

# **Einfluss mechanischer Dispergierverfahren auf Struktur und Eigenschaften duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Markus Englert**

aus Homburg

Tag der mündlichen Prüfung : 10. November 2009

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. K. Friedrich

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern. Sie wurde im Rahmen der durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Nano-Nachwuchsforschergruppe „Nanopartikelverstärkte polymere Hochleistungskunststoffe: Technische Leistungsfähigkeit und wirtschaftliche Herstellverfahren (Förderkennzeichen 03X5500) durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb für die wohlwollende Unterstützung, die wissenschaftliche Betreuung und Förderung meiner Arbeit, sowie die Gelegenheiten meine Arbeit auf nationaler und internationaler Ebene zu präsentieren. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich für die wissenschaftliche Betreuung, die Durchsicht meiner Arbeit und die Berichterstattung sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH danke ich für die fachliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit, insbesondere Frau Dr.-Ing. Birgit Bittmann, Herrn Pablo Carballeira, Frau Dr.-Ing. Nicole Knör und Herrn Dr.-Ing. Bernd Wetzel. Herrn Dr.-Ing. Frank Hauptert danke ich für die wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen. Frau Heidrun Plocharzik danke ich herzlich für ihre stetige Hilfsbereitschaft bei Labortätigkeiten und Herrn Hermann Giertzsch für die Anfertigung von REM-Aufnahmen. Dank gebührt auch den zahlreichen Praktikanten, wissenschaftlichen Hilfskräften und Diplomanden, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten.

Danken möchte ich ebenfalls Herrn Prof. Ignacio Martín Gullón für die Möglichkeit zur Anfertigung von TEM-Aufnahmen an seinem Lehrstuhl der Universität von Alicante (Spanien). Herrn Prof. Dr. Tashio Tanimoto und Herrn Yusuke Oda danke ich für die herzliche Aufnahme an dem Shonan Institute of Technology (SIT) (Japan), die wissenschaftlichen Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Dankend erwähnt sei auch der Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) für das gewährte Stipendium, das mir diesen Forschungsaufenthalt ermöglicht hat.

Ganz herzlich danke ich meiner Familie und meiner Partnerin, deren Unterstützung, Zuwendung und Rückhalt mir den Weg hierhin geebnet und das Erreichte ermöglicht haben.

Meinen Eltern

# Inhalt

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Forschung</b> .....	<b>3</b>
2.1 Duroplastische Nanoverbundwerkstoffe .....	3
2.2 Partikelwechselwirkungen .....	5
2.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Partikeln.....	5
2.2.2 Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf die Haftkräfte.....	8
2.2.2.1 Rauigkeitsmodell nach Rumpf.....	8
2.2.2.2 Rauigkeitsmodell nach Pahl und Wicke.....	9
2.2.3 Kapillare Haftkräfte.....	10
2.2.4 Elektrostatische Kräfte .....	12
2.2.5 Vergleich der interpartikulären Wechselwirkungen .....	13
2.3 Herstellung von Nanopartikeln .....	15
2.4 Agglomeratfestigkeit.....	17
2.5 Partikelgrößenkennwerte.....	18
2.6 Dispergierverfahren .....	20
2.7 Mechanische Beanspruchungsarten .....	21
2.8 Mechanische Dispergiersysteme.....	22
2.8.1 Dissolver .....	22
2.8.2 Rührwerkskugelmühlen.....	25
2.8.2.1 Allgemeines .....	25
2.8.2.2 Zerkleinerungs- und Dispergiervorgänge.....	25
<b>3 Experimentelles</b> .....	<b>31</b>
3.1 Materialien.....	31
3.1.1 Duroplastische Matrix.....	31
3.1.2 Nanopartikelsysteme.....	32
3.1.3 Mahlkörper .....	35
3.2 Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe .....	36
3.3 Dispergierexperimente .....	38
3.3.1 Experimentelle Versuchsaufbauten.....	38
3.3.1.1 Horizontale Rührwerkskugelmühle .....	38
3.3.1.2 Vertikale Rührwerkskugelmühle .....	41

3.4	Partikelgrößenanalyse.....	43
3.5	Rheologische Untersuchungen .....	44
3.6	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften .....	45
3.6.1	Zugversuch .....	45
3.6.2	Dreipunktbiegeversuch.....	46
3.6.3	Bruchzähigkeit.....	47
3.6.4	Schlagzähigkeit .....	48
3.7	Kratzfestigkeit.....	49
3.8	Universalhärte .....	49
3.9	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	50
3.10	Rasterelektronenmikroskopie .....	50
3.11	Transmissionselektronenmikroskopie .....	50
3.12	Weißlichtprofilometrie .....	51
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>52</b>
4.1	Einfluss des Dispergierprozesses auf mechanische Eigenschaften des ungefüllten Duroplasts.....	52
4.2	Rheologie .....	54
4.3	Einfluss der Betriebsparameter auf Partikelgröße und mechanische Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe.....	57
4.3.1	Dispergierdauer und spezifischer Energieeintrag.....	57
4.3.2	Rührwerkumfangsgeschwindigkeit .....	64
4.3.3	Mahlkörperfüllgrad.....	69
4.3.4	Mahlkörperdurchmesser.....	74
4.3.5	Schlussfolgerungen aus den Experimenten mit variierten Dispergierparametern und Überprüfung der Ergebnisse.....	78
4.3.6	Theoretische Betrachtungen zur Art, Intensität und Anzahl der Partikelbeanspruchungen.....	79
4.3.6.1	Ermittlung der vorliegenden Beanspruchungsart.....	79
4.3.6.2	Definition der Beanspruchungsanzahl .....	84
4.3.6.3	Berechnung der Beanspruchungsintensität .....	85
4.3.7	Einfluss des Partikelgehaltes auf den Dispergierprozess.....	86
4.3.8	Einfluss von Dispergierhilfsmitteln auf den Dispergierprozess .....	87
4.4	Einfluss unterschiedlicher keramischer Nanopartikel auf die Werkstoffeigenschaften hochgefüllter Nanoverbundwerkstoffe.....	92
4.4.1	Mechanische Eigenschaften .....	92

4.4.2	Kratzfestigkeit.....	95
4.4.3	Mikrohärte .....	97
4.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	98
4.5.1	Nanoverbundwerkstoff mit eingerührten Nanopartikeln.....	98
4.5.2	Agglomeratgrößen in Abhängigkeit der Dispergierparameter .....	99
4.5.3	Agglomeratgrößen in Abhängigkeit von Dispergierhilfsmitteln .....	105
4.5.4	Hochgefüllte Nanoverbundwerkstoffe mit variierten Partikel- systemen.....	106
<b>5</b>	<b>Modellierung von Dispergierprozessen .....</b>	<b>109</b>
5.1	Simulation von Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit physikalischer Einflussgrößen des Dispergierprozesses in Rührwerkskugelmühlen .....	109
5.1.1	Methodik des Modells.....	109
5.1.1.1	Durchführung weniger Dispergierexperimente .....	110
5.1.1.2	Ermittlung des spezifischen Energieeintrages.....	112
5.1.1.3	Bestimmung der Partikelgrößen .....	115
5.1.2	Verifikation des Modells .....	116
5.1.2.1	Berechnungsergebnisse .....	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>123</b>
	<b>Eigene Veröffentlichungen .....</b>	<b>150</b>
	<b>Studien- und Diplomarbeiten.....</b>	<b>152</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>153</b>
A.1	Partikelgrößenverteilungen von EP/TiO <sub>2</sub> bei der Dispergierung mit der vertikalen Rührwerkskugelmühle .....	153
A.2	Mechanische Eigenschaften von EP/TiO <sub>2</sub> bei der Dispergierung mit der vertikalen Rührwerkskugelmühle .....	154
A.3	REM-Aufnahmen der Bruchflächen hochgefüllter Nanoverbundwerk- stoffe aus Abschnitt 4.5.4 .....	156
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>159</b>

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der grundlegenden Untersuchung von Verfahren zur mechanischen Dispergierung agglomerierter Nanopartikel in Epoxidharz und der werkstofflichen Charakterisierung der daraus resultierenden Nanoverbundwerkstoffe.

Dazu wurden Dispergierexperimente unter Verwendung eines Titandioxid-Nanopartikelpulvers mit Hilfe einer horizontalen und einer vertikalen Rührwerkskugelmühle durch systematische Variation von Dispergierparametern, wie beispielsweise der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit, der Dispergierdauer, dem spezifischen Energieeintrag, dem Mahlkörperdurchmesser und dem Mahlkörperfüllgrad durchgeführt. Die Herausforderung liegt in der Erzielung möglichst geringer Partikelgrößen einhergehend mit einer homogenen Verteilung der Primärpartikel in der polymeren Matrix, ohne dabei die Molekülstruktur des verwendeten Epoxidharzes zu degradieren.

Zur Ermittlung des Einflusses der einzelnen Dispergierparameter auf die Partikelgrößen und deren Häufigkeitsverteilungen wurden Proben der Suspension bestehend aus Epoxidharz und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln während des Dispergierprozesses entnommen und nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung untersucht.

Aus den Suspensionen wurden Nanoverbundwerkstoffe gefertigt, die umfangreich werkstoffwissenschaftlich durch mechanische, thermoanalytische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen charakterisiert wurden, um den Einfluss der Partikelgrößen und -verteilungen auf die Struktur und die Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe zu ermitteln.

Das erarbeitete Dispergierverfahren wurde anschließend zugrunde gelegt, um Nanopartikelpulver aus Titandioxid, Aluminiumdioxid und Zirkoniumdioxid in Epoxidharz zu dispergieren und dadurch Nanoverbundwerkstoffe mit gesteigerten Werkstoffeigenschaften zu fertigen. Diese wurden mechanischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen unterzogen.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Dispergierexperimente und theoretischen Betrachtungen wurde anhand eines Modells die Vorhersage erzielbarer Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit physikalischer Einflussgrößen des Dispergierprozesses geprüft.

## Abstract

This work focuses on the fundamental investigation of procedures concerning the mechanical dispersion of agglomerated nanoparticles in epoxy resin and the physical characterization of the resulting nanocomposites.

Therefore, dispersion experiments by the use of titanium dioxide nanopowder were carried out by means of a horizontal and a vertical stirred bead mill through systematic variation of dispersion parameters, for instance the circumferential velocity of the agitator, the dispersion time, the specific energy input, the diameter of the grinding media and the filling degree of grinding media. The challenge lies in the achievement of a preferably low particle size in combination with a homogeneous distribution of the primary particles in the polymer matrix, without the degradation of the molecular structure of the applied epoxy resin.

For the determination of the influence of the different dispersion parameters on the particle sizes and their frequency distribution samples of the suspension consisting of epoxy resin and TiO<sub>2</sub>-nanoparticles were removed during the dispersion process and examined according to the principle of dynamic light scattering.

The suspensions were processed to nanocomposites which were characterized substantially by mechanical, thermoanalytical and scanning electron microscope analysis in order to investigate the influence of the particle size and the particle frequency distribution on the structure and the properties of the nanocomposites.

The developed proceeding was applied in the following to disperse nanoparticle powders consisting of titanium dioxide, aluminium oxide, and zirconium dioxide in epoxy resin in order to manufacture nanocomposites with enhanced material's properties. These were undergone mechanical and scanning electron microscope analysis.

Based on the knowledge obtained by the previous dispersion experiments and theoretical considerations the prediction of achievable particle size distributions in dependence on physical determining factors of the dispersion process was proved by means of a dispersion model.



## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

---

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Cer	Cerium
CT	Compact Tension (bruchmechanischer Kompaktzugprüfkörper)
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
ECD	Equal circle diameter
E-Modul	Elastizitätsmodul
EP	Epoxidharz
HU	Universalhärte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RWKM	Rührwerkskugelmühle
SiC	Siliziumcarbid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
vdW	Van-der-Waals
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yttriumoxid
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumdioxid

### Lateinische Formelzeichen

---

A <sub>0</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Anfangsquerschnittsfläche
A <sub>H</sub>	[J]	Hamaker-Konstante
a	[m]	Abstand zwischen Partikel und Oberfläche
BI <sub>DG</sub>	[Nm]	Beanspruchungsintensität mit der das Dispergiertgut beansprucht wird
BZ	[1]	Beanspruchungszahl
c	[1]	Konzentration
c <sub>v</sub>	[1]	Feststoffvolumenkonzentration (Partikelvolumengehalt)
D	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskonstante
d	[m]	Durchmesser
d <sub>i</sub>	[m]	Innendurchmesser des Behälters
d <sub>s</sub>	[m]	Scheibendurchmesser

$d_{MK}$	[m]	Mahlkörperdurchmesser
$E$	[J],[MPa]	(1) Energie, (2) Elastizitätsmodul
$E_m$	[J/kg]	Massebezogene spezifische Energie
$E_{DG}$	[MPa]	Elastizitätsmodul des Dispergiergutes
$E_{MK}$	[MPa]	Elastizitätsmodul der Mahlkörper
$e$	[C]	Elementarladung
$H$	[m]	Haftabstand
$h$	[J·s]	Planck'sches Wirkungsquantum
$i$	[1]	Laufvariable
$k$	[J/K]	Boltzmann-Konstante
$F$	[N]	Kraft
$F_{vdW}$	[N]	Van-der-Waals-Kraft
$K$	[MPa· $\sqrt{m}$ ]	Spannungsintensitätsfaktor vor der Rissspitze
$K_{Ic}$	[MPa· $\sqrt{m}$ ]	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (Mode I)
$M$	[Nm]	Drehmoment
$m$	[g]	Masse
$m_{MK}$	[g]	Mahlkörpermasse
$n$	[1/s]	Drehzahl
$P$	[W]	Leistung
$P_0$	[W]	Lehrlaufleistung
$p_{sat}$	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
$Q$	[C],[1]	(1) Elektrische Ladung, (2) Summenverteilung
$Q_3$	[1]	Volumen-Summenverteilung
$q_3$	[1]	Volumen-Verteilungsdichte
$q_0$	[1]	Anzahl-Verteilungsdichte
$R,r$	[m]	Radius
$t$	[s]	Zeit
$t_d$	[s]	Dispergierzeit
$T$	[K]	Absolute Temperatur
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_{akt,MK}$	[m <sup>3</sup> ]	Zerkleinerungsaktives Volumen
$V_{b,MK}$	[m <sup>3</sup> ]	Schüttvolumen der Mahlkörper
$V_{MK}$	[m <sup>3</sup> ]	Mahlkörpervolumen

$V_{MR}$	[m <sup>3</sup> ]	Mahlraumvolumen
$V_m$	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Molvolumen
$V_{ges}$	[m <sup>3</sup> ]	Gesamtvolumen
$V_H$	[m <sup>3</sup> ]	Hohlraumvolumen
$v$	[m/s]	Geschwindigkeit
$v_{RW}$	[m/s]	Rührwerksumfangsgeschwindigkeit
$W$	[J·m <sup>6</sup> ]	Wechselwirkungspotential
$x$	[m]	Partikelgröße
$x_{50}$	[m]	Medianwert der Q <sub>3</sub> -Verteilung
$x_P$	[m]	Primärpartikelgröße
$Z_{1,2}$	[1]	Wertigkeit des Ions 1,2

### Griechische Formelzeichen

---

$\alpha$	[C <sup>2</sup> /(m <sup>2</sup> ·J)]	Polarisierbarkeit
$\gamma$	[mJ·m <sup>-2</sup> ]	Oberflächenspannung
$\varepsilon$	[1],[C/(V·m)]	(1) Dehnung, (2) Porosität, (3) Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	[C/(V·m)]	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\varepsilon_{MK}$	[1]	Hohlraumanteil der Mahlkörperschüttung
$\eta$	[Pa·s]	Dynamische Viskosität
$\theta$	[°]	Kontaktwinkel
$\mu$	[C·m]	Dipolmoment
$\nu$	[s <sup>-1</sup> ]	Charakteristische Frequenz
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\rho_{MK}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Mahlkörperdichte
$\sigma$	[MPa]	Spannung
$\sigma_Z$	[MPa]	Zugfestigkeit
$\sigma_B$	[MPa]	Biegefestigkeit
$\varphi$	[1]	Füllgrad
$\varphi_{MK}$	[1]	Mahlkörperfüllgrad
$\hbar \varpi$	[J]	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante

---

**Indizes**

---

ges	gesamt
max	maximal
min	minimal
m	massenbezogen
DG	Dispergiertgut
MK	Mahlkörper
MR	Mahlraum
RW	Rührwerk
S	Suspension
V	volumenbezogen

# 1 Einleitung

Die Verwendung von Materialien in der Dimension von Nanometern reicht zurück bis zu unseren frühen Vorfahren, die kleinste Rußpartikel bis hin zum Nanometerbereich als Schwarzpigment für Höhlenmalereien nutzten [1]. Zur Vergegenwärtigung dieser Größenordnung sei der am Ende eines Satzes stehende Punkt angeführt, in den sich unter der Annahme einer Punktfläche von  $0,2 \text{ mm}^2$ , einer Schichtdicke von  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , und eines Partikeldurchmessers von  $20 \text{ nm}$ , theoretisch 250 Milliarden Nanopartikel aus Ruß einbeschreiben lassen [2]. Die Näherung von der Erfahrungswelt des Menschen hin zur nanoskaligen Dimension kann exemplarisch von einem Haar des Durchmessers von rund  $75 \text{ }\mu\text{m}$ , über rote Blutkörperchen von  $7500 \text{ nm}$ , Bakterien von  $100 \text{ nm}$  bis  $1000 \text{ nm}$ , Viren von etwa  $10 \text{ nm}$  bis  $100 \text{ nm}$  zu Wasserstoffatomen einer Größe von  $0,1 \text{ nm}$  erfolgen [3][4]. Im Vergleich dazu sei angemerkt, dass das menschliche Auge ein Auflösungsvermögen von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  besitzt [5], was dem 10.000-fachen eines Nanometers entspricht ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Vor mehr als 2000 Jahren entwickelten die Römer den Baustoff „Opus Caementitium“, ein Vorläufer des heutigen Betons, der es ihnen ermöglichte das Pantheon in Rom mit einer frei tragenden Kuppel eines Durchmessers von  $43 \text{ m}$  zu errichten. Dieser Urbeton bestehend aus gebranntem Kalk gemischt mit Vulkanerde, verdankt seine hohe Festigkeit Nanostrukturen, die während eines langsamen Kristallisationsprozesses entstehen. Durch Anlösen der Mikrometer-großen Zementmehlpartikel in Wasser entsteht eine übersättigte Lösung, aus der sich Nadeln im Nanometerbereich auf den Oberflächen der größeren Partikel kristallisieren. Mit zunehmender Anzahl dieser Nadeln werden Partikel, Körner und Kieselstein miteinander verhakt. Unter dem Einfluss von begünstigenden Klimabedingungen setzt sich der Kristallisationsprozess über Jahre fort, so dass sich die Festigkeit des Betons stetig erhöht [6].

Im Mittelalter wurde die Färbung von leuchtend, rubinrotem Fensterglas für Kirchenbauten durch im Glas feinstverteilte, nanoskalige Goldpartikel der Größe von  $5 \text{ nm}$  bis  $30 \text{ nm}$  bewirkt [1][7][8], die über Jahrhunderte Bestand hat. In der Renaissance wurde Keramik durch nanoskaliges Kupfer und Silber gefärbt [9][10].

In den Zwanzigerjahren des letzten Jahrhunderts wurden erstmalig technische Rußpartikel in Krafftfahrzeugreifen eingesetzt. Die große Oberfläche der Rußpartikel ver-

besserte die Anbindung zu der Kautschuk-Matrix, wodurch sich die Erwärmung und damit der Abrieb des Reifens verringerten und sich dessen Lebensdauer erhöhte. Zu jener Zeit war jedoch weder die Herstellung einer definierten Partikelgröße möglich, noch wurden die ursächlichen Zusammenhänge verstanden [11][12].

Der geistige Ursprung zur Entwicklung nanostrukturierter Materialien lässt sich in dem Vortrag des späteren Physik-Nobelpreisträgers Richard Feynman aus dem Jahre 1959 mit dem Titel: „There’s plenty of room at the bottom“ finden [1][13]. Darin sprach Feynman unter anderem über die Manipulation von Materie in atomaren Maßstäben. Mit der Entdeckung des Rastertunnelmikroskops in der ersten Hälfte der 1980er Jahre gelang es erstmals atomare Strukturen sichtbar zu machen und damit das Verständnis für den Zusammenhang zwischen Materialstrukturen und -eigenschaften zu erweitern. Mittlerweile gilt die Nanotechnologie als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts [14][15][16].

Im Vergleich zu traditionellen Verbundwerkstoffen mit Verstärkungsstoffen im Bereich von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , den sogenannten Mikron- und Submikronbereichen [17], zeichnen sich Nanoverbundwerkstoffe (Nanocomposite) durch Verstärkungsstoffe aus, die mindestens in einer Dimension im Bereich von 1 nm bis 100 nm liegen [18][19]. Da bei Verstärkungsstoffen mit einer primären Partikelgröße dieser Größenordnung die Partikel aufgrund ihrer großen Oberflächenenergie zu Sekundärpartikeln agglomerieren [20], besteht die Notwendigkeit einer Vereinzelung, um von ihrer großen Oberfläche profitieren zu können.

Die vielfach prognostizierten, herausragenden Werkstoffeigenschaften polymerer Nanocomposite veranlassen Wissenschaftler weltweit intensiv an der gezielten Verbesserung von Kunststoffen durch feinste Verstärkungsstoffe im Nanometerbereich zu forschen. Die theoretischen Vorhersagen erreichbarer Eigenschaftssteigerungen beruhen jedoch auf ideal vereinzelt und homogen verteilten Verstärkungsstoffen, deren werkstoffliche Realisierung eine bislang nicht vollständig gelöste, sowohl wissenschaftliche als auch technische Herausforderung darstellt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Erforschung der Möglichkeiten und Grenzen der Dispergierung nanoskaliger Partikelagglomerate in Epoxidharz mit mechanischen Methoden und bei hohen Partikelgehalten sowie die Modellierung und Simulation des Dispergierprozesses.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Duroplastische Nanoverbundwerkstoffe

Bedingt durch die geringe Dimension nanoskaliger Verstärkungsstoffe wie beispielsweise Nanopartikel, Nanofasern und -tubes, sowie Schichtsilikate und Clays sind völlig neue Materialeigenschaften realisierbar. Die besonderen Charakteristika der innerhalb dieser Arbeit fokussierten duroplastischen Nanocomposite werden in diesem Abschnitt erläutert.

Durch die Einarbeitung von nanoskaligen Partikeln in Polymere können bereits bei geringen Partikelgehalten im Bereich von 1 bis 5 Vol.-% deren mechanische Eigenschaften deutlich gesteigert werden [21][22][23]. Da die im Vergleich zu Metallen niedrige Dichte des polymeren Werkstoffes durch diese Modifikation nur geringfügig erhöht wird, sind Nanocomposite insbesondere für Leichtbaustrukturen, wie sie beispielweise in der Luft- und Raumfahrttechnik und zunehmend auch in der Automobilindustrie und im Sportgerätebau vorzufinden sind, sehr interessant.

Eine weitere Besonderheit von Nanopartikeln besteht darin, dass sie verwendet als Verstärkungsstoffe den Elastizitätsmodul, die Festigkeit und die Zähigkeit von Werkstoffen simultan erhöhen können [24][25][26][27][28][29]. Dadurch besteht erstmals die Möglichkeit das Steifigkeits-Zähigkeits-Paradigma aufzulösen [30][31][32][33][34], was mit Hilfe von traditionellen Verstärkungsstoffen bei vergleichbaren Partikelgehalten in diesem Maße nicht zu erreichen war [35]. Bei der Verwendung von Mikropartikeln als Verstärkungsstoffe wird zwar die Festigkeit erhöht, jedoch wird der Verbundwerkstoff aufgrund von Spannungskonzentrationen spröder, einhergehend mit einer Verringerung der Bruchdehnung, so dass seine Zähigkeit vermindert wird [36][37][38]. Der Einsatz von Zähmodifikatoren wiederum führt zu erhöhten Zähigkeiten, allerdings müssen Einbußen bei der Steifigkeit und Festigkeit der Werkstoffe hingenommen werden [39][40][41][42].

Tribologische Untersuchungen an Nanoverbundwerkstoffen zeigen sehr deutlich den vorteilhaften Einfluss von Nanopartikeln auf deren Verschleißeigenschaften [43][44][45][46][47][48]. Insbesondere bei niedrigen Gehalten an Nanopartikeln beispielsweise aus Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Siliziumcarbid können deutliche Verringerungen der spezifischen Verschleißrate gegenüber dem unverstärkten

Duroplastwerkstoff erzielt werden [49][50][51][52][53]. Die Kombination von Nanopartikeln und mikroskaligen Partikeln führt zu synergetischen Effekten, so dass sich verschleißmindernde Mechanismen ergänzen. Die bereits guten Verschleißigenschaften, die durch die Nanopartikel bewirkt werden, können somit weiter verbessert werden. Nanocomposite finden daher zunehmend Einsatz in tribologischen Anwendungen, wie beispielsweise in Gleitlagern [54], Kalanderswalzen [35] oder Zahnrädern [55], da aufgrund des verringerten Verschleißes die Lebensdauer und damit die Wirtschaftlichkeit von Bauteilen wesentlich erhöht werden. Darüber hinaus lässt sich mit nanoskaligen Verstärkungsstoffen auch der Kratzwiderstand erhöhen [56][57].

Da Nanopartikel deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ( $\approx 340 \text{ nm}$  bis  $740 \text{ nm}$ ) [58] tritt an ihnen keine Reflexion auf, wodurch sich verstärkte, aber transparente Kunststoffe und verschleißbeständige Schichten zum Schutz von Glasoberflächen herstellen lassen [16][18][59]. Die Präsenz nanoskaliger Partikel in Duroplasten wirkt zusätzlich flammenhemmend und führt zu einer verbesserten Feuerbeständigkeit [60][61][62][63][64][65].

Die Verwendung von Nanopartikeln in klassischen Faserverbundwerkstoffen, wie beispielsweise zusammen mit Glasfasern [66] oder Carbonfasern [67] weist ein vielversprechendes Werkstoffpotential auf, bedingt durch eine verbesserte Anbindung zwischen den Fasern und der Matrix, die durch Nanopartikel verursacht wird [68].

Die Verstärkungseffekte von Nanopartikeln werden zurückgeführt auf deren große Gesamtoberfläche, die bei der Vereinzelung der Nanopartikel in dem Polymer zu einer außerordentlich großen Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Matrix führt [18][69]. Theoretische Betrachtungen zeigen, dass eine Reduzierung des Partikeldurchmessers um den Faktor 10 eine Erhöhung der absoluten Partikelanzahl um den Faktor 1000 und eine Vergrößerung der Oberfläche um den Faktor 10 bewirkt [35]. Daher ist die Zerteilung von Nanopartikelagglomeraten in Primärpartikel und deren homogene Verteilung in der Matrix eine notwendige Voraussetzung zur Realisierung der beschriebenen, vorteilhaften Charakteristika von Nanoverbundwerkstoffen. Neben der Größe der Primärpartikel und deren Struktur sind für die werkstofflichen Eigenschaften der Nanocomposite unter anderem auch die chemische Zusammensetzung, die Beschaffenheit und die chemische Behandlung der Oberfläche und die damit verbundene Anbindung an die polymere Matrix von Bedeutung.



## 2.2 Partikelwechselwirkungen

Die Haftkraft ist nach Krupp [71] definiert als die im Schwerpunkt eines Partikels angreifende minimale Kraft, die zur Trennung von Partikel und Substrat erforderlich ist. Haftkräfte haben innerhalb dieser Arbeit eine wesentliche Bedeutung, da deren Überwindung eine grundlegende Voraussetzung zur Generierung werkstofflich leistungsfähiger Nanoverbundwerkstoffe ist. Daher werden im Folgenden die zwischen den Partikeln wirkenden Kräfte im Detail betrachtet und erläutert.

Aus Gründen der Ausführlichkeit sei an dieser Stelle angemerkt, dass neben den Wechselwirkungen von Partikeln untereinander auch Wechselwirkungen zwischen Partikeln und dem Gravitationsfeld der Erde existieren, die stets vorhanden sind. Unter der Voraussetzung ideal kugelförmiger Partikel des Radius  $R$  und der Festkörperdichte  $\rho_s$  gilt unter Einbeziehung der Gravitationskraft  $g$  für die Gewichtskraft  $F_G$ :

$$F_G = \left( \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \right) \cdot \rho_s \cdot g \quad (2.1)$$

Mit geringer werdendem Durchmesser der Partikel nimmt der Einfluss der Gewichtskraft gegenüber der van-der-Waals-Kraft und den elektrostatischen Kräften erheblich ab. Bereits bei einem Partikeldurchmesser von weniger als 100  $\mu\text{m}$  dürfte die Gewichtskraft keine Rolle mehr spielen [72][73].

### 2.2.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Partikeln

Nach Atkins [74] bezeichnen van-der-Waals-Kräfte anziehende Wechselwirkungen zwischen ungeladenen geschlossenschaligen Molekülen. Sie stellen die wichtigsten der anziehenden Kräfte dar, sind stets wirksam und dominieren meist die interpartikulären Wechselwirkungen [75][76][77][78]. Hervorgerufen werden die van-der-Waals-Kräfte dadurch, dass der Ladungsschwerpunkt der Elektronenhülle nicht mit dem Mittelpunkt des Atomkerns zusammenfällt. Vielmehr führen kurzperiodische Schwankungen der Ladungsverteilung zu einer Ladungsasymmetrie unter Ausbildung eines elektrischen Dipols, wodurch in einem anderen Atom ebenfalls Elektronen verschoben und ein Dipol induziert wird. Aufgrund dessen wird zwischen den Atomen eine anziehende Wechselwirkung verursacht [58][79][80]. Eine Durchdringung der Elektronenwolken zweier Körper wird durch die sogenannte Born'sche Abstoßung verhin-

dert [81]. Aufgrund dessen existiert ein minimaler Haftabstand, der für kolloidale Partikel im Vakuum bei 0,4 nm liegt [71]. Die van-der-Waals-Anziehungskraft und elektrostatische Kräfte beeinflussen wesentlich das Verhalten feiner und feinsten Partikel. Im Gegensatz zu den elektrostatischen Kräften, die über größere Entfernungen wirksam sind, wirkt die van-der-Waals-Kraft nur über relativ kurze Entfernungen [79]. Das Gesamtpotential der intermolekularen Wechselwirkungskräfte kann in drei verschiedene Potentialkomponenten unterteilt werden (Tabelle 2.1) [82][83][84][85][86].

Tabelle 2.1: Potentialkomponenten des Gesamtpotentials der van-der-Waals-Wechselwirkung

Potentialkomponenten	Potential W	Wechselwirkung zwischen
Debye-Anteil	$\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2.2)$	Permanenter Dipol - Induzierter Dipol
Keesom-Anteil	$\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot kT} \quad (2.3)$	Permanenter Dipol - Permanenter Dipol
London-Anteil	$\frac{3}{4} \cdot \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2.4)$	Induzierter Dipol - Induzierter Dipol

Mit: Wechselwirkungspotential  $W$  [ $\text{J}\cdot\text{m}^6$ ], Polarisierbarkeit  $\alpha$  [ $\text{C}^2/(\text{m}^2\cdot\text{J})$ ], Dipolmoment  $\mu$  [ $\text{C}\cdot\text{m}$ ], Dielektrizitätskonstante im Vakuum  $\epsilon_0 = 8,85\cdot 10^{-12}$  [ $\text{C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$ ], Boltzmann-Konstante  $k = 1,38\cdot 10^{-23}$  [ $\text{J}/\text{K}$ ], absolute Temperatur  $T$  [ $\text{K}$ ], Planck'sches Wirkungsquantum  $h = 6,63\cdot 10^{-34}$  [ $\text{J}\cdot\text{s}$ ], charakteristische Frequenz des Materials  $\nu$  [ $1/\text{s}$ ]

Zur Berechnung der freien Energien der van-der-Waals-Wechselwirkungen kann die Theorie nach Hamaker oder nach Lifshitz angewendet werden [87][88][89].

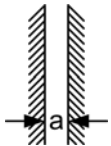
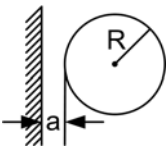
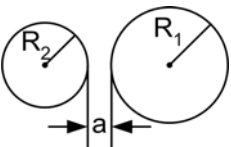
Die mikroskopische Theorie nach Hamaker basiert auf der Additivität der Kräfte zwischen den Molekülen zweier Körper [90][91]. Die Berechnung der resultierenden Haftkraft zwischen zwei makroskopischen Partikeln erfolgt demnach durch Addition der paarweisen Wechselwirkungen zwischen allen Molekülen, die die Partikel aufbauen. Die makroskopischen Materialeigenschaften der Körper werden durch die sogenannte Hamaker-Konstante  $A_H$  berücksichtigt, die für Feststoffe im Vakuum etwa  $10^{-20}$  J bis  $10^{-18}$  J beträgt [86][92]. Die Ermittlung der Hamaker-Konstante kann über das Ionisierungspotential und die Dielektrizitätskonstante des Materials erfolgen [93].

Der makroskopische Ansatz nach Lifshitz beschreibt die Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern auf der Grundlage von deren spektroskopischen Eigenschaften [76][89][94]. Die sogenannte Lifshitz-van-der-Waals-Konstante  $\hbar\varpi$  kann aus dem komplexen Anteil der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten des jeweiligen Materials berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen dieser Konstanten und der Stoffkonstante  $A_H$  nach Hamaker wird mit nachstehender Gleichung beschrieben [76].

$$\hbar\varpi = \frac{4}{3}\pi \cdot A_H \quad (2.5)$$

Eine exemplarische Zusammenstellung der Haftkräfte unter der Annahme ideal glatter und starrer Modellkörper wie beispielsweise Kugeln und Platten zeigt Tabelle 2.2 [73][95]. Neben der geometrischen Gestalt und dem Abstand der beiden makroskopischen Körper ist die Haftkraft von dem jeweiligen Material abhängig.

Tabelle 2.2: Vergleich verschiedener ideal glatter Modellsysteme zur Bestimmung der van-der-Waals-Kraft

Modellkörper	Makroskopische Theorie nach Lifshitz	Mikroskopische Theorie nach Hamaker
 Platte-Platte-Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi}{8\pi^2 a^3} \quad (2.6)$	$F_{vdW} = \frac{A_H}{6\pi a^3} \quad (2.7)$
 Platte-Kugel-Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi R}{8\pi a^2} \quad (2.8)$	$F_{vdW} = \frac{A_H R}{6a^2} \quad (2.9)$
 Kugel-Kugel-Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi R_1 R_2}{8\pi a^2 (R_1 + R_2)} \quad (2.10)$	$F_{vdW} = \frac{A_H R_1 R_2}{6a^2 (R_1 + R_2)} \quad (2.11)$

Mit: Van-der-Waals-Kraft  $F_{vdW}$  [N]; Hamaker-Konstante  $A_H$  [J]; Radius der Kugeln  $R_1$ ,  $R_2$  [m]; Haftabstand  $a$  [m]; Lifshitz-van-der-Waals-Konstante  $\hbar\varpi$  [eV]

## 2.2.2 Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf die Haftkräfte

Die theoretische Ermittlung von Haftkräften auf der Grundlage von idealen Geometrien und glatten Oberflächen führt zu rechnerischen Haftkräften, die deutlich größer sind als die in der Realität vorhandenen. Nach Rumpf ist diese Diskrepanz auf Oberflächenrauigkeiten der Partikel zurück zu führen, die beispielsweise aufgrund von unregelmäßigen Oberflächenstrukturen oder anhaftenden Feinanteilen vorliegen [96][97][98]. Vorhandene Rauigkeiten vergrößern den Abstand zweier in Wechselwirkung stehender Partikel und reduzieren die Kontaktfläche, über die die interpartikulären Kräfte wirken, wodurch die van-der-Waals-Kraft verringert wird [80][96]. Bedingt durch die kurze Reichweite der van-der-Waals-Kräfte ist der Rauigkeitseinfluss der Oberfläche hier am deutlichsten ausgeprägt [96].

### 2.2.2.1 Rauigkeitsmodell nach Rumpf

Das Modell nach Rumpf ist eines der am häufigsten verwendeten Modelle zur Beschreibung der Adhäsionskraft beim Vorliegen nanoskaliger Oberflächenrauigkeiten [96][99][100][101]. Grundlage des Modells ist eine einzelne, halbkugelförmige Rauigkeit, die sich zentriert auf der Oberfläche eines kugelförmigen Partikels befindet (Bild 2.1). Betrachtet wird dabei die Wechselwirkung mit einer Platte entlang einer gedachten Verbindungslinie gemäß des Kugel-Platte-Modells.

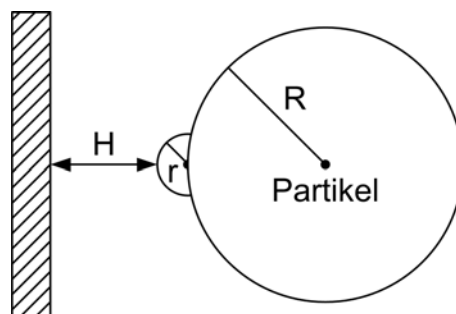


Bild 2.1: Modell nach Rumpf zur Beschreibung des Einflusses einer halbkugelförmigen, zentralen Rauigkeit auf die van-der-Waals-Kraft für die Kugel-Platte-Geometrie

Nach dem Rauigkeitsmodell von Rumpf setzt sich die van-der-Waals-Kraft  $F_{\text{vdW}}$  aus zwei Termen zusammen. Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen der adsorbierten Rauigkeit und der Platte gemäß:

$$F_{vdW}(H) = \frac{A_H}{6} \cdot \frac{r}{H^2} \quad (2.12)$$

Wobei  $A_H$  die Hamaker-Konstante,  $r$  den Radius der Rauigkeit und  $H$  den Haftabstand zwischen der Rauigkeit und der Platte beschreiben.

Der zweite Term berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen dem Partikel und der Platte, die durch die Rauigkeit  $r$  und den Kontaktabstand  $H$  getrennt sind.  $R$  charakterisiert dabei den Radius des großen Partikels.

$$F_{vdW}(H+r) = \frac{A_H}{6} \cdot \frac{R}{(H+r)^2} \quad (2.13)$$

Die Summe der beiden Terme ergibt die wirkende Gesamt-van-der-Waals-Kraft gemäß der Näherung nach Derjaguin [102]:

$$F_{vdW} = \frac{A_H}{6} \cdot \left[ \frac{r}{H^2} + \frac{R}{(H+r)^2} \right] \quad (2.14)$$

Da bei diesem Ansatz jedoch von einer einzigen Rauigkeit ausgegangen wird, wie bei einigen anderen Autoren [103][104][105][106][107], ist der Ansatz für reale Systeme nicht umfassend genug.

### 2.2.2.2 Rauigkeitsmodell nach Pahl und Wicke

Nach dem Ansatz von Pahl und Wicke bestehen die Oberflächenrauigkeiten entweder aus Unregelmäßigkeiten des Materials oder aus anhaftendem Feinanteil [80]. Mögliche Anordnungen von Rauigkeiten sind in Bild 2.2 dargestellt.

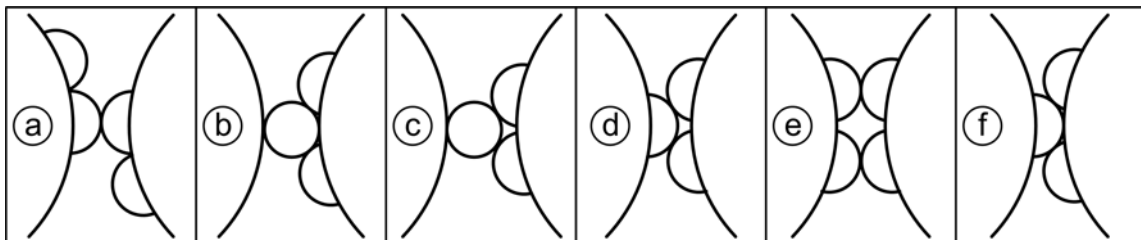


Bild 2.2: Theoretische Anordnungszustände von Rauigkeitserhebungen (Halbkreise) und kleiner Partikel (Kreise) in der Kontaktzone zweier gleich großer Partikel

Pahl und Wicke halten das in Bild 2.2(f) abgebildete Modell der Kontaktzone zweier Partikel zur Erfassung des Einflusses realer Rauigkeiten am geeignetsten. Es wird nachfolgend in Bild 2.3 vergrößert dargestellt.

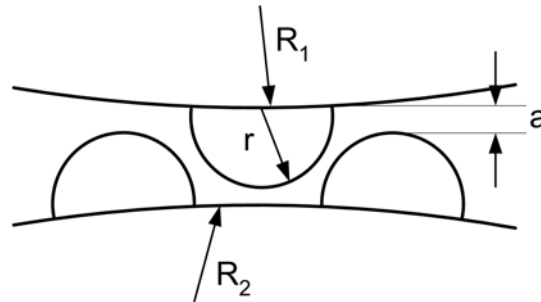


Bild 2.3: Bevorzugtes Modell zur Erfassung des Einflusses von Rauigkeiten nach Pahl und Wicke

Durch Modifikation von Gleichung 2.11 zu Gleichung 2.15 wird bei der Berechnung der van-der-Waals-Kraft  $F_{vdW}$  im Unterschied zu dem Modell nach Rumpf der Rauigkeitseinfluss durch mehrere Rauigkeitserhebungen berücksichtigt. Der erste Summand charakterisiert die Wechselwirkung zwischen den beiden großen Partikeln mit dem Abstand  $a+r_{\max}$ . Der zweite Summand beschreibt die Interaktion einer Rauigkeit mit dem berührenden, großen Partikel, wobei jede weitere Rauigkeit dazu addiert wird.

$$F_{vdW} = \frac{A_H}{6} \cdot \left[ \frac{R_1 + R_2}{(a + r_{\max})^2 \cdot (R_1 + R_2)} + \sum_{i=1}^{N_K} \frac{r_i \cdot R_i}{a^2 \cdot (r_i + R_i)} \right] \quad (2.15)$$

Dabei charakterisieren  $A_H$  die Hamaker-Konstante,  $R_1$  und  $R_2$  den Radius von Partikel 1 und 2,  $a$  den Haftabstand,  $r_{\max}$  den maximalen Rauigkeitsradius,  $N_K$  die Anzahl der möglichen Rauigkeitserhebungen im Kontaktbereich und  $r_i$  den Radius unterschiedlicher Rauigkeiten.

### 2.2.3 Kapillare Haftkräfte

In Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte nehmen Partikel in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre Feuchtigkeit auf, so dass sich auf ihrer Oberfläche eine mehr oder minder dicke Adsorptionsschicht ausbildet. Es wird im Allgemeinen angenommen, dass oberhalb einer relativen Umgebungsfeuchte von 0,4 eine Kapillarkondensation von Flüssigkeit aus der Atmosphäre in engen Spalten und Poren möglich ist [108]. Durch die kapillare Kondensation resultiert eine flüssige Phase an den Kontaktpunkten der Partikeloberflächen, wie in Bild 2.4 ersichtlich [109]. Durch die ad-

sorbierten Wassermoleküle in der näheren Umgebung des direkten Partikelkontaktes können zusätzliche van-der-Waals-Kräfte aufgebaut werden.

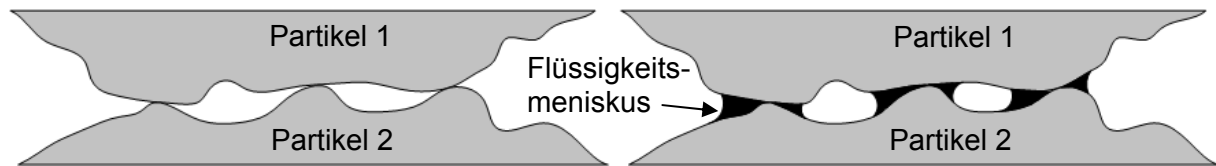


Bild 2.4: Ausbildung von Flüssigkeitsmenisken an den Kontaktpunkten zweier Partikel verursacht durch kapillare Kondensation

Die Kondensation von Wasserdampf in Poren, Kapillaren und Partikelzwischenräumen kann durch die sogenannte Kelvin-Gleichung beschrieben werden. Diese stellt den Zusammenhang zwischen den Krümmungsradien der Flüssigkeitsmenisken und dem relativen Dampfdruck her [110][111][112].

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_{sat}} = \gamma \cdot V_m \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.16)$$

Mit: Allgemeine Gaskonstante  $R = 8,315 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  [113]; Absolute Temperatur  $T$  [K]; Partialdampfdruck  $p$  [Pa]; Sättigungsdampfdruck  $p_{sat}$  [Pa] (für Wasser  $p_{sat} = 3,17 \text{ [kPa]}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) [114]; Oberflächenspannung  $\gamma$  [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ] (für Wasser  $\gamma = 72,0 \text{ [mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) [115]; Molvolumen der Flüssigkeit  $V_m$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] (für Wasser  $V_m = 18,07 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) [116]; Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus  $r_1$  [m]; Minimaler Radius des Flüssigkeitsmeniskus  $r_2$  [m]

Die Gültigkeit der Gleichung wurde für verschiedene Flüssigkeiten und Krümmungsradien bis hin zu wenigen Nanometern nachgewiesen [117][118][119][120][121]. Bei genügend hoher Luftfeuchte kann bei geringen Abständen zwischen zwei Partikeln Wasser im Zwischenraum der Kontaktzone kondensieren, wodurch sich ein Flüssigkeitszwickel ausbildet (Bild 2.5) [122][123][124].

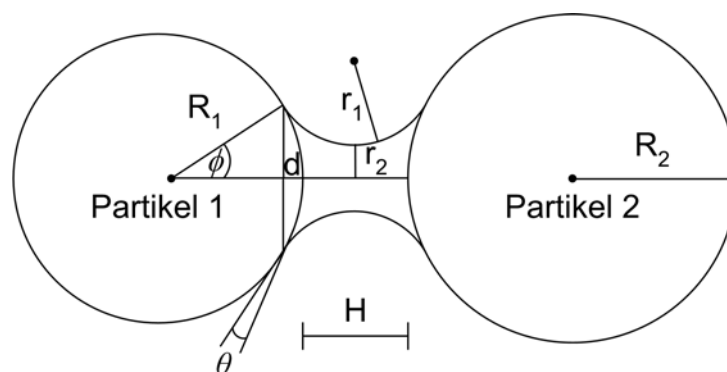


Bild 2.5: Flüssigkeitsbrücke zwischen sphärischen Partikeln der Radien  $R_1$  und  $R_2$

Die daraus resultierende kapillare Anziehungskraft  $F$  erreicht ihren Maximalwert bei einem minimalen Partikelabstand von  $H = 0$  und kann mit nachstehender Gleichung berechnet werden [125].

$$F = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{(R_1 + R_2) \cdot \left(1 + \frac{H}{d}\right)} \quad (2.17)$$

Mit: Radien der Partikel  $R_1, R_2$  [m]; Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma$  [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ]; Kontaktwinkel der Flüssigkeit  $\theta$  [°]; Kontaktabstand der Partikel  $H$  [m]

Während ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% die Kapillarkräfte vorherrschend sind [97][126], dominieren in trockenen Pulvern die van-der-Waals-Kräfte. Um kapillare Haftkräfte zu vermeiden, werden daher in der vorliegenden Arbeit ausschließlich getrocknete Partikelpulver zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen verwendet.

#### 2.2.4 Elektrostatische Kräfte

Die Reichweite von elektrostatischen Kräften ist größer als die der van-der-Waals-Kräfte [127]. Sie treten zwischen gleich- oder gegensinnig geladenen Körpern auf und haben eine abstoßende bzw. anziehende Wirkung. Steigt die relative Luftfeuchtigkeit der gasförmigen Umgebung an, so verringern sich die elektrostatischen Wechselwirkungen [128][129][130]. In Partikelpulvern können elektrostatische Kräfte unter anderem aufgrund der sogenannten triboelektrischen Aufladung auftreten, beispielsweise verursacht durch Berührung, bzw. Reibung von Partikeln gegeneinander oder an Wänden [131]. Gemäß der Regel nach Coehn lädt sich dabei das Material mit der größeren Dielektrizitätskonstante positiv auf [132][133][134]. Die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Partikeln erfolgt auf der Grundlage von deren Gesamtladungen  $Q_1$  bzw.  $Q_2$ . Dabei berechnet sich die Gesamtladung  $Q$  eines sphärischen Partikels aus der Flächenladungsdichte  $\sigma$  multipliziert mit der Kugeloberfläche  $A$ . Die Flächenladungsdichte nimmt maximal einen Wert von 100 Elementarladungen pro  $\mu\text{m}^2$  an [135]. Zur Einbeziehung aller auf den Partikeloberflächen befindlichen Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ , die jeweils paarweise miteinander in Wechselwirkung stehen, werden diese als Punktladungen betrachtet. Der



Abstand  $H$  zwischen den Ladungen ergibt sich aus der Summe der beiden Partikelradien  $R_1$  und  $R_2$  und dem Abstand  $a$  der Partikel. Unter diesen Annahmen lässt sich die freie Energie der ionischen Wechselwirkung  $W(H)$  zwischen den beiden punktförmigen Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  nach dem Gesetz von Coulomb [125][133] berechnen, aus deren Ableitung nach dem Abstand  $H$  man die Coulomb-Kraft  $F$  erhält gemäß:

$$F = -\frac{dW(H)}{dH} = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H^2} \quad (2.18)$$

Mit: Ladung 1 bzw. 2  $Q_{1,2}$  [C]; Dielektrizitätskonstante des Mediums  $\varepsilon$  [ $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]; Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  [ $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] [133]; Abstand  $H$  zwischen den beiden Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  [m]; Wertigkeiten des jeweiligen Ions  $z_1, z_2$  [1]; Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  [C] [133]

Diese Kraft ist proportional zu dem Produkt der beiden punktförmigen Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ , und umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes der Ladungen.

### 2.2.5 Vergleich der interpartikulären Wechselwirkungen

Zur Veranschaulichung von Größe und Reichweite interpartikulärer Haftkräfte werden diese für zwei kugelförmige Partikel in Abhängigkeit des Partikelabstands vergleichend dargestellt (Bild 2.6). Bei geringen Partikelabständen dominieren die van-der-Waals-Kräfte über die Kapillarkräfte und die Coulomb-Kräfte, sie nehmen jedoch mit zunehmendem Abstand deutlich ab. Die elektrostatischen Kräfte hingegen sind über eine größere Reichweite wirksam, allerdings liegt ihr Betrag bei geringen Partikelabständen mehrere Größenordnungen unterhalb dessen der van-der-Waals-Kräfte. Die weitreichenden Kapillarkräfte dominieren ab einem Partikelabstand von etwa  $10^{-9}$  m sowohl über die elektrostatischen Kräfte als auch über die van-der-Waals-Kräfte. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch ausschließlich getrocknete Partikelpulver zur Anwendung kommen und bei diesen unterhalb der kritischen Luftfeuchte keine Kapillarkräfte auftreten, verursacht die van-der-Waals-Kraft die maßgebende Wechselwirkung zwischen den Partikeln.

Die Abhängigkeit der interpartikulären Haftkräfte vom Partikelradius bei einem konstanten Partikelabstand wird in Bild 2.7 aufgezeigt. Es wird deutlich, dass bei geringen Partikelradien die van-der-Waals-Kräfte die dominierenden Haftkräfte darstellen.

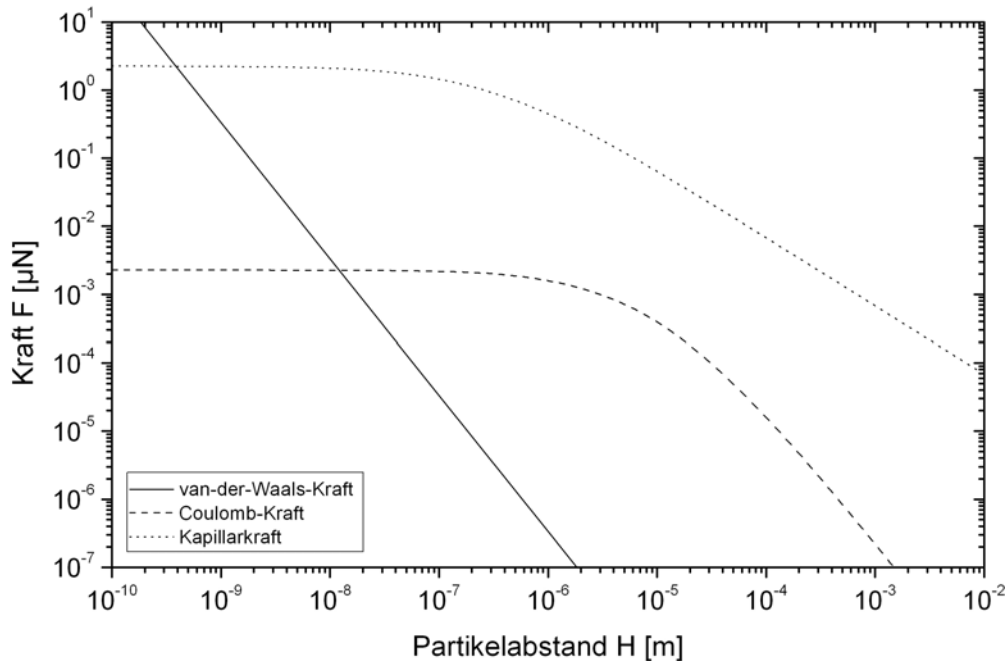


Bild 2.6: Vergleich der interpartikulären Haftkräfte zwischen sphärischen Partikeln in Abhängigkeit vom Partikelabstand  $H$  [125]. Dargestellt am Kugel-Kugel-System. (Partikelradius  $R_1 = R_2 = 5 \mu\text{m}$ ; Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ; Oberflächenladungsdichte  $\sigma = 100 \text{ e} \cdot \mu^{-2}$ ; spezifische Dichte  $\rho = 1,48 \text{ g/cm}^3$ ; Oberflächenspannung von Wasser  $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ )

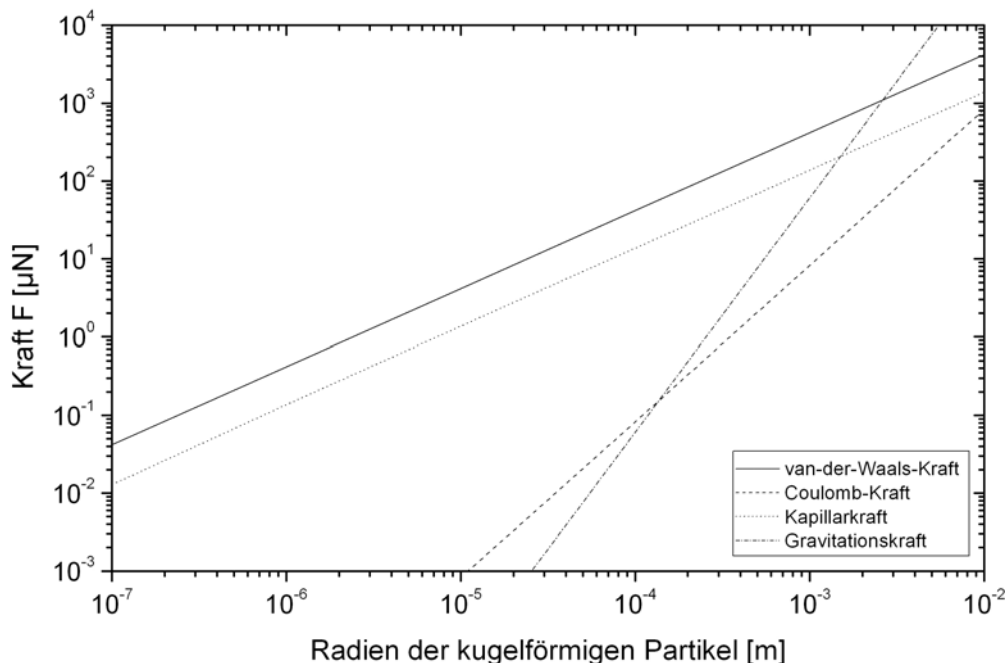


Bild 2.7: Interpartikuläre Haftkraft in Abhängigkeit vom Partikelradius der Partikel bei einem angenommenen Mindestabstand von  $0,4 \text{ nm}$  [125]. (Kugelradius  $R_1 = R_2$  bei konstantem Haftabstand  $H = 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ; Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ; Oberflächenladungsdichte  $\sigma_0 = 100 \text{ e} \cdot \mu^{-2}$ ; spezifische Dichte  $\rho = 1,48 \text{ g/cm}^3$ ; Oberflächenspannung von Wasser  $\gamma = 72,0 \text{ mJ/m}^2$ ; Kontaktwinkel gegen Wasser  $\theta = 5^\circ$ ; Öffnungswinkel  $\phi = 20^\circ$ )

### 2.3 Herstellung von Nanopartikeln

Zur Erzeugung nanoskaliger Partikel existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsmethoden.

Laserverfahren wie beispielsweise die laserinduzierte Verdampfung können in vielfältiger Weise zur Synthese von nanoskaligen Partikeln eingesetzt werden. Dabei lassen sich mit fokussierten Laserstrahlen hoher Leistung alle bekannten Materialien verdampfen. Zur Verdampfung von Metallen werden UV-Laser eingesetzt, da die Reflexion der meisten flüssigen Metalloberflächen im sichtbaren und infraroten Bereich nahezu 100% beträgt [136]. Der entstehende Dampf reagiert mit der umgebenden Gasatmosphäre, wodurch sich nanoskalige Partikel ausbilden [137]. Die Beschaffenheit der entstehenden Nanopartikel wird unter anderem durch die Wellenlänge des Laserlichtes und die mechanischen, thermischen, optischen und morphologischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials beeinflusst [138].

Das etablierteste Verfahren zur großtechnischen Erzeugung hochdisperser Metalloxide und Siliziumdioxide ist die Flammenhydrolyse [139]. Dabei werden Chlorid-Verbindungen in die Gasphase überführt und reagieren in einer Knallgasflamme mit Wasser unter Bildung des gewünschten Metall- bzw. Siliziumdioxids. Aufgrund der chemischen Reaktion wird eine hohe Wärmemenge freigesetzt, die in einer Abkühlstrecke abgeführt wird. Der als Nebenprodukt entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird anschließend von dem Feststoff abgetrennt. Durch Variation der Konzentrationen der Reaktionspartner, der Flammentemperatur und der Verweilzeit im Verbrennungsraum ist es möglich die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit gezielt zu beeinflussen. Die Einflüsse der einzelnen Prozessparameter wie beispielsweise Druck, Temperatur und Precursorkonzentration wurden mehrfach wissenschaftlich untersucht und können zum Teil durch entsprechende Modelle beschrieben werden [140][141][142][143][144][145]. Durch eine anschließende Nachbehandlung, beispielweise mit Halogensilanen, ist eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche möglich. Die Vorteile liegen in einer geringeren Feuchtigkeitsaufnahme und einer verringerten Viskosität bei der Herstellung eines Gemisches aus Partikeln und Epoxidharz [139]. Darüber hinaus hat die Oberflächenbehandlung von Nanopartikeln einen erheblichen Einfluss auf

den Herstellungsprozess von Nanoverbundwerkstoffen und deren werkstoffliche Eigenschaften [146][147][148][149][150][151].

In Fällungsprozessen können metalloxidische, nichtoxidische und metallische Nanopartikel hergestellt werden [152]. Die Partikelgröße und -verteilung wird über die Reaktionskinetik gesteuert. Wesentliche Einflussfaktoren sind und anderem die Temperatur, der pH-Wert, die Mischvorgänge und die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Ausgangsstoffe. Um eine hohe Anzahl kleiner Partikel zu gewährleisten ist entscheidend, dass die Keimbildungsrate größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit.

Ein grundsätzliches Problem im Rahmen der Herstellung von Nanopartikeln stellt deren Neigung zur unerwünschten Aggregation und Agglomeration dar. Die einzelnen Primärpartikel bilden zum Teil nicht weiter zerkleinerbare Aggregate aus. Diese Aggregate wiederum lagern sich aufgrund der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Haftkräfte ihrerseits zu komplexeren Agglomeraten zusammen (Bild 2.8).

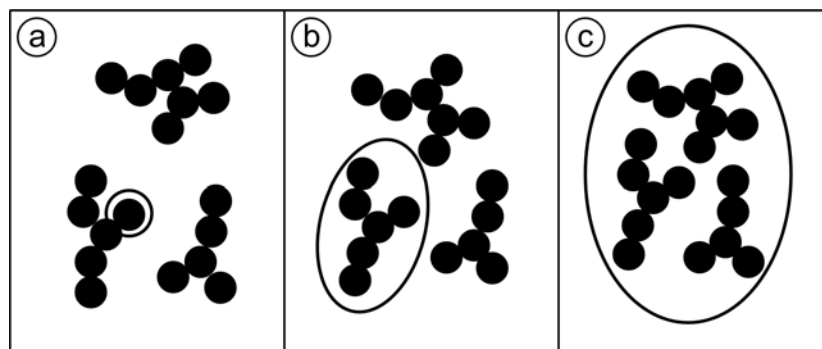


Bild 2.8: Schematische Darstellung von Primärpartikel (a), Aggregat (b) und Agglomerat (c), gekennzeichnet durch die jeweilige Umrandung

Aggregate werden nach DIN 53206 als ein festverwachsener Verband von Primärpartikeln verstanden, die über Sinterbrücken flächig miteinander verbunden sind. Eine Zerstörung dieser Aggregate ist im Allgemeinen durch Dispergieren nicht möglich [153][154]. Dagegen sind Agglomerate lockere Zusammenballungen von Primärpartikeln und bzw. oder Aggregaten, die durch Dispergieren zerteilt werden können.

Partikel bezeichnen Teilchen eines Stoffes, die klein hinsichtlich des Maßstabes des betrachteten Bezugssystems sind. Die exakte Größe und die innere Struktur gehen aus der Begrifflichkeit nicht hervor. Demnach kann auch ein Agglomerat, das die Anhäufung loser Bestandteile charakterisiert, streng genommen als Partikel bezeichnet werden.

## 2.4 Agglomeratfestigkeit

Rumpf [155] beschreibt die Zugfestigkeit  $\sigma_z$  von Agglomeraten aus kugelförmigen Partikeln bei der Kraftübertragung an ihren Kontaktpunkten und erhält die Beziehung:

$$\sigma_z \approx \frac{(1-\varepsilon)}{\pi} \cdot k(\varepsilon) \cdot \frac{F(\varepsilon)}{x^2} \quad (2.19)$$

Dabei charakterisiert  $\varepsilon$  die Porosität,  $k$  die Koordinationszahl,  $F$  die Haftkraft zwischen zwei Partikeln und  $x$  den Partikeldurchmesser. Die Koordinationszahl  $k$  kennzeichnet den Erwartungswert der Anzahl der Kontaktstellen eines Partikels mit seinen benachbarten Partikeln. Für  $\varepsilon \cdot k$  fanden Smith et al. [156] für kugelförmige Partikel experimentell den Wert 3,1 ( $\approx \pi$ ) so, dass sich Gleichung 2.19 umformen lässt zu:

$$\sigma \approx \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F(\varepsilon)}{x^2} \quad (2.20)$$

Demnach wächst die Zugfestigkeit von Partikeln mit abnehmender Porosität und Partikelgröße stark an. Die Porosität  $\varepsilon$  kann mit Hilfe der Schüttdichte  $\rho_{ges}$  und der Feststoffdichte  $\rho$  berechnet werden [157]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ges}}{\rho} \quad (2.21)$$

Bei der Ableitung seines Modells zur Berechnung der Zugfestigkeit von Agglomeraten setzt Rumpf folgende Bedingungen voraus:

1. Die Partikel sind in dem Agglomerat in einer gleichmäßigen Zufallspackung angeordnet
2. Die Agglomerate sind angenähert aus isometrisch konvexen Partikeln aufgebaut
3. Das Agglomerat ist sehr viel größer als ein einzelner Partikel
4. Die mittlere Haftkraft ist an jeder Kontaktstelle der Partikel gleich groß
5. An den Kontaktstellen werden ausschließlich Zugkräfte übertragen
6. Es sind keine spannungserhöhenden Anrisse vorhanden

Zur Vereinzelung von agglomerierten Partikeln ist die Überwindung der vorhandenen Haftkräfte eine notwendige Voraussetzung im Rahmen der Fertigung leistungsfähiger Nanoverbundwerkstoffe.

## 2.5 Partikelgrößenkennwerte

Zur Veranschaulichung der Partikelgrößenverteilung eines Partikelkollektives, das die Gesamtmenge von Partikeln einer repräsentativen Teilmenge eines dispersen Stoffsystems kennzeichnet, lassen sich sowohl die Summenverteilung als auch die Verteilungsdichte heranziehen.

Die Summenverteilung  $Q_r(x_i)$  ist der Quotient aus dem Mengenanteil  $M_i$  der Partikel mit der Partikelgröße  $x$ , die kleiner gleich einer betrachteten Partikelgröße  $x_i$  sind und der Gesamtmenge  $M$  aller Partikel gemäß Gleichung 2.22 [91][158][159].

$$Q_r(x_i) = \frac{M_i}{M} \quad (2.22)$$

Die jeweilige Mengenart wird durch den Index  $r$  charakterisiert. Gebräuchliche Mengenarten sind die Anzahl sowie das Volumen der Partikel, gekennzeichnet mit dem Index 0 bzw. 3. Aus Gleichung 2.22 folgenden die geltenden Randbedingungen:

$$Q_r(x_{\min}) = 0 \quad (2.23)$$

$$Q_r(x_{\max}) = 1 \quad (2.24)$$

Die Verteilungsdichte  $q_r(\bar{x}_i)$  ist der Mengenanteil  $M_i$  der Partikel deren Größe in dem Intervall  $x_i < x < x_{i+1}$  liegt, bezogen auf die Intervallbreite  $\Delta x_i$ :

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{M_i}{\Delta x_i} \quad (2.25)$$

Dabei ist die Intervallbreite gegeben durch:

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1} \quad (2.26)$$

und für die mittlere Partikelgröße im Intervall gilt:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{2} \cdot (x_i + x_{i+1}) \quad (2.27)$$

Führt man den Grenzübergang  $\Delta x \rightarrow dx$  durch, so erhält man:

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad (2.28)$$

Die Verteilungsdichte  $q_r(x)$  ist somit die erste Ableitung der Verteilungssumme  $Q_r(x)$ . Umgekehrt ergibt sich die Verteilungssumme  $Q_r(x)$  durch Integration der Verteilungs-

dichte  $q_r(x)$  an der Stelle  $x_i$  im Bereich von  $x_{\min}$  bis  $x_i$  und entspricht der schraffierten Fläche in Bild 2.9:

$$Q_r(x_i) = \int_{x_{\min}}^{x_i} q_r(x) dx \quad (2.29)$$

Bei der graphischen Darstellung einer Verteilungsdichte  $q_r(x)$  ergibt sich für gewöhnlich aufgrund des zu geringen Umfangs an Messwerten keine stetige Kurve, sondern ein Säulendiagramm. Um durch Flächenausgleich zu einer stetigen Kurve zu gelangen ist es jedoch im Allgemeinen üblich und gerechtfertigt, die für die Verteilungssumme  $Q_r(x)$  errechneten Messpunkte durch eine Ausgleichskurve zu vermitteln [91]. In Bild 2.9 werden die exemplarischen Verläufe einer Dichte- und einer Summenverteilung gezeigt, um charakteristische Kennwerte zu veranschaulichen.

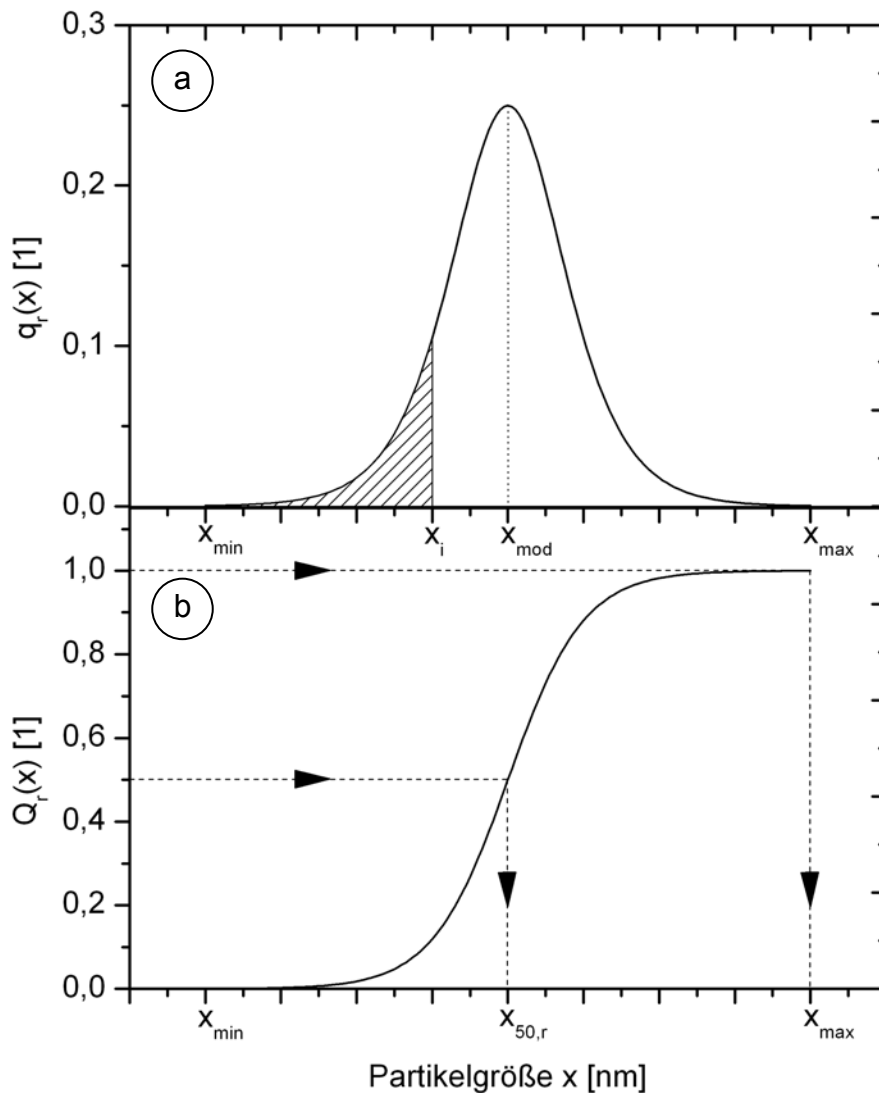


Bild 2.9: Verteilungsdichte (a) und Summenverteilung (b) eines Partikelkollektives

Der Modalwert  $x_{\text{mod}}$  charakterisiert diejenige Partikelgröße bei der die Verteilungsdichte ein Maximum hat, was bedeutet, dass diese Partikelgröße am häufigsten innerhalb des Partikelkollektives vorkommt.

Die Breite einer Verteilungskurve wird durch die Differenz der Wertepaare  $x_{\text{min}}$  und  $x_{\text{max}}$  bestimmt. Da bei Verteilungsfunktionen diese beiden Werte häufig asymptotisch in die Horizontale einmünden, kann es hilfreich sein alternativ das Wertepaar  $x_{10,r}$  und  $x_{90,r}$  zu verwenden.

Der Medianwert  $x_{50,r}$  kennzeichnet die Partikelgröße für die  $Q_r(x_{50,r})$  den Wert 0,5 besitzt. Dies bedeutet, dass 50% des Partikelkollektivs kleiner als der angegebene Wert sind. Da dieser Wert abhängig von der jeweiligen Mengenart ist, ist es notwendig diese mit an zu geben.

## 2.6 Dispergiervverfahren

Unter dem Begriff Dispergierung bzw. Desagglomerierung wird der Gesamtprozess verstanden, der aus Partikelagglomeraten homogen verteilte Primärpartikel in einem flüssigen Medium erzeugt [160]. Der Gesamtprozess lässt sich untergliedern in die Benetzung der Pulveroberfläche, das Aufbrechen von Agglomeraten in Primärpartikel und deren Distribution.

Um eine möglichst große Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Matrix zu erzeugen, ist es notwendig die Oberfläche der Partikel vollständig zu benetzen und das Gas in den Poren durch das umgebende Medium zu ersetzen. Zur Desagglomerierung muss auf das Agglomerat eine Kraft wirken, die größer ist als die Agglomeratfestigkeit (Gleichung 2.20). Die aufgebrochenen Agglomerate müssen anschließend homogen in der polymeren Matrix verteilt werden, um mögliche Schwachstellen in dem Nanocomposite zu vermeiden.

Zur Dispergierung von Partikelagglomeraten existieren die verschiedensten Methoden, wie beispielsweise Dispergiervverfahren auf der Grundlage von Ultraschall [153][161][162][163][164] und Gasströmungen [165], aber auch eine Vielzahl mechanischer Dispergiermethoden, von denen sich vor allem die Dispergierung mittels Dis-solvern, Rührwerkskugelmöhlen und Dreiwalzwerken [166][167][168][169] durchgesetzt haben. Im Rahmen dieser Arbeit wird die mechanische Dispergierung mit Hilfe



von Rührwerkskugelmöhlen fokussiert, da diese zur Hochskalierung geeignet sind [170][171] und nach Wetzel [35] im Vergleich zur Dissolverttechnologie geringere Partikelgrößen erzielt werden können.

## 2.7 Mechanische Beanspruchungsarten

Nach Rumpf [172][173] werden prinzipiell drei mechanische Beanspruchungsarten unterschieden (Bild 2.10). Sie charakterisieren die Einwirkungen der Maschine und nicht den Spannungszustand in den Partikeln. Es entsteht in allen Fällen ein dreidimensionaler Spannungszustand mit Zug-, Druck- und Schubspannungen, der sich nur in Sonderfällen, die in der Praxis kaum Bedeutung haben, berechnen lässt [174].

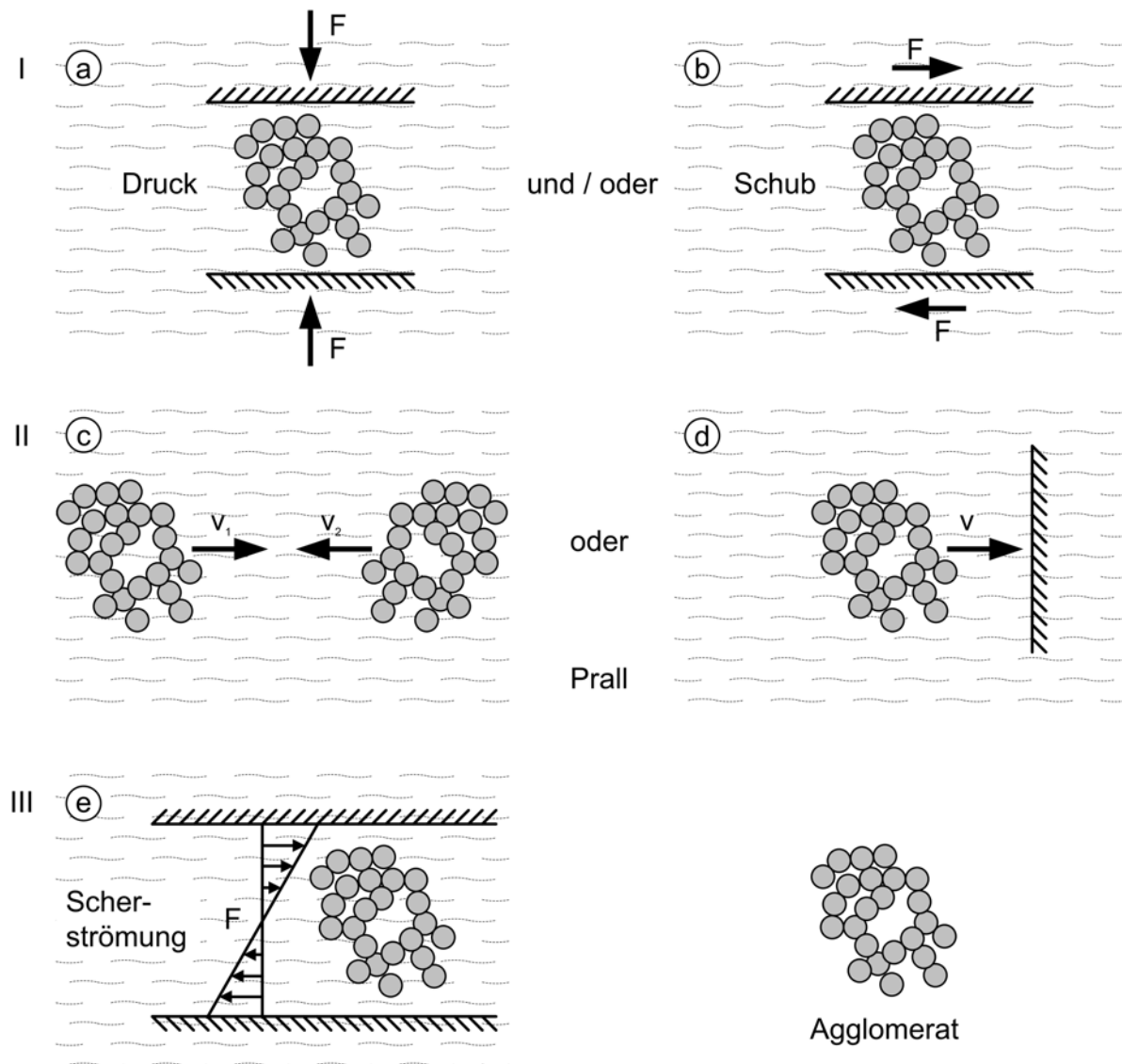


Bild 2.10: Schematische Darstellung der mechanischen Beanspruchungsarten nach Rumpf [175]

Wird ein Partikelkollektiv zwischen zwei Festkörperoberflächen beansprucht, so wirkt eine reine Druckbelastung und/oder eine Schubbelastung (I). Diese Beanspruchungen treten beispielsweise auf, wenn ein Partikelkollektiv zwischen zwei Mahlkörper gerät.

Der Mechanismus, bei dem die Beanspruchung an einer Festkörperfläche erfolgt, wird auch als Prallbeanspruchung (II) bezeichnet. Durch den Stoß kommt es zu einer Energie- und Impulsübertragung. Da praktisch kein Formzwang auftritt, sind große Beanspruchungsgeschwindigkeiten notwendig [176]. Beispiele für diese Beanspruchungsart sind: Ein Partikelkollektiv wird gegen eine feststehende Fläche geschleudert, das rotierende Dispergierwerkzeug bewegt sich gegen ein im Medium frei fliegendes Partikelkollektiv oder zwei Partikelkollektive stoßen gegeneinander.

Beanspruchungen sind auch durch das umgebende Medium aufgrund von Scherströmungen möglich (III), wobei die Flüssigkeit Schub- und Druckspannungen auf die suspendierten Agglomerate überträgt, die zum Bruch der Agglomerate bzw. zum Ablösen von Primärpartikeln aus der Agglomeratoberfläche führen [159][177]. Die Kräfte bei dieser Art der Beanspruchung sind wesentlich geringer als bei I und II.

Zum Dispergieren von Agglomeraten sind im Allgemeinen kleinere Beanspruchungen als zum Zerkleinern notwendig. Diese lassen sich in Scherströmungen und Turbulenzfeldern erzeugen. Allerdings versagen diese Beanspruchungsarten bei Agglomeraten aus mikro- oder submikrofeinen Primärpartikeln aufgrund der sehr hohen Agglomeratfestigkeit [174].

## **2.8 Mechanische Dispergiersysteme**

### **2.8.1 Dissolver**

Dissolver sind schnell laufende Scheibenrührer, die zur Einarbeitung und Dispergierung einer dispersen Phase in eine kontinuierliche Phase verwendet werden [178] [179]. Einsatzfelder sind beispielsweise die Farben- und Lackindustrie, die chemische Industrie und die Kunststoffindustrie. Dissolver bestehen aus einer vertikal angeordneten Rührwelle an deren unterem Ende eine Zahnscheibe angebracht ist, die in einen temperierbaren Behälter eintaucht. Der Behälter ist gefüllt mit einem flüssigen Medium und dem Mahl- bzw. Dispergiergut. Die Rührleistung  $P$  lässt sich bei

Rührwerken über die Messung des Drehmoments  $M$  und der Drehzahl  $n$  bestimmen gemäß:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M \quad (2.30)$$

Aufgrund der Differenzgeschwindigkeit zwischen der angetriebenen, hochbeschleunigten und der sich in Nachbarzonen nur langsam bewegenden Massen entsteht an der Außenseite der Zahnscheibe ein Überdruck und auf ihrer Innseite ein Unterdruck. Die daraus resultierenden Druckschwankungen und die im Zahnbereich entstehenden Wirbel scheren die Agglomerate und zerstören sie dadurch [175]. Durch die Rotation der Rührwelle mit einer hohen Umfangsgeschwindigkeit kommt es zur Ausbildung einer Scherströmung, wobei die hauptsächliche Dispergierzone in der Nähe der Dispergierscheibe vorzufinden ist [179][180]. Raasch [181] und Krekel [182] untersuchten die auf Partikelkollektive einwirkenden Beanspruchungen in Scherströmungen und kamen zu der Schlussfolgerung, dass die Größe der Schubspannung in dem umgebenden Fluid maßgebend für die Ablösung von Primärpartikeln aus Agglomeraten ist. Je kleiner das Scherfeld in Bezug auf das Gesamtvolumen des Behälters ist, umso größere Scherspannungen werden bei gleicher volumenbezogener Rührleistung erzeugt [183]. Die auftretende Scherspannung  $\tau$  ist nach Khalili [184] berechenbar zu:

$$\tau = -\pi \cdot n \cdot \eta \cdot \frac{d_s^2}{1 - \left(\frac{d_s}{d_i}\right)^2} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (2.31)$$

Darin charakterisieren  $n$  die Drehzahl des Rührwerks,  $\eta$  die Viskosität,  $d_s$  den Scheibendurchmesser,  $d_i$  den Innendurchmesser des Behälters und  $r$  den Abstand von dem Scheibenmittelpunkt.

Zur Erzeugung großer Scherkräfte ist eine hohe Viskosität der Suspension notwendig, die allerdings bedingt durch Reibungsvorgänge während des Dispergierprozesses zu einer erheblichen Erwärmung und damit zu einer Senkung der Viskosität führen kann. Daher ist in der Regel eine Kühlung der Suspension zur Realisierung ausreichend großer Scherkräfte erforderlich. Ein hilfreicher Indikator, der aufzeigt, dass die Flüssigkeit zusammen mit den Partikeln in die hauptsächliche Dispergierzone gelangt, ist die Ausprägung eines Fließbildes in Form einer Trombe, auch als Doughnut-Effekt bezeichnet (Bild 2.11). Entscheidenden Einfluss auf die Stabilität dieser

Trombe haben vor allem die Produktviskosität, die Scheibengeometrie, die Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe, die Füllhöhe über der Scheibe und der Durchmesser des Rührbehälters [185]. Empfehlungen für einen effektiven Betrieb von Dissolvern können der Literatur [186][187][188] entnommen werden. Demnach sollte der Innendurchmesser des Behälters  $d_i$  das 2- bis 3-fache des Scheibendurchmessers  $d_s$  betragen, der Abstand der Rührscheibe vom Behälterboden dem 0,5- bis 1-fachen und die Füllhöhe des Behälters dem 2-fachen Scheibendurchmesser entsprechen. Zusätzlich sollte die Dispergierscheibe mit einer Umfangsgeschwindigkeit im Bereich von 18 bis 25 m/s rotieren. Dabei wird die optimale Produktviskosität angegeben in einem Bereich zwischen 50 und 10.000 mPa·s [185].

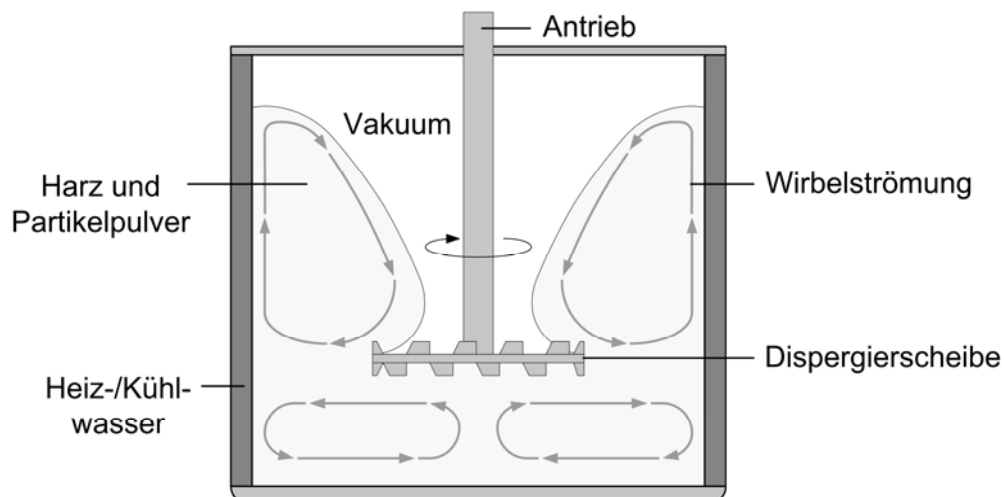


Bild 2.11: Schematische Darstellung des Fließbildes bei der Dispergierung in einem Dissolver

Durch Instabilitäten der Trombe, beispielsweise verursacht durch zu geringe Viskositäten oder zu hohe Drehzahlen des Rührwerks, aber auch durch die Einarbeitung der agglomerierten Partikel in die Flüssigkeit, kommt es zum unerwünschten Eintrag von Luft. Zur Beseitigung der Lufteinschlüsse ist folglich die Evakuierung der Suspension erforderlich. Dissolver dienen im Wesentlichen der Einarbeitung des Partikelpulvers, der Vorhomogenisierung bzw. Vordispergierung und der Dispergierung bei geringeren Anforderungen an die zu erzielenden Endpartikelgrößen [189]. Es existiert eine minimale Agglomeratgröße, unterhalb der die Scherkräfte nicht mehr ausreichend sind, um eine weitere Zerkleinerung zu erreichen. Diese Agglomeratgröße kann auch nicht durch eine Erhöhung der Dispergierdauer unterschritten werden [175]. Zur Erzielung geringerer Endpartikelgrößen ist daher der Einsatz von Rührwerkskugelmöhlen angebracht [178].

## 2.8.2 Rührwerkskugelmühlen

### 2.8.2.1 Allgemeines

Die Nassfeinstzerkleinerung bzw. Dispergierung mit Rührwerksmühlen im Submikronbereich findet eine breite Anwendung in den Bereichen der Farben- und Lackindustrie, der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in der Lebensmittelindustrie [190]. Die historische Entwicklung von Rührwerksmühlen begann bei vertikal angeordneten, langsam laufenden Rührwerken mit zunächst offenem Behälter [191][192]. In weiteren Schritten wurden schnell laufende Rührwerke entwickelt, um den Energieeintrag in das Dispergiertgut zu erhöhen. Darüber hinaus wurde das Rührwerk horizontal angeordnet, um Anfahrproblemen entgegenzuwirken und den Einsatz von Mahlkörpern mit geringeren Durchmessern zu ermöglichen [174] [175]. Im Laufe der Zeit haben die einzelnen Hersteller eine Vielzahl unterschiedlicher Rührwerksformen und Behältergeometrien entwickelt.

Rührwerkskugelmühlen bestehen aus einem horizontal (Bild 3.5) bzw. vertikal (Bild 3.7) angeordneten, temperierbaren Mahlraum, der mit Mahlkörpern und der jeweiligen Suspension, bestehend aus einem flüssigen Medium und dem Mahl- bzw. Dispergiertgut gefüllt ist. Der Energieeintrag erfolgt über ein schnell drehendes Rührwerkzeug, das seine kinetische Energie auf die Suspension und die Mahlkörper überträgt, die durch Druck und Scherung das Aufbrechen von Agglomeraten sowie eine Homogenisierung der Dispersion ermöglichen. Zur Dispergierung sind hohe Leistungsdichten erforderlich, die die Beanspruchungshäufigkeit und insbesondere die Beanspruchungsenergie erhöhen, was sich vor allem im Submikron- und Nanometerbereich positiv auswirkt [193].

### 2.8.2.2 Zerkleinerungs- und Dispergiervorgänge

Stehr [191] führte eine systematische Variation von Einflussparametern wie Rührwerksdrehzahl, Suspensionsvolumenstrom und Feststoffkonzentration durch, um deren Einflüsse auf das Zerkleinerungsergebnis zu klären und dadurch eine optimierte Prozessführung zu ermöglichen. Dazu wurde mit Hilfe einer horizontalen Rührwerkskugelmühle im Technikumsmaßstab Kalkstein in Wasser zerkleinert. Für den variierten Parameterbereich gelangt er zu dem Ergebnis, dass die mittlere Partikel-

größe des zerkleinerten Kalksandsteins unabhängig von der Kombination der Betriebsparameter ist und allein von der zugeführten volumenbezogenen Energie abhängt.

Winkler [204][205] dispergiert Farbpigmente in einer Lacklösung und beschreibt die Zerteilung von Partikelagglomeraten auf der Grundlage einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung. Demzufolge wird die Gesamtwahrscheinlichkeit einer Agglomerataufspaltung durch zwei partielle Wahrscheinlichkeiten bestimmt. Die erste berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikelagglomerat zu einem bestimmten Zeitpunkt in ein Volumenelement des Mahlraums gerät, in dem eine Dispergierung möglich ist. Die Zweite die Wahrscheinlichkeit, dass in diesem Volumenelement an das Partikelagglomerat eine zum Aufbrechen des Agglomerates ausreichend große Energie übertragen wird. Das bedeutet, es existieren sowohl räumliche als auch energetische Voraussetzungen für einen Dispergiererfolg. Eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Betrachtungen konnte durch Ritter [206] für verschiedene Farbpigmente erbracht werden.

Die Untersuchungen von Weit [170] bauen auf den Ergebnissen von Stehr [191] auf und fokussieren das Betriebsverhalten und die Maßstabsvergrößerung von Rührwerkskugelmühlen. Dazu werden Rührwerkskugelmühlen mit Mahlraumvolumina zwischen 5,5 und 220 Litern verwandt. Bei insgesamt 7 Mühlen mit unterschiedlichen Mahlraumvolumina wurden die Rührwerksdrehzahl, der Suspensionsvolumenstrom und die Feststoffkonzentration variiert. Für alle Mühlen konnte der bereits zuvor ermittelte Zusammenhang zwischen eingetragener Energie und der mittleren Partikelgröße bestätigt werden. Die Zufuhr von gleichen spezifischen Energien führte stets zu demselben Zerkleinerungsergebnis, unabhängig von den variierten Betriebsparametern und der Größe des Mahlraums. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die spezifische Energie zur Maßstabsvergrößerung herangezogen werden kann.

Thiel [194] untersucht den Energiebedarf und das Betriebsverhalten einer Rührwerkskugelmühle mit Stiftscheibenrührwerk anhand einer Kohle-Wasser-Suspension mit Ausgangspartikelgrößen der Steinkohlefraktionen von weniger als 5 mm bzw. 0,2 mm. Die Versuchsreihen zeigten, dass die zu erzielende Endpartikelgröße des Mahlgutes wesentlich von der Größe der verwendeten Mahlkörper beeinflusst wird. Auch

Joost [195], Bunge [196], Winkler [197] und Mende et al. [198] weisen einen deutlichen Einfluss der Mahlkörpergröße auf das Zerkleinerungsergebnis nach.

Aufbauend auf den Ergebnissen älterer Arbeiten untersuchte Kwade [192] den Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter auf das Zerkleinerungsergebnis von Kalkstein in Wasser. Unter Verwendung zweier Rührwerkskugelmühlen mit Scheibenrührwerk und Mahlraumvolumina von 0,7 l und 5,5 l wurden Partikelgrößen von weniger als 10  $\mu\text{m}$  erzielt. Es konnte bestätigt werden, dass die spezifische Energie die wichtigste Einflussgröße auf die Produktfeinheit darstellt.

Die Simulation der Bewegung von Mahlkörpern bei laminaren Strömungsverhältnissen in Rührwerksmühlen durch Blecher [199] konnte zeigen, dass bei laminaren Strömungen die maximalen Schubspannungen im Fluid in der Nähe der Rührscheibe und an der Mahlraumwand auftreten. Die Zerkleinerung von Partikeln erfolgt durch mechanische Beanspruchungen zwischen den Mahlkörpern sowie zwischen Mahlkörpern und Mahlraumwand. Nach Becker [200] ist eine Zerkleinerung durch Scherkräfte der Fluidströmung bei harten keramischen Partikeln vernachlässigbar.

Die Ergebnisse von Blecher können durch Theuerkauf [201][202] bestätigt werden, der mit Hilfe des  $k$ - $\varepsilon$ -Modells turbulente Strömungen im Mahlraum simuliert. Jedoch sind bei turbulenter Strömung die Geschwindigkeitsgradienten im Vergleich zu einer laminaren Strömung größer. In Analogie zu Blecher beobachtet er, dass mit einer zunehmenden Reynoldszahl ein immer größerer Anteil der in den Mahlraum eingebrachten Energie an einen immer kleiner werdenden Volumenbereich übertragen wird, innerhalb dessen eine effektive Zerkleinerung erfolgt. Bei einer Reynoldszahl von  $Re = 20.000$  werden 95% der dem Mahlraum zugeführten Energie in lediglich 8,5% des Volumens eingetragen. Die Berechnungen zeigten weiterhin, dass sich die Mahlkörper in der Nähe der Rührscheiben nur mit 25% der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit bewegen. In der Symmetrieebene zwischen den Rührscheiben sind es seinen Untersuchungen zufolge lediglich noch 15 bis 20%. Die Berechnungen haben allerdings ausschließlich Gültigkeit für die der Untersuchung zugrunde liegenden Betriebsparameter, da andernfalls lokale Strömungsänderungen und damit auch andere Mahlkörperbewegungen zu erwarten sind. Eine experimentelle Überprüfung erfolgte anhand einer vertikalen Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlraumvolumen von einem Liter. Dazu wurden Mahlkörper aus Glas verwendet, deren Geschwindigkeiten

mit einem optischen Messverfahren bestimmt wurden. Die Berechnungsergebnisse konnten bestätigt werden.

Stender [171] betrachtet Rührwerkskugelmühlen unterschiedlicher Geometrien und Bauarten und zerkleinert Kalkstein in Passagenfahrweise und in diskontinuierlicher Betriebsweise. Zusätzlich werden die Rührwerke in der Rührscheibenanzahl und dem Rührscheibendurchmesser variiert. Bei den eingesetzten Rührwerkskugelmühlen konnte der Einfluss der Betriebsparameter Mahlkörperdurchmesser, Mahlkörperdichte und Rührwerkumfangsgeschwindigkeit durch die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper beschrieben werden.

Bei der Dispergierung von Siliziumdioxid mit einer Primärpartikelgröße von 12 nm in wässriger Umgebung mit Hilfe unterschiedlicher Mahlkörperfraktionen, erreicht Pohl [212] mit den Mahlkörpern des geringsten Durchmessers von 0,4 mm bis 0,7 mm das beste Dispergierergebnis. Nach 8-stündiger Dispergierdauer wird eine mittlere Partikelgröße von 220 nm erzielt.

Reinsch [209] verwendet bei der Dispergierung von Kalksandstein und Korund mit Partikelgrößen von weniger als 10  $\mu\text{m}$  in destilliertem Wasser Zusatzstoffe zur Stabilisierung. Eine elektrische oder sterische (räumliche) Stabilisierung bzw. deren Kombination ist vor allem bei Suspensionen mit geringer Viskosität, wie beispielsweise wässrigen Medien bedeutsam, um eine Reagglomeration von Partikeln im Submikron- bzw. Nanometerbereich zu verhindern [210][211]. Bei den diskontinuierlichen Mahlversuchen von Reinsch stellte neben der spezifischen Energie der Feststoffanteil der Suspension eine wesentliche Einflussgröße auf die Produktfeinheit dar.

Stenger [203] führt Versuche zur Nanozerkleinerung an einer Rührwerkskugelmühle im Labormaßstab (0,95 l) an den Stoffsystemen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  durch. Seine Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zeigen, dass diese im submikronen Bereich im Wesentlichen durch die Überlagerung von Bruch, Agglomeration und Desagglomeration bestimmt werden. Dabei hingen die erzielten mittleren Partikelgrößen maßgeblich von den eingestellten Stabilitätsbedingungen ab. Durch die Anpassung der Stabilitätsbedingungen an die jeweiligen Stoffsysteme konnten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikelgrößen von  $x_{50,3} \leq 50$  nm und für  $\text{SnO}_2$  von  $x_{50,3} < 20$  nm erzielt werden.



Auch Mende, S. [207] untersucht die mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen und zerkleinert dazu Aluminiumoxid in Wasser. Er stellt fest, dass unterhalb einer Partikelgröße von  $0,5 \mu\text{m}$  eine Stabilisierung der Suspension erforderlich ist, um eine Reagglomeration der Partikel aufgrund von interpartikulären Wechselwirkungen zu vermeiden. Hierzu wird eine elektrostatische Stabilisierung durch eine pH-Wert-Regulierung gewählt. Dadurch konnten Partikel mit Feinheiten von weniger als  $10 \text{ nm}$  erzeugt werden ohne, dass eine absolute Mahlbarkeitsgrenze festzustellen war. Hinsichtlich der erreichbaren Produktfeinheit scheint es jedoch unerheblich, zu welchem Zeitpunkt während des Zerkleinerungsprozesses mit der Stabilisierung begonnen wird. Die Ursache für die erzielten Partikelfeinheiten unter  $10 \text{ nm}$  vermutet Mende in mechano-chemischen Veränderungen an der Oberfläche der Mahlgutpartikel, die zu Phasentransformationen führen, wodurch verschiedene Hydroxidphasen gebildet werden. Diese Hydroxidphasen weisen in Abhängigkeit des pH-Wertes unterschiedliche Löslichkeit auf.

Bei der Zerkleinerung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in wässrigen Lösungen und in organischen Lösemitteln kann Sommer [208] keine mechano-chemischen Aktivitäten beobachten. Er ermittelt bei der Zerkleinerung mit Hilfe sterischer Stabilisierung in organischen Lösemitteln und in wässrigen Lösungen bei einem pH-Wert von 3 mittels dynamischer Lichtstreuung finale Partikelgrößen von  $60 \text{ nm}$ . Hierzu wurde ein Energieeintrag von  $120.000 \text{ kJ/kg}$  benötigt, der während einer Dauer von  $24 \text{ h}$  realisiert wurde.

Mende, G. [214] untersucht das Einfangen von Partikeln zwischen zwei sich nähernden Mahlkugeln in Rührwerkskugelmühlen und führt dazu Versuche an einem maßstabsvergrößerten Modell-Aufbau durch, um die Vorgänge optisch zugänglich zu machen. Als Versuchsmaterialien diente ein Wasser-Natriummetawolframat-Gemisch mit Volumenkonzentrationen an Polystyrolpartikeln im Bereich von  $0,4$  bis  $20\%$ . Die Untersuchungen ergaben, dass bei geringen Volumenkonzentrationen alle Partikel zwischen den Mahlkugeln verdrängt werden und die Anzahl der eingefangenen Partikel näherungsweise linear mit zunehmender Volumenkonzentration ansteigt. Einen Einfluss des Auftreffwinkels der Mahlkugeln auf die Anzahl der eingefangenen Partikel konnte nicht festgestellt werden.

Wetzel [35] dispergiert Nanopartikelagglomerate aus Aluminiumoxid in Epoxidharz unter Zuhilfenahme eines Dissolvers sowie einer Rührwerkskugelmühle (Tauchmüh-

le) und erreicht mit letzterer die geringeren Partikelgrößen. Die über die Dispergierscheibe des Dissolvers eingebrachte Scherkraft allein scheint nicht auszureichen, um die hohe Scherfestigkeit kleinerer Agglomerate zu überwinden. Ein Vergleich zwischen den mechanischen Eigenschaften von Nanocompositen, bei denen die Nanopartikel untergerührt bzw. in der Rührwerkskugelmühle dispergiert wurden, offenbart sehr deutlich das Potential des Dispergierprozesses zur Optimierung des werkstofflichen Leistungsprofils von Nanoverbundwerkstoffen. Werden die Partikelagglomerate eingerührt ohne zu dispergieren, erhöht sich der Elastizitätsmodul bei gleichzeitigem Abfall der Bruchzähigkeit, wohingegen bei gut dispergierten Nanopartikeln simultane Steigerungen mechanischer Eigenschaften erzielbar sind.

Nanoverbundwerkstoffe schöpfen ihr werkstoffliches Potential aus der großen Kontaktfläche zwischen den möglichst homogen verteilten Primärpartikeln und der kontinuierlichen Kunststoffmatrix. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Matrix während des Dispergierprozesses nicht thermisch oder mechanisch geschädigt wird, da ansonsten Einbußen in den mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite hingenommen werden müssten. Neben dem Erreichen möglichst geringer Partikelgrößen muss deshalb auch eine schonende Bearbeitung der Matrix gegeben sein.

Rührwerkskugelmühlen ermöglichen die Realisierung hoher Energiedichten (effektive Leistung dividiert durch Mahlraumvolumen) [193], wodurch ein wesentliches Kriterium zur Zerstörung von Partikelagglomeraten erfüllt wird. Zusätzlich sind sie hochskalierbar und dadurch sehr interessant für industrielle Anwendungen. Hinsichtlich der Prozessführung von Rührwerkskugelmühlen zur Dispergierung von agglomerierten Nanopartikeln in Epoxidharz im Rahmen der Fertigung duroplastischer Nanocomposite liegen bislang jedoch nur wenige systematische Studien und Erkenntnisse vor.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist daher ein umfassendes Verständnis für die grundlegenden Zusammenhänge zwischen den einzelnen physikalischen Parametern (wie beispielsweise Mahlkörperfüllgrad, Mahlkörperdurchmesser, Rührwerksumfangsgeschwindigkeit und Dispergierdauer) des Dispergierprozesses und den erzielbaren Partikelgrößen für diese Werkstoffsysteme zu erarbeiten. Darüber hinaus besteht die Notwendigkeit die in Abhängigkeit des jeweiligen Dispergierprozesses erzielten Partikelgrößen mit den resultierenden werkstofflichen Eigenschaften und der Struktur der Nanocomposite zu korrelieren.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Materialien

##### 3.1.1 Duroplastische Matrix

Epoxidharze bestehen aus Molekülen mit der reaktionsfähigen Epoxid- bzw. Oxirangruppe, die die wichtigsten Komponenten der Polymerisation darstellen (Bild 3.1). Durch Vernetzung mit einem Härter entsteht aus dem Harz ein duroplastischer Kunststoff [215]. Das gebräuchlichste Epoxidharz ist Diglycidyletherbisphenol A (DGEBA), das durch die Reaktion von Bisphenol A und Epichlorhydrin durch Zugabe von Natriumhydroxid hergestellt wird [216][217].

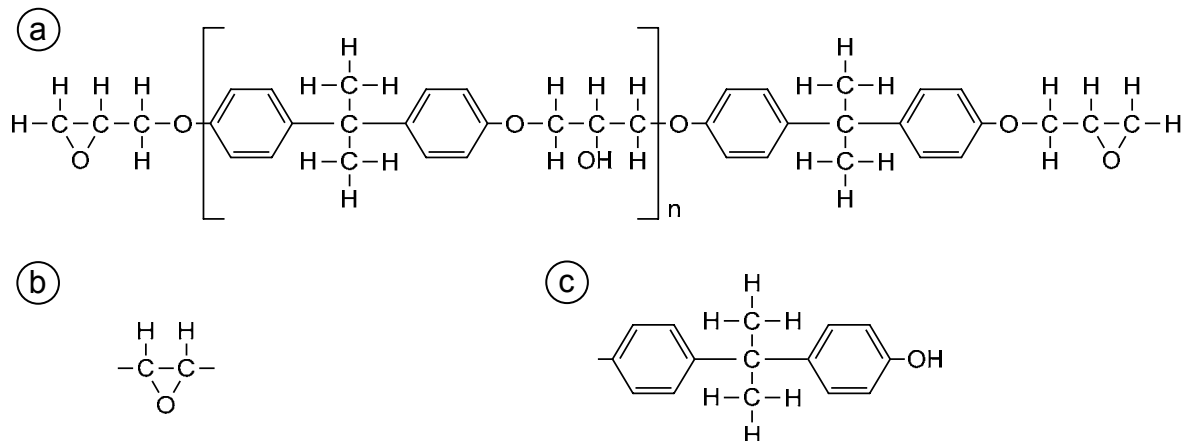


Bild 3.1: a) Strukturformel des Diglycidyletherbisphenol A Epoxidharzes (DGEBA), b) Reaktive Epoxid- bzw. Oxirangruppe, c) Bisphenol A

In Abhängigkeit des Härter kann die Aushärtung bei Raumtemperatur als exotherme Reaktion oder durch externe Wärmezufuhr erfolgen [218]. Es werden 3 verschiedene Reaktionen unterschieden: 1) direkte Verbindung zwischen den Epoxidgruppen, 2) Verbindung von Epoxidgruppen mit aromatischen oder aliphatischen Hydroxylen und 3) Vernetzung mit dem Härter durch verschiedene Radikale [219]. Der ausgehärtete Duroplastwerkstoff zeichnet sich durch eine hohe Temperatur- und Medienbeständigkeit, eine geringe Schwindung und Kriechneigung sowie durch eine hohe Abriebsfestigkeit und Härte aus [220][221][222][223][224].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Fertigung der Nanoverbundwerkstoffe ein Bisphenol A-Harz (Epilox A 19-03, Leuna-Harze GmbH) eingesetzt, das als Gieß-

harz, beispielsweise im Elektro- und Elektronikbereich, eine breite Anwendung findet [225]. Die prinzipielle Molekülstruktur entspricht der in Bild 3.1 dargestellten Strukturformel. Zusätzlich wurde ein aminischer Härter (Aradur HY 2954, Huntsman) eingesetzt, dessen Moleküle Amingruppen ( $\text{NH}_2$ ) besitzen, die mit den Epoxidgruppen (Oxirane) des Epoxidharzes reagieren [226].

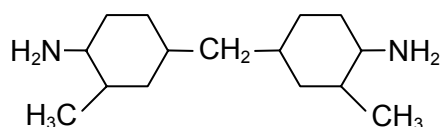


Bild 3.2: Strukturformel des aminischen Härters

Die Vernetzung des Epoxidharzes erfolgt durch eine Polyadditionsreaktion, bei der die Wasserstoffatome von einem Monomer zum anderen verschoben werden, wodurch die Monomere unter Ausbildung von Hauptvalenzen miteinander verbunden werden [221]. Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Komponenten sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften des Epoxidharzes und Härters

Eigenschaft	Epoxidharz [225]	Härter [227]
Bezeichnung	Epilox A 19-03	Aradur HY 2954
Epoxyäquivalent [g/eq]	182 - 192	-
Zustand (25°C / 70°C)	flüssig	flüssig
Mittlere Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,160	1,225
Viskosität (25°C) [mPa·s]	9.000 - 13.000	70 - 120
Stöchiometr. Harz/Härter-Verhältnis	100 : 31,89	

### 3.1.2 Nanopartikelsysteme

Die durchgeführten Untersuchungen fokussierten Metalloxid-Nanopartikel bestehend aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), die sich neben ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften zusätzlich in ihrer Geometrie, ihrer Primärpartikelgröße und ihrer Oberflächenbehandlung unterscheiden. Nähere Angaben zu den verwendeten Nanopartikelpulvern gemäß den Informationen der Hersteller und Literaturwerte zu den mechanischen und physikalischen Eigenschaften der betrachteten Materialien sind in Tabelle 3.2 bzw. Tabelle 3.3 dargestellt.

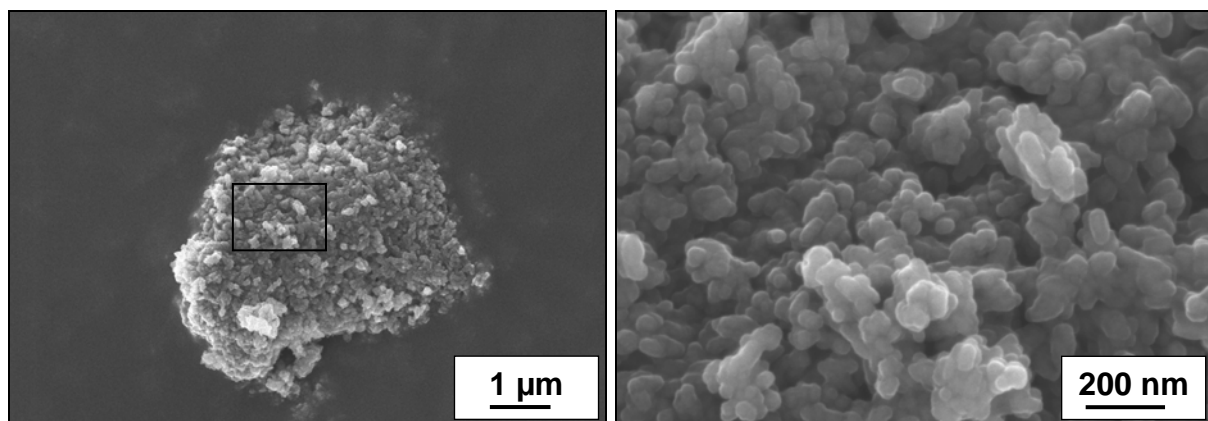
Tabelle 3.2: Physikalische und mechanische Materialeigenschaften [228][229][230][231]

Material	Titandioxid	Aluminiumoxid	Zirkoniumdioxid
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,0	2,9	5,6
E-Modul [GPa]	244	385	205
Vickershärte [1]	1050	1800	1150
Brechzahl [1]	2,62	1,66	2,40

Tabelle 3.3: Verwendete Nanopartikelpulver [232][233][234][235][236][237]

Eigenschaft	Nanopartikelsystem			
Verhältnisformel	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Bezeichnung	Hombitec RM 300	Aeroxide P 25	Aeroxide Alu C	VP Zirkonoxid PH
Hersteller	Sachtleben	Evonik	Evonik	Evonik
Primärpartikeldurchmesser [nm]	15	21	13	< 30
Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	ca. 70	$50 \pm 15$	$100 \pm 15$	$40 \pm 15$
Oberflächenbehandlung	Polyalkohol (hydrophil)	Si, Al, Fe, HCl	Si, Fe, Ti, HCl	-

Bild 3.3 (links) zeigt eine REM-Aufnahme eines einzelnen Agglomerates des TiO<sub>2</sub>-Partikelpulvers (Hombitec RM 300). Wählt man eine höhere Vergrößerung (Bild 3.3, rechts) ist sehr deutlich eine Vielzahl von Primärpartikeln zu erkennen, aus denen sich dieses Agglomerat zusammensetzt.

Bild 3.3: REM-Aufnahmen des TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulvers (Hombitec RM 300); links: Nanopartikelagglomerat, rechts: Zusammengelagerte Primärpartikel

Die unterschiedlichen geometrischen Strukturen der einzelnen Nanopartikelsysteme werden in Bild 3.4 sichtbar.

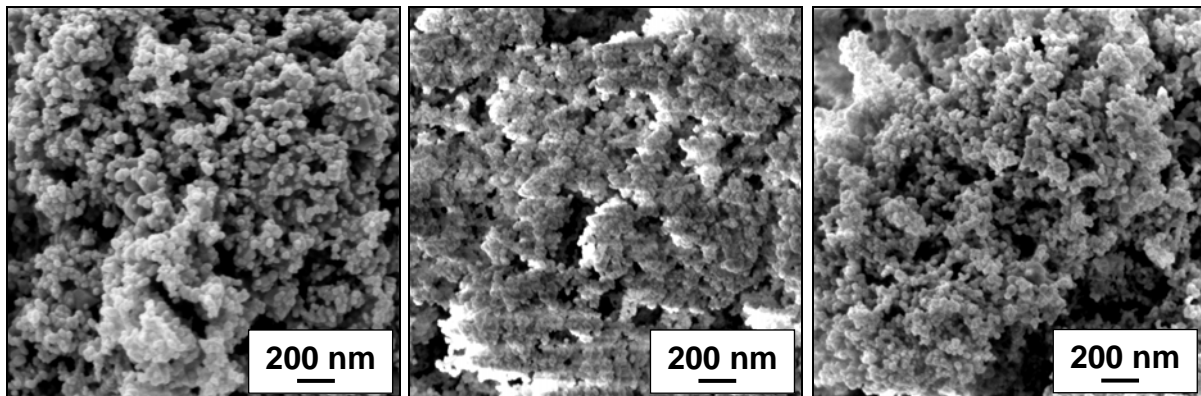


Bild 3.4: REM-Aufnahmen der Nanopartikelpulver; links:  $\text{TiO}_2$  (Aeroxide P25), Mitte:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide Alu C), rechts:  $\text{ZrO}_2$  (VP Zirkonoxid PH)

Titandioxid kommt in der Natur in den drei unterschiedlichen Kristallstrukturen Rutil, Anatas und Brookit vor, von denen Brookit keine technische Bedeutung hat [238]. Bei höheren Temperaturen von ca.  $750^\circ\text{C}$  bzw.  $915^\circ\text{C}$  lagern sich sowohl Anatas als auch Brookit zu Rutil um. Aufgrund des höchsten Brechungsindex aller Weißpigmente besitzt Titandioxid ein hervorragendes Aufhell- und Deckungsvermögen und findet daher Verwendung in Farben, Lacken, Kunststoffen und Papier zum Weißfärben oder Aufhellen [175][239][240][241]. Zum Schutz vor schädlichen Einflüssen der natürlichen UV-Strahlung wird Titandioxid in Sonnenschutzmitteln eingesetzt. Es ist nicht toxisch und ist daher in Kosmetika (z.B. Zahnpaste, Seife), in Pharmazeutika (Wirkstoffumkapselung) und in der Lebensmittelindustrie (Umhüllung von Lebensmitteln) zu finden [239][242]. Titandioxid wird auch als Dielektrikum in Kondensatoren, als Träger von Katalysatoren oder als Katalysator selbst verwendet, beispielsweise für Photokatalysen zur Luft- und Wasserreinigung.

Aluminiumdioxid hat mit etwa 90% den größten Anteil an Oxidkeramiken. Es zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit, Härte und Temperaturstabilität sowie eine hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aus. Sein Anwendungsgebiet liegt in der Elektrotechnik (Dielektrika), im Maschinen- und Anlagenbau (Verschleißschutz), in der chemischen Industrie und in der Medizintechnik [243][244][245].

Zirkoniumdioxid ist die nach Aluminiumdioxid am häufigsten verwendete Oxidkeramik. Sie besitzt eine hohe Verschleißfestigkeit und sehr gute tribologische Eigenschaften. Zusätzlich verfügt sie im Vergleich zu anderen Oxidkeramiken über eine

sehr hohe Bruchfestigkeit und Risszähigkeit. Zu den Anwendungsfeldern von Zirkoniumdioxid gehören unter anderem Spezialkeramiken, Katalysatoren, Poliermittel, keramische Membranen und die Medizintechnik [173][246][247][242].

Die Werkstoffe verfügen somit über herausragende, spezifische Eigenschaften, die sie hinsichtlich der Verwendung zur Modifikation polymerer Matrices prädestinieren.

### 3.1.3 Mahlkörper

Die Mahlkörper haben die Aufgabe durch Stöße untereinander und gegen die Wand des Mahlraumes dazwischen befindliche Agglomerate zu beanspruchen und dadurch zu zerstören. Am häufigsten eingesetzt werden Mahlkörper mit kugelförmiger Geometrie [176]. Bei den durchgeführten Dispergierversuchen wurden sphärische Mahlkörper aus Cerium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit den Mahlkörperfraktionen 0,4-0,7 mm, 0,7-1,2 mm und 1,2-1,7 mm sowie Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit der Fraktion 0,6-0,8 mm verwendet. Die Mahlkörper aus Zirkoniumdioxid besitzen eine große Härte, mit dem Ziel den Verschleiß möglichst gering zu halten. In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Mahlkörper erfasst.

Tabelle 3.4: Technische Daten der eingesetzten Mahlkörper [248][249]

Eigenschaft	Cerium-stabilisierte Mahlkörper	Yttriumoxid-stabilisierte Mahlkörper
Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	83% ZrO <sub>2</sub> , 17% CeO <sub>2</sub>	94,6% ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> , 5,3% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und jeweils 0,01% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O
Durchmesser [mm]	0,4-0,7; 0,7-1,2; 1,2-1,7	0,6-0,8
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	6,2	6,0
Elastizitätsmodul [GPa]	210	210
Schüttgewicht [kg/l]	3,69	3,77
Härte nach Vickers [1]	1150	1150
Härte nach Mohs [1]	9	≥ 8
Wasserabsorption [1]	0	k. A.

Vor der Durchführung der Experimente wurden die Mahlkörper mit Aceton gereinigt und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Dispergierversuche mit Cerium-stabilisierten Mahlkörpern durchgeführt.

### 3.2 Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe

Vor der Verarbeitung wurden das Epoxidharz und das jeweilige Nanopartikelpulver mindestens 12 Stunden bei einer Temperatur von 70°C in einem Trockenschrank aufbewahrt. Dadurch wurden lagerungsbedingte Harzkristalle im Epoxidharz aufgelöst, und die von dem Nanopartikelpulver aufgenommene Feuchtigkeit, die sich begünstigend auf Haftkräfte auswirkt [108], konnte größtenteils entweichen. Der Härter, der bei Raumtemperatur ebenfalls zur Kristallisation neigt, wurde vor seiner Verwendung während einer Dauer von 4 Stunden im Trockenschrank verwahrt.

Durch die Einarbeitung des Nanopartikelpulvers in das Epoxidharz mit Hilfe eines Technikum-Dissolvers (VKDV48 - 5,4FU, Wilhelm Niemann GmbH und Co.) ließen sich hochgefüllte Suspensionen mit einem Partikelgehalt von 14 Vol.-% realisieren. Die agglomerierten, pulverförmigen Partikel werden schrittweise dem flüssigen Epoxidharz zugegeben, das durch eine geringe Drehzahl des Rührwerks in Bewegung versetzt wird, um die Partikel leichter benetzen zu können. Während dieses Vorganges gelangt auch Luft in die Suspension, so dass die Einarbeitung der Partikel diskontinuierlich erfolgen muss, um durch die Evakuierung des Gemisches vorhandene Lufteinschlüsse zu entfernen. Dabei sind niedrige Viskositäten vorteilhaft, da die Luftblasen leichter an die Oberfläche gelangen können. Eingeschlossene Luftblasen führen zu instabilen Strömungsverhältnissen, die sich nachteilig auf die Dispergiertüte auswirken. Weiterhin stellen sie Inhomogenitäten und Schwachstellen im Nanocomposite dar, die zu vorzeitigem Materialversagen bei mechanischer Beanspruchung führen. Die Regelung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Temperiergerätes, das auf eine Temperatur von 70°C eingestellt war. Das Heizwasser wurde durch den doppelwandigen Behälter des Dissolvers gepumpt und erwärmte somit das Gemisch, um die Viskosität der Suspension in einem verarbeitungsfähigen Temperaturbereich zu halten. Durch die zusätzlich eingetragene Wärme bedingt durch die erzeugte Reibung aufgrund der Rotation des Rührwerks kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur, der durch Nachregeln der Temperatur am Temperiergerät entgegengewirkt werden kann.

Die gefertigten Suspensionen wurden anschließend zur Durchführung von Dispergierexperimenten mit variierten Dispergierparametern anhand einer horizontalen bzw. vertikalen Rührwerkskugelmühle verwendet (Abschnitt 3.3). Zur Weiterverarbeitung



der Suspensionen nach der Dispergierung wurden diese durch Zugabe von Epoxidharz verdünnt, um einen definierten Partikelgehalt im Nanoverbundwerkstoff zu erhalten. Dazu wurden die Suspension und das hinzu gegebene Epoxidharz mit Hilfe eines Labor-Flügelrührers mindestens 15 Minuten unter Vakuum bei einer Drehzahl von 300 U/min verrührt. Im Anschluss wurde der aminische Härter hinzugefügt und mit der verdünnten Suspension 15 Minuten vermischt.

Der flüssige Nanoverbundwerkstoff wurde in mit Trennmittel beschichtete Aluminiumformen gegossen, die im Trockenschrank bei 60°C vorgewärmt wurden. Durch die Präsenz der Nanopartikel wird die Aushärtereaktion beschleunigt [153][250]. Ng und Manas-Zloczower [251] beobachteten eine Verkürzung der Geliertdauer mit zunehmendem Gehalt an Partikeln des mittleren Durchmessers von 1 µm bedingt durch die beschleunigende Wirkung der Partikel auf die Reaktionskinetik. Bei allen gefertigten Nanoverbundwerkstoffen war jedoch die verbleibende Zeit zur problemlosen Verarbeitung der Proben ausreichend.

Die Aushärtung der Nanoverbundwerkstoffe erfolgte in mehreren Schritten durch ein definiertes Temperaturprogramm. Zunächst wurden die Materialproben 8 Stunden der Geliertemperatur von 72°C ausgesetzt, so dass sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Anschließend erfolgte eine Aushärtung über 16 Stunden bei 120°C, um das Netzwerk weiter zu verdichten. Bei dem vorgegebenen stöchiometrischen Harz/Härter-Verhältnis von 100:31,89 ließ sich für die hergestellten Suspensionen, deren Partikelgehalt aus verarbeitungstechnischen Gründen auf 14 Vol.-% festgelegt wurde, ein maximaler Endpartikelgehalt von 10 Vol.-% in dem ausgehärteten Nanoverbundwerkstoff erzielen.

Aus den gehärteten Nanoverbundwerkstoff-Platten wurden mit Hilfe einer Präzisionsäge (Diadisc 5200, Mutronic GmbH) quaderförmige Materialproben für die Dreipunktbiegeprüfung und die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy heraus gesägt. Zur Fertigung der Prüfkörper für den Zugversuch wurde zusätzlich eine Fräsmaschine eingesetzt, die aus den gesägten Rohlingen die Konturen von kleinen Schulterproben herausarbeitete. Die Compact Tension (CT)-Prüfkörper zur Untersuchung der Bruchzähigkeit konnten unmittelbar in ihre finale Geometrie abgegossen werden. Alle Materialproben wurden anschließend durch Schleifen auf die jeweiligen, in der technischen Norm vorgegebenen Abmessungen gebracht.

### 3.3 Dispergierexperimente

#### 3.3.1 Experimentelle Versuchsaufbauten

##### 3.3.1.1 Horizontale Rührwerkskugelmühle

Zur Durchführung der Dispergierexperimente wurde eine horizontale Rührwerkskugelmühle (Dispermat SL-C 12, VMA-Getzmann GmbH) mit einer Antriebsleistung von 1,1 kW eingesetzt. Der Mahlraum (Bild 3.5) besitzt ein Volumen von 125 ml. Er wird axial durchströmt und ist mit verschleißfestem siliziumfiltriertem Siliziumcarbid (Si-SiC) ausgekleidet. Aufgrund seiner doppelwandigen Ausführung kann er wahlweise beheizt oder gekühlt werden. Durch einen Schnellverschlussmechanismus ist eine einfache Entkopplung des Mahlraums zu Reinigungszecken von dem Mühlenantrieb möglich. Der Rotor ist axial angeordnet und besteht aus Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ), seine Drehzahl ist stufenlos zwischen 0 und 6000 U/min einstellbar. Der Schaft des Rotors ist durch eine Gleitringdichtung bestehend aus zwei Ringen aus Siliziumcarbid gegen den Mahlraum abgedichtet [252], die das Eindringen der Suspension in den Mühlenantrieb verhindert.

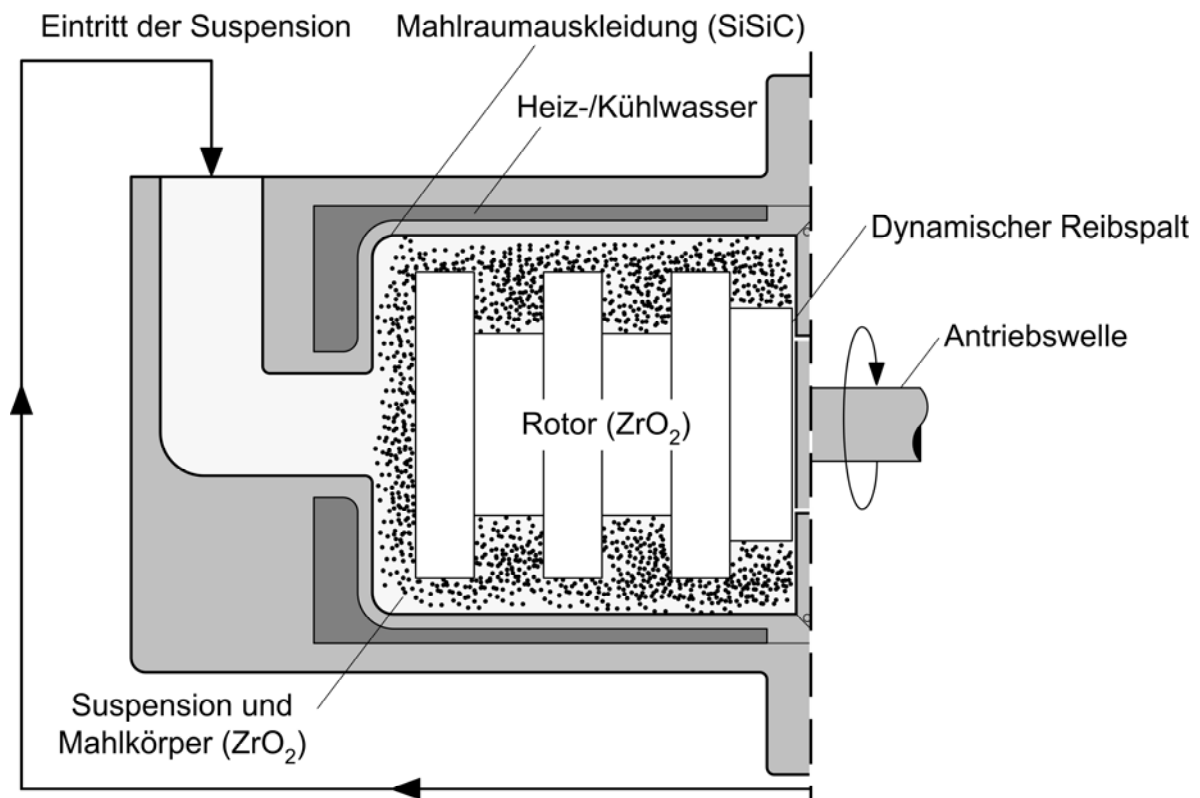


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Mahlraumes der eingesetzten Rührwerkskugelmühle (Dispermat SL-C 12, VMA-Getzmann GmbH)

Ein dynamischer Reibspalt von 100  $\mu\text{m}$  verhindert, dass Mahlkörper den Mahlraum verlassen können und erlaubt den Einsatz von Mahlkörpern mit einem Durchmesser ab 0,3 mm. Bei Mahlkörpern kleineren Durchmessers besteht die Gefahr, dass Mahlkörper in den Reibspalt eindringen und zerrieben werden. Mit zunehmender Verringerung des Reibspaltes kann der Durchmesser der eingesetzten Mahlkörper reduziert werden, gleichzeitig wird jedoch der Durchfluss der Suspension vermindert. Der Hersteller empfiehlt einen Mahlkörperfüllgrad bis maximal 0,8 bezogen auf das Mahlraumvolumen.

Beim Betrieb der Rührwerkskugelmühle wird das Mahlgut zusammen mit den Mahlkörpern durch den schnell drehenden Rotor in Bewegung versetzt, so dass durch Translation und Rotation der verschleißfesten Mahlkörper die Nanopartikelagglomerate durch Druck- und Scherwirkungen aufgebrochen werden. Zur exakten Bestimmung der in den Mahlraum eingetragenen Leistung (Nettoleistung) ist es notwendig, von der aufgebrachten Gesamtleistung der Rührwerkskugelmühle (Bruttoleistung) diejenige Leistung zu subtrahieren, die aufgrund von Dissipation bedingt durch Reibungsverluste (z.B. an Kugellager und Gleitringdichtung) nicht zur Dispergierung genutzt werden kann. Dazu wird vor dem Dispergierexperiment ein Leistungsabgleich durchgeführt, so dass über den gesamten Drehzahlbereich der Rührwerkskugelmühle die Leerlaufleistung bestimmt wird und während des anschließenden Dispergierversuches die gemessene Leistung um die zuvor ermittelte Leerlaufleistung vermindert wird.

Die zur Durchführung der Dispergierexperimente aufgebaute Versuchsanlage ist in Bild 3.6 dargestellt. Die Suspension, bestehend aus Epoxidharz und den agglomerierten Titandioxid-Nanopartikeln, befindet sich in einem Vorratsbehälter, in dem eine Kreiselpumpe integriert ist. Eine an der Antriebswelle der Kreiselpumpe angebrachte Zahnscheibe dient zur Vordispergierung der Suspension, bevor sie durch ein Kreisellrad, das mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2,2 m/s betrieben wurde, in den Mahlraum der Rührwerkskugelmühle befördert und dort dispergiert wird. Nachdem die Suspension den Mahlraum verlassen hat, wird sie in den Vorratsbehälter zurückgeführt und der Kreislauf wiederholt sich. Diese Kreisfahrweise unterscheidet sich von der Passagenfahrweise dadurch, dass bei der letzteren kein solcher Rührbehälter existiert [200]. Beim Austreten der Suspension aus dem Mahlraum werden zu de-

finierten Zeitpunkten (siehe Abschnitt 4.3) in Abhängigkeit der eingetragenen Energie Materialproben entnommen und die Partikelgröße nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung (Abschnitt 3.4) bestimmt.

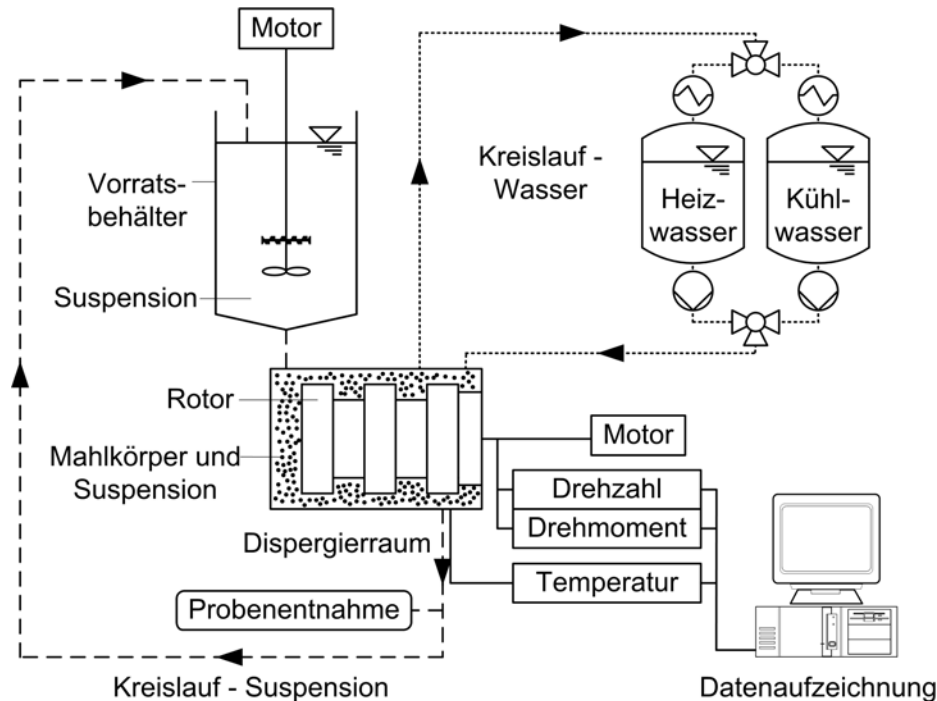


Bild 3.6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Verwendung der horizontalen Rührwerkskugelmühle (nicht maßstabsgetreu)

Die zur Dispergierung aufgebrauchte Energie wird in Rührwerkskugelmühlen fast vollständig in Wärme umgewandelt [191][204][253], so dass ein starker Temperaturanstieg der Suspension im Mahlraum hervorgerufen wird. Daher ist es notwendig die Wärme mit Hilfe eines externen Kühlgerätes durch einen Kühlwasser-Kreislauf abzuführen. Ein Heizwasser-Kreislauf wird benötigt, um die Suspension vor der Inbetriebnahme der Rührwerkskugelmühle in einem fließfähigen Zustand zu halten und die Zirkulation der Suspension in Gang zu setzen. Danach wird unmittelbar der Kühlwasser-Kreislauf aktiviert. Mit Hilfe einer Drehmoment- und Drehzahlmesseinrichtung an der Rührwelle der Rührwerkskugelmühle wird die in den Mahlraum eingetragene Energie berechnet. Die Temperatur der Suspension wird unmittelbar beim austreten aus dem Mahlraum durch einen PT-100-Thermofühler erfasst. Alle Messdaten werden über eine Schnittstelle an einen Laborrechner übertragen und aufgezeichnet.

Zur Durchführung des Versuches wurde jeweils die gleiche Vorgehensweise praktiziert. Die Mahlkörper werden in den Vorratsbehälter gefüllt, anschließend wird dieser

geschlossen und mittels angeschlossener Druckluft werden die Mahlkörper in den Mahlraum gepresst. Der Mahlraum mit den darin befindlichen Mahlkörpern wird beheizt, um ein Abkühlen der Suspension während des Einfüllvorgangs und einen damit verbundenen Viskositätsanstieg zu vermeiden. Die Suspension wird in den Vorratsbehälter gefüllt und die Pumpe eingeschaltet, so dass die Zirkulation der Suspension beginnt. Die Drehzahl des Rührwerks wird hoch geregelt und beim Erreichen des gewünschten Wertes wird die Aufzeichnung der Messdaten gestartet. Nach Beendigung des Dispergierexperimentes wird die Suspension in ein Gefäß gefördert, bis der Mahlraum vollständig entleert ist. Danach erfolgt die Reinigung des Mahlraumes und der Mahlkörper.

### 3.3.1.2 Vertikale Rührwerkskugelmühle

Für die Dispergierexperimente wurde zusätzlich eine vertikale Rührwerkskugelmühle auch bezeichnet als Tauch- oder Korbmühle (Dispermat AE 03-C / (Torus Mill) (TML1), VMA-Getzmann GmbH) mit einer Antriebsleistung von 1,1 kW eingesetzt. Das Volumen der Mahlkammer beträgt 65 ml. Der Hersteller empfiehlt einen Mahlkörperfüllgrad von 0,5 bis 0,8.

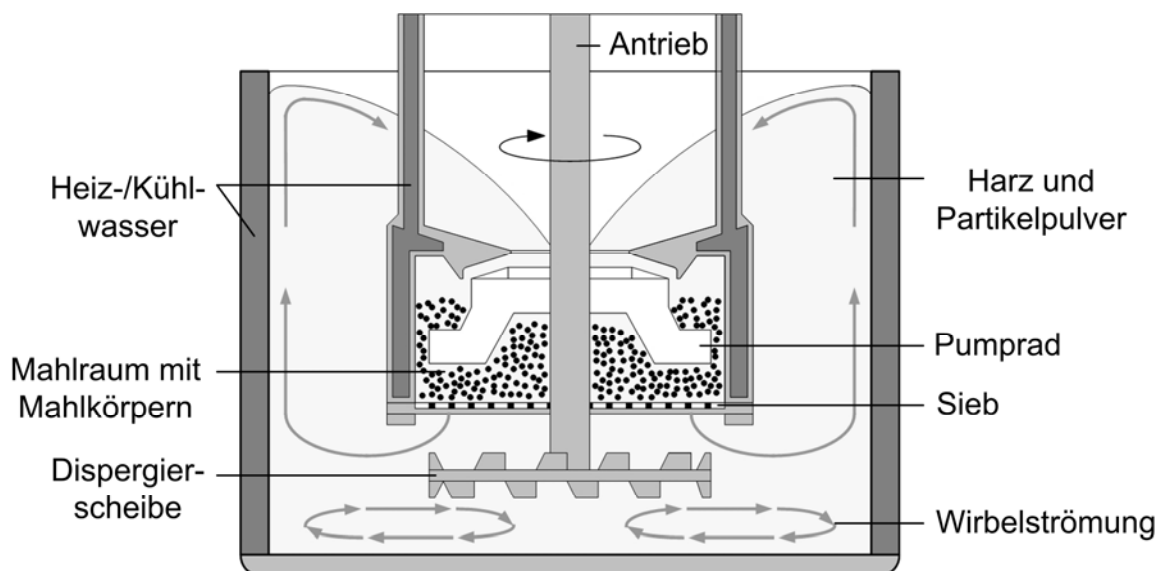


Bild 3.7: Schematische Darstellung der Korbmühle (Tauchmühle)

Die Tauchmühle stellt eine Kombination aus Dissolver- und Rührwerkskugelmühlentechnologie dar. Sie besteht aus einem doppelwandigen Vorratsbehälter zu Heiz- bzw. Kühlzwecken, in den der Mahlkorb eingetaucht wird. Dieser ist zu Kühlzwecken

ebenfalls doppelwandig ausgeführt und wird vor der Inbetriebnahme mit Mahlkörpern gefüllt, die durch ein schnell drehendes Rührwerkzeug in Bewegung versetzt werden. Die Mahlkörper können aufgrund eines an der Unterseite des Mahlkorb befindlichen Rückhaltesiebes den Mahlraum nicht verlassen. An der Welle ist ein Pumprad befestigt, das die Suspension aus dem Vorratsbehälter in den Mahlkorb befördert. Zusätzlich ist eine Dispergierscheibe installiert, die zur Vordispergierung des Dispergiergutes dient. Die Anordnung des Versuches ist analog zu dem zuvor beschriebenen Versuchsaufbau schematisch in Bild 3.8 dargestellt. Die Temperierung des Vorratsbehälters erfolgt durch ein kombiniertes Heiz- und Kühlsystem. Die Prozessdaten werden meßtechnisch erfasst und über eine Schnittstelle an einen Laborrechner übermittelt. Die Probenentnahme erfolgt aus dem Vorratsbehälter.

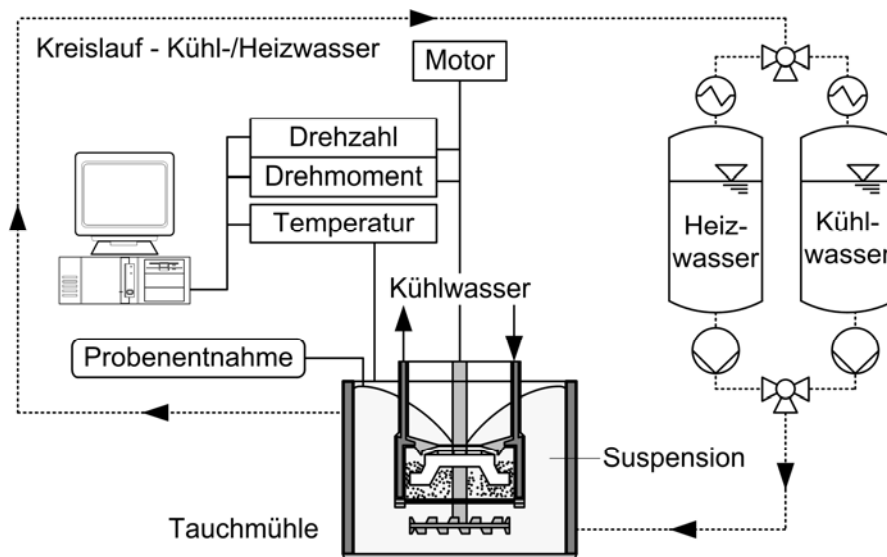


Bild 3.8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Dispergierexperimente mit der vertikalen Rührwerkskugelmühle (nicht maßstabsgetreu)

Vor den Dispergierexperimenten wurde das Rührwerk der Tauchmühle ohne die Suspension mit der später zur Dispergierung der Agglomerate verwendeten Umfangsgeschwindigkeit betrieben. Dadurch kann die Nettoleistung, die in die Suspension eingebracht wird, ermittelt werden. Diese errechnet sich aus der aufgebrachten Gesamtleistung des Gerätes abzüglich der Reibungsverluste des Antriebs.

Nach der Befüllung des Mahlraums mit den Mahlkörpern wurde der Mahlkorb in den beheizten Behälter mit der zu dispergierenden Suspension eingetaucht. Anschließend wurde das Rührwerk angefahren und bis zur gewünschten Umfangsgeschwindigkeit hoch geregelt.

### 3.4 Partikelgrößenanalyse

Während des Dispergierprozesses wurden Proben von jeweils weniger als 2 ml der Suspension entnommen, um das Dispergierergebnis mit Hilfe von Partikelgrößenanalysen zu untersuchen. Jeweils ein Tropfen der Suspensionsproben wurde in Dichlormethan gelöst, um die Viskosität in einen für das Messgerät erforderlichen Bereich zu senken und die Partikel freizulegen. Aus jeder Dispersionsprobe wurden mindestens 2 Proben entnommen, die jeweils 3 mal gemessen wurden.

Die Messung der Partikelgrößen und -verteilungen erfolgten nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung mit Hilfe eines Rückstreu-Teilchengrößenanalysators (Nanotrak Particle Size Analyser NPA 250, Microtrac Inc.). Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist auch bekannt als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS). In einer Messzelle befindet sich eine in Dichlormethan gelöste Dispersionsprobe, in die ein Laserstrahl eingeleitet wird (Bild 3.9). Trifft das Laserlicht auf die Partikel, so wird es an diesen in alle Richtungen gestreut und eine zeitliche Veränderung der detektierten Streulichtintensität hervorgerufen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel und daraus der Partikeldurchmesser ermittelt werden kann [254][255][256]. Aufgrund des Ein- und Ausdiffundierens der Partikel in einem beobachteten Streuvolumen, bedingt durch die Brown'sche Molekularbewegung, kommt es zu Schwankungen (Fluktuationen) der gemessenen Streulichtintensität I.

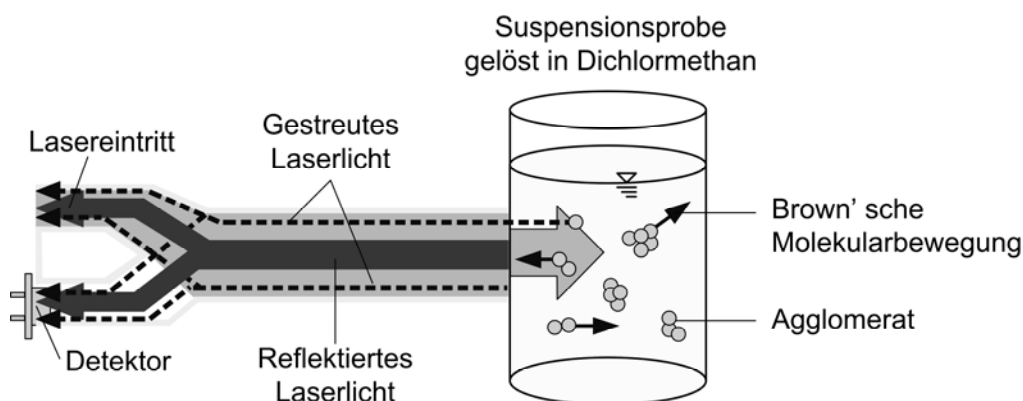


Bild 3.9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung

Mit Hilfe von Korrelationsfunktionen kann die zeitliche Abhängigkeit der Streulichtintensität beschrieben werden. Dabei lässt sich die Korrelationsfunktion  $G$  einer Lichtstreuungsmessung gemäß Gleichung 3.1 ermitteln [257].

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^n I_i \cdot e^{-Dq^2\tau} \quad (3.1)$$

Sie ist abhängig von dem Intensitätsanteil der Partikelart  $I_i$ , dem Zeitintervall des Korrelators  $\tau$ , dem translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Betrag des Streuvektors  $q$ . Dieser ergibt sich gemäß [258][259] zu:

$$q = \left( \frac{4\pi \cdot m}{\lambda_o} \right) \cdot \frac{\sin \Theta}{2} \quad (3.2)$$

Dabei charakterisiert  $m$  den Brechungsindex der Lösung,  $\lambda_o$  die Wellenlänge des Lasers und  $\Theta$  den Streuwinkel. Die Korrelationsfunktion  $G$  wird halblogarithmisch in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen, linear approximiert und aus der Steigung dieser linearen Ausgleichsfunktion der translatorische Diffusionskoeffizient  $D$  ermittelt. Unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung [255][259]:

$$d_h = \frac{k \cdot T}{3\pi\eta D} \quad (3.3)$$

lässt sich der hydrodynamische Partikeldurchmesser  $d_h$  in Abhängigkeit der Boltzmann-Konstanten  $k$ , der absoluten Temperatur  $T$ , des Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Viskosität  $\eta$  des Lösemittels bestimmen.

### 3.5 Rheologische Untersuchungen

An den hergestellten Suspensionen bestehend aus Epoxidharz und den jeweiligen Nanopartikeln wurden rheologische Untersuchungen mit Hilfe eines Plattenrheometers (ARES, Rheometric Scientific Inc.) in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt, um die Einflüsse des Partikelgehaltes auf die Viskosität zu quantifizieren. Die Viskositätsmessungen wurden für einen Temperaturbereich von 25 bis 100°C mit einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführt, wobei die Materialprobe mit einer Frequenz von 10 rad/s um 20% geschert wurde. Der Plattendurchmesser  $r$  betrug 45 mm. Durch die Drehung der unteren Platte um den Winkel  $\theta$  wird die Materialprobe geschert und an der oberen Platte stellt sich ein Drehmoment  $M$  ein. Aus dem vorgegeben Winkel  $\theta$  und dem gemessenen Drehmoment  $M$  kann auf die Viskosität der Probe geschlossen werden. Detaillierte Hintergründe zu rheologischen Untersuchungen können den Standardwerken entnommen werden [260][261][262].



### 3.6 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Die mechanische Charakterisierung der Nanoverbundwerkstoffe erfolgte gemäß den nachstehenden Prüfungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden [263][264].

#### 3.6.1 Zugversuch

Zur Untersuchung des Zugverformungsverhaltens der hergestellten Nanoverbundwerkstoffe wurden Zugversuche gemäß DIN EN ISO 527 an einer Universalprüfmaschine (Zwick 1474, Zwick GmbH und Co. KG) vorgenommen. Hierzu wurden mindestens 5 kleine Schulterproben präpariert, die entlang ihrer größten Hauptachse mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bis zum Bruch gedehnt wurden (Bild 3.10). Die aufgebrachte Zugkraft und die Längenänderung der Probe wurden während des Versuches mit Hilfe eines angeschlossenen Laborrechners aufgezeichnet.

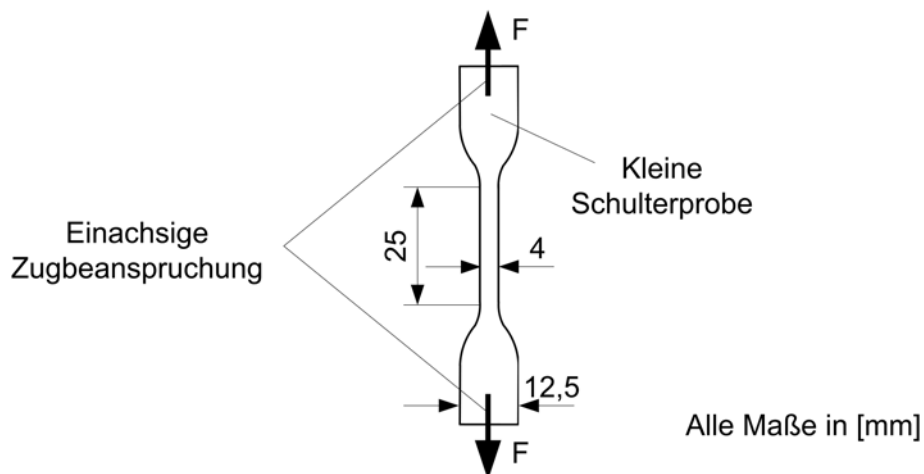


Bild 3.10: Schematische Darstellung des Prüfprinzips des Zugversuches

Die Zugspannung  $\sigma_z$  berechnet sich aus der gemessenen Kraft  $F$  dividiert durch die Anfangsquerschnittsfläche  $A_0$  des Probekörpers.

$$\sigma_z = \frac{F}{A_0} \quad (3.4)$$

Die Dehnung  $\varepsilon$  lässt sich erhalten, indem die Vergrößerung der Probenlänge zwischen den Meßmarken  $\Delta L$  durch die ursprüngliche Probenlänge  $L_0$  dividiert wird:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Der Elastizitätsmodul  $E$  ermittelt sich aus der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve für die beiden festgelegten Dehnungen  $\varepsilon_1 = 0,05\%$  und  $\varepsilon_2 = 0,25\%$  und den dazugehörigen Zugspannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  gemäß:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.6)$$

### 3.6.2 Dreipunktbiegeversuch

Zur Ermittlung von Biegeelastizitätsmodul und Biegefestigkeit wurden in Dreipunktbiegeversuchen nach DIN EN ISO 178 mindestens fünf allseitig geschliffene Proben der Abmessungen  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  bei einer Prüfgeschwindigkeit von  $2 \text{ mm/min}$  und einem Auflagerabstand  $L$  von  $64 \text{ mm}$  an einer Universalprüfmaschine (Zwick GmbH und Co. KG) geprüft (Bild 3.11). Der Probekörper wird in der Mitte zwischen zwei Auflagern mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit verformt bis er bricht. Die auf den Probekörper aufgebrachte Kraft wird während des Versuches gemessen.

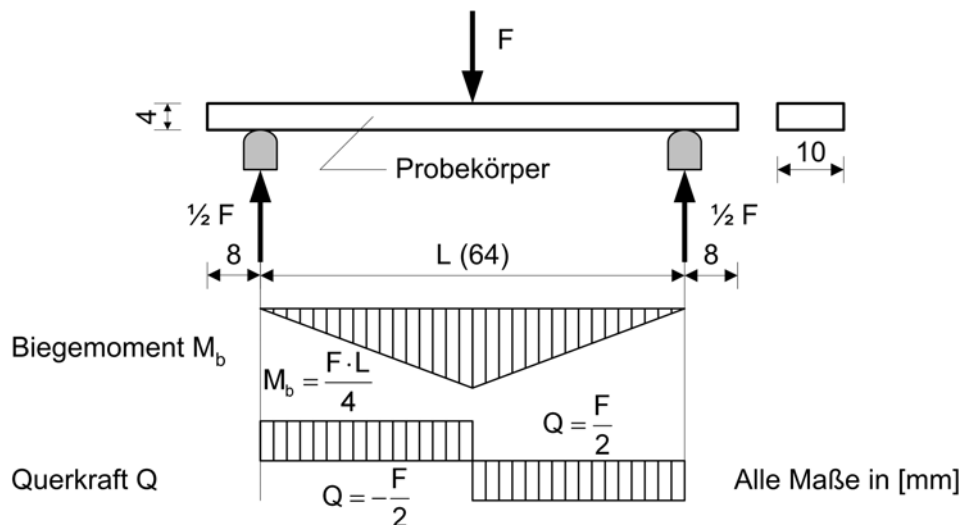


Bild 3.11: Schematische Darstellung der Dreipunktbiegeprüfung

Unter der Annahme eines linear-elastischen Werkstoffverhaltens sind die Dehnungen und Spannungen symmetrisch über den Querschnitt verteilt [264], wodurch in der Mitte des Probekörpers eine spannungs- und dehnungsfreie Faser auftritt.

Aus dem Dreipunktbiegeversuch werden der Biegeelastizitätsmodul  $E$  analog zu Gleichung 3.6, die Biegefestigkeit  $\sigma_B$  (Gleichung 3.7) und die Biegedehnung  $\varepsilon_B$  (Gleichung 3.8) ermittelt.

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.7)$$

Mit: Aufgebrachter Last F, Auflagerdistanz L, Probenbreite b und Probendicke h.

$$\varepsilon_B = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad (3.8)$$

Mit: Durchbiegung s, Probendicke h und Auflagerdistanz L.

### 3.6.3 Bruchzähigkeit

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  erfolgte nach ASTM E399-90 an einer Universalprüfmaschine (Zwick GmbH und Co. KG) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,1 mm/min mittels Compact Tension (CT)-Probekörpern einer Dicke B von mindestens 4 mm (Bild 3.12). In den CT-Proben wurde ein scharfer Anriss durch den kontrollierten Kerbschlag einer Rasierklinge erzeugt, so dass sich an der Risspitze der zur Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors erforderliche ebene Dehnungszustand ausbildet. Die Anfangsrisslänge a lag zwischen 13,5 und 16,5 mm und erfüllte somit die Bedingung  $0,45 W < a < 0,55 W$ , wobei W den Abstand zwischen dem Lasteinleitungspunkt und dem Probenende kennzeichnet und 30 mm betrug.

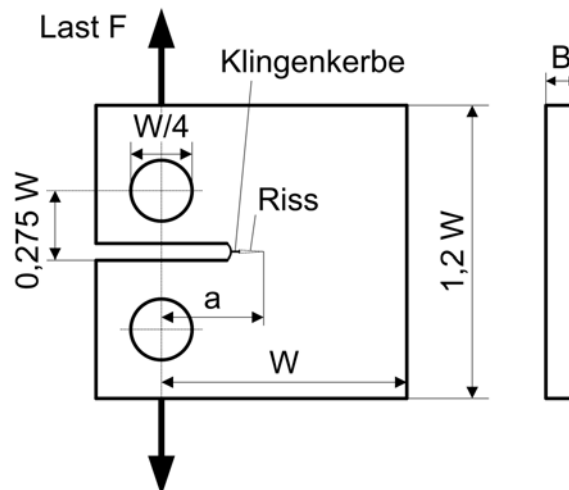


Bild 3.12: Abmessungen eines Compact Tension (CT)-Prüfkörpers für bruchmechanische Untersuchungen

Die Anfangsrisslänge a wurde nach dem Versuch an jeder Probe mit dem Lichtmikroskop durch Ausmessen des Abstandes zwischen dem Lastangriffspunkt und der initialen Riss-Stop-Linie ermittelt. Der Spannungsintensitätsfaktor K ergibt sich mit:

$$K = \frac{F}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f(a/W) \quad (3.9)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = f(\alpha) = \frac{(2 + \alpha)}{(1 - \alpha)^{3/2}} \cdot \left(0,886 + 4,64\alpha - 13,32\alpha^2 + 14,72\alpha^3 - 5,60\alpha^4\right) \quad (3.10)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (3.11)$$

wobei  $F$  die Kraft,  $B$  die Probendicke,  $W$  das Abmaß vom Lasteinleitungspunkt zum Probenende und  $a$  die Anfangsrissslänge darstellen. Ein Rissfortschritt (Bruch) setzt ein, wenn die Spannungsintensität eine kritische Höhe, die Risszähigkeit  $K_c$  (Bruchzähigkeit) erreicht. Das Bruchkriterium bei reiner Mode-I-Belastung  $\sigma_1$ , also senkrechter, schubspannungsfreier Kraffteinwirkung auf die Rissflanken, ist das Erreichen der kritischen Spannungsintensität  $K_{Ic}$ .

### 3.6.4 Schlagzähigkeit

Die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy wurde gemäß DIN EN ISO 179/1 an jeweils 10 gekerbten Proben der Abmessungen  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  durchgeführt (Bild 3.13). Hierbei trifft ein Schlagpendel (CAEST 6545) mit vorgegebener kinetischer Energie von 4 J rechtwinklig auf den stabförmigen Probekörper, der beidseitig an zwei Widerlagern anliegt, wobei die zum Bruch der Probe erforderliche Arbeit gemessen wird. Die Stützweite der Widerlager beträgt 62 mm.

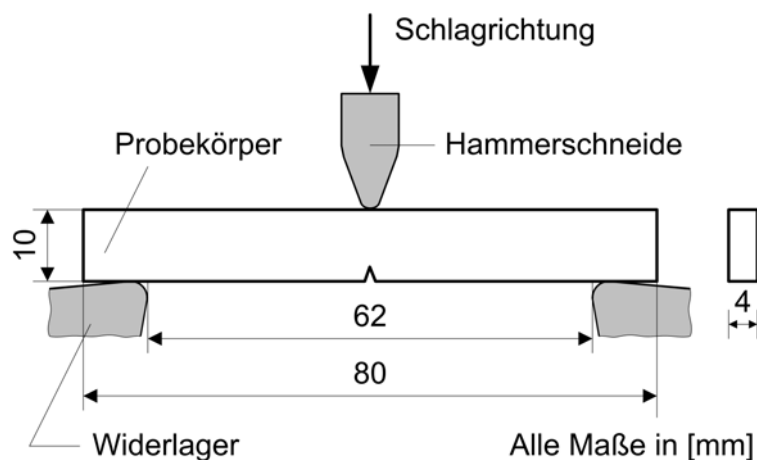


Bild 3.13: Schematische Darstellung der Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy (gekerbt, schmalseitiger Schlag)

Die auf den Probenquerschnitt  $A$  bezogene Schlagarbeit  $A_{c,N}$  ( $N$  für gekerbte Probekörper) ergibt die Schlagbiege Zähigkeit oder abgekürzt Schlagzähigkeit, wobei  $U$  die gemessene Schlagenergie und  $U_R$  die Reibungsenergie in den Pendellagern sind.

$$A_{c,N} = \frac{U - U_R}{A} \quad (3.12)$$

### 3.7 Kratzfestigkeit

Die Untersuchung der Kratzfestigkeit erfolgte mit Hilfe eines Ritztribometers (Eigenbau, IVW GmbH). Zur Realisierung einer möglichst glatten und gleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit wurden die Proben vor den Versuchen mit Siliziumcarbidpapier geschliffen und mit einer Diamantpaste poliert. Die definierten Kratzer mit einer Länge von 2 mm wurden durch einen Diamantkegel mit einem Spitzenradius von 100  $\mu\text{m}$  erzeugt, der sich mit einer konstanten Geschwindigkeit von 50  $\mu\text{m/s}$  bewegte und mit einer Anpresskraft von 2 N bzw. 4 N auf die Probenoberfläche gedrückt wurde. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus statistischen Gründen wurden pro Prüfkörper 3 Kratzer erzeugt.

### 3.8 Universalhärte

Zur Bestimmung der Universalhärte der Nanocomposite wurden mit einem Ultra-Mikrohärte-Prüfgerät (DUH-202, Shimadzu GmbH) Härteprüfungen in Anlehnung an DIN 50359-1 durchgeführt. Dabei wurde ein Eindringkörper aus Diamant mit der Geometrie einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche in die Oberfläche des Prüfkörpers gedrückt. Die Prüfung erfolgte kraftgesteuert mit einer verwendeten Kraft von 500 mN bei einer Haltezeit von 2 s. Während des Prüfvorgangs wurden die Prüfkraft  $F$  und die Eindringtiefe  $h$  bei der Prüfkraftzunahme und -rücknahme gemessen. Anschließend wurde die Universalhärte  $HU$  berechnet gemäß:

$$HU = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \quad (3.13)$$

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus Gründen der statistischen Sicherheit wurden an jeder Materialprobe 10 Messungen vorgenommen.

### 3.9 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Untersuchung möglicher Einflüsse des Dispergierprozesses auf die Aushärtung der hergestellten Nanoverbundwerkstoffe wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) deren Glasübergangstemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre an einem Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter (DSC 30, Mettler-Toledo AG) bestimmt. Dabei werden die Materialprobe und ein Tiegel ohne Inhalt, der als Referenz fungiert, einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Exotherme oder endotherme Prozesse bzw. Phasenänderungen der Materialprobe führen im Vergleich zur Referenz zu Temperaturänderungen, die auf den Wärmestrom schließen lassen, aus dem letztlich die Glasübergangstemperatur ermittelt wird [265]. Die Messungen wurden an ausgehärteten Proben der Nanoverbundwerkstoffe mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Temperaturbereich von 25°C und 250°C durchgeführt. Aus statistischen Gründen wurden von jedem Material 3 Proben geprüft.

### 3.10 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung der Morphologie an Bruchflächen der Compact Tension (CT)-Prüfkörper und der Agglomeratgrößenverteilungen an präparierten Schliffen wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (Supra 55 VP, Carl Zeiss NTS GmbH) durchgeführt. Ein Elektronenstrahl tastet die Oberfläche einer Materialprobe ab, wobei das Signal der emittierten Sekundärelektronen von einem Detektor erfasst wird, so dass ein Bild der Materialoberfläche generiert wird [266][267]. Zuvor wurde die zu untersuchende Fläche mit Gold-Palladium anhand eines Sputtergerätes (SCD 050, Balzers AG) beschichtet (Sputterzeit: 80s). Dies verhindert ein Aufladen der Probe, so dass stabile Bilder erzeugt werden können.

### 3.11 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenspektroskopie ist eine Transmissionsmethode, bei der Elektronen eine dünne Materialprobe durchstrahlen, mit deren Hilfe ein Bild des Objektes erzeugt wird [268][269][270]. Aus den generierten Bildern können Informationen hinsichtlich der Partikelgröße und -verteilung sowie der Homogenität des Nanoverbundwerkstoffes entnommen werden. Die TEM-Aufnahmen eines ausgewählten

Nanoverbundwerkstoffes wurden am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Universität Alicante angefertigt. Dazu wurden Schnitte der Dicke im Bereich von 90 bis 150 nm bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Mikrotoms (MT X2, RMC) hergestellt.

### **3.12 Weißlichtprofilometrie**

Die Weißlichtinterferometrie erlaubt die berührungs- und zerstörungsfreie Messung von reflektierenden Oberflächentopographien. Zur Messung eines Profils wird weißes Licht auf die Oberfläche des Meßobjektes fokussiert. Aus dem reflektierten Licht werden über einen Sensor und eine algorithmische Auswertung die dreidimensionalen Daten der Materialoberfläche ermittelt und zu einem topographischen Bild zusammengesetzt [230][271].

Die Tiefen der mit Hilfe eines Ritztribometers erzeugten Kratzfurchen wurden an jeweils 3 Stellen mit einem Weißlichtprofilometer (MicroProf, FRT GmbH) ermittelt, so dass sich für jeweils 3 Kratzfurchen pro Materialprobe eine Gesamtzahl von insgesamt 9 Messungen ergibt.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Einfluss des Dispergierprozesses auf mechanische Eigenschaften des ungefüllten Duroplasts**

Während des Dispergierprozesses in Rührwerkskugelmøhlen sind sowohl die Partikel als auch das Epoxidharz mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt, die zum Aufbrechen von Agglomeraten unabdingbar sind. Zusätzlich werden aufgrund von inneren Reibungsvorgängen im Fluid unter anderem durch die Präsenz von Mahlkörpern und Partikeln sowie dem unerwünschten Eintrag von Wärmeenergie, beispielsweise durch die Rotation des Rührwerks, thermische Beanspruchungen hervorgerufen. Daraus resultiert letztlich eine Kombination aus mechanischen und thermischen Beanspruchungsvorgängen, die auf das Prepolymer einwirken. Überschreitet die zugeführte Energie die Bindungsenergie der Atombindungen, werden Brüche der langkettigen Makromoleküle des Prepolymers verursacht [221]. Die Wahrscheinlichkeit eines Kettenbruchs erhöht sich mit zunehmender Kettenlänge und kann sowohl durch thermische [272][273][274][275] als auch mechanische Beanspruchungen [276][277][278][279] hervorgerufen werden. Aufgrund von thermischen Beanspruchungen können zusätzlich irreversible Änderungen oder Zerstörungen der chemischen Bindungen der Haupt- oder Nebenkettens unter Freisetzung niedermolekularer Abbauprodukte eintreten [221].

Zur Untersuchung möglicher Schädigungen der Epoxidharz-Matrix bewirkt durch den Dispergierprozess, die sich in verringerten Kennwerten mechanischer Eigenschaften äußern könnten, wurde das ungefüllte Epoxidharz während einer Dauer von 60, 120 und 180 Minuten den Beanspruchungen eines mechanischen Dispergierprozesses ausgesetzt. Ausgewählt wurde dazu eine vertikale Rührwerkskugelmøhle (Tauchmøhle, Korbmøhle) (Dispermat AE 03-C / Torus Mill (TML1), VMA-Getzmann GmbH), da hier das Epoxidharz neben der Beanspruchung durch Mahlkörper zusätzlich eine Beanspruchung durch eine Dispergierscheibe im äußeren Behälter erfährt. Anschließend wurden die dispergierten Epoxidharz-Proben mit Härter verrührt, thermisch ausgehärtet und deren mechanische Werkstoffeigenschaften charakterisiert. Vor Beginn der Dispergierexperimente wurde zusätzlich eine Materialprobe des Epoxidharzes abgegossen (0 Minuten), die nicht dispergiert wurde und nachfolgend als Referenzprobe herangezogen wird. Diese besitzt einen Zugelastizitätsmodul von 2823



MPa und eine Zugfestigkeit von 89 MPa. In Abhängigkeit der Dispergierdauer bleiben sowohl der Zugelastizitätsmodul als auch die Zugfestigkeit im Bereich von 0 bis 180 Minuten annähernd konstant (Bild 4.1, links). Die Dehnung bei Maximalkraft nimmt von gerundet 6,9% auf 5,1% ab, d. h. der Werkstoff verliert an Duktilität (Bild 4.1, rechts).

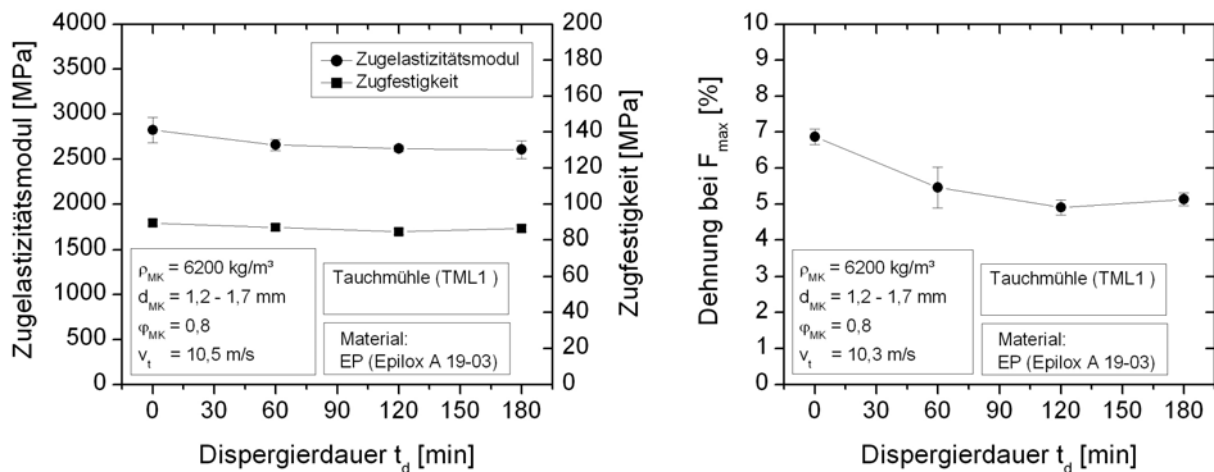


Bild 4.1: Zugelastizitätsmodul und Zugfestigkeit (links) sowie die dazugehörige Dehnung bei Maximalkraft (rechts) des ungefüllten Duroplastwerkstoffes in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der Tauchmühle

Die Ergebnisse des Dreipunktbiegeversuches können die des Zugversuches bestätigen. Auch hier bleiben der Elastizitätsmodul und die Festigkeit konstant (Bild 4.2, links). Die Biegedehnung bei Maximalkraft nimmt näherungsweise linear mit zunehmender Dispergierdauer ab und besitzt nach 180 Minuten einen Wert von 6,5% (Bild 4.2, rechts) gegenüber einem Anfangswert von etwa 7,9%.

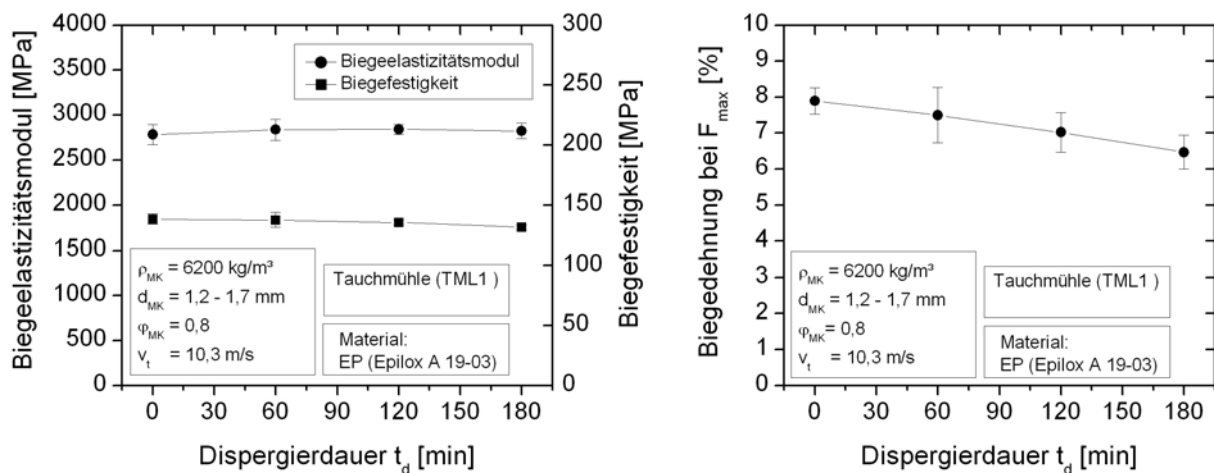


Bild 4.2: Biegeelastizitätsmodul und Biegefestigkeit (links) sowie die dazugehörige Biegedehnung bei Maximalkraft (rechts) des ungefüllten Duroplastwerkstoffes in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der Tauchmühle

Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  liegt für alle untersuchten Dispergierzeiten auf einem konstanten Niveau von etwa  $0,55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Bild 4.3, links). Hinsichtlich der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy konnte eine Erhöhung der Messwerte von  $0,88 \text{ kJ/m}^2$  auf bis zu  $1,34 \text{ kJ/m}^2$  beobachtet werden (Bild 4.3, rechts).

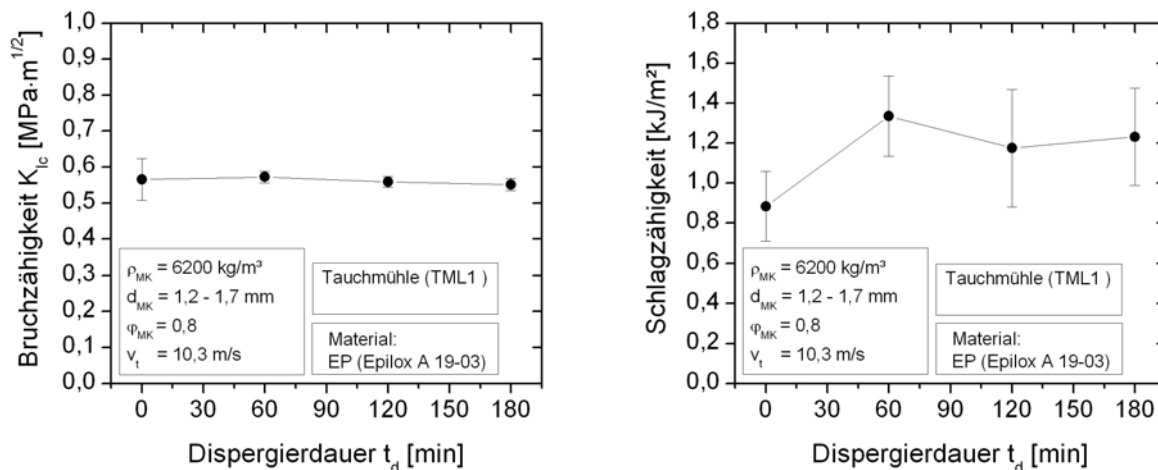


Bild 4.3: Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  (links) und Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (rechts) des ungefüllten Duroplastwerkstoffes in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der Tauchmühle

Zu beachten gilt bei diesen Untersuchungen allerdings, dass die mechanische und thermische Beanspruchung des Epoxidharzes während des Dispergierprozesses in einer Rührwerkskugelmühle nicht identisch ist mit derjenigen, die bei der Dispergierung eines partikelgefüllten Epoxidharzes vorliegt. Die erhöhte Viskosität durch die Präsenz der Partikel (Abschnitt 4.2) gegenüber dem unmodifizierten Epoxidharz führt bei identischen Dispergierparametern zu einem besseren Eintrag von Scherkräften, wodurch sich die mechanische Beanspruchung der Matrix aufgrund der größeren inneren Reibung und gleichzeitig die thermische Beanspruchung erhöhen. Daher ist ein Vergleich zu dem gefüllten Werkstoffsystem nur bedingt möglich, so dass in Abschnitt 4.3 neben der Messung der erzielten Partikelgrößen der Nanosuspensionen in Abhängigkeit der Dispergierparameter auch die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe erforderlich ist.

## 4.2 Rheologie

Nach der Einarbeitung des jeweiligen Nanopartikelpulvers in das Epoxidharz mittels Dissolver wurden an den hergestellten Suspensionen rheologische Untersuchungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen Temperaturbereich zur

Dispergierung der Suspensionen mit Hilfe von Rührwerkskugelmöhlen festzulegen, in dem eine ausreichende Fließfähigkeit der Suspension gewährleistet ist, um eine Zirkulationsströmung zu realisieren und gleichzeitig einen optimalen Eintrag von Scherkräften zu ermöglichen. Bild 4.4 zeigt die gemessene Viskosität der Suspension EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit der Temperatur für Partikelgehalte im Bereich von 2 bis 14 Vol.-%. Mit zunehmendem Gehalt an TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln ist ein deutlicher Anstieg der Viskosität zu beobachten. Im Vergleich zu der Suspension mit einem Partikelgehalt von 2 Vol.-% erhöht sich bei weiterer Zugabe von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln auf 14 Vol.-% die Viskosität um mehr als eine Größenordnung. Durch einen ansteigenden Gehalt an Nanopartikeln bzw. Nanopartikelagglomeraten wird die Bewegungsfreiheit der Harzmoleküle zunehmend behindert, so dass sich die innere Reibung erhöht.

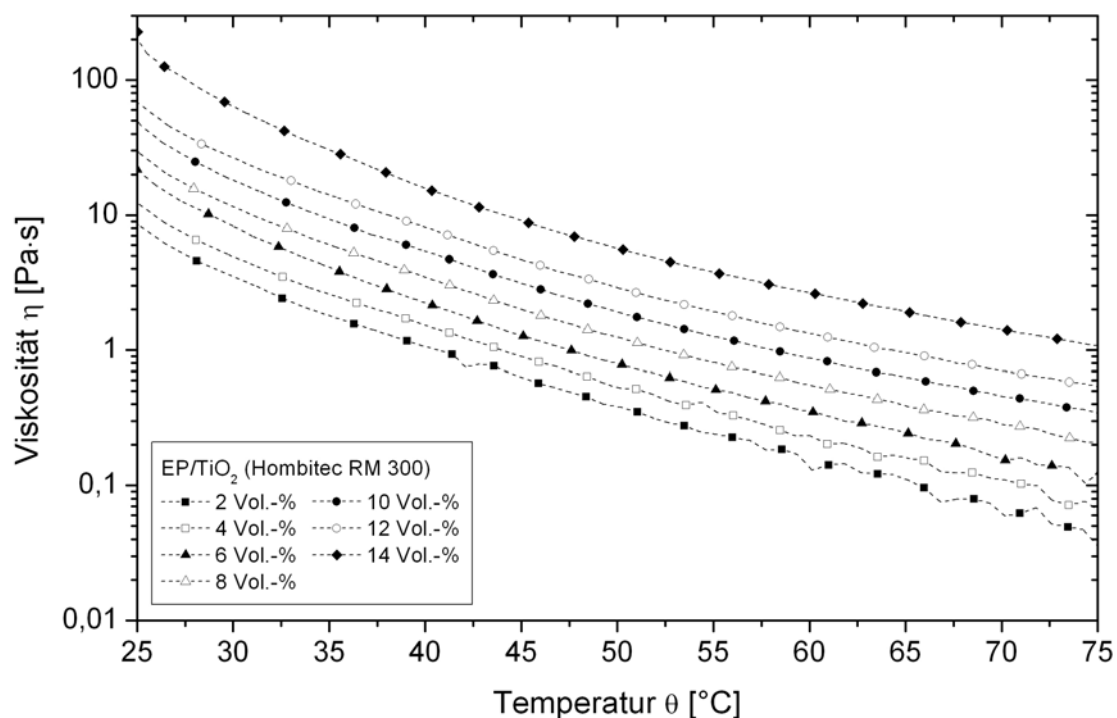


Bild 4.4: Viskosität von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Partikelgehalte

Auch an den Suspensionen aus Epoxidharz gefüllt mit jeweils 14 Vol.-% Titandioxid (Aeroxide P25), Zirkoniumdioxid (VP Zirkonoxid PH) und Aluminiumoxid (Aeroxide Alu C) wurden Viskositätsmessungen durchgeführt (Bild 4.5). Die ermittelten Viskositäten liegen für EP/TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25) ab etwa 48°C und für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aeroxide Alu C) 14 Vol.-% und EP/ZrO<sub>2</sub> (VP Zirkonoxid PH) 14 Vol.-% für alle betrachteten Temperaturen höher als die von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300). Verglichen mit dem unge-

füllten Epoxidharz liegt die Viskosität von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) bei 35°C um etwa das Sechsfache höher. Bei Raumtemperatur ist daher insbesondere bei hohen Partikelgehalten keine Verarbeitung möglich. Allerdings ist mit zunehmender Temperatur ein annähernd exponentieller Abfall der Viskosität zu erkennen, den man sich zur Verarbeitung zu Nutze macht. Zu beachten ist jedoch, dass das Epoxidharz keiner Temperatur größer als 100°C ausgesetzt werden sollte, da ansonsten gemäß den Angaben des Herstellers eine Degradation des Epoxidharzes nicht auszuschließen ist. Aus verarbeitungstechnischen Gründen kann somit ein Partikelgehalt von 14 Vol.-% als Obergrenze aufgefasst werden.

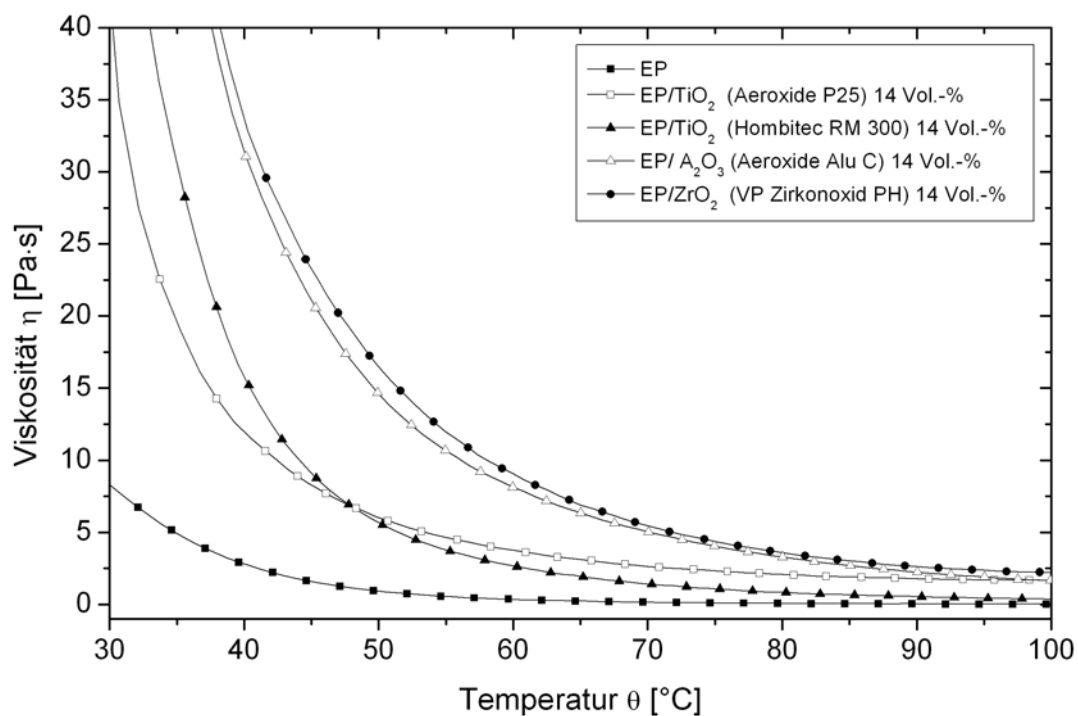


Bild 4.5: Viskosität von EP gefüllt mit jeweils 14 Vol.-% Titandioxid (Hombitec RM 300 bzw. Aerioxide P25), Aluminiumoxid (Aerioxide Alu C) und Zirkoniumdioxid (VP Zirkonoxid PH)

Anhand der durchgeführten Viskositätsmessungen wird deutlich, dass der zur Verarbeitung der Suspensionen adäquate Temperaturbereich sich von etwa 70°C bis 100°C erstreckt. Da während des Dispergierprozesses zusätzlich zur eingestellten Temperatur Wärmeenergie durch den Prozess selbst zugeführt wird, ist es sinnvoll die Verarbeitungstemperatur nahe der unteren Verarbeitungsgrenze zu halten, um mögliche Harzdegradationen durch eine zu hohe Temperatur zu vermeiden. Zur Dispergierung wurde sowohl die Suspension in einem Trockenschrank als auch der Dispergierraum der Rührwerkskugelmühle auf 70°C erwärmt.

### 4.3 Einfluss der Betriebsparameter auf Partikelgröße und mechanische Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen, den Dispergierprozess beeinflussenden physikalischen Größen hinsichtlich der erzielbaren Partikelgrößen in der Epoxidharzmatrix und den daraus resultierenden Werkstoffeigenschaften duroplastischer Nanocomposite systematisch untersucht. Alle Experimente dieses Abschnittes wurden an EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) unter Verwendung einer horizontalen Rührwerkskugelmühle und Cerium-stabilisierten Mahlkörpern durchgeführt.

#### 4.3.1 Dispergierdauer und spezifischer Energieeintrag

Die Dauer des Dispergierprozesses ist sowohl für die werkstoffliche Güte der Nanoverbundwerkstoffe als auch für die Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses entscheidend, vor allem bei industrieller Fertigung von Bauteilen aus Nanoverbundwerkstoffen. Daher wurde zunächst die Abhängigkeit der Partikelgröße  $x_{5,3}$ ,  $x_{10,3}$  und  $x_{50,3}$  der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel von der Dispergierdauer untersucht (Bild 4.6). Die Partikel wurden nach dem Einrühren in das Epoxidharz anhand eines Dissolvers (VKDV48 - 5,4FU, Wilhelm Niemann GmbH und Co.) mit Hilfe einer horizontalen Rührwerkskugelmühle (Dispermat SL-C 12, VMA-Getzmann GmbH) dispergiert.

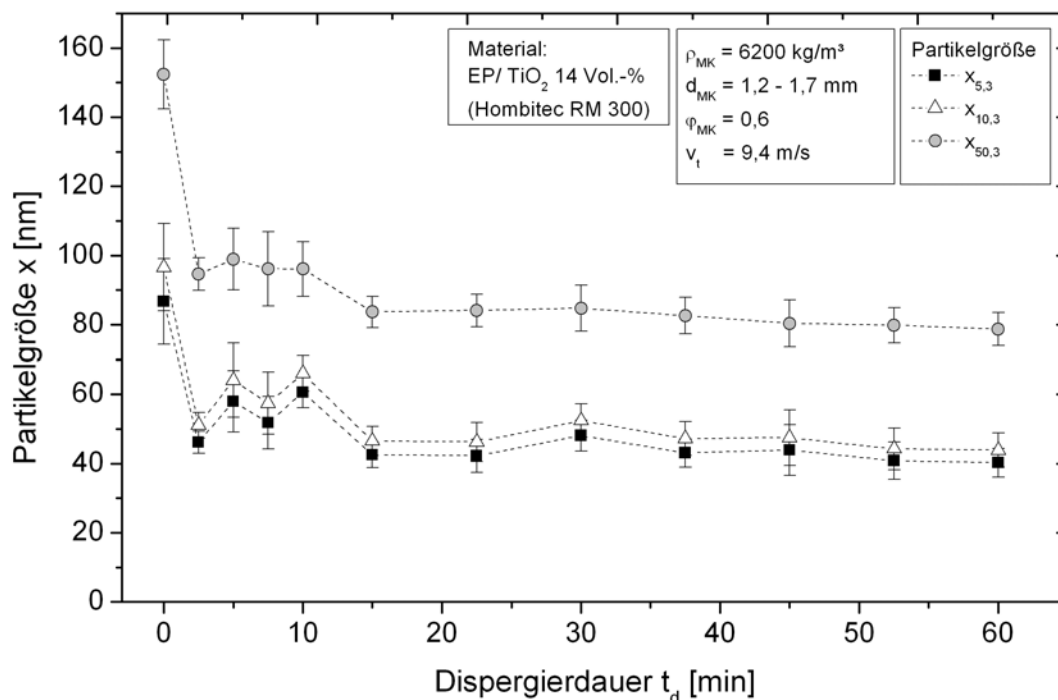


Bild 4.6: Partikelgröße in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der horizontalen Rührwerkskugelmühle, bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung

Nach dem Einrühren in das Epoxidharz besitzen die Partikelagglomerate einen Durchmesser  $x_{50,3}$  von mehr als 150 nm. Der Verlauf der Partikelgrößen  $x_{5,3}$ ,  $x_{10,3}$  und  $x_{50,3}$  entspricht näherungsweise einer Exponentialfunktion erster Ordnung. Die Funktion ist durch eine rasche Abnahme der Partikelgröße innerhalb weniger Minuten gekennzeichnet und strebt bereits nach etwa 15 Minuten gegen einen konstanten Wert, der als erreichbare Endpartikelgröße betrachtet werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse können die Beobachtungen von Wetzels [35] bei der mechanischen Dispergierung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Aeroxide P25, Evonik Degussa) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel (Aeroxide Alu C, Evonik Degussa) in Epoxidharz (DER, Dow) mittels Dissolver bzw. Rührwerkskugelmühle prinzipiell bestätigen.

Während des Dispergiervorgangs wird in den Mahlraum der Rührwerkskugelmühle die Energie  $E(t)$  eingetragen. Diese errechnet sich durch Integration der effektiven Leistung (Leistung  $P$  abzüglich der Leerlaufleistung  $P_0$ ) über dem Intervall der Zerkleinerungszeit  $t$ . Bezieht man die eingetragene Energie  $E(t)$  auf die Masse der Suspension  $m_s$ , bestehend aus dem Dispergiergut (Partikelagglomerate) und dem Fluid (Epoxidharz), so erhält man die massenbezogene spezifische Energie  $E_m(t)$  gemäß:

$$E_m(t) = \frac{E(t)}{m_s} = \frac{\int_0^t (P(\tau) - P_0) d\tau}{m_s} \quad (4.1)$$

Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse gewährleisten zu können, wurde die Masse der Suspension bei allen durchgeführten Dispergierexperimenten auf einen konstanten Wert von gerundet 1012 g festgelegt, der einem Volumen von 650 ml entspricht.

Legt man statt der Dispergierdauer eine energetische Betrachtung dem Dispergierprozess zu Grunde, so ist festzustellen, dass bei dem durchgeführten Experiment unter Verwendung der in Bild 4.6 angegebenen Betriebsparametern mit einem spezifischen Energieeintrag von weniger als 500 kJ/kg die Endpartikelgröße erreicht werden kann. Diese Kenntnis ist insofern bedeutsam, als dass zusätzliche Energieeinträge keine weiteren Verbesserungen der Dispergiergüte mehr erwarten lassen, aus energetischer Sicht unwirtschaftlich sind und darüber hinaus das Epoxidharz unnötigen thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt ist, so dass die

Gefahr einer Verschlechterung von werkstofflichen Eigenschaften der Nanocomposite besteht.

Im Vergleich dazu, werden bei Mahlprozessen in Rührwerkskugelmöhlen mit dem Ziel von sogenannten Echtzerkleinerungen, wie beispielsweise der Mahlung von Schmelzkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Siliziumcarbid ( $\text{SiC}$ ) in Wasser, spezifische Energien benötigt, die um mehr als das 20-fache höher liegen können [200][207]. Eine Ursache liegt darin, dass bei echten Zerkleinerungsvorgängen das Feststoffgefüge von Festkörpern durch Überwindung der inneren Bindungskräfte zerteilt wird, einhergehend mit einer Veränderung der Partikelform und -größe [280]. Bei Dispergierprozessen hingegen wird nicht das Stoffgefüge zerteilt, sondern ausschließlich zusammengelagerte Einzelpartikel separiert und homogen in dem Fluid verteilt. Die Größe der Einzelpartikel (Primärpartikel) bleibt somit konstant.

Die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Dispergierdauer kann sehr anschaulich mit Hilfe von Verteilungskurven dargestellt werden. Diese geben den Partikelmengenanteil einer Gesamtmenge von Partikeln bezogen auf die Intervallbreite eines bestimmten Partikelgrößenintervalls wieder. Unmittelbar nach dem Einrühren des Partikelpulvers in das flüssige Epoxidharz (0 Minuten) liegt eine breite Anzahlverteilungsdichte mit einem Maximum bei etwa 86 nm vor (Bild 4.7, links). Mit zunehmender Dispergierdauer bis etwa 30 Minuten verschiebt sich die Kurve entlang der Abszisse nach links zu kleineren Partikelgrößen bei gleichzeitiger Abnahme der Verteilungsbreite und Zunahme des Maximums.

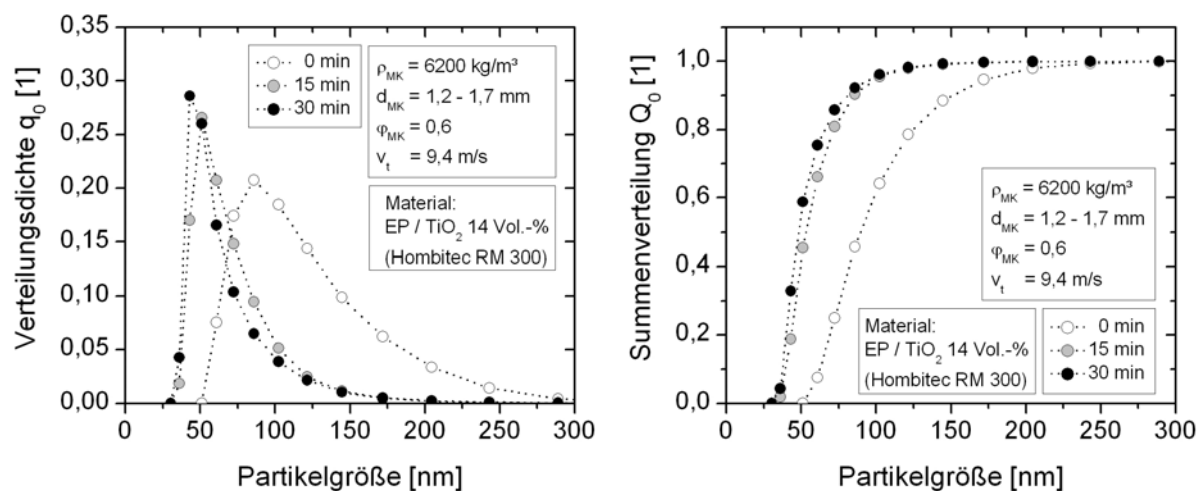


Bild 4.7: Nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung gemessene Partikelgrößenverteilungen von Partikelkollektiven in Abhängigkeit der Dispergierdauer; links: Verteilungsdichte, rechts Summenverteilung

Angestrebt wird eine enge Verteilung der Partikelgrößen mit dem Ziel, dass möglichst viele Partikel mit einer geringen Größe in der Matrix vorliegen. Die Integration der Verteilungsdichtefunktion liefert die Summenverteilungsfunktion (Bild 4.7, rechts), deren Verlauf durch eine logistische Verteilungsfunktion genähert werden kann. Charakteristisch ist auch hier die Verschiebung der Verteilungskurve zu einer geringeren Partikelgröße mit zunehmender Dispergierdauer bis zum Erreichen einer finalen Partikelgrößenverteilung. Diese wird neben den angewandten Dispergierparametern wesentlich von der Beschaffenheit des Partikelpulvers, wie beispielsweise der Primärpartikelgröße, sowie der Anzahl und dem Durchmesser der im Partikelpulver vorliegenden Partikelaggregate beeinflusst.

In Bild 4.8 sind die mechanischen Kennwerte des unverstärkten Duroplasts (EP) und die des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> 10 Vol.-% (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der horizontalen Rührwerkskugelmühle für 0, 15, 30, 60 und 120 Minuten dargestellt. Der Zeitpunkt 0 Minuten charakterisiert die Eigenschaften des Nanocomposites, bei dem das Partikelpulver in das Epoxidharz mittels Dissolver eingerührt wurde, ohne nachfolgend die agglomerierten Partikel in der horizontalen Rührwerkskugelmühle zu dispergieren.

Hinsichtlich des Biegeelastizitätsmoduls scheint es nach Bild 4.8 unerheblich zu sein, ob das Partikelpulver 15, 30, 60 oder 120 Minuten dispergiert wurde. Der Biegeelastizitätsmodul des Nanoverbundwerkstoffes ist nahezu gleich und somit unabhängig von der Dispergierdauer. Entscheidend für den Elastizitätsmodul von Verbundwerkstoffen im linear-elastischen Bereich der Werkstoffkomponenten ist neben dem Elastizitätsmodul der Matrix, derjenige des Verstärkungsstoffes sowie dessen Volumenanteil [281]. Titandioxid besitzt gemäß Tabelle 3.2 (Abschnitt 3.1.2) verglichen mit der duroplastischen Matrix einen sehr hohen Elastizitätsmodul und auch der Anteil von 10 Vol.-% ist hoch genug, um die Werkstoffeigenschaften des Komposites prägen zu können. Entscheidend für den Wert des Biegeelastizitätsmoduls ist daher die Präsenz des Verstärkungsstoffes in der polymeren Matrix. Die Größe der Partikel bzw. Agglomerate ist in diesem Fall nicht von wesentlicher Bedeutung. Demnach besitzen alle Nanoverbundwerkstoffe, die unter Dispergierung des Nanopartikelpulvers gefertigt wurden einen Wert zwischen 3700 MPa und 4000 MPa und liegen damit um mindestens 34% höher als der unverstärkte Duroplast.



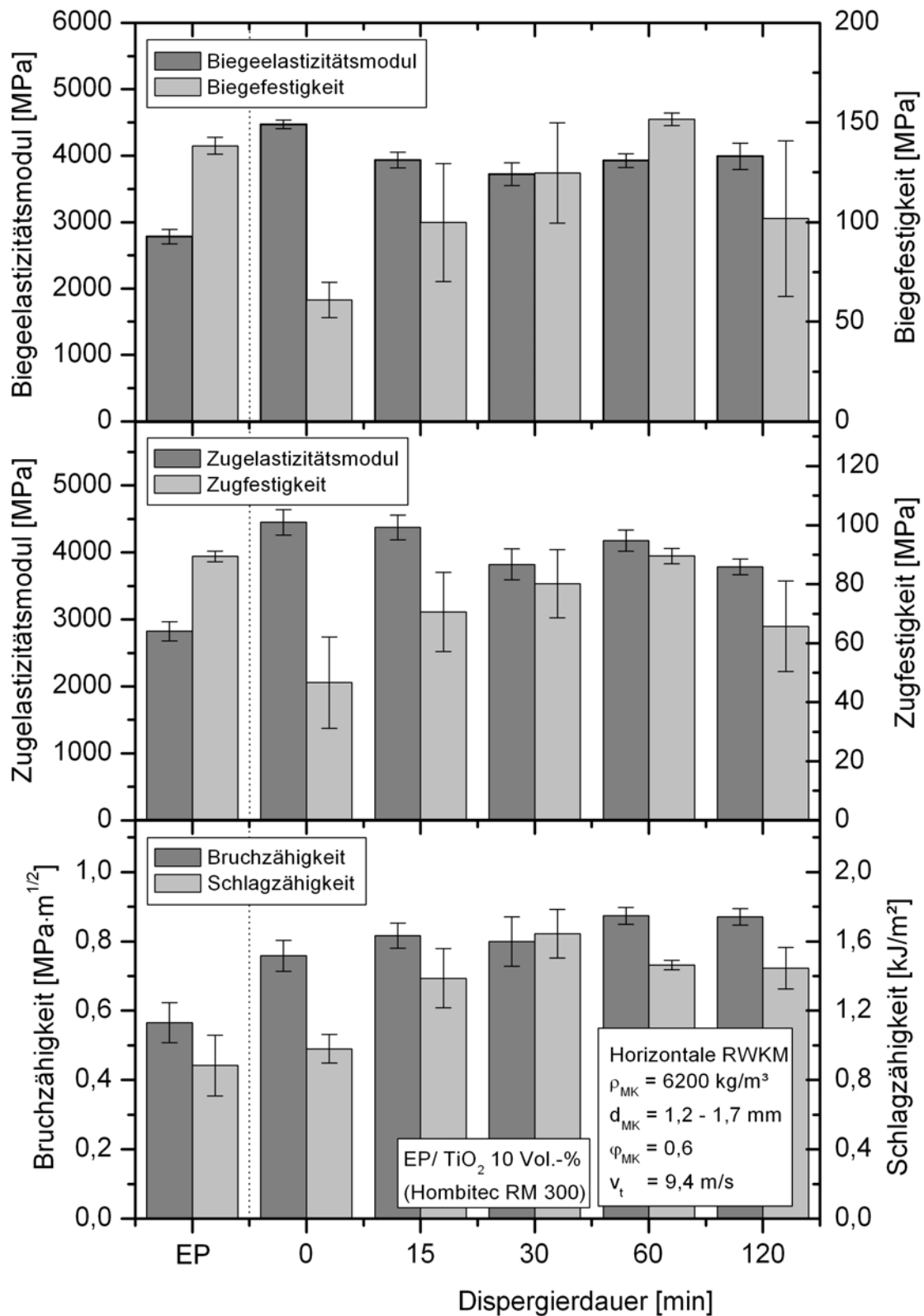


Bild 4.8: Übersicht der mechanischen Werkstoffeigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der horizontalen Rührwerkskugelmühle in Abhängigkeit der Dispergierdauer

Hinsichtlich der Biegefestigkeit ist jedoch ein deutlicher Einfluss der Dispergierdauer zu erkennen. Wird das Nanopartikelpulver nicht, oder lediglich 15 Minuten bzw. 30 Minuten dispergiert, liegt die Biegefestigkeit unterhalb der des Reinharzwerkstoffes und es sind große Standardabweichungen erkennbar, die auf eine hohe Inhomogenität der Nanocomposite hindeuten. Diese können in Abschnitt 4.5.2 anhand von angefertigten REM-Aufnahmen der Werkstoffe bestätigt werden. Bei einer Dispergierdauer von 60 Minuten kann hingegen die Biegefestigkeit des Referenzwerkstoffes um gerundet 10% übertroffen werden und erreicht einen Wert von rund 152 MPa. Nach 120 Minuten ist ein deutlicher Abfall der Biegefestigkeit festzustellen, auch hier unterschreitet die Biegefestigkeit den Wert des unverstärkten Epoxidharzwerkstoffes. Im Gegensatz zu den niedrigen Werten bei der Verwendung geringer Dispergierzeiten, die auf einer unzureichenden Dispergierung der agglomerierten Partikel beruhen, ist hier vielmehr von Degradationserscheinungen der Matrix auszugehen, da sich mit zunehmender Dispergierdauer folglich auch die Anzahl der Beanspruchungen auf das Epoxidharz und somit die Wahrscheinlichkeit von Kettenbrüchen der Makromoleküle erhöht.

Im Hinblick auf den Zugelastizitätsmodul und die Zugfestigkeit können die aus dem Dreipunktbiegeversuch gewonnenen Erkenntnisse prinzipiell bestätigt werden. Der höchste Wert bezüglich der Festigkeit des Nanocomposites von gerundet 90 MPa wird auch hier nach 60 Minuten erreicht und ist dem des unverstärkten Duroplastwerkstoffes vergleichbar. Bezüglich der Zugfestigkeit scheint demnach die verstärkende Wirkung der Nanopartikel weniger zum Tragen zu kommen.

Bereits das Einrühren der agglomerierten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel erhöht die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  gegenüber dem Reinharzwerkstoff um etwa 33%. Eine 15-minütige Dispergierung kann die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  von  $0,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  auf  $0,82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  erhöhen. Nach 60 Minuten stellt sich die höchste Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  von  $0,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ein. Dieser Wert entspricht einer prozentualen Steigerung von etwa 36% bezogen auf den des undispergierten Nanocomposite und einer von etwa 90% verglichen mit dem ungefüllten Epoxidharzwerkstoff. Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  zeigt somit einen Anstieg bis zu einer Dispergierdauer von etwa 60 Minuten. Bei einer 120-minütigen Dispergierdauer bleibt die Bruchzähigkeit unverändert, so dass keine weitere Erhöhung mehr festzustellen ist.

Nach einer Dispergierdauer von 15 Minuten hat sich die Schlagzähigkeit gegenüber dem reinen Epoxidharzwerkstoff bereits um rund 57% erhöht. Eine zusätzliche Steigerung der Schlagzähigkeit ist nach weiteren 15 Minuten für eine Gesamtdispergierdauer von 30 Minuten zu beobachten. Nach 60 Minuten ist die Schlagzähigkeit jedoch wieder auf ein niedrigeres Niveau von gerundet 1,5 kJ/m<sup>2</sup> gefallen. Nach einer Dispergierdauer von 120 Minuten ist keine Änderung gegenüber diesem Wert zu beobachten.

An den hergestellten Nanocompositen EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% wurde zusätzlich die Glasübergangstemperatur  $T_g$  in Abhängigkeit der Dispergierdauer von 0, 15, 30, 60 und 120 Minuten thermoanalytisch anhand der dynamischen Differenzkalometrie (DDK) bestimmt, um daraus Rückschlüsse hinsichtlich des Aushärtegrades der Nanoverbundwerkstoffe zu ziehen. Dieser steigt mit zunehmender Glasübergangstemperatur an und wirkt sich neben der Alterungs- und Chemikalienbeständigkeit auch auf die mechanischen Materialeigenschaften aus [282]. Eine Verringerung der Glasübergangstemperatur bedingt durch den Dispergierprozess wäre daher für das werkstoffliche Leistungsprofil der Nanoverbundwerkstoffe nachteilig. Gemäß Bild 4.9 ist jedoch zu erkennen, dass die ermittelte Glasübergangstemperatur für alle untersuchten Dispergierzeiten bei einem annähernd konstanten Wert liegt.

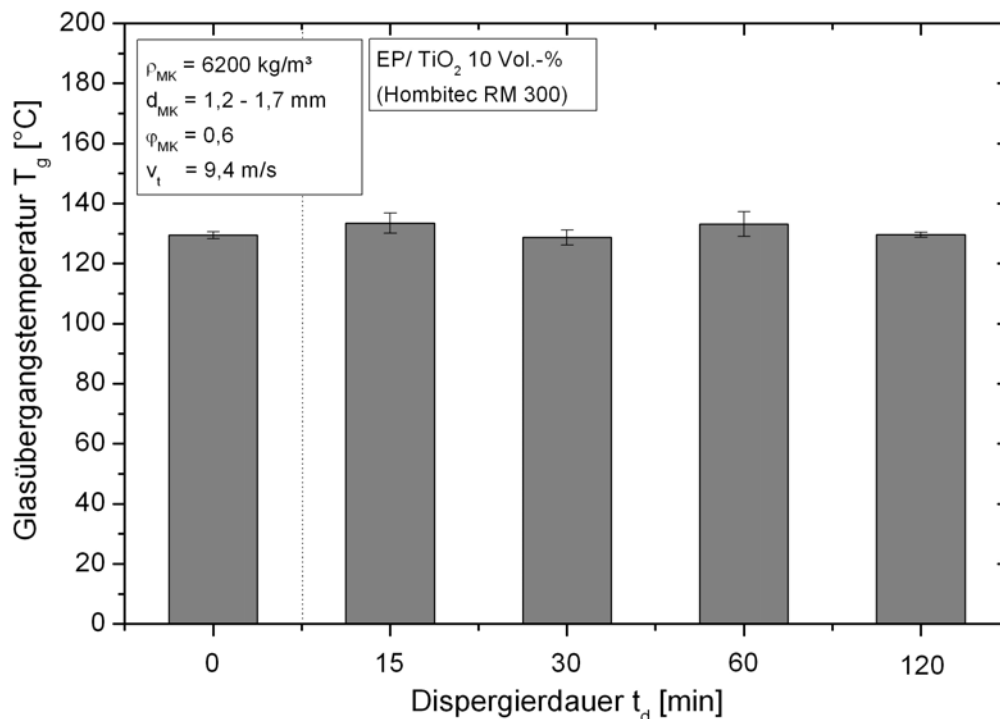


Bild 4.9: Glasübergangstemperatur von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% in Abhängigkeit der Dispergierdauer

Somit kann kein merklicher Einfluss der Dispergierdauer in der horizontalen Rührwerkskugelmühle auf die Glasübergangstemperatur des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% beobachtet werden. Selbst gegenüber dem Nanoverbundwerkstoff, der keinem Dispergierprozess unterzogen wurde, existieren keine sichtbaren Unterschiede. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass alle Nanoverbundwerkstoffe annähernd den gleichen Aushärtegrad besitzen.

### 4.3.2 Rührwerksumfangsgeschwindigkeit

Den Versuchen von Stehr [191] und Weit [170] zur Zerkleinerung von Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) in Wasser mit verschiedenen Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten zufolge kann deren Einfluss durch den spezifischen Energieeintag beschrieben werden. Die Umfangsgeschwindigkeit mit der das Rührwerk betrieben wird, um die im Mahlraum befindlichen Mahlkörper in Bewegung zu versetzen und dadurch Partikelagglomerate zu zerstören, errechnet sich aus dem äußeren Radius der Rührwerksscheibe  $r_{RW}$  und der Drehzahl  $n$  des Rührwerks gemäß:

$$v_{RW} = 2\pi \cdot r_{RW} \cdot n \quad (4.2)$$

Die Drehzahlsteuerung der horizontalen Rührwerkskugelmühle erfolgt stufenlos in einem Bereich von 0 bis 6000 U/min. Hierbei wurde eine Drehzahl von 4500 U/min als Obergrenze gewählt, da sich bei Vorversuchen gezeigt hat, dass die Verwendung höherer Drehzahlen keine kontrollierte Prozessführung zulässt. Durch die Erhöhung der Drehzahl wird der Wärmeeintrag in die Suspension vergrößert, so dass höhere, als die zuvor experimentell ermittelte Drehzahl trotz Kühlung der Suspension über die Mantelfläche der Mahlraumwand und des Rotors nicht realisierbar sind, ohne die von dem Hersteller des Epoxidharzes angegebene kritische Degradationstemperatur von 100°C zu überschreiten. Darüber hinaus sind Kühltemperaturen, die deutlich unterhalb der Mindesttemperatur von 70°C liegen, zur Aufrechterhaltung einer ausreichenden Fließfähigkeit der Suspension, zu vermeiden. Eine starke lokale Abkühlung der Suspension führt zu ebenfalls lokal auftretenden Viskositätserhöhungen, so dass ein Zirkulationsstrom der gesamten Suspension nicht mehr gewährleistet werden kann. Es kommt vielmehr zur Ausbildung von Toträumen im Mahlraum, in denen die Suspension an der Behälterwand haftet und dadurch nicht in die Nähe des Rühr-

werks befördert werden kann. Damit ist nicht mehr das gesamte Volumen der Suspension in einen effektiven Dispergierprozess eingebunden, da in der unmittelbaren Umgebung des Rührwerks die hauptsächliche Dispergierzone in einer Rührwerkskugelmühle vorzufinden ist [199]. In Vorversuchen anhand der vertikalen Rührwerkskugelmühle (Tauchmühle), die aus konstruktiven Gründen eine optische Begutachtung der auftretenden Strömungsverhältnisse während des Dispergierprozesses erlaubt, konnte dieser Sachverhalt bestätigt werden. Zusätzlich wurden Strömungsturbulenzen beobachtet, die zu einem erhöhten Lufteintrag in die Suspension führen und dadurch die Effektivität der Dispergierung vermindern.

Zum Erzielen einer effektiven Zerkleinerungswirkung in Rührwerkskugelmühlen muss zusätzlich gewährleistet sein, dass sich die Mahlkörper frei bewegen können. Ist die Rührwerksumfangsgeschwindigkeit zu gering, reicht die eingebrachte Energie nicht zur Aufwirbelung der Mahlkörper vom Mahlraumboden aus, so dass die zugeführte Energie in die Mahlkörperschüttung dissipiert wird. Der Dispergierprozess ist somit nicht effektiv. Bunge [196] konnte an einer Rührwerkskugelmühle mit einem transparenten Mahlzylinder beobachten, dass der notwendige Strömungszustand für eine Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 1,5 m/s bereits erreicht wird. Zu hohe Rührwerkumfangsgeschwindigkeiten hingegen bergen in dem vorliegenden Fall die Problematik möglicher Schädigungen des Epoxidharzes.

Resultierend aus den Erkenntnissen der Vorversuche wurden daher zum Betrieb der horizontalen Rührwerkskugelmühle Drehzahlen von 500, 2500, 3500 und 4500 U/min zur Dispergierung des TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulvers ausgewählt, die umgerechnet den Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten von 1,3, 6,7, 9,4 und 12,1 m/s entsprechen, so dass die Dispergierexperimente in einem mittleren Drehzahlbereich der Rührwerkskugelmühle durchgeführt wurden.

Bild 4.10 zeigt die mittlere Partikelgröße  $x_{50,3}$  für die verwendeten Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Dispergierdauer. Die den Dispergierexperimenten zugrunde liegenden Betriebsparameter sind dem dazugehörigen Textfeld zu entnehmen. Bei allen verwendeten Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten ist bereits unmittelbar nach Beginn der Dispergierung eine drastische Verringerung der Partikelgröße festzustellen. Demnach scheinen zum Aufbrechen größerer Partikelagglomerate bereits geringe Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten und damit geringe Mahlkörpergeschwindigkeiten zu genügen. Die Haftkräfte zwischen den Partikeln

nehmen mit abnehmender Agglomeratgröße zu [283]. Dies erlaubt die Folgerung, dass die größeren Agglomerate zu Beginn des Dispergierprozesses demnach einer geringeren Energiezufuhr bedürfen, als nach einem fortgeschrittenen Dispergiervorgang, bei dem die Agglomerate bereits eine deutliche Reduzierung ihrer Größe erfahren haben. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch bei der Verwendung einer geringen Rührwerksumfangsgeschwindigkeit unmittelbar nach Beginn des Dispergierprozesses zunächst deutliche Verringerungen der Agglomeratgrößen erzielt werden können. Mit fortschreitender Dispergierung wird jedoch eine Differenzierung der gemessenen Partikelgrößen in Abhängigkeit der verwendeten Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten sichtbar. Verringert sich die Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerks, sinkt auch die an die Mahlkörper übertragene Geschwindigkeit, wodurch die bei einem Stoß zweier Mahlkörper auf die dazwischen befindlichen Agglomerate übertragene Druckkraft reduziert wird.

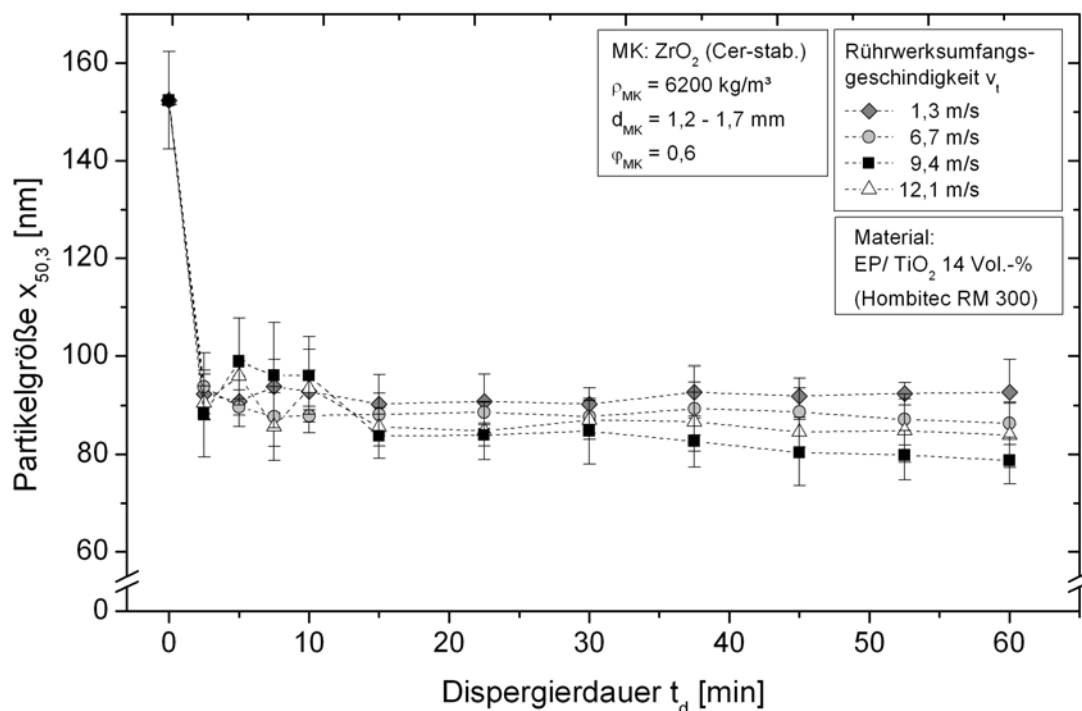


Bild 4.10: Agglomeratgröße von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerks bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Daher ist es wahrscheinlich, dass manche Agglomerate häufiger von Mahlkörpern getroffen werden müssen, um aufgebrochen zu werden, und andere überhaupt nicht aufgebrochen werden können. Das schlechteste Dispergierergebnis der untersuchten Rührwerkumfangsgeschwindigkeiten mit der höchsten Endpartikelgröße wird

demnach für 1,3 m/s erhalten. Mit einer Erhöhung der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit auf 6,7 m/s bzw. 9,4 m/s können tendenziell geringere mittlere Partikelgrößen erreicht werden. Allerdings ist zu beobachten, dass mit der höchsten Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s nicht die geringste Partikelgröße erzielt wird, sondern für 9,4 m/s. Auch nach einer Dispergierdauer von 60 Minuten liegen die erzielten Partikelgrößen für die Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten von 6,7 m/s, 9,4 m/s und 12,1 m/s sehr dicht beieinander. Der Unterschied der Partikelgröße  $x_{50,3}$  beträgt weniger als 10 nm.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass anscheinend eine minimale Rührwerksumfangsgeschwindigkeit existiert, bei deren Überschreitung eine ausreichende kinetische Energie bereitgestellt werden kann, die zum Aufbrechen der  $\text{TiO}_2$ -Agglomerate genügt, so dass sich bei der Wahl höherer Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten die erreichbare Endpartikelgröße nur geringfügig verringert. Im Bereich von 1,3 m/s bis 9,4 m/s wird jedoch tendenziell eine stetige Verbesserung der Dispergierqualität mit zunehmender Rührwerksumfangsgeschwindigkeit erzielt, wohingegen unter der Verwendung einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s keine weitere Verringerung der Partikelgrößen erzielt werden kann. Dabei gilt zu beachten, dass bei dieser hohen Rührwerksumfangsgeschwindigkeit, die eingetragene Wärmeenergie die Temperatur sehr rasch erhöht und somit die Viskosität der Suspension erniedrigt, wodurch insbesondere kleinere Agglomerate sehr leicht durch die Quetschströmung aus der Beanspruchungszone zwischen zwei Mahlkörpern ausgetragen werden können.

Bild 4.11 zeigt die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen der Nanocomposite, die unter Verwendung der Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten 6,7 m/s, 9,4 m/s und 12,1 m/s hergestellt wurden. Erwartungsgemäß liegen die Biegeelastizitätsmoduln der unter Dispergierung des Nanopartikelpulvers gefertigten Nanoverbundwerkstoffe auf einem annähernd konstanten Niveau. Die Biegefestigkeiten der Nanocomposite, die mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 6,7 und 9,4 m/s dispergiert wurden, haben einen Wert von 150 MPa und 152 MPa. Etwas niedriger liegt die Biegefestigkeit unter Verwendung der höchsten Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s. Neben dem Zugelastizitätsmodul ist auch die Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit annähernd konstant und dem Referenzwerkstoff ebenbürtig.

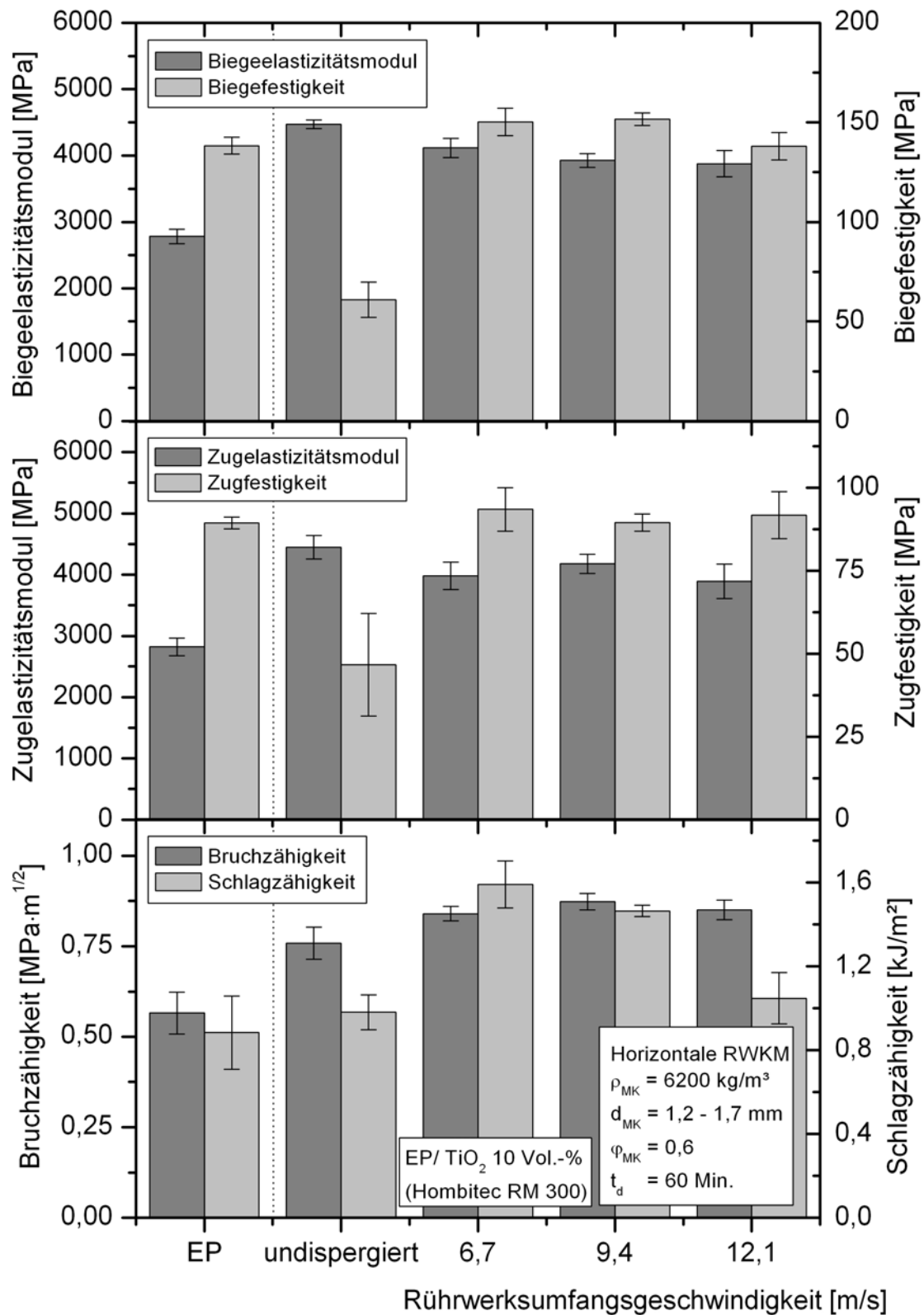


Bild 4.11: Übersicht der mechanischen Werkstoffeigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der horizontalen Rührwerkskugelmühle unter Variation der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit



Die Betrachtung der Bruchzähigkeit zeigt, dass unter Berücksichtigung der Standardabweichung keine merklichen Unterschiede in Abhängigkeit der verwendeten Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten zu verzeichnen sind. Die Schlagzähigkeit fällt hingegen mit zunehmender Rührwerksumfangsgeschwindigkeit deutlich ab. Demnach konnte die höchste Schlagzähigkeit für die Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 6,7 m/s erzielt werden und liegt mit einem Wert von 1,59 kJ/m<sup>2</sup> um 81% höher als die des unverstärkten Epoxidharzwerkstoffes.

### 4.3.3 Mahlkörperfüllgrad

Der Mahlkörperfüllgrad  $\varphi_{MK}$  berechnet sich mit Hilfe des Quotienten aus dem Schüttvolumen  $V_{b,MK}$  der Mahlkörper dividiert durch das Mahlraumvolumen  $V_{MR}$  gemäß:

$$\varphi_{MK} = \frac{V_{b,MK}}{V_{MR}} = \frac{V_{MK}}{V_{MR} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK})} \quad (4.3)$$

Der Hohlraumanteil (bzw. die Porosität) der Mahlkörperschüttung  $\varepsilon_{b,MK}$  ist für die verwendeten Mahlkörper unabhängig von dem Kugeldurchmesser und wurde anhand des Quotienten bestehend aus dem Hohlraumvolumen  $V_H$  und dem Gesamtvolumen  $V_{ges}$  gemäß:

$$\varepsilon_{b,MK} = \frac{V_H}{V_{ges}} \quad (4.4)$$

zu  $\varepsilon_{b,MK} = 0,4$  ermittelt und liegt somit in dem in der Literatur [284] angegebenen Bereich von 0,365 bis 0,435 für die Porosität von natürlichen Haufwerken aus gleich großen Kugeln. Die Masse der in den Mahlraum der Rührwerkskugelmühle einzufüllenden Mahlkörper konnte mit nachstehender Gleichung in Abhängigkeit des Mahlraumvolumens  $V_{MR}$ , des Mahlkörperfüllgrades  $\varphi_{MK}$ , der Porosität der Mahlkörperschüttung  $\varepsilon_{b,MK}$  und der Mahlkörperdichte  $\rho_{MK}$  berechnet werden.

$$m_{MK} = V_{MK} \cdot \rho_{MK} = V_{MR} \cdot \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK}) \cdot \rho_{MK} \quad (4.5)$$

Das befüllbare Mahlraumvolumen (Gesamtvolumen des Mahlraums abzüglich Rotorvolumen) der horizontalen Rührwerkskugelmühle beträgt 125 ml. Somit wurden Füllvolumina von 50 ml, 75 ml und 100 ml an Mahlkörpern verwendet, um Mahlkörperfüllgrade von 0,4, 0,6 und 0,8 zu erhalten. In einem weiteren Experiment wurde un-

tersucht, inwieweit der Betrieb der Rührwerkskugelmühle ohne Mahlkörper, das heißt eine Dispergierung aufgrund von Scherströmungen bereits zu einer Verringerung der Agglomeratgröße führen kann.

Der Mahlkörperfüllgrad besitzt nach Engels [285] einen wesentlichen Einfluss auf das Zerkleinerungsergebnis. Eine Zunahme des Mahlkörperfüllgrades führt zu einer Vergrößerung der Mahlkörperkontakte bei gleichzeitiger Verringerung des Mahlkörperabstandes. Wird der Mahlkörperfüllgrad erhöht, nimmt bei konstantem Mahlraumvolumen die Anzahl der Mahlkörper zu und die Anzahl der aufzubrechenden Agglomerate wird bei gleichem Volumengehalt des Mahlgutes geringer. Als Folge nimmt die Anzahl der Beanspruchungen, die das Dispergiertgut erfährt, zu. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich mit steigendem Mahlkörperfüllgrad das Zerkleinerungsergebnis stetig verbessert. Allerdings ist auch zu erwarten, dass eine Obergrenze für den Mahlkörperfüllgrad existiert, bei deren Überschreitung keine weitere Verbesserung des Dispergierergebnisses eintritt, bzw. aufgrund zu geringer Mahlkörperabstände und einer zu geringen Bewegungsfreiheit der Mahlkörper verschlechtert wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Dispergierversuche können diesen Sachverhalt veranschaulichen (Bild 4.12).

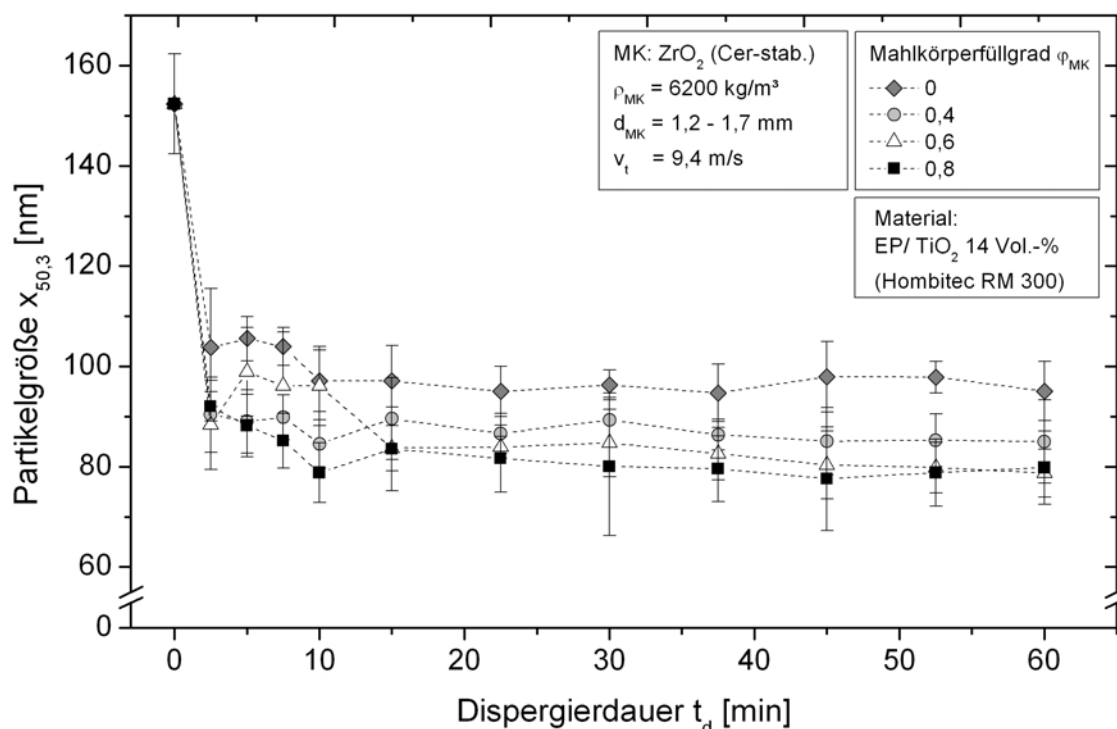


Bild 4.12: Agglomeratgröße von  $TiO_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit des Mahlkörperfüllgrades bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Durch die Dispergierung der Partikelagglomerate in der Scherströmung (Mahlkörperfüllgrad 0) können die Agglomeratgrößen von mehr als 150 nm auf etwa 100 nm reduziert werden. Eine weitere Verringerung der Agglomeratgröße ist jedoch aufgrund der fehlenden Beanspruchung durch die Mahlkörper nicht zu erzielen. Bedingt durch das unbefriedigende Dispergierergebnis der in der Suspension verbliebenen Agglomerate wurde diese nicht zu einem ausgehärteten Nanoverbundwerkstoff weiterverarbeitet und findet daher in Bild 4.11 keine Berücksichtigung. Bei der Verwendung eines Mahlkörperfüllgrades von 0,4 liegt die erzielte Endpartikelgröße hingegen bereits bei 85 nm. Für einen Mahlkörperfüllgrad von 0,6 kann eine Partikelgröße von gerundet 80 nm erzielt werden. Eine Erhöhung des Füllgrades auf 0,8 führt zu keiner merklichen Verringerung der Partikelgröße. Da bereits zwischen den Füllgraden 0,6 und 0,8 keine wesentlichen Unterschiede in den Partikelgrößen zu messen waren, wurde von der Verwendung höherer Füllgrade abgesehen, insbesondere auch deshalb, weil aufgrund von möglichen Mahlkörperverpressungen und sehr hohen Verschleißerscheinungen Beschädigungen insbesondere am Rührwerk nicht auszuschließen sind. Es ist festzustellen, dass die erzielten Partikelgrößen unter Verwendung der Mahlkörperfüllgrade von 0,4, 0,6, und 0,8 sehr nahe beieinander liegen. Die Differenz beträgt weniger als 10 nm. Die Ergebnisse decken sich prinzipiell mit den Beobachtungen vorausgegangener Untersuchungen verschiedener Autoren.

Winkler [204] dispergiert Eisenoxid-Pigmente in Polymerlösungen mit Hilfe einer Stiftscheiben-Rührwerkskugelmühle bei variierten Mahlkörperfüllgraden und stellt fest, dass zu jeder Mahlkörperfüllmenge ein Dispergierzustand gehört, der sich auch durch eine weitere Leistungserhöhung nicht verbessern lässt. Weiterhin ergeben seine Untersuchungen, dass die Dispergierergebnisse für Mahlkörperfüllgrade von 0,6 bis höher als 0,9 annähernd gleich sind. Bei einem Füllgrad von 0,53 hingegen beobachtet er eine negative Abweichung zu den vorherigen Dispergierergebnissen und begründet sie damit, dass bei diesem geringen Füllgrad aufgrund der geringen Anzahl an Mahlkörpern weniger Agglomerate aufgebrochen werden.

Stehr [191] zerkleinert mit einer Rührwerkskugelmühle Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) in Wasser und verwendet die Mahlkörperfüllgrade 0,4, 0,6 und 0,8. Er stellt fest, dass das Zerkleinerungsergebnis für einen Mahlkörperfüllgrad von 0,8 am effektivsten ist. Joost [195] variiert den Mahlkörperfüllgrad von 0,6 bis 0,85 und kann die zuvor genannten

Erkenntnisse bestätigen. Kwade [192] variiert den Mahlkörperfüllgrad in einem weiten Bereich von 0,3 bis 0,85 und kommt zu dem Ergebnis, dass bei Mahlkörperfüllgraden von mehr als 0,85 kein sinnvolles Dispergierergebnis mehr erzielt werden kann, da die Bewegungsfreiheit der Mahlkugeln zu sehr eingeschränkt wird.

Nach Bild 4.13 liegt der Biegeelastizitätsmodul für die Nanocomposite im Rahmen der Standardabweichung auf einem konstanten Niveau und ist deutlich höher als der des Reinharzwerkstoffes. Die Biegefestigkeit erreicht bei einem Mahlkörperfüllgrad von 0,4 bzw. 0,6 die Werte von 148 MPa bzw. 152 MPa. Bei der Verwendung des höchsten Mahlkörperfüllgrades von 0,8 ist gegenüber demjenigen von 0,6 eine Verringerung der Biegefestigkeit von 8% zu beobachten. Der Zugelastizitätsmodul ist aufgrund der Präsenz der Nanopartikel in der Matrix deutlich gegenüber dem ungefüllten Duroplastwerkstoff angestiegen. Die Zugfestigkeit hingegen wird entscheidend durch die Größe und Homogenität der Partikel in dem Polymer beeinflusst, so dass aufgrund der zahlreichen Agglomerate des nicht dispergierten Nanocomposites Schwachstellen im Werkstoff vorhanden sind, die zu vorzeitigem Materialversagen führen. Bei der Dispergierung unter Verwendung eines niedrigen Mahlkörperfüllgrades von 0,4 kann die Zugfestigkeit gegenüber dem nicht dispergierten Nanocomposite gesteigert werden, allerdings ist eine große Streuung der gemessenen Werte zu erkennen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zwar Agglomerate aufgebrochen werden, jedoch ist die Trefferquote im Vergleich zu den Mahlkörperfüllgraden von 0,6 und 0,8 niedriger, was anhand von REM-Aufnahmen (Bild 4.37) in Abschnitt 4.5.2 ersichtlich wird. Aufgrund der geringeren Mahlkörperanzahl gerät eine hohe Anzahl von Agglomeraten nicht zwischen zwei Mahlkörper und kann dadurch nicht zerstört werden. Der Werkstoff ist äußerst inhomogen, da in manchen Bereichen innerhalb des Nanocomposites Agglomerate zerstört sind, in anderen allerdings noch größere Agglomerate vorliegen, was sich letztlich auch an den abweichenden Werten der Zugfestigkeit wieder spiegelt. Die Maximalwerte werden für Zug-, Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit für einen Mahlkörperfüllgrad von 0,4 bzw. 0,6 erreicht. Eine weitere Erhöhung des Füllgrades kann bezüglich dieser Kennwerte kein besseres Ergebnis mehr erzielen. Die Ursache hierfür ist in einer möglichen Schädigung der polymeren Matrix zu sehen. Durch Einrühren der agglomerierten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel kann die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  um 33% erhöht und durch die anschließende Dispergierung für alle verwendeten Mahlkörperfüllgrade weiter gesteigert werden.

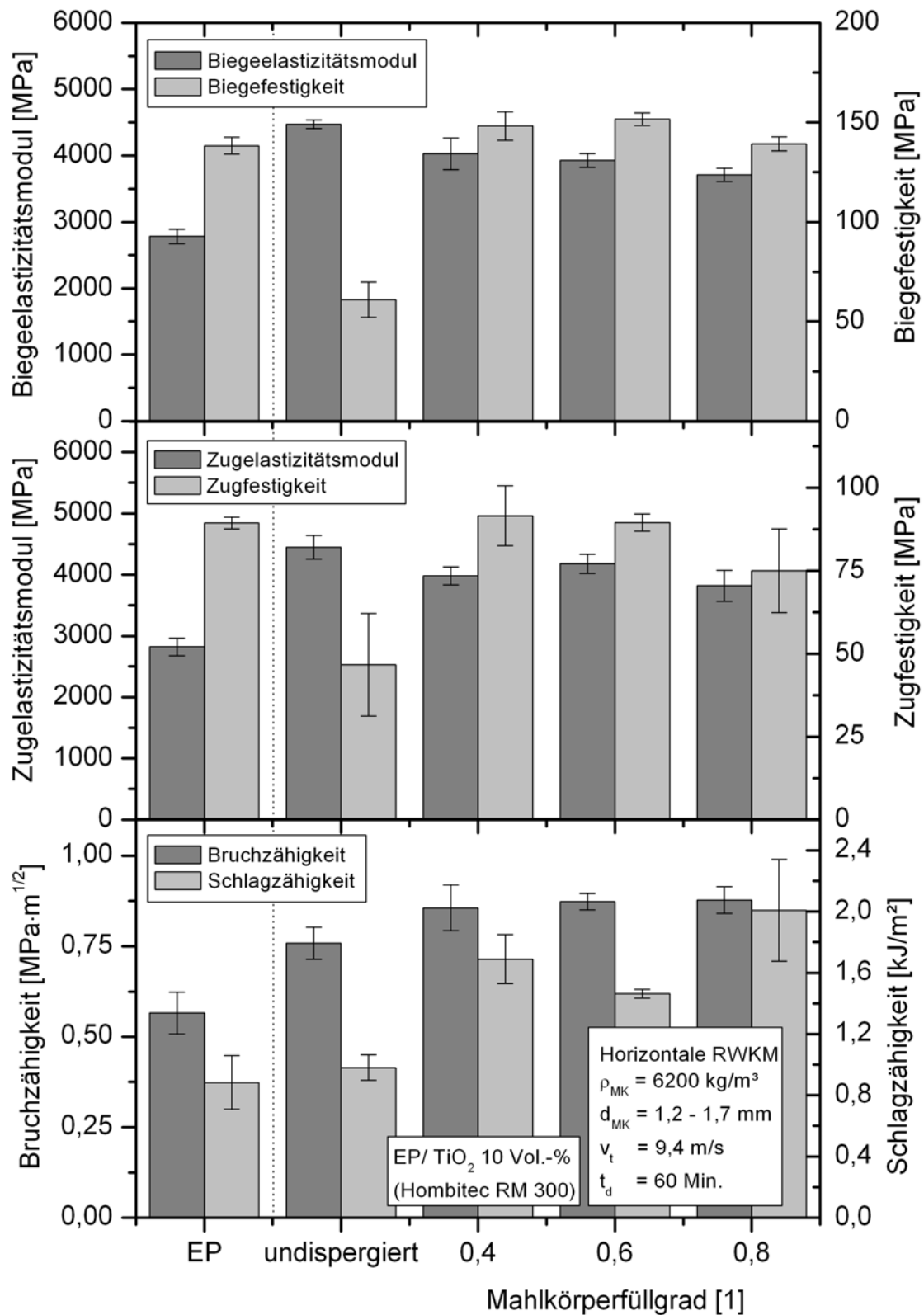


Bild 4.13: Übersicht der mechanischen Werkstoffeigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der horizontalen Rührwerkskugelmühle unter Variation des Mahlkörperfüllgrades

Ein merklicher Einfluss der untersuchten Mahlkörperfüllgrade auf die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  ist nicht zu beobachten. Die Schlagzähigkeit weist ihren höchsten Wert für einen Mahlkörperfüllgrad von 0,8 auf, allerdings liegt hier auch die größte Streuung vor. Für die Mahlkörperfüllgrade 0,4 und 0,6 besitzt die Schlagzähigkeit einen Wert von 1,69 kJ/m<sup>2</sup> bzw. 1,46 kJ/m<sup>2</sup> und ist um 91% bzw. 66% gegenüber dem unverstärkten Duropplastwerkstoff erhöht.

#### 4.3.4 Mahlkörperdurchmesser

Zur Untersuchung des Einflusses der Mahlkörpergröße auf das Dispergierergebnis wurden drei Mahlkörperfraktionen bestehend aus Mahlkörpern des Durchmessers 0,4 bis 0,7 mm, 0,7 bis 1,2 mm und 1,2 bis 1,7 mm verwendet. Diese Dispergierexperimente konnten ausschließlich anhand der horizontalen Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden, da hier die Maße des Trennspaltes die Verwendung von Mahlkörpern mit Durchmessern von weniger als 1,2 mm erlaubten. Gemäß Bild 4.14 liegen, wie bereits bei den Dispergierexperimenten zur Untersuchung des Einflusses der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit auf das Dispergierergebnis zu beobachten war, auch hier die gemessenen Partikelgrößen sehr dicht beieinander.

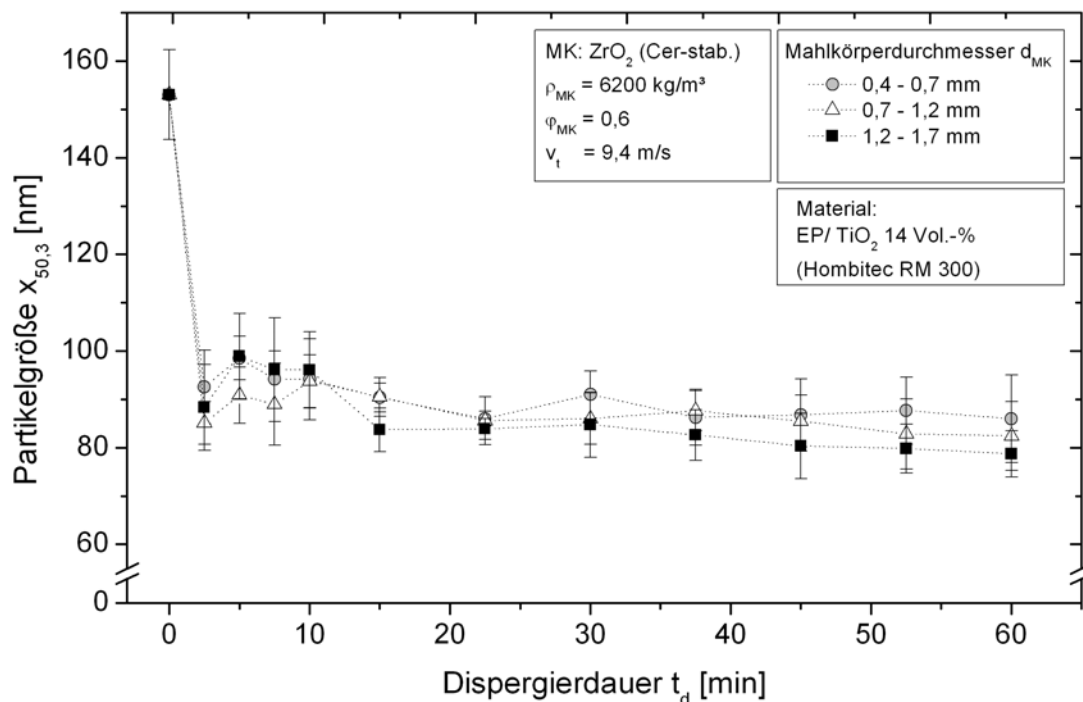


Bild 4.14: Agglomeratgröße von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (Hombitec RM 300) in Abhängigkeit des Mahlkörperdurchmessers bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Zwar vergrößert sich mit geringerem Mahlkörperdurchmesser bei konstantem Mahlkörperfüllgrad die Anzahl der Mahlkörper im Mahlraum, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit einer Beanspruchung von Agglomeraten durch Mahlkörper erhöht, jedoch wird gleichzeitig auch die kinetische Energie, die die Mahlkörper bei einem Zusammenstoß besitzen, bei konstanter Dichte aufgrund ihrer geringeren Masse verringert. Deshalb ist zu erwarten, dass die Agglomerate häufiger von Mahlkörpern beansprucht werden müssen, um sie vollständig auseinander zu brechen. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei gleicher Dispergierdauer die höhere Trefferwahrscheinlichkeit durch die höhere Anzahl der zum Agglomeratbruch notwendigen Beanspruchungen kompensiert wird, so dass sich die Dispergiergüte beim Einsatz der kleineren Mahlkörper nicht deutlich verbessert, sondern lediglich eine geringfügige Differenzierung der gemessenen Partikelgrößen in Abhängigkeit der Mahlkörper gemäß Bild 4.14 resultiert. Eine weitere Ursache für diese Beobachtung ist in der hohen Viskosität der Suspension zu sehen. Bei der Bewegung der Mahlkörper in dem Fluid wird deren Geschwindigkeit bedingt durch die hohe Viskosität des umgebenden Mediums verringert, da ihre kinetische Energie teilweise in Wärme umgewandelt wird, so dass bei Mahlkörpern zu geringer Masse beim Zusammenstoß deren kinetische Energie für eine effektive Dispergierung möglicherweise nicht mehr ausreicht. Des Weiteren nehmen die Haftkräfte mit geringer werdender Agglomeratgröße zu, wonach höhere Kräfte zum weiteren Aufbrechen der Agglomerate notwendig werden, so dass die geringere kinetische Energie der kleineren Mahlkörper zum Aufbrechen der mit zunehmender Dispergierdauer kleiner werdenden Agglomerate nicht mehr genügt. Anhand von Bild 4.14 ist keine Verbesserung der Dispergiergüte mit abnehmendem Mahlkörperdurchmesser zu beobachten. Daher scheint die Fraktion der Mahlkörper mit dem größten Durchmesser von 1,2 mm bis 1,7 mm bei dem betrachteten Werkstoffsystem zur Dispergierung der Agglomerate auszureichen.

Auch Wetzels [35] setzte Mahlkörper des Durchmessers von 1,2 mm bis 1,7 mm ein und konnte Nanopartikelagglomerate aus Aluminiumoxid in Epoxidharz bis zur Primärpartikelgröße aufbrechen. Zerkleinerungsversuche mit Mahlkörpern des Durchmessers von 0,5 mm nach Becker [200] zeigen, dass die geringe Beanspruchungsintensität dieser kleinen Mahlkörper zunächst nicht ausreicht, um die groben Mahlgutpartikel aufzubrechen. Es werden lediglich Ecken und Kanten der Mahlgutpartikel abgebrochen, was Becker an einer Erhöhung des Feingutanteils bemerkt. Auch ist

zu vermuten, dass Anrisse an den Partikeln erzeugt werden. Die Zunahme der Dispergierdauer führt zu einer zunehmenden Anzahl der Beanspruchungsvorgänge, das heißt die Partikel werden im Laufe des Dispergierprozesses mehrfach beansprucht. Demnach vergrößern sich auch die Anrisse, bis die Partikel schließlich zerbrechen. Liegen die Partikel fein zerkleinert vor, so kann die weitere Zerkleinerung schneller voranschreiten, da die Beanspruchungsintensität der kleineren Mahlkörper ausreicht. Kwade [192] untersuchte die Zerkleinerung von Kalksandstein in Wasser und beobachtet, dass bei der Verwendung von Mahlkörpern des Durchmessers von 0,097 mm und 0,219 mm kaum noch ein Zerkleinerungsfortschritt zu erkennen ist. Bei mittleren Mahlkörpergrößen von 0,399 mm bis 0,661 mm sind Mehrfachbeanspruchungen notwendig, da die Beanspruchungsintensität nicht mehr ausreicht. Bei Mahlkörperdurchmessern von mehr als 0,838 mm hingegen stellt er fest, dass bereits nach einer Minute nahezu alle Mahlgutpartikel zerkleinert sind. Auch Eskin et al. [213] beobachten bei der Zerkleinerung organischer Pigmente in Wasser bei Mahlkörpern des Durchmessers von 10 µm keine nennenswerte Zerkleinerungswirkung und führen dies auf die unzureichende Beanspruchung der Partikel aufgrund des geringen Durchmessers zurück. Mende [198] hingegen kann mit Mahlkörperdurchmessern von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,35 mm bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in Wasser unter Stabilisierung der Suspension durch die Steuerung des pH-Wertes Partikelgrößen von weniger als 10 nm erzielen.

Gemäß Bild 4.15 sind die Biegeelastizitätsmodulen der Nanoverbundwerkstoffe für alle untersuchten Mahlkörperdurchmesser annähernd gleich und liegen etwa 37% bis 41% höher als der des Referenzwerkstoffes. Hinsichtlich der Biegefestigkeit konnte für die unter Dispergierung der Nanopartikelagglomerate hergestellten Nanoverbundwerkstoffe gegenüber dem ungefüllten Epoxidharzwerkstoff eine Steigerung von rund 10% erzielt werden. Der Zugelastizitätsmodul weist wie erwartet in Abhängigkeit der variierten Dispergierparameter nur geringe Abweichungen auf. Auch Zugfestigkeit, Bruchzähigkeit und Schlagzähigkeit lassen keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der unterschiedlichen Mahlkörperdurchmesser erkennen.

Die Untersuchungen innerhalb dieses Abschnittes zeigen somit, dass eine Verbesserung der Dispergiergüte mit geringer werdendem Mahlkörperdurchmesser in Verbindung mit gesteigerten mechanischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe bei den untersuchten Stoffsystemen nicht beobachtet werden konnte.



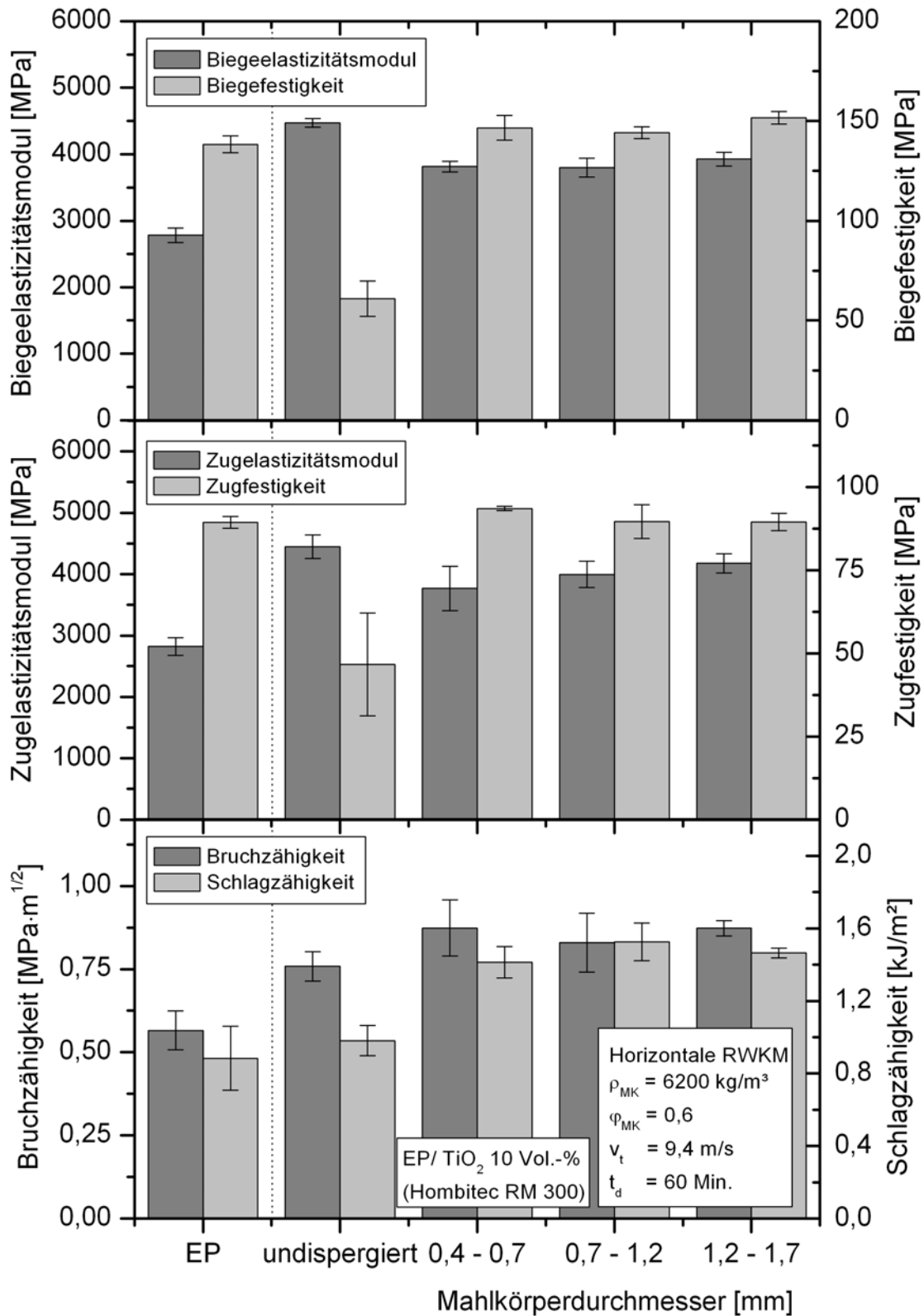


Bild 4.15: Übersicht der mechanischen Werkstoffeigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der horizontalen Rührwerkskugelmühle unter Variation des Mahlkörperdurchmessers

#### 4.3.5 Schlussfolgerungen aus den Experimenten mit variierten Dispergierparametern und Überprüfung der Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass ein Mahlkörperfüllgrad von 0,6 und eine Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 9,4 m/s zusammen mit Mahlkörpern des Durchmessers 1,2-1,7 mm bei einer Dispergierdauer von 60 Minuten zu einer sehr guten Dispergiergüte in Verbindung mit herausragenden mechanischen Kennwerten der duroplastischen Nanoverbundwerkstoffe führen. Zur Überprüfung der mit Hilfe der horizontalen Rührwerkskugelmühle erarbeiteten Ergebnisse wurden zusätzliche Dispergierexperimente mit Hilfe der vertikalen Rührwerkskugelmühle (Tauchmühle) durchgeführt. Beide Dispergiersysteme unterscheiden sich in ihrer Konstruktion sowie ihren geometrischen Verhältnissen, jedoch ist die prinzipielle Wirkungsweise der beiden Geräte identisch. Aufgrund eines größeren Rührwerksaußendurchmessers der Tauchmühle ergaben sich bei den gewählten Rührwerksdrehzahlen von 2500 U/min, 3500 U/min und 4500 U/min gegenüber der horizontalen Rührwerkskugelmühle höhere Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten von 7,4 m/s, 10,3 m/s und 13,2 m/s. Aus konstruktiven Gründen konnten ausschließlich Mahlkörper der Fraktion 1,2 bis 1,7 mm verwendet werden. Bei der Verwendung von Mahlkörpern geringeren Durchmessers könnten diese in den Spalt der Wellenlagerung des Rührwerkes geraten, so dass Beschädigungen nicht auszuschließen wären. Die hergestellten Suspensionen wurden in Analogie zu den vorherigen Experimenten hinsichtlich ihrer Partikelgröße untersucht (Anhang, Bild 7.1 und Bild 7.2) und zu Prüfkörpern weiterverarbeitet, die anschließend mechanisch charakterisiert wurden. Wie anhand von Bild 7.3 und Bild 7.4 im Anhang ersichtlich, konnte bei der Verwendung dieser Mahlkörper während einer Dispergierdauer von 60 Minuten und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 10,3 m/s ein Nanoverbundwerkstoff gefertigt werden, bei dem die mechanischen Kennwerte gegenüber denen des Referenzwerkstoffes deutlich erhöht bzw. zumindest auf dessen Niveau lagen, was bei untersuchten alternativen Parametersätzen nicht der Fall war. Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse können somit bestätigt werden. Da aus konstruktiven Gründen mit Hilfe der Tauchmühle auch Suspensionen mit Viskositäten verarbeitet werden können, die die technischen Grenzen der horizontalen Rührwerkskugelmühle übersteigen, war es notwendig diese für die in Abschnitt 6.3.9 durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der einzelnen Nanopartikelsysteme auf die Werkstoffeigenschaften heranzuziehen.

### **4.3.6 Theoretische Betrachtungen zur Art, Intensität und Anzahl der Partikelbeanspruchungen**

#### **4.3.6.1 Ermittlung der vorliegenden Beanspruchungsart**

Bei der Beanspruchung von Partikeln zwischen zwei Mahlkörpern können drei Fälle unterschieden werden [72][192][214], die nachfolgend näher erläutert werden:

1. Die energetisch günstige Beanspruchung ist die sogenannte Einzelpartikelbeanspruchung, wobei genau ein Partikel zwischen den Mahlkörpern eingefangen und mit der gesamten Energie beansprucht wird.
2. Bei der Mehrpartikelbeanspruchung werden mehrere Partikel zwischen den Mahlkörpern eingefangen, wobei zunächst derjenige beansprucht wird, der am größten ist und/oder den geringsten Abstand zur Verbindungslinie der Mahlkörper aufweist. Dieser Partikel wird mit der gesamten Energie bzw. Druckkraft beansprucht, wohingegen alle weiteren Partikel, die sich ebenfalls zwischen den beiden Mahlkörpern befinden, mit einer entsprechend geringeren Beanspruchungsintensität beansprucht werden. Dies hat zur Konsequenz, dass am Ende des Beanspruchungsvorgangs mehrere Einzelpartikelbeanspruchungen vorliegen, die sich in ihrer Beanspruchungsintensität unterscheiden, wobei jeder Partikel Kontakt zu beiden Mahlkörpern hatte.
3. Zwischen den Mahlkörpern wird ein Gutbett eingefangen und beansprucht, so dass die Kontaktkräfte nicht konzentriert an wenigen Punkten eingeleitet werden können, sondern über die Oberfläche verteilt.

Die obige Definition der Beanspruchungsfälle geht auf sogenannte Echtzerkleinerungen zurück, das heißt Mahlprozesse bei denen das Feststoffgefüge von Stoffen zerteilt wird. Ein Partikel wird als Bruchstück angesehen, das in immer kleinere Bruchstücke gebrochen wird, aus dessen Gesamtheit er sich letztlich zusammensetzt. Die Größenordnung der betrachteten Bruchstücke reicht hinab bis in den mikroskaligen Bereich. Da die innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendeten Partikel aufgrund ihres Herstellungsprozesses bereits eine nanoskalige Größe besitzen, ist es jedoch nicht das Ziel Partikel zu brechen, sondern vielmehr agglomerierte Primärpartikel zu separieren. In Analogie zu dieser Veranschaulichung werden zur Übertragung der Beanspruchungsfälle auf Dispergiervorgänge im Nanometerbereich diese Partikel als Agglomerate bestehend aus vielen einzelnen Primärpartikeln betrachtet.

Nach Kwade [192] ist das Verhältnis  $d_{\text{akt}}/y$  aus dem Durchmesser des zerkleinerungsaktiven Volumens  $d_{\text{akt}}$  zwischen zwei Mahlkörpern und dem mittleren Abstand  $y$  zweier Partikel in der Suspension ein Maß, mit dem die Anzahl der eingefangenen Partikel abgeschätzt und dadurch der jeweils vorliegende Beanspruchungsfall ermittelt werden kann. Zur Berechnung des Verhältnisses  $d_{\text{akt}}/y$  werden zwei Mahlkörper betrachtet (Bild 4.16), die zur Einführung der relevanten Größen und zur Veranschaulichung von deren prinzipiellen Zusammenhängen dienen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Bild 4.16 für die Agglomerate kreisförmige Darstellungen gewählt, die nicht weiter in Primärpartikel aufgelöst werden und die vereinfachend als Partikel, das heißt Teilchen einer geringen Abmessung hinsichtlich des Maßstabes des betrachteten Bezugssystems aufgefasst werden.

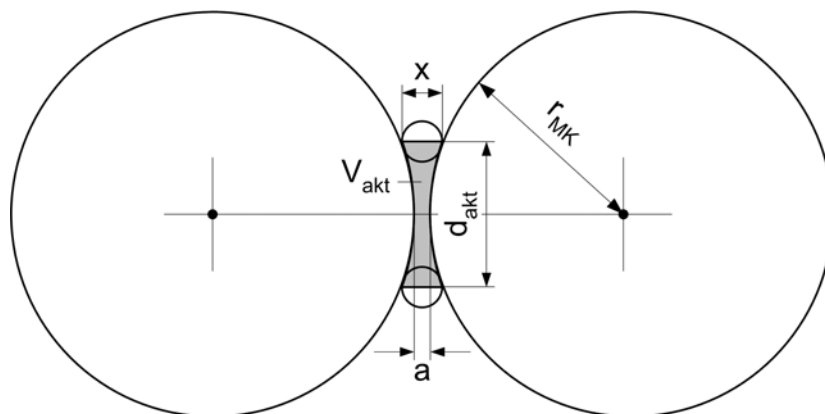


Bild 4.16: Zerkleinerungsaktives Volumen zwischen zwei Mahlkugeln

Damit ein Partikel des Durchmessers  $x$  in einem Volumen zwischen zwei Mahlkörpern des Durchmessers  $d_{\text{MK}}$  beansprucht werden kann, ist es notwendig, dass der Abstand der beiden Mahlkörperflächen kleiner ist als der Durchmesser des Partikels. Dieses zerkleinerungsaktive Volumen  $V_{\text{akt,MK}}$  wird definiert als dasjenige Volumen zwischen zwei Mahlkörpern, in dem Partikel eingefangen und intensiv beansprucht werden können. Es ist in Bild 4.16 grau gekennzeichnet und berechnet sich in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers  $x$  und des Mahlkörperdurchmessers  $d_{\text{MK}}$  gemäß nachstehender Gleichung [207] zu:

$$V_{\text{akt,MK}} = \pi \cdot \frac{x^2}{4} \cdot \left( d_{\text{MK}} + \frac{4}{3} \cdot x \right) \quad (4.6)$$

Der Durchmesser  $d_{\text{akt}}$  des aktiven Volumens  $V_{\text{akt,MK}}$  zweier Mahlkörper ist definiert als der Abstand der Mittelpunkte zweier Partikel der Größe  $x$ , die bei einem kleinsten

Abstand  $a$  der Mahlkörper des Durchmessers  $d_{MK}$  gerade noch von den Mahlkörpern eingefangen werden, und berechnet sich gemäß:

$$d_{akt} = \sqrt{2 \cdot d_{MK} \cdot (x - a) + x^2 - a^2} \quad (4.7)$$

Der mittlere Abstand  $y$  der Partikelmittelpunkte [192] lässt sich in Abhängigkeit der Feststoffvolumenkonzentration  $c_V$  und ihrer Größe  $x$  berechnen zu:

$$y = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot c_V}} \cdot x \quad (4.8)$$

Der Zusammenhang zwischen dem rechnerischen Partikelabstand  $y$ , der Feststoffvolumenkonzentration  $c_V$  bzw. des Partikelvolumengehalts und der Partikelgröße  $x$  wird exemplarisch in Bild 4.17 veranschaulicht. Es werden monomodale Partikelgrößenverteilungen und eine ideale Dispergierung der Partikel in der fluiden Matrix angenommen.

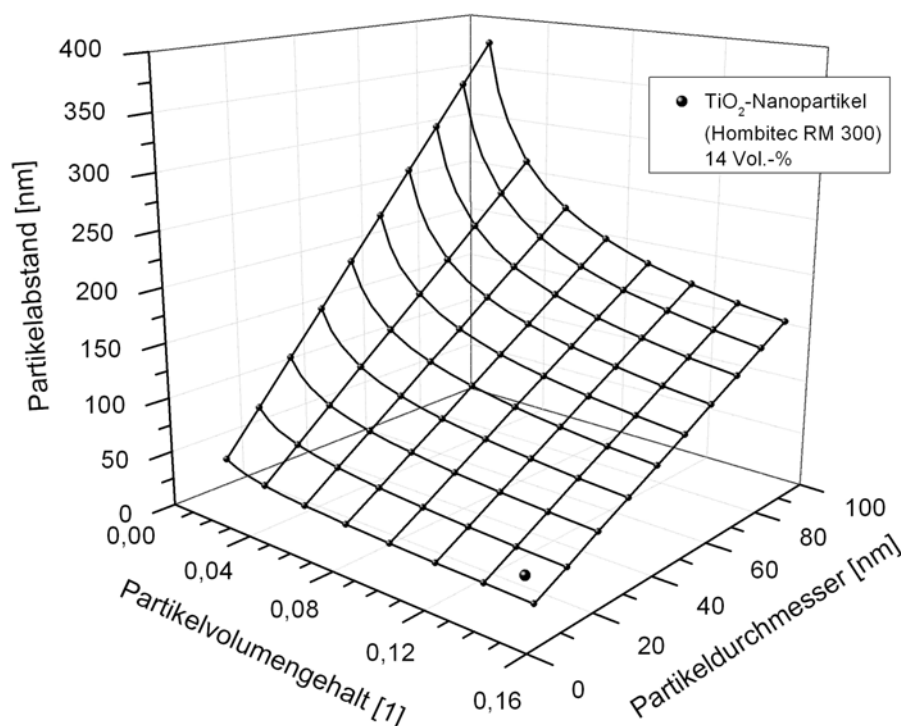


Bild 4.17: Theoretischer Partikelabstand in Abhängigkeit des Partikelvolumengehaltes und des Partikeldurchmessers

Mit abnehmendem Partikeldurchmesser bzw. zunehmendem Partikelvolumengehalt ist ein linearer bzw. annähernd exponentieller Abfall des Partikelabstandes zu beobachten. Für den in den Dispergierexperimenten verwendeten Partikelvolumengehalt von 0,14 ergibt sich unter Einbeziehung einer Primärpartikelgröße von  $x_P = 15$  nm

gemäß der Herstellerangabe für die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Hombitec RM 300) ein theoretischer Partikelabstand von gerundet 23 nm (eingezeichneter Punkt in Bild 4.17).

Wird ein Partikel von zwei Mahlkörpern eingefangen und beansprucht, können sich die Mahlkörper nicht mehr berühren, sondern haben einen Abstand  $a$  zueinander. Kwade [192] nimmt an, dass der Abstand  $a$  zwischen den Mahlkörpern gleich dem Produkt aus dem relativen Abstand  $a'$  und dem Partikeldurchmesser  $x$  ist gemäß:

$$a = a' \cdot x \quad (4.9)$$

und leitet mit Hilfe dieser Annahme sowie der Verwendung der Gleichungen 4.7 und 4.8 den nachfolgenden Zusammenhang für das Verhältnis  $d_{\text{akt}}/y$  her:

$$\frac{d_{\text{akt}}}{y} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot c_V}{\pi} \cdot \sqrt{2 \cdot (1 - a') \cdot \frac{d_{\text{MK}}}{x} + 1 - a'^2}} \quad (4.10)$$

Für den verwendeten Partikelgehalt von 14 Vol.-% wurden die Verhältnisse  $d_{\text{akt}}/y$  in Abhängigkeit des Verhältnisses  $d_{\text{MK}}/x$  für unterschiedliche relative Abstände  $a'$  berechnet und in Bild 4.16 dargestellt. Bei der Wahl eines doppellogarithmischen Koordinatensystems nimmt das Verhältnis aus dem Durchmesser des aktiven Volumens und dem mittleren Partikelabstand einen annähernd linearen Verlauf an.

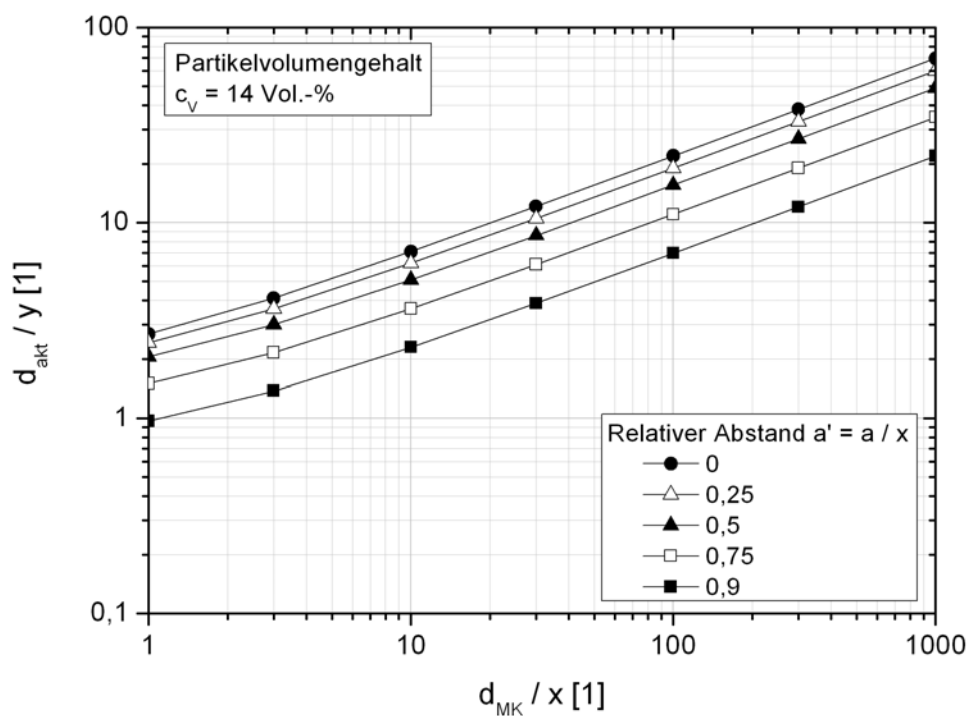


Bild 4.18: Verhältnis des Durchmessers des aktiven Volumens und dem mittleren Partikelabstand in Abhängigkeit des Durchmesser-Verhältnisses von Mahlkörper und Partikel

Theoretischen Betrachtungen auf der Grundlage von Gleichung 4.10 durch Kwade zufolge, könnte mehr als ein Agglomerat dann eingefangen werden, wenn das Verhältnis  $d_{akt}/y$  größer als 1 ist und der relative Abstand gegen Null geht. Dadurch würden am Rand des zerkleinerungsaktiven Volumens mehrere Partikel eingefangen werden. Bei der Beanspruchung eines Partikels in der Mitte zweier Mahlkörper wäre ein Verhältnis  $d_{akt}/y$  von mehr als 2 notwendig, um mehrere Partikel einzufangen. Aufgrund der bei der Annäherung zweier Mahlkörper auftretenden Quetschströmung schließt Kwade diese beiden Fälle jedoch aus und trifft die Annahme, dass ein Verhältnis  $d_{akt}/y$  von 4 und höher ausreicht, um mehr als ein Partikel einzufangen. Unter Verwendung von Bild 4.18 wird ersichtlich, dass für einen Partikelgehalt von 14 Vol.-% bei einem relativen Partikelabstand von  $a' = 0,5$  ein Verhältnis  $d_{MK}/x$  von mehr als 6 und bei einem relativen Partikelabstand von  $a' = 0,75$  ein Verhältnis  $d_{MK}/x$  von mehr als 13 mehrere Partikel eingefangen werden. Demnach müssten die Agglomeratgrößen bei Verwendung der Cerium-stabilisierten Mahlkörper mit einem angenommenen mittleren Durchmesser von 550  $\mu\text{m}$ , 950  $\mu\text{m}$  und 1450  $\mu\text{m}$  der in Tabelle 3.4 aufgelisteten Fraktionen größer als 92  $\mu\text{m}$ , 158  $\mu\text{m}$  und 242  $\mu\text{m}$  bzw. 42  $\mu\text{m}$ , 73  $\mu\text{m}$  und 112  $\mu\text{m}$  sein, so dass Einzelagglomeratbeanspruchungen theoretisch vorliegen könnten. Wie anhand einer repräsentativen REM-Aufnahme des Nanopartikelpulvers (Bild 4.19) ersichtlich, ist die Mehrzahl der vorzufindenden Agglomeratgrößen allerdings bereits im Ausgangszustand deutlich kleiner.

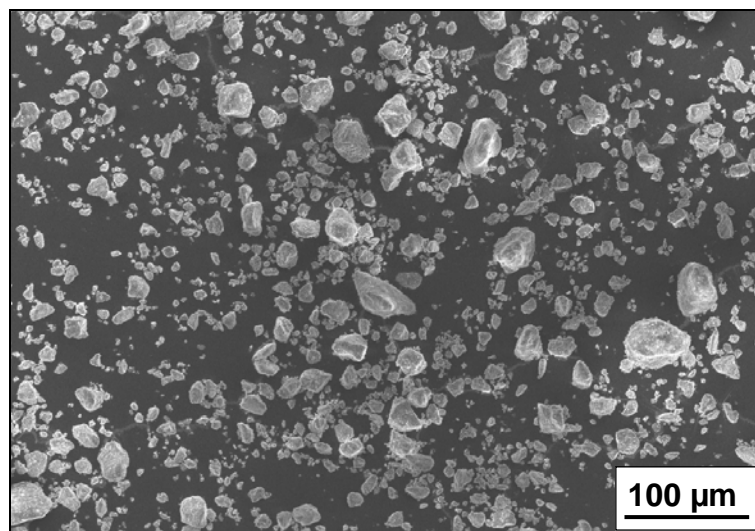


Bild 4.19: REM-Aufnahme des  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelpulvers (Hombitec RM 300)

Somit ist selbst zu Beginn der Dispergierung, wenn die Agglomeratgrößen am größten sind, eine Einzelpartikelbeanspruchung äußerst unwahrscheinlich. Naheliegender

ist die Dominanz von Mehragglomeratbeanspruchungen und Gutbettbeanspruchungen, wobei davon auszugehen ist, dass sich die Anzahl der Mehragglomeratbeanspruchungen mit zunehmender Verkleinerung der Agglomerate verringern und die Anzahl der Gutbettbeanspruchungen erhöhen wird. Kwade [192] geht davon aus, dass unterhalb einer Partikelgröße von 2 µm mehrere Partikel zwischen zwei Mahlkörpern eingefangen werden, die unterschiedlich stark beansprucht werden und schließt bei Partikelgrößen von unter 1 µm auch Gutbettbeanspruchungen nicht aus.

#### 4.3.6.2 Definition der Beanspruchungszahl

Die Beanspruchungszahl ist ein Maß für die Anzahl der Beanspruchungen, die die Partikel während des Dispergierprozesses erfahren. Unter der Annahme, dass bei jedem Mahlkörperkontakt nur ein Partikel beansprucht wird, lässt sich die Beanspruchungszahl  $BZ$  in Abhängigkeit der Drehzahl des Rührwerks  $n$ , der Zerkleinerungszeit  $t$ , des Mahlkörperfüllgrads  $\varphi_{MK}$ , der Porosität der Mahlkörperschüttung  $\varepsilon_{b,MK}$ , der Feststoffkonzentrationsvolumen der Partikel  $c_V$ , der Mahlgutpartikelgröße  $x$  und des Mahlkörperdurchmessers  $d_{MK}$  berechnen. Da in dem vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, dass bei der Dispergierung von Nanopartikelagglomeraten unter den vorliegenden Randbedingungen Mehragglomeratbeanspruchungen bzw. Gutbettbeanspruchungen anzunehmen sind, handelt es sich in diesem Fall bei dem berechneten Wert der Beanspruchungszahl  $BZ$  nicht um einen Absolut-, sondern um einen Mindestwert und wird im Folgenden mit  $BZ_{min}$  bezeichnet.

$$BZ_{min} = n \cdot t \cdot \frac{\varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK})}{(1 - \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK})) \cdot c_V} \cdot \left( \frac{x}{d_{MK}} \right)^2 \quad (4.11)$$

Somit ist eine konservative Abschätzung der Beanspruchungszahl möglich. Die absoluten Beanspruchungszahlen sind dementsprechend deutlich größer. Daher ist die berechnete Beanspruchungszahl  $BZ_{min}$  nicht als Absolutwert zu betrachten, sondern als eine theoretische Hilfsgröße, die dazu dient unterschiedliche Dispergierexperimente miteinander zu korrelieren und dadurch eine Modellierung zu ermöglichen, die die Vorhersage von Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der physikalischen Größen des Dispergierprozesses erlaubt. Die Berechnung der Beanspruchungszahl  $BZ_{min}$  erfolgt im Rahmen der Modellbildung in Abschnitt 5.



### 4.3.6.3 Berechnung der Beanspruchungsintensität

Die Intensität, mit der das Mahl- bzw. Dispergiertgut in einer Rührwerkskugelmühle beansprucht wird, ist proportional zur dritten Potenz des Mahlkörperdurchmessers  $d_{MK}$ , zur Mahlkörperdichte  $\rho_{MK}$  und dem Quadrat der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit  $v_t$  [286]. Die Berücksichtigung der Energiedissipation aufgrund von Mahlkörperverformungen erfolgt durch die Einbeziehung des Elastizitätsmoduls des Dispergiertgutes  $E_{DG}$  und dem der Mahlkörper  $E_{MK}$ .

$$BI_{DG} = \frac{d_{MK}^3 \cdot \rho_{MK} \cdot v_t^2}{1 + \frac{E_{DG}}{E_{MK}}} \quad (4.12)$$

Somit hängt die Beanspruchungsintensität des Dispergiertgutes ausschließlich von den Betriebsparametern ab und ist unabhängig von dem Zerkleinerungsfortschritt. Zur Veranschaulichung ist in Bild 4.20 die berechnete Beanspruchungsintensität in Abhängigkeit der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit für verschiedene Mahlkörperdurchmesser dargestellt. Mit zunehmendem Mahlkörperdurchmesser erhöht sich die Beanspruchungsintensität deutlich, jedoch reduziert sich gemäß Gleichung 4.11 die Anzahl der Partikelbeanspruchungen bei gleichem Mahlkörperfüllgrad. Bei sehr geringen Mahlkörperdurchmessern wird die Beanspruchungsintensität kaum mit zunehmender Rührwerksumfangsgeschwindigkeit erhöht.

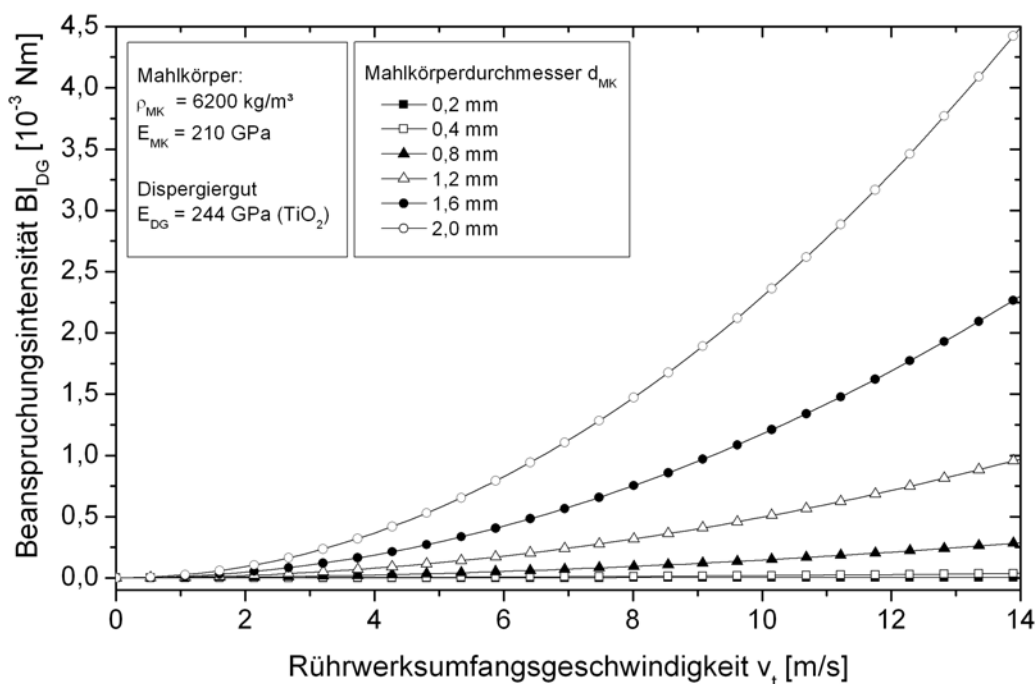


Bild 4.20: Zusammenhang zwischen der Beanspruchungsintensität und der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit für verschiedene Mahlkörperdurchmesser

### 4.3.7 Einfluss des Partikelgehaltes auf den Dispergierprozess

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, nimmt die Viskosität einer Suspension bestehend aus Epoxidharz und Nanopartikeln mit steigendem Partikelgehalt deutlich zu. Diese Beobachtung wirft die Frage auf, welchen Einfluss die Feststoffkonzentration auf den Dispergierprozess und damit auf die erzielbare Partikelgröße ausübt. Um dies zu untersuchen, wurden Dispergierexperimente an Suspensionen aus Epoxidharz und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (Hombitec RM 300) mit Partikelgehalten von 2 und 14 Vol.-% in der horizontalen Rührwerkskugelmühle durchgeführt. Die Viskositäten der beiden Suspensionen unterschieden sich bei einer Verarbeitungstemperatur von etwa 75°C um mehr als eine Größenordnung (Bild 4.4, Abschnitt 4.2). Bei der Durchführung der Dispergierexperimente wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit darauf geachtet in beiden Versuchen eine annähernd identische Prozesstemperatur zu realisieren. Bereits unmittelbar nach dem Einrühren des Nanopartikelpulvers mit Hilfe eines Dissolvens (Dispermat, VMA Getzmann GmbH) sind deutliche Unterschiede in den Partikelgrößen messbar. Bei einer Feststoffkonzentration von 2 Vol.-% an TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln beträgt der Medianwert  $x_{50,3}$  gerundet 235 nm, wohingegen bei einem Partikelgehalt von 14 Vol.-% eine Partikelgröße von etwa 172 nm erzielt wird (Bild 4.21).

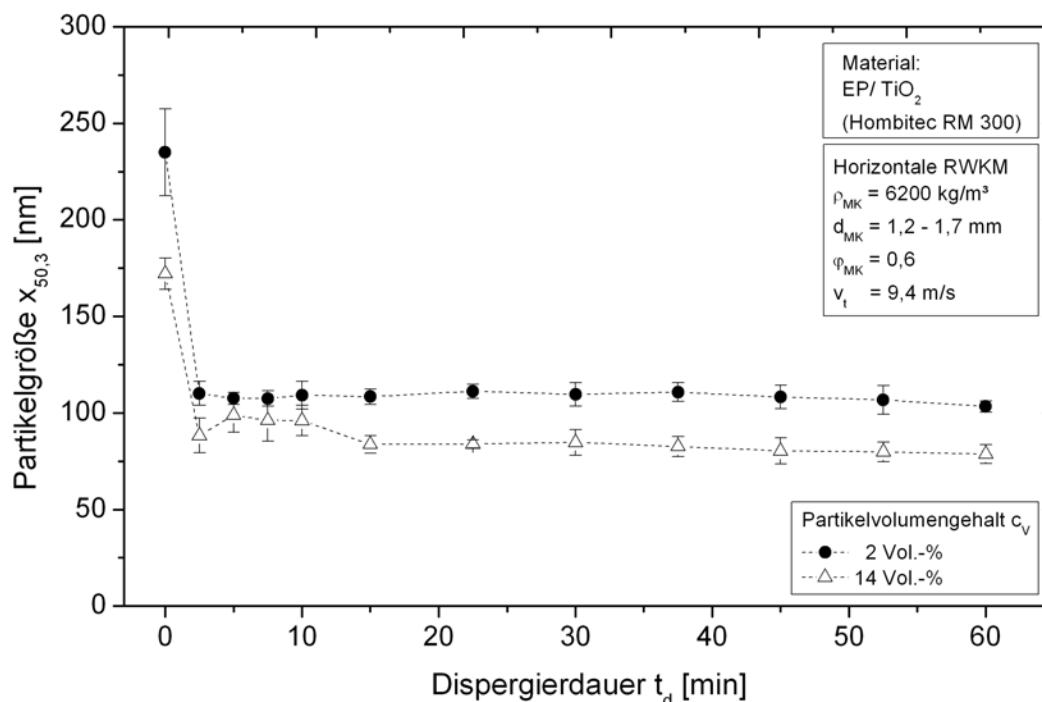


Bild 4.21: Agglomeratgröße von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (Hombitec RM 300) für die Partikelgehalte von 2 und 14 Vol.-% bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Nach Bergmann [287] treten in einem Fluid Tangential- oder Schubspannungen auf, wenn Kräfte parallel zu einer Begrenzungsfläche des Fluids wirksam sind, die sich in ihrem Betrag oder ihrer Richtung unterscheiden. Zur Übertragung dieser Kräfte müssen allerdings ausreichend hohe Viskositäten vorliegen. Infolgedessen weist ein ideales Fluid, dessen Viskosität gleich Null wäre und das in der Realität nicht existent ist, keine innere Reibung auf, wodurch keine Scherkräfte in das Gemisch eingebracht werden können. Um Agglomerate aufbrechen zu können, müssen die auftretenden Kräfte höher sein als die Anziehungskräfte der Partikel. Aufgrund der geringen Viskosität der Suspension mit einem Partikelgehalt von 2 Vol.-% können sich die Partikelagglomerate sehr frei in dem Epoxidharz bewegen und sich somit einer Scherbeanspruchung durch das umgebende Fluid entziehen.

Nach einer Dispergierung von wenigen Minuten in der horizontalen Rührwerkskugelmühle verringert sich die Agglomeratgröße in beiden Experimenten drastisch, liegt allerdings bei einem Partikelgehalt von 2 Vol.-% deutlich über 100 nm und kann mit zunehmender Dispergierdauer nicht weiter verringert werden. Bei der höherviskosen Suspension mit einem Partikelgehalt von 14 Vol.-% ist eine deutlich geringere Endpartikelgröße erreichbar. Auch Eskin et al. [213] und Reinsch [209] beobachten eine Abnahme der mittleren Partikelgröße mit zunehmender Mahlgutkonzentration. Zu begründen ist diese Beobachtung dadurch, dass bei einer geringen Viskosität ein Agglomerat, das sich zwischen zwei annähernden Mahlkörpern befindet, aufgrund seiner großen Bewegungsfreiheit sehr einfach mit der auftretenden Verdrängungsströmung aus der Beanspruchungszone ausgetragen werden kann. Hohe Viskositäten sind demnach für einen effektiven Dispergierprozess vorteilhaft, vorausgesetzt, dass eine ausreichende Durchmischung der Suspension gewährleistet werden kann. Bei niedrigen Viskositäten ist daher eine Viskositätserhöhung durch eine permanente Kühlung der zu verarbeitenden Suspension während der Dispergierung angebracht.

#### **4.3.8 Einfluss von Dispergierhilfsmitteln auf den Dispergierprozess**

Dispergierhilfsmittel dienen dazu die Grenzflächenspannung der in Kontakt stehenden Phasen, im vorliegenden Fall zwischen dem flüssigen Epoxidharz und den pulverförmigen Partikeln, zu reduzieren und dadurch die Benetzung zu fördern [178]. Sie docken an die Partikel an, stabilisieren sie und verhindern damit eine Agglomeration. Um die Wirksamkeit bei dem vorliegenden Stoffsystem im Rahmen der Herstel-

lung von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen zu untersuchen, wurden zusätzliche Dispergierversuche unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln durchgeführt. In Abstimmung mit dem Hersteller der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel (Hombitec RM 300, Sachtleben Chemie GmbH) wurden zwei für Epoxidharzsysteme konzipierte Dispergierhilfsmittel ausgewählt und die jeweiligen Zusatzmengen in Bezug auf den Partikelgehalt festgelegt. Bei Dispergierhilfsmittel 1 (DH1) handelt es sich um ein Polymer (Solplus D510, Lubrizol Limited) und bei Dispergierhilfsmittel 2 (DH2) um eine Lösung eines Copolymeren mit sauren Gruppen (W996, Byk-Chemie GmbH). Diese wurden gemäß den Herstellerangaben dem Epoxidharz hinzugefügt und vermischt, bevor die Partikel zugegeben wurden. Anschließend wurde die mittlere Partikelgröße mit Hilfe des Partikelgrößenanalysators (Nanotrak Particle Size Analyser NPA 250, Microtrac Inc.) unmittelbar nach der Einarbeitung der Partikel mittels Dissolver (0 Minuten) sowie nach einer Dispergierdauer von 60 Minuten unter Verwendung der horizontalen Rührwerkskugelmühle, die stets mit den gleichen Dispergierparametern betrieben wurde, gemessen. Wie in Bild 4.22 ersichtlich, sind unmittelbar nach der Einarbeitung der Partikel deutlich geringere Partikelgrößen bei Verwendung der Dispergierhilfsmittel erkennbar. Dabei konnte die effektivste Reduzierung der Partikelgröße mit Hilfe des Dispergierhilfsmittels 2 bei dem Gehalt von 5 Gew.-% erreicht werden.

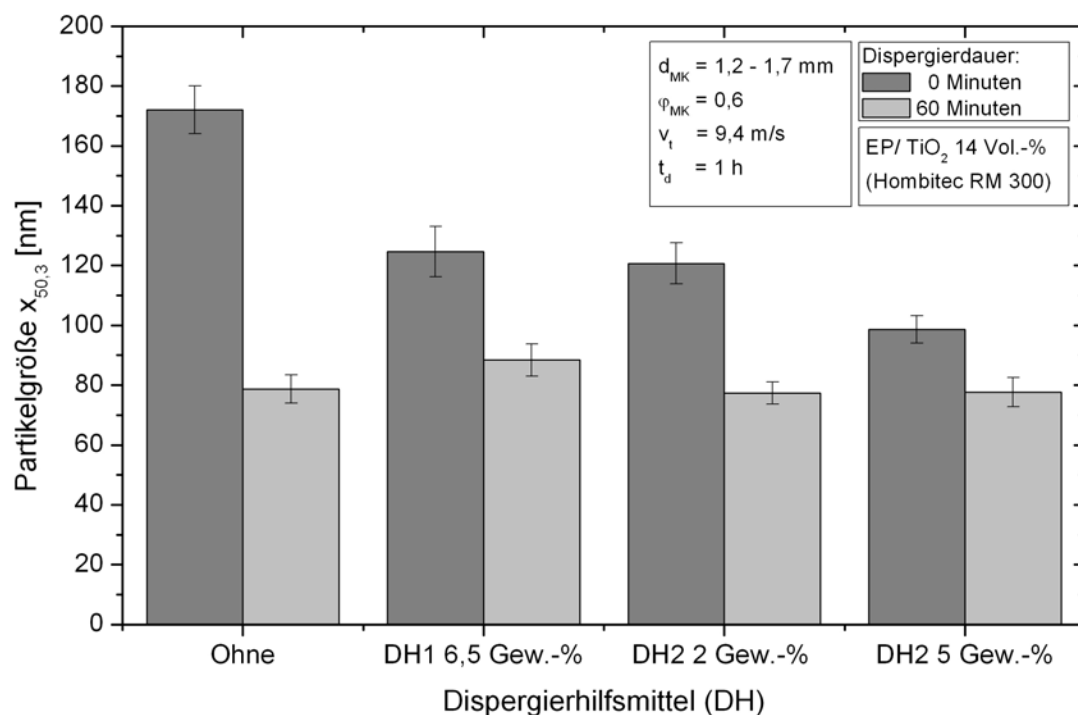


Bild 4.22: Partikelgröße der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel (Hombitec RM 300) dispergiert in EP unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln

Nach 60-minütiger Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle kann jedoch festgehalten werden, dass im Vergleich zu der Dispergierung ohne Dispergierhilfsmittel keine Verringerung der Partikelgröße erzielt werden konnte. Unter Verwendung von Dispergierhilfsmittel 1 (DH1) liegt die Partikelgröße sogar etwas höher. Es wurde eine starke Anhäufung von kleinen Luftblasen beobachtet, die trotz Evakuierung nicht vollständig zu beseitigen waren und die möglicherweise die Effektivität des Dispergierprozesses nachteilig beeinflusst haben könnten. Demnach scheint die Größe der Primärpartikel bzw. Sinteraggregate die untere Grenze der erreichbaren Endpartikelgröße zu bestimmen. Ein Reagglomerationsproblem während der Dispergierung scheint bei der untersuchten Suspension aufgrund der hohen Viskosität nicht vorzuliegen. Das Dispergierhilfsmittel umgibt die Oberfläche der Partikel und wirkt möglicherweise dem erneuten Zusammenlagern von Partikeln entgegen, ist jedoch nicht in der Lage eine weitere Aufspaltung der Agglomerate effektiv zu unterstützen.

Bild 4.23 zeigt den Biegeelastizitätsmodul und die Biegefestigkeit der Nanoverbundwerkstoffe, die unter Verwendung von Dispergierhilfsmittel 1 (DH1) (Solplus D510, Lubrizol Limited) mit einem Massenanteil von 6,5 Gew.-% und Dispergierhilfsmittel 2 (DH2) mit einem Massegehalt von 2 Gew.-% und 5 Gew.-% gefertigt wurden.

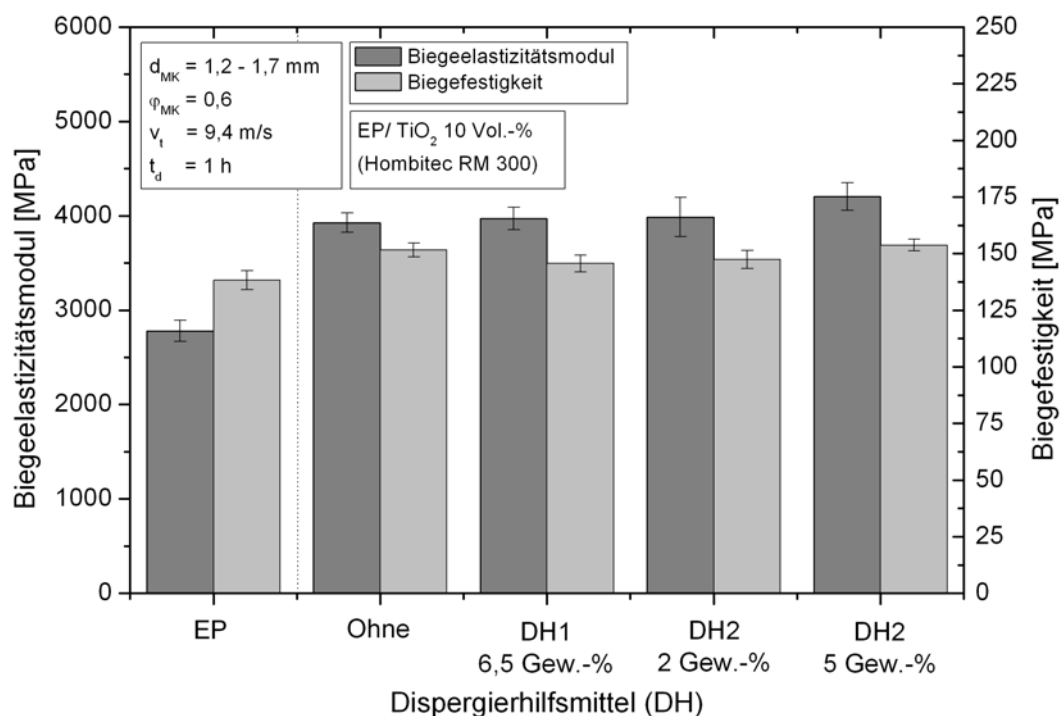


Bild 4.23: Biegeelastizitätsmodul und Biegefestigkeit von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% in Abhängigkeit der bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle verwendeten Dispergierhilfsmittel

Als Referenz sind die Werte des unverstärkten Duroplastwerkstoffes und des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-%, der ohne Verwendung eines Dispergierhilfsmittels realisiert wurde, dargestellt. Gegenüber dem ungefüllten Referenzwerkstoff weisen alle untersuchten Nanoverbundwerkstoffe deutlich erhöhte Biegeelastizitätsmodulen und Biegefestigkeiten auf. Vergleicht man jedoch die einzelnen Nanocomposite untereinander, so ist zu erkennen, dass keine merklichen Unterschiede zu beobachten sind. Eine Verbesserung gegenüber dem Nanocomposite, das ohne Verwendung von Dispergierhilfsmitteln gefertigt wurde, ist demnach nicht zu verzeichnen.

Auch die Zugelastizitätsmodulen der Nanocomposite sind deutlich höher als die des unverstärkten Referenzwerkstoffes (Bild 4.24). Die Zugfestigkeiten aller unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln gefertigten Nanoverbundwerkstoffe liegen unterhalb des unverstärkten Duroplastwerkstoffes und weisen eine sehr große Streuung auf. Die möglichen Ursachen der verringerten Zugfestigkeiten könnten in Zusammenhang stehen mit den in den Nanocompositen verbliebenen Dispergierhilfsmitteln, die beispielsweise die Matrix chemisch beeinflusst oder aber die Anbindung zwischen den Partikeln und der Matrix beeinträchtigt haben könnten.

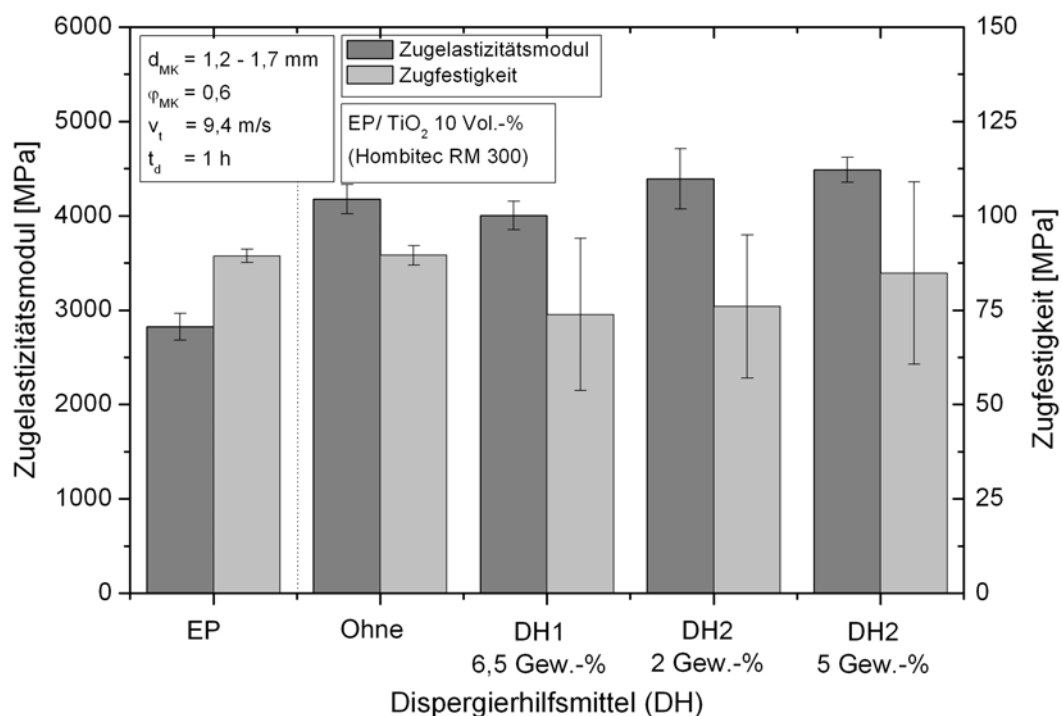


Bild 4.24: Zugelastizitätsmodul und Zugfestigkeit von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% in Abhängigkeit der bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle verwendeten Dispergierhilfsmittel

Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  zeigt für die Nanocomposite, bei deren Herstellung DH1 6,5 Gew.-% und DH2 5 Gew.-% verwendet wurden, Werte, die denen des ohne Dispergierhilfsmittel gefertigten Nanoverbundwerkstoffes vergleichbar sind. Für EP/TiO<sub>2</sub> DH2 2 Gew.-% ist eine gegenüber dem ohne Dispergierhilfsmittel hergestellten Nanocomposite verringerte Bruchzähigkeit um gerundet 11% zu verzeichnen. Die Schlagzähigkeit hingegen besitzt bei der Verwendung des Dispergierhilfsmittels 2 (DH2) 2 Gew.-% gegenüber dem ohne Dispergierhilfsmittel gefertigten Referenzmaterial einen gesteigerten Wert von rund 16%.

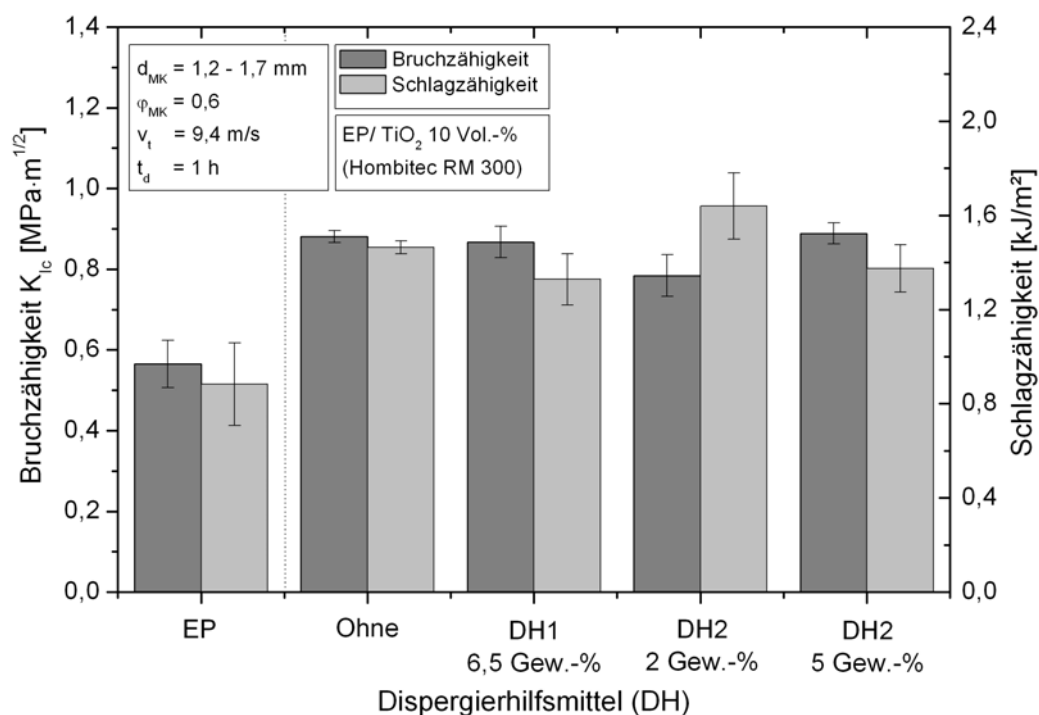


Bild 4.25: Bruchzähigkeit und Schlagzähigkeit von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% in Abhängigkeit der bei der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle verwendeten Dispergierhilfsmittel

Die Verwendung der Dispergierhilfsmittel mit den gewählten Massengehalten führte mit Ausnahme der Schlagzähigkeit zu keinen nennenswerten Steigerungen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe. Bezüglich der Zugfestigkeit waren sogar verringerte Werte zu beobachten. Zusätzlich erhöhen sich aus wirtschaftlicher Sicht die Fertigungskosten, da weitere Arbeitsschritte innerhalb der Herstellung der Nanocomposite, wie z.B. zusätzliches Evakuieren der Suspension nach dem Einrühren der Dispergierhilfsmittel notwendig werden. Aufgrund dessen wird bei den im nachfolgenden Abschnitt gefertigten Nanocompositen von der Verwendung von Dispergierhilfsmitteln abgesehen.

## 4.4 Einfluss unterschiedlicher keramischer Nanopartikel auf die Werkstoffeigenschaften hochgefüllter Nanoverbundwerkstoffe

### 4.4.1 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Kennwerte von Nanoverbundwerkstoffen wie beispielsweise Elastizitätsmodul, Festigkeit und Bruchzähigkeit nehmen mit wachsendem Partikelgehalt zu und können dadurch simultan gesteigert werden [35][153]. Des Weiteren konnte in Abschnitt 4.3.7 gezeigt werden, dass bei einer hochgefüllten Suspension aufgrund der deutlich höheren Viskosität ein besseres Dispergierergebnis zu erwarten ist als bei einer niedriggefüllten. Auf der Grundlage dieser Vorkenntnisse wurden hochgefüllte Nanocomposite mit den in Abschnitt 4.3 anhand von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln erarbeiteten Dispergierparametern hergestellt und mechanisch charakterisiert. Da die Pumpleistung der horizontalen Rührwerkskugelmühle ausschließlich zur Erzeugung eines Zirkulationsstromes bei geringer viskosen Suspensionen ausreicht, wurde nachfolgend auf die vertikale Rührwerkskugelmühle (Tauchmühle) zurückgegriffen, die auch für Suspensionen mit deutlich höherer Viskosität eine Zirkulationsströmung ermöglicht.

Ein Vergleich verschiedener Metalloxid-Nanopartikel in jeweils der gleichen Epoxidharz-Matrix mit einem Partikelgehalt von 10 Vol.-% im ausgehärteten Nanocomposite unter Verwendung identischer Dispergierparameter sollte Aufschlüsse darüber geben, welchen Einfluss die einzelnen Nanopartikelsysteme auf die mechanischen Eigenschaften von duroplastischen Nanocompositen ausüben. Verwendet wurden hierzu Partikelsysteme aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) (Hombitec RM 300, Sachtleben Chemie GmbH; Aeroxide P 25, Evonik Degussa GmbH), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Aeroxide Alumina C, Evonik Degussa GmbH) und Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) (VP Zirkonoxid PH, Evonik Degussa GmbH).

Wie anhand von Bild 4.26 ersichtlich ist, konnte unter Verwendung aller untersuchten Nanopartikelsysteme eine signifikante Steigerung des Biegeelastizitätsmoduls gegenüber dem unverstärkten Duroplastwerkstoff erzielt werden. Die Dispergiertgüte, die in Abschnitt 4.5 anhand von REM-Aufnahmen der Werkstoffe noch näher untersucht wird, ist hierbei nicht von entscheidender Bedeutung. Die Biegefestigkeiten der gefertigten Nanocomposite liegen alle mindestens 21% höher als die des unverstärkten Duroplastwerkstoffes. Auch hier weichen die Werte der einzelnen Nanocomposi-



te nur geringfügig voneinander ab, so dass keine merklichen Unterschiede zu verzeichnen sind.

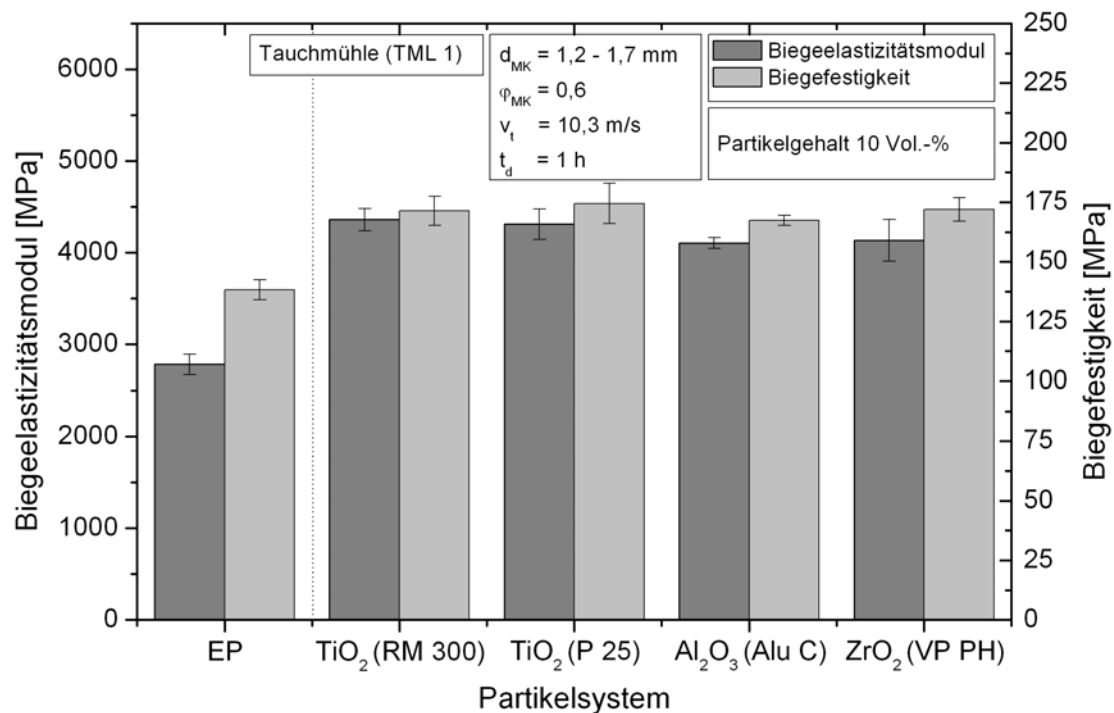


Bild 4.26: Biegeelastizitätsmodul und Biegefestigkeit von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen aus EP und unterschiedlichen Nanopartikeln aus Metalloxiden

Bild 4.27 zeigt, dass der höchste Zugelastizitätsmodul mit EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) erzielt werden konnte. Die Zugelastizitätsmodulen der übrigen Nanoverbundwerkstoffe sind in etwa gleich und liegen nur geringfügig niedriger. Erwartungsgemäß weisen alle Nanocomposite bezogen auf den Referenzwert des unverstärkten Duroplastwerkstoffes einen deutlich gesteigerten Zugelastizitätsmodul auf. Die Zugfestigkeit der untersuchten Nanoverbundwerkstoffe ist mit der des ungefüllten Duroplasts vergleichbar. Gemäß Bild 4.28 kann unter Zuhilfenahme der nanoskaligen Titandioxide die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  des Epoxidharzwerkstoffes um etwa 44% erhöht werden. Darüber hinaus führen die Aluminiumoxid-Nanopartikel zu einer Steigerung von 68% und die Zirkoniumdioxid-Nanopartikel zu der höchsten Bruchzähigkeit von  $1,02 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , die damit um 79% über dem Referenzwert liegt. Letztere führen auch hinsichtlich der Schlagzähigkeit zu deutlich höheren Absolutwerten, als sie mit den beiden TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelsystemen erzielt werden konnten, und dadurch zu Steigerungen von 99% bzw. 72% verglichen mit dem ungefüllten Duroplastwerkstoff.

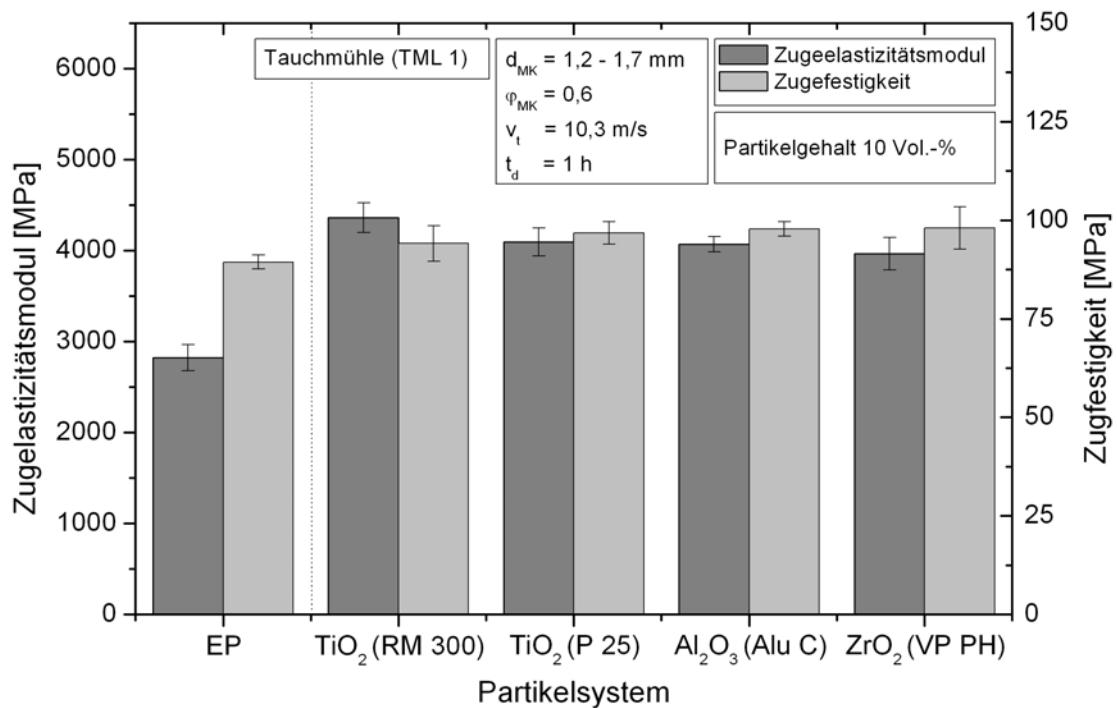


Bild 4.27: Zugeelastizitätsmodul und Zugfestigkeit von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und unterschiedlichen Nanopartikeln aus Metalloxiden

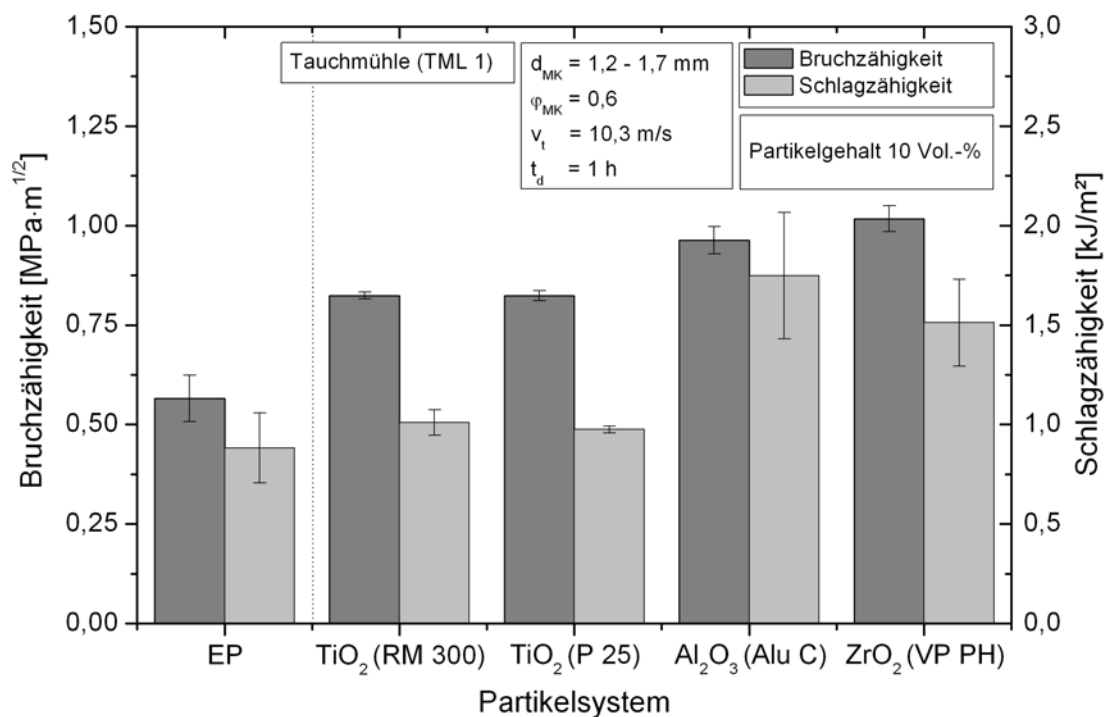


Bild 4.28: Bruchzähigkeit und Schlagzähigkeit von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und unterschiedlichen Nanopartikeln aus Metalloxiden

#### 4.4.2 Kratzfestigkeit

Bei einem Kratzvorgang wird die Oberfläche eines Werkstoffes durch Normal- und Tangentialkräfte beansprucht, die an dem Material sowohl elastische als auch plastische Verformungen verursachen [289]. Der Kratzwiderstand eines Werkstoffes ist dabei entscheidend von dessen mechanischen Eigenschaften abhängig [43]. Während bei dem Eindringen eines Gegenkörpers in den Prüfkörper deren Härteunterschied relevant ist, sind bei dem anschließenden Abscheren vor allem Festigkeit und Zähigkeit des weicheren Prüfkörpers maßgebend. Bild 4.29 zeigt die Kratzertiefen der Nanocomposite, die durch eine Druckkraft von 2 N bzw. 4 N bei einer Kratzgeschwindigkeit von 50  $\mu\text{m/s}$  beansprucht wurden. Die Präsenz des eingerührten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelpulvers (Hombitec RM 300) führt bei einer Belastung von 2 N zu einer Verringerung der Kratzertiefe des Duroplasts um rund 18%, der bereits unverstärkt eine hohe Kratzfestigkeit besitzt. Die Dispergierung der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelagglomerate kann die Kratzertiefe des Werkstoffes um weitere 15% vermindern, der dadurch die geringste Kratzertiefe aller untersuchten Materialproben aufweist.

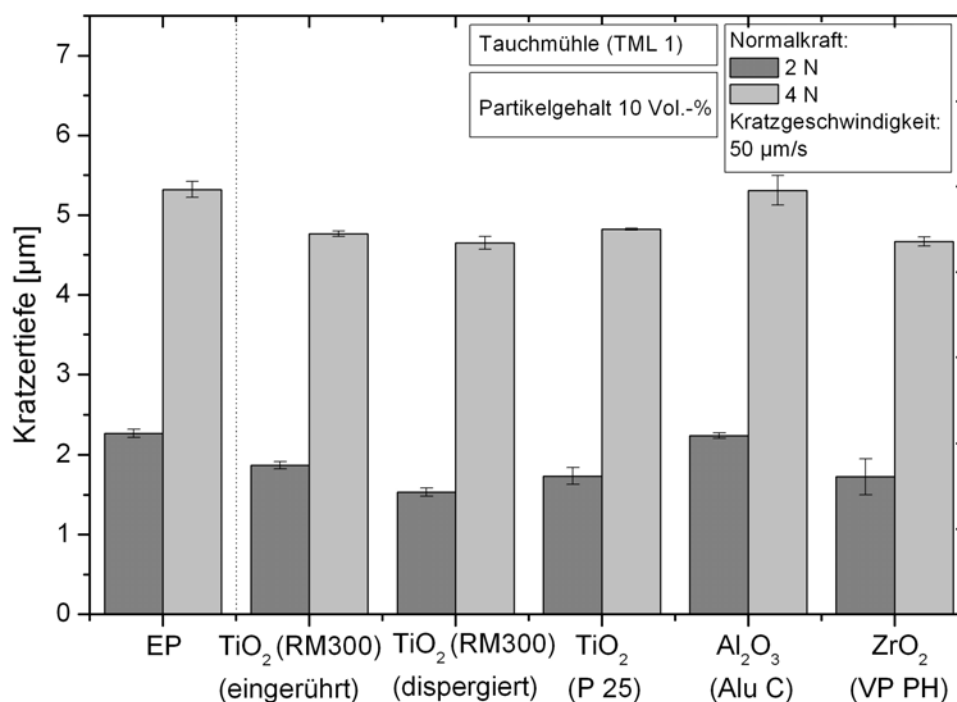


Bild 4.29: Kratzertiefe der hergestellten Nanoverbundwerkstoffe bei einer Normalkraft von 2 N bzw. 4 N bei einer Kratzgeschwindigkeit von 50  $\mu\text{m/s}$

Diese Beobachtung korreliert mit den Untersuchungen von Ng et al. [290], die Epoxidharz mit jeweils 10 Gew.-% mikro- bzw. nanoskaligen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln modifizierten.

Der Vergleich zeigte eine deutlich verringerte Kratzertiefe bei der Verwendung der nanoskaligen Partikel gegenüber den mikroskaligen. Auch die Nanoverbundwerkstoffe EP/TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25) und EP/ZrO<sub>2</sub> (VP Zirkonoxid PH) weisen deutlich verminderte Kratzertiefen auf. Für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aeroxide Alu C) ist zu beobachten, dass gegenüber dem unverstärkten Duroplastwerkstoff keine Verringerung der Kratzertiefe erzielt werden konnte. Die in Abschnitt 4.4.3 ermittelte Universalhärte des Nanoverbundwerkstoffes EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist jedoch mit den Werten der anderen Nanocompositen vergleichbar (Bild 4.28). Zusätzlich weisen die REM- und TEM-Aufnahmen dieses Nanoverbundwerkstoffes gemäß Abschnitt 4.5.4 eine sehr gute Dispergierung auf. Demnach scheinen die Agglomerat- bzw. Partikelgröße und die Härte der Nanoverbundwerkstoffe nicht die alleinigen, einflussgebenden Faktoren hinsichtlich des Kratzwiderstandes zu sein. In Bild 4.30 sind exemplarisch die dreidimensionalen Aufnahmen der mit Hilfe eines Weißlichtprofilometers (MicroProf, FRT GmbH) abgetasteten Oberflächen des unverstärkten Duroplastwerkstoffes (links) und des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% (rechts) dargestellt.

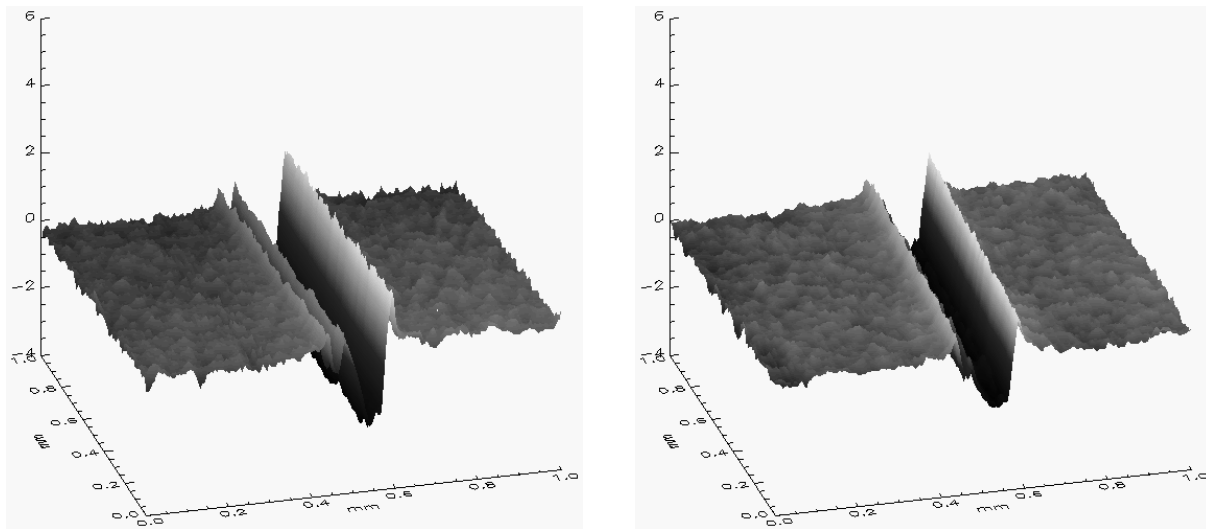


Bild 4.30: Dreidimensionale, topographische Darstellung der Kratzspur des unverstärkten Epoxidharzwerkstoffes (links) und des Nanoverbundwerkstoffes aus EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% (rechts); Normalkraft 2 N, Kratzgeschwindigkeit 50  $\mu\text{m/s}$

Deutlich zu erkennen sind die V-förmigen Querschnitte der durch die Diamantspitze hervorgerufenen Kerben mit Materialanhäufungen auf beiden Seiten der Kratzfurche. Den in Bild 4.29 dargestellten Kratzertiefen, die sich aus der Differenz zwischen dem Niveau der Materialoberfläche und dem des tiefsten Punktes der Furche ermitteln, wurden die aus den jeweiligen Höhenprofilen errechneten Werte zu Grunde gelegt.

#### 4.4.3 Mikrohärte

Bei allen untersuchten Nanoverbundwerkstoffen konnte gemäß Bild 4.31 im Vergleich zur unverstärkten Matrix eine verringerte Eindringtiefe einhergehend mit einer gesteigerten Universalhärte gemessen werden. Der Werkstoff, bei dem das Nanopartikelpulver eingerührt wurde ohne nachfolgend zu dispergieren, weist aufgrund seiner hohen Inhomogenität erwartungsgemäß die größte Streuung auf. Die Universalhärte der unter Dispergierung des Nanopartikelpulvers hergestellten Nanocomposite ist annähernd gleich und liegt etwa zwischen 15% und 21% höher als die des ungefüllten Duroplasts. Demnach ist die gemessene Eindringtiefe geringer und liegt in etwa bei 9  $\mu\text{m}$ . Daher ist anzunehmen, dass während des Kratzversuches die harte Diamantspitze aufgrund der Verstärkung des Epoxidharzes mit Nanopartikeln weniger tief in die Oberfläche der Nanocomposite eindringt. Dies führt zu einem verringerten Materialabtrag gegenüber dem unverstärkten Duroplast, der die geringste Härte und damit die größte Eindringtiefe aufweist. Somit kann die Universalhärte als Einflussgröße angeführt werden, um die verbesserte Kratzfestigkeit der Nanocomposite gegenüber dem ungefüllten Duroplast zu erklären. Die Unterschiede hinsichtlich der Kratzfestigkeit bei der Verwendung der einzelnen Nanopartikelsysteme kann hierdurch jedoch nicht erklärt werden, da alle Nanocomposite annähernd die gleiche Universalhärte besitzen, so dass weitere Mechanismen von Bedeutung sind.

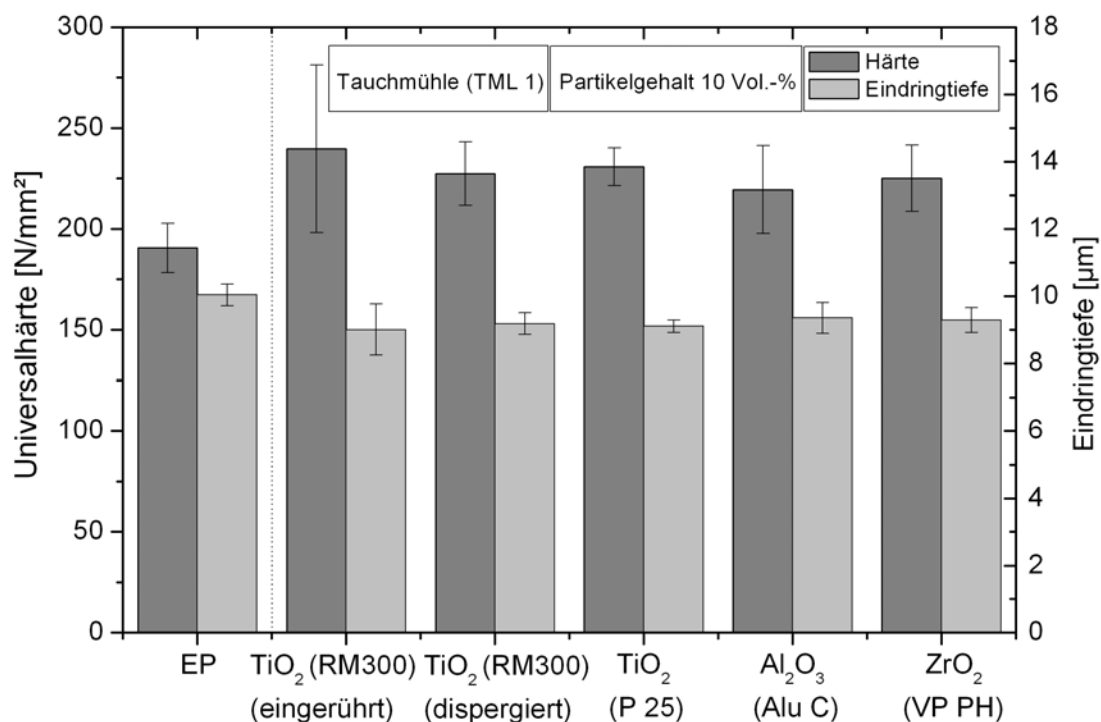


Bild 4.31: Universalhärte und Eindringtiefe der hergestellten Nanoverbundwerkstoffe

## 4.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

### 4.5.1 Nanoverbundwerkstoff mit eingeührten Nanopartikeln

Wird das TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulver (Hombitec RM 300) mit Hilfe eines Dissolvers in das Epoxidharz eingeührt ohne die agglomerierten Nanopartikel zu dispergieren, verbleiben Agglomerate in der Matrix, die einen Durchmesser von mehr als 20 µm aufweisen können, wie es in Bild 4.32 ersichtlich ist. Die REM-Aufnahmen wurden an Bruchflächen von Compact Tension (CT)-Prüfkörpern bei einer 1.000- bzw. 10.000-fachen Vergrößerung angefertigt. Der Rissfortschritt verläuft in der Bildebene jeweils von unten nach oben gemäß den eingezeichneten Pfeilen. Die Bruchfläche ist durchsetzt von einer Vielzahl agglomerierter Nanopartikel mit einer sehr großen Verteilungsbreite der Agglomeratgrößen (Bild 4.32 (links)), die im Werkstoff Schwachstellen bilden und dadurch zu einem vorzeitigen Materialversagen führen, wie es bereits in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde. In Bild 4.32 (rechts) ist sehr deutlich das Ablösen eines Agglomerates von der Matrix mit einer einhergehenden Hohlraumbildung zu erkennen, ein Hinweis, dass zwischen den Agglomeraten und der Matrix zum Teil eine unzureichende Anbindung vorliegt.

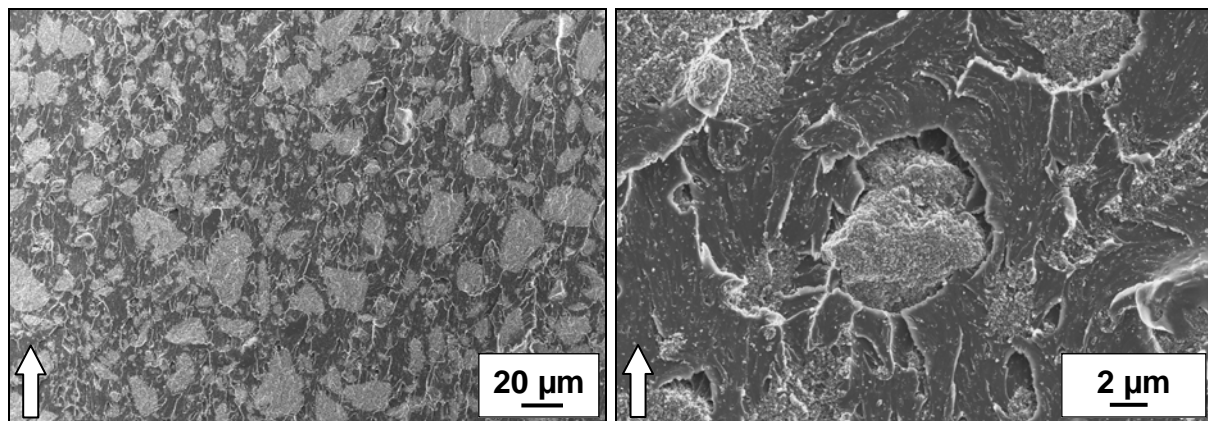


Bild 4.32: REM-Aufnahmen der CT-Bruchfläche des Nanocomposites EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% mit eingeührten Nanopartikeln

Die agglomerierten Nanopartikel sind größer als gebräuchliche Mikropartikel und sind inhomogen in der Matrix verteilt. Sie verhelfen dem Verbundwerkstoff nicht zu den simultan gesteigerten, charakteristischen Eigenschaften, wie sie durch das Vorliegen dispergierter Nanopartikel erzielt werden können. Zu erkennen ist allerdings eine raue Bruchfläche, die aus dem Ablenken von Rissen bedingt durch die Präsenz der agglomerierten Partikel resultiert, einhergehend mit einer erhöhten Bruchzähigkeit.

#### 4.5.2 Agglomeratgrößen in Abhängigkeit der Dispergierparameter

Zur Untersuchung der in Abhängigkeit der Dispergierparameter erzielten Agglomeratgrößen wurden an präparierten Schliffen eingebetteter CT-Probekörper der ausgehärteten Nanoverbundwerkstoffe EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% REM-Aufnahmen angefertigt. Dazu wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Supra 55 VP, Carl Zeiss NTS GmbH) zusammen mit einem Centaurus Detektor eingesetzt, wodurch Rückstreuelektronen effektiv erfasst werden, so dass Aufnahmen mit einem hohen Materialkontrast generiert werden können. Dadurch werden vorhandene Agglomerate deutlicher sichtbar und können mit Hilfe bildanalytischer Verfahren objektiv vermessen werden. In Ergänzung zur Bestimmung der Agglomeratgrößen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung, bei der die Messungen an einer in Dichlormethan gelösten Materialprobe der flüssigen Suspension erfolgten, kann bei dieser Methode die Messung unmittelbar am ausgehärteten Nanoverbundwerkstoff erfolgen, wie er auch real eingesetzt werden kann. Bei einer 500-fachen Vergrößerung umfasste ein einzelnes Messfeld etwa 0,24 mm<sup>2</sup>. Es wurden jeweils 5 Felder vermessen, so dass die untersuchte Gesamtfläche etwa 1,2 mm<sup>2</sup> betrug. Die gewählte Messfeldgröße kann somit als repräsentativ angesehen werden, wodurch sich statistisch abgesicherte Werte ermitteln lassen.

In Bild 4.33 ist die REM-Aufnahme des Nanoverbundwerkstoffes dargestellt, bei dem die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Hombitec RM 300) mit Hilfe eines Dissolvers in die Epoxidharzmatrix eingerührt wurden ohne anschließend zu Dispergieren. Deutlich zu erkennen sind die Flächen der Agglomerate (hellgrau bis weiß) und die der Epoxidharzmatrix (schwarz). Dieser Werkstoff wird als Referenzwerkstoff zu einem Zeitpunkt von 0 Minuten betrachtet, der nicht in der horizontalen Rührwerkskugelmühle dispergiert wurde. Um den Einfluss der Dispergierdauer auf die Agglomeratgrößen zu veranschaulichen sind in Bild 4.34 zusätzlich die REM-Aufnahmen der Nanocomposite aus EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% dargestellt, bei denen die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in dem Epoxidharz während einer Dauer von 15, 30, 60 und 120 Minuten in der horizontalen Rührwerkskugelmühle dispergiert wurden. Der Mahlkörperdurchmesser betrug 1,2-1,7 mm, der Mahlkörperfüllgrad 0,6 und die Rührwerkumfangsgeschwindigkeit 9,4 m/s. Zu erkennen ist eine deutliche Abnahme der Agglomeratgrößen mit fortschreitender Dispergierdauer. Bereits nach 15 bzw. 30 Minuten sind signifikant verringerte Agglomeratgrößen zu beobachten.

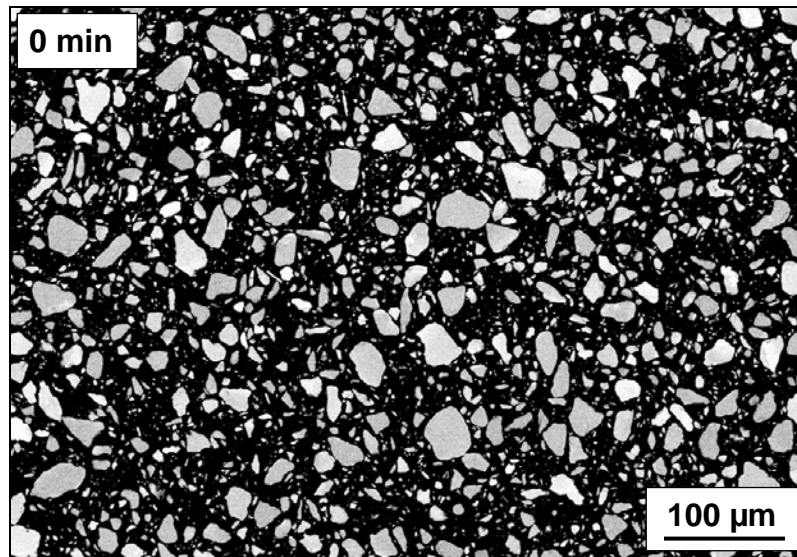


Bild 4.33: Agglomeratgröße von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite (10 Vol.-%); eingerührt mit einem Dissolver ohne anschließende Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

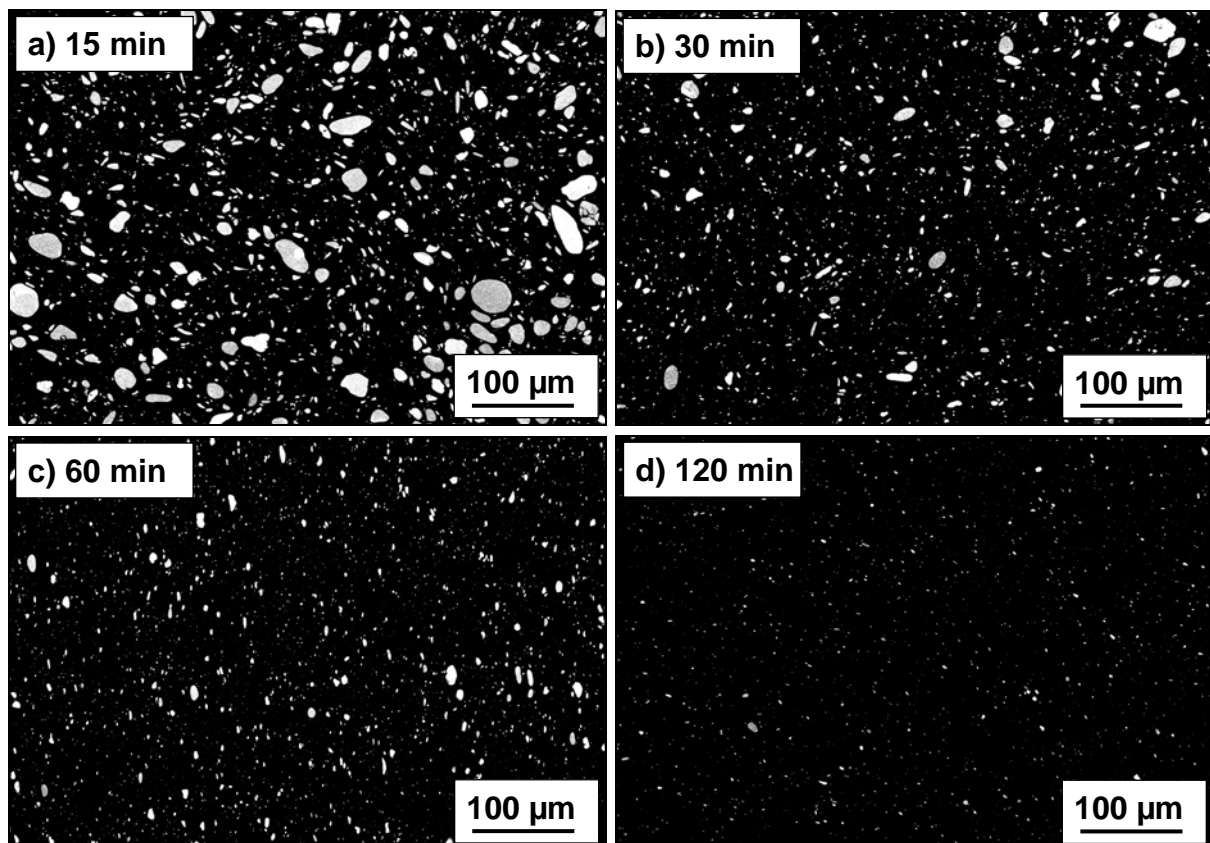


Bild 4.34: Agglomeratgröße von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite (10 Vol.-%); dispergiert mit horizontaler Rührwerkskugelmühle: a) 15 Minuten, b) 30 Minuten, c) 60 Minuten, d) 120 Minuten



Die Korrelation der Agglomeratgrößen mit den mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite EP/TiO<sub>2</sub> 10 Vol.-% (Hombitec RM 300) in Abschnitt 4.3 (Bild 4.8) zeigt, dass für eine Dispergierdauer von 0, 15, 30 und 60 Minuten eine stetige Erhöhung der Biege- und der Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Agglomeratgrößen festgestellt werden kann. Nach 60 Minuten ist zwar gemäß Bild 4.34 eine weitere Verringerung der Agglomeratgrößen zu beobachten, jedoch nehmen die Biege- und die Zugfestigkeit der Nanocomposite deutlich ab. Da dies im Widerspruch steht zu der geringer werdenden Agglomeratgröße des TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulvers ist davon auszugehen, dass die abnehmenden mechanischen Werte auf Degradationserscheinungen des Epoxidharzes zurückzuführen sind. Während des Dispergierprozesses lässt es sich nicht vermeiden, dass neben den Partikelagglomeraten auch das Epoxidharz mechanisch beansprucht wird, so dass mit zunehmender Beanspruchungsdauer eine mögliche Degradierung des Harzes nicht auszuschließen ist. Hinsichtlich der Bruch- und der Kerbschlagzähigkeit sind die Werte für eine Dispergierdauer von 120 Minuten jedoch gegenüber denen von 60 Minuten nahezu unverändert. Zusammen mit jeweils 4 weiteren REM-Aufnahmen wurden diejenigen aus Bild 4.33 und Bild 4.34 herangezogen, um mit Hilfe einer Bildanalyse-Software (Analysis Docu, Olympus Soft Imaging Solutions GmbH) den äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) der Agglomerate zu ermitteln und dadurch diese numerisch zu erfassen. Die Unterscheidung zwischen der Epoxidharzmatrix und den TiO<sub>2</sub>-Partikelagglomeraten erfolgt durch die Festlegung eines Schwellenwertes auf einer Grauwerteskala mit 256 Helligkeitsabstufungen. Dabei werden Pixel, deren Grauwert größer als ein zuvor festgelegter Schwellenwert ist, als Agglomerat-Anteil interpretiert. Anschließend werden die als Agglomerat-Anteile erkannten Pixel einzelnen Agglomeraten zugeordnet und die Geometrie der erkannten Agglomerate durch Ersatzflächen idealisiert. Die Ersatzflächen werden in ein CAD-Programm übertragen und automatisch in die REM-Aufnahme eingezeichnet. Dadurch ist eine visuelle Kontrollmöglichkeit gegeben.

In Bild 4.35 ist die Anzahlverteilung der ermittelten Agglomeratgrößen in Abhängigkeit der Dispergierdauer für 0, 15, 30, 60 und 120 Minuten aufgezeigt. Zu Beginn, beim Zeitpunkt 0 Minuten, liegt in dem Intervall mit dem geringsten äquivalenten Kreisdurchmesser der Agglomerate von 1-2 µm deren Häufigkeit bei etwa 0,4. Nach 15 Minuten ist die Agglomerathäufigkeit bereits auf 0,49 angestiegen und erreicht bei 120 Minuten einen Wert von 0,74. Dies entspricht einer Zunahme von 85% im Ver-

gleich zu dem Ausgangswert bei 0 Minuten. Dementsprechend ist bei den Intervallen mit äquivalenten Kreisdurchmessern von mehr als 3  $\mu\text{m}$  ein deutlicher Rückgang der Agglomeratanzahl mit zunehmender Dispergierdauer zu beobachten.

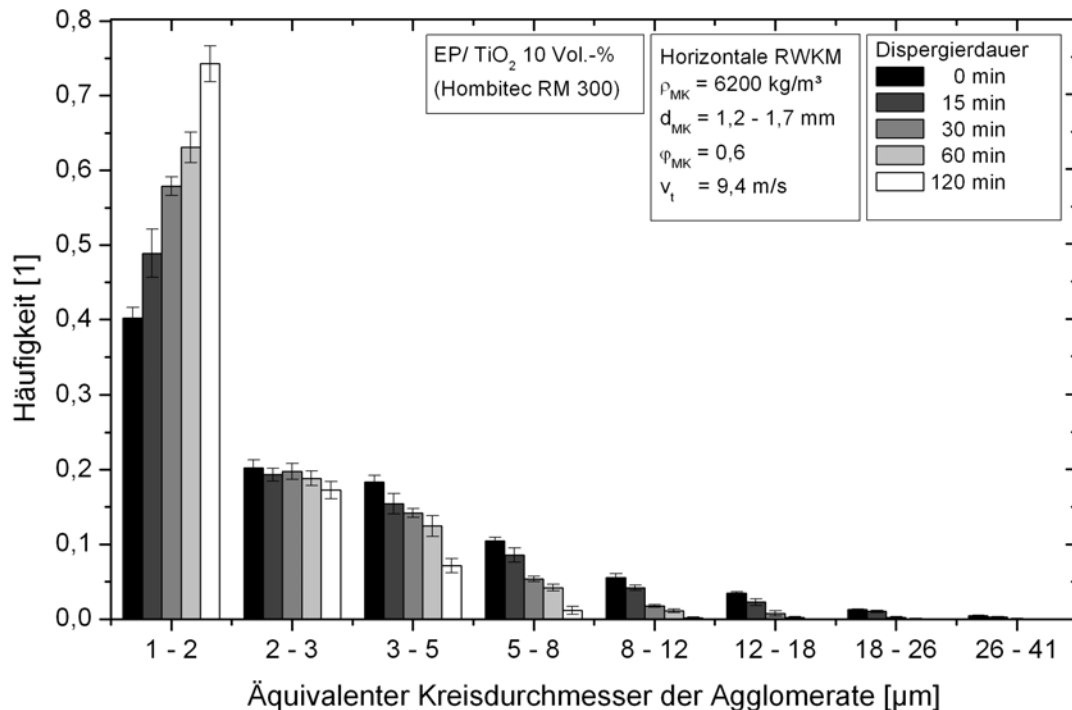


Bild 4.35: Häufigkeitsverteilung von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite in Abhängigkeit der Dispergierdauer in der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Die Auswertung der REM-Aufnahmen für die eingesetzten Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten von 6,7 m/s, 9,4 m/s und 12,1 m/s zur Dispergierung der Nanopartikelagglomerate ist in Bild 4.36 dargestellt. Mit zunehmender Rührwerksumfangsgeschwindigkeit ist die Tendenz eines ansteigenden Feinanteils der Agglomerate im Intervall 1-1,4  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Zusätzlich ist zu beobachten, dass in den Intervallen mit besonders großen Äquivalentdurchmessern von 6-10  $\mu\text{m}$  und 10-40  $\mu\text{m}$  der Anteil der Agglomerate unter Verwendung der höchsten Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s ebenfalls am höchsten ist. Dies ist für das Nanocomposite nachteilig, da insbesondere größere Agglomerate den Werkstoff schwächen und dadurch zu vorzeitigem Materialversagen führen können. Die Geschwindigkeit, mit der das Rührwerk rotiert, beeinflusst unmittelbar die Strömung im Mahlraum, so dass sich bei zu hohen Umfangsgeschwindigkeiten eine ungünstige Dispergierströmung einstellen kann. Des Weiteren wird durch hohe Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten ein hoher Wärmeeintrag in den Mahlraum eingebracht, der trotz angeschlossener

Kühlsystem zu einer deutlichen Erhöhung der Suspensionstemperatur verbunden mit einer Viskositätsverringering führt. Scherkräfte werden schlechter in die Suspension eingebracht und zusätzlich können sich die Agglomerate leichter mit der Verdrängungsströmung aus der Dispergierzzone zweier Mahlkörper entfernen.

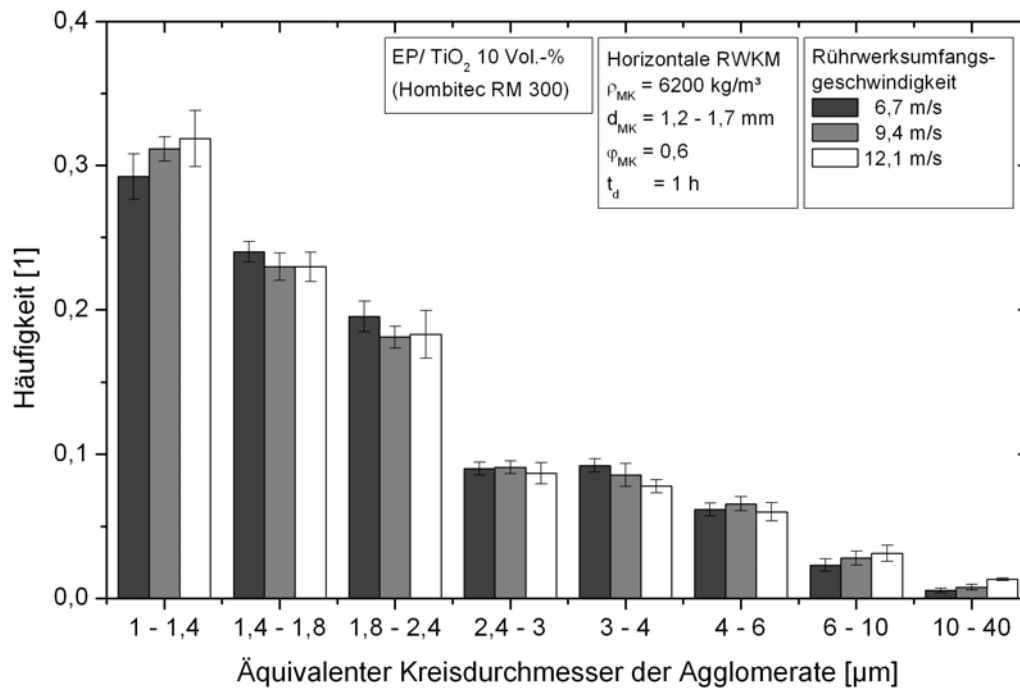


Bild 4.36: Häufigkeitsverteilung von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite in Abhängigkeit der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Gemäß den REM-Aufnahmen der Nanoverbundwerkstoffe, die mit unterschiedlichen Mahlkörperfüllgraden dispergiert wurden, konnte mit dem höheren Füllgrad von 0,8 verglichen mit den Füllgraden von 0,4 und 0,6 eine bessere Dispergiertgüte erzielt werden (Bild 4.37).

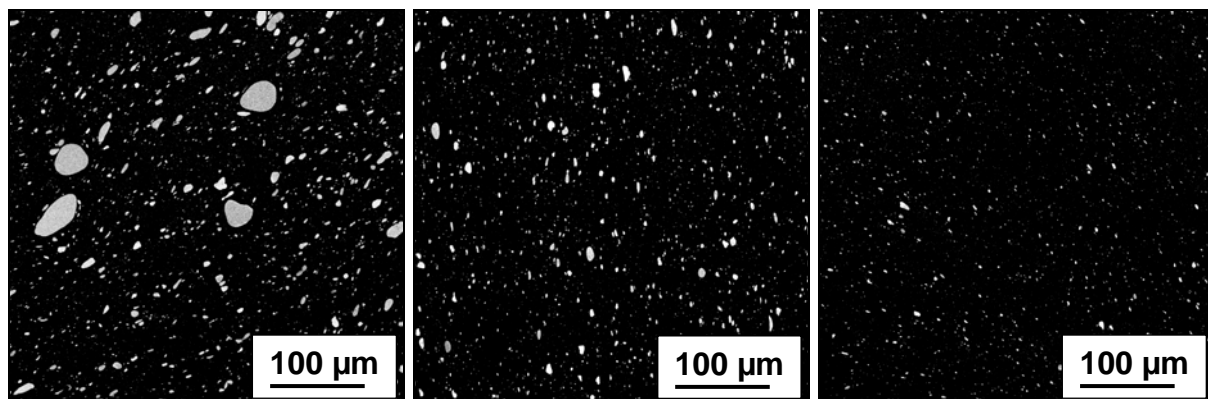


Bild 4.37: TiO<sub>2</sub>-Agglomerate (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite; dispergiert in der horizontalen Rührwerkskugelmühle mit einem Mahlkörperfüllgrad von: 0,4 (links), 0,6 (Mitte), 0,8 (rechts)

Bei gleichbleibender Bruchzähigkeit der Nanoverbundwerkstoffe verringerten sich jedoch nach Bild 4.13 (Abschnitt 4.3.3) Biege- und Zugfestigkeit bei der Erhöhung des Mahlkörperfüllgrades von 0,6 auf 0,8. Allein die Kerbschlagzähigkeit stieg an, die allerdings eine deutlich größere Streuung der Messwerte aufweist.

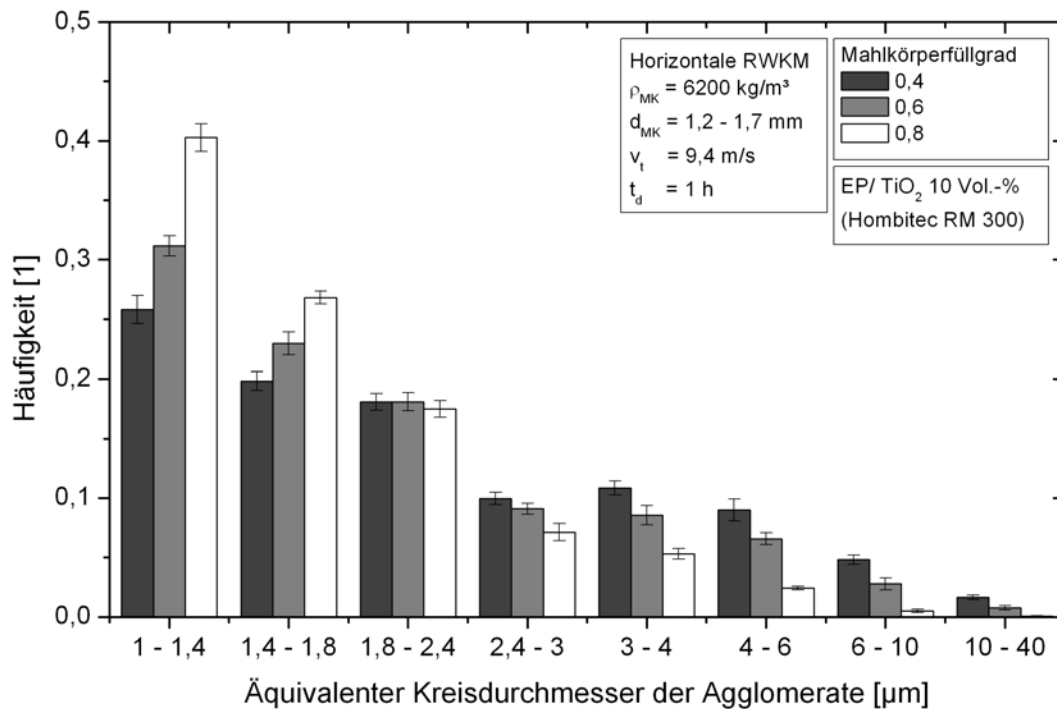


Bild 4.38: Häufigkeitsverteilung von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite in Abhängigkeit des Mahlkörperfüllgrads der horizontalen Rührwerkskugelmühle

Die unterschiedlichen Dispergierergebnisse, die bei der Dispergierung unter Verwendung von Mahlkörpern des Durchmessers von 0,4-0,7 mm, 0,7-1,2 mm und 1,2-1,7 mm erzielt wurden, werden in Bild 4.39 aufgezeigt.

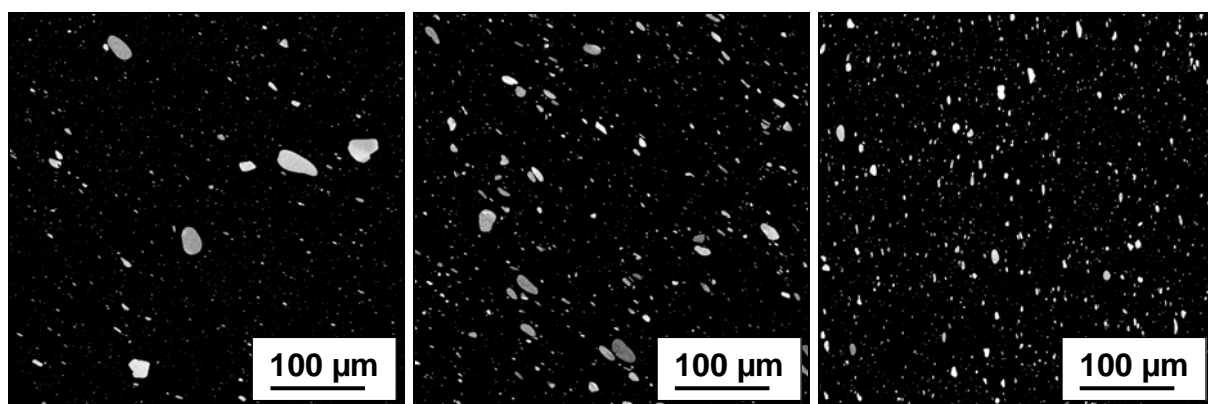


Bild 4.39: TiO<sub>2</sub>-Agglomerate (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite; dispergiert in der horizontalen Rührwerkskugelmühle mit Mahlkörpern des Durchmessers: 0,4-0,7 mm (links), 0,7-1,2 mm (Mitte), 1,2-1,7 mm (rechts)

Bei der Dispergierung mit Mahlkörpern des geringsten Durchmessers von 0,4-0,7 mm liegt zwar gemäß der in Bild 4.40 dargestellten Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgrößen der höchste Feinanteil vor, verblieben sind allerdings nach Bild 4.39 auch Agglomerate mit einem hohen äquivalenten Kreisdurchmesser.

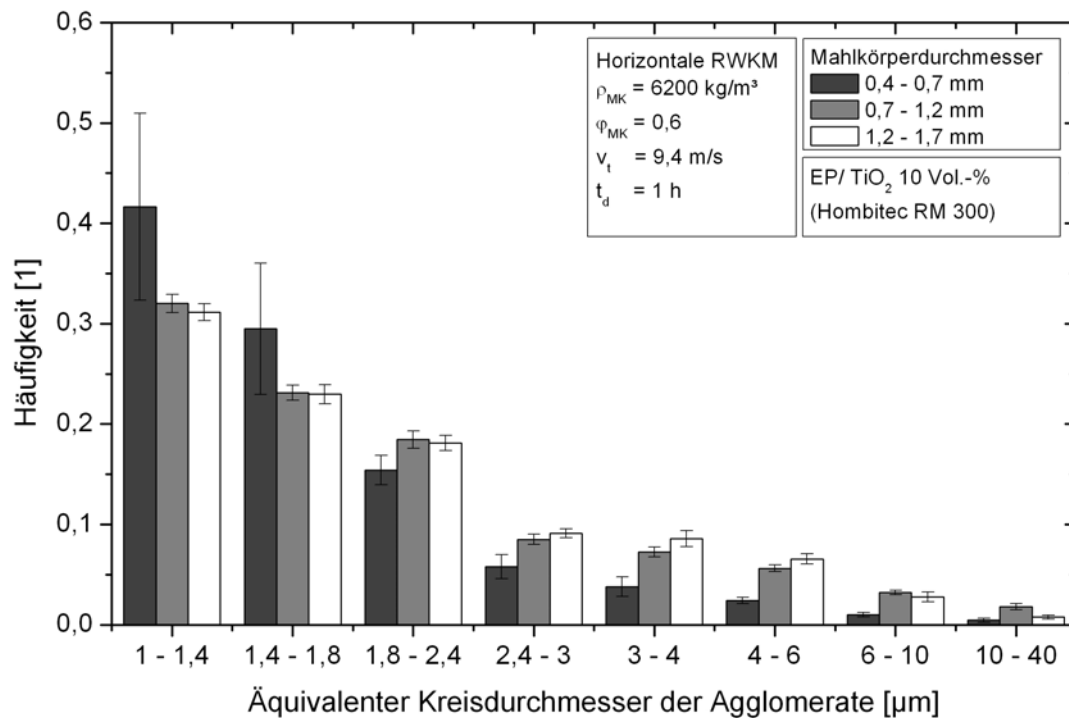


Bild 4.40: Häufigkeitsverteilung von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten (Hombitec RM 300) im ausgehärteten duroplastischen Nanocomposite in Abhängigkeit des Mahlkörperdurchmessers

Die verbesserte Dispergierung der Nanopartikel in Form geringerer Agglomeratgrößen ist jedoch nach Bild 4.15 (Abschnitt 4.3.4) nicht an verbesserten mechanischen Werkstoffeigenschaften ausfindig zu machen. Vielmehr scheinen Größenbereiche hinsichtlich des Durchmessers der Agglomerate zu existieren, deren Unterschreitung hin zur Primärpartikelgröße sich nicht mehr in gesteigerten Werkstoffeigenschaften äußert. Hierbei sind auch die mit den unterschiedlichen Nanopartikelsystemen einhergehenden Versagensmechanismen entscheidend, die in Abschnitt 4.5.4 durch morphologische Untersuchungen mittels REM-Aufnahmen näher betrachtet werden.

#### 4.5.3 Agglomeratgrößen in Abhängigkeit von Dispergierhilfsmitteln

Auch die REM-Aufnahmen der unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln gefertigten Nanoverbundwerkstoffe wurden hinsichtlich der erzielten Agglomeratgrößen aus-

gewertet (Bild 4.41). Zum Vergleich ist in Bild 4.41 zusätzlich die Verteilung der Agglomeratgrößen des ohne Dispergierhilfsmittel hergestellten Nanoverbundwerkstoffes dargestellt. In Analogie zu den in Abschnitt 4.3.8 nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ermittelten Agglomeratgrößen nach 60-minütiger Dispergierdauer ist auch hier keine merkliche Verringerung der Agglomeratgrößen bedingt durch den Einsatz von Dispergierhilfsmitteln festzustellen.

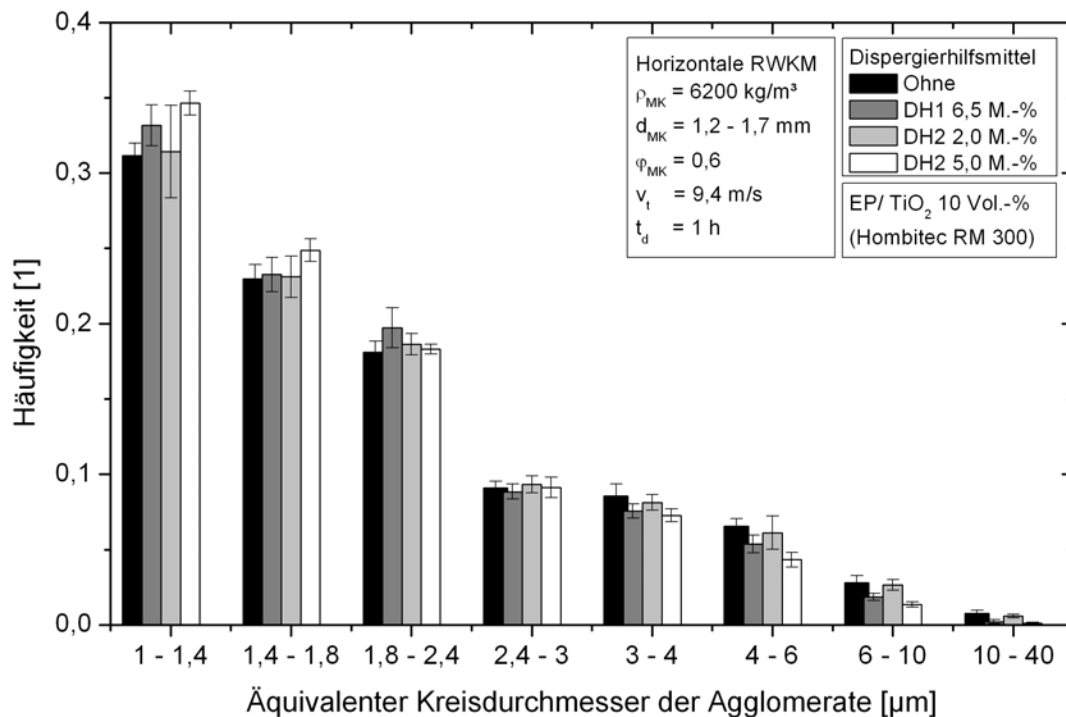


Bild 4.41: Häufigkeitsverteilung von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten (Hombitec RM 300) der unter Dispergierung mit verschiedenen Dispergierhilfsmitteln hergestellten Nanoverbundwerkstoffe und dem ohne Verwendung von Dispergierhilfsmitteln gefertigten Referenzmaterial

Diese Beobachtung korreliert auch mit der ermittelten Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit (Abschnitt 4.3.8, Bild 4.23 und Bild 4.25), die im Vergleich zu den Werten des ohne Dispergierhilfsmittel gefertigten Referenzwerkstoffes kaum Unterschiede aufwies. Demnach konnte weder in Bezug auf die Agglomeratgrößen noch auf die mechanischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe ein vorteilhafter Einfluss der verwandten Dispergierhilfsmittel nachgewiesen werden.

#### 4.5.4 Hochgefüllte Nanoverbundwerkstoffe mit variierten Partikelsystemen

In diesem Abschnitt werden die dispergierten Nanoverbundwerkstoffe bestehend aus Epoxidharz gefüllt mit jeweils 10 Vol.-% an Nanopartikeln aus Titandioxid (Hombitec

RM 300, Sachtleben Chemie GmbH bzw. Aeroxide P 25, Evonik Degussa GmbH), Aluminiumoxid (Aeroxide Alumina C, Evonik Degussa GmbH) und Zirkonoxid (VP Zirkonoxid PH, Evonik Degussa GmbH) morphologisch untersucht. Herangezogen wurden die Bruchflächen der bis zum Versagen beanspruchten CT-Prüfkörper, wobei die Richtung des Rissfortschritts durch die eingezeichneten Pfeile wiedergegeben wird (Bild 4.42). Die Dispergierung erfolgte unter Verwendung der in Abschnitt 4.3 erarbeiteten Dispergierparameter mit Hilfe der vertikalen Rührwerkskugelmühle. Der Durchmesser der Mahlkörper betrug 1,2-1,7 mm, der Mahlkörperfüllgrad 0,6, die Rührwerksumfangsgeschwindigkeit 10,3 m/s und die Dispergierdauer 60 Minuten.

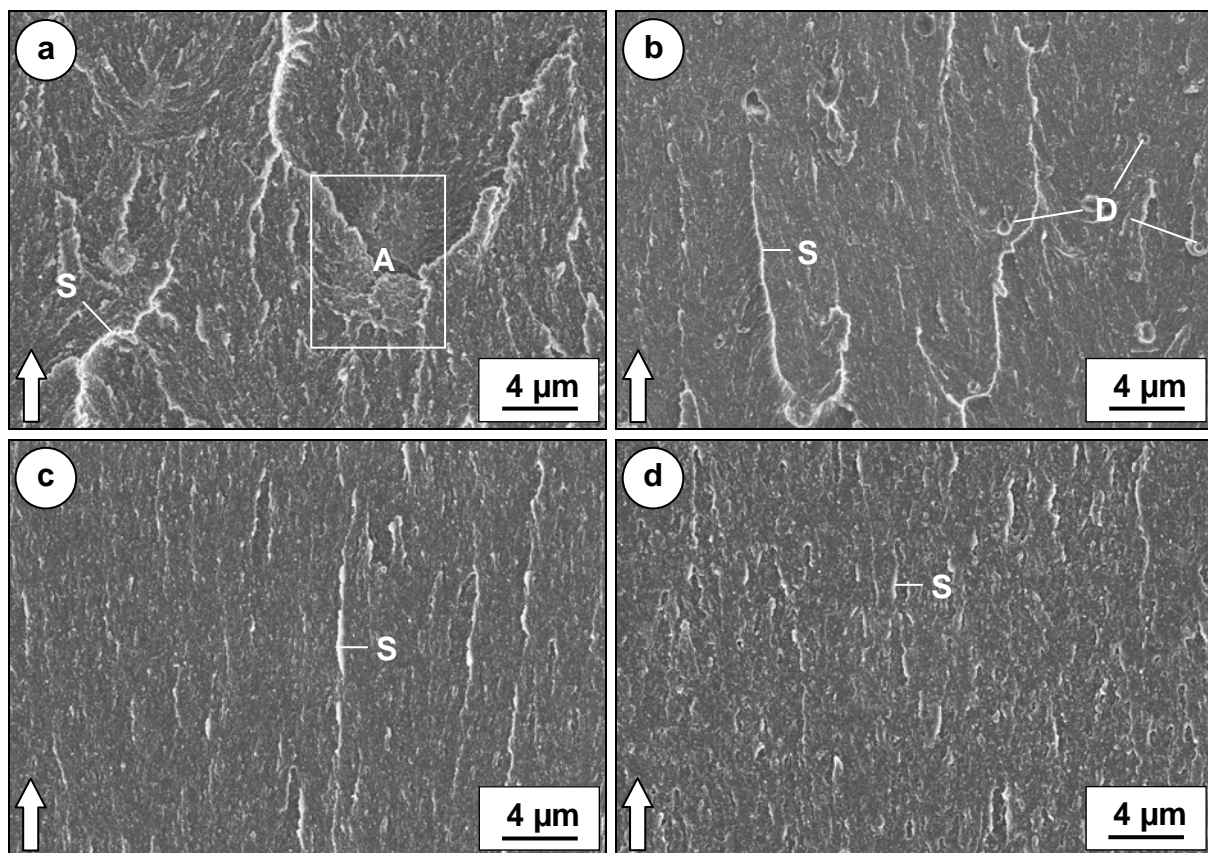


Bild 4.42: Vergleich der Bruchflächen von (a) EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300), (b) EP/ZrO<sub>2</sub> (VP Zirkonoxid PH), (c) EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aeroxide Alumina C) und (d) EP/TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25), jeweils mit einem Partikelgehalt von 10 Vol.-%

Zu erkennen sind sehr deutlich die bei der Verwendung von Nanopartikeln auftretenden, charakteristischen Bruchmechanismen, die gegenüber dem spröden Bruchverhalten ungefüllter Epoxidharzwerkstoffe [291] (Bild 7.5 (Anhang)) zu verbesserten Werkstoffeigenschaften führen. Bei allen untersuchten Nanocompositen ist eine raue Bruchfläche zu beobachten, die hauptsächlich durch die zahlreichen Partikel, die für die fortschreitende Rissfront Hindernisse darstellen und dadurch auftretende Ris-

se umlenken, hervorgerufen wird. Dieser Bruchmechanismus trägt effektiv zur Energiedissipation bei, wodurch die Zähigkeit des Werkstoffes erhöht wird [292][293]. Auch die Ausbildung von Scherlippen (S) ist bei allen Bruchflächen ausgeprägt. Der mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) verstärkte Nanoverbundwerkstoff weist Agglomerate im Bereich mehrerer Mikrometer einhergehend mit Agglomeratbrüchen (A) auf (Bild 4.42(a), Bild 7.6). Korreliert man die Mikrostruktur mit den zuvor ermittelten mechanischen Eigenschaften (Abschnitt 4.4), so ist allerdings zu beobachten, dass EP/ $\text{TiO}_2$  (Hombitec RM 300) trotz deutlich erkennbarer Agglomerate hinsichtlich der Festigkeit den anderen Nanocompositen nicht nachsteht. Einer der Gründe für diese Beobachtung könnte darin liegen, dass zwischen den Partikeln und der Matrix, aufgrund der durchgeführten Oberflächenbehandlung des Herstellers, eine sehr gute Anbindung vorliegt, die durch die vorhandenen Agglomeratbrüche gestützt wird. Eine weniger gute Anbindung scheinen die  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel zu besitzen, da hier Schalenbrüche (Debonding) (D) vorzufinden sind (Bild 4.42(b), Bild 7.7). Der Nanoverbundwerkstoff, der unter Verwendung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel hergestellt wurde, lässt keine Agglomerate erkennen (Bild 4.42(c), Bild 7.8). Auch bei den  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Aeroxide P25) konnte eine sehr gute Dispergierung erzielt werden (Bild 4.42(d), Bild 7.9). Von dem Nanocomposite EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden zusätzlich TEM-Aufnahmen angefertigt, um die bereits mit dem Rasterelektronenmikroskop beobachtete, gute Dispergierung zu bestätigen. Gemäß Bild 4.43(a) ist eine nahezu homogene Verteilung der Nanopartikel zu erkennen. Des Weiteren konnten die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikelagglomerate bis zu den Primärpartikeln aufgebrochen werden (Bild 4.43(b)).

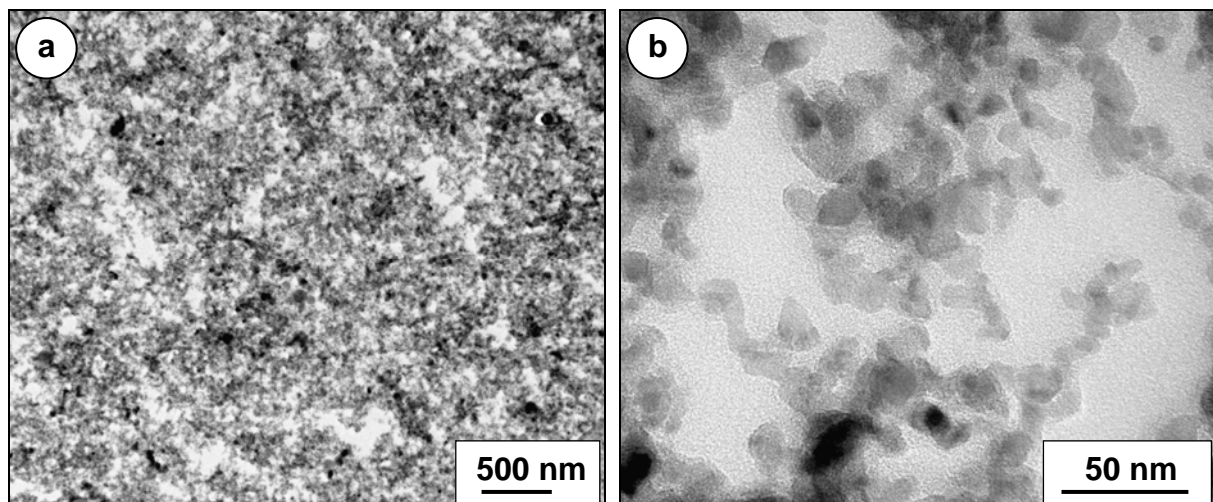


Bild 4.43: TEM-Aufnahmen des ausgehärteten Nanoverbundwerkstoffes EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide Alu C) (10 Vol.-%)



## 5 Modellierung von Dispergierprozessen

Eine grundlegende Betrachtung des mechanischen Dispergierprozesses wirft vor allem die entscheidende Frage auf, inwiefern eine Vorhersage von Partikelgrößenverteilungen bei Dispergiervorgängen im Nanometerbereich möglich ist. Von wissenschaftlichem Interesse ist dabei vor allem die Vorausberechnung der nach der Dispergierung vorliegenden Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der beeinflussenden, physikalischen Größen des Dispergierprozesses. Diese Fragestellung wird in diesem Kapitel näher untersucht und numerisch durch eine Modellbildung gelöst. Entscheidend für die Güte der Simulation sind dabei vor allem die Wahl eines geeigneten Modells und die Anpassung der Modellparameter an die realen Gegebenheiten. Zur Bestimmung der Modellparameter werden für das verwendete Material bestehend aus dem Nanopartikelpulver und dem Fluid (Epoxidharz) an dem eingesetzten Mühlentyp (Dispermat SL-C 12, VMA-Getzmann GmbH) Dispergierexperimente durchgeführt, die anschließend dem Modell zu Grunde gelegt werden.

### 5.1 Simulation von Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit physikalischer Einflussgrößen des Dispergierprozesses in Rührwerkskugelmühlen

Becker [200] beschreibt ein Modell, das die Berechnung von Zerkleinerungsergebnissen für beliebige Kombinationen der Parameter Zerkleinerungszeit  $t$ , Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit  $v_t$ , Mahlkörperdurchmesser  $d_{MK}$ , Mahlkörperdichte  $\rho_{MK}$  und Elastizitätsmodul  $E_{MK}$  der Mahlkörper erlaubt. Dieses Modell wird nachfolgend beschrieben und dessen Anwendbarkeit auf die Dispergierung von  $TiO_2$ -Nanopartikelagglomeraten (Hombitec RM 300) in Epoxidharz mit Hilfe einer Rührwerkskugelmühle überprüft.

#### 5.1.1 Methodik des Modells

Ziel der Modellierung ist die Vorhersage von Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der physikalischen Zusammenhänge des Dispergierprozesses in einer Rührwerkskugelmühle. Dazu sind die drei nachfolgenden Schritte notwendig [200], die zunächst genannt und anschließend im Detail erläutert, sowie exemplarisch an einem Beispiel durchgeführt werden.

1. Durchführung weniger Dispergierexperimente  
Es werden verschiedene Dispergierexperimente durchgeführt und die erzielten Partikelgrößen gemessen, um den Zusammenhang zwischen der Beanspruchungsintensität und der Beanspruchungszahl sowie der Beanspruchungsintensität und der Partikelgröße für mehrere spezifische Energieeinträge zu ermitteln.
2. Ermittlung des spezifischen Energieeintrags  
Aus dem Zusammenhang zwischen der Beanspruchungsintensität und der Beanspruchungszahl wird der spezifische Energieeintrag des zu simulierenden Dispergierexperiments ermittelt.
3. Ermittlung der Partikelgrößenverteilung  
Mit Hilfe des Zusammenhangs aus der Beanspruchungsintensität und der Partikelgröße wird die Partikelgrößenverteilung unter Verwendung der zuvor ermittelten spezifischen Energie bestimmt.

### 5.1.1.1 Durchführung weniger Dispergierexperimente

Eine wesentliche Größe zur Modellierung des Dispergierprozesses ist die Beanspruchungsintensität  $BI_{DG}$ . Sie charakterisiert die Intensität, mit der das Dispergiergut während der Dispergierung beansprucht wird, und kann gemäß Gleichung 5.1 aus dem Mahlkörperdurchmesser  $d_{MK}$ , der Mahlkörperdichte  $\rho_{MK}$  und der Rührwerkumfangsgeschwindigkeit  $v_t$  sowie den Elastizitätsmodulen des Dispergiergutes (Partikelagglomerate)  $E_{DG}$  und der Mahlkörper  $E_{MK}$  berechnet werden zu:

$$BI_{DG} = \frac{d_{MK}^3 \cdot \rho_{MK} \cdot v_t^2}{I + \frac{E_{DG}}{E_{MK}}} \quad (5.1)$$

Die Beanspruchungsintensität wird über einen weiten Bereich variiert, um eine ausführliche Beschreibung des Dispergierprozesses zu ermöglichen. Die Unter- und Obergrenze des Bereiches werden durch nicht mehr sinnvolle Betriebsbedingungen wie z.B. zu kleine oder zu große Mahlkörper und zu niedrige oder zu hohe Rührwerkumfangsgeschwindigkeiten festgelegt. Die Berechnung von Dispergierergebnissen kann anschließend für alle Beanspruchungsintensitäten durchgeführt werden, die innerhalb des durch die Dispergierexperimente beschriebenen Bereiches liegen.

Eine Anzahl von 5 bis 6 Zerkleinerungsversuchen genügt, um den sinnvollen Bereich der Beanspruchungsintensität zu beschreiben [200]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden 5 Dispergierexperimente mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Betriebsparametern durchgeführt. Der Mahlkörperfüllgrad wurde bei den Versuchen konstant gehalten und betrug 0,6. Die jeweilige Beanspruchungsintensität kann vor der Durchführung der Versuche ermittelt werden. Zur Berechnung wurden für die gewählten Mahlkörperfraktionen von 0,4-0,7 mm, 0,7-1,2 mm und 1,2-1,7 mm ein mittlerer Mahlkörperdurchmesser von 0,55 mm, 0,95 mm und 1,45 mm zu Grunde gelegt.

Tabelle 5.1: Gewählte Betriebsparameter und berechnete Beanspruchungsintensitäten der Dispergierexperimente als Grundlage des Dispergiermodells

Mahlkörper	$\rho_{\text{MK}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$E_{\text{MK}}$ [GPa]	$d_{\text{MK}}$ [mm]	$v_t$ [m/s]	$Bl_{\text{DG}}$ [ $10^{-3}$ Nm]
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	0,55	2,7	0,003
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	0,55	5,3	0,013
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	0,95	5,3	0,066
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	1,45	5,3	0,233
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	1,45	10,7	0,934

Wie bereits anhand der Messungen nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung (Abschnitt 4.3) bzw. den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 4.5) zu beobachten war, nimmt die Partikelgröße in Abhängigkeit der Dispergierdauer bzw. des spezifischen Energieeintrages sehr rasch ab, so dass innerhalb kürzester Zeit die Partikelgröße ein annähernd konstantes Plateau erreicht hat. Demnach spielt sich der effektive Dispergierprozess in einem sehr eng begrenzten Zeitintervall ab. Dieses galt es anhand der gewählten spezifischen Energieeinträge genügend genau zu erfassen, so dass die gemessenen Stützwerte des Modells eine möglichst exakte Beschreibung der Partikelgrößenverteilung ermöglichen.

Die massenbezogene spezifische Energie  $E_m(t)$  errechnet sich aus der in den Mahlraum eingetragenen Energie  $E(t)$  dividiert durch die Masse der Suspension  $m_s$ , bestehend aus den Partikelagglomeraten und dem Epoxidharz. Die eingetragene Energie  $E(t)$  wiederum lässt sich durch Integration der effektiven Leistung (aufgebrachte Leistung  $P(\tau)$  abzüglich der Leerlaufleistung  $P_0$ ) ermitteln.

$$E_m(t) = \frac{E(t)}{m_s} = \frac{\int_0^t (P(\tau) - P_0) d\tau}{m_s} \quad (5.2)$$

Beim Erreichen der spezifischen Energieeinträge von 50, 100, 200, 400 und 800 kJ/kg wurde bei allen Dispergierexperimenten mit der horizontalen Rührwerkskugelmühle die Dispergierdauer gemessen und Proben der Suspension zur Ermittlung der Partikelgröße entnommen. Zwischen der spezifischen Energie und der Dispergierdauer besteht für alle Dispergierexperimente ein linearer Zusammenhang (Bild 5.1), ein Nachweis, dass konstante Leistungseinträge während der Dispergierversuche realisiert wurden. Mit der höchsten Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 10,7 m/s ( $BI_{DG} = 0,934 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}$ ) wird der höchst gewählte spezifische Energieeintrag von 800 kJ/kg bereits nach etwa 16 Minuten erreicht, wohingegen unter Verwendung der niedrigsten Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von 2,7 m/s ( $BI_{DG} = 0,003 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}$ ) eine Dispergierdauer von etwa 77 Minuten erforderlich ist.

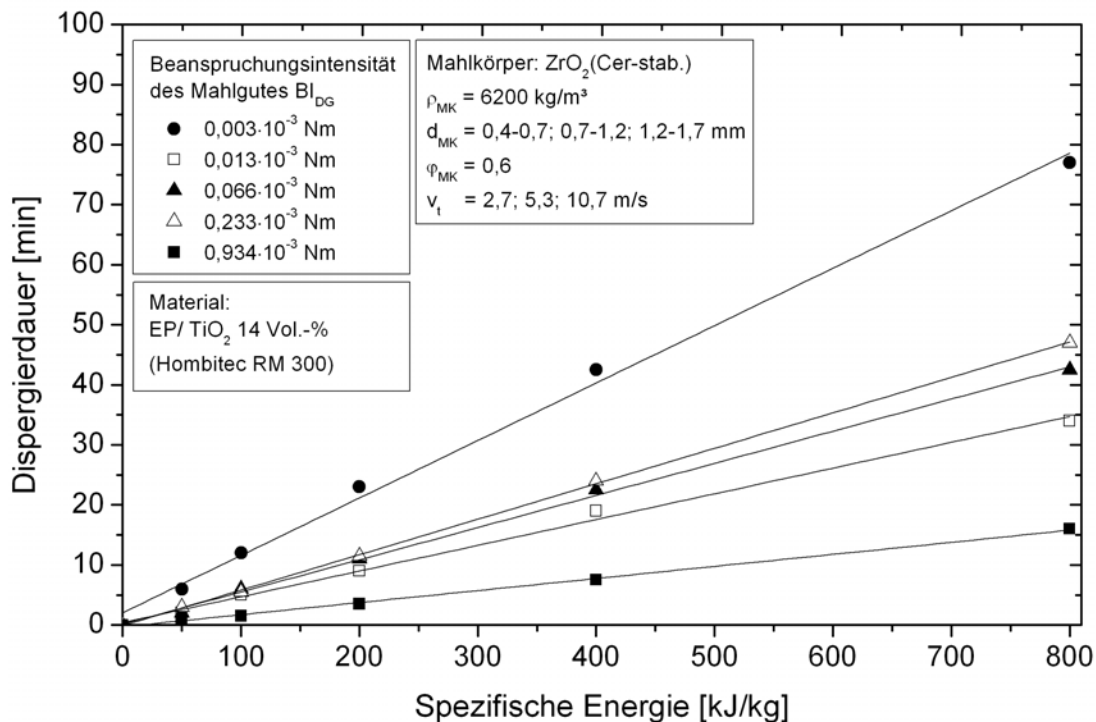


Bild 5.1: Zusammenhang zwischen Dispergierdauer und spezifischem Energieeintrag bei variiert Beanspruchungsintensität

### 5.1.1.2 Ermittlung des spezifischen Energieeintrages

Für die durchgeführten Dispergierexperimente lässt sich die Beanspruchungszahl  $BZ_{\min}$  mit Hilfe der gewählten Drehzahl  $n$  und der Dispergierdauer  $t$  sowie der Kenntnis des Mahlkörperfüllgrades  $\varphi_{MK}$ , des Hohlraumanteils der Mahlkörperschüttung  $\varepsilon_{b,MK}$ , der Feststoffvolumenkonzentration  $c_V$ , des Mahlkörperdurchmessers  $d_{MK}$  und der Partikelgröße  $x$  gemäß nachstehender Gleichung berechnen zu:

$$BZ_{min} = n \cdot t \cdot \frac{\varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK})}{(1 - \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon_{b,MK})) \cdot c_V} \cdot \left( \frac{x}{d_{MK}} \right)^2 \quad (5.3)$$

Die berechnete Beanspruchungszahl muss im vorliegenden Fall als Mindestbeanspruchungszahl  $BZ_{min}$  angesehen werden, da die tatsächliche Anzahl der Beanspruchungen aufgrund von Mehrpartikel- und Gutbettbeanspruchungen, die nach Kwade [192] bei sehr großen Produktfeinheiten nicht auszuschließen sind, deutlich höher liegt (siehe auch Abschnitt 4.3.6). Zur Berechnung der Beanspruchungszahl wurde eine angenommene, mittlere Agglomeratgröße von  $x_{50,3} = 85$  nm zu Grunde gelegt, die dem gerundeten Mittelwert aus den gemessenen Partikelgrößen nach dem Prinzip der dynamischer Lichtstreuung am Beginn und am Ende der Dispergierung mit der Rührwerkskugelmühle entspricht. Der Hohlraumanteil der Mahlkörperschüttung wurde gemäß Abschnitt 4.3.3 zu  $\varepsilon_{b,MK} = 0,4$  bestimmt.

In Bild 5.2 ist die Beanspruchungszahl  $BZ_{min}$  in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität  $Bl_{DG}$  und des spezifischen Energieeintrags  $E_m$  für die fünf zuvor durchgeführten Dispergierexperimente als dreidimensionales Gitternetz dargestellt.

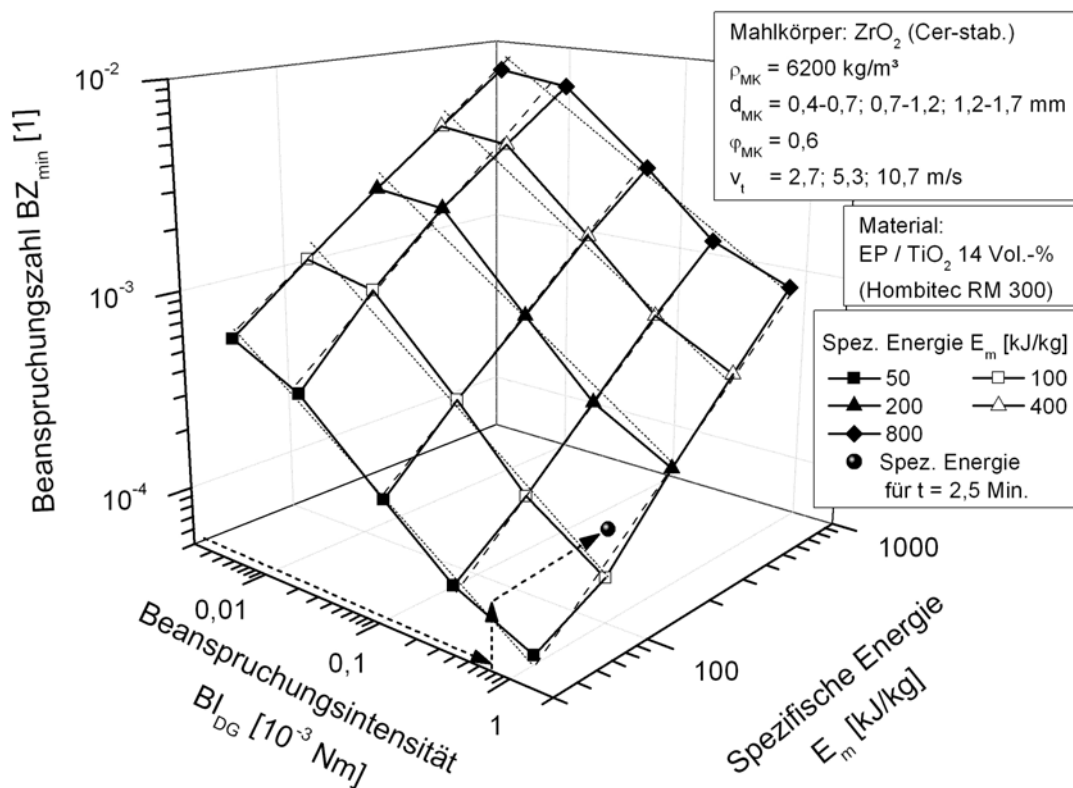


Bild 5.2: Zusammenhang zwischen der Beanspruchungsintensität  $Bl_{DG}$ , der Beanspruchungszahl  $BZ_{min}$  und der spezifischen Energie  $E_m$

Der Zusammenhang zwischen der Beanspruchungsintensität und der Beanspruchungszahl sowie zwischen der spezifischen Energie und der Beanspruchungszahl kann näherungsweise durch die nachstehenden Potenzfunktionen beschrieben werden gemäß:

$$BZ_{min} = A \cdot (BI_{DG})^B \quad (5.4)$$

$$BZ_{min} = C \cdot (E_m)^D \quad (5.5)$$

Durch Logarithmieren wird ein linearer Verlauf der Funktionen bei einer doppellogarithmischen Skalierung der Achsen des Koordinatensystems erhalten.

$$\log(BZ_{min}) = \log(A) + B \cdot \log(BI_{DG}) \quad (5.6)$$

$$\log(BZ_{min}) = \log(C) + D \cdot \log(E_m) \quad (5.7)$$

Die zunächst unbekannt Parameter A, B und C, D lassen sich aus den Werten der Beanspruchungsintensität, der Beanspruchungszahl sowie der spezifischen Energie nach der Methode der kleinsten Quadrate [294] bestimmen. Die Kurvenscharen der Gleichungen 5.6 und 5.7 sind als gepunktete bzw. gestrichelte Linien in Bild 5.2 eingezeichnet.

Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen der Beanspruchungsintensität, der Beanspruchungszahl und der spezifischen Energie, der in Bild 5.2 dargestellt ist, ist es möglich den spezifischen Energieeintrag eines Dispergierexperimentes vorherzusagen. Exemplarisch wird die Berechnung für die gewählten Betriebsparameter: Mahlkörperdichte  $\rho_{MK} = 6200 \text{ kg/m}^3$ , Elastizitätsmodul der Mahlkörper  $E_{MK} = 210 \text{ GPa}$ , Durchmesser der Mahlkörper  $d_{MK} = 1,45 \text{ mm}$  und Rührwerkumfangsgeschwindigkeit  $v_t = 9,4 \text{ m/s}$  durchgeführt (siehe auch Tabelle 5.2). Für die gewählten Betriebsparameter wird die Beanspruchungsintensität gemäß Gleichung 5.1 zu  $0,764 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}$  berechnet. Zusätzlich ist die Beanspruchungszahl mit den bekannten Betriebsparametern und einer gewählten Dispergierdauer von beispielsweise 2,5 Minuten gemäß Gleichung 5.3 bestimmbar.

Zur Ermittlung des spezifischen Energieeintrags sind die berechneten Werte der Beanspruchungsintensität und der Beanspruchungszahl auf den jeweiligen Koordinatenachsen in Bild 5.2 abzutragen. Der Schnittpunkt mit dem Gitternetz (Schwarzer Punkt) liefert den gesuchten spezifischen Energieeintrag des zu simulierenden Expe-

riments. Für eine Dispergierdauer von 2,5 Minuten unter Verwendung der angegebenen Betriebsparameter beträgt der spezifische Energieeintrag somit 120,21 kJ/kg.

### 5.1.1.3 Bestimmung der Partikelgrößen

Beim Erreichen der spezifischen Energieeinträge 50, 100, 200, 400 und 800 kJ/kg wurden geringe Mengen der Suspension (< 2 ml) entnommen und die Partikelgrößen der darin befindlichen Partikel sowie die dazugehörigen Dispergierzeiten gemessen. Anschließend wurden die  $Q_0$ -Werte der Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität  $Bl_{DG}$  und der spezifischen Energie  $E_m$  aufgetragen und die Werte zwischen zwei aufeinander folgenden Messpunkten linear interpoliert. Exemplarisch werden in Bild 5.3 die für die jeweiligen Beanspruchungsintensitäten erhaltenen  $Q_0$ -Werte der Partikelgrößenverteilungen für  $x = 43$  nm für die verwendeten spezifischen Energien gezeigt. Um den gesuchten  $Q_0$ -Wert bei einer Dispergierdauer von 2,5 Minuten für  $x = 43$  nm zu erhalten, muss der Wert der Beanspruchungsintensität und der spezifischen Energie entsprechend der Achsen in Bild 5.3 abgetragen werden. Bei einer Beanspruchungsintensität von  $0,764 \cdot 10^{-3}$  Nm und einem spezifischen Energieeintrag von 120,21 kJ/kg ergibt sich ein  $Q_0$ -Wert von 0,08.

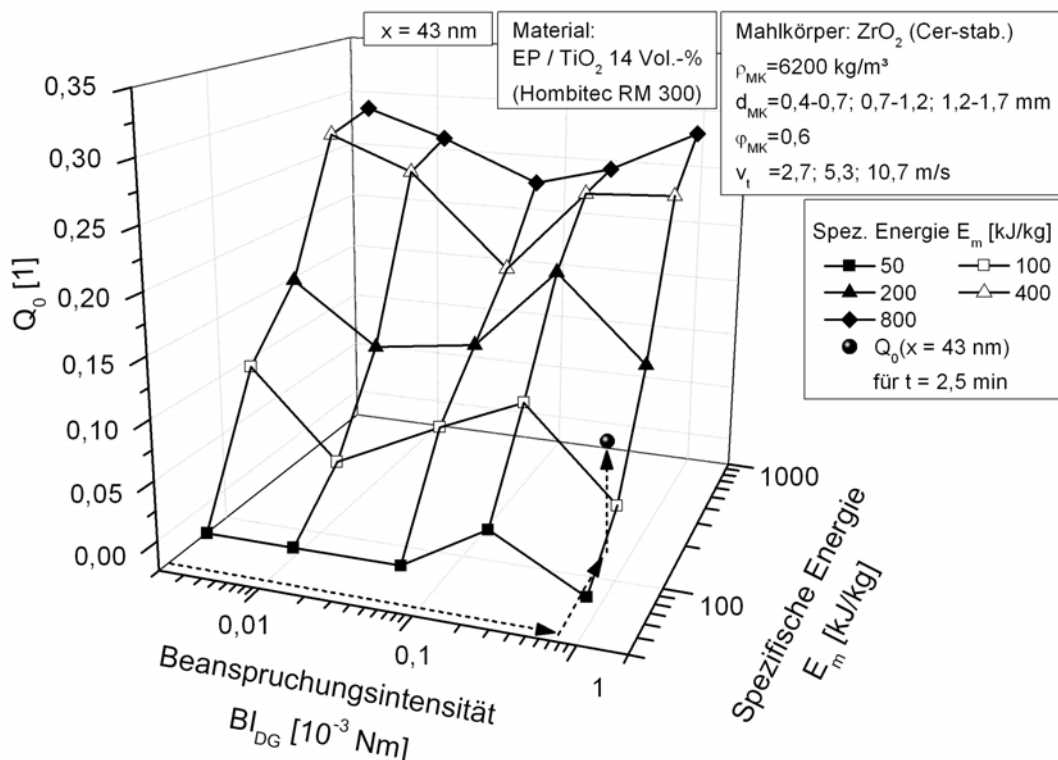


Bild 5.3:  $Q_0$ -Wert in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität  $Bl_{DG}$  und der spezifischen Energie  $E_m$  am Beispiel von  $x = 43$  nm

### 5.1.2 Verifikation des Modells

Exemplarisch werden für zwei Dispergierexperimente, deren Betriebsparameter in Tabelle 5.2 dargestellt sind, die Partikelgrößenverteilungen experimentell ermittelt und zum Vergleich mit Hilfe des Dispergiermodells berechnet. Keine der beiden gewählten Betriebsparameterkombinationen wurde bei den Dispergierexperimenten gemäß Tabelle 5.1, die die Grundlage zur Berechnung der Partikelgrößenverteilungen bilden, verwendet.

Tabelle 5.2: Betriebsparameter der Dispergierexperimente zur Überprüfung des Dispergiermodells

Mahlkörper	$\rho_{\text{MK}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$E_{\text{MK}}$ [GPa]	$d_{\text{MK}}$ [mm]	$v_t$ [m/s]	$Bl_{\text{DG}}$ [10 <sup>-3</sup> Nm]
ZrO <sub>2</sub> (Cer-stab.)	6200	210	1,45	9,4	0,764
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stab.)	6000	210	0,70	5,3	0,027

In Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität wird die Beanspruchungszahl in Bild 5.2 eingetragen, nachdem beide Werte zuvor mit Gleichung 5.1 bzw. Gleichung 5.3 für die gewählten Betriebsparameter berechnet wurden. Die dazugehörige spezifische Energie wird durch lineare Interpolation bestimmt. Anschließend kann mit Hilfe von Diagrammen, in denen der  $Q_0$ -Wert in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität und der spezifischen Energie für die einzelnen Partikelgrößen aufgetragen ist, die vollständige Partikelgrößenverteilung für die verwendete spezifische Energie ermittelt werden. Aus Gründen der Redundanz wurde lediglich das Diagramm für  $x = 43$  nm dargestellt (Bild 5.3). Dabei lassen sich die gesuchten Werte entweder in den Diagrammen ablesen, oder sie können, wie in dem vorliegenden Fall, mit Hilfe eines erstellten Rechenprogramms automatisiert berechnet werden.

#### 5.1.2.1 Berechnungsergebnisse

In Bild 5.4 sind die experimentell ermittelten und die mit Hilfe des Dispergiermodells simulierten Häufigkeitsverteilungen der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Hombitec RM 300) als Summenverteilungen bei der Verwendung der Betriebsparameter des ersten Dispergierexperimentes gemäß Tabelle 5.2 für die Dispergierzeiten 2,5 und 20 Minuten dargestellt.



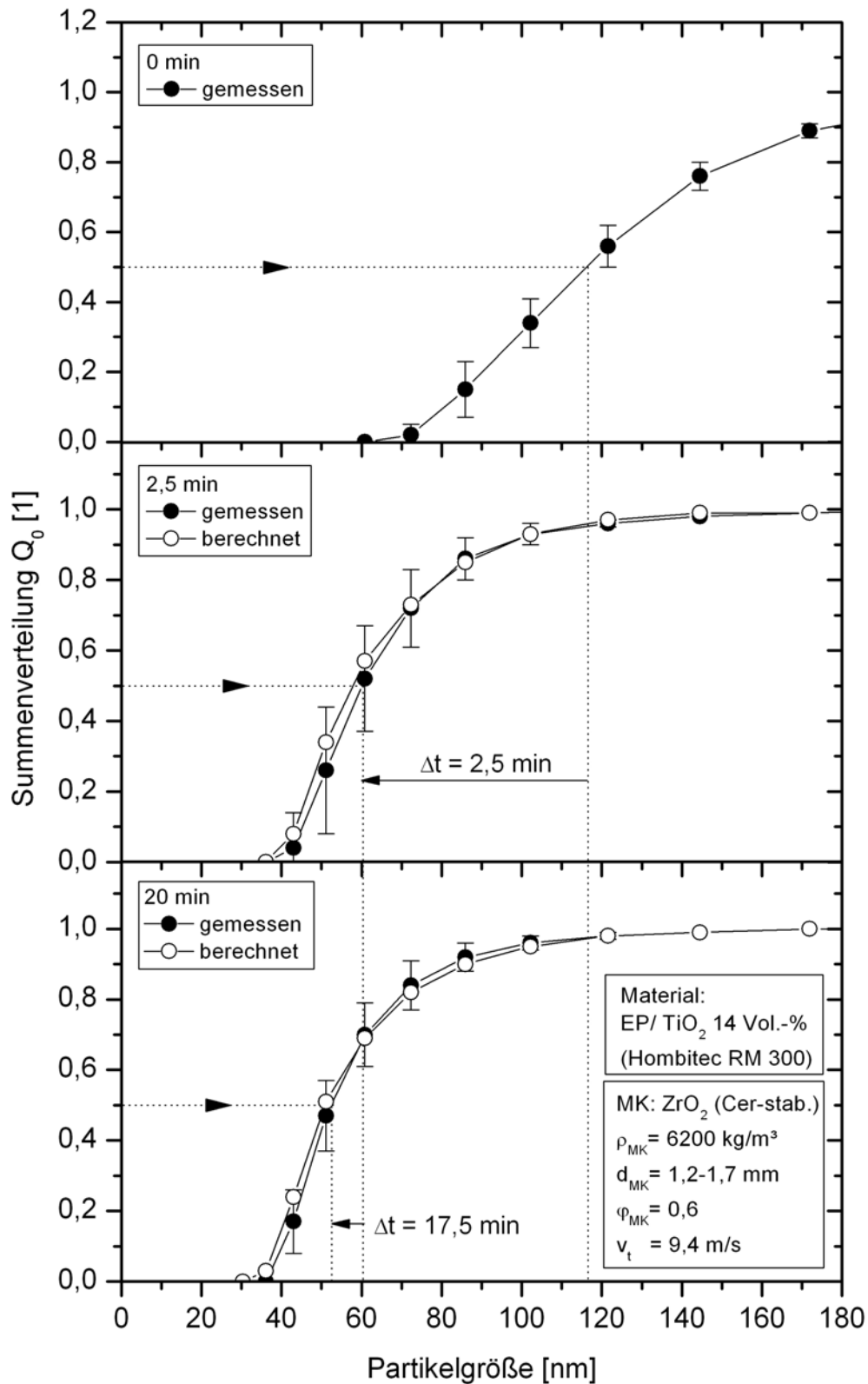


Bild 5.4: Vergleich der berechneten und gemessenen Summenverteilungen bei der Dispergierung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (Hombitec RM 300) in Epoxidharz bei einer Dispergierdauer von 2,5 und 20 Minuten

Zusätzlich wurde die Partikelgrößenverteilung der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel im Epoxidharz vor Beginn der Dispergierung in der horizontalen Rührwerkskugelmühle gemessen. Zum Zeitpunkt 0 Minuten ist eine breite Summenverteilungskurve mit einem Medianwert  $x_{50,0}$  von mehr als 100 nm zu beobachten. Mit zunehmender Dispergiergüte verringert sich der Medianwert  $x_{50,0}$ , so dass sich der Mittelpunkt der Kurve längs der Abszisse in Richtung kleinerer Partikelgrößen verschiebt. Bei einer Dispergierdauer von 2,5 Minuten hat sich der Medianwert bereits von 117 nm auf 60 nm reduziert. Dies entspricht einer prozentualen Verringerung von rund 49%. In den darauffolgenden 17,5 Minuten ist lediglich noch eine Verringerung von 60 nm auf 53 nm eingetreten, das heißt eine prozentuale Abnahme um 12%. Gleichzeitig verringert sich während der Dispergierung die Breite der Partikelgrößenverteilung. Dies führt zu einer Zunahme der Kurvensteigung.

Die Kurven der berechneten Summenverteilungen weisen im Vergleich zu den realen Messkurven annähernd die gleichen Krümmungen auf und sind teilweise deckungsgleich. Die Werte der berechneten Kurven liegen für alle Messpunkte innerhalb des Streubereiches. Somit können die realen Summenverteilungen gut wieder gegeben werden. Die zusätzlich eingezeichnete, gemessene Partikelgrößenverteilung vor Beginn des Dispergierexperiments kann herangezogen werden, um die deutliche Verbesserung der Dispergierqualität mit zunehmender spezifischer Energie aufzuzeigen. Dabei strebt die Summenverteilung gegen eine linksseitige Grenze, die sich auch mit weiterer Erhöhung der eingetragenen spezifischen Energie nicht überwinden lässt.

In einem zweiten Experiment wurden zur Validierung des Dispergiermodells gemäß Tabelle 5.2 Mahlkörper eingesetzt, die nicht im Rahmen der Dispergierexperimente zur Modellbildung verwendet wurden. Es handelt sich hierbei um  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierte Mahlkörper, die sich in der Dichte und dem Durchmesser von den zuvor eingesetzten Mahlkörpern unterscheiden. Für die Dispergierdauer von 5, 10 und 30 Minuten wurde die Partikelgröße experimentell ermittelt und mit Hilfe des Modells berechnet (Bild 5.5). Auch für dieses Experiment weichen die berechneten Werte von den gemessenen Werten für alle überprüften Dispergierzeiten nur geringfügig voneinander ab.

Die Vorausberechnung der Partikelgrößenverteilungen führt somit bei allen durchgeführten Dispergierexperimenten zur Validierung des Modells zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Partikelgrößenverteilungen.

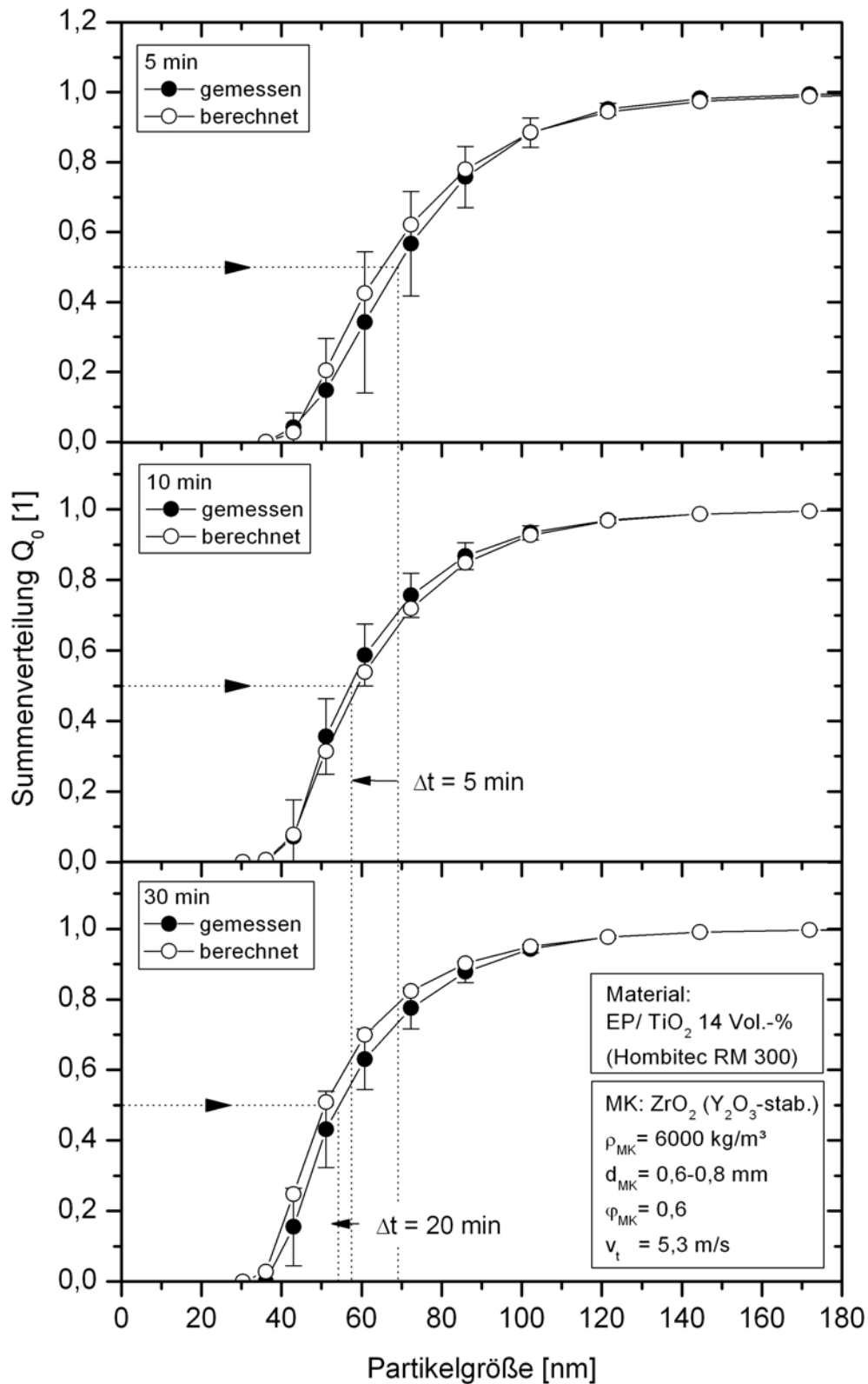


Bild 5.5: Vergleich der berechneten und gemessenen Summenverteilungen bei der Dispergierung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (Hombitec RM 300) in Epoxidharz bei einer Dispergierdauer von 5, 10 und 30 Minuten

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mechanische Dispergierung von anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz hinsichtlich der resultierenden Partikelgrößen und des Einflusses auf das werkstoffliche Eigenschaftsprofil duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe untersucht. Zur Dispergierung wurden eine horizontale und eine vertikale Rührwerkskugelmühle (Tauchmühle) verwendet.

Die mechanische Charakterisierung von unverstärkten Duroplastproben, die zuvor dem Dispergierprozess unterzogen wurden, zeigt, dass keine merklichen Schädigungen auftreten, die das mechanische Eigenschaftsprofil negativ beeinträchtigen.

Während einer Dispergierdauer von etwa 30 Minuten können die  $\text{TiO}_2$ -Partikelagglomerate (Hombitec RM 300) mittels mechanischer Dispergierung von ursprünglich rund 150 nm bis auf eine Partikelgröße von  $x_{50,3} \cong 80$  nm aufgebrochen werden. Bei weiterer Energiezufuhr durch eine Erhöhung der Dispergierdauer können die Agglomerate im Nanometerbereich nicht weiter zerkleinert werden. Jedoch verringern sich die Agglomerate im Mikrometerbereich, die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops detektiert wurden, weiter. Auch nach 120 Minuten konnte noch eine Abnahme der Agglomeratgröße beobachtet werden. Jedoch wurden die mechanischen Eigenschaften von EP/ $\text{TiO}_2$  (Hombitec RM 300) nach einer Dispergierdauer von mehr als 60 Minuten nicht weiter verbessert.

Rührwerksumfangsgeschwindigkeiten ab etwa 12 m/s führen zu einem sehr hohen Eintrag von Wärmeenergie, wodurch die Viskosität der Suspension deutlich abnimmt. Scherkräfte können kaum noch in die Suspension eingebracht werden und die Partikelagglomerate können sich leicht aus der Beanspruchungszone zweier Mahlkörper entfernen. Im Bereich von etwa 7 m/s bis 12 m/s werden sehr gute Dispergierergebnisse erzielt, die sich für  $x_{50,3}$  um weniger als 10 nm unterscheiden. Die besten mechanischen Kennwerte werden bei rund 7 m/s bis 9,5 m/s realisiert.

Bis zu einem Mahlkörperfüllgrad von 0,6 ist ein stetiger Anstieg der Dispergiergüte zu beobachten, eine Erhöhung auf 0,8 konnte die Partikelgröße nicht weiter verringern. Bei Füllgraden von mehr als 0,8 scheint eine ausreichende Bewegungsfreiheit der Mahlkörper in dem Mahlraum nicht mehr gegeben zu sein, wodurch die Dispergierung beeinträchtigt wird und höhere Endpartikelgrößen vorliegen. Zusätzlich führen

hohe Füllgrade aufgrund zunehmender Reibung zu einem raschen Temperaturanstieg der zu dispergierenden Suspension mit der Konsequenz möglicher Schädigungen des Epoxidharzes, so dass mit Ausnahme der Schlagzähigkeit die besseren mechanischen Eigenschaften für einen Mahlkörperfüllgrad von 0,6 erreicht wurden.

Mahlkörper unterschiedlichen Durchmessers haben in einem Bereich von 0,4 mm bis 1,7 mm keinen signifikanten Einfluss auf die Dispergierqualität und die mechanischen Eigenschaften des Verbundes.

Die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Dispergierhilfsmittel konnten keine Verbesserung der Dispergierqualität bzw. der mechanischen Werkstoffeigenschaften erzielen. Die Dispergierqualität scheint vielmehr entscheidend von dem Ausgangszustand der Partikel hinsichtlich ihrer Größe und den jeweiligen Dispergierparametern abhängig zu sein.

Die Untersuchungen zeigen somit, dass der Dispergierprozess einen maßgebenden Einfluss auf die werkstofflichen Eigenschaften von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen besitzt. Entscheidend sind die Zerstörung der Agglomerate und eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix, wobei das Prepolymer während des Dispergierprozesses weder thermisch noch mechanisch geschädigt werden darf.

Die als optimal eingestuften Dispergierparameter wurden zu Grunde gelegt, um Nanopartikel aus Titandioxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid in Epoxidharz zu dispergieren und dadurch hochgefüllte Nanocomposite mit einem Partikelgehalt von 10 Vol.-% zu fertigen. Es konnten Nanoverbundwerkstoffe generiert werden, die über signifikant verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Duroplast verfügen. Im Einzelnen konnten beispielsweise für den Nanoverbundwerkstoff EP/ZrO<sub>2</sub> (VP Zirkonoxid PH) 10 Vol.-% simultane Steigerungen der Festigkeit ( $\cong 24\%$ ), des Moduls ( $\cong 49\%$ ), der Zähigkeit ( $\cong 79\%$ ) und der Härte ( $\cong 20\%$ ) erzielt werden.

Morphologische Untersuchungen lassen die charakteristischen Versagensmechanismen von Nanoverbundwerkstoffen wie beispielsweise Rissumlenkung, Scherfließen, Debonding und Agglomeratbruch erkennen, sowie die im Gegensatz zur unverstärkten Matrix rauhe Bruchfläche, einhergehend mit einer höheren Energieabsorption im Vergleich zur glatten Bruchfläche des ungefüllten Duroplastwerkstoffes. Bei

den mit Titandioxid (Hombitec RM 300) und Zirkoniumdioxid (VP Zirkonoxid PH) gefüllten Nanocompositen konnten Agglomerate festgestellt werden, wohingegen bei der Verwendung von Aluminiumoxid (Aeroxide Alu C) und Titandioxid (Aeroxide P25) in der duroplastischen Matrix anhand der REM-Aufnahmen keine Agglomerate auffindig zu machen waren. Die an EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführten TEM-Aufnahmen konnten die hohe Dispergierqualität bestätigen. Trotz der in dem Nanocomposite EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) verbliebenen Agglomerate ist dieser Werkstoff in der Biege- und Zugfestigkeit mit dem Nanocomposite aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vergleichbar. Als mögliche Ursache könnte eine sehr gute Anbindung zwischen der Matrix und den oberflächenbehandelten Partikeln angeführt werden, die durch Agglomeratbrüche belegt werden kann.

Das entwickelte Dispergiermodell ist in der Lage den Dispergierprozess für agglomerierte, nanoskalige Partikel in Epoxidharz in einer Rührwerkskugelmühle in einer sehr guten Näherung zu beschreiben. Die experimentelle Verifikation des Modells zeigt für beliebige Kombinationen der Betriebsparameter Dispergierdauer, Rührwerksumfangsgeschwindigkeit, Mahlkörperdichte, Mahlkörperdurchmesser und Elastizitätsmodul der Mahlkörper eine hervorragende Übereinstimmung der gemessenen Partikelgrößenverteilung mit der Vorhersage auf der Basis des Modells.

Zukünftige Arbeiten könnten aus verfahrenstechnischer Sicht darauf abzielen weitere Parameter des Dispergierprozesses zu beleuchten. Denkbar ist hierbei die Untersuchung des Einflusses der Rotorgeometrie auf die erzielbaren Partikelgrößen. Hierbei würde sich auch die computergestützte Strömungsmodellierung als nützliches Instrumentarium erweisen, um weitere Erkenntnisse über die genaueren Strömungs- und Beanspruchungsvorgänge im Mahlraum der Rührwerkskugelmühle während des Dispergierprozesses zu erlangen. In werkstoffwissenschaftlicher Hinsicht erscheint die Kombination von Nanopartikeln mit klassischen Verstärkungsstoffen (z.B. Mikropartikeln sowie Carbon- und Glasfasern) oder aber mit weiteren nanoskaligen Funktionswerkstoffen (z.B. Carbon Nanotubes) als viel versprechend.

## 7 Literatur

- [1] Ottersbach, P.; Schmitz, C.; Averdung, J.; Heinrich, L.; Gutsch, A.: Von der Höhlenmalerei zur Schlüsseltechnologie. Chemie in unserer Zeit, Vol. 39 (2005), No. 1, S. 54-59
- [2] Rössler, A.; Skillas, G.; Pratsinis, S. E.: Nanopartikel - Materialien der Zukunft. Chemie in unserer Zeit, Vol. 35 (2001), No. 1, S. 32-41
- [3] Wanner, G.: Mikroskopisch-Botanisches Praktikum. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2004
- [4] Plattner, H.; Hentschel, J.: Zellbiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2006
- [5] Meschede, D.: Optik, Licht und Laser. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008
- [6] Zeitungsartikel: Beton ist der älteste Nanowerkstoff. Die Welt (22. März 2003)
- [7] Blackman, J. A.: Metallic nanoparticles. Elsevier Verlag, Amsterdam, 2009
- [8] Schulenburg, M.: Nanopartikel: Kleine Dinge, große Wirkung. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 2008
- [9] Padeletti, G.; Fermo, P.: How the masters in Umbria, Italy, generated and used nanoparticles in art fabrication during the renaissance period. Applied Physics A, Vol. 76 (2003), No. 4, S. 515-525
- [10] Padovai, S. et al.: Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of Italian renaissance pottery: An EXAFS study. Applied Physics A, Vol. 79 (2004), No. 2, S. 229-233
- [11] Nanotechnologie: Kleine Teile, große Zukunft?. Swiss Reinsurance Company, 2004
- [12] Jopp, K.: Nanotechnologie: Aufbruch ins Reich der Zwerge. Gabler Verlag, Wiesbaden, 2006
- [13] Wautelet, M.: Nanotechnologie. Oldenbourg Verlag, München, 2008

- 
- [14] Capek, I.: Nanocomposite structures and dispersion: Science and nanotechnology - Fundamental principles and colloidal particles. Elsevier Verlag, Amsterdam, 2006
- [15] Rubahn, H.-G.: Nanophysik und Nanotechnologie. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004
- [16] Paschen, H.; Coenen, C.; Fleischer, T.; Grünwald, R.; Oertel, D.; Revermann, C.: Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung. Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [17] Lee, S. M.: International encyclopedia of composites. Vol. 2, Wiley-VCH Verlag, New York, 1990
- [18] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E.: Werkstoffkunde Kunststoffe. 5. Auflage, Hanser Verlag, München, 2002
- [19] Sepeur, S.: Nanotechnologie. Vincentz Network Verlag, Hannover, 2008
- [20] Caseri, W.: Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. Macromolecular Rapid Communications, Vol. 21 (2000), No. 11, S. 705-722
- [21] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.: Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. Polymer Engineering and Science, 53 (2002), No. 2, S. 72-77
- [22] Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Zheng, Y. X.; Zeng, H. M.; Walter, R.; Friedrich, K.: Irradiation graft polymerization on nano-inorganic particles: An effective means to design polymer-based nanocomposites. Journal of Materials Science Letters, Vol. 19 (2000), No. 13, S. 1159-1161
- [23] Fischer, H.: Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications. Materials Science and Engineering C, Vol. 23 (2003), No. 6, S. 763-772



- [24] Singh, R. P.; Zhang, M.; Chan, D.: Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, Vol. 37 (2002), No. 4, S. 781-788
- [25] Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V.: *Nanocomposite science and technology*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [26] Deng, S.; Ye, L.; Friedrich, K.: Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, Vol. 42 (2007), No. 8, S. 2766-2774
- [27] Blackman, B. R. K.; Kinloch, A. J.; Sohn Lee, J.; Taylor, A. C.; Agarwal, R.; Schueneman, G.; Sprenger, S.: The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science*, Vol. 42 (2007), No. 16, S. 7049-7051
- [28] Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T.-W.: *Nanocomposites in context*. *Composites Science and Technology*, Vol. 65 (2005), No. 3-4, S. 491-516
- [29] Zhao, S.; Schadler, L. S.; Hillborg, H.; Auletta, T.: Improvements and mechanisms of fracture and fatigue properties of well-dispersed alumina/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Vol. 68 (2008), No. 14, S. 2976-2982
- [30] Zhang, M.; Singh, P.: Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Letters*, Vol. 58 (2004), No. 3, S. 408-412
- [31] Wetzels, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K.: Epoxy nanocomposites: Fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73 (2006), No. 16, S. 2375-2398
- [32] Karger-Kocsis, J.; Fakirov, S.: *Nano- and micromechanics of polymer blends and composites*. Hanser Verlag, München, 2009
- [33] Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S.: Mechanical behavior of alumina/poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Macromolecules*, Vol. 37 (2004), No. 4, S. 1358-1369

- [34] Ratna, D.: Epoxy composites: Impact resistance and flame retardancy. Smithers Rapra Technology, 2007
- [35] Wetzel, B.: Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln. Technische Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2006
- [36] Nakamura, Y.; Yamaguchi, M.; Okubo, M.; Matsumoto, T.: Effect of particle size on mechanical properties of epoxy resin filled with angular-shaped silica. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 44 (1992), No. 1, S. 151-158
- [37] Nakamura, Y.; Yamaguchi, M.; Okuba, M.; Matsumoto, T.: Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 45 (1992), No. 7, 1281-1289
- [38] Kotsilkova, R.: Thermoset nanocomposites for engineering applications. Smithers Rapra Technology, 2007
- [39] Höfflin, F.: Bruchmechanische Untersuchungen zur Wirkungsweise von Oligo- und Polyetherestern mit Poly(oxytetramethylen)-Segmenten als Zähmodifikatoren von anhydridgehärteten Epoxidharzen. Universität Freiburg, Dissertation, 1995
- [40] Schröder, N.: Strukturbildung und Bruchverhalten von Multiphasen-Epoxidharzen und Hybridkompositen modifiziert mit Oligomethacrylat-Flüssigkautschuken. Universität Freiburg, Dissertation, 1998
- [41] Ratna, D.; Banthia, A.: Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber. *Polymer International*, Vol. 49 (2000), No. 3, S. 281-287
- [42] Tripathi, G.; Srivastava, D.: Effect of carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer concentration on mechanical and morphological features of binary blends of nonglycidyl-type epoxy resins. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26 (2007), No. 4, S. 258-271
- [43] Friedrich, K.; Schlarb, A. K.: Tribology of polymeric nanocomposites. Elsevier Verlag, Amsterdam, 2008

- [44] Wetzel, B.; Rong, M. Z.; Hauptert, F.; Friedrich, K.: Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren durch Nanopartikel. IVW-Kolloquium 2002, Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel (Hrsg.), Kaiserslautern, 2002
- [45] McCook, N. L.; Boesl, B.; Burris, D. L.; Sawyer, W. G.: Epoxy, ZnO, and PTFE nanocomposite: Friction and wear optimization. *Tribology Letters*, Vol. 22 (2006), No. 3, S. 253-257
- [46] Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Yu, S. L.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites. *Wear*, Vol. 253 (2002), No. 9, S. 1086-1093
- [47] Jacobs, O.; Schädel, B.; Cholewa, M.: Verschleißminimierte Nanocomposites auf Epoxidharzbasis. Tribologie-Fachtagung, 27.-29. September 2004, Göttingen
- [48] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, M. Q.: Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composite Science and Technology*, Vol. 63 (2003), No. 14, S. 2055-2067
- [49] Xing, X. S.; Li, R. K. Y.: Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles. *Wear*, Vol. 256 (2004), No. 1-2, S. 21-26
- [50] Shi, G.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Friction and wear of low nanometer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  filled epoxy composites. *Wear*, Vol. 254 (2003), No. 7, S. 784-796
- [51] Friedrich, K.; Fakirov, S.; Zhang, Z.: Polymer composites - From nano- to macro-scale. Springer-Verlag, 2005
- [52] Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Yu, S. L.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Improvement of tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano-inorganic particles. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 287 (2002), No. 2, S. 111-115

- [53] Ji, Q. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Friction and wear of epoxy composites containing surface modified SiC nanoparticles. *Tribology Letters*, Vol. 20 (2005), No. 2, S. 115-123
- [54] Bürkle, G.: Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Gleitlacken zur Kolbenbeschichtung durch den Einsatz von Nanopartikelverbundwerkstoffen. IVW-Kolloquium 2008, Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb (Hrsg.), Kaiserslautern, 2008
- [55] Jacobs, O.; Schädel, B.; Rüdiger, G.: Verschleißverhalten von Nano-SiO<sub>2</sub>-gefülltem Epoxidharz. *Tribologie und Schmierungstechnik*, 2007/1, S. 19-24
- [56] Yuan, J.; Shou, S.; Gu, G.; Wu, L.: Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings. *Journal of Material Science*, Vol. 40 (2005), No. 15, S. 3927-3932
- [57] Kadar, P.; Ebrahimi, M.; Bastani, S.: Study the effect of nano-alumina particles on physical-mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62 (2008), No. 3, S. 321-325
- [58] Gottstein, E.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 2007
- [59] Fehringer, G.: Herstellung von Schichten aus Nanopartikeln über das Dip-Coating-Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und über Elektroschmelzsprühen. Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007
- [60] Hartwig, A.; Pütz, D.; Schartel, B.; Bartholmai, M.; Wendschuh-Josties, M.: Combustion behaviour of epoxide based nanocomposites with ammonium and phosphonium bentonites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 204 (2003), No. 18, S. 2247-2257
- [61] Liu, Y.-L.; Hsu, C.-Y.; Wei, W.-L.; Jeng, R.-J.: Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica. *Polymer*, Vol. 44 (2003), No. 18, S. 5159-5167

- [62] Hussain, M.; Varley, R. J.; Mathys, Z.; Cheng, Y. B.; Simon, G. P.: Effect of organo-phosphorus and nano-clay materials on the thermal and fire performance of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91 (2004), No. 2, S. 1233-1253
- [63] Camino, G.; Tartaglione, G.; Frache, A.; Manfredi, C.; Costa, G.: Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90 (2005), No. 2, S. 354-362
- [64] Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.: Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, Vol. 108 (2008), No. 9, S. 3893-3957
- [65] Chen-Yang, Y. W.; Wang, W. S.; Tang, J. C.; Wu, Y. W.; Chen, H. S.: Novel flame retardant epoxy/clay nanocomposites prepared with a pre-ground phosphorus-containing organoclay. *Journal of Materials Research*, Vol. 23 (2008), No. 6, S. 1618-1630
- [66] Riedel, U.; Mahrholz, T.; Röstermundt, D.; Mosch, J.; Herbeck, L.: Faserverstärkte Nanocomposites - Herstellung, Struktur und Eigenschaften. 7. Internationale AVK-Tagung, 2004, Baden-Baden, Tagungsband S. B 10.1-10.10
- [67] Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Alcock, J. R.: Epoxy based fibre reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 9 (2007), No. 10, S. 835-847
- [68] Zheng, Y.; Ning, R.: Study of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the improved performance of epoxy and fiber composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 24 (2005), No. 3, S. 223-233
- [69] Schadler, L. S.; Brinson, L. C.; Sawyer, W. G.: Polymer nanocomposites: A small part of the story. *Journal of the Minerals*, Vol. 59 (2007), No. 3, S. 53-60
- [70] Jacobs, O.; Jaskulka, R.; Tegethoff, C.; Schlicke, G.; Brand, J.: Optimierung von Gleitpaarungen auf Kunststoffbasis für unterschiedliche Einsatzbedingungen

- gen. 44. Tribologie-Fachtagung, 2003, Göttingen, Tagungsband I, S. 16/1-16/16
- [71] Krupp, H.: Particle adhesion theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 1 (1967), No. 2, S. 111-239
- [72] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Band 1, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [73] Schubert, H.: Grundlagen des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 51 (1979), No. 4, S. 266-277
- [74] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1996
- [75] Israelachvili, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, 1992
- [76] Visser, J.: Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization. *Powder Technology*, Vol. 58 (1989), No. 1, S. 1-10
- [77] Sonnenberg, J. P.; Schmidt, E.: Numerische Berechnung von van-der-Waals-Haftkräften im System Partikel-Wand. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 74 (2002), No. 11, S. 1591-1595
- [78] Sonnenberg, J. P.; Schmidt, E.: Numerical calculation of London-van der Waals adhesion force distributions for different superquadric shaped particles. *Particle and Particle Systems Characterization*, Vol. 22 (2005), No. 1, S. 45-51
- [79] Latscha, P. L.; Klein, H. A.: *Anorganische Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [80] Pahl, M. H.; Wicke, R.: Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern. *Aufbereitungstechnik*, Vol. 29 (1988), No. 7, S. 371-380
- [81] Visser, J.: Particle adhesion and removal: A review. *Particulate Science and Technology*, Vol. 13 (1995), No. 3, S. 169-196

- [82] Zimmermann, I.: Pharmazeutische Technologie. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [83] Bhattacharya, S. N.; Gupta, R. K.; Kamal, M. R.: Polymeric nanocomposites. Hanser Verlag, München, 2007
- [84] Barthel, J. M. G.; Krienke, H.; Kunz, W.: Physical chemistry of electrolyte solutions. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [85] Tabor, D.: Attractive surface forces. In: Colloid dispersions. Royal Society of Chemistry, 1982, S. 23-46
- [86] Bergstrom, L.: Hamaker constants of inorganic materials. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 70 (1997), No. 1, S. 125-169
- [87] Götzinger, M.; Peukert, W.: Disperse forces of particle-surface interactions: Direct AFM measurements and modelling. Powder Technology, Vol. 130 (2003), No. 1-3, S. 102-109
- [88] Hamaker, H. C.: The London - van der Waals attraction between spherical particles. Physika, Vol. 4 (1937), No. 10, S. 1058-1072
- [89] Lifshitz, E. M.: The theory of molecular attractive forces between solids. Soviet Physics JETP, Vol. 2 (1956), S. 73-83
- [90] Elimelech, M.; Gregory, J.; Jia, X.; Williams, R. A.: Particle deposition and aggregation. Cima-Verlag, 1998
- [91] Löffler, F.; Raasch, J.: Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1992
- [92] Somasundaran, P.: Encyclopedia of surface and colloid science. CRC Press, 2006
- [93] Tabor, D.; Winterton, F. R. S.: The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. Proceedings of the Royal Society, Series A, Mathematical and Physical Science, Vol. 312 (1969), No. 1511, S. 435-450

- [94] Prieve, D. C.; Russel, W. B.: Simplified predictions of Hamaker constants from Lifshitz theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 125 (1987), No. 1, S. 1-13
- [95] Bushan, B.: *Handbook of nanotechnology*. Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [96] Rumpf, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 46 (1974), No. 1, S. 1-11
- [97] Yu, A. B.; Feng, C. L.; Zou, R. P.; Yang, R. Y.: On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder Technology*, Vol. 130 (2003), No. 1, S. 70-76
- [98] Polke, R.; Krupp, H.; Rumpf, H.: Einflüsse auf die Adhäsion von Feststoffteilchen. In: *Chemie, physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe*. Hanser Verlag, München, 1973, S. 773-786
- [99] Götzinger, M.; Peukert, W.: Particle adhesion force distributions on rough surfaces. *Langmuir*, Vol. 20 (2004), No. 13, S. 5298-5303
- [100] Schaefer, D. M.; Carpenter, M.; Gady, R.; Reifenberger, R.; Demejo, L. P.; Rimai, D. S.: Surface roughness and its influence on particle adhesion using atomic force techniques. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 9 (1995), No. 8, S. 1049-1065
- [101] Hoffmann, B.; Weyrauch, S.; Kubier, B.: Zur Berechnung von Haftkräften an rauhigkeitsbehafteten Oberflächen. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 74 (2002), No. 12, S. 1722-1726
- [102] Derjaguin, B. V.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion. *Kolloid-Zeitschrift*, Vol. 69 (1934), No. 2, S. 155-164
- [103] Xie, H. Y.: The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. *Powder Technology*, Vol. 94 (1997), No. 2, S. 99-108



- [104] Mei, R.; Klausner, J. F.; Shang, H.; Kallmann, E.: On the improved flowability of cohesive powders by coating with fine particles. *Processing and Handling of Powders and Dusts*, Metals and Materials Society, 1997, S. 225-236
- [105] Ramlakhan, M.; Wu, C. Y.; Watano, S.: Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating; modification of surface properties and optimization of system and operating parameters. *Powder Technology*, Vol. 112 (2000), No. 1, S. 137-148
- [106] Rumpf, H.: Haftung und Festigkeit von Agglomeraten - Vergleich zwischen Modellrechnung und Experiment. *Pharmazeutische Industrie*, Vol. 34 (1972), No. 4, S. 270-280
- [107] Mei, R.; Shang, H.; Klausner, J. F.; Kallmann, E.: A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders. *Kona*, 1997, No. 15, S. 132-140
- [108] Schütz, W.; Schubert, H.: Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die Partikelhaftung. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 52 (1980), No. 5, S. 451-453
- [109] Butt, H. J.; Graf, K.; Kappl, M.: *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [110] Fisher, L. R.; Gamble, R. A.; Middlehurst, J.: The Kelvin equation and the capillary condensation of water. *Nature*, Vol. 290 (1981), No. 5807, S. 575-576
- [111] Skinner, L. M.; Sambles, J. R.: The Kelvin equation - a review. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 3 (1972), No. 3, S. 199-210
- [112] Melrose, J. C.: Applicability of the Kelvin equation to vapour/liquid systems in porous media. *Langmuir*, Vol. 5 (1989), No. 1, S. 290-293
- [113] Lucas, K.: *Thermodynamik*. Springer-Verlag, Berlin, 2005
- [114] Fischer, K. F.: *Taschenbuch der technischen Formeln*. Fachbuchverlag Leipzig, 2004

- [115] Meister, E.: Grundpraktikum Physikalische Chemie. vdf Hochschulverlag, Zürich, 2006
- [116] Luckas, M.; Krissmann, J.: Thermodynamik der Elektrolytlösungen. Springer-Verlag, Berlin, 2008
- [117] Kohonen, M. M.; Maeda, N.; Christenson, H. K.: Kinetics of capillary condensation in a nanoscale pore. *Physical Review Letters*, Vol. 82 (1999), No. 23, S. 4667-4670
- [118] Fisher, L. R.; Israelachvili, J. N.: Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 80 (1981), No. 2, S. 528-541
- [119] Adamson, A. W.; Gast, A. P.: *Physical chemistry of surfaces*. Wiley-Interscience, New York, 1997
- [120] Christenson, H. K.: Adhesion between surfaces in undersaturated vapors - a reexamination of the influence of meniscus curvature and surface forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 121 (1988), No. 1, S. 170-178
- [121] Curry, J. E.; Christenson, H. K.: Adsorption, wetting, and capillary condensation of nonpolar fluids in mica slits. *Langmuir*, Vol. 12 (1996), No. 23, S. 5729-5735
- [122] Cross, N. L.; Picknett, R. G.: The effect of capillary liquid on the force of adhesion between spherical solid particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 26 (1968), No. 2, S. 247-249
- [123] Charlaix, E.; Crassous, J.: Adhesion forces between wetted solid surfaces. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122 (2005), No. 18, S. 184701.1-184701.9
- [124] Schubert, H.: Capillary forces - modeling and application in particulate technology. *Powder Technology*, Vol. 37 (1984), No. 1, S. 105-116

- [125] Zimmermann, I.; Eber, M.; Meyer, K.: Nanomaterials as flow regulators in dry powders. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Vol. 218 (2004), No. 1, S. 51-102
- [126] Fuji, M.; Machida, K.; Takei, T.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.: Effect of wettability on adhesion force between silica particles evaluated by atomic force microscopy measurement as a function of relative humidity. *Langmuir*, Vol. 15 (1999), No. 13, S. 4584-4589
- [127] Dubbel, H.; Grote, K. H.; Feldhusen, J.: *Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [128] Horn, R. H.; Smith, D. T.: Contact electrification and adhesion between dissimilar materials. *Science*, Vol. 256 (1992), No. 5055, S. 362-364
- [129] Novikov, S.; Timoshcnkov, S.: Long-range electrostatic forces on the surface of alumium oxide and silica oxide. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 105 (2003), No. 1, S. 341-353
- [130] Ren, J.; Lu, S.; Shen, J.; Yu, C.: Electrostatic dispersion of fine particles in the air. *Powder Technology*, Vol. 120 (2001), No. 3, S. 187-193
- [131] Pietschmann, J.: *Industrielle Pulverbeschichtung*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2004
- [132] Pfeifer, H.; Schmiedel, H.; Stannarius, R.: *Kompaktkurs Physik*. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004
- [133] Gerthsen, C.; Vogel, H.: *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [134] Degussa: *Hochdisperse Metalloxide nach dem Aerosil-Verfahren*. Nr. 56, 1998
- [135] Kröll, K.; Kast, W.: *Trocknungstechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [136] Heidenreich, S.; Büttner, H.; Ebert, F.: Aerosile und ihre technische Bedeutung. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 75 (2003), No. 12, S. 1787-1809

- [137] Jiang, W.; Yatsui, K.: Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis. *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 26 (1998), No. 5, S. 1498-1501
- [138] Johnston, G. P.; Muenchhausen, R.; Smith, D. M.; Fahrenholtz, W.; Foltyn, S.: Reactive laser ablation synthesis of nanosize alumina powder. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 75 (1992), No. 12, S. 3293-3298
- [139] Degussa: Schriftenreihe: Grundlagen von Aerosil. Nr. 11, 1998
- [140] Krinke, T. J.: Nanopartikel aus der Gasphase: Depositionsmechanismen und strukturierte Anordnung. Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation, 2001
- [141] Janzen, C.: Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Gasphase. Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation, 2002
- [142] Stappert, S.: FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus. Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation, 2003
- [143] Gießen, B.: Modellierung und Simulation der Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase. Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2005
- [144] Kowalik, A.: Modellierung und Simulation der Synthese von Eisen-Nanopartikeln in Gasphasenreaktoren. Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2007
- [145] Grass, R. N.: Chemical aerosol engineering in flames: From oxides to salts and metal nanoparticles. Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Dissertation, 2007
- [146] Guo, Z.; Pereira, T.; Choi, O.; Wang, Y.; Hahn, H. T.: Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16 (2006), No. 27, S. 2800-2808

- [147] Mohan, T. P.; Kumar, M. R.; Velmurugan, R.: Thermal, mechanical and vibration characteristics of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Vol. 41 (2006), No. 18, S. 5915-5925
- [148] Velmurugan, R.; Mohan, T. P.: Room temperature processing of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Vol. 39 (2004), No. 24, S. 7333-7339
- [149] Ha, S. R.; Rhee, K. Y.: Effect of surface-modification of clay using 3-aminopropyltriethoxysilane on the wear behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 322 (2008), No. 1, S. 1-5
- [150] Miller, S. G.: Effects of nanoparticle and matrix interface on nanocomposite properties. University of Akron, Ph.D. Thesis, 2008
- [151] Rýznarová, B.; Zelenka, J.; Lednický, F.; Baldrian, J.: Epoxy-clay nanocomposites: Influence of the clay surface modification on structure. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109 (2008), No. 3, S. 1492-1497
- [152] Raab, C.; Simkó, M.; Fiedeler, U.; Nentwich, M.; Gzásó, A.: Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. *NanoTrust-Dossiers*, No. 6, 2008
- [153] Bittmann, B.: Ultraschalldispersion von anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz und Charakterisierung der resultierenden Werkstoffe. Technische Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2008
- [154] Lekakou, L. et al.: Processability studies of silica-thermoset polymer matrix nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48 (2008), No. 2, S. 216-222
- [155] Rumpf, H.: Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 42 (1970), No. 8, S. 538-540

- [156] Smith, W. O.; Foote, P. D.; Busang, P. F.: Packing of homogeneous spheres. *Physical Review*, Vol. 34 (1929), No. 9, S. 1271-1274
- [157] Polke, R.; Herrmann, W.; Sommer, K.: Charakterisierung von Agglomeraten. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 51 (1979), No. 4, S. 283-288
- [158] Ripperger, S.; Babick, F.: Grundlagen der Verfahrenstechnik. Technische Universität Kaiserslautern, Vorlesungsskript, 2006
- [159] Rumpf, H.: Mechanische Verfahrenstechnik. Hanser Verlag, München, 1975
- [160] Parfitt, G. D.: Dispersion of powders in liquids. Elsevier Verlag, Amsterdam, 1969
- [161] Pohl, M.; Hogeckamp, S.; Hoffmann, N. Q.; Schuchmann, H. P.: Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 76 (2004), No. 4, S. 392-396
- [162] Dean, K.; Krstina, J.; Tian, W.; Varley, J. J.: Effect of ultrasonic dispersion methods on thermal and mechanical properties of organoclay epoxy nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 292 (2007), No. 4, S. 415-427
- [163] Chatterjee, A.; Islam, M. S.: Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposite. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 487 (2008), No. 2, S. 574-585
- [164] Sato, K.; Li, J.-G.; Kamiya, H.; Ishigaki, T.: Ultrasonic dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91 (2008), No. 8, S. 2481-2487
- [165] Niedballa, S.: Dispergierung von feinen Partikelfractionen in Gasströmungen: Einfluss von Dispergierbeanspruchung und oberflächenmodifizierenden Zusätzen. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 1999

- [166] Yasmin, A.; Luo, J. J.; Abot, J. L.; Daniel, I. M.: Mechanical and thermal behaviour of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Vol. 66 (2006), No. 14, S. 2415-2422
- [167] Gupta, N.; Lin, T. C.; Shapiro, M.: Clay-epoxy nanocomposites: Processing and properties. *Journal of the Minerals*, Vol. 59 (2007), No. 3, S. 61-65
- [168] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Köpke, U.; Fiedler, B.; Schulte, K.: Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, Vol. 64 (2004), No. 15, S. 2363-2371
- [169] Thostenson, E. T.; Ziaee, S.; Chou, T.-W.: Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Vol. 69 (2009), No. 6, S. 801-804
- [170] Weit, H.: Betriebsverhalten und Maßstabsvergrößerung von Rührwerkskugelmöhlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1987
- [171] Stender, H.-H.: Einfluss von Größe und Bauart auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2002
- [172] Rumpf, H.: Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 31 (1959), No. 5, S. 323-337
- [173] Rumpf, H.: Die Einzelkornbeanspruchung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 37 (1965), No. 3, S. 187-202
- [174] Schubert, H.: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Band 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [175] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Vincentz Network Verlag, Hannover, 2000
- [176] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Band 2, Springer-Verlag, Berlin, 1993

- [177] Reichert, H.: Desagglomeration organischer Farbpigmente in Scherströmungen hochzäher Flüssigkeiten. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 45 (1973), No. 6, S. 391-395
- [178] Meichsner, G.; Mezger, T.; Schröder, J.: Lackeigenschaften messen und steuern. Vincentz Network Verlag, Hannover, 2003
- [179] Wilke, H.-P.; Weber, C.; Fries, T.: Rührtechnik - Verfahrenstechnische und apparative Grundlagen. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1988
- [180] Wittig, A.: Simulation und Messung der Strömungs-, Scher- und Dehnfelder in Dissolver-Rührwerken. Universität Paderborn, Dissertation, 2003
- [181] Raasch, J.: Beanspruchung und Verhalten suspendierter Feststoffteilchen in Scherströmungen hoher Zähigkeit. Technische Hochschule Karlsruhe, Dissertation, 1961
- [182] Krekel, J.: Herstellung und Messung von Scherströmungen mit extrem großer Schubspannung und ihr Einfluss auf die Zerkleinerung von Agglomeraten. Technische Hochschule Karlsruhe, Dissertation, 1964
- [183] Grossmann, H.: Betriebszustände beim Dispergieren nicht mischbarer Flüssigkeiten. Technische Universität München, Dissertation, 1982
- [184] Khalili, A.: Berechnung von Strömungen zwischen rotierenden Scheiben in einem geschlossenen Behälter. Universität Bremen, Dissertation, 1991
- [185] Urban, K.; Wagner, G.; Schaffner, D.; Ulrich, J.: Dispergierscheiben, die bessere Alternative zum Hochdruck beim Emulgieren?. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 78 (2006), No. 8, S. 1069-1077
- [186] DIN 28131, Deutsche Norm, Beuth Verlag, Berlin, 1992
- [187] BASF: Dissolverdispergierung von Pigmenten. Technische Information, 2005
- [188] VMA-Getzmann: <http://www.vma-getzmann.de>, 2005



- [189] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J.: BASF Handbuch Lackiertechnik. Vincentz Network Verlag, Hannover, 2002
- [190] Pahl, M. H.: Zerkleinerungstechnik. Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1991
- [191] Stehr, N.: Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1982
- [192] Kwade, A.: Autogenzerkleinerung von Kalkstein in Rührwerksmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1996
- [193] Breitung-Faes, S.; Kwade, A.: Einsatz unterschiedlicher Rührwerkskugelmühlen für die Erzeugung von Nanopartikeln. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 79 (2007), No. 3, S. 241-248
- [194] Thiel, J.-P.: Energiebedarf und Durchsatzverhalten der Kohlenasszerkleinerung in einer Rührwerkskugelmühle. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1992
- [195] Joost, B.: Zerkleinerung von Schmelzkorund und Mahlkörperverschleiß in Rührwerkskugelmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1995
- [196] Bunge, F.: Mechanischer Zellaufschluss in Rührwerkskugelmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1992
- [197] Winkler, J.: Nanopigmente Dispergieren: Warum die Zerteilung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen feinste Mahlperlen erfordert. Farbe und Lack, Nr. 2, 2006, S. 35-39
- [198] Mende, S.; Stenger, F.; Peukert, W.; Schwedes, J.: Production of submicron particles by wet comminution in stirred media mills. Journal of Material Science, Vol. 39 (2004), No. 16-17, S. 5223-5226
- [199] Blecher, L.: Strömungsvorgänge in Rührwerksmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1993

- [200] Becker, M.: Zerkleinerung keramischer Rohstoffe und Simulation der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 1999
- [201] Theuerkauf, J.: Numerische und experimentelle Untersuchungen von Fluid- und Mahlkörperbewegungen in Rührwerkskugelmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2000
- [202] Theuerkauf, J.; Schwedes, J.: Investigation of motion in stirred bead mills. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 23 (2000), No. 3, S. 203-209
- [203] Stenger, F.: Grenzflächeneffekte bei der Nanozerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2004
- [204] Winkler, J.: Dispergieren von Pigmenten in Polymerlösungen und Lacken in einer Stiftscheiben-Rührwerkskugelmühle. Universität Stuttgart, Dissertation, 1983
- [205] Winkler, J.: Beschreibung des Dispergierprozesses durch eine Wahrscheinlichkeitsgleichung. XIX. Fatipec Kongress, 1988, Kongressbuch S. 289-306
- [206] Ritter, F.: Prüfung einer Dispergiergleichung. Universität Stuttgart, Dissertation, 1988
- [207] Mende, S.: Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2004
- [208] Sommer, M.: Mechanical production of nanoparticles in stirred media mills. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2006
- [209] Reinsch, E.: Der Einfluss von Zusatzstoffen auf die nasse Feinstmahlung in Rührwerksmühlen. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2003
- [210] Schär, S.: Nassvermahlung und Dispergierung im nanoskaligen Bereich mit Rührwerkskugelmühlen. Coating, 1 (2005), S. 18-21

- [211] Voronov, A.; Kohut, A.; Synytska, A.; Peukert, W.: Mechanochemical modification of silica with poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) by grinding in a stirred media mill. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104 (2007), No. 6, S. 3708-3714
- [212] Pohl, M.: Benetzen und Dispergieren nativer und gezielt agglomerierter pyrogener oxidischer Partikel. Universität Karlsruhe, Dissertation, 2005
- [213] Eskin, D.; Zhupanska, O.; Hamey, R.; Moudgil, B.; Scarlett, B.: Microhydrodynamic analysis of nanogrinding in stirred media mills. *AIChE Journal*, Vol. 51 (2005), No. 5, S. 1346-1358
- [214] Mende, G.: Das Einfangen von Mahlgutpartikeln durch Mahlkugeln. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2005
- [215] Ellis, B.: Chemistry and technology of epoxy resins. Chapman and Hall, London, 1993
- [216] Drzal, L. T.: The interface in epoxy composites. *Advances in Polymer Science*, Vol. 75 (1986), S. 1-32
- [217] Goodman, S. H.: Handbook of thermoset plastics. William Andrew Publishing, 1998
- [218] Gnauck, B.; Fründt, P.: Einstieg in die Kunststoffchemie. Hanser Verlag, München, 1991
- [219] VanLandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W.: Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71 (1999), No. 5, S. 699-712
- [220] Saechtling, H.: Kunststoff-Taschenbuch. Hanser Verlag, München, 1995
- [221] Ehrenstein, G. W.: Polymerwerkstoffe: Struktur, Eigenschaften, Anwendung. Hanser Verlag, München, 1999
- [222] Ehrenstein, G. W.; Bittmann, E.: Duroplaste: Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften. Hanser Verlag, München, 1997

- 
- [223] Hellerich, W.; Harsch, G.; Haenle, S.: Werkstoff-Führer Kunststoffe. Hanser Verlag, München, 2004
- [224] Kaiser, W.: Kunststoffchemie für Ingenieure. Hanser Verlag, München, 2007
- [225] Leuna-Harze: Datenblatt: Epilox A 19-03. April 2003
- [226] Sedláček, B.; Kahovec, J.: Crosslinked Epoxies. Walter de Gruyter Verlag, 1987
- [227] Huntsman: Datenblatt HY 2954. November 2003
- [228] Diebold, U.: The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, Vol. 48, 2003
- [229] Gobrecht, J.: Werkstofftechnik: Metalle. Oldenbourg Verlag, München, 2006
- [230] Menning, G.; Lake, M.: Verschleißminimierung in der Kunststoffverarbeitung: Phänomene und Schutzmaßnahmen. Hanser Verlag, München, 2008
- [231] Horiba Instruments: Refractive Index Tables. Januar 2006
- [232] Sachtleben: Produktinformation Hombitec RM 300
- [233] Persönliche Mitteilung des Herstellers bezüglich Hombitec RM 300
- [234] Degussa: Produktinformation Aeroxide P 25
- [235] Degussa: Produktinformation Aeroxide Alu C
- [236] Degussa: Technical Bulletin: Fine Particles. Nr. 11
- [237] Persönliche Mitteilung des Herstellers bezüglich VP Zirkonoxid PH
- [238] Winkler, J.: Titandioxid. Vincentz Network Verlag, Hannover, 2003
- [239] Vormberg, R.: Vom Pigment zum Tausendsassa. Elements-Newsletter, Degussa, No. 9 (2004), S. 21-23

- [240] Phillips, J.: Die Verwendung von Titanweiß in der Retusche. Zeitschrift für Kunststofftechnologie und Konservierung, Nr. 1 (2002), S. 193-214
- [241] Müller, A.: Einfärben von Kunststoffen. Hanser Verlag, München, 2002
- [242] Forschungsverbund NanoCare: <http://www.nanopartikel.info>, 2009
- [243] Kollenberg, W.: Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik. Vulkan-Verlag, Essen, 2004
- [244] Salmang, H.; Scholze, H.: Keramik. Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [245] Wintermantel, E.: Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren. Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [246] Gutsch, A.; Averdung, J.; Mühlenweg, H.: Von der technischen Entwicklung zum erfolgreichen nanotechnologischen Produkt. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 77 (2005), No. 9, S. 1377-1392
- [247] Gellermann, C.; Ballweg, T.; Wolter, H.: Herstellung von funktionalisierten oxidischen Nano- und Mikropartikeln und deren Verwendung. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 79 (2007), No. 3, S. 233-240
- [248] VMA-Getzmann: Innovative Dispergiersysteme für Labor und Technikum. Katalog, 2007
- [249] Sigmund Lindner: Datenblatt: SiLibeads Typ ZY
- [250] Ji, Q. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites. Journal of Materials Science, Vol. 39 (2004), No. 21, S. 6487-6493
- [251] Ng, H.; Manas-Zloczower, I.: Chemorheology of unfilled and filled epoxy resins. Polymer Engineering and Science, Vol. 33 (1993), No. 4, S. 211-216
- [252] VMA-Getzmann: Handbuch: Dispermat SL-C 12

- [253] Kwade, A.: A stressing model for the description and optimization of grinding processes. *Chemical Engineering and Technology*, Vol. 26 (2003), No. 2, S. 199-205
- [254] Microtrac: Operation and Maintenance Manual: Nanotracer Particle Size Analyzer NPA 250. November 2003
- [255] Arndt, K.-F.; Müller, G.: *Polymercharakterisierung*. Hanser Verlag, München, 1996
- [256] Pecora, R.: *Dynamic light scattering*. Kluwer Academic Publisher, London, 2003
- [257] Herold, M.: *Herstellung und Charakterisierung von Polymernanopartikeln mit Aktivester-Oberfläche*. Universität Stuttgart, Dissertation, 2004
- [258] Haarer, D.; Spiess, H. W.: *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1995
- [259] Dörfler, H. D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [260] Schramm, G.: *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. 2. Auflage, Haake Verlag, Karlsruhe, 2000
- [261] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997
- [262] Mezger, T.: *Das Rheologie-Handbuch*. 2. Auflage, Vincentz Network Verlag, Hannover, 2006
- [263] Schmiedel, H.: *Handbuch der Kunststoffprüfung*. Hanser Verlag, München, 1992
- [264] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. Hanser Verlag, München, 2005
- [265] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser Verlag, München, 1998

- [266] Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.: Polymer microscopy. Kluwer Academic Publisher, London, 1996
- [267] Reimer, L.: Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [268] Williams, D. B.; Carter, C. B.: Transmission electron microscopy. Plenum Press, New York, 1996
- [269] Fultz, B.; Howe, J. M.: Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [270] Reimer, L.; Kohl, H.: Transmission electron microscopy: Physics of image formation. Springer-Verlag, Berlin, 2008
- [271] Fries Research and Technology: Handbuch: Der MicroProf. 14.10.2007
- [272] Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H.: Comprehensive chemical kinetics: Degradation of polymers. Volume 14, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1977
- [273] Peacock, A. J.; Calhoun, A.: Polymer chemistry. Hanser Verlag, München, 2006
- [274] Ebewele, R. O.: Polymer science and technology. CRC Press, 2000
- [275] Åström, B. T.: Manufacturing of polymer composites. CRC Press, 1997
- [276] Gowarikar, V. R.; Vishvanathan, N. V.; Sreedhar, J.: Polymer science. New Age Publications, 1987
- [277] Cheremisinoff, N. P.; Ferrante, F.; Ferrante, L.: Handbook of applied polymer processing technology. Marcel Dekker Inc., New York, 1996
- [278] Mitchell, B. S.: An Introduction to materials engineering and science. John Wiley and Sons, 2003
- [279] Allen, N. S.; Edge, M.: Fundamentals of polymer degradation and stabilization. Springer-Verlag, Berlin, 1992

- [280] Schwister, K.: Taschenbuch der Verfahrenstechnik. Hanser Verlag, München, 2007
- [281] Friedrich, K.; Schlarb, A. K.: Einführung in die Verbundwerkstoffe (Composites). Technische Universität Kaiserslautern, Vorlesungsskript, 2005
- [282] Ehrenstein, G. W.: Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. Hanser Verlag, München, 2006
- [283] Augustin, W.; Schwedes, J.: Geschichte der Verfahrenstechnik an der technischen Universität Braunschweig. Olms Verlag, Hildesheim, 2001
- [284] Hirschberg, H. G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [285] Engels, K.: Die Dispergierverfahren in der Lack- und Farbindustrie unter besonderer Berücksichtigung der schnelllaufenden Rührwerksmühlen. Farbe und Lack, Vol. 71 (1965), No. 5-6, S. 375-385 (Teil 1) und S. 464-472 (Teil 2)
- [286] Kwade, A.; Blecher, L.; Schwedes, J.: Beanspruchungsintensität und Bewegung der Mahlkörper in Rührwerksmühlen. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 69 (1997), No. 6, S. 836-839
- [287] Bergmann, L.; et al.: Lehrbuch der Experimentalphysik: Mechanik, Relativität, Wärme. Band 1, 11. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1998
- [288] Brostow, W.; Chonkaew, W.; Mirshams, R.; Srivastava, A.: Characterization of grooves in scratch resistance testing. Polymer Engineering and Science, Vol. 48 (2008), No. 10, S. 2060-2065
- [289] Subbash, G.; Marszalek, M. A.; Mati, S.: Sensitivity of scratch resistance to grinding-induced damage anisotropy in silicon nitride. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89 (2006), No. 8, S. 2528-2536
- [290] Ng, C. B.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W.: Synthesis and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites. Nanostructured Materials, Vol. 12 (1999), No. 1, S. 507-510



- 
- [291] Grellmann, W.; Seidler, S.: Deformation and fracture behaviour of polymers. Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [292] Shi, Q.; Wang, L.; Yu, H.; Jiang, S.; Zhao, Z.; Dong, X.: A novel epoxy resin/CaCO<sub>3</sub> nanocomposite and its mechanism of toughness improvement. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 291 (2006), No. 1, S. 53-58
- [293] Li, L.; Zou, H.; Shao, L.; Wang, G.; Chen, J.: Study on mechanical property of epoxy composite filled with nano-sized calcium carbonate particles. *Journal of Materials Science*, Vol. 40 (2005), No. 5, S. 1297-1299
- [294] Bronstein, I. N.: Taschenbuch der Mathematik. 4. Auflage, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt, 1999

## Eigene Veröffentlichungen

- [1] Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Zähigkeitsverbesserung von Epoxydharz durch keramische Nanopartikel. Vortrag bei nano.tage (Nanotechnologie: Verstehen und Erleben), 3.-4. Mai 2006, München
- [2] Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Herstellung und mechanische Eigenschaften von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen. Vortrag beim Junior-DGM-Tag, 7. Juni 2006, Berlin
- [3] Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Mechanische und tribologische Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>-nanopartikelverstärktem Epoxidharz. Vortrag bei Tribologie Fachtagung, 25.-27. September 2006, Göttingen
- [4] Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Einfluss des Dispergierprozesses auf die mechanischen Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen. Vortrag bei der Polymerwerkstoffe, 27.-29. September 2006, Halle, Tagungsband S. 85
- [5] Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Herstellung und mechanische Eigenschaften duroplastbasierter Nanocomposite. Poster beim IVW-Kolloquium, 14.-15. November 2006, Kaiserslautern
- [6] Gebhard, Andreas; Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Nano particle reinforced polymeric composites for tribological applications in the automotive industry. Viennano '07, 14.-16. März 2007, Wien
- [7] Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: TiO<sub>2</sub>- and BaSO<sub>4</sub>-nanomodified thermosetting materials with increased abrasive wear resistance. SAMPE Europe, 28th International Conference and Forum, 2.-4. April 2007, Paris, Conference Transcript S. 320-325

- [8] Englert, Markus; Knör, Nicole; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Nanoparticle reinforced polymers for extreme mechanical and tribological loadings. Vortrag beim 1. Thüringer Kunststoff-Tag, 9. Mai 2007, Rudolstadt
- [9] Grothe, Sonja; Fritzen, Petra; Hauptert, Frank; Bittmann, Birgit; Englert, Markus: Using nanoscaled particle to reinforce epoxy resins. JEC Composites Magazine, Mai 2007, No. 32, S. 71-74
- [10] Schutzrecht DE 10 2007 040 638 A1 (24.04.2008). Grothe, Sonja; Fritzen, Petra; Winkler, Jochen; Rohe, Bernd; Englert, Markus; Hauptert, Frank; Knör, Nicole; Pr.: 10 2006 039 856.4 25.08.2006
- [11] Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Ein Modell zur Simulation der Dispergierung von Nanopartikeln in Epoxidharz mittels Rührwerkskugelmühlen. Poster beim IVW-Kolloquium, 16.-17. September 2008, Kaiserslautern
- [12] Bittmann, Birgit; Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Influence of the insertion of TiO<sub>2</sub>-nanoparticles in epoxy resins on the curing behavior and the resulting mechanical properties. Journal of Advanced Materials, Vol. 41 (2009), No. 2, S. 20-27
- [13] Englert, Markus; Rasheva, Zdravka; Burkhart, Thomas; Bürkle, Gunter; Janke, Matthias: Innovative composites: High-performance coatings for tribologically optimized pistons. Poster für Wing-Konferenz, 1.-3. April 2009, Ulm
- [14] Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Steuerung der Leistungsfähigkeit von Epoxidharzen durch Additivierung mit Nanopartikeln mittels mechanischer Dispergierprozesse. Vortrag bei dem 5. internationalen Fachkongress für Composites: Composites in Automotive and Aerospace, 14.-15. Oktober 2009, München

## **Studien- und Diplomarbeiten**

- [1] Wang, D.: Dispergierung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelagglomeraten in Epoxidharz mit Hilfe einer Tauchmühle. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2007
  
- [2] De la Fuente Sanz, G.: Influence of the dispersion process of a horizontal bead mill on the mechanical properties of an epoxy/TiO<sub>2</sub>-nanocomposite. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2007

## Anhang

### A.1 Partikelgrößenverteilungen von EP/TiO<sub>2</sub> bei der Dispergierung mit der vertikalen Rührwerksugelmühle

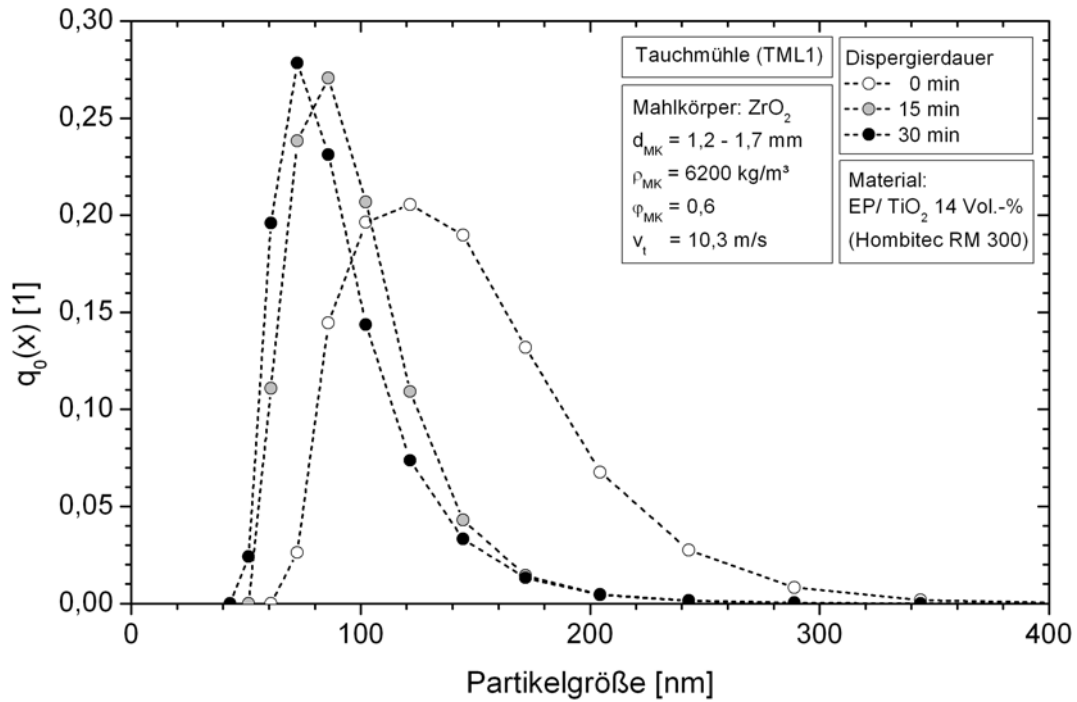


Bild 7.1: Verteilungsdichte der Partikelgrößen von TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) in Epoxidharz bei der Dispergierung mit Hilfe der Tauchmühle

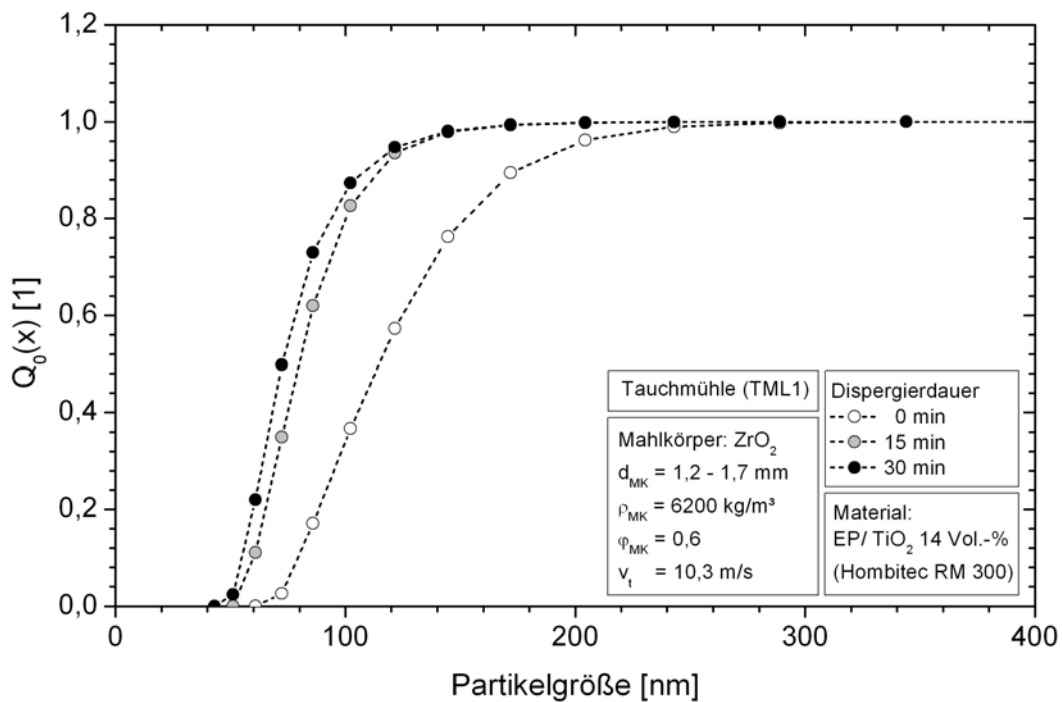


Bild 7.2: Summenverteilung der Partikelgrößen von TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) in Epoxidharz bei der Dispergierung mit Hilfe der Tauchmühle

## A.2 Mechanische Eigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> bei der Dispergierung mit der vertikalen Rührwerkskugelmühle

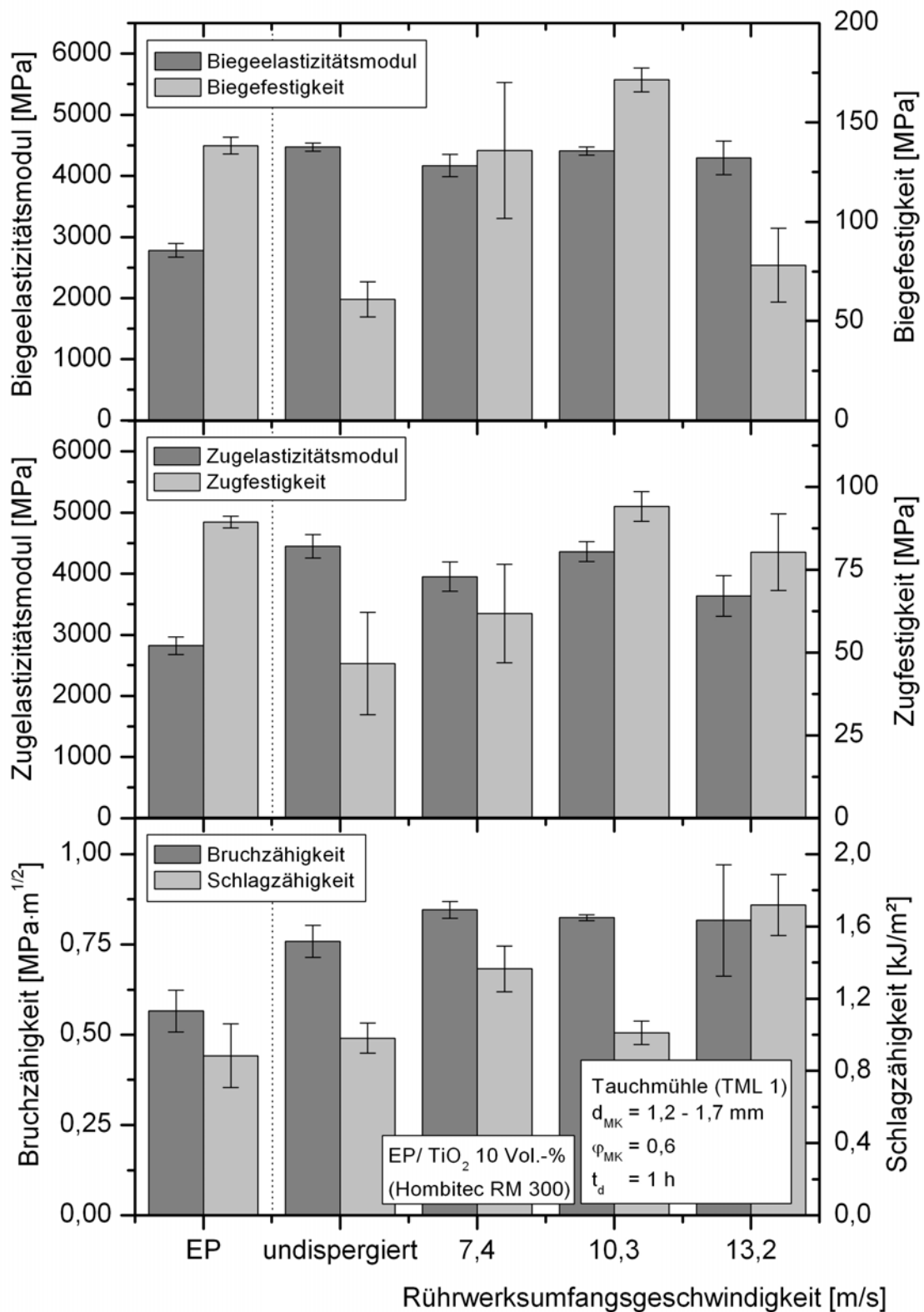


Bild 7.3: Übersicht der mechanischen Eigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der Tauchmühle unter Variation der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit

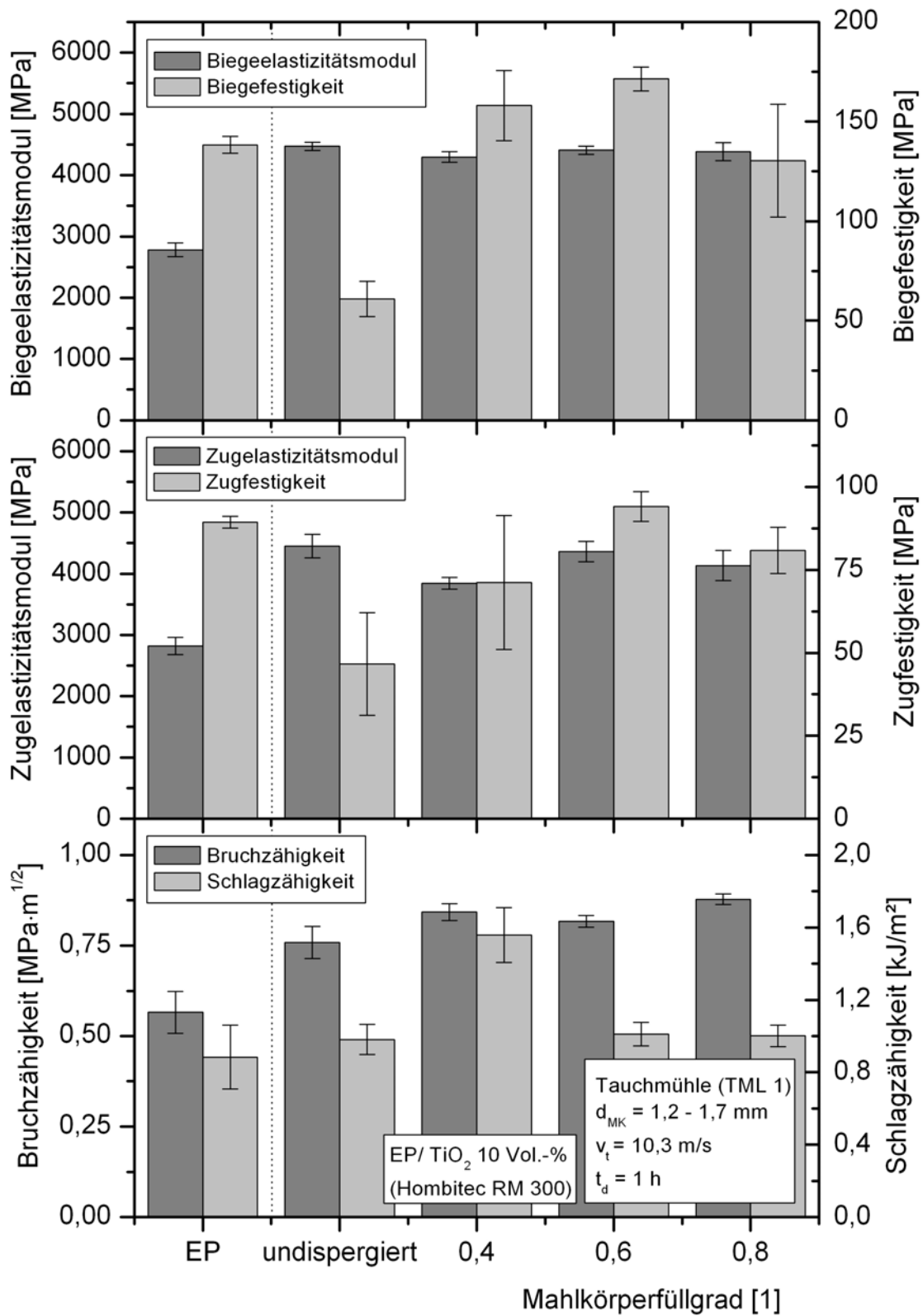


Bild 7.4: Übersicht der mechanischen Eigenschaften von EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-% bei der Dispergierung mit der Tauchmühle unter Variation des Mahlkörperfüllgrades

### A.3 REM-Aufnahmen von Bruchflächen hochgefüllter Nanoverbundwerkstoffe aus Abschnitt 4.5.4

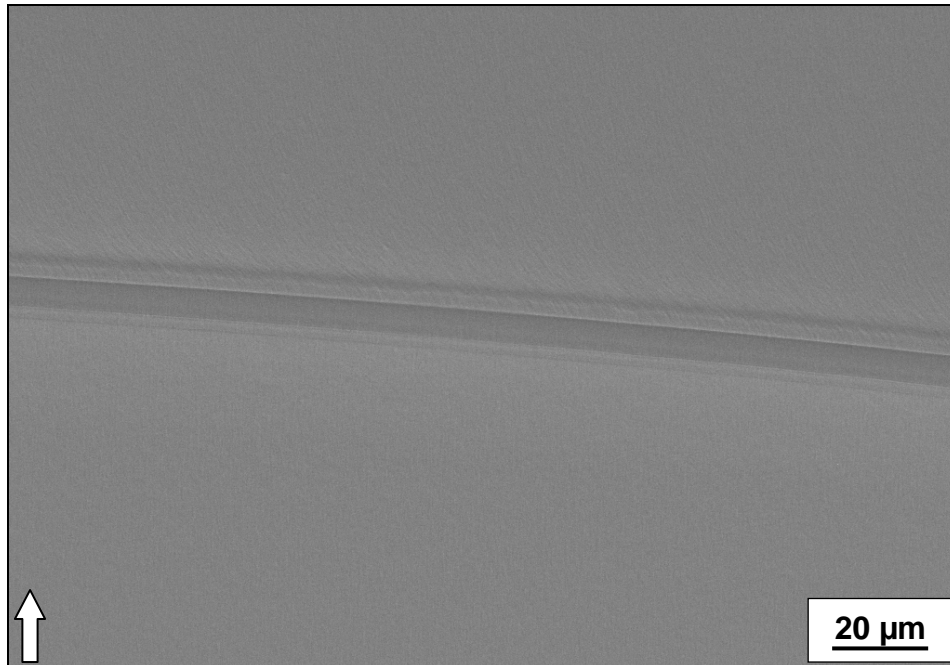


Bild 7.5: Glatte Bruchfläche des unverstärkten Duroplastwerkstoffes

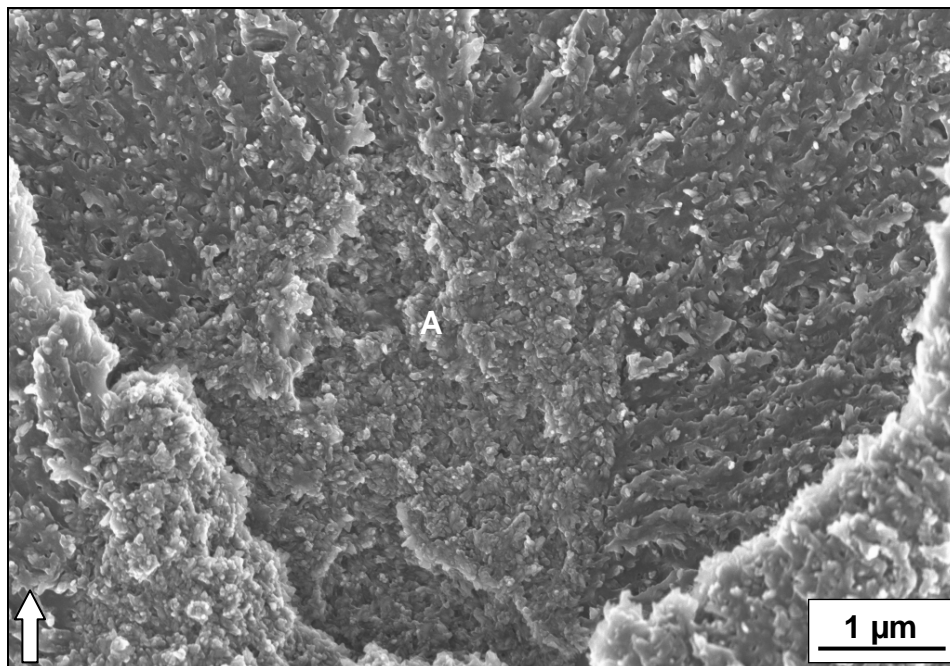


Bild 7.6: Agglomeratbruch in der Bruchfläche des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> (Hombitec RM 300) 10 Vol.-%



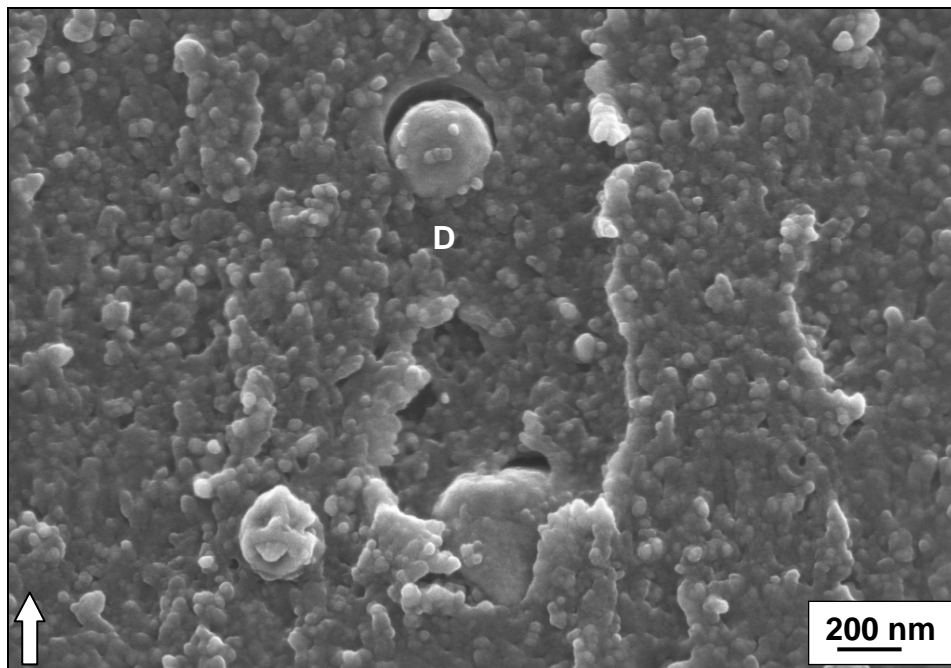


Bild 7.7: Schalenbruch (Debonding) im Nanoverbundwerkstoff EP/ZrO<sub>2</sub> (VP Zirkonoxid PH) 10 Vol.-%

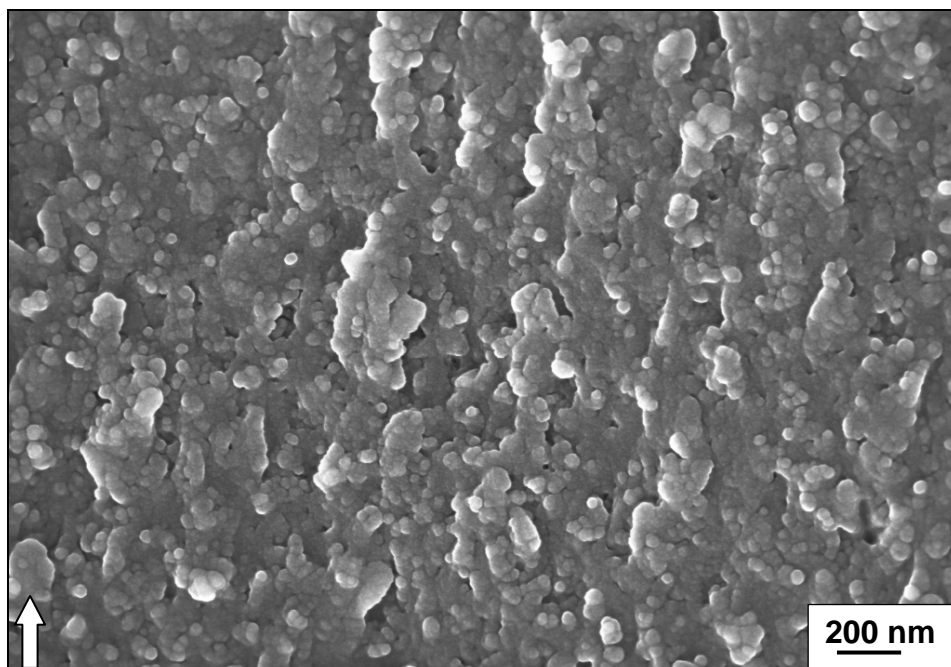


Bild 7.8: Agglomeratfreie Bruchfläche des Nanoverbundwerkstoffes EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aeroxide Alu C) 10 Vol.-%

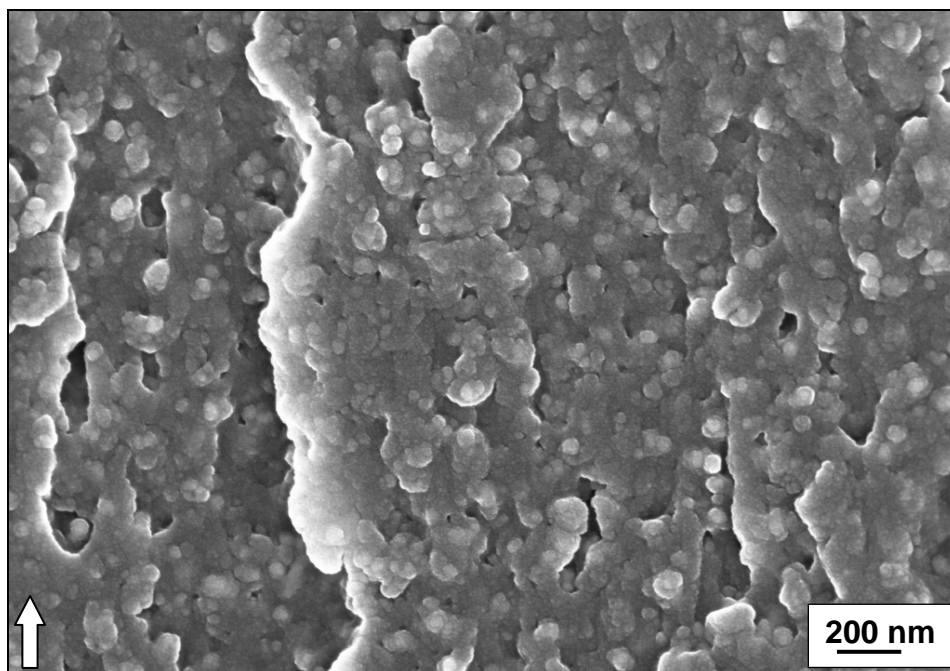


Bild 7.9: Agglomeratfreie Bruchfläche des Nanoverbundwerkstoffes EP/TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P 25) 10 Vol.-%

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Markus Englert  
Geburtsdatum, -ort: 22.08.1978, Homburg  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Berufliche Tätigkeit

Seit 01/2005 Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Technische Universität  
Kaiserslautern:  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der BMBF-geförderten Nano-  
Nachwuchsforschergruppe: „Nanopartikelverstärkte polymere  
Hochleistungskunststoffe: Technische Leistungsfähigkeit und  
wirtschaftliche Herstellverfahren“

01/2009 – 02/2009 Shonan Institute of Technology, Japan:  
DAAD-geförderter Forschungsaufenthalt: Untersuchungen zum  
Dämpfungsverhalten und zur elektrischen Leitfähigkeit von du-  
roplastbasierten Verbundwerkstoffen

### Ausbildung

08/1985 – 06/1989 Grundschule, Homburg-Beeden

08/1989 – 06/1998 Saarpfalz-Gymnasium, Homburg

10/1999 – 08/2004 Technische Universität Kaiserslautern:  
Studium des Bauingenieurwesens mit den Schwerpunkten:  
Baustatik, Integrierte Hochbautechnik, Baubetrieb und Baupro-  
duktion  
Diplomarbeit: „Bestimmung der thermischen Eigenschaften von  
Bauprodukten unter instationären Randbedingungen“

### Zivildienst

09/1998 – 10/1999 Seniorenheim „Vor den Unikliniken“, Homburg

### Praktika

07/2000 – 08/2000 Hochbaupraktikum, Albert Bau GmbH, Neunkirchen  
03/2001 – 04/2001 Stahlbaupraktikum, Friatec AG, St. Ingbert  
09/2004 – 12/2004 Praktikum im Bereich der Qualitätssicherung und der techni-  
schen Dokumentation, Friatec AG, St. Ingbert