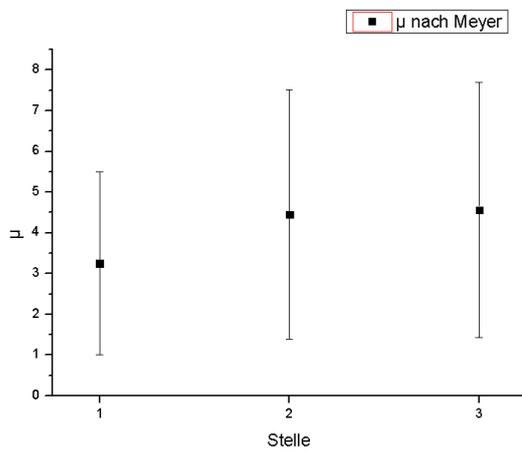


Abbildung 62: Reibungskoeffizient an unterschiedlichen Stellen nach Meyer

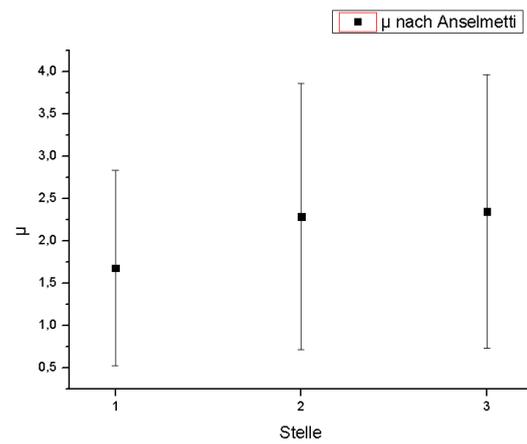


Abbildung 63: Reibungskoeffizient an unterschiedlichen Stellen nach Anselmetti

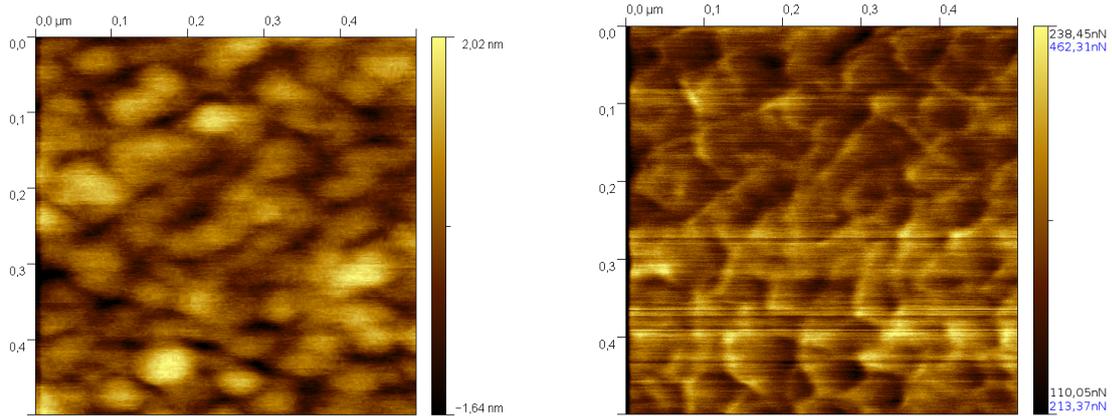


Abbildung 64: Topografie

Abbildung 65: Reibungssignal hin

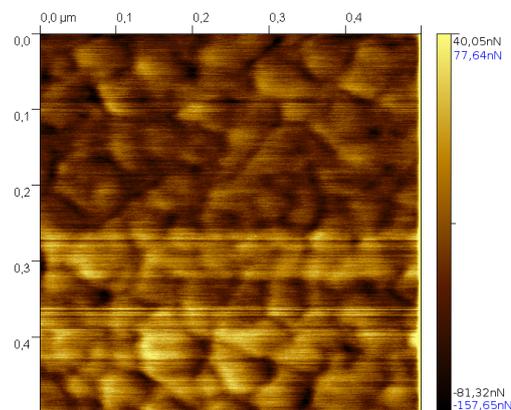


Abbildung 66: Reibungssignal zurück

500x500nm² Zoom-In auf Stelle 1

Messparameter:

Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessener Bereich
Nano-Max[®] No.1 auf Glas Contact/Friction Force Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

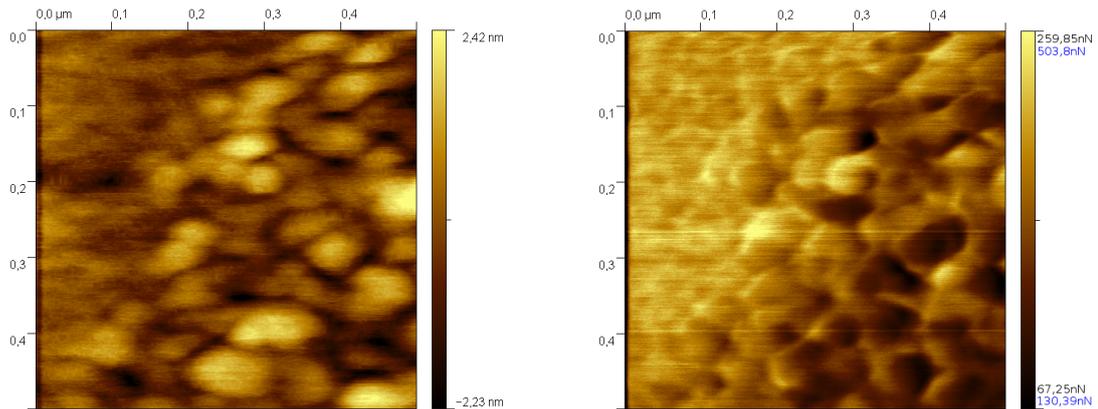


Abbildung 67: Topografie

Abbildung 68: Reibungssignal hin

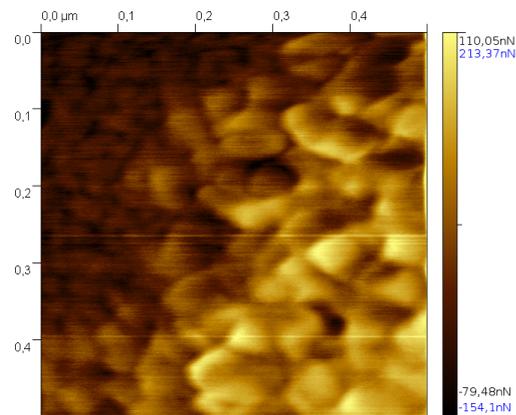


Abbildung 69: Reibungssignal zurück

500x500nm² Zoom-In auf Stelle 2

Messparameter:

Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessener Bereich
 Nano-Max[®] No.1 auf Glas Contact/Friction Force Mode;
 Multimode AFM;
 Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

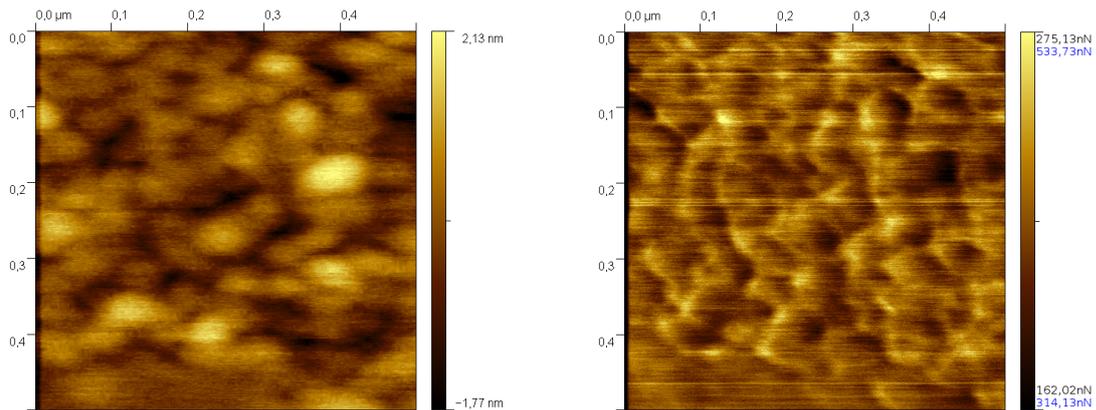


Abbildung 70: Topografie

Abbildung 71: Reibungssignal hin

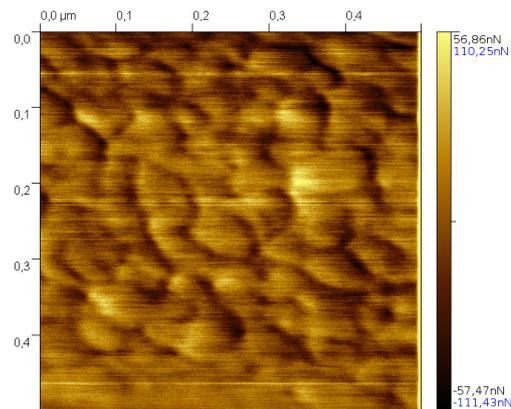


Abbildung 72: Reibungssignal zurück

500x500nm² Zoom-In auf Stelle 3

Messparameter:

Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessener Bereich
Nano-Max[®] No.1 auf Glas Contact/Friction Force Mode;
Multimode AFM;
Integral Gain: 2; Proportional Gain: 2

3.3. Makroskopische Bestimmung des Reibwertes mit einem Pin-on-Disk Tribometer

In ersten Testmessungen mit einem Pin-on-Disk Tribometer wird untersucht, ob mit diesem Unterschiede im Reibungskoeffizienten zwischen der Flüssigschmierung mit reinem Paraffin und mit Nanopartikeln additiviertem Paraffin nachweisbar sind. Es werden Nanovit[®] - und Aerosil[®] MOX170-Partikel als Additivierung geprüft. Hierbei wird die Reibpaarung Aluminium-Scheibe auf Stahl-Scheibe verwendet und in Abständen von 30 Minuten die Normalkraft in 100N-Schritten von 0N auf 1000N erhöht, wobei kontinuierlich der Reibkoeffizient μ detektiert wird.

Das Verhalten von reinem Paraffin ist in Abbildung 73 dargestellt. Die relativ starken Schwankungen des Reibwertes sind vermutlich bedingt durch den Umstand, dass sich der Schmierfilm zwischen den Reibpartnern beim Anfahrprozess erst stabilisieren muss. Ebenso ist der sprunghafte Anstieg bei Erhöhung der Normalkraft um 50N und anschließende Abfall zu bewerten. Generell zeigt Paraffin eine lineare Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Normalkraft.

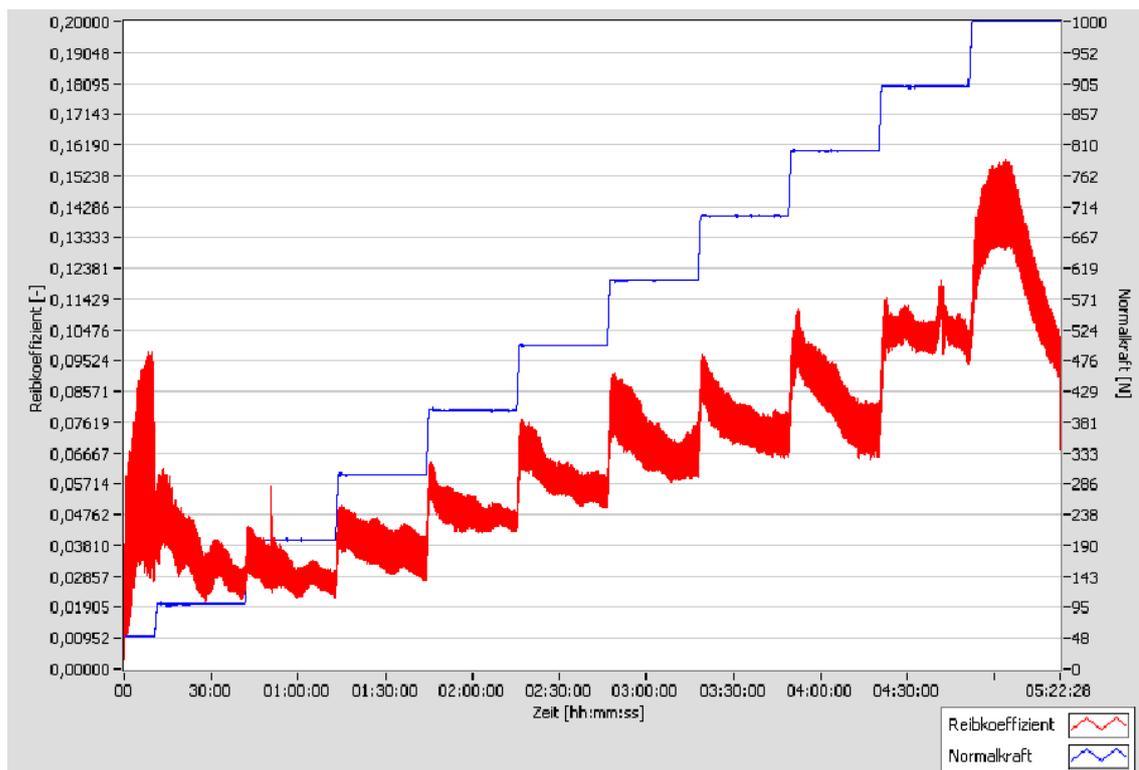


Abbildung 73: Tribometer-Messung in reinem Paraffin

Anders verhalten sich die additivierten Paraffin-Proben - vergleiche Abbildungen 74 (Nanovit[®]) und 75 (Aerosil[®] MOX170). Der Kurvenverlauf von reinem Paraffin ist bei niedrigen Normalkräften glatter, was auf unterschiedliche Stabilisierungsprozesse hindeutet. Entgegen der Linea-

rität bei Paraffin zeigen die mit Nanopartikeln additivierten Proben einen unsteten Verlauf, der unabhängig von der Normalkraft zu sein scheint, verläuft er doch im Mittel horizontaler. Am Auffälligsten ist jedoch in beiden Messungen der Sprung des Reibwertes auf einen höheren Wert bei etwa 600N, wobei dieser höhere Wert von etwa $\mu = 0,14$ bei Nanovit[®] und $\mu = 0,07$ bei Aerosil[®] MOX170 wieder im Mittel konstant bis zum Erreichen der Maximallast von 1000N ist. Der Sprung bei 600N könnte auf einen Filmriss hinweisen, wobei dann nicht geklärt wäre, warum der Film bei unadditiviertem Paraffin nicht reißt. Es ist nicht auszuschließen, dass im Normalkraft-Bereich von 600-1000N die Scheibe-Scheibe-Paarung ohne Schmierfilm gemessen wird, jedoch könnte sich zwischen den Prüfkörpern noch eine Nanopartikel-Multischicht befinden. Um diese Frage zu klären, müssten weitere Messungen angestellt werden. Zum Beispiel ist es sinnvoll, in zukünftig die Scheiben nach der Messung mit einem AFM zu untersuchen um die Oberflächenbeschaffenheit untersuchen und so klären zu können, ob sich auf der Oberfläche noch Partikel befinden, oder nicht.

Nichts desto Trotz ist die Ähnlichkeit der Signalverläufe bei den beiden additivierten Paraffinen als weiteres Indiz zu werten, dass die in Nanovit[®] eingesetzten Partikel tatsächlich gleich oder ähnlich den Aerosil[®] MOX170-Partikeln sind.

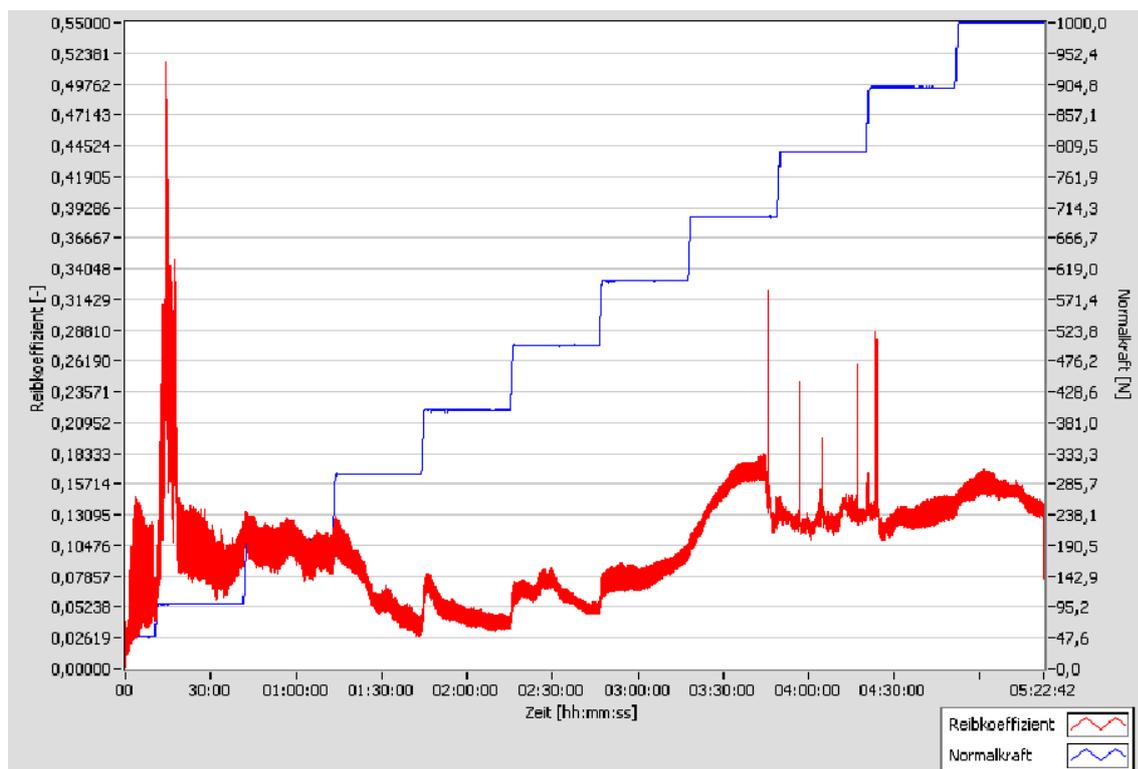


Abbildung 74: Tribometer Messung von Paraffin, additiviert mit 4% Nanovit[®] Partikeln

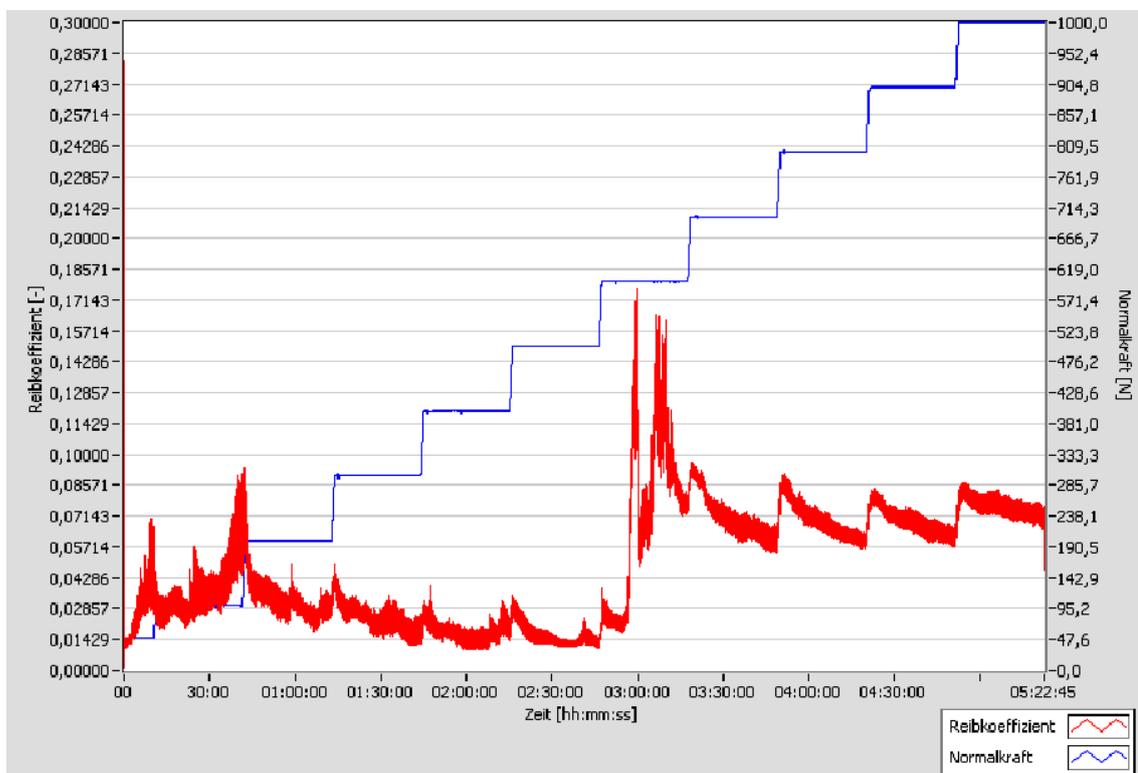


Abbildung 75: Tribometer Messung von Paraffin, additiviert mit 1% Aerosil[®] MOX170

4. Fazit

Die zentralen Aufgabenstellungen dieser Diplomarbeit waren, zu prüfen ob Nanopartikel als Feststoffadditivierung für Hochtemperaturschmierstoffe in Frage kommen, insbesondere ob es möglich ist, einen Nanopartikel-basierten Schmierstoff auf Wasserbasis zu entwickeln und Methoden zu entwickeln, mit denen solche Schmierstoffe charakterisiert werden können.

Die Messungen an den bereits erhältlichen Produkten Nanovit[®] und Nano-Max[®] No.1 zeigen, dass es möglich ist, Nanopartikel stabil in Öl zu dispergieren. Diese Dispersionen erfüllen potentiell die gewünschten Anforderungen, da sowohl Druck- als auch Temperaturstabilität gewährleistet sind. Ferner wurden mehrere Indizien gefunden, welches die nanopartikulären Inhaltsstoffe von Nanovit[®] /Nano-Max[®] No.1 sein könnten. Die Ähnlichkeiten in der Größenverteilung einerseits und der Tribometer-Messungen andererseits lassen vermuten, dass es sich um Aerosil[®] MOX170 handeln könnte. In dem Fall ist ebenfalls in dieser Arbeit gezeigt worden, dass wasserbasierte Schmierstoffe möglich sind, da sich diese Partikel in Wasser dispergieren lassen. Eine mögliche Formulierung wäre Wasser als Trägermaterial, Aerosil[®] MOX170 als schmierende Komponente und Aerosil[®] COK84 als Verdickungs- und Stabilisationsmittel. Dieses Formulierung wäre umweltfreundlich, für die Gesundheit des Menschen unbedenklich, ressourcenschonend und wirtschaftlich herstellbar.

Auch wurde gezeigt, dass die zu untersuchenden Systeme für kalibrierte Reibungskraftmessungen zugänglich sind. Somit ist das AFM nicht nur geeignet, Nanopartikel und die von ihnen gebildeten Schichten abzubilden, sondern auch die Reibungseigenschaften zu untersuchen. Aufgrund der ähnlichen Größenordnung der AFM-Spitze und der Partikel und dadurch resultierender großer Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sind die experimentell ermittelten hohen Reibungskoeffizienten plausibel, immerhin liegen in den Experimenten typischerweise Drücke von einigen 10MPa vor. Dass man mit einem AFM so hohe Drücke anlegen kann ist der Grund, weshalb diese Methode als Ergänzung zum Pin-on-Disk Tribometer so interessant ist. Nimmt man ferner in einer Modellüberlegung an, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Nanovit[®] -Oberflächen aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Präparats größtenteils SiO₂-terminiert sind - ebenso wie die Silizium-AFM-Spitze -, die oberflächenchemische Situation also sehr ähnlich zu einer Glas-Glas-Reibpaarung ist, ist zu bemerken, dass der makroskopische Haftreibungskoeffizient für Reibung zwischen zwei Glasoberflächen mit 0,9 angegeben wird[32]. Somit ist selbst der makroskopische Reibungskoeffizient nur um einen Faktor zwei respektive sechs kleiner als der mikroskopische, also vergleichbar.

5. **Ausblick**

Es gibt noch viele ungeklärte Fragen, die es Wert sind, beantwortet zu werden. So wird - sobald regelmäßiger Zugang besteht - mit einem Pin on Disk Tribometer zu klären sein, wie gut die Schmierwirkung makroskopisch tatsächlich ist. Hier sind auch trockene Messungen zweier beschichteter Reibpartner geplant, sowie AFM Messungen der Tribometer-Prüfkörper nach einer Messung. Auch in der Gesamtheit der Ergebnisse, kann noch nicht eindeutig das Potential von Nanopartikeln als Festschmierstoff verifiziert oder falsifiziert werden.

Eine weitere sowohl wissenschaftlich als auch ökonomisch interessante Fragestellung bleibt, ob und vor allem wie genau ein wasserbasiertes Hochtemperaturschmiermittel nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch realisierbar ist.

Es wird ferner zu klären sein, welche Kalibrationsmethode bei den verwendeten Systemen physikalisch belastbar ist. Zwar sind die Tendenzen nach beiden Kalibrationsmethoden die gleichen und die Reibungskoeffizienten über verschiedene Messungen in sich konsistent, doch kann nur ein Wert die Wirklichkeit widerspiegeln.

Auch im Speziellen können kombinierte mikro- und makroskopische Experimente ganz neue Aufschlüsse über die Physik der Reibung von einzelnen Kontakten liefern. Diese Ergebnisse sind gerade deshalb spannend, weil die Betrachtung von Reibungsprozessen auf mikroskopischen Skalen noch ein sehr junges und selten angegangenes Forschungsgebiet ist und eine Brücke zwischen Nano- und Makrotribologie schlagen könnte.

Es gibt also noch viel zu tun.

Sämtliche hier vorkommenden Internetverknüpfungen konnten am 15. Mai 2009 aufgerufen werden.

Literatur

- [1] HAHNER, G. ; SPENCER, N.: Rubbing and scrubbing. In: *Physics Today* 51 (1998), Nr. 9, 22–27. ISI:000075749900008
- [2] BOWDEN, F.P. ; TABOR, D.: *The Friction and Lubrication of Solids*. 2. Ed. Oxford University Press, USA, 1986
- [3] SOCOLIUC, A. ; GNECCO, E. ; MAIER, S. ; PFEIFFER, O. ; BARATOFF, A. ; BENNEWITZ, R. ; MEYER, E.: Atomic-scale control of friction by actuation of nanometer-sized contacts. In: *Science* 313 (2006), Nr. 5784, 207–210. ISI:000239008000039
- [4] SOCOLIUC, A. ; BENNEWITZ, R. ; GNECCO, E. ; MEYER, E.: Transition from Stick-Slip to Continuous Sliding in Atomic Friction: Entering a New Regime of Ultralow Friction. In: *Phys.Rev.Lett.* 92 (2004), April, Nr. 13, 134301–. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v92/e134301>
- [5] GNECCO, E. ; BENNEWITZ, R. ; GYALOG, T. ; LOPPACHER, C. ; BAMMERLIN, M. ; MEYER, E. ; GUNTHERODT, H.J.: Velocity dependence of atomic friction. In: *Phys.Rev.Lett.* 84 (2000), Nr. 6, 1172–1175. ISI:000085178500028
- [6] ZUM GAHR, K.-H.: *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier, 1987 (Tribology Series 10)
- [7] FARADAY, M.: Experimental relations of gold (and other metals) to light. In: *Phil. Trans. Roy. Soc* (1857), 145-181. <http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
- [8] DEGUSSA AG: Schriftenreihe Fine Particles Nummer 11 - Grundlagen von Aerosil. 1967 (aktualisierte Ausgabe 2009). – Forschungsbericht
- [9] BUZEA, Cristina ; PACHECO, Ivan I. ; ROBBIE, Kevin: Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. In: *Biointerphases* 2 (2007), Jan, Nr. 4, MR17–MR172. <http://arxiv.org/abs/0801.3280>
- [10] ASTM: E 2456 - 06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology. <http://www.astm.org/Standards/E2456.htm>
- [11] KUNG, H.H. ; KO, E.I.: Preparation of oxide catalysts and catalyst supports - A review of recent advances. In: *Chemical Engineering Journal* 64 (1996), NOV, Nr. 2, S. 203–214. – ISSN 0923–0467

- [12] SIEGEL, R.W. ; FUJITA, F.E. (Hrsg.): *Physics of new materials*. Bd. 27. Springer, Berlin : Springer Series in Materials Science, 1994
- [13] UYEDA, R: Studies of ultrafine particles in Japan - Crystallography - Methods of preparation and technological applications. In: *Progress in Materials Science* 35 (1991), Nr. 1, S. 1–96. – ISSN 0079–6425
- [14] WU, M.K. ; WINDELER, R.S. ; STEINER, C.K. ; BORS, T. ; FRIEDLANDER, S.K.: Controlled synthesis of nanosized particles by aerosol processes. In: *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993), S. 527
- [15] RAO, N.P. ; TYMNIAK, N. ; BLUM, J. ; NEUMANN, A. ; LEE, H.J. ; GIRSHICK, S.L. ; MCMURRY, P.H. ; HEBERLEIN, J.: Nanostructured materials production by hypersonic plasma particle deposition. In: *Proc. of the Joint MSF-NIST Conf. on Nanoparticles*, 1997
- [16] DE LA MORA, J.F. ; LOSCERTALES, I.G. ; ROSELL-LLOMPART, J. ; SERAGELDIN, K. ; BROWN, S.: Electro spray atomizers and ultrafine particles. In: *Proc. Joint NSF-NIST Conf. on UltraFine Particle Engineering* Bd. (May 25-27, Arlington, VA), 1994
- [17] MESSING, G.L. ; ZHANG, S. ; SELVERAJ, U. ; SANTORO, R.J. ; NI, T.: Synthesis of composite particles by spray pyrolysis. In: *Proc. of the Joint NSF-NIST Conf. on UltraFine Particle Engineering* Bd. (May 25-27, Arlington, VA), 1994
- [18] KOCH, C. C.: Materials Synthesis by Mechanical Alloying. In: *Annual Review of Materials Science* 19 (1989), August, Nr. 1, 121–143. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.001005>
- [19] ESCHNER, U.: Kleine Teilchen, große Wirkung. In: *Chemie Technik* (2008), Juni, S. 72–74
- [20] MSH MINERALSTOFFHANDEL GMBH: *NanoVit - Eine Produkttechnologie zur Gewährleistung nanotribologischer Verschleißschutzstrukturen*
- [21] DEGUSSA AG: *FP 1 398 675*. 1964
- [22] HINZ, W.: *Silikate, Band 1: Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden*. VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970
- [23] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P.H. ; TELLER, E: Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. In: *J.Am.Chem.Soc.* 60(2) (1938), S. 309–319
- [24] BINNIG, G. ; QUATE, C.F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Phys.Rev.Lett.* 56 (1986), Nr. 9, 930–933. ISI:A1986A543600013

- [25] VEECO: *A practical guide to SPM*. <http://www.veeco.com/pdfs.php/166>,
- [26] BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag, 2004. ISSN 978-3-540-29838-0
- [27] PROF. DR.-ING. PETER WOIAS, LEHRSTUHL FÜR KONSTRUKTION VON MIKROSYSTEMEN, ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG: *Vorlesung: Konstruktion und CAD*. www.imtek.de/konstruktion/content/upload/task_5.pdf
- [28] GERLICHER, Hartmut: *Planarer Differenzdrucksensor in Silizium-Mikromechanik (1. Auflage)*. Cuvillier, E, 2005
- [29] UNIVERSITÄT BIELEFELD, ABTEILUNG FÜR BIOPHYSIK UND ANGEWANDTE NANOWISSENSCHAFTEN: *Skript zur Vorlesung „Biophysik I“ (SoSe 2006), Kapitel 5*
- [30] DIGITAL INSTRUMENTS: *MultiMode™ SPM Instruction Manual Version 4.22ce*
- [31] DIETZEL, Dirk ; RITTER, Claudia ; MOENNINGHOFF, Tristan ; FUCHS, Harald ; SCHIRMEISEN, Andre ; SCHWARZ, Udo D.: Frictional duality observed during nanoparticle sliding. In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 101 (2008), SEP 19, Nr. 12. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.125505>. – ISSN 0031-9007
- [32] TIPLER, Paul A.: *Physik (1. Auflage, 3. korr. Nachdruck)*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, 2000
- [33] HUTTER, J.L. ; BECHHOEFER, J.: Calibration of Atomic-Force Microscope Tips. In: *Review of Scientific Instruments* 64 (1993), Nr. 7, 1868-1873. ISI:A1993LN41100031
- [34] PRESS, W.H. ; FLANNERY, B.P. ; TEUKOLSKY, S.A. ; VETTERLING, W.T.: *Numerical Recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989. – Chap. 12 S.
- [35] OGLETREE, D.F. ; CARPICK, R.W. ; SALMERON, M.: Calibration of frictional forces in atomic force microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 67 (1996), September, Nr. 9, 3298-3306. ISI:A1996VH08300047
- [36] VARENBERG, M. ; ETSION, I. ; HALPERIN, G.: An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), Nr. 7, 3362-3367. ISI:000183756500020
- [37] ROTHBART, H.A.: *Mechanical Design Handbook*. 2nd ed. McGraw-Hill, 1996

A. Alternative Kalibrationsmethoden

A.1. Normalkraftkalibration über thermisches Rauschen

Zur Bestimmung von k_z kann man ausnutzen, dass der Cantilever bei thermischer Anregung als harmonischer Oszillator schwingt, wobei für diese Schwingung die Hamiltonfunktion (19) (mit dem Impuls p der Auslenkung q , der Masse m des Oszillators, sowie der Kreisfrequenz ω_0^2 , bei der das System resonant schwingt) gilt[33].

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \quad (19)$$

Das Äquipartitionstheorem besagt ferner, dass auf jeden Mittelwert eines quadratischen Terms in der Hamiltonfunktion die Energie $\frac{k_B T}{2}$ entfällt (k_B : Boltzmann Konstante, T : Temperatur (in dieser Arbeit Raumtemperatur)). Es gilt also insbesondere unter Berücksichtigung des Umstands, dass $\omega_0^2 q^2 = \frac{k_z}{m}$ ist, die Beziehung (20)

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \right\rangle &= \frac{1}{2}k_B T \\ k_z &= \frac{k_B T}{\langle q^2 \rangle} \end{aligned} \quad (20)$$

Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz wird ein thermisches Rauschspektrum aufgenommen, wobei der Resonanzpeak für den Fall eines idealen Cantilevers die Form einer Lorentz-Kurve hat. Störeinflüsse können leicht eliminiert werden, indem man das Spektrum auf die Breite des Resonanzpeaks reduziert, da es unwahrscheinlich ist, dass eine Störung genau bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers zu einer resonanten Anregung führt. Die durch Integration erhaltene Fläche unter der Kurve entspricht der Leistung P der Schwingung, welche wiederum äquivalent zum Erwartungswert des Quadrats der Auslenkung ($P = \langle q^2 \rangle$) ist[34]. Somit wird Gleichung (21) zu:

$$k_z = \frac{k_B T}{P} \quad (21)$$

Die Federkonstante ist folglich durch die Umgebungstemperatur und die Fläche unter dem Spektrum bestimmt.

A.2. Wedge-Kalibrationsroutine für Friction Force Microscopy

Diese ursprünglich von M. Salmeron et al. [35] beschriebene und von G. Halperin et al. [36] modifizierte Methode, Reibungskraftmessungen zu kalibrieren bietet neben den in Absatz 1.4.2(Reibkraftkalibration) angesprochenen noch weitere Vorteile. So können nicht nur bezüglich der Geometrie und Materialzusammensetzung quasi beliebige Spitzen verwendet werden - gezeigt ist in [36] unter Anderem auch die Kalibration eines Tipless-Cantilevers, an

dessen vorderes Ende ein $2\mu\text{m}$ großes Kügelchen geklebt wurde. Ebenfalls müssen keine Annahmen über die Homogenität des Materials, aus dem der Cantilever aufgebaut ist, getroffen werden, da Materialkonstanten nicht in die Berechnung einfließen. Als letztes ist es für den Experimentator ferner vorteilhaft, nicht jeden Cantilever im SEM vermessen zu müssen, zumal das Vermessen häufig zum Aufwachsen von Kohlenstoff führt, was bezüglich der Materialzusammensetzung eine Fehlerquelle darstellt.

Nachteil der Wedge-Kalibration ist, dass eine manuelle Datenerfassung sehr aufwendig und deshalb eine computergestützte Datenerfassung anzuraten ist. Dies wurde im Zuge dieser Arbeit versucht, gemäß dem Paper von G. Halperin et al. zu implementieren (siehe Abschnitt A.2(Funktionsskizze des Programms)), wobei aufgrund zu groß werdenden zeitlichen Aufwands, die Programmierung in einem nicht lauffähigen Stadium abgebrochen werden musste.

physikalische Größen		
	L	angelegte Last
	F_R	Reibkraft
	μ	Reibungskoeffizient
	A	Adhäsion
	N	Spitze-Probe-Wechselwirkung
	T	Kraft, die der Cantilever auf die Spitze ausübt (Wirke durch die Mitte der Spitze)
	M	Moment zu T
	M_0	gemessenes Moment in Volt $M = \beta M_0$ (β : Gerätekonstante)
	Index u	Steigung aufwärts
	Index d	Steigung abwärts
Cantilever		
	t	Dicke
	w	Breite
	l	Länge
	G	Schermodul
	J	Torsionskonstante für rechteckige Cantilever mit $\frac{w}{t} > 10$ gilt: $J \approx 0,3wt^3$ [37]
Spitze		
	R	Krümmungsradius
	h	Höhe
	φ	Verkippung der Spitze aus der Vertikalen
Kalibrationsprobe		
	θ	Neigungswinkel

Tabelle 8: Übersicht der verwendeten Symbole

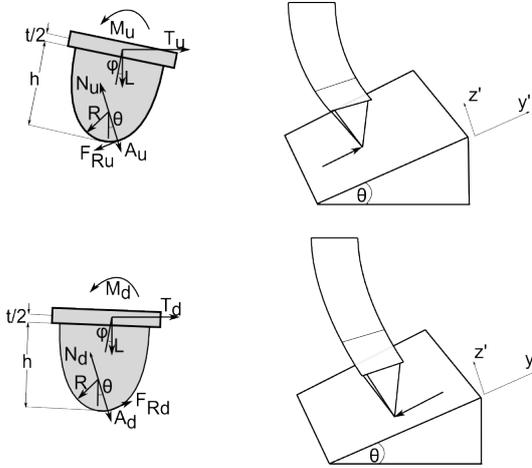


Abbildung 76: Diagramm der Spitze in Abhängigkeit der Scanrichtung

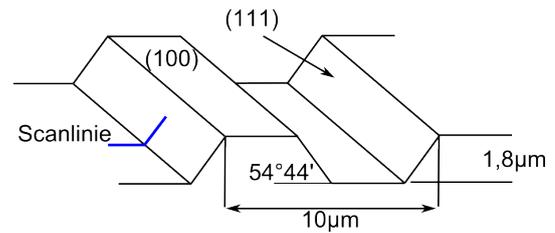


Abbildung 77: Oberflächenstruktur der Kalibrationsprobe

Theoretische Vorüberlegungen Es werden auch bei diesem Verfahren ein paar Annahmen benötigt:

1. Die Reibung hänge linear von der Last ab; μ ist konstant
 $\Leftrightarrow F_R = \mu L$
2. Die Adhäsion sei von der Bewegungsrichtung der Spitze unabhängig
 $\Leftrightarrow A_u = A_d = A$
3. Die Höhe der Spitze sei viel größer als ihr Krümmungsradius
 $h \gg R$

Mit diesen Annahmen ergeben sich die Gleichgewichtsbedingungen für die Bewegung aufwärts in y' - (22) und z' -Richtung (23), sowie in y' -Richtung (24) und z' -Richtung (25) abwärts.

$$T_u \cos \theta - L \sin \theta - \mu N_u - F_{Ru} = 0 \quad (22)$$

$$-T_u \sin \theta - L \cos \theta + N_u - A = 0 \quad (23)$$

$$T_d \cos \theta - L \sin \theta - \mu N_d - F_{Rd} = 0 \quad (24)$$

$$-T_d \sin \theta - L \cos \theta + N_d - A = 0 \quad (25)$$

Es können jeweils die Gleichungen (22) und (23) beziehungsweise (24) und (25) zusammengefasst und nach T umgestellt werden. Als Ergebnis erhalten wir (26) und (27). (Trick: $F_{Ru/d} = \mu N_{u/d}$)

Gleichung (22) + μ Gleichung (23)

$$0 = T_u(\cos\theta - \mu\sin\theta) - L\sin\theta - \mu L\cos\theta - \mu N_u + \mu N_u - \mu A$$

$$\Leftrightarrow T_u = \frac{L\sin\theta + \mu(L\cos\theta + A)}{\cos\theta + \mu\sin\theta} \quad (26)$$

analog :

$$T_d = \frac{L\sin\theta - \mu(L\cos\theta + A)}{\cos\theta + \mu\sin\theta} \quad (27)$$

Nimmt man kleine Torsionswinkel φ an und verwendet die Näherungen $\sin\varphi = \varphi$ und $\cos\varphi = 1$, so gelten die Gleichgewichtsbedingungen für die Momente M_u und M_d jeweils gemäß (28) und (29), wobei ferner gelte: $\varphi_{u/d} = (M_{u/d}l)/GJ$

$$0 = M_u + L[R\sin\theta - (h - R + \frac{t}{2})\varphi_u] - T_u(R\cos\theta + h - R + \frac{t}{2}) \quad (28)$$

$$0 = M_d + L[R\sin\theta - (h - R + \frac{t}{2})\varphi_d] - T_d(R\cos\theta + h - R + \frac{t}{2}) \quad (29)$$

Führt man die Konstante C gemäß (30) ein und nutzt aus, dass $C \approx 1$, lassen sich (28) und (29) vereinfachen zu (31) und (32).

$$C = \frac{GJ/l - L(h - R + T/2)}{GJ/l} \quad (30)$$

$$0 = M_u + LR\sin\theta - T_u(R\cos\theta + h - R + \frac{t}{2}) \quad (31)$$

$$0 = M_d + LR\sin\theta - T_d(R\cos\theta + h - R + \frac{t}{2}) \quad (32)$$

Nebenrechnung:

Annahmen: $G = 0,5 * 10^{11} \frac{N}{m^2}$; $w = 60\mu m$; $t = 2\mu m$; $l = 440\mu m$; $h = 15\mu m$; $R = 10nm$

$$\frac{GJ}{l} \approx 2 * 10^{-9} Nm$$

$$L(h - R + t/2) \approx 1 * 10^{-10} Nm$$

$$\Rightarrow C \approx \frac{2 * 10^{-9} - 1 * 10^{-10} Nm}{2 * 10^{-9} Nm}$$

$$\approx \frac{2 * 10^{-9} - 1 * 10^{-10}}{2 * 10^{-9}}$$

$$\approx 1 - 0,05 \approx 1$$

Um im Endeffekt einen Kalibrationsfaktor zu finden, der das gemessene Reibungssignal in Volt auf einem horizontalen Substrat in eine Kraft umrechnet, kann man in (31) den Winkel

θ - welcher letztendlich die Neigung des Substrats angibt - gleich Null setzen und erhält:

$$0 = M_u - T_u \left(h + \frac{t}{2} \right) \quad (33)$$

Die Bestimmungsgleichung (35) für den gesuchten Kalibrationsfaktor α (Achtung: entspricht β in Abschnitt 1.4.2(Reibkraftkalibration)!) ergibt sich durch Einsetzen von (33) in (22) (wiederum mit $\theta = 0$), wobei damit noch keine Kalibrierung des Aufbaus stattgefunden hat, da in diesem Kalibrationsfaktor die Unbekannte β vorkommt. Der Weg von diesen Vorüberlegungen zur experimentellen Bestimmung von α wird im nächsten Abschnitt thematisiert.

$$F_R^{\text{flat}} = T^{\text{flat}} = \frac{M^{\text{flat}}}{h + t/2} = \frac{\beta}{h + t/2} M_0^{\text{flat}} = \alpha M_0^{\text{flat}} \quad (34)$$

$$\alpha = \frac{\beta}{h + t/2} \quad (35)$$

$$F_R = \alpha M_0 \quad (36)$$

Bestimmung des Kalibrationsfaktors für integrierte Cantilever Die folgende Beschreibung ist explizit nicht gültig für Cantilever mit kugelsymmetrischen Spitzen - beispielsweise angeklebte Kügelchen. Eine Beschreibung dieses Falls ist in [36] zu finden.

Nimmt man erneut die Gleichungen (31) und (32) und beachtet, dass der Spitzenradius viel kleiner ist als die Höhe der Spitze - $R \ll h$ -, so kann man sämtliche Terme mit R vernachlässigen, was zu den Beziehungen (37) und (38) führt.

$$M_u = T_d \left(h + \frac{t}{2} \right) \quad (37)$$

$$M_d = T_u \left(h + \frac{t}{2} \right) \quad (38)$$

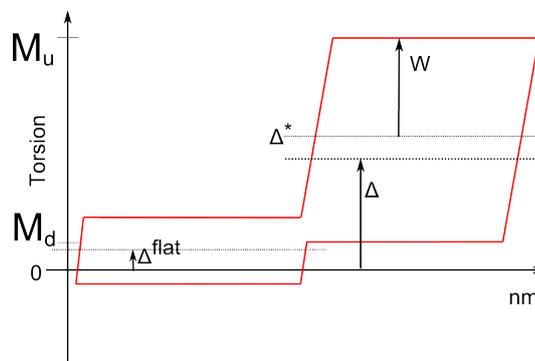


Abbildung 78: Schema eines Friction-Force-Loops

Da ein Reibungsexperiment nicht beliebig genau justiert werden kann, werden M_u und M_d immer fehlerbehaftet sein, wobei die Fehler das gleiche Vorzeichen haben. Nimmt man aber

die halbe Breite W eines Reibungsloops (Abb. 78), hebt sich der Fehler auf.

$$W = \frac{M_u - M_d}{2} \quad (39)$$

Dieses W entspricht dem realen Reibungssignal, wobei die Umrechnung zwischen Messsignal und physikalisch richtigem Signal über die Beziehung $\beta M_0 = M$ definiert wird:

$$W = \frac{\beta M_{0u} - \beta M_{0d}}{2} = \frac{\beta(M_{0u} - M_{0d})}{2} = \beta W_0 \quad (40)$$

Die Behandlung des Loop-Offsets Δ , welcher gegeben ist über Gleichung (41) ist etwas schwieriger.

$$\Delta = \frac{M_u + M_d}{2} \quad (41)$$

Im ersten Schritt verläuft die Beziehung zwischen physikalisch korrektem und gemessenem Wert Δ_0^* analog zu W :

$$\Delta = \frac{\beta M_{0u} - \beta M_{0d}}{2} = \frac{\beta(M_{0u} - M_{0d})}{2} = \beta \Delta_0^* \quad (42)$$

Jedoch kürzt sich der Fehler hier nicht. Man kann allerdings einen Trick anwenden. Indem man den Loop-Offset Δ_0^{flat} über einem nicht geneigten Abschnitt des Kalibrationssamples (linker Bereich in Abb. 78) bestimmt und realisiert, dass dieser eigentlich Null sein sollte. Somit muss sein Wert ungleich Null dem apparativen Fehler entsprechen. Er kann also von Δ abgezogen werden, wodurch ein verlässlicher Wert für den gemessenen Loop-Offset gegeben ist (Gleichung (43)).

$$\Delta_0 = \Delta_0^* - \Delta_0^{\text{flat}} \quad (43)$$

Setzt man die Gleichungen (26), (27), (35), (37) und (38) in Gleichung (39) ein (unter Berücksichtigung von Gleichung (40)), führt dies zu Gl. (44):

$$\begin{aligned} W &= \frac{(h + t/2)(T_u - T_d)}{2} = \beta W_0 = \alpha(h + t/2)W_0 \\ \alpha W_0 &= \frac{1}{2} \left[\frac{(L \sin \theta + \mu(L \cos \theta + A)) * (\cos \theta + \mu \sin \theta)}{\cos^2 \theta - \mu^2 \sin^2 \theta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(L \sin \theta - \mu(L \cos \theta + A)) * (\cos \theta - \mu \sin \theta)}{\cos^2 \theta - \mu^2 \sin^2 \theta} \right] \\ &= \frac{L \mu \sin^2 \theta + \mu(L \cos \theta + A) \cos \theta}{\cos^2 \theta - \mu^2 \sin^2 \theta} \\ &= \frac{\mu L (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + \mu A \cos \theta}{\cos^2 \theta - \mu^2 \sin^2 \theta} \\ &= \frac{\mu(L + A \cos \theta)}{\cos^2 \theta - \mu^2 \sin^2 \theta} \quad (44) \end{aligned}$$

Eine analoge Rechnung liefert - dieses Mal in Gl. (43) eingesetzt:

$$\begin{aligned}\alpha\Delta_0 &= \frac{\mu^2\sin\theta(L\cos\theta + A) + L\sin\theta\cos\theta}{\cos^2\theta - \mu^2\sin^2} \\ \Leftrightarrow \alpha(\Delta_0^* - \Delta_0^{\text{flat}}) &= \frac{\mu^2\sin\theta(L\cos\theta + A) + L\sin\theta\cos\theta}{\cos^2\theta - \mu^2\sin^2}\end{aligned}\quad (45)$$

Werden wiederum die Gleichungen (45) und (44) dividiert, ergibt dies eine quadratische Bestimmungsgleichung für den Reibungskoeffizienten μ , wodurch wir beinahe am Ziel sind.

$$\sin\theta(L\cos\theta + A)\mu^2 - \frac{\Delta_0^* - \Delta_0^{\text{flat}}}{W_0}(L + A\cos\theta)\mu + L\sin\theta\cos\theta = 0 \quad (46)$$

Gleichung (46) enthält als einzige Unbekannte den Reibungskoeffizienten μ . L ([N]) wird vorgegeben, A ([N]) kann über die Abrisskraft einer Kraft-Distanz-Kurve (über dem Kalibrationsample) bestimmt werden, θ ([Bogenmaß]) ist bekannt und W_0 , sowie $\Delta_0^* - \Delta_0^{\text{flat}}$ werden gemessen. Als Entscheidungskriterium, welche der beiden Lösungen dem korrekten Reibungskoeffizienten entspricht, kann man in zwei Schritten vorgehen, wobei oft der erste bereits ausreicht.

1. Da ansonsten sowohl Gleichung (44) als auch Gleichung (45) zu einem negativen Kalibrationsfaktor α führen würden, muss μ größer als $1/\tan\theta$ sein.
2. Sollten beide μ_i ($i = 1, 2$) das erste Kriterium erfüllen, wird zu jedem μ_i der dazugehörige Kalibrationsfaktor α_i berechnet. Da α sowohl für horizontale als auch für geneigte Flächen gleich sein muss, kann man - beispielsweise in Gleichung 40 - $\theta = 0$ wählen und erhält so Gl.(47).

$$\mu^{\text{flat}} = \frac{\alpha W_0^{\text{flat}}}{L + A} \quad (47)$$

Auf diese Weise haben wir zu jedem α_i ein μ_i und ein μ_i^{flat} , die beide in etwa gleich sein sollten, da sich die Reibung auf den unterschiedlichen Kristallebenen (100) und (111) nicht stark unterscheiden sollte.

Der Kalibrationsfaktor α_i , bei dem μ_i und μ_i^{flat} näher bei einander liegen, ist folglich der korrekte Kalibrationskoeffizient.

Funktionsskizze des Programms Damit ein Programm die nötigen Analyseschritte durchführen kann ist es nötig, die Daten in geeignete Bereiche zu teilen. Dies wird so verwirklicht, dass die Daten erst für 20 kompletten Messzyklen aufgenommen werden, in einem Array zwischengespeichert und dann das Array geteilt wird. Pro Messzyklus werden 400 Datenpunkte

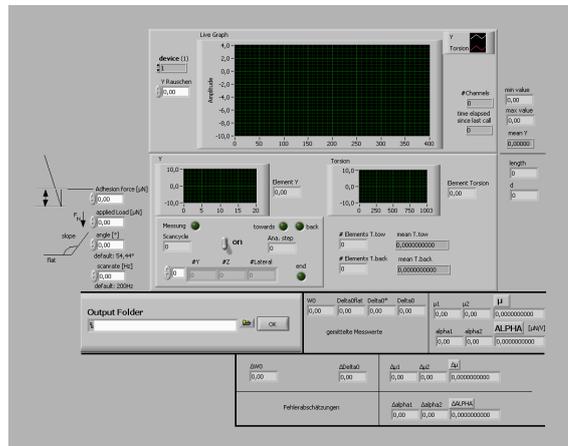


Abbildung 79: Benutzeroberfläche des Kalibrationsprogramms

- Scangeschwindigkeit des AFMs: 0,5Hz; Sampling Rate der Datenerfassung: 200Hz - erfasst. Die Datenerfassung erfolgt über eine Labview Datenerfassungskarte, welche die Signale von einer NanoScope™ Signal Access Box ausliest und an den Messrechner übergibt. Die NanoScope™ Signal Access Box ist hierbei zwischen AFM und NanoScope™ Extender geschaltet.

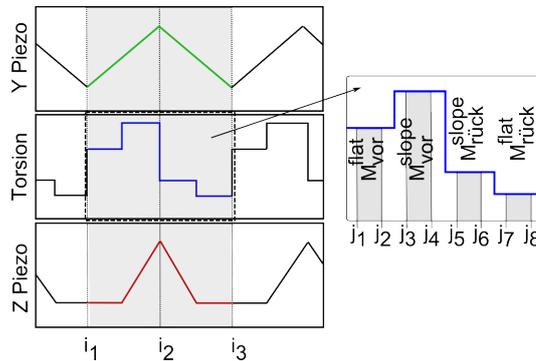


Abbildung 80: Indizierung der verschiedenen Messbereiche

Die Unterarrays zu einer Messung werden gemäß Tabelle 9 indiziert und so die verschiedenen Analysebereiche definiert (schematisch in Abb. 80).

i_1	1. Minimum des Y-Piezo-Signals	j_4	$\frac{13}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_1 und i_2
i_3	Maximum des Y-Piezo-Signals zwischen i_1 und i_3	j_5	$\frac{1}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_2 und i_3
i_2	2. Minimum des Y-Piezo-Signals	j_6	$\frac{6}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_2 und i_3
j_1	$\frac{1}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_1 und i_2	j_7	$\frac{8}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_2 und i_3
j_2	$\frac{6}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_1 und i_2	j_8	$\frac{13}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_2 und i_3
j_3	$\frac{8}{14} * \#$ Messpunkte zwischen i_1 und i_2		

Tabelle 9: Definition der verwendeten Indizes

Da dieses LabView 6 Programm nicht über einen Quelltext im eigentlichen Sinne, sondern über die grafische Verbindung von Objekten geschrieben wurde, ist eine Diskussion der Programmstruktur schwierig bzw. aufgrund der Komplexität nicht übersichtsfördernd möglich. Deshalb werden die groben Programmschritte in folgender Bildsequenz 81 gezeigt. Bei näherem Interesse wird auf das Programm „FFMkali_alpha12.vi“ verwiesen, welches sich auf den beigefügten Datenträgern befindet. Zu Betrachtung ist eine installierte LabView Umgebung notwendig.

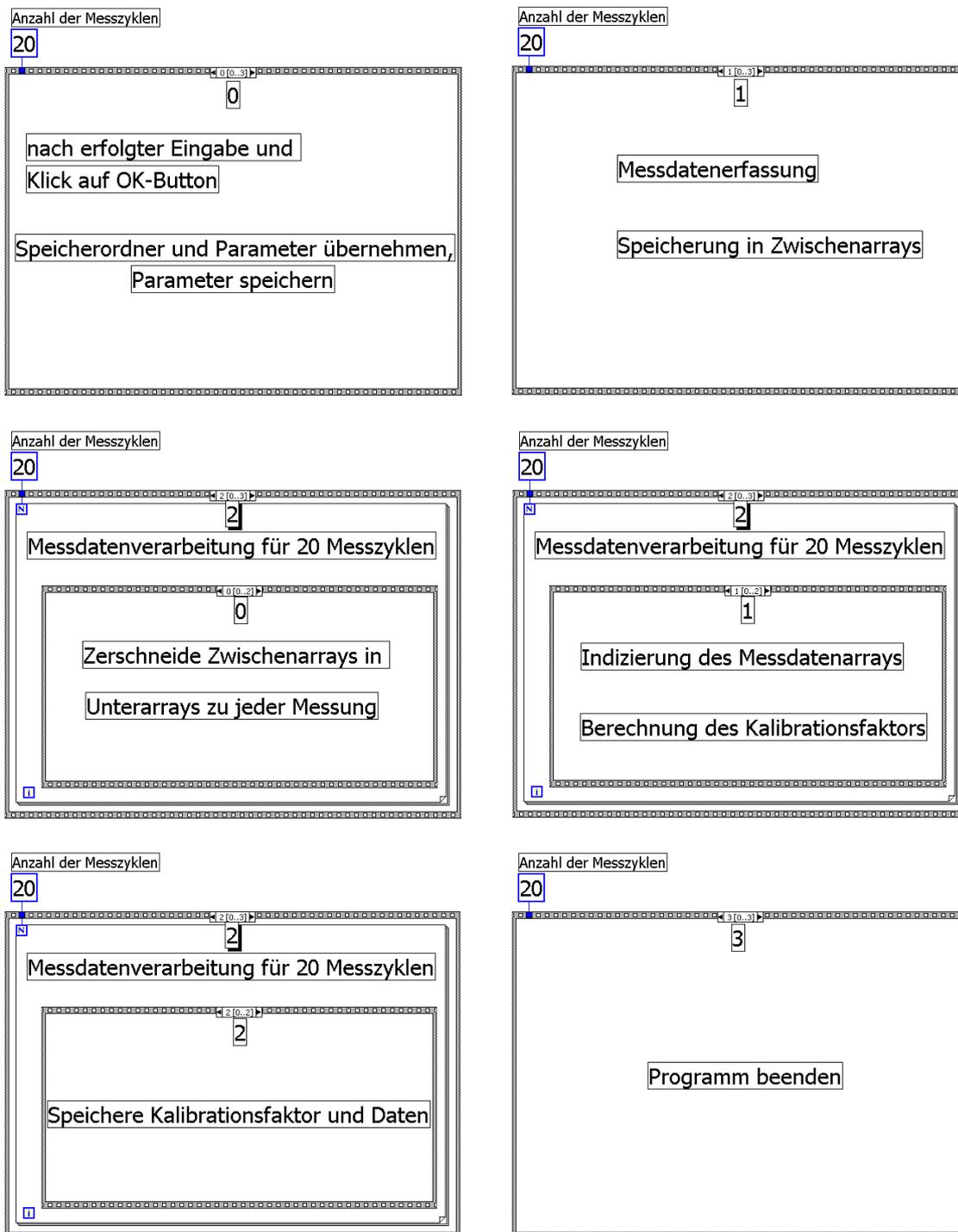


Abbildung 81: Von links oben nach rechts unten: Ablaufschema des Kalibrationsprogramms

B. Fachbeitrag

Postervorstellung bei der Frühjahrstagung der Deutschen physikalischen Gesellschaft e.V. - Fachgruppe Kondensierte Materie - in Dresden vom 22. bis 27. März 2009.



Universität Bielefeld



Nanopartikel – eine Perspektive für die tribologische Anwendung in der Industrie?

Sven Proppert¹, Katja Tönsing¹, Dario Anselmetti¹

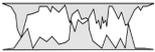
¹Experimentelle Biophysik und angewandte Nanowissenschaften, Universität Bielefeld, Germany
* sproppert1@uni-bielefeld.de

Zusammenfassung

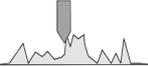
Angestoßen durch wiederholte Medienberichte über nanopartikuläre Festschmierstoffe für Verbrennungsmotoren [1] soll in dieser Arbeit in einem kombinierten mikroskopischen (AFM) und makroskopischen (Pin-on-Disk-Tribometer) Ansatz untersucht werden, inwieweit sich Schmier- und Verschleißschutzwirkung bei der Verwendung unterschiedlicher Nanopartikel nachweisen lassen.

Wir untersuchten in Modellversuchen mittels AFM das Adsorptionsverhalten von SiO₂-Nanopartikeln auf glatten Oberflächen wie Glas oder Glimmer und quantifizierten die Reibungsparameter einzelner Nanokontakte hinsichtlich der präparierten Oberflächen.

Verwendete Methoden schematisch



Klassische Reibung: die reale Kontaktfläche zweier Reibpartner besteht aus mehreren in Kontakt befindlichen Spitzen (multi asperity contact)



AFM Aufnahmen im Contact Mode bieten die Möglichkeit, Reibung mit nur einem Kontakt zu untersuchen (single asperity contact)



Intermittent Mode: AFM-Cantilever wird in Schwingung versetzt über die Probe gerastert. Gewonnene Informationen: Topografie und Materialkontrast (Phasensignal)



Contact Mode: Wird die zu prüfende Oberfläche mit der Spitze im direkten Kontakt abgerastert, liefert die laterale Verbiegung der Spitze Informationen über die Reibung auf der Oberfläche [2]



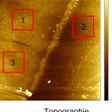
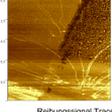
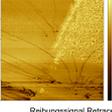
Zur Interpretation des Reibungsbildes: Areale mit unterschiedlichen Reibungskoeffizienten μ zeigen Unterschiede in der Intensität des gemessenen Signals, während rein topografische Merkmale (zumindest bei scharfen Flanken) nur an den Kanten zu einer Signalveränderung führen

Resultate 1: Intermittent Mode Abbildung




Die Formulierung (Nanopartikel im Trägermedium; Konzentrat) bildet homogene und nahezu defektfreie Schichten. Das sehr homogene Phasensignal deutet auf ein Multischichtsystem hin. (mittlere Partikelgröße ~5nm)

Resultate 2: Reibungsmessung [3],[4],[5]

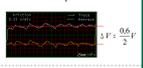




Abschätzung	
$k_s = \frac{Eh^3}{4L^3} = 0,3 \frac{N}{m}$	$k_{sp} = \frac{GM^3}{3EL^3} = 11 \frac{N}{m}$
$l = 14,5 \mu m$	$b = 2,2 \mu m$
$z = 440 \mu m$	$b = 57,5 \mu m$
$E = 1,69 \cdot 10^{11} \frac{N}{m^2}$	

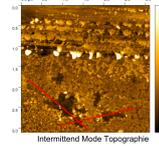
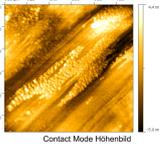
Lateralkraftkalibration



Friction Loop



Resultate 3: Schichtdicke und Kratzfestigkeit

links: Höhe einer Nanopartikel-Monolage ca. 5-6 nm
rechts: auch nach starker Reibbeanspruchung keine vollständige Entfernung der Partikelschicht beobachtbar

Fazit

- Der Nanopartikelschmierstoff zeigt die Ausbildung von homogenen nahezu defektfreien NP-Schichten
- Reibungskoeffizienten für Nanokontakte konnten bestimmt werden und zeigen typische Werte für Feststoffreibung
- Zukünftig sollen die Nanopartikelschmierstoffe mit metallischen AFM-Spitzen (Stahl) untersucht und mit makroskopischen Pin-on-Disk-Tribometer-Experimenten verglichen werden

Referenzen

- [1] Wirtschaftswoche Nr.047, Seite 106, 2008-11-17
- [2] Mate, C.M., et al.: *Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface*; Phys. Rev. Lett. 59 (1987), S. 1942-1945
- [3] Meyer, E. et al.: *Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale*; 1. Auflage, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998
- [4] Bhushan, B. et al.: *Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale*; Nature 374 (1995), S. 607-616
- [5] Hu, J.J. et al.: *Nanotribology and lubrication mechanisms of inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles investigated using lateral force microscopy (LFM)*; Tribology Letters (2005), Vol. 18, No.2, S. 173-180
- [6] <http://www.physik.uni-kassel.de/~matzdorf/exp2/Lehre/ExpPhys/Leistung-Reibung.pdf>

www.physik.uni-bielefeld.de/biophysik

DPC-Tagung Dresden 2009

Universität Bielefeld

C. Daten

Die vollständigen, während dieser Diplomarbeit produzierten Daten sind der Arbeit in Form eines USB-Sticks und einer DVD-ROM beigefügt. Eine Kopie des Laborbuchs liegt zur eventuellen Ansicht in Raum D1-250 (Universitätsgebäude).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mir geholfen haben, mein Studium erfolgreich abzuschließen - wohlwissend, dass die Summe der erbrachten Unterstützung gar nicht ausreichend gewürdigt werden kann. Zuallererst gebührt mein aufrichtiger Dank Herrn Prof. Dario Anselmetti, der mir die Anfertigung meiner Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte und in seiner liberalen Art mir einerseits Freiräume gelassen, allerdings auch wichtige Impulse gesetzt hat. Gerade in der Schlussphase war sein kompetentes Urteil unersetzlich.

Ebenfalls zu tiefem Dank verpflichtet bin ich Frau Dr. Katja Tönsing, der Betreuerin dieser Arbeit. Nicht nur hat sie mir einen großen Gestaltungsfreiraum überlassen, immer ein Ohr für Sorgen und Nöte gehabt und zur Leistung angespornt, sondern mir auch das Vertrauen entgegengebracht, mich aktiv in die Auslegung des Projektes einzubeziehen. Gerade ihr Einsatz innerhalb der Kooperation, sowie die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen haben einen entscheidenden Beitrag zu meiner Arbeit gehabt. Nicht zuletzt auch für ihre bereitwillige Korrektur des Erstentwurfs meiner Diplomarbeit, schulde ich Frau Tönsing ehrlichen Dank.

Herrn Ulrich Berens und Frau Catrin Schürer danke ich für die Idee, die Ermöglichung und Unterstützung dieses Projektes. Es ist bemerkenswert, wie selbstverständlich sie mich als Teil der Firma CB Chemie und Biotechnologie GmbH aufgenommen haben und von welcher respektvoller, kollegialer und freundlicher Atmosphäre die Zusammenarbeit geprägt war.

Herrn Prof. Markus Sauer danke ich dafür, dass er sich bereit erklärte, meine Diplomarbeit als Zweitgutachter zu bewerten, obwohl er bestimmt hinreichend damit ausgelastet sein dürfte, den Aufbau seiner neuen Arbeitsgruppe an der Universität Würzburg zu planen.

Auf besondere Weise haben sowohl Herr Karsten Rott aus der Abteilung für Dünne Schichten und die Physik von Nanostrukturen und die Herren Thomas Reinheimer und Torsten Heinze von der Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- und Prüfsysteme GmbH meine Arbeit unterstützt. Ohne Herrn Rott hätte ich die Vermessung der AFM-Cantilever und damit die Kalibration nicht bewerkstelligen können, und die Herren Reinheimer und Heinze haben sich freundlicherweise bereit erklärt, die Tribometer-Messungen zu ermöglichen. Dafür, dass sie dieses Projekt an so fundamentalen Stellen unterstützt haben, bin ich ihnen zutiefst zu Dank verpflichtet.

Auch möchte ich mich herzlich bei meinen Kollegen in der Abteilung für Biophysik und angewandte Nanowissenschaften für das freundliche Umfeld und die vielen sinngebenden Diskussionen bedanken. Hervorheben möchte ich die Herren Volker Walhorn und Daniel Wesner, die mich stets bereitwillig bei experimentellen Problemen mit Rat und Tat unterstützt haben. Ferner gebührt mein aufrichtiger Dank für zahlreiche technische Hilfestellungen Herrn Christoph Pelargus und für ihre Hilfe beim Umschiffen bürokratischer Untiefen Frau Gabi Krome.

Meinen Bürogenossen Lukas Bogunovic, Lukas Galla und Dominik Greif gilt mein ganz besonderer Dank dafür, dass sie mich immer wieder zum Lachen gebracht und mich während meiner gesamten Tätigkeit unterstützt habt. Man kann sich keine besseren Kollegen und Freunde (und

zeitweise Vorgesetzten) als euch wünschen. Ihr drei, genauso wie in den letzten Wochen Sören Grannemann habt mir den Rücken gestärkt. Unser ganzer Schabernack hat mir die Kraft und den Mut gegeben, meine Forschung weiter zu treiben. Ich bin stolz darauf, dass unser Büro einen gewissen Bekanntheitsgrad erreicht hat und möchte die Erfahrung nicht missen, mit euch gearbeitet zu haben.

Von ganz entscheidender Bedeutung sind für mich immer und auch während der Studienzeit meine wunderbaren Freunde gewesen. Ihr habt es mir verziehen, wenn ich mal Quatsch gemacht habe, mich in dem Willen bestärkt, „heil“ durch Schule und Studium zu kommen und was wir alles zusammen erlebt haben, ist wertvoller als jedes Geld der Welt. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Chris Alcácer-Labrador, der mir grade in der stressigsten Phase unglaublich viel Kraft gegeben hat und Dieter Akemeier, der mir immer ein guter Freund und Kommilitone war und ohne den mein Studium sicher anders gelaufen wäre. Ich weiß, dass ich mich auf euch alle verlassen kann. Danke!

Last but not least möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Mutter - Irmgard Proppert-Köster, meinem Vater - Manfred Proppert -, meinem Stiefvater - Jürgen Köster - und meinem Bruder - Jan Hendrik Proppert - bedanken. Wäre meine Mutter nicht gewesen, hätte ich wohl während meiner Krankheit nicht die Kraft gehabt, das Studium fortzuführen. Dafür kann man ihr nicht genug danken! Sowohl meinem Vater als auch meinem Stiefvater danke ich dafür, dass wir so gute Freunde geworden sind und dass sie immer an mich geglaubt haben. Und Jan, du bist der tollste Bruder, den man sich wünschen kann. Ihr alle habt mir mein Studium erst ermöglicht, mir immer den Rücken gestärkt, aber mir auch die Freiheit gelassen, meinen Weg zu gehen - auch als ich meinen ersten Elektrobaukasten nicht haben wollte. Ihr seid Gold wert!

D. Weiterführende Literatur