

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6094

**Tribologische Eigenschaften
einer superelastischen
Formgedächtnislegierung
NiTi sowie der reinen Metalle
Ni und Ti bei ungeschmierter
Gleitbeanspruchung im
Mikrokontakt**

G. Kolbe

Institut für Materialforschung

April 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6094

Tribologische Eigenschaften einer superelastischen
Formgedächtnislegierung NiTi sowie der reinen Metalle
Ni und Ti bei ungeschmierter Gleitbeanspruchung
im Mikrokontakt

Gabriela Kolbe

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Superelastische NiTi-Legierungen werden aufgrund ihrer besonderen mechanischen, korrosiven und biokompatiblen Eigenschaften zunehmend in der Medizintechnik, Mikrosystemtechnik oder Mikrohandhabungstechnik eingesetzt. Kommt es aufgrund von Gleitkontakten zwischen den Festkörperoberflächen einzelner Bauteile zu Reibung und Verschleiß, so kann die Funktionsfähigkeit insbesondere miniaturisierter Systeme stark beeinträchtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die tribologischen Eigenschaften einer selbstgepaarten NiTi-Legierung bei ungeschmierter, einsinniger Gleitbeanspruchung im Mikrokontakt untersucht. Vergleichende Messungen an den reinen Metallen Nickel und Titan dienten einerseits als Referenz und trugen andererseits zur Klärung der aufgetretenen Effekte bei.

Vor den tribologischen Versuchen wurden die Gefüge der Versuchsmaterialien licht- und transmissionselektronenmikroskopisch charakterisiert, Art und Dicke der natürlichen Oxidschichten auf den Probenoberflächen mit mikroanalytischen Verfahren bestimmt sowie tribologisch relevante Kenngrößen wie Korngröße, Härte, Elastizitätsmodul und plastische Verformungsanteile gemessen.

Die tribologischen Untersuchungen wurden in einem miniaturisierten Stift-auf-Scheibe-Kontakt bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde der Einfluß der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit sowie des Umgebungsmediums (oxidierende Atmosphäre unterschiedlicher Luftfeuchte einschließlich dest. Wassers sowie nichtoxidierende Atmosphäre) auf die Reibungs- und Verschleißkenngrößen bestimmt. Die verschlissenen Probekörper wurden anschließend mit geeigneten mikroskopischen, profilometrischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden hinsichtlich der Verschleißerscheinungsformen analysiert. Unterschiede in den tribologischen Wechselwirkungsmechanismen der einzelnen Materialpaarungen wurden anhand der Eigenschaften der metallischen Grundmaterialien und ihrer Oxide erklärt.

Alle drei selbstgepaarten Materialien zeigten einen ausgeprägten Einfluß der Normalkraft bzw. Flächenpressung, der Gleitgeschwindigkeit sowie des Umgebungsmediums auf den Verlauf der Reibungszahl und des linearen Verschleißbetrages. Für die gefundenen Abhängigkeiten spielten insbesondere die Stabilität der natürlichen Oxidschichten sowie die Ausbildung und Stabilität von oxidischen Deckschichten und Metall/Metall-Kontakte eine wichtige Rolle.

Aus den Ergebnissen kann für praktische Anwendungen gefolgert werden, daß die Kontaktflächen von NiTi-Gleitpaaren für Flächenpressungen unter 400 MPa dimensioniert und gleichzeitig Gleitgeschwindigkeiten unter 10 mm/s eingestellt werden sollten, um eine niedrige Reibungszahl und Verschleißintensität durch einen tribochemischen Verschleißmechanismus zu erzielen. Bei Beanspruchungen über 500 MPa Flächenpressung oder 35 mm/s Gleitgeschwindigkeit muß aufgrund des sich einstellenden Metall/Metall-Kontaktes mit hoher Reibungszahl und Verschleißintensität gerechnet werden. Unter diesen Bedingungen kommt es zudem, wie auch bei Anwesenheit von Wassermolekülen in Luft mit einer rel. Feuchte von über 30%, aufgrund der gegenüber Nickel bevorzugten Oxidation des Titans zu einer deutlichen Ni-Anreicherung der Kontaktflächen und damit höherer Reibungszahl sowie verminderter Biokompatibilität.

Abstract

Tribological properties of a superelastic NiTi shape memory alloy, Ni and Ti in unlubricated self-mated sliding micro contacts

Superelastic NiTi alloys are increasingly being used in medical applications, microsystem technology, and microhandling techniques because of their particular mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility. In case of sliding contacts between solid surfaces of NiTi components, the lifetime of miniaturized systems can be insufficient depending on the loading parameters.

In this work, the tribological properties of self-mated NiTi surfaces in unlubricated, unidirectional sliding microcontacts were investigated. For reference, pure nickel and titanium surfaces were tested under the same experimental conditions as the NiTi surfaces.

Before the tribological tests, microstructural examinations of the materials were performed by using light and transmission electron microscopy. Types and thicknesses of natural oxide layers on the surfaces of the samples were determined by microanalytical methods. Tribologically relevant parameters such as grain size, hardness, elastic modulus, and amount of plastic deformation were also measured.

Tribological tests were carried out on a miniaturized pin-on-disk contact at room temperature. The influence of load, sliding velocity and atmosphere on friction and wear were determined. The atmosphere was changed by varying the relative humidity in air, using distilled water as interfacial medium and a non-oxidizing atmosphere (vacuum). The worn contact surfaces were investigated by microscopic, profilometric and spectroscopic methods. Differences in the tribological behaviour of the various metallic pairs were explained by the different properties of the metallic materials and their oxides.

Test results showed a strong dependence of the friction coefficient and the wear intensity on: 1) the stability of natural oxid films on the functional surfaces, 2) the formation and stability of surface layers consisting of compacted, oxidized debris, and 3) metal to metal contact during tribological loading, as a function of load (normal force or contact pressure), sliding velocity and atmosphere.

For practical applications, sliding parts made from NiTi should be designed to sustain contact pressures less than 400 MPa to avoid stress induced martensitic formation, and at the same time the sliding velocity should be less than 10 mm/s to favour tribochemical reaction layers, resulting in an improvement of tribological properties. When NiTi sliding pairs are used with contact pressures higher than 500 MPa or sliding velocities higher than 35 mm/s, metal to metal contact occurs, resulting in a distinct increase in friction and wear. Additionally, under such loading parameters or in wet atmosphere with a relative humidity higher than 30%, the contact surfaces become Ni-rich because of the rapid oxidation of titanium, leading to an increased friction coefficient and poor biocompatibility.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Formgedächtnislegierung NiTi	1
<i>1.1.1 Formgedächtniseffekt</i>	<i>1</i>
<i>1.1.2 Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von superelastischem NiTi</i>	<i>4</i>
1.2 Die reinen Metalle Nickel und Titan	7
1.3 Grundlagen der Tribologie	10
1.4 Kenntnisstand der tribologischen Eigenschaften von NiTi, Ni und Ti	14
1.5 Zielsetzung	20
2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	21
2.1 Versuchsmaterialien	21
2.2 Gefügecharakterisierung	22
<i>2.2.1 Metallografische Präparation</i>	<i>22</i>
<i>2.2.2 Bestimmung von Gefügekenngößen</i>	<i>23</i>
<i>2.2.3 Indenterverfahren</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.1 Messung mit spitzem Eindringkörper</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.2 Messung mit kugelförmigem Eindringkörper</i>	<i>26</i>
2.3 Oberflächencharakterisierung	27
<i>2.3.1 Profilometrie</i>	<i>27</i>
<i>2.3.2 Augerelektronenspektroskopie</i>	<i>28</i>
<i>2.3.3 ESCA-Untersuchungen</i>	<i>28</i>
2.4 Tribologische Untersuchungen	29
<i>2.4.1 Probenvorbereitung</i>	<i>29</i>
<i>2.4.2 Tribosystem</i>	<i>29</i>
<i>2.4.3 Versuchsauswertung</i>	<i>31</i>
3 Versuchsergebnisse	33
3.1 Werkstoffeigenschaften	33
<i>3.1.1 Gefüge</i>	<i>33</i>
<i>3.1.2 Mikrohärte</i>	<i>36</i>
<i>3.1.3 Elastisch-plastische Eigenschaften nach dem Indenterverfahren</i>	<i>37</i>
<i>3.1.4 Oberflächeneigenschaften</i>	<i>43</i>

3.2 Tribologische Eigenschaften	47
3.2.1 Tribologische Eigenschaften in Umgebungsluft	47
3.2.1.1 <i>Einfluß der Normalkraft</i>	47
3.2.1.2 <i>Einfluß der Gleitgeschwindigkeit</i>	58
3.2.1.3 <i>Einfluß der Feuchte einschließlich dest. Wasser</i>	68
3.2.2 Tribologische Eigenschaften in Hochvakuum	80
3.3 Eigenschaften der verschlissenen Oberflächen	85
3.3.1 Mikrohärte	85
3.3.2 Mikroanalytik	88
3.3.2.1 <i>Einfluß der Normalkraft</i>	88
3.3.2.2 <i>Einfluß der Gleitgeschwindigkeit</i>	103
3.3.2.3 <i>Einfluß der Feuchte einschließlich dest. Wasser</i>	104
3.3.2.4 <i>Hochvakuum</i>	108
4 Diskussion	111
4.1 Gefüge, Oxidschichten und mechanische Eigenschaften	111
4.2 Tribologische Eigenschaften	115
5 Zusammenfassung	144
6 Literaturverzeichnis	148

Verwendete Formelzeichen:

Symbol	Einheit	Erklärung
A	m ²	Fläche, Oberfläche
a'	mm	Radius der Verschleißfläche des Stiftes
a, b, c	nm	Gitterkonstanten eines Kristallgitters
A _f	°C	Austenit-Finish-Temperatur
A _r	m ²	wahre Kontaktfläche im tribologischen Kontakt
A _s	°C	Austenit-Start-Temperatur
b _S	mm	Breite der Verschleißspur
c'	kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	spezifische Wärme
c*	-	materialspezifische Konstante in Hall-Petch-Gleichung
d	mm	arithmetischer Mittelwert von Härteeindruckdiagonalen
d _D	mm	Durchmesser der Scheiben
d _K	µm, m	mittlere Korngröße
d _P	mm	Durchmesser der Stiftproben
E	GPa	Elastizitätsmodul
E _r	GPa	reduzierter Elastizitätsmodul
F	mN	Normalkraft bei Härtemessung im Kleinlasthärteprüfgerät
F _{max}	mN	maximale Normalkraft bei Kraft-Eindringtiefe-Versuch
F _N	mN	Normalkraft
F _R	mN	Reibungskraft
h	µm	Eindringtiefe bei Kraft-Eindringtiefe-Messung
h _{max}	µm	maximale Eindringtiefe bei Kraft-Eindringtiefe-Versuch
h _{min}	µm	minimale Eindringtiefe bei Kraft-Eindringtiefe-Versuch
h _p	µm	plastische Eindringtiefe bei Kraft-Eindringtiefe-Versuch
H _{plast}	N·mm ⁻²	plastische Härte
HU, HVL	N·mm ⁻²	Universalhärte
HV	-	Vickershärte
k	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	Wärmeleitfähigkeit
k'	-	Formfaktor des Indenters bei Kraft-Eindringtiefe-Versuch
L	m	Meßlänge
L _a	-	Vergleichsgröße in der Blitztemperaturhypothese

M_d	°C	Grenztemperatur, unterhalb der ein Austenitgefüge spannungsinduziert in Martensit umwandeln kann
M_f	°C	Martensit-Finish-Temperatur
M_s	°C	Martensit-Start-Temperatur
n_K	-	Anzahl der Schnittpunkte von Geraden mit Korngrenzen
p_{max}	MPa	maximale Hertzsche Pressung
p_s	MPa	momentane, scheinbare Flächenpressung
R'	mm	Krümmungsradius eines kugelförmigen Körpers bzw. Indenters
R_a	µm	arithmetischer Mittenrauhwert
R_f	m	Radius von Rauheitshügeln
RF	%	relative Luftfeuchte
r_K	mm	Krümmungsradius der balligen Stiftproben
r_s	mm	Radius der Verschleißspur
RT	°C	Raumtemperatur (20 - 25°C)
R_z	µm	maximale Rauhtiefe
s	m	Gleitweg
s_{krit}	m	kritischer Gleitweg für Änderung der mittleren Reibungszahl
T	°C	Temperatur
t_c	s	Zeit bis zum Erreichen der kritischen Oxidschichtdicke
T_s	°C	Schmelztemperatur
ΔT_f	K	Blitztemperaturerhöhung
V	-	Vergrößerung
$v_{R,K}$	mm/s	kritische Gleitgeschwindigkeit
v_R	mm/s	Gleitgeschwindigkeit
$W^*_{l,D}$	µm	linearer Verschleißbetrag der Scheibe, nach Versuchsende ermittelt
$W^*_{l,P}$	µm	linearer Verschleißbetrag des Stiftes, nach Versuchsende ermittelt
$W^*_{v,D}$	mm ³	volumetrischer Verschleißbetrag der Scheibe
$W^*_{v,P}$	mm ³	volumetrischer Verschleißbetrag des Stiftes
W_e	%	prozentualer Anteil der elastischen Verformungsenergie
W_l	µm	linearer Verschleißbetrag von Stiftprobe und Scheibe, während der Versuchsläufe aufgezeichnet
$W_{l/s}$	µm/m	lineare Verschleißintensität
W_p	%	prozentualer Anteil der plastischen Verformungsenergie
W_t	%	auf 100 % normierte Gesamtenergie

$W_{V/s}$	mm^3/m	volumetrische Verschleißintensität
z	-	Anzahl von Geraden
z_c	m	kritische Oxidschichtdicke, bei der diese bei Belastung bricht
α	1/K	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α'	grad	Flächenwinkel eines pyramidenförmigen Indenters
ε	%	Dehnung
ε_{irr}	%	nach Entlastung rückbleibende Dehnung
ε_{max}	%	kritische Dehnung, bei der gesamtes Probenvolumen in spannungsinduzierten Martensit umgewandelt ist
μ	-	Reibungszahl = F_R / F_N
μ_{ad}	-	Reibungszahl bei adhäsivem Verschleißmechanismus
μ_{EB}	-	Reibungszahl im Einlaufbereich
μ_{SB}	-	Reibungszahl im stationären Bereich
ν	-	Poissonsche Querkontraktionszahl
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte
σ	MPa	äußere mechanische Spannung
$\sigma_{o/u}$	MPa	obere/untere Plateauspannung bei spannungsinduzierter Martensitbildung
σ_y	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Fließspannung
τ_m	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Scherfestigkeit einer Grenzfläche

Abkürzungen:

AES	Augerelektronenspektroskopie
B19'	monoklines Gitter der NiTi-Martensitphase
B2	kubisch raumzentriertes Gitter der NiTi-Austenitphase vom Typ CsCl
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
ESCA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analytik
n.m.	nicht meßbarer Wert
P/D	Stift/Scheibe
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIM	spannungsinduzierter Martensit
SMA	shape memory alloy (Formgedächtnislegierung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
(V)	Versuch im Hochvakuum (10^{-3} Pa)

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten sind durch die ständig wachsenden Anforderungen an die moderne Technik neue Forschungsfelder wie z.B. die Mikrosystemtechnik, die Mikrohandhabungstechnik oder die minimal invasive Medizintechnik entstanden. Wie die kurze Aufzählung bereits zeigt, spielt die Miniaturisierung eine immer größere Rolle. So ermöglichen neue Technologien, wie z.B. die LIGA-Technik in der Mikrosystemtechnik, die Herstellung immer kleinerer Aktoren und Sensoren aus vielfältigen Materialien [1 - 3]. Die Integration von Mikroelektronik und Mikromechanik bietet neuartige Möglichkeiten für nahezu alle Bereiche der Technik [4, 5]. Die Entwicklung kleinster Schneidwerkzeuge und flexibler Instrumente in der Medizintechnik ermöglicht es, bei operativen Eingriffen die Rekonvaleszenzzeit des Patienten sowie post-operative Komplikationen auf ein Minimum zu begrenzen, woraus der Begriff „Minimal Invasive Chirurgie“ (MIC) geprägt wurde [6]. Mikrosysteme, die, einmal im menschlichen Körper implantiert, kleine Mengen eines Medikamentes geregelt abgeben [6], oder Mikroturbinen an Kathederenden, die als „Minifräsen“ Kalkablagerungen von den Aderwänden lösen [7], sind heute bereits keine Zukunftsvisionen mehr.

Für derartige miniaturisierte Bauteile werden jedoch ebenso innovative Werkstoffe benötigt, die hohe Anforderungen in Bezug auf ihre mechanischen, korrosiven und biokompatiblen Eigenschaften erfüllen müssen. Kommt es aufgrund von Gleitkontakten zwischen den Festkörperoberflächen einzelner Bauteile zu Reibung und Verschleiß, so wird die Funktionsfähigkeit eines miniaturisierten Systems viel schneller beeinträchtigt als bei Verwendung herkömmlicher „großer“ Bauteile [8], so daß die Kostenersparnis durch den geringeren Materialaufwand u.U. durch eine stark verringerte Lebensdauer des Mikrobauteils vermindert wird. Entstehen dabei zusätzlich toxische oder allergen wirkende Abriebpartikel, so muß auf den Einsatz der betreffenden Materialpaarung für medizinische Instrumente oder Implantate sogar verzichtet werden. Die Größe der in einem bewegten Mikrosystem entstehenden Reibungskraft sowie Art und Intensität der auftretenden Verschleißphänomene werden durch Parameter wie Normalkraft und Gleitgeschwindigkeit sowie besonders durch die Oberflächeneigenschaften der verwendeten Materialpaarungen beeinflusst, die ihrerseits von den Herstellungs- und Umgebungsbedingungen abhängen [8]. Daher können mikrotribologische Untersuchungen nicht nur zur Entwicklung neuer Mikrosysteme beitragen, sondern auch dem grundlegenden Verständnis von Reibungs- und Verschleißphänomenen dienen [9]. Somit wird die zunehmende Notwendigkeit der Untersuchung der tribologischen Eigenschaften von sogenannten „smart materials“, also funktioneller Werkstoffe mit herausragenden Eigenschaften, im Mikrokontakt deutlich.

1.1 Formgedächtnislegierung NiTi

1.1.1 Formgedächtniseffekt

Eine Werkstoffgruppe, die ein hohes Anwendungspotential für „intelligente“ Bauteile besitzt, ist die Gruppe der Formgedächtnislegierungen (engl.: shape memory alloys SMA) [10, 11]. Werden diese Materialien bleibend verformt und anschließend erwärmt, so „erinnern“ sie sich an ihre ursprüngliche Form, d.h. sie kehren in ihre Ausgangsgestalt zurück. Dieser Effekt wird Einwegeffekt genannt und z.B. für entfaltbare Parabolantennen in der Marine- und Weltraumtechnik angewandt [12]. Durch ein entsprechendes „Trainieren“ der Legierung kann im

sogenannten „freien“ Formgedächtnis allein durch thermisches Zyklieren zwischen zwei definierten Formzuständen gewechselt werden [13, 14]. Man bezeichnet dieses auf gerichteten Spannungsfeldern im Gefüge beruhende Verhalten als „2-Weg-Effekt“. Anwendungen liegen hier in Entriegelungselementen wie z.B. Feuerschutztüren [15] oder aktorischen Stellgliedern wie Ventilen und Schaltern [16, 17]. Die gleichzeitige Nutzung der Formgedächtniseigenschaften als Sensor und Aktor ermöglicht dabei die Reduzierung der Anzahl und Größe der erforderlichen Bauelemente auf ein Minimum und setzt damit den Grundstein für eine erfolgreiche Miniaturisierung eines technischen Systems bis hin zum Nanoroboter [18, 19].

Wird die Rückumformung mechanisch verhindert, so entstehen im „unterdrückten“ Formgedächtnis mechanische Spannungen von mehreren hundert MPa [20], die z.B. zur kraftschlüssigen Verbindung von Rohrsegmenten genutzt werden können [21].

In einem gewissen Temperaturbereich ist bei mechanischer Beanspruchung sogar ein „gummiartiges“ Verhalten von Formgedächtnislegierungen mit großen pseudoelastischen Dehnungen möglich, die das zwischen 10- und 100-fache der für „gewöhnliche“ Metalle erreichten elastischen Dehnungen betragen können [22] und für hochflexible Instrumente genutzt werden.

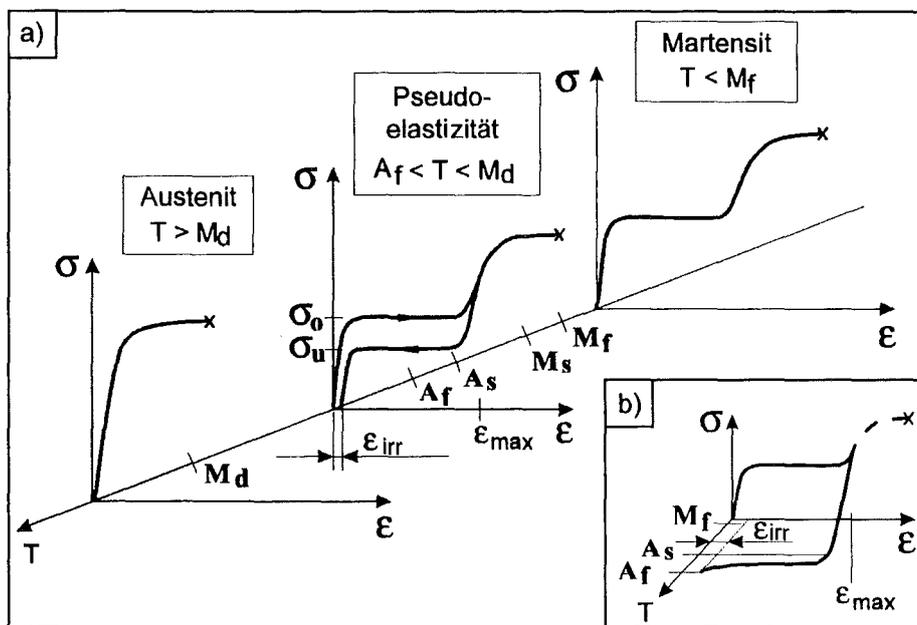


Bild 1.1: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Formgedächtnislegierungen (a) in Abhängigkeit von der Verformungstemperatur und b) Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Diagramm für den Einwegeffekt nach [18, 23].

Die Erklärung für dieses außergewöhnliche Verhalten liegt in den Gefügeeigenschaften dieser Materialien begründet. Bei hoher Temperatur ($T > \text{Austenit-Finish-Temperatur } A_f$) befindet sich eine Formgedächtnislegierung in einer austenitischen Hochtemperaturphase, die eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur aufweist. Bei mechanischer Belastung dieses Austenitgefüges oberhalb einer Grenztemperatur M_d wird ein Spannungs-Dehnungsverhalten ähnlich dem von den meisten metallischen Legierungen beobachtet, d.h. nach Erreichen der Streckgrenze tritt plastische Deformation durch Versetzungserzeugung und -bewegung auf [16] (**Bild 1.1a**). Wird die Temperatur abgesenkt, so bilden sich unterhalb einer Martensit-Start-Temperatur M_s durch diffusionslose Umklapp- und Scherprozesse vereinzelt Martensitlatten. Mit weiterer Abkühlung läuft diese Gefügeumwandlung in kristallografisch bestimmten Schersystemen unter

Zwillingsbildung ab, bis über einen Zwischenzustand, die rhomboedrische R-Phase, schließlich unter annähernder Volumenkonstanz die monokline Tieftemperaturphase Martensit erreicht wird [11]. Dabei sind 24 Orientierungsvarianten der Martensitlatten kristallografisch möglich. Die Martensitphase ist weicher und besitzt weniger Gleitsysteme als der Austenit [23, 24]. Wird das Martensitgefüge mechanisch belastet, so werden die Zwillingsgrenzflächen innerhalb der Martensitlatten gegeneinander verschoben und durch das fortschreitende Entzwillingen beträchtliche pseudoplastische Dehnbeträge bei konstanter Spannung erreicht [25, 26]. Erst nach vollständigem Entzwillingen, das die Koaleszenz der 24 Martensitorientierungen zu einer einzelnen, günstig orientierten Variante zur Folge hat [11], erfolgt eine elastische und anschließend plastische Verformung dieser Martensitvariante durch Versetzungsbewegung, bis schließlich der Bruch eintritt [27]. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird oberhalb einer scheinbaren Streckgrenze ein sogenanntes Martensitplateau beobachtet (**Bild 1.1a** rechtes Teilbild für Martensitphase). Beim Entlasten bleiben die erreichten Dehnungen bis auf einen elastischen Anteil erhalten. Wird die Probe nun jedoch bis zum Erreichen der Austenit-Finish-Temperatur A_f erwärmt (**Bild 1.1b**), so erfolgt eine Rückumwandlung in den austenitischen Zustand. Gleichzeitig gehen die pseudoplastischen Dehnbeträge im Idealfall bis auf Null zurück. In **Bild 1.2** ist die Phasenumwandlung einer Formgedächtnislegierung während eines derartigen Zyklus dargestellt.

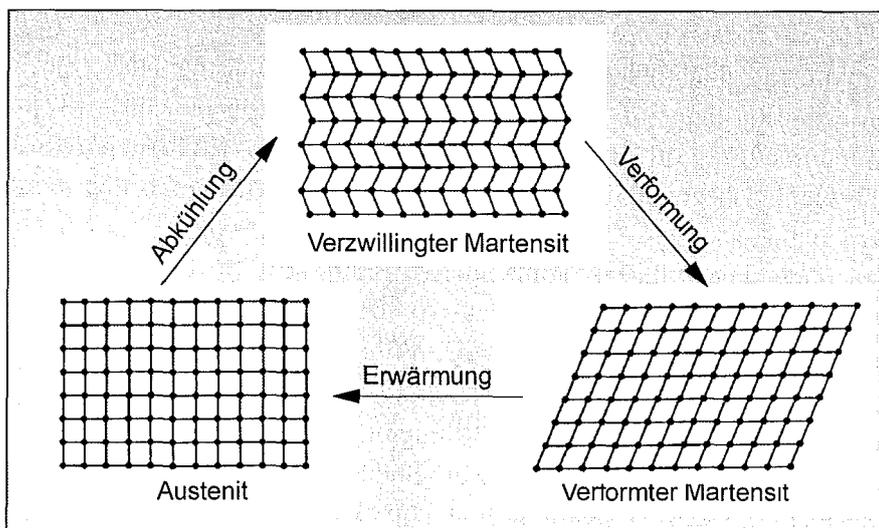


Bild 1.2: Kristallografische Darstellung des Formgedächtniseffektes nach [26].

Neben der thermischen Induzierung kann in einem gewissen Temperaturbereich zwischen A_s und M_d im Austenitgefüge die Martensitbildung auch isotherm durch das Anlegen einer äußeren Spannung hervorgerufen werden. Man spricht dann von spannungsinduzierter Martensit (SIM)-bildung. Hierbei können nur energetisch günstig zu den Spannungsfeldern orientierte Martensitvarianten gebildet werden. Die M_d -Temperatur stellt dabei die Temperatur dar, oberhalb der die zur Martensitbildung notwendige Spannung größer ist als die zur Versetzungsbewegung erforderliche Spannung [26]. Im Belastungsast des Spannungs-Dehnungs-Diagramms ist die SIM-Bildung durch eine konstante Plateauspannung σ_0 bei zunehmender Dehnung gekennzeichnet [25] (**Bild 1.1a**). Bei hinreichend hohen Spannungen tritt auch hier schließlich elastische und anschließend durch Versetzungsbewegung plastische Verformung der Martensitphase bis hin zum Bruch auf [27]. Wird jedoch nur bis zu einer materialspezifischen, kriti-

schen Dehnung ϵ_{\max} , bei der das gesamte Probenvolumen in SIM umgewandelt ist, verformt und anschließend entlastet, so verschwinden die Dehnungen unter Auftreten einer Spannungshysterese, d.h. bei einer Spannung $\sigma_u < \sigma_o$, nahezu vollständig. Dieses Verhalten wird aufgrund der Nichtlinearität des Effektes als pseudoelastisch oder, aufgrund der hohen Umwandlungsdehnungen von bis zu 8%, als superelastisch bezeichnet. Die die Phasenumwandlung charakterisierenden Plateauspannungen σ_u und σ_o steigen dabei linear mit der Temperatur an [11, 28]. Die Hysterese ist auf eine Energiedissipation während der Umwandlung zurückzuführen, die durch die bei der Bewegung der strukturellen Grenzflächen gegeneinander auftretende innere Reibung bedingt ist [29]. Bei Verformung über ϵ_{\max} kommt es zur elastischen und anschließend plastischen Verformung des Martensits bis zum Bruch.

Zur Beurteilung der superelastischen und Formgedächtniseigenschaften einer Legierung werden neben den Umwandlungstemperaturen die Spannungshysterese ($\sigma_o - \sigma_u$) als Maß für die beim zyklischen Verformen dissipierte Energie sowie die nach Rückumformung ins austenitische Gefüge zurückbleibende irreversible Dehnung ϵ_{irr} angegeben.

Als Materialien, die Formgedächtniseigenschaften aufweisen, sind z.B. die Legierungsgruppen NiTi, NiTi-X mit X = Pd, Pt, Au, Zr oder Hf, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Au-Cd, Fe-Mn-Si und Fe-Pt sowie die Stahlgruppen Fe-Ni-Co-Ti und Fe-Mn-Si bekannt geworden [27, 30, 31].

1.1.2 Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von superelastischem NiTi

Die bekannteste Formgedächtnislegierung ist die binäre Legierung NiTi, die 1962 von W. Buehler an den Naval Ordnance Laboratories in den USA entdeckt wurde [32]. Aus der chemischen Zusammensetzung von ca. 49,9 at.-% Ni und 50,1 at.-% Ti sowie dem Entdeckungs-ort entstand die Handelsbezeichnung NITINOL. Die Gitterkonstanten des monoklinen NiTi-Martensits werden mit $a = 0,4120$ nm, $b = 0,2889$ nm und $c = 0,4622$ nm bei einem Winkel von $96,8^\circ$ angegeben. Die kubisch raumzentrierte Gitterstruktur (Typ CsCl, B2) des NiTi-Austenits besitzt eine Gitterkonstante von $a = 0,3015$ nm und die Elementarzelle weist im Vergleich zum Martensit das annähernd gleiche Volumen auf, so daß die Phasenumwandlung unter Volumenkonstanz erfolgt.

NiTi-Legierungen werden bevorzugt aus Carbonylnickel und Titanschwamm oder Nickelpellets in Titanblechkästen im Lichtofen-, Vakuuminduktions- oder Elektronenstrahl-ofen unter Schutzgasatmosphäre bzw. im Hochvakuum erschmolzen [15]. Zur Erzielung einer guten Homogenität werden die erzeugten Gußstücke anschließend mehrmals umgeschmolzen. Der Gehalt an Verunreinigungen wird dabei durch die Reinheit der Ausgangsmaterialien, die Ofenatmosphäre und die Wahl des Tiegelmaterials bestimmt [33]. Zur Herstellung von Blechen und Drähten ist aufgrund der hohen Kaltverfestigung [25] und der Formgedächtniseigenschaften eine große Anzahl an Walz- und Ziehvorgängen mit Zwischenglühungen erforderlich [15, 34]. Anschließend wird zur Einstellung der superelastischen oder Formgedächtniseigenschaften eine abschließende konditionierende Wärmebehandlung durchgeführt [23, 33]. In neuerer Zeit wurden NiTi-Dünnschichten auch erfolgreich durch DC-Magnetronspütern von amorphem, heißgepreßtem NiTi auf Glassubstraten erzeugt [35, 36]. Abtrags-, Trenn- und Verbindungstechniken mit Nd:YAG-Laserstrahlung ermöglichen die Strukturierung von NiTi-Legierungen im μm -Bereich [16, 23, 37 - 39].

Abweichungen der chemischen Zusammensetzung von 0,1 at.-% Ni bewirken bei NiTi-Legierungen bereits eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen um 10 K [32]. Ti-reiche Legierungen (Ni-Gehalt < 50 at.-%) besitzen hohe Umwandlungstemperaturen und

sind daher bei Raumtemperatur martensitisch. Die A_s -Temperaturen Ni-reicher Legierungen (Ni-Gehalt > 50 at.-%) liegen unterhalb von 20°C , so daß je nach Lage der M_d -Temperatur bei Raumtemperatur ein stabil austenitisches Gefüge oder ein superelastisches Verhalten beobachtet wird [40]. Im superelastischen Bereich nehmen mit zunehmender Belastungstemperatur die Umwandlungsspannungen um 7 MPa/K für äquiatomares NiTi bzw. allgemein um $2,5$ bis 20 MPa/K zu [25, 41, 42].

Bei der Herstellung und Verarbeitung von NiTi-Legierungen ist somit besonderes Augenmerk auf eine exakte Einstellung der Stöchiometrie zu legen. Die Anwesenheit von Kohlenstoff während des Herstellungsprozesses kann z.B. zur Bildung des Titankarbid TiC führen, Sauerstoff aus der Ofenatmosphäre bildet mit Nickel und Titan das Oxid $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$, so daß beide Verunreinigungselemente den Nickelgehalt der Matrix erhöhen [34]. Im Gleichgewichtsphasendiagramm Ti-Ni (**Bild 1.3**) wird außerdem deutlich, daß die intermetallische Verbindung NiTi bei niedrigen Temperaturen einen sehr schmalen Existenzbereich aufweist [43]. Daher kann es bei der Herstellung und Wärmebehandlung während des Abkühlvorganges leicht zur Ausscheidung der spröden, kubisch flächenzentrierten Ti_2Ni -Phase in Ti-reichem Material [41, 44] oder von hexagonalen, spröden (hdp) Ni_3Ti -Ausscheidungen, rhomboedrischen Ni_4Ti_3 - sowie monoklinen Ni_3Ti_2 -Ausscheidungen in Ni-reichen NiTi-Legierungen kommen [25, 40, 45, 46], die eine Stöchiometrieänderung der Matrix und damit eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen zur Folge hat. Ein eutektoider Zerfall von NiTi bei Unterschreiten einer Temperatur von 630°C in die intermetallischen Phasen Ti_2Ni und Ni_3Ti (**Bild 1.3**) wird in neueren Arbeiten jedoch in Frage gestellt [43], so daß equiatomare NiTi-Legierungen (Ni-Gehalt = 50 at.-%) vermutlich noch bei Raumtemperatur als stabile Phase vorliegen.

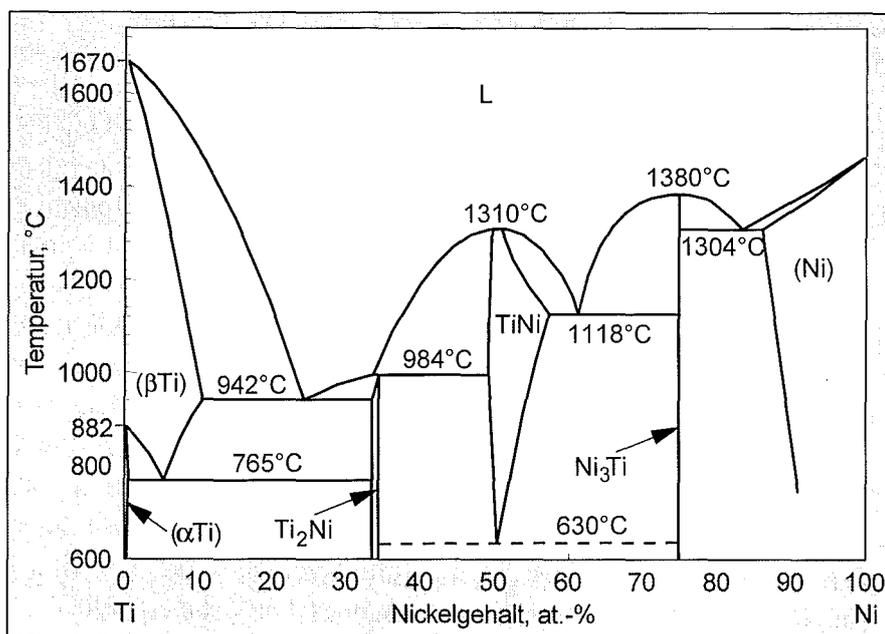


Bild 1.3: Gleichgewichtsphasendiagramm von NiTi [43].

Gerichtete Spannungsfelder, die sich um linsenförmige, kohärent im NiTi-Gitter gebundene Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen bilden, werden als Voraussetzung für den Zweiwegeeffekt angesehen [47]. In [48] wurden in Ni-reichem NiTi zusätzlich feine, kohärente $\text{Ni}_{14}\text{Ti}_{11}$ -Ausscheidungen gefunden, die ebenfalls durch die Erzeugung interner Spannungsfelder die pseudoelastischen und Formgedächtniseigenschaften verbessern sollen. Aus der empfindlichen Abhängigkeit der

Umwandlungstemperaturen von der Stöchiometrie sowie der Temperaturabhängigkeit der mechanischen und physikalischen Eigenschaften wie z.B. Fließspannung, E-Modul und el. Widerstand [40, 44] folgt, daß alle Versuchsergebnisse, die für Formgedächtnislegierungen gewonnen werden, stets im Zusammenhang mit der genauen Zusammensetzung und Bearbeitung der Legierung sowie der eingestellten Versuchstemperatur zu sehen sind [15, 49].

Im Vergleich zu den in Kapitel 1.1.1 genannten Legierungssystemen auf Cu- oder Fe-Basis bieten NiTi-Legierungen deutlich bessere Formgedächtniseigenschaften, die bei Dehnungsamplituden $< 1\%$ für hohe Zyklenzahlen von 10^4 bis $> 10^7$ erhalten bleiben [50 - 52], schnelle Antwortzeiten im Aufheizzyklus [53] und sehr hohe reversible Dehnbeiträge von ca. 8% im superelastischen Bereich [16, 22]. Durch die während der reversiblen Bewegung der strukturellen Grenzflächen des Martensits entstehende innere Reibung besitzt insbesondere die Martensitphase bei zyklischer Belastung ein hohes Dämpfungsvermögen [22, 54], das z.B. für Dämpfungsglieder im Kraftfahrzeugbau zur Schall- und Vibrationsdämpfung oder in der Seismologie zur Energieabsorption genutzt wird [55 - 58]. Daneben wurde von einer hervorragenden Erosions- und Korrosionsbeständigkeit berichtet [30, 41, 59]. Während als Ursache der bei Kavitationsexperimenten bestimmten guten Erosionseigenschaften die hohe Ermüdungsbeständigkeit der Formgedächtnislegierung gilt [60, 61], wird die Beständigkeit gegen korrosive Medien darauf zurückgeführt, daß sich durch den hohen Ti-Gehalt an der Oberfläche der NiTi-Legierung eine fest haftende Passivierungsschicht aus TiO_2 ausbilden soll [62]. Wird diese Oxidschicht lokal zerstört, so sinkt die Korrosionsbeständigkeit stark ab, da eine Repassivierung der Oberfläche nur langsam erfolgt [63].

Die Titanoxidschicht wird auch als Ursache dafür genannt, daß NiTi-Legierungen trotz des hohen Ni-Gehaltes i.a. als nichttoxisch und biokompatibel gelten [34, 59, 64 - 67]. Als Vergleichsmaterialien für die neben klinischen Studien in vivo (am lebenden Objekt) oder in vitro (im Laborglas) durchgeführten Messungen der Ni-Konzentration in umgebenden Flüssigkeiten und der Reaktion lebender Zellen auf das Metall werden dabei meist reines Titan, rostfreie Stähle oder Co-Cr-Legierungen herangezogen [34, 65]. Vereinzelt wurde jedoch von einer im Vergleich zu reinem Ti und einem rostfreien Stahl höheren toxischen Wirkung des NiTi auf Zellkulturen berichtet [68]. Diese Unterschiede sind nach [69] auf die Oberflächenbehandlung der untersuchten Proben zurückzuführen. Wurden die NiTi-Oberflächen z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ausgesetzt, so wurde durch ESCA-Messungen ein Ni-Gehalt von 30% an der Oberfläche in Form von Ni^{2+} -Ionen gefunden. Dies resultierte bei in-vitro-Studien in einer Toxizität ähnlich der des reinen Nickels. Sterilisation in einem Autoklaven mit Wasser bewirkte einen geringeren Ni-Gehalt an der Oberfläche in Form von Ni^{3+} -Ionen bei verringerter Karzinogenität. Erst nach trockener Sterilisation im Autoklaven sank die Toxizität der Legierung aufgrund der Bildung einer Ni-armen Oxidschicht an der Oberfläche erheblich.

Als Anwendungen des Einwegeffektes Ti-reicher Legierungen sind neben Rohrmuffen und Steckverbindungen für Schaltkreise z.B. Stents und Implantate aus der Medizintechnik bekannt [70, 71]. Stents sind Gefäßstützen, die im martensitischen Zustand in verengte Blutgefäße eingesetzt werden. Durch die Erwärmung auf Körpertemperatur entfaltet sich ihre drahtgeflechtartige Struktur auf die zur Aufweitung der Adern erforderliche Größe [71, 72]. Der Zweiwegeffekt wird z.B. in der Klimatechnik für temperaturgeregelterte Stellglieder, Thermostate oder Überhitzungs- bzw. Kälteschutzschalter eingesetzt [73, 74]. In der Automationstechnik

werden Roboterglieder und Manipulatoren [75 - 77], in der Mikrosystemtechnik Membranen für Mikropumpen, Mikrolinearantriebe und -ventile [4, 78, 79] und in der Mikrohandhabungstechnik Kleinstgreifer für die Mikromontage [16, 80] aus NiTi gefertigt. In automatischen Fertigungsstraßen der Automobilindustrie wird der unterdrückte Formgedächtniseffekt z.B. für Spannschäfte für Präzisionsbohrer genutzt [16, 81]. Im Fahrzeug selbst kommen z.B. NiTi-Klemmringe für das Massekabel der Batterie zum Einsatz [82].

Superelastische NiTi-Legierungen haben in den letzten Jahren ein breites Anwendungsfeld gefunden. Hochflexible Brillengestelle und Textilverstärkungen sind z.B. aus der Gebrauchsgüter- und Textilindustrie bekannt geworden [17, 83]. Die größte Zahl von Applikationen ist jedoch trotz der oben beschriebenen widersprüchlichen Aussagen zur Biokompatibilität der Legierungen in der Medizintechnik zu finden. Die äußerst geringen Temperaturschwankungen im menschlichen Körper sind eine gute Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz von superelastischen NiTi-Drähten in der Humanmedizin [20]. Ältestes Beispiel sind z.B. Zahnspangen, die aufgrund der über große Stellwege konstanten Spannung für lange Zeit einen gleichmäßigen, definierten Druck auf das zu korrigierende Gebiß ausüben [84, 85]. Distanzstücke zur partiellen Versteifung der Wirbelsäule verhindern eine Relativbewegung der Wirbel zueinander während der Heilungsphase [86, 87]. In neuerer Zeit wurden hochflexible Endoskope, Führungsdrähte für Katheder, Nähnadeln, Greif- und Schneidwerkzeuge für die Minimal Invasive Chirurgie entwickelt, die eine hohe Knickresistenz und große Öffnungsweiten bei kurzen Betätigungswegen aufweisen [19, 42, 62, 66, 88 - 90].

1.2 Die reinen Metalle Nickel und Titan

Das silberglänzende Übergangsmetall Ni wurde 1751 von Cronstedt entdeckt und steht in der Häufigkeitsliste der in der Erdkruste vorkommenden Elemente an 22. Stelle [91]. Im Periodensystem der Elemente findet man es in der VIII. Nebengruppe mit der Ordnungszahl 28 und einer rel. Atommasse von 58,69. Reines Ni wird meist aus sulfidischen Ni/Cu-Erzen pyro- oder hydrometallurgisch gewonnen oder elektrolytisch abgeschieden.

Nickel liegt bei Raumtemperatur als ferromagnetisches, kubisch flächenzentriertes β -Ni mit einer Gitterkonstanten von 0,35238 nm vor [92]. Bei 700°C erfolgt eine Phasenumwandlung in das unbeständigere, hexagonale α -Ni, das keinen Ferromagnetismus aufweist [93]. Nach [92] kann sich hexagonales Ni auch unterhalb dieser Temperatur bilden, wenn feinverteiltes Ni längere Zeit in CO-haltiger Atmosphäre aufbewahrt wird.

Nickel kann ähnlich wie Eisen zu Blech gewalzt, zu Draht gezogen, geschmiedet, geschweißt und poliert werden [91]. Die Festigkeitswerte werden außer durch Kaltverformung und Wärmebehandlung durch Reinheitsgrad und Zusätze beeinflusst. So beträgt die Zugfestigkeit beim weichgeglühten Nickel ca. 400 MPa, im gehärteten Zustand werden 700 bis 800 MPa erreicht. Während kompakte Ni-Proben bis 100°C Wasserstoff nur adsorbieren können und erst bei höheren Temperaturen eine Lösung im Metall unter Aufweitung des Gitters auf $a = 0,372$ nm erfolgt, kann pulverförmiges Ni schon bei Raumtemperatur große Mengen an H₂ absorbieren und wird daher als Hydrierungskatalysator genutzt.

In [94] wurde von einer starken Neigung des Nickels zur Bindung von Kohlenmonoxid CO berichtet. Je 100 g Ni können 500 bis 800 ml CO aufgenommen werden. Auch ist eine Reaktion zu Nickeltettracarbonyl Ni(CO)₄ möglich [91].

Die Oxidation des Nickels erfolgt bei Temperaturen unterhalb von 300°C sehr langsam nach

einem parabolischen Zeitgesetz, wobei eine dünne NiO-Schicht gebildet wird [95, 96]. Die Anwesenheit von N_2 oder CO kann dabei die Oxidationsrate durch eine Verringerung der zur Oxidation erforderlichen Ni-Ionen-Leerstellen deutlich reduzieren [96]. NiO hat p-halbleitende Eigenschaften und besitzt mit 400 HV eine im Vergleich zum metallischen Ni ca. doppelt so hohe Härte [93]. Höhere Nickeloxide sind nur in wasserhaltigem Zustand bekannt und besitzen einen schwach sauren pH-Wert [92]. So wurden z.B. die Oxihydrate $NiO_{1,07-1,22} \cdot xH_2O$, $NiO_{1,4} \cdot 3H_2O$, $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$ (bzw. $Ni_3O_2(OH)_4$), $Ni_2O_3 \cdot xH_2O$ (bzw. $NiO(OH)$) und $NiO_2 \cdot xH_2O$ gefunden [91, 94].

Nickel gilt als äußerst korrosionsbeständig in Luft, Wasser, nichtoxidierenden Säuren, Alkalien und vielen organischen Stoffen, wird jedoch von Stickoxiden, Chlorgas und Schwefeldioxid stark angegriffen [91, 94].

Obwohl Ni im menschlichen Körper zu den essentiellen Spurenelementen gehört, wirken atembare Stäube und Aerosole aus metallischem Ni, NiO und $NiCO_3$ karzinogen [97]. Nickelallergien sind weithin bekannt und können bei lokaler Exposition zu einer Kontaktdermatitis bis hin zur Ni-Vergiftung bei oraler Aufnahme größerer Mengen führen [94, 97].

Anwendungen für reines Ni finden sich in erster Linie für Korrosionsschutzschichten, als Elektrodenmaterial in der Batterieherstellung sowie zur Herstellung von galvanisch abgeformten Mikrostrukturen. Aufgrund des hohen toxischen, allergenen und/oder mutagenen Potentials verbietet sich eine Anwendung des reinen Metalls in der Medizintechnik [97].

Titan wurde erstmals 1825 von Berzelius aus dem schon 1791 von Gregor entdeckten Titandioxid hergestellt [91]. In der Häufigkeitsliste der Elemente der Erdkruste steht es an 10. Stelle und gehört damit zu den am häufigsten in der Natur vorkommenden Metallen. Mit einer rel. Atommasse von 47,88 zählt das Element der IV. Nebengruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 22 zu den Leichtmetallen. Die großtechnische Herstellung des Titans erfolgt heute meist nach dem Kroll-Verfahren durch Chlorierung von TiO_2 , Reduzierung des gereinigten $TiCl_4$ mit Mg und anschließender Entfernung der $MgCl_2$ - und Mg-Reste durch Vakuumdestillation. Die Weiterverarbeitung kann über Umformprozesse wie z.B. Schmieden, Walzen oder Ziehen erfolgen [98].

Das bei Raumtemperatur hexagonale α -Ti wandelt bei einer Temperatur von $882^\circ C$ in die kubisch raumzentrierte β -Phase um [91, 92], die bei Raumtemperatur selbst durch hohe Abschreckraten von 10^4 K/s nicht stabilisiert werden kann [99, 100]. Auch durch plastische Verformung ist eine Phasentransformation nicht möglich [93, 100]. Die Gitterkonstanten des paramagnetischen α -Ti betragen $a = 0,29504$ nm und $c = 0,46833$ nm, womit sich ein c/a -Verhältnis von 1,587 ergibt. Dieses liegt beträchtlich unter dem Wert 1,633 für ideal dichteste Kugelpackungen, so daß die Ti-Atome senkrecht zur Basisfläche dichter als parallel zu dieser liegen [99]. Als Folge können bei Gleitprozessen zusätzlich zur Basalebene 2 Gleitebenen, die prismatische Ebene ($10\bar{1}0$) und die Pyramidalebene ($10\bar{1}1$), sowie 3 Zwillings Ebenen aktiviert werden, während bei ideal hexagonal dichtgepackten Metallen wie Cd, Zn und Mg ein Abgleiten bevorzugt auf der Basalebene (0001) und einer Zwillings ebene erfolgt [101, 102].

Titan zeichnet sich bei Raumtemperatur durch eine gute spezifische Festigkeit und hohe elastische Dehnungen bis 1,2% aus [103, 104], jedoch sind seine mechanischen Eigenschaften stark vom Reinheitsgrad abhängig. So variiert die Bruchdehnung z.B. zwischen 49,4% für 99,8% Reinheit und 10% für 99,5% Reinheit, die Zugfestigkeit kann 230 bis 460 MPa erreichen [105, 106]. Bei mechanischer Belastung zeigt Titan Kaltverfestigung sowie die Bildung von Verformungszwillingen [99, 107].

Bei Raumtemperatur kann Titan in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bis zu 0,14% H₂ aufnehmen. Bei höheren Temperaturen oder in Pulverform jedoch werden große Mengen an H₂ absorbiert, so daß Hydridphasen gebildet werden und eine Wasserstoffversprödung auftritt [92, 94, 99, 108]. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Titan ist dagegen äußerst gering [99].

Titan zeigte in Oxidationsexperimenten eine hohe Sauerstoffaffinität [109]. Während bei hohen Temperaturen $T > 700^{\circ}\text{C}$ bis zu 33 at.-% O₂ im Ti-Gitter gelöst werden können [91, 110] und eine Härtesteigerung eintritt, ist bei Temperaturen unterhalb von 700°C die Sauerstoffabsorption gegenüber der Oxidfilmbildung vernachlässigbar [110]. Die schnell ablaufende Oxidation soll nach [111] bei niedrigen Temperaturen einem logarithmischen Zeitgesetz folgen, wobei bei Raumtemperatur ohne mechanische Beanspruchung eine Oxidschichtdicke von 1,7 nm nach 2 Stunden und von 3 bis 5 nm nach einem Monat aufwächst [100, 103, 110, 111]. Mit zunehmender Schichtdicke wirkt diese Schicht passivierend und verhindert damit eine weitere Oxidation des Grundmaterials [112]. Über die Art des sich bildenden Oxids finden sich widersprüchliche Aussagen, die von TiO₂ unter allen Bedingungen [110, 113] über TiO [103] bis hin zu einer zeitabhängigen Oxidfolge [100] reichen.

TiO₂ ist ein n-Halbleiter und kommt in der Natur tetragonal als Rutil oder Anatas und orthorhombisch als Brookit vor, wobei nur Rutil bei allen Temperaturen beständig ist [92, 94, 111]. Brookit und Anatas lassen sich bei Raumtemperatur durch mechanische Belastung in Rutil phasentransformieren [100]. Die Härte des Rutils wird mit 600 HV angegeben [93]. Unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder Wasser bildet sich ein Aquakomplex der Art Ti(OH)₄ aq. auf der Oberfläche aus [114], wobei die an den Ti-Kationen gebundenen OH-Gruppen amphoter, d.h. in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium sauer oder basisch wirken können [115]. Zusätzlich kann auf der hydrierten Oberfläche eine H₂O-Schicht adsorbiert werden. Defekte wie z.B. O-Leerstellen sollen dabei die Dissoziation der H₂O-Moleküle zu H⁺- und OH⁻-Ionen katalysieren [116].

Das Phasendiagramm Ti-O ist recht kompliziert und weist neben TiO₂ die stöchiometrischen Oxide TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₂, Ti₃O₅ und Ti₆O sowie zwischen Ti₂O₃ und TiO₂ mindestens acht substöchiometrische Oxide der Art Ti_NO_{2N-1} mit N = 1 bis 4 auf [117].

Obwohl Titan mit einem Normalpotential von -1,8 V [100] sehr unedel ist, besitzt es in oxidierenden Medien aufgrund der spontanen Bildung einer schwer löslichen, passivierend wirkenden TiO₂-Schicht eine außergewöhnliche Korrosionsbeständigkeit in Wasser und den meisten Säuren [94, 99, 100, 103, 118]. Zudem gelten Ti und TiO₂ als ausgesprochen bioinert, obwohl Ti nicht zu den essentiellen Spurenelementen gehört [94, 119, 120]. TiO₂ wurde in Tierversuchen bei oraler Aufnahme praktisch nicht vom Tierorganismus resorbiert, auch nach Inhalation, Injektion oder Implantation von TiO₂ und Ti ließen sich keine allergenen, toxischen oder mutagenen Wirkungen nachweisen [121]. Der E-Modul des Titans von 100 bis 120 GPa ist deutlich größer als der für menschliche Knochen bestimmte Wert von 5 bis 20 GPa. Ein Vergleich mit rostfreien Stählen oder CoCrMo-Legierungen, die E-Moduln von ca. 200 GPa aufweisen und damit zu höheren Relativbewegungen zwischen Knochen und Implantat führen, zeigt jedoch eine bessere Eignung des Ti und seiner Legierungen als Implantatwerkstoffe [121 - 123]. Außerdem werden in der Medizintechnik Nägel und Schrauben zur Stabilisierung von Knochenbrüchen, Nähnadeln u.v.m. aus Ti und Ti-Legierungen wie z.B. TiAl6V4 gefertigt [91, 94, 120, 123].

Aufgrund der hohen Festigkeit in Verbindung mit großer elastischer Dehnbarkeit und Korrosionsbeständigkeit ergeben sich für Titan und seine Legierungen weiterhin Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt, z.B. für Triebwerke und den Flugzeugzellenbau, in der Tiefseetechnik

und im chemischen Apparatebau [91, 94, 99]. Die elastischen Eigenschaften werden z.B. für Federkonstruktionen und flexible Gelenke genutzt, die eine Einsparung von über 50% des Gewichtes äquivalenter Stahl- oder Nickelfedern ermöglichen [104].

1.3 Grundlagen der Tribologie

Als **Tribologie** wird in [124] die „Wissenschaft und Kunst von wechselwirkenden Oberflächen, die sich in relativer Bewegung zueinander befinden“ bezeichnet. Der von dem griechischen Wort „tribos“ (Reibung) abgeleitete Begriff umfaßt die Fachgebiete Reibung, Verschleiß und Schmierung [125]. Neben den Wechselwirkungen zwischen den Festkörperoberflächen werden daher auch die in einem tribologischen System auftretenden Grenzflächenreaktionen zwischen den Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen berücksichtigt [126]. Ein tribologisches System umfaßt dabei die in **Bild 1.4** dargestellten Elemente. Das Beanspruchungskollektiv wird durch die Bewegungsform, wie z.B. Gleiten oder Rollen, den zeitlichen Bewegungsablauf, z.B. kontinuierlich oder oszillierend, sowie die technisch-physikalischen Beanspruchungsparameter Normalkraft, Geschwindigkeit, Temperatur und Beanspruchungsdauer charakterisiert und durch Störgrößen wie z.B. mechanische Vibrationen beeinflusst [126, 127]. Durch die Struktur des tribologischen Systems, die Grund- und Gegenkörper, Zwischenstoff und Umgebungsmedium sowie deren tribologisch relevante Eigenschaften und Wechselwirkungen umfaßt, werden die Eingangsgrößen in technisch nutzbare Ausgangsgrößen überführt. Somit können Bewegung, Arbeit, Masse und/oder Information übertragen und/oder umgeformt werden. Dabei entstehen Verlustgrößen wie z.B. Reibung (Energieverlust) und Verschleiß (Oberflächenveränderung und Materialverlust) oder Schwingungen. Da diese von der Struktur des tribologischen Systems sowie vom Beanspruchungskollektiv abhängen, sind die tribologischen Eigenschaften Reibung und Verschleiß im Gegensatz zu den „konventionellen Materialeigenschaften“ wie E-Modul, Härte oder Zugfestigkeit keine reinen Werkstoffkenngrößen.

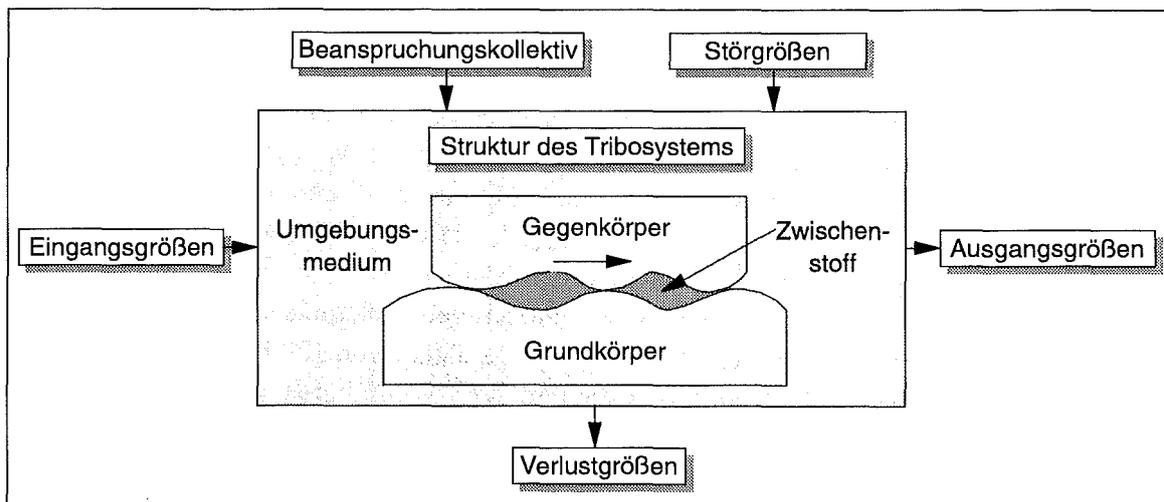


Bild 1.4: Schematische Darstellung eines tribologischen Systems nach [128].

Diese Systemabhängigkeit bietet jedoch andererseits die Möglichkeit, durch geeignete Materialien, Zwischenstoffe und Umgebungsmedien die Funktionsfähigkeit und Lebensdauer eines tribologischen Systems deutlich zu erhöhen [128 - 130].

Reibung wird in [131] bezeichnet als Widerstand, den zwei sich in Kontakt befindende Oberflächen einer Relativbewegung entgegensetzen. Man unterscheidet zwischen Haftreibung, die eine Relativbewegung zweier sich berührender Körper verhindert, und Gleitreibung, die nach Überwindung der Haftreibung der Gleitbeanspruchung entgegen wirkt. Reibung kann erwünscht, z.B. für Bremsbeläge, oder unerwünscht sein, z.B. in Kugellagern [125]. Nach der Art der Relativbewegung gliedert man die Reibungsarten in Gleit-, Roll-, Wälz-, Bohr- und Stoßreibung. Man kann die Reibungszustände jedoch auch nach dem Aggregatzustand der beteiligten Stoffbereiche in Festkörper-, Flüssigkeits-, Gas- und Mischreibung einteilen [128]. Während sich bei der Festkörperreibung die tribologisch belasteten Festkörperoberflächen in unmittelbarem Kontakt miteinander befinden, trennt bei Flüssigkeits- und Gasreibung eine Schmierstoffschicht Grund- und Gegenkörper vollständig voneinander. Schmierstoffe sollten reibungsmindernd wirken und müssen daher eine geringe Scherfestigkeit aufweisen. Eine Kombination unterschiedlicher Reibungszustände bezeichnet man als Mischreibung, z.B. bei unvollständiger Trennung der Reibpartner durch einen unterbrochenen Schmierfilm. Als Ursachen für das Entstehen von Reibung werden Adhäsion der Reibpartner zueinander, elastische und plastische Verformung und/oder Furchung der Kontaktflächen sowie Bruchvorgänge genannt. Daraus können als Einflußfaktoren auf die Höhe der bei einer Relativbewegung auftretenden Reibungskraft die Normalkraft, Berührungsfläche, Relativgeschwindigkeit, Beanspruchungsdauer, Temperatur, mechanische, physikalische und Oberflächeneigenschaften der Reibpartner und des Zwischenstoffes sowie das Umgebungsmedium abgeleitet werden. Da durch Reibung ein Teil der in ein Tribosystem eingebrachten Bewegungsenergie in Wärme umgewandelt wird, kann es während der tribologischen Belastung insbesondere an Oberflächenrauheiten zu einer deutlichen Temperaturerhöhung kommen, die zu einer lokalen Änderung der mechanischen Eigenschaften von Grund- und Gegenkörper, zur Tribooxidation, bis hin zum lokalen Aufschmelzen führen kann [125, 132]. Als charakteristische Kenngröße für die Reibung dient die dimensionslose Reibungszahl μ . Sie wird als Quotient der entgegen der Bewegungsrichtung wirkenden Reibungskraft F_R und der senkrecht auf die Kontaktfläche wirkenden Normalkraft F_N berechnet [131].

Den fortschreitenden Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. den Kontakt und die Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers, bezeichnet man als **Verschleiß** [128]. Dieser äußert sich im Auftreten von losgelösten kleinen Teilchen (Verschleißpartikeln) sowie in Stoff- oder Formänderungen der tribologisch beanspruchten Oberflächenschicht.

Obwohl Reibung eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Verschleiß ist, liegt zwischen Reibung und Verschleiß keine direkte Abhängigkeit vor. Eine hohe Reibungszahl bedeutet nicht notwendigerweise hohen Verschleiß, aus einer niedrigen Reibungszahl kann nicht auf geringen Verschleiß geschlossen werden [8, 130]. Mit Ausnahme von wenigen erwünschten Verschleißvorgängen, z.B. bei Einlaufvorgängen, bedeutet das Auftreten von Verschleiß eine Minderung von Funktionsfähigkeit und Lebensdauer tribologisch beanspruchter Bauteile. Die Unterscheidung der Verschleißvorgänge erfolgt nach der Art der Beanspruchung in Gleit-, Roll-, Wälz-, Prall-, Stoß- sowie Schwingungverschleiß und nach der Struktur des Tribosystems in Furchungs-, Korngleit-, Kornwälz-, Spül-, Erosions- oder Kavitationsverschleiß [128]. Ursache für das Auftreten von Verschleißvorgängen sind physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen den stofflichen Elementen des Tribosystems. Diese Prozesse können in der Regel auf vier Hauptverschleißmechanismen, nämlich Adhäsion,

Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktion zurückgeführt werden [125, 128].

Bei **adhäsivem Verschleiß** kommt es in der Grenzfläche zwischen Grund- und Gegenkörper durch atomare bzw. molekulare Wechselwirkungen lokal zur Ausbildung von Haftverbindungen, sogenannten „Kaltverschweißungen“ oder „Fressern“ [133]. Tritt die Trennung dieser Haftverbindungen nicht in der ursprünglichen Grenzfläche, sondern im Grund- oder Gegenkörper auf, so kommt es zum Materialübertrag und damit zum Verschleiß. Ursache hierfür ist eine höhere Trennfestigkeit der adhäsiven Haftverbindung im Vergleich zur Kohäsionsfestigkeit des Grundmaterials der Reibpartner [134]. Da die Adhäsionskraft beim Kontakt gleicher Materialien mit hoher Oberflächenenergie am größten ist, tritt Adhäsion bevorzugt bei Metallpaarungen auf und wird zusätzlich von der Anzahl der kristallografischen Gleitebenen, der Härte und der Oberflächenrauheit beeinflusst [125, 132, 134, 135]. Eine Oberflächenkontamination kann den Adhäsivverschleiß einer Metallpaarung deutlich reduzieren [134].

Abrasion tritt auf, wenn ein härterer Körper, z.B. ein Verschleißteilchen, ein mineralischer Zwischenstoff oder Rauheitsspitzen eines Gegenkörpers, in die weichere Oberfläche des Grundkörpers eindringt und dort durch die Relativbewegung eine furchende bzw. ritzende Beanspruchung ausübt. Der Abrasivverschleiß ist vom Verhältnis der Härte des Abrasivstoffs zur Härte des Grundkörpers im beanspruchten Zustand abhängig. Nach [136] werden die dabei wirkenden Schädigungsmechanismen in Mikropflügen, Mikrospanen, Mikroermüden und Mikrobrechen unterteilt. Besitzt der Grundkörper die Fähigkeit zur plastischen Verformung, so werden Mikropflügen und Mikrospanen begünstigt. Im Idealfall kann beim Mikropflügen das gesamte Materialvolumen der entstehenden Furche durch plastische Verformung zum Rand der Furche verdrängt werden, so daß zwar eine Erhöhung der Oberflächenrauheit, jedoch kein Materialabtrag auftritt. Bei gleicher Härte steigt daher der Verschleißwiderstand eines Werkstoffs gegen Abrasivverschleiß mit zunehmender Verformungsfähigkeit [130, 137]. Wiederholtes Mikropflügen kann jedoch durch eine Dehnungsakkumulation zum Mikroermüden führen. Bei idealem Mikrospanen entspricht das Volumen des entstehenden Spanes dem Volumen der zurückbleibenden Verschleißfurche. Mikrobrechen wird bei spröden Materialien beobachtet und führt durch Rißbildung und inter- oder transkristalline Rißausbreitung zur Entstehung von Verschleißpartikeln.

Bei oszillierender oder zyklischer Beanspruchung kommt es infolge von mechanischen Spannungen mit wechselndem Vorzeichen zur **Oberflächenzerrüttung**. In der tribologisch beanspruchten Oberfläche tritt eine Werkstoffermüdung auf, die in Metallen durch die Stadien Versetzungsbildung, Versetzungsaufstau und/oder -umordnung, Mikrorißbildung, Rißwachstum parallel zur Oberfläche und Rißvereinigung gekennzeichnet ist. Als Folge der Oberflächenzerrüttung entstehen Materialausbrüche, die bei Delaminationsvorgängen ein plattenförmiges Aussehen besitzen.

Als **tribochemische Reaktionen** werden während der tribologischen Beanspruchung auftretende chemische Reaktionen zwischen Grund- und/oder Gegenkörper sowie dem Zwischenstoff bzw. Umgebungsmedium bezeichnet. Durch Chemi- oder Physisorption angelagerte Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle können nanometerdünne Adsorptionsschichten bilden und zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Duktilität oder Härte im oberflächennahen Bereich führen (Rehbinder- und Joffee-Effekt). Die thermische und mechanische Aktivierung der Oberfläche durch die tribologische Beanspruchung begünstigt insbesondere bei metallischen Paarungen die Entstehung oxidischer Reaktionsschichten, die Dicken von mehreren Mikrometern erreichen können [138]. Adsorbate und Oxide können die Adhäsionsneigung

der Reibpartner deutlich herabsetzen [139] und bei ausreichender Verformbarkeit die wahre Berührungsfläche vergrößern, was in einer Verschleißminderung resultiert. Vielfach wurde jedoch von einer Erhöhung der Verschleißintensität berichtet, die sich auf eine mangelnde Stabilität der Oxidschichten und eine abrasive Wirkung der oxidischen Verschleißpartikel zurückführen ließ [140, 141].

Welcher Verschleißmechanismus in einem tribologischen System vorliegt, läßt sich anhand der Oberflächenveränderungen der Kontaktflächen von Grund- und Gegenkörper sowie der Art und Form der entstehenden Verschleißpartikel bestimmen. Die DIN 50 320 [128] gibt für die vier Hauptverschleißmechanismen folgende typische Verschleißerscheinungsformen an:

- Adhäsion ⇒ Materialübertrag, Löcher, Kuppen, Schuppen, „Fresser“
- Abrasion ⇒ Riefen, Kratzer, Wellen, Mulden
- Oberflächenzerrüttung ⇒ Risse, Grübchen
- Tribochemische Reaktion ⇒ Reaktionsprodukte (Schichten, Partikel)

In einem tribologischen System können verschiedene Verschleißmechanismen und -erscheinungsformen neben- oder nacheinander vorliegen. Die Zeitabhängigkeit der tribologischen Vorgänge ist z.B. durch die Entstehung von Verschleißpartikeln bedingt. So kann sich insbesondere beim Gleitverschleiß metallischer Werkstoffe und beim Fretting, einer oszillierenden Bewegung mit kleiner Amplitude [142, 143], nach anfänglichem Verschleiß durch Adhäsion oder Oberflächenzerrüttung und der Entstehung einzelner, abrasiv wirkender Verschleißpartikel schließlich eine kompakte Schicht aus Abriebteilchen ausbilden, die als „third body layer“ bezeichnet wird [142, 144]. Ihre Zusammensetzung wird vom Zwischenstoff und Umgebungsmedium sowie den chemischen und mechanischen Eigenschaften der verschleißenden Werkstoffe beeinflusst. Bei ausreichender Dicke und Stabilität erfolgen die Reibungsvorgänge ausschließlich innerhalb dieser Schicht, so daß eine deutliche Änderung des Reibungs- und Verschleißverhaltens beobachtet wird [144].

Eine Quantifizierung des Verschleißes kann anhand der Verschleißmeßgrößen erfolgen [145]. Dabei werden direkte, indirekte und bezogene Verschleißmeßgrößen unterschieden. Direkte Verschleißmeßgrößen kennzeichnen die verschleißbedingte Masse- oder Gestaltänderung eines Körpers. So wird z.B. durch den linearen Verschleißbetrag W_l die Längenänderung und durch den volumetrischen Verschleißbetrag W_v die Volumenänderung des verschleißenden Körpers angegeben. Die indirekten Verschleißmeßgrößen geben die Einsatzdauer oder den Gesamt-mengendurchsatz bis zum Verlust der Funktionsfähigkeit eines tribologischen Systems an. Ein Beispiel hierfür ist die verschleißbedingte Gebrauchsdauer T_w . Das Verhältnis einer direkten Verschleißmeßgröße zu einer geeigneten Bezugsgröße wie z.B. dem Gleitweg oder der Beanspruchungsdauer wird als bezogene Verschleißmeßgröße bezeichnet. So ergibt sich z.B. aus der Ableitung des linearen bzw. volumetrischen Verschleißbetrages nach dem Beanspruchungsweg die lineare bzw. volumetrische Verschleißintensität $W_{l/s}$ bzw. $W_{v/s}$.

Da tribologische Messungen an technischen Konstruktionen mit einem hohen Kostenaufwand bei geringen Möglichkeiten zur Variation der Parameter des Tribosystems verbunden sind, werden Reibungs- und Verschleißprüfungen mit einfachen Probekörpern in Modellsystemen durchgeführt [146, 147]. So können z.B. in einem Stift-auf-Scheibe-Prüfstand Einflüsse der Probengeometrie (Variation der Balligkeit des Stiftkopfes), der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit, verschiedener Zwischenstoffe oder des Umgebungsmediums auf die tribologischen Eigenschaften verschiedener Materialpaarungen untersucht werden [148]. Mit zunehmender Miniaturisierung der Proben und Verringerung der wirkenden Normalkräfte werden

neue Prüfsysteme erforderlich. So können z.B. im Rasterkraftmikroskop (AFM) für magnetische Speichersysteme wichtige Informationen über Reibung und Verschleiß mit atomarer Auflösung gewonnen werden [8, 149 - 151]. Oftmals sind jedoch für Mikrosysteme wie z.B. Mikroturbinen oder Mikrowerkzeuge tribologische Messungen im zwischen der Makro- und Nanowelt liegenden Belastungsbereich notwendig [147, 152]. Aufgrund der mit zunehmender Miniaturisierung steigenden Bedeutung der physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften, die sich durch die Probenbearbeitung sowie durch Kontaminate bzw. Adsorbate grundlegend von den Eigenschaften des Grundmaterials unterscheiden können, sind bei mikrotribologischen Untersuchungen vielfältige analytische Methoden zur Charakterisierung der Verschleißerscheinungsformen erforderlich [153, 154]. Dazu gehören z.B. die Oberflächenprofilometrie zur Messung von Rauheitswerten und linearen Verschleißbeträgen, die Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung der Verschleißerscheinungsformen und die hochauflösende Augerelektronenspektroskopie zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenbereiche nach einer tribologischen Beanspruchung.

1.4 Kenntnisstand der tribologischen Eigenschaften von NiTi, Ni und Ti

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über den bisherigen Kenntnisstand der tribologischen Eigenschaften von NiTi-Legierungen sowie der reinen Metalle Ni und Ti gegeben.

Da bisher nur wenige systematische Reibungs- und Verschleißmessungen unter Gleitbeanspruchung für Formgedächtnislegierungen auf der Basis von NiTi bekannt sind, sollen die entsprechenden Ergebnisse der Arbeiten [155 - 160] hier kurz dargestellt werden. Untersuchungen zur Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von NiTi-Legierungen vom Umgebungsmedium fehlen bisher völlig in der Literatur.

In [155] wurden die Verschleißigenschaften einer Ti-50,99at.-%Ni Legierung bei reversierendem Gleitverschleiß in Abhängigkeit von den **elastischen Eigenschaften** und der **Normalkraft** untersucht. Als Gegenkörper wurde ein Si₃N₄-Stift mit einer Kontaktfläche von (1,5 x 0,8) mm² verwendet. Die Gleitgeschwindigkeit betrug 10 mm/s, die Normalkraft wurde zwischen 4 und 12 N variiert. Über die Umgebungsbedingungen wurden keine Aussagen getroffen. Mit steigender Normalkraft wurde zwischen 7 und 9 N ein Übergang von sehr geringen zu hohen Verschleißbeträgen gemessen, wobei der Verschleißwiderstand in der Reihenfolge Martensit, superelastische Probe, stabil austenitisches Material abnahm. Daraus wurde gefolgert, daß die Summe der pseudoplastischen und pseudoelastischen Eigenschaften, also die gesamte reversible Verformungsfähigkeit der Legierung, als Ursache für die guten Verschleißigenschaften des NiTi bei kleinen Belastungen angesehen werden muß, während oberhalb einer kritischen Last hohe Verschleißbeträge durch plastische Verformung und Mikrorisse auftraten.

Ein ähnlicher Einfluß der **elastischen Eigenschaften** wurde auch in [156] bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der tribologischen Eigenschaften einer superelastischen NiTi-Legierung gefunden. Ein Stahlstift (1.4125 = X105CrMo17) mit einem Durchmesser von 6,35 mm wurde mit einer Normalkraft von 9,8 N und einer Gleitgeschwindigkeit von 2 mm·s⁻¹ gegen eine NiTi-Scheibe verschliffen. Die Temperatur wurde zwischen 22 und 75°C variiert. Über das Umgebungsmedium wurden auch hier keine Aussagen getroffen. Bei 22 und 40°C wurden Reibungszahlen von ca. 0,2 und geringe Verschleißbeträge der in diesem Temperaturbereich martensitischen Probe gemessen. Bei 50 und 55°C trat ein superelastischer Effekt auf und die Reibungszahl ging nach anfänglich niedrigen Werten in eine Hochlage von ca. 0,8 bei

gleichzeitig steigendem Verschleißbetrag über. Bei 75°C lag die Probe stabil austenitisch vor und zeigte ebenfalls hohe Reibungszahlen von ca. 0,8 bei hohem Verschleißbetrag. Als Ursache für die hohen Reibungszahlen und Verschleißbeträge im superelastischen Bereich wurde ein Aufbrechen von ursprünglich auf der NiTi-Oberfläche vorhandenen Oxidschichten, bedingt durch die hohen elastischen Deformationen des Grundmaterials, und als Folge eine Erhöhung der Adhäsion der Reibpartner zueinander angenommen.

Der Einfluß der Bildung **oxidischer Schichten** während der tribologischen Versuche wurde bei Untersuchungen zum trockenen Gleitverschleiß der ternären Legierung $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ in [157] diskutiert. Hier wurde ein rechteckiger Block der Größe $(5 \times 10 \times 10) \text{ mm}^3$ gegen einen Stahling (1.3505 = 100Cr6) verschliffen. Die **Normalkraft** wurde zwischen 2 und 400 N bei einer Geschwindigkeit von $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ variiert. Zusätzlich wurde eine **Geschwindigkeitsvariation** zwischen $0,04$ und $6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20 N Normalkraft durchgeführt. Wiederum wurden die Umgebungsbedingungen nicht angegeben. Die Verschleißintensität des austenitischen $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ -Blocks betrug nur ca. 2 bis 5% des Stahlingverschleißes trotz der um den Faktor 3 höheren Härte des Stahles. Nach anfänglich metallischem Kontakt des Blockes mit dem Ring, verbunden mit hoher Verschleißrate, wurde bei Experimenten mit Variation der Normalkraft mit zunehmendem Gleitweg ein Absinken in eine Verschleißtieflage festgestellt, die auf die Ausbildung einer oxidischen Schicht mit den Hauptbestandteilen Eisen und Eisenoxid auf der Blockkontaktfläche sowie eine Kaltverfestigung dieser Oberflächenschicht zurückgeführt wurde. Bei Variation der Gleitgeschwindigkeit wurde über $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ein Übergang zu hohen Verschleißbeträgen gefunden, der mit der Entstehung metallischen Abriebs ohne Ausbildung einer schützenden Oxidschicht im Kontaktbereich sowie Ribbildung durch thermische Ermüdung der Oberfläche korreliert wurde. Aufgrund der hohen Gleitgeschwindigkeiten und damit hohen Kontakttemperaturen wurde vermutet, daß es bei den tribologischen Experimenten nicht zu einer spannungsinduzierten Martensitbildung kam.

Untersuchungen zur **Normalkraftabhängigkeit** der Verschleißigenschaften bei hohen Belastungen wurden in [158] an der ternären Legierung $Ti_{48}Ni_{48}Fe_{3,6}$ durchgeführt. Der Stift mit einem Durchmesser von 6 mm wurde gegen einen Ring (Durchmesser 100 mm) aus perlitischem Stahl (1.1221 = Ck60) mit einer Geschwindigkeit von $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei hohen Normalkräften von 800 bis 2100 N verschliffen, wobei während des Versuches mit trockener Druckluft gekühlt wurde. Zwischen 1000 und 1500 N wurde ein Übergang von einer Verschleißtieflage in eine -hochlage gemessen. Die Ursache für diesen Übergang wurde nicht näher untersucht, jedoch wurde ein Wechsel von einem duktilen Verschleißmechanismus zu einer Oberflächenermüdung vermutet. Die erreichten Verschleißintensitäten lagen bei allen Versuchsbedingungen unter denen eines perlitischen Stahles. Dieser Effekt wurde auf eine Fähigkeit der $Ti_{48}Ni_{48}Fe_{3,6}$ -Legierung zur **Kaltverfestigung** durch zyklische Dehnung bei ausreichend hohen Dehnraten zurückgeführt.

Die **Mikrostrukturabhängigkeit** der Verschleißigenschaften von superelastischem NiTi wurde in [159] untersucht. Die Verschleißmessungen wurden an einer NiTi-Legierung der Art Ti-50,3at.-%Ni und einer Ti-51,5at.-%Ni-Legierung nach 1,5 und 24,5 Stunden Wärmebehandlung bei 500°C im System Ring auf Block (Blockgröße $(20 \times 10 \times 19) \text{ mm}^3$) mit einer Normalkraft von 30 N und einer Gleitgeschwindigkeit von $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Über die Ringe und das Umgebungsmedium wurden keine Aussagen getroffen. Der Verschleißwiderstand nahm in der Reihenfolge Ti-51,5at.-%Ni (24,5 h), Ti-50,3at.-%Ni, Ti-51,5at.-%Ni (1,5 h) zu. Nach der Glühbehandlung der Ti-51,5at.-%Ni-Legierung von 1,5 h wurden durch TEM-Untersuchungen in der austenitischen Matrix feine, kohärente $Ti_{11}Ni_{14}$ -Ausscheidungen gefunden.

Der hohe Verschleißwiderstand dieser Probe wurde auf eine Ausscheidungsverfestigung durch diese Partikel zurückgeführt. Mit steigender Glühdauer kam es zu einer Vergrößerung und Inkohärenz dieser Ausscheidungen, so daß nach einer Glühzeit von 24,5 h der Verschleißwiderstand kleiner war als der für die ungeglühte, austenitische Ti-50,3at.-%Ni-Probe bestimmte Wert. Die Superelastizität wurde ebenfalls als Ursache der guten Verschleißigenschaften der NiTi-Legierungen diskutiert.

Ein ähnlich positiver Einfluß nickelreicher, kohärenter **Ausscheidungen** wurde auch in [160] bei der Untersuchung unterschiedlich wärmebehandelter NiTi-Proben gefunden. Unter ungeschmierter, abrasiver Gleitbeanspruchung mit einer Normalkraft von 30 N wurde ein hoher Verschleißwiderstand für nickelreiches, superelastisches NiTi im Vergleich zu relativ verschleißbeständigen Werkstoffen wie einem Stellite Co45 und dem nitrierten Stahl 38CrMoAl trotz vergleichsweise geringerer Härte gefunden, wenn bei der vorausgegangenen Glühung der NiTi-Proben die Glühtemperatur unter 500°C lag. Bei höheren Glühtemperaturen kam es auch hier zu einer Teilchenvergrößerung, die höhere Verschleißraten zur Folge hatte.

Die tribologischen Eigenschaften der reinen Metalle **Ni** und **Ti** sind schon seit mehreren Jahrzehnten von wissenschaftlichem Interesse. Die wichtigsten Arbeiten sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

In [161] wurden die Reibungs- und Verschleißigenschaften von reinem **Ni** bei oszillierendem Gleitverschleiß im Stift-auf-Scheibe-System bei Raumtemperatur untersucht. Der Krümmungsradius des Stiftkopfes betrug 12,7 mm und es wurde eine Normalkraft von 15 N aufgebracht. Als Schwingungsamplitude wurde 2,5 mm bei einer Frequenz von ca. 8,3 Hz angegeben. Das Umgebungsmedium war Laborluft, wobei Angaben zur Luftfeuchte fehlen. Zu Beginn der Versuche wurden Reibungszahlen von ca. 1,5 und hohe Verschleißintensitäten gemessen. In diesem Versuchsstadium waren auf mikroskopischen Aufnahmen nach kurzer Versuchsdauer metallische Kontaktflächen sowie metallische und oxidische Verschleißpartikel im Kontaktbereich sichtbar. Als Ursache wurde **Metall/Metall-Kontakt** mit starker Adhäsion sowie Abrasion durch kaltverfestigte Rauheitshügel diskutiert. Nach kurzer Versuchsdauer erfolgte ein Absinken der Reibungszahl bis auf ca. 1,2 sowie der Verschleißintensität, das mit einer zunehmenden **Kaltverfestigung** der metallischen Kontaktflächen begründet wurde. Weiterhin wurde nach einer gewissen Zeit ein Übergang zu stationären Reibungszahlen von ca. 1,0 und noch niedrigeren Verschleißintensitäten beobachtet. Dieses Verhalten wurde auf eine Zerkleinerung und „Verschmierung“ der Abriebpartikel mit zunehmender Versuchsdauer zurückgeführt, die in der Bildung einer kompakten, oxidischen **Oberflächenschicht** geringer Scherfestigkeit, bestehend aus NiO, resultierte. Diese Schicht war optisch den bei höheren Temperaturen auf gleitbeanspruchtem Ni und Ni-Basislegierungen gebildeten „glaze“-Schichten ähnlich [162, 163], erwies sich jedoch als mechanisch wesentlich instabiler.

Eine **Kaltverfestigung** der Ni-Oberflächen durch tribologische Belastung wurde auch in [164] in einem Stift-auf-Walze-Versuchsstand, in dem die entstehenden Verschleißpartikel aus dem Kontaktbereich entfernt wurden und somit metallische Kontaktflächen vorlagen, nachgewiesen. Mit zunehmender Versuchsdauer stieg die Mikrohärtigkeit in den Verschleißspuren um ca. 30% an. Bei den verwendeten Versuchsparametern $T = 18$ bis 20°C , $RF = 50$ bis 60% , $F_N = 2,5$ N und $v_R = 50$ mm/s ergab sich eine Reibungszahl von ca. 0,5.

Andere Arbeiten [93, 165], in denen der Abrieb nicht entfernt wurde, bestätigten die reibungs- und verschleißmindernde Wirkung einer während der tribologischen Gleitbeanspruchung bei

Raumtemperatur an Luft entstehenden **Oberflächenschicht** aus feinkristallinen NiO-Partikeln.

Die Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften des reinen Ni von der **Gleitgeschwindigkeit** in **trockener Luft** sowie im **Vakuum** ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa) wurde auch in [166] untersucht. Die Messungen wurden im Stift-auf-Scheibe-System (Stiftkrümmungsradius 2 mm) mit einer Normalkraft von 2 N durchgeführt. Bei einer Geschwindigkeitsvariation zwischen 3,3 und 430 mm/s in trockener Luft wurde bei einer kritischen Geschwindigkeit $v_{R,k} = 80$ mm/s ein Minimum des volumetrischen Verschleißbetrages gemessen. Die Reibungszahl nahm von ca. 0,8 bei 3,3 mm/s auf ca. 1,1 bei 430 mm/s zu, wobei bei hohen Geschwindigkeiten größere Reibungszahlschwankungen auftraten. Unter $v_{R,k}$ waren glatte Verschleißflächen und feine, oxidierte Verschleißpartikel erkennbar, die auf einen „milden“ Verschleißmechanismus (engl.: mild wear) zurückgeführt wurden. Als Ursache hierfür wurde die adhäsionsvermindernde und damit schmierende Wirkung umgebender Gasmoleküle diskutiert. Bei höheren Geschwindigkeiten dagegen wurden raue Flächen mit großem, metallischen Abrieb sowie eine stärkere Störung der Oberflächenbereiche des Grundmaterials beobachtet und „schwerem“ Verschleiß (engl.: severe wear) zugeordnet. Es wird davon ausgegangen, daß bei höheren Geschwindigkeiten die Zeitdauer, in der ein abgescherter Oberflächenbereich ohne Kontakt mit dem Gegenkörper war, nicht ausreichend für Adsorptionsprozesse war, so daß die Adhäsion zunahm. Als Folge konnten Verschleißpartikel kompaktieren und länger im Kontaktbereich verbleiben. Im Vakuum wurden hohe Reibungszahlen von ca. 1,4 bis 1,6 mit deutlichen Schwankungen sowie im Vergleich zu den Versuchen in Luft sehr geringe Verschleißbeträge gemessen. Die verschlissenen Kontaktflächen wiesen auf einen „schweren“ Verschleiß hin. Die Entstehung der bis zu 1 mm großen Verschleißpartikel wurde auf eine erhöhte Adhäsion abgescherter Oberflächenbereiche im Vakuum durch fehlende Adsorbate zurückgeführt.

In verschiedenen Arbeiten [113, 167 - 169] wurden vergleichende Messungen zwischen selbstgepaarten **Ni-** und **Ti-Proben** im **Vakuum** und bei Variation der **Luftfeuchte** dargestellt.

So finden sich in [167] Untersuchungen zum Reibungsverhalten reiner Metalle im Stift-auf-Scheibe-System mit Normalkräften von ca. 5 (Ni) bzw. 10 N (Ti) und einer Gleitgeschwindigkeit von ca. 23 mm/s im **Vakuum** ($1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa). Der Stiftradius betrug ca. 4,8 mm. Während für die Ni-Paarung hohe Reibungszahlen von 2,4 gemessen und Kaltverschweißungen der Kontaktflächen festgestellt wurden, betrug die Reibungszahl für die Ti-Paarung ca. 0,8 und es traten keine Kaltverschweißungen auf. Als Ursache wurde die Kristallstruktur der Metalle diskutiert. Im Vergleich zum hexagonalen Ti mit nur wenigen Gleitebenen konnten bei der kubisch-flächenzentrierten Ni-Paarung 12 Gleitsysteme aktiviert werden, woraus eine größere wahre Kontaktfläche resultierte.

Messungen der Reibungszahl bei oszillierendem Gleitverschleiß von Ni- und Ti-Paarungen im **Vakuum** ($1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa) mit einer Normalkraft von ca. 1 N, einer Gleitgeschwindigkeit von 1 mm/s und einer Bewegungsamplitude von 10 mm bestätigten den Einfluß der **Kristallstruktur** auf das tribologische Verhalten von Reinmetallen [168]. Bei Raumtemperatur wurden für Ni/Ni Reibungszahlen von 2,3 und für die Ti/Ti-Paarung von 1,3 bestimmt.

Die tribologischen Eigenschaften von Ni und Ti in Abhängigkeit von der **Luftfeuchte** wurden in [169] unter Frettingbedingungen im Stift-auf-Scheibe-Versuchsstand bei Raumtemperatur bestimmt. Der Radius des Stiftes betrug 4,76 mm, die Normalkraft 2,94 N, die Amplitude 80 μ m und die Frequenz der oszillierenden Bewegung 60 Hz. Die rel. Luftfeuchte wurde von 0 bis 50% variiert. Bei allen Luftfeuchten fiel für **Ni/Ni** und **Ti/Ti** die Reibungszahl nach einem

kurzen Einlaufbereich mit zunehmender Zyklenzahl von hohen auf niedrigere stationäre Werte ab. In trockener Luft mit $RF = 0\%$ wurden für beide Paarungen im stationären Bereich Reibungszahlen von ca. 0,4 gemessen, wobei für die Paarung Ti/Ti Schwankungen von $\pm 0,1$ auftraten. Bei $RF = 50\%$ wurden für Ni/Ni stationäre Reibungszahlen von ca. 0,2 und für Ti/Ti von ca. 0,3 gefunden. Als Ursache wurde für beide Paarungen die Bildung einer **oxidischen Deckschicht** im Kontaktbereich bestimmt, die Metall/Metall-Kontakt verhinderte. Die stationäre Reibungszahl μ_{SB} wies für Ni/Ni zwischen $RF = 0$ und 2% einen maximalen Wert von ca. 0,42 auf, der auf eine oxidationshemmende Wirkung der wenigen adsorbierten Wassermoleküle bei geringer Luftfeuchte zurückgeführt wurde. Gleichzeitig wurde ein maximaler Wert des Verschleißbetrages gemessen. Mit steigender Feuchte fiel μ_{SB} von 0,3 bei $RF = 2\%$ durch eine schmierende Wirkung der Wassermoleküle auf 0,2 bei $RF = 50\%$ ab. Bei $RF = 15\%$ trat ein deutliches Minimum im Verschleißbetrag auf, dessen Ursache nicht geklärt werden konnte. Für die Ti/Ti-Paarung zeigten Reibungszahl und Verschleißbetrag bei $RF = 12\%$ ein Maximum. Die Reibungszahl μ_{SB} betrug hier ca. 0,4. Von $RF = 20$ bis 50% wurde trotz sinkender Reibungszahlen von ca. 0,35 bis 0,32, als deren Ursache wiederum die reibungsreduzierende Wirkung adsorbierter Wassermoleküle genannt wurde, ein erneuter Anstieg des Verschleißbetrages verzeichnet, jedoch nicht diskutiert.

Auch in [113] finden sich Untersuchungen zur **Luftfeuchteabhängigkeit** des Verschleißverhaltens von Ni und Ti unter Frettingbedingungen im Stift-auf-Scheibe-System. Die Luftfeuchte wurde von 0 bis 100% variiert. Zusätzlich wurden Versuche in **trockenem Stickstoff** durchgeführt. Wie in [169] wurde ein Stift mit einem Radius von 4,76 mm verwendet, jedoch betragen die Normalkraft 1,47 N, die Schwingungsamplitude $50 \mu\text{m}$ und die Frequenz 80 Hz. In trockenem N_2 wurden für beide Paarungen um den Faktor 10 geringere Verschleißbeträge gemessen als in trockener Luft. Während auf den Ni-Kontaktflächen kein loser Abrieb zu finden war, befanden sich auf den verschlissenen Ti-Proben viele schwarze Verschleißpartikel. Es wurden jedoch keine Gründe für diese Unterschiede angegeben. Für die Ni/Ni-Paarung konnte, ähnlich wie bei den Messungen in [169], bei $RF = 10\%$ ein Minimum des Verschleißbetrages, sowie in gesättigter Luft ein etwas höherer Verschleißbetrag als in trockener Luft gemessen werden. Nach Versuchen in trockener Luft wurde dunkler, oxidiertes Abrieb auf den Kontaktflächen gefunden, während mit steigender Feuchte metallische, plastisch verformte Bereiche überwogen. Als Ursache wurde eine zunehmende Beweglichkeit der Verschleißpartikel mit steigender Feuchte genannt, bedingt durch die Adhäsion von Wassermolekülen auf der Oberfläche der Verschleißpartikel. Das beobachtete Minimum des Verschleißbetrages wurde auch hier nicht diskutiert. Die Ti/Ti-Paarung dagegen zeigte wie in [169] ein Maximum im Verschleißbetrag, das hier bei $RF = 30\%$ gemessen wurde. Bei $RF = 50\%$ trat ein Minimum auf, gefolgt von erneut ansteigendem Verschleißbetrag. In feuchter Luft wurden deutlich stärker verschlissene und nach gleicher Versuchsdauer rauhere Kontaktflächen beobachtet als in trockener Luft. Aus den Ergebnissen wurde gefolgert, daß Feuchtigkeit die Oberflächenermüdung des Ti beschleunigt. Das Maximum und Minimum des Verschleißbetrages wurde nicht diskutiert.

Hohe Verschleißbeträge nach Gleit- oder Rollbeanspruchung von Ti-Paarungen in **feuchter** Luft wurden auch in [100, 103, 105, 108] gemessen und auf eine bruchfördernde Wirkung der Wassermoleküle auf die gebildete Oxidschicht sowie eine oxidationshemmende Wirkung adsorbierter Wassermoleküle zurückgeführt. Analytische Untersuchungen der Abriebpartikel ergaben nach Versuchen in feuchter Luft im Vergleich zu trockener Luft einen geringeren Oxidgehalt (TiO) in den Partikeln [100, 103]. Dies widerspricht jedoch Ergebnissen anderer Autoren [111], in denen eine beschleunigte Oxidation des Ti in Anwesenheit von Feuchtigkeit

durch eine katalytische Wirkung der Hydroxidionen gefunden wurde.

Untersuchungen zum Einfluß der **Gleitgeschwindigkeit** auf die Verschleißeigenschaften des reinen Ti finden sich in [103]. Mit zunehmender Geschwindigkeit wurde keine Verschleißzunahme verzeichnet, was die Autoren auf eine ausreichend schnelle Oxidationsgeschwindigkeit des Ti zurückführen. Leider fehlen genauere Angaben zu den verwendeten Versuchsparametern. Dagegen trat bei Messungen der **Geschwindigkeitsabhängigkeit** der Verschleißeigenschaften einer TiAl6V4-Legierung ein Verschleißminimum bei einer kritischen Geschwindigkeit $v_{R,k}$ auf [170]. Die Versuche wurden im Scheibe-auf-Scheibe-System bei Raumtemperatur und konstanter Feuchte durchgeführt, letztere wird jedoch nicht genannt. Die Geschwindigkeit wurde zwischen $0,3$ und $0,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ variiert. Mit zunehmender **Normalkraft** von 35 auf 200 N wurden höhere Verschleißbeträge gemessen, das Verschleißminimum wurde ausgeprägter und zu kleineren kritischen Geschwindigkeiten $v_{R,k}$ verschoben. Bei kleinster Geschwindigkeit wurden feine, oxidische (TiO_2) Partikel und oxidische Schichten auf den Kontaktflächen gefunden, deren Bildungsmechanismus als oxidativer Verschleiß mit Mikrobruchprozessen angenommen wurde. Dagegen fanden die Autoren bei $v_{R,k}$ Verschleißpartikel aus TiO_2 und $\alpha\text{-Ti}$ und bei höheren Geschwindigkeiten große, metallische Verschleißteilchen auf metallischen Verschleißflächen. Diese Beobachtungen wurden auf einen Wechsel des Verschleißmechanismus zu Delaminationsverschleiß mit Spröbruchprozessen aufgrund der verringerten Zeit zur Oxidation zurückgeführt. Mit zunehmender Normalkraft wurden Delaminationsprozesse begünstigt, was in der gemessenen Verschiebung der kritischen Geschwindigkeit $v_{R,k}$ resultierte. Von mehreren Autoren wurde eine Zunahme des Verschleißbetrages mit steigender **Normalkraft** im ungeschmierten Gleitkontakt für selbstgepaartes Ti bestätigt und unter hohen Beanspruchungen eine starke Neigung des Ti zum Fressen gefunden [100, 171 - 174].

Der in [169] diskutierte Einfluß **oxidischer Oberflächenschichten** auf das tribologische Verhalten von Ti wird durch zahlreiche Untersuchungen anderer Autoren bestätigt [100, 103, 105, 111, 112, 162, 172]. Für Gleitreibungszahlen von TiO_2 (Rutil) gegen Stahl im System Stift-auf-Scheibe finden sich in der Literatur Werte von $0,1$ bis $0,25$ [111, 175, 176]. Jedoch wurde von einer geringen Verschleißbeständigkeit von TiO_2 -Schichten, insbesondere bei abrasiver Beanspruchung, berichtet [112, 175]. Diese wird u.a. darauf zurückgeführt, daß aufgrund der unterschiedlichen Molarmolumina von TiO_2 und Ti (Pilling-Bedworth-Verhältnis $1,77$) und thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha(\text{Ti})$ zu $\alpha(\text{TiO}_2) = 1,3$) hohe mechanische Spannungen in der Oxid/Metall-Grenzfläche entstehen [111], die eine Rißbildung begünstigen.

In [109, 111, 177, 178] wird die Möglichkeit der Bildung sogenannter „lubricious oxides“ auf Ti diskutiert. Dabei handelt es sich um dünne Oxidschichten, die sich durch die tribologische Beanspruchung in oxidierender Atmosphäre auf dem metallischen Grundmaterial bilden und eine geringe Scherfestigkeit aufweisen. Ähnlich wie in einem flüssigen Schmierfilm erfolgen Scherprozesse dann in dem Oxid, so daß das Grundmaterial gegen Verschleiß geschützt wird [177]. Für substöchiometrische Titanoxide zwischen $\text{TiO}_{1,8}$ und $\text{TiO}_{1,93}$ wurden im Vergleich zu TiO_2 höhere Reibungszahlen, jedoch extrem geringe Verschleißbeträge gemessen, im Stöchiometriebereich zwischen $\text{TiO}_{1,93}$ bis $\text{TiO}_{1,98}$ dagegen geringere Reibungszahlen und höhere Verschleißbeträge [111, 109, 178]. Niedrige Reibungszahlen bei gleichzeitig geringen Verschleißbeträgen sollen mit einem „lubricious oxide“ der Stöchiometrie $\text{TiO}_{1,93}$ möglich sein, jedoch konnte eine stabile Ausbildung derartiger Schichten im tribologischen Kontakt bisher nicht nachgewiesen werden [177].

1.5 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung der tribologischen Eigenschaften einer selbstgepaarten NiTi-Legierung bei ungeschmierter, einsinniger Gleitbeanspruchung. Die Messungen waren in einem miniaturisierten Stift-auf-Scheibe-Kontakt bei Raumtemperatur durchzuführen. Dabei sollte der Einfluß der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit sowie des Umgebungsmediums bestimmt werden. Vergleichende Messungen an den reinen Metallen Nickel und Titan dienten einerseits als Referenz und sollten andererseits zur Klärung der auftretenden Effekte beitragen. Vor den tribologischen Versuchen war eine Charakterisierung der Versuchsmaterialien im Hinblick auf tribologisch relevante mechanische und chemische Eigenschaften sowie eine Bestimmung der geeigneten Parameter des Tribosystems zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erforderlich. Die Messung der Reibungs- und Verschleißkenngrößen erfolgte in einem Mikrotribometer, das sowohl in Laborluft definierter Feuchte, als auch in einem Rasterelektronenmikroskop unter Hochvakuum betrieben werden konnte. Zur Bestimmung der Verschleißerscheinungsformen war anschließend eine Analysierung der verschlissenen Probekörper mit geeigneten mikroskopischen, profilometrischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden notwendig. In **Bild 1.5** ist eine schematische Darstellung des sich daraus ergebenden Versuchsprogramms dargestellt. Durch Zusammenführung aller Versuchsergebnisse sollten unter Einbeziehung der materialspezifischen Eigenschaften die bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen wirksamen Reibungs- und Verschleißmechanismen bestimmt und Unterschiede im tribologischen Verhalten der einzelnen Materialpaarungen diskutiert werden.

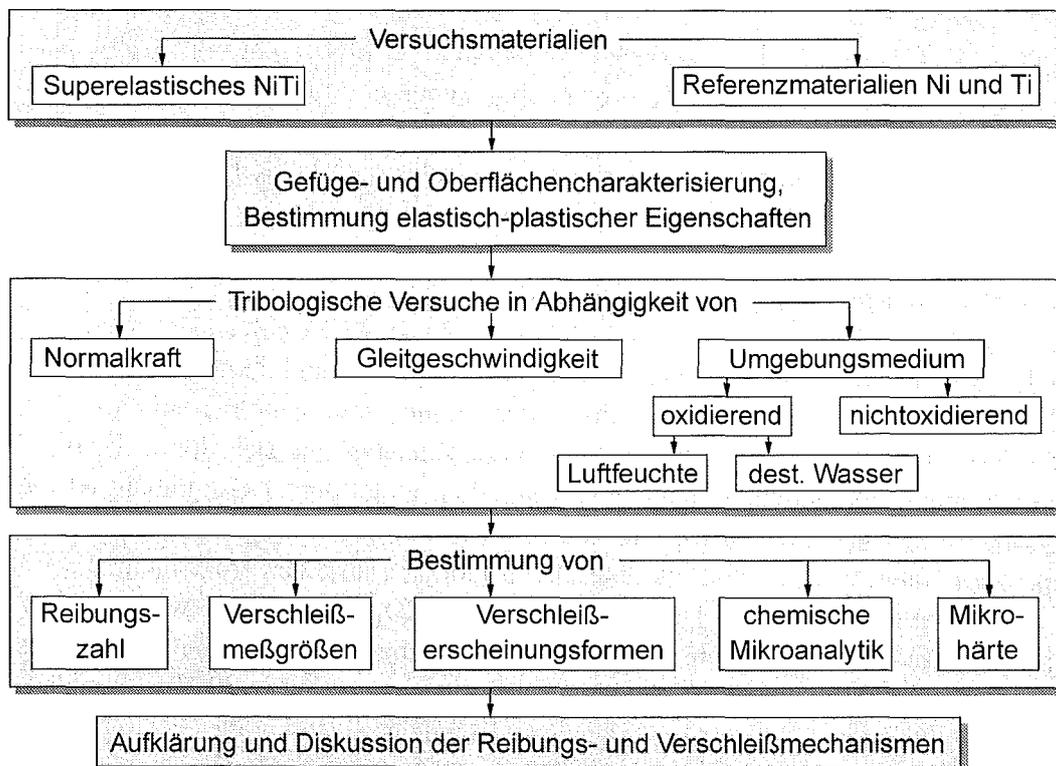


Bild 1.5: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften von selbstgepaartem NiTi, Ni und Ti.

2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

2.1 Versuchsmaterialien

Für die als Grundkörper in den tribologischen Versuchen eingesetzten Scheiben wurden Bleche aus der nickelreichen, superelastischen Legierung SE 508 (Fa. Nitinol Devices & Components Inc., Fremont, USA) mit 51,5 at.-% Ni und 48,4 at.-% Ti sowie aus hochreinem Ni (99,99%) und hochreinem Ti (99,99%) (Fa. Goodfellow GmbH) verwendet. Die Gegenkörper (Stifte) wurden aus Drahtelementen der Legierung BB (Fa. Raychem GmbH) mit 50,8 at.-% Ni und 49,2 at.-% Ti, hochreinem Ni (99,99%) und hochreinem Ti (99,99%) (Fa. Goodfellow GmbH) gefertigt. In **Tabelle 2.1** ist die chemische Zusammensetzung der verwendeten Materialien aufgeführt.

Element [ppm]	NiTi Stift	NiTi Scheibe	Ni Stift	Ni Scheibe	Ti Stift	Ti Scheibe
Ni	$5,596 \cdot 10^5$ (50,7 at.-%)	$5,6564 \cdot 10^5$ (51,5 at.-%)	Rest Ni	Rest Ni	0,105	0,025
Ti	$4,414 \cdot 10^5$ (49,0 at.-%)	$4,3432 \cdot 10^5$ (48,4 at.-%)	-	-	Rest Ti	Rest Ti
Al	-	-	0,7	2	2,45	0,565
C	150,0	<50	<10	-	16,5	-
Cl	-	-	2,0	-	0,30	0,045
Cr	-	-	0,070	<1	2,325	0,92
Cu	18	8	0,2	1	0,430	<0,075
Fe	397	100	0,8	50	5,35	2,6
N	-	-	-	-	17,2	-
O	580	250	66	-	461,7	-
Si	-	-	0,9	1	0,40	0,1
V	-	-	0,004	-	4,55	0,445

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung der Versuchsmaterialien, Angaben in ppm (für Ni und Ti Herstellerangaben [106]).

Die NiTi-Bleche (Leg. SE 508) waren vom Hersteller bei 600°C auf eine Dicke von 0,5 mm gewalzt worden. Die kaltgezogenen NiTi-Drähte (Leg. BB) wiesen einen Durchmesser von $(0,9 \pm 0,2)$ mm auf. Die hochreinen Referenzwerkstoffe Ni und Ti lagen als kaltgewalzte Bleche mit Dicken von 0,5 mm (Ni) bzw. 1 mm (Ti) sowie als kaltgezogene Drähte mit einem Durchmesser von $(1 \pm 0,2)$ mm vor. **Tabelle 2.2** gibt einen Überblick über die wichtigsten Werkstoffkennwerte der Versuchsmaterialien, wobei es sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, um Herstellerangaben der Firmen Raychem (NiTi) und Goodfellow (Ni,Ti) handelt.

Kennwert	Einheit	NiTi (Austenit)	Ni	Ti
Dichte ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$6,50\cdot 10^3$	$8,90\cdot 10^3$	$4,51\cdot 10^3$
Schmelzpunkt T_s	$^{\circ}\text{C}$	1350	1453	1660
E-Modul E	GPa	70	200	120
Wärmeleitfähigkeit k	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	17,5 [179]	90,9	21,9
Spezifische Wärme c'	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,50	0,46	0,52
Zugfestigkeit R_m bei 20°C	MPa	1150	ca. 660 [106]	ca. 460
Bruchdehnung ϵ_B bei 20°C	%	10	ca. 2 [181]	ca. 50 [100]
Poisson's Verhältnis ν	-	0,3	0,3	0,361

Tabelle 2.2: Werkstoffkennwerte der verwendeten Materialien [100, 106, 179 - 181].

Zur Einstellung des Formgedächtniseffektes wurden die NiTi-Bleche 10 min bei 550°C an Luft geglüht [23]. Die NiTi-Drähte waren bereits im Anlieferungszustand vom Hersteller wärmebehandelt. Der pseudoelastische Temperaturbereich wurde vom Hersteller mit 20 bis 80°C , die Be- bzw. Entlastungsplateauspannungen (s. Bild 1.1) mit 480 bzw. 135 MPa und die irreversible Dehnung nach einer Totaldehnung von 8% bei 20°C mit 0,2% angegeben. In [23] wurde bei Raumtemperatur nach der konditionierenden Wärmebehandlung eine spannungsinduzierte Martensitbildung bei einer konstanten Zugspannung von ca. 375 MPa gemessen. Mit fortschreitender Martensitbildung und -verformung wurden Dehnungen von ca. 6% erreicht. Bei Entlastung kam es zu einer Rückumwandlung des Martensits in die Austenitphase mit sehr kleinen irreversiblen Dehnungen von ca. 0,04%. Durch DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) wurden in [23] folgende Umwandlungstemperaturen bestimmt:

Bezeichnung	M_S	M_F	A_S	A_F	M_d
T in $^{\circ}\text{C}$	-43	-81	-4	12	105

Tabelle 2.3: Umwandlungstemperaturen von NiTi (Leg. SE 508) nach [23].

2.2 Gefügecharakterisierung

2.2.1 Metallografische Präparation

Zur Darstellung der Mikrostruktur der verwendeten Versuchsmaterialien wurden die Stifte und Scheiben parallel und senkrecht zu der später im tribologischen Versuch belasteten Oberfläche metallografisch präpariert. Dazu wurden die Draht- und Blechmaterialien mit Naßschleifpapier (SiC-Körnung 800, 1200 und 2400) auf einer Schleifmaschine vom Typ ECOMET 3 (Fa. Buehler) angeschliffen und mit Diamantpaste der Körnungen $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ unter Ethanol Kühlung auf einer Poliermaschine PLANOPOL-2 (Fa. Struers) poliert. Die NiTi und Ni-Proben wurden anschließend mit SiO_2 -Suspension (OPS der Fa. Struers) 2 bis 3 Minuten feinpoliert, die Ti-Proben wurden zur Vermeidung von Verformungsschichten 6 bis 7 Stunden mit reiner Tonerde vibrationspoliert (VIBROMET I, Fa. Buehler). Für NiTi und Ti wurde sofort nach dem Schlußpolieren ohne Zwischentrocknung eine Farbniederschlagsätzung nach Escher [182] durchgeführt (Zusammensetzung siehe **Tabelle 2.4**), da aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit beider Materialien eine Korngrenzen- oder Kornflächenätzung kaum zu erreichen war. Bei Anwendung des Farätzverfahrens war zu beachten, daß weder Glasgefäße (Flußsäureentstehung!), noch Metallteile verwendet wurden. Die Ni-Korngrenzen wurden

durch eine Tauchätzung der trockenen Proben nach dem „Fry micro“-Verfahren [183] sichtbar gemacht (Zusammensetzung siehe **Tabelle 2.4**).

Material	Ätzmittelzusammensetzung	Ätzdauer
NiTi, Ti	120 ml dest. H ₂ O, 15 ml konz. HCl, 15 g Na ₂ S ₂ O ₅ (Natriumdisulfid), 10 g K ₂ S ₂ O ₅ (Kaliumdisulfid), 2 g NH ₄ HF ₂ (Ammoniumhydrogenfluorid)	ca. 40 s
Ni	30 cm ³ dest. H ₂ O, 25 cm ³ Ethanol, 40 cm ³ konz. HCl, 5 g CuCl ₂	ca. 10 s

Tabelle 2.4: Zusammensetzung der bei Raumtemperatur verwendeten Ätzmittel nach [182, 183].

Nach erfolgter Ätzung wurden die Proben in destilliertem Wasser und Isopropanol ultraschallgereinigt und im Heißluftstrom getrocknet, wobei bei der Farbniederschlagsätzung hohe Temperaturen auf der Probenoberfläche zu vermeiden waren, um Schädigungen der Ätzmittelschicht zu verhindern.

2.2.2 Bestimmung der Gefügekenngrößen

Die Gefügebilder wurden mit einem Auflichtmikroskop der Fa. Reichert-Jung (Typ POLYVAR 2 MET) aufgenommen. Die Bestimmung der Korngröße erfolgte anschließend nach dem Linienschnittverfahren. Dazu wurde eine Schar von z Geraden der Länge L über die Gefügaufnahme der Vergrößerung V gelegt und die Anzahl der Schnittpunkte n_k mit den Korngrenzen bestimmt. Die mittlere Korngröße d_k berechnet sich dann nach [184] als

$$d_k = \frac{L \cdot z}{V \cdot (n_k - 1)} \quad (1)$$

mit:

- d_k : Korngröße
- L : Länge der Geraden
- z : Anzahl der Geraden
- V : Vergrößerung der Gefügaufnahme
- n_k : Anzahl der Schnittpunkte der Geraden mit den Korngrenzen

Zur Klärung der in den lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen der Materialien NiTi und Ti sichtbaren Strukturen wurden zusätzlich TEM-Untersuchungen an tribologisch unbelasteten NiTi- und Ti-Scheiben sowie einem Ti-Stift durchgeführt. Dazu wurden die Blechproben auf eine Dicke von 150 μm abgeschliffen und runde Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm ausgestanzt. Zur Präparation des Ti-Stiftes wurde dieser in ein Ti-Rohr mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einem Außendurchmesser von 3 mm eingepaßt und aus diesem Verbund ca. 300 μm dicke Scheibchen abgesägt, die anschließend ebenfalls auf eine Dicke von 150 μm abgeschliffen wurden. Die elektrolytische Dünnung erfolgte mit einem Elektrolyten aus 70% Methanol, 20% Ethylenglykol und 10% Perchlorsäure bei einer Temperatur des Elektrolyten von -10°C, bis von der Photoelektrode des Poliergerätes (Typ Tenupol 3, Fa. Struers) ein Loch detektiert wurde. Die Polierspannung betrug beim NiTi 18 bis 20 V bei einem Strom von ca. 160 mA, beim Ti 8 V bei 80 mA. Der durchstrahlbare Lochrand wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop der Fa. Philips (Typ CM 30 ST) bei einer maximalen Beschleunigungsspannung von 300 kV untersucht und Hell- sowie Dunkelfeldaufnahmen angefertigt.

2.2.3 Indenterverfahren

2.2.3.1 Messung mit spitzem Eindringkörper

Die Mikrohärtigkeit der tribologisch unbelasteten Materialien wurde an einem Kleinlasthärteprüfgerät der Firma Shimadzu (Typ HMV-2000) bestimmt. Dazu wurden die Probenoberflächen wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben geschliffen, poliert und gereinigt. Anschließend wurde die Mikrohärtigkeit nach dem Vickersverfahren bei Raumtemperatur unter verschiedenen Lasten (50 mN, 100 mN, 1 N entsprechend HV0,005, HV0,01 und HV0,1) bei einer Haltezeit von 15 s gemessen. Die Berechnung der Vickershärtigkeit HV erfolgte entsprechend [185, 186] nach der Vorschrift

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F_N}{A} = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F_N \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2} \approx 0,1891 \cdot \frac{F_N}{d^2} \quad (2)$$

mit: F_N : aufgebrachte Normalkraft in N
 d : arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in mm

Die Härtewerte stellen Mittelwerte aus mindestens 6 Einzelmessungen dar. Nach den tribologischen Versuchen wurde zusätzlich an ausreichend großen Oberflächenbereichen der verschlissenen Kontaktflächen von Stift und Scheibe die Änderung der Mikrohärtigkeit durch die tribologische Beanspruchung bestimmt. Hierbei wurde die geringstmögliche Last (50 mN) gewählt, um möglichst kleine Eindrücke zu erhalten und so Geometrieinflüsse in rauen Bereichen wie z.B. metallischen Schuppen oder Grundmaterialeinflüsse bei dünnen Schichten zu verringern.

Die Anwendung des Kraft-Eindringtiefe-Verfahrens ermöglichte zusätzlich die Bestimmung der Universalhärtigkeit HU (auch bezeichnet als Härte unter Last, HVL), des reduzierten E-Moduls E_r sowie der elastischen und plastischen Verformungsanteile an den tribologisch unbeanspruchten Scheibenmaterialien. Hierzu stand ein Ultramikrohärteprüfgerät der Firma Fischer ("Fischerscope", Typ H100 VP) zur Verfügung. Belastung und Entlastung erfolgten jeweils in 100 Schritten mit einer Haltezeit von je 0,1 s, die Endkraft betrug 10, 60, 100 bzw. 1000 mN. **Bild 2.1** zeigt eine schematische Darstellung einer Kraft-Eindringtiefe-Kurve.

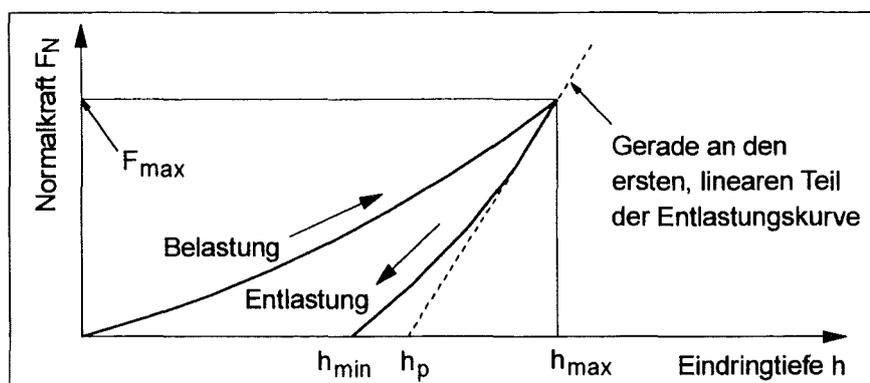


Bild 2.1: Schematische Kraft-Eindringtiefe-Kurve nach [187].

Nach [188, 189] kann aus der am Anfang der Entlastungsphase rein elastischen Werkstoffrückfederung unter der Annahme, daß die Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe in diesem

Bereich konstant bleibt, bei einer Prüfkraft F_N und der zugehörigen Eindringtiefe h der reduzierte E-Modul E_r bestimmt werden. Dabei gilt nach [190]

$$E_r = \frac{dF_N}{dh} \cdot \frac{k'}{h_p} = \frac{E}{1-\nu^2} + \frac{E_i}{1-\nu_i^2} = \frac{E}{1-\nu^2} + \text{konst.} \quad (3)$$

mit:

- E_r : reduzierter Elastizitätsmodul
- $\frac{dF_N}{dh}$: Steigung der Gerade an den ersten, linearen Teil der Entlastungskurve
- h : Eindringtiefe
- h_p : plastische Eindringtiefe
- k' : dimensionsloser Formfaktor, Vickersdiamant: $k' = 0,177$ [188]
- E_i : Elastizitätsmodul des Indenters
- ν_i : Poissonsche Querkontraktionszahl des Indenters
- E : Elastizitätsmodul der Probe
- ν : Poissonsche Querkontraktionszahl der Probe

Die plastische Eindringtiefe h_p ergibt sich hierbei aus der Extrapolation der genannten Ausgleichsgeraden auf eine Kraft von 0 mN als

$$h_p = h_{\max} - \frac{dh}{dF_N} F_{\max} \quad (4)$$

mit:

- h_{\max} : maximale Eindringtiefe bei maximaler Kraft (s. **Bild 2.1**)
- F_{\max} : maximale Kraft

Die Universalhärte HU errechnet sich nach [186, 191] für einen pyramidenförmigen Indenter aus

$$HU = \frac{F_N}{A(h)} = \frac{F_N}{4 \cdot \frac{\sin(\alpha'/2)}{\cos^2(\alpha'/2)} \cdot h^2} \quad (5)$$

mit:

- A : Eindruckoberfläche
- α' : Flächenwinkel des gleichseitigen, pyramidenförmigen Indenters

für die Vickerspyramide mit $\alpha' = 136^\circ$ bei maximaler Normalkraft F_N als

$$HU = \frac{F_N}{26,43 \cdot h_{\max}^2} \quad (6)$$

Um einen Vergleich mit der nach dem konventionellen Verfahren gemessenen Mikrohärtigkeit zu ermöglichen, wird zusätzlich die aus der plastischen Eindringtiefe h_p berechnete plastische Härte H_{plast} angegeben [188]:

$$H_{\text{plast}} = \frac{F_N}{26,43 \cdot h_p^2} \quad (7)$$

Aus dem Vergleich mit Gl. (2) ergibt sich folgende Umrechnungsvorschrift zwischen Vickershärte HV und plastischer Härte H_{plast} :

$$HV = 0,102 \cdot H_{\text{plast}} \quad (8)$$

Die Fläche unter der Belastungskurve (vgl. **Bild 2.1**) kann mit der aufgetragenen Gesamtenergie W_t gleichgesetzt werden. Die freigewordene, elastische Verformungsenergie W_e entspricht dann der Fläche unter der Entlastungskurve. Aus der Differenz beider Energiewerte ergibt sich die plastische Verformungsenergie W_p [192]

$$W_p = W_t - W_e \quad (9)$$

Diese wird meist als prozentualer Anteil an der Gesamtenergie angegeben, um einen vom Absolutbetrag des Energieumsatzes unabhängigen Vergleich der plastischen Eigenschaften verschiedener Materialien zu ermöglichen.

2.2.3.2 Messung mit kugelförmigem Eindringkörper

Zusätzlich zu den Messungen mit einer Diamantpyramide wurde für die Kraft-Eindringtiefe-Messungen am Fischerscope eine Diamantkugel mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Die Messungen wurden bei Normalkräften von 10, 50, 100 und 1000 mN durchgeführt, wobei Be- und Entlastung jeweils in 100 Schritten bei einer Haltezeit von je 0,1 s erfolgten. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die bei den Messungen erzeugte maximale Hertzsche Pressung der bei den mikrotribologischen Untersuchungen zu Versuchsbeginn vorliegenden max. Hertzschen Pressung angenähert werden kann. Aufgrund der geringen Eindringtiefen sind Messungen im oberflächennahen Bereich möglich. Die maximale Hertzsche Pressung eines kugelförmigen Körpers in elastischem Kontakt mit einer ebenen Probe mit gleichen Materialkenngrößen berechnet sich nach Hertz wie folgt [193]:

$$p_{\text{max}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot F_N \cdot E^2}{R'^2 \cdot (1 - \nu^2)^2}} \quad (10)$$

mit:

- p_{max} : Maximale Hertzsche Pressung für System Kugel-Scheibe
- F_N : Normalkraft
- R' : Krümmungsradius des kugelförmigen Körpers
- ν : Poissonsche Querkontraktionszahl

Soll, wie im Falle der Kraft-Eindringtiefe-Messungen am Fischerscope, die max. Hertzsche Pressung zwischen einer Kugel und einer Scheibe für ungleiche Materialpaarungen (Fremdpaarung) berechnet werden, so ist der E-Modul des Gegenkörpers wie folgt zu berücksichtigen [193]:

$$P_{\max} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot F_N \cdot E_1^2 \cdot E_2^2}{[R'(1-\nu^2) \cdot (E_1 + E_2)]^2}} \quad (11)$$

- E_1 : Elastizitätsmodul des Grundkörpers bzw. der Probe
 E_2 : Elastizitätsmodul des Gegenkörpers bzw. des Indenters
 R' : Krümmungsradius des Gegenkörpers bzw. des Indenters

Für die Querkontraktionszahl ν wird einheitlich $\nu = 0,3$ angesetzt [193].

Der reduzierte E-Modul E_r (vgl. Kapitel 2.2.3.1) berechnet sich aus der gemessenen Last-Eindringtiefe-Kurve wie folgt [188]:

$$E_r = \frac{F_N}{2 \cdot F_{\max} \cdot \sqrt{h_p(2R' - h_p)}} \cdot \frac{dF_N}{dh} \quad (12)$$

Auch hier können aus dem ersten Teil der Gleichung (5) die Universalhärte H_U sowie die plastische Härte H_{plast} berechnet werden als

$$H_U = \frac{F_N}{2 \cdot \pi \cdot R' \cdot h_{\max}} \quad \text{bzw.} \quad (13)$$

$$H_{\text{plast}} = \frac{F_N}{2 \cdot \pi \cdot R' \cdot h_p} \quad (14)$$

Die Berechnungsvorschriften für h_p , W_e , W_p und W_e bleiben im Vergleich zu spitzen Eindringkörpern gleich.

2.3 Oberflächencharakterisierung

2.3.1 Profilometrie

Für die profilometrischen Untersuchungen stand ein Oberflächentastschnittgerät (Fa. Hommel, Typ T4000) mit einer Diamantspitze (Spitzenradius $5 \mu\text{m}$) zur Verfügung. Zur Charakterisierung der Stiftgeometrie vor den tribologischen Versuchen wurde die Stiftkopfkrümmung bei einer Tastlänge von $0,5 \text{ mm}$ und einer Tastgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mm/s}$ aufgezeichnet. Dazu wurde zuerst die höchste Stelle des Stiftkopfes auf eine Tasthöhe von 48% justiert und anschließend zwei um 90° zueinander versetzte Linienscans, im Abstand von $0,25 \text{ mm}$ von der höchsten Stelle beginnend, durchgeführt. Für die Bestimmung der Rauheitskennwerte R_a (arithmetischer Mittenrauhwert) und R_z (maximale Rauhtiefe) der Scheiben war die laterale Auflösung des Profilometers nicht ausreichend, so daß diese in einem Rasterkraftmikroskop (AFM) unter Verwendung einer Si-Spitze bei einer Profillänge von $0,15 \text{ mm}$ ermittelt wurden. Rauheitsmessungen an den Stiftköpfen waren aufgrund der geringen Größe der Stifte und starken Krümmung der Oberflächen nicht sinnvoll, aufgrund der gleichen Probenvorbereitung (s. Kap. 2.4.1) kann jedoch von ähnlichen Werten wie bei den Scheiben ausgegangen werden.

Nach den tribologischen Versuchen wurden die Durchmesser der Verschleißflächen der Stifte auf gleiche Weise bestimmt, wobei der Startpunkt der Linienscans hier durch optische Vorjustierung festgelegt wurde. Aus dem direkten Vergleich mit den vor den tribologischen Versuchen aufgenommenen Linienscans konnten die linearen Verschleißbeträge $W^*_{i,P}$ der Stifte berechnet werden. Die linearen Verschleißbeträge der Scheiben $W^*_{i,D}$ wurden bei einer Tastlänge von 0,5 bzw. 1 mm und einer Tastgeschwindigkeit von 0,1 mm/s durch 4 um jeweils 90° zueinander versetzte Linienscans gemessen.

2.3.2 Augerelektronenspektroskopie

Die augerelektronenspektroskopischen (AES) Messungen wurden an einem Scanning Auger Multiprobe Spektrometer (Fa. Physical Electronics, Typ PHI 600) mit LaB_6 -Kathode bei einer Anregungsspannung von 10 kV durchgeführt. Die Oberfläche wurde zuerst durch Punktanalysen bei einem Strahlstrom von 50 nA charakterisiert und Bilder mit Sekundärelektronen angefertigt. Die maximale laterale Auflösung für die SE-Aufnahmen betrug 20 nm, bei AES-Messungen wurde eine Auflösung von 100 nm erreicht, womit orts aufgelöste Messungen in den Verschleißflächen möglich waren. Die Austrittstiefe der Augerelektronen beträgt ca. 0,3 bis 3 nm [194]. Anschließend wurden die Oberflächenbereiche mit einem Xenon-Ionenstrahl abgetragen (Ionenenergie 3 kV, Kippwinkel 30°), wobei sich die angegebenen Abtragsraten auf eine Normierung mit metallischem NiTi beziehen. Der Meßfehler für die Tiefenangaben betrug hierbei ca. 100%. Die Wahl der Ionenart und der Sputterparameter resultierte aus Überlegungen, Durchmischungen der in den Oberflächenbereichen vorliegenden Atomarten, Oxidreduktionen sowie sogenannte "preferential sputtering"-Effekte, die besonders beim Ti- und NiO-Abtrag durch Argon-Ionen als kritisch anzusehen sind und zur Segregation eines Elementes in der Oberfläche führen können, zu minimieren [195 - 197]. Während des Sputtervorganges wurde die Änderung der chemischen Zusammensetzung durch Tiefenprofile bei einem Strahlstrom von 500 nA registriert. Der Meßfleckdurchmesser betrug hierbei ca. 1 µm, um ausreichende Zählraten zu erreichen. Die Quantifizierung erfolgte nach einer Kalibrierung mit Hilfe von NiO-, TiO- und TiO₂- sowie NiTi-Standards. Die Quantifizierung der Standards diente zusätzlich dazu, eine durch den Elektronenstrahl erzeugte mögliche Reduzierung der gemessenen Oxide zu berücksichtigen und eine stöchiometrische Abschätzung zu ermöglichen. Die erreichte Genauigkeit betrug damit bei den metallischen Elementen ± 2%, bei den oxidischen Anteilen aufgrund von Aufladungseffekten ± 10%. Nach Beendigung des Abtrages wurden erneut Punktanalysen angefertigt und in besonderen Fällen Elementverteilungsbilder (Maps) aufgenommen.

2.3.3 ESCA-Untersuchungen

Zur Absicherung der durch AES-Messungen gefundenen oberflächenspektrometrischen Ergebnisse wurden an einem tribologisch beanspruchten NiTi-Probenpaar innerhalb und außerhalb der Verschleißflächen ESCA-Messungen (Elektronenspektroskopie für chemische Analyse) an einem PHI-ESCA-Gerät des Typs 5600 ci durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglicht bei ausreichend hoher Zählrate der entstehenden Photoelektronen eine Bestimmung des Bindungszustandes der auf den Oberflächen vorliegenden Elemente. Auf einen Abtrag der Oberfläche mit der vorhandenen Argonionenquelle wurde verzichtet, da es durch den Beschuß mit Argonionen bekanntermaßen zu einer Reduzierung der Titanoxide zu Suboxiden kommt [116, 195]. Die Meßdaten der durch Anregung mit Al K_α-Strahlung austretenden Photoelek-

tronen wurden integral über eine Analysenfläche mit ca. 120 μm (Analyse auf der Stiftkontaktfläche und auf der Verschleißspur der Scheibe) bzw. 800 μm (tribologisch unbeanspruchter Bereich der Scheibe) Durchmesser gemittelt. Da eine stärkere Fokussierung keine ausreichende Intensität innerhalb einer tragbaren Meßzeit ergab, war eine Mikrobereichsanalyse mit diesem Verfahren nicht möglich. Die Informationtiefe der ESCA entspricht mit bis zu 5 nm in etwa der Austrittstiefe der Augerelektronen [194, 198]. Zunächst wurden bei einer Paßenergie der Elektronen im Analysator von 187,85 eV Übersichtsspektren zur Identifikation der vorliegenden Elemente aufgenommen, wobei aus den Peakflächen nach Abzug des Untergrundes mit Hilfe gespeicherter Empfindlichkeitsfaktoren die Atomkonzentrationen der Elemente mit einem Fehler von ca. 10 bis 20% bestimmt wurden. Anschließend wurden die betreffenden Elementlinien zur chemischen Spezifikation in Spektrenfenstern mit einem Multiplexverfahren hochaufgelöst gemessen. Hierbei betrug die Paßenergie der Elektronen im Analysator 23,5 eV.

2.4 Tribologische Untersuchungen

2.4.1 *Probenvorbereitung*

Die scheibenförmigen Grundkörper mit einem Durchmesser von 10 mm wurden aus den Ausgangsblechen mittels Nd:YAG-Laserstrahlung ausgeschnitten. Dabei wiesen die NiTi- und Ni-Bleche eine Dicke von ca. 0,5 mm und die Ti-Bleche von ca. 1 mm auf. Im Anlieferungszustand auf den Oberflächen vorhandene Oxidschichten wurden vor den tribologischen Versuchen im Naßschleifverfahren mit SiC-Papier der Körnungen 600, 800, 1200, 2400 und 4000 entfernt und die Oberfläche mit Diamantpaste bis 1 μm Körnung poliert. Zur Vermeidung von Kanteneffekten bei der tribologischen Beanspruchung wurden die Stiftproben an der im Versuch der Scheibe zugewandten Seite ballig (Krümmungsradius 0,45 mm) geschliffen und danach ebenfalls mit Diamantpaste bis 1 μm Körnung poliert. Anschließend wurden die Scheiben mit einer SiO₂-Suspension (MASTERMET der Fa. Buehler, Körnung ca. 0,25 μm) und die Stifte mit Diamantpaste der Körnung 0,25 μm feinpoliert. Die Proben wurden nacheinander im Ultraschallbad, mit destilliertem Wasser sowie mit Ethanol gereinigt und im Heißluftstrom getrocknet. Die Geometrie der Stifköpfe wurde durch lichtmikroskopische Aufnahmen bei 50- und 320-facher Vergrößerung dokumentiert und aus diesen Aufnahmen der Krümmungsradius der erzeugten, halbkugelförmigen Oberflächen bestimmt. Kurz vor dem Einbau ins Mikrotribometer wurde zur Vermeidung von Kontaminationen mit hochreinem Aceton ultraschallgereinigt und wiederum im Heißluftstrom getrocknet. Eine Kontrolle durch AES bestätigte, daß durch diese Vorbehandlung verunreinigungsfreie Oberflächen erzeugt wurden.

2.4.2 *Tribosystem*

Die tribologischen Untersuchungen wurden in einem nach dem Stift-auf-Scheibe-Prinzip arbeitenden Mikrotribometer durchgeführt, dessen schematischer Aufbau in **Bild 2.2** dargestellt ist.

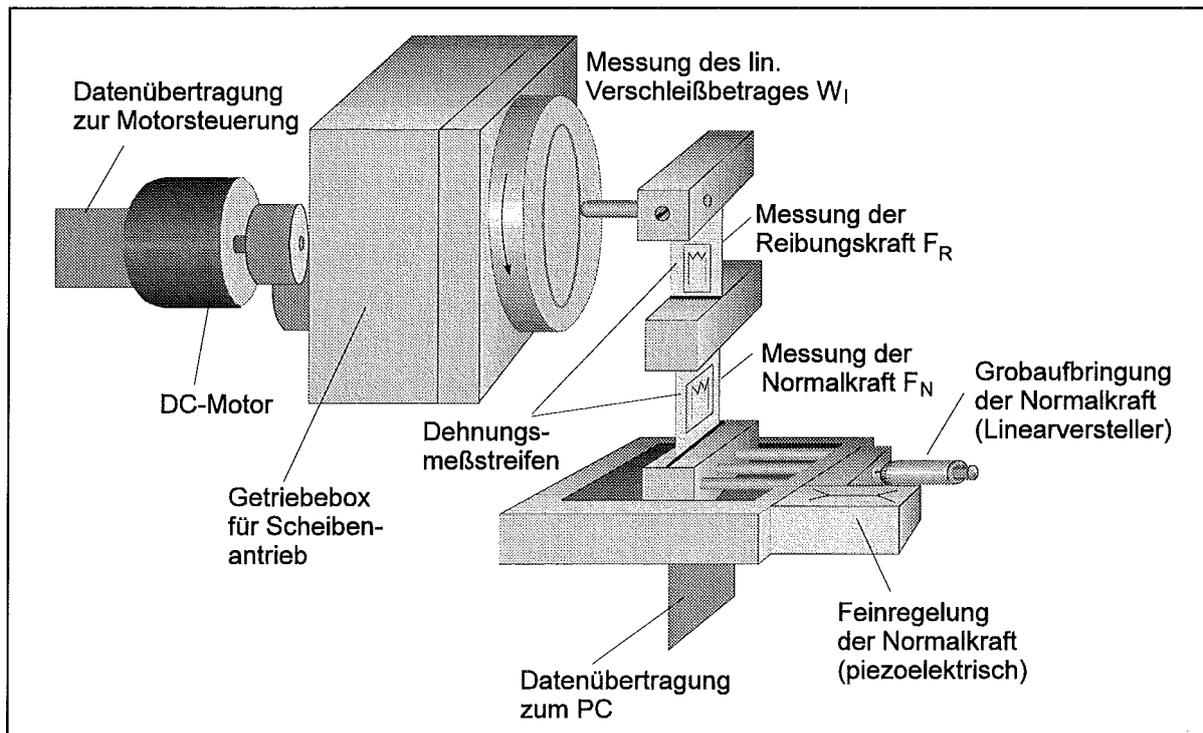


Bild 2.2: Schematische Darstellung des Mikrotribometers.

Die Geometrie der Kontaktstelle mit Angabe der verwendeten Versuchsparameter ist in **Bild 2.3** ersichtlich.

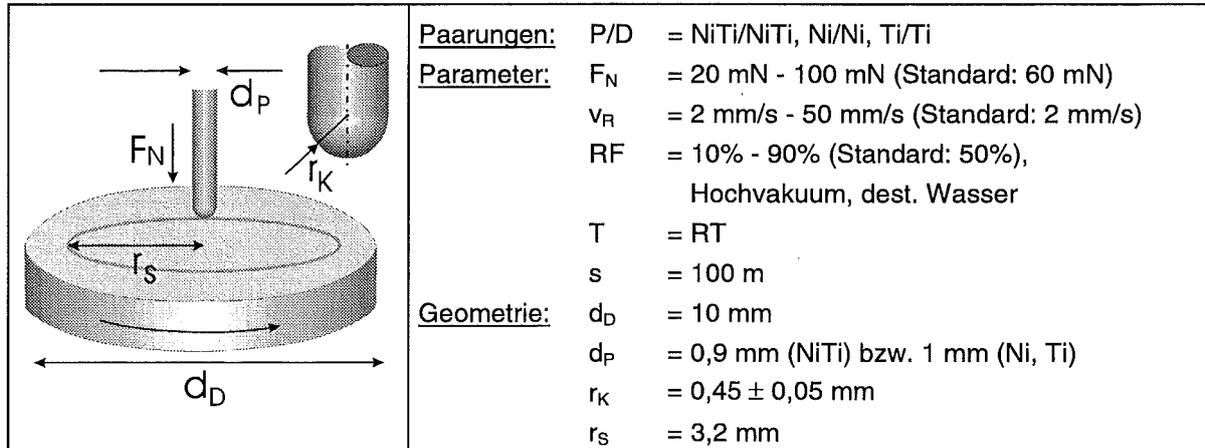


Bild 2.3: Schematische Darstellung des verwendeten Tribosystems mit Versuchsparametern (P: Stift, D: Scheibe; die Scheibe befand sich bei den Untersuchungen zum Einfluß der Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit und Luftfeuchte in vertikaler sowie bei Zugabe von dest. Wasser und in Hochvakuum in horizontaler Lage).

Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter ungeschmierter, einsinniger Gleitbeanspruchung auf einem konstanten Spurdurchmesser von 6,4 mm. Der Stift wurde durch eine Piezolinearregelung (s. **Bild 2.2**) mit konstanter Normalkraft F_N gegen die Scheibe gepreßt. Mit Ausnahme der Stoppversuche und eines Normalkrafttrampenversuches, die zur Klärung bestimmter Phänomene dienen sollten, wurde bei allen Versuchsläufen ein Gleitweg

von $s = 100$ m durchlaufen. Für alle untersuchten Materialpaarungen wurde der Einfluß der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit sowie der relativen Luftfeuchte auf das Reibungs- und Verschleißverhalten untersucht. Die Variation der Normalkraft erfolgte zwischen $F_N = 20$ und 100 mN bei einer konstanten Gleitgeschwindigkeit im Spurradius von $v_R = 2$ mm/s. Die relative Feuchte wurde hierbei durch Einblasen von trockener bzw. feuchter Luft in die Probenkammer konstant auf $RF = 50\%$ eingestellt. Bei einer konstanten Normalkraft von $F_N = 60$ mN und konstanter relativer Feuchte von $RF = 50\%$ wurde eine Gleitgeschwindigkeitsvariation mit Versuchsläufen bei $v_R = 2, 10, 20, 35$ und 50 mm/s durchgeführt. Zur Bestimmung des Einflusses der relativen Luftfeuchte auf das tribologische Verhalten wurde diese im Bereich von $RF = 10$ bis 90% in Schritten von jeweils 20% variiert. Zusätzlich wurden Messungen unter Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone durchgeführt. Die Bauweise des Mikrotribometers ermöglichte außerdem den Einbau in die Kammer eines Rasterelektronenmikroskopes (Typ JSM 840 der Fa. Jeol), womit Messungen im Hochvakuum (10^{-3} Pa = 10^{-5} mbar) bei einer in-situ-Beobachtung der Kontaktstelle zwischen Stift und Scheibe möglich waren. Die Normalkraft betrug hierbei ebenfalls $F_N = 60$ mN, die Gleitgeschwindigkeit $v_R = 2$ mm/s.

2.4.3 Versuchsauswertung

Während der tribologischen Versuche wurden kontinuierlich die Reibungs- und Normalkraft über Dehnungsmeßstreifen gemessen sowie die Position des Stiftkopfes relativ zur Scheibenoberfläche aus der Summe der Auslenkungen des Normalkraft-Dehnungsmeßstreifens und der Piezokeramik (s. Bild 2.2) berechnet. Die Meßdaten wurden mit dem Meßdatenerfassungsprogramm LabView für Windows 3.1 aufgezeichnet und daraus die Reibungszahl μ und der lineare Verschleißbetrag W_l , als Summe der linearen Verschleißbeträge von Stift und Scheibe, berechnet und grafisch dargestellt. In **Bild 2.4** ist eine typische Reibungszahlkurve in Abhängigkeit vom Gleitweg schematisch dargestellt.

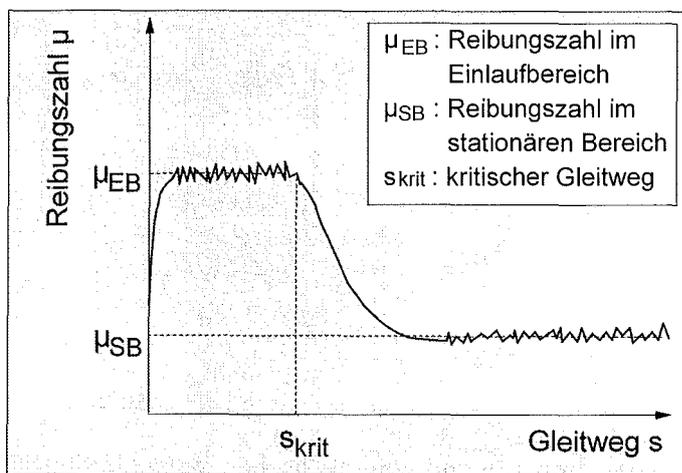


Bild 2.4: Schematische Darstellung einer Reibungszahlkurve mit Parameterdefinition.

Zur Quantifizierung wurden folgende Parameter definiert:

- μ_{EB} : Reibungszahl des Einlaufbereiches
- μ_{SB} : Reibungszahl im stationären Bereich
- s_{krit} : kritischer Gleitweg, bei dem der Übergang der Reibungszahl vom Einlaufbereich in den stationären Bereich stattfand

Nach Versuchsende wurden zur Bestimmung der Verschleißerscheinungsformen sekundärelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Jeol (Typ JSM 840) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Arbeitsabstand von 38 mm angefertigt. Zur Verstärkung der Topografieeffekte an Oberflächenrauheiten wurden die Proben dabei um 60 Grad gekippt.

Aus den mittels Profilometrie gemessenen linearen Verschleißbeträgen der Stifte $W_{1,P}^*$ (s. Kap. 2.3.1) wurden die volumetrischen Verschleißbeträge $W_{V,P}^*$ entsprechend **Bild 2.5** berechnet als

$$W_{V,P}^* = \frac{\pi \cdot W_{1,P}^{*2} \cdot (3 \cdot r_K - W_{1,P}^*)}{3} \quad (15)$$

$W_{V,P}^*$: Volumetrischer Verschleißbetrag des Stiftes

$W_{1,P}^*$: Linearer Verschleißbetrag des Stiftes

r_K : Stiftkopfkrümmungsradius

Analog dazu berechnet sich der volumetrische Verschleißbetrag der Scheiben aus

$$W_{V,D}^* \approx \frac{4}{3} \cdot b_s \cdot W_{1,D}^* \cdot \pi \cdot r_s \quad (16)$$

$W_{V,D}^*$: Volumetrischer Verschleißbetrag der Scheibe

$W_{1,D}^*$: Linearer Verschleißbetrag der Scheibe (Spurtiefe)

b_s : Spurbreite

r_s : Spurradius

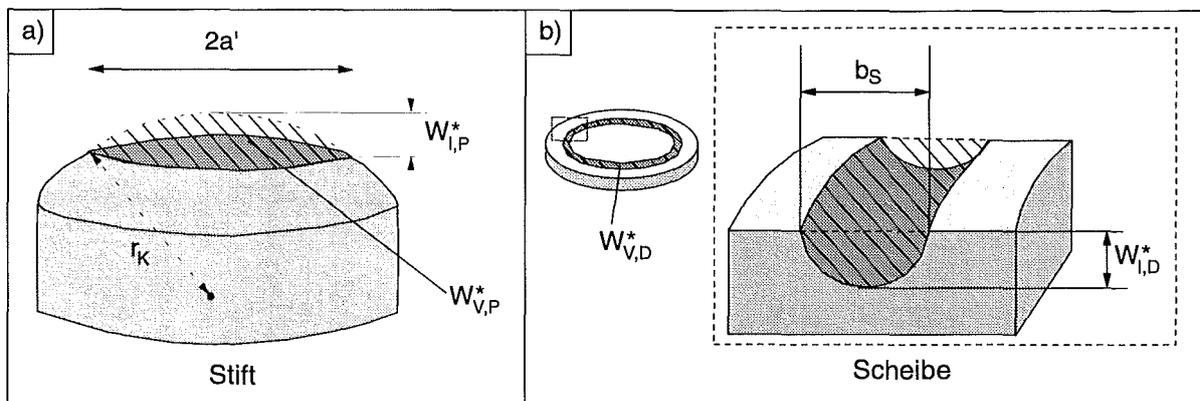


Bild 2.5: Schematische Darstellung der linearen und volumetrischen Verschleißbeträge der a) Stifte ($W_{1,P}^*$, $W_{V,P}^*$) und b) Scheiben ($W_{1,D}^*$, $W_{V,D}^*$).

3 Versuchsergebnisse

3.1 Werkstoffeigenschaften

3.1.1 Gefüge

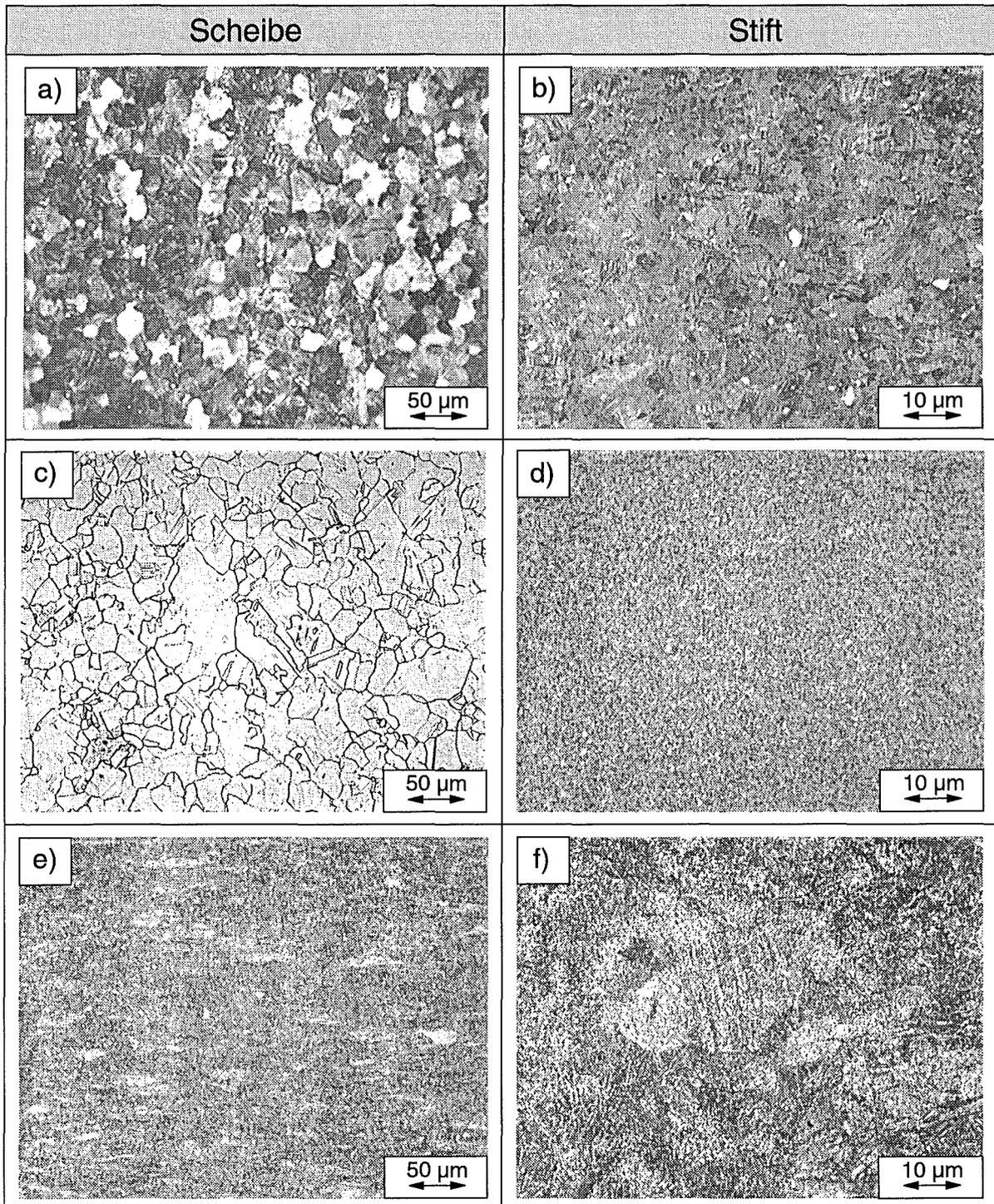


Bild 3.1: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von a), b) NiTi, c), d) Ni und e), f) Ti für a), c), e) Scheibe und b), d), f) Stift.

In **Bild 3.1** sind lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der als Scheiben- und Stiftmaterialien eingesetzten NiTi-, Ni- und Ti-Werkstoffe dargestellt.

Beide NiTi-Legierungen lagen bei Raumtemperatur in der kubisch-raumzentrierten Austenitphase vor (Typ CsCl, B2). Das Blechmaterial (Leg. SE 508) wies eine mittlere Korngröße von 15 µm auf (**Bild 3.1a**), eine ausgeprägte Walztextur lag nicht vor. Die Korngröße des Drahtmaterials (Leg. BB) betrug ca. 3 µm (**Bild 3.1b**). Vereinzelt waren bei beiden Werkstoffen in den austenitischen Körnern im Lichtmikroskop hell erscheinende Ausscheidungen sowie eine innere zeilenförmige Struktur sichtbar, wobei in beiden Fällen keine Vorzugsorientierung feststellbar war (**Bild 3.1a und b**).

Die kubisch-flächenzentrierten Nickelproben wiesen als Blechmaterial eine mittlere Korngröße von ca. 25 µm auf (**Bild 3.1c**), als Drähte von ca. 1,5 µm (**Bild 3.1d**).

Beide Titanwerkstoffe lagen in der hexagonalen α -Phase vor. Das Gefüge des Blechmaterials war stark kaltverformt, so daß sich seine mittlere Korngröße lichtmikroskopisch nicht bestimmen ließ. Auf der farbgeätzten Oberfläche zeigten sich weiße, schlierenförmige Inseln mit einer deutlichen Vorzugsorientierung in Walzrichtung (**Bild 3.1e**). Das Drahtmaterial besaß eine mittlere Korngröße von ca. 10 bis 15 µm und wies Zwillingsbildung auf (**Bild 3.1f**).

In **Bild 3.2a** ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der zeilenförmigen Strukturen in den austenitischen Körnern des NiTi-Blechmaterials bei höherer Vergrößerung dargestellt. Zur Klärung dieser Strukturen wurden zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen durchgeführt (**Bild 3.2b**).

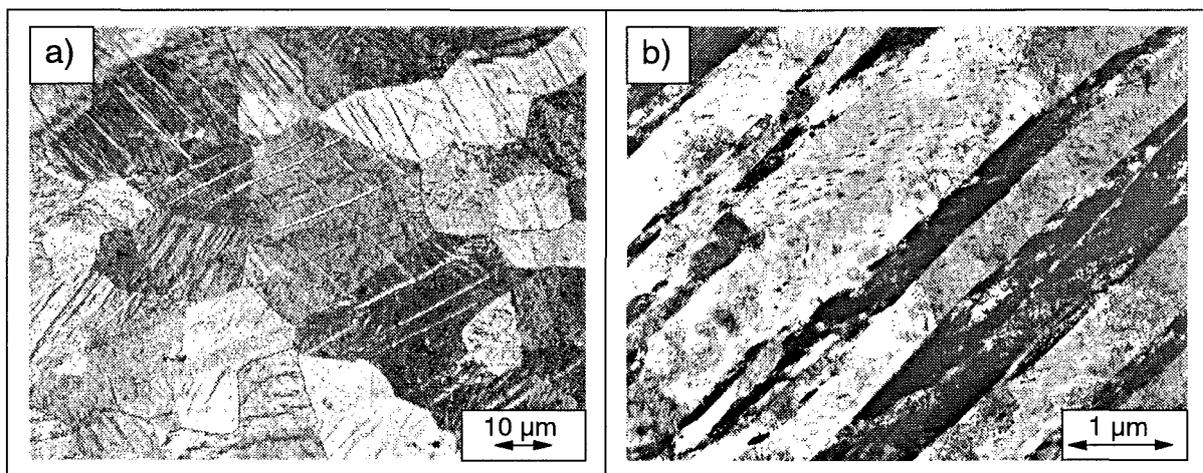


Bild 3.2: a) Lichtmikroskopische und b) TEM-Aufnahme des Gefüges des NiTi-Blechmaterials.

Die in **Bild 3.2a** sichtbaren zeilenförmigen Strukturen wurden als lattenartige Aufreihung von Subkörnern im Austenitgefüge bestimmt (**Bild 3.2b**). Innerhalb dieser Strukturen waren keine Martensitphasenanteile nachweisbar. Die im Lichtmikroskop hell erscheinenden Ausscheidungen wurden durch Elektronenbeugung und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) als kubisch flächenzentrierte Ti_2Ni -Phase identifiziert. Die Versetzungen waren größtenteils in Bändern angeordnet, in versetzungsärmeren Bereichen wurden linsenförmige, orientierte, kohärent im NiTi-Gitter gebundene rhomboedrische Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen mit einer mittleren

Größe von ca. 100 nm gefunden, die sich durch die Wärmebehandlung bei 550°C gebildet hatten.

Zur Bestimmung der Korngröße des kaltverformten Gefüges der Ti-Scheiben sind in **Bild 3.3** TEM-Aufnahmen eines Ti-Blechtes dargestellt.

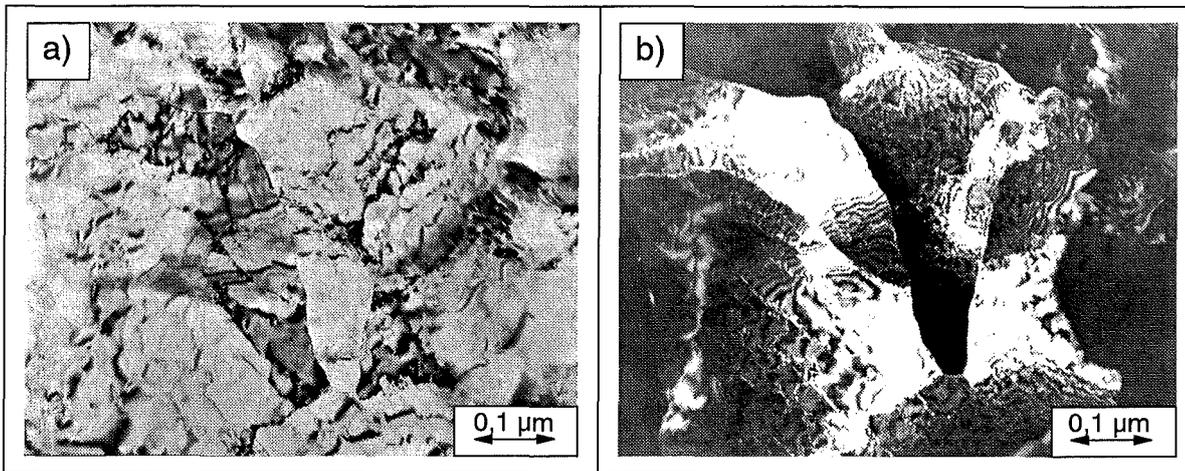


Bild 3.3: TEM-Aufnahmen des kaltverformten Gefüges einer Ti-Scheibe im a) Hellfeld und b) Dunkelfeld.

Die mittlere Korngröße der Ti-Bleche wurde aus den TEM-Aufnahmen als ca. 0,2 bis 1 µm bestimmt. Das kaltverformte Gefüge wies eine hohe Versetzungsdichte auf. Fremdphasen oder Oxideinschlüsse in der Matrix wurden nicht nachgewiesen. Während der TEM-Präparation kam es jedoch sehr schnell zum Aufwachsen von TiO₂-Schichten auf den Proben.

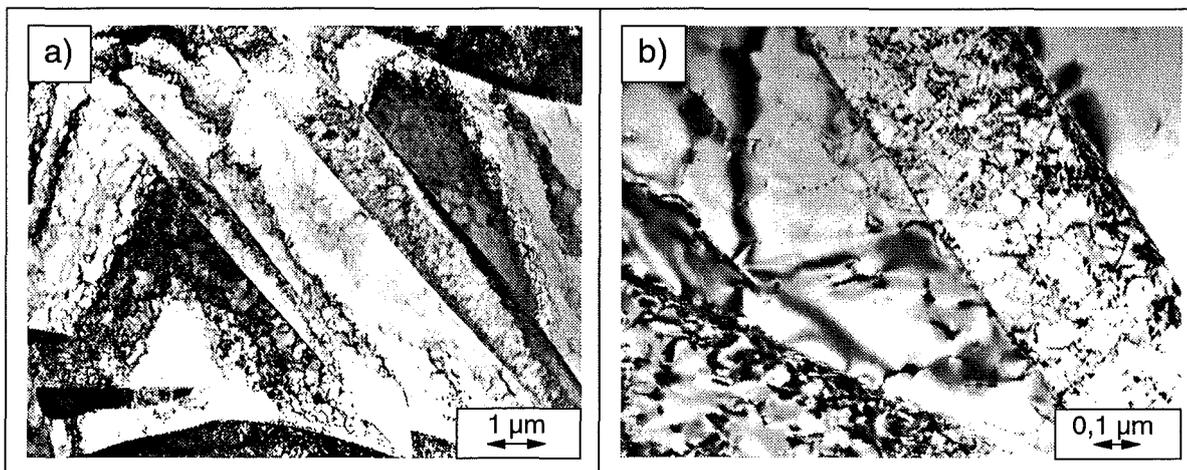


Bild 3.4: TEM-Aufnahmen des kaltverformten Gefüges eines Ti-Stiftes.

TEM-Aufnahmen des kaltverformten Gefüges des Ti-Drahtmaterials sind in **Bild 3.4** dargestellt. **Bild 3.4a** zeigt deutlich Verformungszwillinge in einem Ti-Korn mit mittleren Zwillingsbreiten von ca. 0,5 bis 1 µm. In **Bild 3.4b** ist erkennbar, daß an den Zwillingsgrenzen und im Zwillingsinneren eine hohe Versetzungsdichte, zum Teil mit Versetzungszellbildung, vorlag. Die mittlere Größe der Versetzungszellen betrug ca. 50 bis 100 nm.

3.1.2 Mikrohärte

Bild 3.5 gibt die bei Raumtemperatur an den tribologisch unbelasteten NiTi-, Ni- und Ti-Werkstoffen nach der Probenpräparation bestimmten Vickershärten in Abhängigkeit von der aufgetragenen Belastung wieder. Die Meßwerte stellen Mittelwerte aus ca. 10 Einzelmessungen dar, wobei die Standardabweichung in allen Fällen ca. $\pm 3\%$ betrug.

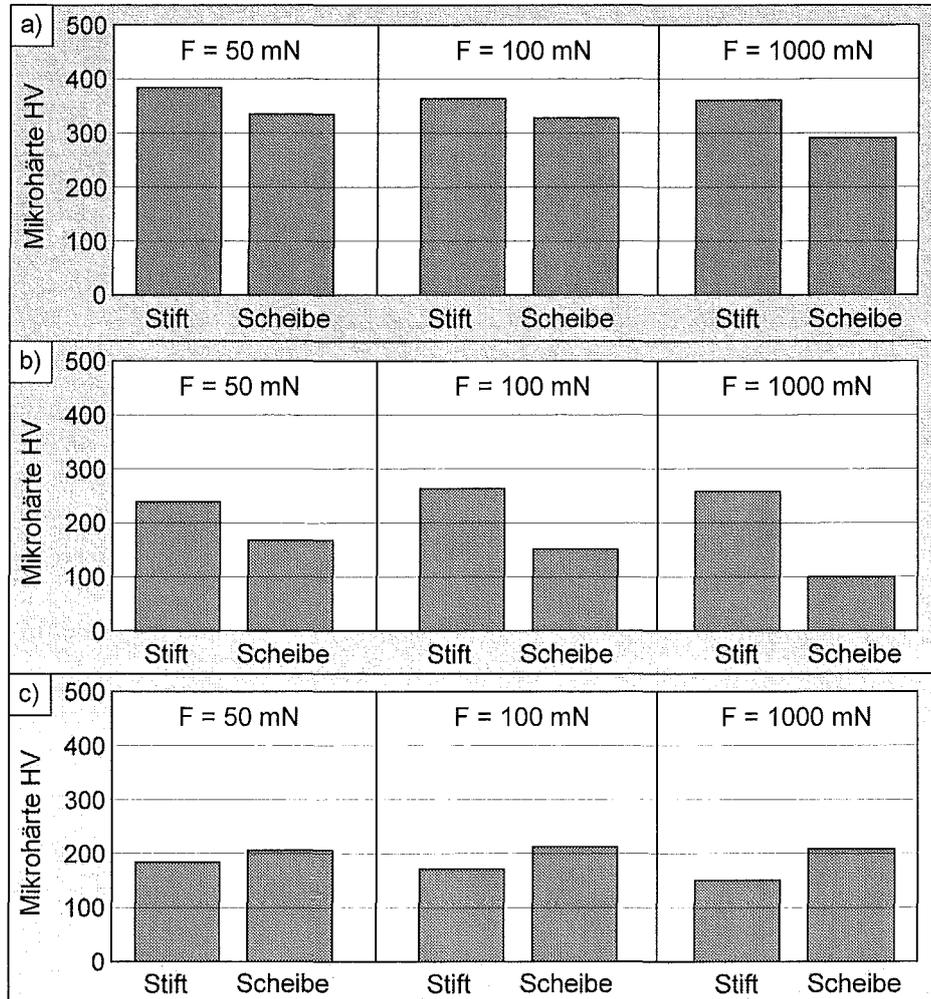


Bild 3.5: Mikrohärte HV_{0,005}, HV_{0,01} und HV_{0,1} der Versuchsmaterialien a) NiTi, b) Ni und c) Ti für Stift und Scheibe.

Bei der kleinsten Prüflast $F = 50 \text{ mN}$ wurde für den NiTi-Stift eine Mikrohärte von 385 HV_{0,005} und für die NiTi-Scheibe etwas kleinere Werte von 336 HV_{0,005} bestimmt (**Bild 3.5a**). Mit steigender Last nahmen beide Härtewerte ab, so daß bei der höchsten Prüfkraft von $F = 1 \text{ N}$ für den Stift eine um 6% verringerte Mikrohärte von 360 HV_{0,1} und für die Scheibe ca. 14% kleinere Werte von 290 HV_{0,1} gemessen wurden.

Der Ni-Stift besaß bei $F = 50 \text{ mN}$ eine Härte von 240 HV_{0,005} (**Bild 3.5b**) und war damit ca. 38% weicher als der NiTi-Stift. Bei höheren Prüfkraften wurde ein Anstieg des Härtewertes um ca. 8% auf 260 HV_{0,1} beobachtet. Die Ni-Scheibe war mit 170 HV_{0,005} ca. 30% weicher als der Ni-Stift und wies damit die insgesamt geringste Härte auf, die um ca. 50% unter dem für die NiTi-Scheibe gemessenen Wert lag. Mit zunehmender Prüfkraft war zusätzlich eine deutliche Verringerung der Härte erkennbar und bei $F = 1 \text{ N}$ wurden mit 100 HV_{0,1} nur noch 60% des bei $F = 50 \text{ mN}$ bestimmten Wertes gemessen.

Der Ti-Stift wies mit 185 HV_{0,005} von allen Drahtmaterialien die geringste Härte auf, die im Vergleich zum NiTi-Stift um ca. 50% und gegenüber dem Ni-Stift um ca. 30% verringert war (**Bild 3.5c**). Bei höheren Prüfkraften wurden kleinere Mikrohärten gemessen, die bei $F = 1 \text{ N}$ mit 150 HV_{0,1} ca. 80% des bei $F = 50 \text{ mN}$ gemessenen Wertes erreichten. Dagegen war die Mikrohärtigkeit des Scheibenmaterials nahezu unabhängig von der aufgetragenen Prüfkraft. Im Gegensatz zu den beiden anderen Materialien war das Ti-Blechmaterial etwas härter als der für die Ti-Stifte verwendete Draht. Bei $F = 50 \text{ mN}$ wurde mit 207 HV_{0,005} im Vergleich zur NiTi-Scheibe ein um 40% kleinerer und gegenüber der Ni-Scheibe ein ca. 20% höherer Härtewert gemessen.

3.1.3 Elastisch-plastische Eigenschaften nach dem Indenterverfahren

In **Bild 3.6** sind die Kraft-Eindringtiefe-Kurven der untersuchten Scheibenmaterialien für maximale Normalkräfte $F_{\max} = 10, 60, 100$ und 1000 mN , gemessen mit einem Vickersdiamanten auf den polierten Oberflächen (s. Kap. 2.2.1) mit einem R_a -Wert von $(0,007 \pm 0,002) \mu\text{m}$, dargestellt.

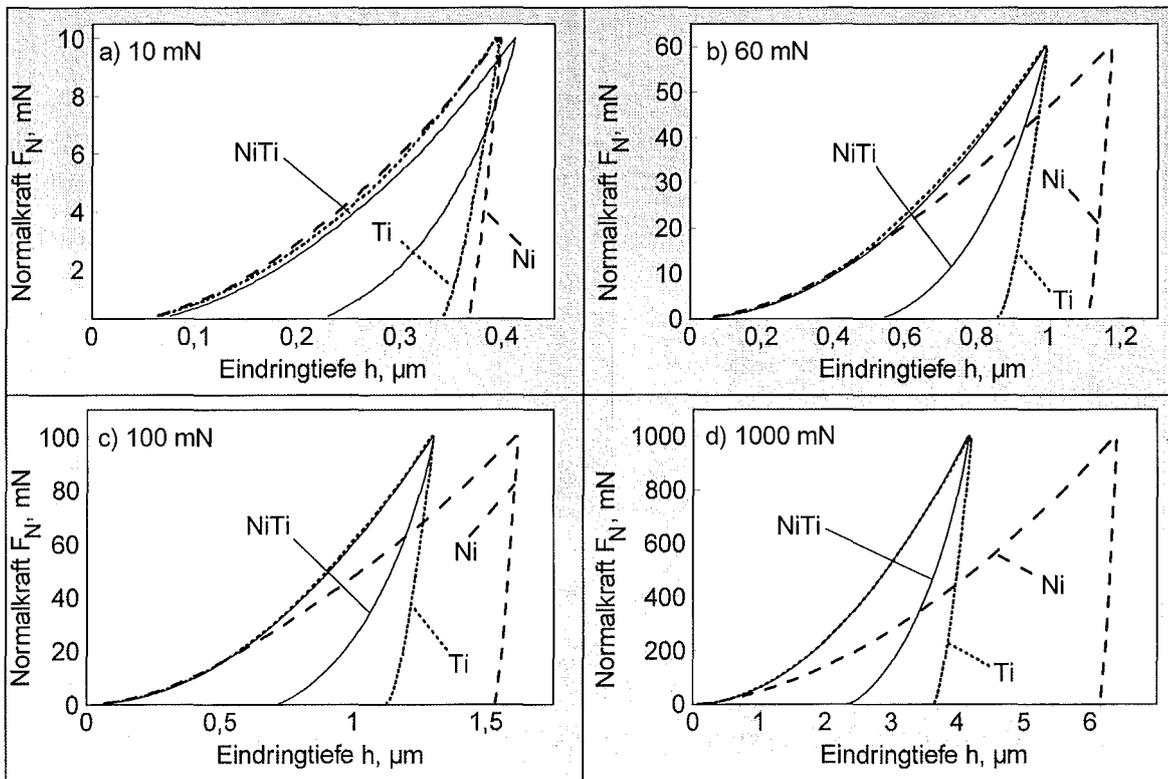


Bild 3.6: Über 5 Einzelmessungen gemittelte Kraft-Eindringtiefe-Kurven für NiTi, Ni und Ti bei Endkräften von a) $F_{\max} = 10 \text{ mN}$, b) $F_{\max} = 60 \text{ mN}$, c) $F_{\max} = 100 \text{ mN}$ und d) $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$; Indenter: Vickersdiamant.

Es zeigte sich, daß für Endkräfte $F_{\max} \geq 60 \text{ mN}$ die Belastungsäste der Kraft-Eindringtiefe-Kurven für NiTi und Ti annähernd identische Verläufe aufwiesen, während Ni um ca. 20 bis 50% größere maximale Eindringtiefen h_{\max} erreichte (**Bilder 3.6** und 2.1). Für alle drei Materialien nahm die maximale Eindringtiefe mit steigender maximaler Normalkraft F_{\max} zu. Bei Entlastung zeigte NiTi im Vergleich zu Ni und Ti die kleinste minimale Eindringtiefe h_{\min} (**Bild 2.1**), die

von $h_{\min} = 0,22 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ auf $h_{\min} = 2,3 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ anstieg. Ni wies mit $h_{\min} = 0,37 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ bis $h_{\min} = 6,2 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ die größten minimalen Eindringtiefen auf. Die minimalen Eindringtiefen des Ti-Materials lagen für alle gemessenen Normalkräfte zwischen den Werten für NiTi und Ni. Während die Entlastungskurven für Ni einen annähernd linearen Verlauf aufwiesen, wichen die Kurven für Ti geringfügig und für NiTi stark zu kleinen Eindringtiefen hin von der Linearität ab, so daß sich besonders für NiTi große Differenzen zwischen der maximalen und minimalen Eindringtiefe ergaben.

Die zugehörigen Verläufe der plastischen Härte H_{plast} (vgl. Kap. 2.2.3.1. Gl. (7)), aufgetragen über der Eindringtiefe h , sind in **Bild 3.7** dargestellt.

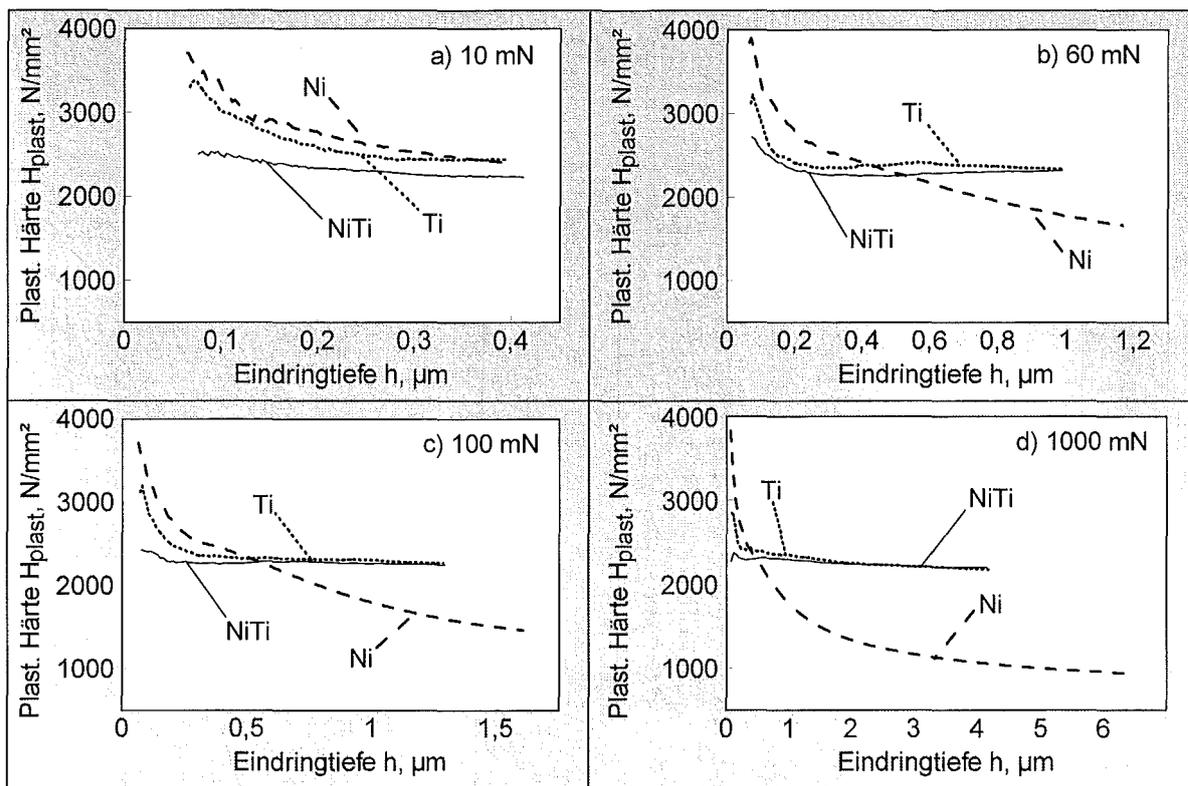


Bild 3.7: Plastische Härte H_{plast} in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für NiTi, Ni und Ti bei Endkräften von a) $F_{\max} = 10 \text{ mN}$, b) $F_{\max} = 60 \text{ mN}$, c) $F_{\max} = 100 \text{ mN}$ und d) $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$, gemittelt über 5 Einzelmessungen; Indenter: Vickersdiamant.

Bei kleiner Normalkraft $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ zeigten alle drei Materialien mit steigender Eindringtiefe abfallende Werte der plastischen Härte (**Bild 3.7a**). Ni und Ti wiesen annähernd identische Kurvenverläufe mit Endwerten von ca. $H_{\text{plast}} = 2500 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ auf. Die plastische Härte der NiTi-Probe betrug bei der Endkraft ca. $2300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Unabhängig von den Prüfkraften wurde bei allen drei Materialien ein Anstieg der plastischen Härte im oberflächennahen Bereich (zu kleinen Eindringtiefen hin) gemessen, der besonders bei den Ni- und Ti-Proben auffällig war (**Bild 3.7b bis d**). Die plastische Härte der NiTi- und Ti-Proben fiel bei $F_{\max} = 60$ bis 1000 mN mit zunehmender Eindringtiefe von Werten um ca. $3000 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (Ti) bzw. 2300 bis $2800 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (NiTi) auf einen quasistationären Wert von $H_{\text{plast}} = 2200$ bis $2300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ab. Für Ni fiel die plastische Härte mit steigender Eindringtiefe h von ca. $3900 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ nahezu expo-

nentiell auf niedrige Werte ab, wobei der bei maximaler Eindringtiefe erreichte Endwert mit steigender maximaler Normalkraft F_{\max} bis auf $H_{\text{plast}} = 1000 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ abnahm.

Entsprechend den Gleichungen (3), (8), (6) und (9) wurden der Elastizitätsmodul E , die Vickershärte HV , die Universalhärte HU sowie der plastische Energieanteil W_p berechnet und in **Bild 3.8** in Abhängigkeit von der maximalen Normalkraft F_{\max} dargestellt. Die Standardabweichung der Einzelwerte betrug für den E -Modul und die Härtewerte ca. $\pm 3\%$, der plast. Energieanteil streute um ca. $\pm 1\%$.

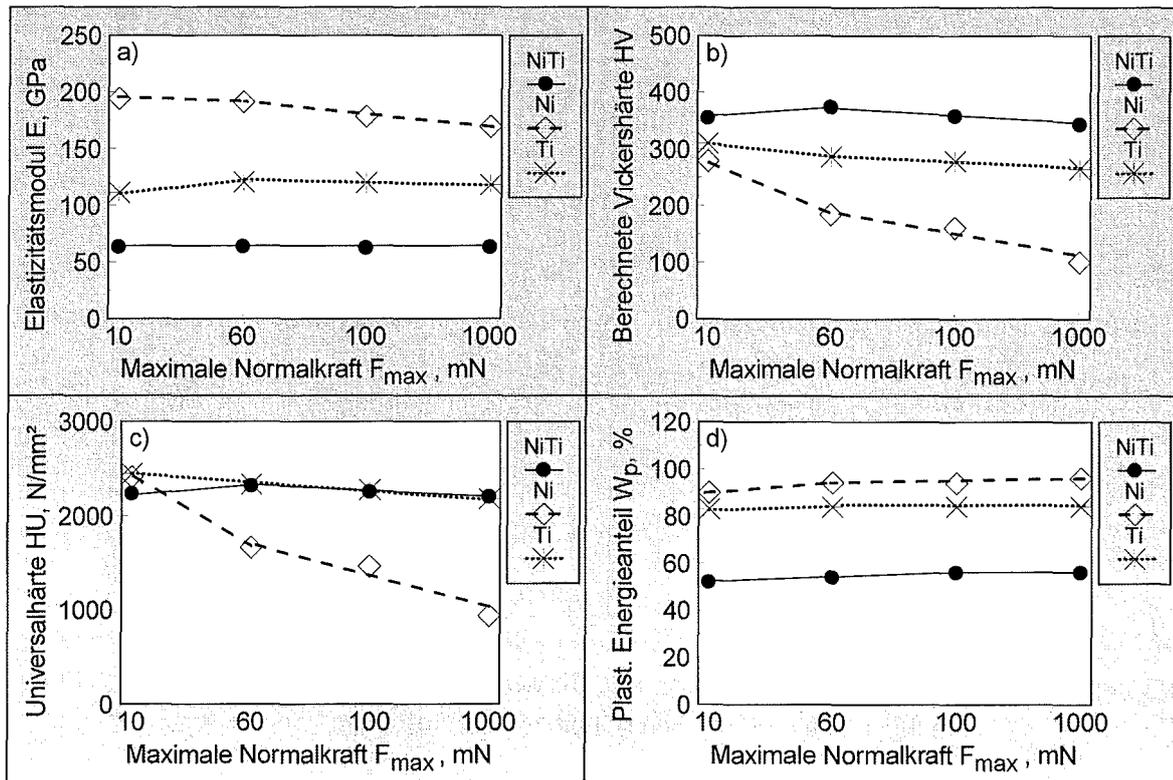


Bild 3.8: a) Elastizitätsmodul, b) nach Gl. (8) berechnete Vickershärte, c) Universalhärte und d) plastischer Energieanteil für NiTi, Ni und Ti in Abhängigkeit von der aufgebrachtten maximalen Normalkraft F_{\max} ; Indenter: Vickersdiamant.

Man erkennt, daß der E -Modul der Ni-Probe mit steigender maximaler Normalkraft F_{\max} von $E = 194 \text{ GPa}$ bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ auf $E = 169 \text{ GPa}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ abfiel (**Bild 3.8a**). Für das Ti-Material wurde bei kleinster Normalkraft $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ ein E -Modul von 111 GPa bestimmt, für höhere Kräfte $60 \text{ mN} \leq F_{\max} \leq 1000 \text{ mN}$ wurde annähernd konstant $E = 120 \text{ GPa}$ erhalten. Der E -Modul der NiTi-Probe war nahezu unabhängig von der maximalen Normalkraft und betrug ca. 63 GPa .

Während die aus der plastischen Härte berechnete Vickershärte der NiTi- und Ti-Proben mit 345 bis 370 HV (NiTi) bzw. 265 bis 310 HV (Ti) nur schwach mit der maximalen Normalkraft variierte, fiel die Vickershärte für Ni mit steigender Kraft von 280 HV bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ um 65% auf 100 HV bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ ab (**Bild 3.8b**).

Die aus der maximalen Eindringtiefe h_{\max} berechnete Universalhärte HU betrug bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ für NiTi $2300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ und für Ti $2410 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, für höhere maximale Normalkräfte wurde für beide Materialien eine leicht fallende Tendenz der Universalhärten von $HU = 2300 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\max} = 60 \text{ mN}$ auf $HU = 2200 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ gemessen (**Bild 3.8c**). Die Universalhärte der Ni-Probe fiel dagegen deutlich von $2410 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ auf $940 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ ab und lag damit für $F_{\max} \geq 60 \text{ mN}$ um 25 bis 55% unter den Werten für NiTi und Ti.

Der plastische Energieanteil beim Eindringen der Vickerspyramide zeigte für alle drei Materialien mit zunehmender maximaler Normalkraft eine leicht steigende Tendenz, wobei NiTi mit $52\% \leq W_p \leq 56\%$ die geringsten und Ni mit $90\% \leq W_p \leq 96\%$ die höchsten plastischen Anteile aufwies (**Bild 3.8d**).

Um die bei den Eindruckversuchen im Material erzeugten Pressungen zu verringern und damit ähnliche Größenordnungen wie bei den tribologischen Versuchen zu Versuchsbeginn (System balliger Stift gegen Scheibe, s. Kap. 3.2.1.1) zu erreichen, wurden zusätzlich Messungen mit einer Diamantkugel (Radius $R' = 0,5 \text{ mm}$) durchgeführt. Nach Gl. (11) ergeben sich für den Kontakt einer Diamantkugel mit einem E-Modul von $E_i = 1050 \text{ GPa}$ und einem Radius von $R' = 0,5 \text{ mm}$ auf einer NiTi-, Ni- oder Ti-Oberfläche folgende maximale Hertzsche Pressungen:

Normalkraft	p_{\max} (Diamant/NiTi) [MPa]	p_{\max} (Diamant/Ti) [MPa]	p_{\max} (Diamant/Ni) [MPa]
$F_N = 10 \text{ mN}$	343	477	641
$F_N = 60 \text{ mN}$	623	866	1165
$F_N = 100 \text{ mN}$	738	1027	1382
$F_N = 1000 \text{ mN}$	1591	2213	2977

Tabelle 3.1: Maximale Hertzsche Pressung im Kontakt zwischen der Diamantkugel und den verschiedenen metallischen Scheibenwerkstoffen.

Man erkennt, daß aufgrund der unterschiedlichen E-Moduln der untersuchten Materialien NiTi, Ni und Ti bei gleicher Normalkraft F_N im System Diamantkugel/Scheibe deutliche Unterschiede in den maximalen Hertzschen Pressungen vorlagen. Während im System Diamantkugel/NiTi-Scheibe die kleinsten maximalen Hertzschen Pressungen auftraten, waren die für die Paarungen Diamant/Ni berechneten maximalen Hertzschen Pressungen ca. doppelt so groß. Die für das Ti-Material erreichten max. Hertzschen Pressungen lagen zwischen den Werten für die NiTi- und Ni-Paarungen.

Bild 3.9 zeigt die mit einem Diamant-Kugelindenter auf den polierten Oberflächen (s. Kap. 2.2.1) mit einem R_a -Wert von $(0,007 \pm 0,002) \mu\text{m}$ erhaltenen Kraft-Eindringtiefe-Kurven für NiTi, Ni und Ti in Abhängigkeit von der aufgebrachten maximalen Normalkraft F_{\max} . Bei kleinster Normalkraft $F_{\max} = 10 \text{ mN}$ ergaben sich für alle drei Materialien sehr rauhe Kurvenverläufe, so daß quantitative Aussagen mit Schwankungen von bis zu 100% stark fehlerbehaftet waren (**Bild 3.9a**). Die maximale Eindringtiefe nahm in der Reihenfolge Ni, Ti, NiTi zu. Die plastische Eindringtiefe nahm in gleicher Reihenfolge ab. Mit steigender maximaler Normalkraft F_{\max} nahm die maximale Eindringtiefe h_{\max} für alle drei Materialien zu (**Bild 3.9b bis d**).

Für die NiTi-Probe zeigten Be- und Entlastungsast bis zu einer Normalkraft von $F_{\max} = 100$ mN identische Verläufe (**Bild 3.9a bis c**). Auch bei $F_{\max} = 1000$ mN lagen die Be- und Entlastungskurven für $F_N \leq 100$ mN übereinander, für höhere Normalkräfte $100 \text{ mN} < F_N \leq 1000$ mN war eine Aufspaltung der beiden Kurvenäste erkennbar (**Bild 3.9d**). Die minimale Eindringtiefe h_{\min} war bei NiTi für alle gemessenen maximalen Normalkräfte F_{\max} kleiner als $0,002 \mu\text{m}$.

Die minimale Eindringtiefe der Ti-Proben nahm mit steigender maximaler Normalkraft F_{\max} von $h_{\min} = 0,01 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 60$ mN bis auf $h_{\min} = 0,2 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 1000$ mN zu. Die Ni-Probe wies mit $h_{\min} = 0,025 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 60$ mN, $h_{\min} = 0,04 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 100$ mN und $h_{\min} = 0,98 \mu\text{m}$ bei $F_{\max} = 1000$ mN die größten minimalen Eindringtiefen auf, wobei die Entlastungskurve bei $F_{\max} = 1000$ mN einen nahezu linearen Verlauf aufwies (**Bild 3.9d**).

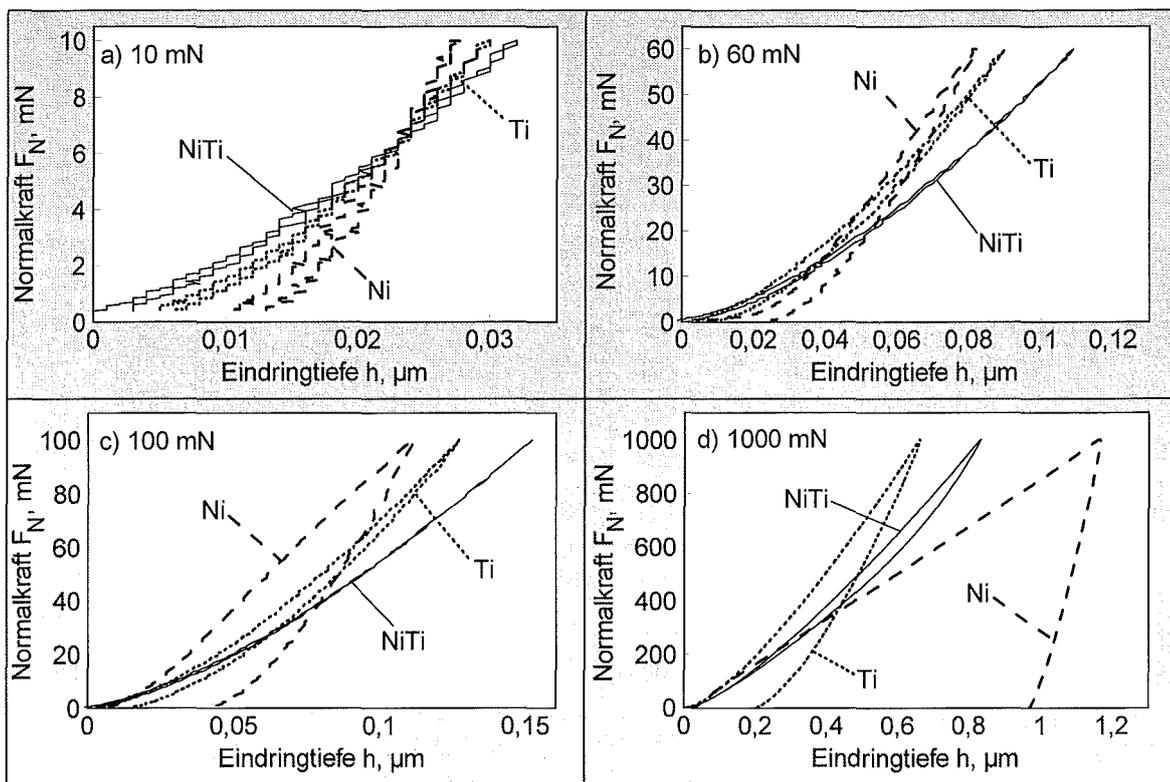


Bild 3.9: Über 5 Einzelmessungen gemittelte Kraft-Eindringtiefe-Kurven für NiTi, Ni und Ti bei Endkräften von a) $F_{\max} = 10$ mN, b) $F_{\max} = 60$ mN, c) $F_{\max} = 100$ mN und d) $F_{\max} = 1000$ mN; Indenter: Diamantkugel.

Den Verlauf der plastischen Härte H_{plast} über der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der maximalen Normalkraft F_{\max} zeigt **Bild 3.10**. Bei $F_{\max} = 10$ mN nahm für alle drei Materialien die plastische Härte H_{plast} mit steigender Eindringtiefe nahezu linear zu, der Endwert bei maximaler Normalkraft betrug ca. $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (**Bild 3.10a**). Auch bei $F_{\max} = 60$ mN wurde ein Härteanstieg mit steigender Eindringtiefe beobachtet, wobei die plastische Härte bei Endkraft für NiTi ca. $170 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, für Ti ca. $210 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ und für Ni ca. $230 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ betrug (**Bild 3.10b**). Während die NiTi- und Ti-Proben auch bei höheren maximalen Normalkräften $F_{\max} \geq 100$ mN steigende Härtewerte mit zunehmender Eindringtiefe aufwiesen (**Bild 3.10c und d**), wurden für Ni bei Eindringtiefen $h > 0,1 \mu\text{m}$ ($F_{\max} = 100$ mN) bzw. $h > 0,15 \mu\text{m}$ ($F_{\max} = 1000$ mN) stationäre

Endwerte der plastischen Härte von $H_{\text{plast}} = 290 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($F_{\text{max}} = 100 \text{ mN}$) bzw. $H_{\text{plast}} = 270 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$) erreicht.

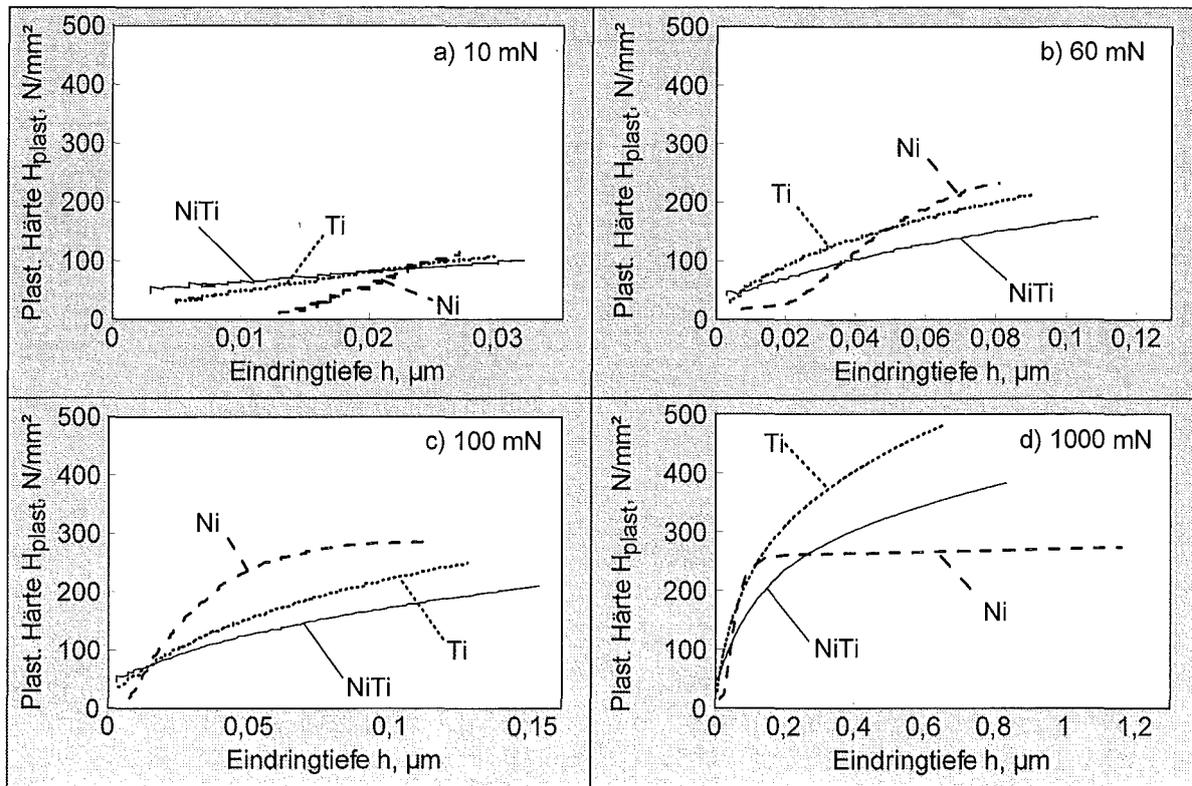


Bild 3.10: Plastische Härte H_{plast} in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für NiTi, Ni und Ti bei Endkräften von a) $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$, b) $F_{\text{max}} = 60 \text{ mN}$, c) $F_{\text{max}} = 100 \text{ mN}$ und d) $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$, gemittelt über 5 Einzelmessungen; Indenter: Diamantkugel.

Berechnet man für das System Kugelindenter/Probe nach den Gleichungen (12), (13) und (9) den E-Modul, die Universalhärte und den plastischen Energieanteil, so ergeben sich die in **Bild 3.11a, c und d** dargestellten Abhängigkeiten. In **Bild 3.11b** wurde die mit dem Faktor 0,102 multiplizierte plastische Härte H_{plast} (Gleichung (14)) eingezeichnet.

Der E-Modul der Ni-Probe betrug nach **Bild 3.11a** $(120 \pm 10) \text{ GPa}$, für Ti wurde $(80 \pm 5) \text{ GPa}$ berechnet. Für NiTi wies der E-Modul eine leicht fallende Tendenz mit steigender maximaler Normalkraft von $E = 75 \text{ GPa}$ bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ auf $E = 53 \text{ GPa}$ bei $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ auf (**Bild 3.11a**). Die Streuung der Einzelwerte nahm mit steigender maximaler Normalkraft von ca. 14% (NiTi, Ti) bzw. 60% (Ni) bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ auf ca. 2% bei $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ ab.

Die entsprechend den Gleichungen (8) und (14) mit dem Faktor 0,102 multiplizierte plastische Härte stieg für NiTi und Ti mit zunehmender Normalkraft F_{max} von $(48 \pm 13) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (NiTi) bzw. $(28 \pm 5) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (Ti) bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ auf $(92 \pm 1) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ an. Für Ni wurden Werte von $(23 \pm 23) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$) bis $(44 \pm 10) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($60 \text{ mN} \leq F_{\text{max}} \leq 1000 \text{ mN}$) bestimmt (**Bild 3.11b**).

Auch die Universalhärte stieg für NiTi und Ti mit zunehmender Kraft F_{max} von $HU = (100 \pm 6) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$) auf $(383 \pm 2) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (NiTi) bzw. $(483 \pm 2) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (Ti) an. Ni zeigte nach anfänglichen Werten von $HU = (126 \pm 40) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ bei

höheren Kräften eine nahezu konstante Universalhärte von $HU = (265 \pm 20) \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (Bild 3.11c).

Der plastische Energieanteil lag für Ni und NiTi bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ unterhalb der Auflösungsgrenze des Meßsystems (ca. 1%) (Bild 3.11d). Von der Ti-Probe wurden bei $F_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$ ca. 4% der Gesamtenergie in plastische Verformung umgesetzt, wobei eine Streuung der Einzelwerte von ca. 100% vorlag. Während für NiTi bis $F_{\text{max}} = 100 \text{ mN}$ unter 1% und erst bei $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ ($8 \pm 1\%$) der Gesamtenergie als plastischer Energieanteil berechnet wurde, stieg der plastische Energieanteil W_p für Ti bis $F_{\text{max}} = 100 \text{ mN}$ auf $(11 \pm 1)\%$ und bis $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ auf $(33 \pm 1)\%$. Ni wies für $F_{\text{max}} \geq 60 \text{ mN}$ die größten plastischen Energieanteile auf, die bei $F_{\text{max}} = 1000 \text{ mN}$ ($85 \pm 1\%$) der Gesamtenergie erreichten.

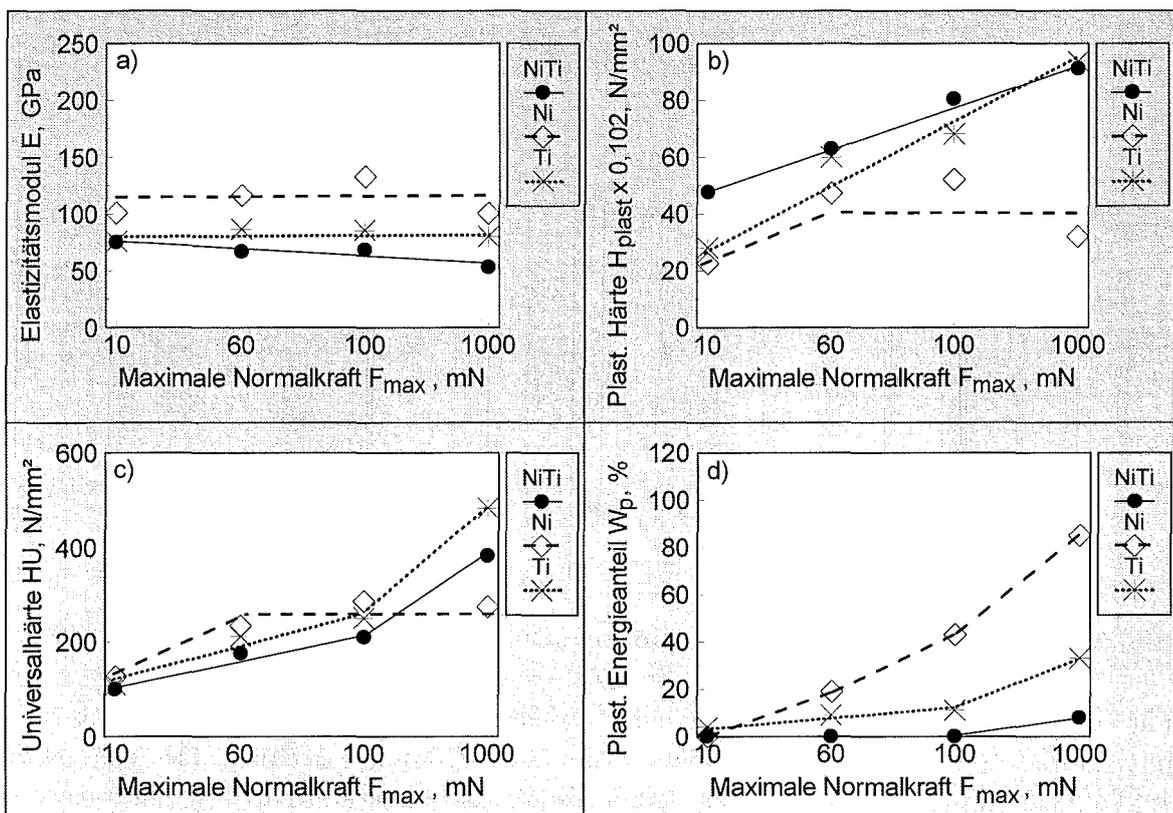


Bild 3.11: a) Elastizitätsmodul, b) mit Faktor 0,102 multiplizierte plastische Härte, c) Universalhärte und d) plastischer Energieanteil für NiTi, Ni und Ti in Abhängigkeit von der aufgebracht maximalen Normalkraft F_{max} ; Indenter: Diamantkugel.

3.1.4 Oberflächeneigenschaften

Nach der Probenpräparation wurde auf den NiTi-, Ni- und Ti-Scheiben mit Hilfe eines AFM ein arithmetischer Mittenrauhwert von $R_a = (0,007 \pm 0,002) \mu\text{m}$ bestimmt. Als maximale Rauhtiefe der Probenoberflächen wurde $R_z = (0,04 \pm 0,01) \mu\text{m}$ gemessen. Die chemische Charakterisierung der Oberflächen erfolgte durch AES- und ESCA-Messungen. Um eine Stöchiometrieabschätzung vornehmen zu können, wurden zuerst Messungen an oxidischen und metallischen Standards durchgeführt.

Bild 3.12 zeigt AES-Spektren der massiven Standardproben NiO (**Bild 3.12a**), TiO_{1,1} (**Bild 3.12b**) und TiO₂ (**Bild 3.12c**) sowie des metallischen Ni₅₁Ti₄₉ (**Bild 3.12d**). Die Messungen wurden nach ca. 20 nm Abtrag durch Xenon-Ionensputtern durchgeführt, um Einflüsse durch Oberflächenkontaminate zu vermeiden.

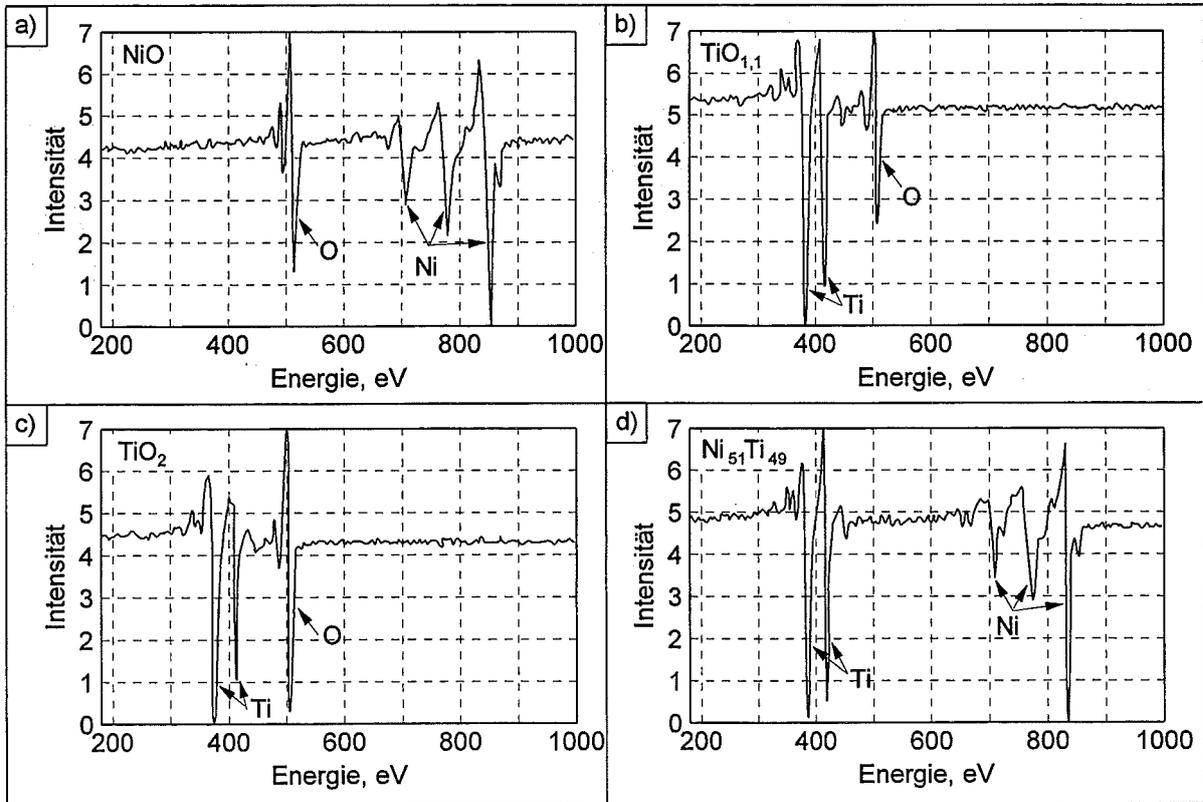


Bild 3.12: AES-Spektren der Standardproben a) NiO, b) TiO_{1,1}, c) TiO₂ und d) Ni₅₁Ti₄₉.

Für den NiO-Standard wurde ein Peakhöhenverhältnis Ni zu O von 1 zu 0,89 und als Intensitätsfaktoren zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung für den Ni-Peak 1,42 at.-%/mm bzw. für den O-Peak 1,59 at.-%/mm bestimmt (**Bild 3.12a**). Zur Auswertung der Spektren Ti-haltiger Materialien wird nach [199, 200] nur der untere Anteil des Ti-Peaks (Abstand Peakminimum-Grundlinie = Ti_u) ins Verhältnis zur jeweiligen Gesamthöhe des Peaks des zweiten Elementes gesetzt. Damit ergaben sich Peakhöhenverhältnisse Ti_u zu O von 1 zu 0,88 für TiO_{1,1} (**Bild 3.12b**) und von 1 zu 1,54 für TiO₂ (**Bild 3.12c**). Als Intensitätsfaktoren für den Ti_u - bzw. O-Peak wurden 1,40 at.-%/mm bzw. 1,80 at.-%/mm für TiO₂ und 1,64 at.-%/mm bzw. 2,05 at.-%/mm für TiO_{1,1} berechnet. Das Peakhöhenverhältnis Ni zu Ti_u der metallischen NiTi-Probe der Stöchiometrie 51 at.-% Ni und 49 at.-% Ti betrug 1,38 zu 1 und die Intensitätsfaktoren zur Bestimmung des Ni-Anteils ergaben sich als 1,40 at.-%/mm sowie des Ti-Gehaltes als 1,84 at.-%/mm. (**Bild 3.12d**).

Die spektrometrische Charakterisierung der tribologisch beanspruchten Oberfläche einer NiTi-Probe mittels AES zeigte, daß sich nach dem Schleifen, Polieren und Reinigen entsprechend Kapitel 2.4.1 an der Oberfläche ein (Ni,Ti)-Oxid sowie Kohlenstoff befand (**Bild 3.13a**). Nach 1 bis 2 nm Abtrag durch Ionensputtern wurde metallisches Ni₅₁Ti₄₉ gemessen

(Bild 3.13b). Die im Tiefenprofil (Bild 3.13b) erkennbaren O- und C-Anteile nach Erreichen des stationären Zustandes, also nach ca. 2 nm Abtrag, waren systembedingte Meßfehler, da das Grundrauschen des Spektrometers vom Meßsystem als Meßpeak interpretiert und so die Gesamtintensität verfälscht wurde.

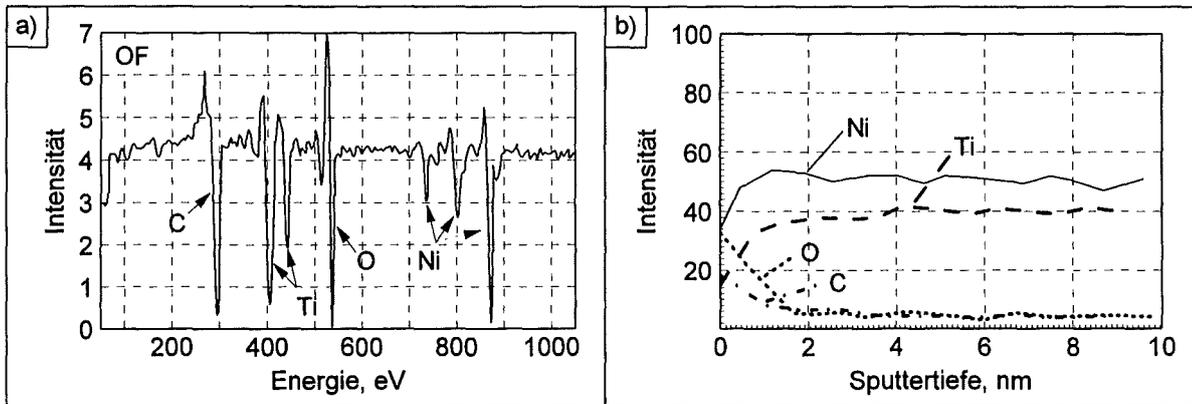


Bild 3.13: AES-Spektrum (a) und AES-Tiefenprofil (b) der tribologisch unbeanspruchten Oberfläche OF von NiTi (Leg. SE 508).

Bild 3.14 zeigt ein ESCA Übersichtsspektrum (**Bild 3.14a**), aufgenommen auf einer tribologisch unbeanspruchten Scheibe nach der Probenpräparation, sowie die im Multiplexverfahren aufgenommenen, hochaufgelösten Linien der Elemente Ni, Ti, O und C (**Bild 3.14b bis e**). Als Hauptbestandteile der Oberflächenbereiche der Probe wurden die Elemente Ni, Ti, O und C bestimmt (**Bild 3.14a**), wobei die C-Anteile auf die durch die Laborluft bedingte, allgegenwärtige Kohlenwasserstoffkontamination der Probenoberflächen zurückzuführen waren. Ein Teil des Sauerstoffs war an den Kohlenwasserstoffen gebunden. Die im folgenden zum Vergleich der Bindungsenergien angegebenen Literaturwerte wurden der ESCA-Referenzdatenbank [201] sowie den Literaturstellen [197, 202 - 204] entnommen.

Der Hauptbestandteil der Ni $2p_{3/2}$ -Linie lag bei einer Bindungsenergie von 852,2 eV (**Bild 3.14b**), die Literaturwerte für metallisches Ni betragen 852,0 bis 852,7 eV. Im Abstand von 3,6 eV zu dieser Hauptlinie war eine weitere Linie bei 855,8 eV Bindungsenergie erkennbar, die NiO oder Ni $_2$ O $_3$ zugeordnet wurde (Literaturwerte 853,5 bis 855,2 eV und 855,8 bis 857,3 eV). Das Vorliegen eines Ni-Karbonates konnte nicht ausgeschlossen werden (Literaturwert NiCO $_3$ 855,7 eV). Im Ti-Spektrum (**Bild 3.14c**) wurde die Ti $2p_{3/2}$ -Linie bei 458,5 eV sowie im Abstand von 5,8 eV die Ti $2p_{1/2}$ -Linie gemessen, deren Energiewerte TiO $_2$ (Literaturwert 458,2 bis 459,1 eV und 5,54 eV Abstand) oder NiTiO $_3$ (Literaturwert 458,5 eV) zugeordnet wurden. Eine Unterscheidung dieser beiden Substanzen war aufgrund der großen Streuung der in der verwendeten Referenzdatenbank angegebenen Werte nicht möglich. Ein Linienanteil bei 454,0 eV wies auf das Vorliegen metallischen Ti 0 , als Ti oder NiTi, innerhalb der ESCA-Informationstiefe hin (Literaturwert 454,0 bis 454,1 eV). Zwischen den Linien bei 454,0 eV und 458,5 eV wurden durch Kurvenanpassung weitere Anteile bestimmt, bei denen es sich offenbar um TiO $_x$ mit Titanwertigkeiten zwischen 0 und 4 handelte (Literaturwerte TiO: 454,4 bis 455,3 eV, Ti $_2$ O $_3$: 456,6 bis 457,5 eV). Der Hauptanteil der O $1s$ -Linie (**Bild 3.14d**) wurde bei 530,0 eV gemessen und entsprach TiO $_2$ (Literaturwert 529,9 eV). Daneben wurden deutliche Anteile bei höheren Bindungsenergien von ca. 531,2 und

532,4 eV gefunden, die auf adsorbierte Wassermoleküle oder OH-Gruppen, z.B. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bzw. Ti-OH sowie Ni_2O_3 (Literaturwerte 531,3 bis 531,9 eV und 531,8 eV) hinwiesen. Neben dem Hauptanteil der C1s-Linie (**Bild 3.14e**), der auf den Referenzwert 284,8 eV ausgerichtet wurde, waren zwei höherenergetische Anteile bei ca. 286,3 eV und 288,7 eV vorhanden. Hierbei handelte es sich vermutlich um $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{COOH}$ -Strukturgruppen der Kohlenwasserstoffe. Die Literaturwerte für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und CH_3COOH betragen 286,3 und 289,3 eV.

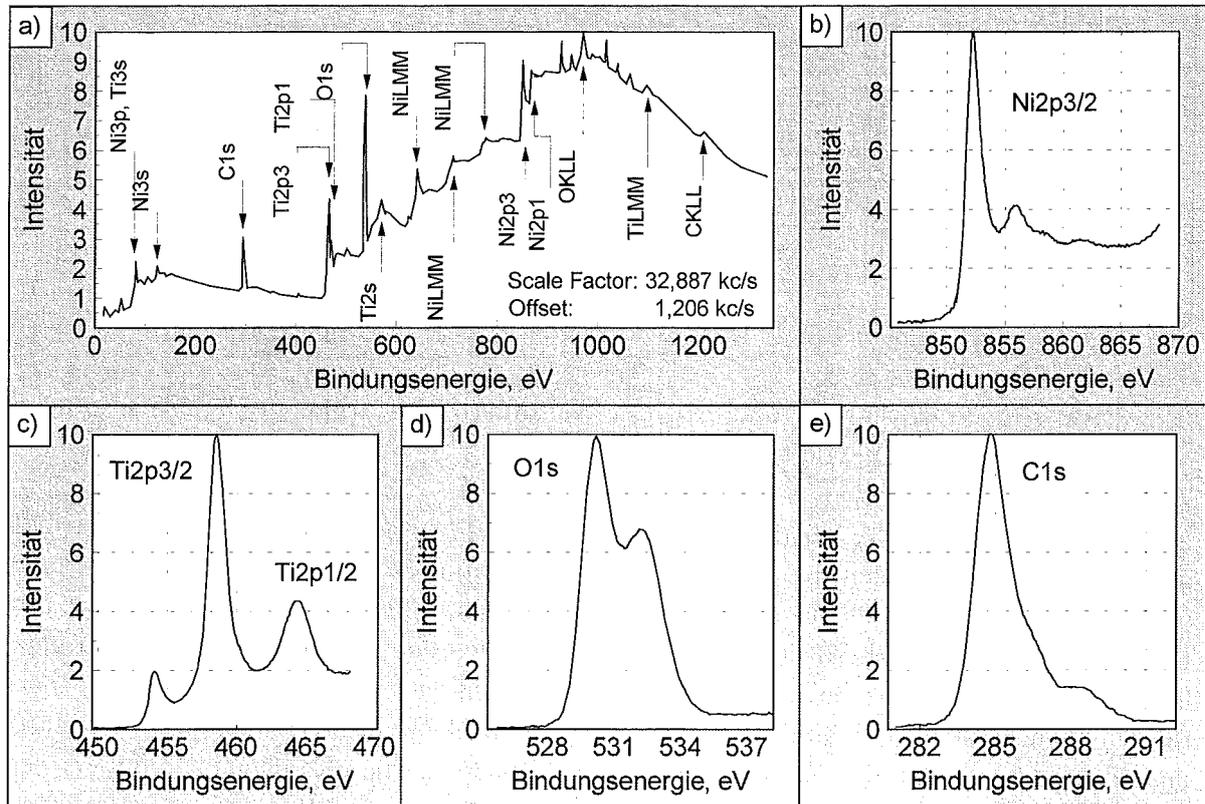


Bild 3.14: ESCA-Übersichtsspektrum (a) und hochaufgelöste Linienprofile der Elementlinien b) $\text{Ni}2p_{3/2}$, c) $\text{Ti}2p_{3/2}$, d) $\text{O}1s$ und e) $\text{C}1s$, gemessen auf der tribologisch unbeanspruchten Oberfläche von NiTi (Leg. SE 508).

Auf der tribologisch unbeanspruchten Ni-Probe wurde durch AES-Messungen nach der Probenpräparation eine ca. 1 bis 2 nm dünne Ni-Oxidschicht nachgewiesen, die vermutlich aus NiO-Inseln bestand (**Bild 3.15a**). Das Ti-Material wies eine 2 bis 5 nm dicke Ti-Oxidschicht auf, wobei an der Oberfläche die Stöchiometrie TiO_2 vorlag und der Sauerstoffgehalt in der Tiefe abnahm (**Bild 3.15b**).

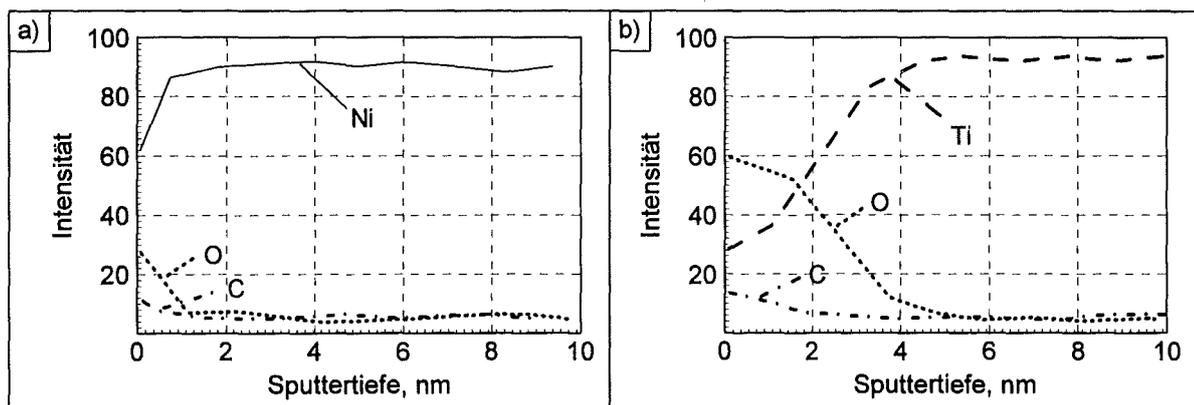


Bild 3.15: AES-Tiefenprofile der tribologisch unbelasteten Oberflächen a) des Ni- sowie b) des Ti-Scheibenmaterials.

3.2 Tribologische Eigenschaften

3.2.1 Tribologische Eigenschaften in Umgebungsluft

3.2.1.1 Einfluß der Normalkraft

Zu Beginn der tribologischen Versuche wurden im Kontakt der balligen Stiftproben ($r_k = 0,45$ mm) mit den Scheiben für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der aufgebrachten Normalkraft folgende maximalen Hertzschen Pressungen erreicht:

Normalkraft	p_{\max} (NiTi/NiTi) [MPa]	p_{\max} (Ti/Ti) [MPa]	p_{\max} (Ni/Ni) [MPa]
$F_N = 20$ mN	305	450	613
$F_N = 40$ mN	383	567	773
$F_N = 60$ mN	439	649	885
$F_N = 80$ mN	484	715	974
$F_N = 100$ mN	521	770	1049

Tabelle 3.2: Maximale Hertzsche Pressung zu Beginn der tribologischen Versuche (System ballige Stiftprobe/Scheibe, selbstgepaart).

Aufgrund der unterschiedlichen E-Moduln der untersuchten Materialien traten bei gleicher Normalkraft F_N zu Versuchsbeginn für die Paarung NiTi/NiTi die kleinsten und für die Paarung Ni/Ni ca. doppelt so große maximale Hertzsche Pressungen auf. Die für das Ti-Material erreichten max. Hertzschen Pressungen lagen zwischen den Werten für die NiTi/NiTi- und Ni/Ni-Paarungen.

In **Bild 3.16** sind die Reibungszahl μ und der lineare Verschleißbetrag W_l in Abhängigkeit vom Gleitweg bei 20, 60 und 100 mN für NiTi, Ni und Ti in Selbstpaarung dargestellt.

Paarung NiTi/NiTi (Bild 3.16a und b)

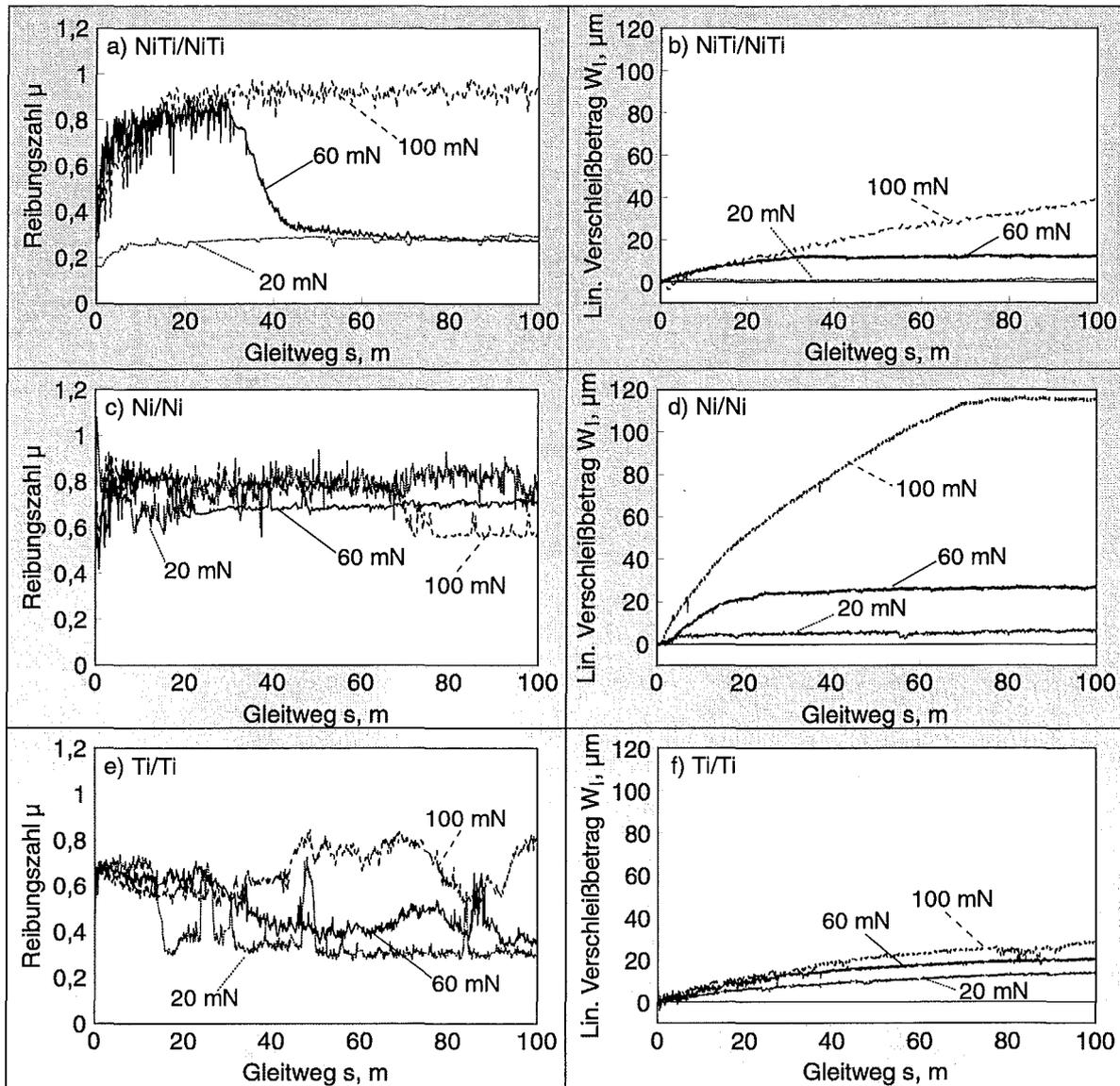


Bild 3.16: Reibungszahl μ (a, c und e) und linearer Verschleißbetrag W_1 (b, d und f) in Abhängigkeit vom Gleitweg bei einer Normalkraft von 20, 60 und 100 mN für a), b) NiTi/NiTi, c), d) Ni/Ni und e), f) Ti/Ti (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s).

Bei einer Normalkraft von $F_N = 20$ mN stellten sich schon nach wenigen Metern Gleitweg bis zum Versuchsende bei $s = 100$ m konstante, quasistationäre Reibungszahlen von ca. 0,25 ein (**Bild 3.16a**). Durch Erhöhen der Normalkraft auf $F_N = 60$ mN stieg die Reibungszahl innerhalb der ersten 10 m Gleitweg kontinuierlich auf Werte von ca. 0,85 an und blieb in diesem Einlaufbereich (s. Bild 2.4) bis zu einem Gleitweg von etwa 30 m im Mittel konstant. Ab diesem kritischen Gleitweg s_{krit} (s. Bild 2.4) kam es zu einem deutlichen Abfall auf quasistationäre, mittlere Werte von $\mu = 0,25$, wobei die Schwankungsbreite in diesem stationären Bereich deutlich geringer war als im Einlaufbereich. Bei $F_N = 100$ mN stieg die Reibungszahl im Einlaufbereich analog zu $F_N = 60$ mN auf mittlere Werte von $\mu = 0,9$ an, blieb dann jedoch für die restliche Versuchszeit konstant.

Der lineare Verschleißbetrag W_1 lag im Fall der niedrigen Normalkraft $F_N = 20$ mN in Höhe der Auflösungsgrenze des Meßsystems ($< 1 \mu\text{m}$) (**Bild 3.16b**). Bei einer Normalkraft von 60 mN kam es nach einem anfänglich linearen Verschleißanstieg mit einer konstanten Verschleißintensität (Steigung der $W_1(s)$ -Kurve) von $W_{1/s} \approx 0,5 \mu\text{m/m}$ zeitgleich mit dem Abfall der Reibungszahl von hohen auf niedrige Werte nach ca. 30 m Gleitweg zu einem Abfall der Verschleißintensität in eine Tieflage, die bis zum Versuchsende beibehalten wurde. Nach Versuchsende betrug der lineare Verschleißbetrag W_1 ca. $14 \mu\text{m}$. Für $F_N = 100$ mN wurde in Abhängigkeit vom Gleitweg ein leicht degressiver Verlauf des linearen Verschleißbetrages mit einer mittleren linearen Verschleißintensität $W_{1/s} \approx 0,5 \mu\text{m/m}$ gemessen, ohne daß ein deutlicher Übergang von einer Hoch- in eine Tieflage der Verschleißintensität innerhalb des gewählten Verschleißweges von 100 m auftrat. Als linearer Verschleißbetrag wurde nach 100 m Gleitweg $W_1 = 38 \mu\text{m}$ gemessen.

Paarung Ni/Ni (Bild 3.16c und d)

Bei $F_N = 20$ mN wurden nach einem kurzen Einlaufbereich mit hohen Reibungszahlen niedrigere Werte von $\mu = 0,65$ gemessen, die im Mittel über ca. 20 m Gleitweg konstant blieben (**Bild 3.16c**). Daran anschließend stieg die mittlere Reibungszahl auf ca. 0,8 und blieb für die gesamte restliche Versuchsdauer mit Schwankungen von ca. $\pm 0,05$ konstant. Bei einer Normalkraft von 60 mN kam es dagegen bereits bei Versuchsbeginn zu einem Anstieg der Reibungszahlen auf ca. 0,8, die jedoch nur bis zu einem Gleitweg von 20 m konstant blieben. Mit Erreichen dieses kritischen Gleitweges (**Bild 2.4**) fiel die mittlere Reibungszahl auf quasistationäre Werte von $\mu = 0,7$, wobei kurzfristig Spitzenwerte von ca. 0,8 gemessen wurden. Ein ähnlicher Verlauf wurde bei $F_N = 100$ mN gefunden, wobei hier der kritische Gleitweg bei ca. 70 m lag und sich im stationären Bereich Reibungszahlen von 0,6 mit einzelnen Spitzenwerten von ca. 0,7 einstellten.

Die lineare Verschleißintensität bei $F_N = 20$ mN betrug nach den ersten Metern Gleitweg ca. $W_{1/s} \approx 0,1 \mu\text{m/m}$, nach Versuchsende (nach 100 m Gleitweg) wurden ca. $6 \mu\text{m}$ linearer Verschleißbetrag W_1 gemessen (**Bild 3.16d**). Bei höheren Normalkräften $F_N = 60$ mN kam es nach anfänglich starkem Verschleiß mit einer Verschleißintensität von $W_{1/s} \approx 1,5 \mu\text{m/m}$ bei einem Gleitweg von $s = 20$ m zu einem Übergang der Verschleißintensität zu niedrigen Werten. Der lineare Verschleißbetrag nach Versuchsende erreichte ca. $28 \mu\text{m}$. Bei $F_N = 100$ mN betrug die Verschleißintensität zu Versuchsbeginn $W_{1/s} \approx 2,2 \mu\text{m/m}$ und sank bis ca. 70 m Gleitweg auf $W_{1/s} \approx 1,5 \mu\text{m/m}$, danach trat auch hier keine meßbare Verschleißzunahme bis zum Versuchsende auf. Der lineare Verschleißbetrag nach 100 m Gleitweg betrug $W_1 \approx 110 \mu\text{m}$.

Paarung Ti/Ti (Bild 3.16 e und f)

Für kleine Kräfte ($F_N = 20$ mN) stellten sich zu Versuchsbeginn hohe Reibungszahlen von 0,7 ein, die bis zum Erreichen des kritischen Gleitweges (s. **Bild 2.4**) bei ca. 15 m konstant blieben (**Bild 3.16e**). Danach kam es innerhalb weniger Meter Gleitweg zu einem Abfall der mittleren Reibungszahlen auf quasistationäre Werte von $\mu = 0,25$ mit einzelnen, ausgeprägten Spitzenwerten von ca. 0,6 bis 0,7. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für $F_N = 60$ mN gefunden. Hier fand der Übergang vom Einlaufbereich zum stationären Bereich (**Bild 2.4**) zwischen 20 und 40 m Gleitweg statt. Die im quasistationären Bereich erreichten mittleren Reibungszahlen betragen ca. $\mu = 0,4$. Hierbei traten häufig Spitzenwerte oder längere Perioden höherer Reibungszahlen von ca. 0,5 bis 0,6 auf. Bei $F_N = 100$ mN betrug die mittlere Reibungszahl im Einlaufbereich $\mu = 0,6$ und stieg nach ca. 40 m Gleitweg auf Werte von ca. 0,8 an. Die Rei-

bungszahlkurve wies dabei zeitweise deutlich geringere Werte von ca. $\mu \approx 0,6$ auf, die teilweise über 20 m Gleitweg anhielten.

Die lineare Verschleißintensität bei $F_N = 20$ mN betrug anfänglich $W_{1/s} \approx 0,3 \mu\text{m}/\text{m}$ und sank nach 15 m Gleitweg auf Werte von $W_{1/s} \approx 0,05 \mu\text{m}/\text{m}$, nach 100 m Gleitweg wurden ca. $14 \mu\text{m}$ linearer Verschleißbetrag W_1 gemessen (Bild 3.16f). Bei $F_N = 60$ mN trat dieser Übergang von hohen Werten $W_{1/s} \approx 0,5 \mu\text{m}/\text{m}$ auf niedrigere Werte $W_{1/s} \approx 0,05 \mu\text{m}/\text{m}$ bei ca. 30 m Gleitweg auf, nach Versuchsende betrug der lineare Verschleißbetrag $W_1 \approx 20 \mu\text{m}$. Bei hohen Kräften ($F_N = 100$ mN) entsprach die Verschleißintensität zu Versuchsbeginn dem bei 60 mN gefundenen Wert, im quasistationären Bereich (nach 40 m Gleitweg) wurde jedoch noch $W_{1/s} \approx 0,1 \mu\text{m}/\text{m}$ gemessen und damit nach Versuchsende ein linearer Verschleißbetrag von $W_1 \approx 28 \mu\text{m}$ erreicht. Traten in der zugehörigen Reibungszahlkurve im stationären Bereich Einbrüche zu niedrigeren Werten hin auf (Bild 3.16e), so wurden gleichzeitig scheinbare niedrigere Verschleißbeträge gemessen, die durch einen Auftrag im Kontaktbereich bedingt waren.

Bild 3.17 gibt zusammenfassend die in Bild 2.4 definierten Kenngrößen im Reibungszahlverlauf sowie den linearen Verschleißbetrag für die drei Materialpaarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der Normalkraft wieder.

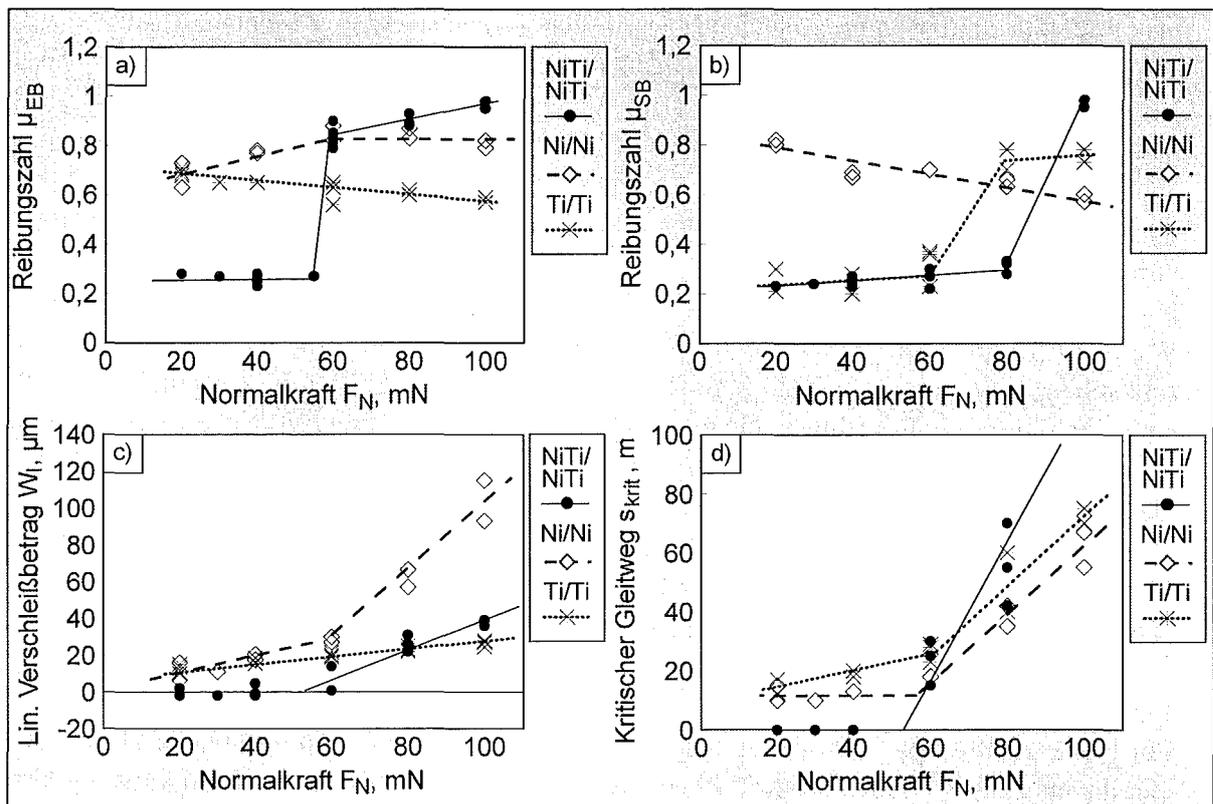


Bild 3.17: Reibungszahl a) im Einlaufbereich und b) im stationären Bereich sowie c) lin. Gesamtverschleißbetrag und d) kritischer Gleitweg von NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der Normalkraft (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s).

Für die Paarung NiTi/NiTi zeigten die Reibungszahlen im Einlaufbereich ein deutliches Hoch-Tieflagen-Verhalten, wobei die kritische Normalkraft für den Übergang von niedrigen Reibungszahlen von $\mu_{EB} \approx 0,25$ zu hohen Werten von $\mu_{EB} > 0,8$ unter den gewählten Versuchsbe-

dingungen ca. 55 mN betrug (**Bild 3.17a**). Die Reibungszahlen im Einlaufbereich der Paarung Ni/Ni stiegen bei kleinen Normalkräften von $\mu_{EB} \approx 0,7$ bei $F_N = 20$ mN auf $\mu_{EB} \approx 0,85$ bei $F_N = 60$ mN und blieben anschließend bis zur höchsten Normalkraft von $F_N = 100$ mN konstant. Für die Paarung Ti/Ti wurde mit steigender Normalkraft eine leicht fallende Tendenz von $\mu_{EB} \approx 0,75$ bei $F_N = 20$ mN auf $\mu_{EB} \approx 0,6$ bei $F_N = 100$ mN gefunden.

Im stationären Bereich wurde für die Paarung NiTi/NiTi bei $F_N > 80$ mN und für Ti/Ti bei $F_N > 60$ mN ein Übergang der mittleren Reibungszahl μ_{SB} von einer Tieflage mit $\mu_{SB} = 0,25$ bis $0,3$ in eine Hochlage mit $\mu_{SB} = 0,95$ (NiTi/NiTi) bzw. $\mu_{SB} = 0,75$ bis $0,8$ (Ti/Ti) gemessen (**Bild 3.17b**). Die Ni/Ni-Paarung zeigte mit steigender Normalkraft leicht fallende Reibungszahlen von $\mu_{SB} = 0,8$ bei $F_N = 20$ mN auf $\mu_{SB} = 0,6$ bei $F_N = 100$ mN.

Der lineare Verschleißbetrag W_1 nach einem Gleitweg von 100 m lag für selbstgepaartes NiTi bis zu einer Normalkraft von ca. $F_N = 55$ mN unterhalb der Auflösungsgrenze des Meßsystems ($1 \mu\text{m}$) und stieg darüber stetig an (**Bild 3.17c**). Ti/Ti und Ni/Ni wiesen bis ca. $F_N = 40$ mN ähnliche Verschleißbeträge auf, die deutlich über den Werten für NiTi/NiTi lagen. Über $F_N = 40$ mN stieg der Verschleißbetrag für Ti/Ti nur wenig an, so daß für $F_N > 80$ mN geringere Verschleißbeträge als bei der Paarung NiTi/NiTi erreicht wurden. Im Gegensatz dazu stieg der lineare Verschleißbetrag für selbstgepaartes Ni bis auf ca. $W_1 = 120 \mu\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN an und übertraf damit für $F_N > 60$ mN die Werte der Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti deutlich.

Für alle drei Materialpaarungen nahm der kritische Gleitweg mit steigender Normalkraft deutlich zu (**Bild 3.17d**). Für die Paarung NiTi/NiTi wurde für $F_N < 55$ mN und $F_N > 80$ mN keine Änderung im Reibungszahlverlauf während der Versuchsdauer und damit kein kritischer Gleitweg beobachtet.

Die nach 100 m Gleitweg mittels Oberflächenprofilometrie gemessenen linearen Verschleißbeträge der Stifte ($W^*_{1,P}$) und Scheiben ($W^*_{1,D}$) sind in **Bild 3.18** in Abhängigkeit von der Normalkraft dargestellt.

Für die Paarung NiTi/NiTi lag bis zu einer Normalkraft von $F_N = 40$ mN der lin. Verschleißbetrag der Scheibe $W^*_{1,D}$ unterhalb der Auflösungsgrenze des Profilometers ($0,1 \mu\text{m}$), der Verschleißbetrag des Stiftes $W^*_{1,P}$ betrug $0,1$ bis $0,2 \mu\text{m}$ (**Bild 3.18a**). Während der lin. Verschleißbetrag der Scheiben für $60 \text{ mN} \leq F_N \leq 100 \text{ mN}$ kleiner als $1 \mu\text{m}$ war, nahm der lin. Verschleißbetrag des Stiftes von $14 \mu\text{m}$ bei $F_N = 60$ mN auf ca. $39 \mu\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN zu. Bei der Paarung Ni/Ni (**Bild 3.18b**) nahm der lin. Verschleißbetrag der Scheibe mit steigender Normalkraft von $W^*_{1,D} = 0,4 \mu\text{m}$ bei $F_N = 20$ mN auf $W^*_{1,D} = 4 \mu\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN zu. Der lineare Verschleißbetrag des Stiftes stieg annähernd exponentiell von $W^*_{1,P} = 6 \mu\text{m}$ bei $F_N = 20$ mN bis auf $W^*_{1,P} = 90 \mu\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN. Beide Verschleißbeträge $W^*_{1,P}$ und $W^*_{1,D}$ übertrafen damit im gesamten Kraftbereich deutlich die bei der Paarung NiTi/NiTi gemessenen Werte. Im Falle der Paarung Ti/Ti wurden bei $F_N = 20$ mN mit $W^*_{1,D} = 1,1 \mu\text{m}$ und $W^*_{1,P} = 17 \mu\text{m}$ im Vergleich zu NiTi/NiTi und Ni/Ni wesentlich höhere lin. Verschleißbeträge von Stift und Scheibe gemessen (**Bild 3.18c**). Mit steigender Normalkraft stieg der lin. Verschleißbetrag des Stiftes bis auf $W^*_{1,P} = 28 \mu\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN an. Der lin. Verschleißbetrag der Scheibe nahm gleichzeitig bis auf $W^*_{1,D} = 5 \mu\text{m}$ zu und betrug damit bis zu 15% des lin. Gesamtverschleißbetrages.

Aus den linearen Verschleißbeträgen wurden nach Gl. (15) bzw. (16) die volumetrischen Verschleißbeträge $W^*_{v,P}$ bzw. $W^*_{v,D}$ berechnet. In **Bild 3.19** sind diese in Abhängigkeit von der Normalkraft aufgetragen. Man erkennt, daß im Falle der Paarung NiTi/NiTi der vol. Ver-

schleißbetrag der Stifte und Scheiben bis zu einer Normalkraft von $F_N = 40$ mN vernachlässigbar klein war (**Bild 3.19a**). Bei $60 \text{ mN} \leq F_N \leq 100 \text{ mN}$ betrug das Verhältnis der vol. Verschleißbeträge von Scheibe und Stift ca. 2 zu 1, beide Verschleißbeträge nahmen mit steigender Normalkraft zu. Für die Paarung **Ni/Ni** waren im gesamten Kraftbereich beide Verschleißbeträge $W^*_{V,P}$ und $W^*_{V,D}$ annähernd gleich groß und stiegen mit zunehmender Normalkraft annähernd exponentiell bis auf ca. $0,013 \text{ mm}^3$ bei $F_N = 100 \text{ mN}$ (**Bild 3.19b**). Während bei der Paarung **Ti/Ti** der vol. Verschleißbetrag des Stiftes mit steigender Normalkraft nur wenig auf $0,0011 \text{ mm}^3$ bei $F_N = 100 \text{ mN}$ zunahm, übertraf gleichzeitig der vol. Verschleißbetrag der Scheibe im gesamten Kraftbereich den des Stiftes deutlich und stieg bis auf $0,019 \text{ mm}^3$ bei $F_N = 100 \text{ mN}$ an (**Bild 3.19c**). Damit entfielen bei $F_N = 100 \text{ mN}$ ca. 95% des vol. Gesamtverschleißbetrages auf die Scheibe.

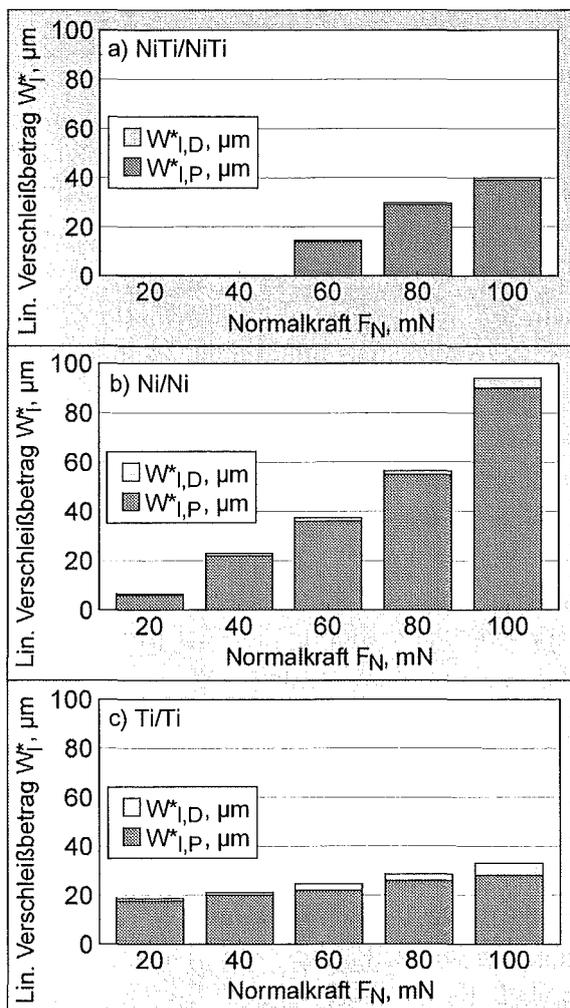


Bild 3.18: Vergleich der lin. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{I,P}$) und Scheibe ($W^*_{I,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti (RF = 50%, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

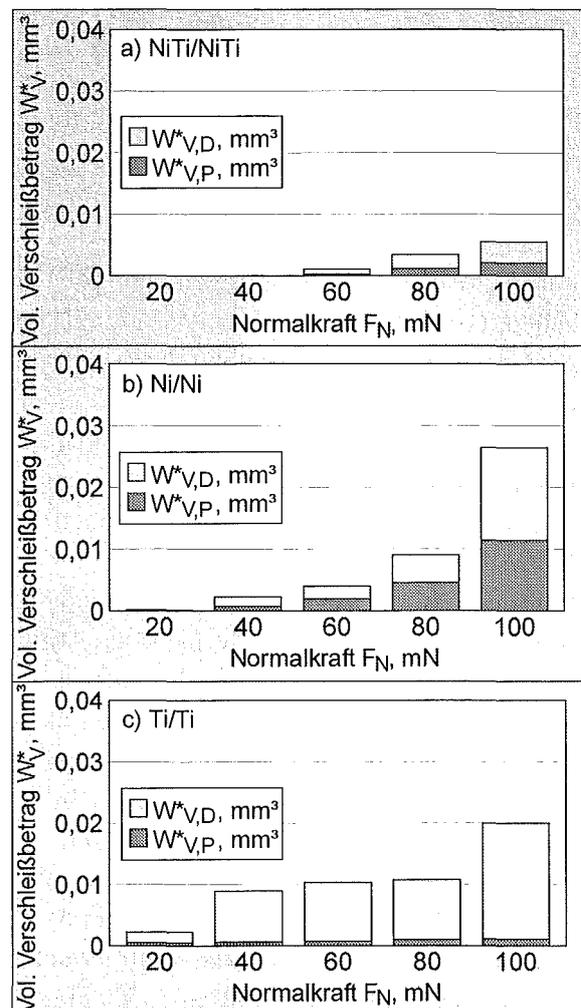


Bild 3.19: Vergleich der vol. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{V,P}$) und Scheibe ($W^*_{V,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti (RF = 50%, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von verschlissenen NiTi-Proben sind in **Bild 3.20** dargestellt.

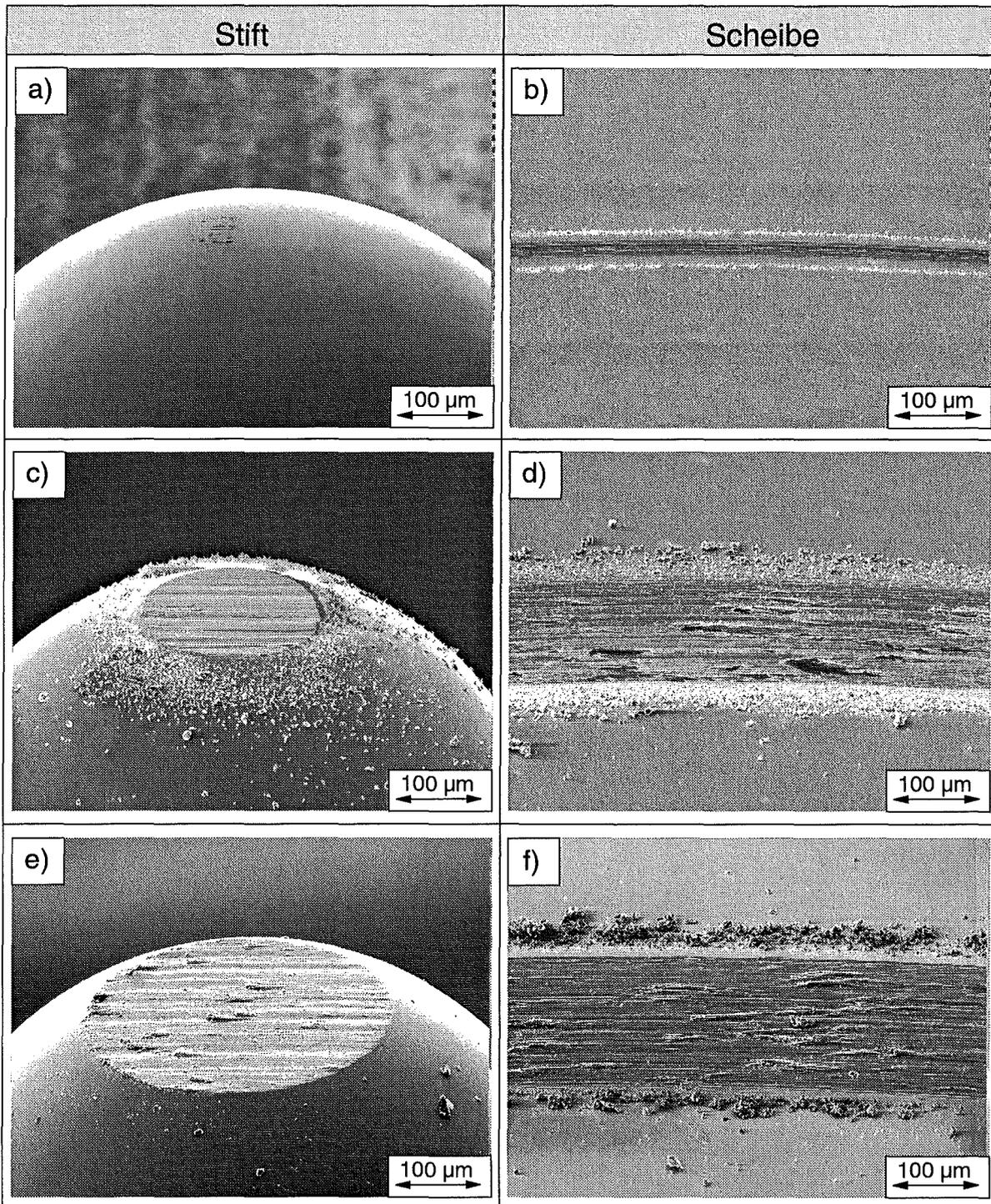


Bild 3.20: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der NiTi-Proben von a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe bei a), b) $F_N = 20$ mN, c), d) $F_N = 60$ mN und e), f) $F_N = 100$ mN nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($RF = 50\%$, $v_R = 2$ mm/s).

Mit steigender Normalkraft nahmen sowohl der Durchmesser der Verschleißfläche des Stiftes (**Bild 3.20a, c und d**), als auch die Breite der Verschleißspur auf der Scheibe (**Bild 3.20b, d**

und f) deutlich zu. Bei $F_N = 20$ mN war auf dem Stift eine kleine Kontaktfläche mit wenigen, feinen Riefen erkennbar (**Bild 3.20a**). Auf der Scheibe war eine Verschleißspur sichtbar, die ebenfalls feine Riefen aufwies und an deren Spurrand ca. $1 \mu\text{m}$ große, lose Verschleißteilchen angehäuft waren (**Bild 3.20b**). Bei einer Normalkraft von $F_N = 60$ mN befand sich auf der verschlissenen Oberfläche des Stiftes eine nahezu geschlossene Deckschicht mit Furchen (**Bild 3.20c**). Die Verschleißspur der Scheibe wies Furchen und hervorstehende, inselförmige Bereiche auf, deren Materialkontrast auf eine oxidische Oberfläche hinwies (**Bild 3.20d**). Sowohl am Rand der Verschleißfläche des Stiftes, als auch am Spurrand der Scheibe waren oxidierte Verschleißteilchen angehäuft, deren mittlere Größe ca. $3 \mu\text{m}$ betrug. Bei hoher Normalkraft $F_N = 100$ mN waren auf den Verschleißflächen von Stift (**Bild 3.20e**) und Scheibe (**Bild 3.20f**) tiefe Furchen und hervorstehende Schuppen sichtbar. Am Spurrand der Scheibe befanden sich Anhäufungen von bis zu $10 \mu\text{m}$ großen Verschleißteilchen (**Bild 3.20f**).

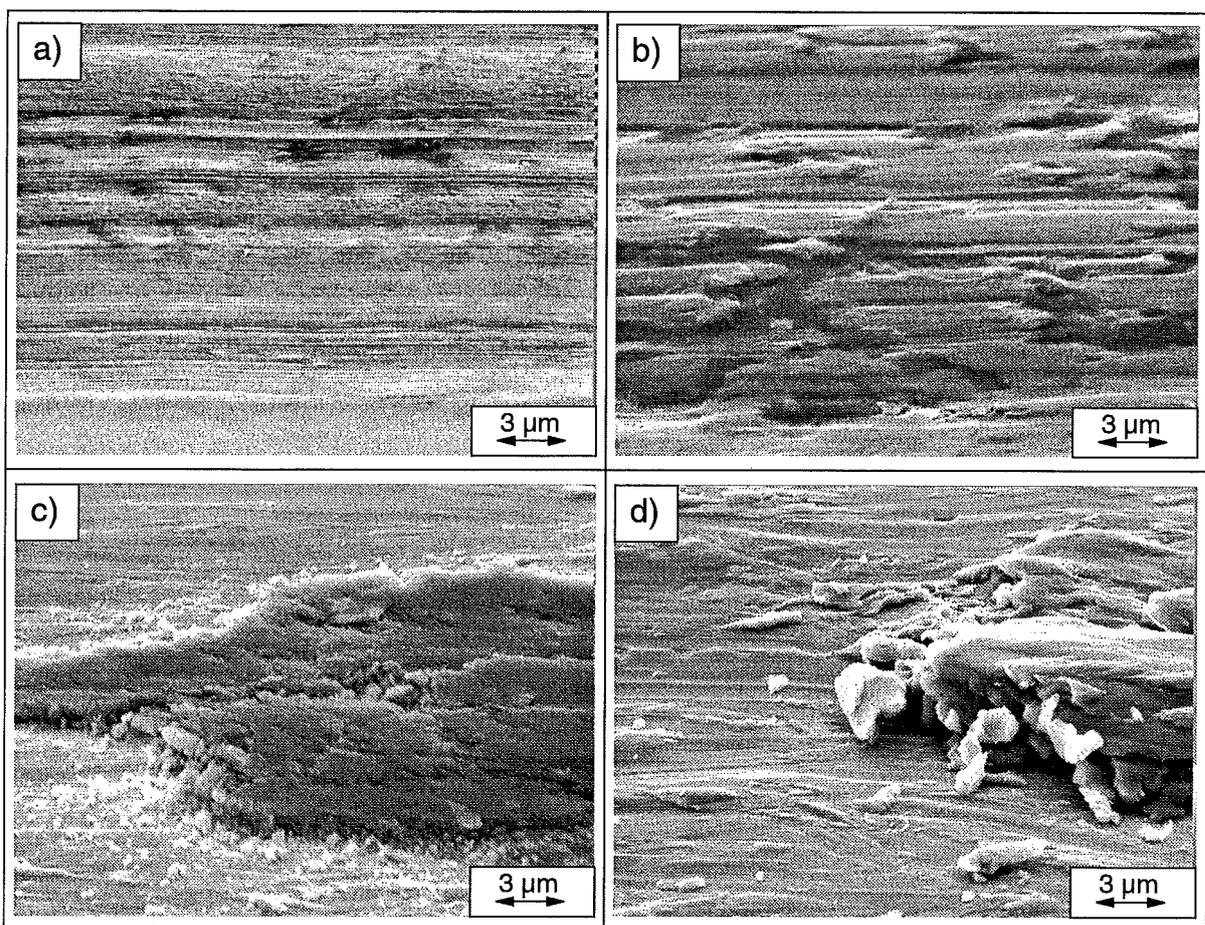


Bild 3.21: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der NiTi-Proben von b) Stift und a), c), d) Scheibe bei a) $F_N = 20$ mN, b), c) $F_N = 60$ mN und d) $F_N = 100$ mN nach einem Gleitweg von 100 m an Luft (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s) bei hoher Vergrößerung.

Bei höherer Vergrößerung der Verschleißspur der Scheibe war bei $F_N = 20$ mN eine dichte, homogene Oberflächenschicht erkennbar (**Bild 3.21a**). Die bei $F_N = 60$ mN auf dem Stift gebildete Deckschicht war mit inselförmigen Bereichen mit einer mittleren Größe von 1 bis $3 \mu\text{m}$ durchsetzt, die aufgrund einer hohen Sekundärelektronenemissionsrate im SE-Bild hell erschienen (**Bild 3.21b**). Während die inselförmigen Bereiche in der Verschleißspur der Scheibe

bei $F_N = 60$ mN aus kleinen, oxidierten und kompaktierten Verschleißteilchen bestanden (**Bild 3.21c**), waren bei $F_N = 100$ mN die hervorstehenden Schuppen als metallischer Materialübertrag erkennbar (**Bild 3.21d**). Einzelne, lose Verschleißpartikel führten zu einer Furchung der Oberfläche.

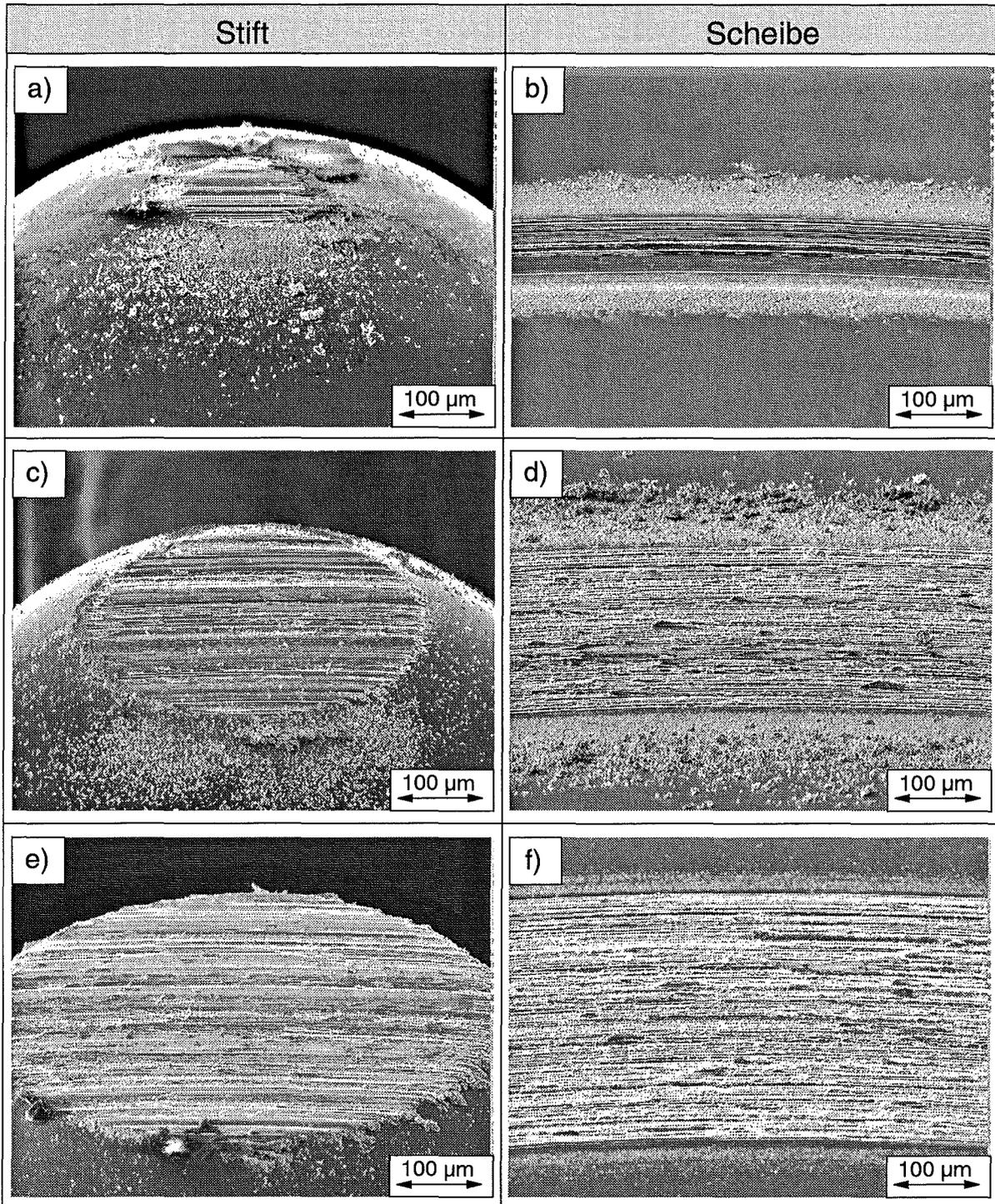


Bild 3.22: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ni-Proben von a) ,c), e) Stift und b), d), f) Scheibe bei a), b) $F_N = 20$ mN, c), d) $F_N = 60$ mN und e), f) $F_N = 100$ mN nach einem Gleitweg von 100 m an Luft (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s).

Die REM-Aufnahmen der Kontaktflächen der Paarung Ni/Ni (**Bild 3.22**) zeigten ebenfalls für Stift und Scheibe eine deutliche Zunahme der Verschleißflächengröße mit steigender Normalkraft. Bei $F_N = 20$ mN war am Stift eine gefurchte Kontaktfläche mit großen Partikelagglomeraten am Rand sichtbar (**Bild 3.22a**). Die Scheibe wies eine gefurchte Verschleißspur mit vielen, ca. $1 \mu\text{m}$ großen Verschleißteilchen am Spurrand auf (**Bild 3.22b**). Nach Versuchen bei $F_N = 60$ mN und 100 mN waren die Stiftkontaktflächen nahezu vollständig mit gefurchten Deckschichten bedeckt (**Bild 3.22c** und **e**). Die Verschleißspuren der Scheiben waren stark gefurcht und zeigten lokal hervorstehende Schichtanteile, die aus Partikelagglomeraten bestanden (**Bild 3.22d** und **f**). Bei $F_N = 100$ mN waren gegenüber $F_N = 60$ mN deutlich weniger Verschleißteilchen am Spurrand angehäuft (**Bild 3.22f**).

Sowohl die Partikelagglomerate am Rand der Stiftverschleißfläche der Ni-Probe bei $F_N = 20$ mN (**Bild 3.23a**), als auch die bei höherer Normalkraft aus kompaktierten Verschleißpartikeln gebildeten Deckschichtbereiche (**Bild 3.23b** zeigt exemplarisch eine Deckschicht auf der Stiftkontaktfläche bei $F_N = 100$ mN) waren unterschiedlich stark verdichtet und wiesen Risse in den dichten Bereichen auf. Diese Risse führten teilweise zum Ablösen ganzer Schichtbereiche (**Bild 3.23b**).

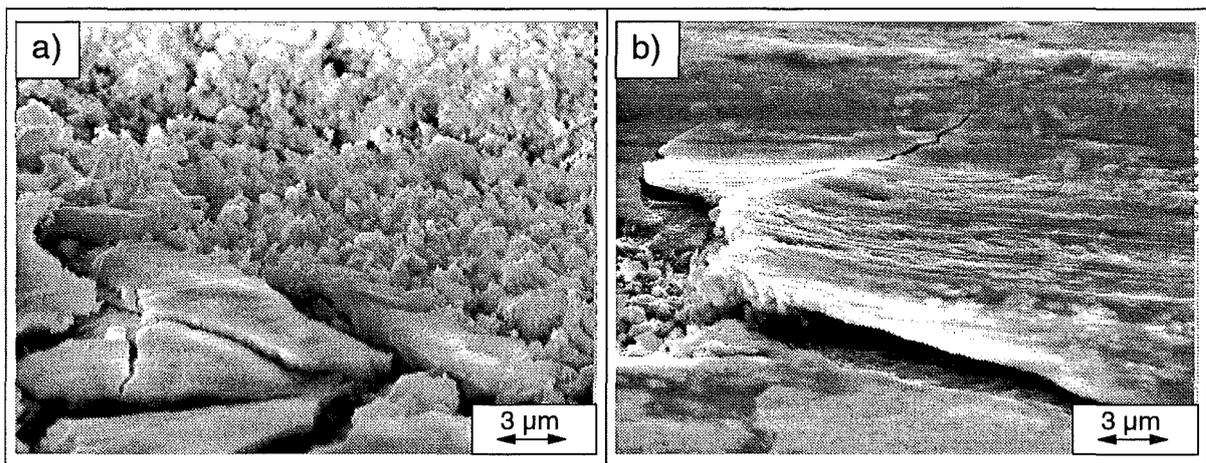


Bild 3.23: REM-Aufnahmen der a) Partikelagglomerate am Rand der Ni-Stiftverschleißfläche bei $F_N = 20$ mN und b) der Deckschicht auf dem Stift bei $F_N = 100$ mN nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($RF = 50\%$, $v_R = 2$ mm/s) bei hoher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der verschlissenen Stifte und Scheiben der Paarung Ti/Ti (**Bild 3.24**) verdeutlichen eine im Vergleich zu den Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni geringe Abhängigkeit sowohl der Größe der Stiftverschleißfläche, als auch der Spurbreite der Scheibe von der eingestellten Normalkraft. Die Kontaktflächen der Stifte waren bis zu Normalkräften von $F_N = 60$ mN flächendeckend mit gefurchten Deckschichten versehen, an deren Rand lose Verschleißteilchen adhäsiv hafteten (**Bild 3.24a** und **c**). Auf den Verschleißspuren der Scheiben befanden sich hervorstehende Schichtbereiche aus kompaktiertem Abrieb und lose Verschleißteilchen neben dem gefurchten Grundmaterial (**Bild 3.24b** und **d**). Die am Spurrand angehäuft Abriebpartikel wiesen eine mittlere Größe von ca. $1,5 \mu\text{m}$ auf. Nach Versuchen mit einer hohen Normalkraft von $F_N = 100$ mN waren auf der Stiftkontaktfläche nur noch vereinzelt

Deckschichtanteile und viele lose Verschleißteilchen neben stark gefurchtem Grundmaterial sichtbar (**Bild 3.24e**). Die Spur auf der Scheibe war durch eine größtenteils metallische Oberfläche mit starker Furchung, einzelnen metallischen Schuppen und Schichtanteilen aus oxidiertem, kompaktiertem Abrieb sowie losen Verschleißpartikeln gekennzeichnet. Die mittlere Größe der Verschleißteilchen am Spurrand betrug wie bei kleinerer Kraft ca. $1,5 \mu\text{m}$.

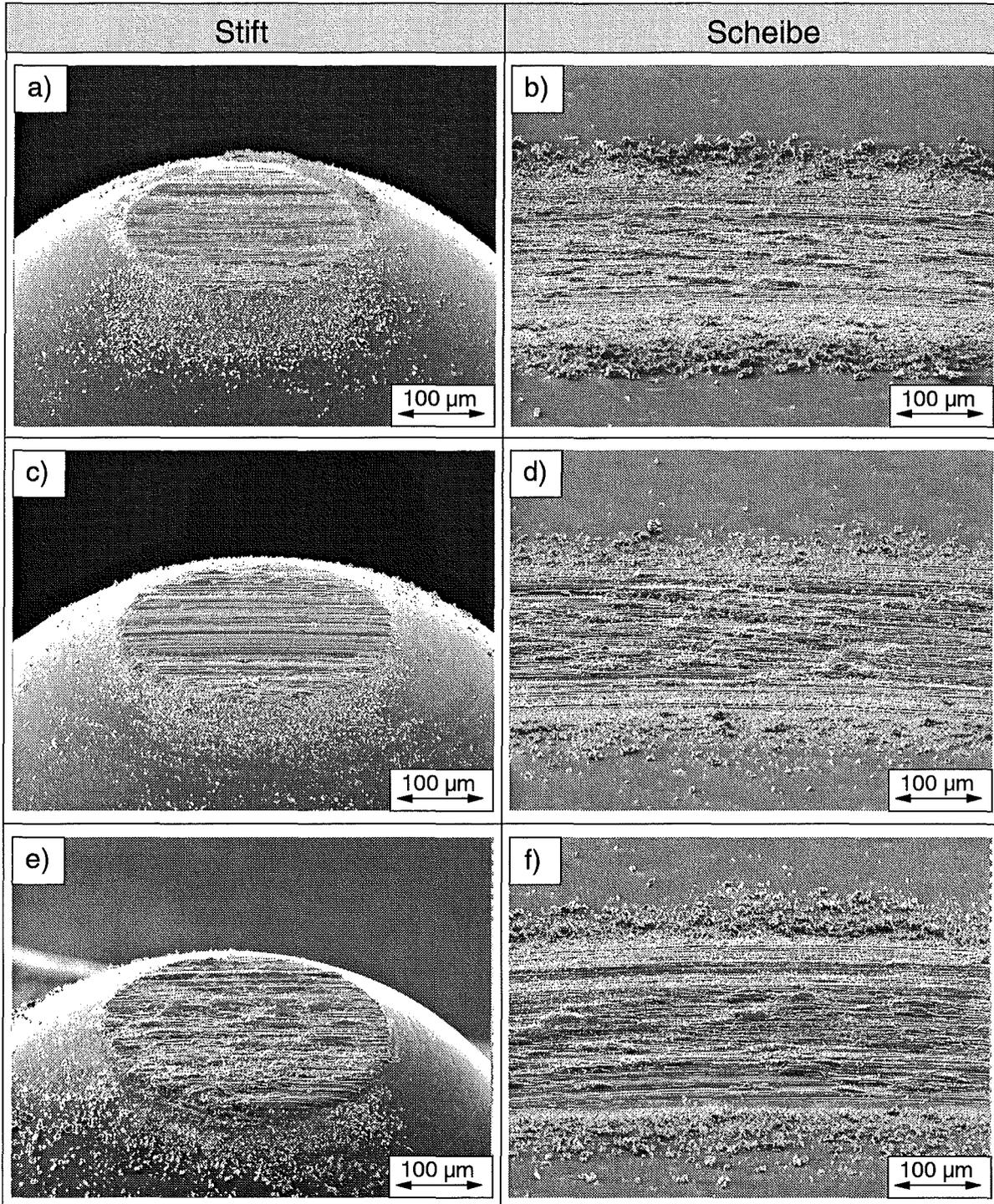


Bild 3.24: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ti-Proben von a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe bei a), b) $F_N = 20 \text{ mN}$, c), d) $F_N = 60 \text{ mN}$ und e), f) $F_N = 100 \text{ mN}$ nach einem Gleitweg von 100 m an Luft (RF = 50%, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Bei höherer Vergrößerung war erkennbar, daß die bei kleinen Normalkräften bis $F_N = 60$ mN auf den Stiften aus kompaktiertem Abrieb gebildeten Deckschichten dicht und relativ homogen waren. **Bild 3.25a** zeigt exemplarisch die Deckschicht des Stiftes nach einem Versuch bei $F_N = 60$ mN. Nur vereinzelt waren insbesondere bei $F_N = 60$ mN Risse oder kleinere Ausbrüche in der Schicht erkennbar. Dagegen waren die bei $F_N = 100$ mN nur noch vereinzelt vorliegenden Schichtanteile deutlich weniger verdichtet und durch viele Ausbrüche einzelner Verschleißpartikel oder kleinerer Schichtbereiche gekennzeichnet (**Bild 3.25b**).

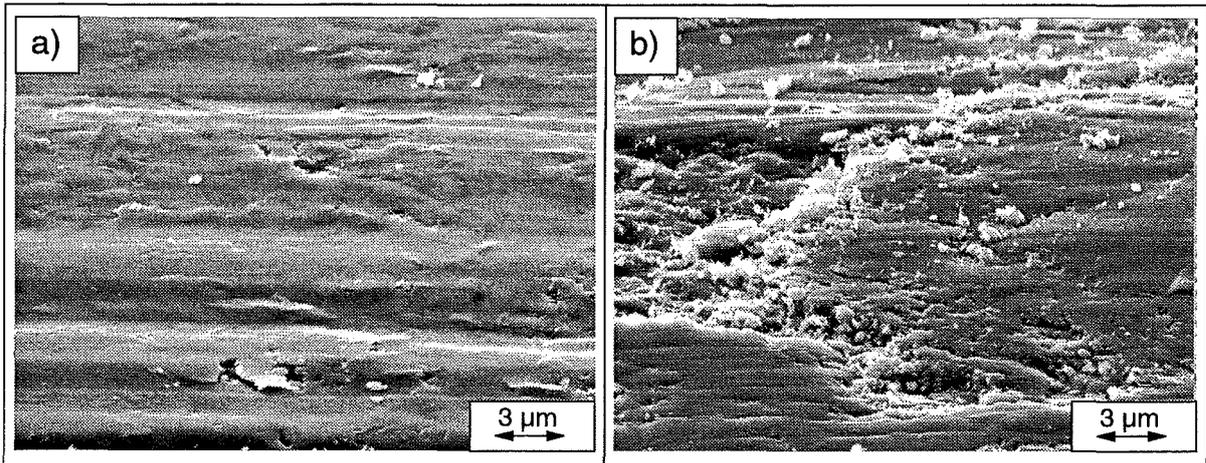


Bild 3.25: REM-Aufnahmen der aus kompaktiertem Abrieb bestehenden Deckschichten auf den Ti-Stiftverschleißflächen bei a) $F_N = 60$ mN und b) $F_N = 100$ mN nach einem Gleitweg von 100 m an Luft (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s) bei hoher Vergrößerung.

3.2.1.2 Einfluß der Gleitgeschwindigkeit

Der Verlauf der Reibungszahl μ und des linearen Verschleißbetrages W_1 bei Gleitgeschwindigkeiten von 2, 10 und 50 mm/s sowie einer Normalkraft von $F_N = 60$ mN ist für die untersuchten Materialpaarungen in **Bild 3.26** aufgetragen. Die bereits in Bild 3.16 dargestellten Ergebnisse für die Standardbedingungen $F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s und RF = 50% wurden zum besseren Vergleich mit den höheren Gleitgeschwindigkeiten in **Bild 3.26** einbezogen. Eine Beschreibung dieser Kurvenverläufe wurde in Kap. 3.2.1.1 gegeben, so daß im folgenden nur die Verläufe für $v_R = 10$ und 50 mm/s erklärt werden sollen.

Paarung NiTi/NiTi (**Bild 3.26a und b**)

Für eine Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 10$ mm/s stieg die Reibungszahl im Einlaufbereich analog zu $v_R = 2$ mm/s auf mittlere Werte von $\mu = 0,8$ an und fiel nach einem Gleitweg von $s = 25$ m allmählich, d.h. innerhalb von ca. 40 m Gleitweg, auf mittlere Werte von ca. 0,35 ab, die bis zum Versuchsende bei $s = 100$ m Gleitweg nahezu konstant blieben (**Bild 3.26a**). Auch für $v_R = 50$ mm/s wurde innerhalb der ersten Meter Gleitweg ein Anstieg der Reibungszahl auf Werte von $\mu = 0,8$ gemessen. Im Gegensatz zu den kleineren Gleitgeschwindigkeiten blieb die Reibungszahl anschließend jedoch bis zum Versuchsende konstant hoch.

Der lineare Verschleißbetrag nahm für $v_R = 10$ mm/s bis zu einem Gleitweg von ca. 40 m linear mit einer Verschleißintensität von ca. $0,5 \mu\text{m}/\text{m}$ bis auf $W_1 = 15 \mu\text{m}$ zu und blieb anschließend bis zum Versuchsende nahezu konstant (**Bild 3.26b**). Bei hoher Geschwindigkeit von

$v_R = 50 \text{ mm/s}$ wurde dagegen ein leicht degressiver Verlauf des linearen Verschleißbetrages mit einer mittleren Verschleißintensität von ca. $0,5 \text{ } \mu\text{m/m}$ gemessen, nach 100 m Gleitweg wurden ca. $W_1 = 38 \text{ } \mu\text{m}$ erreicht. Ein Übergang in eine Tieflage der Verschleißintensität wurde innerhalb des gewählten Gleitweges von $s = 100 \text{ m}$ nicht beobachtet.

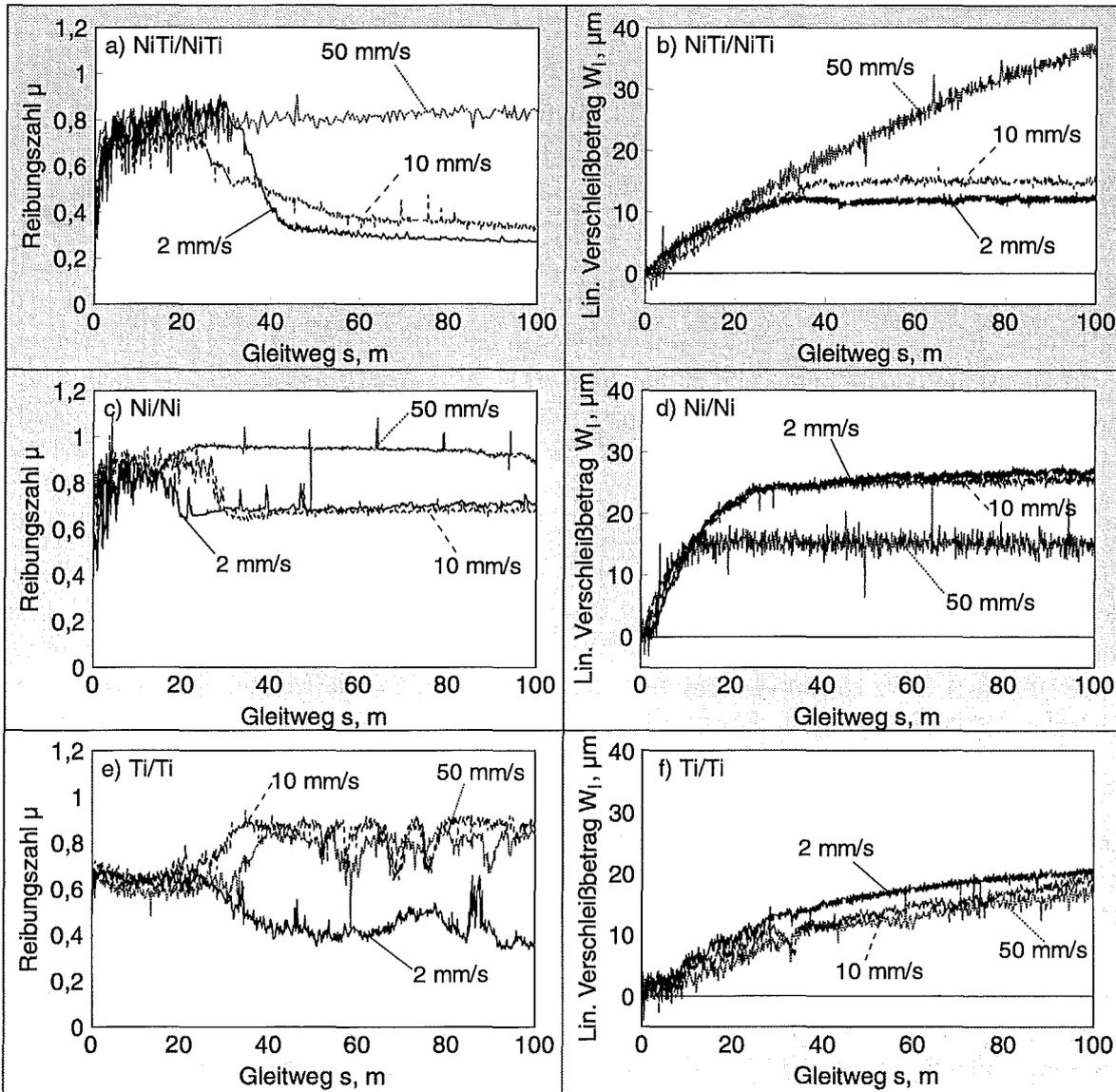


Bild 3.26: Reibungszahl μ (a, c und e) und linearer Verschleißbetrag W_1 (b, d und f) in Abhängigkeit vom Gleitweg für Gleitgeschwindigkeiten von 2, 10 und 50 mm/s für a), b) NiTi/NiTi, c), d) Ni/Ni und e), f) Ti/Ti.

Paarung Ni/Ni (Bild 3.26c und d)

Die Reibungszahlkurve für eine Gleitgeschwindigkeit von 10 mm/s stimmte annähernd mit der für $v_R = 2 \text{ mm/s}$ gemessenen Kurve überein (**Bild 3.26c**). Nach Erreichen eines kritischen Gleitweges bei ca. $s = 25 \text{ m}$ fiel die Reibungszahl von hohen Werten $\mu = 0,9$ auf niedrigere stationäre Werte $\mu = 0,65$ ab. Bei hohen Geschwindigkeiten von $v_R = 50 \text{ mm/s}$ dagegen wurde nach ca. 12 m Gleitweg mit mittleren Reibungszahlen von $\mu = 0,8$ ein Übergang zu hohen stationären Werten $\mu = 0,95$ gemessen, die bis zum Versuchsende nahezu konstant blieben.

Auch der lineare Verschleißbetrag wies für $v_R = 10$ mm/s einen annähernd identischen Verlauf im Vergleich zu $v_R = 2$ mm/s auf (**Bild 3.26d**). Nach anfänglich hoher Verschleißintensität $W_{1/s} = 1,1$ $\mu\text{m}/\text{m}$ wurde zeitgleich mit dem Abfall der mittleren Reibungszahl eine niedrige Verschleißintensität von $W_{1/s} = 0,015$ $\mu\text{m}/\text{m}$ erreicht. Diese lag unter dem bei $v_R = 2$ mm/s gemessenen Wert von $W_{1/s} = 0,02$ $\mu\text{m}/\text{m}$, so daß nach 100 m Gleitweg mit $W_1 = 26$ μm etwas niedrigere lin. Verschleißbeträge erzielt wurden als bei $v_R = 2$ mm/s. Auch bei hoher Geschwindigkeit $v_R = 50$ mm/s wurde zu Beginn des Versuches mit $W_{1/s} = 1,1$ $\mu\text{m}/\text{m}$ verschliffen. Bereits nach 12 m Gleitweg fiel die Verschleißintensität jedoch in eine Tieflage, so daß zu Versuchsende im Vergleich zu den niedrigeren Geschwindigkeiten ein deutlich geringerer lin. Verschleißbetrag $W_1 = 16$ μm erzielt wurde.

Paarung Ti/Ti (**Bild 3.26e und f**)

Bereits bei einer Gleitgeschwindigkeit von 10 mm/s kam es nach einem Einlaufbereich mit mittleren Reibungszahlen von ca. 0,6 bei Erreichen des kritischen Gleitweges bei $s = 25$ m zu einem Übergang der Reibungszahl zu hohen Werten von ca. $\mu = 0,85$ (**Bild 3.26e**). Im stationären Bereich wurden dabei immer wieder Abnahmen auf Minima von ca. 0,7 gemessen. Ein ähnlicher Verlauf wurde auch für $v_R = 50$ mm/s gefunden, wobei der Anstieg der mittleren Reibungszahl hier nach ca. 30 m Gleitweg auftrat.

Sowohl für $v_R = 10$ mm/s, als auch für 50 mm/s wurde zu Beginn der Versuche mit einer Verschleißintensität von ca. $W_{1/s} = 0,4$ $\mu\text{m}/\text{m}$ verschliffen (**Bild 3.26f**). Nach ca. 30 m Gleitweg fiel die Verschleißintensität auf ca. $W_{1/s} = 0,15$ $\mu\text{m}/\text{m}$ ($v_R = 10$ mm/s) bzw. ca. $0,1$ $\mu\text{m}/\text{m}$ ($v_R = 50$ mm/s), so daß nach 100 m Gleitweg lineare Verschleißbeträge von 20 μm ($v_R = 10$ mm/s) bzw. 18 μm ($v_R = 50$ mm/s) erreicht wurden. Die Minima im stationären Bereich der Reibungszahlkurven konnten bei $v_R = 10$ und 50 mm/s mit scheinbar niedrigeren lin. Verschleißbeträgen, also einem Materialauftrag im Kontaktbereich, korreliert werden.

Eine zusammenfassende Darstellung der in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit gemessenen Kenngrößen entsprechend Bild 2.4 ist für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in **Bild 3.27** dargestellt. Die Reibungszahl im Einlaufbereich verlief für alle drei Materialpaarungen nahezu unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit (**Bild 3.27a**). Die mittlere Reibungszahl für die Paarung Ti/Ti lag mit $\mu_{EB} = 0,6$ deutlich unter den Werten der Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni mit $\mu_{EB} = 0,8$ bis 0,85.

Im stationären Bereich (**Bild 3.27b**) wurde für die Paarung NiTi/NiTi ein Anstieg der Reibungszahl von $\mu_{SB} = 0,25$ bei $v_R = 2$ mm/s bis auf ca. $\mu_{SB} = 0,75$ bei $v_R = 50$ mm/s gemessen. Für die Paarung Ni/Ni zeigte sich bei $v_R = 20$ mm/s ein Übergang der Reibungszahl von einer Tieflage mit $\mu_{SB} = 0,6$ in eine Hochlage mit $\mu_{SB} = 0,9$. Ein ähnlicher Verlauf wurde für die Paarung Ti/Ti gefunden. Hier stieg die Reibungszahl von $\mu_{SB} = 0,25$ bei $v_R = 2$ mm/s bis zu einer Geschwindigkeit von 10 mm/s auf $\mu_{SB} = 0,8$ an und blieb für höhere Gleitgeschwindigkeiten konstant.

Der lineare Verschleißbetrag W_1 nach einem Gleitweg von 100 m war für die Paarung NiTi/NiTi bis zu Gleitgeschwindigkeiten von ca. $v_R = 10$ mm/s nahezu konstant (**Bild 3.27c**). Bei höherer Geschwindigkeit ergab sich ein linearer Anstieg bis auf Werte von ca. 35 μm bei $v_R = 50$ mm/s. Im Gegensatz hierzu wurde für die Paarung Ti/Ti bis zur höchsten Gleitgeschwindigkeit eine leicht fallende Tendenz mit steigender Geschwindigkeit gemessen. Für die Paarung Ni/Ni nahm der lineare Verschleißbetrag deutlich von ca. $W_1 = 29$ μm bei $v_R = 2$ mm/s auf ca. $W_1 = 16$ μm bei $v_R = 25$ mm/s ab und blieb dann konstant. Somit wurden für beide Paa-

rungen Ni/Ni und Ti/Ti bei höchster Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 50$ mm/s ca. halb so große lineare Verschleißbeträge erreicht wie bei der Paarung NiTi/NiTi.

Der Übergang der Reibungszahl vom Einlauf- in den stationären Bereich trat für die Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti bis zu Gleitgeschwindigkeiten von ca. 10 mm/s (NiTi/NiTi) bzw. 35 mm/s (Ti/Ti) bei einem kritischen Gleitweg von ca. 25 m auf (**Bild 3.27d**). Darüber wurde mit steigender Geschwindigkeit eine Zunahme des kritischen Gleitweges beobachtet. Für die Paarung NiTi/NiTi konnte bei $v_R = 50$ mm/s keine Änderung im Reibungszahlverlauf und damit kein kritischer Gleitweg mehr bestimmt werden. Bei den Versuchen mit selbstgepaarten Ni-Proben war dagegen eine fallende Tendenz des kritischen Gleitweges mit steigender Gleitgeschwindigkeit erkennbar.

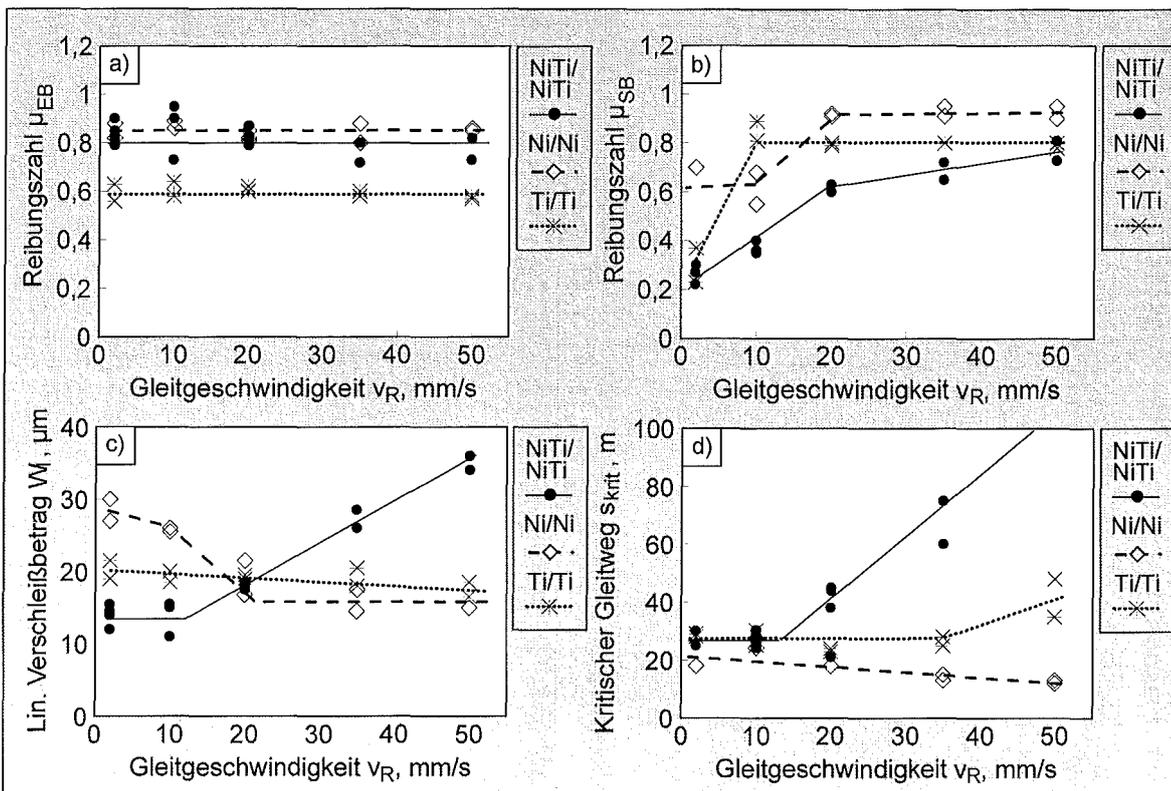


Bild 3.27: Reibungszahl a) im Einlaufbereich und b) im stationären Bereich sowie c) lin. Gesamtverschleißbetrag und d) kritischer Gleitweg von NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit.

In **Bild 3.28** sind die mittels Oberflächen-Profilometrie nach den Versuchen, d.h. nach 100 m Gleitweg, gemessenen linearen Verschleißbeträge der Stifte ($W_{l,P}^*$) und Scheiben ($W_{l,D}^*$) in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit aufgetragen. Für die Paarung **NiTi/NiTi** (**Bild 3.28a**) war mit steigender Gleitgeschwindigkeit ein nahezu exponentieller Anstieg des lin. Verschleißbetrages des Stiftes $W_{l,P}^*$ von 14 μm bei $v_R = 2$ mm/s auf 40 μm bei $v_R = 50$ mm/s erkennbar. Der lin. Verschleißbetrag der Scheibe $W_{l,D}^*$ nahm von 0,4 μm bei $v_R = 2$ mm/s auf 1 μm bei höchster Geschwindigkeit von $v_R = 50$ mm/s zu. Im Gegensatz hierzu nahmen für die Paarung **Ni/Ni** (**Bild 3.28b**) beide lin. Verschleißbeträge mit steigender Gleitgeschwindigkeit von hohen Werten $W_{l,P}^* = 35$ μm bzw. $W_{l,D}^* = 1,6$ μm bei $v_R = 2$ mm/s und 10 mm/s auf niedrige Werte $W_{l,P}^* = 21$ μm bzw. $W_{l,D}^* = 0,9$ μm bei $v_R = 20$ bis 50 mm/s

ab. Die lin. Verschleißbeträge der Ti-Stifte und Scheiben (**Bild 3.28c**) waren dagegen mit $W^*_{i,P} = 20$ bis $22 \mu\text{m}$ bzw. $W^*_{i,D} = 2,6$ bis $2,9 \mu\text{m}$ nahezu unabhängig von der eingestellten Gleitgeschwindigkeit. Es wurde gegenüber den Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni der höchste lin. Verschleißbetrag der Scheibe mit ca. 13% des lin. Verschleißbetrages des Stiftes gemessen.

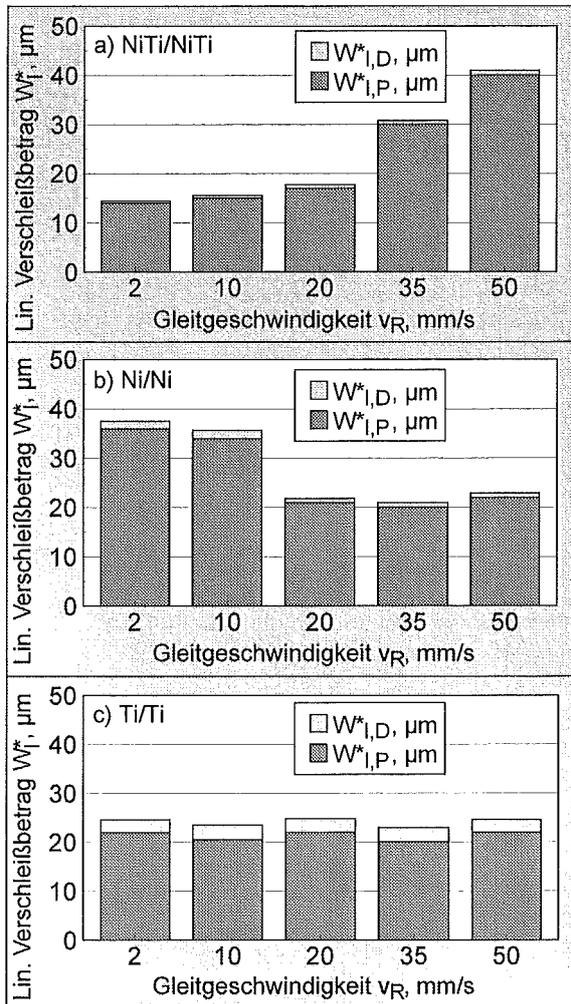


Bild 3.28: Vergleich der lin. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{i,P}$) und Scheibe ($W^*_{i,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti ($RF = 50\%$, $F_N = 60 \text{ mN}$).

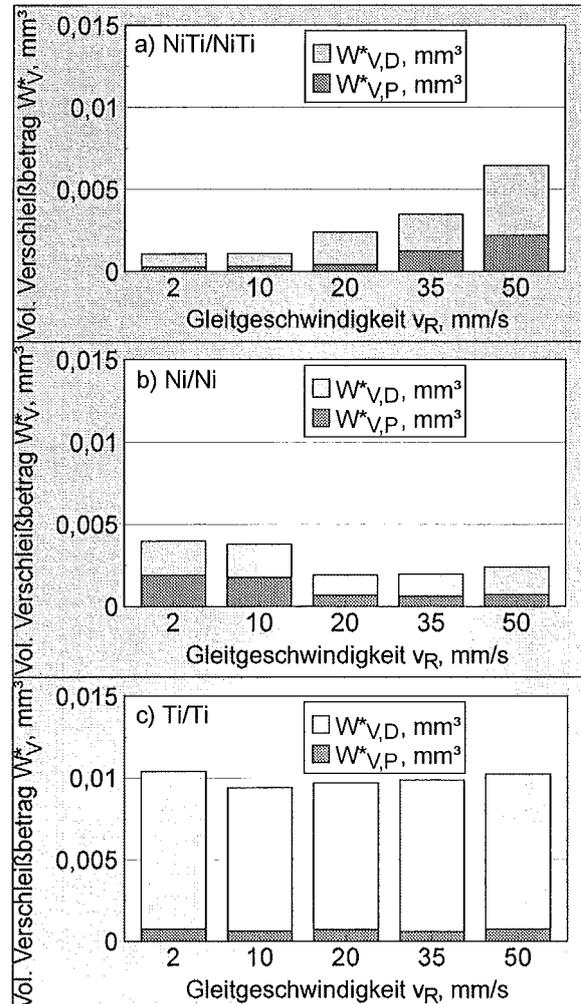


Bild 3.29: Vergleich der vol. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{v,P}$) und Scheibe ($W^*_{v,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti ($RF = 50\%$, $F_N = 60 \text{ mN}$).

Die nach Gl. (15) bzw. (16) berechneten volumetrischen Verschleißbeträge der Stifte ($W^*_{v,P}$) und Scheiben ($W^*_{v,D}$) sind in **Bild 3.29** in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit dargestellt. Die NiTi-Stifte und Scheiben (**Bild 3.29a**) zeigten einen nahezu exponentiellen Anstieg der vol. Verschleißbeträge mit steigender Gleitgeschwindigkeit bis auf $W^*_{v,P} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ bzw. $W^*_{v,D} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ bei der höchsten Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 50 \text{ mm/s}$. Dabei betrug das Verhältnis der vol. Verschleißbeträge der Scheiben zu denen der Stifte bei allen Geschwindigkeiten ca. 2 zu 1. Im Gegensatz dazu nahmen die vol. Verschleißbeträge der Ni-Stifte und Scheiben (**Bild 3.29b**) mit steigender Gleitgeschwindigkeit ab. Bei $v_R = 2$ und

10 mm/s teilte sich der vol. Verschleißbetrag annähernd zu gleichen Teilen auf Stift und Scheibe auf und betrug $W^*_{1,P} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ und $W^*_{1,D} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$. Bei höheren Geschwindigkeiten $v_R = 20$ bis 50 mm/s dagegen sank der vol. Verschleißbetrag der Stifte auf ca. ein Drittel des bei kleinen Geschwindigkeiten berechneten Wertes. Auch der vol. Verschleißbetrag der Scheiben nahm auf 1,2 bis $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ ab, stand nun jedoch zum vol. Verschleißbetrag der Stifte im Verhältnis 2 zu 1. Für die Paarung Ti/Ti waren die vol. Verschleißbeträge der Stifte und Scheiben nahezu unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit (**Bild 3.29c**). Der vol. Verschleißbetrag der Stifte betrug ca. $7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$. Die Scheiben dagegen waren mit $W^*_{v,D} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$, d.h. ca. 92% des vol. Gesamtverschleißbetrages, verschlissen.

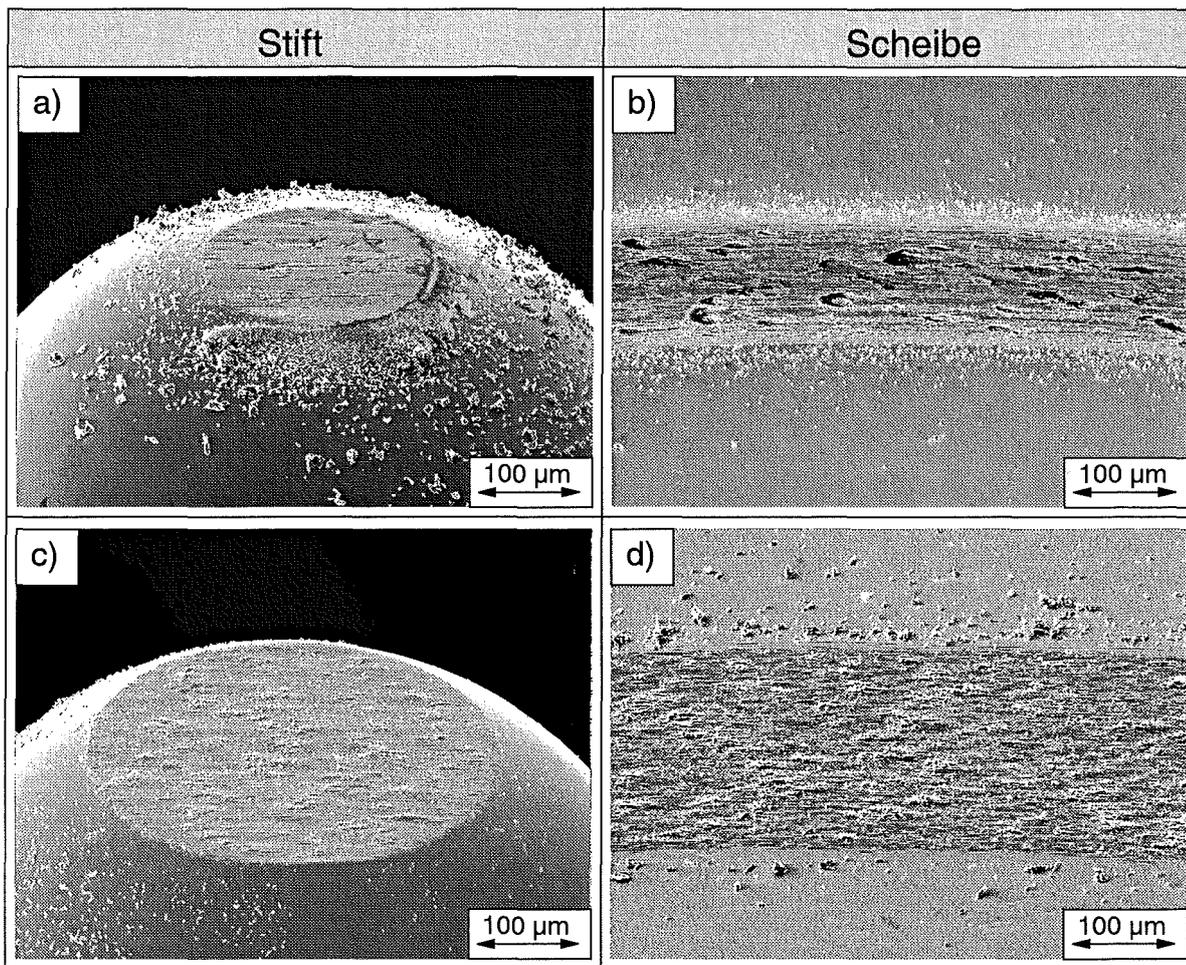


Bild 3.30: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der NiTi-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe bei a), b) $v_R = 10$ mm/s und c), d) $v_R = 50$ mm/s nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, RF = 50%).

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der bei $v_R = 10$ und 50 mm/s verschlissenen NiTi-Stifte und Scheiben sind in **Bild 3.30** dargestellt. Nach Versuchen mit $v_R = 10$ mm/s war auf der Stiftverschleißfläche eine Deckschicht erkennbar, die jedoch im Gegensatz zu $v_R = 2$ mm/s (vgl. Bild 3.20c) nicht mehr die gesamte Kontaktfläche bedeckte (**Bild 3.30a**). Vereinzelt waren Furchen erkennbar. Am Rand der Verschleißfläche befanden sich 2 bis 15 μm große Verschleißpartikel. Die Verschleißspur der Scheibe war gefurcht und es waren hervorstehende,

oxidierte Deckschichtbereiche neben metallischem Grundmaterial sichtbar (**Bild 3.30b**). Am Spurrand lagen deutlich weniger lose Verschleißpartikel als bei $v_R = 2$ mm/s (vgl. Bild 3.20d). Bei $v_R = 50$ mm/s waren sowohl der Durchmesser der Stiftverschleißfläche (**Bild 3.30c**), als auch die Breite der Spur auf der Scheibe (**Bild 3.30d**) deutlich größer als bei den kleineren Geschwindigkeiten. Auf beiden Kontaktflächen waren Furchen und kleine, hervorstehende, metallische Schuppen erkennbar. Am Spurrand der Scheibe lagen einzelne, ca. $10\ \mu\text{m}$ große Verschleißpartikel.

Eine höhere Vergrößerung zeigte, daß die bei $v_R = 10$ mm/s gebildeten Deckschichtbereiche auf Stift (**Bild 3.31a**) und Scheibe (**Bild 3.31b**) aus kompaktierten Verschleißpartikeln bestanden. Daneben war gefurchtes, metallisches Grundmaterial erkennbar. Neben den oxidierten Schichtbereichen auf der Scheibe befanden sich lose, ca. 1 bis $2\ \mu\text{m}$ große Verschleißpartikel auf dem Grundmaterial. Im Gegensatz dazu waren nach Versuchen mit hoher Geschwindigkeit $v_R = 50$ mm/s neben metallischen Schuppen und Furchen im metallischen Grundmaterial ca. 1 bis $5\ \mu\text{m}$ große, lose Verschleißpartikel, jedoch keine Partikelagglomerate auf den Kontaktflächen der Stifte (**Bild 3.31c**) und Scheiben (**Bild 3.31d**) sichtbar.

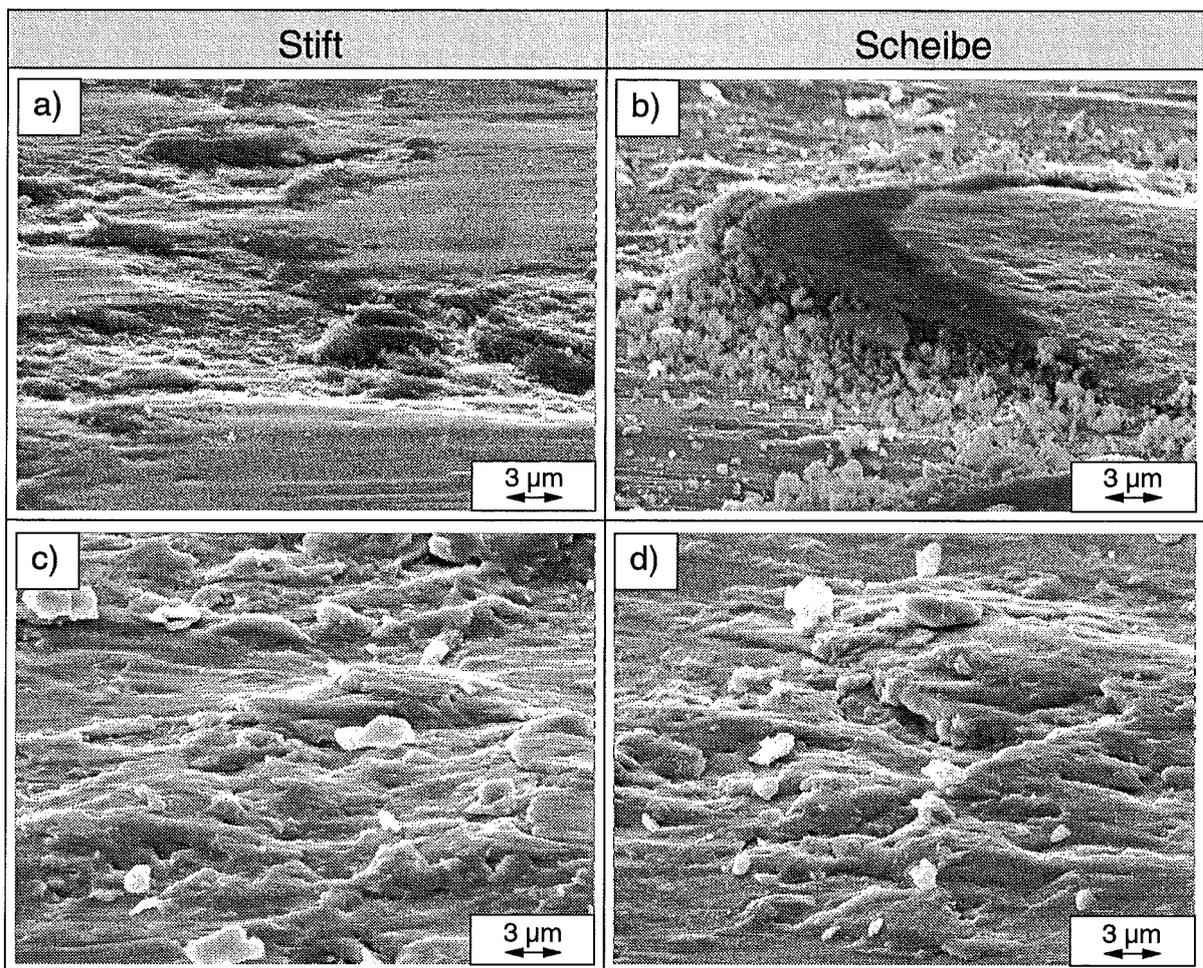


Bild 3.31: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der NiTi-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe bei a), b) $v_R = 10$ mm/s und c), d) $v_R = 50$ mm/s nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, RF = 50%) bei hoher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der bei Gleitgeschwindigkeiten von 10 und 50 mm/s verschlissenen Ni-Proben (**Bild 3.32**) verdeutlichen, daß der Durchmesser der Stiftverschleißfläche (**Bild 3.32c**) und die Spurbreite der Scheibe (**Bild 3.32d**) bei hoher Geschwindigkeit $v_R = 50$ mm/s kleiner waren als bei einer mittleren Geschwindigkeit von $v_R = 10$ mm/s (**Bild 3.32a, b**). Während die Stiftverschleißfläche bei $v_R = 10$ mm/s größtenteils mit einer Deckschicht versehen und daneben gefurchtes Grundmaterial erkennbar war, befand sich bei $v_R = 50$ mm/s auf der gesamten Kontaktfläche des Stiftes loser Abrieb und oxidische Partikelagglomerate. Auf der Spur der Scheibe befanden sich sehr viele, inselförmige Deckschichtbereiche, die im Mittel nur ca. halb so groß waren wie bei kleinerer Geschwindigkeit von 10 mm/s. Außerhalb der Verschleißflächen wurden bei $v_R = 50$ mm/s kaum noch lose Verschleißpartikel gefunden.

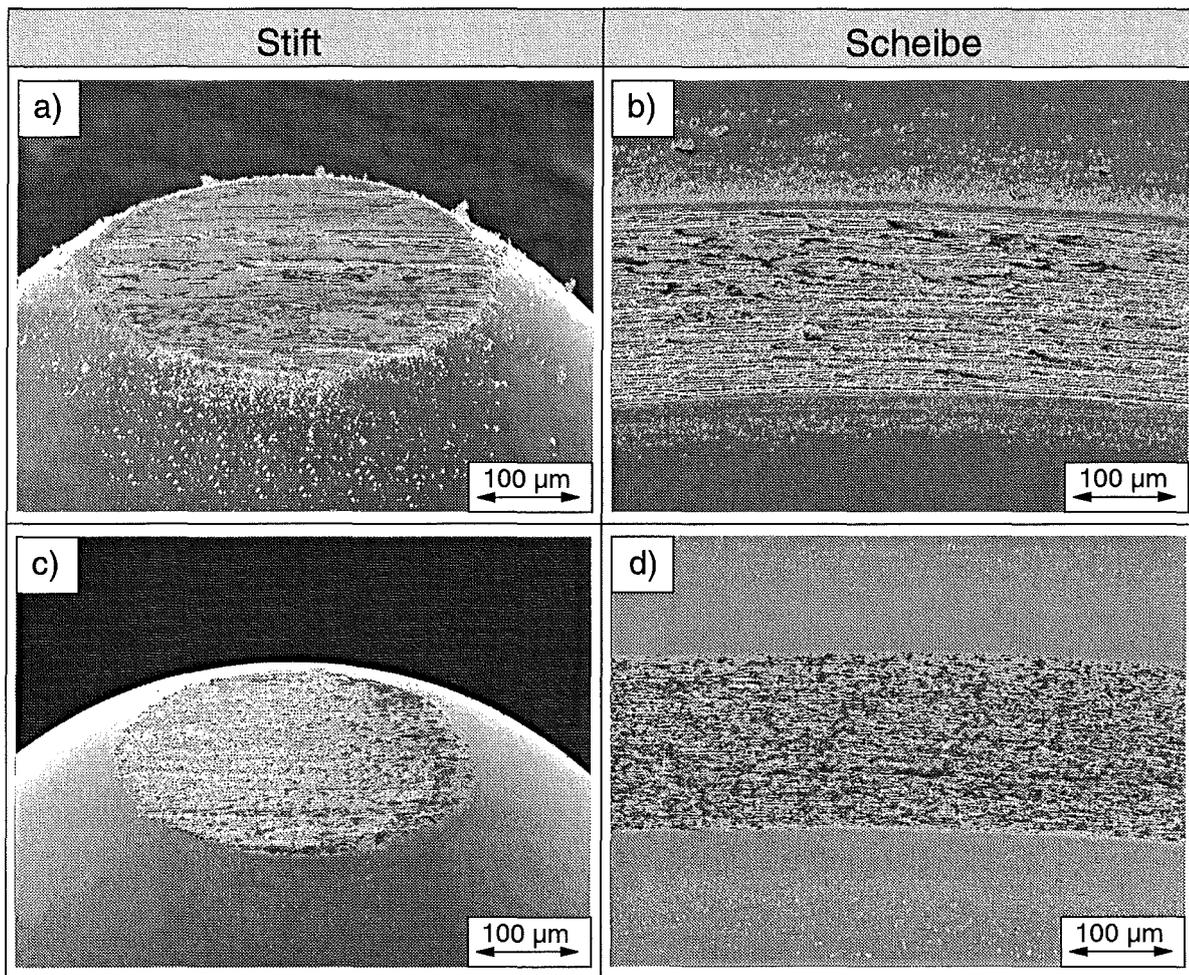


Bild 3.32: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ni-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe bei a), b) $v_R = 10$ mm/s und c), d) $v_R = 50$ mm/s nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, $RF = 50\%$).

Bei höherer Vergrößerung (**Bild 3.33**) war erkennbar, daß die aus Verschleißpartikeln bestehenden Deckschichtbereiche bei $v_R = 10$ mm/s stark kompaktiert waren und eine bis auf wenige Furchen glatte Oberfläche besaßen. Neben diesen hervorstehenden Bereichen lagen vereinzelt lose, oxidierte Partikel auf metallischem, gefurchtem Grundmaterial (**Bild 3.33a, b**). Die Deckschichtbereiche auf den mit $v_R = 50$ mm/s verschlissenen Proben dagegen zeigten eine

sehr rauhe, "schuppige" Oberfläche und deutliche Rißbildung (**Bild 3.33c, d**). Zusätzlich befanden sich sehr viele, im Mittel ca. $1\ \mu\text{m}$ große, lose Verschleißpartikel auf diesen Agglomeraten.

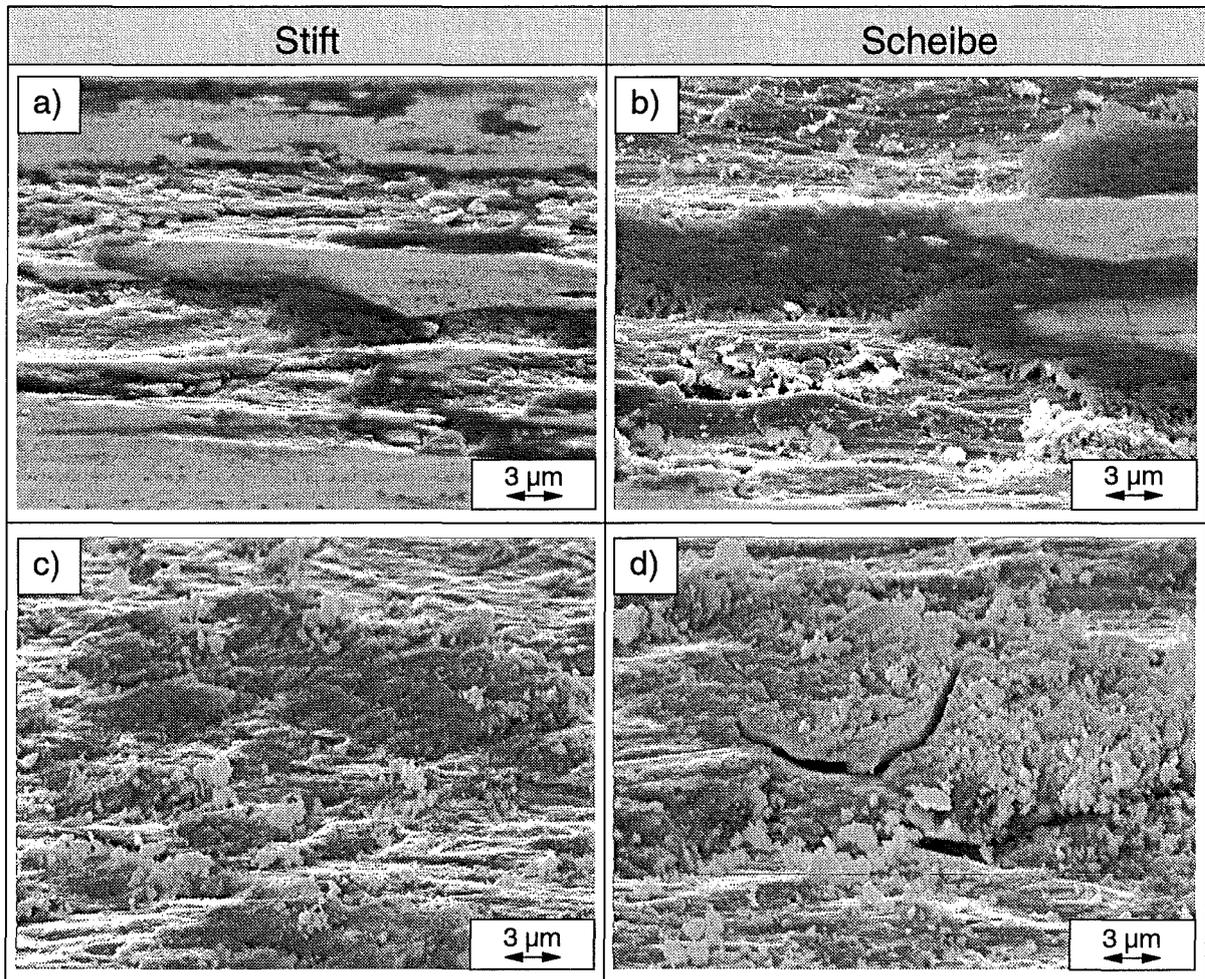


Bild 3.33: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ni-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe bei a), b) $v_R = 10\ \text{mm/s}$ und c), d) $v_R = 50\ \text{mm/s}$ nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60\ \text{mN}$, $RF = 50\%$) bei hoher Vergrößerung.

Auf den bei Gleitgeschwindigkeiten von $v_R = 10$ und $50\ \text{mm/s}$ verschlissenen Ti-Stiften (**Bild 3.34a, c**) befanden sich im Gegensatz zu kleiner Geschwindigkeit $v_R = 2\ \text{mm/s}$ (vgl. Bild 3.24c) nur noch vereinzelt Deckschichtbereiche neben stark gefurchtem Grundmaterial. Die Verschleißspuren auf den Scheiben (**Bild 3.34b, d**) waren stark gefurcht mit einzelnen, hervorstehenden Deckschichtbereichen. Bei hoher Geschwindigkeit von $v_R = 50\ \text{mm/s}$ waren kaum noch lose Verschleißpartikel an den Spurrändern erkennbar (**Bild 3.34c, d**).

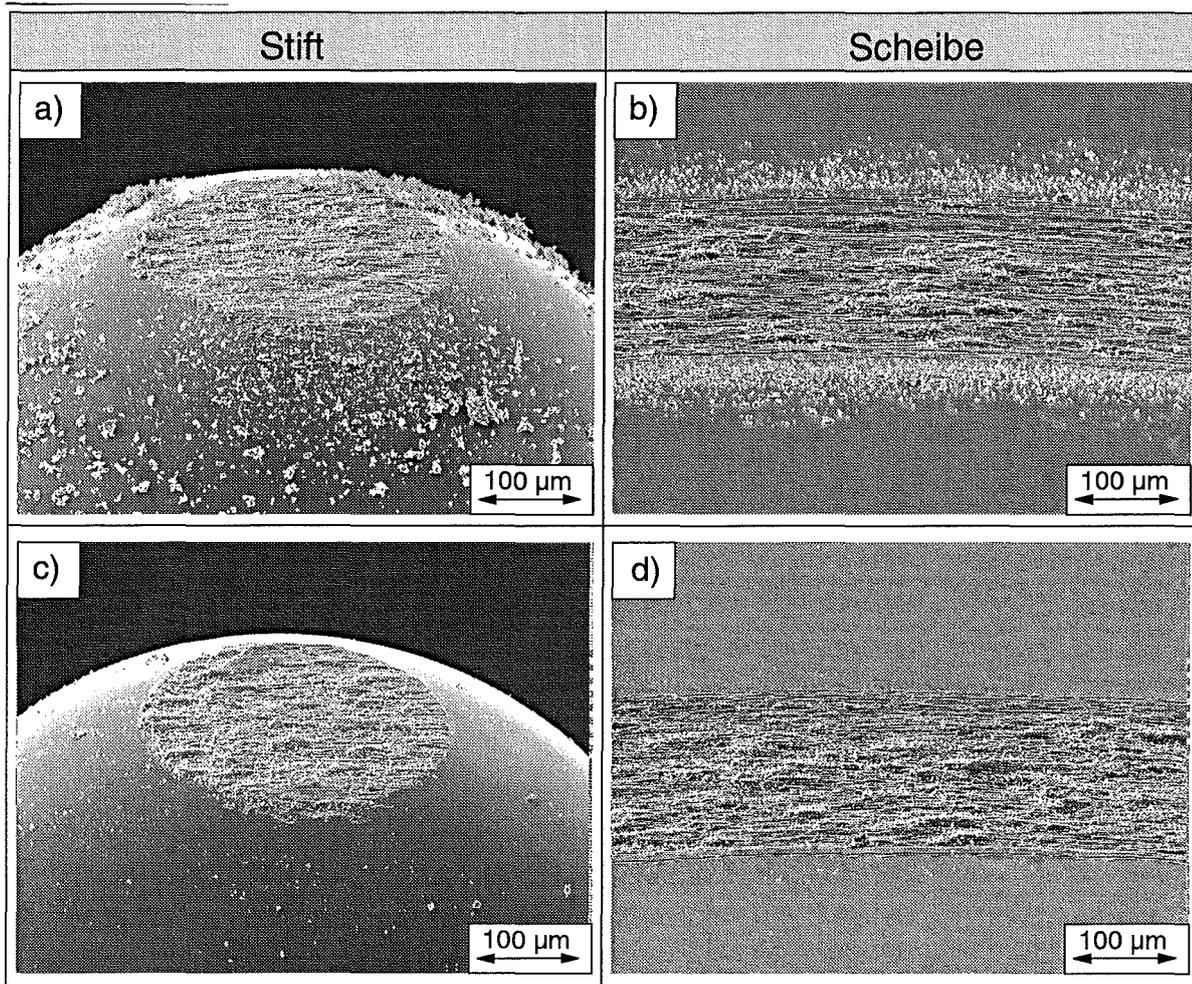


Bild 3.34: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ti-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe bei a), b) $v_R = 10$ mm/s und c), d) $v_R = 50$ mm/s nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, RF = 50%).

In **Bild 3.35** wird bei höherer Vergrößerung exemplarisch für $v_R = 50$ mm/s die hohe Anzahl loser, abrasiv wirkender großer Verschleißpartikel auf den Kontaktflächen von Stift (**Bild 3.35a**) und Scheibe (**Bild 3.35b**) deutlich, die im Mittel einen Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ besaßen.

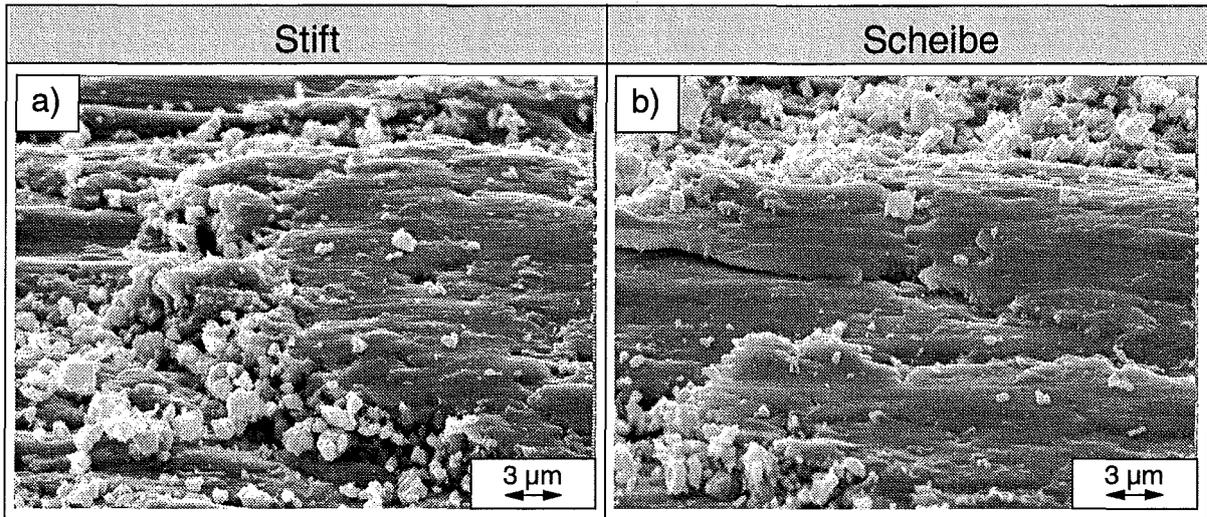


Bild 3.35: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ti-Proben von a) Stift und b) Scheibe nach einem Gleitweg von 100 m an Luft mit $v_R = 50$ mm/s ($F_N = 60$ mN, $RF = 50\%$) bei hoher Vergrößerung.

3.2.1.3 Einfluß der Feuchte einschließlich dest. Wasser

Bild 3.36 gibt die Abhängigkeit der Reibungszahl μ und des linearen Verschleißbetrages W_1 von der in der Probenkammer eingestellten relativen Luftfeuchte RF für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti, aufgetragen über dem Gleitweg, wieder. Auch hier wurden wiederum zum besseren Vergleich die Standardbedingungen $F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s und $RF = 50\%$ in die Darstellung mit aufgenommen, für die Beschreibung dieser Kurvenverläufe sei noch einmal auf Kap. 3.2.1.1 verwiesen.

Paarung NiTi/NiTi (Bild 3.36 a und b)

In trockener Luft mit $RF = 10\%$ kam es im Einlaufbereich (Bild 2.4) zu einem Anstieg der Reibungszahl auf mittlere Werte von $\mu = 0,65$ (**Bild 3.36a**). Mit Erreichen des kritischen Gleitweges bei $s = 25$ m fiel die Reibungszahl auf sehr niedrige, mittlere, stationäre Werte von $\mu = 0,08$ ab, wobei nur sehr geringe Reibungszahlschwankungen auftraten. In feuchter Luft mit $RF = 90\%$ dagegen wurden im Einlaufbereich mittlere Werte von $\mu = 0,8$ erreicht und nach ca. 30 m Gleitweg fiel die Reibungszahl auf $\mu = 0,3$ ab. Die Schwankungsbreite in diesem stationären Bereich war wie im Falle der Luftfeuchten $RF = 10$ und 50% deutlich geringer als im Einlaufbereich, jedoch mit Streuungen von $\pm 0,02$ größer als in trockener Luft.

Sowohl für niedrige ($RF = 10\%$), als auch für hohe Feuchten ($RF = 90\%$) kam es wie bei $RF = 50\%$ während der ersten 30 bis 40 m Gleitweg zu einem nahezu linearen Anstieg des lin. Verschleißbetrages W_1 (**Bild 3.36b**). Die lineare Verschleißintensität betrug dabei ca. $W_{1/s} \approx 0,8$ $\mu\text{m}/\text{m}$ ($RF = 10\%$) bzw. $W_{1/s} \approx 0,6$ $\mu\text{m}/\text{m}$ ($RF = 90\%$). Anschließend fiel die Verschleißintensität zeitgleich mit der mittleren Reibungszahl in eine Tieflage. Die nach 100 m Gleitweg erzielten linearen Verschleißbeträge W_1 waren nahezu feuchteunabhängig.

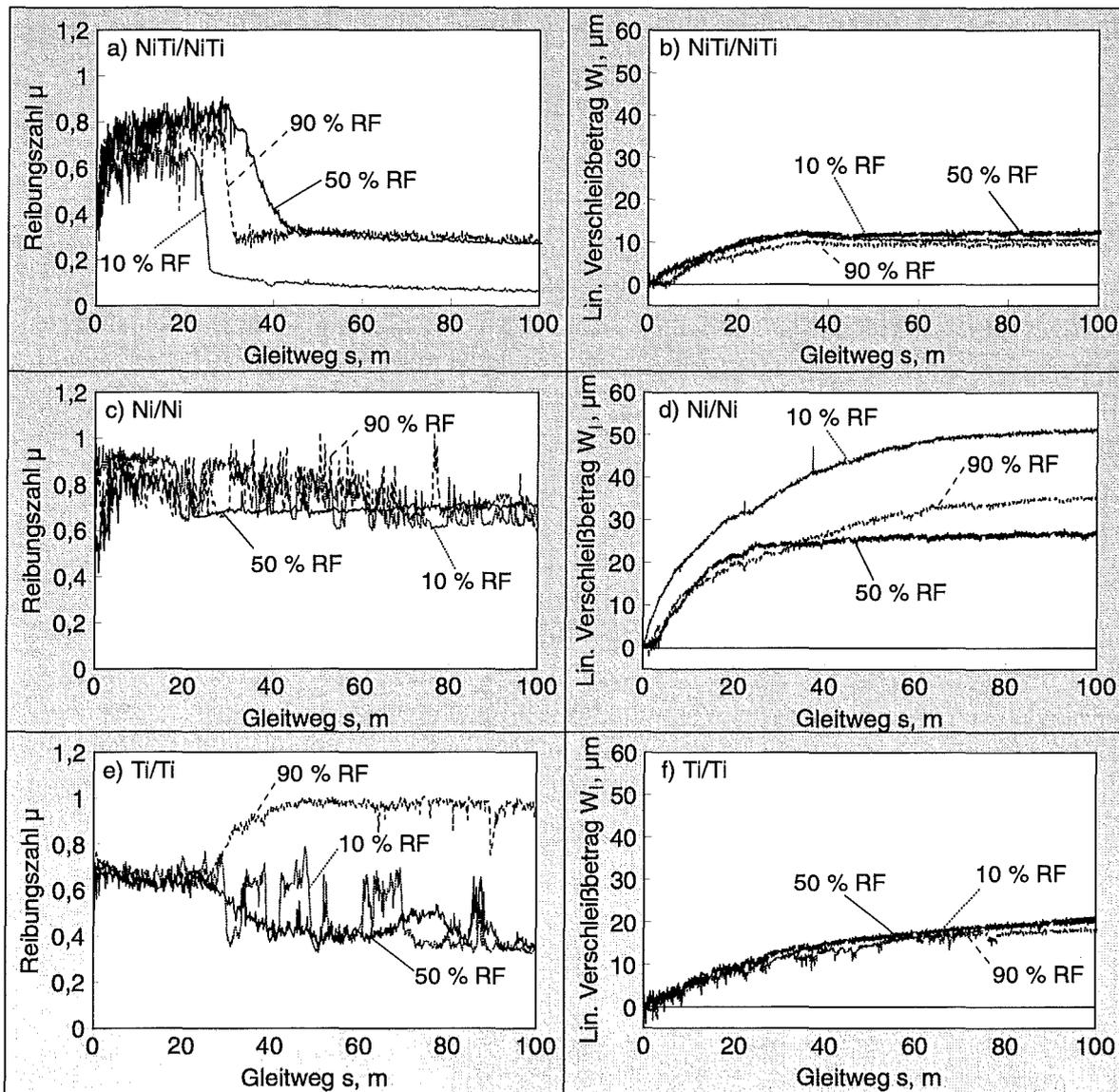


Bild 3.36: Reibungszahl μ (a, c und e) und linearer Verschleißbetrag W_l (b, d und f) in Abhängigkeit vom Gleitweg für relative Luftfeuchten von 10, 50 und 90% für a), b) NiTi/NiTi, c), d) Ni/Ni und e), f) Ti/Ti ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Paarung Ni/Ni (Bild 3.36c und d)

In trockener (RF = 10%) und feuchter (RF = 90%) Luft wurden im Einlaufbereich hohe Reibungszahlen von $\mu = 0,9$ gemessen (**Bild 3.36c**). Nach Erreichen des kritischen Gleitweges nahm die Reibungszahl im Mittel auf Werte von $\mu = 0,65$ ab. Sowohl bei niedriger Feuchte von RF = 10%, als auch bei hoher Feuchte von RF = 90% wurden in diesem stationären Bereich jedoch weitaus häufiger Spitzenwerte von $\mu = 0,8$ bis 1,0 gemessen als bei mittlerer Feuchte von RF = 50%.

Der lineare Verschleißbetrag (**Bild 3.36d**) nahm für RF = 10 und 90% innerhalb der ersten 10 m Gleitweg mit einer Verschleißintensität von $W_{l/s} = 1,2 \mu\text{m/m}$ (RF = 10%) bzw. $W_{l/s} = 1,05 \mu\text{m/m}$ (RF = 90%) und bis zu einem Gleitweg von ca. 60 m mit $W_{l/s} = 0,5 \mu\text{m/m}$ zu. Bis zum Versuchsende bei $s = 100 \text{ m}$ betrug die lineare Verschleißintensität bei RF = 10

und 90% noch ca. $0,05 \mu\text{m}/\text{m}$ und lag damit deutlich über dem bei $\text{RF} = 50\%$ als $W_{1/s} = 0,02 \mu\text{m}/\text{m}$ bestimmten Wert. In trockener Luft mit $\text{RF} = 10\%$ wurden im Vergleich zu mittlerer Luftfeuchte von $\text{RF} = 50\%$ ca. doppelt so hohe, unter feuchter Luft mit $\text{RF} = 90\%$ ca. 30% höhere lineare Verschleißbeträge W_1 erreicht.

Paarung Ti/Ti (Bild 3.36e und f)

Für eine niedrige relative Feuchte von $\text{RF} = 10\%$ kam es nach ca. 25 m Gleitweg zu einem Übergang der Reibungszahl von hohen Werten $\mu = 0,7$ auf niedrige mittlere Werte von ca. $\mu = 0,3$ (Bild 3.36e). Die Häufigkeit und Dauer der in diesem stationären Bereich auftretenden Spitzenwerte von $\mu = 0,6$ bis $0,7$ nahm gegenüber $\text{RF} = 50\%$ deutlich zu. In feuchter Luft mit $\text{RF} = 90\%$ wurde dagegen bei ca. 30 m Gleitweg ein Anstieg der Reibungszahl von $\mu = 0,7$ auf mittlere stationäre Werte von ca. $\mu = 0,95$ gemessen.

Sowohl für niedrige ($\text{RF} = 10\%$), als auch für hohe ($\text{RF} = 90\%$) Luftfeuchten sank die lineare Verschleißintensität ähnlich wie bei $\text{RF} = 50\%$ nach ca. 30 m Gleitweg von hohen $W_{1/s} \approx 0,5 \mu\text{m}/\text{m}$ auf niedrigere Werte ab, die mit steigender Feuchte von $W_{1/s} \approx 0,1 \mu\text{m}/\text{m}$ auf $0,02 \mu\text{m}/\text{m}$ abnahmen (Bild 3.36f). Nach 100 m Gleitweg wurden für $\text{RF} = 90\%$ ca. 8% niedrigere lineare Verschleißbeträge als bei $\text{RF} = 10\%$ erzielt.

Zusätzlich zu den Versuchen mit Variation der Luftfeuchte in der Probenkammer wurden Messungen mit Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone durchgeführt, wobei das Mikrotribometer (Bild 2.2) in vertikaler Aufstellung betrieben wurde, so daß sich die Scheibe entsprechend Bild 2.3 in horizontaler Lage befand. Die Verläufe von Reibungszahl und linearem Verschleißbetrag sind in Bild 3.37 dargestellt.

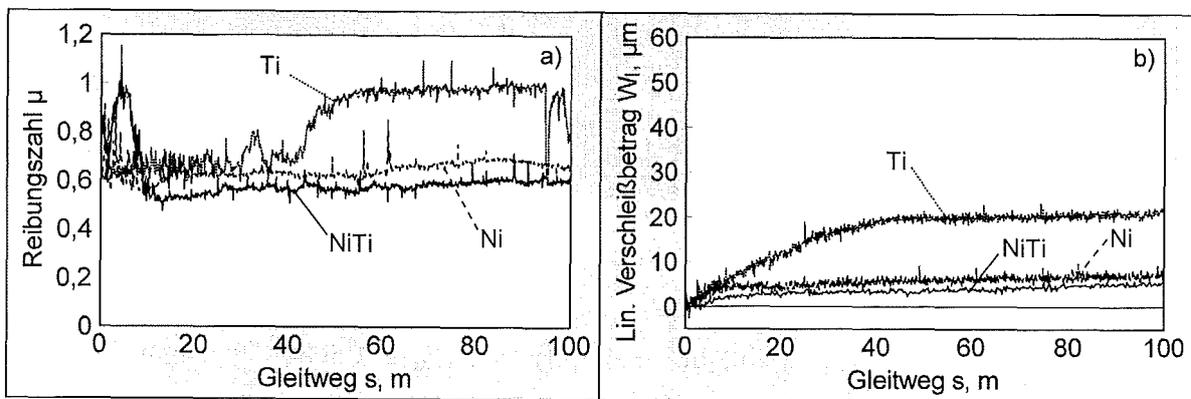


Bild 3.37: Reibungszahl μ (a) und linearer Verschleißbetrag W_1 (b) in Abhängigkeit vom Gleitweg bei Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Bei der Paarung NiTi/NiTi kam es innerhalb der ersten 5 m Gleitweg zu einem Anstieg der Reibungszahl auf Werte von $\mu = 0,95$, die innerhalb der folgenden 5 m Gleitweg auf niedrigere Werte von $\mu = 0,55$ bis $0,6$ sanken (Bild 3.37a). Auch für die Paarung Ni/Ni wurden nach anfänglich hohen Reibungszahlen von $\mu = 0,75$ stationäre Werte von ca. $\mu = 0,65$ erreicht. Dagegen stieg die Reibungszahl bei den Versuchen mit selbstgepaarten Ti-Proben nach einem Einlaufbereich mit Reibungszahlen von ca. $0,65$ mit Erreichen des kritischen Gleitweges auf

hohe Werte von ca. $\mu = 1,0$ an. Vereinzelt kam es in diesem stationären Bereich kurzzeitig zu niedrigeren Werten von ca. $\mu = 0,6$ bis $0,8$.

Der lineare Verschleißbetrag (**Bild 3.37b**) nahm für die Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni innerhalb der ersten 5 m Gleitweg auf Werte von $W_1 = 3 \mu\text{m}$ (NiTi/NiTi) bzw. $5 \mu\text{m}$ (Ni/Ni) zu. Danach sank die Verschleißintensität auf niedrige Werte von ca. $W_{1/s} = 0,03 \mu\text{m/m}$ ab, die bis zum Versuchsende beibehalten wurden. Bei der Paarung Ti/Ti kam es bis zu einem Gleitweg von ca. 40 m zu einem linearen Anstieg des Verschleißbetrages W_1 auf Werte von ca. $20 \mu\text{m}$, danach wurde eine Tieflage der Verschleißintensität mit $W_{1/s} = 0,02 \mu\text{m/m}$ erreicht.

Eine zusammenfassende Darstellung der Abhängigkeit der gemessenen Reibungs- und Verschleißkenngrößen nach Bild 2.4 von der relativen Feuchte ist in **Bild 3.38** zu sehen. Die Ergebnisse für die Versuche in destilliertem Wasser wurden als $RF = 100\%$ in die Teilbilder mit einbezogen, um mögliche Unterschiede zu den Versuchen mit trockener und feuchter Luft zu verdeutlichen.

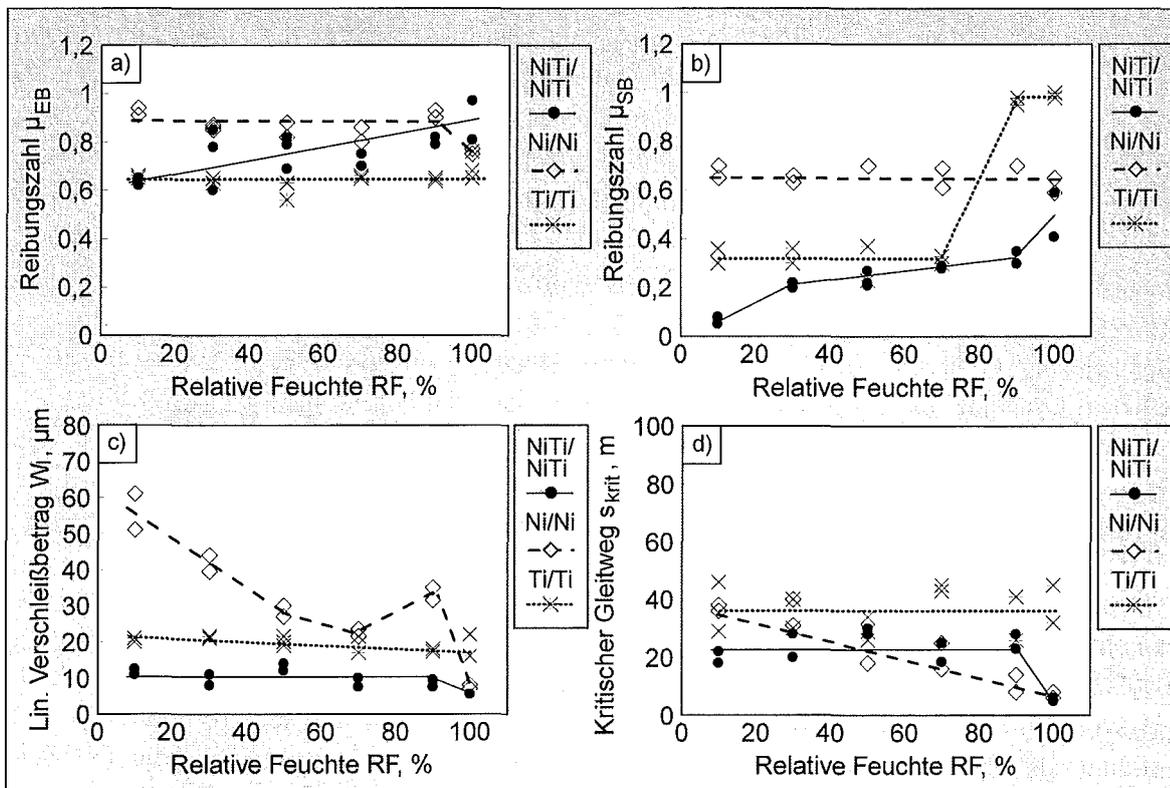


Bild 3.38: Reibungszahl a) im Einlaufbereich und b) im stationären Bereich sowie c) lin. Verschleißbetrag und d) kritischer Gleitweg von NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der relativen Feuchte einschließlich destilliertem Wasser (angegeben als $RF = 100\%$) ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Die Reibungszahl im Einlaufbereich (**Bild 3.38a**) nahm für die Paarung NiTi/NiTi mit steigender relativer Feuchte annähernd linear zu. Wurde destilliertes Wasser in die Kontaktzone zugegeben, so wurden ca. 30% höhere Reibungszahlen erreicht als in trockener Luft mit $RF = 10\%$. Die Paarung Ni/Ni wies in trockener bis feuchter Luft eine mittlere Reibungszahl von ca. $\mu_{EB} \approx 0,85$ auf. In destilliertem Wasser wurden niedrigere Werte von $\mu_{EB} = 0,75$ gemessen. Für

selbstgepaartes Ti wurden unabhängig von der eingestellten Feuchte mittlere Reibungszahlen im Einlaufbereich von $\mu_{EB} \approx 0,65$ bestimmt.

Im stationären Bereich (**Bild 3.38b**) nahm die Reibungszahl für selbstgepaartes NiTi mit steigender relativer Feuchte von $\mu_{SB} = 0,08$ bei $RF = 10\%$ auf $\mu_{SB} = 0,3$ bei $RF = 90\%$ zu. In destilliertem Wasser ergab sich ein weiterer Anstieg auf mittlere Werte von ca. $\mu_{SB} = 0,5$. Für die Paarungen Ni/Ni und Ti/Ti wurden bis zu Feuchten von $RF = 70\%$ konstante Reibungszahlen von $\mu_{SB} = 0,65$ (Ni/Ni) bzw. $\mu_{SB} = 0,3$ (Ti/Ti) gemessen. Während bei der Paarung Ni/Ni auch für hohe Feuchten $RF = 90\%$ und in destilliertem Wasser die Reibungszahl konstant blieb, kam es unter diesen Versuchsbedingungen bei der Paarung Ti/Ti zu einem Übergang der Reibungszahl in eine Hochlage mit $\mu_{SB} = 1,0$.

Der lineare Verschleißbetrag W_1 nach einem Gleitweg von $s = 100$ m (**Bild 3.38c**) der Paarung NiTi/NiTi war nahezu unabhängig von der relativen Feuchte in der Probenkammer. Für die Ti/Ti-Paarung war eine leicht fallende Tendenz mit zunehmender Feuchte erkennbar, es wurden ca. doppelt so hohe Verschleißbeträge erreicht wie für selbstgepaartes NiTi. In destilliertem Wasser ergab sich für selbstgepaartes Ti keine Änderung im linearen Verschleißbetrag, während für die Paarung NiTi/NiTi W_1 auf ca. die Hälfte sank. Für die Ni/Ni-Paarung wurde von $RF = 10$ bis 70% eine Abnahme des linearen Verschleißbetrages um ca. 60% gemessen. Bei hohen Feuchten von $RF = 90\%$ zeigte sich eine erneute Zunahme um ca. 30% des bei $RF = 70\%$ bestimmten Wertes. Im gesamten Feuchtebereich von 10 bis 90% RF , jedoch besonders in trockener Luft, übertrafen die linearen Verschleißbeträge die bei den Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti gemessenen Werte deutlich. In destilliertem Wasser dagegen nahm der lineare Verschleißbetrag auf geringe Werte von $W_1 = 9 \mu\text{m}$ ab, die nur ca. 25% des bei $RF = 90\%$ gemessenen Wertes betragen.

Der kritische Gleitweg (**Bild 3.38d**) war für die Paarung NiTi/NiTi von $RF = 10$ bis 90% annähernd konstant. In destilliertem Wasser kam es dagegen bereits nach ca. $s_{krit} = 5$ m zu einer Änderung im Reibungszahlverlauf. Während für selbstgepaartes Ni der kritische Gleitweg mit steigender Feuchte bis hin zu destilliertem Wasser abnahm, blieb diese Kenngröße für die Paarung Ti/Ti unabhängig von der Feuchte nahezu konstant.

Die nach 100 m Gleitweg oberflächenprofilometrisch gemessenen linearen Verschleißbeträge der Stifte ($W^*_{1,P}$) und Scheiben ($W^*_{1,D}$) wurden in Abhängigkeit von der relativen Feuchte in **Bild 3.39** dargestellt. Auch hier wurde der unter Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone durchgeführte Versuch wieder als $RF = 100\%$ in die Darstellung einbezogen. Man erkennt, daß für die Paarung NiTi/NiTi (**Bild 3.39a**) der lin. Verschleißbetrag der Scheibe unabhängig von der Feuchte in der Probenkammer unter $1 \mu\text{m}$ lag. Die gemessenen Werte betragen $0,3$ bis $0,4 \mu\text{m}$ für $RF = 10$ bis 90% und $0,2 \mu\text{m}$ in dest. Wasser ($RF = 100\%$). Der lin. Verschleißbetrag der Stifte lag für $RF = 10$ bis 90% zwischen 12 und $14 \mu\text{m}$ ohne eine erkennbare Feuchteabhängigkeit. In destilliertem Wasser sank der lin. Verschleißbetrag des Stiftes auf ca. die Hälfte.

Die lin. Verschleißbeträge der Ni-Stifte und Scheiben (**Bild 3.39b**) sanken von $W^*_{1,P} = 65 \mu\text{m}$ bzw. $W^*_{1,D} = 2 \mu\text{m}$ bei $RF = 10\%$ mit zunehmender Feuchte auf $W^*_{1,P} = 30 \mu\text{m}$ bzw. $W^*_{1,D} = 1,3 \mu\text{m}$ bei $RF = 70\%$. Wurde die Luftfeuchte weiter erhöht, so ergab sich ein Anstieg der lin. Verschleißbeträge auf $W^*_{1,P} = 36 \mu\text{m}$ und $W^*_{1,D} = 1,8 \mu\text{m}$ bei $RF = 90\%$. Dagegen sanken die lin. Verschleißbeträge bei Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone deutlich auf $W^*_{1,P} = 12 \mu\text{m}$ und $W^*_{1,D} = 0,8 \mu\text{m}$.

Für die Paarung Ti/Ti (**Bild 3.39c**) wurden mit steigender Feuchte leicht fallende lin. Verschleißbeträge der Stifte und Scheiben von $W^*_{I,P} = 29,5 \mu\text{m}$ bzw. $W^*_{I,D} = 4,5 \mu\text{m}$ bei $RF = 10\%$ auf $W^*_{I,P} = 17 \mu\text{m}$ bzw. $W^*_{I,D} = 3,2 \mu\text{m}$ bei $RF = 90\%$ gemessen. In dest. Wasser nahm der lin. Verschleißbetrag des Stiftes wenig auf ca. $16 \mu\text{m}$ ab, die Scheibe verschliss jedoch nur um ca. 60% des bei $RF = 90\%$ gemessenen Wertes.

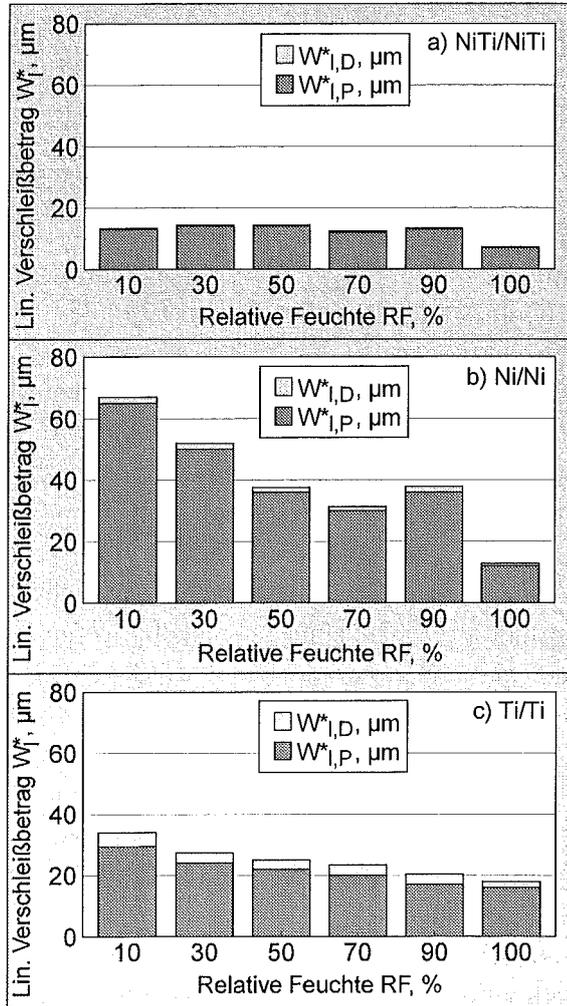


Bild 3.39: Vergleich der lin. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{I,P}$) und Scheibe ($W^*_{I,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

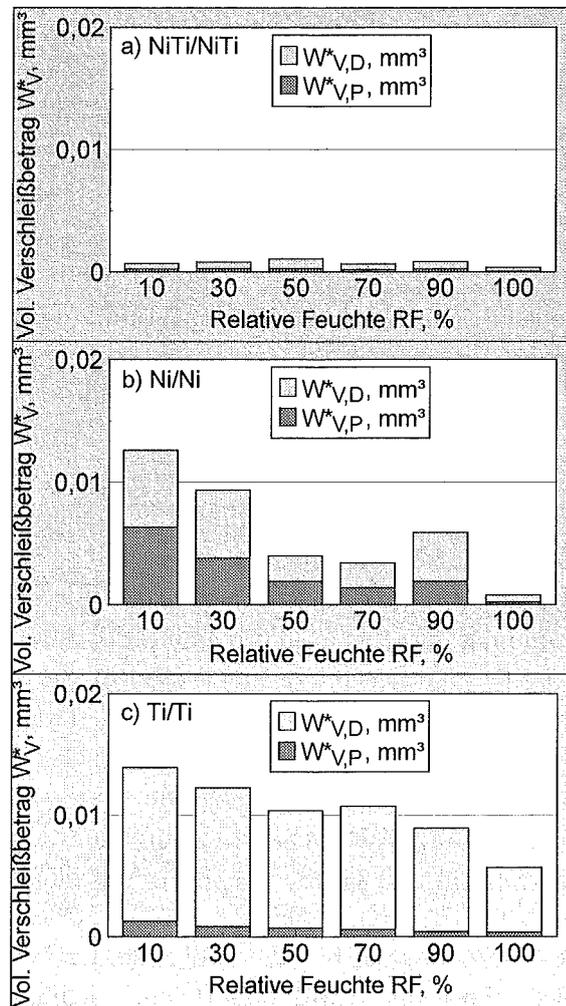


Bild 3.40: Vergleich der vol. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{V,P}$) und Scheibe ($W^*_{V,D}$) nach 100 m Gleitweg für a) NiTi/NiTi, b) Ni/Ni und c) Ti/Ti ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Wurden nach Gl. (15) bzw. (16) die volumetrischen Verschleißbeträge berechnet und in Abhängigkeit von der relativen Feuchte aufgetragen, so ergab sich **Bild 3.40**. Der vol. Verschleißbetrag der NiTi-Scheiben war von $RF = 10$ bis 90% ca. doppelt so groß wie der der Stifte, wobei für beide Werte keine signifikante Feuchteabhängigkeit feststellbar war (**Bild 3.40a**). In destilliertem Wasser betrug der vol. Verschleißbetrag des Stiftes nur noch $7 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$. Auch der vol. Verschleißbetrag der Scheibe sank auf ca. $3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$, betrug damit jedoch ca. 78% des vol. Gesamtverschleißbetrages.

Die Ni-Stifte und Scheiben (**Bild 3.40b**) wiesen mit steigender Luftfeuchte von RF = 10 bis 50% sinkende vol. Verschleißbeträge auf, die im Mittel für Stift und Scheibe im Verhältnis 1 zu 1 zueinander standen. Auch für RF = 70% war noch eine leichte Verringerung der vol. Verschleißbeträge $W_{V,P}^*$ und $W_{V,D}^*$ zu erkennen, jedoch betrug hier der vol. Verschleißbetrag der Scheibe ca. 70% des vol. Gesamtverschleißbetrages. In feuchter Luft mit RF = 90% stiegen beide Verschleißbeträge an und das Verhältnis zwischen Scheibe und Stift betrug ca. 2 zu 1. Eine Zugabe von dest. Wasser hatte zur Folge, daß die vol. Verschleißbeträge sich nur noch auf ca. 13% der bei RF = 90% gemessenen Werte beliefen, wobei auch hier ein im Vergleich zum Stift doppelt so hoher Verschleißbetrag der Scheibe erreicht wurde.

Für die Paarung Ti/Ti wurde mit steigender relativer Feuchte, bis hin zu dest. Wasser, eine Abnahme der vol. Verschleißbeträge von Stift und Scheibe ermittelt (**Bild 3.40c**). So nahm der vol. Verschleißbetrag des Stiftes in dest. Wasser gegenüber feuchter Luft mit RF = 90% auf 90%, gegenüber trockener Luft mit RF = 10% auf 30% ab und der vol. Verschleißbetrag der Scheibe sank gegenüber feuchter Luft auf 60% bzw. im Vergleich zu trockener Luft auf 40%.

REM-Aufnahmen der bei RF = 10 und 90% verschlissenen NiTi-Proben entsprachen bei kleiner Vergrößerung den für RF = 50% in Bild 3.20c und d gezeigten Aufnahmen. Auf den Stiften waren großflächig Deckschichten erkennbar, auf der Scheibe befand sich eine Verschleißspur mit Anhäufungen von ca. 3 μm großen, oxidierten Verschleißteilchen am Spurrand. Eine höhere Vergrößerung zeigte jedoch deutliche Unterschiede auf (**Bild 3.41**).

Die bei RF = 10% auf der Verschleißfläche des Stiftes gebildete Deckschicht war dicht und homogen mit geringer Furchung (**Bild 3.41a**). Auf der Verschleißspur der Scheibe waren feine Furchen und hervorstehende, inselförmige Deckschichtbereiche erkennbar (**Bild 3.41b**). Während bei RF = 50% nur vereinzelt ca. 1 bis 3 μm große, inselförmige Bereiche hoher Sekundärelektronen-Emissionsrate in der Deckschicht des Stiftes sichtbar waren (**Bild 3.41c**), waren bei RF = 90% große Bereiche der Deckschicht mit diesen hellen Inseln durchsetzt (**Bild 3.41e**). Auch nahm die Furchung der Deckschicht am Stift (**Bild 3.41a, c und e**) sowie die Anzahl und Größe der losen Verschleißteilchen auf der Spur der Scheibe (**Bild 3.41b, d und f**) in der Reihenfolge RF = 10%, 50% und 90% deutlich zu.

Nach Versuchen, bei denen destilliertes Wasser in die Kontaktzone zugegeben wurde, waren am Rand der Stiftkontaktfläche große Agglomerate aus Verschleißteilchen angehäuft (**Bild 3.42a**). Auf der Scheibe war eine gefurchte Verschleißspur mit zusammenhängenden Schichtbereichen erkennbar, deren Materialkontrast auf eine oxidische Oberfläche hinwies (**Bild 3.42b**). Bei höherer Vergrößerung war auf dem Stift eine Deckschicht sichtbar, die wie bei RF = 90% mit vielen, ca. 1 bis 3 μm großen, inselförmigen Bereichen durchsetzt war, jedoch nur wenige Furchen aufwies (**Bild 3.42c**). Auf der gefurchten Verschleißspur der Scheibe befanden sich hervorstehende Schichtbereiche aus kompaktiertem Abrieb sowie lose, abrasiv wirkende Verschleißpartikel (**Bild 3.42d**).

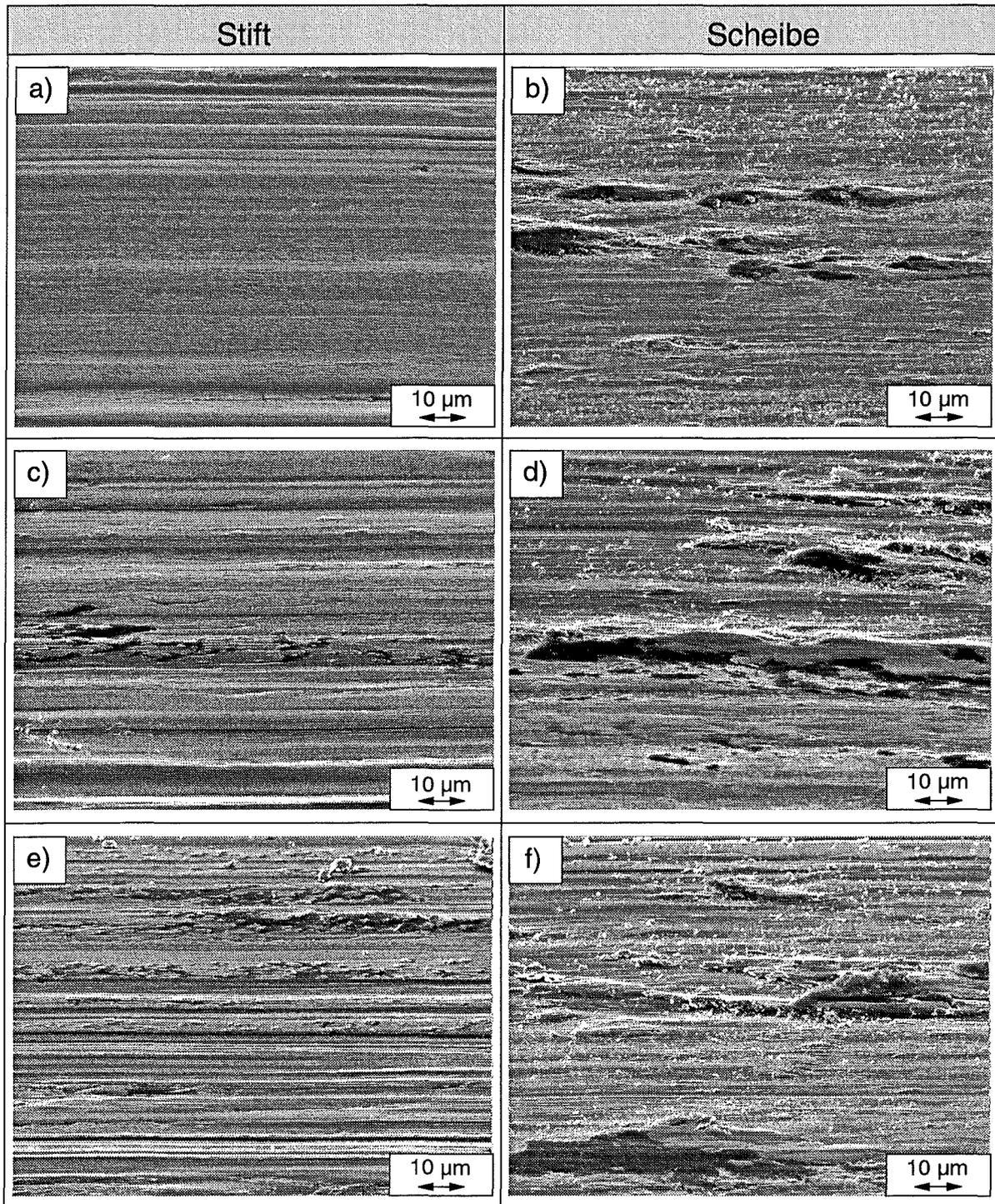


Bild 3.41: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von NiTi-Proben von a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe bei a), b) RF = 10%, c), d) RF = 50% und e), f) RF = 90% nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

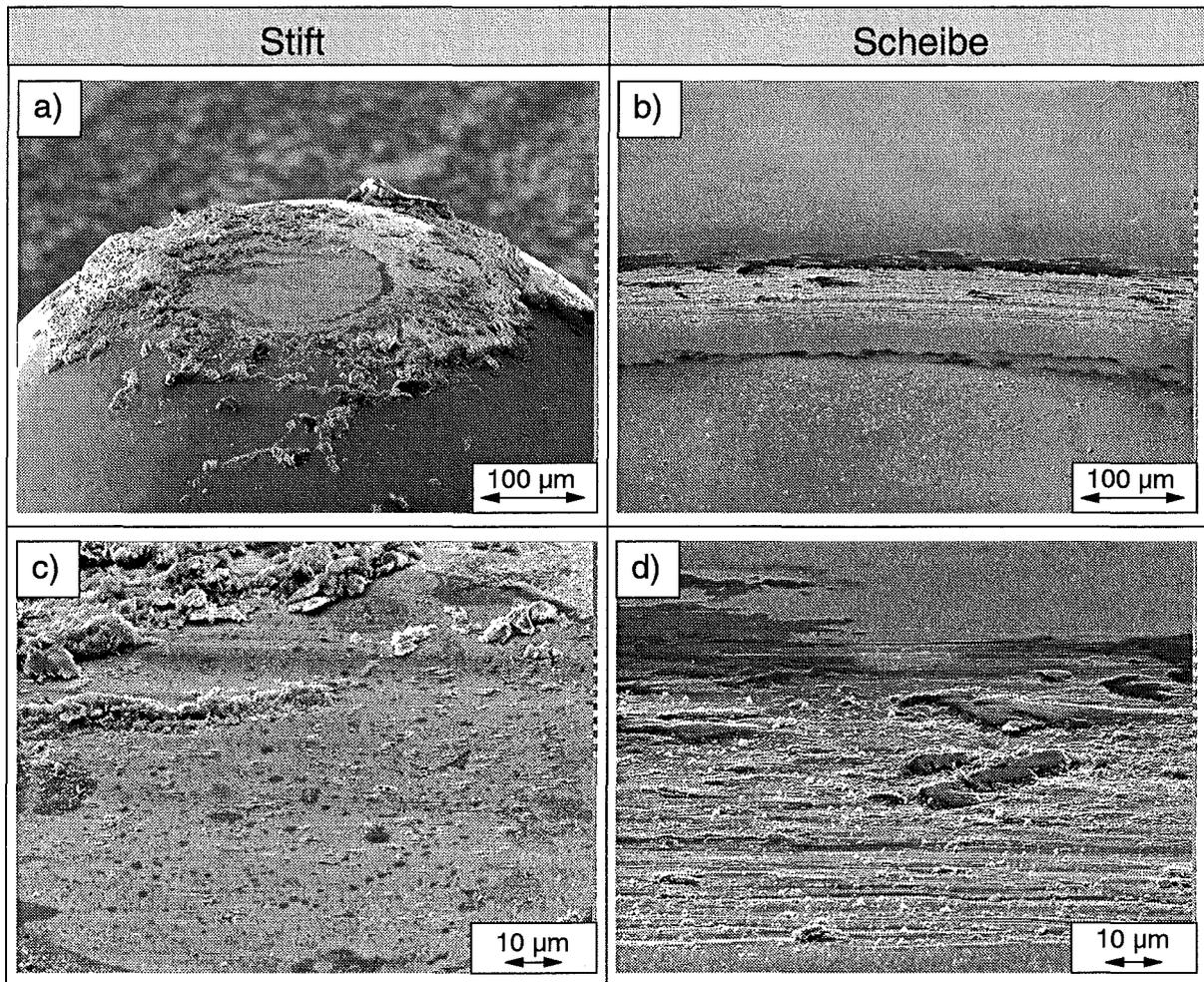


Bild 3.42: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von NiTi-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe nach einem Gleitweg von 100 m mit Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Auch die bei $RF = 10$ und 90% verschlissenen Ni-Proben zeigten wie nach Versuchen mit $RF = 50\%$ bei kleiner Vergrößerung (vgl. Bild 3.22c und d) auf den Stiften gefurchte Verschleißflächen mit Deckschichtbereichen und auf den Scheiben gefurchte Verschleißspuren mit vielen, losen Verschleißteilchen am Spurrand. Bei höherer Vergrößerung war erkennbar, daß bei $RF = 50\%$ gegenüber trockener Luft mit $RF = 10\%$ größere Bereiche sowohl der Stiftverschleißflächen (**Bild 3.43a, c**), als auch der Verschleißspuren der Scheiben (**Bild 3.43b, d**) mit Deckschichten bedeckt waren. Auch bei hoher Luftfeuchte von $RF = 90\%$ waren Deckschichten auf den Kontaktflächen vorhanden. Während diese jedoch auf der Spur der Scheibe (**Bild 3.43f**) zusammenhängende Bereiche bildeten, waren große Teile der Stiftverschleißfläche (**Bild 3.43e**) deckschichtfrei. Die Schichtanteile bestanden bei allen Feuchten aus kompaktiertem Abrieb und waren im Vergleich zum daneben erkennbaren Grundmaterial weniger stark gefurcht.

Nach Versuchen mit destilliertem Wasser in der Kontaktzone war auf der Stiftverschleißfläche eine gefurchte Kontaktfläche mit großen, relativ dichten Partikelagglomeraten am Rand erkennbar (**Bild 3.44a**). Die Verschleißspur der Scheibe wies Furchen und großflächige Deckschichtanteile auf, am Spurrand waren wenige, lose Verschleißpartikel sichtbar (**Bild 3.44b**).

Bei höherer Vergrößerung wurde deutlich, daß der Stift eine bis auf einzelne Furchen nahezu polierte Oberfläche besaß (**Bild 3.44c**). Nur vereinzelt waren in den tieferliegenden Furchen zum Teil gerissene Deckschichtanteile erkennbar. Die Deckschichtbereiche auf der Scheibe (**Bild 3.44d**) waren meist sehr dicht und homogen und wiesen wie bei den Versuchen in trockener und feuchter Luft im Gegensatz zum Grundmaterial nur wenige Furchen auf.

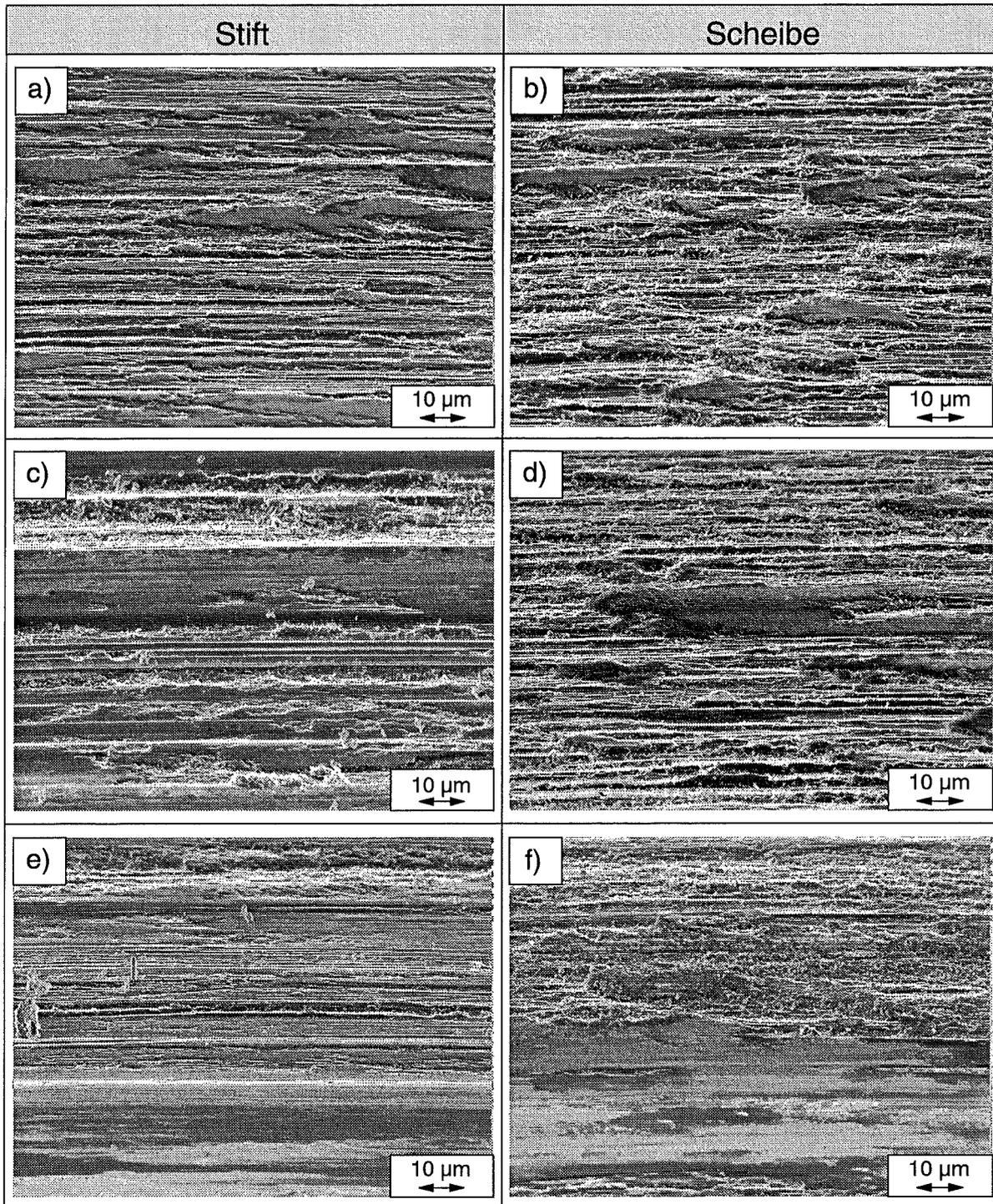


Bild 3.43: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von Ni-Proben von a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe bei a), b) RF = 10%, c), d) RF = 50% und e), f) RF = 90% nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

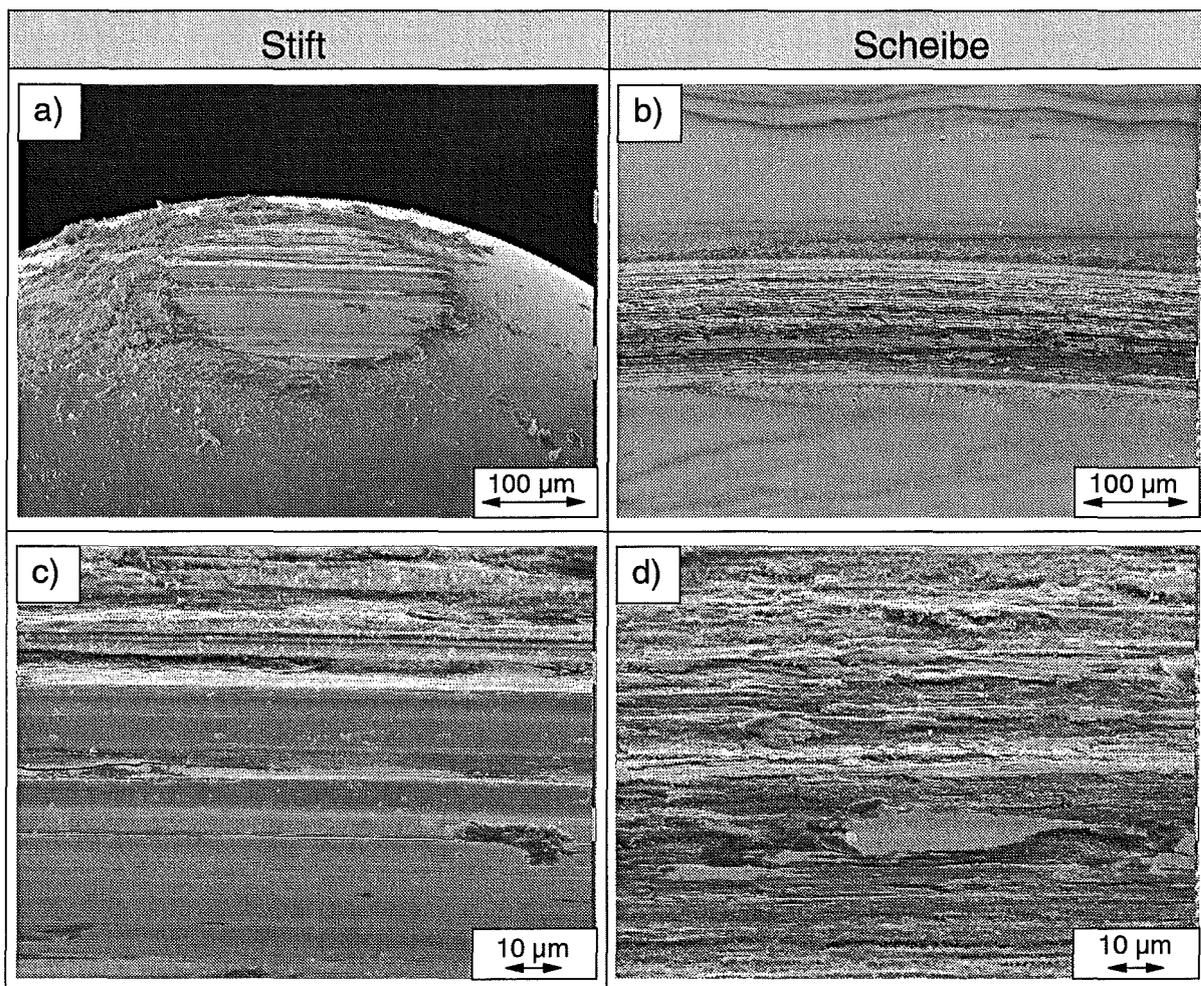


Bild 3.44: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Ni-Proben von a), c) Stift und b), d) Scheibe nach einem Gleitweg von 100 m mit Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Die REM-Aufnahmen der **Ti**-Scheiben wiesen bei kleiner Vergrößerung auch bei RF = 10 und 90% wie bei RF = 50% oxidische Deckschichtbereiche neben gefurchtem, metallischem Grundmaterial und Anhäufungen loser Verschleißpartikel am Rand der Verschleißspur auf (vgl. Bild 3.24c und d). Auf den Aufnahmen der Ti-Stiftverschleißflächen waren nach Versuchen in trockener und feuchter Luft jedoch bereits bei kleiner Vergrößerung (**Bild 3.45a** und **b**) deutliche Unterschiede zu den nach Versuchen bei mittlerer Feuchte RF = 50% aufgenommenen Bildern erkennbar. Sowohl bei RF = 10% (**Bild 3.45a**), als auch bei RF = 90% (**Bild 3.45b**) war die Stiftverschleißfläche nur noch teilweise mit einer kompakten Deckschicht versehen. Daneben waren gefurchtes Grundmaterial und bei RF = 10% zusätzlich lose Verschleißpartikel erkennbar. Bei hoher Vergrößerung (**Bild 3.45c** und **d**) wurden weitere Unterschiede deutlich. Während die Deckschichtbereiche auf dem Stift bei RF = 10% sehr homogen und bis auf wenige Furchen relativ glatt waren (**Bild 3.45c**), besaßen die in feuchter Luft mit RF = 90% gebildeten Deckschichten eine rauhe, "schuppige" Oberfläche (**Bild 3.45d**).

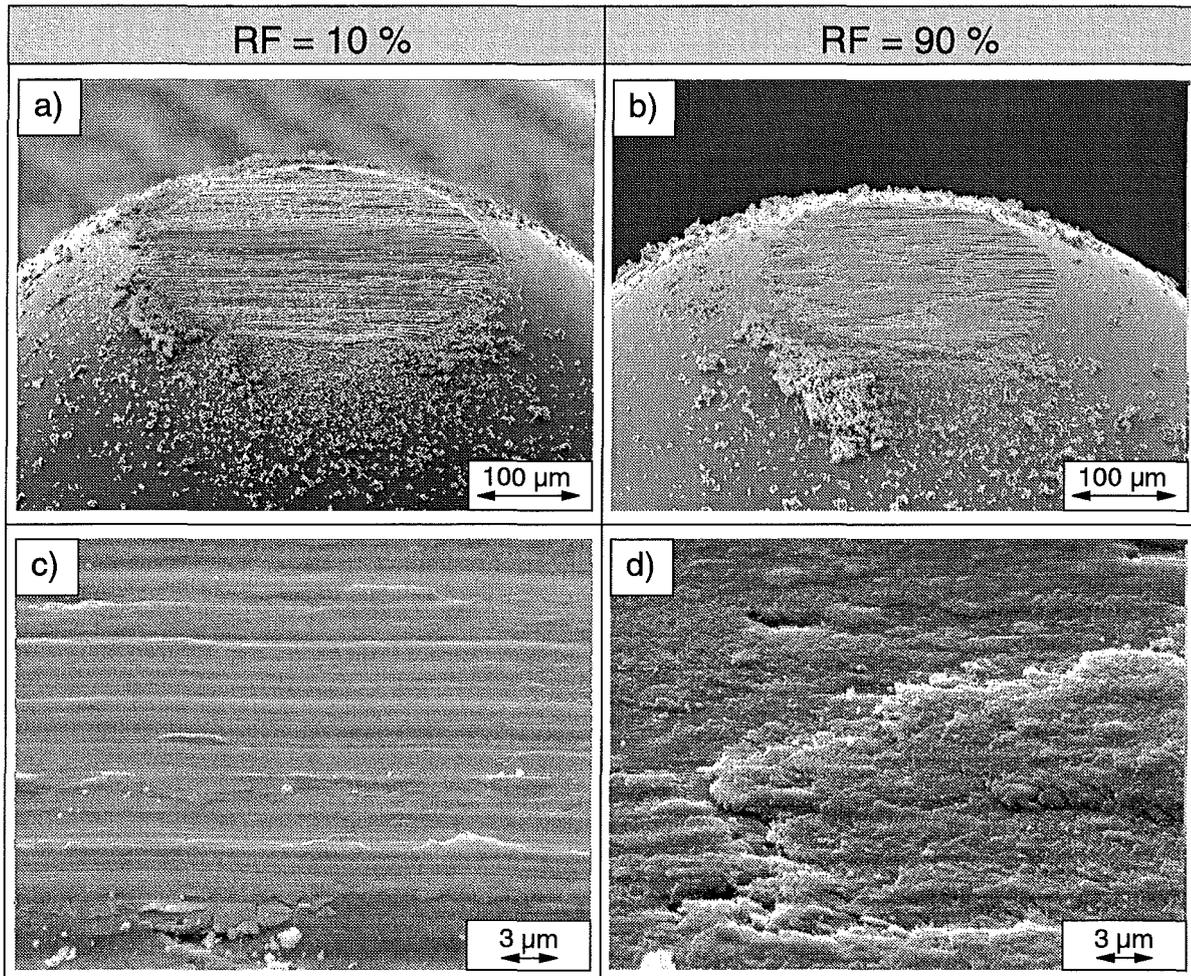


Bild 3.45: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von Ti-Stiften bei a), c) RF = 10% und b), d) RF = 90% nach einem Gleitweg von 100 m an Luft ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

Wurde destilliertes Wasser in die Kontaktzone zugegeben, so waren nach 100 m Gleitweg auf dem Stift, ähnlich wie bei RF = 90%, Deckschichtbereiche neben gefurchtem Grundmaterial und viele lose Verschleißpartikel am Rand der Verschleißfläche sichtbar (**Bild 3.46a**). Die Verschleißspur der Scheibe war gefurcht, es befanden sich viele lose Verschleißpartikel neben hervorstehenden Deckschichtbereichen (**Bild 3.46b**). Auch bei hoher Vergrößerung wurde die Ähnlichkeit zu den Kontaktflächen nach Versuchen mit RF = 90% deutlich. Die aus Verschleißpartikeln bestehenden Deckschichtbereiche auf Stift (**Bild 3.46c**) und Scheibe (**Bild 3.46d**) wiesen eine "schuppig" raue Oberfläche auf und waren relativ schwach kompaktiert.

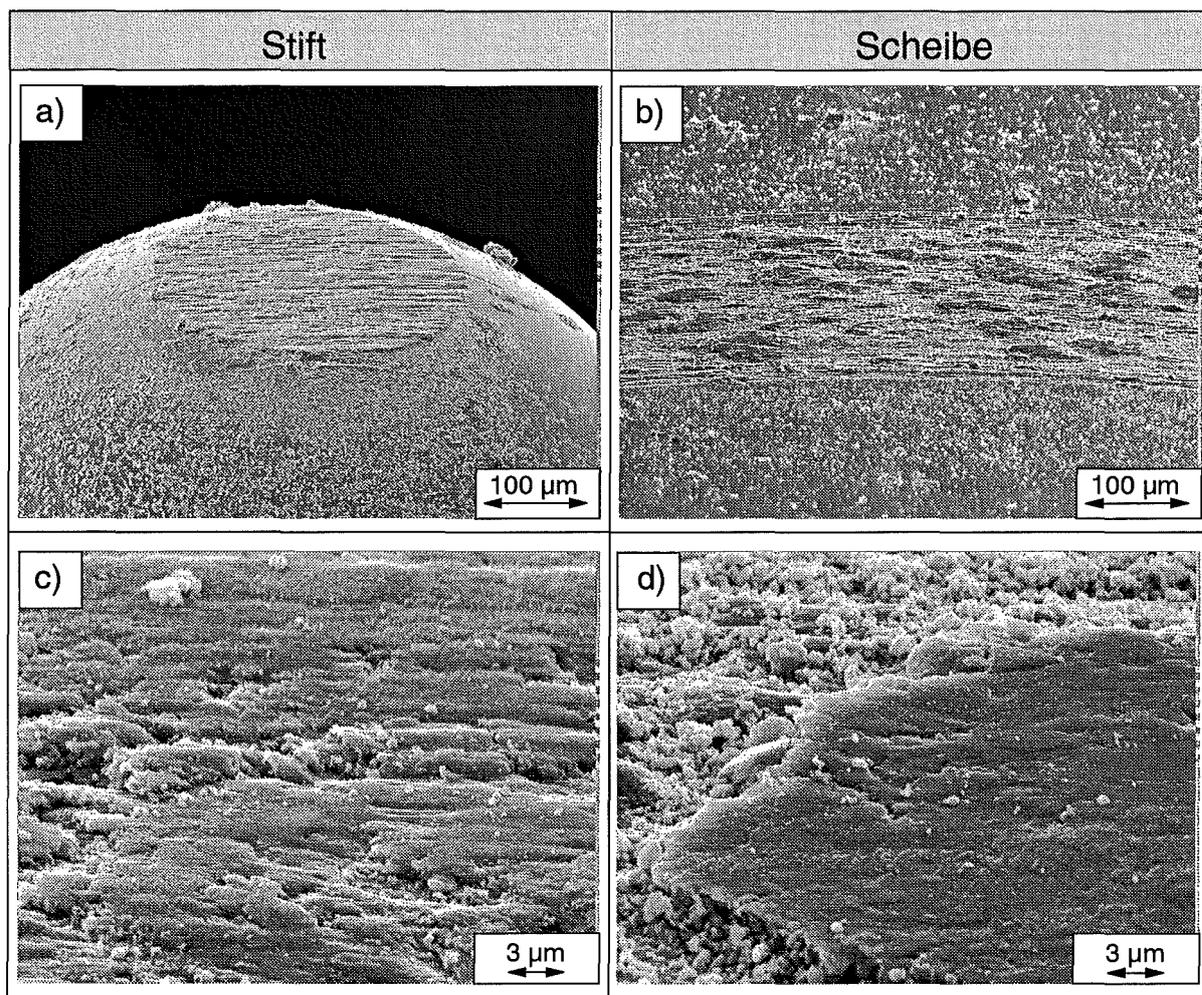


Bild 3.46: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von a), c) einem Ti-Stift und b), d) einer Ti-Scheibe nach einem Gleitweg von 100 m in destilliertem Wasser ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

3.2.2 Tribologische Eigenschaften in Hochvakuum

In **Bild 3.47** sind die Reibungszahl und der lineare Verschleißbetrag in Abhängigkeit vom Gleitweg für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti, gemessen in Hochvakuum mit 10^{-3} Pa , dargestellt.

Die Reibungszahl (**Bild 3.47a**) stieg für die Paarung NiTi/NiTi innerhalb der ersten Meter Gleitweg auf hohe Werte von ca. 1,4 an, die im Mittel während der gesamten restlichen Versuchsdauer konstant blieben. Dabei wurde eine starke Streuung von ca. $\pm 0,2$ beobachtet. Auch für die Paarung Ni/Ni wurden nach ca. 5 m Gleitweg hohe stationäre Reibungszahlen von ca. 1,2 gemessen. Vereinzelt kam es kurzzeitig zu niedrigeren Werten von ca. 0,95. Dagegen wurden für selbstgepaartes Ti deutlich niedrigere stationäre Reibungszahlen erreicht. Zu Beginn des Versuches traten hier hohe Werte von ca. 1,0 auf, die jedoch innerhalb von ca. 30 m Gleitweg auf niedrigere stationäre Werte von $\mu = 0,6$ sanken.

Für die Paarung **NiTi/NiTi** sank der lineare Verschleißbetrag (**Bild 3.47b**) aufgrund von Materialübertrag im Kontaktbereich scheinbar während der ersten 20 m Gleitweg auf mittlere negative Werte von $W_1 = -13 \mu\text{m}$ und stieg bis zum Versuchsende bei $s = 100 \text{ m}$ geringfügig auf ca. $-12 \mu\text{m}$ an. Dabei wurden starke Schwankungen um bis zu $+5 \mu\text{m}$ und $-10 \mu\text{m}$ beobachtet. Ein ähnlicher Verlauf ergab sich auch für die Paarung **Ni/Ni**. Hier sank der lineare Verschleißbetrag während der ersten 5 m Gleitweg scheinbar bis auf ca. $W_1 = -10 \mu\text{m}$ ab und stieg bis zum Versuchsende auf ca. $0 \mu\text{m}$ an. Traten in der Reibungskurve kurzzeitig niedrigere Werte auf, so wurden gleichzeitig um ca. 2 bis $6 \mu\text{m}$ niedrigere Verschleißbeträge gemessen. Für die **Ti/Ti**-Paarung wurden zu Beginn des Versuches, bis ca. 5 m Gleitweg, durch die Bildung von Materialübertrag scheinbar negative lineare Verschleißbeträge von ca. $-2 \mu\text{m}$ bestimmt. Anschließend stieg der lineare Verschleißbetrag auf ca. $+3 \mu\text{m}$ an und nahm bis zum Versuchsende nur noch wenig auf $W_1 = +4 \mu\text{m}$ zu.

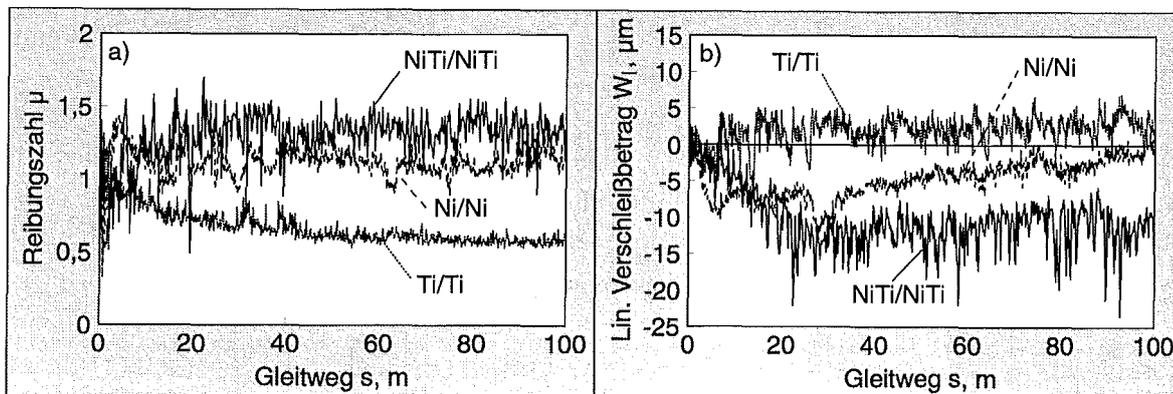


Bild 3.47: Reibungszahl μ (a) und linearer Verschleißbetrag W_1 (b) in Abhängigkeit vom Gleitweg in Hochvakuum mit 10^{-3} Pa für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Aus der Messung der linearen Verschleißbeträge der NiTi-, Ni- und Ti-Stifte und Scheiben mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers ergab sich **Bild 3.48**. Man erkennt, daß für alle drei Materialpaarungen der lin. Verschleißbetrag der Scheibe $W_{1,D}^*$ den des Stiftes $W_{1,P}^*$ übertraf. Für die Paarung **NiTi/NiTi** betrug das Verhältnis $W_{1,D}^*$ zu $W_{1,P}^*$ ca. 2 zu 1, für die Paarung **Ti/Ti** ca. 1,4 zu 1. Der höchste lineare Verschleißbetrag der Scheibe wurde mit ca. $12 \mu\text{m}$ für die Ni-Scheibe gemessen. Für den Ni-Stift dagegen ergab sich ein negativer lin. Verschleißbetrag von ca. $-8 \mu\text{m}$, also ein Materialauftrag von ca. $+8 \mu\text{m}$ Höhe.

Wurden die volumetrischen Verschleißbeträge aus den linearen Werten nach Gl. (15) bzw. (16) berechnet, so war für alle drei Materialpaarungen der vol. Verschleißbetrag des Stiftes $W_{V,P}^*$ gegenüber dem der Scheibe $W_{V,D}^*$ vernachlässigbar klein (**Bild 3.49**). Während die NiTi-Scheibe nur um ca. $5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ volumetrisch verschliffen war, nahm im Vergleich zu diesem Wert der vol. Verschleißbetrag $W_{V,D}^*$ für die Ti- und Ni-Scheibe im Verhältnis 1 zu 5 zu 7 zu.

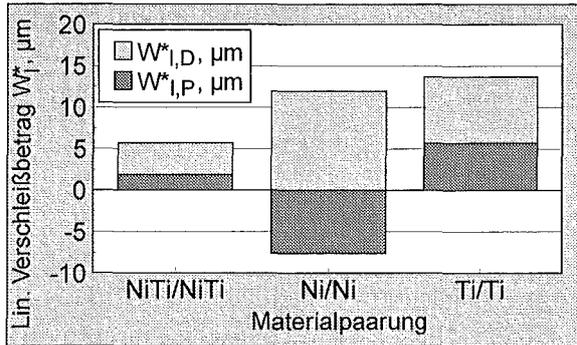


Bild 3.48: Vergleich der lin. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{l,P}$) und Scheibe ($W^*_{l,D}$) nach 100 m Gleitweg für NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Hochvakuum ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

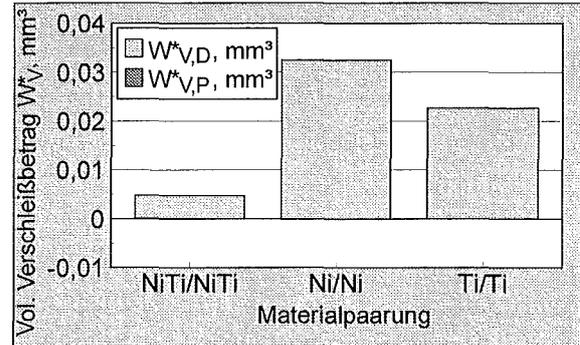


Bild 3.49: Vergleich der vol. Verschleißbeträge von Stift ($W^*_{v,P}$) und Scheibe ($W^*_{v,D}$) nach 100 m Gleitweg für NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Hochvakuum ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

Ein typisches, nach Versuchsende aufgenommenes Oberflächenprofil für die im Hochvakuum verschlissenen Ni-Proben zeigt **Bild 3.50**. Man erkennt deutlich einen Materialauftrag von ca. 7 μm Höhe auf der Stiftkontaktfläche (**Bild 3.50a**). Die Scheibe wies eine ca. 0,27 mm breite Spur mit einer maximalen Tiefe von ca. 12 μm auf (**Bild 3.50b**).

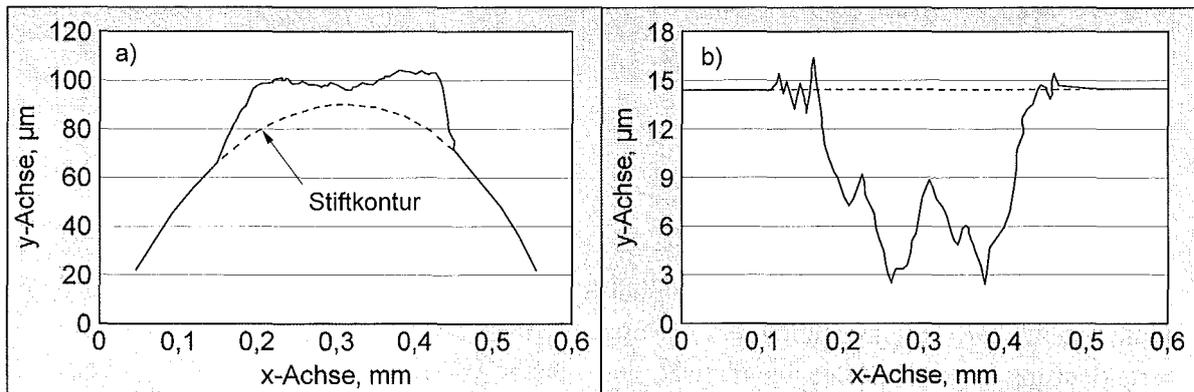


Bild 3.50: Typisches Oberflächenprofil eines a) verschlissenen Ni-Stiftes und b) der zugehörigen Verschleißspur auf der Ni-Scheibe nach einem Versuch in Hochvakuum ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

Die in **Bild 3.51** dargestellten REM-Aufnahmen eines Ni-Stiftes in Kontakt mit einer Ni-Scheibe wurden vor (**Bild 3.51a**) bzw. nach (**Bild 3.51b bis d**) einem tribologischen Versuch unter Hochvakuum im Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Nach 100 m Gleitweg haften am Stift ca. 5 bis 20 μm große, lose Verschleißpartikel (**Bild 3.51b**). Auf der Scheibe befand sich eine Verschleißspur mit bis zu 30 μm großen, losen Verschleißteilchen am Spurrand. Bei höherer Vergrößerung wurde deutlich, daß sich im Kontaktbereich von Stift und Scheibe Agglomerate aus kompaktierten, metallischen Verschleißpartikeln befanden (**Bild 3.51c**), die zum Teil fest mit dem Stift verbunden waren (**Bild 3.51d**) und zu einer Furchung der Scheibenoberfläche führten.

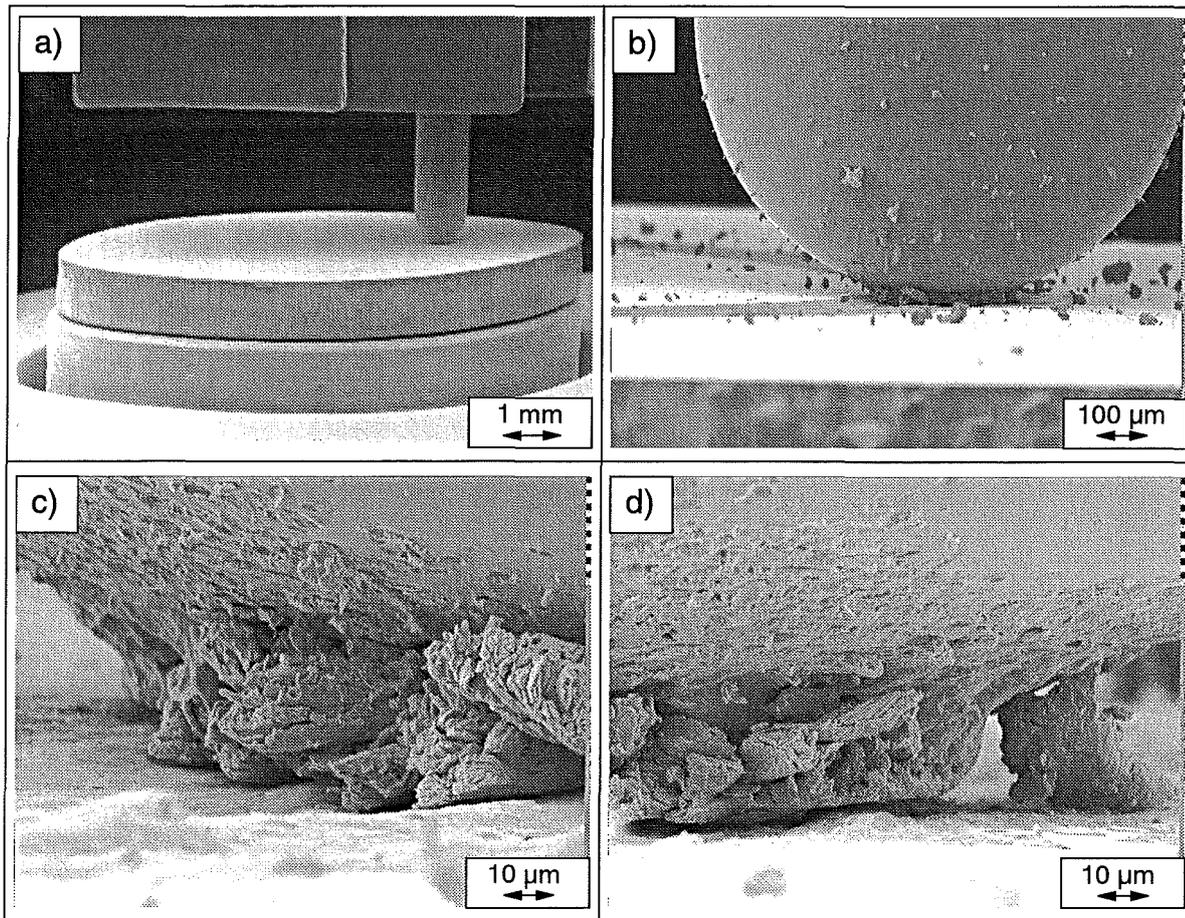


Bild 3.51: Im Rasterelektronenmikroskop a) vor sowie b), c) und d) während eines in Hochvakuum mit 10^{-3} Pa durchgeführten tribologischen Versuches mit $F_N = 60$ mN und $v_R = 2$ mm/s nach $s = 100$ m aufgenommene Bilder eines Ni-Stiftes in Kontakt mit einer Ni-Scheibe.

Nach den tribologischen Versuchen aufgenommene REM-Aufnahmen der verschlissenen NiTi-, Ni- und Ti-Proben zeigt **Bild 3.52**. Die Kontaktfläche auf dem NiTi-Stift (**Bild 3.52a**) wies Furchen und wenig Materialübertrag sowie einzelne, bis zu $15 \mu\text{m}$ große, lose Verschleißpartikel auf. Auf der schwach gefurchten Verschleißspur der Scheibe war schuppenartiger, metallischer Materialübertrag erkennbar (**Bild 3.52b**). Am Spurrand befanden sich nur vereinzelt ca. 3 bis $8 \mu\text{m}$ große, lose Verschleißteilchen.

Die REM-Aufnahmen der Ni-Proben verdeutlichen, daß sowohl der zusammenhängende, kompakte Materialauftrag auf dem Stift (**Bild 3.52c**), als auch die Verschleißspur der Scheibe (**Bild 3.52d**) tiefe Furchen aufwies. Am Rand der Verschleißflächen von Stift und Scheibe befanden sich bis zu $25 \mu\text{m}$ große, lose Verschleißteilchen.

Auch auf dem verschlissenen Ti-Stift (**Bild 3.52e**) und der Spur der Ti-Scheibe (**Bild 3.52f**) befand sich metallischer, schuppenartiger Materialübertrag auf tief gefurchtem Grundmaterial. Vereinzelt waren ca. $10 \mu\text{m}$ große, lose Verschleißpartikel an den Spurrändern erkennbar.

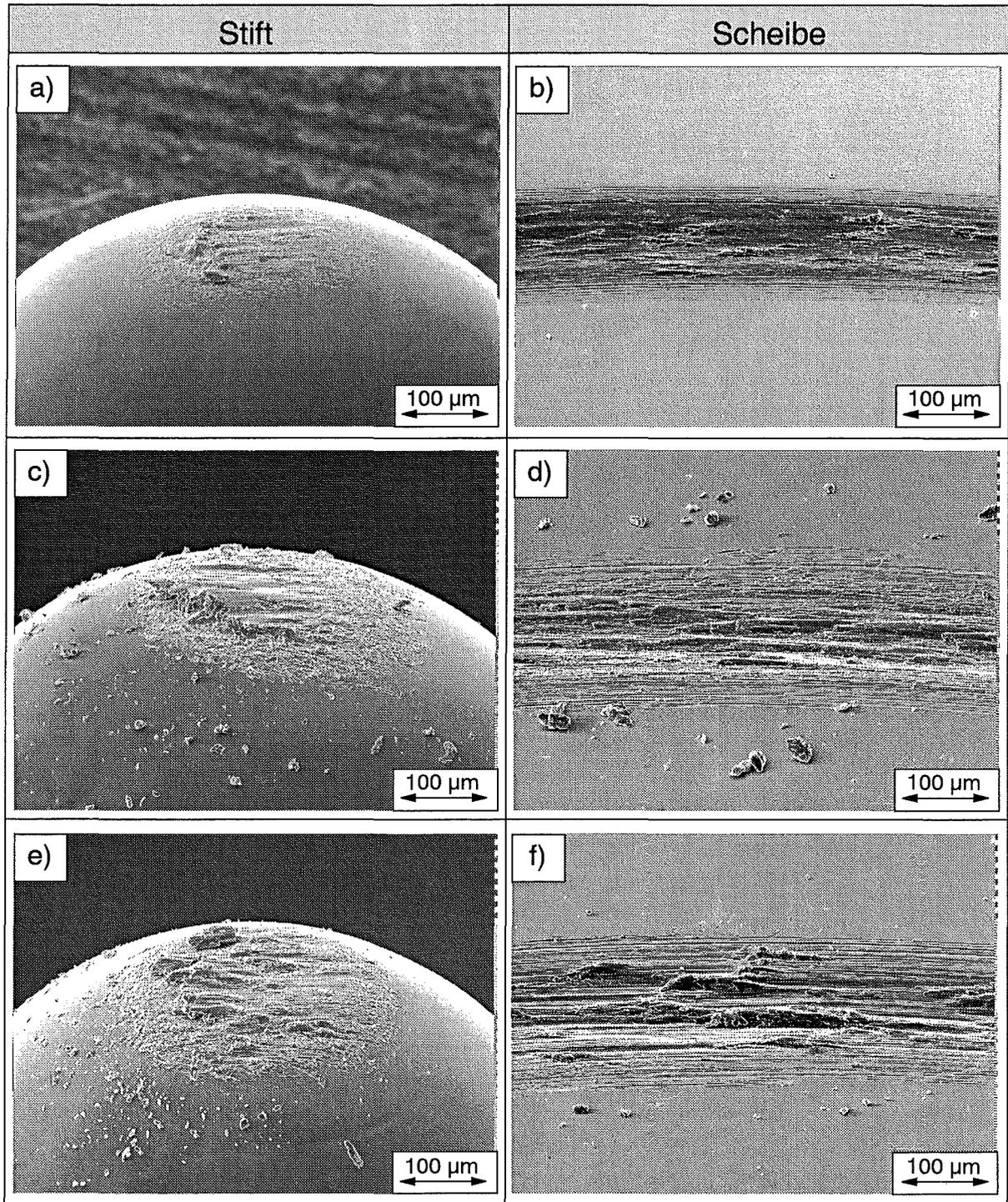


Bild 3.52: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren von a), b) NiTi-, c), d) Ni- und e), f) Ti-Proben für a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe nach einem Gleitweg von 100 m in Hochvakuum mit 10^{-3} Pa ($F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s).

Bei höherer Vergrößerung wurden weitere Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien deutlich. Während die Verschleißflächen der NiTi-Proben nur schwach gefurcht waren und vereinzelt ca. $6 \mu\text{m}$ schmale, metallische Schuppen aufwiesen (Bild 3.53a zeigt exemplarisch die Verschleißspur auf der NiTi-Scheibe), waren auf den Ni- und Ti-Verschleißflächen tiefe

Furchen und große, ca. 12 μm breite Schuppen erkennbar, die durch plastische Verformung beim Gleiten deutlich über das Grundmaterial "verschmiert" wurden. In **Bild 3.53b** ist exemplarisch die Verschleißspur der Ni-Scheibe dargestellt.

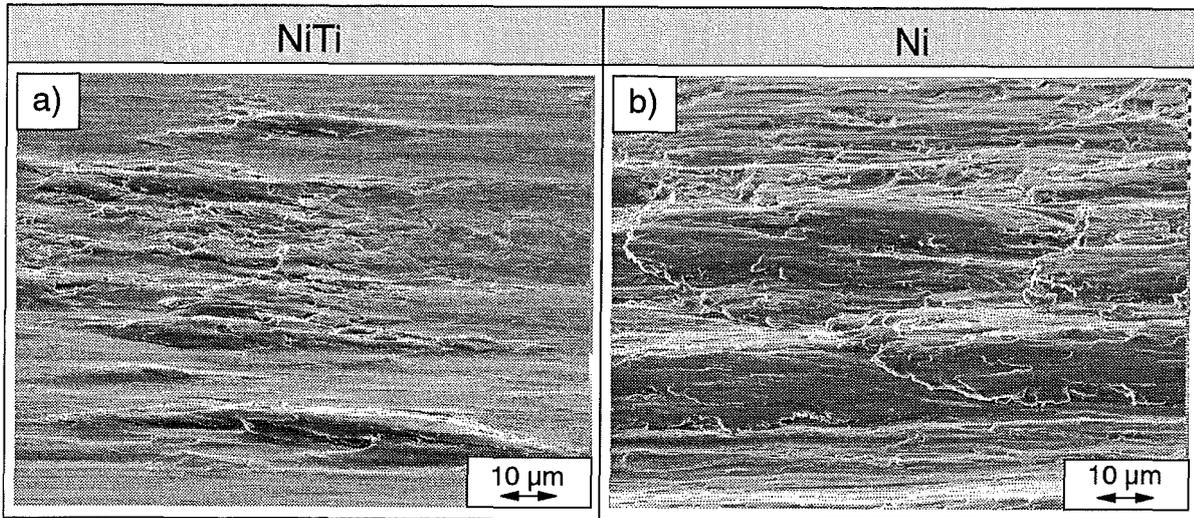


Bild 3.53: REM-Aufnahmen einer verschlissenen a) NiTi-Scheibe und b) einer Ni-Scheibe nach 100 m Gleitweg in Hochvakuum ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

3.3 Eigenschaften der verschlissenen Oberflächen

3.3.1 Mikrohärte

Nach den tribologischen Versuchen wurden auf den Verschleißspuren von Stift und Scheibe mit der kleinstmöglichen Prüfkraft von $F = 50 \text{ mN}$ ortsaufgelöst Mikrohärtemessungen vorgenommen. Hierbei war ein Fehler von mindestens 20% durch die geringe Größe der Eindrücke und des oftmals geringen Kontrastes der Eindruckränder, besonders in Schichtbereichen, zu beachten.

Paarung NiTi/NiTi

Tabelle 3.3 gibt die Mikrohärte metallischer und oxidischer Bereiche der nach tribologischen Versuchen mit unterschiedlichen Parametern auf den NiTi-Stiften und Scheiben gebildeten Verschleißflächen wieder. Man erkennt, daß das metallische Grundmaterial auf der Verschleißfläche des Stiftes nach Versuchen in Luft im Mittel eine Härte von 450 bis 500 $\text{HV}_{0,005}$ und auf der Verschleißspur der Scheibe von 400 bis 450 $\text{HV}_{0,005}$ besaß. Dies entsprach einer Härtesteigerung von ca. 17 bis 30% auf dem Stift und von 20 bis 34% auf der Scheibe. Nach Versuchen mit Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone wurde auf der Spur der Scheibe eine Härtesteigerung um ca. 80% gemessen. Die Härte des im Hochvakuum mit $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$ und $s = 100 \text{ m}$ tribologisch belasteten, metallischen Grundmaterials dagegen war auf der Scheibe gegenüber dem tribologisch unbelasteten Zustand nur geringfügig erhöht, während auf dem Stift eine Mikrohärte von ca. 600 $\text{HV}_{0,005}$ bestimmt wurde, die ca. 60% über dem Ausgangswert lag.

F_N [mN]	v_R [mm/s]	RF [%]	HV0,005 des Grundmaterials		HV0,005 metallischer Schuppen		HV0,005 oxidischer Schichtbereiche	
			Stift	Scheibe	Stift	Scheibe	Stift	Scheibe
trib. unbeanspr. Oberfläche			385 ± 12	336 ± 10	-	-	-	-
20	2	50	-	-	-	-	600 ± 80	450 ± 50
60	2	50	-	450 ± 50	-	-	700 ± 170	n.m.
100	2	50	450 ± 50	450 ± 50	650 ± 120	700 ± 100	-	-
60	50	50	500 ± 100	400 ± 50	n.m.	n.m.	-	-
60	2	10	-	400 ± 50	-	-	650 ± 70	n.m.
60	2	90	-	450 ± 20	-	-	650 ± 100	n.m.
60	2	100	-	600 ± 60	-	-	450 ± 60	n.m.
60	2	0 (V)	600 ± 50	350 ± 20	n.m.	700 ± 100	-	-

Tabelle 3.3: Mikrohärte HV0,005 von metallischen und oxidischen Bereichen der Verschleißflächen von Stift und Scheibe der NiTi/NiTi-Paarung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, (-): nicht vorhanden, (n.m.): nicht meßbar, (RF = 100%): in dest. Wasser, (V): im Hochvakuum.

Die Messung der Mikrohärte von metallischen Schuppen war aufgrund der rauhen Oberfläche dieser Bereiche nur in Einzelfällen sinnvoll. So betrug nach einem Versuch mit einer Normalkraft von 100 mN sowie Standardbedingungen von Feuchte und Gleitgeschwindigkeit die Härte dieser Schuppen ca. 650 (Stift) bzw. 700 HV0,005 (Scheibe), was nahezu einer Verdopplung der Härte des unbeanspruchten Grundmaterials entsprach.

Die Härte der auf den Stiftverschleißflächen bei Versuchen mit $F_N < 90$ mN und $v_R < 50$ mm/s unter Luft gebildeten oxidischen Deckschichten betrug ca. 600 bis 700 HV. Für die in dest. Wasser entstandene Schicht wurde ca. 450 HV0,005 gemessen. Die bei kleiner Normalkraft $F_N = 20$ mN auf der Scheibe gebildete oxidische Schicht wies eine Härte von ca. 450 HV0,005 auf. Nach Versuchen mit höherer Normalkraft erwiesen sich Messungen auf Deckschichtbereichen der Verschleißspur der Scheibe aufgrund der rauhen Oberfläche als nicht sinnvoll.

Paarung Ni/Ni

Die auf den Verschleißflächen der Ni-Stifte und -Scheiben nach den tribologischen Versuchen bestimmten Mikrohärtewerte sind in **Tabelle 3.4** dargestellt.

Nach tribologischen Versuchen mit kleiner Normalkraft $F_N = 20$ mN wurde auf der Stiftkontaktfläche eine Härte von 300 HV0,005 gemessen, die ca. 25% über der Härte des tribologisch unbeanspruchten Stiftes lag. Grundmaterialbereiche der Spur auf der Scheibe zeigten nach dem Versuch keine Härtesteigerung. Waren auf den mit $F_N = 60$ mN tribologisch belasteten Proben ausreichend glatte Grundmaterialbereiche vorhanden, so wurde auf dem Stift ein Härte von 270 bis 300 HV0,005 und auf der Scheibe von 300 bis 330 HV0,005 bestimmt. Dies entsprach einer Steigerung von 13 bis 25% auf dem Stift bzw. 75 bis 95% auf der Scheibe. Auch nach Versuchen mit hoher Normalkraft $F_N = 100$ mN betrug die Härte auf der Spur der Scheibe ca. 300 HV0,005, während auf dem Stift 400 HV0,005 entsprechend einer Härtesteigerung von 67% im Vergleich zum Ausgangszustand gemessen wurde.

Metallische Schuppen oder Materialübertrag wurden nur im Hochvakuum gebildet und waren mit 600 (Stift) bzw. 670 HV0,005 (Scheibe) um den Faktor 2,5 (Stift) bis 4 (Scheibe) härter als das vor dem Versuch gemessene Grundmaterial.

Die Mikrohärtigkeit oxidischer Deckschichtbereiche war auf den Ni-Proben nicht bestimmbar, da während der Messung Risse und Ausbrüche entstanden. Eine Ausnahme bildete lokal die bei $F_N = 60$ mN und Standardfeuchte sowie -geschwindigkeit auf dem Stift gebildete Schicht, deren Härte als ca. 350 HV gemessen wurde.

F_N [mN]	v_R [mm/s]	RF [%]	HV0,005 des Grundmaterials		HV0,005 metallischer Schuppen		HV0,005 oxidischer Schichtbereiche	
			Stift	Scheibe	Stift	Scheibe	Stift	Scheibe
trib. unbeanspr. Oberfläche			240 ± 8	170 ± 5	-	-	-	-
20	2	50	300 ± 20	170 ± 20	-	-	-	n.m.
60	2	50	-	330 ± 50	-	-	350 ± 80	n.m.
100	2	50	400 ± 50	300 ± 30	-	-	n.m.	n.m.
60	50	50	n.m.	n.m.	-	-	n.m.	n.m.
60	2	10	n.m.	330 ± 50	-	-	n.m.	n.m.
60	2	90	270 ± 20	330 ± 50	-	-	n.m.	n.m.
60	2	100	300 ± 10	300 ± 30	-	-	-	n.m.
60	2	0 (V)	-	300 ± 50	600 ± 90	670 ± 50	-	-

Tabelle 3.4: Mikrohärtigkeit HV0,005 von metallischen und oxidischen Bereichen der Verschleißflächen von Stift und Scheibe der Ni/Ni-Paarung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, (-): nicht vorhanden, (n.m.): nicht meßbar, (RF = 100%): in dest. Wasser, (V): im Hochvakuum.

Paarung Ti/Ti

In **Tabelle 3.5** sind die nach den tribologischen Versuchen auf den verschlissenen Kontaktflächen der Ti-Stifte und -Scheiben gemessenen Mikrohärtigkeiten eingetragen.

Nach Versuchen in Luft mit kleiner Normalkraft $F_N < 100$ mN betrug die Mikrohärtigkeit auf dem metallischen Grundmaterial der Verschleißspur der Scheibe 300 HV0,005. Dies entsprach einer Erhöhung um 45% im Vergleich zum tribologisch unbeanspruchten Scheibenmaterial. Auf den Stiften war nur nach Versuchen mit hoher Gleitgeschwindigkeit $v_R = 50$ mm/s und in feuchter Luft mit RF = 90% sowie in destilliertem Wasser (RF = 100%) metallisches Grundmaterial erkennbar, das für sinnvolle Härtemessungen jedoch zu rau war. Die auf dem in feuchter Luft mit RF = 90% tribologisch beanspruchten Stift gemessenen Werte von 190 HV0,005 lassen vermuten, daß keine signifikante Härtesteigerung vorlag. Nach Versuchen im Hochvakuum und bei hoher Normalkraft $F_N = 100$ mN wurden Werte von 240 bis 270 HV0,005 auf Stift und Scheibe gemessen, die um ca. 30% über den vor den Versuchen gemessenen Ausgangswerten lagen.

Metallische Schuppen waren bei Versuchen in oxidierender Atmosphäre nur bei hoher Normalkraft $F_N = 100$ mN und Standardfeuchte sowie -geschwindigkeit auf den Scheiben erkennbar. Härtemessungen waren jedoch aufgrund der geringen Größe und hohen Rauigkeit dieser Bereiche nicht sinnvoll. Im Hochvakuum gebildete Schuppen oder Materialübertrag waren mit

750 (Stift) bzw. 700 HV0,005 (Scheibe) um den Faktor 2,4 (Stift) bzw. 3 (Scheibe) härter als das beanspruchte Grundmaterial.

Bei kleiner Normalkraft $F_N = 20$ mN auf den Stiften gebildete Deckschichtbereiche zeigten eine Härte von 270 HV0,005. Nach Versuchen mit steigender Normalkraft oder Gleitgeschwindigkeit wurden höhere Werte gemessen, die bei $F_N = 100$ mN 600 HV0,005 erreichten. Für in trockener und feuchter Luft sowie in dest. Wasser gebildete Deckschichten wurden mit 300 HV0,005 ca. 25% niedrigere Werte bestimmt als bei mittlerer Feuchte $RF = 50\%$. Bei Versuchen in trockener Luft $RF = 10\%$ auf den Scheiben entstandene Deckschichtbereiche wiesen eine niedrige Härte von 300 HV0,005 auf. Für alle anderen Versuchsbedingungen mit Ausnahme von dest. Wasser und Hochvakuum wurden Werte zwischen 550 und 600 HV0,005 gemessen. Auf den in dest. Wasser belasteten Scheiben war aufgrund der hohen Rauheit der Schichtbereiche keine sinnvolle Messung möglich, im Hochvakuum wurde keine Schichtbildung beobachtet.

F_N [mN]	v_R [mm/s]	RF [%]	HV0,005 des Grundmaterials		HV0,005 metallischer Schuppen		HV0,005 oxidischer Schichtbereiche	
			Stift	Scheibe	Stift	Scheibe	Stift	Scheibe
trib. unbeanspr. Oberfläche			185 ± 6	207 ± 6	-	-	-	-
20	2	50	-	300 ± 50	-	-	270 ± 40	550 ± 50
60	2	50	-	300 ± 80	-	-	400 ± 50	660 ± 60
100	2	50	240 ± 30	270 ± 30	n.m.	n.m.	600 ± 70	600 ± 110
60	50	50	n.m.	300 ± 80	-	-	500 ± 100	550 ± 180
60	2	10	-	300 ± 50	-	-	300 ± 50	300 ± 50
60	2	90	190 ± 30	n.m.	-	-	300 ± 50	600 ± 130
60	2	100	n.m.	n.m.	-	-	300 ± 80	n.m.
60	2	0 (V)	250 ± 40	250 ± 20	750 ± 50	700 ± 90	-	-

Tabelle 3.5: Mikrohärte HV0,005 von metallischen und oxidischen Bereichen der Verschleißflächen von Stift und Scheibe der Ti/Ti-Paarung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, (-): nicht vorhanden, (n.m.): nicht meßbar, (RF = 100%): in dest. Wasser, (V): im Hochvakuum.

3.3.2 Mikroanalytik

3.3.2.1 Einfluß der Normalkraft

Die im folgenden für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der Normalkraft dargestellten AES-Maps, Spektren und Tiefenprofile wurden nach den tribologischen Versuchen an ausgewählten Proben aufgenommen. Diese Messungen sollten dazu dienen, sich aus den Ergebnissen der tribologischen Versuche ergebende Fragestellungen zu klären.

Paarung NiTi/NiTi, $F_N = 20 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Auf dem Stift (**Bild 3.54**) befand sich eine ca. 30 nm dicke (Ni,Ti)-Oxidschicht, die an der Oberfläche Anteile von Kohlenstoff aufwies (**Bild 3.54a**). Der O-Gehalt nahm in der Tiefe ab und nach 20 nm Abtrag wurde kein Kohlenstoff mehr gemessen (**Bild 3.54b**).

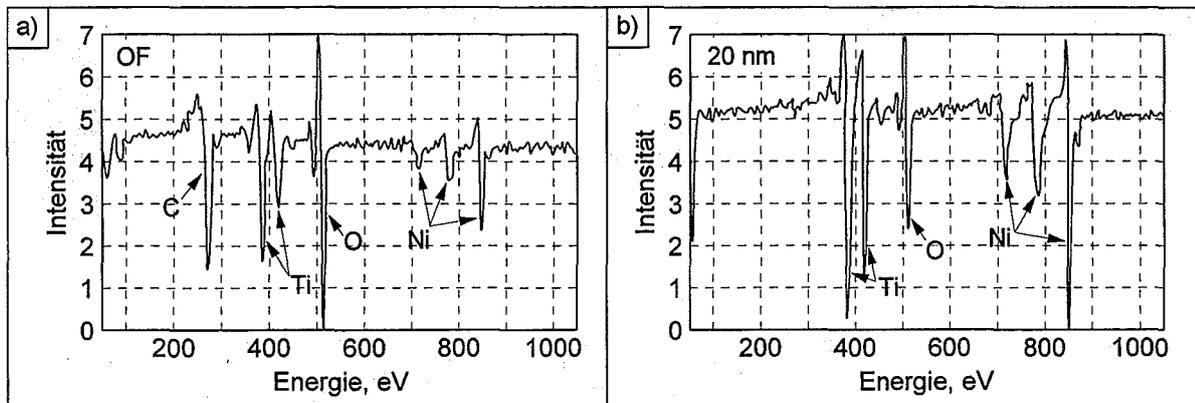


Bild 3.54: AES-Spektren der während eines Versuches mit $F_N = 20 \text{ mN}$ auf dem NiTi-Stift gebildeten Oxidschicht a) an der Oberfläche und b) nach 20 nm Abtrag.

Auf der Verschleißspur der Scheibe (**Bild 3.55a**) konnte bis zu einer Tiefe von ca. 10 nm eine durch Tribooxidation gebildete (Ni,Ti)O-Schicht nachgewiesen werden (**Bild 3.55b**). Sowohl an der Oberfläche dieser Schicht (**Bild 3.55c**), als auch in den obersten Atomlagen der am Spurrand vorhandenen Verschleißpartikel (**Bild 3.55d**) wurden neben Ti und O deutliche Anteile von Ni und C nachgewiesen. Nach 10 nm Abtrag wurde in der Spur metallisches NiTi mit einem Peakhöhenverhältnis Ni zu Ti von 1,38 zu 1 entsprechend der Stöchiometrie $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ gemessen (**Bild 3.55e**). Die O- und C-Peakhöhen im Spektrum der Abriebpartikel am Spurrand (**Bild 3.55f**) waren in 10 nm Tiefe um 40% (O) bzw. 50% (C) der Ausgangshöhen verringert, während die Peakhöhen der Elemente Ni und Ti um 70% (Ni) bzw. 80% (Ti) der an der Oberfläche gemessenen Werte zugenommen hatten.

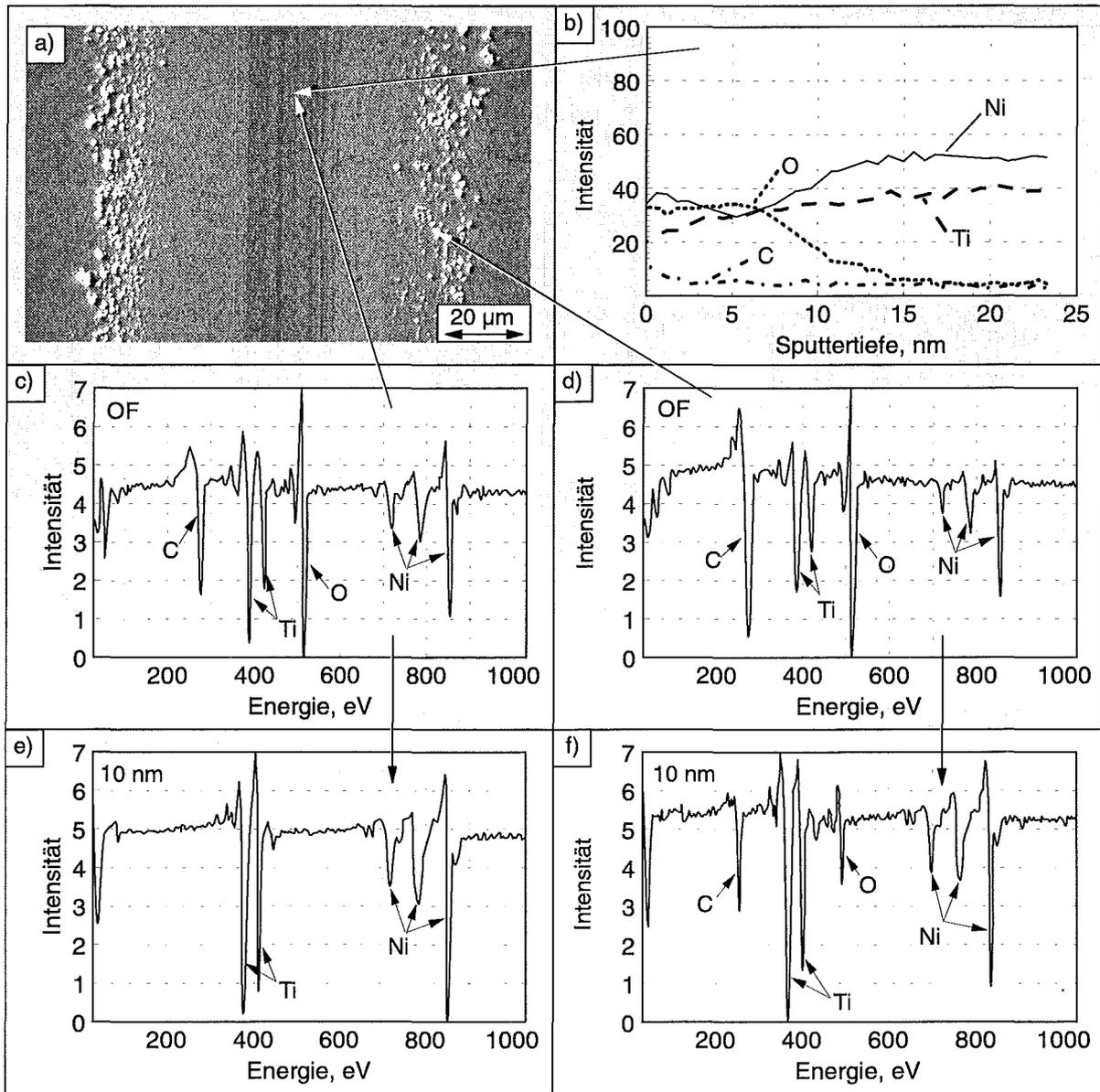


Bild 3.55: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 20 \text{ mN}$ auf der NiTi-Scheibe gebildeten Verschleißspur und b) zugehöriges AES-Tiefenprofil bzw. c) bis f) zugehörige AES-Spektren c), d) an der Oberfläche und e), f) nach 10 nm Abtrag.

Paarung NiTi/NiTi, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Die auf dem mit $F_N = 60 \text{ mN}$ bei Standardgeschwindigkeit und -feuchte verschlissenen NiTi-Stift gebildete Deckschicht (**Bild 3.56a**) wies eine sehr inhomogene Zusammensetzung auf. Nach 20 nm Abtrag waren neben großen, oxidischen Flächen (**Bild 3.56d** helle Bereiche) inselartige Bereiche erkennbar, die einen hohen Ni-Gehalt (**Bild 3.56b**) und nahezu keine Ti- oder O-Anteile (**Bild 3.56c, d**) aufwiesen. Das zugehörige AES-Spektrum dieser Inseln (**Bild 3.56f**) zeigte metallisches Ni mit einem geringen Anteil an C und vernachlässigbar kleinem Ti-Gehalt. Die oxidischen Bereiche bestanden aus einem (Ni,Ti)-Oxid und Kohlenstoff (**Bild 3.56e**). **Bild 3.56h** verdeutlicht, daß die nach 20 nm Abtrag in **Bild 3.56d** als Metall erkennbaren Bereiche vor dem Abtrag durch Ionensputtern ebenfalls an der Oberfläche eine ca.

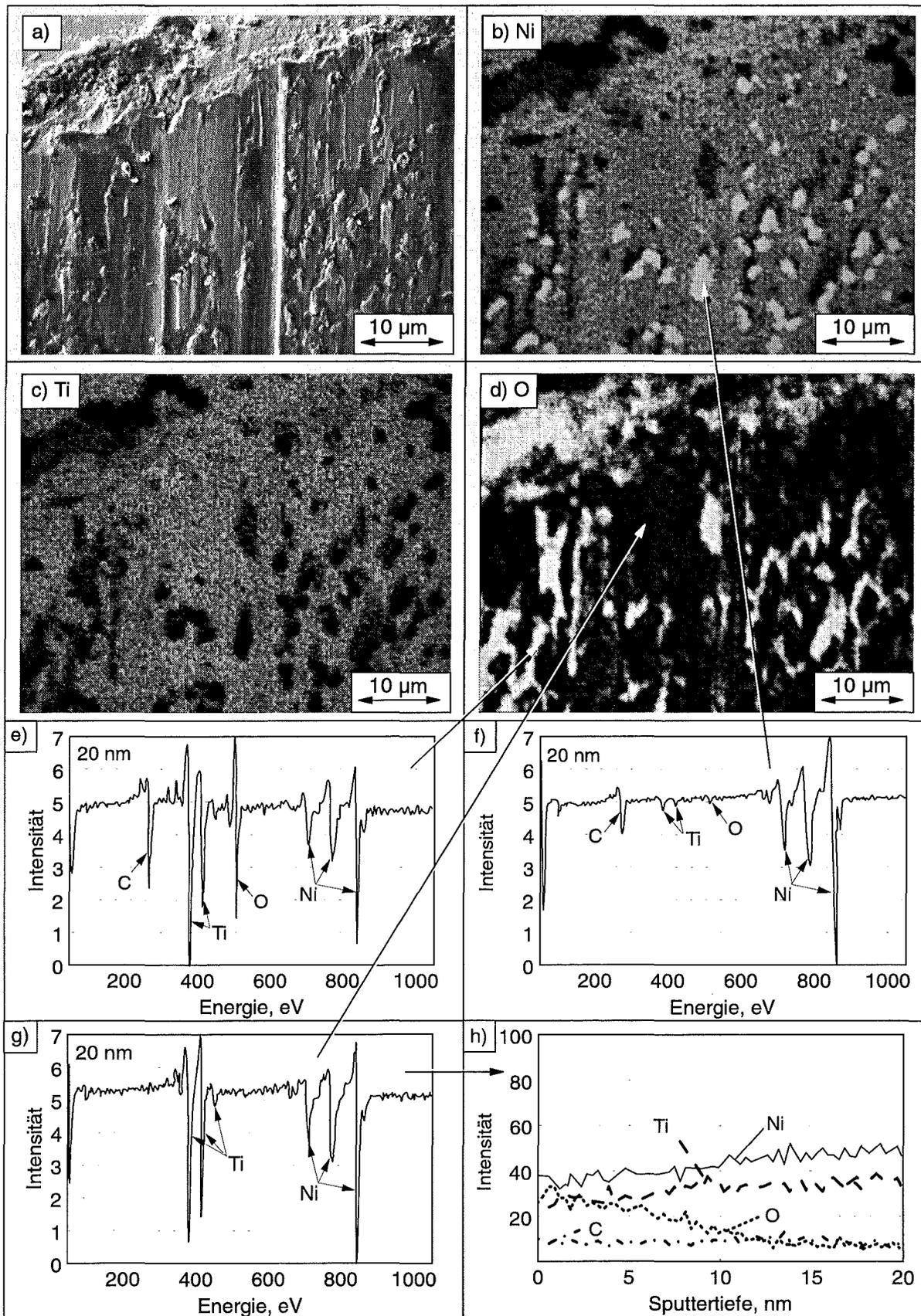


Bild 3.56: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 60$ mN auf dem NiTi-Stift gebildeten Deckschicht und AES-Verteilungsbilder der Elemente b) Ni, c) Ti und d) O sowie e) bis g) AES-Spektren nach 20 nm Abtrag und h) AES-Tiefenprofil.

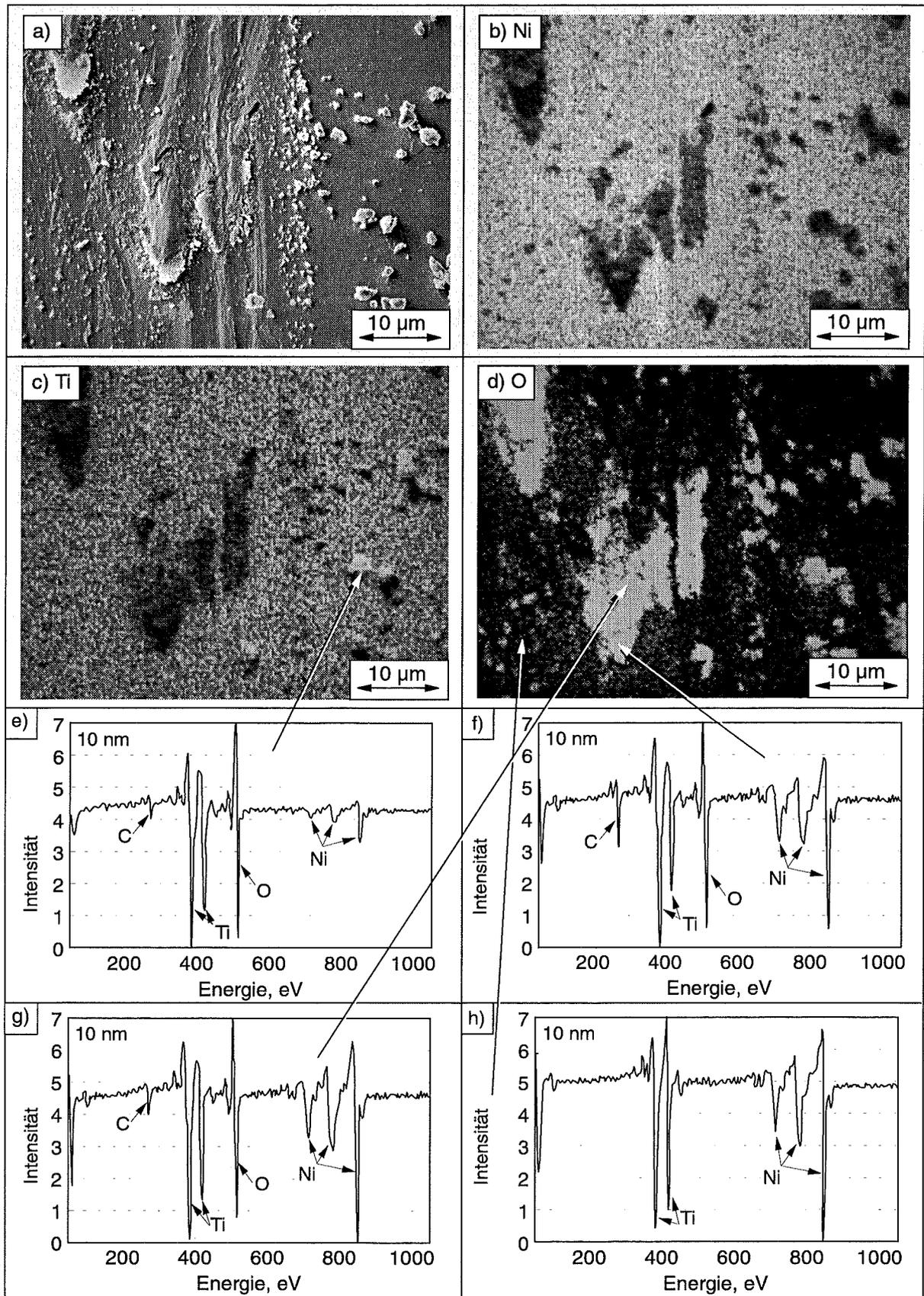


Bild 3.57: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 60$ mN auf der NiTi-Scheibe gebildeten Verschleißspur und AES-Verteilungsbilder der Elemente b) Ni, c) Ti und d) O sowie e) bis h) zugehörige AES-Spektren nach 10 nm Abtrag.

10 nm dünne (Ti,Ni)-Oxidschicht aufwiesen. In 20 nm Tiefe betrug das Peakhöhenverhältnis Ni zu Ti_u dieser Bereiche ca. 1 zu 1,46 entsprechend einer stöchiometrischen Zusammensetzung von Ni_{52,5}Ti_{47,5}, also einer Ni-Anreicherung der Matrix um ca. 1,5 at.-%.

In **Bild 3.57** dargestellte Element-Maps der zugehörigen Verschleißspur auf der Scheibe (**Bild 3.57a**) zeigten, daß die hervorstehenden, inselförmigen Verschleißpartikelagglomerate auf der Spur sowie die am Spurrand angehäuften Abriebteilchen auch nach 10 nm Abtrag noch deutlich oxidiert waren (**Bild 3.57d**). Lose Verschleißpartikel wiesen zusätzlich einen erhöhten Ti- (**Bild 3.57c**) und einen niedrigeren Ni-Gehalt (**Bild 3.57b**) auf. Diese Ti-Anreicherung bei gleichzeitiger Ni-Verarmung der Verschleißpartikel spiegelte sich auch in dem nach 10 nm Abtrag aufgenommenen AES-Spektrum wider (**Bild 3.57e**). Das Peakhöhenverhältnis Ti_u zu O von 1 zu 1,54 deutete auf eine stöchiometrische Zusammensetzung dieser Partikel aus TiO₂ mit geringen Anteilen an Ni und C hin. Dagegen bestanden die aus kompaktiertem Abrieb gebildeten, inselförmigen Deckschichtanteile (**Bild 3.57g**) aus einem (Ni,Ti)-Oxid mit geringem C-Anteil. Vom Grundmaterial abgescherte Deckschichtbereiche (**Bild 3.57f**) wiesen dabei geringere Ni-Peakhöhen auf als fest mit der Spuroberfläche verbundene Schichtinseln (**Bild 3.57g**). Auf dem gefurchten Grundmaterial der Verschleißspur wurde in 10 nm Tiefe metallisches NiTi mit einem Peakhöhenverhältnis Ni zu Ti von 1,42 zu 1 gemessen (**Bild 3.57h**). Dies entsprach einer Ni-Anreicherung der Matrix um 0,8 at.-% gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Zustand.

Zusätzlich zu den AES-Untersuchungen wurden an einem mit einer Normalkraft von F_N = 60 mN tribologisch beanspruchten NiTi-Probenpaar auf den verschlissenen Oberflächen ESCA-Messungen durchgeführt, um die mittels AES gewonnenen Erkenntnisse und Stöchiometrieabschätzungen zu überprüfen. Die zum Vergleich angegebenen Literaturwerte der Bindungsenergien entstammen wiederum der ESCA-Referenzdatenbank [201] sowie den Literaturstellen [197, 202 - 204].

In **Bild 3.58** sind ESCA-Spektren, aufgenommen auf der Verschleißfläche des NiTi-Stiftes, dargestellt. Das Übersichtsspektrum (**Bild 3.58a**) zeigte als Hauptbestandteile Ni, Ti, O und C. Die Kohlenstoffanteile entsprachen näherungsweise der tribologisch unbeanspruchten Probenoberfläche und es wurde ein um ca. 1,5 at.-% höherer Sauerstoffgehalt gefunden.

Wurde die Ni-Linie hochaufgelöst gemessen, so lag der Hauptanteil bei 855,7 eV (**Bild 3.58b**). Dies entsprach gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Zustand einer Verachtfachung der NiO-, Ni₂O₃- bzw. Ni-Karbonat-Intensität (Literaturwerte 853,5 bis 855,2 eV und 855,8 bis 857,3 eV sowie für NiCO₃ 855,7 eV). Ein Nebenanteil bei einer Bindungsenergie von 852,4 eV konnte metallischem Ni⁰ zugeordnet werden (Literaturwert 852,0 bis 852,7 eV). Das Maximum der Ti2p_{3/2}-Linie der Verschleißfläche des Stiftes (**Bild 3.58c**) lag bei 458,5 eV im Abstand von 5,8 eV zur Ti2p_{1/2}-Linie und entsprach TiO₂ (Literaturwert 458,2 bis 459,1 eV, Linienabstand 5,54 eV) oder NiTiO₃ (Literaturwert 458,5 eV). Die Intensität dieser Linie war gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Ausgangszustand um ca. 13% erhöht. Metallisches Ti und Titanwertigkeiten kleiner als vier konnten nicht festgestellt werden. Die O1s-Linie wies ein Maximum bei 530,1 eV auf und die Intensität dieses TiO₂ entsprechenden Peaks (Literaturwert 529,9 eV) war gegenüber dem Ausgangszustand um ca. 18% erhöht (**Bild 3.58d**). Linienanteile bei höheren Bindungsenergien von 531,2 eV und 532,4 eV, die auf Ni(OH)₂ bzw. Ti-OH und Ni₂O₃ (Literaturwerte 531,3 bis 531,9 eV und 531,8 eV) hinwiesen, waren dagegen um ca. 50% verkleinert. Die neben dem Referenzpeak der C1s-Linie bei

284,8 eV sichtbaren höherenergetischen Anteile bei 286,3 eV und 288,7 eV wurden den Strukturgruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{COOH}$ der Kohlenwasserstoffe zugeordnet (Literaturwerte 286,3 und 289,3 eV) (**Bild 3.58e**). Die Intensität dieser Linienanteile war gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Material etwas verringert.

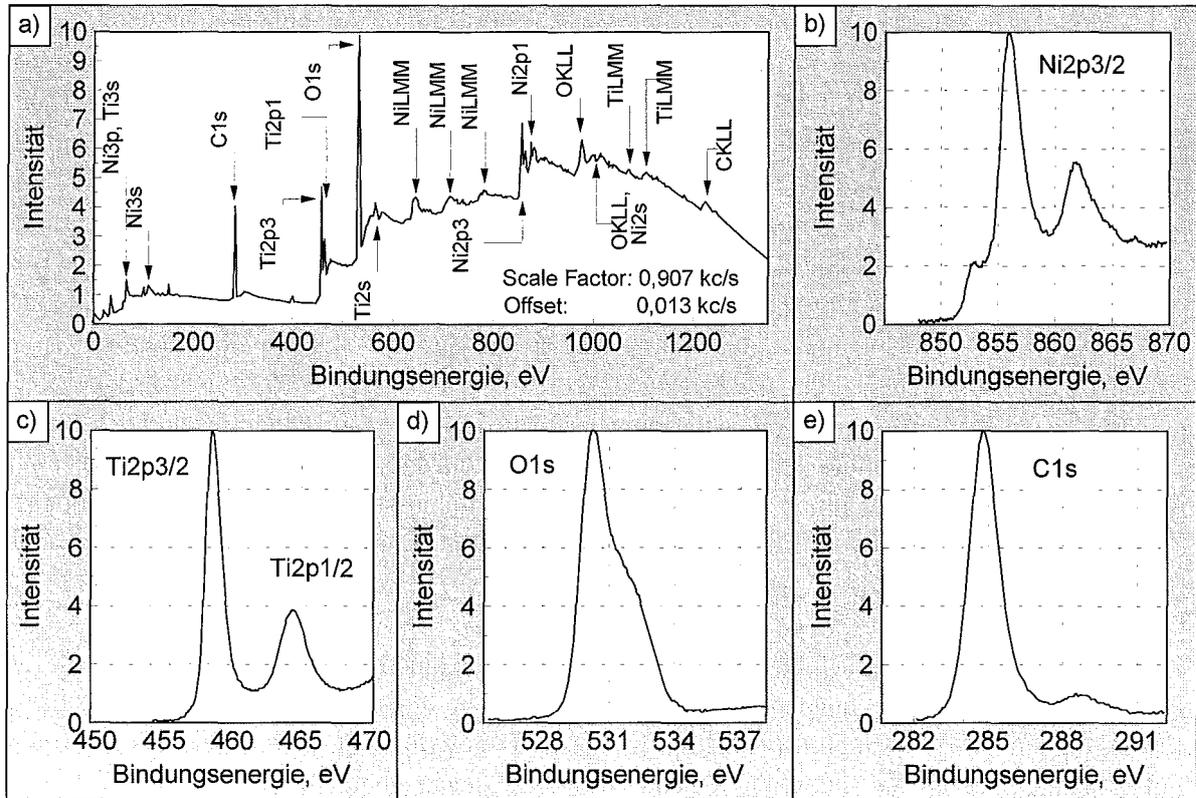


Bild 3.58: ESCA-Übersichtsspektrum (a) und hochaufgelöste Linienprofile der Elementlinien b) Ni2p3/2, c) Ti2p3/2, d) O1s und e) C1s, gemessen nach einem tribologischen Versuch der Paarung NiTi/NiTi mit $F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s und $RF = 50\%$ auf der Stiftverschleißfläche.

Bild 3.59 zeigt auf der zugehörigen Verschleißspur der Scheibe aufgenommene ESCA-Spektren. Das in **Bild 3.59a** dargestellte ESCA-Übersichtsspektrum wies als Hauptbestandteile Ni, Ti, O und C auf. Im Vergleich zur tribologisch unbeanspruchten Oberfläche wurde ein um ca. 10 at.-% geringerer C-Anteil und ein um ca. 5,5 at.-% höherer O-Gehalt der Spur bestimmt.

Im hochaufgelösten Multiplexspektrum der Ni-Linie (**Bild 3.59b**) wurde neben der Hauptlinie bei 852,5 eV (Literaturwert Ni^0 : 852,0 bis 852,7 eV) deutlich eine Nebenlinie bei 855,9 eV beobachtet, die NiO oder Ni_2O_3 (Literaturwerte 853,5 bis 855,2 eV und 855,8 bis 857,3 eV) sowie möglicherweise Ni-Karbonat (Literaturwert NiCO_3 , 855,7 eV) zugeordnet werden konnte. Eine genauere Unterscheidung dieser Substanzen war aufgrund der großen Streuung der Literaturwerte nicht möglich. Die Intensität dieser Linie war gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Zustand um ca. 80% gestiegen. Die Ti2p3/2-Linie (**Bild 3.59c**) wies ein Maximum bei 458,8 eV entsprechend TiO_2 (Literaturwert 458,2 bis 459,1 eV) oder NiTiO_3 (Literaturwert 458,5 eV) auf, dessen Intensität ca. 11% größer war als vor dem tribologischen Versuch. Der Abstand zwischen der Ti2p3/2- und der Ti2p1/2-Linie betrug hier 5,67 eV

(Literaturwert TiO_2 : 5,54 eV). Während der Anteil des metallischen Titans (Bindungsenergie 454,0 eV, Literaturwert 454,0 bis 454,1 eV) um ca. 82% gegenüber der unbeanspruchten Oberfläche verringert war, wurden etwas höhere Anteile an TiO_x mit Titanwertigkeiten zwischen 0 und 4 bei ca. 457,4 eV (Literaturwerte TiO : 454,4 bis 455,3 eV, Ti_2O_3 : 456,6 bis 457,5 eV) gemessen. Die Lage und Intensität des Hauptanteils der O1s-Linie bei 530,3 eV zeigte einen nach dem tribologischen Versuch um ca. 32% erhöhten TiO_2 -Gehalt (Literaturwert 529,9 eV) auf (**Bild 3.59d**). Höherenergetische Anteile entsprechend Ni(OH)_2 bzw. Ti-OH und Ni_2O_3 (Literaturwerte 531,3 bis 531,9 eV und 531,8 eV) wurden auch hier gemessen, besaßen jedoch gegenüber der tribologisch unbeanspruchten Oberfläche um ca. 94% verringerte Peakhöhen. Im C1s-Spektrum (**Bild 3.59e**) vorhandene, im Vergleich zum Referenzpeak bei 284,8 eV höherenergetische Anteile der Kohlenwasserstoffgruppen waren im Vergleich zur tribologisch unbeanspruchten Oberfläche etwas verringert.

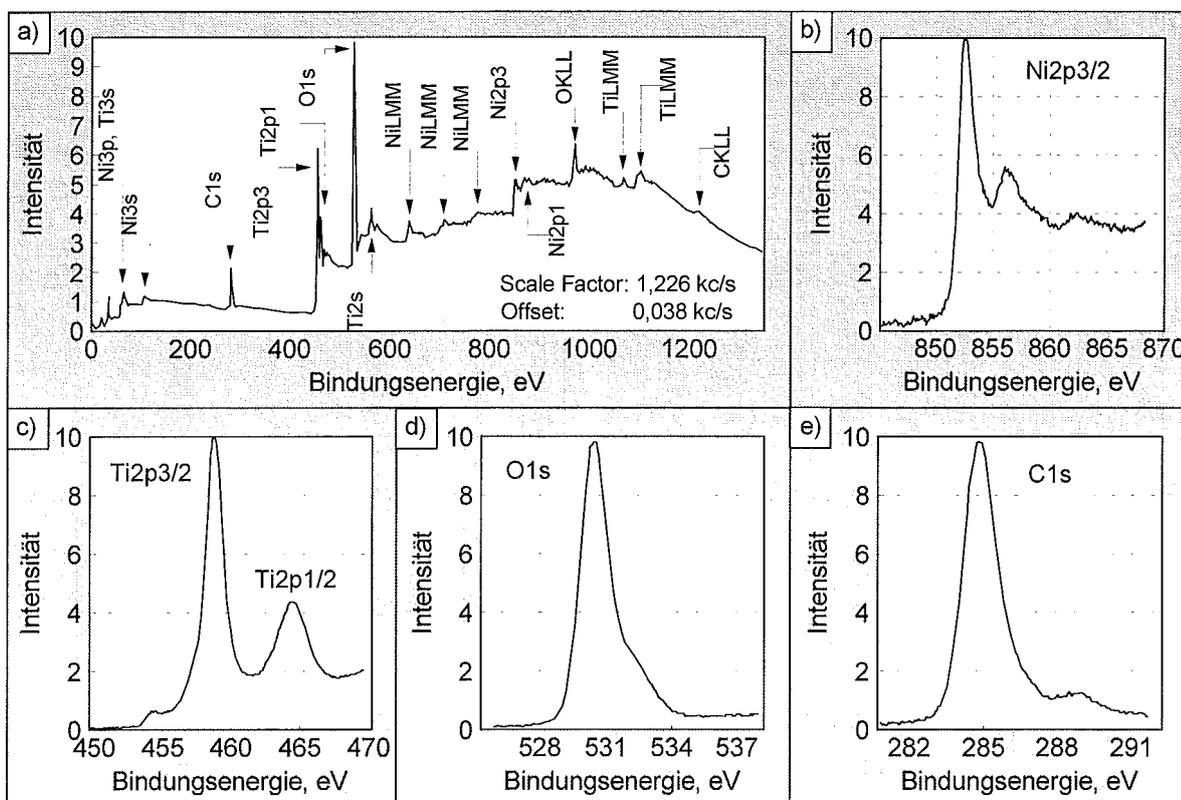


Bild 3.59: ESCA-Übersichtsspektrum (a) und hochaufgelöste Linienprofile der Elementlinien b) $\text{Ni}2p_{3/2}$, c) $\text{Ti}2p_{3/2}$, d) O1s und e) C1s, gemessen nach einem tribologischen Versuch der Paarung NiTi/NiTi mit $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$ und $RF = 50\%$ auf der Verschleißspur der Scheibe.

Paarung NiTi/NiTi , $F_N = 100 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Da nach Versuchen mit $F_N = 100 \text{ mN}$ Stift und Scheibe ähnliche Verschleißerscheinungsformen aufwiesen, sollen hier nur die AES-Ergebnisse der Scheibe dargestellt werden. Auf der Verschleißspur (**Bild 3.60a**) war nach 5 nm Abtrag mit Ausnahme von Randbereichen metallischer Schuppen keine Oxidation nachweisbar (**Bild 3.60d**). Gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Grundmaterial war eine leichte Ni-Anreicherung (**Bild 3.60b**) bei gleichzeitiger Ti-

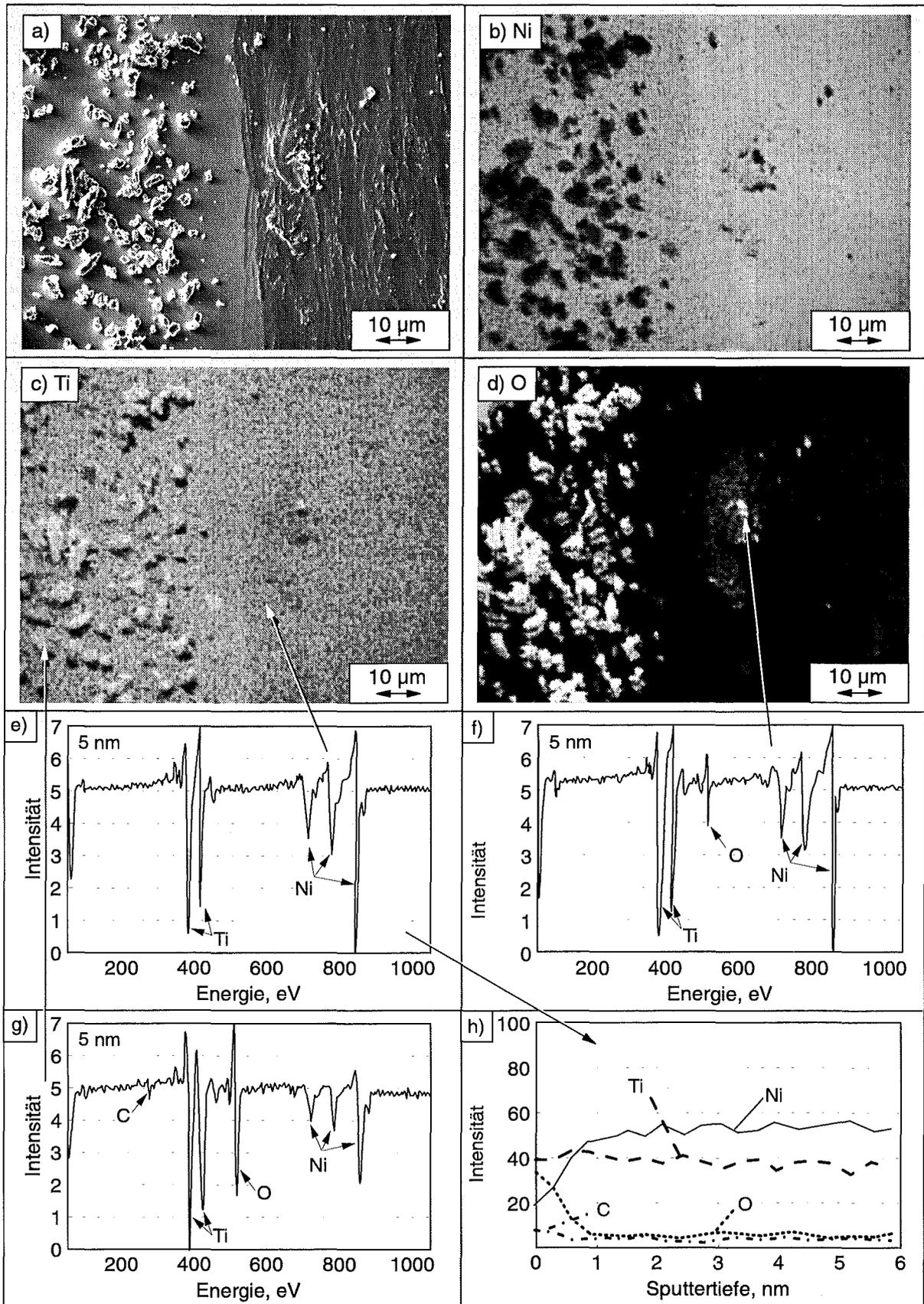


Bild 3.60: SE-Bild (a) der bei $F_N = 100$ mN auf der NiTi-Scheibe gebildeten Verschleißspur und AES-Verteilungsbilder der Elemente b) Ni, c) Ti und d) O sowie e) bis g) zugehörige AES-Spektren und h) Tiefenprofil nach 5 nm Abtrag.

Verarmung (**Bild 3.60c**) erkennbar. Die losen Verschleißpartikel am Spurrand waren Ti-reich, Ni-arm und oxidiert. Im AES-Spektrum des gefurchten Grundmaterials (**Bild 3.60e**) wurde nach 5 nm Abtrag ein Peakhöhenverhältnis Ni zu Ti von 1,54 zu 1 berechnet. Dies entsprach einer Zusammensetzung von ca. 53,8 at.-% Ni und 46,2 at.-% Ti, also einer Ni-Anreicherung von ca. 2,8 at.-% gegenüber dem tribologisch unbeanspruchten Grundmaterial. Dagegen wurden am Rand der metallischen Schuppen (**Bild 3.60d**) sowie für lose Verschleißpartikel auf der Spur (**Bild 3.60b**) eine Oxidation zu einem (Ni,Ti)-Oxid nachgewiesen.

Paarung Ni/Ni, $F_N = 20 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Das Sauerstoffverteilungsbild (**Bild 3.61b**) der Verschleißfläche des Ni-Stiftes (**Bild 3.61a**) nach einem Versuch mit einer Normalkraft von $F_N = 20 \text{ mN}$ zeigte nach 10 nm Abtrag eine großflächig metallische Kontaktfläche. In dieser Tiefe wurde im AES-Spektrum reines, metallisches Ni gemessen (**Bild 3.61d**). Einzelne Verschleißpartikel und wenige Furchen im Grundmaterial waren in 10 nm Tiefe zu einem $\text{NiO}_{0,9}$ -Suboxid oxidiert und wiesen geringe C-Anteile auf (**Bild 3.61c**).

Dagegen konnte auf der Verschleißspur der Scheibe (**Bild 3.62a**) eine ca. 600 nm dicke, oxidische Deckschicht aus kompaktierten Verschleißpartikeln nachgewiesen werden, deren Sauerstoffgehalt in der Tiefe abnahm (**Bild 3.62b**).

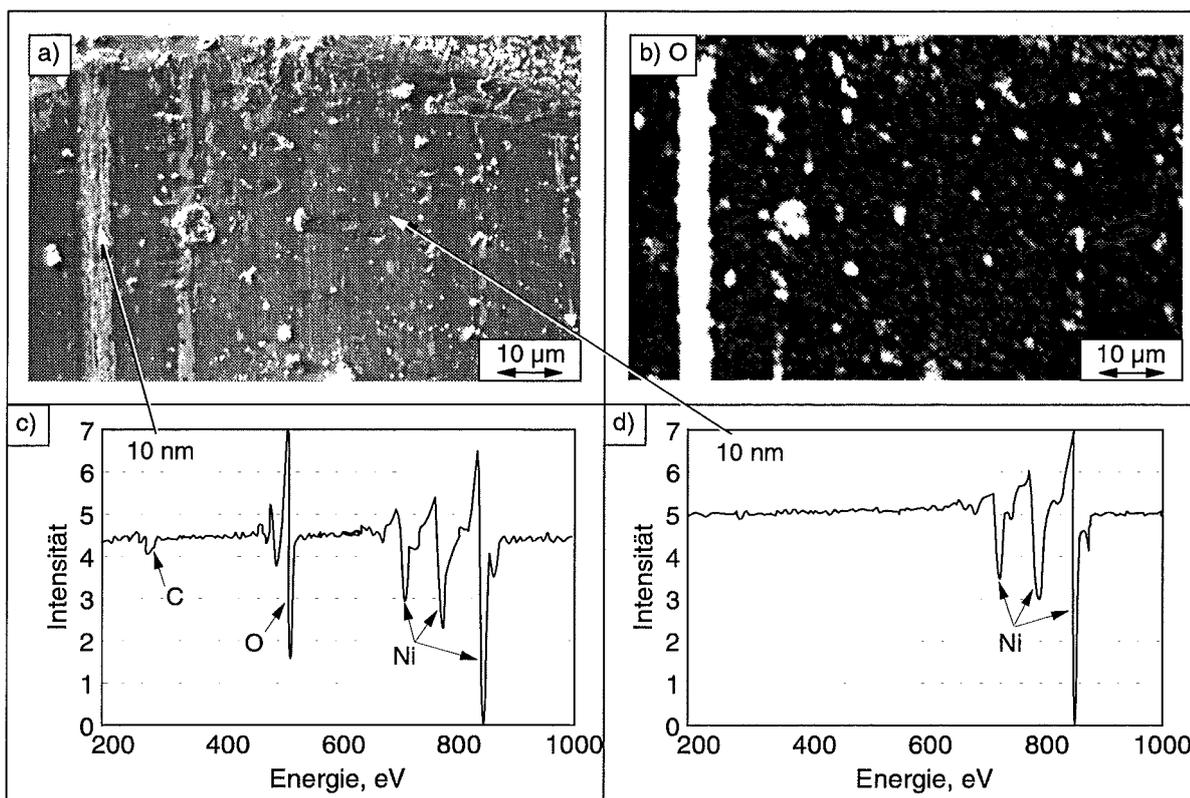


Bild 3.61: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 20 \text{ mN}$ auf dem Ni-Stift gebildeten Verschleißfläche und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c), d) zugehörige AES-Spektren nach 10 nm Abtrag.

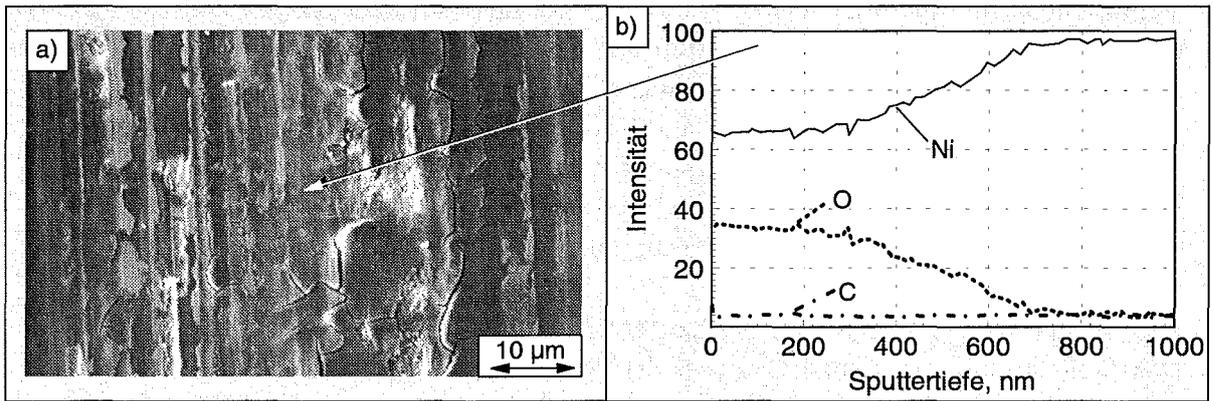


Bild 3.62: SE-Bild (a) der nach Versuchen mit $F_N = 20 \text{ mN}$ auf der Verschleißspur der Ni-Scheibe gebildeten Deckschicht sowie b) zugehöriges Tiefenprofil.

Paarung Ni/Ni, $F_N = 100 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

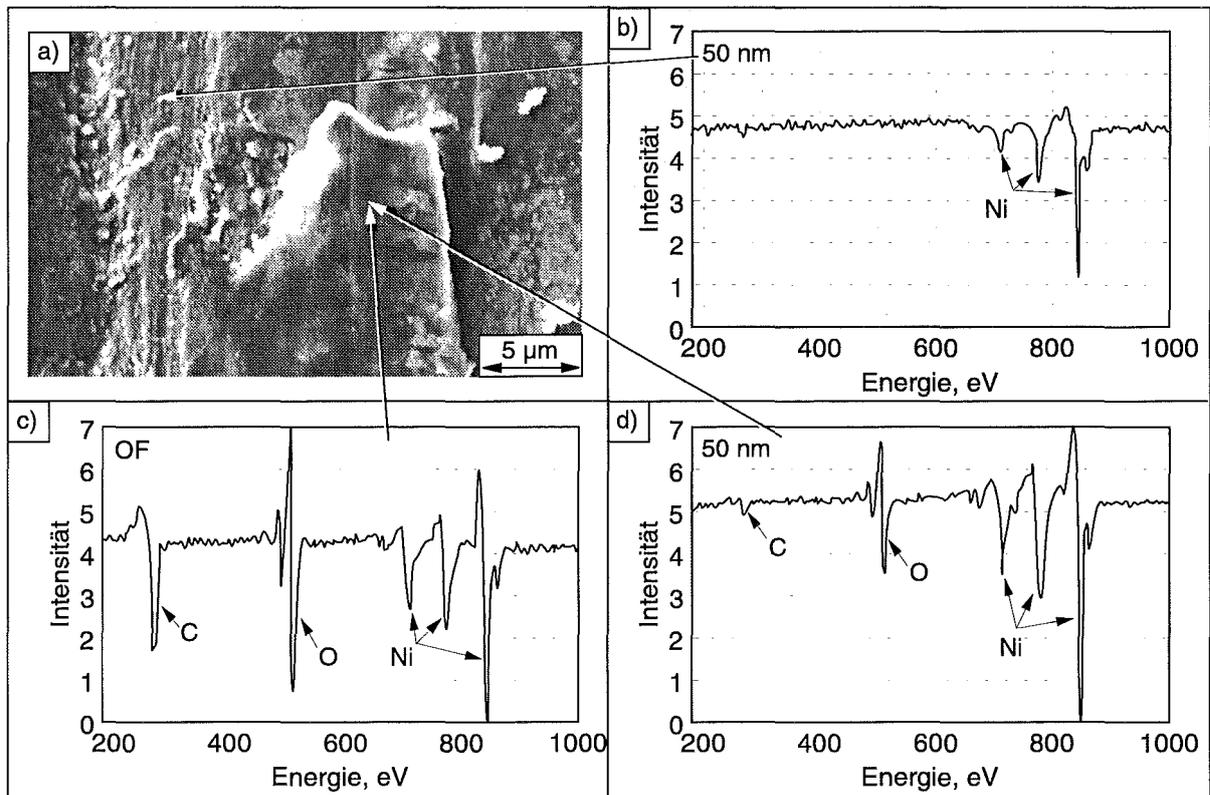


Bild 3.63: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 100 \text{ mN}$ auf dem Ni-Stift gebildeten Deckschicht und b) bis d) zugehörige AES-Spektren c) an der Oberfläche und b), d) nach 50 nm Abtrag.

Auf der bei einem Versuch mit hoher Normalkraft $F_N = 100 \text{ mN}$ auf dem Stift gebildeten Deckschicht aus kompaktiertem Abrieb (**Bild 3.63a**) wurde oberflächlich ein Peakhöhenverhältnis Ni zu O von 1 zu 1,06 mit Anteilen von C gemessen (**Bild 3.63c**). Dies entsprach einer Stöchiometrie von $\text{NiO}_{1,18}$ oder einem NiO mit Anteilen von Karboxiden. Mit zunehmender

Tiefe nahm der Sauerstoffgehalt ab, so daß nach 50 nm Abtrag ein Suboxid der Art $\text{NiO}_{0,5}$ bestimmt wurde (**Bild 3.63d**). Daneben befanden sich dünnere, oxidische Schichtbereiche, die in 50 nm Tiefe reines, metallisches Ni im AES-Spektrum zeigten (**Bild 3.63b**).

Auch auf der Verschleißspur der Scheibe wurden nach 20 nm Abtrag großflächige oxidische Bereiche im Verteilungsbild des Elementes Sauerstoff sichtbar (**Bild 3.64b**), deren Lage im Map den im SE-Bild sichtbaren, hervorstehenden Deckschichtinseln entsprach (**Bild 3.64a**). Oberflächlich wurde ein Peakhöhenverhältnis Ni zu O von 1 zu 1,20 gemessen, aus dem eine Stöchiometrie von $\text{NiO}_{1,35}$ berechnet werden konnte. In 20 nm Tiefe war der Sauerstoffgehalt etwas gefallen, so daß aus dem Peakhöhenverhältnis Ni zu O von 1 zu 0,90 nahezu stöchiometrisches NiO bestimmt wurde.

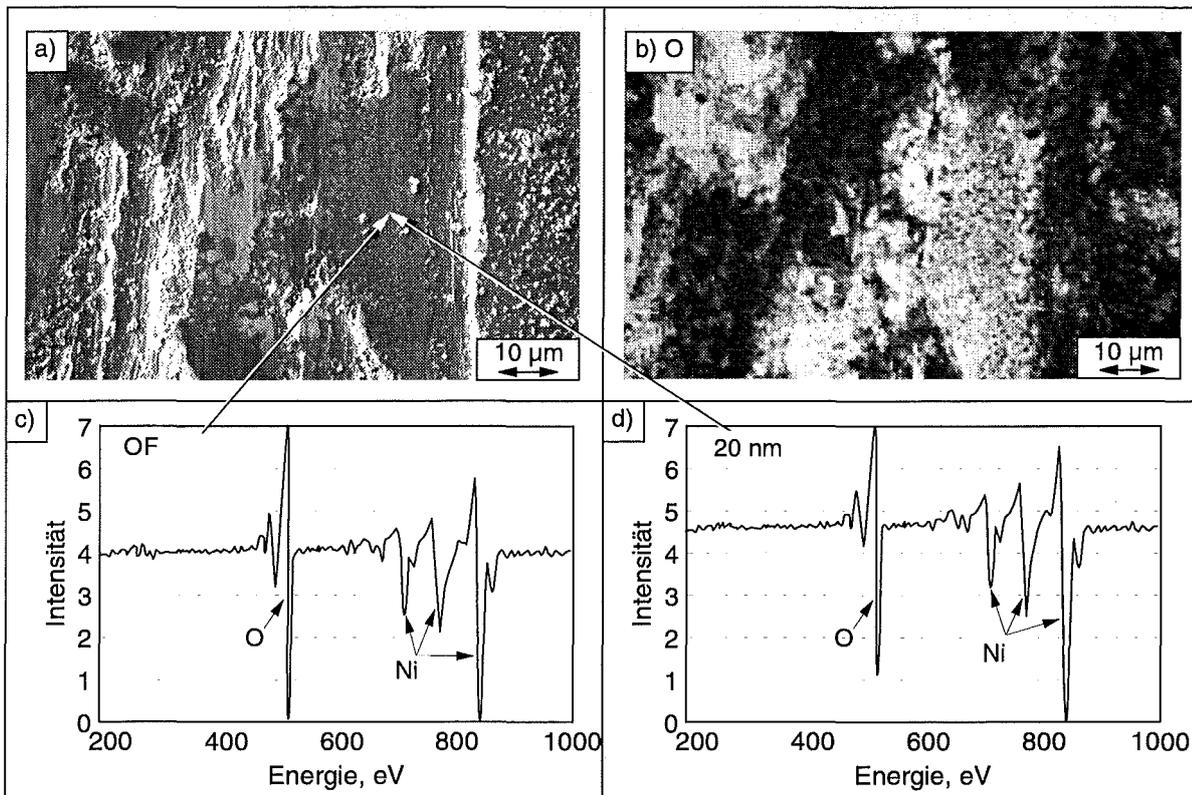


Bild 3.64: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 100 \text{ mN}$ auf der Ni-Scheibe gebildeten Verschleißspur und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c), d) zugehörige AES-Spektren c) an der Oberfläche und d) nach 20 nm Abtrag.

Paarung Ti/Ti, $F_N = 20 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Bild 3.65a zeigt die nach einem Versuch mit einer Normalkraft von $F_N = 20 \text{ mN}$ auf dem Ti-Stift gebildete Deckschicht aus kompaktiertem Abrieb. Das Peakhöhenverhältnis Ti_n zu O betrug an der Oberfläche 1 zu 1,81 und entsprach damit der Stöchiometrie $\text{TiO}_{2,4}$, also einem hydrierten TiO_2 mit Anteilen an C, oder stöchiometrischem TiO_2 neben Karboxiden (**Bild 3.65c**). Mit zunehmender Tiefe nahm der Sauerstoffgehalt ab und nach 50 nm Abtrag teilten sich die Peakhöhen Ti_n zu O im Verhältnis 1 zu 0,73 entsprechend der Stöchiometrie $\text{TiO}_{0,9}$ auf (**Bild 3.65d**). Im Verteilungsbild des Elementes Sauerstoff waren in dieser Tiefe großflächig oxidische Bereiche erkennbar (**Bild 3.65b**).

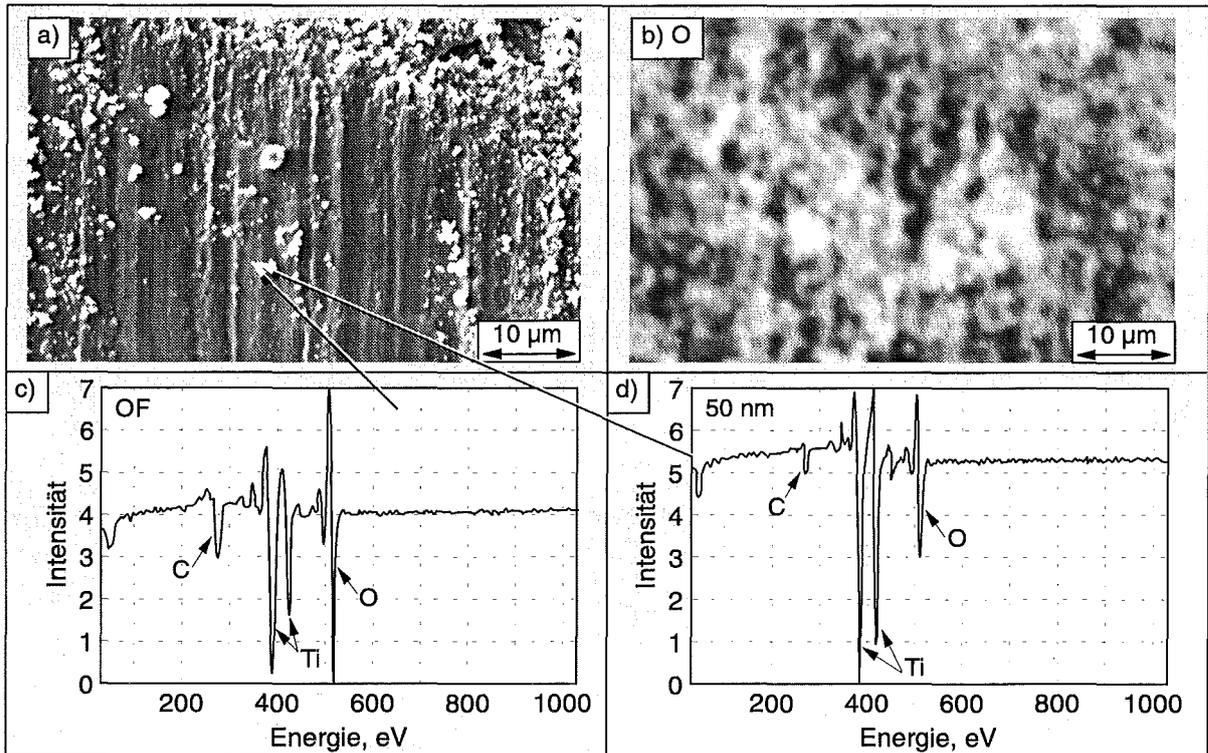


Bild 3.65: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 20$ mN auf dem Ti-Stift gebildeten Deckschicht und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c), d) zugehörige AES-Spektren c) an der Oberfläche und d) nach 50 nm Abtrag.

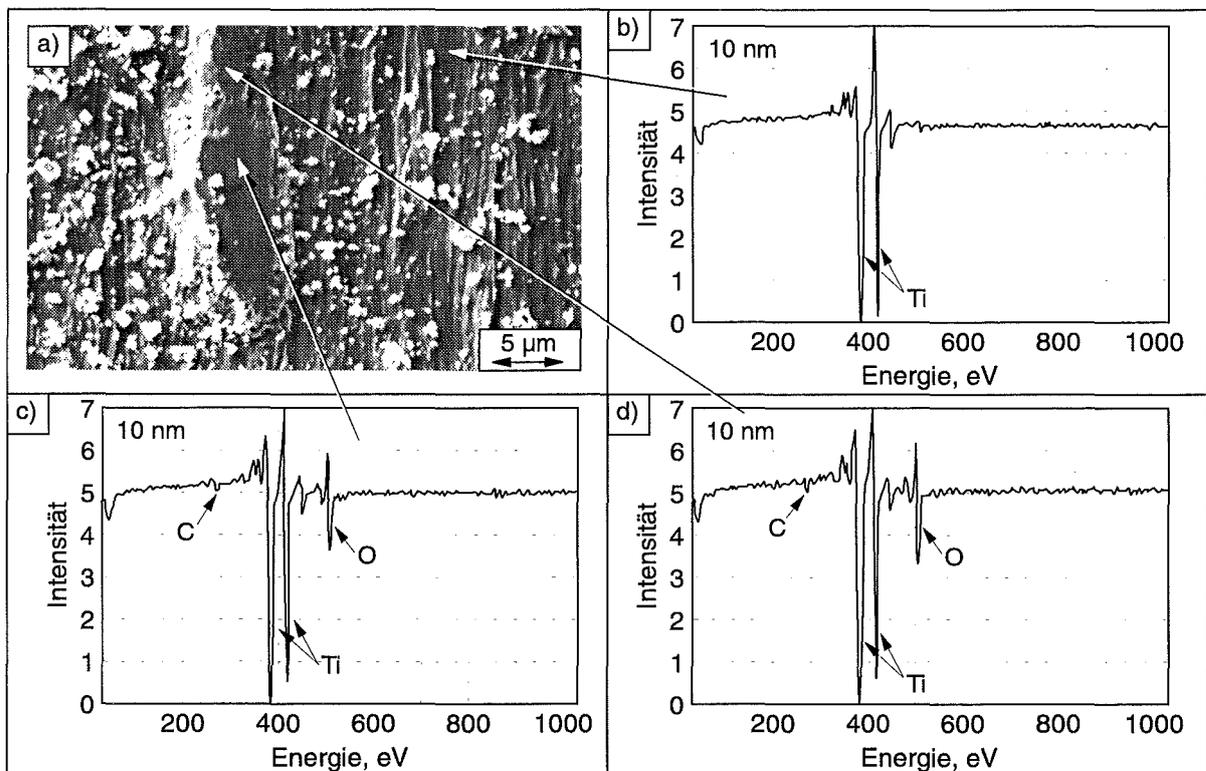


Bild 3.66: SE-Bild (a) der Verschleißspur der Ti-Scheibe nach Versuchen mit $F_N = 20$ mN und b), c), d) zugehörige AES-Spektren nach 10 nm Abtrag.

Im SE-Bild (**Bild 3.66a**) auf der Verschleißspur der Scheibe sichtbare, erhabene Deckschichtinseln wiesen nach 10 nm Abtrag in glattgeriebenen Bereichen (**Bild 3.66c**) ein Peakhöhenverhältnis Ti_u zu O von 1 zu 0,33 entsprechend dem Suboxid $TiO_{0,6}$ auf. In weniger stark geglätteten Bereichen (**Bild 3.66d**) wurde ein höherer Sauerstoffgehalt mit einem Verhältnis Ti_u zu O von 1 zu 0,56 entsprechend $TiO_{0,7}$ gemessen. Neben diesen suboxidischen Flächen war gefurchtes Grundmaterial erkennbar, das nach 10 nm Abtrag metallisches Ti im AES-Spektrum zeigte (**Bild 3.66b**).

Paarung Ti/Ti, $F_N = 100$ mN, $v_R = 2$ mm/s, RF = 50%:

In **Bild 3.67a** ist die nach einem Versuch mit einer Normalkraft $F_N = 100$ mN auf dem Ti-Stift gebildete Verschleißfläche dargestellt. Das zugehörige Sauerstoffverteilungsbild (**Bild 3.67b**) zeigte, daß in **Bild 3.67a** sichtbare Deckschichtbereiche nach 10 nm Abtrag großflächig oxidisch waren, während daneben metallisches Grundmaterial vorlag. Im Tiefenprofil (**Bild 3.67c**) wurde deutlich, daß die Deckschichtinseln eine Dicke von ca. 1,2 μ m besaßen. Zum Vergleich wurde das gemessene Tiefenprofil der Deckschicht, die bei einem Versuch mit $F_N = 60$ mN gebildet wurde, mit in die Darstellung aufgenommen (**Bild 3.67d**). Man erkennt, daß die Dicke der Deckschicht hier nur ca. 200 nm betrug und an der Oberfläche ein höherer Sauerstoffgehalt vorlag als im Falle der bei $F_N = 100$ mN gebildeten Schicht.

Auf der Verschleißspur der Scheibe (**Bild 3.68a**) wurden nach 10 nm Abtrag neben gefurchtem, metallischem Ti-Grundmaterial (**Bild 3.68b**) suboxidische Schuppen (**Bild 3.68c**) und oxidische Deckschichtinseln (**Bild 3.68d**) beobachtet. Aus den Peakhöhenverhältnissen Ti_u zu O von 1 zu 0,4 (**Bild 3.68c**) bzw. 1 zu 1,6 (**Bild 3.68d**) konnte auf eine oberflächlich suboxidische Zusammensetzung der metallischen Schuppen entsprechend $TiO_{0,5}$ sowie eine Stöchiometrie der Deckschichtoxidinseln entsprechend TiO_2 , jeweils mit geringen Anteilen an Kohlenstoff, geschlossen werden.

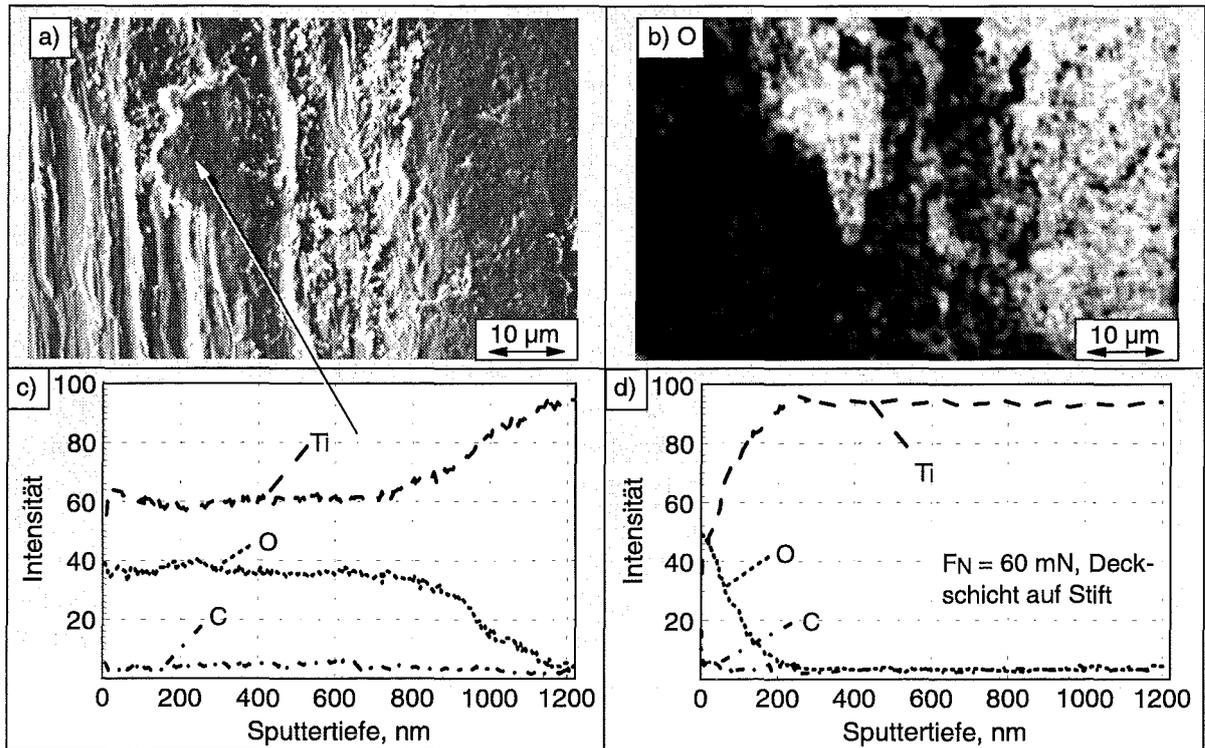


Bild 3.67: SE-Bild (a) der während eines Versuches mit $F_N = 100$ mN auf dem Ti-Stift gebildeten Verschleißfläche und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c) zugehöriges Tiefenprofil und d) Tiefenprofil der bei $F_N = 60$ mN entstandenen Deckschicht.

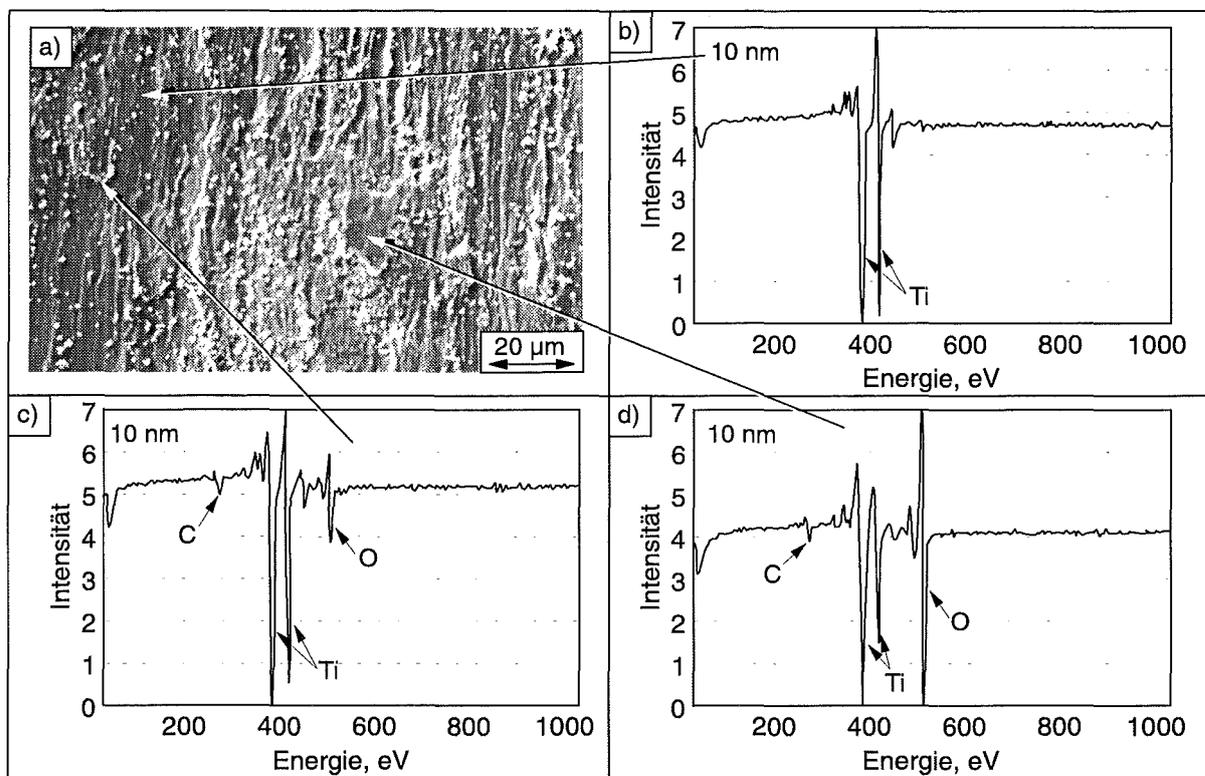


Bild 3.68: SE-Bild (a) der bei $F_N = 100$ mN auf der Ti-Scheibe gebildeten Verschleißspur und b) bis d) zugehörige AES-Spektren nach 10 nm Abtrag.

Zusätzlich wurden an ausgewählten NiTi-, Ni- und Ti-Proben nach Versuchen mit unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten und Luftfeuchten AES-Messungen vorgenommen, um spezielle, sich aus den tribologischen Versuchen ergebende Fragestellungen zu klären.

3.3.2.2 Einfluß der Gleitgeschwindigkeit

Paarung Ni/Ni, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 50 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

In **Bild 3.69** sind nach einem Versuch mit hoher Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 50 \text{ mm/s}$ auf den Kontaktflächen des Ni-Stiftes (**Bild 3.69a**) und der Scheibe (**Bild 3.69b**) gebildete Partikelagglomerate und lose Verschleißpartikel erkennbar. Nach einem Sputterabtrag von ca. 10 nm wurde deutlich, daß sowohl auf dem Stift (**Bild 3.69c**), als auch auf der Scheibe (**Bild 3.69d**) großflächig oxidische Bereiche vorhanden waren, die sich im SE-Bild den Abriebpartikeln und -agglomeraten zuordnen ließen.

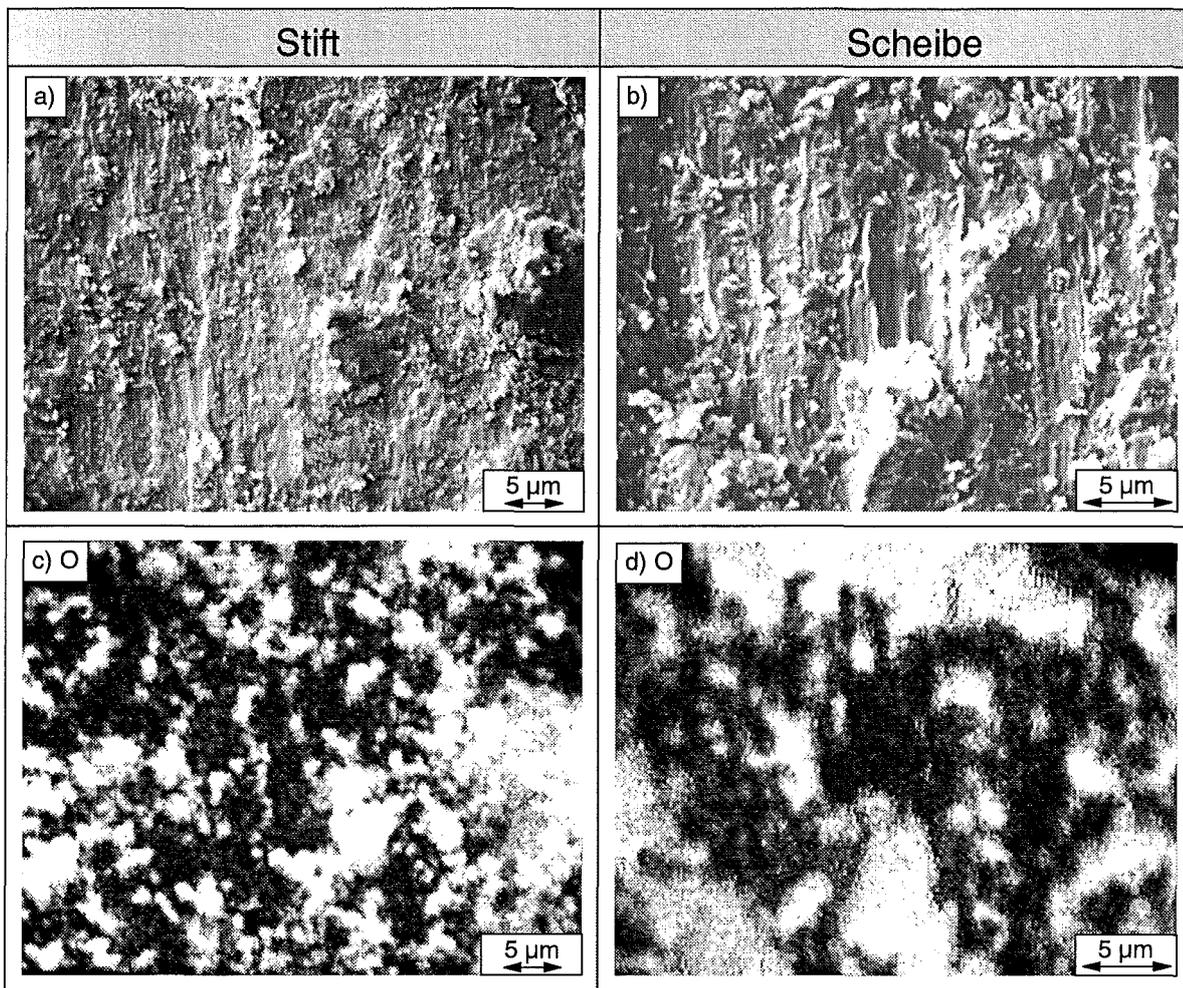


Bild 3.69: SE-Bilder (a, b) der Verschleißflächen eines Ni-Probenpaares nach einem Versuch mit $v_R = 50 \text{ mm/s}$ und c), d) Verteilungsbilder des Elementes O nach 10 nm Abtrag für a), c) Stift und b), d) Scheibe.

Paarung Ti/Ti, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 50 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$:

Bild 3.70 verdeutlicht, daß die bei hoher Geschwindigkeit $v_R = 50 \text{ mm/s}$ auf dem Ti-Stift gebildeten Deckschichtbereiche (**Bild 3.70a**) eine Dicke von ca. 2000 nm aufwiesen (**Bild 3.70b**). Der Sauerstoffgehalt dieser Schichten war bis in eine Tiefe von ca. 600 nm nahezu konstant, darunter wurde mit zunehmendem Abtrag eine Abnahme verzeichnet.

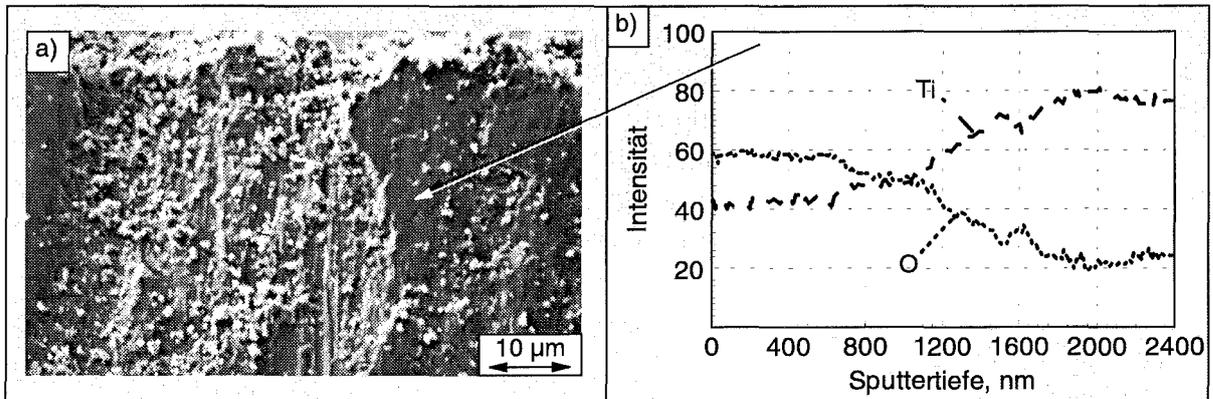


Bild 3.70: SE-Bild (a) der Verschleißfläche eines Ti-Stiftes nach einem Versuch mit $v_R = 50 \text{ mm/s}$ und b) AES-Tiefenprofil der oxidischen Deckschicht.

3.3.2.3 Einfluß der Feuchte einschließlich dest. Wasser

Paarung NiTi/NiTi, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 10\%$ und dest. Wasser ($RF = 100\%$):

Die bereits in den SE-Aufnahmen erkennbaren Unterschiede zwischen den auf den Stiftverschleißflächen bei Versuchen in trockener Luft mit $RF = 10\%$ (**Bild 3.71a**) und in dest. Wasser ($RF = 100\%$) (**Bild 3.71b**) gebildeten Deckschichten wurden auch durch Verteilungsbilder der Elemente Ni und O bestätigt. Während bei $RF = 10\%$ die Deckschicht eine nahezu homogene Ni-Verteilung zeigte (**Bild 3.71c**) und noch nach 30 nm Abtrag großflächig oxidierte Bereiche aufwies (**Bild 3.71e**), fanden sich auf der bei Versuchen in dest. Wasser gebildeten Deckschicht viele, ca. 1 bis 3 μm große Ni-Inseln (**Bild 3.71d**). Die umgebenden Schichtbereiche wiesen bereits nach 15 nm Abtrag keinen Sauerstoffgehalt mehr auf, nur neben den Ni-Inseln waren ca. 1 bis 3 μm große, an Ni verarmte, oxidierte Bereiche erkennbar (**Bild 3.71f**).

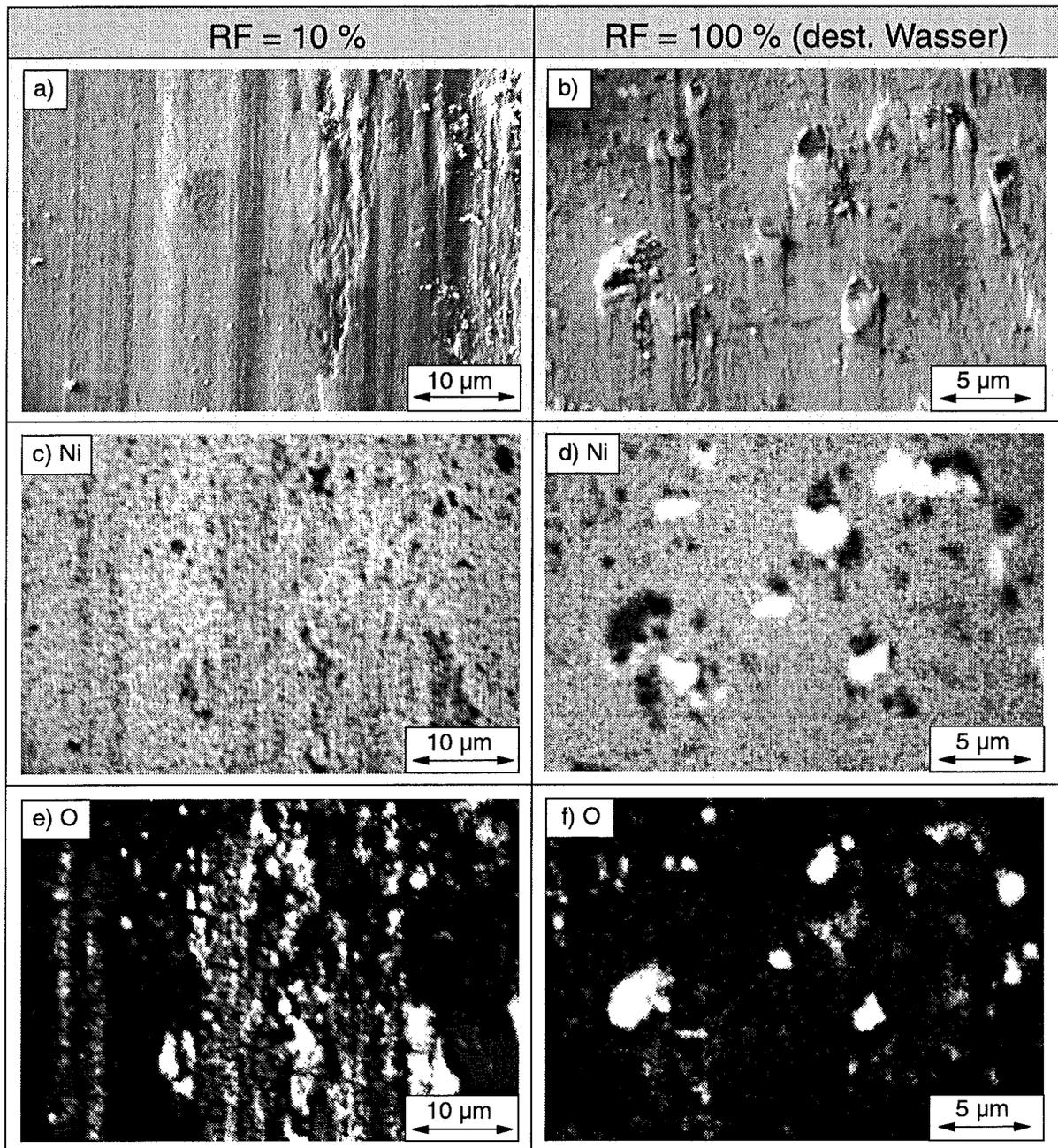


Bild 3.71: SE-Bilder (a, b) der während der Versuche a) mit RF = 10% und b) in dest. Wasser auf den NiTi-Stiften gebildeten Deckschichten und c) bis f) Verteilungsbilder der Elemente c), d) Ni und e), f) O nach c), e) 30 nm bzw. d), f) 15 nm Abtrag.

Paarung Ni/Ni, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, RF = 90% und dest. Wasser (RF = 100%):

In **Bild 3.72** sind für einen Versuch mit feuchter Luft von RF = 90% Tiefenprofile der Elemente Ni und O, aufgenommen in den gebildeten Deckschichtbereichen, dargestellt. Auf Stift (**Bild 3.72a**) und Scheibe (**Bild 3.72b**) konnte eine Oxidation dieser aus kompaktierten Verschleißteilchen bestehenden Deckschichten bis ca. 180 nm (Stift) bzw. 260 nm (Scheibe) Tiefe nachgewiesen werden, wobei der Sauerstoffgehalt der Schichten von stöchiometrischem NiO an der Schichtoberfläche mit zunehmender Tiefe abnahm.

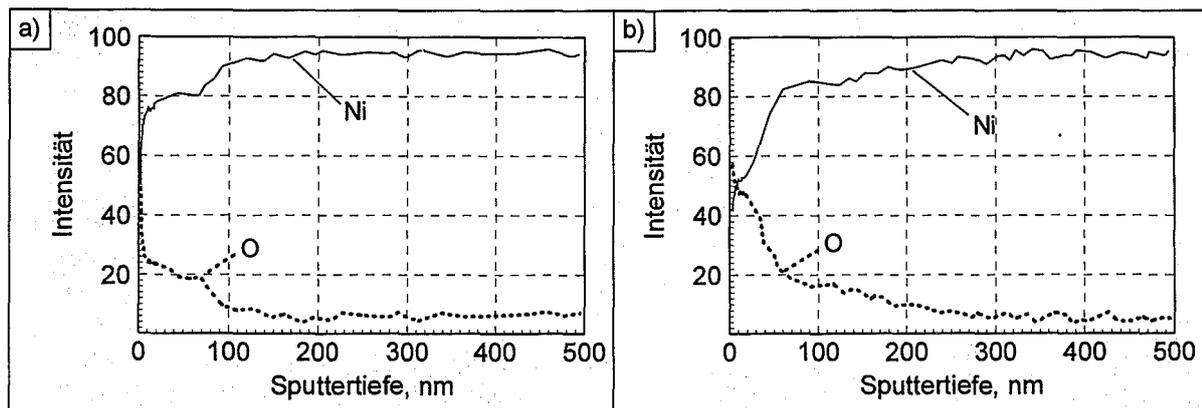


Bild 3.72: AES-Tiefenprofile der Deckschichtbereiche auf a) einem Ni-Stift und b) einer Ni-Scheibe nach einem Versuch mit RF = 90%.

Nach einem Versuch mit Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone wurden bereits nach 10 nm Abtrag auf der Stiftkontaktfläche (**Bild 3.73a**) großflächig keine Sauerstoffanteile mehr nachgewiesen (**Bild 3.73c**). Nur einzelne Verschleißpartikelagglomerate, die beim Dekontaktieren der Proben nach dem tribologischen Versuch von der Scheibe (**Bild 3.73b**) auf die Stiftfläche übertragen wurden, waren oxidiert. Das in **Bild 3.73e** dargestellte Tiefenprofil der Stiftkontaktfläche wies analog zur tribologisch unbeanspruchten Ni-Oberfläche eine 1 bis 2 nm dünne Ni-Oxidschicht auf, darunter wurde metallisches Ni gemessen. Im Gegensatz dazu war die Verschleißspur der Scheibe mit vielen, losen Verschleißpartikeln und hervorstehenden Deckschichtbereichen versehen (**Bild 3.73b**), so daß nach 15 nm Abtrag fast die gesamte Fläche einen hohen Sauerstoffgehalt aufwies (**Bild 3.73d**). Die Dicke der oxidischen Deckschichtbereiche betrug ca. 60 nm (**Bild 3.73f**).

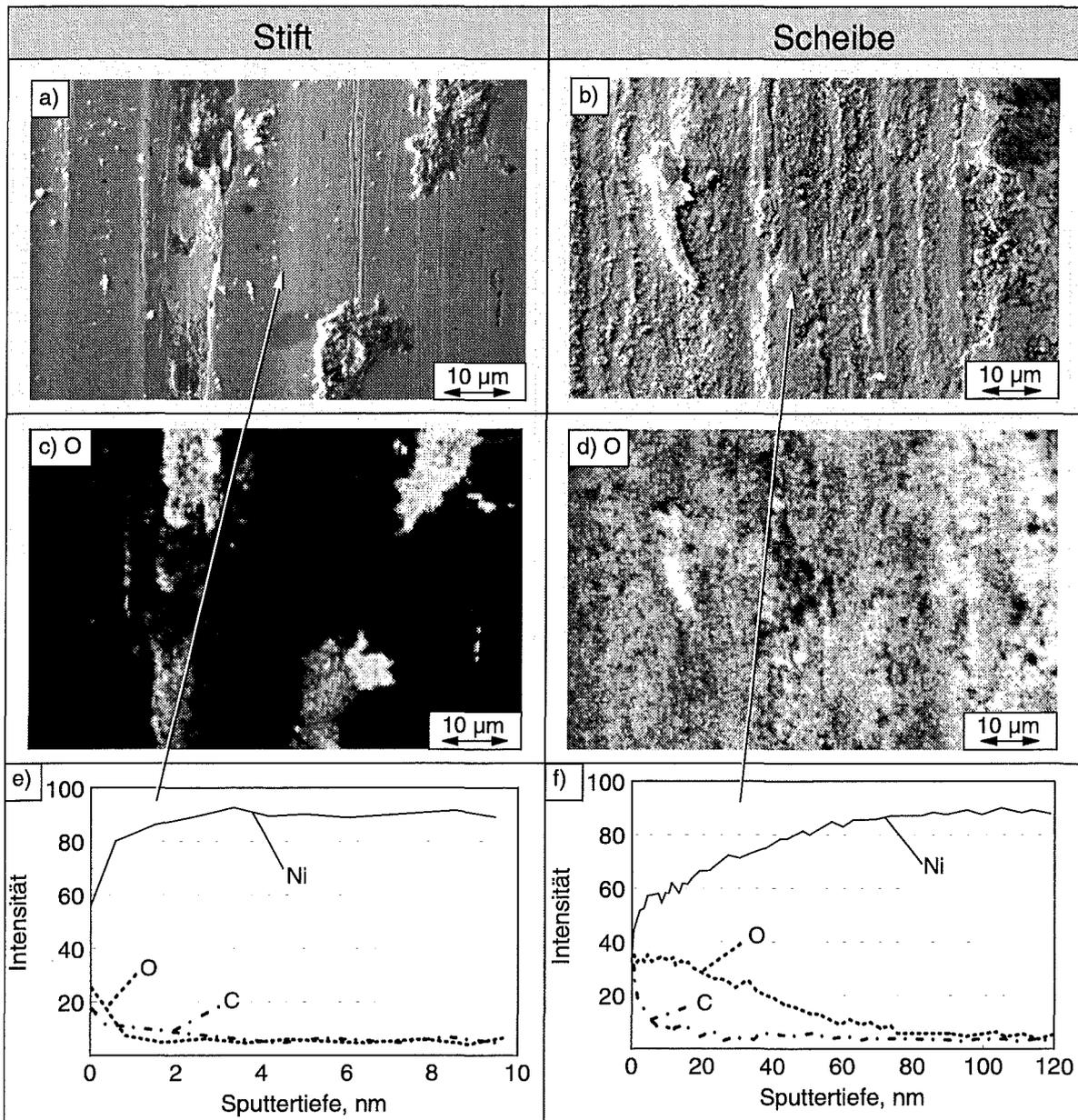


Bild 3.73: SE-Bilder (a, b) der Verschleißflächen eines Ni-Probenpaares nach einem Versuch mit Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone und c), d) Verteilungsbilder des Elementes O nach c) 10 nm bzw. d) 15 nm Abtrag sowie e), f) AES-Tiefenprofile für a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe.

Paarung Ti/Ti, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 90\%$:

Nach Versuchen in feuchter Luft ($RF = 90\%$) befanden sich auf dem Ti-Stift Deckschichtbereiche (**Bild 3.74a**), die im Sauerstoffverteilungsbild (**Bild 3.74b**) nach 15 nm Abtrag deutlich eine Oxidation zeigten. Daneben war gefurchtes Grundmaterial sichtbar, das in 15 nm Tiefe keinen Sauerstoffgehalt mehr aufwies. Die nach 15 nm Abtrag für die Deckschichtbereiche aus dem Peakhöhenverhältnis Ti_{1s} zu O von 1 zu 2,0 berechnete Stöchiometrie von $TiO_{2,6}$ wies auf einen hohen Gehalt an Hydroxidionen in diesen Partikelagglomeraten hin (**Bild 3.74c**). Noch in 600 nm Tiefe konnte ein Peakhöhenverhältnis von 1 zu 1,44 nachgewie-

sen werden, das einer Stöchiometrie von $\text{TiO}_{1,86}$ oder einem hydrierten TiO_{2-x} -Suboxid entsprach (**Bild 3.74d**).

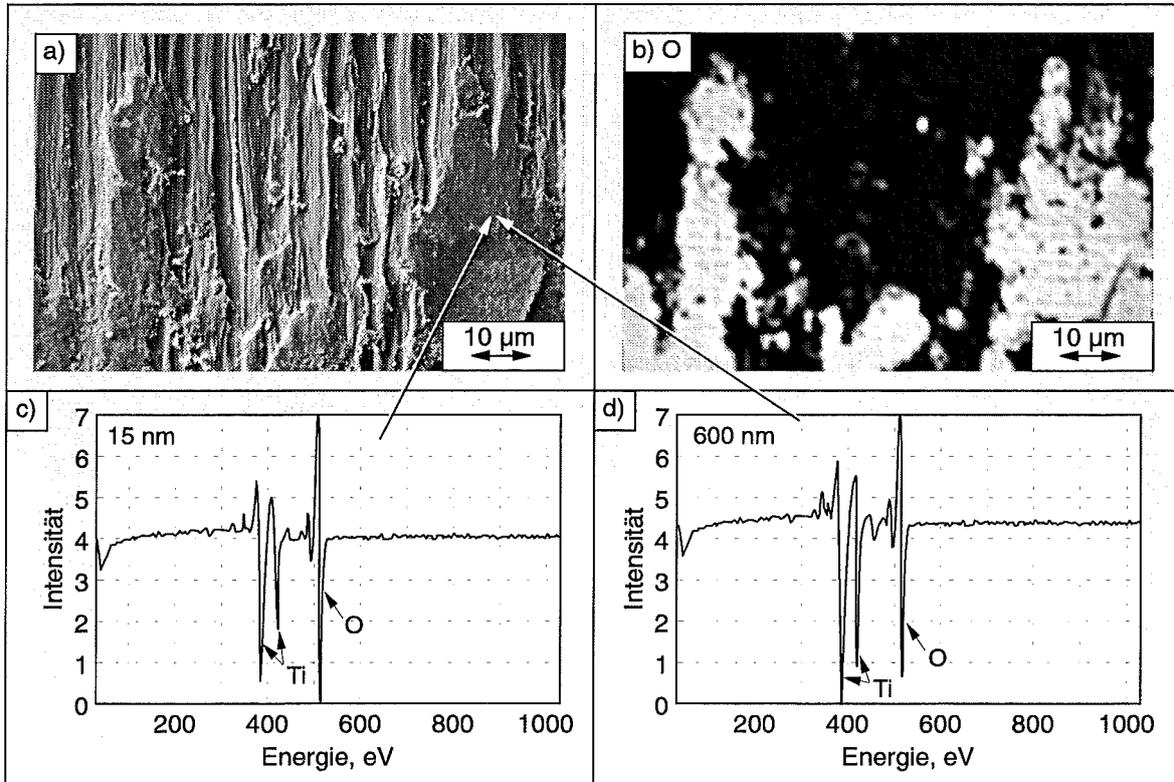


Bild 3.74: SE-Bild (a) der Verschleißfläche eines Ti-Stiftes nach einem Versuch mit $RF = 90\%$ und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie zugehörige c), d) AES-Spektren nach c) 15 nm und d) 600 nm Abtrag.

3.3.2.4 Hochvakuum

Paarung Ni/Ni, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 0\%$ (Hochvakuum):

Bild 3.75a zeigt eine SE-Aufnahme der bei einem tribologischen Versuch im Hochvakuum gebildeten Verschleißfläche eines Ni-Stiftes. An der Oberfläche wurde bis ca. 1 nm Tiefe ein sehr geringer Sauerstoffgehalt mit Anteilen von Kohlenstoff festgestellt (**Bild 3.75d**). Nach 10 nm Abtrag war metallisches Ni mit wenig C im AES-Spektrum sichtbar (**Bild 3.75c**). Das Sauerstoffverteilungsbild (**Bild 3.75b**) verdeutlicht, daß diese punktuell gewonnenen Meßergebnisse über die gesamte Kontaktfläche Gültigkeit besaßen.

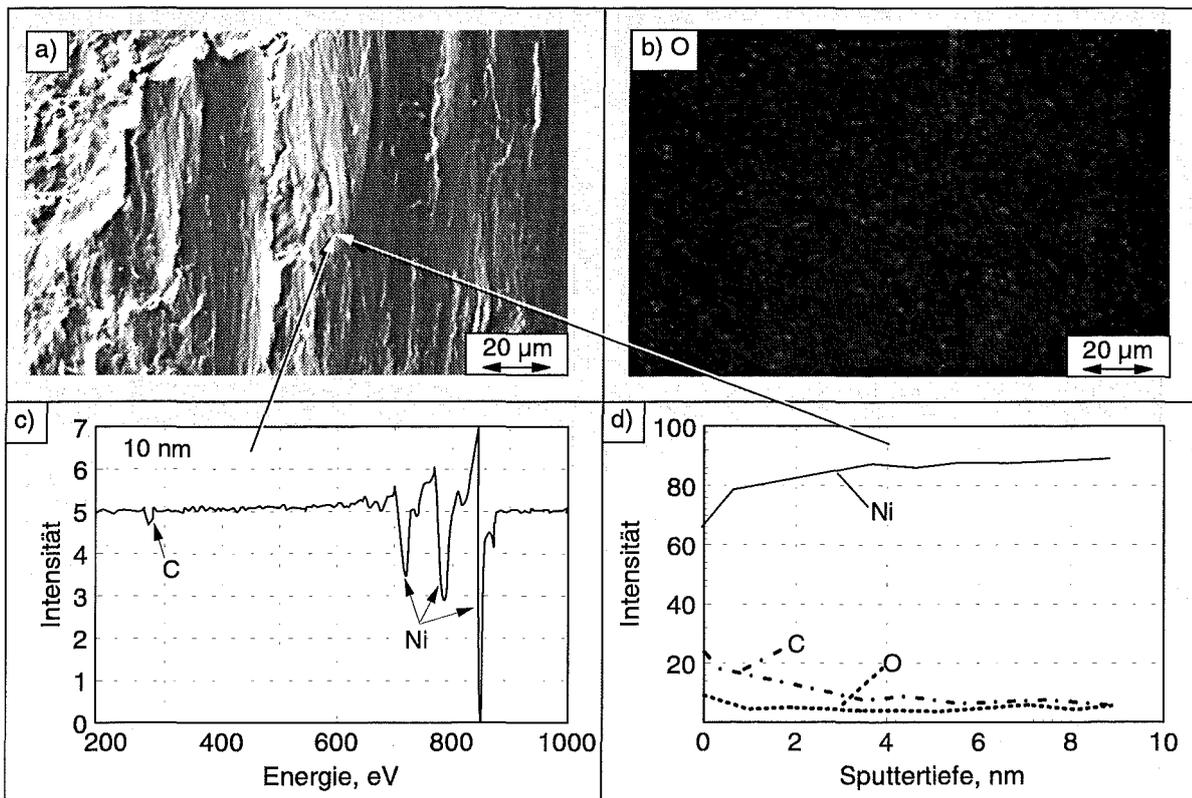


Bild 3.75: SE-Bild (a) der Verschleißfläche eines Ni-Stiftes nach einem Versuch im Hochvakuum ($RF = 0\%$) und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c) AES-Spektrum nach 10 nm Abtrag und d) AES-Tiefenprofil.

Paarung Ti/Ti, $F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 0\%$ (Hochvakuum):

Nach Versuchen im Hochvakuum waren auf den Kontaktflächen von Stift und Scheibe der Ti/Ti-Paarung großflächige metallische Anteile sichtbar. Das in **Bild 3.76b** exemplarisch für die Stiftverschleißfläche (**Bild 3.76a**) dargestellte Sauerstoffmap zeigt, daß nach 15 nm Abtrag neben diesem metallischen Grundmaterial ohne Sauerstoffgehalt (**Bild 3.76c**) an den Rändern einzelner metallischer Schuppen aus dem Peakhöhenverhältnis Ti_u zu O von 1 zu 0,45 ein Ti-Suboxid der Stöchiometrie $TiO_{0,6}$ mit Anteilen von Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte (**Bild 3.76d**).

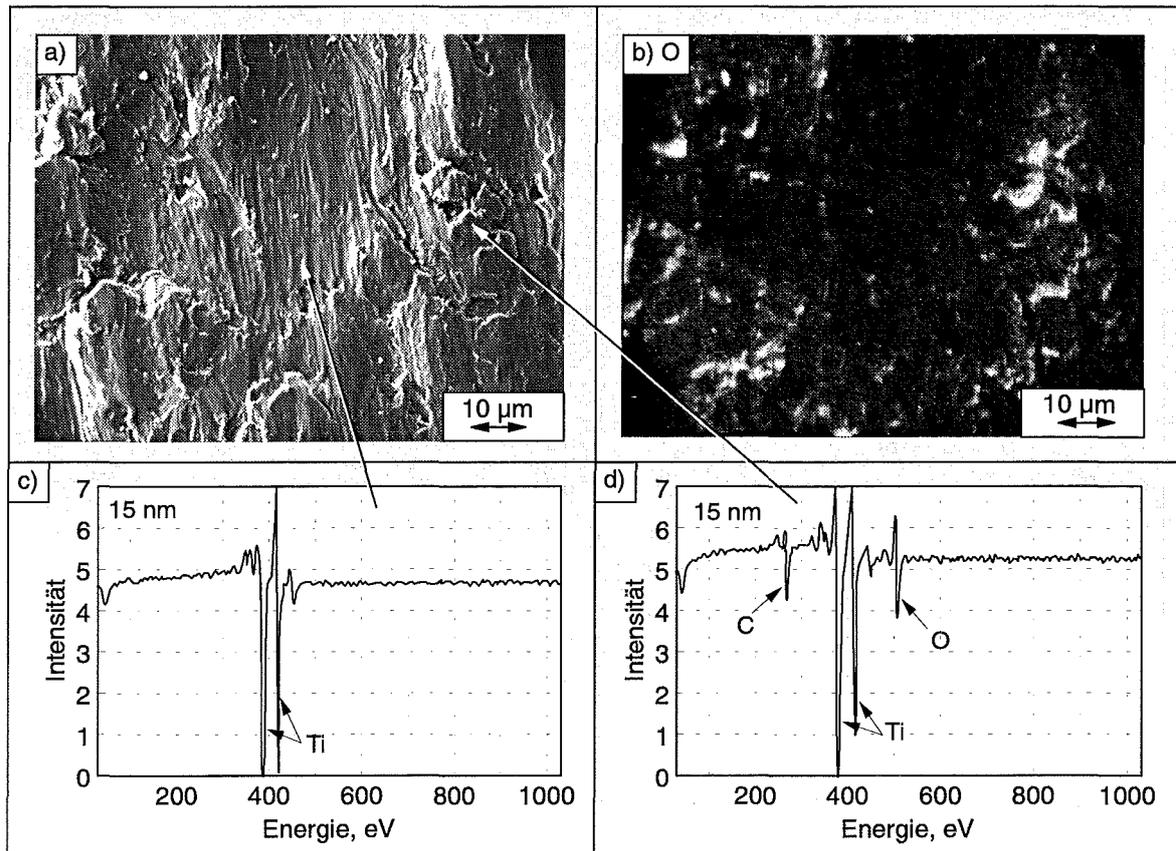


Bild 3.76: SE-Bild (a) der Verschleißfläche eines Ti-Stiftes nach einem Versuch im Hochvakuum (RF = 0%) und b) Verteilungsbild des Elementes O sowie c), d) AES-Tiefenprofile nach 15 nm Abtrag.

4 Diskussion

4.1 Gefüge, Oxidschichten und mechanische Eigenschaften

Zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen war die Kenntnis relevanter Eigenschaften der Oberflächen und Grundmaterialien der Versuchspaarungen notwendig. Eine Charakterisierung der Versuchsmaterialien hinsichtlich der Gefüge, der elastisch-plastischen Eigenschaften und der Oberflächenchemie zeigte signifikante Unterschiede auf.

Die mittlere **Korngröße** d_K der für die Stiftproben verwendeten Drahtmaterialien betrug für die NiTi-Legierung ca. 3 μm und für reines Ni ca. 1,5 μm (Bild 3.1). Demgegenüber besaßen die zur Herstellung der Scheiben verwendeten Blechmaterialien mit $d_K = 15 \mu\text{m}$ (NiTi) bzw. 25 μm (Ni) um ca. 20% (NiTi) bzw. 6% (Ni) höhere Korngrößen. Die **Mikrohärte** HV0,005 der Drähte war mit 385 (NiTi) bzw. 240 HV0,005 (Ni) im Vergleich zu den Blechen mit 336 (NiTi) bzw. 170 HV0,005 (Ni) um ca. 15% (NiTi) bzw. 40% (Ni) höher (Bild 3.5). Die Ti-Drähte waren im Gegensatz dazu mit einer mittleren Korngröße von 10 bis 15 μm um ca. den Faktor 50 grobkörniger als die Bleche mit $d_K = 0,2$ bis 1 μm und wiesen mit 185 HV0,005 (Draht) gegenüber 207 HV0,005 (Blech) eine um ca. 10% geringere Härte auf. Diese Ergebnisse zeigten eine gute Korrelation mit der Hall-Petch-Gleichung [205], nach der in metallischen Werkstoffen der Fließdruck bzw. die Härte mit abnehmender Korngröße zunimmt:

$$p_y = p_{y0} + c^* \cdot d_K^{-1/2} \quad (17)$$

mit p_y : Fließdruck \approx Härte
 c^* : Materialspezifische Konstante
 d_K : Korngröße

Die sehr kleine Korngröße der Ti-Scheiben von unter 1 μm ist auf den Herstellungsprozeß der Bleche zurückzuführen. In [206] wurde gezeigt, daß Gefüge mit Korngrößen von unter 1 μm in reinem Ti durch starke plastische Deformation bei Temperaturen unterhalb $0,5 \cdot T_s$ (T_s : Schmelztemperatur) entstehen, wie sie z.B. beim Kaltwalzen der Ti-Bleche auftreten. Nach einer Verformung grobkristalliner Ti-Proben ($d_K \approx 150 \mu\text{m}$) um etwa 75% wurden bei Temperaturen unter 500°C Korngrößen von ca. 200 nm bestimmt [206].

Die Gefügaufnahmen der Ti-Drahtmaterialien verdeutlichten die hohe Neigung des Ti zur **Zwillingsbildung**. In den TEM-Aufnahmen wurde eine starke Wechselwirkung von Versetzungen mit den Zwillingsgrenzen beobachtet (Bild 3.4). Die Zwillingsgrößen mit Längen entsprechend der Korngröße und Breiten von 0,5 bis 1 μm stimmten annähernd mit der in [206] angegebenen Größe für Verformungszwillinge in Titan überein.

Die Gefügaufnahmen der NiTi-Bleche und Drähte zeigten innerhalb der Körner martensitähnliche **Lattenstrukturen** (Bild 3.2). Da die Legierung bei Raumtemperatur rein austenitisch vorliegen sollte und die elastischen Eigenschaften von NiTi-Legierungen empfindlich vom Umwandlungsverhalten Austenit-Martensit abhängen, wurden diese Strukturen im TEM untersucht. Als Ergebnis wurde eine rein austenitische Matrix ohne Martensitanteile bestätigt. Unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses der NiTi-Bleche und Drähte kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei diesem "Geist-Martensit" [207] um Rückstände während des

Herstellungsprozesses gebildeter Martensitlatten handelte. Da die Martensitlatten vermutlich als strukturelle Hindernisse für die Versetzungsbewegung wirkten, kam es zu einem Versetzungsaufstau und bei der anschließenden Wärmebehandlung zur Erholung und Subkornbildung am Ort der früheren Martensitlatten, wodurch die bereits lichtoptisch erkennbaren Streifen entstanden. Derartige streifenförmige Strukturen in einer rein austenitischen Matrix wurden auch von anderen Autoren [207] in kaltgewalzten NiTi-Proben beobachtet.

Nach der Probenpräparation wiesen alle Versuchsmaterialien eine wenige nm dünne **Oxidschicht** an der Oberfläche auf, deren Sauerstoffgehalt in der Tiefe abnahm.

Für die **NiTi**-Legierung wurde eine Oxidschichtdicke von 1 bis 2 nm gemessen (Bild 3.13). Neben TiO_2 und Ti-Suboxiden der Art TiO_x mit Titanwertigkeiten zwischen 0 und 4 wurde ein (Ni,Ti)-Oxid oder NiO bzw. Ni_2O_3 nachgewiesen (Bild 3.14). Zusätzlich befanden sich adsorbierte Wassermoleküle oder Hydroxide sowie Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche. Eine hohe Kohlenstoffkonzentration auf oxidierten NiTi-Oberflächen wurde auch in [65] gefunden und ist aufgrund der durch die Laborluft bedingten, allgegenwärtigen Kohlenwasserstoffkontamination auch verständlich. Das Vorliegen von Ni bzw. Ni-Oxid auf NiTi-Oberflächen, die bei Raumtemperatur oxidiert wurden, konnte auch in [208] nachgewiesen werden. Dort wurde zwar eine bevorzugte Oxidation des Ti festgestellt, jedoch fanden sich neben TiO_2 und TiO_x auch Anteile von NiO und metallischem Ni auf der Oberfläche der oxidierten Probe. Erst bei Temperaturen von 450°C wurde unter einer oberflächlichen Schicht aus TiO_2 und NiO eine reine TiO_2 -Schicht und darunter eine Ni-reiche Schicht gefunden. Eine Ni-reiche Schicht unterhalb von Oxidschichten wurde auch von anderen Autoren in statischen Oxidationsexperimenten an NiTi gefunden und durch eine Diffusion der Ti-Atome zur Oberfläche erklärt [209, 210]. Diese Beobachtungen können durch eigene Oxidationsexperimente bei 600°C bestätigt werden, bei denen sich nach einer Stunde eine ca. 400 nm dicke TiO_2 -Schicht und darunter eine ca. 300 nm dicke, Ni-reiche, metallische Schicht gebildet hatte.

Auch die Dicke der auf den Ni-Proben gebildeten Oxidschicht betrug ca. 1 bis 2 nm (Bild 3.15a) und ist mit in anderen Arbeiten angegebenen Werten vergleichbar [211]. Aufgrund der Ergebnisse von [211, 212] wird davon ausgegangen, daß es sich dabei um eine dünne NiO-Schicht handelte, die aus einzelnen Oxidinseln bestand. In [212] wurde berichtet, daß bei Temperaturen nahe Raumtemperatur eine Oxidation des Nickels zu NiO durch Sauerstoffchemisorption, Bildung und Koaleszenz von Oxidkeimen und Oxidschichtwachstum geschieht.

Auf den Ti-Proben befand sich eine ca. 2 bis 5 nm dicke Oxidschicht, die oberflächlich eine Stöchiometrie von TiO_2 aufwies und in der Tiefe aus Ti-Suboxiden bestand (Bild 3.15b). Die im Vergleich zu den auf NiTi und Ni nach gleicher Zeitdauer um den Faktor 2 dickere Oxidschicht war ein Hinweis auf die schnelle Oxidationskinetik des Ti-Materials. Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von reinem Titan [112, 213] haben gezeigt, daß die statische Oxidation innerhalb von wenigen ms mit einer geringen Aktivierungsenergie von ca. 186,4 kJ/mol erfolgt (parabolische Oxidation). Nach ca. 10 Stunden war auf unverformten Ti-Oberflächen eine passivierend wirkende Primäroxidschicht mit ca. 3 nm Dicke aufgewachsen [112, 213]. Als Folge der schnellen Oxidation kam es bereits während der Probenpräparation zur Entstehung von parallel zur Walzrichtung orientierten Oxidinseln auf den Oberflächen, die vom Farbätzmittel nicht angegriffen wurden und lichtoptisch auf den geätzten Ti-Scheiben als schlierenförmige weiße Bereiche erkennbar waren (Bild 3.1e).

Vergleichende Untersuchungen der **elastisch-plastischen Eigenschaften** zeigten in Abhängigkeit von der aufgebracht Normalkraft deutliche Unterschiede zwischen den Versuchsmaterialien auf. Wurde ein **Vickersdiamant** als Indenter eingesetzt, so wurde nach dem Last-Eindringtiefe-Verfahren bei einer maximalen Normalkraft von 60 mN ein E-Modul von ca. 63 GPa für NiTi, von 191 GPa für Ni und von 120 GPa für Ti bestimmt (Bild 3.8a). Die Herstellerangaben betragen 70, 200 und 120 GPa. Die Abweichungen für das NiTi-Material sind vermutlich auf eine spannungsinduzierte Martensitbildung während der Belastung zurückzuführen, durch die eine Mischung von Austenit und Martensit im belasteten Probenvolumen vorlag. Da der E-Modul des Martensits ca. 40 GPa beträgt [180], lag somit der gemessene Wert um ca. 10% unter dem E-Modul des Austenits. Die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften spiegelten sich auch in den nach Entlastung zurückbleibenden plastischen Energieanteilen wider, die in der Reihenfolge NiTi, Ti, Ni deutlich zunahmen (Bild 3.8d). Während Ni ein annähernd ideal plastisches Verhalten aufwies (**Bild 4.1a**), verhielten sich die NiTi- und Ti-Probe elastoplastisch (**Bild 4.1b**).

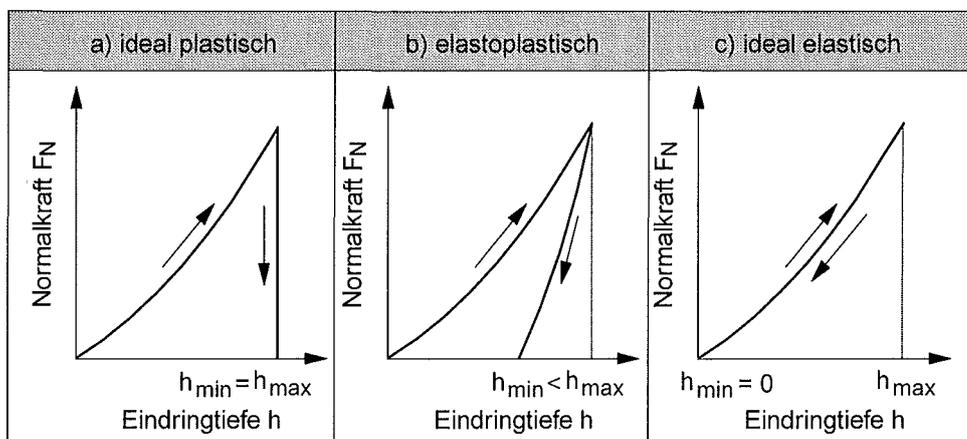


Bild 4.1: Schematische Darstellung der Kraft-Eindringtiefe-Kurven für a) ideal plastisches, b) elastoplastisches und c) ideal elastisches Materialverhalten.

Aufgrund der für pyramidenförmige Eindringkörper geometrischen Ähnlichkeit der zur Berechnung der Härte herangezogenen projizierten Kontaktflächen sollten die Härtewerte unabhängig von der Eindruckgröße sein [214, 215]. Während Vickers- und Universalhärte für NiTi und Ti nur wenig von der maximalen Normalkraft abhingen, zeigte die Ni-Scheibe jedoch, wie bereits bei den Mikrohärtmessungen, einen deutlichen Härteabfall mit steigender maximaler Normalkraft (Bild 3.8b, c). Ein Vergleich der maximalen Eindringtiefen des Indenters sowie des Verlaufes der plastischen Härte über der Eindringtiefe (Bild 3.7) verdeutlichte, daß diese Abhängigkeit auf eine um den Faktor 3 bis 4 höhere Härte der oberflächennahen Bereiche im Vergleich zum Ni-Grundmaterial zurückzuführen war. Erst bei einer Eindringtiefe von ca. 6 μm wurde eine konstante Härte gemessen, die mit der im Kleinlastprüfgerät bei gleicher Belastung bestimmten Mikrohärt von ca. 100 HV_{0,1} übereinstimmte. Messungen anderer Autoren [214, 215], bei denen die Mikrohärt von reinem Ni nach dem Last-Eindringtiefe-Verfahren in Abhängigkeit von der Eindringtiefe bestimmt wurde, bestätigen die erhaltenen Werte. Als Ursache wurde neben dem mit abnehmender Eindringtiefe zunehmenden Einfluß von Oxidschichten und Verformungsschichten eine hohe lokale Kaltverfestigung kleiner bean-

spruchter Probenvolumina diskutiert. Voraussetzung für diese Korrelation ist eine korrekte Kalibrierung der Indenterflächenfunktion, die Abweichungen der Indentergeometrie von der vorgegebenen Geometrie wie Abplattungen und Dachkanten berücksichtigt [187, 190, 216], sowie geringe Materialaufwölbungen oder Einziehungen am Eindruckrand [190, 191]. Obige Erklärung ist konsistent mit den Ergebnissen der Messungen an Ti und NiTi. Da das Ti-Blechmaterial aufgrund seiner Korngröße von unter 1 μm nur wenig kaltverfestigte [216] und für die superelastische NiTi-Legierung erst nach vollständiger SIM-Bildung eine Kaltverfestigung des Martensits möglich war, nahm die Härtezunahme der Oberflächen in der Reihenfolge Ni, Ti, NiTi deutlich ab.

Wurden die Messungen mit einer **Diamantkugel** als Indenter durchgeführt, so wurden aufgrund der geringen Eindringtiefen nur die oberflächennahen Bereiche beansprucht. Im Vergleich zu den Messungen mit einer Vickerspyramide aufgetretene Unterschiede in den berechneten E-Moduln und Härtekenngößen sind zum einen auf den höheren Einfluß der natürlichen Oxidschichten und durch die Probenpräparation veränderter Oberflächenbereiche zurückzuführen [214]. Zum anderen werden durch einen kugelförmigen Indenter andere Spannungszustände in der Probenoberfläche erzeugt als durch eine spitze Pyramide, so daß die erhaltenen Kenngrößen prinzipiell nicht vergleichbar sind. Zudem können Abweichungen von der Kugelgeometrie, die nicht exakt korrigiert wurden, bei geringen Eindringtiefen die errechneten Härtewerte und -verläufe stark verfälschen.

Aufgrund der größeren Kontaktfläche des Kugelindenters wurde die maximale Hertzsche Pressung den zu Beginn der tribologischen Versuche vorliegenden Pressungen (Tab. 3.2) angenähert. Eine Belastung mit $F_{\text{max}} = 10$ bzw. 60 mN im Eindringversuch entsprach dabei $F_N = 20$ bzw. 100 mN zu Beginn des tribologischen Versuches. Die maximale Eindringtiefe bei kleinster Belastung $F_{\text{max}} = 10$ mN lag mit ca. 30 nm allerdings unter der maximalen Rauhtiefe der Probenoberflächen von 40 nm, so daß hier vermutlich nur die Rauheitsspitzen durch den Indenter beansprucht wurden und diese Messungen keine reproduzierbaren Werte lieferten. In [217] wird eine kritische Eindringtiefe, unterhalb der sinnvolle Messungen fraglich sind, mit ca. 100 nm bei einem R_a -Wert der zu prüfenden Probenoberfläche von ca. 5 nm angegeben.

Mit steigender maximaler Normalkraft wurde deutlich, daß aufgrund der Superelastizität der NiTi-Legierung im gesamten Kraftbereich die minimale Eindringtiefe, also die plastische Verformung nach Entlasten, nahezu Null war (Bild 3.9) und somit ein ideal elastisches Verhalten (**Bild 4.1c**) vorlag. Ein bei $F_{\text{max}} = 1000$ mN berechneter „plastischer“ Energieanteil von 8% (Bild 3.11d) war auf eine Umwandlungshysterese bei der SIM-Bildung zurückzuführen. Als Folge des mit zunehmender Normalkraft steigenden Anteils an SIM im beanspruchten Volumen wurde eine Abnahme des E-Moduls beobachtet (Bild 3.11a). Die Ti-Probe zeigte bei statischer Belastung durch den Kugelindenter ebenfalls geringe plastische Energieanteile und einen im Vergleich zu NiTi nur wenig höheren E-Modul. Dagegen wurden für die Ni-Probe die höchsten Energieanteile in plastischen Vorgängen umgesetzt. Auch der E-Modul lag deutlich über den für NiTi und Ni bestimmten Werten.

4.2 Tribologische Eigenschaften

Tribologische Eigenschaften in oxidierender Atmosphäre

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reibungs- und Verschleißigenschaften der Versuchsmaterialien sowohl von der aufgetragenen **Normalkraft**, als auch von der **Gleitgeschwindigkeit** und dem **Umgebungsmedium** abhängen.

Einfluß der Belastung

Zu Beginn der tribologischen Versuche lag aufgrund der balligen Stiftkontaktfläche ein Punktkontakt vor, der durch die maximale Hertzsche Pressung eines halbkugelförmigen Gegenkörpers auf einem ebenen Grundkörper entsprechend Gl. (10) beschrieben werden kann. Da die E-Moduln der untersuchten Materialien (Tab. 2.2) deutlich voneinander abweichen und somit bei gleicher Normalkraft zu Versuchsbeginn stark unterschiedliche max. Hertzsche Pressungen erreicht wurden (Tab. 3.2), ist in **Bild 4.2** die Reibungszahl im Einlaufbereich μ_{EB} aus Bild 3.17a in Abhängigkeit von der **maximalen Hertzschen Pressung** bei Versuchsbeginn p_{max} dargestellt. Für die Paarungen Ni/Ni und Ti/Ti wurden zusätzlich Versuche bei kleinerer Normalkraft $F_N < 20$ mN und damit geringerer anfänglicher Hertzscher Pressung durchgeführt, die Reibungszahl im Einlaufbereich bestimmt und in **Bild 4.2** eingefügt.

Für die Paarung NiTi/NiTi spiegelte die erhaltene Kurve das bereits in Bild 3.17a erkennbare Hoch-Tieflagen-Verhalten wider, wobei die kritische Pressung für den Übergang von niedrigen Reibungszahlen von $\mu_{EB} \approx 0,25$ zu hohen Werten von $\mu_{EB} > 0,8$ unter den gewählten Versuchsbedingungen ca. 400 MPa betrug (**Bild 4.2**). Für die Paarung Ni/Ni wurden aufgrund des hohen E-Moduls (Tab. 2.2) insgesamt höhere maximale Pressungen bei Versuchsbeginn erreicht als bei NiTi/NiTi und Ti/Ti. Die Reibungszahlen im Einlaufbereich waren unter den gewählten Versuchsbedingungen nahezu unabhängig von der anfänglichen Hertzschen Pressung und betragen ca. $\mu_{EB} = 0,85$. Für die Paarung Ti/Ti wurde mit steigender Pressung eine leicht fallende Tendenz von $\mu_{EB} \approx 0,75$ bei $p_{max} = 280$ MPa auf $\mu_{EB} \approx 0,6$ bei $p_{max} = 750$ MPa gefunden. Während bei Pressungen von 350 MPa $< p_{max} < 400$ MPa im Vergleich der drei Materialpaarungen NiTi/NiTi die niedrigsten und Ni/Ni die höchsten Reibungszahlen μ_{EB} aufwies, erreichte für 400 MPa $\leq p_{max} < 550$ MPa die Paarung NiTi/NiTi die höchsten und Ti/Ti die niedrigsten Reibungszahlen.

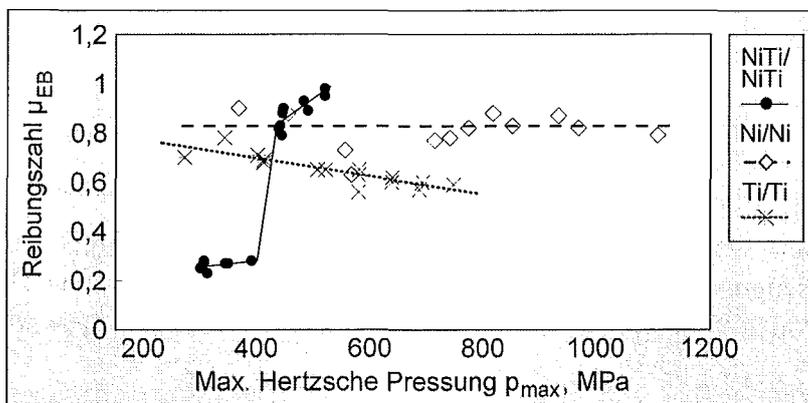


Bild 4.2: Reibungszahl im Einlaufbereich von NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in Abhängigkeit von der zu Beginn der Versuche vorliegenden max. Hertzschen Pressung (RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s).

Da sich bei auftretendem Verschleiß im hier gewählten System balliger Stift/Scheibe die Geometrie der Stiftkontaktfläche änderte, sank mit zunehmender Versuchsdauer durch die Vergrößerung der scheinbaren Kontaktfläche die **scheinbare Flächenpressung** im Kontaktbereich stark ab. Um den Einfluß dieser zeitabhängigen Änderung der Flächenpressung im Kontaktbereich auf das Verschleißverhalten zu überprüfen, ist in **Bild 4.3** die momentane Verschleißintensität, die sich aus der Steigung des linearen Verschleißbetrages in Abhängigkeit vom Gleitweg berechnet, über der momentanen scheinbaren Flächenpressung $p_s = F_N / A(s)$ für alle drei Materialpaarungen aufgetragen.

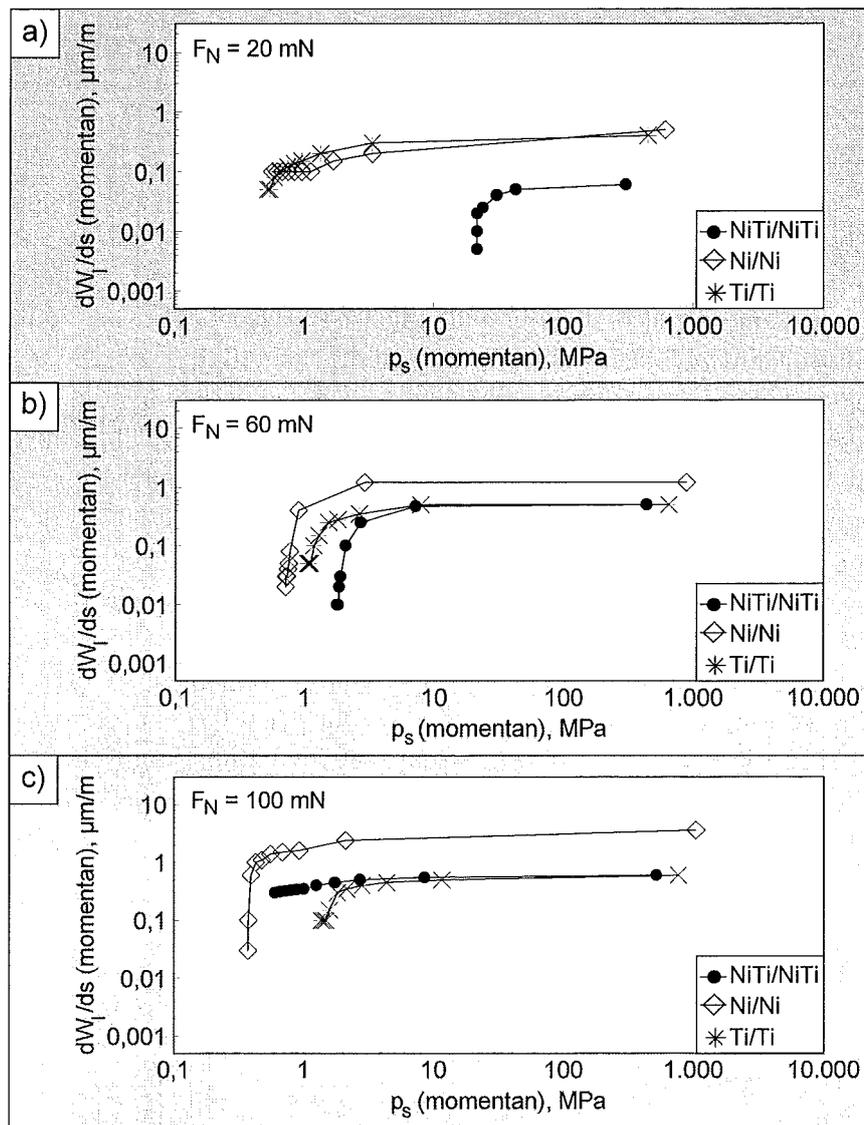


Bild 4.3: Momentane Verschleißintensität dW_l/ds aufgetragen über der momentanen scheinbaren Flächenpressung p_s für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti bei Normalkräften von a) 20 mN, b) 60 mN und c) 100 mN ($v_R = 2 \text{ mm/s}$, $RF = 50\%$).

Hierbei wurde die momentane, scheinbare Kontaktfläche $A(s)$ aus dem wegabhängigen linearen Verschleißbetrag des Stiftes $W_{l,p}$ und dem Krümmungsradius r_k des Stiftkopfes berechnet:

$$A(s) = \pi \cdot [2 \cdot r_K - W_{1,P}(s)] \cdot W_{1,P}(s) \quad (18)$$

mit A : momentane, scheinbare Kontaktfläche
 r_K : Krümmungsradius des Stiftkopfes
 $W_{1,P}$: wegabhängiger, linearer Verschleißbetrag des Stiftes

Man erkennt (**Bild 4.3a**), daß für NiTi/NiTi bei $F_N = 20$ mN trotz hoher scheinbarer Flächenpressung geringe Verschleißintensitäten gemessen wurden. Sowohl für die Paarung Ni/Ni, als auch für Ti/Ti traten deutlich höhere Verschleißintensitäten sogar bei kleineren scheinbaren Flächenpressungen auf. Während für Ti/Ti die Verschleißintensität mit sinkender Flächenpressung, also zunehmender scheinbarer Kontaktfläche, auf niedrigere Werte absank, blieb für Ni/Ni die Verschleißintensität bei $F_N = 20$ mN auch bei kleinen Flächenpressungen vergleichsweise hoch. Bei einer Normalkraft von $F_N = 60$ mN traten bei scheinbaren Flächenpressungen oberhalb von $p_s = 3$ MPa für NiTi/NiTi und Ti/Ti ähnliche und für Ni/Ni höhere Verschleißintensitäten auf (**Bild 4.3b**). Flächenpressungen > 3 MPa lagen in dem in Bild 2.4 definierten Einlaufbereich vor, der bis zu Gleitwegen von ca. 20 bis 30 m mit hohen Reibungszahlen und Verschleißintensitäten verbunden war. Für alle 3 Materialpaarungen nahm die Verschleißintensität mit sinkender Flächenpressung deutlich ab, wobei die kritische Flächenpressung für den Übergang von hohen zu niedrigen Verschleißintensitäten für NiTi/NiTi bei etwa 3 MPa, für Ti/Ti bei 1,5 MPa und für Ni/Ni bei 1 MPa lag. Bei $F_N = 100$ mN (**Bild 4.3c**) wurde der Übergang der Verschleißintensität von hohen zu niedrigen Werten bei scheinbaren Flächenpressungen von etwa 0,5 MPa für Ni/Ni und 2 MPa für Ti/Ti gefunden. NiTi/NiTi zeigte bis zu Versuchsende und damit niedrigen Flächenpressungen von ca. 0,5 MPa keinen Übergang in eine Verschleißtieflage.

Um eine auf Normalkraft und Gleitweg normierte Verschleißkenngröße zu erhalten, kann aus dem volumetrischen Verschleißbetrag W^*_v der Verschleißkoeffizient k berechnet werden als

$$k = \frac{W^*_v}{F_N \cdot s} \quad (19)$$

mit W^*_v : volumetrischer Verschleißbetrag in mm^3
 F_N : Normalkraft in N
 s : Gleitweg in m

Die Abhängigkeit dieser Kenngröße von der aufgebrachten Normalkraft ist in **Bild 4.4** wiedergegeben. Für die Paarung NiTi/NiTi wurde unterhalb von $F_N = 60$ mN ein Verschleißkoeffizient von ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bestimmt, der bei höheren Normalkräften nahezu linear bis auf $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN anstieg. Die Paarung Ni/Ni zeigte mit steigender Normalkraft eine annähernd exponentielle Zunahme des Verschleißkoeffizienten von ca. $9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $F_N = 20$ mN auf ca. $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $F_N = 100$ mN. Dagegen wurde für die Paarung Ti/Ti mit $k = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ keine signifikante Abhängigkeit des Verschleißkoeffizienten von der Normalkraft festgestellt.

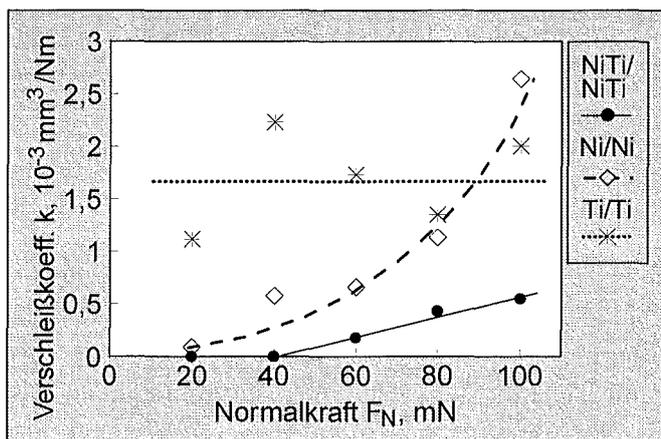


Bild 4.4: Verschleißkoeffizient k aufgetragen über der Normalkraft F_N für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti ($v_R = 2$ mm/s, RF = 50%).

Die **Wechselwirkungsmechanismen**, die für die gefundene Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften der Versuchspaarungen von der Belastung bestimmend waren, wurden durch eine Kombination der Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie, der Mikrohärtmessungen und der Mikroanalytik deutlich.

Zu **Beginn** der Versuche waren unabhängig von der Materialpaarung die Oberflächen mit 1 bis 5 nm dicken **Oxidschichten** bedeckt. Die Ursache für das in **Bild 4.3** erkennbare unterschiedliche Verhalten der Versuchsmaterialien in Abhängigkeit von der anfänglichen, max. Hertzischen Pressung ist in der **Stabilität** dieser Oxidschichten zu finden. Wurde anfänglich eine kritische maximale Hertzische Pressung, z.B. für NiTi/NiTi von etwa $p_{max} = 400$ MPa, nicht überschritten, so wurden zunächst Metall/Metall-Kontakte vermieden, wodurch sich niedrige Reibungszahlen einstellten. Während der Versuche fand kontinuierlich eine **Tribooxidation** der Kontaktflächen von Stift und Scheibe statt, wodurch adhäsive Kaltverschweißungen und damit Freßerscheinungen verhindert wurden (Bild 3.20a, b). Durch den Kontakt der oxidischen Flächen miteinander blieben die Reibungszahl und die lineare Verschleißintensität auch bei längerer Versuchsdauer niedrig (Bild 3.16a). Durch AES wurde eine Oxidationstiefe auf der Spuroberfläche der Scheibe von ca. 10 nm und der Kontaktfläche am Stift von ca. 30 nm nachgewiesen (Bilder 3.54 und 3.55). Die Mikrohärt der Oxidschicht auf dem Stift von ca. 600 HV0,005 (Tab. 3.3) entsprach dem in der Literatur für die Härte von TiO_2 angegebenen Wert. Sowohl die auf Stift und Scheibe gebildeten Oxidschichten, als auch die am Spurrand sichtbaren, feinen Verschleißpartikel wiesen jedoch an der Oberfläche neben Ti und O deutliche Anteile an Ni auf, so daß es sich hier um ein (Ni,Ti)-Oxid oder um nebeneinander vorliegende Ni- und Ti-Oxide, vermutlich TiO_2 und NiO, handelte. Mit zunehmender Tiefe nahm der Sauerstoffgehalt der Oxidschichten ab. Nach Abtrag der oxidischen Schichten wurde auf den Kontaktflächen eine Ti-Verarmung bei gleichzeitiger Ni-Anreicherung nachgewiesen. Die Abriebpartikel besaßen vermutlich einen aus metallischem NiTi bestehenden Kern.

Bedingt durch die unterschiedlichen E-Moduln der untersuchten Materialien wurden bei den Paarungen Ni/Ni und Ti/Ti schon bei niedrigen Normalkräften von 10 mN anfängliche max. Hertzische Pressungen erreicht (**Bild 4.2**), die im Einlaufbereich zu einem Versagen der natürlichen Oxidschichten in der Kontaktfläche führten. Für die Paarung NiTi/NiTi wurde dagegen erst bei Normalkräften über 55 mN bzw. Hertzischen Pressungen über 400 MPa ein Durchbrechen der natürlichen Oxidschicht beobachtet (**Bild 4.2**).

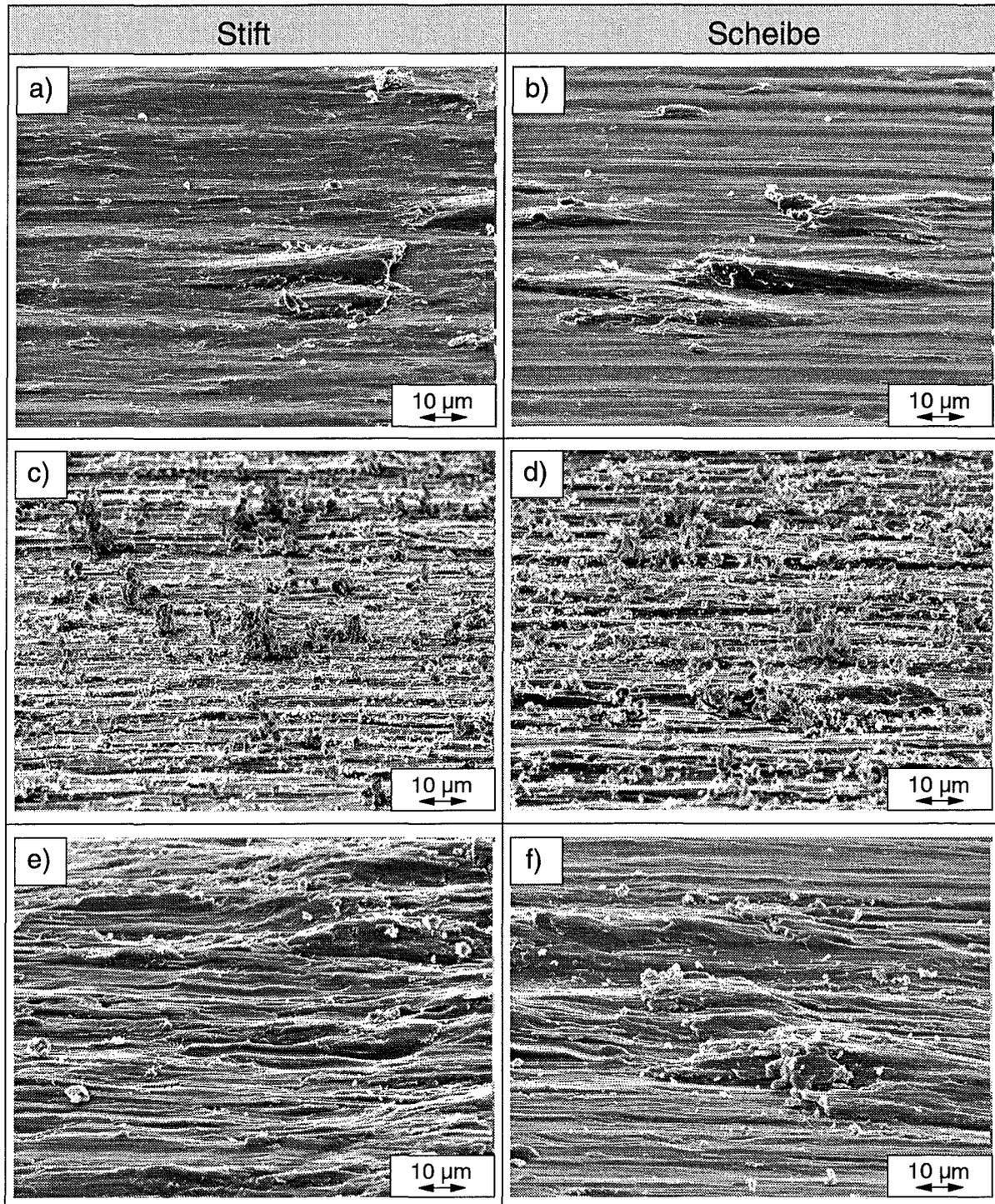


Bild 4.5: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der Paarungen a), b) NiTi/NiTi, c), d) Ni/Ni sowie e), f) Ti/Ti für a), c), e) Stift und b), d), f) Scheibe nach Abbruchversuchen mit $F_N = 80$ mN, RF = 50%, $v_R = 2$ mm/s und $s = 10$ m an Luft.

Als Folge des Versagens der natürlichen Oxidschichten wurden bei allen drei Paarungen durch den auftretenden **Metall/Metall-Kontakt** anfänglich hohe Reibungszahlen mit starken

Schwankungen und hohe Verschleißintensitäten gemessen (Bild 3.16). In diesem Versuchsstadium waren Adhäsion und Abrasion die bestimmenden Verschleißmechanismen.

Bild 4.5 zeigt REM-Aufnahmen der Verschleißflächen für selbstgepaartes NiTi, Ni und Ti nach **Abbruchversuchen** in diesem Einlaufbereich mit hohen Reibungszahlen und Verschleißintensitäten, der für alle drei untersuchten Materialpaarungen z.B. bei $F_N = 80$ mN, $v_R = 2$ mm/s, $RF = 50\%$ und $s = 10$ m gegeben war. Für die drei Paarungen waren sowohl auf der Stiftkontaktfläche, als auch auf der Verschleißspur der Scheibe metallische Kontaktflächen mit Furchen, Schuppen und losen Verschleißpartikeln sichtbar. Aufgrund der im Vergleich zu den Grundmaterialien zwei- bis dreimal höheren Härte der Oxide von ca. 400 HV (NiO) bis 600 HV (TiO₂) [93] kam es bei allen drei Materialien durch die losen, oxidischen Verschleißpartikel zu einer Furchung der metallischen Kontaktflächen, verbunden mit hohen Reibungszahlen. Die Anzahl der Abriebpartikel sowie die Furchung der Oberfläche nahm in der Reihenfolge NiTi/NiTi, Ti/Ti, Ni/Ni deutlich zu. Die Mikrohärtigkeit der metallischen Grundmaterialien war auf dem Stift um ca. 15 (NiTi) bzw. 60% (Ni, Ti) und auf der Scheibe um ca. 25 (NiTi, Ti) bzw. 75% (Ni) gegenüber dem unverformten Material erhöht (Tab. 3.3 bis 3.5). Die deutlich geringere Härtezunahme der Ti-Scheibe im Vergleich zum Ti-Stift kann nach [206] auf die geringe Korngröße des Scheibenmaterials von unter 1 μm zurückgeführt werden und führte zu einem im Vergleich zum Ti-Stift weitaus höheren volumetrischen Verschleißbetrag der Scheibe (Bild 3.19).

Mit zunehmender Versuchsdauer wurden bei Belastungen entsprechend den anfänglichen max. Hertzschen Pressungen zwischen 400 und 500 MPa für NiTi/NiTi und über 280 MPa für Ti/Ti bzw. 350 MPa für Ni/Ni die entstehenden, oxidierten Verschleißteilchen zu **Deckschichten** kompaktiert (Bilder 3.21b bis d, 3.23b und 3.25), deren Dicke zwischen ca. 20 nm für NiTi und bis zu 1200 nm für Ti variierte. Die hierdurch verminderte Zahl loser Verschleißteilchen führte zu abnehmender Abrasion und gleichzeitig wurde die Adhäsion aufgrund der oxidischen Oberfläche der Deckschichten vermindert [166], so daß die Reibungszahlen, die Reibungszahlschwankungen und die Verschleißintensitäten abnahmen (**Bilder 3.16 und 4.3**). Diese tribologischen Wechselwirkungsmechanismen mit niedrigen Reibungszahlen im stationären Bereich wurden für NiTi/NiTi bei Normalkräften zwischen 55 und 90 mN, für Ti/Ti von 20 bis 60 mN und für Ni/Ni von 20 bis 100 mN gemessen. Der Gleitweg, bei dem der Übergang vom Einlauf- in den stationären Bereich auftrat, wurde als „kritischer Weg“ definiert (vgl. Bild 2.4).

Bei den Paarungen **NiTi/NiTi** und **Ti/Ti** wurden die Reibungszahlen im **stationären** Bereich (vgl. Bild 2.4) durch den Kontakt der Ti-Oxid-haltigen Oberflächen der Schichtbereiche auf Stift und Scheibe bestimmt und lagen daher auf einem ähnlichen Niveau (Bild 3.17b). AES-Messungen zeigten, daß die Ti-Stiftkontaktflächen nach Versuchsende, d.h. nach 100 m Gleitweg, mit 50 bis 200 nm dicken, aus kompaktierten Verschleißteilchen bestehenden Deckschichten versehen waren, die unmittelbar an der Oberfläche aus TiO₂ neben Karboxiden oder einem hydrierten TiO₂ und darunter aus TiO oder einem Suboxid bestanden (Bild 3.65). Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten [100, 103, 170, 213], in denen bei einer Tribooxidation des Ti auf den Kontaktflächen und im Abrieb hauptsächlich TiO oder Ti₂O₃ gefunden wurde. Auch auf den Oberflächen der auf den NiTi-Stiften gebildeten Deckschichten wurde durch AES und ESCA TiO₂ nachgewiesen (Bilder 3.56 und 3.58). Die Stift-Deckschichten befanden sich in Kontakt mit ca. 10 nm dicken, suboxidischen Schichtinseln auf

der Scheibe, die ebenfalls aus agglomerierten Verschleißpartikeln bestanden (Bilder 3.57, 3.59 und 3.66). Auf den Deckschichten der NiTi-Stifte und -scheiben befanden sich zusätzlich zum Ti-Oxid jedoch Anteile an Ni-Oxid. Die Anwesenheit eines Ni-Titanates war aufgrund der hohen Streuung der Literaturwerte für die ESCA-Bindungsenergien nicht auszuschließen.

Die Mikrohärtigkeit der Schichtbereiche war mit ca. 600 HV_{0,005} auf den NiTi- und Ti-Stiften annähernd gleich, wobei für die Ti/Ti-Paarung mit im tribologischen Versuch zunehmender Normalkraft und damit steigender Dicke der Deckschichten ein Anstieg der Härtewerte bestimmt wurde (Tab. 3.3 und 3.5). Ursache hierfür ist ein mit zunehmender Dicke der Deckschicht abnehmender Einfluß des Grundmaterials auf die Härtewerte.

Während in diesem Belastungsbereich die Deckschichten für die Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti bis zum Versuchsende stabil blieben, entstanden bei der Ni/Ni-Paarung für $F_N < 35$ mN bzw. $p_{\max} < 740$ MPa im weiteren Versuchsverlauf durch die Scherbeanspruchung Risse in dieser Schicht, die zum Abplatzen führten. Die entstehenden Bruchstücke, die aus einem Ni-Suboxid der Art NiO_{0,9} bestanden, führten aufgrund ihrer Härte von ca. 400 HV zu erhöhter Abrasion und die metallische Stiftkontaktfläche zu zunehmender Adhäsion (Bilder 3.61 und 3.62), wodurch hohe Reibungszahlen und eine hohe Verschleißintensität bis zum Versuchsende resultierten (Bild 3.16c, d).

Erst bei höheren Belastungen $F_N \geq 35$ mN bzw. $p_{\max} \geq 740$ MPa konnten bei der Paarung Ni/Ni auf dem Stift stabile Deckschichten gebildet werden, die einen Übergang der Verschleißintensität in eine Tieflage bewirkten (**Bild 4.3b, c**). An der Oberfläche wiesen diese oxidischen Deckschichten eine Stöchiometrie von NiO_{1,2} bzw. von NiO mit Anteilen von Karboxiden auf, wobei der Sauerstoffgehalt in der Tiefe zu einem Suboxid abnahm (Bild 3.63). Der Kontakt erfolgte mit hervorstehenden Deckschichtbereichen auf der Scheibe, die an der Oberfläche eine Stöchiometrie von NiO_{1,35} besaßen und darunter aus stöchiometrischem NiO bestanden (Bild 3.64). Mit steigender Normalkraft zeigte die Reibungszahl im stationären Bereich durch die zunehmende Kompaktierung und Glättung der Schichten eine fallende Tendenz (Bild 3.17b).

Die Paarung **Ti/Ti** zeigte im Gegensatz zu NiTi/NiTi und Ni/Ni bei Normalkräften über $F_N = 65$ mN entsprechend $p_{\max} = 670$ MPa nach dem anfänglichen Durchreiben der natürlichen, dünnen Oxidschichten und dem entstehenden Metall/Metall-Kontakt einen Übergang der mittleren Reibungszahl zu höheren Werten (ca. 0,8) hin (Bild 3.16e). Zeitweise wurden deutliche Abnahmen zu niedrigeren Werten von ca. 0,6 beobachtet, die anhand der Verschleißkurve (Bild 3.16f) mit einem Auftrag im Kontaktbereich korreliert werden konnten. Auch hier bildeten sich aus kompaktierten, oxidischen Verschleißteilchen Deckschichten, die jedoch unter der tribologischen Beanspruchung wiederholt aufbrachen (Bild 3.25b). Aufgrund der hohen Härte der Bruchstücke von 600 HV (Tab. 3.5) kam es zu einer starken Furchung des weicheren Grundmaterials mit der Folge hoher Reibungszahlen und Verschleißintensitäten (**Bild 4.3c**). Nach Versuchsende fanden sich auf dem Stift ca. 1,2 µm dicke, suboxidische Schichtanteile aus kompaktiertem Abrieb (Bild 3.67). Die Spur der Scheibe bestand hauptsächlich aus metallischem Grundmaterial, das mit oxidischen, abrasiv wirkenden Verschleißpartikeln übersät war und nur vereinzelt oxidische Schichtbereiche der Stöchiometrie TiO₂ enthielt (Bild 3.68). Einzelne verfestigte, metallische oder oberflächlich suboxidische Schuppen trugen zur Abrasion bei.

Im Gegensatz zu den selbstgepaarten reinen Metallen wurden für die NiTi/NiTi-Paarung bei maximalen Hertzschen Pressungen oberhalb von 500 MPa (d.h. $F_N \geq 90$ mN) keine Deckschichten mehr im Kontaktbereich gebildet. Lose, Ti-reiche und oxidische Verschleißpartikel führten zur intensiven Furchung der metallischen Stift- und Scheibenoberflächen (Bild 3.20e, f) und als Folge kam es während der gesamten Versuchsdauer zu hohen Reibungszahlen von ca. 0,9 (Bild 3.16a) und konstant hoher Verschleißintensität (Bild 4.3c). Einzelne metallische Schuppen wurden durch wiederholtes Übergleiten auf Härtewerte von 650 bis 700 HV_{0,005} kaltverfestigt (Tab. 3.3) und trugen zur abrasiven Wechselwirkung bei. Die metallische Matrix war deutlich an Ti verarmt bei gleichzeitiger Ni-Anreicherung (Bild 3.60).

Die Untersuchungen zur Normalkraftvariation zeigten den starken Einfluß **tribooxidativ gebildeter Oberflächenschichten** sowohl auf die Reibungszahlen, als auch auf die Verschleißintensitäten. Für die Paarung NiTi/NiTi wurde die Abhängigkeit der Reibungszahl vom Vorhandensein oxidischer Schichten im Kontaktbereich zusätzlich durch einen Versuch mit rampenförmiger Erhöhung und Verringerung der Normalkraft nachgewiesen (Bild 4.6).

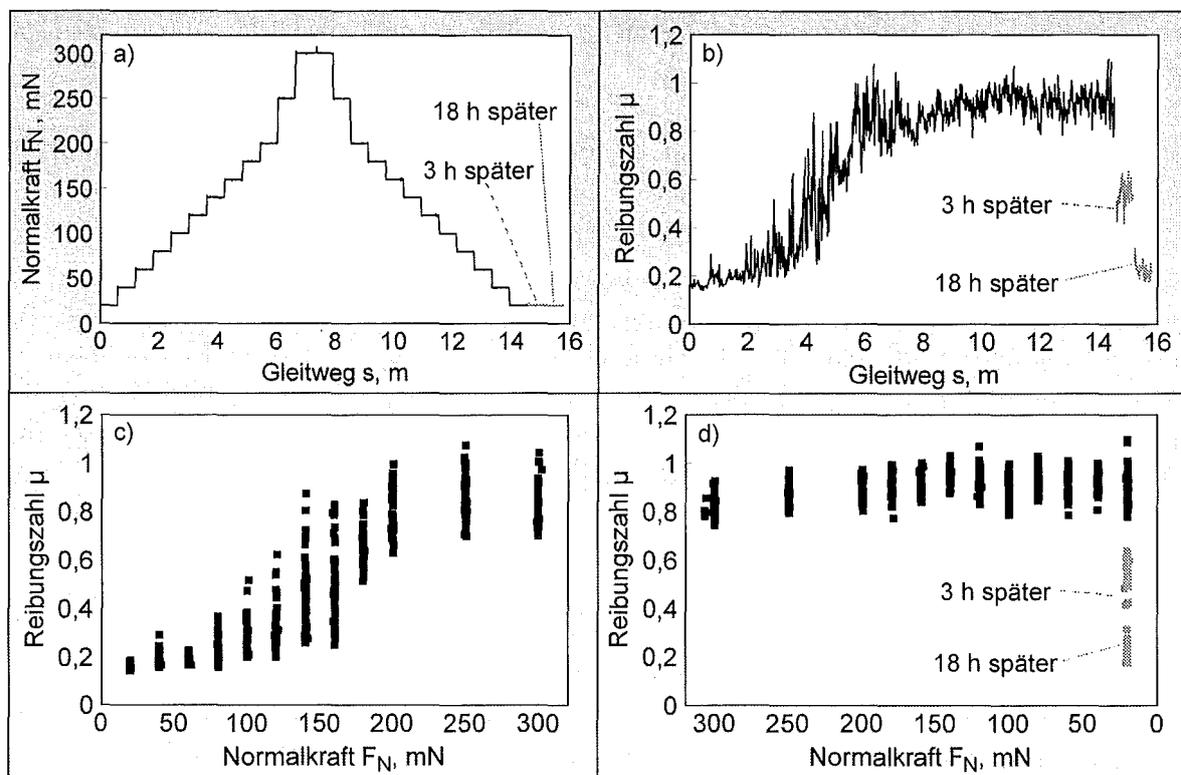


Bild 4.6: Normalkraft (a) und b) Reibungszahl in Abhängigkeit vom Gleitweg bei Rampenversuch mit selbstgepaartem NiTi sowie c), d) Reibungszahl in Abhängigkeit von der Normalkraft für c) Belastungsrampe und d) Entlastungsrampe ($v_R = 2$ mm/s, $RF = 50\%$, $A = 2,3 \cdot 10^{-6}$ mm²).

Um Einflüsse der verschleißbedingten Änderung der scheinbaren Flächenpressung zu vermeiden, wurde zuerst der Stift bei hoher Normalkraft verschliffen, bis sich eine annähernd konstante scheinbare Kontaktfläche von $A = 2,3 \cdot 10^{-6}$ mm² ergab. Im Anschluß daran wurden die Proben für 24 Stunden dekontaktiert, jedoch nicht ausgebaut, um eine Verkantung beim Wie-

dereinbau zu verhindern. Anschließend wurde bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 mm/s an Luft mit einer Feuchte von $RF = 50\%$ die Normalkraft von 20 mN bis 300 mN stufenweise in Schritten von 20 bzw. 50 mN erhöht, wobei eine Haltezeit von je 300 s entsprechend 0,6 m Gleitweg zur Einstellung eines stationären Zustandes eingehalten wurde (**Bild 4.6a**). Nachfolgend wurde in gleichen Schritten entlastet. Nach Erreichen der minimalen Kraft von 20 mN wurden Stift und Scheibe für 3 bzw. 18 Stunden dekontaktiert und anschließend für weitere 300 s bei minimaler Normalkraft die Reibungszahl aufgezeichnet.

Nach ca. 4 m Gleitweg, also im Bereich steigender Normalkraft, ging die Reibungszahl von niedrigen Werten $\mu \approx 0,2$ zu hohen Werten $\mu \approx 0,9$ über und blieb im Mittel bis zum Abschluß der Entlastung konstant (**Bild 4.6b**). Die Darstellung über der Normalkraft (**Bild 4.6c, d**) verdeutlicht, daß dieser Übergang bei ca. 100 mN auftrat. Dieser im Vergleich zu den eigentlichen tribologischen Versuchen höhere Wert ist aufgrund der hier eingestellten größeren Kontaktfläche und somit geringeren scheinbaren Flächenpressung verständlich. Wurde nach 3 Stunden erneut mit $F_N = 20$ mN belastet (**Bild 4.6d**), so wurden niedrigere Reibungszahlen von ca. 0,55 gemessen. Erst nach erneuten 18 Stunden in kontaktlosem Zustand wurden durch die Ausbildung einer ausreichend dicken Oxidschicht auf den Kontaktflächen während dieser Zeitdauer wieder die niedrigen Reibungszahlen von ca. 0,2 erreicht.

Einfluß der Gleitgeschwindigkeit

In **Bild 4.7** ist die momentane Verschleißintensität über der momentanen scheinbaren Flächenpressung für die untersuchten Materialpaarungen bei Gleitgeschwindigkeiten von 10 und 50 mm/s aufgetragen.

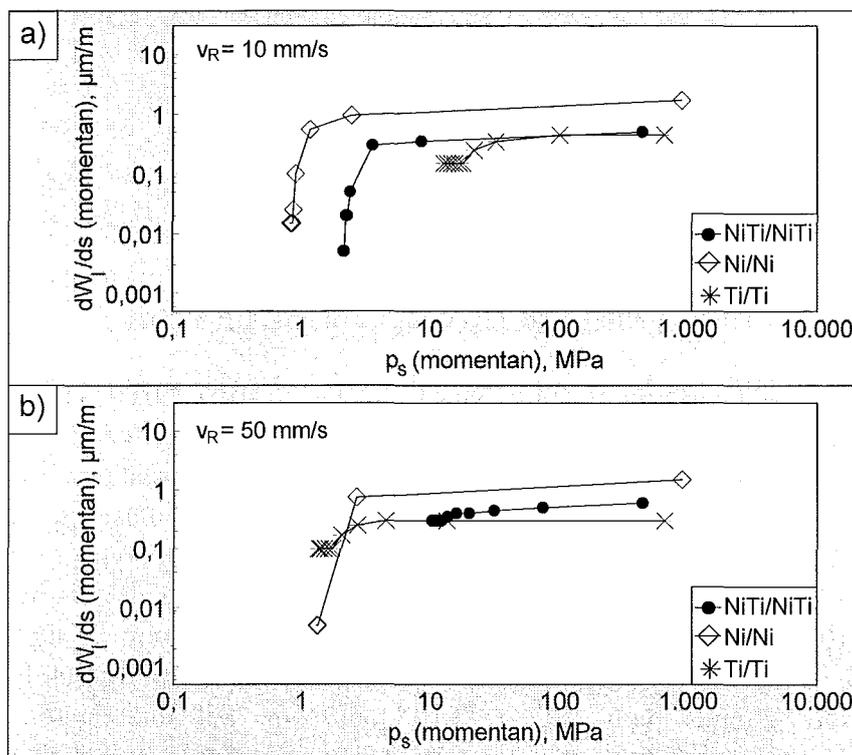


Bild 4.7: Momentane Verschleißintensität dW_f/ds aufgetragen über der momentanen scheinbaren Flächenpressung p_s für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti bei Gleitgeschwindigkeiten von a) 10 mm/s und b) 50 mm/s ($F_N = 60$ mN, $RF = 50\%$).

Bild 4.7a verdeutlicht, daß bei einer Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 10$ mm/s für die Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni die Verschleißintensität bei kritischen Flächenpressungen von 2,5 MPa (NiTi/NiTi) bzw. 1,5 MPa (Ni/Ni) zu niedrigen Werten absank. Dabei wurden während der gesamten Versuchsdauer für die Paarung Ni/Ni die höchsten Verschleißintensitäten erreicht. Für die Paarung Ti/Ti waren die im Einlaufbereich mit scheinbaren Flächenpressungen über 50 MPa erreichten Verschleißintensitäten nahezu identisch mit den für die Paarung NiTi/NiTi gemessenen Werten. Mit sinkender scheinbarer Flächenpressung trat dagegen nur eine geringe Abnahme der Verschleißintensität auf. Bei hoher Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 50$ mm/s (**Bild 4.7b**) kam es nur für die Paarung Ni/Ni unterhalb von scheinbaren Flächenpressungen von ca. 2,5 MPa zu einem Abfall der Verschleißintensität auf niedrige Werte. Bei den Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti wurde nur ein geringes Absinken der Verschleißintensität mit abnehmender scheinbarer Flächenpressung beobachtet. Für die Paarung Ti/Ti wurde unterhalb von ca. $p_s = 1,5$ MPa mit einer Verschleißintensität von ca. $0,1 \mu\text{m}/\text{m}$ und für NiTi/NiTi unterhalb von $p_s = 10,5$ MPa mit $0,3 \mu\text{m}/\text{m}$ bis zum Versuchsende verschliffen.

Die Abhängigkeit des nach Gl. (19) berechneten Verschleißkoeffizienten von der Gleitgeschwindigkeit zeigt **Bild 4.8**.

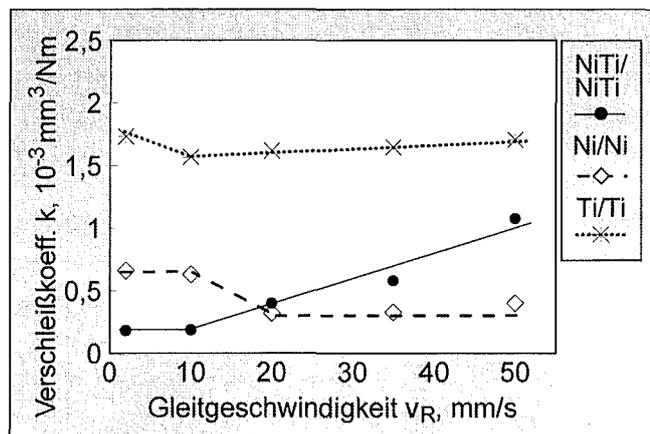


Bild 4.8: Verschleißkoeffizient k aufgetragen über der Gleitgeschwindigkeit v_R für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti ($F_N = 2$ mm/s, $RF = 50\%$).

Bis zu einer Geschwindigkeit von 10 mm/s wurde für die Paarung NiTi/NiTi ein konstanter Verschleißkoeffizient von ca. $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bestimmt, der deutlich unter den Werten für die Paarungen der reinen Metalle lag. Bei höheren Geschwindigkeiten stieg diese Kenngröße nahezu linear bis auf $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $v_R = 50$ mm/s an. Für die Paarung Ni/Ni dagegen kam es bei einer Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 10$ mm/s zu einem Übergang des Verschleißkoeffizienten von hohen Werten $k = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ auf niedrigere Werte, die mit $k = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bis zu der höchsten Geschwindigkeit von 50 mm/s annähernd konstant blieben. Auch für selbstgepaartes Ti fiel der Verschleißkoeffizient bei einer Geschwindigkeit von 2 mm/s von ca. $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ auf niedrigere Werte von $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $v_R = 10$ mm/s ab, stieg mit zunehmender Geschwindigkeit jedoch erneut bis auf $1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $v_R = 50$ mm/s an.

Die wirkenden **Verschleißmechanismen** zu Beginn der Versuche, also in dem in Bild 2.4 definierten **Einlaufbereich**, waren im untersuchten Geschwindigkeitsbereich für alle drei Mate-

rialpaarungen mit den für die Versuche mit $F_N = 60$ mN und $v_R = 2$ mm/s bestimmten Mechanismen identisch. Als Folge des Durchreibens der natürlichen Oxidschichten auf den Probenoberflächen kam es zu **Metall/Metall-Kontakt** mit hohen Reibungszahlen (Bild 3.27a) und Verschleißintensitäten (**Bild 4.7**).

Die entstehenden Verschleißpartikel konnten sich für die Paarungen **NiTi/NiTi** und **Ni/Ni** bis zu einer Gleitgeschwindigkeit von 10 mm/s zu einer schützenden, oxidischen **Deckschicht** im Kontaktbereich verdichten (Bilder 3.21a, c und 3.33a, c), wodurch wie bei kleiner Geschwindigkeit von $v_R = 2$ mm/s ein Übergang von Reibungszahl (Bild 3.27b) und Verschleißintensität (**Bild 4.7**) in eine Tieflage bewirkt wurde.

Für die Paarungen der reinen Metalle kam es jedoch bei Gleitgeschwindigkeiten von $v_R \geq 20$ mm/s für **Ni/Ni** sowie von $v_R \geq 10$ mm/s für **Ti/Ti** nach dem Einlaufbereich zu einem Übergang der mittleren Reibungszahl zu höheren Werten hin (Bild 3.26c, e). Ursache hierfür war ein **Aufbrechen** der aus kompaktierten Abriebpartikeln gebildeten oxidischen **Deckschichten**. Als Folge befanden sich viele lose Abriebpartikel und bis zu mehrere μm dicke, rauhe Abriebagglomerate im Kontaktbereich (Bilder 3.33b, d und 3.35). Dieses Verhalten entsprach dem für die Ti/Ti-Paarung bei Versuchen mit hohen Normalkräften von $F_N \geq 65$ mN ($p_{\text{max}} \geq 670$ MPa) beobachteten Mechanismus. Das ständige "Durchwalken" der lockeren Partikelagglomerate benötigte einen hohen Energieeintrag und bedingte somit hohe Reibungszahlen im stationären Bereich (Bild 3.27b). Da der tribologische Kontakt und damit die Energiedissipation aufgrund der Dicke und Anzahl der gebildeten Partikelagglomerate (Bilder 3.69 und 3.70) jedoch nur **innerhalb dieser oxidischen Bereiche** stattfand, wurde das darunterliegende metallische Grundmaterial vor Verschleiß geschützt. Als Folge wurden insbesondere bei der Paarung Ni/Ni geringere Verschleißintensitäten erreicht als bei niedrigeren Geschwindigkeiten (**Bild 4.7b**).

Im Gegensatz zu den reinen Metallen wurde bei der Paarung **NiTi/NiTi** mit steigender Gleitgeschwindigkeit die Ausbildung einer schützenden Deckschicht verzögert, also zu höheren Gleitwegen hin verschoben (Bild 3.27d). Während bei 10 mm/s noch große Anteile der Stiftkontaktfläche mit einer Deckschicht versehen waren und auf der Scheibe ebenfalls oxidische Deckschichtanteile gebildet wurden (Bild 3.21 a, c), wurde die **Deckschichtbildung** bei Geschwindigkeiten über 35 mm/s, ähnlich wie bei hohen Belastungen ($F_N \geq 90$ mN bzw. $p_{\text{max}} \geq 500$ MPa), vollständig **verhindert**. Nach Versuchen mit der maximalen Geschwindigkeit von 50 mm/s fanden sich auf Stift und Scheibe rein metallische Kontaktflächen mit Furchen und metallischen Schuppen (Bild 3.21b, d). Die entstehenden kaltverfestigten und oxidierten Verschleißpartikel führten zu einer intensiven abrasiven Beanspruchung der metallischen Stift- und Scheibenoberflächen, so daß die Verschleißintensität bis zum Versuchsende konstant hoch blieb (**Bild 4.7b**) und während der gesamten Versuchsdauer hohe Reibungszahlen von ca. 0,8 gemessen wurden (Bild 3.26a).

Einfluß der Umgebungsfeuchte

In **Bild 4.9** ist die momentane Verschleißintensität über der momentanen scheinbaren Flächenpressung für die untersuchten Materialpaarungen bei Versuchen mit relativen Luftfeuchten

von 10 und 90% sowie für einen Versuch mit Zugabe von destilliertem Wasser in die Kontaktzone aufgetragen.

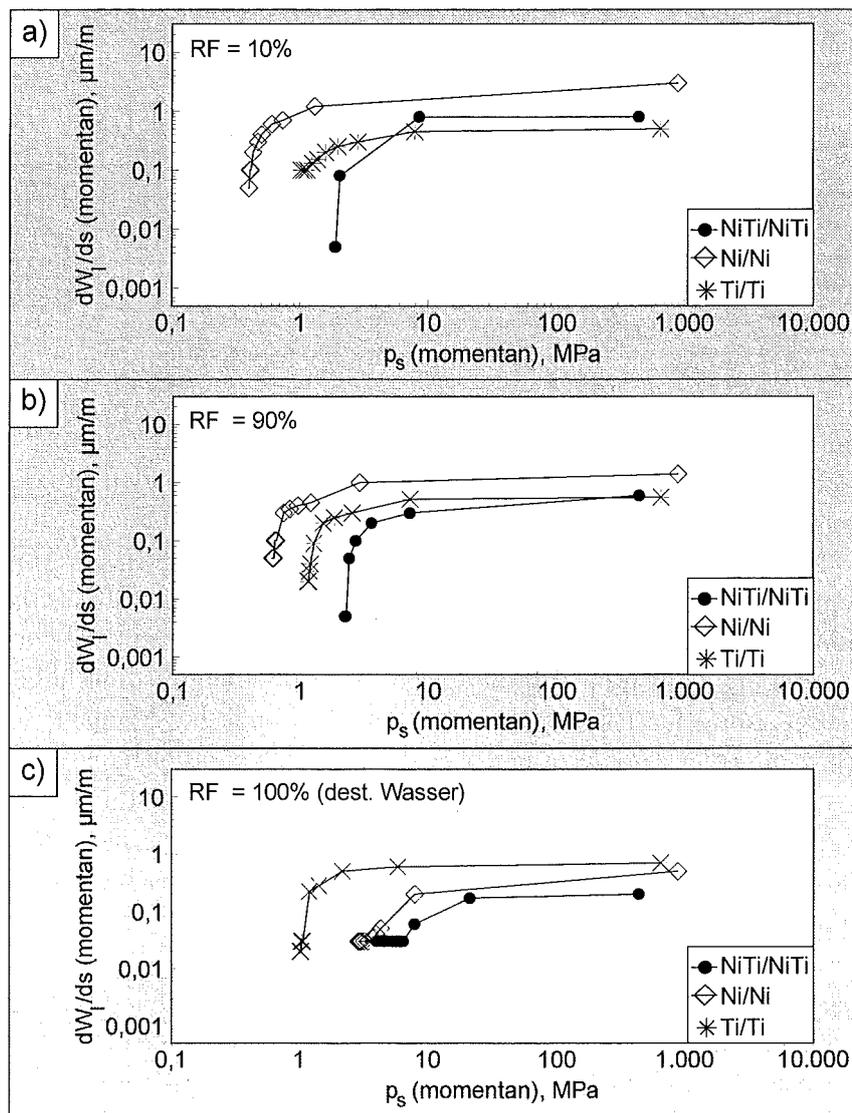


Bild 4.9: Momentane Verschleißintensität dW_i/ds aufgetragen über momentaner scheinbarer Flächenpressung p_s für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti bei rel. Luftfeuchten von a) 10% und b) 90% bzw. c) bei Zugabe von dest. Wasser in die Kontaktzone ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Bei Feuchten von 10 bzw. 90% wurde für die Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni mit sinkender scheinbarer Flächenpressung ein Übergang der momentanen Verschleißintensität in eine Tieflage gemessen (**Bild 4.9a, b**). Die kritische Flächenpressung für den Übergang lag im Falle der Versuche mit $RF = 10\%$ bei ca. 9 MPa für NiTi/NiTi und ca. 1 MPa für Ni/Ni sowie bei den Versuchen mit $RF = 90\%$ bei ca. 7 MPa (NiTi/NiTi) bzw. 3 MPa (Ni/Ni). In dest. Wasser dagegen (**Bild 4.9c**) sank die Verschleißintensität für selbstgepaartes NiTi und Ni bereits bei scheinbaren Flächenpressungen von ca. 20 bzw. 8 MPa auf niedrigere Werte ab. Die im stationären Bereich erreichte Verschleißintensität von ca. $0,03 \mu\text{m}/\text{m}$ war für beide Paarungen annähernd identisch. Für die Paarung Ti/Ti dagegen wurde nur bei Versuchen mit $RF = 90\%$ und in

dest. Wasser mit abnehmender Flächenpressung ein Absinken der Verschleißintensität in eine Tieflage beobachtet. In trockener Luft mit $RF = 10\%$ dagegen sank die Verschleißintensität nur wenig von $0,5 \mu\text{m}/\text{m}$ auf $0,1 \mu\text{m}/\text{m}$ im stationären Bereich und lag damit deutlich über den für die Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni erreichten Werten.

Die Abhängigkeit des nach Gleichung (19) berechneten Verschleißkoeffizienten k von der relativen Feuchte ist in **Bild 4.10** dargestellt.

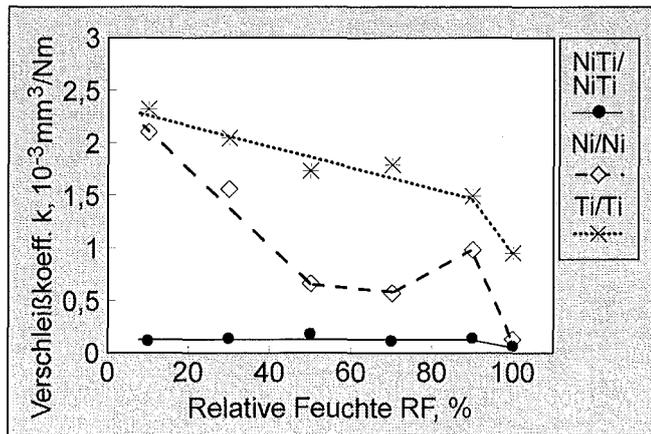


Bild 4.10: Verschleißkoeffizient k aufgetragen über der relativen Feuchte RF einschließlich dest. Wasser (angegeben als $RF = 100\%$) für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti ($F_N = 2 \text{ mm/s}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$).

Unabhängig von der Luftfeuchte in der Probenkammer ergab sich für die Paarung NiTi/NiTi ein nahezu konstanter Verschleißkoeffizient von $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Wurde dest. Wasser in die Kontaktzone zugegeben, so betrug diese Kenngröße ca. $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Für selbstgepaartes Ni sank der Verschleißkoeffizient von $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $RF = 10\%$ mit steigender Feuchte bis auf ca. $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $RF = 70\%$ ab. Bei weiterer Erhöhung der Luftfeuchte auf $RF = 90\%$ erfolgte ein Anstieg auf $k = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. In dest. Wasser dagegen wurden deutlich niedrigere Werte von $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bestimmt. Die Paarung Ti/Ti zeigte mit steigender Luftfeuchte einen von $k = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $RF = 10\%$ auf $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ bei $RF = 90\%$ sinkenden Verschleißkoeffizienten. In dest. Wasser wurde eine weitere Abnahme auf Werte von $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ beobachtet. Damit lagen die berechneten Verschleißkoeffizienten im gesamten Feuchtebereich deutlich über den Werten der Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni.

Die Charakterisierung der verschlissenen Oberflächen ließ unter Einbeziehung der gemessenen Reibungs- und Verschleißkenngrößen in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte folgende **Verschleißmechanismen** erkennen.

Bei allen gemessenen Feuchtwerten wurden für die untersuchten Materialpaarungen analog zu den Versuchen mit $F_N = 60 \text{ mN}$ und $RF = 50\%$ zu Beginn der Versuche die natürlichen Oxidschichten durchrieben, was in **Metall/Metall-Kontakt** mit hohen Reibungszahlen (Bild 3.37a) und Verschleißintensitäten (**Bild 4.9**) resultierte. Die in diesem **Einlaufbereich** gemessenen mittleren Reibungszahlen μ_{EB} waren für die Paarung **Ti/Ti** nahezu unabhängig von der eingestellten Feuchte (Bild 3.37a). Die Paarung **NiTi/NiTi** zeigte mit abnehmender Feuchte sinkende Reibungszahlen im Einlaufbereich durch eine geringere Anzahl abrasiv wirkender

Verschleißpartikel im Kontaktbereich. Für selbstgepaartes **Ni** dagegen war die Reibungszahl μ_{EB} in dest. Wasser etwas geringer als in trockener oder feuchter Luft, was auf die Bildung eines Nickelhydroxides und die schmierende Wirkung der Wassermoleküle während des Metall/Metall-Kontaktes der Nickeloberflächen zurückzuführen war.

Mit Erreichen des kritischen Gleitweges wurden im gesamten Feuchtebereich für alle drei Paarungen die entstehenden Verschleißpartikel zu oxidischen **Deckschichten** auf den Stiftproben und **Deckschichtbereichen** auf den Verschleißspuren der Scheiben kompaktiert.

Diese **Deckschichten** waren für die Paarung **NiTi/NiTi** unabhängig von der Feuchte im Kontaktbereich **stabil**. Mit abnehmender rel. Feuchte wurden homogenere, glattere Schichten gebildet (Bild 3.41a, b), die sinkende Reibungszahlen im stationären Bereich (Bild 3.37b) bewirkten. Bei $RF = 10\%$ wurde nach Versuchsende eine ca. 40 nm dicke, homogene, oxidische und relativ glatte Schicht auf dem Stift gefunden (Bild 3.71a), die im Kontakt mit den oxidischen Deckschichtbereichen der Scheibe äußerst geringe stationäre Reibungszahlen von $\mu_{SB} \approx 0,08$ bewirkte. In dest. Wasser kam es sehr schnell zur Ausbildung einer kompakten, jedoch dünnen und inhomogenen Deckschicht (Bild 3.71b) und bereits nach wenigen Metern Gleitweg zu einer Abnahme der Verschleißintensität auf sehr niedrige Werte (**Bild 4.9c**).

Die auf den Kontaktflächen der selbstgepaarten reinen Metalle **Ni** und **Ti** gebildeten Deckschichten rissen bei Versuchen in trockener Luft häufig auf (Bilder 3.43a, b und 3.45a, c). Durch den Mangel an Wassermolekülen war die **Adhäsionsaffinität** abgescherteter Oberflächenbereiche erhöht und als Folge die Verweilzeit des Abriebs im Kontaktbereich verlängert, so daß die Verschleißpartikel wiederholt überglitten und oxidiert wurden. Aufgrund der abrasiven Wirkung der losen Ni- und Ti-Oxidpartikel kam es bei den Paarungen Ni/Ni und Ti/Ti in trockener Luft zu einem vermehrten **Aufreißen der dünnen Deckschichten**, verbunden mit kurzzeitig höheren Reibungszahlen (Bild 3.36c, e). Da die Verschleißintensität vergleichsweise hoch blieb (**Bild 4.9a**), waren die lin. und vol. Verschleißbeträge von Stift und Scheibe nach Versuchsende, also nach 100 m Gleitweg, höher als nach Versuchen in feuchterer Luft (Bilder 3.39 und 3.40). Zudem wurde für die Paarung **Ni/Ni** in trockener Luft die Kompaktierung der Verschleißpartikel verzögert (Bild 3.38d) und als Folge des verlängerten Metall/Metall-Kontaktes die Verschleißbeträge zusätzlich erhöht.

Mit steigender Luftfeuchte standen vermehrt Wassermoleküle zur Verfügung, die eine Bildung weicher, duktiler **Hydroxide** ermöglichten. Als Folge wurden bei beiden Paarungen der **reinen Metalle** die oxidischen Deckschichten bei mittleren Feuchten von $RF = 30$ bis 70% durch den steigenden Hydroxidanteil **stabiler** und belastbarer (Bilder 3.36c, e, 3.43c, d und 3.45b, d). Ni-Oxide zeigen zudem kaum eine Versprödung durch Feuchtigkeit [218], so daß bei einer Feuchte von $RF = 70\%$ ein Minimum im Verschleißbetrag erreicht wurde (Bild 3.38c). Die bei mittleren Feuchten erhöhte Duktilität der Deckschichten auf den Ni-Proben spiegelte sich auch in einer höheren Stabilität während der Mikrohärtemessungen wider (Tab. 3.4).

Bereits bei $RF = 50\%$ können jedoch ca. 4 bis 5 Lagen **Wassermoleküle** auf den Oberflächen **adsorbiert** werden, die die Adhäsionsneigung deutlich verringern können [219]. Mit steigender Luftfeuchte und insbesondere in dest. Wasser können daher abgescherte Oberflächenbereiche und Verschleißpartikel schlechter miteinander akkumulieren oder an der Oberfläche haften,

so daß die Ausbildung einer kompakten Deckschicht im Kontaktbereich verzögert oder sogar verhindert werden kann [218]. Als Folge nahm, in guter Korrelation mit den Ergebnissen von [113], mit weiter steigender Feuchte der **metallische Anteil** der Ni-Kontaktflächen deutlich zu (Bild 3.43). Zudem brachen die gebildeten, ca. 180 nm dicken Partikelagglomerate ähnlich wie bei kleinen Luftfeuchten vermehrt auf. Da sie oberflächlich aus NiO mit in der Tiefe abnehmendem Sauerstoffgehalt bestanden (Bild 3.72) und somit vermutlich eine Härte von ca. 400 HV [93] aufwiesen, führten sie zu einer abrasiven Beanspruchung des Grundmaterials und als Folge zu kurzzeitig hohen Reibungszahlen sowie vergleichsweise höheren Verschleißbeträgen nach Versuchsende (Bild 3.36c, d). Wurde dest. Wasser in die Kontaktzone zugegeben, so wurde die Deckschicht bereits nach wenigen Metern Gleitweg instabil und die aus obigen Gründen im Vergleich zu den an Luft gebildeten deutlich feineren Verschleißpartikel führten zu einem Poliereffekt auf der metallischen Stiftkontaktfläche (Bilder 3.44a, c und 3.73). Gleichzeitig kam es zu einer Härtezunahme durch Kaltverfestigung (Tab. 3.4), die in Kombination mit der Schmierwirkung des dest. Wassers und den ca. 60 nm dicken, oxidischen Deckschichtbereichen auf der Verschleißspur der Scheibe (Bild 3.73) zu niedrigeren Reibungszahlen führte.

Bei der Paarung **Ti/Ti** dagegen verblieben bei Versuchen in feuchter Luft (RF = 90%) und in dest. Wasser die entstehenden, rauhen, locker kompaktierten Schichtbereiche im Kontakt (Bild 3.45b, d), wurden jedoch durch die tribologische Beanspruchung ständig durchwinkt und durch lose Verschleißpartikel abrasiv beansprucht. Da dieser Prozeß hohe Energieeinträge benötigte, ergaben sich hohe Reibungszahlen (Bild 3.38b). Durch AES wurde indirekt ein hoher Anteil an Hydroxidionen in diesen Deckschichtbereichen nachgewiesen (Bild 3.74). Aufgrund der vergleichsweise hohen Dicke der Deckschichtbereiche von mehreren μm erfolgte die Energiedissipation jedoch fast ausschließlich innerhalb der Deckschicht und das darunterliegende metallische Grundmaterial wurde vor Verschleiß geschützt, so daß die Verschleißintensität auf niedrige Werte absank (**Bild 4.9b, c**)

In **Bild 4.11** ist eine zusammenfassende, schematische Darstellung der bei der Untersuchung der tribologischen Eigenschaften der Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti in oxidierender Atmosphäre gefundenen Verschleißmechanismen dargestellt. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen trat ein **tribochemischer Verschleißmechanismus (Bild 4.11a)**, die **Bildung oxidischer Deckschichtbereiche (Bild 4.11b bis d)** oder **Metall/Metall-Kontakt (Bild 4.11e)** auf. Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß die tribologischen Eigenschaften der untersuchten Materialpaarungen im hier gewählten Belastungsbereich daher maßgeblich von der **Stabilität der natürlichen Oxidschichten** bzw. der aus kompaktierten, oxidierten Verschleißteilchen gebildeten **Deckschichten** beeinflusst wurden. Die Stabilität wiederum wird durch die Dicke dieser Schichten, die anfängliche, maximale Hertzsche Pressung bzw. die wirksame Flächenpressung, die Umgebungsfeuchte, die Härte der jeweiligen Oxide bzw. Grundmaterialien sowie die Kristallstrukturen bzw. die Anzahl der Gleitsysteme der metallischen Materialien beeinflusst.

Ein **tribochemischer Verschleißmechanismus**, der aus einer stabilen natürlichen Oxidschicht und einer während der tribologischen Beanspruchung stattfindenden Tribooxidation der Kontaktflächen resultierte und als Folge äußerst niedrige Reibungszahlen und Verschleißintensitäten ergab, war unter den hier gewählten Versuchsbedingungen ausschließlich für die Paarung NiTi/NiTi bei kleiner max. Hertzscher Pressung zu Versuchsbeginn zu finden (**Bild 4.11a**).

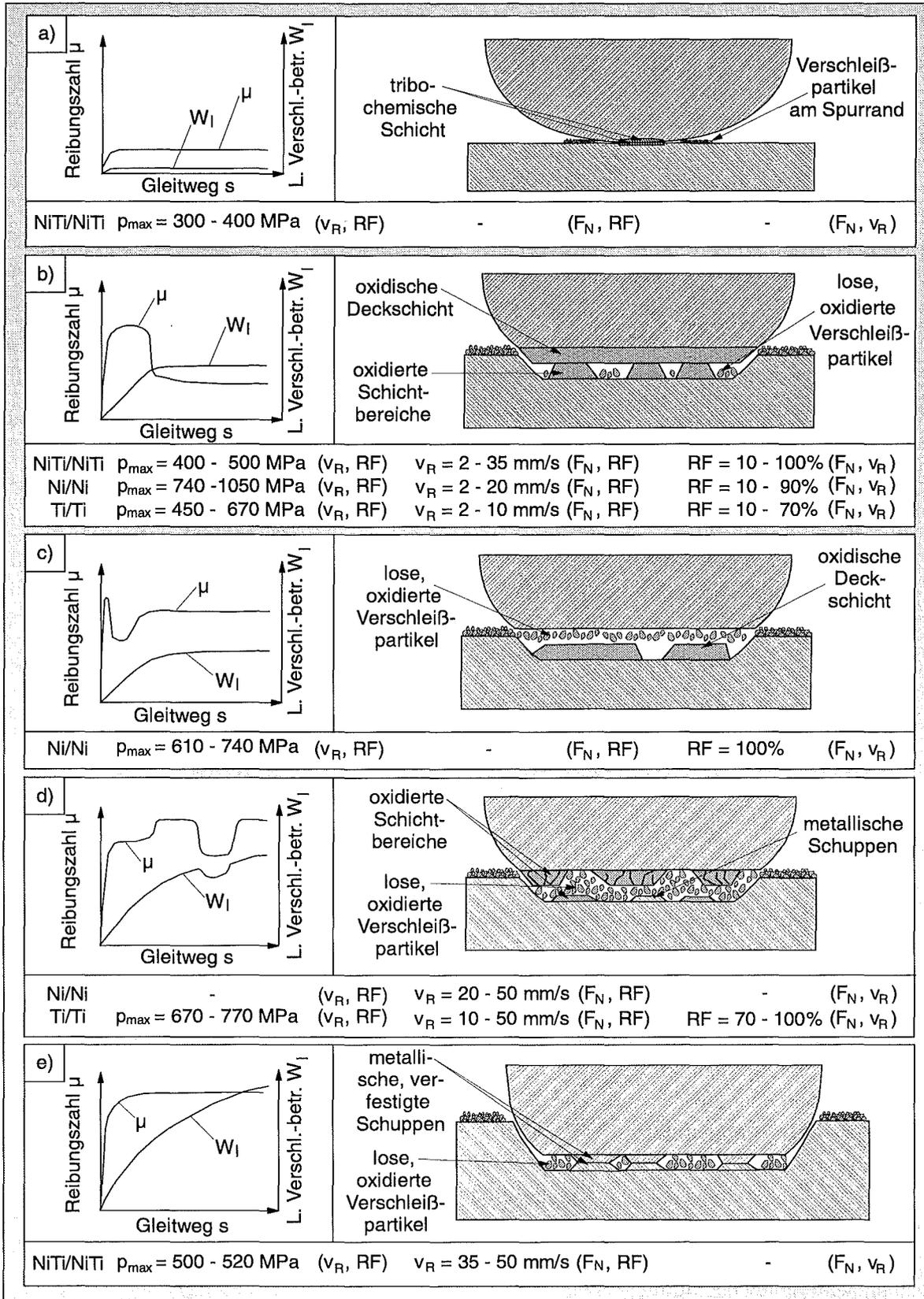


Bild 4.11: Schematische Darstellung der Reibungs- und Verschleißverläufe sowie der tribologischen Wechselwirkungsmechanismen im stationären Bereich in Abhängigkeit von der Materialpaarung sowie den Parametern p_{max} (bzw. F_N), v_R und RF ; in Klammern sind jeweils die Standardparameter angegeben ($F_N = 60 \text{ mN}$, $v_R = 2 \text{ mm/s}$ bzw. $RF = 50\%$); $RF = 100\%$ entspricht dest. Wasser.

Die **Stabilität** der zu Versuchsbeginn auf den Kontaktflächen vorhandenen **natürlichen Oxidschichten** war für die Paarungen der **reinen** Metalle deutlich geringer als für die NiTi/NiTi-Paarung. Neben der höheren max. Hertzschen Pressung zu Versuchsbeginn (**Bild 4.2**), die durch die größeren E-Moduln von Ni und Ti im Vergleich zu der NiTi-Legierung bedingt war, muß als weiterer Einflußfaktor auf die schlechtere Stabilität der natürlichen Oxidschichten auf den Ni- und Ti-Proben auch die geringere Härte der reinen Metalle (**Bild 3.5**) angesehen werden. Mit zunehmender Kontaktbeanspruchung, d.h. steigender Pressung und/oder Reibungszahl, nimmt die mechanische Stabilität von Oxidschichten mit fallender Härte des Grundmaterials ab [125]. Bei der NiTi-Legierung muß zusätzlich die Möglichkeit einer **spannungsinduzierten Martensitbildung** und deren Einfluß auf die natürliche Oxidschicht beachtet werden. Da bei Druckbeanspruchung von NiTi-Legierungen höhere Umwandlungsspannungen gemessen wurden als bei reiner Zugbeanspruchung [48, 52, 220], ist zu erwarten, daß aufgrund der bei den tribologischen Versuchen vorliegenden kombinierten Druck-/Scherbeanspruchung die Umwandlungsspannung für eine martensitische Umwandlung dieser superelastischen Legierung über der von [23] in Zugversuchen bestimmten Plateauspannung von ca. 375 MPa lag. Durch einen Vergleich mit den in Tab. 3.2 angegebenen maximalen Hertzschen Pressungen der NiTi/NiTi-Paarung zu Versuchsbeginn kann jedoch davon ausgegangen werden, daß bei anfänglichen Hertzschen Pressungen $p_{\max} > \text{ca. } 400 \text{ MPa}$ eine spannungsinduzierte Martensitbildung auftrat. Die damit verbundene hohe pseudoelastische Verformung des Grundmaterials von bis zu 8%, die deutlich über der Verformungsfähigkeit oxidischer Schichten liegt, sowie die im Vergleich zum Austenit geringere Härte des NiTi-Martensits [23, 24] können sich nachteilig auf die mechanische Stabilität der natürlichen Oxidschichten bei Versuchsbeginn auswirken. Als Folge kam es unter den hier gewählten Versuchsbedingungen bei Belastungen von $F_N > 55 \text{ mN}$ entsprechend $p_{\max} > 400 \text{ MPa}$ zu dem beobachteten Durchbrechen der natürlichen Oxidschicht.

Wurden die natürlichen Oxidschichten instabil und kam es als Folge im Einlaufbereich zu **Metall/Metall-Kontakt**, so wies die Paarung **Ti/Ti** gegenüber NiTi/NiTi und Ni/Ni die geringsten Reibungszahlen auf (**Bilder 3.17a, 3.27a und 3.38a**). Dies läßt sich auf die hexagonale Kristallstruktur (obwohl Ti kein ideales c/a-Verhältnis für reines Basisgleiten aufweist) zurückführen, die geringere Adhäsionswechselwirkungen als bei kfz- oder krz-Metallen bedingt [101, 102]. In dest. Wasser wurde für selbstgepaartes Ni durch die Bildung eines Nickelhydroxides und die schmierende Wirkung der Wassermoleküle eine Verringerung der Reibungszahl μ_{EB} nachgewiesen. Dagegen war für die Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti kein reibungsmindernder Einfluß von Wassermolekülen feststellbar, was bereits in Untersuchungen mehrerer Autoren [103, 172] bemerkt wurde und auf eine verspröde Wirkung von Wassermolekülen auf das Titanoxid zurückgeführt wurde.

Aufgrund der Rauheit der beanspruchten Oberflächen fand der eigentliche tribologische Kontakt nicht mit der zur Berechnung der scheinbaren Flächenpressung herangezogenen geometrischen Kontaktfläche, sondern nur mit den **Rauheitshügeln** oder **Verschleißpartikeln** statt. Die **wahre** Berührungsfläche war daher deutlich kleiner als die sich aus der Geometrie der Reibpartner ergebende scheinbare Kontaktfläche. Im tribologischen Kontakt von Oberflächenrauheiten wird die durch die Reibbeanspruchung eingebrachte Energie so schnell dissipiert, daß eine Wärmeableitung zu den umgebenden Oberflächenbereichen nicht möglich ist [125]. Damit kommt es lokal zu einer Erhöhung der Temperatur der Kontaktpunkte auf die sog. **Blitztem-**

peratur, die die mechanischen Eigenschaften sowie das Oxidationsverhalten der beanspruchten Oberflächen stark beeinflussen und sogar zum lokalen Aufschmelzen von Oberflächenbereichen führen kann. Inwieweit es unter den hier gewählten Versuchsbedingungen zu einer signifikanten Temperaturerhöhung kommen konnte, läßt sich in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit anhand der Blitztemperaturhypothese von Archard [221] überprüfen. Dazu wird eine kreisförmige Kontaktfläche angenommen und eine Größe L_a eingeführt

$$L_a = \frac{v_R \cdot \rho \cdot c' \cdot F_N^{1/2}}{2 \cdot k \cdot \pi^{1/2} \cdot p_y^{1/2}} \quad (20)$$

wobei einzusetzen ist

- v_R : Gleitgeschwindigkeit in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- ρ : Dichte in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- c' : Spezifische Wärme in $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- F_N : Normalkraft in N
- k : Wärmeleitfähigkeit in $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- p_y : Fließspannung des weicheren Partners in $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \approx \text{Härte HV}$.

Damit wird eine Unterscheidung von geringen und hohen Gleitgeschwindigkeiten gemäß den Beziehungen $L_a < 0,1$ und $L_a > 100$ ermöglicht.

Für geringe Gleitgeschwindigkeiten gilt dann in Abhängigkeit von den Verformungseigenschaften der Rauheitshügel

$$\Delta T_f = \frac{\mu \cdot v_R \cdot F_N^{2/3} \cdot E^{1/3}}{8,8 \cdot k \cdot R_f^{1/3}} \quad (21)$$

für elastische Deformation und

$$\Delta T_f = \frac{\mu \cdot v_R \cdot \pi^{1/2} \cdot F_N^{1/2} \cdot p_y^{1/2}}{8 \cdot k} \quad (22)$$

für plastische Deformation.

- mit ΔT_f : Blitztemperaturerhöhung
- μ : Reibungszahl
- E : E-Modul
- R_f : Radius der Rauheitshügel

Die unter den hier gewählten Versuchsbedingungen maximal auftretenden Temperaturerhöhungen wurden in Tabelle 4.1 für den Fall einer elastischen bzw. plastischen Deformation von Rauheitshügeln mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$ bei maximaler Gleitgeschwindigkeit ($v_R = 50 \text{ mm/s}$ bei $F_N = 60 \text{ mN}$) oder maximaler Normalkraft ($F_N = 100 \text{ mN}$ bei $v_R = 2 \text{ mm/s}$) in Abhängigkeit von der Materialpaarung berechnet.

Größe	Einheit	NiTi/NiTi		Ni/Ni		Ti/Ti	
		$F_{N,max}$	$v_{R,max}$	$F_{N,max}$	$v_{R,max}$	$F_{N,max}$	$v_{R,max}$
F_N	N	0,1	0,06	0,1	0,06	0,1	0,06
v_R	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	2	50	2	50	2	50
ρ	$10^3\cdot\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	6,50	6,50	8,90	8,90	4,51	4,51
c'	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,50	0,50	0,46	0,46	0,52	0,52
k	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	17,5	17,5	90,9	90,9	21,9	21,9
HV	$10^6\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	327	336	150	170	170	185
μ	-	0,95	0,80	0,85	0,85	0,60	0,60
E	$10^9\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	70	70	200	200	120,2	120,2
R_f	$10^{-6}\cdot\text{m}$	1	1	1	1	1	1
L_a	10^{-3}	1,47	4,21	0,656	11,9	1,46	27,1
ΔT_f (elast.)	K	1,10	16,41	0,27	4,76	0,66	11,77
ΔT_f (plast.)	K	0,14	2,27	0,02	0,33	0,05	1,01

Tabelle 4.1: Temperaturerhöhung an Rauheitshügeln durch tribologische Belastung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und der verwendeten Materialpaarung.

Man erkennt, daß während des Metall/Metall-Kontaktes die höchsten Blitztemperaturen bei einer elastischen Deformation der Rauheitshügel und maximaler Gleitgeschwindigkeit zu erwarten waren, wobei die Paarung NiTi/NiTi die höchsten und selbstgepaartes Ni die geringsten Temperaturerhöhungen aufwies. Letzteres liegt vor allem in den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der metallischen Materialien begründet. Während bei elastischen Verformungsprozessen und der höchsten Normalkraft von $F_N = 100$ mN die Temperaturerhöhung für alle Paarungen unter 1,1 K lag, wurden bei der maximalen Gleitgeschwindigkeit von $v_R = 50$ mm/s die Kontakttemperaturen für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti um ca. 16 K, 5 K bzw. 12 K erhöht. Dabei sollten die erreichten Oberflächentemperaturen der Scheibe geringer sein als auf dem sich ständig im tribologischen Kontakt befindenden Stift, da die Oberflächenrauheiten der Scheibe nur einmal je Umdrehung eine lokale Erwärmung erfuhren und dazwischen eine Abkühlung der sich nicht mehr im Reibkontakt befindenden Rauheiten erfolgen konnte. Im Falle der Ausbildung von oxidischen Schichten im Kontaktbereich führte die geringere Wärmeleitfähigkeit der Ni- und Ti-Oxide, die z. B. für TiO_2 mit $7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ nur ca. 32% der Wärmeleitfähigkeit von Titan beträgt, zu höheren Blitztemperaturen als bei Metall/Metall-Kontakt. Aufgrund der geringen Wärmeableitung zu den umgebenden Oberflächenbereichen ist die **mittlere** Temperaturerhöhung der Probenoberfläche jedoch deutlich geringer als die Blitztemperaturerhöhung. Somit ist davon auszugehen, daß die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Grundmaterialien wie z. B. die Härte unbeeinflusst blieben.

Bei den hier eingestellten kleinen Gleitgeschwindigkeiten war trotz der geringen Blitztemperaturen und damit nur wenig erhöhten Oxidationsrate für die untersuchten Materialpaarungen ausreichend Zeit für eine **Oxidation** der Verschleißpartikel und der Kontaktflächen verfügbar. Daher konnten sich bei allen drei Materialpaarungen in einem gewissen Belastungs- und Geschwindigkeitsbereich durch die Kompaktierung und Oxidation der während des Metall/Metall-Kontaktes entstandenen Verschleißpartikel dichte **Deckschichten** im Kontaktbereich bilden, die reibungs- und verschleißmindernd wirkten (**Bild 4.11b**). Nach [222] ist aufgrund der i.a.

schlechten Wärmeleitfähigkeit dieser Schichten dabei von höheren Blitztemperaturen auszugehen als im metallischen Kontakt, so daß mit steigender Gleitgeschwindigkeit trotz der verringerten Zeit zur Oxidation eine lokale Beschleunigung der Oxidation durch die erreichten Blitztemperaturen möglich war [170].

Eine **Ausnahme** bildete bei hohen Belastungen oder Geschwindigkeiten die **NiTi/NiTi**-Paarung. Bei $F_N \geq 90$ mN ($p_{\max} \geq 500$ MPa) oder $v_R > 35$ mm/s konnte aufgrund der langsamen Oxidationskinetik der Legierung keine schützende Oxidschicht mehr auf den Kontaktflächen gebildet werden (**Bild 4.11e**). Zudem nahm mit steigender Normalkraft oder Gleitgeschwindigkeit die Größe der entstehenden Verschleißpartikel zu (Bilder 3.20 und 3.30), so daß vermehrt Verschleißteilchen aus dem Kontaktbereich herausgeschleudert wurden und keine ausreichende Oxidation und Kompaktierung des Abriebs möglich war. Mit steigender Gleitgeschwindigkeit konnten zudem aufgrund der zunehmenden Zentrifugalkraft häufiger Verschleißpartikel aus dem Kontaktbereich herausfliegen. Somit wurde ein adhäsiver Verschleißmechanismus begünstigt. Das beobachtete Verhalten mit hohen Reibungszahlen und Verschleißintensitäten nach Durchbrechen der natürlichen Oxidschicht zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [156] (vgl. Kap. 1.4). Die nach den Versuchen bestimmte, im Vergleich zum tribologisch unbeanspruchten Material um ca. 15 (Stift) bis 25% (Scheibe) höhere Härte des Grundmaterials und um den Faktor 2 höhere Härte metallischer Schuppen sowie die durch Mikropflügen [136] entstandenen Furchen lassen sich aufgrund der superelastischen Eigenschaften des NiTi nur durch eine **spannungsinduzierte Martensitbildung** und -verformung oder die plastische Verformung eines **stabilisierten Austenits** erklären. Da die wahre Flächenpressung aufgrund der Rauheit der Verschleißflächen weit über der scheinbaren Flächenpressung lag, konnte es prinzipiell lokal zu einer spannungsinduzierten Martensitbildung bis hin zur plastischen Verformung des Martensits kommen. Eine zunehmende Härte von NiTi mit steigender Kaltverfestigung durch plastische Verformung des Martensits wurde auch in [223] gemessen. Mit steigender Normalkraft wurde jedoch ein zunehmender Ti-Gehalt im Abrieb und als Folge eine zunehmende Ti-Verarmung bei gleichzeitiger **Ni-Anreicherung** des metallischen Grundmaterials auf Stift und Scheibe gemessen (Bilder 3.57h und 3.60). Aufgrund der empfindlichen Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens von der Stöchiometrie der NiTi-Legierungen [32] muß daher davon ausgegangen werden, daß durch die mit steigender Normalkraft oder Gleitgeschwindigkeit zunehmende Oxidationsrate des Ti und die daraus folgende Ni-Anreicherung der Matrix der NiTi-Austenit stabilisiert wurde und somit die elastische Verformungsfähigkeit der Legierung abnahm. Nach [155, 156] ist aus diesem Grund für stabil austenitische Proben im Vergleich zu superelastischen oder martensitischen NiTi-Paarungen ein geringerer Verschleißwiderstand zu erwarten. Auch die mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit steigenden **Kontakttemperaturen** (**Tab. 4.1**) können zur Stabilisierung des Austenits beigetragen haben, da die Umwandlungsspannungen von NiTi um 2,5 bis 20 MPa/°C zunehmen [25, 41, 42].

Überstieg die **Dicke** oxidischer Deckschichten einen **kritischen Wert**, so konnten mechanische Spannungen nicht mehr abgebaut werden [125] und es kam zum Aufbrechen der Schichten. Die Abhängigkeit der volumetrischen Verschleißintensität bei einem tribooxidativen Verschleißmechanismus von dieser kritischen Schichtdicke und der Oxidationsrate spiegelt sich in folgender Beziehung wider [224]:

$$W_{v/s} = \frac{A_r \cdot z_c}{v_R \cdot t_c} \quad (22)$$

mit A_r : wahre Kontaktfläche
 z_c : kritische Oxidschichtdicke
 t_c : Zeit bis zum Erreichen der kritischen Oxidschichtdicke
 v_R : Gleitgeschwindigkeit

Mit steigender Normalkraft nahm die wahre Kontaktfläche zu, so daß bei konstanter Gleitgeschwindigkeit die vol. Verschleißintensität erhöht wurde. Wurde die **kritische Oxidschichtdicke** aufgrund einer hohen Oxidationsrate, also geringen Zeit t_c , schnell erreicht, so war ein Aufbrechen der schützenden Oxidschicht und aufgrund der abrasiven Wirkung der Bruchstücke auf die Grundmaterialien eine Zunahme der Verschleißintensität zu erwarten. Wenn jedoch der tribologische Kontakt nur noch **innerhalb** dieser oxidischen "third body layer" stattfand, so konnte das darunterliegende Grundmaterial effektiv vor Verschleiß geschützt werden. Für die **Ti/Ti**-Paarung wurde mit zunehmender Belastung, Gleitgeschwindigkeit oder Umgebungfeuchte sowie für die **Ni/Ni**-Paarung mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit eine Dickenzunahme der oxidischen Deckschichten (vgl. Kap. 3.4) nachgewiesen. Bei Normalkräften über 65 mN ($p_{\max} > 670$ MPa), Gleitgeschwindigkeiten ab 10 mm/s oder Feuchten über 70% RF wurde für Ti/Ti sowie bei Gleitgeschwindigkeiten ab 20 mm/s für Ni/Ni eine kritische Dicke von ca. 1 μm überschritten, so daß die Deckschichten instabil wurden (**Bild 4.11d**). Die geringe Härte des Ti-Grundmaterials wirkte sich dabei zusätzlich negativ auf die tribologische Belastbarkeit der oxidischen Deckschichten auf den Ti-Proben aus. Der Einfluß der Feuchte auf die Deckschichten des Ti (zunehmende Dicke und als Folge Aufbrechen der Schichten) resultierte aus einer beschleunigten Oxidation des Ti in Anwesenheit von Feuchtigkeit [111].

Die hohe **Oxidationsgeschwindigkeit** der Ti-Proben wird auch durch einen Vergleich von statischer und Tribooxidation deutlich. Aus Untersuchungen [100] ist bekannt, daß bei der Tribooxidation plastisch verformter Ti-Flächen eine mittlere Oxidschichtdicke von ca. 900 nm gegenüber 3 nm bei statischer Niedrigtemperaturoxidation gleicher Zeitdauer erreicht wurde. Dies entsprach ca. einem Faktor von 300 (**Bild 4.12**). Als Ursache wurde in [100] vermutet, daß durch die tribologische Beanspruchung die Primäroxidschicht zerstört wurde und die eingebrachten Gitterfehler sowie die durch die plastische Verformung vergrößerte Oberfläche eine Beschleunigung der Oxidation bewirkten. Die für eine Oxidation im Tribokontakt erforderlichen Energieeinträge sind daher mit 97,0 kJ/mol (lineare Oxidation) nur halb so groß wie bei statischer Oxidation, so daß die Oxidationsrate von kaltverformtem oder tribologisch belastetem Ti ca. 10x höher liegt als die von geglühtem und elektrolytiertem Ti [213, 225].

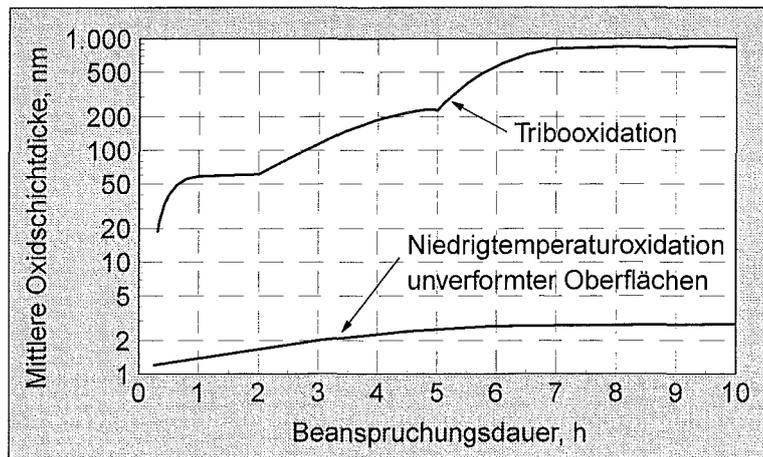


Bild 4.12: Vergleich der mittleren Oxidschichtdicke bei Niedrigtemperaturoxidation ($T = RT$, trockene Luft) ohne mech. Beanspruchung und bei Tribooxidation (Wälzverschleißversuch mit $F_N \approx 690 \text{ N}$) nach [100].

Bei der Abschätzung der **Stöchiometrie** der oxidischen **Ti-Deckschichten** war auffällig, daß der Sauerstoffgehalt mit steigender Normalkraft abnahm und für stärker geglättete Flächen deutlich geringer war als für rauhere, weniger stark belastete Bereiche (Bilder 3.66 und 3.67). Auch war ein abnehmender Sauerstoffgehalt vom Rand inselförmiger Schichtbereiche zur Mitte nachweisbar. Dies unterstützt die Ergebnisse von [109, 111], daß durch tribologische Belastung die **Suboxidbildung** des Titans begünstigt wird. Als Ursache wird das bevorzugte Entfernen von Sauerstoff von der reibbeanspruchten TiO_2 -Oberfläche genannt. Zur Erhaltung der elektrischen Neutralität verbleiben zwei Elektronen in der Sauerstoffleerstelle, die die Reduktion eines benachbarten Ti^{4+} -Ions zu einem Ti^{3+} -Ion ermöglichen. Das verbleibende freie Elektron erzeugt eine Farbänderung des weißgelben TiO_2 zum blauschwarzen Suboxid [178]. Zudem können die Anionenleerstellen in das Grundmaterial eindiffundieren und zusätzlich kann bei einer Temperaturerhöhung durch die Reibbeanspruchung die Titandiffusion vom Ti-Substrat zur Oxidschicht beschleunigt und somit zusätzlich das TiO_2 reduziert werden [111, 178].

Die Scherfestigkeit der Ti-Oxide hängt nach [178] von ihrer Stöchiometrie ab, so daß sich mit dem Sauerstoffgehalt der Ti-Deckschichten auch die **Reibungszahl** ändern sollte. Diese hängt bei einem adhäsiven Verschleißmechanismus nach [226] wie folgt von der Scherfestigkeit der Grenzfläche und der Fließspannung des Grundmaterials ab:

$$\mu_{\text{ad}} = \frac{\tau_m}{p_y} \quad (23)$$

mit μ_{ad} : Reibungszahl bei adhäsivem Verschleißmechanismus
 τ_m : Scherfestigkeit der Grenzfläche
 p_y : Fließspannung des Grundmaterials \approx Härte

Bei abrasiven Verschleißvorgängen ist in Gl. (23) zusätzlich ein additiver Anteil μ_{def} zu berücksichtigen [125], so daß in diesem Fall höhere Reibungszahlen zu erwarten sind. Da jedoch nach Ausbildung einer tragfähigen, stabilen Deckschicht abrasive Vorgänge vernachlässigbar waren, kann mit Gl. (23) aus der Härte und der Reibungszahl μ_{SB} die **Scherfestigkeit** der gebildeten Schicht abgeschätzt werden. Mit $p_y \approx 185$ MPa und $\mu_{\text{SB}} = 0,25$ ($F_N = 20$ mN) bzw. $0,3$ ($F_N = 60$ mN) (Bild 3.17b) würde sich nach Gl. (23) eine Scherfestigkeit der Deckschicht von $\tau_m \approx 46$ MPa ($F_N = 20$ mN) bzw. 56 MPa ($F_N = 60$ mN) ergeben. Vergleicht man diese mit den in [178] angegebenen Scherfestigkeiten der Ti-Oxide von $\tau_s = 21$ MPa für TiO_2 und 8 MPa für $\text{TiO}_{1,93-1,98}$ sowie der maximalen Scherfestigkeit der Ti-Oxide von 81 MPa ($\text{TiO}_{1,80}$), so bestätigt dies eine Stöchiometrie der Deckschichten von $\text{TiO}_{<1,93}$.

Die Stöchiometrie der gebildeten Oxide kann nach [218] auch durch das Vorhandensein von Wassermolekülen verändert werden. So wird die Bildung von stöchiometrischem TiO_2 in trockener Luft begünstigt [92]. Auf Ti-Suboxiden, die durch die tribologische Belastung entstanden sind, kann es in Anwesenheit von **Wasser** oder **Wasserdampf** zu einer Dissoziation der H_2O -Moleküle unter Bildung von Wasserstoff kommen, der eine weitere Reduktion sowie, im Gegensatz zum Ni-Oxid, eine Versprödung der Titanoxidschicht bewirken kann [111, 178, 227]. Hierdurch wurde die **Stabilität** der bei hohen Luftfeuchten und in dest. Wasser gebildeten Deckschichten auf **Ti** zusätzlich vermindert.

Quantitative Untersuchungen des Oxidationsverhaltens im Tribokontakt im Vergleich zur statischen Oxidation sind für Ni- oder NiTi-Paarungen bisher nicht bekannt, jedoch läßt obige Argumentation vermuten, daß auch hier die Tribooxidation im Vergleich zur statischen Oxidation schneller erfolgt. So wurde z.B. in [212] von einer beschleunigten Oxidation von Ni-Oberflächen nach dem Einbringen von Defektstrukturen durch Ionenbeschuß berichtet. Aufgrund der geringeren **Sauerstoffaffinität** des Nickels und langsameren **Oxidationskinetik** von Ni [95, 96] und NiTi (die Aktivierungsenergie für eine Oxidation des äquiatomaren NiTi wird in [210] mit $226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei parabolischer Oxidationsrate angegeben) ist jedoch zu erwarten, daß die erreichten **Schichtdicken** für die NiTi/NiTi- und Ni/Ni-Paarung geringer sind als bei der Ti/Ti-Paarung, was durch die AES-Dickenmessungen der Deckschichten bestätigt wurde (vgl. Kap. 3.4).

Die **Stabilität** der oxidischen Deckschichten auf dem Ni-Stift wurde nicht nur durch die geringe Härte und damit fehlende Stützwirkung des Grundmaterials, sondern zusätzlich noch durch die **Sprödigkeit** des gebildeten Ni-Oxids verringert. **Bild 4.13a** zeigt die während eines Versuches mit $F_N = 20$ mN an Luft nach 10 m Gleitweg auf dem Stift gebildete oxidische Deckschicht. Das zugehörige Sauerstoffmap (**Bild 4.13b**) und AES-Spektrum (**Bild 4.13c**) verdeutlichen, daß diese Schicht noch in 10 nm Tiefe großflächig oxidiert war, wobei die oxidischen Bereiche noch in 70 nm Tiefe aus einem Ni-Suboxid der Art $\text{NiO}_{0,5}$ bestanden. Bei den AES-Messungen kam es während des Sputtervorganges zur Ribbildung bis hin zum Abplatzen ganzer Schichtbereiche (**Bild 4.13d**). Auch durch die tribologische Scherbeanspruchung kam es bei Belastungen unter $F_N = 35$ mN bzw. $p_{\text{max}} = 740$ MPa zum Abplatzen der gebildeten Deckschicht (**Bild 4.11c**).

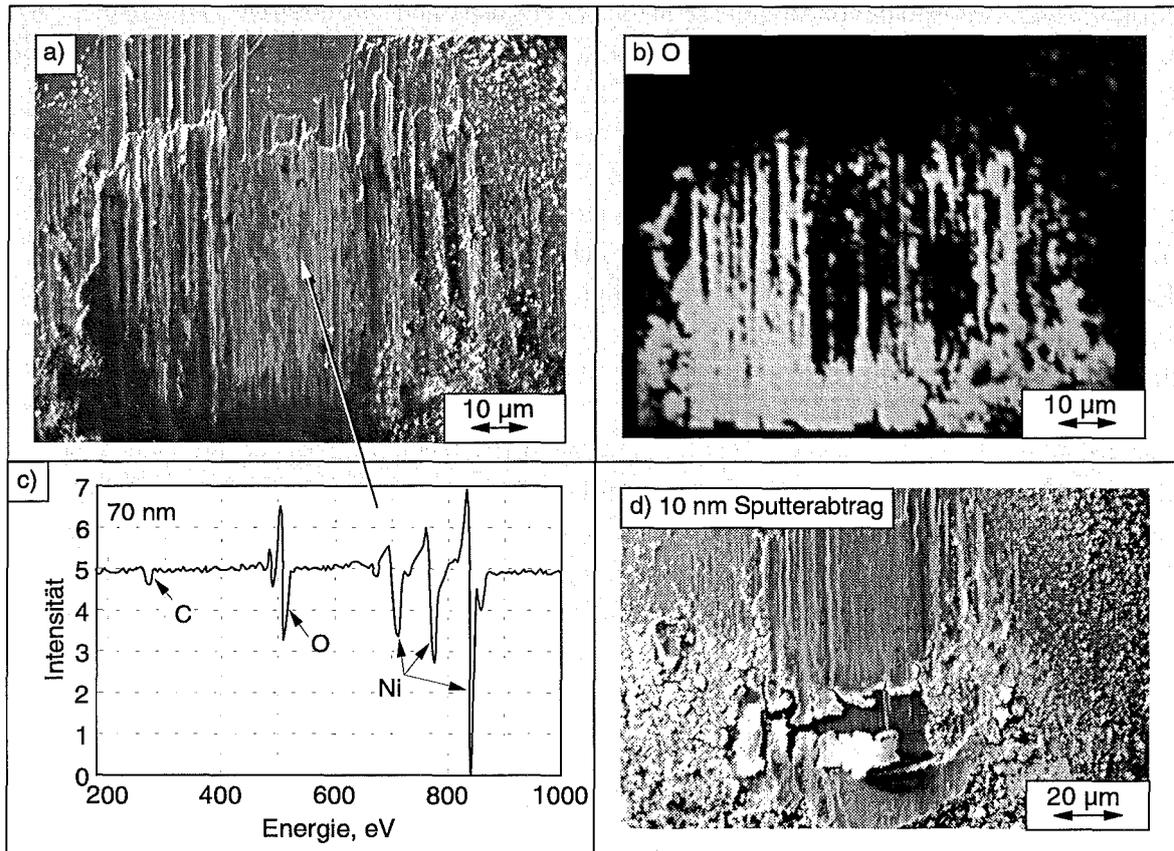


Bild 4.13: SE-Bild (a) der Verschleißfläche eines Ni-Stiftes nach einem Abbruchversuch mit $F_N = 20$ mN, $RF = 50\%$, $v_R = 2$ mm/s und $s = 10$ m an Luft, b) Verteilungsbild des Elementes O und c) AES-Tiefenprofil nach 70 nm Abtrag sowie d) SE-Bild der oxidischen Deckschicht nach einem Sputterabtrag von 10 nm mit Xe-Ionen.

Erst durch die stärkere Kompaktierung und die durch Kaltverfestigung zunehmende Härte des Grundmaterials bei höheren Belastungen konnte, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [93, 161, 165], eine stabile, reibungs- und verschleißmindernde Deckschicht gebildet werden (**Bild 4.11b**), die jedoch durch die Scherbeanspruchung immer wieder aufriß. Dies spiegelte sich in einzelnen Peaks in der Reibungszahl im stationären Bereich sowie in Rissen der Schichtoberfläche (Bild 3.23b) wider. Eine durch Kaltverfestigung erhöhte Mikrohärtete metallischer Ni-Verschleißflächen kurz nach Beginn der tribologischen Versuche sowie ein sprödes Verhalten der mit zunehmender Versuchsdauer gebildeten Deckschichten wurde auch in [161] gefunden. Der nach einem Abbruchversuch mit $F_N = 80$ mN auf den Ni-Stiften bestimmte Härte wert von ca. 400 HV_{0,005} liegt in derselben Größenordnung wie die in [228] angegebene Härte für kaltverfestigtes Ni von ca. 350 HV. In Übereinstimmung mit den in [161] dargestellten Ergebnissen waren Mikrohärtete messungen mit Indenterverfahren auf den oxidischen Schichten nicht oder nur bedingt möglich, da selbst bei der kleinstmöglichen Prüfkraft von $F = 50$ mN Risse durch den Indenter erzeugt wurden. Die nach einem Versuch mit $F_N = 60$ mN, $v_R = 2$ mm/s und $RF = 50\%$ auf der Deckschicht des Stiftes bestimmte Härte von ca. 350 HV_{0,005} entsprach im Rahmen der Fehlergrenzen der für NiO in der Literatur angegebenen Härte von 400 HV [93]. Da diese ca. doppelt so hoch war wie die des metallischen Ni, mußte von einer abrasiven Wirkung der Verschleißpartikel ausgegangen werden.

Die gegenüber Ni **bevorzugte Oxidation** des Ti wird auch durch einen Vergleich der freien Bildungsenthalpien ΔG (298 K) für NiO (-211,9 kJ·mol⁻¹), TiO (-495,3 kJ·mol⁻¹) und TiO₂ (-890,1 kJ·mol⁻¹) [208] bestätigt und ist in Verbindung mit der hohen Oxidationsrate des Ti unter tribologischer Beanspruchung auch als Ursache für den folgenden Effekt zu sehen. Bei der Paarung NiTi/NiTi waren nach Versuchen mit Normalkräften zwischen 55 und 90 mN (400 MPa < p_{max} < 500 MPa), kleiner Gleitgeschwindigkeit und rel. Luftfeuchte von 50 bis 90% sowie in dest. Wasser auf der Stiftkontaktfläche, die am Versuchsende nahezu vollständig mit einer geschlossenen, dichten, oxidischen Deckschicht versehen war, Inseln aus reinem, metallischen Ni mit Anteilen von C zu finden (Bilder 3.21b, 3.41c, e, 3.42c, 3.56 und 3.71b). Anhand der Ergebnisse der ESCA-Messungen wurde bestätigt, daß es sich hierbei um **metallisches Ni** handelte. Aufgrund der geringen Informationstiefe der ESCA konnte ein Einfluß des darunterliegenden metallischen Grundmaterials ausgeschlossen werden. Durch die gegenüber Ni bevorzugte Oxidation des Ti und den Abtrag der Ti-Oxid haltigen Verschleißpartikel kam es zu einer tribologisch induzierten Entmischung der Kontaktfläche am Stift. Nach [229, 230] können Ni-Atome aufgrund ihres geringen Atomradius von 0,1246 nm bereits bei Raumtemperatur durch eine Ti-Oxidschicht diffundieren. Mit zunehmender Reduktion des Ti-Oxids wird aufgrund der erzeugten Sauerstoffleerstellen die Ni⁰-Diffusion begünstigt [230]. Somit erfolgte in der durch die tribologische Beanspruchung erzeugten, defektreichen, oxidischen Oberflächenschicht eine bevorzugte Ni-Segregation in Schichtbereichen höherer Tiⁿ⁺-Konzentration (n < 4) und es bildeten sich die beobachteten metallischen Ni-Inseln. Die gemessene höhere Kohlenstoffkonzentration in den Ni-Inseln (Bild 3.56) ist auf eine bevorzugte Adsorption von CO-Molekülen auf metallischen Ni-Oberflächen [231] zurückzuführen. Da diese wiederum die Oxidationsrate des Nickels effektiv reduzieren [96], blieben die entstandenen Ni-Inseln im metallischen Zustand. Mit zunehmender **Luftfeuchte** sowie in dest. **Wasser** wurde die Bildung der Ni-Inseln begünstigt, so daß durch den steigenden Flächenanteil des metallischen Ni auf der Deckschicht die Reibungszahl im stationären Bereich zunahm und in dest. Wasser mit dem für die Paarung Ni/Ni unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmten Wert übereinstimmte. In Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf kann es auf TiO_{2-x} zu einer Dissoziation der H₂O-Moleküle unter Bildung von Wasserstoff kommen [111, 178, 227], der wiederum die Mobilität von Ni-Atomen durch suboxidische Ti-Schichten sowie von TiO_{2-x}-Verbindungen durch Ni-Inseln erhöht [230, 232]. Als Ursache wurde in [230, 232] vermutet, daß dies auf die Bildung von hydridähnlichen Verbindungen und die daraus folgende Ni-H-TiO_x-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Unterstützt wird die gefundene Feuchteabhängigkeit der Entmischungsvorgänge durch Versuche von [69], bei denen für eine Ni-reiche NiTi-Legierung nachgewiesen wurde, daß es durch Kochen der Proben für 30 Minuten in Wasser auf der gebildeten Oxidschicht zu einer Anreicherung von metallischem Ni kam.

Tribologische Eigenschaften in Hochvakuum

Durch eine in-situ-Beobachtung der Kontaktzone im Rasterelektronenmikroskop wurde nachgewiesen, daß bei allen drei Materialpaarungen Verschleißpartikel oder metallischer Materialübertrag die wahren Kontaktverhältnisse bestimmten. So zeigt **Bild 4.14** für einen Versuch mit selbstgepaartem NiTi, daß Stift und Scheibe zeitweise völlig voneinander getrennt waren, da sich bis zu 20 µm große, lose Verschleißpartikel im Kontaktbereich befanden (**Bild 4.14a**). Diese aus metallischem, verfestigtem Grundmaterial bestehenden Partikel führten

zu einer Furchung der Scheibenoberfläche (**Bild 4.14b**). Da sich zudem aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Oxidation keine schützende Oxidschicht auf der Verschleißspur bilden konnte, wurden nach den Versuchen deutlich höhere lineare und volumetrische Verschleißbeträge auf der Scheibe gemessen als nach Versuchen in oxidierender Atmosphäre (Bilder 3.48 und 3.49).

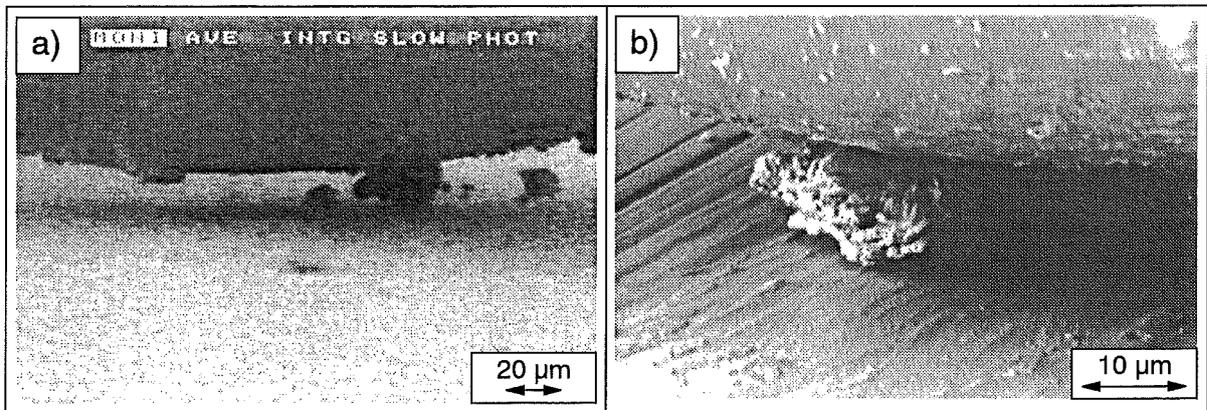


Bild 4.14: Während eines Versuches im Hochvakuum mit 10^{-3} Pa aufgenommene REM-Bilder der Kontaktzone von Stift und Scheibe für die Paarung NiTi/NiTi ($F_N = 60$ mN, $RF = 0\%$, $v_R = 2$ mm/s, $s = 20$ m).

Eine ähnliche Situation wurde auch bei den Paarungen Ni/Ni und Ti/Ti gefunden. **Bild 4.15** zeigt hierzu exemplarisch die Kontaktzone für die Paarung Ti/Ti während eines Versuches im Hochvakuum.

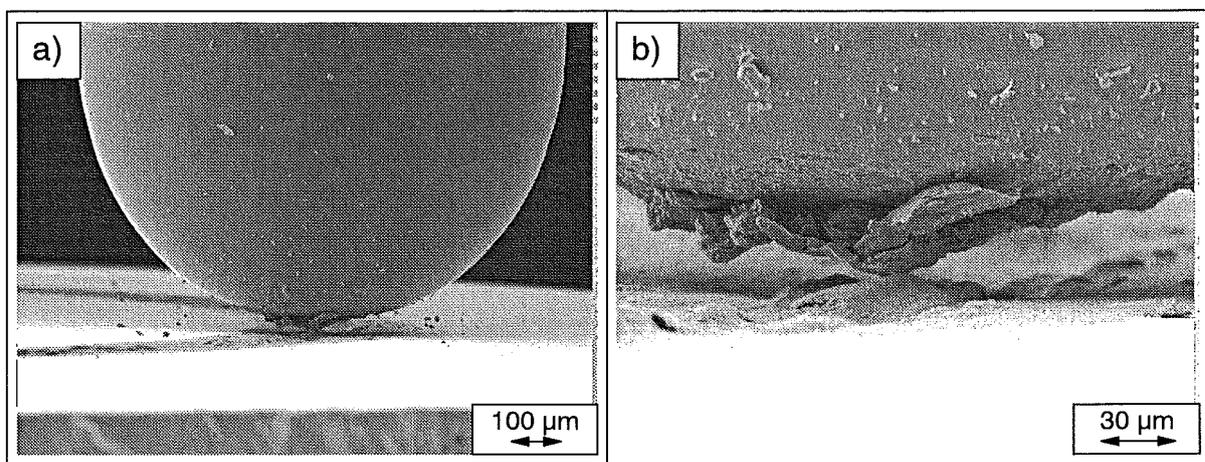


Bild 4.15: Während eines Versuches im Hochvakuum mit 10^{-3} Pa aufgenommene REM-Bilder der Kontaktzone von Stift und Scheibe für die Paarung Ti/Ti ($F_N = 60$ mN, $RF = 0\%$, $v_R = 2$ mm/s, $s = 100$ m).

Auch hier fand kein direkter Kontakt von Stift und Scheibe statt (**Bild 4.15a**), da metallischer Materialübertrag am Stift haftete und auf hervorstehenden, metallischen Schuppen der Verschleißspur der Scheibe rieb (**Bild 4.15b**). **Bild 4.16** zeigt eine schematische Darstellung der

Kontaktverhältnisse und der resultierenden Verläufe von Reibungszahl und lin. Verschleißbeitrag.

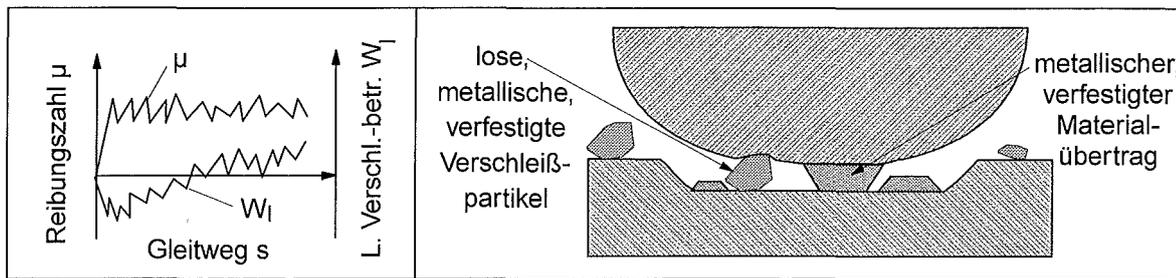


Bild 4.16: Schematische Darstellung des Reibungs- und Verschleißverlaufes sowie der tribologischen Wechselwirkungsmechanismen bei einem tribologischen Versuch in Hochvakuum mit 10^{-3} Pa für die Paarungen NiTi/NiTi, Ni/Ni und Ti/Ti.

Aufgrund der geringen Anzahl an Gasmolekülen war eine Neutralisierung der hohen Oberflächenaktivität von frisch abgescherten Bereichen nicht oder nur bedingt möglich, so daß diese auf den Kontaktflächen adhäsiv hafteten [166]. Durch wiederholtes Übergleiten erfolgte eine plastische Verformung und Kaltverschweißung dieser Bereiche. Es entstanden große **Partikel** oder **Materialübertrag**, die beim Übergleiten die beobachteten Reibungszahlschwankungen und scheinbar negativen Verschleißbeiträge bewirkten (Bilder 3.47 und 4.16). Aufgrund der starken Adhäsion der selbstgepaarten reinen Metalle konnten nur vereinzelt Verschleißteilchen aus dem Kontaktbereich entfernt werden, so daß diese vermehrt auf der Stiftkontaktfläche hafteten und als Folge der volumetrische Verschleißbeitrag der Stifte deutlich geringer war als in oxidierender Atmosphäre (Bild 3.49). Hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den in [166] für selbstgepaartes Nickel im Hochvakuum mit $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa gefundenen Ergebnissen. Der Einfluß der **Adhäsion** auf die im Hochvakuum vorliegenden Verschleißmechanismen erklärt auch den großen, kompakten Materialübertrag auf dem im Vakuum verschlissenen Ni-Stift. Aufgrund der hohen Reinheit in Verbindung mit einer geringen Sauerstoffaffinität war die höchste Adhäsionsneigung bei selbstgepaartem Ni zu erwarten. Da der somit gebildete Übertrag jedoch kaltverfestigt wurde und als Folge um ca. einen Faktor 3 härter war als das Grundmaterial der Scheibe (Tab. 3.4), kam es zu einer hohen **abrasiven** Beanspruchung des Scheibenmaterials, die sich in einer starken Furchung der Verschleißspur der Scheibe sowie den hohen volumetrischen Verschleißbeiträgen $W^*_{V,D}$ (Bild 3.49) widerspiegelte. Auch für die Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti wurde die Härte des metallischen Übertrages durch Kaltverfestigung um ca. einen Faktor 2 gegenüber dem unbeanspruchten Grundmaterial erhöht (Tab. 3.3 und 3.5), so daß dieser auch hier neben den losen Verschleißpartikeln zur Abrasion beitrug.

Während für die Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni nach den Versuchen nahezu kein Sauerstoff auf den verschlissenen Oberflächen gefunden wurde (Bild 3.75), ließ sich auf den verschlissenen Ti-Oberflächen insbesondere an den Rändern metallischer Schuppen eine Oxidation zu einem Suboxid nachweisen (Bild 3.76). Nach [166] wird in einem Vakuum mit $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa bei Raumtemperatur jedes Atom einer metallischen Oberfläche pro Sekunde von ca. einem Gasmolekül angegriffen. Bereits eine Monolage einer adsorbierten Schicht kann nach [233] einen deutlichen Einfluß auf das Reibungsverhalten ausüben. Messungen von [214] haben gezeigt, daß die Adhäsionskraft reiner Ni-Oberflächen durch die Belegung mit 2 Monolagen Sauerstoff

um einen Faktor von 2 bis 3 sank. Daß dieser Effekt einer „schmierenden“ Wirkung von umgebenden Gasmolekülen nicht nur auf oxidierende Metalle begrenzt ist, wurde in [166] für Übergangsmetalle in Anwesenheit von O_2 -, H_2 -, N_2 -, CH - oder CO -Molekülen gezeigt. Hierin ist auch die Ursache dafür zu sehen, daß für alle drei Materialpaarungen die gemessenen Reibungszahlen deutlich unter den von anderen Autoren bei Versuchen im Ultrahochvakuum bestimmten Werten, z.B. von $\mu = 6$ für selbstgepaartes Ni [233], lagen. Im hier vorliegenden Vakuum mit 10^{-3} Pa waren noch ausreichend Sauerstoffmoleküle vorhanden, um bei den eingestellten geringen Gleitgeschwindigkeiten eine Oxidation des stark sauerstoffaffinen Titans zu einem Suboxid zu ermöglichen. Da zudem die hexagonale Kristallstruktur des Titans deutlich weniger Gleitebenen aufweist als die kubisch raumzentrierte Austenitmatrix der NiTi-Legierung oder das kubisch flächenzentrierte Ni-Grundmetall, wurden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [167, 168] und im Gegensatz zu den Paarungen NiTi/NiTi und Ni/Ni relativ geringe Reibungszahlen für die Ti/Ti-Paarung gemessen. Dagegen spiegelten die in der Reihenfolge NiTi/NiTi, Ti/Ti, Ni/Ni zunehmenden linearen und volumetrischen Verschleißbeiträge der Scheiben (Bilder 3.48 und 3.49) die elastischen Eigenschaften der Grundmaterialien wider. Während für die nur bedingt elastisch verformbare Ni-Paarung (Bild 3.11) hohe vol. Verschleißbeiträge bestimmt wurden, waren die superelastischen NiTi-Kontaktflächen nur leicht gefurcht und wiesen um ca. den Faktor 6 geringere vol. Verschleißbeiträge $W^*_{v,D}$ auf.

Folgerungen für praktische Anwendungen von NiTi-Legierungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten tribologischen Untersuchungen an einer selbstgepaarten, superelastischen NiTi-Legierung haben einen signifikanten Einfluß der maximalen Hertzschen Pressung zu Versuchsbeginn und der Gleitgeschwindigkeit auf die Reibungs- und Verschleißigenschaften dieser Legierung gezeigt. Um diesen Einfluß zu verdeutlichen, wurde in **Bild 4.17** die Abhängigkeit der Vorgänge Tribochemische Reaktion, Bildung oxidischer Deckschichten und Metall/Metall-Kontakt von der maximalen Hertzschen Pressung zu Versuchsbeginn p_{max} und der Gleitgeschwindigkeit v_R dargestellt.

Man erkennt (**Bild 4.17**), daß zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften miniaturisierter Bauteile aus NiTi-Legierungen die Kontaktflächen mit dem Ziel niedriger max. Hertzscher Pressungen (unter 400 MPa) dimensioniert und gleichzeitig geringe Gleitgeschwindigkeiten (unter 10 mm/s) eingestellt werden sollten, um eine niedrige Reibungszahl und Verschleißintensität durch einen tribochemischen Verschleißmechanismus zu erzielen.

Werden max. Hertzsche Pressungen über 400 MPa oder Gleitgeschwindigkeiten über 10 mm/s benötigt, so können erst nach Durchlaufen eines Einlaufbereiches oxidische Deckschichten gebildet werden und als Folge Reibungszahl sowie Verschleißintensität von einer anfänglichen Hochlage in eine Tieflage übergehen. Für Anwendungen, bei denen ein Einlaufverhalten mit hoher Reibungszahl und Verschleißintensität toleriert werden kann, können so im stationären Bereich gute tribologische Eigenschaften erreicht werden. Da die Funktionsfähigkeit miniaturisierter Bauteile jedoch bereits durch wenige, im Einlaufbereich gebildete Verschleißpartikel beeinträchtigt werden kann, sollten für Anwendungen im Bereich der Mikrotechnik oder Medizintechnik derartige Belastungen vermieden werden.

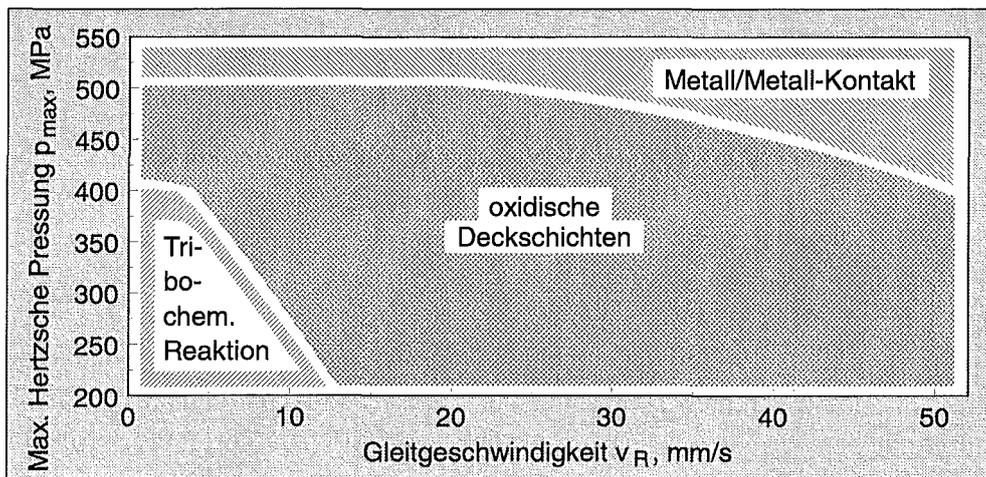


Bild 4.17: Abhängigkeit der für die Paarung NiTi/NiTi gefundenen Wechselwirkungsmechanismen von der Gleitgeschwindigkeit v_R und der max. Hertzchen Pressung zu Versuchsbeginn p_{max} (Luft mit RF = 50%).

Oberhalb einer max. Hertzchen Pressung von ca. 500 MPa sowie bei Gleitgeschwindigkeiten über 35 mm/s muß aufgrund des sich einstellenden Metall/Metall-Kontaktes mit hoher Reibungszahl und Verschleißintensität gerechnet werden. Für Anwendungen mit Gleitkontakten zwischen Oberflächen, die hohen Flächenpressungen und/oder Gleitgeschwindigkeiten ausgesetzt werden müssen, sollten daher alternative Materialien oder Beschichtungen eingesetzt werden.

Insbesondere für medizintechnische Anwendungen ist aufgrund der erforderlichen Biokompatibilität der eingesetzten Materialien zusätzlich der Einfluß der Beanspruchungsparameter sowie des Umgebungsmediums auf die chemische Zusammensetzung der reibbeanspruchten Oberflächen zu beachten. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, daß unabhängig von den Versuchsbedingungen bereits nach kurzer Versuchsdauer nickelhaltige Verschleißpartikel und Kontaktflächen entstehen können und es zudem bei hohen Belastungen (Flächenpressungen über 500 MPa und/oder Gleitgeschwindigkeiten über 35 mm/s) wie auch in Anwesenheit von Wassermolekülen (rel. Luftfeuchte über 30%) bei tribologischer Beanspruchung von NiTi-Oberflächen zu einer deutlichen Nickelanreicherung der Kontaktflächen kommen kann. Als Folge nimmt die Reibungszahl im stationären Bereich zu und gleichzeitig muß mit einer wesentlichen Verschlechterung der Biokompatibilität der beanspruchten Oberflächen gerechnet werden.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung der tribologischen Eigenschaften einer selbstgepaarten NiTi-Legierung bei ungeschmierter, einsinniger Gleitbeanspruchung im Mikrokontakt. Vergleichende Messungen an den reinen Metallen Nickel und Titan dienten einerseits als Referenz und trugen andererseits zur Klärung der aufgetretenen Effekte bei.

Vor den tribologischen Versuchen wurden die Gefüge der Versuchsmaterialien licht- und transmissionselektronenmikroskopisch charakterisiert, Art und Dicke der natürlichen Oxidschichten auf den Probenoberflächen mit mikroanalytischen Verfahren bestimmt sowie tribologisch relevante Kenngrößen wie Korngröße, Härte, Elastizitätsmodul und plastische Verformungsanteile gemessen.

Die tribologischen Messungen wurden in einem miniaturisierten Stift-auf-Scheibe-Kontakt bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde der Einfluß der Normalkraft ($F_N = 20$ bis 100 mN), der Gleitgeschwindigkeit ($v_R = 2$ bis 50 mm/s) sowie des Umgebungsmediums (RF = 10 bis 90%, dest. Wasser, Hochvakuum) auf die Reibungs- und Verschleißkenngrößen ermittelt. Die verschlissenen Probekörper wurden anschließend mit geeigneten mikroskopischen, profilometrischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden hinsichtlich der Verschleißerscheinungsformen analysiert. Unterschiede in den tribologischen Wechselwirkungsmechanismen der einzelnen Materialpaarungen wurden anhand der Eigenschaften der metallischen Grundmaterialien und ihrer Oxide erklärt.

Alle drei selbstgepaarten Materialien zeigten einen ausgeprägten Einfluß der **Normalkraft** bzw. **Flächenpressung**, der **Gleitgeschwindigkeit** sowie des **Umgebungsmediums** auf den Verlauf der Reibungszahlen und der linearen Verschleißbeträge. Für die gefundenen Abhängigkeiten spielten insbesondere die **Stabilität der natürlichen Oxidschichten** sowie die **Ausbildung und Stabilität von oxidischen Deckschichten** und **Metall/Metall-Kontakte** eine wichtige Rolle.

NiTi in Selbstpaarung lag bei den hier gewählten Versuchsbedingungen ($v_R = 2$ mm/s, RF = 50%) bis zu einer Normalkraft von ca. 55 mN bzw. einer maximalen Hertzschen Pressung zu Versuchsbeginn von $p_{\max} < 400$ MPa sowohl in den Reibungszahlen des Einlauf- und stationären Bereiches ($\mu_{EB} \approx \mu_{SB} = 0,2$ bis $0,25$), als auch in der linearen Verschleißintensität ($W_{I/s} = 0,05$ bis $0,005$ $\mu\text{m}/\text{m}$) deutlich unter den Werten der reinen Metalle. Ursache hierfür war eine stabile **natürliche Oxidschicht** zu Versuchsbeginn sowie ein **tribochemischer Verschleißmechanismus**, der adhäsive Kaltverschweißungen verhinderte.

Für die reinen Metalle wurden die natürlichen Oxidschichten bereits in diesem Belastungsbereich instabil, da die größeren E-Moduln höhere max. Hertzsche Pressungen zu Versuchsbeginn bedingten und die geringere Härte der reinen Metalle die Stabilität der Oxidschichten zusätzlich verringerte. Als Folge kam es im **Einlaufbereich** zu **Metall/Metall-Kontakt** mit hohen Reibungszahlen und Verschleißintensitäten aufgrund adhäsiver und abrasiver Wechselwirkungen in der Kontaktfläche.

Oberhalb von ca. $F_N = 55$ mN bzw. $p_{\max} = 400$ MPa versagte als Folge einer spannungsinduzierten Martensitbildung auch die natürliche Oxidschicht auf den NiTi-Proben. Als Folge wur-

de eine ähnliche Verschleißintensität wie bei der Ti/Ti-Paarung von ca. $0,5 \mu\text{m}/\text{m}$ und eine deutlich niedrigere als bei selbstgepaartem Ni (ca. 1 bis $2 \mu\text{m}/\text{m}$) bestimmt. Die Reibungszahl μ_{EB} war jedoch mit Werten von ca. 0,8 bis 0,95 höher als bei den beiden reinen Metallen.

Bei der Standardnormalkraft von $F_{\text{N}} = 60 \text{ mN}$ wurde dieses Einlaufverhalten mit hohen Reibungszahlen und Verschleißintensitäten für alle drei Versuchspaarungen unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit oder Feuchte im Kontaktbereich festgestellt.

Mit zunehmender Versuchsdauer wurden für alle drei Paarungen bei Belastungen entsprechend den anfänglichen max. Hertzschen Pressungen zwischen 400 und 500 MPa für NiTi/NiTi und über 280 MPa für Ti/Ti bzw. 350 MPa für Ni/Ni die entstehenden, oxidierten Verschleißteilchen zu oxidischen **Deckschichten** kompaktiert. Bei der Standardnormalkraft von $F_{\text{N}} = 60 \text{ mN}$ und einer Luftfeuchte von $\text{RF} = 50\%$ wurde dieses Verhalten bei Gleitgeschwindigkeiten bis $35 \text{ mm}/\text{s}$ für die Paarung NiTi/NiTi und bei allen gemessenen Geschwindigkeiten für Ni/Ni und Ti/Ti, sowie bei $v_{\text{R}} = 2 \text{ mm}/\text{s}$ unabhängig von der Feuchte im Kontaktbereich für alle drei Paarungen bestimmt.

Blieben die Deckschichten während der tribologischen Beanspruchung **stabil**, so sanken Reibungszahl und lineare Verschleißintensität durch verringerte Adhäsion und Abrasion mit Erreichen eines kritischen Gleitweges in eine **Tieflage**. Dieser tribologische Mechanismus trat für die Paarung NiTi/NiTi bei Normalkräften von $F_{\text{N}} = 60$ bis 90 mN (anfängliche Hertzsche Pressung zu Versuchsbeginn $p_{\text{max}} = 400$ bis 500 MPa), für Ni/Ni von 40 bis 100 mN ($p_{\text{max}} = 740$ bis 1050 MPa) bzw. für Ti/Ti von 20 bis 60 mN ($p_{\text{max}} = 450$ bis 670 MPa) auf. Auch bei Gleitgeschwindigkeiten v_{R} von 2 bis $35 \text{ mm}/\text{s}$ (NiTi/NiTi), 2 bis $20 \text{ mm}/\text{s}$ (Ni/Ni) bzw. 2 bis $10 \text{ mm}/\text{s}$ (Ti/Ti) und Luftfeuchten von 10 bis 90% (NiTi/NiTi und Ni/Ni) bzw. 10 bis 70% (Ti/Ti) sowie in dest. Wasser für NiTi/NiTi wurden stabile Deckschichten gebildet. Bei einer mittleren Luftfeuchte von $\text{RF} = 50\%$ waren die erreichten Reibungszahlen in diesem **stationären Bereich** für die Paarungen NiTi/NiTi und Ti/Ti durch den Kontakt der Ti-Oxid haltigen Oberflächen der Schichtbereiche auf Stift und Scheibe gegeben und stimmten daher mit $\mu_{\text{SB}} = 0,2$ bis $0,3$ annähernd überein. Mit steigender Feuchte kam es jedoch durch die Überlagerung von Oxidations-, Reduktions- und Diffusionseffekten zunehmend zu einer tribologisch induzierten Entmischung der oxidischen Deckschichten der NiTi-Stifte mit der Ausbildung von Inseln aus reinem, metallischem Ni. Als Folge nahm die Reibungszahl im stationären Bereich mit steigender Feuchte zu und stimmte in dest. Wasser mit dem für die Paarung Ni/Ni unter gleichen Versuchsbedingungen gemessenen Wert überein. In trockener Luft mit $\text{RF} = 10\%$ dagegen bildeten sich dünne, homogene Deckschichten ohne Nickelinseln im Kontaktbereich aus, die in Kombination mit der vergleichsweise hohen Härte der NiTi-Legierung sehr geringe Reibungszahlen im stationären Bereich von ca. $0,08$ bei gleichzeitig niedriger lin. Verschleißintensität von ca. $0,005 \mu\text{m}/\text{m}$ bewirkten.

Bei bestimmten Belastungen, Gleitgeschwindigkeiten oder Feuchten wurden die **Deckschichten** für die Paarungen der reinen Metalle während der Versuchsdauer **instabil**.

Bei der Paarung Ni/Ni kam es bei $20 \text{ mN} \leq F_{\text{N}} < 35 \text{ mN}$ bzw. $610 \text{ MPa} \leq p_{\text{max}} < 740 \text{ MPa}$ sowie in dest. Wasser zu einem vollständigen **Abplatzen** der Deckschicht am Stift. Bei den kleinen Normalkräften lag die Ursache in der **Sprödigkeit** des gebildeten Ni-Oxids sowie der schwachen **Kompaktierung** der Abriebpartikel und geringen **Kaltverfestigung** des metallischen Grundmaterials bei diesen geringen Belastungen begründet. Es resultierten erhöhte Abrasion und Adhäsion und somit hohe Reibungszahlen von ca. $0,8$ und eine hohe Verschleißintensität von $0,1 \mu\text{m}/\text{m}$ bis zum Versuchsende. In dest. Wasser war die adhäsionsmin-

dernde und damit trennende Wirkung der Wassermoleküle auf die Abriebteilchen für diesen Effekt verantwortlich. Da die gebildeten Verschleißpartikel aus gleichem Grunde deutlich **feiner** waren als in Luft und die höhere Normalkraft von $F_N = 60$ mN eine Härtezunahme der metallischen Stiftkontaktfläche durch **Kaltverfestigung** ermöglichte, kam es in Kombination mit der Schmierwirkung des dest. Wassers zu einem Poliereffekt und vergleichsweise niedrigeren Reibungszahlen von ca. $\mu_{SB} = 0,65$ und Verschleißintensitäten von ca. $0,04$ $\mu\text{m}/\text{m}$.

Bei **geringen Luftfeuchten** von $RF = 10\%$ wurden die Deckschichten für die Paarungen der reinen Metalle instabiler, da lose Verschleißpartikel die dünnen Deckschichten vermehrt **abrasiv** beanspruchten und aufgrund des abnehmenden Hydroxidanteils die **Sprödigkeit** insbesondere der Ni-Oxidschicht zunahm. Daraus resultierte eine erhöhte Verschleißintensität im stationären Bereich von $0,05$ $\mu\text{m}/\text{m}$ (Ni/Ni) bzw. $0,1$ $\mu\text{m}/\text{m}$ (Ti/Ti). Mit **zunehmender Luftfeuchte** wurde der Anteil an duktilen **Hydroxiden** in den Deckschichten höher, so daß bei $RF = 70\%$ für die Paarung Ni/Ni ein Minimum im lin. Verschleißbetrag von ca. 40% des bei $RF = 10\%$ gemessenen Wertes erreicht wurde. Wurde die Luftfeuchte darüber hinaus auf $RF = 90\%$ erhöht, so nahm der metallische Anteil der Ni-Kontaktflächen deutlich zu, so daß die Verschleißintensität im stationären Bereich mit $0,05$ $\mu\text{m}/\text{m}$ wiederum vergleichsweise hoch blieb. Die Begründung hierfür lag in der adhäsionsmindernden Wirkung der **adsorbierten Wassermoleküle**, die ein leichteres Entfernen der Abriebpartikel aus dem Kontaktbereich bewirkte und eine effektive Kompaktierung verhinderte.

Mit **steigender Belastung** wurden die Deckschichtbereiche für selbstgepaartes Ni durch die zunehmende Kompaktierung der Abriebpartikel und die steigende Härte des beanspruchten Grundmaterials stabiler und glatter, so daß die Reibungszahl im stationären Bereich bis auf 0,6 bei $F_N = 100$ mN und die lin. Verschleißintensität auf ca. $0,03$ bis $0,04$ $\mu\text{m}/\text{m}$ abnahm. Dagegen überstieg die **Dicke** der oxidischen Ti-Deckschichten für $F_N = 65$ bis 100 mN entsprechend $p_{\text{max}} = 670$ bis 770 MPa einen **kritischen Wert** von ca. 1 μm und brach als Folge unter der tribologischen Beanspruchung auf. Die harten, losen Bruchstücke führten zu einer starken Furchung des weicheren Grundmaterials und als Folge zu hohen Reibungszahlen von $0,75$ bis $0,8$ und Verschleißintensitäten von $0,1$ $\mu\text{m}/\text{m}$. Die Begründung für diesen Unterschied zu den Ni-Oxid-Deckschichten lag in der vergleichsweise hohen Oxidationsgeschwindigkeit des Titans im tribologischen Kontakt. Der gleiche Verschleißmechanismus trat bei der Standardnormalkraft von $F_N = 60$ mN bei Gleitgeschwindigkeiten von $v_R = 10$ bis 50 mm/s für Ti/Ti sowie bei $v_R = 20$ bis 50 mm/s für Ni/Ni auf, da die mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit steigenden Kontakttemperaturen eine Beschleunigung der Oxidation der reinen Metalle bewirkten. Da gleichzeitig jedoch die Dicke der Deckschichtbruchstücke im Vergleich zu den bei kleiner Geschwindigkeit $v_R = 2$ mm/s gebildeten Schichten deutlich zunahm, erfolgten die Reibungsvorgänge nur noch **innerhalb** dieser **oxidischen Partikel und Partikelagglomerate**, woraus hohe Reibungszahlen im stationären Bereich von $0,8$ (Ti/Ti) bzw. $0,9$ (Ni/Ni), aber insbesondere für die Paarung Ni/Ni relativ geringe Verschleißintensitäten von $0,005$ $\mu\text{m}/\text{m}$ resultierten. Die Oxidation des Titans wurde auch durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit im Kontaktbereich beschleunigt, wobei die Stabilität der gebildeten Deckschicht zusätzlich durch eine Wasserstoffversprödung vermindert wurde. Aus diesem Grunde wurde der gleiche tribologische Mechanismus mit hohen Reibungszahlen im stationären Bereich bei gleichzeitig verringerter Verschleißintensität für die Paarung Ti/Ti auch in feuchter Luft mit $RF = 70$ bis 90% sowie in dest. Wasser gefunden.

Im Gegensatz zu den selbstgepaarten reinen Metallen wurde für die NiTi/NiTi-Paarung bei maximalen Hertzschen Pressungen oberhalb von 500 MPa (d.h. $F_N = 90$ bis 100 mN) und für hohe Gleitgeschwindigkeiten von 35 bis 50 mm/s der **Metall/Metall-Kontakt** des Einlaufbereiches bis zum Versuchsende **beibehalten**, da die zunehmende Größe der Verschleißpartikel und die langsame Oxidationskinetik der Legierung in beiden Fällen die Ausbildung einer oxidischen Deckschicht im Kontaktbereich verhinderte. Somit kam es durch Adhäsion und Abrasion während der gesamten Versuchsdauer zu hohen Reibungszahlen von ca. 0,8 bis 0,9 und konstant hoher Verschleißintensität von ca. $0,3 \mu\text{m/m}$. Wegen der gegenüber Ni bevorzugten Oxidation des Ti war die metallische Matrix deutlich an Ti verarmt bei gleichzeitiger Ni-Anreicherung. Diese tribologisch induzierte Stöchiometrieänderung des Grundmaterials bewirkte in Kombination mit den bei steigender Belastung oder Gleitgeschwindigkeit um einige K zunehmenden Blitztemperaturen eine Stabilisierung des NiTi-Austenits. Aus diesem Grunde war eine spannungsinduzierte Martensitbildung in diesem Versuchsstadium trotz der Rauheit der Verschleißflächen und der damit lokal hohen, wahren Flächenpressung unwahrscheinlich.

Im **Hochvakuum** waren aufgrund der geringen Anzahl an verfügbaren Gasmolekülen die wahren Kontaktverhältnisse für alle drei Materialpaarungen durch große, metallische Verschleißpartikel und Materialübertrag gekennzeichnet, deren Härte als Folge einer Kaltverfestigung gegenüber den unbeanspruchten Grundmaterialien deutlich erhöht war. Da somit insbesondere die Scheiben stark abrasiv beansprucht wurden und die Adhäsion deutlich höher war als bei Versuchen in Luft, resultierten hohe Reibungszahlen und Verschleißbeträge der Scheiben, jedoch niedrige Verschleißbeträge der Stifte. Die mittlere Reibungszahl im stationären Bereich lag für die Ti/Ti-Paarung aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur und der hohen Sauerstoffaffinität des Ti mit $\mu_{SB} = 0,6$ deutlich unter den Werten der Paarungen NiTi/NiTi ($\mu_{SB} = 1,4$) und Ni/Ni ($\mu_{SB} = 1,2$). Dagegen spiegelten die in der Reihenfolge NiTi/NiTi, Ti/Ti, Ni/Ni zunehmenden linearen und volumetrischen Verschleißbeträge der Scheiben die in gleicher Reihenfolge abnehmenden elastischen Eigenschaften der Grundmaterialien wider.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß für **praktische Anwendungen** die Kontaktflächen von NiTi-Gleitpaaren mit dem Ziel geringer max. Hertzscher Pressungen (unter 400 MPa) dimensioniert und gleichzeitig niedrige Gleitgeschwindigkeiten (unter 10 mm/s) eingestellt werden sollten, um lokale spannungsinduzierte Martensitbildung zu vermeiden und einen tribochemischen Verschleißmechanismus zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften zu ermöglichen. Oberhalb von ca. 500 MPa max. Hertzscher Pressung sowie bei Gleitgeschwindigkeiten über 35 mm/s muß aufgrund des sich einstellenden Metall/Metall-Kontaktes mit hoher Reibungszahl und Verschleißintensität gerechnet werden.

Insbesondere für medizinische Anwendungen von NiTi-Legierungen ist zu beachten, daß im Rahmen dieser Arbeit unabhängig von den Versuchsbedingungen bereits nach kurzer Versuchsdauer nickelhaltige Verschleißpartikel und Kontaktflächen gefunden wurden. Aufgrund der gegenüber Nickel bevorzugten Oxidation des Titans kann es zudem bei tribologischer Beanspruchung von NiTi-Paarungen bei hohen Belastungen (Flächenpressungen über 500 MPa und/oder Gleitgeschwindigkeiten über 35 mm/s) wie auch in Anwesenheit von Wassermolekülen (rel. Luftfeuchte über 30%) zu einer deutlichen Ni-Anreicherung der Kontaktflächen kommen. Als Folge nimmt die Reibungszahl im stationären Bereich zu und gleichzeitig muß mit einer wesentlichen Verschlechterung der Biokompatibilität der reibbeanspruchten Oberflächen gerechnet werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 *J. Mohr, P. Bley, C. Burbaum, U. Wallrabe*: Herstellung von beweglichen Mikrostrukturen mit dem LIGA-Verfahren. *KFK-Nachr.*, 23 (1991) 110-117.
- 2 *P. Bley*: The liga process for fabrication of three-dimensional microscale structures. *Interdisc. Sc. Rev.*, 18 (1993) 267-272.
- 3 *H. Guckel, K.J. Skrobis, J. Klein, T.R. Christenson*: Micromechanics via X-ray assisted processing. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (1994) 2559-2564.
- 4 *W. Menz*: Microsystems. The new technological revolution. *Interdisc. Sc. Rev.*, 18 (1993) 253-258.
- 5 *M. Esashi*: Silicon micromachining and micromechanics. *Wear*, 168 (1993) 181-187.
- 6 *S.S. Moran*: Flexible instruments in minimal access surgery. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): *Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California*, (1994) pp. 411-416.
- 7 *U. Wallrabe, J. Mohr, I. Tesari, K. Wulff*: Power characteristics of 3D-operated microturbines for minimal invasive therapy. In: *Proc. 9th Int. Workshop on Micro Electromechanical Systems, IEEE 96CH35856, San Diego*, (1996) pp. 462-466.
- 8 *K.-H. Zum Gahr*: Microtribology. *Interdisc. Sc. Rev.*, 18 (1993) 259-266.
- 9 *R. Kaneko, S. Umemura, M. Hirano, Y. Andoh, T. Miyamoto, S. Fukui*: Recent progress in microtribology. *Wear*, 200 (1996) 296-304.
- 10 *Y. Furuya*: Intelligent material design using shape memory alloy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 360 (1995) 519-525.
- 11 *J.A. Shaw, S. Kyriakides*: Thermomechanical aspects of NiTi. *J. of the Mech. and Phys. of Sol.*, 43 (1995) 1243-1281.
- 12 *W.J. Buehler, F.E. Wang*: A summary of recent research on the NITINOL alloys and their potential applications in ocean engineering. *Ocean Engng.*, 1 (1968) 105-120.
- 13 *L. O'Connor*: Memory alloys remember two shapes. *Mech. Eng., CODEN: MEENAH, ISSN: 0025-6501*, 117 (1995) 78-80.
- 14 *M. Meuris, E. Hornbogen*: Das Trainieren von Legierungen mit Formgedächtnis. *Prakt. Met. Sonderbd.*, 22 (1991) 393-402.
- 15 *F. Baumgart, J. Jorde, H.-G. Reiß*: Memory-Legierungen - Eigenschaften, phänomenologische Theorie und Anwendungen. *Tech. Mitt. Krupp - Forsch. Ber.*, 34 (1976) 1-16.
- 16 *G. Kubla, M. Mertmann, D. Treppmann*: Legierungen mit Formgedächtnis - Entwicklungsstand und Perspektiven in Deutschland. *Metall*, 49 (1995) 180-186.
- 17 *H. Kloß*: Marketing und Schutzrechtssituation für Legierungen mit Formgedächtnis. *Metall*, 49 (1995) 246-251.
- 18 *K. Otsuka, K. Shimizu*: Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. *Int. Met. Rev.*, 31 (1986) 93-114.

- 19 *P. Dario, R. Valleggi, M. Pardini, A. Sabatini*: A miniature device for medical intracavitary interventio. In: Proc. Micro Electro Mechanical Systems. Nara (Japan), (1991) pp. 171-175.
- 20 *T.W. Duerig, K.N. Melton*: Designing with the shape memory effect. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 9 (1989) 581-595.
- 21 *P. Filip, K. Mazanec*: Influence of work hardening on the reactive stress in a TiNi shape memory alloy. Mat. Sc. and Eng., A174 (1994) L41-L43.
- 22 *H. Kloß*: Dämpfungsverhalten martensitisch umwandelnder Legierungen. Metall, 49 (1995) 173-179.
- 23 *T. Haas*: Laserstrahl-Schweißen von NiTi-Formgedächtnislegierungen. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1996) und FZK-Bericht (FZKA 5709), (1996).
- 24 *P. Donner, E. Hornbogen, Y. Zhang*: Experimentelle Methoden zur Charakterisierung des Umwandlungsverlaufes in Legierungen mit Formgedächtnis. Metall, 44 (1990) 444-449.
- 25 *T.W. Duerig, R. Zadno*: An engineer's perspective of pseudoelasticity. In: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel et al. (eds.): Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, Boston, (1990) pp. 369-393.
- 26 *C.M. Wayman, T.W. Duerig*: An introduction to martensite and shape memory. In: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel et al. (eds.): Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, Boston, (1990) pp. 3-20.
- 27 *P. Tautzenberger*: Superelastisches Verhalten von Formgedächtnis-Legierungen. Blech Rohre Profile, 38 (1991) 782-786.
- 28 *S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki*: Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at%Ni alloy. Scripta Met., 15 (1981) 287-292.
- 29 *E. Hornbogen*: Reversibility and hysteresis of martensitic transformations. Phys. Stat. Sol. B, 172 (1992) 161-172.
- 30 *J. Van Humbreeck, J. Cederstrom*: The present state of shape memory materials and barriers still to overcome. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 1-6.
- 31 *J. Beyer*: Recent advances in the martensitic transformations of Ti-Ni alloys. J. de Physique, C2 (1995) 433-442.
- 32 *C.M. Jackson, H.J. Wagner, R.J. Wasilewski*: 55-Nitinol - the alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties, and applications. A report. National Aeronautics and Space Administration NASA, NASA-SP 5110, Washington D.C., (1972).
- 33 *D. Stöckel*: Superelastische Nickel-Titan-Legierungen. Eigenschaften und Anwendung. Metall, 47 (1993) 728-733.
- 34 *G. Bensmann, F. Baumgart, J. Hartwig*: Untersuchungen der Memory-Legierung Nickel-Titan und Überlegungen zu ihrer Anwendung in der Medizin. Tech. Mitt. Krupp, Forsch.-Ber., 37 (1979) 21-30.

- 35 *H. Holleck, S. Kirchner, E. Quandt, P. Schlossmacher*: Preparation and characterization of TiNi SMA thin films. In: Proc. Actuator '94, Bremen, 15.-17.6.94. Bremen, (1994) pp. 361-364.
- 36 *E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schloßmacher, A. Skokan, K.D. Skrobanek*: Sputter deposition of TiNi, TiNiPd and TiPd films displaying the two-way shape memory effect. Sensors and Actuators, A53 (1996) 434-439.
- 37 *K.D. Skrobanek, A. Schüßler*: Strukturierung von NiTi-Formgedächtnislegierungen. Laser Magazin, 2 (1994) 59-63.
- 38 *M. Kohl, E. Quandt, A. Schüßler, R. Trapp*: Characterization of NiTi shape memory microdevices produced by microstructuring of etched sheets or sputter deposited films. In: Proc. Actuator 15.-17.6.1994. Bremen, (1994) pp. 317-320.
- 39 *G. Lensch, J. Eggersglüß, A. Fischer, M. Päßler*: Mikrolaserbearbeitung in der Medizintechnik. F&M, 103 (1995) 50-54.
- 40 *T. Saburi, T. Tatsumi, S. Nenno*: Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys. J. de Physique, C4, 12 (1982) 261-266.
- 41 *K.N. Melton*: Ni-Ti based shape memory alloys. In: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel (eds.): Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, Boston, (1990) pp. 21-35.
- 42 *D. Stöckel*: Eigenschaften von NITINOL-Werkstoffen. Firmenschrift EUROflex G. Rau GmbH, Pforzheim, (1997).
- 43 *J.L. Murray*: Ni-Ti (nickel-titanium). In: P. Nash (ed.): Phase diagrams of binary nickel alloys. ASM Intern., (1991) pp. 342-355.
- 44 *W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley*: Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. J. Appl. Phys., 34 (1963) 1475-1477.
- 45 *C.S. Zhang, Y.Q. Wang, J.X. Cheng, C.L. Zhao*: Pseudoelasticity of near-equiatomic Ni-Ti shape memory alloys. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 383-388.
- 46 *D.M. Poole, W. Hume-Rothery*: The equilibrium diagram of the system nickel-titanium. J. of the Institute of Metals, 83 (1954-55) 473-480.
- 47 *Q. Chen, X.F. Wu, T. Ko*: The effects of Ti_3Ni_4 precipitates on the R-phase transformation. Scripta Met. et Mat., 29 (1993) 49-53.
- 48 *D.Y. Li, X.F. Wu, T. Ko*: The effect of stress on soft modes for the phase transformation in a Ti-Ni alloy. II. Effects of ageing and thermal cycling on the phase transformation. Phil. Mag., 63A (1991) 603-616.
- 49 *D. Goldstein, L. Kabacoff, J. Tydings*: Stress effects on Nitinol phase transformations. J. Met., 3 (1987) 19-26.
- 50 *J.L. McNichols, Jr. and P.C. Brookes, J.S. Cory*: NiTi fatigue behavior. J. Appl. Phys., 52 (1981) 7442-7444.

- 51 *H. Zimmermann*: Ermüdungsverhalten einer lasergeschweißten pseudoelastischen NiTi-Legierung unter Biegebeanspruchung. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*, 28 (1997) 82-87.
- 52 *R. Plietsch*: Makroskopische und mikroskopische Phänomene im Ermüdungsverhalten einer pseudoelastischen NiTi-Formgedächtnislegierung unter mechanischer Wechselbeanspruchung. Dissertation, Universität Darmstadt, (1997) und FZK-Bericht (FZKA 5913), (1997).
- 53 *G.J. Monkman*: Programmable shape retention. In: *Proc. Actuator '94*, 15.-17.6.94. Bremen, (1994) pp. 341-347.
- 54 *H.C. Lin, S.K. Wu, M.T. Yeh*: Damping characteristics of TiNi shape memory alloys. *Met. Trans.*, 24A (1993) 2189-2194.
- 55 *D.E. Hodgson, R.C. Krumme*: Damping in structural applications. In: *A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94*, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 371-376.
- 56 *E.J. Graesser, F.A. Cozzarelli*: Shape memory alloys as new materials for aseismic isolation. *J. Eng. Mech.*, 117 (1991) 2590-2608.
- 57 *Q. Chen, C. Levy*: Smart damping treatment for flexible structure. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 360 (1995) 527-532.
- 58 *L.M. Schetky, C. Liang, C.A. Rogers*: Hybrid composite materials using shape memory alloy actuators to provide vibration and acoustic control. *SPIE*, 2190 (1994) 422-433.
- 59 *R.S. Dutta, K. Madangopal, H.S. Gadiyar, S. Banerjee*: Corrosion behavior of Ni-Ti shape memory alloy. *Metallic Corrosion*, (1990) 112-119.
- 60 *R.H. Richman*: Deformation-induced martensite and resistance to cavitation erosion. In: *Proc. Icomat*, (1995) pp. 1-10.
- 61 *R.H. Richman, C.A. Zimmerly, O.T. Inal, D.W. Hodgson, A.S. Rao*: Erosion behavior of Ni-Ti as cladding on steel. In: *A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94*, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 175-180.
- 62 *A. Melzer, D. Stöckel*: Performance improvement of surgical instrumentation through the use of Ni-Ti materials. In: *A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94*, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 401-409.
- 63 *G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada*: Corrosion properties of NiTi shape memory alloys. *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, 9 (1989) 237-243.
- 64 *Y. Abiko, R. Sachdeva, K. Endo, Y. Araki, T. Kaku, H. Ohnu*: Corrosion resistance and biological evaluation of Ni-Ti alloys with varied surface texture. In: *A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94*, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 203-208.
- 65 *S.A. Shabalovskaya*: Biological aspects of TiNi alloy surfaces. *J. de Physique, IV, Colloque C8*, 5 (1995) 1199 -1204.
- 66 *A. W. Anson*: Development of a nickel-titanium shape memory alloy bone repair staple and other in vivo orthopedic and cardiovascular devices. *Eur. Space Agency (spec. Publ.)*, ESA-SP-364 (1994) 73-77.

- 67 *J. Haasters, G. v.Salis-Solio, G. Bensmann*: The use of Ni-Ti as an implant material in orthopedics. In: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel (eds.): Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, Boston, (1990) pp. 426-444.
- 68 *M. Assad, L.'H. Yahia, E.A. DesRosiers, S. Lombardi, C.H. Rivard*: Cyto-compatibility testing of NiTi. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 215-220.
- 69 *S. Shabalovskaya, J. Cunnick, J. Anderegg, B. Harmon, R. Sachdeva*: Preliminary data on in vitro study of proliferative rat spleen cell response to Ni-Ti surfaces characterized using ESCA analysis. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 209-214.
- 70 *J.E. Bramfitt, R.L. Hess*: A novel heat activated recoverable temporary stent (harts system). In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 435-442.
- 71 *T.W. Duerig, A.R. Pelton, D. Stöckel*: The use of superelasticity in medicine. Metall, 50 (1996) 569-574.
- 72 *D. Stöckel*: Gefäßprothesen aus Nickel-Titan-Legierungen. In: Proc. DGM-Hauptversammlung, 6.-9.6.1995. Bochum, (1995) S. 128.
- 73 *P.E. Thoma, Y. Ivshin, K.D. Schachner*: The interactive response of SMA springs which control the position of dampers in personal environmentsTM, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 360 (1995) 507-512.
- 74 *Y.Q. Wang, X.Y. He, C.S. Zhang, L.C. Zhao, Y.N. Wang, Y. Wang*: Two automobile applications using Ni-Ti shape memory alloys. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 265-270.
- 75 *P. Dario, R. Valleggi, M.C. Carrozza, M.C. Montesi, M. Cocco*: Microactuators for microrobots: a critical survey. J. Micromech. Microeng., 2 (1992) 141-157.
- 76 *N. Jost*: Model of a robot made of a shape memory alloy. Forsch. Ingenieurwes., 58 (1992) 46-49.
- 77 *K. Kuribayashi, T. Taniguchi*: Micron sized arm using reversible TiNi alloy thin film actuators. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 276 (1992) 167-176.
- 78 *M. Kohl, K.D. Skrobanek, A. Schüßler, M. Teschner*: Stress optimised integrated linear actuators with shape memory effect. In: Proc. Actuator '96, Bremen, (1996) pp. 366-369.
- 79 *M. Kohl, K.D. Skrobanek*: Linear microactuators based on the shape memory effect. In: Proc. Transducers '97, Chicago, (1997) pp. 785-788.
- 80 *J. Hesselbach, R. Pittschellis*: Formgedächtnisaktoren in der Handhabungstechnik. In: Proc. DGM-Hauptversammlung, 6.-9.6.1995. Bochum, (1995) S. 128.
- 81 *J. Krämer, R. Renz*: Neues Werkzeug-Präzisionsspannsystem. VDI-Z-Special Werkzeuge, 9 (1993) 9-17.

- 82 *M. Schlegl*: NiTi-Formgedächtnislegierungen unter zyklischer Beanspruchung im pseudoelastischen Zustand - Anwendungen aus dem Automobilbau. In: Proc. DGM-Hauptversammlung, 6.-9.6.1995. Bochum, (1995) S. 130-131.
- 83 *J.D. Chute, D.W. Hodgson*: Eyeglass frames and SMA - the challenge and the product. In: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel (eds.): Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, Boston, (1990) pp. 420-425.
- 84 *B.V. Finander, Y. Liu*: Characterization of the unloading forces of NiTi orthodontic archwires. In: A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig (eds.): Proc. SMST-94, 7.-10.3.94. California, (1994) pp. 151-156.
- 85 *R. Sachdeva, S. Miyazaki*: Application of shape memory nickel-titanium alloys to orthodontics. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 9 (1989) 605-610.
- 86 *G. Bensmann, G. von Salis-Soglio*: Distanzstücke aus Nickeltitan für die partielle Wirbelsäulenversteifung. Tech. Mitt. Krupp - Forsch.-Ber., 42 (1984) 25-38.
- 87 *G. Freiherr von Salis-Soglio*: Die Memory-Spondylodese an der Lendenwirbelsäule - Ergebnisse nach 76 Operationen. Ortho 2, 127 (1989) 191-196.
- 88 *A. Guber, W. Menz*: MINOP - Entwicklung eines miniaturisierten neuro-endoskopischen Operationssystems. FZK Nachrichten, 27 (1995) 155-164.
- 89 *R. Hedderick*: Mini-Zange für Gehirnoperationen. Entwicklung eines flexiblen miniaturisierten neuroendoskopischen Operationssystems. Presseinformation FZK, 30 (1995).
- 90 *A. Guber, N. Giordano, M. Loser, R. Moryson, A. Schüssler, P. Wieneke*: Miniaturized surgical instruments made from nickel-titanium alloys for use in endoscopic neurosurgery. In: Proc. Micro Materials, (1997) p. 479.
- 91 *N.N.*: CD Römpp Chemie Lexikon - Vers. 1.0. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995).
- 92 *H. Remy*: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, (1973).
- 93 *E. Rabinowicz*: Lubrication of metal surfaces by oxide films. ASLE Trans., 10 (1967) 400-497.
- 94 *W. Foerst*: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Urban&Schwarzenberg, München, (1960).
- 95 *O. Kubaschewski, G.E. Hopkins*: Oxidation of metals and alloys. Butterworths, London, (1962).
- 96 *E.A. Gulbransen, K.F. Andrew*: The kinetics of oxidation of high purity nickel. J. of the Electrochem. Society, 101 (1954) 128-140.
- 97 *H.F. Hildebrand, A. Ralison, I. Floquet, P. Rocher, J. Breme, E. Eisenbarth*: Biokompatibilität metallischer und keramischer Werkstoffe aus biologischer Sicht. In: J. Breme: Werkstoffe für die Medizintechnik. DGM-Informationsgesellschaft, Bad Nauheim, (1996) S. 91-98.

- 98 *H. Sibun*: Titan und Titanlegierungen- vom Rohstoff bis zum Halbfertigfabrikat. In: M. Peters, C. Leyens, J. Kumpfert (Hrsg.): Titan und Titanlegierungen. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1996) S. 29-48.
- 99 *O. Rüdiger, H.v. Kann, W. Knorr*: Titan, seine Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Tech. Mitt. Krupp, 13 (1955) 23-38.
- 100 *H. Krause*: Einfluß tribochemischer Reaktionen auf den Reibungs- und Abnutzungsvorgang von Titan. Schmierungstechnik, 3 (1972) 4-10.
- 101 *F.D. Rosi, C.A. Dube, B.H. Alexander*: Mechanism of plastic flow in titanium. J. of Metals, 2 (1952) 145-146.
- 102 *M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, C. Leyens*: Titan und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge, Eigenschaften. In: M. Peters, C. Leyens, J. Kumpfert (Hrsg.): Titan und Titanlegierungen. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1996) S. 3-28.
- 103 *R.B. Waterhouse, M.H. Wharton*: Titanium and tribology. Industrial Lubrication and Tribology, 1 (1974) 20-23.
- 104 *S.R. Seagle*: Titanium elastic properties and applications. In: Titanium Development Association, Access. Nb.: 89(12):72-634, Conf.: Titanium 1986 - products and applications. Vol. 1, Oct. 86, San Francisco, (1987) pp. 523-531.
- 105 *H. Krause, J. Scholten*: Wear of titanium and titanium alloys under conditions of rolling stress. J. of Lubrication Tech., 100 (1978) 199-207.
- 106 *N. N.*: Goodfellow-Katalog 1995/1996. Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, (1995).
- 107 *E.A. Anderson, D.C. Jillson, S.R. Dunbar*: Deformation mechanisms in alpha titanium. Trans. of the Am. Inst. of Mining and Metall. Eng., New York, 197 (1953) 1191-1197.
- 108 *J.W. Jones, J.J. Wert*: The effects of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium. Wear, 29 (1974) 363-377.
- 109 *M.N. Gardos*: The effect of anion vacancies on the tribological properties of Rutile (TiO_{2-x}). Trib. Trans., 31 (1988) 427-326.
- 110 *T. Hurlen*: Oxidation of titanium. J. of the Inst. of Met., 89 (1960-61) 128-136.
- 111 *M.N. Gardos*: The tribooxidative behavior of rutile-forming substrates. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 140 (1989) 325-338.
- 112 *J.L. Gilbert, C.A. Buckley, E.P. Lautenschlager*: Titanium oxide film fracture and repassivation: The effect of potential, ph and aeration. In: S.A. Brown, J.E. Lemons (eds.): Medical applications of titanium and it's alloys. The material and biological issues. ASTM (STP 1272) 04-012720-54, USA, (1996) S. 198-215.
- 113 *R.C. Bill*: Fretting wear of iron, nickel, and titanium under varied environmental conditions. In: K.C. Ludema, W.A. Glaeser, S.K. Rhee (eds.): Wear of Materials 1979, ASME, New York, (1979) pp. 356-370.
- 114 *H. Worch, D. Scharnweber*: Biologisierte Grenzschichten auf Titanimplantaten. In: J. Breime: Werkstoffe für die Medizintechnik. DGM-Informationsgesellschaft, Bad Nauheim, (1996) S. 111.

- 115 *T.K. Sham, M.S. Lazarus*: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO₂ (Rutile) surfaces. *Chem. Phys. Letters*, 68 (1979) 426-432.
- 116 *R.L. Kurtz, V.E. Henrich*: Chemisorption of H₂O on the surface of Ti₂O₃: Role of d electrons and ligand geometry. *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 6682-6689.
- 117 *P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles*: Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen. *J. of The Am. Cer. Soc.*, 49 (1966) 180-183.
- 118 *K. Nocke, D. Scharnweber, S. Rößler, H. Worch*: Untersuchung von modifizierten Titanoxidschichten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie. In: J. Breme: *Werkstoffe für die Medizintechnik*. DGM-Informationsgesellschaft, Bad Nauheim, (1996) S. 117-122.
- 119 *P. Kovacs, J.A. Davidson*: Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys. In: S.A. Brown, J.E. Lemons (eds.): *Medical applications of titanium and its alloys. The material and biological issues*. ASTM (STP 1272) 04-012720-54, USA, (1996) S. 163-177.
- 120 *A. Hoffmann, Y. Zhou, L. Groh, J. Breme*: Optimierte Hydroxylapatitbeschichtungen auf Titanimplantaten. In: J. Breme: *Werkstoffe für die Medizintechnik*. DGM-Informationsgesellschaft, Bad Nauheim, (1996) S. 105.
- 121 *M.A. Imam, A.C. Fraker*: Titanium alloys as implant materials. In: S.A. Brown, J.E. Lemons (eds.): *Medical applications of titanium and its alloys. The material and biological issues*. ASTM (STP 1272) 04-012720-54, USA, (1996) S. 3-16.
- 122 *U. Zwicker, U. Holzwarth*: Production of materials with low elastic modulus by sintering of titanium alloys. In: H.E. Exner, V. Schuhmacher (eds.): *Proc. 1th European conference on advanced materials and processes Euromat '89, Vol. 2: High-technology applications interfaces and related topics*. (1989) pp. 755-760.
- 123 *B.P. Bannon, E.E. Mild*: Titanium alloys for biomaterial application - an overview. In: H.A. Luckey and F. Kubli (eds.): *Titanium alloys in surgical implants*. ASTM STP 796, Philadelphia, (1983) pp. 7-15.
- 124 *F.A. Nichols*: What is tribology, anyway? *MRS Bull.*, 16 (1991) 30-32.
- 125 *K.-H. Zum Gahr*: *Microstructure and wear of materials*. Elsevier, Amsterdam, (1987).
- 126 DIN 50323: *Tribologie. Begriffe*. Beuth Verlag, Berlin, (1988).
- 127 *K.-H. Zum Gahr*: *Tribologie: Reibung-Verschleiß-Schmierung*. *Naturwiss.*, 72 (1985) 260-267.
- 128 DIN 50320: *Verschleiß. Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes*. Beuth Verlag, Berlin, (1979).
- 129 *K.-H. Zum Gahr*: *Grundlagen des Verschleißes*. VDI-Bericht Nr. 600.3, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1987) S. 29-56.
- 130 *K.-H. Zum Gahr*: *Verschleiß von Metallen, Keramiken und Polymeren im Vergleich*. In: K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, Vortragstexte eines DGM-Symposiums*. DGM-Informationsgesellschaft m.b.H., Oberursel, (1990) S. 77-94.

- 131 DIN 53375: Prüfung von Kunststoff-Folien. Bestimmung des Reibungsverhaltens. Beuth Verlag, Berlin, (1986).
- 132 *E. Hornbogen*: Werkstoffeigenschaften und Verschleiß. *Metall*, 34 (1980) 1079-1086.
- 133 *E. Hornbogen*: Trockene Reibung. In: K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen. DGM-Informationsgesellschaft m.b.H., Oberursel, (1990) S. 49-64.
- 134 *D. Landheer, A.W.J. de Gee*: Adhesion, friction and wear. *MRS Bull.*, 16 (1991) 36-40.
- 135 *M.E. Sikorski*: Correlation of the coefficient of adhesion with various physical and mechanical properties of metals. *Trans. ASME*, 85D (1963) 279-285.
- 136 *K.-H. Zum Gahr*: Formation of wear debris by the abrasion of ductile metals. *Wear*, 74 (1981) 353-373.
- 137 *K.-H. Zum Gahr*: Modelling of two-body abrasive wear. *Wear*, 124 (1988) 87-103.
- 138 *P.L. Ko, G. Knowles, H. Vaughan*: Friction characteristics and the wear process of metal pairs in uni-directional sliding. *Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama*, (1995) 27.
- 139 *J.-J. Liu, Y.-S. Ma, B.-L. Zhu, Y.-W. Zhao, X.-S. Zhang, P.-Y. Zhang*: A tribological approach to the role of oxide film: oxide coating on steel surface and their interaction with additives of lubricating oil. *Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama*, (1995) 5.
- 140 *J.K. Appeldoorn, I.B. Goldman, F.F. Tao*: Corrosive wear by atmospheric oxygen and moisture. *ASLE Trans.*, 12 (1969) 140-150.
- 141 *H. Goto, M. Ashida*: The influence of oxygen and water vapour on the friction and wear of an aluminium alloy under fretting conditions. *Wear*, (1987) 141-155.
- 142 *P.L. Hurricks*: The mechanism of fretting - a review. *Wear*, 15 (1970) 389-409.
- 143 *J.-F. Carton, A.-B. Vannes, L. Vincent*: Basis of a coating choice methodology in fretting. *Wear*, 185 (1995) 47-57.
- 144 *M. Godet*: Third bodies in tribology. *Wear*, 136 (1990) 29-45.
- 145 DIN 50321: Verschleiß-Meßgrößen. Beuth Verlag, Berlin, (1979).
- 146 DIN 50324: Tribologie. Prüfung von Reibung und Verschleiß. Modellversuche bei Festkörpergleitreibung (Kugel-Scheibe-Prüfsystem). Beuth Verlag, Berlin, (1992).
- 147 *U. Beerschwinger, T. Albrecht, D. Mathieson, R. L. Reuben, S. J. Yang*: Wear at microscopic scales and light loads for MEMS applications. *Wear*, 181 (1995) 426-435.
- 148 *K.H. Kloos*: Technische Verschleißvorgänge in tribologischen Systemen und deren Simulation. In: K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen. DGM-Informationsgesellschaft m.b.H., Oberursel, (1990) S. 29-48.
- 149 *O. Marti*: Nanotribology: friction on a nanometer scale. *Phys. Scr.*, T49 (1993) 599-604.
- 150 *S. Miyake*: Potential applications of hard, lubricating coatings to modern triboelements. *Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama*, (1995) 86.

- 151 *N.V. Gitis*: Microtribology of a magnetic head-disk interface. Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama, (1995) 464.
- 152 *T. Honda, Y. Iwai*: Fundamental properties of friction and wear in sliding under light load and low displacement. Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama, (1995) 30.
- 153 *R. Kaneko*: Microtribology today and tomorrow. *Wear*, 168 (1993) 1-5.
- 154 *M. BellIn*: Triboscopy: A new quantitative tool for microtribology. *Wear*, 168 (1993) 7-12.
- 155 *Y.N. Liang, S.Z. Li, Y.B. Jin, W. Jin, S. Li*: Wear behavior of a TiNi alloy. *Wear*, 198 (1996) 236-241.
- 156 *S. Miyake*: Influence of super-elasticity on friction for TiNi alloy. *Jap. J. of Tribology*, 37 (1992) 497-509.
- 157 *J. Singh, A. T. Alpas*: Dry sliding wear mechanisms in a Ti50Ni47Fe3 intermetallic alloy. *Wear*, 181 (1995) 302-311.
- 158 *P. Clayton*: Tribological behavior of a titanium-nickel alloy. *Wear*, 162 (1993) 202-210.
- 159 *D. Y. Li*: Wear behaviour of TiNi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 34 (1996) 195-200.
- 160 *J. Jin, H. Wang*: Wear resistance of Ni-Ti alloy. *Acta Met. Sin. (Engl. Ed.)*, 1A (1988) 76-81.
- 161 *F.H. Stott, D.S. Lin, G.C. Wood, C.W. Stevenson*: The tribological behaviour of nickel and nickel-chromium-alloys at temperatures from 20°C to 800°C. *Wear*, 36 (1976) 147-172.
- 162 *M.M. Hamdy, R.B. Waterhouse*: The fretting wear of Ti-6Al-4V and aged Inconel 718 at elevated temperatures. *Wear*, 71 (1981) 237-248.
- 163 *J. Jiang, F.H. Stott, M.M. Stack*: The effect of partial pressure of oxygen on the tribological behaviour of a nickel-based alloy, N80A, at elevated temperatures. *Wear*, 203-204 (1997) 615-625.
- 164 *H.G. Feller, R. Klinger*: Über den Einfluß der Bindungsenergie auf das tribologische Verhalten von Reinmetallen. *Metall*, 39 (1985) 431-435.
- 165 *A. Fischer*: Korngleit- und Gleitverschleiß metallischer Werkstoffe bei erhöhten Temperaturen. In: K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. DGM -Informationsgesellschaft m.b.H., Oberursel, (1990) S. 265-277.
- 166 *N. Soda, T. Sasada*: Mechanism of lubrication by surrounding gas molecules in adhesive wear. In: W.A. Glaeser, K.C. Ludema, S.K. Rhee (eds.): *Wear of materials 1977*. ASME, New York, (1977) 47-54.
- 167 *D.H. Buckley*: The influence of various physical properties of metals on their friction and wear behavior in vacuum. *Met. Eng. Quart.*, 7 (1967) 44-53.
- 168 *F.P. Bowden, F.R.S. Childs, T.H.C. Childs*: The friction and deformation of clean metals at very low temperature. *Proc. Roy. Soc. A*, 312 (1969) 451-466.

- 169 *H. Goto, D.H. Buckley*: The influence of water vapour in air on the friction behaviour of pure metals during fretting. *Trib. Int.*, Oxford, 18 (1985) 237-245.
- 170 *A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, T. Bacci*: Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy. *Wear*, 208 (1997) 105-112.
- 171 *K.G. Budinski*: Tribological properties of titanium. *Wear*, 151 (1991) 203-217.
- 172 *T.S. Eyre, H. Alsalim*: Effect of boronising on adhesive wear of titanium alloys. In: W.A. Glaeser, K.C. Ludema, S.K. Rhee (eds.): *Wear of Materials 1977*. ASME, New York, (1977) pp. 344-349.
- 173 *S.R. Nutt, A.W. Ruff*: A study of the friction and wear behavior of titanium under dry sliding conditions. In: K.C. Ludema, W.A. Glaeser, S.K. Rhee (eds.): *Wear of Materials 1983*, ASME, New York, (1983) pp. 426-433.
- 174 *S.A. Brown, J.S. Kawalec, A.C. Montague, K. Merritt, J.H. Payer*: Effects of material combination, surface treatment, and environment on fretting corrosion of Ti-6Al-4V. In: S.A. Brown, J.E. Lemons (eds.): *Medical applications of titanium and its alloys. The material and biological issues*. ASTM (STP 1272) 04-012720-54, USA, (1996) pp. 231-238.
- 175 *R.P. Steijn*: Friction and wear of rutile single crystals. *ASLE Trans.*, 12 (1969) 21-33.
- 176 *L.C. Wu, J.E. Greene*: Mechanisms of the reactive- and chemical-sputter deposition of TiO₂ from Ti and TiC targets in mixed Ar+O₂ discharges. *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 4966-4971.
- 177 *M. Woydt*: Werkstoffkonzepte für den Trockenlauf. *Trib. u. Schmierungstechn.*, 44 (1997) 14-19.
- 178 *M.N. Gardos, H.-S. Hong, W.O. Winer*: The effect of anion vacancies on the tribological properties of rutile (TiO_{2-x}), part II: experimental evidence. *Trib. Trans.*, 22 (1990) 209-220.
- 179 *M. Rohde, A. Schüssler*: Zum Einfluß thermophysikalischer Eigenschaften auf das Schaltverhalten von laserstrukturierten Mikroaktoren aus NiTi. In: *Proc. DGM-Hauptversammlung, 6.-9.6.1995*. Bochum, (1995) S. 8.
- 180 *N. N.*: Properties of Tinel superelastic alloys. Firmenschrift NDC Nitinol Devices & Components, Fremont, California, USA, (1994).
- 181 *H. Opitz, W. Dude*: Allgemeine Werkstoffprüfung für Ingenieurschulen. Fachbuchverlag, Leipzig, (1968).
- 182 *K. Escher, M. Hühner*: Metallographical preparation of NiTi shape memory alloys. *Pract. Met.*, 27 (1990) 231-235.
- 183 *G. Petzow*: Metallographisches Ätzen. Gebrüder Borntraeger-Verlag, Berlin, (1976).
- 184 *E. Macherauch*: Praktikum in Werkstoffkunde. Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig, (1987).
- 185 DIN 50133: Härteprüfung nach Vickers. Prüfkraftbereich: 1,96 bis 49 N (Kleinlastbereich). Beuth Verlag, Berlin, (1972).

- 186 VDI/VDE 2616: Härteprüfung an metallischen Werkstoffen. Beuth Verlag, Berlin, (1991).
- 187 *H.-H. Behncke*: Kraft-Eindringtiefen-Verfahren. Wie vergleichbar sind Härtewerte? VDI Berichte, 1194 (1995) 33-46.
- 188 *N. N.*: Härtemessung H100. Firmenschrift Fa. Helmut Fischer GmbH & Co., Sindelfingen, (1996).
- 189 *M.F. Doerner, W.D. Nix*: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. J. Mater. Res., 1 (1986) 601-609.
- 190 *S.R.J. Saunders*: Meßmethoden in der Oberflächentechnik. HTM, 48 (1993) 288-295.
- 191 *W. Weiler, H.-H. Behncke*: Anforderungen an Eindringkörper für die Universalhärteprüfung. Materialprüfung, 32 (1990) 301-303.
- 192 *J. Gubicza, A. Juhasz, J. Lendvai*: A new method for hardness determination from depth sensing indentation tests. J. Mater. Res., 11 (1996) 2964-2967.
- 193 *W. Beitz, K.-H. Küttner*: Dubbel. Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer Verlag, Berlin, (1990).
- 194 *M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler*: Oberflächenphysik des Festkörpers. Teubner-Verlag, Stuttgart, (1991).
- 195 *C.N. Sayers, N.R. Armstrong*: X-Ray photoelectron spectroscopy of TiO₂ and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials: surface compositional changes of the TiO₂ electrode during photoelectrolysis. Surface Science, 77 (1978) 301-320.
- 196 *Y.-W. Chung*: Surface diagnostic techniques commonly used in tribological studies. In: Y.-W. Chung, A.M. Homola, G. Bryan Street (eds.): Surface science investigations in tribology. ACS Symposium Series 485, American Chemical Society, Washington, (1992) pp. 2-14.
- 197 *A.R. Gozález-Elipe, G. Munuera, J.P. Espinos*: Compositional changes induced by 3,5 keV Ar⁺ ion bombardment in Ni-Ti oxide systems. A comparative study. Surface Science, 220 (1989) 368-380.
- 198 *H. Hantsche*: Zum Einsatz von Oberflächenanalysenverfahren zur Untersuchung von tribologisch beanspruchten Werkstoffoberflächen. In: K.-H. Zum Gahr (Hrsg.): Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen. DGM-Informationsgesellschaft m.b.H., Oberursel (1990) S. 15-28.
- 199 *H. Schneider, E. Nold*: Zur Problematik der quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in dünnen TiN-Schichten unter Verwendung der Augerelektronenspektroskopie. In: G. Kraft (ed.): Analysis of Non-Metals in Metals. Walter de Gruyter & Co, Berlin, (1981) pp. 413-422.
- 200 *C. Adelhelm, E. Nold*: Prinzipien und Anwendungen der Augerelektronenspektroskopie. In: J. Goschnick, J. Schuricht (Hrsg.): Praktische Oberflächenanalytik. Wissenschaftliche Berichte FZK Nr. FZKA 5691, Karlsruhe, (1995) S. 107-115.

- 201 *C.D. Wagner, D.M. Bickham*: NIST. Standard reference database 20. X-Ray Photoel. Spectr. Database V. 1.0, Nat. Inst. of Standards and Technology, Gaithersburg, (1989).
- 202 *M.C. Asensio*: The growth of thin Ti and TiO_x films on Pt (111): morphology and oxidation states. *Surface Science*, 273 (1992) 31-39.
- 203 *R.N.S. Sodhi, A. Weninger, J.E. Davies, K. Sreenivas*: X-ray photoelectron spectroscopic comparison of sputtered Ti, Ti6Al4V, and passivated bulk metals for use in cell culture techniques. *J. Vac. Sci. Technol.*, A9 (1991) 1329-1333.
- 204 *M. Shirkhazadeh*: XRD and XPS characterization of superplastic TiO₂ coatings prepared on Ti6Al4V surgical alloy by an electrochemical method. *J. of Mat. Sc.: Materials in Medicine*, 6 (1995) 206-210.
- 205 *F. Vollertsen, S. Vogler*: *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*. Carl Hanser Verlag, München, (1989).
- 206 *G.A. Salischev, O.R. Valiakhmetov, R.M. Galeev, S.P. Malysheva*: Deformation of submicrocrystalline structure in titanium during plastic deformation and its effect on mechanical properties. Allerton Press, Inc., (1996) 78-82.
- 207 *P. Filip, A. C. Kneissl*: Substructure characteristics of TiNi shape memory alloys. *Prakt. Met. Sonderbd.*, 26 (1995) 201-211.
- 208 *C.-M. Chan, S. Trigwell, T. Duerig*: Oxidation of an NiTi alloy. *Surface and Interface Analysis*, 15 (1990) 349-354.
- 209 *P.H. McBreen, M. Polak*: An Auger study of the adsorption of oxygen on TiNi, TiFe and Ti₄Fe₂O. *Surf. Sci.*, 179 (1987) 483-497.
- 210 *C.L. Chu, S.K. Wu, Y.C. Yen*: Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment. *Mat. Sc. and Eng.*, A216 (1996) 193-200.
- 211 *J.H. Thomas, T.T. Hitch*: The effect of thin titanium oxide layers on the wettability of thin-film nickel metallization. *Surf. and Interf. Analysis*, 15 (1990) 85-94.
- 212 *P.H. Holloway*: Chemisorption and oxide formation on metals: Oxygen-nickel reaction. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 (1981) 653-659.
- 213 *H. Hong, W.O. Winer*: A fundamental tribological study of Ti/Al₂O₃ contact in sliding wear. *Trans. of the ASME*, 111 (1989) 504-509.
- 214 *M.D. Pashley, J.B. Pethica, D. Tabor*: Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces. *Wear*, 100 (1984) 7-31.
- 215 *J.B. Pethica, R. Hutchings, W.C. Oliver*: Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm. *Phil. Mag.*, 48 (1983) 593-606.
- 216 *D. Dengel*: Auswirkung einer Spitzenverrundung des Prüfdiamanten auf die Mikrohärtigkeit unter Prüfkraft. *Materialprüfung*, 31 (1989) 227-229.
- 217 *H.-H. Behncke*: Bestimmung der Universalhärtigkeit und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten. *HTM*, 48 (1993) 304-311.
- 218 *J.K. Lancaster*: A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Trib. Int.*, 23 (1990) 371-389.

- 219 *N. Ohmae, H. Nakaji, M. Tagawa, M. Umeno*: Structure and tribology of adsorbed water on micromachine surfaces. Synopses Int. Trib. Conf. Yokohama, (1995) 272.
- 220 *L. Orgéas, D. Favier*: Non-symmetric tension-compression behaviour of NiTi alloy. *J. de Physique*, C8 (1995) 605-610.
- 221 *J.F. Archard*: The temperature of rubbing surfaces. *Wear*, 2 (1958/59) 438-455.
- 222 *T.F.J. Quinn, J.L. Sullivan*: A review of oxidational wear. In: W.A. Glaeser, K.C. Ludema, S.K. Rhee (eds.): *Wear of materials 1977*. ASME, New York, (1977).
- 223 *H.C. Lin, S.K. Wu*: Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy. *Scripta Met. et Mat.*, 26 (1992) 59-62.
- 224 *S.C. Lim, M.F. Ashby*: Overview No. 55: Wear-mechanism maps. *Acta Metall.*, 35 (1987) 1-24.
- 225 *H.M. Flower, P.R. Swann*: An in situ study of titanium oxidation by high voltage electron microscopy. *Acta Met.*, 22 (1974) 1339-1347.
- 226 *F.P. Bowden, D. Tabor*: *The friction and lubrication of solids*. Clarendon Press, Oxford, (1954).
- 227 *W. Göpel, G. Rucker, R. Feierabend*: Intrinsic defects of TiO₂ (110): interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO, and CO₂. *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 3427-3438.
- 228 *M.J. Murray, P.J. Mutton, J.D. Watson*: Abrasive wear mechanisms in steels. In: K.C. Ludema, W.A. Glaeser, S.K. Rhee (eds.): *Wear of Materials 1979*, ASME, New York, (1979) pp. 257-265.
- 229 *J.P. Espinós, A. Fernández, A.R. González-Elipe*: Oxidation and diffusion processes in nickel-titanium oxide systems. *Surface Science*, 295 (1993) 402-410.
- 230 *A.R. Gozález-Elipe, A. Fernández, J.P. Espinós, G. Munuera*: Role of hydrogen in the mobility of phases in Ni-TiO_x systems. *J. of Catalysis*, 131 (1991) 51-59.
- 231 *A. Petri, A. Neumann, J. Küppers*: Interaction of Oxygen and CO with Ni₃Ti alloy surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 2576-2580.
- 232 *G. Munuera, A.R. Gozález-Elipe, J.P. Espinós*: XPS study of phase mobility in Ni/TiO₂ systems. *Surf. Sci.*, 211/212 (1989) 1113-1122.
- 233 *F.P. Bowden, T.P. Hughes*: The friction of clean metals and the influence of adsorbed gases. The temperature coefficient of friction. *Proc. Roy. Soc.*, A172 (1939) 263-279.