

**Herstellung von größenkontrollierten, modifizierten SiO₂-Partikeln
nach Stöber und ihr Einfluss auf das
tribologische Verhalten von Epoxidharz-Kompositen**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern zur Erlangung des
akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereichte

Dissertation



D386

von

Diplom-Mineralogin Nicole Pfeiffer

geb. in Saarbrücken

Betreuer: Prof. Dr. Werner Thiel

Tag der Aussprache: 25.02.2016

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Verbundwerkstoffe (IVW) in Kaiserslautern in der Zeit von Mai 2010 bis Februar 2015 angefertigt.

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im November 2015 als Dissertation vorgelegt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.02.2016

Dekan Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Vorsitzender der Prüfungskommission Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst

1. Berichterstatter Prof. Dr. Werner R. Thiel
2. Berichterstatter Prof. Dr. Ulf Breuer

„Es ist nicht deine Schuld, dass die Welt ist, wie sie ist.
Es wär nur deine Schuld, wenn sie so bleibt.“ (Die Ärzte)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
Abkürzungen	viii
Symbolverzeichnis	ix
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1 Grundlagen der Nanopartikel	3
2.1.1 Kräfte zwischen den Nanopartikeln.....	5
2.1.2 Herstellung von Nanopartikeln	9
2.2 Grundlagen des Siliziumdioxids	17
2.3 Grundlagen der Verbundwerkstoffe.....	22
2.4 Grundlagen von Nanokompositen	25
2.5 Eigenschaften von traditionell verstärkten Epoxidharzen	27
2.6 Grundlagen des tribologischen Systems	30
2.6.1 Grundlagen des Verschleißes	30
2.6.2 Grundlagen der Reibung.....	32
2.6.3 Grundlagen der Schmierung	35
3. Ziel der Arbeit und Methodik.....	37
4. Experimentelles	40
4.1 Materialien.....	40
4.1.1 Polymermatrix Epoxid Harz (EP).....	40
4.1.2 Kurze Kohlenstofffasern (SCF)	41
4.1.3 Graphit	42
4.1.4 Die SiO ₂ -Partikel	44
4.1.5 NanoVit Pulver	45
4.2 Herstellung des Probenmaterials	46
4.2.1 Die Siliziumdioxid-Synthesen	46
4.2.2 Die EP-Komposit-Herstellung.....	52
4.3. Materialcharakterisierung	54
4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	54
4.3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	56
4.3.3 IR-Spektroskopie.....	58
4.3.4 BET Analyse	58
4.3.5 (CP-MAS) NMR Analyse	59

4.3.6 Dichtebestimmung der EP-Komposite	60
4.3.7 Härte- und E-Modulbestimmung der Komposite	61
4.3.8 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften	62
5. Ergebnisse und Diskussion	64
5.1 SiO ₂ -Partikelsynthesen.....	64
5.1.1 Vorversuche zum Einfluss der Katalysatoren NH ₃ , TMAH und TMED	64
5.1.2 Kombination der Katalysatoren Tetramethylammonium-hydroxid (TMAH) und Ammoniak (NH ₃)	70
5.1.3 Kombination der Katalysatoren N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin (TMED) und NH ₃	75
5.1.4 Vergleich der SiO ₂ -Partikel (TMAH) mit kommerziellen SiO ₂ -Füllstoffen (Aerosil200) und (NanoVit).....	77
5.2 Tribologische Untersuchungen an den hergestellten Epoxid-harz- Kompositen	81
5.2.1 Epoxidharz mit SiO ₂ -Partikel (TMAH) varianter Partikelgröße	83
5.2.2 Epoxidharz mit unterschiedlichen Varianten der Füllstoffe SiO ₂ -TMAH, Graphit (GR) und kurzen Kohlestofffasern (SCF)	92
5.2.3 Epoxidharz mit unterschiedlichen SiO ₂ -Partikeln und mit oder ohne Graphit	100
5.2.4 Epoxidharz mit NanoVit Pulver im Vergleich zu Epoxidharz gefüllt mit SiO ₂ -TMAH und Graphit.....	104
5.3 Kostenbetrachtung für SiO ₂ -Partikel.....	106
6. Zusammenfassung	107
7. Anhang	109
8. Literaturverzeichnis.....	111
9. Eigene Veröffentlichungen.....	121
10. Betreute Arbeiten.....	123
11. Lebenslauf	124

Abstract

Epoxy resins (EP), are increasingly being used as templates for the development of anti-wear coatings and composites. An improvement in the tribological properties of EP composite materials is thus of great importance. As a basic functionalization for high performance EP composites micro scale short carbon fibers (SCFs) and micro scale graphite are being utilized.

In the last years the use of nanomaterials as fillers in polymer matrices has started to increase. A common way to produce nanoreinforced polymer composites is to purchase microagglomerates with a primary particle size on the nanoscale directly from the market, to transfer those particles into the respective polymer matrix and to destroy those microagglomerates by the application of various “milling techniques”. In case of thermosets e.g. epoxy resins dissolver techniques like a torus mill are applied, in case of thermoplastics a twin screw extruder will be used. At the end of the “milling process” a broad distribution of nanoparticles as well as remaining microagglomerates are present in the respective polymer matrix. Therefore an exactly controlled synthesis of defined and homogenously controlled particle sizes is not given. In order to obtain such nano- or submicroparticles respectively the so called bottom-up method has to be applied. The basis of this method are molecules e.g. tetraethylorthosilicate (TEOS) which will be condensed in alkaline medium to aggregates with a defined particle size by using stabilizing agents and temperature control. Nanoparticles such as titanium dioxide (TiO_2), silicium dioxide (SiO_2), zinc oxide (ZnO) or molybdeniumdisulfide (MoS_2) are now an important part of industrial materials.

Silicon dioxide (quartz) is caused by dehydration of silicic acid and is one of the hardest natural materials. To synthesize this material as nanoparticles, to use it as fillers in composites, offers a high potential for the creation of new nanomaterial composites. The good availability and low price of silica make it attractive for many applications. Synthetically produced SiO_2 in the sub-micron and nano-scale can already be found in paints and varnishes, plastics and adhesives to use boost their brilliance, as well as to improve scratch resistance and cohesive strength. Depending on the desired particle properties and production rates, a suitable production method must be selected from the large number of possible processes to generate the perfect nanoparticles. One challenge is the transfer of these manufacturing

processes from the laboratory to an industrial scale. Here the sol-gel process takes an attractive position for synthesizing innovative nanoscale SiO₂ particles.

The aim of this work is to stabilize the Stöber process for producing SiO₂ nanoparticles, so that it allows a scale-up in the industrial scale, without significant changes in the SiO₂ particles quality. The SiO₂ particles are controlled during the synthesis in terms of their shape and size. For this purpose, SiO₂ particles with two different stabilizers, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and Tetramethylethylenediamine (TMED) are manufactured. A SiO₂ particle growth law is defined by which carefully coordinated synthesis parameters (concentration, temperature and pH) homogeneous, monodispersed particles can be produced with a defined particle size between 50 nm and 700 nm (± 10 nm). These particles are characterized by analytical methods (IR spectroscopy, DLS analysis, SEM images, NMR spectroscopy and BET measurements). The SiO₂ particles, which have been produced with the aid of the stabilizer TMAH, show a higher concentration of silanol groups in their structure. After ensuring the controlled SiO₂ - manufacturing process, the particles thus produced are used as filling material for EP composites.

With the modified Stöber SiO₂ particles in combination with SCF and graphite, the tribological properties (coefficient of friction and wear) of the EP- composites should be improved.

After the production of the SiO₂ particles, these are introduced, differentiated by their different size in an EP- matrix. In addition to provide a reference the fillers SCF and graphite can be tested in an EP matrix as well. These composites are now being analyzed by the tribological pin-on-ring method in terms of wear values. In the next step EP composites are produced which include the best SiO₂ particle sizes from the previous chapter together with SCF and graphite as filler materials to create better tribological properties. After this they were characterized by the pin-on-disc method with respect to their wear rate and coefficient of friction. A commercially available SiO₂ nanoparticle (Aerosil 200) as filler is used in an EP composites in the next chapter as a reference. This composite is compared to two other composites containing the self-produced SiO₂ particles, wherein both types differ by the choice of the stabilizer used during the synthesis. In the last section of this work a composite in which a commercially available filler mix (NanoVit) is included were tested, compared with a composite with the best previously determined fillers. It is shown that the modified SiO₂ particles have a positive effect on the tribological characteristics of the

EP-composites. They produce a lower coefficient of friction and improved wear performance. It is also proven that by adding the newly synthesized SiO₂ particles the addition of graphite as a lubricant is no longer relevant. Furthermore, it is proven that by eliminating the graphite a very thin film of lubricant on the counter body is formed which is an indication of the cause of improving the coefficient of friction. A process for this behavior is postulated.

Abkürzungen

AcAc	Acetylaceton
AFM	Rasterkraftmikroskop
BET	<u>B</u> runauer, <u>E</u> mmett und <u>T</u> eller-Verfahren
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
CVS	Chemische Gasphasensynthese
DLS	<u>D</u> ynamische <u>L</u> icht <u>S</u> treuung
DLVO	Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek
EP	<u>E</u> poxydharz
Gr	<u>G</u> raphit
IR	<u>I</u> nfrarotspektroskopie
NMR	Kernspinresonanz (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
SCF	Kurzkohlenstofffasern: <u>s</u> hort <u>c</u> arbon <u>f</u> ibers
TEOS	<u>T</u> etra <u>e</u> thyl <u>o</u> rtho <u>s</u> ilikat
TMAH	<u>T</u> etra <u>m</u> ethyl <u>a</u> mmonium <u>h</u> ydroxid
TMED	<u>T</u> etra <u>m</u> ethylethylendi <u>a</u> min
XRD	Pulverdiffraktometrie

Literaturangaben sind durch [.,.] gekennzeichnet.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Aktivität	mol/l
a	Beschleunigung	m/s ²
A	Kontaktfläche	m ²
A _{BET}	BET-Oberfläche	m ² /g
A _m	Spezifische Oberfläche	m ² /g
B	Stoffspezifische Konstante	
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
d	Auslenkung	m
d _R	Rollreibungslänge	m
ΔE	Beschleunigungsspannung	
F	Kraft	
F _N	Normalkraft	
F _R	Reibkraft	
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	J
ΔG _k	Änderung der freien Enthalpie bei Bildung eines Keimes kritischer Größe, Keimbildungsarbeit	J
h	Höhe	m
Δh	Höhenabnahme	m
h _E	Eindringtiefe	m
k	Federkonstante	
k _B	Boltzmann-Konstante	1,381*10 ⁻²³ J/K
K	Partikelwachstumskonstante	nm/°C
L	Länge	m

m	Masse	kg
m_F	Masse an Luft	kg
m_L	Masse in Fluid	kg
m_{PK}	Masse des Senkkörpers	kg
n	Brechungsindex	
n_k	Kritische Größe	nm
N_A	Avogadrozahl	$6,022 \cdot 10^{26}/\text{kmol}$
p	Anpressdruck	MPa
P_{diff}	Partikelgröße	nm
P_{max}	Maximale Partikelgröße	nm
P_{min}	Kleinste Partikelgröße	nm
r	Radius	nm
s	Geschwindigkeit	m/s
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
V	Volumen	m^3
V_P	Porenvolumen	m^3
V_{ges}	Gesamtvolumen	m^3
v	Geschwindigkeit	m/s
w_s	Verschleißrate	mm^3/Nm
λ	Wellenlänge	nm
δ	Dichte	kg/m^3
μ	Reibungskoeffizient	
θ	Potential	

1. Einleitung

Synthetisch hergestelltes Siliziumdioxid (SiO_2) im Submikro- und Nanopartikelmaßstab findet bereits in Farben und Lacken, sowie in Kunst- und Klebstoffen Einsatz, um deren Brillanz, Kratz- und Kohäsionsfestigkeit zu verbessern [1]. Die gute Verfügbarkeit und der geringe Preis des SiO_2 machen es für viele Anwendungen zu einem interessanten Füllstoff. Ob als Beschichtung oder als Füllstoff im Bauteil, SiO_2 -Nanopartikel sind heute aus vielen Applikationen nicht mehr weg zu denken. SiO_2 -Partikel können in der Flüssigphase, in der Gasphase oder durch Zerkleinerung (Top-Down) hergestellt werden. Je nach gewünschten Partikeleigenschaften und Produktionsraten muß ein geeignetes Verfahren aus der Vielzahl der möglichen Prozesse ausgesucht werden. Eine Herausforderung stellt die Überführung des Darstellungsprozesses vom Labor- zum Industriemaßstab dar. Hierfür ist es notwendig, die ablaufenden Reaktionsprozesse besser zu verstehen um sie anhand von Prozesskenngrößen dann in größere Produktionsmaßstäbe ohne Qualitätsverluste übertragen zu können. Hier nimmt der Sol-Gel-Prozess eine markante Stellung zur Synthese innovativer nanoskaliger SiO_2 -Partikel ein [2]. Obwohl dieser schon seit langem bekannt ist, bietet er aufgrund seiner eleganten und energiesparenden Prozessführung, verbunden mit den Möglichkeiten moderner Prozesskontrolle und der Anwendung neuer Grundlagenforschung, sehr interessante Möglichkeiten. Ein Produkt eines solchen Sol-Gel-Prozesses sind die in dieser Arbeit synthetisierten SiO_2 -Partikel. Es handelt sich bei diesen sogenannten modifizierten Stöber-Partikeln um ein Partikelsystem, das bei geeigneter Wahl der Prozessparameter und Katalysatoren eine ideale monodisperse Partikelgrößenverteilung ausbildet und darüber hinaus eine ideale kugelförmige Morphologie aufweist [3]. Aufgrund dieser Tatsache bilden die Partikel einen guten Ausgangspunkt um durch ihren Einsatz als Füllstoffe zur Verbesserung der tribologischen Fähigkeiten von Epoxidharz(EP)-Verbundwerkstoffen beizutragen. Epoxidharze (EP) werden zunehmend als Polymermatrizes für die Entwicklung von Anti-Verschleiß-Kompositen und Beschichtungen eingesetzt [4]. Eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von EP-Verbundwerkstoffen ist deshalb von großer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit war es, durch den Einbau von modifizierten SiO_2 -Stöber-Partikeln,

SCFs und Graphit, eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (Reibungskoeffizient und Verschleißrate) der Komposite zu erreichen. Als Referenz wurden kommerziell erhältliche SiO₂-Nanopartikel (Aerosil 200) sowie ein ebenfalls kommerziell erhältliches Partikelgemisch (NanoVit) als Füllstoffe getestet.

Zur Ermittlung der tribologischen Eigenschaften wurde an den Kompositen eine Gleitverschleißuntersuchung (Stift-auf-Scheibe (PoD)) mit unterschiedlichen Parametervarianten (Geschwindigkeit-/Druckvariationen) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die modifizierten SiO₂-Partikel einen positiven Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der EP-Komposite haben. Weiter konnte bewiesen werden, dass durch die Zugabe der neu synthetisierten SiO₂-Partikel auf eine Zugabe von Graphit als Schmiermittel verzichtet werden kann. Auch wurde festgestellt, dass durch das Eliminieren des Graphites sich ein sehr dünner Gleitfilm auf dem Gegenkörper ausbildete, der als ein Indiz für die Ursache der Verbesserung des Reibwertes gelten kann. Ein Prozess für dieses Kompositverhalten wurde in dieser Arbeit postuliert.

2. Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Grundlagen der Nanopartikel

Nano – dieser Begriff hat sich mittlerweile in unseren Sprachgebrauch als fester Bestandteil etabliert. Verbände von einigen wenigen bis einigen tausend Atomen oder Molekülen werden mit den Begriffen Nanopartikel bzw. Nanoteilchen bezeichnet. Die Bezeichnung Nano bezieht sich auf ihre Größe, die typischerweise bei 1 bis 100 Nanometern liegt: Ein Nanometer (Abkürzung: nm) entspricht $10^{-9} = 0,000\ 000\ 001$ Meter = 1 Millionstel Millimeter. Im griechischen „nannos“ so wie auch der lateinische Begriff „nanus“ bedeutet übersetzt „Zwerg“ [5]. Nach der Definition der Deutschen Industrie Norm DIN SPEC 1121 (DIN ISO/TS 27687) liegt ein Nanoobjekt vor, wenn mindestens ein Außenmaß im Nanomaßstab gemessen wird. Die Länge, Breite und Höhe werden dabei als Außenmaße verstanden und es wird dabei zwischen Nanopartikeln, Nanoplättchen und Nanofasern (siehe Abb.: 2.1) unterschieden. Die Nanopartikel befinden sich mit ihren Außenmaßen vollständig im Nanobereich, bei Nanofasern ist lediglich die Länge außerhalb davon. Bei Nanoplättchen ist die Höhe in diesem Bereich [6]. Es wird bei runden Formen auch von Länge, Höhe und Breite gesprochen, da nicht immer davon ausgegangen werden kann, dass es sich um gleichmäßig geformte Objekte handelt.

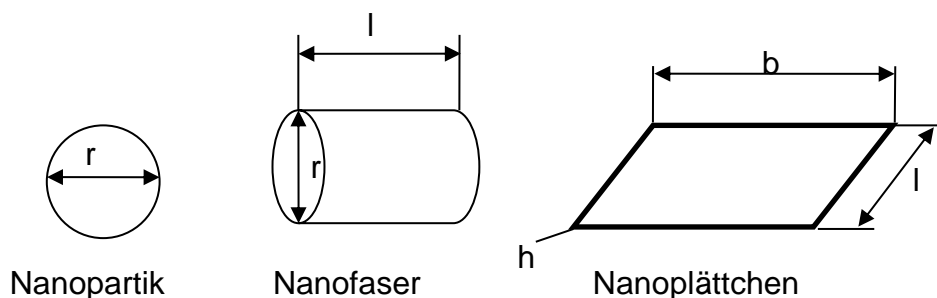


Abb. 2.1: Arten von Nanoobjekten

Kennzeichnend für Partikel in der Nanotechnologie ist, dass sich die Eigenschaften mit der Partikelgröße ändern. Dies beruht auf dem Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, welches mit Abnahme des Partikeldurchmessers stark zunimmt [7]. Da ein Nanopartikel nur aus $10^3 - 10^5$ Atomen aufgebaut ist, sind bei der geringen Größe des Partikels ein großer Anteil davon Oberflächenatome. Diese Zentren sind sehr reaktionsfreudig was der Grund für die höhere Reaktivität mit Abnahme des Partikeldurchmessers ist. Die Nanotechnologie ist darauf bedacht, sich die

besonderen Eigenschaften der Nanopartikel zu Nutzen zu machen.

Im Jahre 1959 machte Richard P. Feynmann das erste Mal auf die Nanotechnologie mit seinem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ am California Institute of Technology aufmerksam [8]. Er hatte die Idee, unterhalb des bis damals bekannten, mit dem Lichtmikroskop zugänglichen Größenbereichs, zu experimentieren. Es ging darum, den Aufbau kleinster Strukturen, also neue Stoffe mit besonderen Eigenschaften, die aus einzelnen Atomen zusammengefügt werden, zu entdecken [9]. Aufbauend auf dieser Denkweise konnten zum ersten Mal Materialien mit völlig neuartigen Eigenschaften geschaffen werden.

Aber Nanopartikel sind bereits viel älter. Schon im Mittelalter wurde mit ihnen unbewusst gearbeitet, vor allem als Pigmente für die Herstellung von bunten Gläsern oder in Gemäldefarben. Auch zum Einfärben von Stoffen wurden sie verwendet.

Nanopartikel können sowohl auf natürlichem Wege (etwa durch Vulkanausbruch oder Waldbrand) als auch durch anthropogene (vom Menschen verursachte) Einflüsse, wie Kfz- und Industrieabgase, in die Umwelt gelangen. Synthetische Nanopartikel sind künstlich hergestellte Teilchen, die gezielt mit neuen Eigenschaften und/oder Funktionalitäten ausgestattet werden, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit oder chemische Reaktivität. Sie können entsprechend ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in der Forschung und Anwendung in folgende Gruppen untergliedert werden:

- Kohlenstoffhaltige Nanopartikel
- Metall- und Halbmetall-Oxide (Siliziumdioxid (SiO_2), Titandioxid (TiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Eisenoxide (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4), Zinkoxid (ZnO) und andere auf Silizium basierende mesoporöse Materialien wie MCM-41 oder SBA-15)
- Halbleiter (Cadmiumtellurid (CdTe), Cadmiumselenid (CdSe), Silizium (Si))
- Metalle (Gold (Au), Silber (Ag), Eisen (Fe))
- Metallsulfide (Zinksulfid (ZnS))
- Polymere wie Dendrimere und Blockcopolymere

Die kohlenstoffhaltigen Nanopartikel können in unterschiedlichen Formen vorliegen:

- Fullerene
- Graphene
- Nanoröhren
- Carbon black (Rußpartikel)

Während Fullerene, Graphene und Nanoröhren synthetisch hergestellt und daher in ihrer Struktur klar definiert sind (z. B. Buckminster-Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen), versteht man unter Carbon black lediglich sehr kleine Kohlenstoffteilchen, die z. B. auch bei Verbrennungsprozessen entstehen können.

Aerosol ist die Sammelbezeichnung für die in Gasen mitschwebenden, feinst verteilten (dispergierten), festen und flüssigen Teilchen (Schwebstoffe) unterschiedlicher Größe. Nanopartikel in Aerosolen haben z.T. eine kurze Lebensdauer von nur wenigen Stunden, da sie aufgrund ihrer hohen Diffusivität schnell mit größeren Partikeln koagulieren [10].

So können sich gänzlich neue Aerosolpartikel in der Atmosphäre bilden. Durch Experimente in der Expansionskammer ist es gelungen, Aerosole im Nanobereich von einem bis drei Nanometern zu untersuchen sowie die Bildung neuer Aerosolpartikel in der Atmosphäre nachzustellen [11]. Der Bereich der Aerosolnanopartikel von 1 bis 10 nm ist hierbei von besonderem Interesse, da in dieser Größenordnung Quanteneffekte auftauchen und die Bildung von kritischen Clustern zu beobachten sind. Ab einer gewissen Partikelgröße werden diese schwerflüchtig, und es können sich Kondensationskeime in einer Größenordnung von 100 nm ausbilden [12,13]. Die Nanotechnologie hat mittlerweile breite Einsatzgebiete, wie beispielsweise in der Medizin, Umwelt- und Energietechnik, im Automobilbau und der Luftfahrt oder auch in der Landwirtschaft.

2.1.1 Kräfte zwischen den Nanopartikeln

In der Nanotechnologie herrscht ein Zusammenspiel zwischen Physik und Chemie. Die Chemie beeinflusst die Struktur der Materie und die Anordnung der Atome. Das Verhalten der Partikel untereinander und verschiedene Eigenschaften wie Kompressibilität oder Leitfähigkeit sind auf die Physik der Teilchen zurückzuführen, genauer gesagt, auf die partikulären Wechselwirkungen die zwischen den Teilchen wirken [14]. Es gibt anziehende und abstoßende Kräfte, die in ihrer Zusammenwirkung für die Stabilität der Partikel zuständig sind. Im Folgenden soll auf die wichtigsten Kräfte zwischen den Partikeln eingegangen werden.

1. Van der Waals Kräfte

Die Van der Waals Kraft ist eine anziehende Kraft, die aufgrund von Dipol Wechselwirkungen entsteht. Im Allgemeinen werden die van der Waals Kräfte in drei

Bestandteile untergliedert [15]:

- Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen
- Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül
- London-Kräfte zwischen zwei polarisierbaren Molekülen

Zwischen Partikeln sind die London-Kräfte die wichtigsten wirkenden van der Waals Kräfte, sie sind benannt nach dem Physiker Fritz London (1900–1954). Unter London-Kräften versteht man bei der quantenmechanischen Beschreibung der chemischen Bindung die schwachen Anziehungskräfte zwischen ungeladenen, unpolarisierten Atomen und Molekülen. Ursache ist die Bewegung der Elektronen. Durch die Bewegung der Elektronen in den Orbitalen, kommt es zu temporären Ungleichverteilungen der Ladungen im Molekül, es entstehen spontan temporäre Dipole. Diese können im Nachbarmolekül eine Ungleichverteilung induzieren, so dass es zu einer kurzfristigen Anziehung zwischen den temporären Dipolen kommt. Die London-Kräfte haben eine besondere Bedeutung im flüssigen und festen Aggregatzustand, weil sie dort wesentlich dazu beitragen, dass ungeladene, unpolarisierte Teilchen zusammengehalten werden, insbesondere wenn keine anderen intermolekularen Wechselwirkungen (zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen) vorhanden sind. Im Gegensatz zur Ionenbindung, kovalenten Bindung und Wasserstoffbrückenbindung beschreiben die London-Kräfte keine elektrostatische Anziehung. Die London-Kräfte sind sehr viel schwächer als die anderen Bindungsarten. In der Literatur werden die Begriffe „London-Kraft“, „Dispersion“ und „anziehende Van-der-Waals-Bindung“ meist synonym gebraucht.

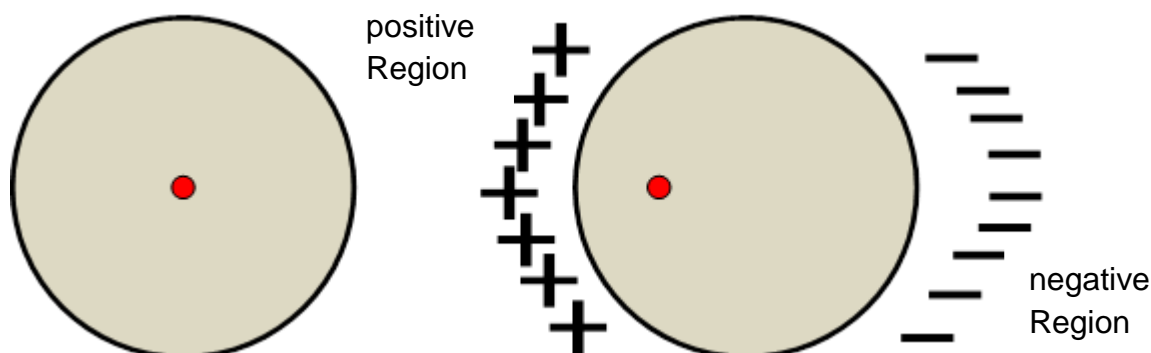


Abb. 2.2: Homogene und inhomogene Ladungsverteilung in einem Atom [16]

Das Potential Φ zweier neutraler Teilchen im Abstand r ergibt sich zu:

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^6} \quad \{1\}$$

Wobei A eine positive Konstante ist.

Es gilt also, je kleiner die Partikel sind, umso größer ist der Einfluss der van der Waals Kraft verglichen mit der Gewichtskraft. Somit ist die van der Waals Kraft eine entscheidende Größe, wenn man sich mit Nanoteilen beschäftigt.

2. Elektrostatische Kräfte

Die elektrostatische Kraft bildet den abstoßenden Teil der Kräfte zwischen Partikeln. Um kolloide Teilchen bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus, aufgrund von Anionen oder Kationen, die vom Partikel adsorbiert werden (Abb.2.2) [17]. Nach außen hin wirkt diese angelagerte Ladungswolke neutral.

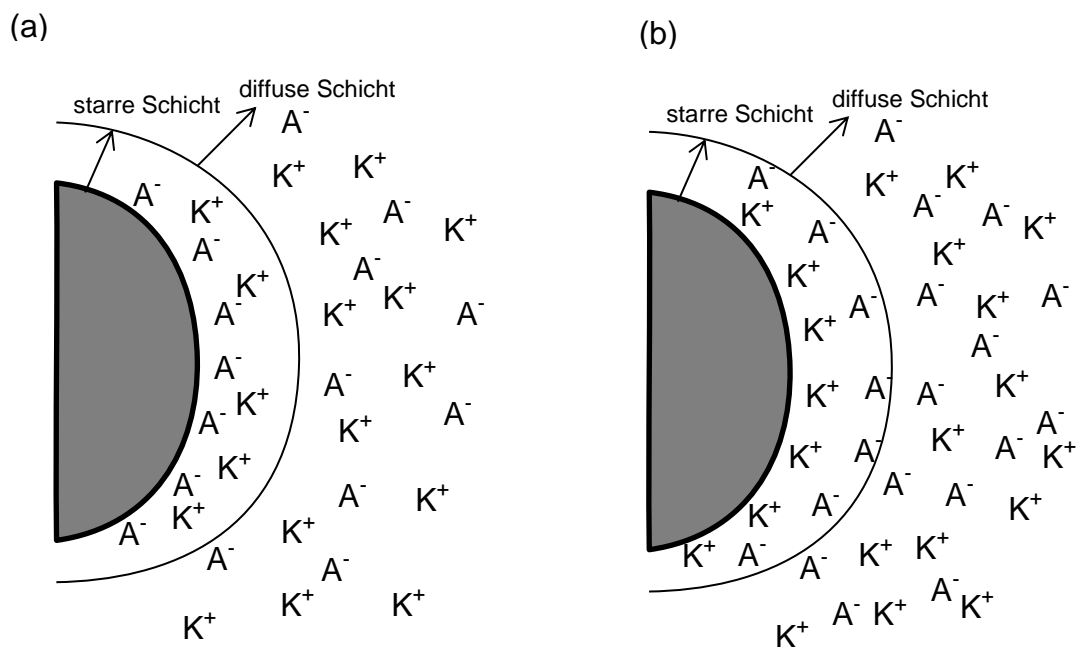


Abb. 2.3: Ladungsaufbau eines Partikels; (a) negative Schicht, (b) positive Schicht [17]

Wenn sich zwei Partikel einander annähern, führt dies zu einer Überlappung der Ladungswolken. Die Ladungen stoßen sich ab und ein Potential entsteht. Dieses Abstoßungspotential Φ lässt sich berechnen durch:

$$\Phi(r) = \frac{B}{r^{12}} \quad \{2\}$$

B = stoffspezifische Konstante; r = Abstand zwischen den Teilchen.

3. DLVO-Theorie

Die DLVO-Theorie nach Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek befaßt sich mit der Stabilität von Partikeln. Sie beruht auf dem Lenard-Jones-Potential, das die resultierende Kraft der anziehenden van der Waals-Kraft und der abstoßenden elektrostatischen Kraft zweier Teilchen in Abhängigkeit von r darstellt. Das aus der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkung zweier Teilchen resultierende Potential Φ berechnet sich zu:

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad \{3\}$$

Wobei A und B hierbei Konstanten sind und r der Abstand zwischen den Teilchen. Ist das Potential dabei positiv, überwiegt die abstoßende Kraft zwischen den Teilchen, Energie muss zur Annäherung aufgebracht werden. Energie wird frei, wenn die anziehende Kraft größer ist, das Potential besitzt dann ein negatives Vorzeichen. An Hand unterschiedlicher Dicken der elektrochemischen Schicht (Abb. 2.4), die für die elektrostatische Wechselwirkung verantwortlich ist, wird die Auswirkung der Stabilitätstheorie deutlich.

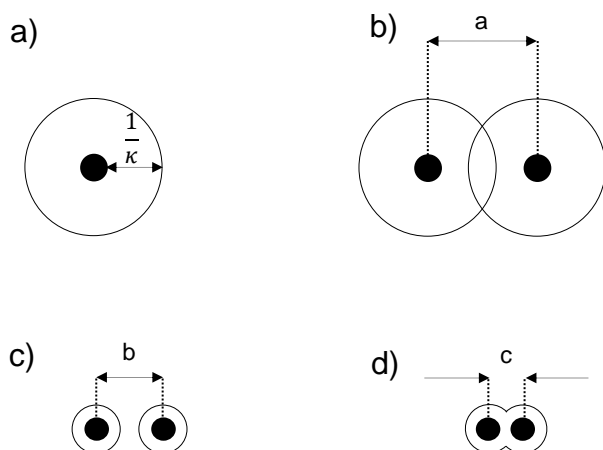


Abb. 2.5: Annäherung zweier Partikel, bei unterschiedlichen elektrochemischen Dicken [18]

Bei Annäherung zweier Partikel mit einer ausgeprägten elektrochemischen Schicht (b) überlappen sich die Ladungswolken, die abstoßende Kraft ist allerdings stärker als die anziehende.

Im Fall (c) ist die elektrochemische Schicht aufgrund von einem Elektrolytzusatz kleiner, somit werden bei der Annäherung die Anziehungskräfte spürbar, jedoch halten die Abstoßenden Kräfte das System weiterhin stabil. Im Fall (d) wird die Folge der Agglomeration sichtbar, hier sind die Anziehungskräfte stärker als die Abstoßungskräfte. Das System ist instabil und die Partikel haften aneinander, es bildet sich ein Agglomerat. Für die Stabilität in einem optimalen System müssen die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln im Gleichgewicht sein.

2.1.2 Herstellung von Nanopartikeln

Viele Stoffe werden im Labor durch unterschiedliche Synthesen hergestellt, weil sie in der Natur nicht vorkommen oder man eine bestimmte Eigenschaft durch die Synthese erzielen möchte. So haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Verfahren zu Herstellung von Nanoteilchen etabliert. Man unterscheidet hauptsächlich zwischen den Bottom-Up und den Top-Down Verfahren.

Bei den Top-Down-Methoden steht die Zerkleinerung des Materials vom Mikro- in den Nanobereich [19] im Mittelpunkt. Die Bottom-Up-Verfahren andererseits umfassen den Partikel Aufbau ausgehend von Atomen und Molekülen [20].

Die häufigsten Top-Down-Methoden sind Mahlmethoden oder lithographische Verfahren (Fotolithographie, Elektronenstrahl-Lithographie, Nano-Imprint-Lithographie).

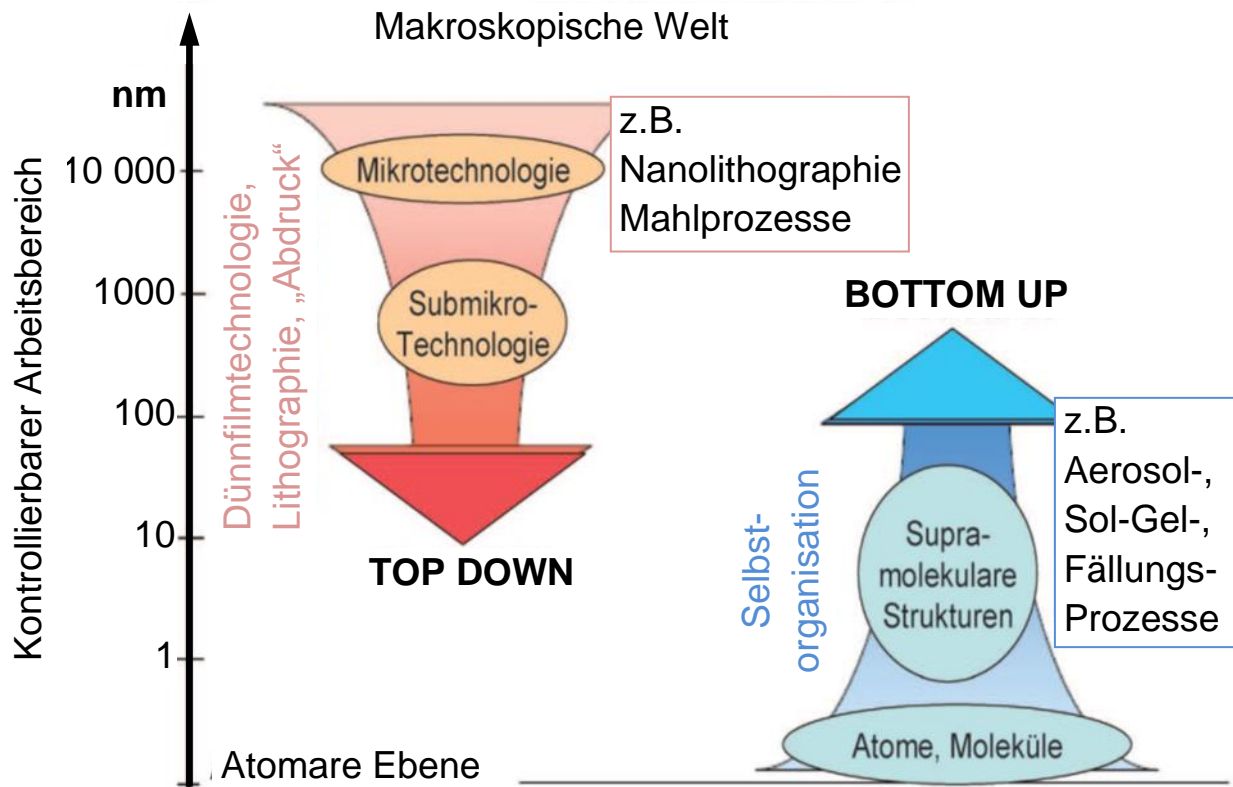


Abb. 2.6: Arbeitsbereiche von Top-Down und Bottom-Up-Verfahren [21]

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Verfahren eingegangen.

1. Mahlen

Das Mahlen umfasst das Zerkleinern von makroskopischen Pulvern auf Größen im Nanobereich. Das am meisten eingesetzte Verfahren hierfür ist die Anwendung von Kugelmøhlen, mit kleinen Kugeln aus Stahl oder Keramik. Bis zu einer Partikelgröße von 1 μm ist dieses Verfahren einsetzbar [22]. Das Pulver wird mit einer Mahflüssigkeit zu den Kugeln in eine Trommel gegeben, je nach Aufbau werden die Kugeln durch Rotation der Trommel oder durch eine Welle in der Trommel in Bewegung versetzt.

Die Mahflüssigkeit benetzt die entstehenden Pulverteilchen und setzt somit die Oberflächenenergie herab. Die Maharbeit wird verringert und eine Agglomeration der Partikel vermieden. Durch die Zerkleinerung entstehen unregelmäßige, kantige Partikel und es kann zu Verunreinigungen durch Materialabrieb der Kugeln kommen. Zudem besteht eine breite Verteilung der Partikelgröße, die mit ihrer Unregelmäßigkeit zu einem guten Press- und Sinterverhalten führt. Die Lücken, die durch größere Teilchen entstehen, können durch kleinere gefüllt werden.

2. Dispergieren

Das Dispergieren beinhaltet die Zerkleinerung und Verteilung von kolloiden Systemen. Die Agglomerate, die aufgrund der van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikel bestehen, werden aufgelöst. Es wird zwischen Trocken- und Naß-Dispergieren unterschieden [23].

Bei größeren Partikelproben wird das Trockendispergieren verwendet. Dies kann in einem Gasstrom ablaufen, am effektivsten ist dabei eine Kombination aus Scherströmung und Prall. Festere Agglomerate können durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten zerteilt werden, zu hohe Geschwindigkeiten führen zu einer unerwünschten Zerkleinerung der Primärpartikel. Bei einer Partikelgröße von 10 µm führt eine Strömungsgeschwindigkeit von 200 m/s zu einer vollständigen Dispergierung.

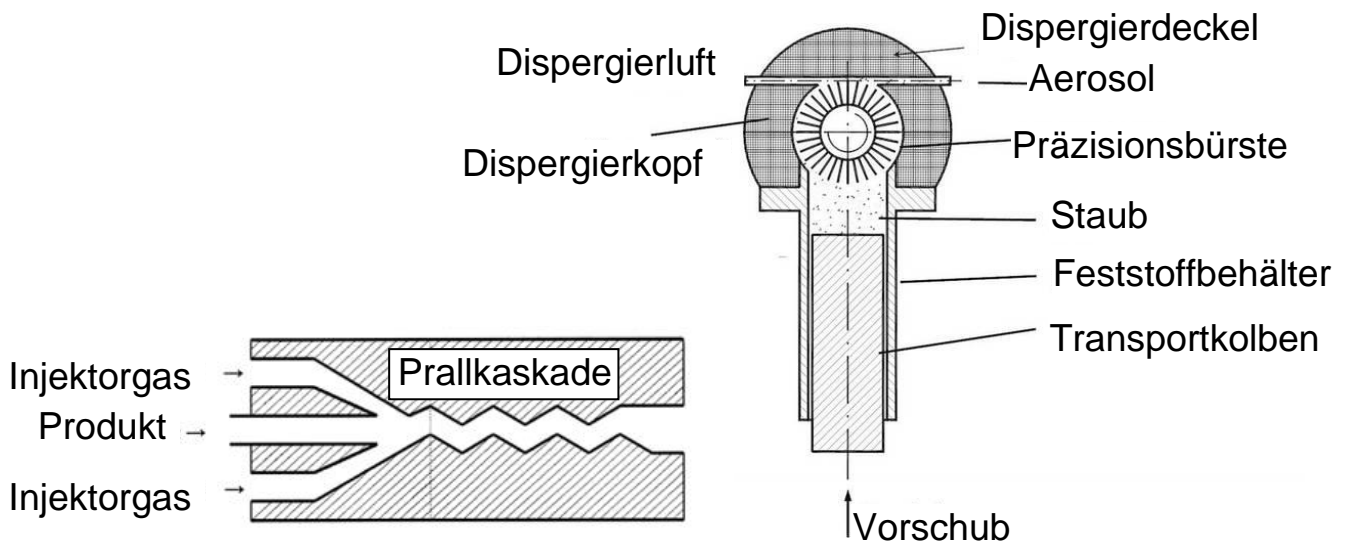


Abb. 2.7: Trockendispergieren durch das Prinzip der Prallkaskade und des Bürstendispergierers [24]

Die Nassdispergierung wird eingesetzt, wenn die Partikel trocken zur Agglomeratbildung neigen und unter einer Größe von 1 µm sind. Diese sind trocken schwer zu dispergieren. Die Flüssigkeit beim Nassdispergieren erleichtert das Lösen der Agglomerate, da in Flüssigkeiten die van-der-Waals-Kräfte geringer sind. Um die Stabilität der Partikel zu erhalten, wird ein Stabilisator eingesetzt, der Veränderungen der Ionenstärke, des pH-Wertes oder des Zeta-Potential der Suspension bewirkt. Das Zerteilen von Agglomeraten mit dem Einsatz von Ultraschall gehört auch zu den Dispergiermethoden, sowie das Rühren im Gefäß mit z.B. Dissolverscheibe oder Flügelrührer und Vibrationen des Gefäßes.



Abb. 2.8: Dispermat der Firma VMA Getzmann GmbH

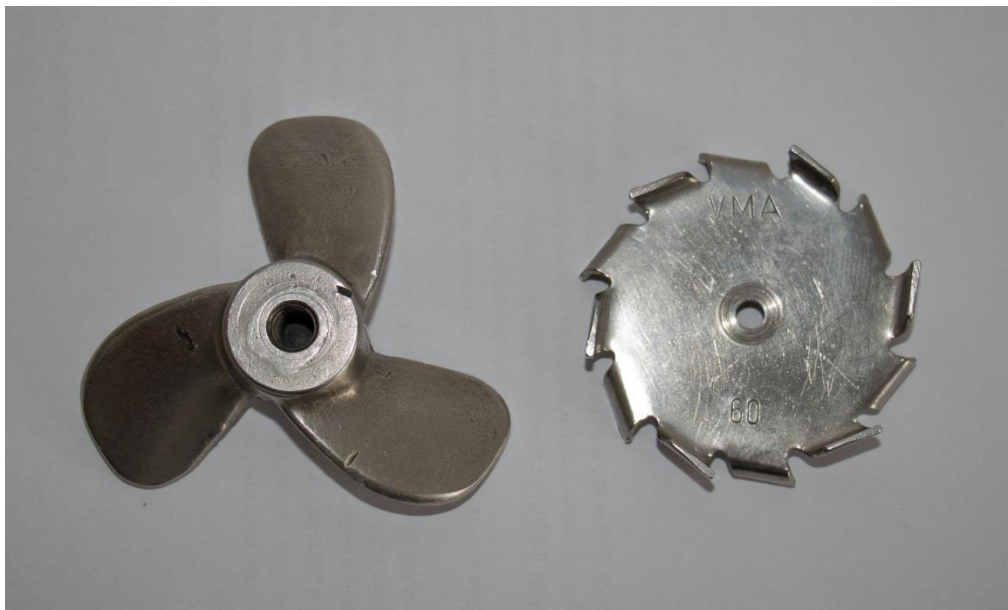


Abb. 2.9: Flügelrührer und Dissolverscheibe

Nun einige der wichtigsten Bottom-Up-Verfahren. Durch die Partikelherstellung mit Hilfe von Bottom-Up Verfahren ist es möglich die Partikelgröße, -form und -verteilung zu kontrollieren. Diese Verfahren werden in Flüssig- und Gasphasenprozesse unterschieden. In Abbildung 2.11 ist eine Übersicht der Bottom-Up Verfahren dargestellt. Die wichtigsten Prozesse werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

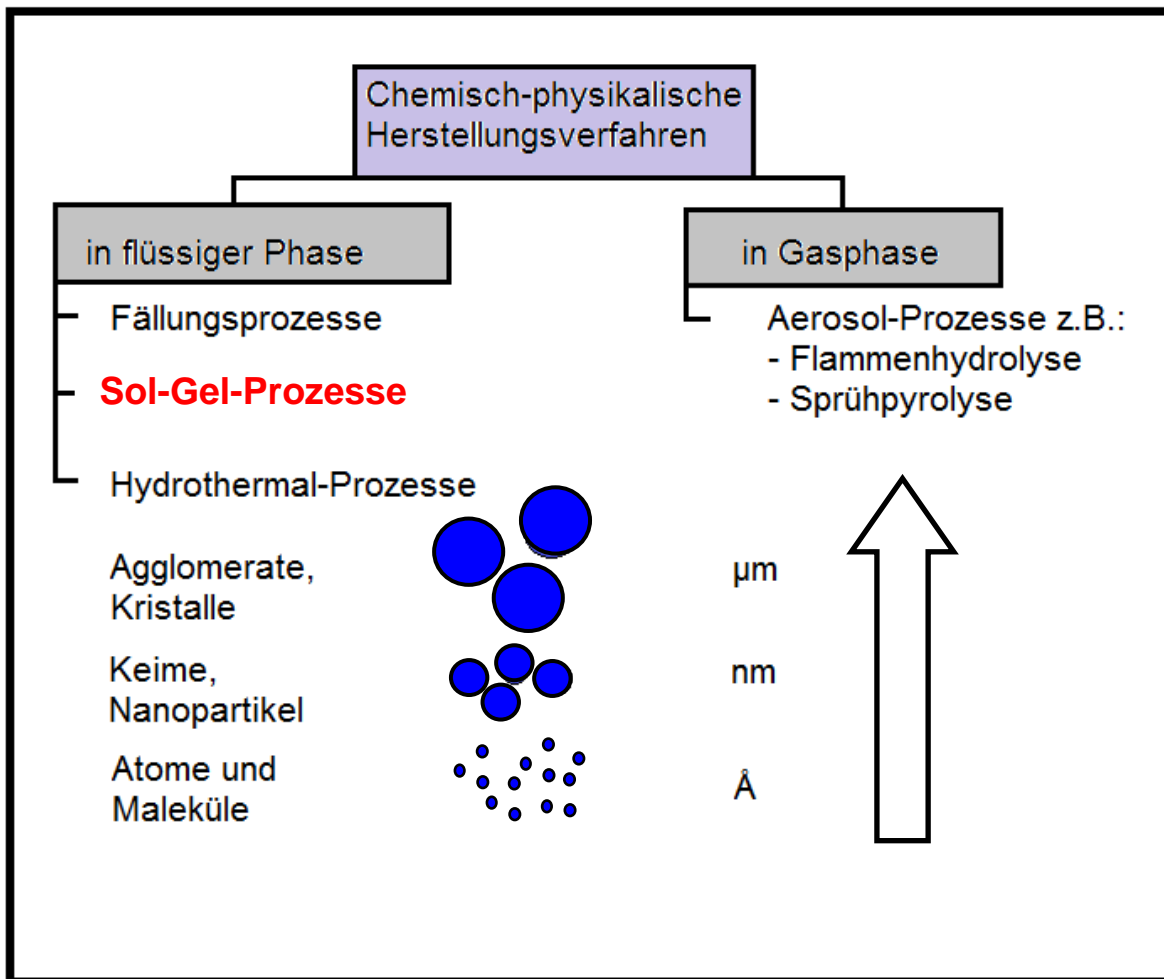


Abb. 2.10: Unterscheidung der Bottom-Up Verfahren [25]

1. Gasphasenprozesse

Die großtechnische Herstellung von Partikeln wird im Bereich der Gasphasenprozesse durchgeführt. Der Vorteil dieses Herstellungsverfahrens ist, dass keine Verunreinigungen anfallen, die durch aufwendiges Waschen und Trocknen entfernt werden müssen [26]. Daher werden aber auch hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsmaterialien gestellt. Die wichtigsten Prozesse sind die Flammenhydrolyse, die Sprühpyrolyse und die Gasphasensynthese.

2. Flammenhydrolyse

Bei der Flammenhydrolyse findet die Partikelbildung durch die Zersetzung gasförmiger Ausgangsstoffe in einer Flamme statt [27]. Sie ist ein wichtiger Prozess in der Herstellung von feinverteiltem Siliziumdioxid und Titandioxid [28].

Die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, sowie die spezifische Oberfläche der Partikel kann durch Veränderung der Flammtemperatur, Konzentration der

Reaktionsparameter und Verweilzeit der Ausgangsstoffe im Verbrennungsraum eingestellt werden. Mit der Flammenhydrolyse sind Partikelgrößen zwischen 7 und 40 nm möglich.

3. Sprühpyrolyse

Mit der Sprühpyrolyse ist es möglich Partikel unterschiedlicher Eigenschaften herzustellen, wie z.B. hohle, poröse, aggregierte oder beschichtete Partikel [29]. Es können kristalline Strukturen aufgrund der hohen Temperaturen erreicht werden. Die brennbaren Ausgangsmaterialien werden mit einem Brennstoff gemischt und nach der Entzündung entsteht ein selbstbrennendes Spray. Die Nanopartikel entstehen durch Sinter- und Kollisionsvorgänge in der Flamme bei bis zu 3000°C. Das Partikelwachstum wird über die Flammentemperatur und –Geschwindigkeit gesteuert und dann beendet, wenn die Temperatur absinkt.

4. Chemische Gasphasensynthese (CVS)

Die Partikelsynthese aus der Gasphase ermöglicht die Herstellung keramischer, kristalliner Nanopartikel [30]. Dieser Prozess basiert auf der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD = chemical vapour deposition), bei der ein gasförmiges Ausgangsmaterial über einem Substrat chemisch zerlegt wird und auf der Oberfläche einen Film bildet [31]. Eine unerwünschte Partikelbildung, die während der Beschichtung stattfindet, wird für die chemische Gasphasensynthese genutzt [32]. Damit die Partikelbildung den Prozess dominiert, werden die Reaktionsbedingungen angepaßt. Bei hohen Temperaturen und hohen Partialdrücken der Ausgangsstoffe wird die Schichtbildung verringert.

Bei dem Prozess wird der Ausgangsstoff verdampft und mit Hilfe des Trägergasstroms in die Reaktionszone befördert. Dort liefert ein Heißwandreaktor die thermische Energie, die zur chemischen Zersetzung, Keimbildung sowie Keimwachstum nötig ist. Die Sammlung der Partikel erfolgt dann durch Thermophorese (Temperaturunterschied zur Beschleunigung der Partikel zum Sammelpunkt).

Mit der chemischen Gasphasensynthese sind Partikel in der Größe von 3 – 20 nm möglich, mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung. Auch die Agglomeratbildung ist sehr schwach ausgeprägt.

5. Flüssigphasenprozesse

Mit Hilfe von Partikelsynthesen in flüssiger Phase werden volumenmässig weniger, dafür jedoch hochporöse Partikel erzielt. Die Temperaturen sind wesentlich geringer

als bei den Gasphasenprozessen und die Modifizierung der Partikeloberfläche, aufgrund der kleineren Volumina, einfacher. Nachteil bei diesen Herstellungsmethoden ist die notwendige Entfernung der entstehenden Verunreinigungen.

6. Fällungsprozess

Mit diesem Verfahren können metalloxid- und metallische Partikel hergestellt werden. Fällung bedeutet die Ausflockung von Feststoffen aus einer Metallionen enthaltenen Lösung durch Zugabe eines Fällungsmittels. Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von kolloidalem Schwefel: in Ethanol wird Schwefel gelöst und durch Zugabe von Wasser kolloidal ausgefällt. Beim Fällungsprozess findet Keimbildung und Keimwachstum statt. Die Keimbildung kann nur eintreten, wenn eine ausreichende Übersättigung der Lösung besteht. Grund dafür ist die hohe Oberflächenenergie der kleinen Keime, die nicht stabil sind und bestrebt sind, zu zerfallen [33]. Bei steigender Übersättigung sinkt die Barriere, die zu stabilen Keimen führt und die kritische Größe der Keime nimmt ab [34]. Das gilt bis zu dem Punkt an dem Bildung und Wachstum beginnt.

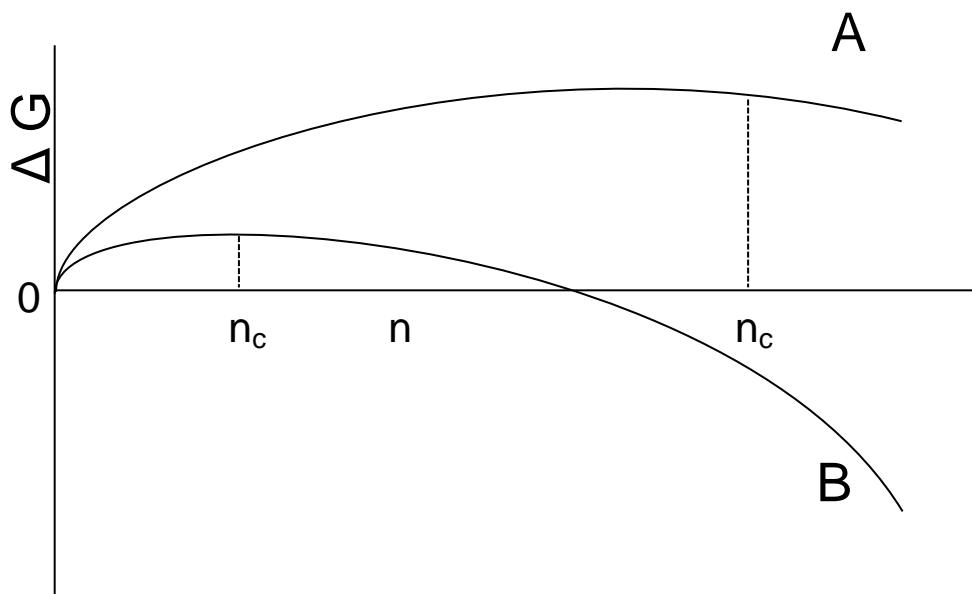


Abb. 2.11: Änderung der freien Energie eines Keimes, bei geringer Übersättigung (A) und hoher Übersättigung (B); n_c stellt die kritische Größe dar, ab der die Keime wachsen [35]

Eine hohe Übersättigung führt zu schnellem Wachstum, da die Übersättigung proportional zum Keimwachstum ist. Damit die Partikel noch im Nanometerbereich

liegen, muß die Übersättigung abgebaut werden, solange die Partikel sich noch in diesem Bereich befinden. Das bedeutet, dass möglichst viele Keime in kürzester Zeit gebildet werden müssen und die Übersättigung dafür also hoch genug ist. Verdünnte Lösungen bewirken, dass die Übersättigung rechtzeitig unterschritten wird. Ein polydisperses System bildet sich, wenn die Übersättigung nach Beginn des Keimwachstums hoch bleibt, so dass neue Keime gebildet werden können (Übersättigung höher als B). Sinkt die Übersättigung schnell genug ab, bildet sich ein monodisperses System, bei dem nur die vorhandenen Keime gewachsen sind (Übersättigung niedriger als B).

7. Sol-Gel Prozess

Zur Herstellung anorganischer Stoffe wird zum größten Teil der Sol-Gel Prozess verwendet, es kann eine Vielfalt von Produkten erhalten werden. Mit dem Sol-Gel Prozess können Beschichtungen und Fasern hergestellt werden, monolithische Strukturen sind allerdings das wichtigste Anwendungsgebiet.

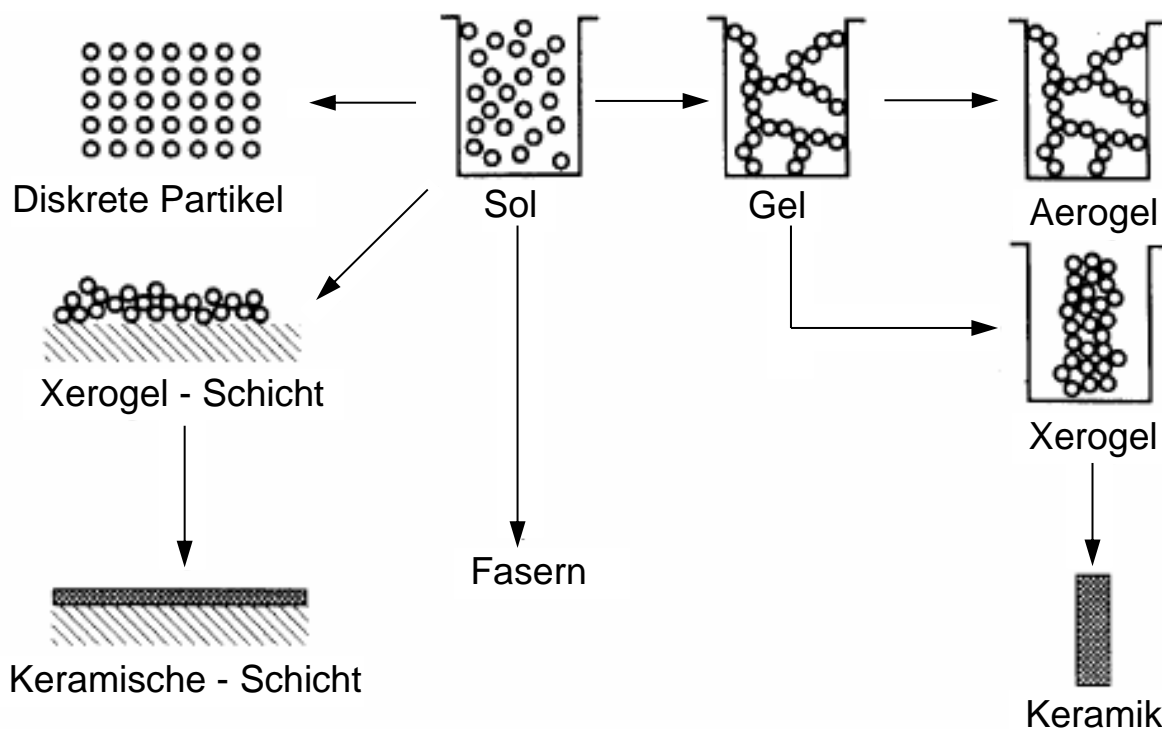


Abb. 2.12: Anwendungsmöglichkeiten des Sol-Gel Prozesses [36]

Der Prozess umfaßt die Herstellung eines Sols, das in ein Gel übergeht. Ein Sol stellt eine Lösung aus Wasser oder Lösungsmittel dar, in dem feste Partikel in der Größenordnung 1 – 100 nm verteilt sind. Unter einem Gel wird ein disperses System aus zwei Phasen verstanden, d.h. ein weitmaschiges Netzwerk, dessen Zwischenräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind [37]. Auch

beim Sol-Gel Prozess findet eine Hydrolyse mit Kondensationsreaktion statt.

Ein sphärisches Anwachsen der Partikel wird häufig durch Alkoholabspaltung während der Kondensation bewirkt. Zu diesem Zeitpunkt berühren sich die Partikel in der Lösung nicht. Bei weiterem Wachstum der Partikel kommt es zu Berührungen dieser und durch weitere Kondensation wird eine Vernetzung bewirkt. Dadurch bildet sich der Übergang zum Gel, es besteht eine feste Phase, die von einer flüssigen Phase umgeben ist. Anschließend ist eine Trocknung des Gels notwendig um die Nanopartikel von der Flüssigkeit zu trennen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es eine Vielzahl von unterschiedlichen Herstellungsprozessen für Nanopartikel gibt. Wichtig ist es, sich im Vorfeld klar zu machen, welche Nanopartikel man für seine Anwendung benötigt. Wie groß und welche Form die Partikel haben sollen, welche Oberfläche sie besitzen sollen oder auch welche Härte die Partikel aufweisen sollen. All diese Spezifikationen dienen dazu, den optimalen Herstellungs-Prozess für den gewünschten Nanopartikel auszuwählen. Denn Nanopartikel ist nicht gleich Nanopartikel.

2.2 Grundlagen des Siliziumdioxids

Siliziumdioxid (häufig auch: Siliciumdioxid) ist der Sammelbegriff für chemische Verbindungen mit der Summenformel SiO_2 . Im Deutschen wird für Siliziumdioxid fälschlich auch die Bezeichnung Kieselsäure benutzt, obwohl Siliziumdioxid nur das Anhydrid der Ortho-Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ oder H_4SiO_4 ist, die sich aus Siliziumdioxid formal durch Anlagerung von zwei Molekülen Wasser bildet. Siliziumdioxid ist der Hauptbestandteil aller Glassorten und Sande und ist eine der am häufigsten vorkommenden anorganischen Verbindungen auf der Welt [38]. SiO_2 kommt in kristalliner oder amorpher Erscheinungsform vor. Die Grundstruktur des Siliziumdioxids besteht aus SiO_4 -Tetraedern. Vier Sauerstoff-Atome sind um ein Silicium-Atom angeordnet. Da das Silizium nur vier der acht negativen Ladungen des Sauerstoffs benötigt, sind die restlichen Ladungen den benachbarten Silizium-Atomen zuzuordnen. Jedes O-Ion gehört also nur zur Hälfte einem SiO_4 -Tetraeder an.

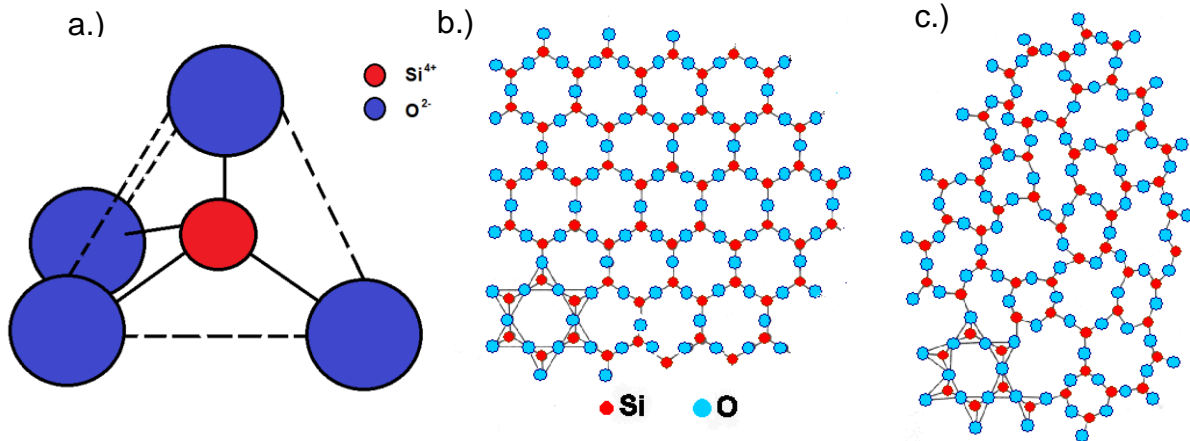


Abb. 2.13: Strukturaufbau von Siliziumdioxid [39]: a.) SiO_2 -Tetraeder, b.) Gitterstruktur kristallines SiO_2 , c.) Gitterstruktur amorphes SiO_2

Das Interesse an Siliziumdioxid beruht vor allem auf seiner Strukturvielfalt und vielseitigen Verwertbarkeit [40]. Bei Normaldruck sind drei verschiedene Strukturen des SiO_2 stabil, bei tieferen Temperaturen zeigen diese, abgewandelte Modifikationen, die durch Gitterverzerrung entstehen. Die Strukturen unterscheiden sich jeweils durch eine andere Fernordnung der SiO_2 -Tetraeder. Beim Mineral Cristobalit sind die SiO_2 -Tetraeder kubisch angeordnet, beim Mineral Tridymit hexagonal und der Quarz besitzt eine rhomboedrische Anordnung. Die häufigste und bei Raumtemperatur stabilste Form des SiO_2 ist der α -Quarz. Die abgewandelten Modifikationen unterscheiden sich von den Grundstrukturen durch geringe Änderung der Atomanordnung, sie haben dadurch eine verzerrte Struktur, wodurch eine höhere Dichte ohne Lösen von Bindungen erreicht wird. Diese Fähigkeit der Strukturwandlung wird Polymorphie genannt.

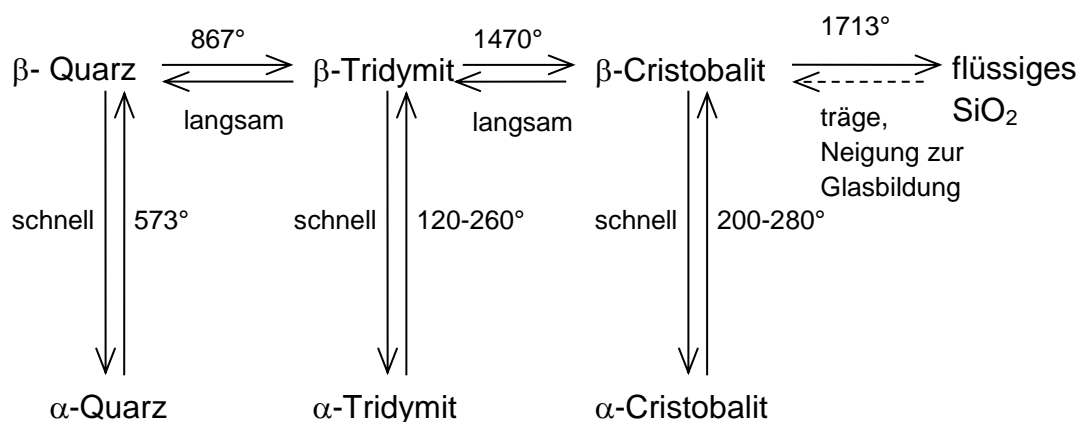
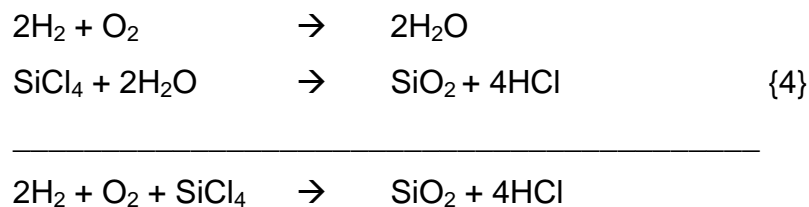


Abb. 2.14: Strukturumwandlung von Siliziumdioxid [41]

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Siliziumdioxids ist der hohe Schmelzpunkt von 1713°C, welcher auf die vernetzte Struktur zurückzuführen ist [42]. Bei Temperaturschwankungen zieht sich SiO₂ nicht zusammen und es dehnt sich kaum aus. Eine weitere Eigenschaft ist die chemische Trägheit von Siliziumdioxid. Wasser und Säuren vermögen SiO₂ kaum aufzulösen da die Sauerstoff-Atome eine Art Schutzschicht um die Silizium-Atome bilden. Nur durch Flußsäure (HF), von der es unter Bildung von gasförmigem Siliziumtetrafluorid (SiF₄) angegriffen wird, kann SiO₂ gelöst werden. Alkalischesmelzen und – in schwächerem Ausmaß – auch wäßrige Alkalilaugen lösen besonders amorphes Siliziumdioxid auf. SiO₂ zeichnet sich zudem durch seine Härte (Mohshärte 7) und Sprödigkeit aus [43].

Synthetisches amorphes Siliziumdioxid (Nanopartikel) ist nach Titandioxid das weltweit am zweithäufigsten produzierte Nanomaterial. 1,5 Millionen Tonnen kommen pro Jahr in Umlauf [44]. Die bei der Herstellung zunächst entstehenden Nanopartikel lagern sich schnell zu Agglomeraten und Aggregaten zusammen. Im folgenden Abschnitt wird auf die meist genutzten Methoden zur SiO₂ Darstellung eingegangen.

Nanoskaliges SiO₂ im großen kommerziellen Stil (Aerosil) wird bei der Firma Evonik durch den „AEROSIL-Prozess“ hergestellt. Die großtechnische Synthese von AEROSIL, läßt sich im wesentlichen als kontinuierliche Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid (SiCl₄) beschreiben. Hierbei wird SiCl₄ in die Gasphase überführt und reagiert anschließend innerhalb einer Knallgasflamme mit dem intermediär gebildeten Wasser spontan und quantitativ unter Bildung des gewünschten Siliziumdioxids.



Bei dieser chemischen Reaktion wird eine beachtliche Wärmemenge frei, die in einer Abkühlstrecke abgeführt wird. Einziges Nebenprodukt ist gasförmiger Chlorwasserstoff, der von dem Feststoff AEROSIL abgetrennt wird.

Durch Variation der Konzentration der Reaktionspartner, der Flammentemperatur und der Verweilzeit der Kieselsäure im Verbrennungsraum können die

Teilchengrößen, die Teilchengrößenverteilung, die spezifische Oberflächen und die Oberflächenbeschaffenheit der Kieselsäure in weiten Grenzen beeinflusst werden.

Die beim AEROSIL-Prozess, bezogen auf SiO_2 , im viermolaren Überschuß anfallende Salzsäure kann bei der Herstellung von SiHCl_3 bzw. SiCl_4 im Sinne der Gleichung



wiederverwendet werden. Als Siliziumquelle dient dabei Ferrosilizium (FeSi), ein Produkt, das z.B. bei der Stahlherstellung eingesetzt wird. Der gebildete Wasserstoff wird ebenfalls genutzt und in den AEROSIL-Brenner eingespeist, so dass von einem umweltfreundlichen großtechnischen Kreis Prozess gesprochen werden kann.

Die leichte Verdampfbarkeit von SiCl_4 , das Entstehen nur eines Feststoffes und die Verwendung von geeigneten Apparatewerkstoffen führen zwangsläufig zur Bildung hochreiner Produkte.

Neben der Flampyrolyse von (Alkyl)Chlorsilanen [45] und der pH abhängigen Kondensation von Natriumsilikat(Wasserglas) [46,47] ist der Sol-Gel-Prozess [48][49], bei dem Kieselsäureester $\text{Si}(\text{OR})_4$ hydrolysiert und dann zu SiO_2 kondensiert werden, das wichtigste Verfahren zur Herstellung von nano- und mikroskopischen Silikapartikeln. In diesem Abschnitt wird die Synthese der SiO_2 Partikel im Nano- und Submikrobereich beschrieben. Dieses Sol Gel Verfahren führt unter den speziellen Bedingungen des Stöber Prozess zu monodispersen Silikapartikeln.

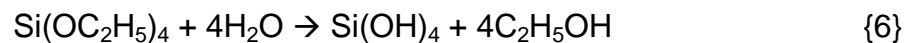
Die Kondensation von monomeren Kieselsäurederivaten in Alkoholen führt im sauren Bereich über verzweigte SiO_x Oligomerketten zu lockeren, fraktalen Silika-Cluster-Partikeln, im basischen Bereich dagegen über kompakte Nanokeime zu Nanopartikeln [50]. In den primär entstehenden Solen liegen die Silikapartikel vereinzelt vor. Die Sole gehen aber, vor allem im schwach Sauren oder Basischen bei hohen Konzentrationen, leicht in fraktale Gele (Lyogele) über [51], in denen aggregierte Partikel ausgedehnte Netzwerke aufbauen. Aus den Lyogelen werden nach dem Trocknen Xerogele [58] und nach dem Sintern moderne Industriekeramiken gewonnen, die sich wegen ihrer nanoskopischen Kornstruktur durch eine früher nicht für möglich gehaltene Festigkeit auszeichnen [52,53].

Der Stöber-Prozess ist die bekannteste Methode um sphärische Siliziumdioxid-

Partikel aus einem Siliziumalkoxid durch Hydrolyse und Kondensation in einem Gemisch aus Wasser, Ammoniak und einem niedrigeren Alkohol, meist Ethanol, herzustellen [54]. Auch Partikel der meisten anderen Metalloxide sind aus Alkoxid-Vorstufen in Analogie an den Stöber-Prozess zugänglich. Die Herstellung der SiO_2 -Partikel über den Stöber-Prozess wird mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Ester und Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt. Alkohol, Ammoniak und Wasser werden vorgelegt und anschließend mit TEOS versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Opaleszenz der Lösung ein. Je kleiner die Partikel sind, um so länger dauert es, bis diese eintritt.

Die Reaktionen laufen wie folgt ab:

Hydrolyse:



Kondensation:



Parameter, die die Partikelgröße beeinflussen, sind die Konzentrationen von Ammoniak und Wasser, die Temperatur und das eingesetzte Lösungsmittel (Ethanol). Die Partikelgröße steigt sowohl mit zunehmender Konzentration an Ammoniak als auch von Wasser.

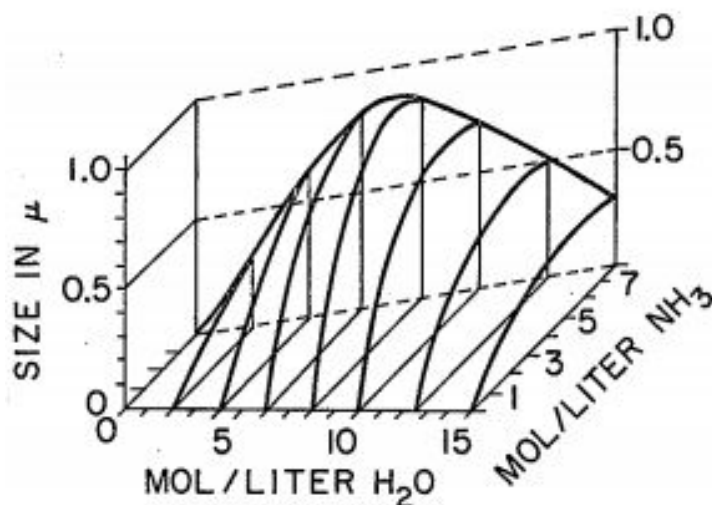


Abb. 2.15: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Wasser- und Ammoniakkonzentration [55]

Bei Erhöhung der Temperatur bilden sich kleinere Partikel. Eine Zunahme der Partikelgröße wird auch durch die steigende Kettenlänge des Alkohols erreicht. Der Einsatz von Ammoniak als Katalysator ist für die sphärische Gestalt der Partikel verantwortlich. Es wird angenommen, dass Ammoniak durch Adsorption an der Partikeloberfläche der wachsenden Siliziumdioxid-Partikel, diese in die sphärische Form zwingt. Die Partikelgröße ist gut steuerbar, die Hydrolysereaktion verläuft schnell. Die zu erreichenden Partikeldurchmesser mit dem Stöber-Prozess erstrecken sich über Größen von 50 bis 900 nm.

Eingesetzt werden SiO_2 -Stöber-Partikel beispielsweise als Rieselhilfe für pulverförmige Lebensmittel, wie Salz oder Tütensuppen oder als Antikratz-Zusatz in Lacken. Von der Pharmaindustrie wird Siliziumdioxid Tabletten, Zäpfchen oder Gels zugesetzt. Darüber hinaus wird es benutzt, um Textilien wasserabweisend zu machen. Da bereits während der Partikelbildung bei dem Stöberprozess unter Verwendung verschiedener chemischer Stoffe Einfluß auf den Aufbau des Partikels genommen werden kann, bietet er ein großes Potential zur Erschaffung neuer SiO_2 -Partikel.

2.3 Grundlagen der Verbundwerkstoffe

Die Verbundwerkstoffe sind eine sehr vielfältige Gruppe moderner Werkstoffe. Ein Verbundwerkstoff oder Kompositwerkstoff ist ein Werkstoff aus zwei oder mehr gut miteinander verbundenen Materialien. So entsteht ein Werkstoff, der sich synergetisch die positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten zunutze macht und somit andere Werkstoffeigenschaften besitzt als seine einzelnen Komponenten [56].

Für die Funktionen der Verbundwerkstoffe sind die stofflichen Eigenschaften und die Geometrie der Komponenten von großer Bedeutung. Insbesondere spielen hier Größeneffekte eine Rolle. Die Verbindung erfolgt durch Stoff- oder Formschiuß oder einer Kombination von beidem. Anwendungen für Verbundwerkstoffe finden sich im Flugzeugbau, im Automobilrennsport, bei Sportartikeln und in vielen weiteren Bereichen des täglichen Lebens. Bei aller Freude über die Hochtechnologie sollte man nicht die Grundlage der Verbundwerkstoffe vergessen, und die ist schon sehr alt. Im Bauwesen bedient man sich dieses Verfahrens schon seit Jahrtausenden. So

wurden bereits in der Steinzeit Hütten aus Lehm und Stroh gebaut. Auch die Fauna hat eine Vielzahl noch älterer Beispiele für die Herstellung und Anwendung von Verbundwerkstoffen hervorgebracht (z.B. Knochen, Termitenhügel oder auch ein Biberdamm als Stabverbundbauwerk).

Die ältesten und vielleicht am besten optimierten Verbundwerkstoffe stellt jedoch die Pflanzenwelt her. So sind beispielsweise Gräser, wie Bambus, und Holz exzellente Faserverbundwerkstoffe, deren spezifische Festigkeitseigenschaften den Vergleich mit modernen Werkstoffen nicht zu scheuen brauchen. Für die Verbundwerkstoffe gibt es verschiedene Unterteilungen. Im nachfolgenden Teil sind die wichtigsten aufgeführt. Vom Aufbau her unterscheidet man grob in Schichtwerkstoffe bzw. Beschichtungen (wie Emaille) und partikulär verstärkte Verbundwerkstoffe.

Es gibt aber auch die geometrische Unterteilung. Nach der Geometrie des Verbunds unterscheidet man:

- Teilchenverbundwerkstoffe, auch als Dispersionswerkstoffe bezeichnet,
- Faserverbundwerkstoffe,
- Schichtverbundwerkstoffe, auch als Lamine bezeichnet,
- Durchdringungsverbundwerkstoffe,
- Strukturverbundwerkstoffe.

Die Komponenten eines Verbundwerkstoffs können dabei selbst wieder ein Verbundwerkstoff sein.

Des Weiteren gibt es die stoffliche Unterteilung der Verbundwerkstoffe in:

- polymere (Kunststoffe)
- metallische
- keramische
- organische

Hier ergeben sich die grundsätzlichen Kombinationsmöglichkeiten für Verbundwerkstoffe. Dabei wird anwendungsspezifisch versucht, die unterschiedlichen Vorteile der einzelnen Werkstoffe im Endwerkstoff zu kombinieren und die Nachteile auszuschließen.

Beispiele für Teilchenverbundwerkstoffe:

Verbundwerkstoff	Teilchen	Matrix
Schleifscheiben	keramisch	polymer/Glas
Hartmetall	keramisch	metallisch
Keramikverbunde	keramisch	keramisch
Spanplatten	organisch	polymer
Beton	keramisch (mineralisch)	keramisch (mineralisch)
Polymerbeton	mineralisch	polymer

Beispiele für Faserverbundwerkstoffe:

- glasfaserverstärktes Glas,
- Metallmatrix-Verbundwerkstoff, z. B. borfaserverstärktes Aluminium
- Faserzement (z. B. „Eternit“)
- Keramischer Faserverbundwerkstoff (z. B. kohlefaserverstärktes Siliziumcarbid in Hochleistungsbremsscheiben)
- eigenverstärkte Thermoplaste (Kunststofffasern in Kunststoffmatrix der gleichen Zusammensetzung)
- Stahlbeton
- Faserbeton, Stahlfaserbeton
- Faser-Kunststoff-Verbunde
- kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK)
- glasfaserverstärkter Kunststoff (GfK)
- aramidfaserverstärkter Kunststoff (AFK)
- naturfaserverstärkter Kunststoff (NFK)
- Wood-Plastic-Composites (WPC)

Beispiele für Schichtverbundwerkstoffe:

- Verbundplatten (z. B. Sperrholz)
- Verbundrohre
- TiGr-Composit: Ein Werkstoff aus Titan, Kohlenstofffasern und Epoxidharz
- Glasfaserverstärktes Aluminium: Ein Werkstoff aus glasfaserverstärktem Kunststoff und Aluminium
- Sandwich-Konstruktion
- Bimetall

- Hylite, eine Sandwich-Struktur aus einer Kunststoffplatte, die zwischen zwei Aluminiumplatten/-folien eingebettet ist

Als moderne Verbundwerkstoffe haben sich vor allem faserverstärkte Kunststoffe bewährt. Dabei unterscheidet man mit kurzen und mit langen (kontinuierlichen) Fasern verstärkte Kunststoffe. Kurzfasrige Verstärkungen kommen vor allem beim Spritzguß bzw. Strangpressen von Kunststoffbauteilen zum Einsatz. Mit langen Fasern verstärkt man große Kunststoffelemente im Schiff-, Behälter- oder Flugzeugbau, bei WKA-Rotorblättern etc. Die Fasern nehmen Zug- und Druckbelastungen, der Kunststoff, die Matrix, Schubspannungen auf.

Ein wesentlicher Vorteil von Verbundwerkstoffen ist die Gewichtsersparnis. Zum einen sind die Ausgangsmaterialien leicht und mit spezifischen Eigenschaften versehen. Zum anderen lassen sich Verbundwerkstoffe von Anfang an auf den jeweiligen Anwendungszweck optimieren. Außerdem zeichnen sich faserverstärkte Kunststoffe gegenüber traditionellen Werkstoffen durch hohe Korrosions- und Chemikalienbeständigkeit sowie elektrische und thermische Isolation aus [57].

In fast allen Branchen sind Verbundwerkstoffe auf dem Vormarsch. In den letzten Jahrzehnten haben sich ihre Vorzüge und hohe Haltbarkeit zunehmend bewährt. Gleichzeitig wurden sie durch vermehrte Forschung und Produktentwicklung ständig verbessert, so dass sie heute mit reduzierten und somit realistischeren Sicherheitsfaktoren noch gezielter eingesetzt werden können.

2.4 Grundlagen von Nanokompositen

Unter einem Nanokomposit wird die Kombination aus anorganischen und organischen Komponenten verstanden, wobei mindestens eine der Komponenten im Nanometermaßstab vorliegen muß. Sie sind somit auch Verbundwerkstoffe.

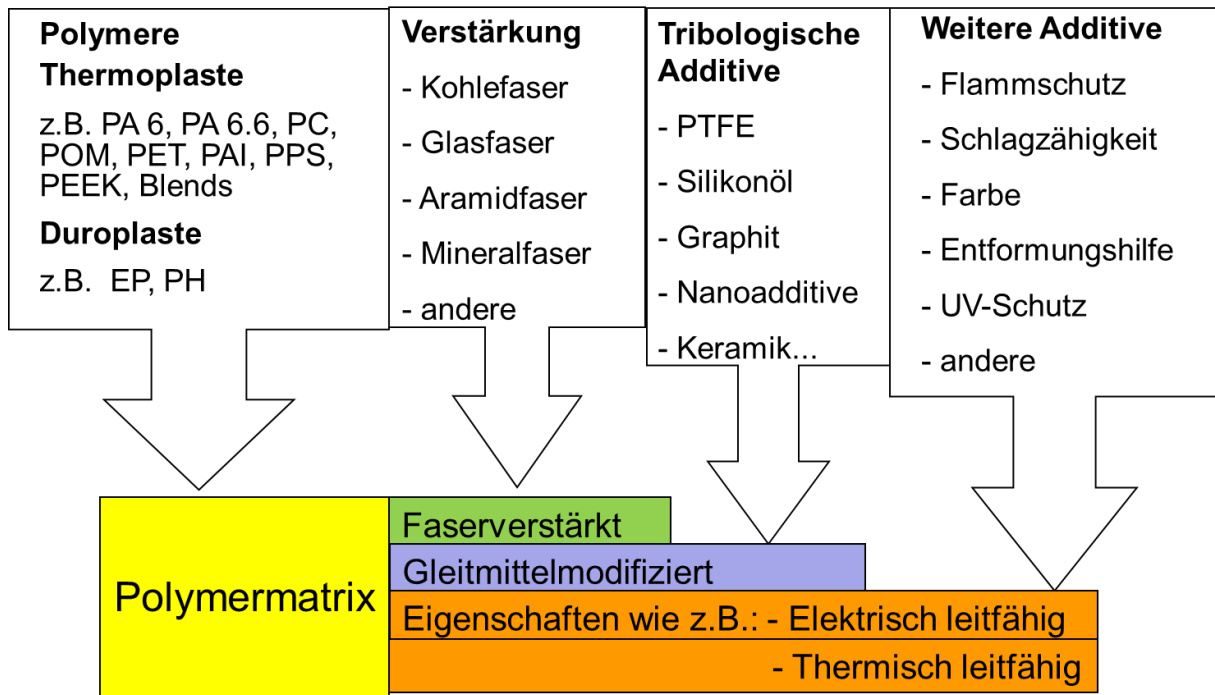


Abb. 2.18: Standard Zusammensetzung für Hochtemperaturanwendungen: PEEK, PAI, SCF, Graphit + Additive

Die Kombination aus anorganischem Netzwerk und organischem Polymer soll die Vorteile beider Systeme in sich vereinen. Wie Abbildung 2.18 zeigt, werden heute durch das Zusammenspiel von verschiedenen Füllmaterialien in einem Polymer gezielt die Eigenschaften der Komposite eingestellt.

Das Zusammenbringen zweier chemisch völlig verschiedener Stoffe birgt aber auch Probleme, wie die Überwindung der Inkompatibilität an der Phasengrenze zwischen den unterschiedlichen Komponenten. Dieses Problem kann beispielsweise durch Oberflächenfunktionalisierung oder Einkapselung eines Bausteins sowie durch Vernetzung des anderen gelöst werden. Wichtig ist es einen hohen Grad der Durchmischung der beiden ungleichen Komponenten und somit eine homogene Verteilung zu erreichen.

Die Klassifizierung von Nanokompositen kann nach der Verknüpfungsart zwischen den Komponenten [58][59] oder nach dem Herstellungsprozess erfolgen [60].

Bezüglich der Verknüpfungsart unterscheidet man Materialien des Typs I mit schwachen Wechselwirkungen zwischen der anorganischen und der organischen Komponente, wie Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatischen Wechselwirkungen und Materialien des Typs II mit kovalenten Bindungen zwischen den Komponenten [61].

Diese von Sanchez vorgeschlagene Typ I- und Typ II-Klassifizierung bezieht sich auf Hybridmaterialien im weitesten Sinne und kann daher ebenfalls auf Nanokomposite übertragen werden.

Erfolgt die Einteilung der Nanokomposite nach dem Herstellungsprozess, unterscheidet man ebenfalls zwei Fälle:

- Beim ersten dienen definierte, vorgefertigte Nanobausteine als Füller, welche nachträglich in die organische Matrix eingebettet werden [62]. Solche Nanobausteine können Schichtsilikate, Spherosilikate oder Silsesquioxane sein.
- Der zweite Fall befasst sich mit der Bildung der anorganischen Komponente in situ, also während oder etwas zeitlich versetzt zur Bildung der organischen Matrix.

2.5 Eigenschaften von traditionell verstärkten Epoxidharzen

Epoxidharze (EP) sind Kunstharze, deren Reaktionsfähigkeit auf einer Ethylenoxid-/Epoxidgruppe beruht.

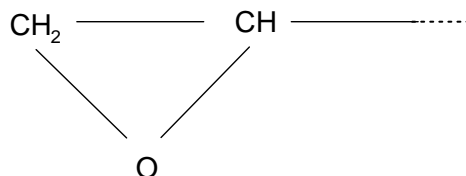


Abb. 2.17: Struktur der Epoxidgruppe [63]

CH₂ Epoxide sind von allgemeiner Bedeutung in der organischen Chemie. Sie sind härtbare Harze (Reaktionsharze), die mit einem Härter und gegebenenfalls mit Zusatzstoffen zu einem duroplastischen Kunststoff umgesetzt werden können. Die Epoxidharze sind Polyether mit in der Regel zwei endständigen Epoxidgruppen. Die Härtungsmittel sind Reaktionspartner und bilden mit dem Harz den makromolekularen Kunststoff. Die ersten Epoxidharze wurden bereits 1946 von der Ciba AG in Basel industriell gefertigt. EPs sind ebenfalls Polymere, jedoch polymerisieren sie je nach Zusammensetzung so langsam, dass man sie als zähe Flüssigkeiten verarbeiten und dann aushärten lassen kann. Das Ergebnis ist ein stabiler und chemikalienbeständiger Kunststoff [64].

Bei den heute am häufigsten verwendeten EP-Harzen handelt es sich um Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A (Diphenylolpropan).

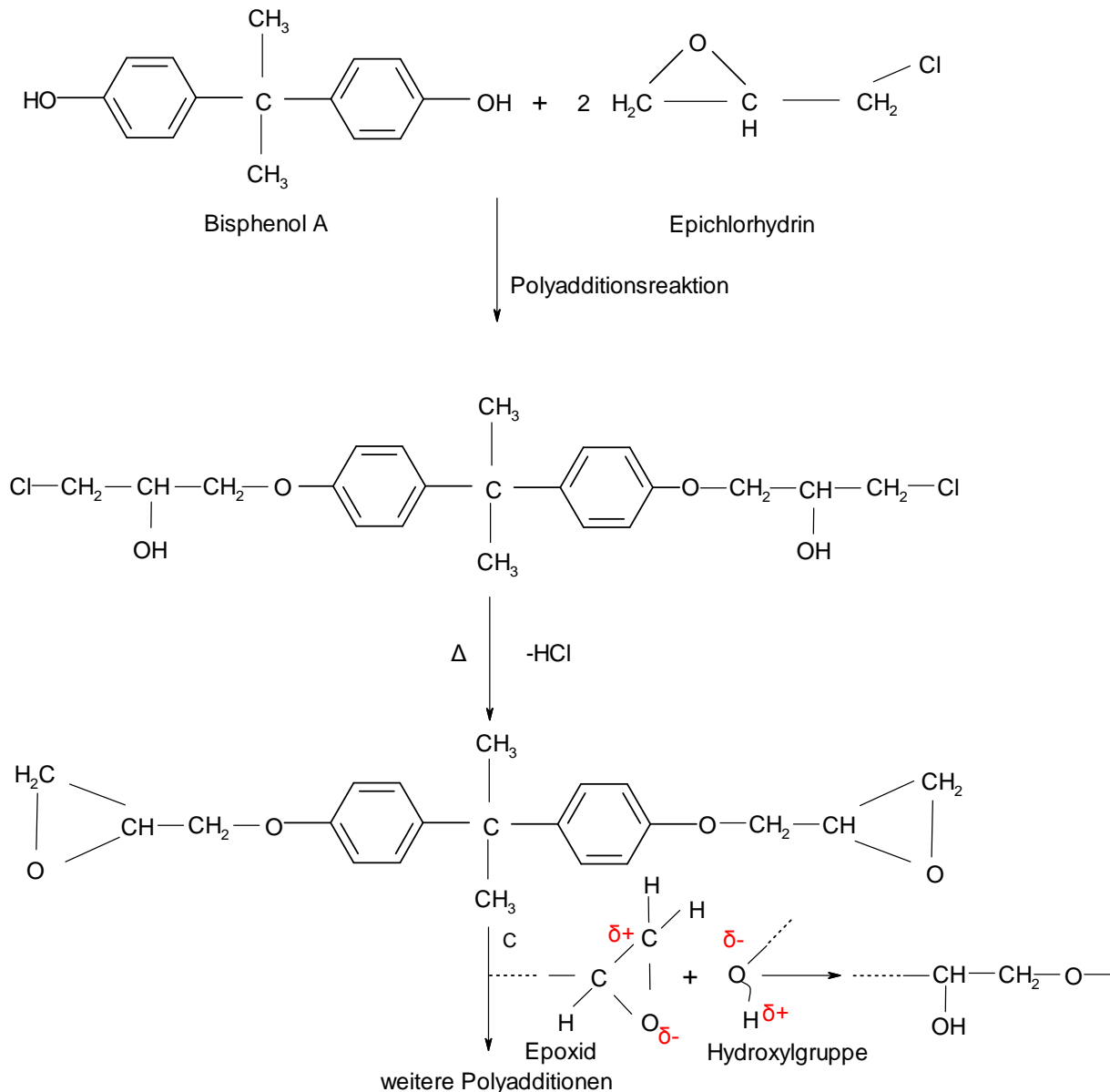


Abb. 2.18: Darstellung von Epoxidharz [65]

Die so erzeugten linearen EP-Harz-Moleküle sind durch die an der Kette hängenden Hydroxylgruppen und ihre endständigen Epoxidgruppen sehr reaktionsfreudig. Diese Epoxidharze sind härtbare Harze (Reaktionsharze) die mit einem Härter und gegebenenfalls mit Zusatzstoffen zu einem duroplastischen Kunststoff umgesetzt werden können. Der Vernetzungsprozess von EP und Polyaminhärter stellt eine exotherme Polyaddition dar, bei der die funktionellen Gruppen des Harzes eine chemische Bindung mit dem Härter eingehen. Die dabei entstehenden OH-Gruppen wirken als Katalysatoren und beschleunigen die Reaktion weiter, d.h. die Vernetzung

ist autokatalytisch. Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches thermostabil ist. Im optimalen Fall besteht ein duroplastischer, vernetzter Werkstoff aus einem einzigen Molekül. Oft wird die Aushärtereaktion thermisch induziert und erfolgt in zwei Schritten. Erst entsteht eine Gelphase, bei der sich das dreidimensionale Molekülnetzwerk ausbildet, bevor im zweiten Schritt die „Verglasung“ beginnt, wobei sich bei dieser Reaktion die Glasübergangstemperatur T_G und die Aushärtetemperatur annähern. Sind T_G und Reaktionstemperatur gleich groß, so verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Molekülketten kaum noch mobil sind [66]. Die Glasübergangstemperatur ist ein Maß, für den Vernetzungsgrad. Je höher der Aushärtegrad des Werkstoffs, desto höher ist auch die Glasübergangstemperatur [67].

Je nach beigefügter Menge der Härter, Verdüner und Lösungsmittel verändern sich die Eigenschaften von EP. Sie besitzen eine hohe Härte und Abriebfestigkeit. Sie haften gut auf verschiedensten Untergründen und sind wärmebeständig. Ihre elektrischen Eigenschaften sind sehr gut. Im Vergleich zu anderen Gießharzen besitzen EPs die beste Haltbarkeit und Formbeständigkeit. Ihre Schlagfestigkeit sowie Chemikalienbeständigkeit ist generell besser als bei den Polyesterharzen (UP). EPs sind jedoch höher viskos und deutlich teurer als andere Harze. Generell ist das Eigenschaftsbild der warmgehärteten EPs besser als das der kaltgehärteten. Epoxidharze werden u.a. für Reaktions- und Einbrennlacke, Zweikomponentenkleber, als Laminierharze, als Werkzeugharze, als Giess-, Imprägnier- und Träufelharze für die Elektrotechnik, und als Harze für den Oberflächenschutz eingesetzt. Als Laminierharz hat EP eine große Bedeutung bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen. Zudem verändern sich die Eigenschaften je nach Art und Menge der Füll- und Verstärkungstoffe.

Es wurde bereits von vielen Forschergruppen gezeigt, dass durch den Einsatz von Nanopartikeln in Epoxidharz eine Steigerung mehrere Eigenschaften erzielt werden kann. So konnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit abnehmender Partikelgröße beobachtet werden [68,69]. Als spärliche Verstärkungstoffe im Nanometermaßstab, kommen sehr häufig Silica-Partikel (SiO_2) zum Einsatz. Sie ermöglichen eine gleichzeitige Steigerung der Steifigkeit (E-Modul) und der Zähigkeit des Epoxidharzwerkstoffes [70].

2.6 Grundlagen des tribologischen Systems

Die Reibungslehre, auch Tribologie genannt, befasst sich mit der wissenschaftlichen Beschreibung von Reibung, Verschleiß und Schmierung. Auch die Entwicklung von Technologien zur Optimierung von Reibungsvorgängen, kann als "wechselwirkende Oberflächen in relativer Bewegung" oder "tribologisches System" bezeichnet werden [71]. Die Tribologie wird interdisziplinär nicht nur von Maschinenbauern und Werkstoffwissenschaftlern, sondern auch von Physikern und Chemikern betrieben.

Die Beachtung von tribologischen Kenntnissen kann eine beträchtliche Einsparung bei Energie- und Materialeinsatz, Produktion und Instandhaltung bewirken [72]. Energie- und Rohstoffressourcen können auf diesem Wege geschont, Umweltschäden vermieden und sogar der Arbeitsschutz verbessert werden. Die Untersuchung von Reibung, Schmierung und Verschleiß von Lagern, Führungen, Getrieben, Motoren und anderen Maschinenelementen ist die Aufgabe der Tribologie. Im Vordergrund aktueller Entwicklungen stehen die Entwicklung geeigneter Schmierstoffe, die Fragen der Werkstoffauswahl, der Oberflächenbeschichtung und der Oberflächentopografie.

Unter Nanotribologie wird die Untersuchung der Reibung im Nanometerbereich verstanden. Dabei sind entweder spezielle Reibungseffekte in der Mikro- oder Nanotechnologie (Rasterkraftmikroskope, Festplattenköpfe, etc.) oder die Untersuchung von Reibung auf atomarer Ebene Forschungsgegenstand. Neben den maschinenbaulichen Fragestellungen gibt es zahlreiche weitere Gebiete, bei denen Reibung und Verschleiß von großer Bedeutung sind. Im nachfolgenden Teil dieser Arbeit, wird auf jedes der drei Hauptthemen (Verschleiß, Reibung, Schmierung) der Tribologie in einem kurzen Kapitel eingegangen.

2.6.1 Grundlagen des Verschleißes

Als Verschleiß bezeichnet man nach der 1997 zurückgezogenen DIN 50320 den fortschreitenden Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers. Verschleiß ändert die Geometrie von Bauteilen, sodass diese ihre Funktion verändern. Es folgt

dadurch eine Bauteilschädigung. Die Verringerung von Verschleiß ist darum eine wesentliche Möglichkeit, die Lebensdauer von Maschinen und Geräten zu erhöhen und damit Kosten und Rohstoffe einzusparen.

Die Einflussgrößen bei dem Verschleißprozess sind:

- Grundkörper (Werkstoff, Form, Oberfläche)
- Zwischenstoff (Art, Teilchengröße u. a.)
- Gegenkörper (Werkstoff, Form, Oberfläche)
- Belastung (Größe, zeitlicher Verlauf)
- Art der Bewegung (gleitend, rollend, stoßend)
- umgebende Atmosphäre (z. B. Luft, Schutzgas, Vakuum)
- Temperatur (Höhe, zeitlicher Verlauf)

Verschleiß ist immer eine Systemeigenschaft, nicht eine Eigenschaft der beteiligten Komponenten: Es sind immer (mindestens) zwei Komponenten im Zusammenspiel, häufig noch ein Zwischenmedium (Fluid).

Man unterscheidet vier unterschiedliche Verschleißmechanismen:

1. Adhäsiver Verschleiß

Der adhäsive Verschleiß tritt bei mangelnder Schmierung auf. Liegen sich berührende Bauteile bei hoher Flächenpressung fest aufeinander, so haften die Berührungsflächen infolge Adhäsion (auch: Anhangskraft) aneinander. Beim Gleiten werden dann Randschichtteilchen abgeschert. Es entstehen so Löcher und schuppenartige Materialteilchen, die oft an der Gleitfläche des härteren Partners haften bleiben. Diesen Verschleißmechanismus nennt man adhäsiven Verschleiß oder Haftverschleiß.

2. Abrasiver Verschleiß

Wenn harte Teilchen eines Schmierstoffs oder Rauheitsspitzen eines der Reibungspartner in die Randschicht eindringen, so kommt es zu Ritzung und Mikrozerspannung. Man bezeichnet diesen Verschleiß als abrasiven Verschleiß, Furchverschleiß oder Erosionsverschleiß – letzterer kann auch durch Flüssigkeiten erfolgen. Den durch die Abrasion entstandenen Materialverlust nennt man Abrieb.

3. Oberflächenzerrüttung

Oberflächenzerrüttung ist ein Verschleißmechanismus, der durch wechselnde oder schwellende mechanische Spannungen hervorgerufen wird. Folge ist eine Zerrüttung der Oberfläche, d.h. es entstehen und wachsen Mikrorisse in den oberflächennahen

Werkstoffschichten. Oberflächenzerrüttung tritt zum Beispiel in Wälzlagern durch das ständige Überrollen auf. Dieser Verschleiß, auch Wälzverschleiß genannt, lässt Grübchen oder Pittings entstehen. Da Zugspannungen in der Oberfläche die Oberflächenzerrüttung fördern, können als Gegenmaßnahme Druckspannungen in die Oberfläche eingebracht werden. Geeignete Verfahren sind Nitrieren, Oxidieren oder Kugelstrahlen der Oberflächen.

4. Tribooxidation

Die Bildung von Zwischenschichten, z. B. Oxidschichten, infolge chemischer Reaktion und ihre Zerstörung durch Bewegung der Bauteile nennt man Tribooxidation oder Reaktionsschichtverschleiß. Er tritt fast immer zusammen mit adhäsivem Verschleiß auf. Dieser Verschleißmechanismus, der infolge chemischer Reaktion und mechanischer Zerstörung der Reaktionsschicht entsteht, ist eine tribochemische Reaktion. Ein Beispiel für Tribooxidation ist Passungsrost [73].

2.6.2 Grundlagen der Reibung

Die Hemmung einer Bewegung, die zwischen sich berührenden Festkörpern oder Teilchen auftritt nennt man Reibung. Man unterscheidet zwischen der äußerer Reibung und der innerer Reibung. In physikalischen Modellen werden Reibungskräfte, wenn sie relativ klein sind, oft vernachlässigt. Im Hinblick auf den bei der Reibung auftretenden Energieverlust spricht man von Dissipation, insbesondere im Fall von nicht-mechanischen Prozessen. Anstelle von „Reibungskraft“ wird auch der Terminus Reibungswiderstand gebraucht.

Die äußere Reibung wird auch als Festkörperreibung bezeichnet, weil sie zwischen den Kontaktflächen von sich berührenden Festkörpern auftritt. Man unterteilt sie in Haftreibung und Gleitreibung, diese bezeichnet man zusammen auch als Coulombsche Reibung. Sie können zugleich oder abwechselnd auftreten, zum Beispiel bei dem Stick-Slip-Effekt, der ein periodischer Übergang zwischen Haft- und Gleitreibung darstellt. Auf die Anwendung bezogene Begriffe sind Rollreibung, Bohrreibung und Seilreibung.

Die Reibungskraft F_R nimmt mit der Normalkraft F_N zu, oft annähernd linear und unabhängig von der Größe der Kontaktfläche (siehe Amontonssche Gesetze) [74]:

$$F_R = \mu * F_N \quad \{8\}$$

Die Reibungskoeffizienten μ ist abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche. Der Koeffizient für Haften ist grundsätzlich größer als der für Gleiten. Ihr Wert wird experimentell bestimmt. Die Gleitreibung tritt an den Kontaktflächen zwischen Körpern auf, die sich relativ zueinander bewegen. Bei einigen Werkstoffkombinationen tritt ein Kriechen auf, so dass die Reibungskraft entgegen dem Amonton`schen Gesetz geschwindigkeitsabhängig wird. Die Gleitreibungskraft ist meist geringer als die Haftreibungskraft bei gleicher Normalkraft.

Die Haft- und Gleitreibungskraft greifen an der Kontaktfläche zwischen Körper und Untergrund an. Die Rollreibung entsteht beim Rollen eines Körpers auf einer Unterlage. Im Modell lässt sich die Rollreibung durch die Deformation eines nicht ideal starren Körpers erklären. Die Rollreibung wird durch die dimensionslose Rollreibungszahl beschrieben. Diese ist definiert als Verhältnis der Rollreibungslänge d und dem Radius R des Rollkörpers:

$$\mu_R = \frac{d}{R} \quad \{9\}$$

Überlagern sich Gleit- und Rollreibung, so wird dies als Wälzreibung bezeichnet [75]. Die Bohrreibung entsteht am Auflagepunkt eines sich um die vertikale Achse drehenden Körpers auf einer Ebene. Der Koeffizient der Bohrreibung μ_B ist als Radius der scheinbaren Auflagescheibe deutbar, also als der resultierende Hebelarm der Flächenmomente. Da die Bohrreibung bei einer rotierenden Bewegung wirkt, wird die Bohrreibung als Drehmoment angegeben:

$$M_B = \mu_B * F_N \quad \{10\}$$

Die innere Reibung bewirkt die Zähigkeit von Materialien und Fluiden und hat Einfluss auf Verformungen und Strömungen. Neben der Bewegung der Teilchen in einem Stoff beschreibt die innere Reibung auch den Reibungswiderstand von Körpern, die sich in Fluiden bewegen, sowie die Dämpfung von Schallwellen. Typischerweise nimmt in Gasen die innere Reibung (Viskosität) mit der Temperatur

zu, und in Flüssigkeiten ab. Bei Temperaturen nahe dem Temperaturnullpunkt verlieren einige Flüssigkeiten ihre innere Reibung vollkommen (siehe Suprafluidität).

Des Weiteren gilt: wenn die Advektion von Impuls gegenüber dem Impulstransport durch Viskosität vernachlässigt werden kann, existieren für einfache Geometrien und Newtonsche Fluide geschlossene Lösungen. Das gilt beispielsweise für eine dünne Schicht von Schmiermittel zwischen sich gegeneinander bewegenden Flächen. Die Reibung ist dann proportional zur Scherrate, also zur Geschwindigkeit vor.

Die plastische Verformung von Festkörpern ist in der Regel stark nichtlinear und damit nicht gut durch die Viskosität zu beschreiben. Entsprechend ist die Gleichsetzung von innerer Reibung und Viskosität auf Fluide beschränkt.

Die Optimierung von Reibungsvorgängen stellt ein wichtiges Forschungsgebiet der Tribologie dar. Bei der Festkörperreibung berühren sich die aufeinander gleitenden Flächen. Dabei werden Oberflächenerhöhungen eingeebnet (Abrieb oder Verschleiß). Bei ungünstiger Werkstoffpaarung und großer Flächenpressung verschweißen die Oberflächen miteinander (Adhäsion). Festkörperreibung tritt beispielsweise bei Verwendung von Trockenschmierstoffen (Graphit, PTFE) auf, wenn kein Schmierstoff verwendet wird oder die Schmierung versagt. Dieser Reibungszustand wird daher auch als Trockenreibung bezeichnet.

Die Mischreibung kann bei unzureichender Schmierung oder zu Beginn der Bewegung zweier Reibpartner mit Schmierung auftreten. Dabei berühren sich die Gleitflächen punktuell. Die Reibungskraft im Mischreibungsbereich ist Geschwindigkeitsabhängig und lässt sich an Gleitlagern beobachten. Dabei nimmt die Reibkraft mit steigender Gleitgeschwindigkeit ab, bis reine Flüssigkeitsreibung auftritt und die Reibflächen trennt. Bei weiter steigender Gleitgeschwindigkeit nimmt dann die Reibkraft wieder zu. Im Mischreibungsgebiet nimmt der Verschleiß ähnlich mit dem Reibmoment ab, bis die Gleitgeschwindigkeit die verschleißfreie Flüssigkeitsreibung erreicht hat. Die Mischreibung ist daher im Dauerbetrieb stets unerwünscht, ist aber manchmal unvermeidlich oder ihre Vermeidung ist so aufwändig, dass die Kosten für Verschleißreparaturen in Kauf genommen werden.

Die Flüssigkeitsreibung tritt dann auf, wenn sich zwischen den Gleitflächen ein permanenter Schmierfilm bildet. Typische Schmierstoffe sind Öle, Wasser aber auch Gase (siehe Luftlager). Die Gleitflächen sind vollständig voneinander getrennt. Die entstehende Reibung beruht darauf, dass die Schmierstoffmoleküle aufeinander gleiten. Damit diese Scherkräfte nur zu einer tragbaren Temperaturerhöhung des

Schmierstoffes führen, muss die entstehende Wärme auf geeignete Weise abgeführt werden. Flüssigkeitsreibung ist der gewünschte Reibungszustand in Lagern und Führungen, wenn Dauerhaltbarkeit, hohe Gleitgeschwindigkeit und hohe Belastbarkeit benötigt werden. Ein wichtiges Beispiel ist die Drucköl-Schmierung der Lagerschalen zwischen Kurbelwelle und Pleuelstange im Automotor (Hydrodynamisches Gleitlager).

Der Übergang von der Mischreibung zur Flüssigkeitsreibung wird durch die Stribeck-Kurve dargestellt, das Minimum von Reibkraft/-moment der Kurve markiert den Übergang zur reinen Flüssigkeitsreibung.

2.6.3 Grundlagen der Schmierung

Schmierung ist die Verringerung von Reibung und Verschleiß zwischen zwei Reibpartnern, die sich relativ zueinander bewegen. Dies geschieht durch den Einsatz eines geeigneten Schmierstoffes und Schmierverfahrens.

Schmierung kann ähnlich wie Reibung in drei Arten eingeteilt werden:

1. Grenzschichtschmierung – ähnlich der Festkörperreibung
2. Teilschmierung - ähnlich der Mischreibung
3. Vollschrnung - ähnlich Flüssigkeitsreibung

Bei der Grenzschichtschmierung dringt der Schmierstoff in den Festkörper ein, es bildet sich eine Reaktionsschicht aus. Die Belastung wird durch die Rauheitsspitzen der Reibpartner getragen. Bei der Teilschmierung wird die Belastung zum einen Teil durch den Schmierfilm und zum anderen Teil durch die sich berührenden Rauheitsspitzen aufgenommen.

Bei der Vollschrnung wird die Belastung komplett vom Schmierstoff aufgenommen. Die Kontaktflächen sind somit getrennt. Durch diesen Umstand lässt sich bei der Vollschrnung eine weitere Unterteilung vornehmen, in eine hydrostatische bzw. aerostatische Schmierung, eine hydrodynamische Schmierung oder in eine elastohydrodynamische Schmierung [76].

Bei der hydrostatischen Schmierung (bei Luft: aerostatische Schmierung) erfolgt die Trennung der Kontaktflächen durch Einpumpen des Schmierstoffes in den Schmierpalt. Diese Form der Schmierung ist technisch sehr aufwändig und konstruktiv sehr anspruchsvoll. Es entsteht eine nahezu reibungslose Verschiebung,

da bei der hydrostatischen Schmierung sofort eine Flüssigkeitsreibung entsteht, jedoch kommen bei diesen Verfahren, aufgrund der anspruchsvollen Herstellung, höhere Kosten zustande.

Bei der hydrodynamische Schmierung wird der Schmierstoff durch die Relativbewegung der Kontaktflächen zueinander in den sich verengenden Schmierpalt gefördert. Der Druck im Schmierstoff ist so hoch, dass die Kontaktflächen voneinander abgehoben werden. Jedoch treten häufig Mischreibung und/oder Stick-Slip-Effekte (Ruckgleiten) auf.

Die elastohydrodynamische Schmierung tritt im Kontakt hochbelasteter bewegter Walzen auf, z. B. bei Zahnrädern und Wälzlagern. Die Theorie der Elastohydrodynamik (EHD-Theorie) berücksichtigt neben den hydrodynamischen Grundgleichungen auch die elastische Verformung der in Kontakt stehenden Körper. Charakteristisch für die EHD-Schmierung ist eine Verengung des Schmierpalts am Ende der Kontaktzone. Die EHD-Theorie liefert die Basis zur Berechnung des Schmierungseinflusses auf Zahnradschäden wie Grübchen, Fressen oder Graufleckigkeit [77].

3. Ziel der Arbeit und Methodik

Ziel dieser Arbeit ist es, durch werkstoffwissenschaftliche, grundlagenorientierte Betrachtungen ein tieferes Verständnis für die Funktionsmechanismen von modifizierten SiO_2 -Partikeln in einer EP-Matrix zu erlangen. Weiter soll aus den drei Füllmaterialien Graphit, Kurzkohlenstofffasern und Siliziumdioxid eine Kombination gefunden werden, bei der die tribologischen Kennwerte (Reibwert, Verschleiß und Schmierung) die bestmögliche Performance aufweisen.

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von modifizierten Siliziumdioxid-Partikeln. Um die Reinheit und die genaue Partikelgröße der Siliziumdioxidpartikel zu gewährleisten, wurden sie mittels eines modifizierten Stöber-Prozesses synthetisiert. Beim ersten Schritt dieser Arbeit sollten homogene Partikelgrößen von 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm und 700 nm mit einer sehr geringen Größenabweichung von ca. 10-15 nm hergestellt werden, um diese dann im zweiten Schritt dieser Arbeit als Füllstoffe in EP-Kompositen zu testen. Da Partikel bei ihrem Einsatz als Füllstoffe in einer Harzmatrix zu Agglomeration neigen, sollte durch eine Oberflächenmodifikation der Partikel diese verringert werden. Im ersten Schritt wurde ein Screening mit den Katalysatoren Ammoniak, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Tetramethylethylendiamin (TMED) gemacht. Der Katalysator TMAH wird bereits bei Ferrofluiden verwendet um Agglomerate zu vermeiden. Diese Wirkungsweise sollte auch bei den SiO_2 -Partikeln zum Tragen kommen. Der Katalysator TMED wurde ausgewählt, weil er anstatt der OH-Gruppe des TMAH eine Diamin-Gruppe besitzt. Danach folgte eine Temperatur-/Zeit-Syntheseriehe, bei der jeweils die Chemikalie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) dem Stöberbasisrezept hinzugefügt wurden. Anschließend wurde eine Temperatur-Syntheseriehe mit Tetramethylethylendiamin (TMED) gemacht um die Auswirkungen dieses Katalysators auf die erzeugten SiO_2 -Partikel zu testen. Im Laufe dieser Arbeit wurden so zwei Varianten an modifizierten Stöberpartikeln hergestellt und charakterisiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit unterschiedlich gefüllten EP-Kompositen. Im ersten Schritt wurden Komposite hergestellt, die genau größendefinierte, sphärische SiO_2 -Partikeln als Füllstoffe enthielten. Es wurde untersucht, in wieweit die Partikel und der Partikeldurchmesser des Füllstoffes SiO_2 das tribologische Verhalten der Komposite beeinflussen. Alle EP-Komposite wurden

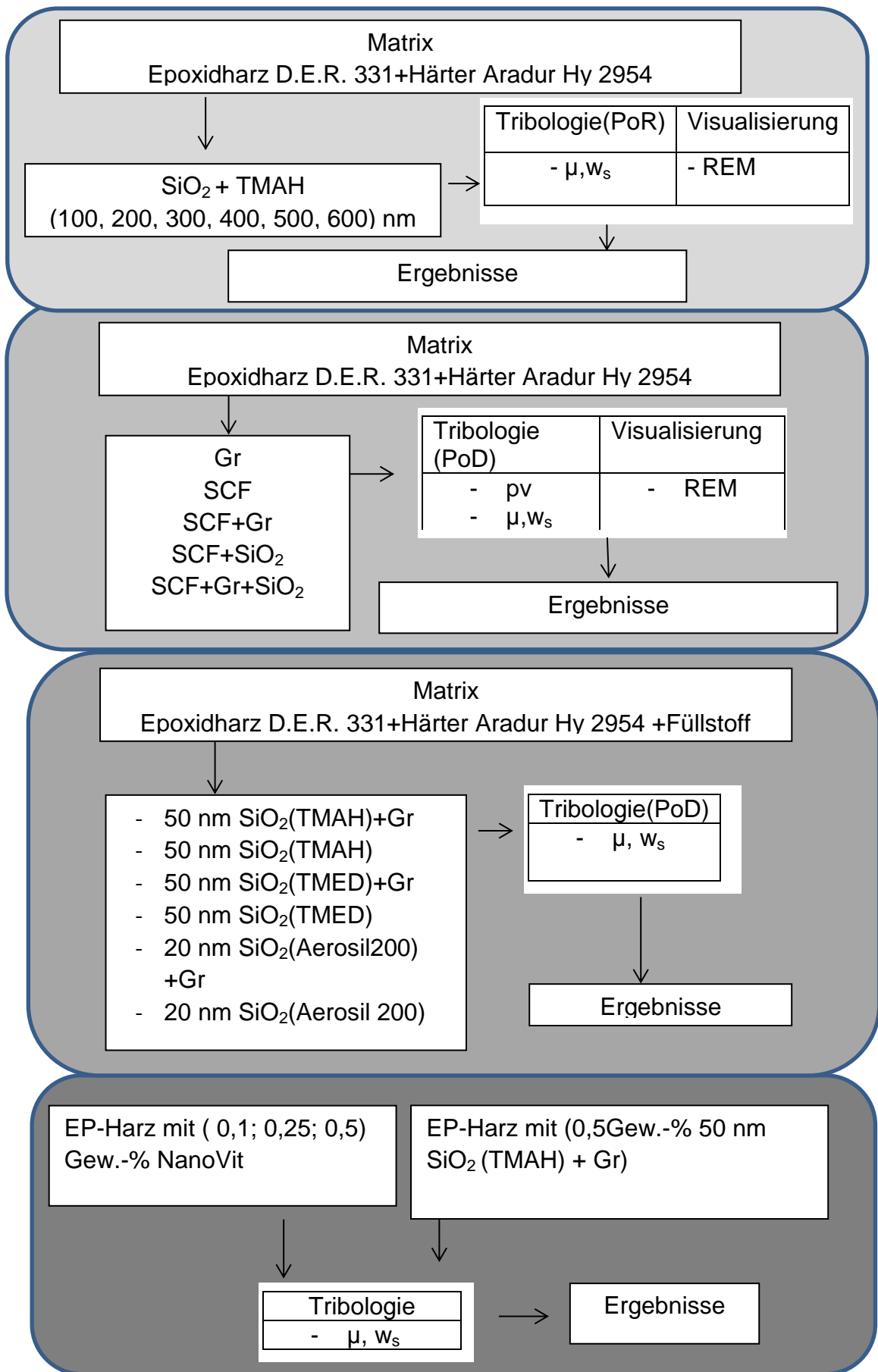


Abb. 3.1: Struktur der Vorgehensweise im Falle der Tribokomposite

mittels mechanischer Dispergierung in einem Dissolver hergestellt. In Abbildung 3.1 ist die Abfolge, in der die einzelnen Kompositvarianten hergestellt und untersucht wurden, schematisch dargestellt. In einem zweiten Schritt wurden Komposite mit SiO_2 -Partikel, kurzen Kohlenstofffasern (SCF) und Graphit (Gr) hergestellt. Hier sollte ermittelt werden, wie sich die Synergien der Füllstoffe untereinander auf die tribologischen Eigenschaften der Werkstoffe auswirken.

In einem dritten und vierten Schritt wurden ein kommerziell erhältliches Siliziumdioxid (Aerosil 200) und eine am Markt erhältliche Partikelmischung (NanoVit) anstelle der vorigen SiO_2 -Partikel zu den beiden Füllstoffen Graphit und Kurzkohlenstofffasern in die EP-Matrix eingebracht. Die daraus resultierenden Komposite wurden mittels der Test-Methode Stift-auf-Scheibe tribologisch getestet. Insbesondere SCF/Polymerkomposite und deren Kombination mit Graphit und Metalloxidpartikeln sind industriell für viele tribologische Anwendungen von großem Interesse, so dass in der Arbeit die tribologische Leistungsfähigkeit der Komposite unter Gleitbeanspruchung studiert wurde. Bei allen Kompositen wurden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet, um zu einem fundierten Verständnis der Funktionsmechanismen der Füllstoffkombinationen im EP zu gelangen.

4. Experimentelles

4.1 Materialien

Das folgende Kapitel behandelt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Es wird eine kurze allgemeine Beschreibung gegeben, bevor die genaue Typenbezeichnung und die Herstellerfirma aufgeführt werden.

4.1.1 Polymermatrix Epoxid Harz (EP)

In dieser Arbeit wurde zum Herstellen der Komposite ein Epoxid-Harz (EP) verwendet. Die Vernetzung des Epoxidharzes erfolgt durch eine Polyadditionsreaktion. Bei der Polyaddition reagieren Monomere, die zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, miteinander zu Makromolekülen, wobei es bei der Bindungsknüpfung zur Umlagerung eines Wasserstoffatoms kommt. Im Gegensatz zur Polykondensation entstehen hierbei keine Reaktionsnebenprodukte. Epoxidharze (Epoxyharze) sind Polyadditionsprodukte von Epoxiden mit Alkoholen, Aminen oder Carbonsäuren. Der Großteil wird auf Basis von 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin hergestellt. Diese Monomere werden zunächst zu langkettigen Bis-Epoxiden verknüpft. Diese Bis-Epoxide werden anschließend durch Zugabe von Aminen oder Carbonsäuren in einer Additionsreaktion räumlich vernetzt und somit gehärtet. Die noch nicht ausgehärteten Epoxidharze sind zähflüssig und lassen sich daher relativ gut verarbeiten. Weil außerdem das Härten je nach Zusammensetzung des Harzes sehr langsam verläuft und Epoxidharze gut auf Metallen und Keramik haften, eignen sie sich insbesondere als Klebstoffe oder Anstrichstoffe. In dieser Arbeit wurde das Epoxidharz D.E.R. 331 der Firma DOW als Matrix verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften von EP D.E.R. 331 sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4.1: Eigenschaften des Epoxidharzes D.E.R. 311 [78] laut Herstellfirmen DOW

Bezeichnung	Wert	Test-Methode
Epoxid-Äquivalentgewicht (g / eq)	182-192	ASTM D-1652
Epoxid-Anteil (%)	22,4-23,6	ASTM D-1652

Epoxidgruppengehalt (mmol / kg)	5200 – 5500	ASTM D-1652
Farbe Platinum Cobalt	75 max.	ASTM D-1209
Viskosität bei 25 ° C (mPa • s)	11000 bis 14000	ASTM D-445
Hydrolysierbarer Chloridgehalt (ppm)	500 Max.	ASTM D-1726
Wassergehalt (ppm)	700 Max.	ASTM E-203
Dichte bei 25 ° C (g / ml)	1,16	ASTM D-4052
Epichlorhydrin-Gehalt (ppm)	5 Max.	Dowm 101321
Haltbarkeit (Monate)	24	

Zusätzlich wurde ein aminischer Härter (Aradur HY 2954), der Firma Huntsman eingesetzt, dessen Moleküle Aminogruppen (NH₂) besitzen, die mit den Epoxidgruppen (Oxirane) des Epoxidharzes reagieren.

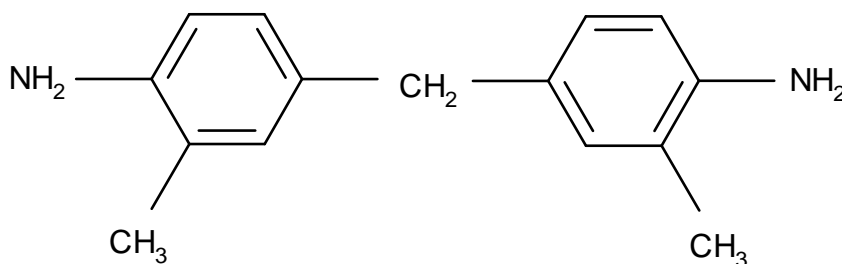


Bild 4.2: Strukturformel des aminischen Härters [79]

4.1.2 Kurze Kohlenstofffasern (SCF)

In dieser Arbeit werden den EP-Kompositen zur Erhöhung der Festigkeit, und um eine gute Versteifung zu erreichen, kurze Kohlenstofffasern (SCFs) beigemischt. Die kurzen Kohlenstofffasern (SCFs) werden durch Schneiden und Mahlen von endlosen Kohlenstofffasern hergestellt. Diese Kohlenstofffasern (Carbonfasern) sind industriell hergestellte Fasern aus kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien, die durch Pyrolyse (Oxidation und Carbonisation) in graphitartig angeordneten Kohlenstoff umgewandelt werden. Der Durchmesser einer Kohlenstofffaser liegt etwa bei 7-8 µm. Für Endlosfasern aus Kohlenstoff werden aktuell die drei Ausgangsmaterialien Rayon/Viskose (Zellulose), Polyacrylnitril (PAN) oder Pech verwendet [80].

Der größte Teil der heute gebräuchlichen Hochleistungsfasern (HT/IM) wird durch Stabilisierungsreaktionen an Luft und anschließende Pyrolyse unter Schutzgas aus Polyacrylnitril (PAN) gefertigt. Man unterscheidet zwischen Niederfilament- und Multifilamentfasern (HeavyTow). Ihr wesentliches Merkmal ist die hohe Zugfestigkeit. Die Fasern werden überwiegend zur Herstellung von kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK = Carbonfaserverstärkter Kunststoff) benutzt. Als Kurzschnittfasern werden sie Polymeren beigemischt und dann über Extruder- und Spritzgussanlagen zu Kunststoffbauteilen verarbeitet.

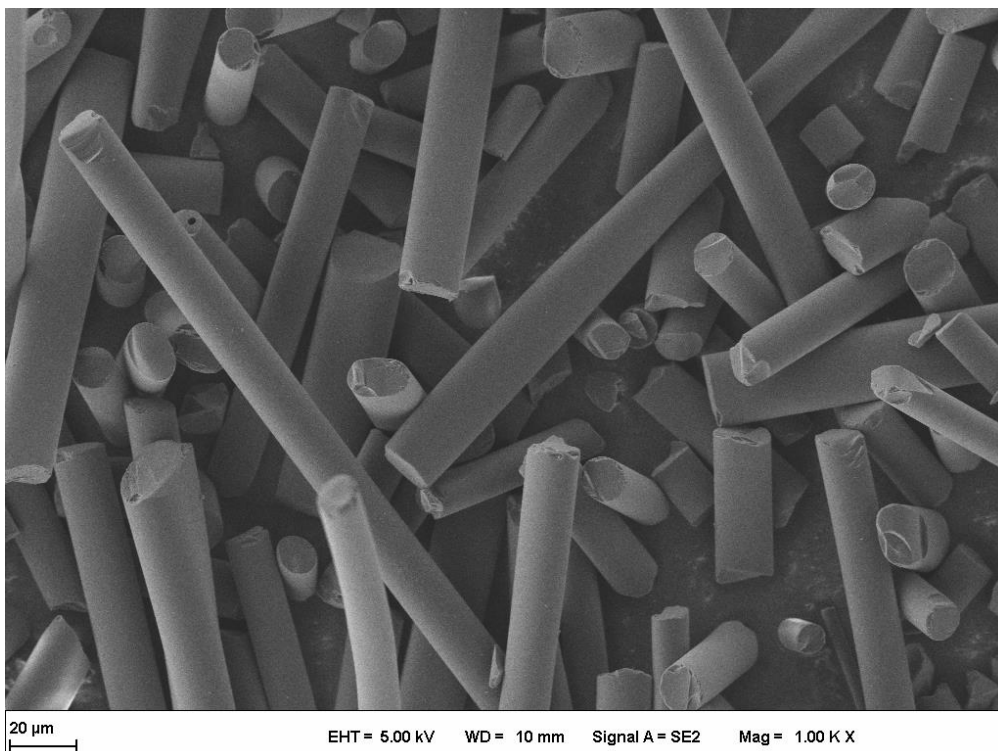


Abb. 4.3: REM Aufnahme von der Kurzkohlenstofffaser Tenax HT M100

Zur Herstellung der Komposite wurde in dieser Arbeit eine Kohlenstofffaser der Firma TohoTenax Europe GmbH (Tenax HT M100) mit einer Ausgangslänge von 60-100 µm und einem Durchmesser von 7 µm, verwendet.

4.1.3 Graphit

Zur Herstellung der Komposite wurde Graphit als Gleitschmierstoff einzeln wie auch in Kombination mit den Füllstoffen SiO_2 und SCF verwendet. Industriell wird Graphit zur Herstellung von Bleistiftminen, Graphitelektroden, Schmelztiegeln, Schmier- und Poliermitteln genutzt. Wirtschaftlich bedeutende Vorkommen befinden sich in Sri

Lanka, auf Madagaskar, in Russland, den USA, Kanada, Mexiko und Südkorea. In Deutschland sind vor allem die Lagerstätten von Kropfmühle und Pfaffenreuth im Bayerischen Wald zu nennen [81]. Der Mineralienname Graphit leitet sich von dem griechischen Wort „graphein“ (schreiben) ab, da dieses Mineral eine typische Strichspur auf dem Papier hinterläßt. Charakteristisch sind die dunkelgraue bis schwarze Farbe des Minerals, seine Weichheit und seine außerordentlich gute Spaltbarkeit. Diese Eigenschaft geht auf die typische Kristallstruktur des Graphits zurück, dessen Atome in Netzebenen angeordnet sind, welche ihrerseits in Schichten übereinander gelagert sind.

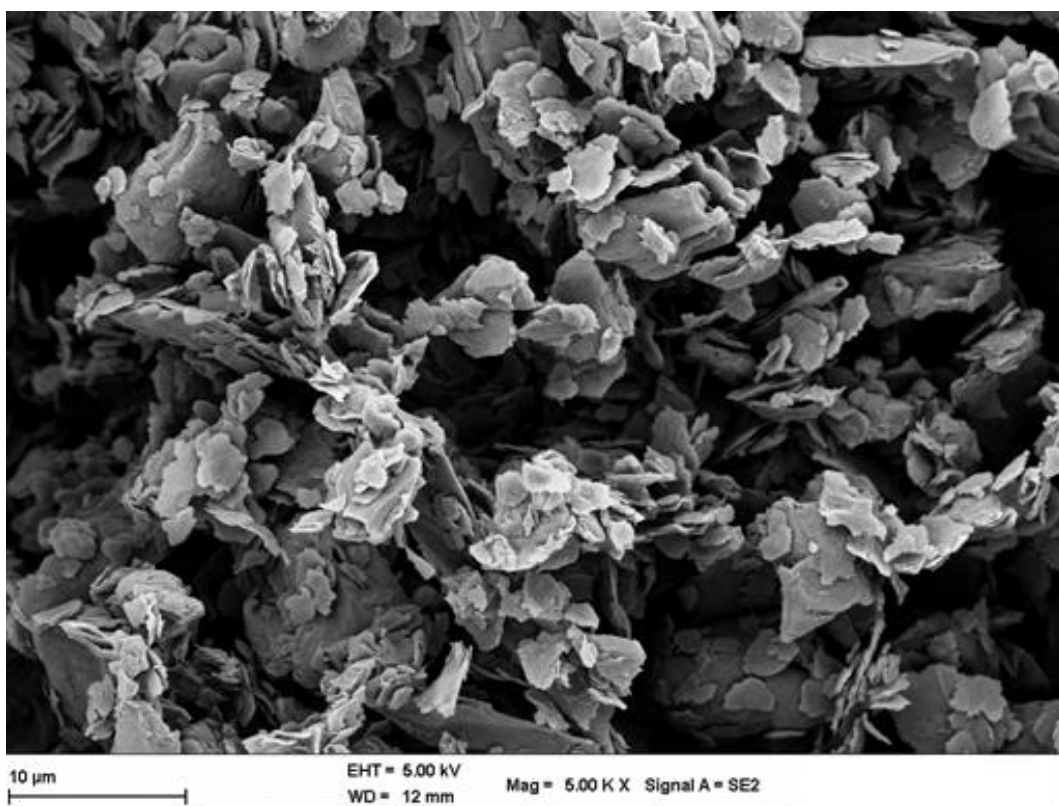


Abb. 4.4: REM Aufnahme des Graphits RGC39TS der Firma Superior Graphite

Die Spaltbarkeit des Minerals wird dadurch begünstigt, dass die Bindungskräfte innerhalb einer Schicht weitaus stärker sind als zwischen den Schichten. Diese Eigenschaft des Graphits ist die Ursache, dass er sehr häufig als Schmierstoff und Poliermittel seinen Einsatz findet. In Polymerkompositen wird er aufgrund seiner Schmiereigenschaften als Füllstoff gerne verwendet [82]. Durch den Abtrag Schicht für Schicht bei Reibkontakt bietet er eine gute Möglichkeit das Gleitverhalten der Komposite positiv zu beeinflussen. In dieser Arbeit wurde der Graphit RGC39TS (D50, 8,21 µm) der Firma Superior Graphite als Füllstoff verwendet.

4.1.4 Die SiO₂-Partikel

Auf die Charakteristika, die Herstellung und die Verwendung von SiO₂ wurde schon in Kapitel 2 Grundlagen und Stand der Technik genauer eingegangen. Daher sollen an dieser Stelle nur die SiO₂ Partikel beschrieben werden, die später in die EP-Komposite eingebaut wurden. Auf die Herstellungsweise dieser speziellen Partikel wird in einem eigenen Kapitel (4.2.1) noch genauer eingegangen.

Es wurden selbsthergestellte SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 50 und 600 nm verwendet. Als Katalysatordioxidantien dabei NH₃, TMAH und/oder TMED.

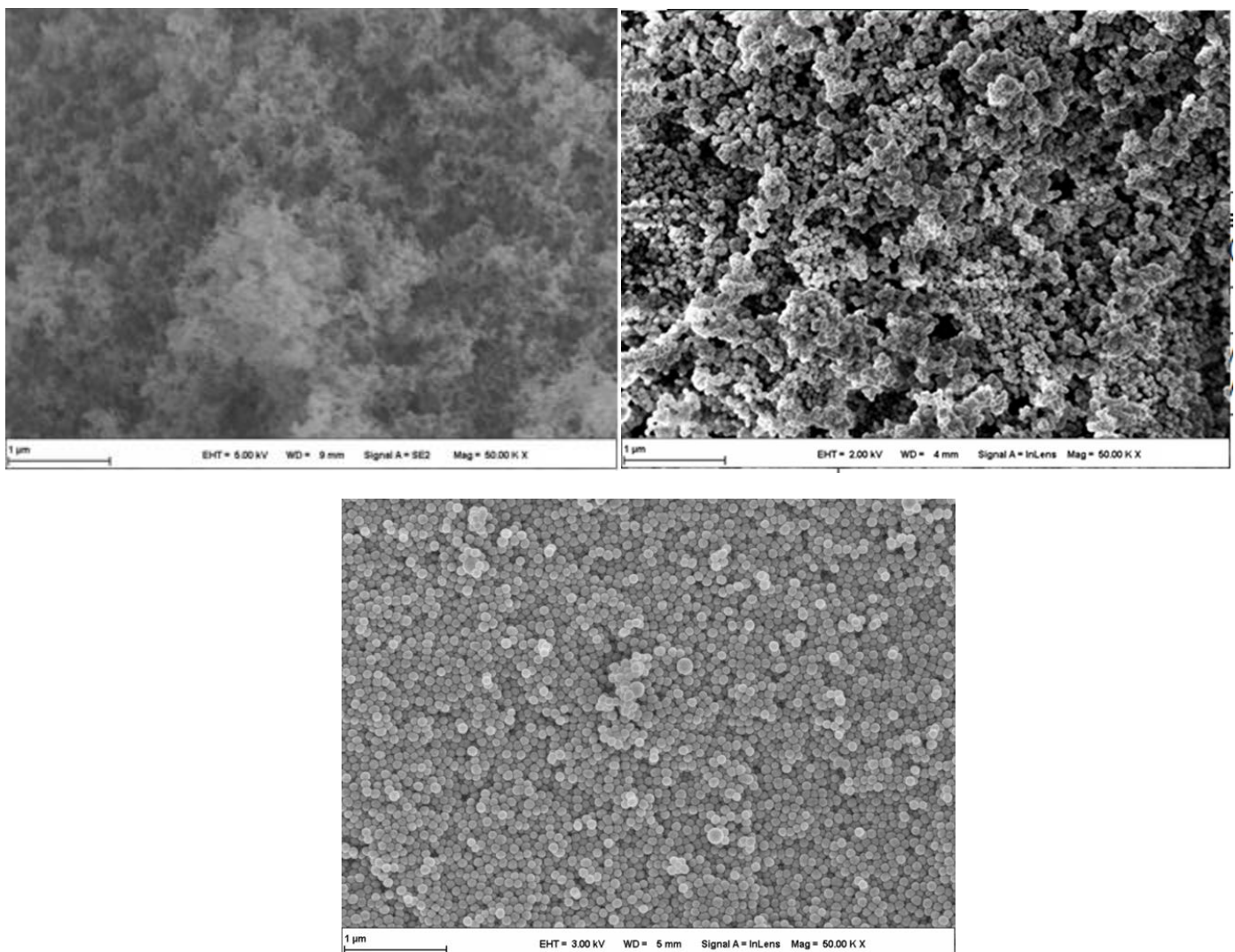


Abb. 4.5: REM-Aufnahmen der SiO₂-Partikel: a.) Aerosil 200; b.) SiO₂+TMAH; c.) SiO₂+TMED

Zusätzlich wurden kommerziell erhältliche SiO_2 -Partikel mit der Produktbezeichnung AEROSIL® 200 (Evonik) getestet. AEROSIL® 200 ist eine hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Diese Partikel werden in dem zuvor schon beschriebenen Aerosil-Verfahren hergestellt und haben einen Partikeldurchmesser von ca. 20-40 nm.

4.1.5 NanoVit Pulver

Das am Markt erhältliche Produkt NanoVit ist eine Dispersion aus einem flüssigen Anteil (Öl) und einem festen Anteil (NanoVit-Pulver). Der Anteil des NanoVit-Pulvers in der Mischung beträgt zwischen 0,05 % und 1,00%.

Das in dieser Arbeit verwendete pure NanoVit-Pulver setzt sich aus folgenden Feststoffkomponenten zusammen: Siliziumoxid (14 nm), Aluminiumoxid (20 - 100 nm) und amorpher, plasmabehandelte Graphit [83]. Die genaue Volumenzusammensetzung der jeweiligen Komponenten zueinander wird vom Hersteller nicht genannt. Bei dem NanoVit-Pulver handelt es sich um einen nanopartikulären Wirkstoff [84].

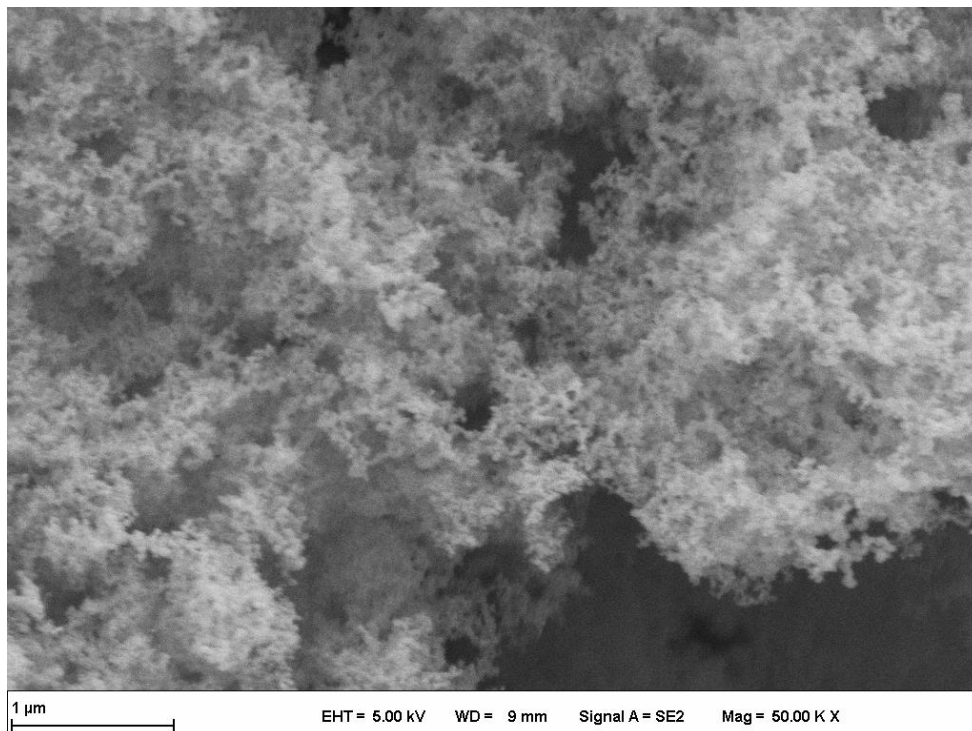


Abb. 4.6: REM Aufnahme von NanoVit-Pulver der Fa. MSH Mineralstoffhandel GmbH

NanoVit-Pulver ist mit jedem Erdölraffinatprodukt mischbar. Durch die Verwendung des NanoVit-Pulvers soll sich eine Verschleißschicht, mit einer dreidimensionalen, kugelförmigen, elastischen Netzstruktur von 3 – 700 nm unter Druck und Temperatur auf den Reibungszonen aufbauen. Diese Schutzschicht soll stabil und permanent fest haftend sein und einen äußerst geringen Reibungskoeffizienten aufweisen. Diese Eigenschaften werden durch sich selbstorganisierende Strukturen nach dem Prinzip der dissipativen Strukturen (Übergang einer umwandelbaren Energieform in Wärmeenergie) erreicht.

Da dieses bereits kommerziell erhältliche Produkt ebenfalls die Füllstoffe SiO₂ und Graphit vereint, wurde es als Ergänzungsprodukt zu den neu entwickelten Kompositen getestet. Das in dieser Arbeit verwendete NanoVit-Pulver wurde von der Firma MSH Mineralstoffhandel GmbH zur Verfügung gestellt. In den angefertigten Kompositen sind 0,1 - 0,5 Gew.-% NanoVit-Pulver eingearbeitet.

4.2 Herstellung des Probenmaterials

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Chemikalien und die genaue Darstellung der SiO₂-Partikel nach einem abgewandelten StöberProzess eingegangen, bevor in einem weiteren Abschnitt die Herstellung der verschiedenen EP-Komposit-Proben detailliert beschrieben wird.

4.2.1 Die Siliziumdioxid-Synthesen

Zuerst wird auf die verwendeten Chemikalien eingegangen. Um einen besseren Überblick zu erlangen, sind alle Chemikalien in der Tabelle 4.7 aufgeführt. Sie wurden direkt ohne weitere Reinigung und Trocknung eingesetzt.

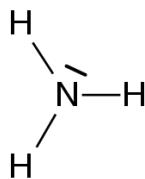
Tabelle 4.7: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Produktname	Lieferant	Bestellnummer
Ammoniaklösung 25%	Sigma-Aldrich	179124
Dest. Wasser	IVW Millipore	
Ethanol	Sigma-Aldrich	409464
Tetraethylorthosilikat (Dynasilan A)	Evonik	C82604

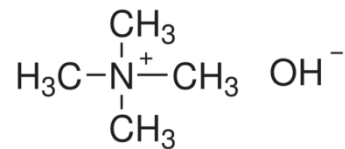
Tetramethylammoniumhydroxid	Sigma-Aldrich	D176605
Tetramethylethylendiamin	Sigma-Aldrich	S30086
Wasser, entionisiert zum Spülen	Fh-IVW	

Der nachfolgende Teil enthält die chemische Bezeichnungen und die Strukturformeln der verwendeten Katalysatoren. Die Katalysatoren wurden direkt ohne weitere Reinigung und Trocknung eingesetzt.

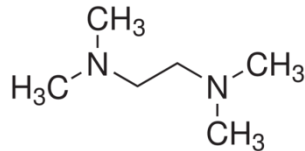
Ammoniak:



Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH):



N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMED):



Zur Herstellung der SiO₂-Partikel wurde das bekannte Stöberverfahren, das auf einem Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren aufbaut, in abgewandelter Form verwendet. Die genaue Vorgehensweise ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliziumdioxid-Prekursor zur Herstellung eines kolloidalen Sol-Gel-System benutzt. Da die Siliziumquelle Tetraethylorthosilikat (TEOS) in Wasser weitgehend unlöslich ist, wurde als Reaktionsmedium ein Gemisch aus Ethanol und Wasser verwendet, dem ferner Ammoniak als Katalysator zugegeben wurde. Es wurde dadurch ein konstanter pH-Wert von 10 eingestellt.

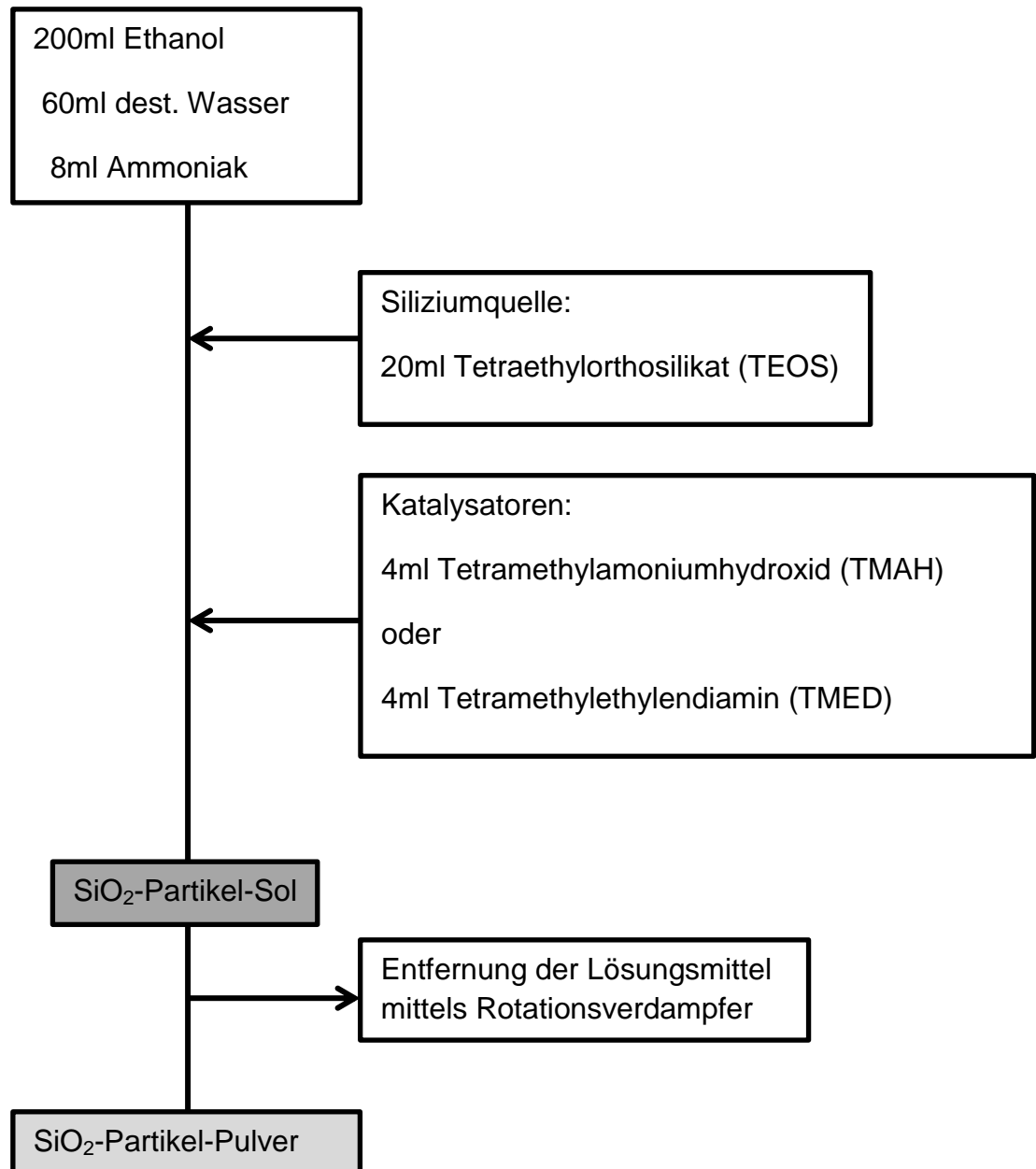


Abbildung 4.8: Darstellung des Syntheseablaufs für die SiO₂-Nanopartikel

Wie bei allen Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren fanden zunächst eine Hydrolyse und anschließend eine Kondensationsreaktion statt, in deren Folge sphärische Partikel aus Siliziumdioxid gebildet wurden. Die Größe der dabei gebildeten Siliziumdioxidpartikel hing insbesondere von der Konzentration der beteiligten Komponenten und der verwendeten Temperatur während der Synthese ab. Unter Rühren wurde die Lösung auf die jeweilige benötigte Temperatur gebracht, um die gewünschte Partikelgröße zu erhalten. Wenn die angestrebte Temperatur erreicht war, wurde die Siliziumquelle, das Tetraethylorthosilicat (TEOS) der Lösung zugegeben. Das Besondere an dieser abgewandelten Synthese nach Stöber, war die Zugabe von

Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder Tetramethylethyldiamin (TMED) als weiterer Katalysator neben dem Ammoniak. Diese Zugabe erfolgte in zwei Teilen, eine begleitend mit dem TEOS und eine nach dreißig Minuten. Der Katalysator TMAH ist eine Base und diente genau wie das Ammoniak dazu, runde, gleichmäßige Partikel auszubilden, die Agglomeration zu unterbinden und funktionelle Gruppen um die SiO_2 Partikel zu bilden. Es wurde TMED als Katalysator getestet, ob dieses aufgrund der enthaltenen Diamin-Gruppe, ähnliche Auswirkungen wie das TMAH, auf die SiO_2 -Partikelbildung haben würde. Bei der Zugabe des TEOS war zu beobachten, dass je nach finaler Partikelgröße, die Lösung nach wenigen Minuten eine Opaleszenz zeigte.



Abb. 4.9: Die SiO_2 -Lösung mit beginnender Opaleszenz, sowie finale opake Lösung nach der 2. Zugabe TMAH

Die opake Lösung ist bei kleinen Partikeln (<200 nm) durch die Rayleigh-Streuung zu erklären. Diese setzt ein, wenn die Partikelgröße knapp unter der Wellenlänge des einfallenden Lichts fällt, das Sol färbt sich bläulich [85]. Für größere Partikel (>400 nm) tritt eine schwache rötliche Färbung ein, die mit der Mie-Streuung zu erklären ist. Die Mie-Streuung tritt ein, wenn die Größe der Partikel im Wellenlängenbereich des einfallenden Lichts liegt [86]. Nach der letzten Zugabe von TMAH wurde das Sol 3 Stunden lang gerührt. Danach hatten die Partikel ihre finale Größe erreicht und es folgte die Trennung der Partikel aus der Lösung mittels eines Rotationsverdampfers (siehe Abb. 4.10).

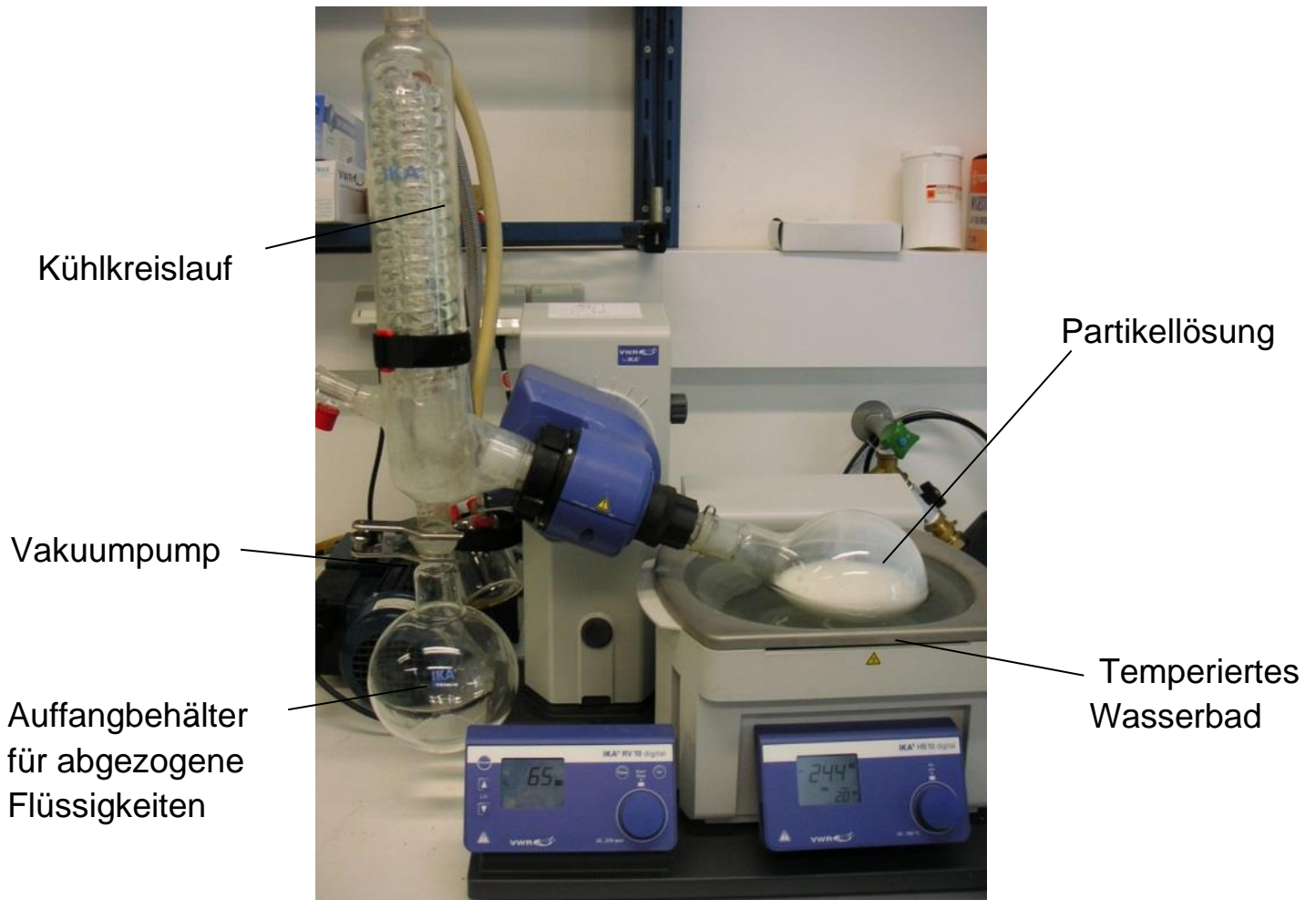


Abb. 4.10: der Rotationsverdampfer der Fa. VWR zum Abziehen der Lösungsmittel

Dabei wurde die Lösung unter Vakuum bei 38 °C zum Kochen gebracht, wobei die Lösungsmittel verdampften. Über einen Kühlkreislauf wurde der Wasser-Ethanol-Ammoniak-Dampf dann wieder verflüssigt und in einem separaten Auffangbehälter gesammelt. Während des gesamten Vorgangs war ein Siedeverzug zu vermeiden. Nach einiger Zeit, wenn nur noch wenig der Partikellösung vorhanden war, wurde diese dann in den bei konstant 70 °C vorgeheizten Ofen, zum Trocknen gestellt. Die Weiterverarbeitung erfolgte nach ungefähr 12-14 Stunden, wenn die komplette Flüssigkeit verdampft war und die reinen Partikel als Pulver vorlagen. Die getrockneten Partikel wurden nun unter Zuhilfenahme eines Mörsers zu feinem Pulver verarbeitet. Dieses gemörserte Pulver ließ sich später leichter in die EP-Matrix überführen. Tabelle 4.11 zeigt die durchgeführten SiO₂-Synthesen. Es wurden bei der TMAH-Reihe einmal die Zeit und einmal die Temperatur während der Darstellungen variiert. Bei der

TMED-SiO₂-Synthese wurde nur eine Temperatur-Reihe gefahren, um diese dann mit der des TMAH- SiO₂ abzugleichen.

Tabelle 4.11: a.) Zeit-Reihe der TMAH-SiO₂-Synthese; b.) Temperatur-Reihe der TMAH-SiO₂-Synthese; c.) Temperatur-Reihe der TMED-SiO₂-Synthese

a.)

Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]
SiO ₂ -V100	1,5	25
SiO ₂ -V101	3	25
SiO ₂ -V102	6	25
SiO ₂ -V103	9	25
SiO ₂ -V104	12	25
SiO ₂ -V105	15	25
SiO ₂ -V106	18	25
SiO ₂ -V107	21	25
SiO ₂ -V108	24	25
SiO ₂ -V109	27	25
SiO ₂ -V110	30	25
SiO ₂ -V111	33	25
SiO ₂ -V112	36	25
SiO ₂ -V113	39	25
SiO ₂ -V114	42	25
SiO ₂ -V115	45	25
SiO ₂ -V116	48	25
SiO ₂ -V117	96	25

b.)

Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]
SiO ₂ -V120	3	68
SiO ₂ -V121	3	60
SiO ₂ -V122	3	45
SiO ₂ -V123	3	30
SiO ₂ -V124	3	20
SiO ₂ -V125	3	15
SiO ₂ -V126	3	10
SiO ₂ -V127	3	5

c.)

Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]
SiO ₂ -V130	3	75
SiO ₂ -V131	3	60
SiO ₂ -V132	3	50
SiO ₂ -V133	3	45
SiO ₂ -V134	3	40
SiO ₂ -V135	3	25
SiO ₂ -V136	3	20

Aus den Ergebnissen konnte für jeden neuen Katalysator ein Wachstumsgesetz errechnet werden, auf das in dieser Arbeit später noch näher eingegangen wird.

4.2.2 Die EP-Komposit-Herstellung

Da in dieser Arbeit der Einfluss der SiO₂-Partikel auf das tribologische Verhalten von Epoxidharz-Kompositen untersucht werden sollte, mussten die Partikel in eine EP-Matrix eingebettet werden. Dazu wurde das Verfahren des Nassdispergierens mit einem Dissolver (Abb. 2.9) angewandt. In Abbildung 4.12 wird der Herstellungsprozess der EP-Komposite gezeigt. Zur Herstellung der Mischung in einem Rührbehälter wurde eine Dissolverscheibe Größe 60 verwendet, um etwaige Agglomerate der Partikel zu beseitigen. Das Epoxidharz wurde zuerst bei 50 °C und unter Vakuum im Rührbehälter gerührt bis keine Luftblasen mehr zu sehen waren. Anschließend wurden die SiO₂-Partikel dazu gegeben und bei 50 °C unter Vakuum 2 Std. dispergiert. Während dieser Zeit wurde die Drehzahl der Dissolverscheibe variiert. Eine Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ wurde für eine Stunde eingehalten, danach folgten 3000 Umdrehungen pro Minute für eine halbe Stunde. Anschließend wurde Graphit bei 600 Umdrehungen pro Minute eingearbeitet und 20 Minuten gerührt. Daraufhin wurden die Kurz-Kohlenstoff-Fasern (SCF) bei einer Umdrehungszahl von 500 min⁻¹ zugefügt, die weitere 20 Minuten gerührt wurden.

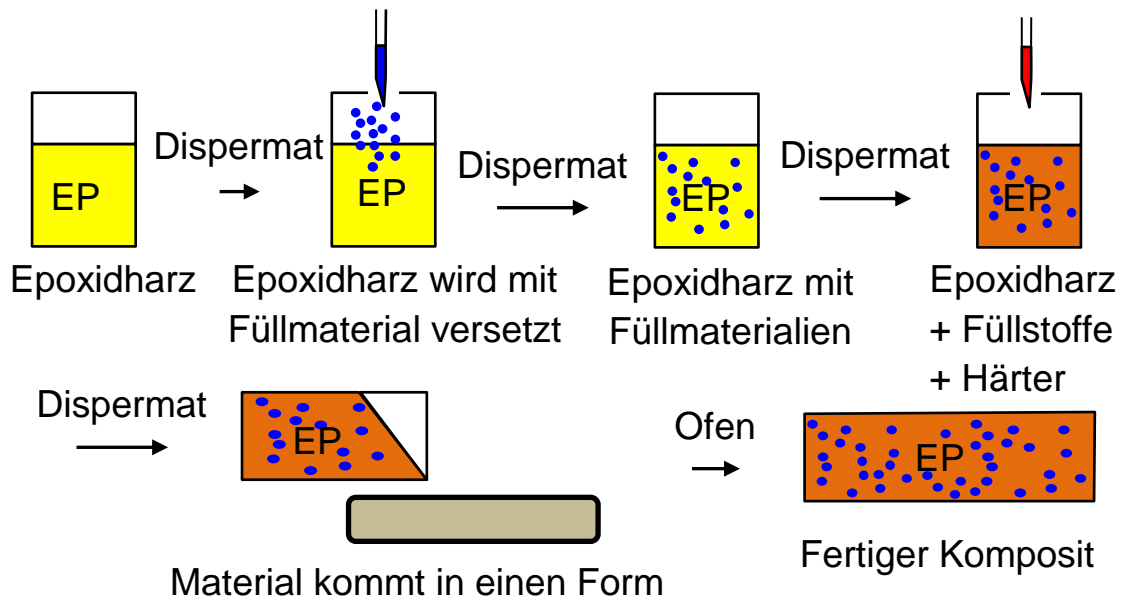


Abb. 4.12: Fertigungsprozess der EP-Komposite

Die geringeren Umdrehungszahlen bei den Füllstoffen Graphit und SCF sollten deren Zerstörung durch die Scherkräfte bei höherer Umdrehungszahl verhindern. Zum Schluss wurde noch der aminische Härter (Aradur HY 2954) dazugegeben und gerührt, bis die Mischung blasenfrei war (max.15 Min.). Die Mischung wurde in die, im Ofen bei 70°C erwärmten und mit Trennmittel behandelten, Formen gegeben, die Füllhöhe betrug ungefähr ~ 13 mm. Die Form mit der Mischung wurde zum Aushärten in den Ofen gestellt. Das Aushärteprogramm umfasste acht Stunden bei 70°C, 20 Minuten Aufheizen auf 140°C, welche acht Stunden gehalten wurde und ein darauf folgendes Abkühlen auf Raumtemperatur. Nach dem Aushärten konnte der fertige Komposit leicht aus der Form genommen werden.

An einer Bandsäge wurden Stifte (Pins) aus dem Material geschnitten, die anschließend, mit Hilfe einer Poliermaschine, auf die Maße von ungefähr 4 mm x 4 mm geschliffen wurden. Die erforderliche Höhe der Stifte ergab sich aus der Füllhöhe in der Gießform, sollte jedoch mindestens 10 mm betragen.

4.3. Materialcharakterisierung

In diesem Abschnitt wird auf die Charakterisierungsverfahren und die dazu verwendeten Geräte näher eingegangen.

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops ist es möglich kleinste Strukturen zu untersuchen, die aufgrund der Beugungseffekte mit optischen Mikroskopen nicht mehr zu sehen sind [87]. Diese Interferenzerscheinungen treten deshalb auf, weil die Partikel von mehreren Nanometern im Größenbereich der Lichtwellenlänge liegen. Das ganze läßt sich wie folgt erklären.

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops läßt sich durch die Interferenztheorie von Abbé berechnen:

$$\delta = \frac{1,22\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad \{7\}$$

Dabei ist n der Brechungsindex zwischen Objekt und Objektiv und α der halbe Öffnungswinkel der Lichtstrahlen vom Objektiv zum Objekt. Danach liegt ein hohes Auflösungsvermögen bei kleinen δ -Werten vor. Für die Abbildung der Partikel muß die Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes verkleinert werden. Nach der Beziehung von DeBroglie muß dazu die Geschwindigkeit v der Elektronen vergrößert werden:

$$\lambda = \frac{c}{m_e v} \quad \{8\}$$

Die Lichtgeschwindigkeit wird mit c und die Elektronenmasse mit m_e miteinbezogen.

Die Beschleunigung der Elektronen muß dabei auch berücksichtigt werden durch:

$$e \cdot \Delta E = \frac{c}{m_e \left(\frac{2e \cdot \Delta E}{m_d} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \{9\}$$

Elektronenladung e

Beschleunigungsspannung ΔE

Wenn davon ausgegangen wird, dass die Elektronen mit $\Delta E = 60\,000\text{V}$ beschleunigt werden, liegt eine Wellenlänge des Elektronenstrahls von $\lambda = 0,05 \cdot 10^{-10}\text{ nm}$ vor. Daraus resultiert ein Auflösungsvermögen von etwa $5 \cdot 10^{-10}\text{ nm}$ was bedeutet, dass die Partikel mit dem Elektronenmikroskop dargestellt werden können.

Bei der Untersuchung einer Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop tastet ein sehr fein fokussierter Elektronenstrahl die Oberfläche ab und erzeugt mit Hilfe der entstehenden Wechselwirkung ein Abbild davon [88]. Um eine Ablenkung aufgrund von Wechselwirkungen mit Molekülen aus der Atmosphäre zu vermeiden, findet der Vorgang unter Hochvakuum statt. Die genaue Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt mit Hilfe von Ablenkspulen, die diesen auf einen Durchmesser von bis zu 3 nm verkleinern [89]. Das Abtasten der Oberfläche erfolgt durch die zeilenförmige Führung des Primärelektronenstrahls. Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche werden Sekundärelektronen ausgelöst, detektiert und in Spannung umgewandelt. Die Spannung wird als Information für die Erstellung des Abbilds genutzt, jeder abgetastete Punkt der Oberfläche entspricht einem Pixel auf dem Bildschirm. Bei höher gelegenen Punkten der Oberfläche werden mehr Sekundärelektronen ausgelöst, diese Bereiche erscheinen auf dem Bildschirm heller als tiefer gelegene Punkte. Das Rasterelektronenmikroskop bietet durch die Aufnahme von SE-Bildern die Möglichkeit einer statistischen Auswertung des Partikeldurchmessers. Durch die Bestimmung der Größen der Einzelpartikel kann eine verlässliche Standardabweichung des Durchmessers berechnet werden. Außerdem zeigt sich offenkundig, ob eine monodisperse Verteilung der Teilchen vorliegt. Überdies können durch die Standardabweichung quantitative Aussagen über die Polydispersität der Teilchen in Form des Variationskoeffizienten c_v bzw. den Polydispersitätsindex PDI gemacht werden. Des Weiteren bietet das REM im Gegensatz zur DLS-Methode die Möglichkeit zur Bestätigung der sphärischen Geometrie der Teilchen. Mit dem Rasterelektronenmikroskop ist es möglich Strukturen in den Größenbereichen zwischen einigen Nanometern und 1 mm sichtbar zu machen. Damit die Wechselwirkung zwischen Probe und Elektronenstrahl

zustande kommt, muß die Probenoberfläche mit Hilfe von elektrisch leitenden Schichten präpariert werden [91].

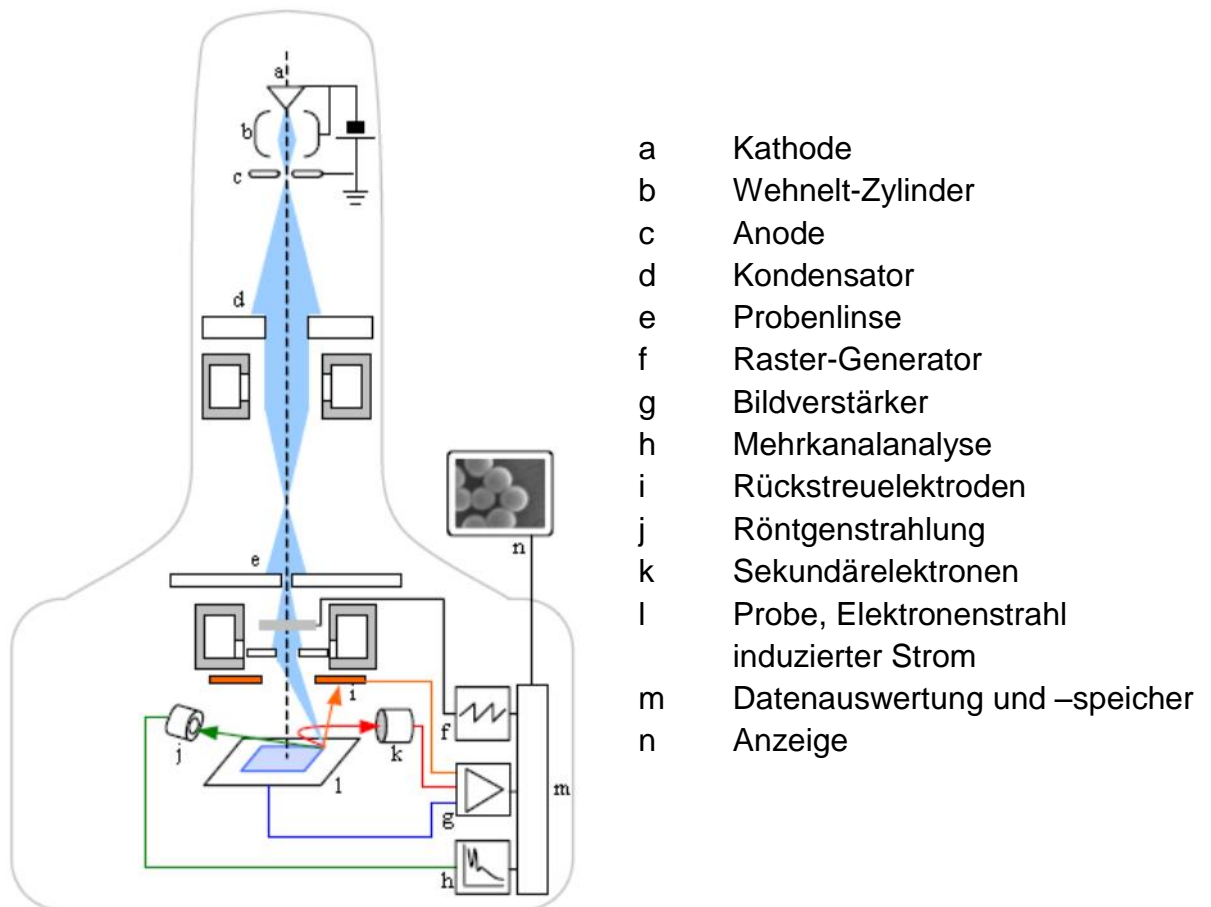


Abb. 4.13: Skizze eines Rasterelektronenmikroskops [90]

4.3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Topographie der Probe kann über Höhenbilder und Profile, Phasenbilder durch physikalische Eigenschaften wie Härte, Viskoelastizität und Ladungsverteilung abgebildet werden. Der Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass die Probe nicht elektrisch leitend sein muß. Zur Untersuchung von Nanopartikel müssen diese in eine Polymermatrix eingebettet werden. Diese Technik beruht auf den Wechselwirkungen zwischen Probe und Meßspitze.

Während der Messung wird eine feine Meßspitze in einem Raster mit Hilfe eines Piezo-Stellelements über die Probenoberfläche geführt. Diese Meßspitze ist an einer Blattfeder, dem Cantilever, befestigt. Bei den Wechselwirkungen, die zwischen der

Probenoberfläche und der Spitze bestehen, biegt sich der Cantilever unterschiedlich weit. Diese Auslenkung wird mittels eines Lasers, der auf den vordersten Teil des Cantilever gerichtet ist und von dort auf eine Photodiode reflektiert wird, gemessen. Die wirkende Kraft F lässt sich so über das Hooksche Gesetz bestimmen, dass die Auslenkung d und die Federkonstante k des Cantilevers beinhaltet [92]:

$$F = -k \cdot d \quad \{10\}$$

Dadurch können Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Oberfläche gemacht werden. In modernen Systemen können die Auflösungen bereits atomare Abmessungen erreichen.

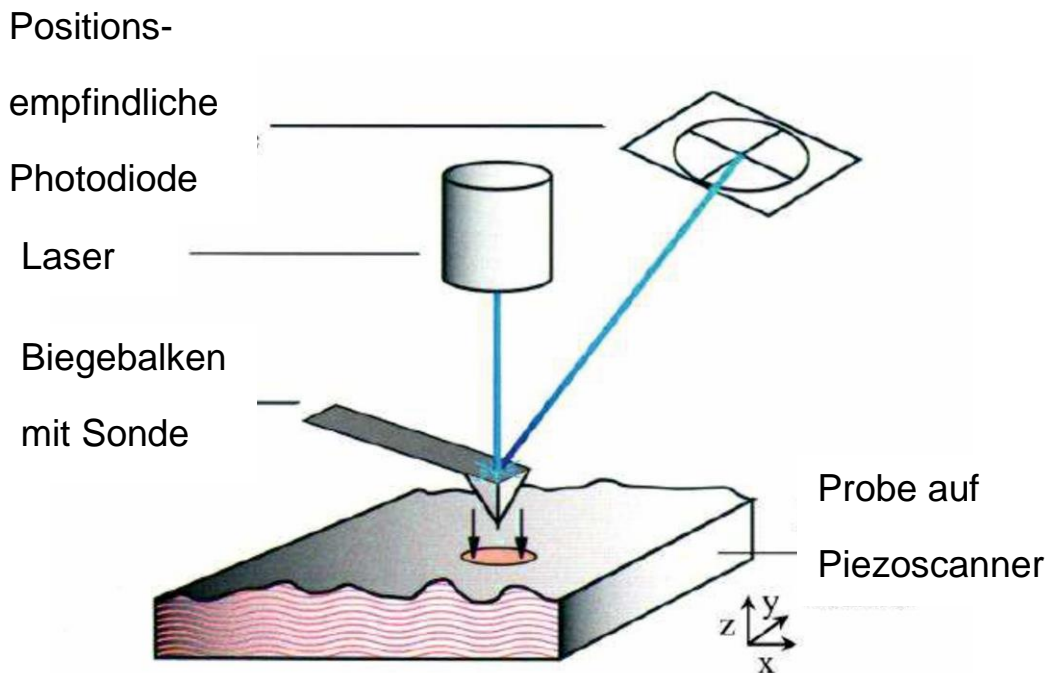


Abb. 4.14: Funktionsweise des AFM [93]

Das Rasterkraftmikroskop kann im Kontaktmodus und im intermittierenden Modus betrieben werden. Im Kontaktmodus besteht eine ständige Berührung zwischen Meßspitze und Probenoberfläche. Die herrschenden Wechselwirkungen bewirken dann eine Auslenkung des Cantilever, die gemessen und ausgewertet werden kann. Im intermittierenden Modus wird die Oberfläche nur kurz periodisch angetippt, der Cantilever wird durch ein piezoelektrisches Element in eine Schwingung gebracht mit

definierter Amplitude. Die Schwingung und Phase der Amplitude ändert sich bei den auftretenden Wechselwirkungen zwischen Oberfläche der Probe und der Meßspitze. Dieses Verfahren wird zum größten Teil bei weichen Materialien wie Polymeren verwendet, um eine Zerstörung der Probe zu vermeiden.

4.3.3 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Proben in flüssiger, gasförmiger und fester Phase [94]. Sie dient zur Bestimmung von Strukturen und dem Nachweis von Wasserstoffbrückenbindungen.

Durch Infrarotstrahlung ist die Induzierung von Schwingungen in den in der Probe befindlichen Molekülen möglich. Die entstehenden Schwingungen können im Spektrum durch Analyse der Absorptionsbanden identifiziert werden, wenn sie eine Änderung des Dipolmomentes im Molekül bewirken. Charakteristisch für bestimmte Molekülgruppen ist die Lage der Absorptionsbanden, so kann auf die Struktur der Probe geschlossen werden [95].

Der Wellenlängenbereich für die Infrarotstrahlung wird in nahe, mittlere und ferne Strahlung unterteilt. Für Untersuchungen der Molekülzusammenschlüsse, besonders für Wasserstoffbrückenbindungen wird das nahe Infrarot (0,8 – 2,5 μm) benutzt. Der mittlere Infrarotbereich (2,5 – 50 μm) bildet den Grundschwingungsbereich, er bildet das wichtigste Anwendungsgebiet zur Strukturaufklärung. Die Schwingungen von Molekülen mit schweren Atommassen, wie Metallkomplexe, werden mit der fernen Infrarotstrahlung (50 – 500 μm) angeregt.

4.3.4 BET Analyse

Die BET-Messung ist ein Begriff für ein Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere von porösen Festkörpern, mittels Gasadsorption. Es handelt sich hierbei um eine Methode der Oberflächenchemie, mit welcher die massenbezogene spezifische Oberfläche aus experimentellen Daten errechnet wird. „BET“ steht dabei für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, die die Theorie 1938 in ihren Grundzügen erstmals publizierten. Diese schlugen die BET-Adsorptionsisotherme

vor, welche die Multischichtadsorption von Gasen an Festkörperoberflächen beschreibt. Dabei gilt die generelle Annahme, dass in einem Relativdruckbereich p/p_0 von 0,05 bis 0,35 die Oberfläche der Partikel statistisch nur von einer monomolekularen Schicht der Gasmoleküle bedeckt ist. Dabei steht p für den Partialdruck des adsorbierten Gases und p_0 für den Gleichgewichtspartialdruck. Als Adsorptionsmittel wird dabei Stickstoff benutzt, dieser weist einen Moleküldurchmesser von 0,3 nm und einen molekularen Flächenbedarf von 0,162 nm² auf. Die Siedetemperatur des Stickstoff liegt bei 77,6 K. Bei porösen Partikeln weisen die Adsorptionsisothermen unterschiedliche Verläufe auf.

Die vereinfachte Bestimmung des inneren Porenvolumens von porösen Partikeln basiert auf der Annahme, dass Kondensationseffekte auftreten. Das adsorbierte Gasvolumen ist dann bei Standardbedingungen (STD) äquivalent dem kondensierten Volumen, das die Poren füllt. So kann eine direkte Bestimmung des Porenvolumens aus den Adsorptionsdaten durchgeführt werden. Die BET-Oberfläche wird üblicherweise in der Einheit Quadratmeter pro Gramm (m²·g⁻¹) angegeben. Hochdisperse Kieselsäuren besitzen beispielsweise eine spezifische BET-Oberfläche von 200 m²·g⁻¹[96].

Für diese Arbeit wurden Stickstoff-Adsorptions-/ Desorptions-Isothermen bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff gemessen, unter Verwendung eines Quantachrome Autosorb 1 Sorption Analyzer. Die spezifischen Oberflächen wurden durch die Brunauer-Emmett-Teller (BET) -Gleichung bei einem relativen Druck von 0,9 (P/P_0) berechnet und die Porengrößenverteilungskurven wurden aus dem Desorptionszweig nach der BJH-Methode bestimmt. Die BET Messungen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern durchgeführt.

4.3.5 (CP-MAS) NMR Analyse

Im Gebiet der Kernresonanz, ist das Magic-Angle-Spinning (MAS) (engl. für Drehung/Rotation im magischen Winkel) eine Technik, die in der Festkörper-NMR-Spektroskopie benutzt wird. Bei der NMR-Spektroskopie an Festkörpern tritt im Allgemeinen eine deutliche Linienverbreiterung in den gemessenen NMR-Spektren auf, welche die weitere Analyse der Spektren erschwert. Ursache dieser Linienverbreiterung sind anisotrope Wechselwirkungen (z. B. Zeeman-, dipolare,

Elektronenspin- und Quadrupolwechselwirkung) zwischen den Atomkernen und den Elektronenhüllen der Probe. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie in Lösungen können sich diese anisotropen Wechselwirkungen in Festkörpern nicht durch stochastische Molekularbewegungen ausmitteln. Bei der Magic-Angle-Spinning Technik wird durch eine sehr schnelle Rotation (max. 70 kHz) der Probe um eine Achse während der Messung, eine Verbesserung der Signalqualität erreicht. Die Achse ist dabei um einen Winkel $\Theta_m \approx 54,74^\circ$ bezüglich der externen Magnetfeldrichtung gekippt. Somit genügt der Winkel Θ_m der Bedingung $(\cos \Theta_m)^2 = \frac{1}{3}$ welche dazu führt, dass alle dipolaren Wechselwirkungen gemittelt werden und damit aus dem Spektrum verschwinden. Der magische Winkel entspricht somit dem Winkel zwischen der Raumdiagonalen eines Würfels und der Seitenfläche, also dem halben Tetraeder Winkel von ca. $109,47^\circ$ [97].

Magic-Angle-Spinning wurde als erstes 1958 von E. R. Andrew, A. Bradbury und R.G. Eades beschrieben und unabhängig davon beschrieb I.J. Lowe im Jahr 1959 die Methode. Der Name "Magic-Angle-Spinning" wurde von C. J. Gorter auf dem AMPERE Kongress in Pisa 1960 geprägt [98].

Für diese Arbeit wurde an den SiO_2 -Pulverproben ^{13}C und ^{29}Si cross-polarization magic angle spinning (CP-MAS) NMR-Messungen mit einem 500 MHz Bruker Avance III Widebore NMR bei Resonanzfrequenzen von 125,6 und 99,4 MHz durchgeführt. Die (CP-MAS) NMR Spektren wurden im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern gemessen.

4.3.6 Dichtebestimmung der EP-Komposite

Um den Einfluß der SiO_2 -Partikel auf die tribologischen Eigenschaften von Kompositen zu bestimmen, war es nötig, diese in eine Polymermatrix (EP) einzubetten. An diesen Proben musste dann die Dichte bestimmt werden, da sie eine der Größe zur Ermittlung des Verschleißes des Materials darstellt.

Die Dichte eines Körpers, Flüssigkeit oder Gases gibt das Verhältnis von Masse zu Volumen an. Sie wird in den Einheiten g/cm^3 oder kg/dm^3 angegeben.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \{12\}$$

Die Dichtebestimmung erfolgte nach dem Archimedischen Prinzip, da das Volumen des Prüfkörpers der neu entwickelten EP-Kompositen unbekannt war. Um nun deren Dichte zu bestimmen, verwendete man eine hydrostatische Waage, mit der das Gewicht der Proben in zwei unterschiedlichen Medien bestimmt wurde, es handelte sich hier um die Medien Luft und Wasser [99].

$$\rho_M = \frac{m_L - m_F}{V_{Pk}} \quad \{13\}$$

Dabei ist m_L die Masse des Probenkörpers in der Luft, m_F die Masse des Probenkörpers in der Flüssigkeit und V_{Pk} das Volumen des Senkkörpers.

Nur wenn der zu untersuchende Körper eine höhere Dichte als Wasser hat, ist die hydrostatische Dichtebestimmung möglich. Nach diesem Prinzip wurde von allen 22 hergestellten Kompositen die Dichte bestimmt.

4.3.7 Härte- und E-Modulbestimmung der Komposite

In sehr kleinen Werkstoffbereichen können die mechanischen Eigenschaften wesentlich von den makroskopischen Eigenschaften abweichen. Hier ist die Nanoindentation eine gute Analyseverfahren. Mit dieser experimentellen Technik lassen sich die mechanischen Materialkenngrößen Härte und E-Modul im mikro- und nanoskaligen Bereich ermitteln.

Ein konischer Prüfkörper dringt mit vorgegebener kontrollierter Kraft in die Probe ein, um deren Deformation zu bestimmen. So erhält man eine Kraft-Weg-Kurve des zu untersuchenden EP-Werkstoffes. Bei Entlastung fällt die Kurve aufgrund der elastischen Entspannung der Probe linear ab. Die Software approximiert den Kurvenverlauf über eine Exponentialfunktion ($P = A * (h - h_f)^m$) und errechnet den initialen Abfall S der Kurve. Die Kontaktsteifigkeit bzw. der reduzierte Modul ergibt sich aus der projizierten Kontaktfläche A und der Eindringtiefe h_c der Diamantpyramide (Vickersdiamant) zu:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A \cdot h_c}} S \quad \{14\}$$

mit der Maximalkraft P_{max} errechnet sich die Härte aus:

$$H = \frac{P_{\max}}{A^* h_c} \quad \{15\}$$

Diese Größen wurden für alle Komposite bestimmt und ausgewertet. Für diese Arbeit wurde der Ultra-Mirkohärteprüfer DUH-202 (Shimadzu Europa GmbH) verwendet.

4.3.8 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften

Im nun folgenden Abschnitt wird auf das verwendete Gleitverschleiß-Prüfprinzip zur Ermittlung der tribologischen Eigenschaften der Komposite eingegangen. Um einen Eindruck über die Verschleißrate der neuen Materialien zu bekommen, wurde das Stift-Scheibe-Prüfprinzip (PoD) verwendet. Durch diese Testmethode wird die Verschleißrate samt dem dazu gehörigen Reibungskoeffizient ermittelt.

Stift-Scheibe-Prüfprinzip (Pin-on-Disc)

Diese tribologische Charakterisierung erfolgte über die Stift-Scheibe Methode (Pin-on-Disc; PoD) auf einem an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) konzipierten Prüfstand (Bild/Skizze). Die Methode erfolgt im Sinne einer Trockenprüfung bei 23°.

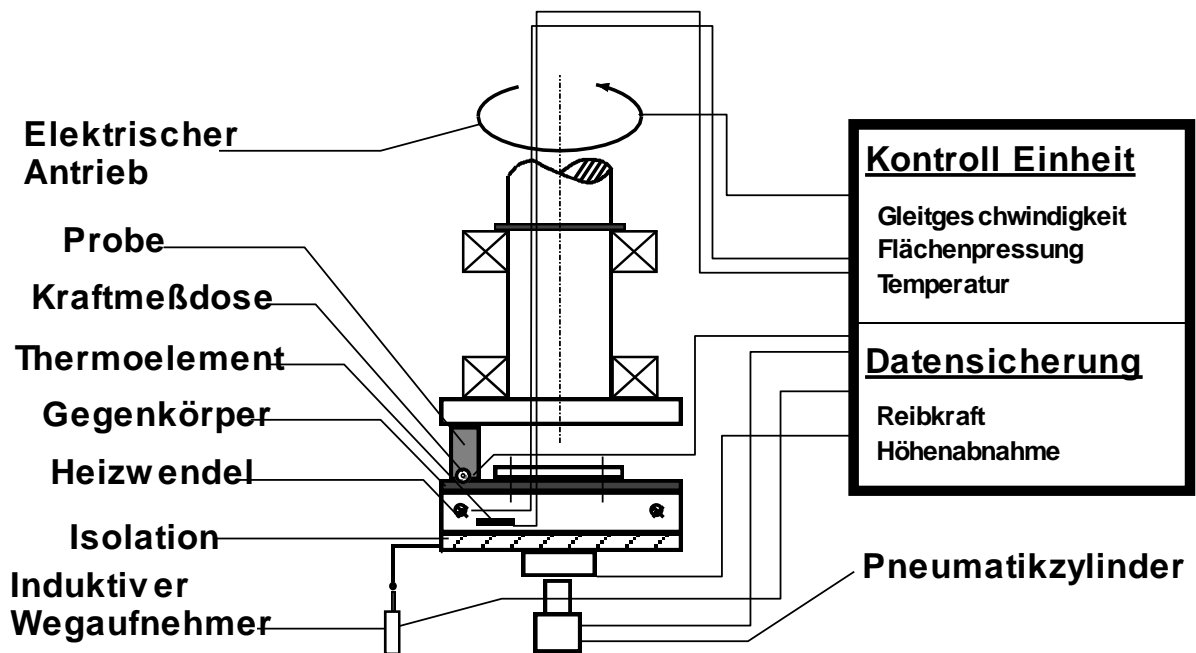


Abb. 4.16: Schematischer Aufbau der Stift-Scheibe-Prüfmaschinen [100]

Während des Tests wird ein stationärer Stift ($4 \times 4 \times 13 \text{ mm}^3$) gegen eine rotierende Scheibe gedrückt. Die Stifte wurden aus gegossenen Platten geschnitten. Als Gegenkörper dienten 100Cr6-Stahl-Lagerscheiben (deutsche Norm DIN 616) mit einem Innendurchmesser von 80 mm und einem Außendurchmesser von 105 mm, sowie einer mittleren Rauheit (R_a) von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ bis $0,3 \text{ }\mu\text{m}$.

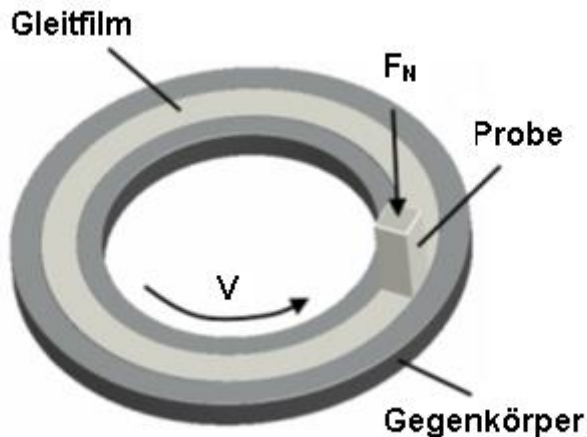


Abb. 4.17: Schematische Darstellung der Gleitkonfiguration von PoD-Tests

Die Maschine erfasst in-situ die Höhenabnahme, die Reibkraft und die Gegenkörpertemperatur. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement, welches an der Seite der Scheibe angeordnet ist, während der gesamten Laufzeit (20 Std.) gemessen. Sowohl die Stifte als auch die Scheiben wurden vor der Benutzung noch einmal gründlich mit Aceton und Isopropanol gesäubert um vorhandene Schmutzrückstände zu beseitigen.

Durch die Erfassung der Höhenabnahme (Δh) im Steady-State-Bereich kann die spezifische Verschleißrate (w_s) berechnet werden[101]:

$$w_s = \frac{\Delta h \cdot a}{F_N \cdot s} \quad \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad \{16\}$$

Auch wurde mit dieser Methode der Reibungskoeffizient der verschiedenen Materialien bestimmt. Es wurden verschiedene pV-Variationen unter Variation des Drucks (1 MPa - 4 MPa) und Geschwindigkeit (1 m/s - 3 m/s) variiert. Jedes Material wurde bei jedem Parametersatz zwecks statistischer Absicherung dreimal getestet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 SiO₂-Partikelsynthesen

Die Größe von SiO₂-Partikeln kann im Stöber Prozess über die Konzentrationen an Ethanol, Wasser, Ammoniaklösung und TEOS innerhalb von 50-700 nm präzise gesteuert werden. Dazu liegen viele Synthesevorschriften vor [101-108]. Die Literaturangaben können allerdings nur als Anhaltspunkte dienen, weil die Synthese empfindlich auf leichte Veränderungen reagiert. So treten Schwankungen um bis zu 100 nm bei Verwendung von TEOS verschiedener Hersteller und Chargen auf, weshalb man in systematischen Vergleichsstudien besser eine einzige Charge verwendet. Konsequentermaßen sollte in dieser Arbeit ein Prozess entwickelt werden, bei dem die Partikelgröße alleine von der Prozesstemperatur und der Prozessdauer abhängt.

5.1.1 Vorversuche zum Einfluss der Katalysatoren NH₃, TMAH und TMED

Als Vorarbeit wurde die normale Synthese nach Stöber mit dem Katalysator Ammoniak (NH₃) bei RT Bedingungen durchgeführt.

Es wurde folgendes Rezept verwendet:

200 ml Ethanol

60 ml dest. Wasser

8 ml Ammoniak

20 ml Tetraethylorthosilikat

Zuerst wurden Ethanol und dest. Wasser in einem Rundkolben vorgelegt. Danach wurden 8 ml NH₃ langsam zugefügt. Nachdem sich alle Chemikalien gut vermischt hatten, wurde das TEOS hineingegeben. Während der ganzen Synthese wurde ein Magnetrührer verwendet, der bei konstant 500 rpm rührte. Nach 3 Stunden wurde die Partikellösung an einen Rotationsverdampfer angebracht, wo bei 65 rpm und einer max. Temperatur von 65 C° die Lösungsmittel entfernt wurden. Danach wurden die

Partikel zum Trocknen für 12 Stunden in einen 70°C warmen Ofen gegeben. Es entstanden die bereits von Stöber hergestellten sphärischen SiO₂-Partikel.

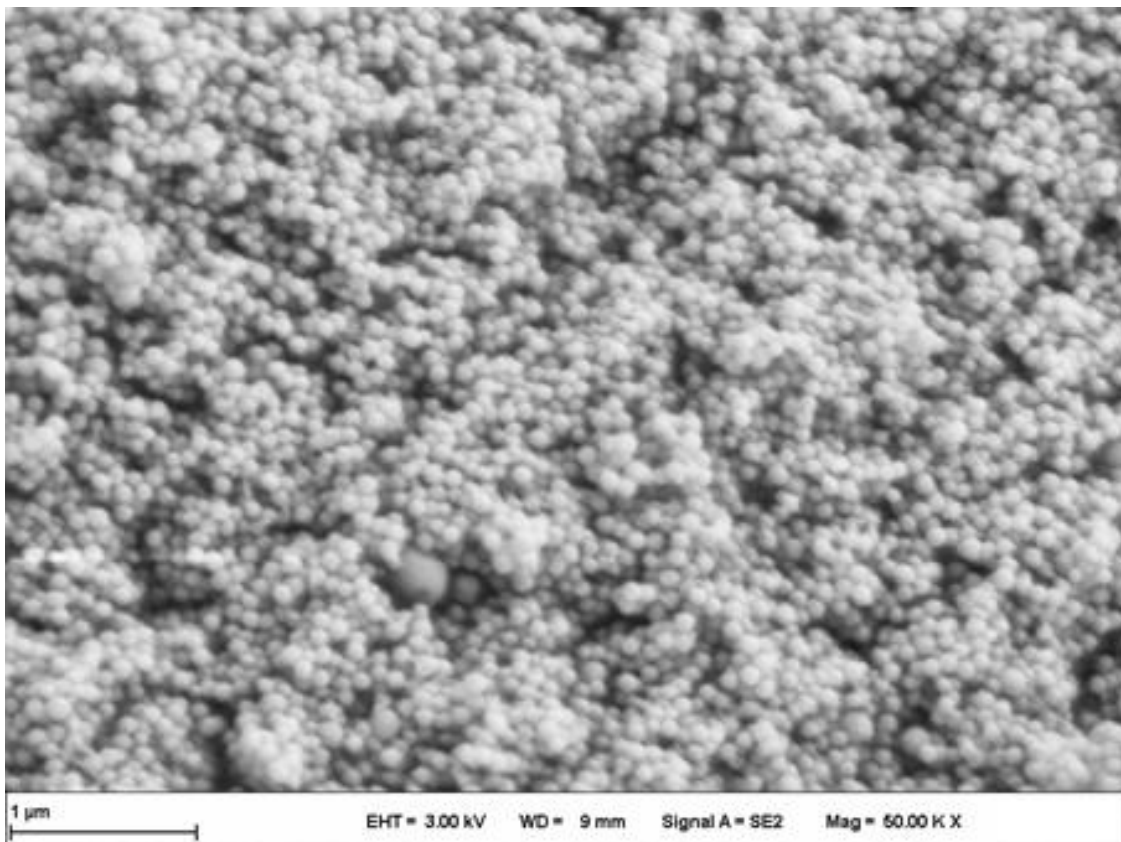


Abb. 5.1: REM-Aufnahme der sphärischen SiO₂-Partikel nach Stöber mit dem Katalysator NH₃

Jedoch wie in Abb. 5.1 zu erkennen ist, besitzen diese Partikel verschiedene Größen, so dass im weiteren Verlauf versucht wurde, den Stöberprozess so zu optimieren, dass sehr homogene, reproduzierbare SiO₂-Partikel erzeugt werden. Desweiteren sollte das erzeugte Volumen an Partikeln pro Synthese wenn möglich gesteigert werden.

Anstelle des NH₃ wurde die quartäre Ammoniumverbindung Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für die Synthese gewählt. Diese Chemikalie wird bereits zur Verhinderung des Zusammenballens der Nanopartikel in einem Ferrofluid verwendet [110]. Da die hergestellten SiO₂-Partikel später als Füllstoffe in einem Epoxidharz dienen und diese sich wie aus der Literatur ersichtlich [111] als Agglomerate dort finden, sollte unter Verwendung des TMAH ein Agglomerieren vermieden werden.

Es wurde folgendes Rezept verwendet:

200 ml Ethanol

60 ml dest. Wasser

8 ml Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)

20 ml Tetraethylorthosilikat

Die Herstellung der SiO_2 -Partikel erfolgte nun exakt wie bei der zuvor durchgeführten Stöber-Synthese. Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, entstanden unter den gleichen Bedingungen größere und unregelmäßige SiO_2 -Partikel.

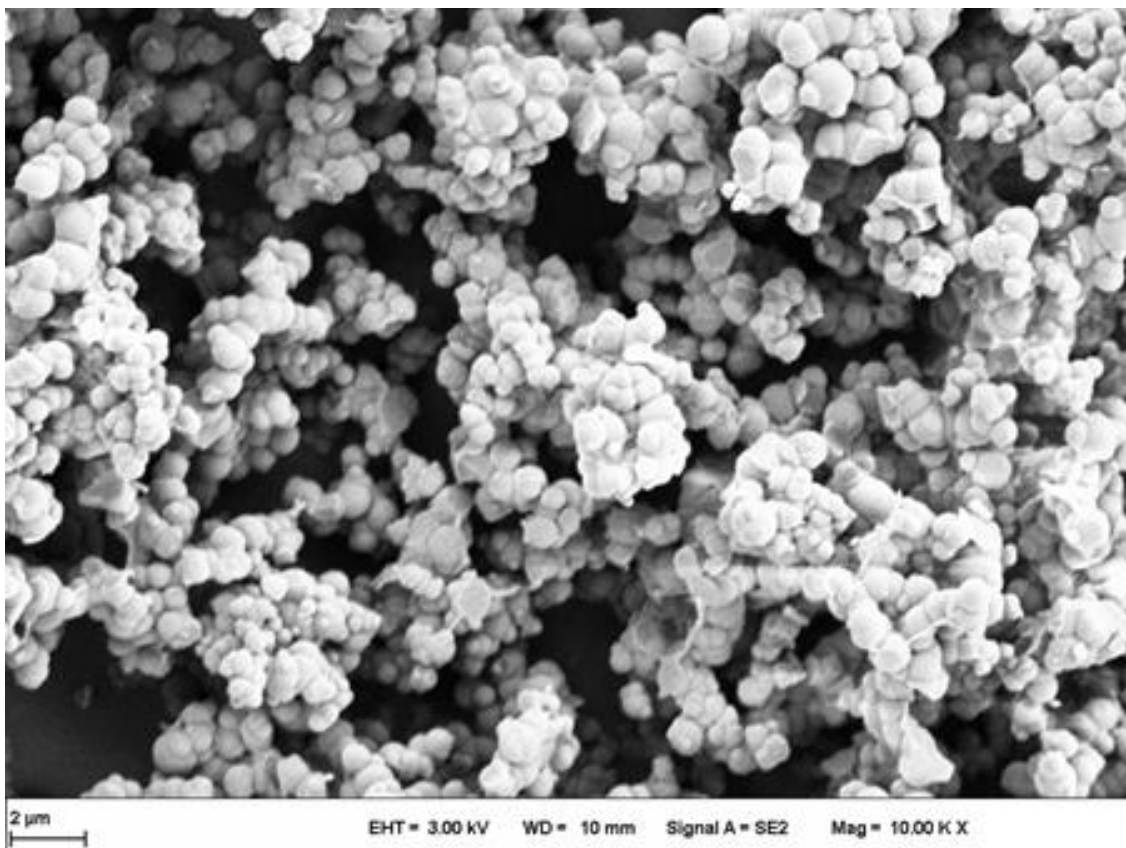


Abb.5.2: REM-Aufnahme der SiO_2 -Partikel mit dem Katalysator TMAH

Ein Grund hierfür könnte die zusätzliche OH-Gruppe des TMAH sein, die die Bildung der SiO_2 -Partikel begünstigt. Auch könnten zusätzliche OH-Gruppen, die Bildung des SiO_2 -Gitters der Partikel beeinflussen.

Daher wurde als 3.Versuch eine Synthese mit einer Verbindung aus der Gruppe der aliphatischen Amine, dem N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin durchgeführt. Diese Verbindung besitzt nun keine zusätzliche OH-Gruppe.

Es wurde folgendes Rezept verwendet:

200 ml Ethanol

60 ml dest. Wasser

8 ml N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMED)

20 ml Tetraethylorthosilikat

Die Herstellung der SiO_2 -Partikel erfolgte nun exakt wie bei den zuvor durchgeführten Synthesen. Es entstanden die in Abbildung 5.3 gezeigten SiO_2 -Partikel.

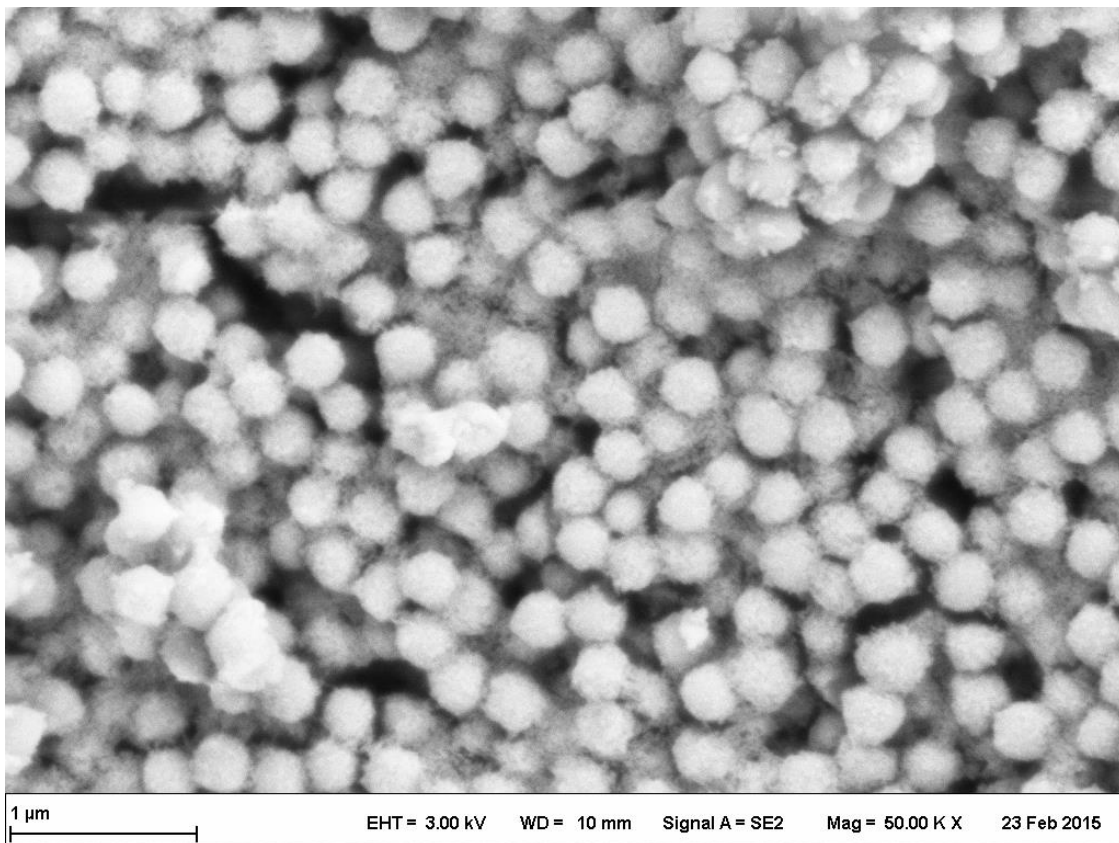


Abb.5.3: REM-Aufnahme der SiO_2 -Partikel mit dem Katalysator TMED

Auffällig bei diesen Partikeln ist die Mischung von großen und sehr kleinen SiO_2 -Kugeln, die sich gebildet haben. Sehr gut zu erkennen ist, dass die großen Partikeln alle eine sehr schöne sphärische Form haben. Die kleineren Partikel jedoch sind bei genauerer Betrachtung unförmig und umschließen die größeren.

Vergleicht man nun die REM-Aufnahmen der SiO_2 -Partikel bei gleicher Vergrößerung von 10 kx (Abb. 5.4), so fällt bei der Synthese mit TMAH die Größe der Partikel sofort auf.

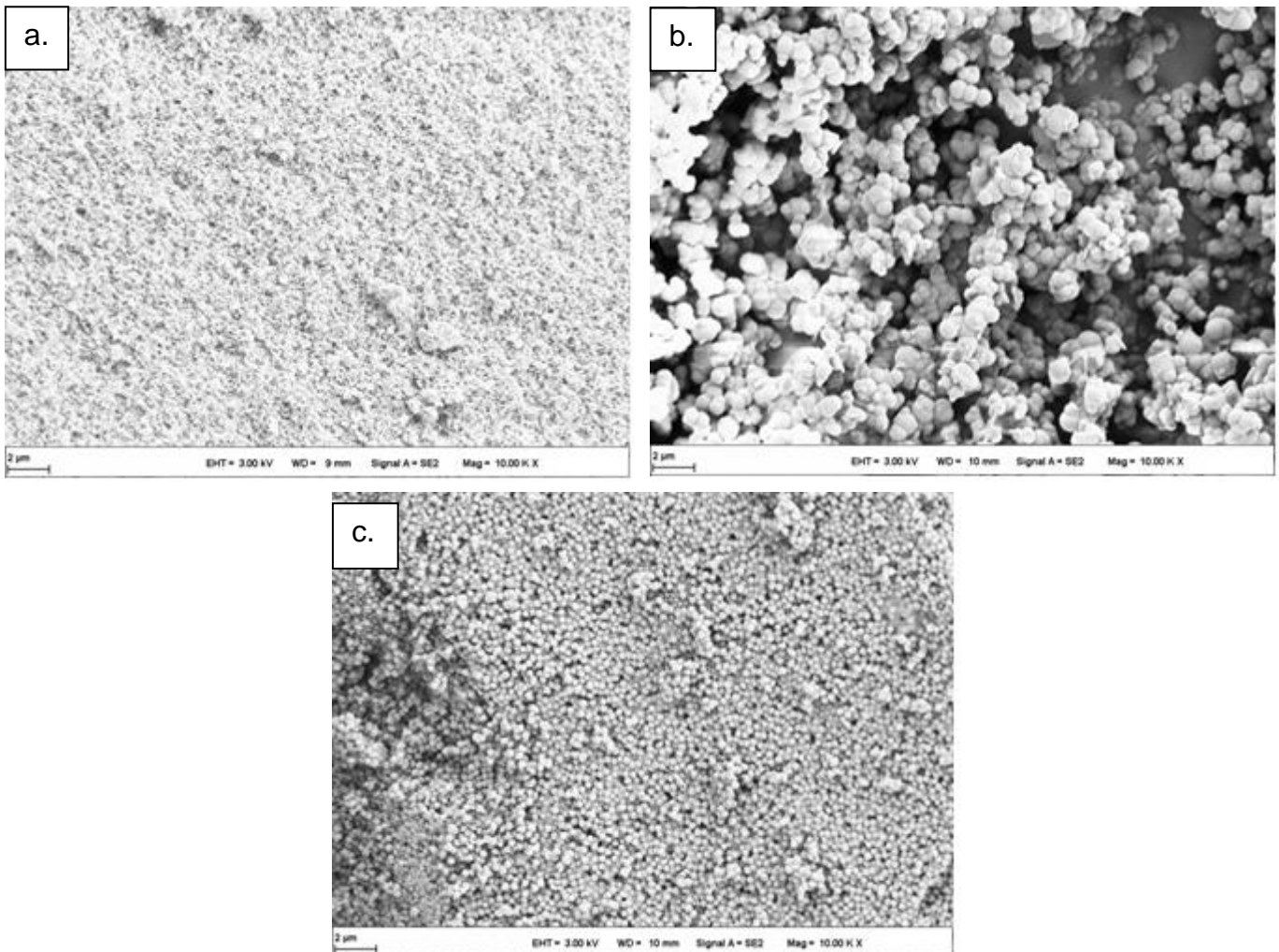


Abb.5.4: REM-Aufnahmen der SiO_2 -Partikel mit einer Vergrößerung von 10 kx: a.) mit NH_3 ; b.) mit TMAH und c.) mit TMED

Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurden nun noch zwei Synthesen durchgeführt, bei denen die Katalysatoren kombiniert wurden. NH_3 wurde bei beiden Synthesen als Katalysator beibehalten, da sich hier im Vorfeld die am besten sphärisch ausgebildeten SiO_2 Partikel herstellen ließen. Als erstes wurde eine Synthese mit NH_3 und TMAH durchgeführt und anschließend eine weitere mit NH_3 und TMED. In Abbildung 5.5 sind REM-Aufnahmen der so erzeugten SiO_2 -Partikel zu sehen. Es haben sich in beiden Fällen sehr schöne homogene, sphärische Partikel ausgebildet, wobei die Partikelgröße bei der Kombination von NH_3 und TMAH etwas größer war

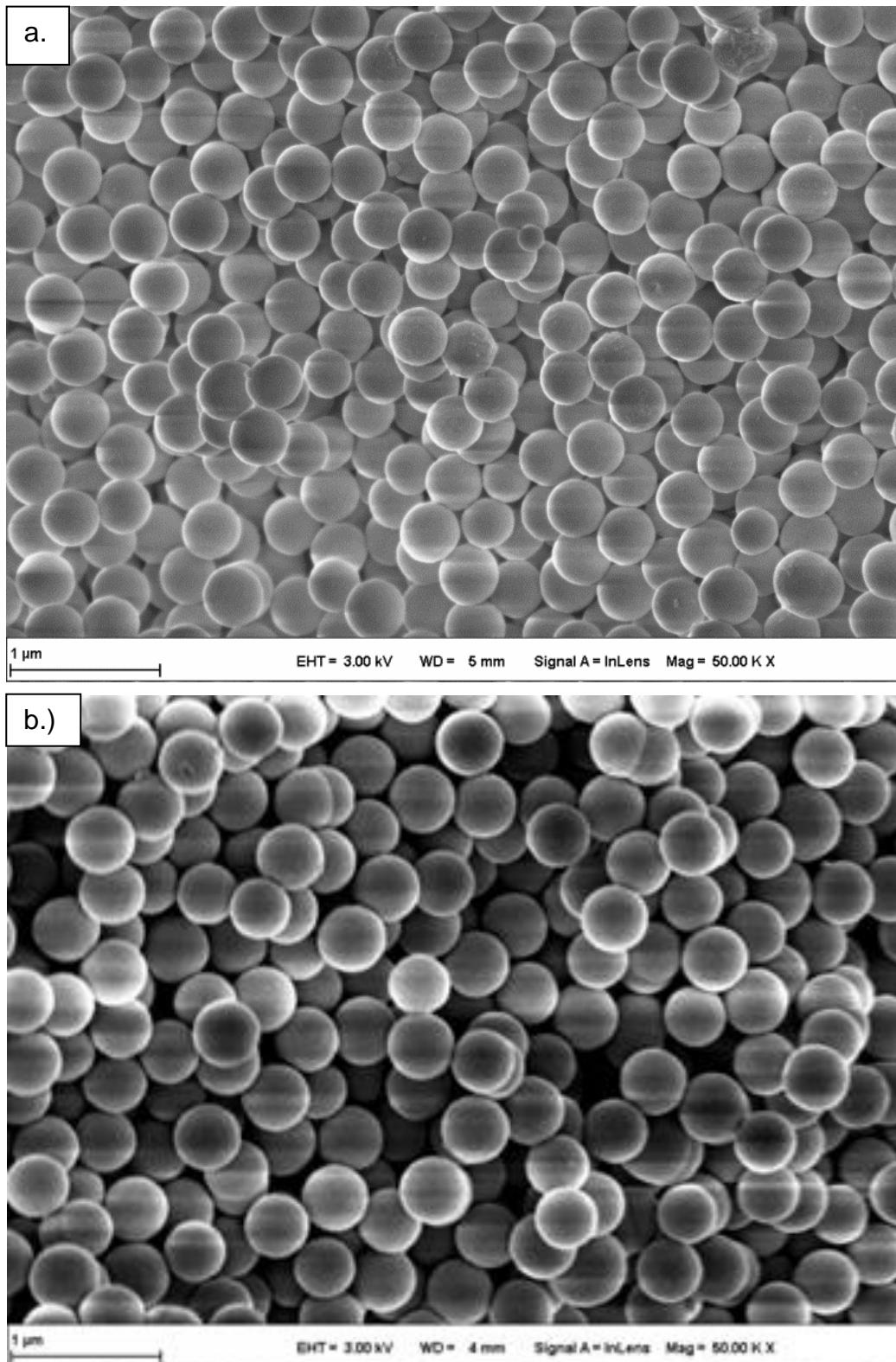


Abb.5.5: REM-Aufnahmen der SiO_2 -Partikel unter Verwendung von: a.) NH_3/TMED und b.) NH_3/TMAH

als bei der Kombination von NH_3 und TMED . Somit wurde die Synthese mit TMAH und NH_3 für weitere Testreihen ausgewählt.

5.1.2 Kombination der Katalysatoren Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ammoniak (NH₃)

Es wurden nun als nächster Schritt zwei Synthesereihen mit dem Katalysator NH₃ und dem Stabilisator TMAH durchgeführt, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Dieser Stabilisator sollte das Agglomerieren der Partikel in der Lösung verhindern und die Bildung der Partikel stabilisieren, da er zusammen mit dem Ammoniak die basische Umgebung (pH=10) während des Darstellungsprozesses sicherstellt. Die nachfolgenden Tabellen 5.6 und 5.7 enthalten die Ergebnisse der erzeugten Partikelgrößen.

Tabelle 5.6: Zeitsynthese mit resultierender Partikelgröße

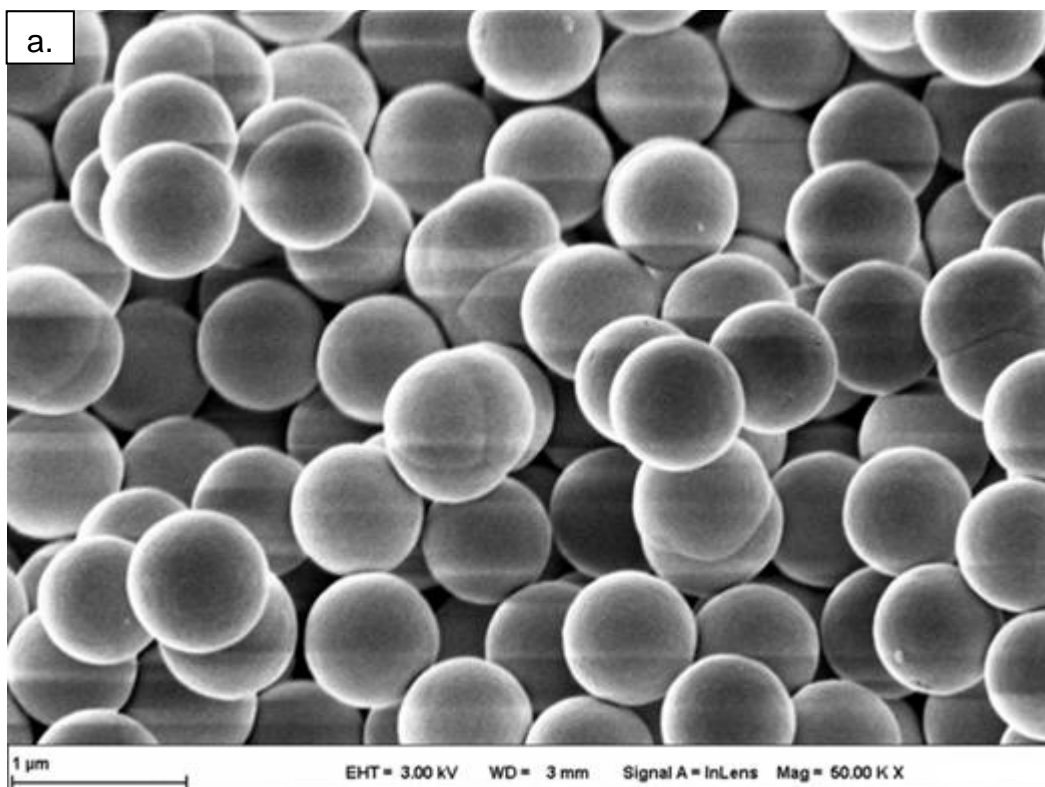
Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]	Ø Partikelgröße [nm]
SiO ₂ -V100	1,5	25	750 (±11)
SiO ₂ -V101	3	25	550 (±10)
SiO ₂ -V102	6	25	850 (±17)
SiO ₂ -V103	9	25	710 (±15)
SiO ₂ -V104	12	25	820 (±12)
SiO ₂ -V105	15	25	765 (±11)
SiO ₂ -V106	18	25	660 (±13)
SiO ₂ -V107	21	25	635 (±14)
SiO ₂ -V108	24	25	436 (±10)
SiO ₂ -V109	27	25	865 (±12)
SiO ₂ -V110	30	25	910 (±21)
SiO ₂ -V111	33	25	970 (±18)
SiO ₂ -V112	36	25	760 (±16)
SiO ₂ -V113	39	25	590 (±14)
SiO ₂ -V114	42	25	585 (±25)
SiO ₂ -V115	45	25	570 (±12)
SiO ₂ -V116	48	25	885 (±21)
SiO ₂ -V117	96	25	730 (±16)

Tabelle 5.7: Temperatursynthese mit resultierender Partikelgröße

Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]	Ø Partikelgröße [nm]
SiO ₂ -V120	3	68	105 (±8)
SiO ₂ -V121	3	60	235 (±10)
SiO ₂ -V122	3	45	314 (±14)
SiO ₂ -V123	3	30	521 (±11)
SiO ₂ -V124	3	20	600 (±18)
SiO ₂ -V125	3	15	747 (±16)
SiO ₂ -V126	3	10	835 (±21)
SiO ₂ -V127	3	5	1327 (±24)

Wie man klar erkennen kann, sind die erzeugten Partikelgrößen bei der Zeitreihe sehr unterschiedlich und variieren sehr stark. Auch lässt sich kein exaktes Muster für die Partikelgrößen erkennen.

Anders sieht es bei der Temperaturreihe aus bei der eine Synthesezeit von drei Stunden vorgegeben wurde. In Abbildung 5.8 sind REM-Aufnahmen der hergestellten SiO₂-Partikel mit der jeweiligen differenziellen Partikelgröße aus der Temperaturreihe zu sehen.



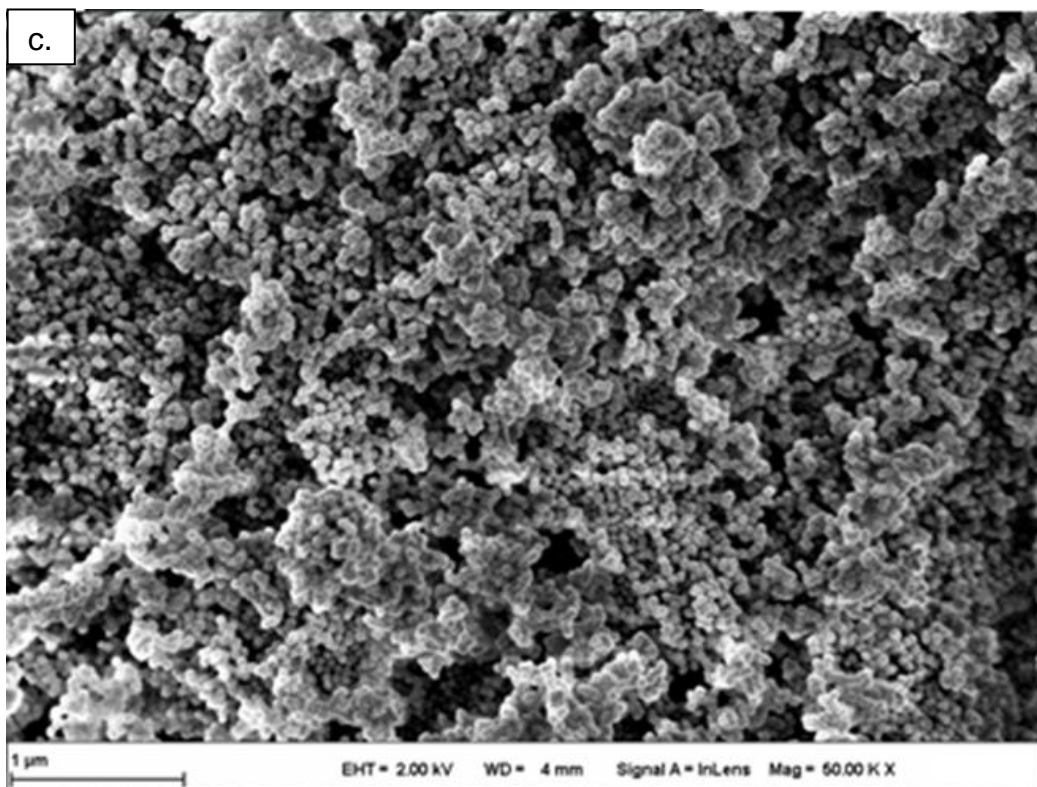
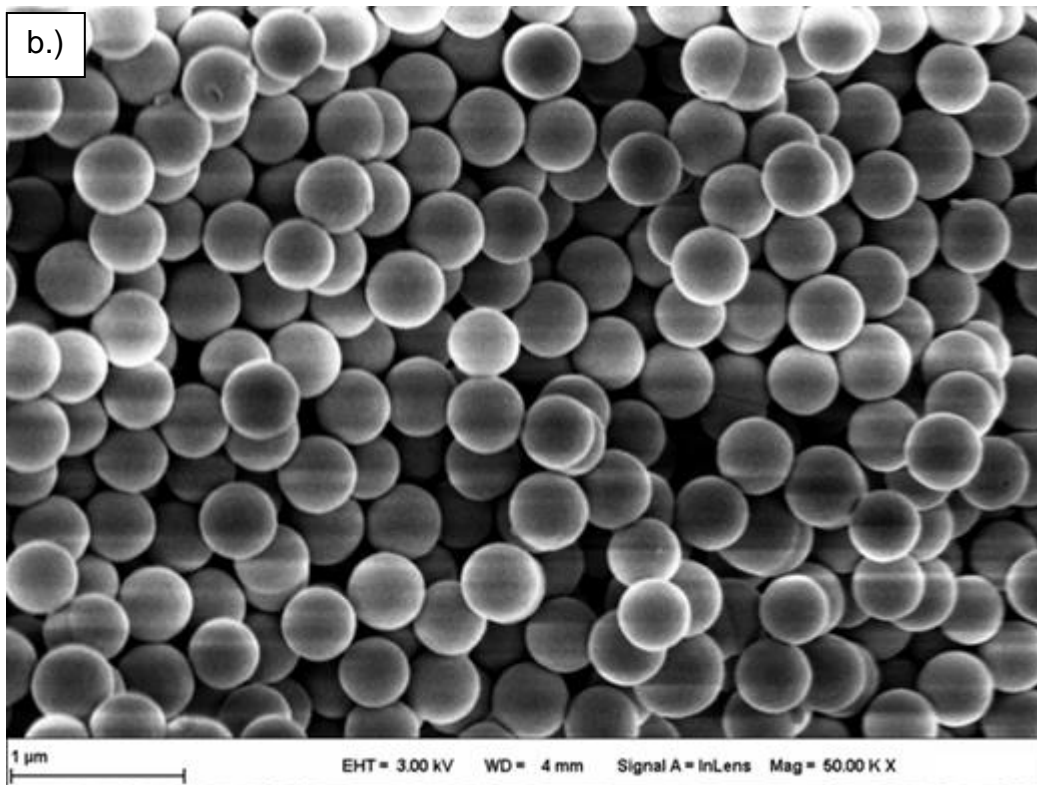


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen der hergestellten SiO_2 -Partikel mit TMAH: a) $10^\circ\text{C}/835\text{nm}$; b.) $20^\circ\text{C}/521\text{nm}$ und c) $68^\circ\text{C}/105\text{nm}$

Auf diesen Bildern ist die monodisperse, sphärische Form der produzierten SiO_2 -Partikel gut zu erkennen. An Hand der Temperaturreihe lässt sich sehr deutlich ein Wachstumsmuster erkennen. Die Konzentrationen der beteiligten Reagenzien ist bei

allen Versuchen gleich. Der Partikeldurchmesser ist indirekt proportional zur verwendeten Temperatur. Dies lässt sich damit erklären, dass sich bei höheren Temperaturen mehr Partikelkeime im Anfangsstadium bilden, da ein höherer Energieeintrag aufgrund der höheren Temperatur gegeben ist, diese Energie wird durch das vermehrte bilden von Partikelkeimen kompensiert. Diese Keime wachsen dann sukzessiv im Laufe des Prozesses heran. Anders bei niedrigen Temperaturen, bei denen am Anfang weniger Keime gebildet werden, da auch weniger thermische Energie in das System gelangt. Diese Keime wachsen nun zu größeren Partikeln heran, da die gleiche Konzentration an Reagenzien sich auf weniger Keime im Laufe des Prozesses verteilt. Abbildung 5.9 zeigt die graphische Auswertung der Temperaturreihe. Anhand dieser Graphik lässt sich eine Art Wachstumsgesetz für diese Art der SiO_2 -Partikel-Darstellung formulieren.

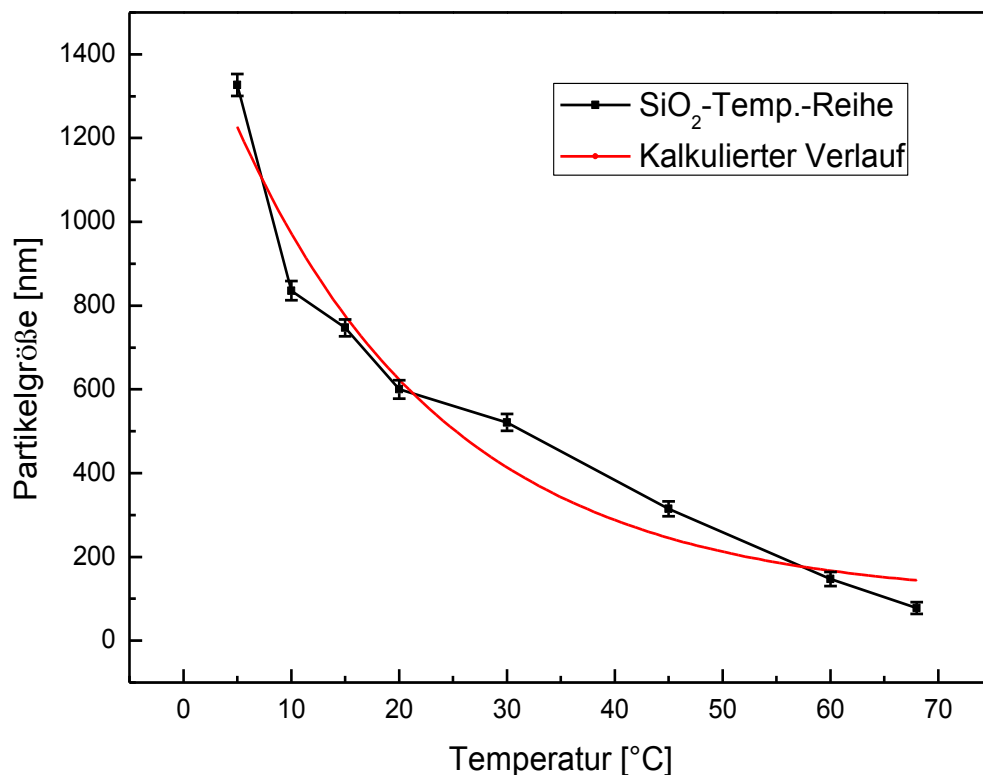


Abb. 5.9: Graphische Darstellung der SiO_2 -3 Std.-Temperatur-Reihe mit TMAH samt kalkulierter Verlauf

Die Grenzen für die Kalkulation sind durch die experimentell ermittelten Extremwerte für die Partikelgröße gegeben (min. 105 nm / max. 1258 nm). Diese werden durch die

maximale Synthesetemperaturen, beruhend auf den verwendeten Lösungsmittel des Systems ermittelt. Die Kalkulationsgleichung lautet:

$$P_{diff} = P_{max} * \exp(-T/K) + P_{min} \quad \{17\}$$

P_{diff} = Partikelgröße[nm]

P_{max} = maximal erreichte Partikelgröße[nm]

P_{min} = kleinste erreichte Partikelgröße[nm]

T = Synthesetemperatur[°C]

K = Partikelwachstumskonstante [nm/°C]

Setzt man nun die experimentellen Werte ein so wird eine Wachstumskonstante von $K = 20,85 \text{ nm/°C}$ für die SiO_2 Synthese mit TMAH ermittelt. Anhand dieses Gesetzes wurden nun im späteren Verlauf die Synthesetemperatur für die genau benötigten Partikeldurchmesser (200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm) berechnet.

Beispielrechnung:

Gesucht: Synthesetemperatur für 500 nm;

$$P_{diff} = P_{max} * \exp(-T/K) + P_{min} \quad \rightarrow \quad \text{umstellen nach T}$$

$$\rightarrow \quad \frac{P_{diff} - P_{min}}{P_{max}} = \exp(-T/K) \quad \{18\}$$

$$\rightarrow \quad \ln\left(\frac{P_{diff} - P_{min}}{P_{max}}\right) = -T/K \quad \{19\}$$

$$\rightarrow \quad \left(\ln\left(\frac{P_{diff} - P_{min}}{P_{max}}\right)\right) * K = -T \quad \{20\}$$

$$\rightarrow \quad T = -\left(\ln\left(\frac{P_{diff} - P_{min}}{P_{max}}\right)\right) * K \quad \{21\}$$

$$\rightarrow \quad T = -\left(\ln\left(\frac{500\text{nm} - 105\text{nm}}{1258\text{nm}}\right)\right) * 20,85 \text{ nm/}(\text{°C})$$

$$\rightarrow \quad \underline{T = 24,16 \text{ °C}}$$

Die Abweichung der Partikelgröße betrug aufgrund der Ungenauigkeit der Heitz-/Kühleinheit während der Synthese ca. $\pm 14 \text{ nm}$.

5.1.3 Kombination der Katalysatoren N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMED) und NH₃

Nach den TMAH-Synthesen wurde auch eine Testreihe mit der Kombination NH₃ und TMED durchgeführt. Es wurde jedoch aufbauend auf den Erfahrungen der TMAH-Synthesen nur eine Temperaturreihe getestet. Auch hier konnte, wie die Werte der Partikelgröße in Tabelle 5.10 belegen, ein Wachstumsmuster in Abhängigkeit der Temperatur bewiesen werden.

Tabelle 5.10: Temperaturreihe der Synthesen mit der Katalysatorkombination NH₃ und TMED

Probe	Zeit [Std.]	Temperatur [°C]	Ø Partikelgröße [nm]
SiO ₂ -V130	3	75	89 (±7)
SiO ₂ -V131	3	60	153 (±11)
SiO ₂ -V132	3	50	259 (±10)
SiO ₂ -V133	3	45	290 (±13)
SiO ₂ -V134	3	40	325 (±15)
SiO ₂ -V135	3	25	652 (±25)
SiO ₂ -V136	3	20	675 (±19)

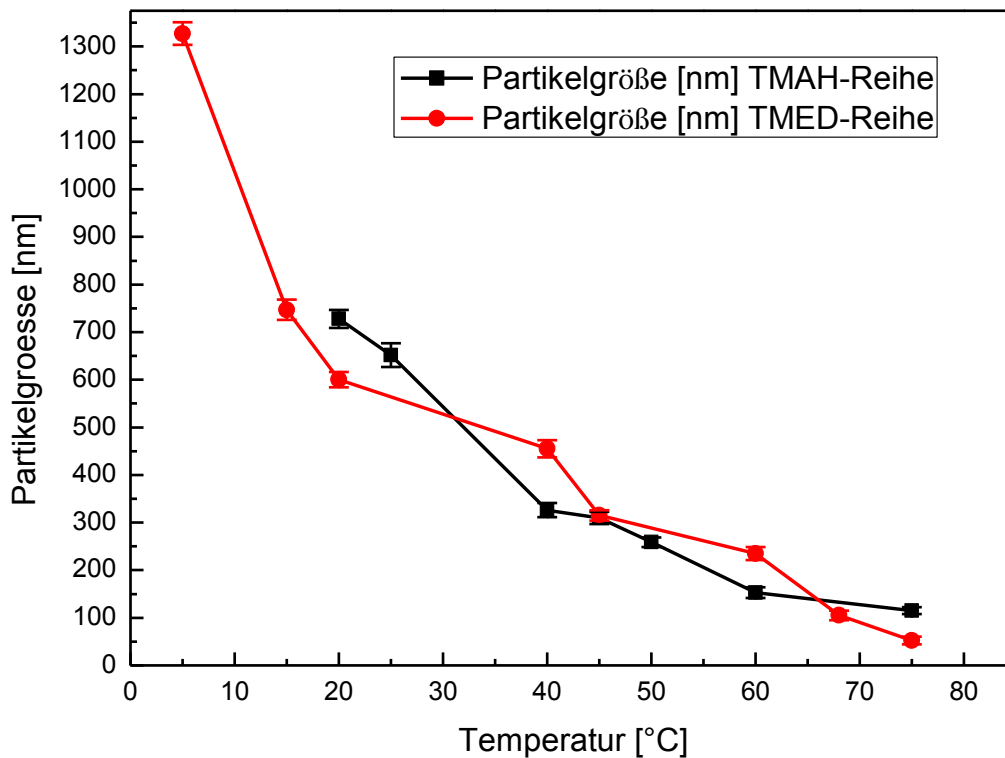


Abb. 5.11: Vergleich des Wachstumsverlaufes der beiden Synthesen

Vergleicht man nun wie in Abbildung 5.11 dargestellt die erzielten Werte der beiden Synthesen miteinander so zeigt sich, dass unter Verwendung der Chemikalie TMED eine leichte Abweichung zu den Werten der Temperaturreihe mit TMAH vorliegt. Hierdurch verändert sich auch die Wachstumskonstante K , die ein wichtiger Faktor im Wachstumsgesetz darstellt. Für die TMED-Synthesereihe liegt der ermittelte Wert für K bei $19,61 \text{ nm}/^\circ\text{C}$. Berücksichtigt man diesen Umstand, so kann man für beide Synthesen die eruierte Formel:

$$P_{\text{diff}} = P_{\text{max}} * \exp(-T/K) + P_{\text{min}} \quad \{17\}$$

anwenden.

5.1.4 Vergleich der SiO₂-Partikel (TMAH) mit kommerziellen SiO₂-Füllstoffen (Aerosil200) und (NanoVit)

Im weiteren Verlauf werden nun die Partikel einer genaueren Charakterisierung mit den Analysemethoden FKNMR, FTIR und BET unterzogen. Als Referenzmaterial wird hierbei ein Produkt der Firma Evonik mit dem Handelsnamen AEROSIL® 200 herangezogen. Da in einem späteren Kapitel dieser Arbeit auch ein ebenfalls kommerziell erhältliches Partikelgemisch mit dem Produktnamen NanoVit eingesetzt wird, wurde dieses im Vorfeld auch durch eine FKNMR-Messung analysiert. Beide Materialien sind bereits in Kapitel 4.1.4 und 4.1.5 näher beschrieben.

Als erstes wurde eine FTIR-Analyse an den SiO₂-Partikeln mit TMAH, TMED und Aerosil 200 durchgeführt. Das IR-Diagramm (Abb. 5.12) weist erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen SiO₂ Arten im Wellenzahlbereich von 900 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹. Natürlich besitzen alle Materialien klare Peaks bei den Wellenzahlen, die für die symmetrische und asymmetrische SiOSi-Schwingung und die SiO-Bindung im Siliziumdioxid charakteristisch sind. Jedoch besitzen nur die nach Stöber hergestellten SiO₂-Partikel einen deutlichen Peak bei der Wellenzahl ca. 1500 cm⁻¹. Dieser Peak wird der SiNH₃-Bindung zugeschrieben [112], da bei beiden Synthesen ja eine Aminogruppe anwesend war. Bei der Partikelsorte, die mit TMAH kann man außer dem noch einen Peak im Bereich von 1650 cm⁻¹ erkennen. Dieser Peak wird nach der Literatur dem absorbierten Wasser zugeschrieben [113]. Im Wellenzahlenbereich von ca. 970 cm⁻¹ ist bei den beiden modifizierten Stöber-Synthesen ebenfalls ein Peak auszumachen. Dieser tritt besonders bei den Partikeln der Synthese mit TMAH auf, wobei er bei den SiO₂-Partikeln mit dem Katalysator TMED nur schwach zu erkennen ist. Dieser Peak wird laut der Literatur [112,113] den Silanol-Gruppen des Materials zugeschrieben. Da der Katalysator TMAH eine zusätzliche OH-Gruppe mit in die Synthese bringt, lässt sich vermuten, dass die Zunahme der Silanol-Gruppen darauf zurückzuführen ist.

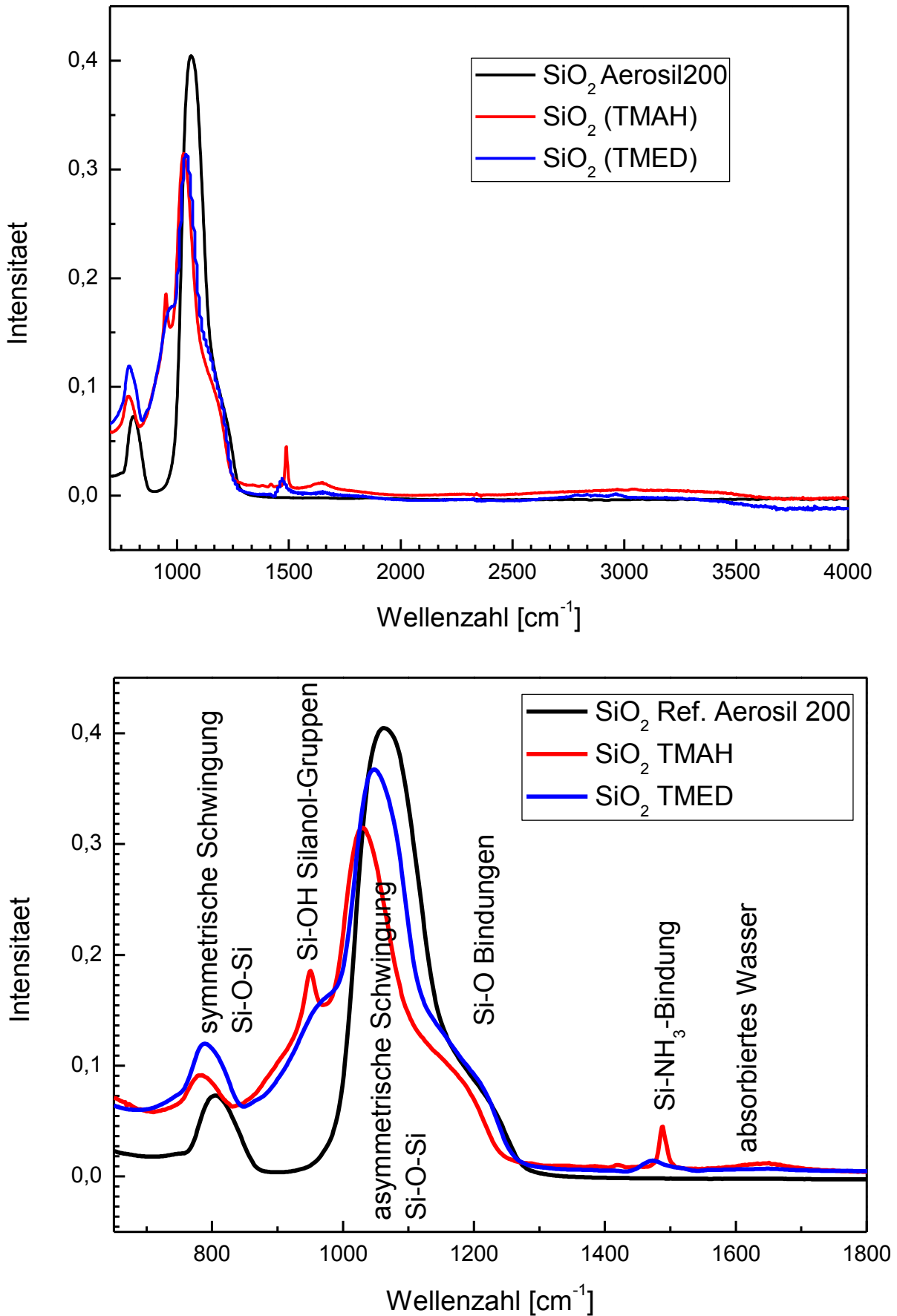


Abb. 5.12: FTIR-Spektren der SiO_2 -Partikel

Es könnte sich jedoch auch um Siloxanbrücken handeln. Gegenüber Wasser zeigen gespannte Siloxanbrücken eine gesteigerte Reaktivität. Ihre Hydrolyse erfolgt wesentlich schneller als die der stabilen Siloxanbrücken [114-118]. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigen die Siloxanbrücken ein Signal bei -110 ppm. Daher wurde als nächster Schritt an allen SiO_2 -Partikeln und an dem Partikelgemisch NonoVit, das auch 50 nm SiO_2 -Partikel enthält, eine FK-NMR-Messung (^{29}Si) durchgeführt. Als Ergebnis lässt sich nun festhalten, dass alle Partikel die für SiO_2 charakteristischen FTIR-Peaks aufweisen, jedoch die Partikel der modifizierten Stöbersynthesen zusätzliche Peaks für die Silanol-Gruppe und bei der TMAH Synthese auch der Peak für absorbiertes Wasser nachgewiesen werden kann.

Die Ergebnisse der FK-NMR-Untersuchung sind in Abb. 5.14 abgebildet. Alle Materialien weisen die für SiO_2 typischen Peaks im Bereich -94 bis -112 ppm auf [114]. Die FK-NMR-Messung (^{29}Si) der verschiedenen SiO_2 -Arten zeigt bei -104 ppm das Strukturelement Q3 besonders bei den SiO_2 -Partikeln der beiden modifizierten Stöber-Synthesen, was hier das Vorhandensein von Silanol-Gruppen belegt. Des Weiteren zeigt die Messung bei den Partikeln mit dem Katalysator TMAH einen deutlichen Peak bei -94,92 ppm. Dieser Peak wird dem Strukturelement Q2 von SiO_2 zugeschrieben. Isolierte Silanol-Gruppen haben einen Abstand von $\geq 0,33$ nm zu benachbarten Silanol-Gruppen, so dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich ist. Sogar nach Ausheizen bei 1273 K existieren noch isolierte Silanol-Gruppen [119-124, 114, 116]. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum wird das Signal bei -101 ppm (Strukturelement Q3) den einfachen Silanol-Gruppen zugeordnet [125]. Die Existenz von geminalen Silanol-Gruppen wurde von vielen Autoren postuliert [126, 127]. Jedoch konnten sie erst durch das Auftreten eines Resonanzsignals bei -91 ppm (Strukturelement Q2) im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum durch Sindorf und Maciel [128] sowie Fyfe [129] auf einem Kieselgel eindeutig nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Ungefähr 15 % der Silanol-Gruppen sind geminale Silanol-Gruppen, was mit dem angegebenen Wert bei Zhuravlev übereinstimmt [115].

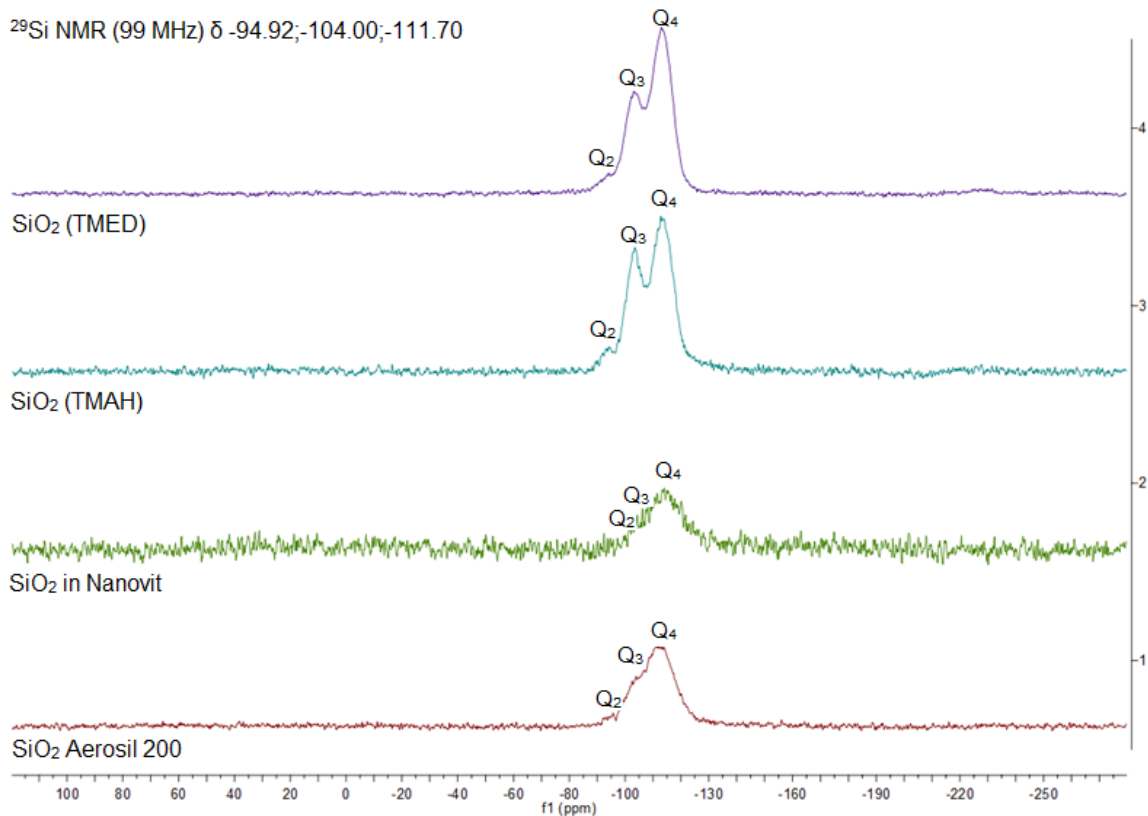


Abb. 5.14: FK-NMR-Messung ^{29}Si der verschiedenen SiO_2 -Arten

Morrow und Gay [130] zeigten anhand von ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren, dass selbst nach einer thermischen Behandlung bei 1073 K auf der Oberfläche von Aerosil 200 noch geminale Silanol-Gruppen vorhanden sind. Unter Berücksichtigung der Messabweichung weist das FK-NMR-Spektrum der hergestellten Partikel die Strukturelemente Q₃ (-104 ppm) und Q₂ (-94,92 ppm) auf. Somit kann als Ergebnis festgestellt werden, dass die SiO_2 -Partikel mit TMAH und TMED vermehrt Silanol-Gruppen in ihrer Struktur besitzen.

Als letzter Charakterisierungsschritt erfolgte eine BET-Messung an den SiO_2 -Arten, nicht jedoch am Partikelgemisch NanoVit. Da dieses ja die Feststoffkomponenten Siliziumoxid (14 nm), Aluminiumoxid (20 - 100 nm) und amorphen, plasmabehandelten Graphit enthält, kann bei einer BET Messung nicht direkt auf den Anteil des Siliziumoxids an der gemessenen Partikeloberfläche oder des Porenvolumens geschlossen werden.

Tabelle 5.15: Ergebnisse der BET Untersuchungen: Partikeloberfläche, Porenvolumen und Porengröße der SiO₂-Partikel Arten

	BET- Partikeloberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]	Porengröße [Å]	Literaturwert Partikeloberfläche [m ² /g]
SiO ₂ Aerosil200	226	0,32	215	200
SiO ₂ (TMAH)	83	0,20	198	-
SiO ₂ (TMED)	104	0,26	243	-

Die größte Partikeloberfläche mit 226 m²/g besitzen die SiO₂-Partikel des Aerosil200, die kleinste Oberfläche wiesen die TMAH SiO₂-Partikel mit 83,03 m²/g auf. Die größten Poren besitzen die Partikel der Synthese mit TMED, jedoch besitzen sie nicht das größte Porenvolumen, dieses lag mit 0,32 cc/g bei AEROSIL® 200 vor.

5.2 Tribologische Untersuchungen an den hergestellten Epoxidharz- Kompositen

Durch Reibung und Verschleiß entstehen den Volkswirtschaften der Industrieländer jährliche Verluste in Höhe von etwa 5% des Bruttosozialproduktes; das bedeutet für Deutschland ca. 35 Milliarden EUR/Jahr (Quelle: Gesellschaft für Tribologie, <http://www.gft-ev.de/tribologie.htm> ; 2007). Bereits heute könnte durch Umsetzen des vorhandenen tribologischen Wissens lt. Schätzungen ca. 5 Milliarden EUR/Jahr eingespart werden. Durch weitere Forschung auf dem Feld der Tribologie kann dieses Sparpotential noch gesteigert werden. Somit ist es von internationalem Interesse neue Füllmaterialien, die die Performanz von Tribokompositen verbessern können, zu entwickeln. Der nun folgende Abschnitt der Arbeit behandelt die erzielten tribologischen Ergebnisse, die die zuvor synthetisierten Partikel als Füllmaterial in einer Polymermatrix erreichten. Hierzu werden die zuvor hergestellten SiO₂-Partikel neben den bereits etablierten Standard Füllstoffen Graphit und Kurzkohlenstofffasern, als Füllstoff in eine Epoxidmatrix eingebracht. Das Ziel ist es, die tribologischen Eigenschaften des Werkstoffes im Hinblick auf Reibung und Verschleiß zu verbessern.

In Tabelle 5.16 sind alle Komposite mit der jeweiligen Zusammensetzung aufgeführt. Die Basis bildet hierbei immer das Epoxidharz D.E.R. 331 (EP) mit dem aminischen Härter Aradur HY 2954 (Hy).

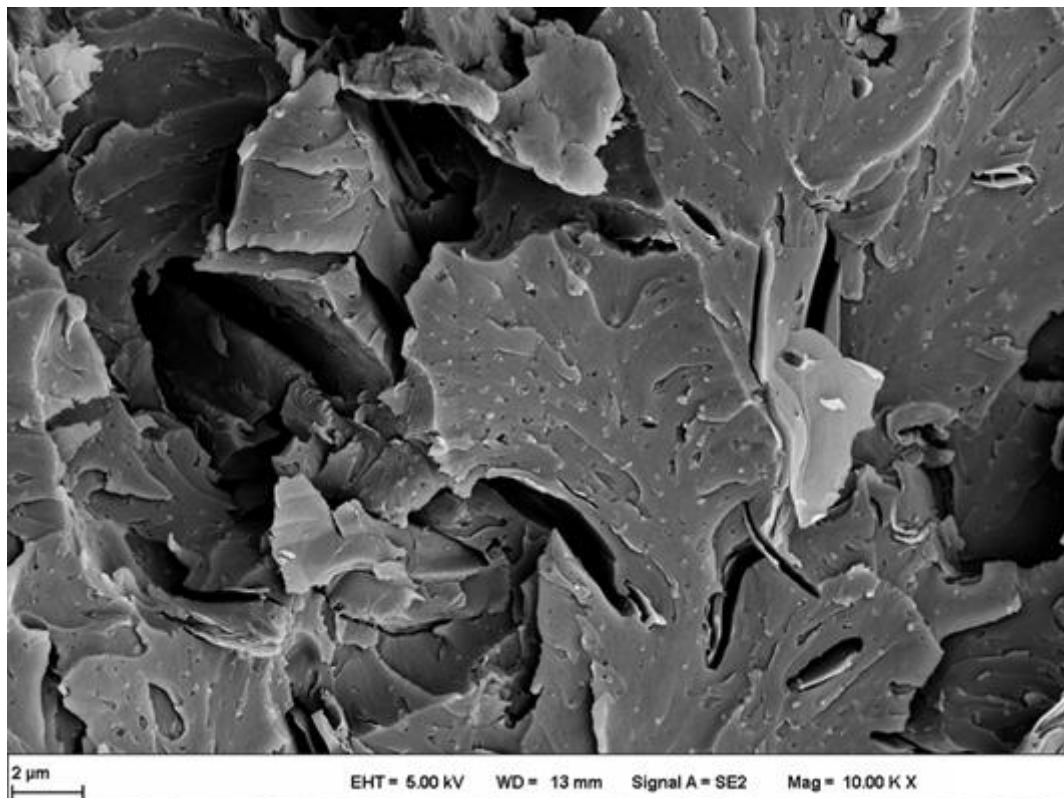
Tabelle 5.16: Liste der hergestellten Komposite

Probenname	Zusammensetzung
Ref1	EP+Hy
Ref2	EP+Hy+8Gew.-% Gr
Ref3	EP+Hy+10Gew.-% SCF
Ref4	EP+Hy+10Gew.-% SCF+8 Gew.-% Gr
P1	EP+Hy+200nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
P2	EP+Hy+300nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
P3	EP+Hy+400nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
P4	EP+Hy+500nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
P5	EP+Hy+600nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
P101	EP+Hy+10Gew.-% SCF+2,5Gew.-% [50nm(w)/250nm(w)] SiO ₂ (TMAH)
P102	EP+Hy+10Gew.-% SCF+8 Gew.-%Gr+2,5Gew.-% [50nm(w)/250nm(w)] SiO ₂ (TMAH)
P121	EP+Hy+8 Gew.-% Gr+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
M1	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
M1_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH) + 8 Gew.-% Gr
M2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED)
M2_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED) + 8 Gew.-% Gr
M3	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200)
M3_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200) + 8 Gew.-% Gr
PNV1	EP+Hy+0,1 Gew.-% NanoVit
PNV2	EP+Hy+0,25 Gew.-% NanoVit
PNV3	EP+Hy+0,5 Gew.-% NanoVit
P114	EP+Hy+0,5 Gew.-% Gr+ 50nm 0,5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)

Gestartet wird mit einer Versuchsreihe von Kompositen, bei denen unterschiedlich große, sphärische SiO₂-Partikel eingemischt wurden. Diese wurden zuvor durch das modifizierte Stöberverfahren mit TMAH hergestellt.

5.2.1 Epoxidharz mit SiO₂-Partikel (TMAH) varianter Partikelgröße

Die Herausforderung bei der Herstellung der EP-Komposite besteht darin, die SiO₂-Partikel als einzelne Teilchen homogen im Polymer zu verteilen. Die Teilchen sollten auch gut an die Matrix anbinden, damit Lasten kontrolliert transferiert werden können. Anhand von REM-Aufnahmen, die an Kryobrüchen der Komposite gemacht wurden, zeigte sich, dass bei allen hergestellten Kompositen eine ähnliche homogene Verteilung der SiO₂-Partikel in der Matrix erreicht wurde, wie sie repräsentativ in der oberen Aufnahme des Kompositen P1 in Abbildung 5.17 zu sehen ist. Das untere Bild zeigt die Partikelagglomerate mit Durchmessern im Bereich bis ca. 300 nm. Auf dieser Aufnahme ist auch die Anbindung von Partikeln zum Polymer erkennbar. In den rot umrahmten Bereichen sieht man die Partikel, wie sie in der Polymermatrix angebunden sind. Dies kann der Modifizierung der Partikel durch den Gebrauch des TMAH während der Synthese zugeschrieben werden.



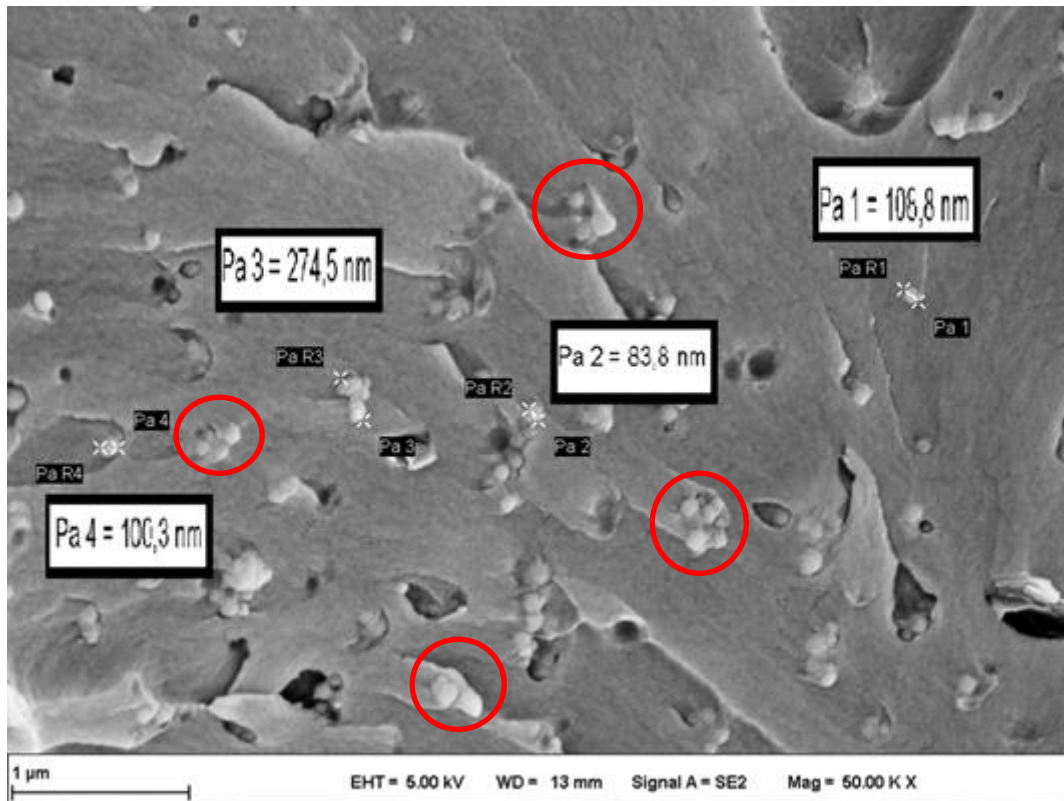


Abb. 5.17: REM-Aufnahmen der Kryo-Bruchfläche der Kompositprobe P1; oberes Bild zeigt die homogene Verteilung im gesamten Komposit; unteres Bild zeigt die Partikelagglomerate mit Durchmessern im Bereich bis ca. 300 nm

Durch die zusätzliche OH-Gruppe (bewiesen durch die FK-NMR-Analyse und die IR-Messung in Kapitel 5.1.4), weisen die Partikel eine höhere Oberflächen-Reaktionsfähigkeit auf. Dadurch kann der Partikel stärker mit den Gruppen des Epoxidharzes reagieren. Somit wird eine bessere Anbindung des Partikels an die Matrix erreicht. Durch den Einsatz der neuen Partikel sollte eine bessere tribologische Leistungsfähigkeit des Komposits erzielt werden. Schaut man sich nun die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen an, lässt sich unter Zugabe der SiO₂-Partikel eine Verbesserung der Verschleißrate dieser Komposite im Vergleich zu einem EP-Kompositen ohne Füllstoffe erkennen.

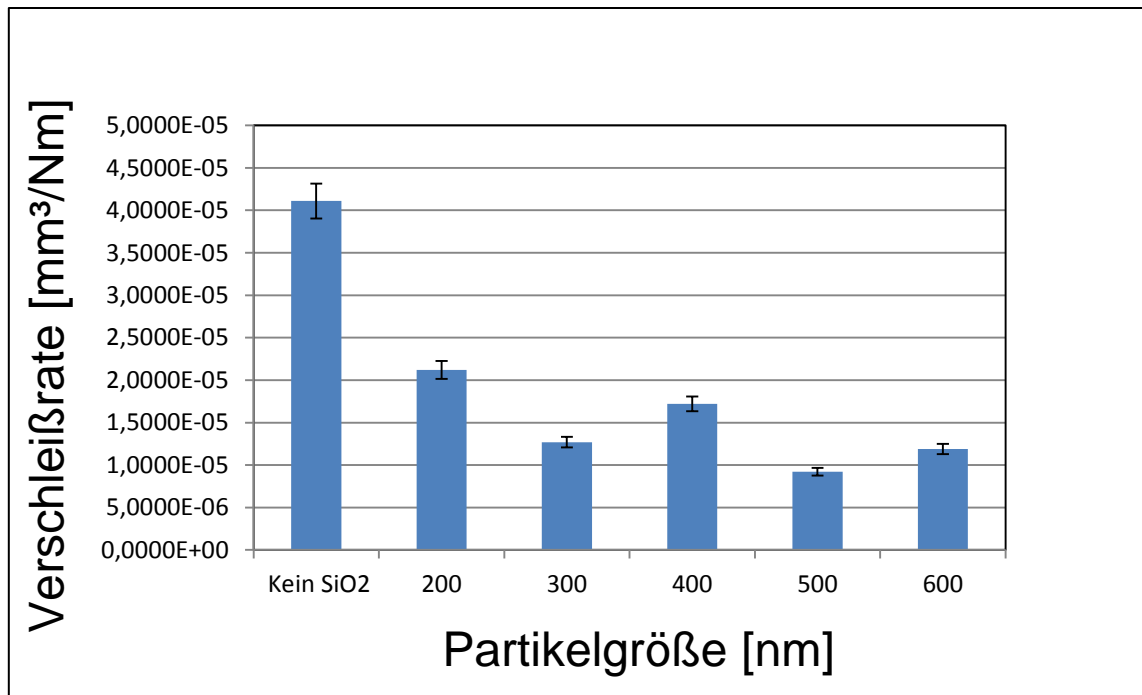


Abb. 5.18: Verschleißrate der EP-Komposite mit größenvarianten SiO₂-Partikeln

Wie in Abbildung 5.18 erkennbar ist, kann durch die Zugabe der Partikel die Verschleißrate generell erniedrigt werden. Die Probe mit 500 nm kleinen Partikeln weist die niedrigste Verschleißrate mit $9,22 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm bei den Testparametern $v=1$ m/s und $p=1$ MPa auf. Auch bei einem Blick auf die Reibwerte der Proben lässt sich eine Reduktion gegenüber reinen EP-Probe erkennen. Während bei der ungefüllten EP-Probe der Reibwert bei $\mu=0,80$ lag, erreichten die mit SiO₂-Partikeln gefüllten Komposite Reibwerte zwischen $\mu=0,46$ (Partikelgröße 400 nm) und $\mu=0,65$ (Partikelgröße 300nm), was eine Reduktion von 19% bis 42% bedeutet.

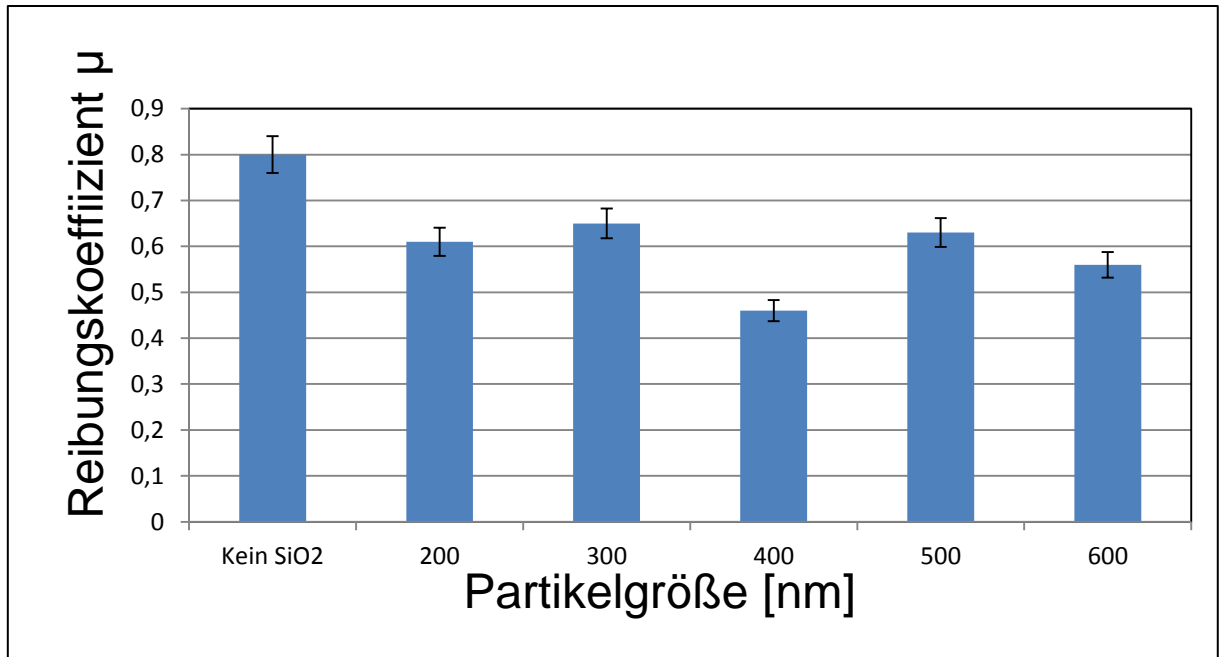


Abb. 5.19: Reibwerte in Abhängigkeit der SiO₂- Partikelgröße

Schaut man sich nach der tribologischen Messung die Lafoberfläche des Materialstiftes und die Laufspur des Stiftes auf der 100Cr6-Stahl-Lagerscheiben, die als Gegenkörper diente, unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) (Abb. 5.20) an, so stellt man fest, dass sich die SiO₂-TMAH-Partikel anders als gewöhnliche keramische SiO₂-Partikel (Abb. 5.21) verhalten. Die SiO₂-Partikel im Stift wirken abgeschliffen. Man kann keine Löcher, die auf heraus gebrochene Partikel deuten auffinden, anders als bei keramischen Partikeln. Auch auf dem Gegenkörper bietet sich ein anders Bild als bei keramischen Füllstoffen. Die durch Übertrag auf die Scheibe gelangten SiO₂-TMAH-Partikel beginnen sich zu verformen und bilden einen SiO₂-Bereich innerhalb des Gleitfilms aus. Das Material wird so im Gleitfilm gebunden und es entsteht ein einheitlicher Film wodurch weniger Abrieb und somit auch weniger Verschleiß an Material bewirkt wird. Durch diese Bereiche im Gleitfilm, in denen das Abriebmaterial gebunden ist, ergeben sich nun gute Laufeigenschaften während des Tests.

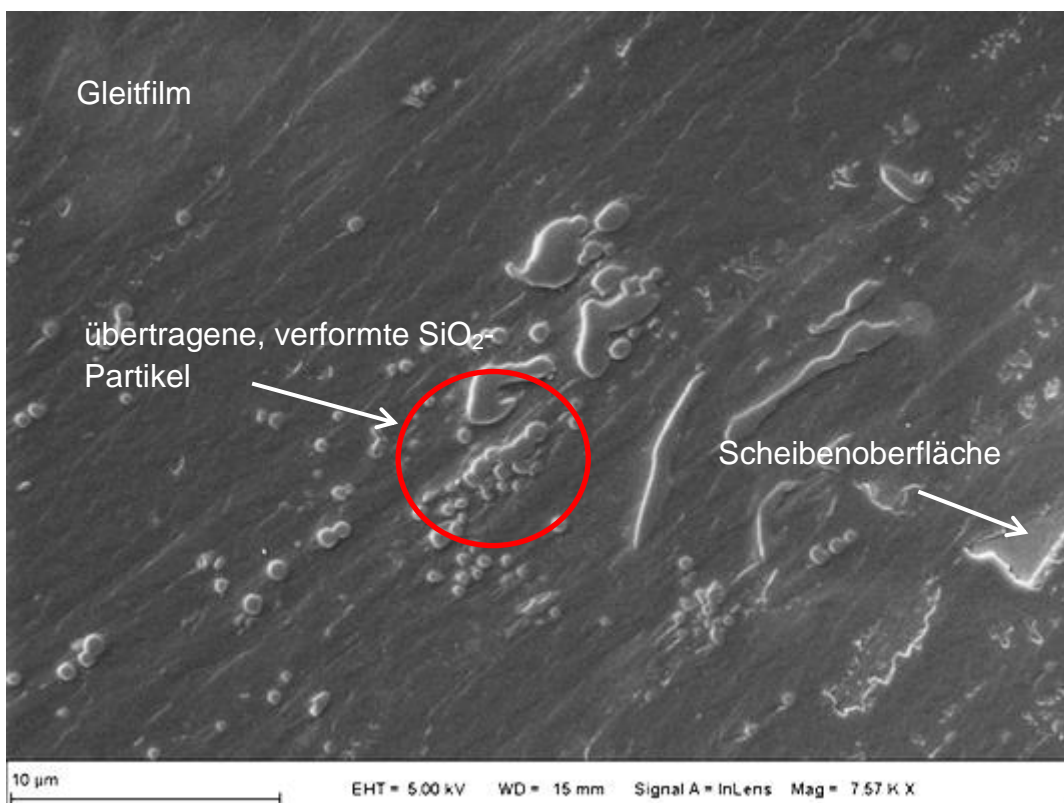
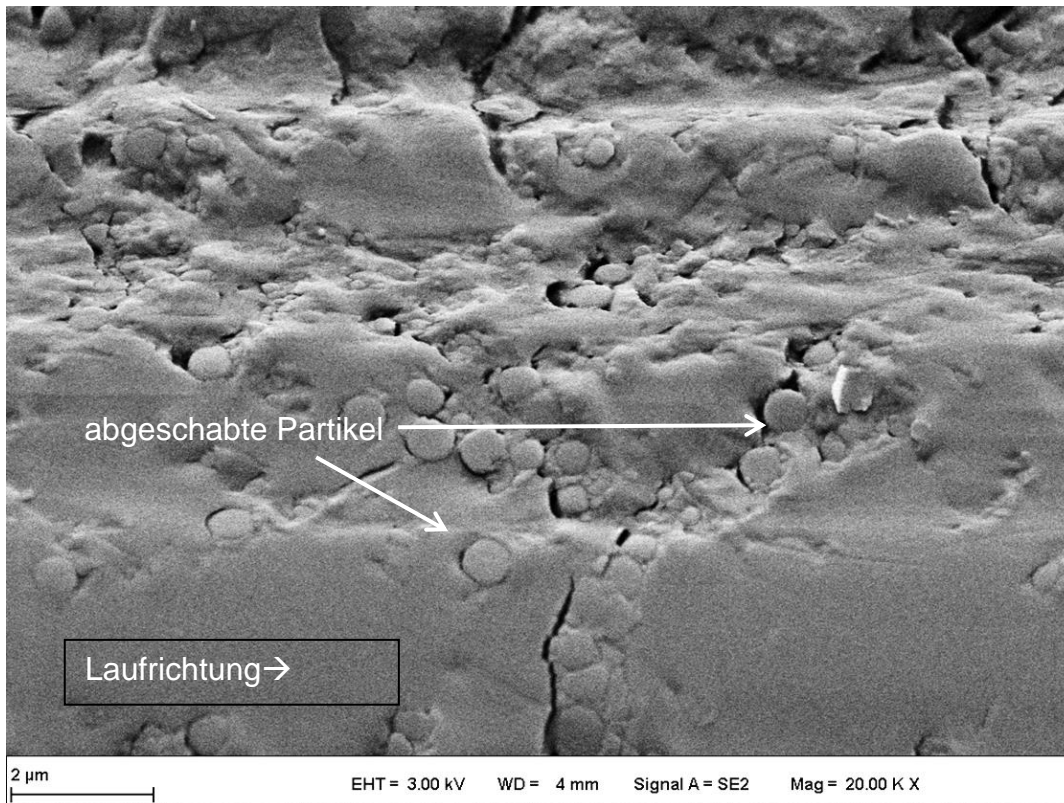


Abb. 5.20: REM-Aufnahmen nach dem tribologischen Test: das obere Bild zeigt die Lafoberfläche des Materialstift mit den abgeraspelten SiO_2 -Partikeln, das untere Bild zeigt den Gegenkörper mit dem gebildeten Gleitfilm indem sich übertragene SiO_2 -Partikel unter den Prüfbedingungen (Druck) verformen.



Abb. 5.21: Kryobruch von keramischen SiO_2 -Partikeln in Epoxidharz bei Inhomogenität und minderer Anbindung [132]

Die mit dem AFM untersuchten Verschleißoberflächen der Materialstifte (Abb. 5.22) bestätigen den Prozess des Mikroverschleißes an den SiO_2 -(TMAH)-Partikeln. Wie man sehr deutlich am Oberflächenprofil im oberen Bild erkennen kann, wurde der Partikel abgetragen, so dass sich das gemessene Plateau (Abbildung 5.22 oben) einstellte. Auf dem unteren Bild kann man die Verformung eines Partikels erkennen. Man sieht am Rande des Partikels eine Rissbildung in radialer Richtung, die durch den ausgeübten Druck während der tribologischen Messung entstanden ist. Diese Verformung erinnert an das Aufplatzen einer Weintraube, wenn Druck auf diese ausgeübt wird. Diese Erkenntnisse, deuten darauf hin, dass die modifizierten SiO_2 -Stöberpartikel eine andere Härte besitzen als keramische, aus der Gasphase synthetisierte SiO_2 -Partikel oder Glaspartikel (Mohshärte 6-7).

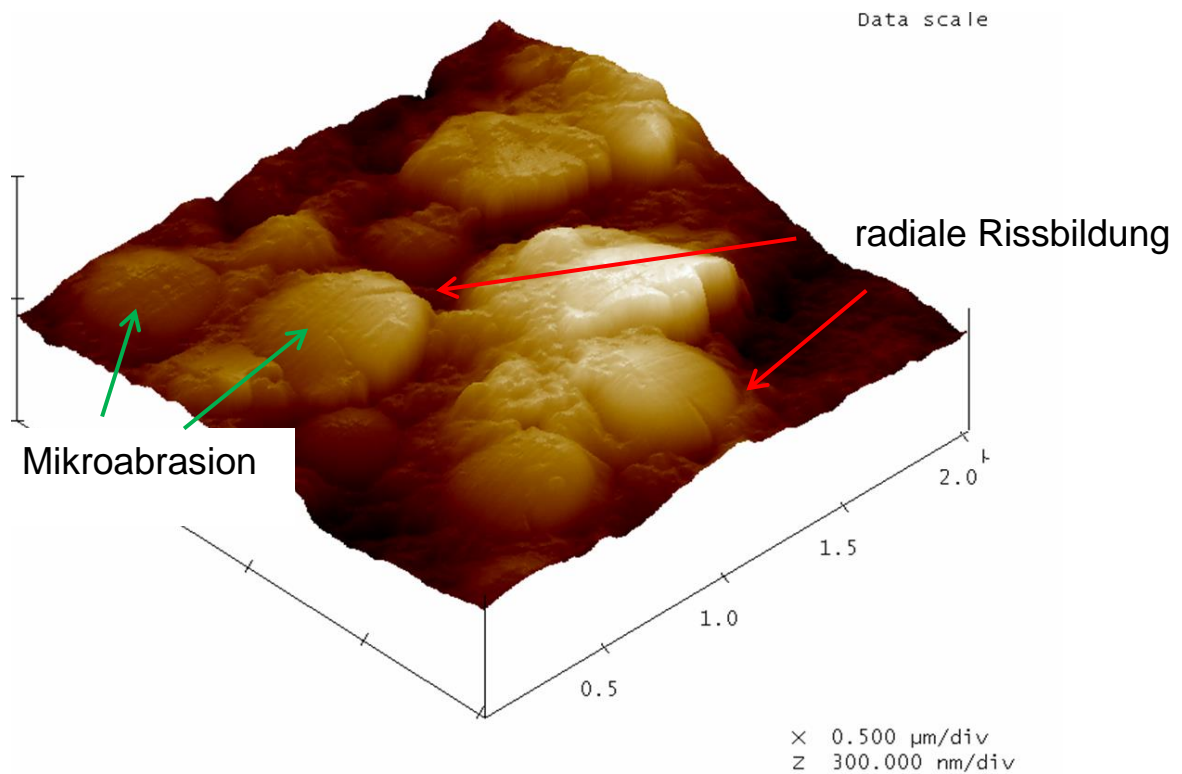
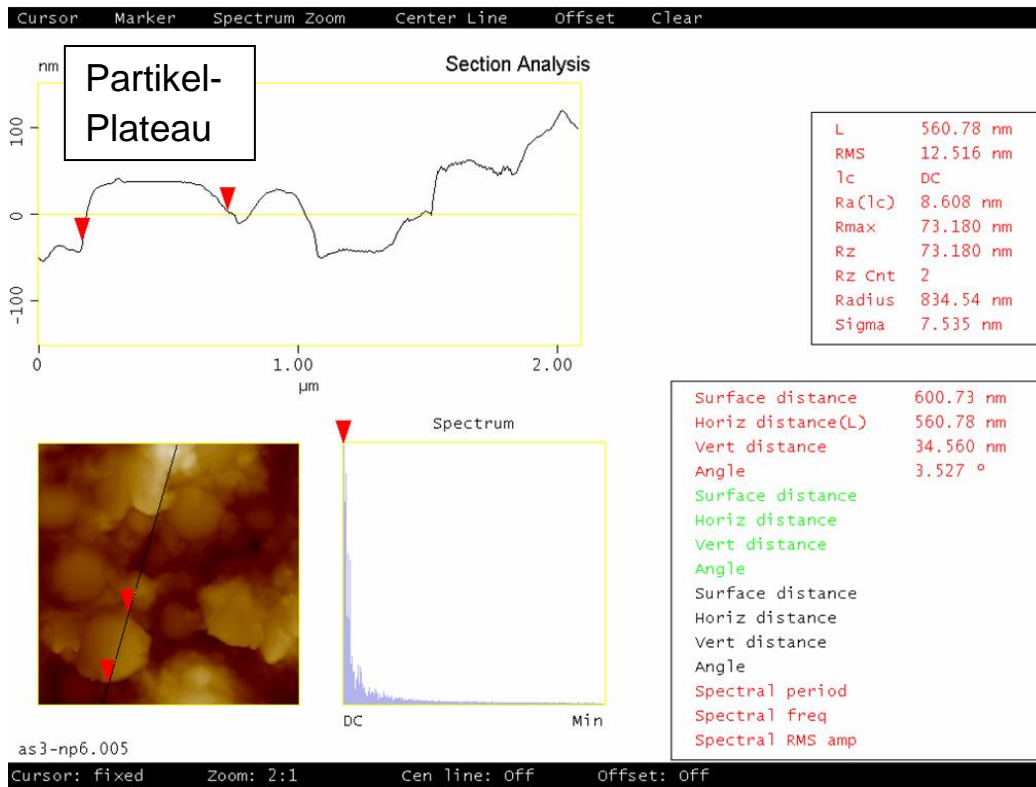


Abb. 5.22: AFM-Aufnahmen einer Lafoberfläche des Kompositen mit SiO₂ TMAH-Partikel nach der tribologischen Messung

Schaut man sich nun noch die Ergebnisse der Härte- und Elastizitätsmodul-Messung mit dem Ultra-Mikrohärteprüfer in Abbildung 5.23 und 5.24 an, so ist es erstaunlich, dass der Wert unter Berücksichtigung der Fehlerquote für den Elastizitätsmodul, der ja den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei der Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten beschreibt, unter Zusatz der SiO_2 -Partikel nur gering ansteigt. Der Grund dafür könnte bei der homogenen Verteilung der Partikel und deren Anbindung an die Polymermatrix, aber auch an der Möglichkeit liegen, dass der Vicker's Diamant während des Eindringens nur auf einen Bereich aus Matrix ohne Partikel stößt. Eine andere Erklärung würde die Dominanz der EP-Matrix bieten. Hier würde der härtere Partikel unter dem Druck des Vicker's Diamanten in die weichere EP-Matrix gedrückt. Die Fläche ist sehr klein, weshalb bis zu 10 verschiedene Stellen auf einer Probe gemessen wurden. Da nur ein Gehalt von 5 Gew.-% SiO_2 -TMAH-Partikel als Füllstoffe verarbeitet wurde und die Partikel keine großen Agglomerate formten, ist es unwahrscheinlich, dass bei jeder Messung eine optimale Stelle geprüft wurde.

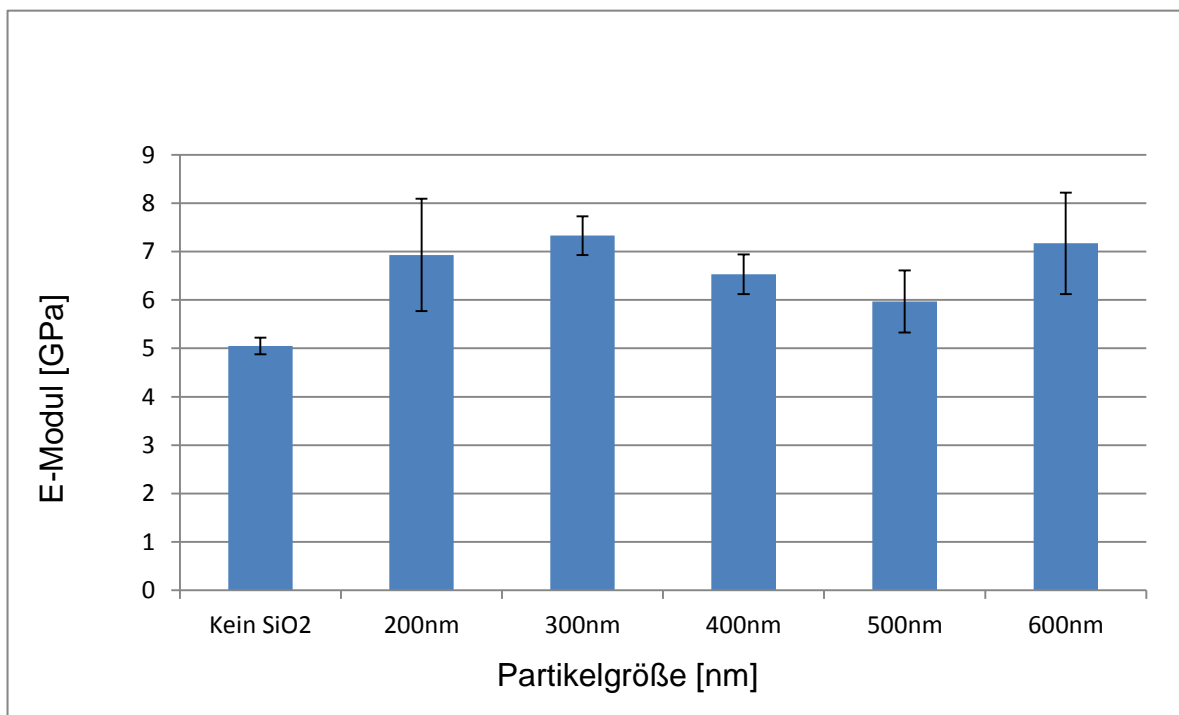


Abb. 5.23: Darstellung des E-Moduls in Abhängigkeit zur SiO_2 -Partikelgröße

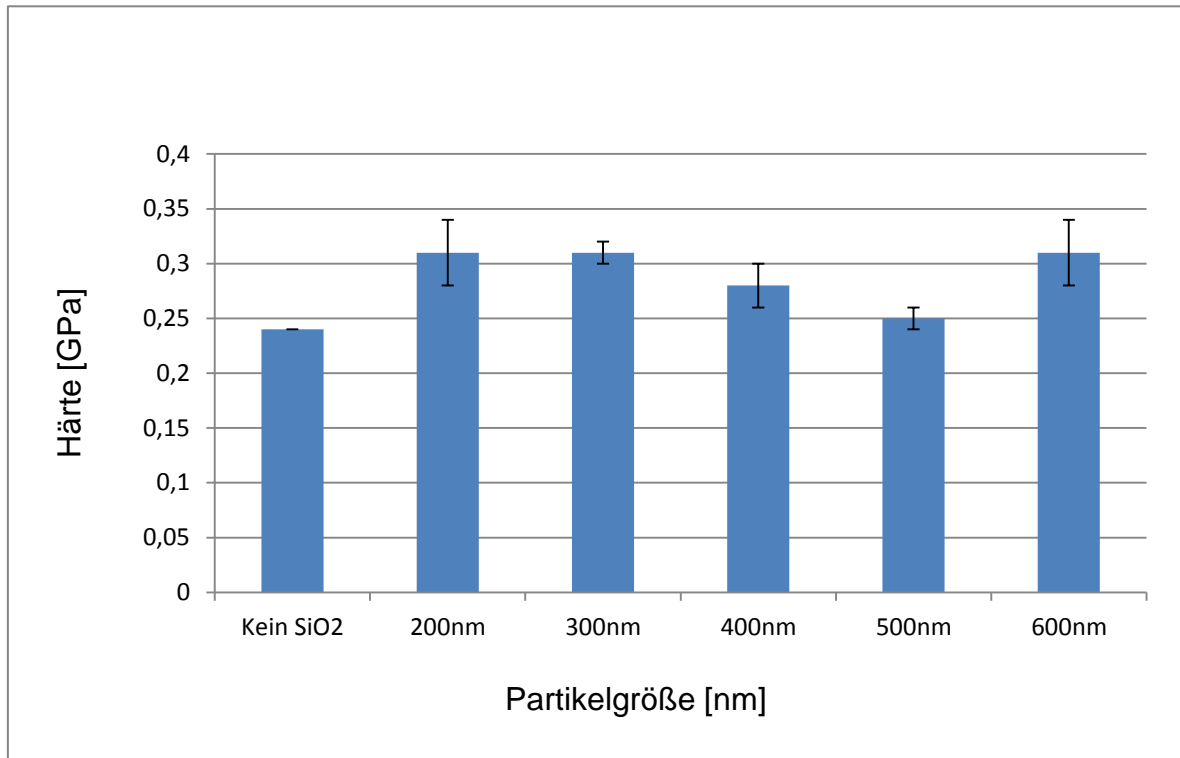


Abb. 5.24: Darstellung der Härte-Ergebnisse der Komposite in Abhängigkeit zur SiO₂-Partikelgröße

Eher kommt der Fall in Frage, dass bei der Messung hauptsächlich die Matrix gemessen wurde. Berücksichtigt man nun noch die Bildung des Mittelwertes der Messungen, lassen sich die erhaltenen Werte erklären.

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse aus dem Einbringen der unterschiedlich großen SiO₂-TMAH-Partikel evaluiert werden:

- Die eingebrachten Partikel verteilen sich sehr homogen in der Epoxidmatrix bilden keine großen Agglomerate und sind gut an die Matrix angebunden
- Durch das Einbringen der SiO₂-TMAH-Partikel erniedrigt sich die Verschleißrate und ein besserer Reibungswert wird erzielt
- Die Probe mit 500 nm kleinen Partikeln weist die niedrigste Verschleißrate mit $9,22 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf.
- Die modifizierten Stöberpartikel verhalten sich im Verlauf der Tribologiemessung anders als herkömmliche Keramikpartikel
- Die neuen SiO₂-Partikel werden durch den Testlauf kontinuierlich abgetragen und nicht heraus gebrochen

5.2.2 Epoxidharz mit unterschiedlichen Varianten der Füllstoffe SiO₂-TMAH, Graphit (GR) und kurzen Kohlestofffasern (SCF)

In diesem Kapitel soll auf die Synergien der Füllstoffe SiO₂-TMAH, SCF und Graphit in EP-Kompositen eingegangen werden. Alle Füllstoffe verteilen sich homogen in der Harzmatrix und waren gut eingebunden wie die REM-Aufnahme in Abbildung 5.25 zeigt.

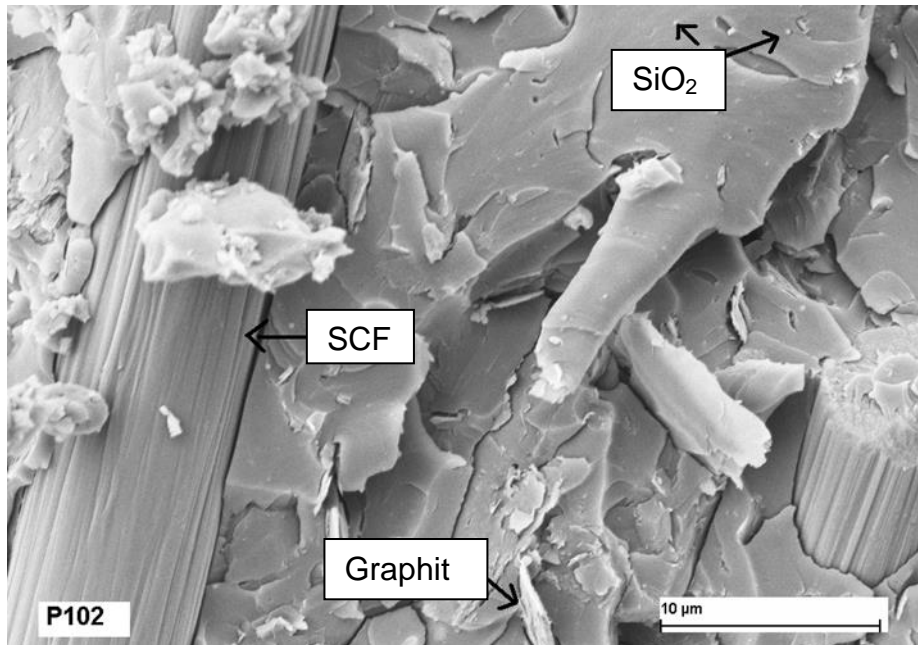


Abb. 5.25: REM-Aufnahme an einem Kryobruch der Probe P102 mit den Füllstoffen SiO₂-TMAH, SCF und Graphit

Die Abbildungen 5.26 (Verschleißrate) und 5.27 (Reibwert) zeigen die Ergebnisse der tribologischen Untersuchung. Die Probe mit der Bezeichnung Ref2 enthält als Füllstoff Graphit, die Probe Ref3 Kurzkohlenstofffasern und die Probe Ref4 eine Kombination aus beiden, die bei aktuellen Kompositen sehr gebräuchlich ist. Die Komposite, die die modifizierten Stöberpartikel enthalten, besitzen die Probenbezeichnung P101 und P102. Der Komposit P101 enthält SiO₂-TMAH-Partikel und Kurzkohlenstofffasern, Komposit P102 enthält alle drei Füllstoffe. Die genaue Zusammensetzung der Komposite kann der Tabelle 5.47 entnommen werden.

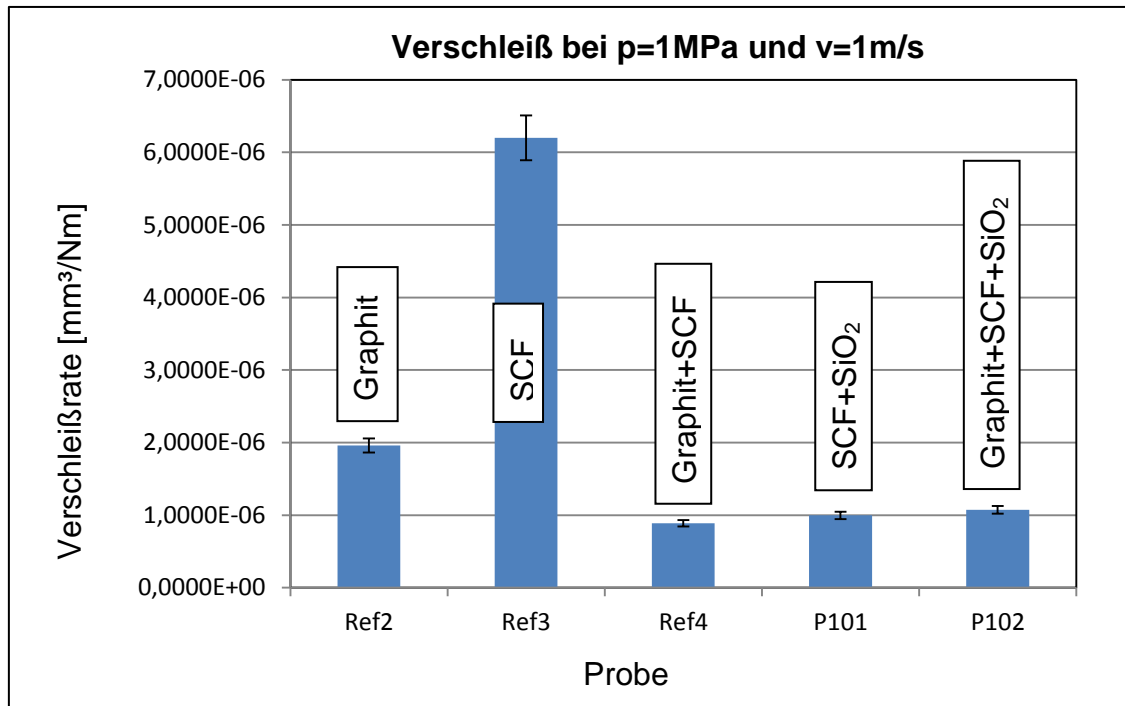


Abb. 5.26: Verschleißrate der Proben Ref2, Ref3, Ref4, P101 und P102 bei den Testparametern $v = 1 \text{ m/s}$ und $p = 1 \text{ MPa}$

Wie man an den Verschleißwerten der Abbildung 5.26 erkennen kann, zeigt die Probe mit SCF als Füllstoff (Ref3) die höchste Verschleißrate mit $6,26 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Dies ist durch die Größe und die Sprödigkeit der Fasern zu erklären. Die Fasern sind in die Matrix eingebunden und unter Druck brechen sie und nehmen einen Teil der Matrix um sich herum mit. Schaut man sich den Verschleißwert der Probe mit Graphit als Füllstoff an, so erkennt man, dass sich der Verschleißwert erniedrigt. Graphit ist ein starkes Schmiermittel und durch seinen Aufbau bedingt, trägt es sich unter tribologischer Beanspruchung Schicht für Schicht ab und bildet so einen Gleitfilm auf dem Gegenkörper aus. Hat man nun aber einen Kompositen mit beiden Materialien als Füllstoffe kann man erkennen, dass der Verschleißwert noch weiter sinkt, obwohl durch den Zusatz von SCF er eigentlich zunehmen müsste. Dies kann durch einen Synergieeffekt der beiden Füllstoffe erklärt werden. Durch die Reibung des Stifts auf der rauhen Scheibe (R_a von $0,2 \mu\text{m}$ bis $0,3 \mu\text{m}$) lösen sich mit der EP-Matrix auch Schichten des Graphits leichter als die SCFs auf Grund deren Härte. Die so hervorstehenden SCFs drücken nun den Abrieb von Matrix und Graphit in die Ritzen der Scheibe. Somit wird die Rauheit des Gegenkörpers während der Messung verringert. Der so entstandene Gleitfilm auf der Scheibe begünstigt

eine Verringerung des Verschleisses. Mischt man nun zu Graphit und SCF auch noch die neuen SiO_2 -TMAH-Partikel so ändert sich unter Berücksichtigung der Fehleranalyse das Verschleißverhalten des Kompositen bei einer Messung mit 1 m/s und 1 MPa kaum. Auch verhält sich der gemessene Reibwert (Abb. 5.27). Hier ist eine Erniedrigung durch die Zugabe von SiO_2 -TMAH deutlich zu erkennen. Während der Reibwert bei den Referenzproben mit Graphit und SCF bei Werten zwischen 0,49 und 0,67 liegt, sinkt er bei Zugabe der Partikel auf Werte von 0,21 (P102) und 0,19 (P101).

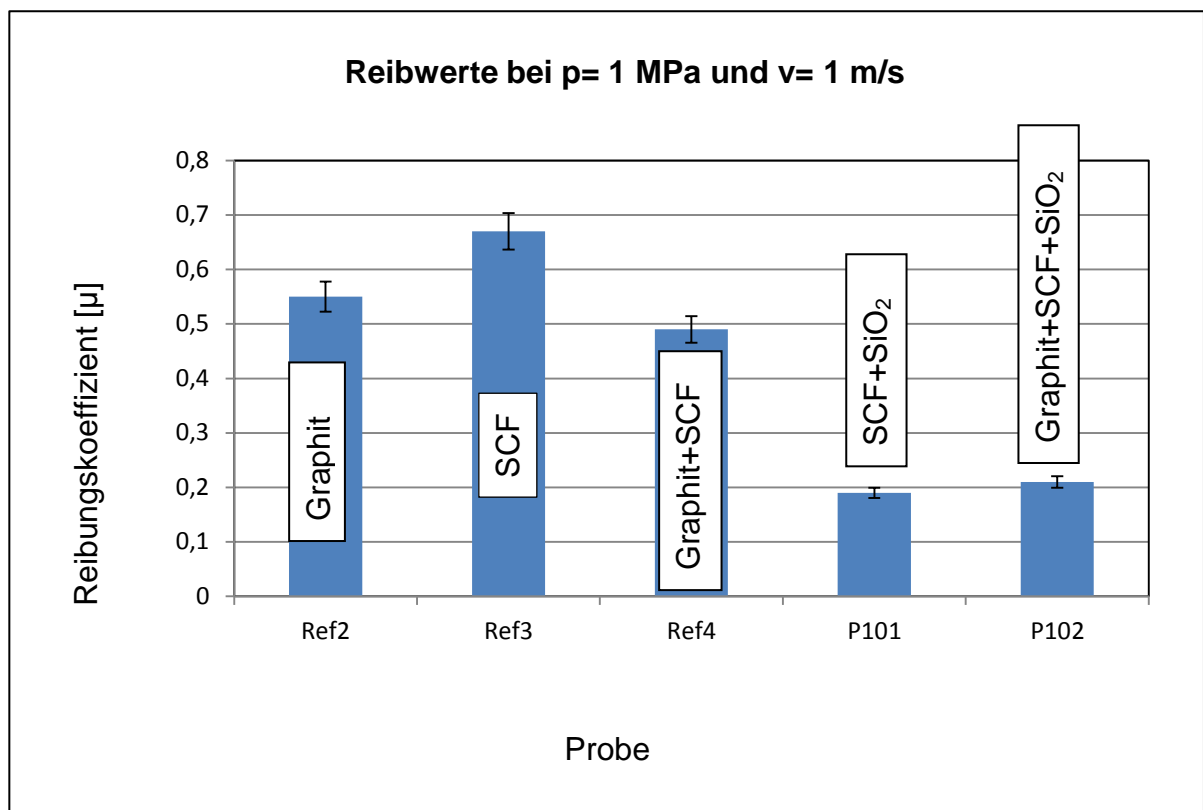


Abb. 5.27: Reibungskoeffizient der Proben Ref2, Ref3, Ref4, P101 und P102 bei den Testparametern $v= 1$ m/s und $p= 1$ MPa

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann man durch die Betrachtung von REM-Aufnahmen der entstandene Gleitfilme nach dem tribologischen Test finden. Bei allen Proben haben sich sehr gute Gleitfilme auf dem Gegenkörper ausgebildet. Wie unschwer auf den Aufnahmen in Abbildung 5.28 zu erkennen ist, wirkt der Gleitfilm auf dem Gegenkörper bei der Probe mit SCF und Graphit sehr dick und rau. Man kann deutlich eine Clusterbildung erkennen. Dadurch wird der sogenannte Stick-Slip-Effekt (von engl. stick ‚haften‘ und slip ‚gleiten‘) oder Haftgleiteffekt begünstigt. Dieser Effekt bezeichnet das Ruckgleiten von gegeneinander bewegten Festkörpern.

Der Stick-Slip-Effekt ist in technischen Anwendungen häufig unerwünscht. Er erzeugt Lärm und Körperschall, der oft als unangenehm wahrgenommen wird und zu erhöhtem Verschleiß und Materialermüdung führen kann. Außerdem kann er die Durchführung kleinster Bewegungen, z. B. bei Präzisions-Werkzeugmaschinen, vollständig unterbinden.

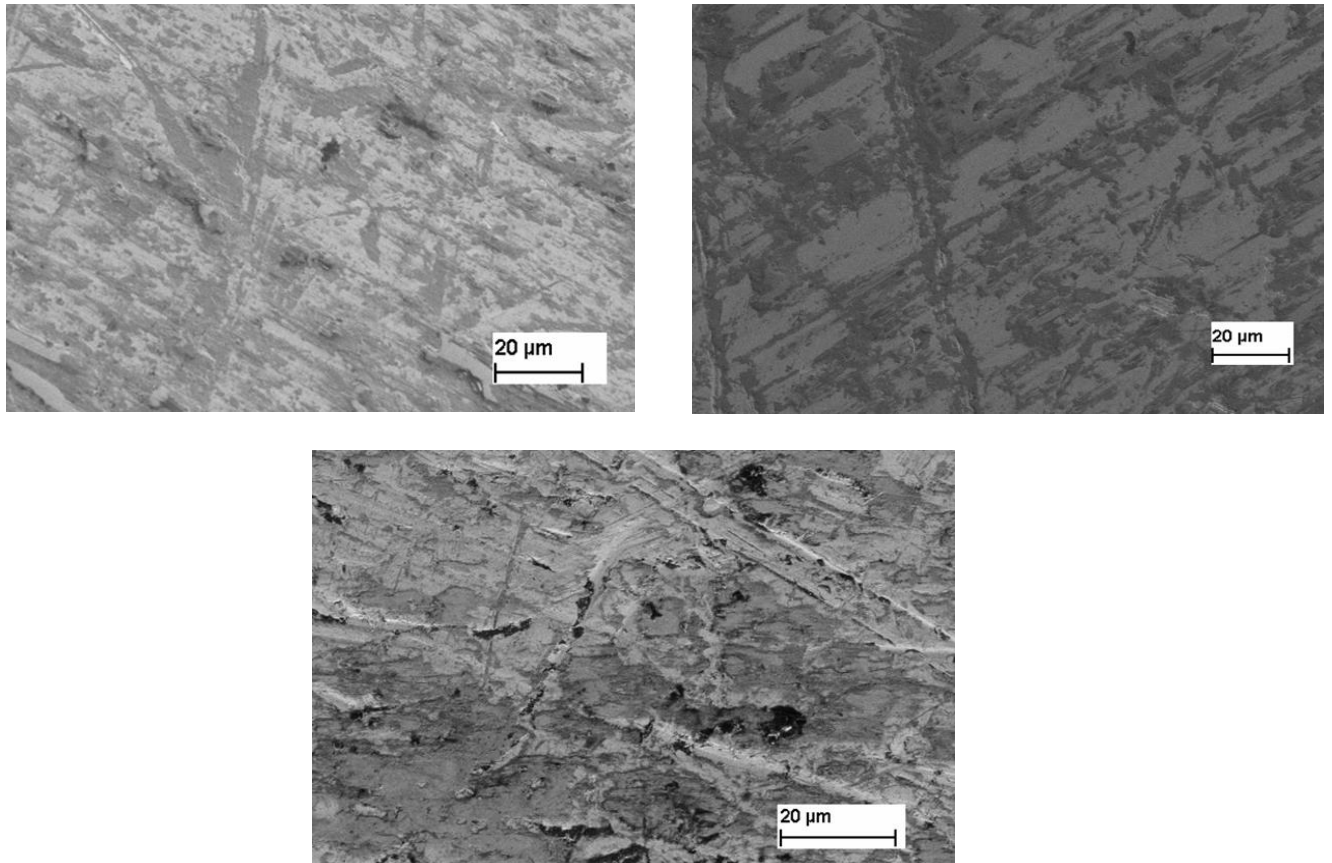


Abb. 5.28: REM-Aufnahmen des Gleitfilms auf dem Gegenkörper nach dem tribologischen Test: unteres Bild Probe Ref4 (SCF und Gr), oberes linkes Bild Probe P102 (SCF, Gr, SiO₂-TMAH) , oberes rechtes Bild Probe P101 (SCF und SiO₂-TMAH)

Bei dem Gleitfilm der Probe P102 ist bereits eine Verminderung der Clusterbildung zu erkennen, und bei dem Gleitfilm der Probe P101 ohne den Füllstoff Graphit ist kein Cluster zu identifizieren. Dies liegt an den besonderen Eigenschaften der modifizierten Stöberpartikel. Wie bereits im vorigen Kapitel gezeigt, verhalten sich diese SiO₂-Partikel anders unter den Bedingungen einer tribologischen Testung. Die Partikel verformen sich und bilden einen sehr dichten Bereich im Gleitfilm auf der Scheibe aus. Wenn sie nun durch Übertrag auf den Gegenkörper gelangen werden sie, ähnlich den Schichten des Graphits durch die SCF in die Ritzen der Disk

gedrückt und bilden dort ein homogenes, dichtes Material aus. Dadurch werden die Unebenheiten der Scheibe aufgefüllt und die Rauheit des Gegenkörpers nimmt ab.

Ergänzend zu den tribologischen Messungen mit den Parametern $v = 1 \text{ m/s}$ und $p = 1 \text{ MPa}$ wurden auch andere Parametervariationen gemessen. Der Anpressdruck wurde bei 1 MPa , 3 MPa und 4 MPa mit jeweils $v = 1 \text{ m/s}$ gemessen. Abbildung 5.29 zeigt den Verlauf der Verschleißrate der Proben Ref4, P101 und P102, zusätzlich wurde aus der Literatur noch der Verlauf eines ähnlichen EP-Kompositen mit Aerosil® 200* [133] zum direkten Vergleich übernommen.

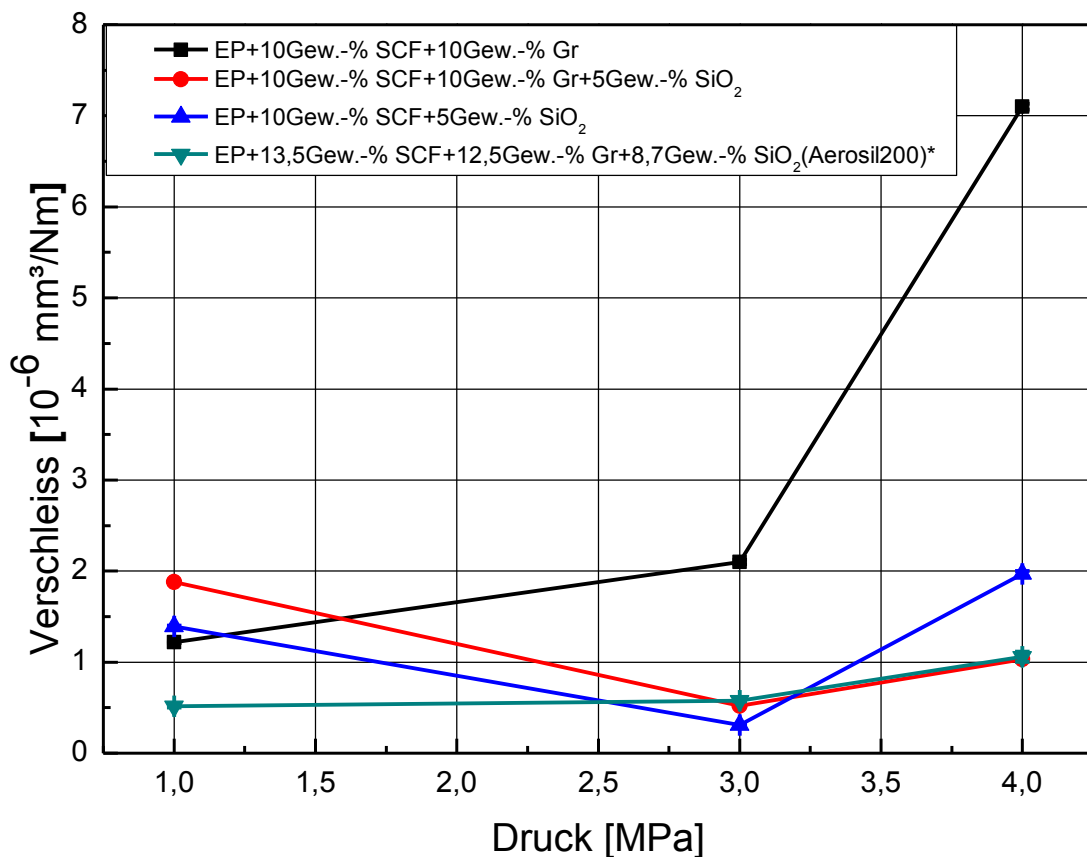


Abb. 5.29: Verschleißwerte der Komposite unter verschiedenen Drücken der Tribologie Messung

Wie man sieht verbleibt der Verschleißwert der Komposite mit SiO_2 -Partikeln als Füllstoff auch bei höheren Drücken auf einem geringeren Niveau, während der Verschleiß des Kompositen mit der Kombination SCF und Gr zunimmt. Des Weiteren wurde auch der Parameter v bei der tribologischen Untersuchung variiert. Als repräsentatives Beispiel soll hier die Parameterpaarung $p = 3 \text{ MPa}$ und $v = 3 \text{ m/s}$ gezeigt und diskutiert werden. In Abb. 5.30 ist der Reibungsverlauf für die Komposite Ref4, P101 und P102 während der Messung

aufgenommen. Man sieht, dass bei den Kompositen mit SiO₂-TMAH der Messverlauf sehr viel harmonischer ist.

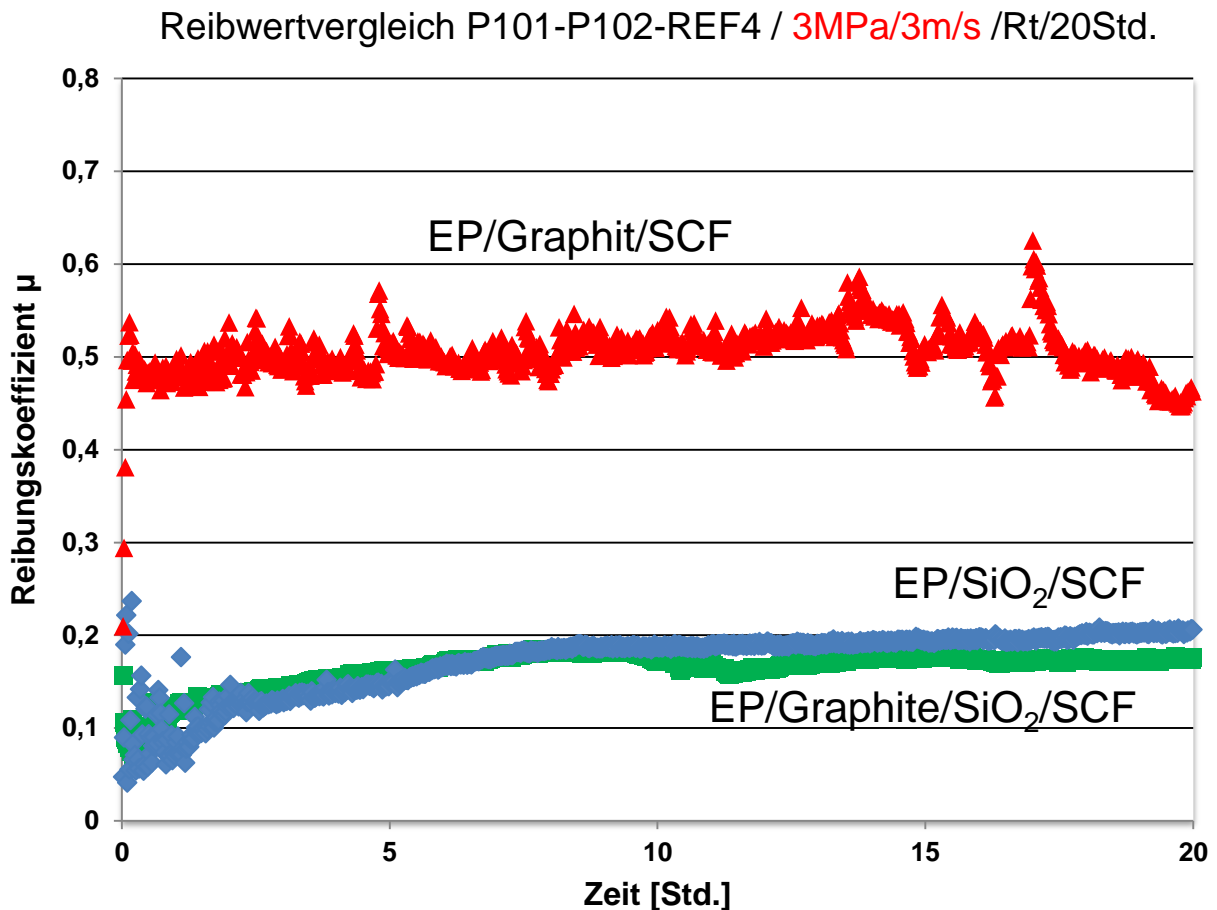


Abb. 5.30: Reibungsverlauf der Kompositproben Ref4, P101, P102 während der Tribologiemessung bei $p=3\text{ MPa}$ und $v=3\text{ m/s}$

Wie aus der Abbildungen 5.31 hervor geht, zeigen die Proben mit SiO₂-TMAH-Partikeln auch hier die niedrigsten tribologischen Kennwerte. Dies unterstützt die Annahme, dass durch den steigenden Druck und die höhere Geschwindigkeit, der Abrieb von SiO₂-Partikeln und EP-Matrix durch die SCFs noch schneller und fester in die Ritzen der Scheibe gedrückt wird und diese somit auch schneller gefüllt werden und eine niedrigere Rauheit des Gegenkörpers vorzeitig erreicht wird.

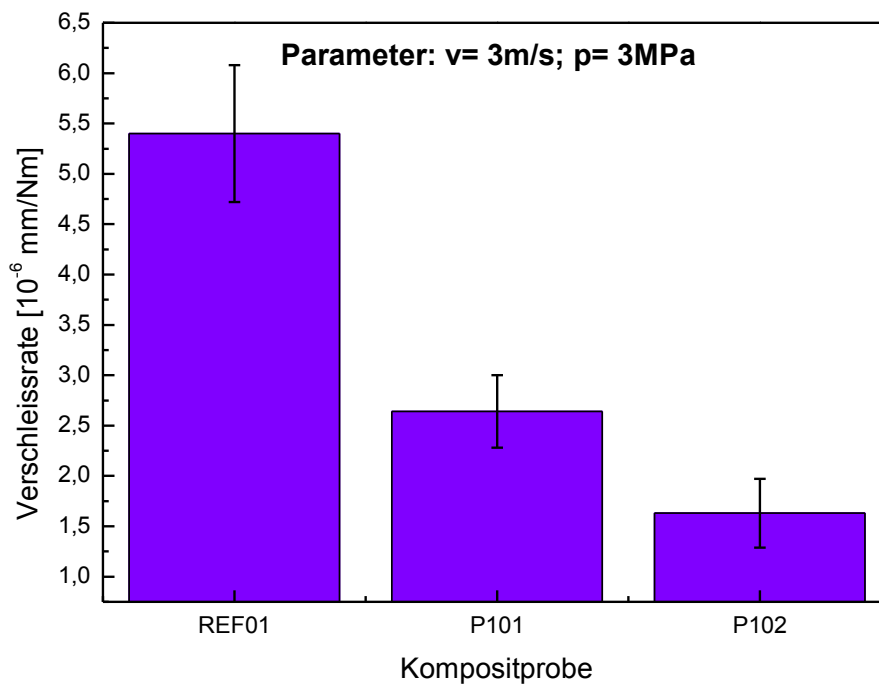
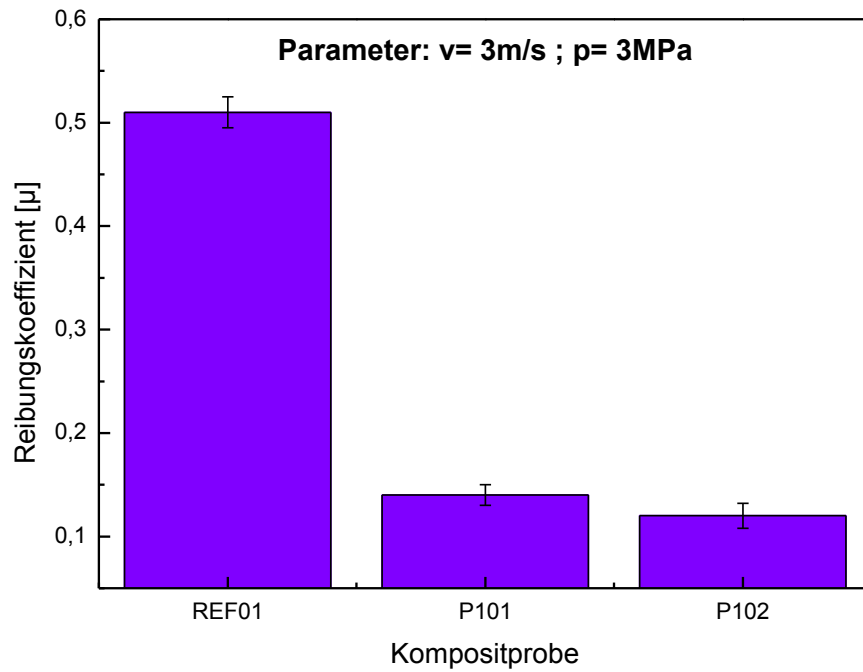


Abb. 5.30: Reibwert μ und Verschleißrate w_s der Komposite nach dem tribologischen Test mit $v = 3\text{m/s}$ und $p = 3\text{MPa}$

Als Abschluss dieses Kapitels wird noch ein kurzer Blick auf die Ergebnisse der Ultra-Mirkohärteprüfung geworfen. In Abbildung 5.31 sind die Ergebnisse dieser Messung graphisch dargestellt.

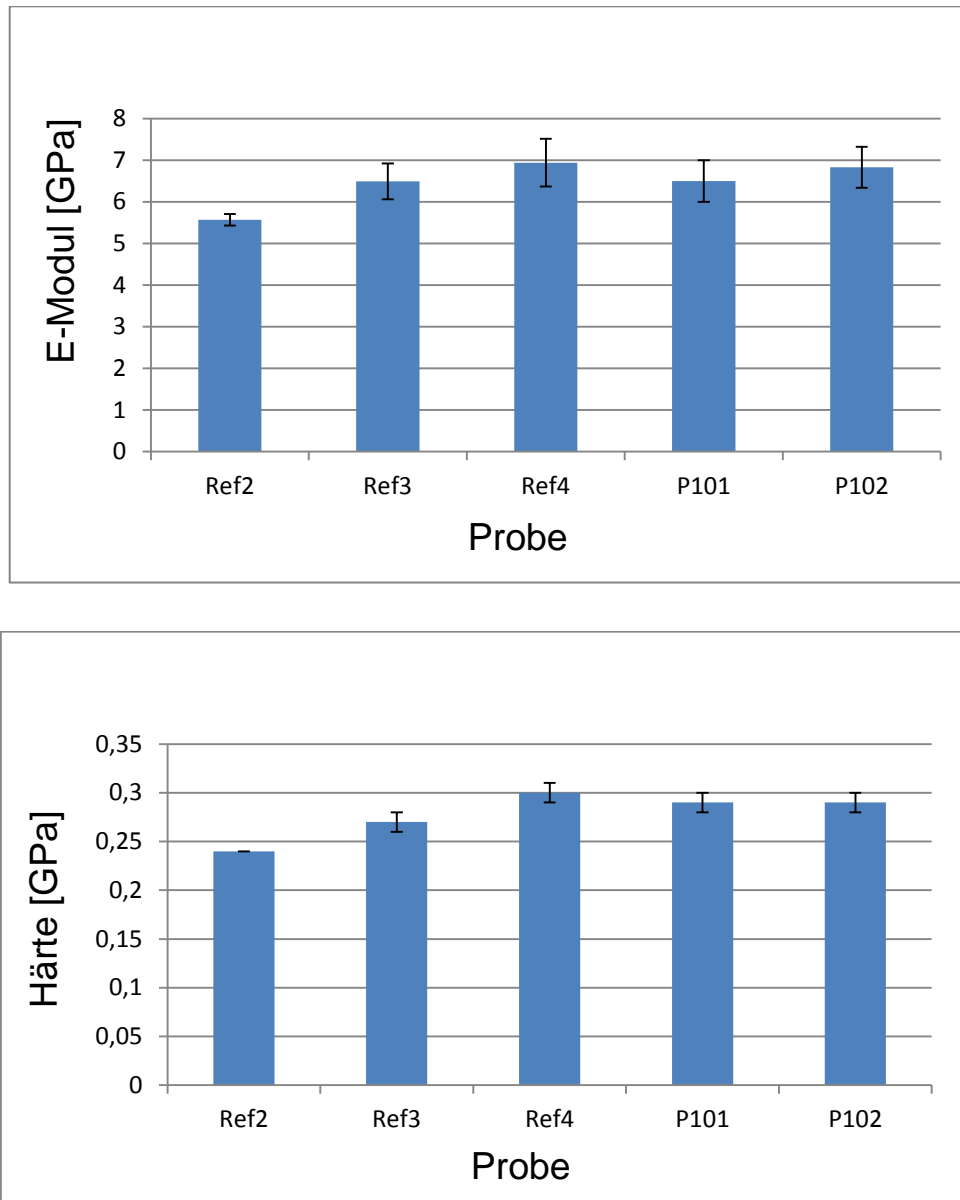


Abb. 5.31: Darstellung des E-Moduls (oben) und der Härte (unten) der Komposit-Proben Ref2, Ref3, Ref4, P101 und P102

Auch hier lassen sich keine großen Unterschiede zwischen den getesteten Materialien feststellen.

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse aus diesem Kapitel, bei dem die verschiedenen Füllstoffe SCF, Gr und SiO₂-TMAH variiert wurden, gezogen werden:

- Die eingebrachten Füllstoffe verteilen sich sehr homogen in der Epoxidmatrix und sind gut angebunden
- Durch das Einbringen der SiO₂-TMAH-Partikel erniedrigen sich die Verschleißrate und der Reibwert
- Synergie mit SC-Fasern ergibt einen gleichmäßigen Gleitfilm auf dem Gegenkörper
- SiO₂ übernimmt eine Schmierfunktion, Graphit kann dadurch ersetzt werden (Pharmazeutische Produkte)
- Bei hohen Drücken weisen die Materialien mit SiO₂-Partikeln einen niedrigeren Reibungskoeffizienten und eine niedrigere Verschleißrate auf als Materialien mit SCF und Graphit
- Als bestes Material wurde der Komposit P102 mit der Zusammensetzung EP+Hy+10 Gew.-% SCF+8 Gew.-%Gr +5 Gew.-%[50nm(w)/250nm(w)] SiO₂-(TMAH) getestet. Er zeigte bei allen Tests die beste Performanz.

5.2.3 Epoxidharz mit unterschiedlichen SiO₂-Partikeln und mit oder ohne Graphit

In einem weiteren Schritt wurden nun Komposite erzeugt und getestet, bei denen jeweils eine unterschiedliche Sorte von SiO₂-Partikeln als Füllstoff in die EP-Matrix eingebracht wurde. Da in dem vorigen Kapitel bereits Synergien zwischen den Partikeln und SCF bewiesen wurden, wurden nun jedem Komposit auch diese zugesetzt. Das Verhalten durch die Beigabe von Graphit als weiteren Füllstoff soll ebenfalls beobachtet und diskutiert werden. Die Größe der Partikel betrug bei allen Arten 50 nm. In Tabelle 5.32 ist die genaue Zusammensetzung der Komposite und deren Probenname aufgeführt. In Abbildung 5.33 sind die Verschleißraten der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1 \text{ m/s}$ und $p = 1 \text{ MPa}$) in einem Balkendiagramm dargestellt.

Tabelle 5.32: Übersicht der Zusammensetzung der erzeugten Proben M1-M3_2

Probenname	Zusammensetzung
M1	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)
M1_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)+ 8 Gew.-% Gr
M2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED)
M2_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED)+ 8 Gew.-% Gr
M3	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200)
M3_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200)+ 8 Gew.-% Gr

In Abbildung 5.33 sind die Verschleißraten der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1 \text{ m/s}$ und $p = 1 \text{ MPa}$) in einem Balkendiagramm dargestellt. Alle Proben weisen eine niedrige Verschleißrate im oberen Bereich von $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf. Am besten schneidet hier die Probe M3 mit der Zusammensetzung EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO₂ (Aerosil200) ohne Graphit ab.

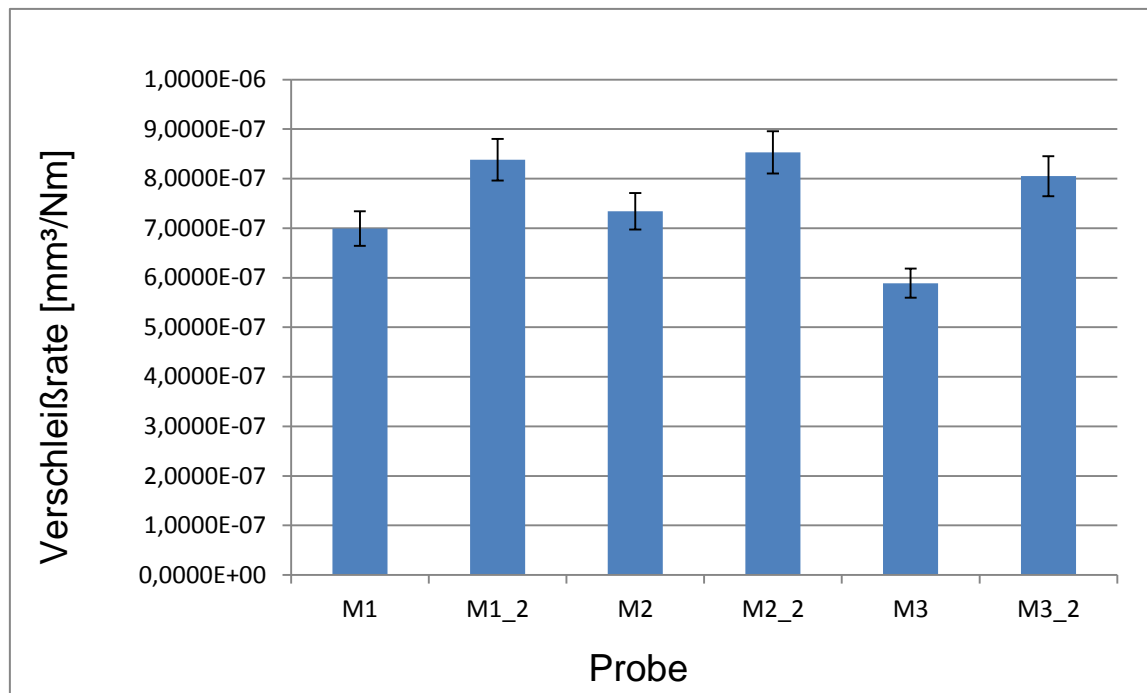


Abb. 5.33: Verschleißraten der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1 \text{ m/s}$ und $p = 1 \text{ MPa}$)

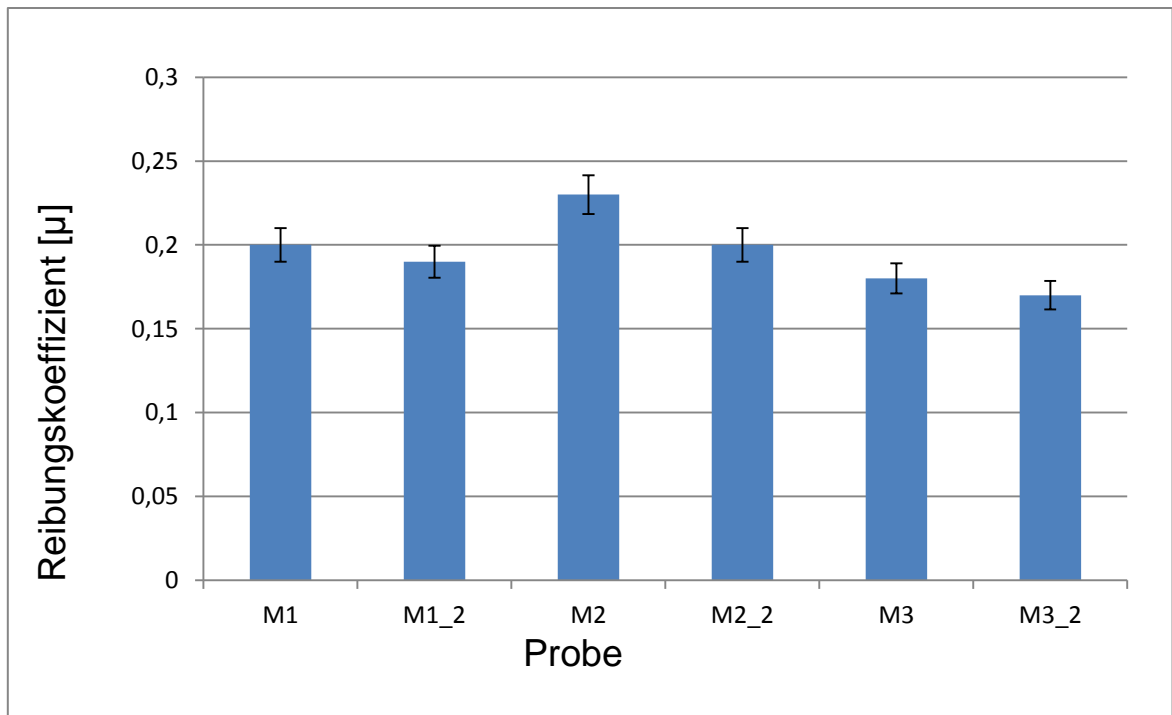
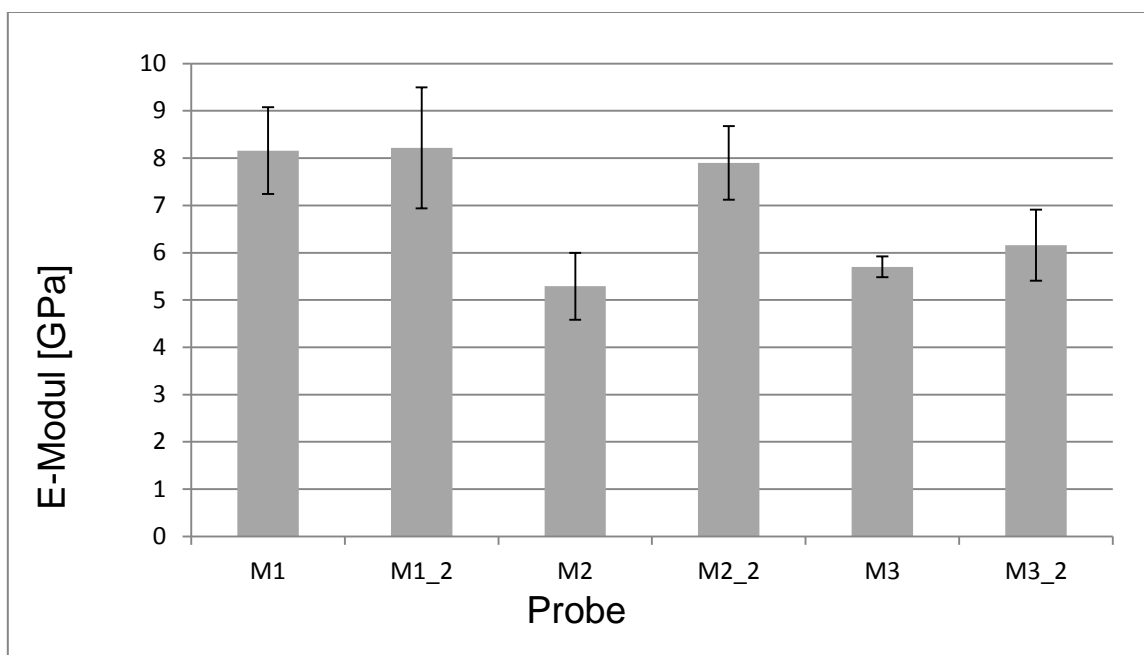


Abb. 5.34: Reibungskoeffizient μ der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1$ m/s und $p = 1$ MPa)

Der Reibungskoeffizient μ ist ebenfalls bei allen getesteten Materialien niedrig im Bereich von 0,17 und 0,23. Auch hier zeigt die Probe M3 die beste Performanz. Schaut man sich nun die Werte für die Härte und das E-Modul an, so hat das Material mit den modifizierten SiO_2 -TMAH-Partikeln den höchsten E-Modulwert und die höchste Härte.



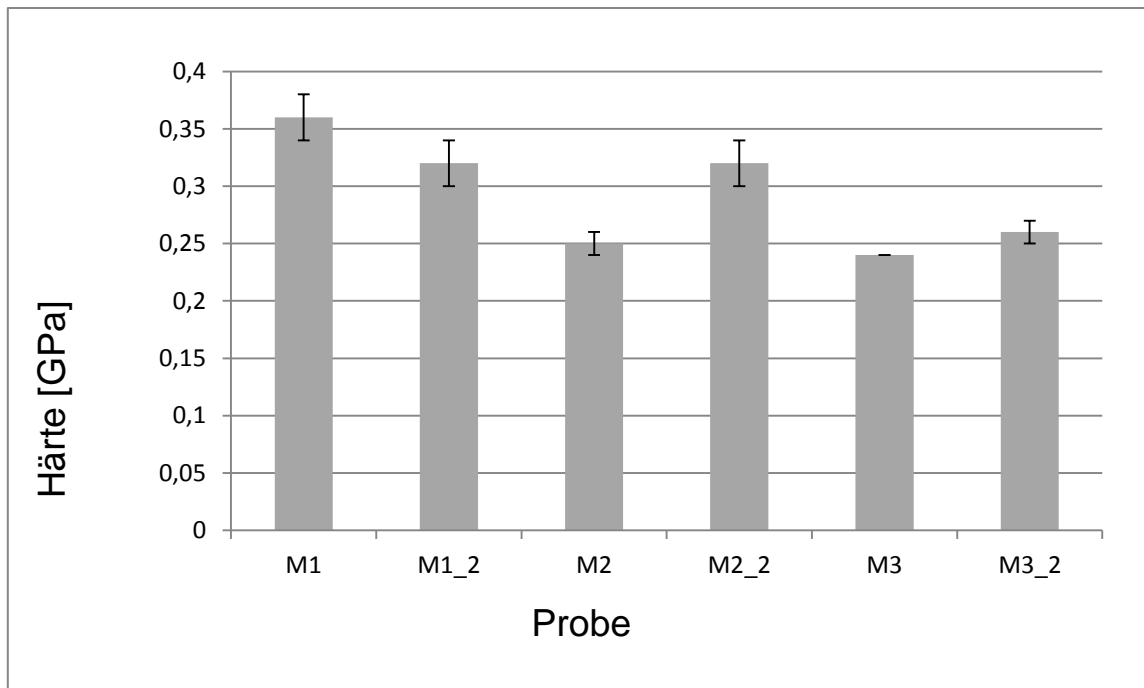


Abb. 5.35: Darstellung des E-Moduls (oben) und der Härte (unten) der Komposite M1-M3_2

Besonders bei den Proben M2 und M2_2 kann der Einfluss des Füllstoffes Graphit auf Härte und E-Modul gut beobachtet werden. Die Zusammensetzung mit Graphit weist in beiden Materialeigenschaften einen höheren Wert auf.

Als Ergebnis kann nun festgehalten werden, dass alle Materialien mit SiO_2 -Partikeln sehr gute tribologische Werte besitzen.

5.2.4 Epoxidharz mit NanoVit Pulver im Vergleich zu Epoxidharz gefüllt mit SiO₂-TMAH und Graphit

In diesem Kapitel sollen die tribologischen Eigenschaften eines Kompositen mit 0,5 Gew.-% von 50 nm großen SiO₂-Partikeln (TMAH) und Graphit mit Kompositen verglichen werden, bei denen das neue Gemisch NanoVit in unterschiedlichen Gewichtsprozenten (0,1 Gew.-%, 0,25 Gew.-%, 0,5 Gew.-%) eingebracht wurde. Da in diesem Gemisch auch ca. 50nm große SiO₂-Partikel vorkommen, wurde diese Größe für die Partikel gewählt. Dieses Pulver soll sehr gute Schmiereigenschaften aufweisen, daher wurde es für einen Vergleich heran gezogen. Die Materialien wurden wieder mit der Stift-auf-Scheibe-Methode bei den Parametern 1 m/s und 1 MPa getestet.

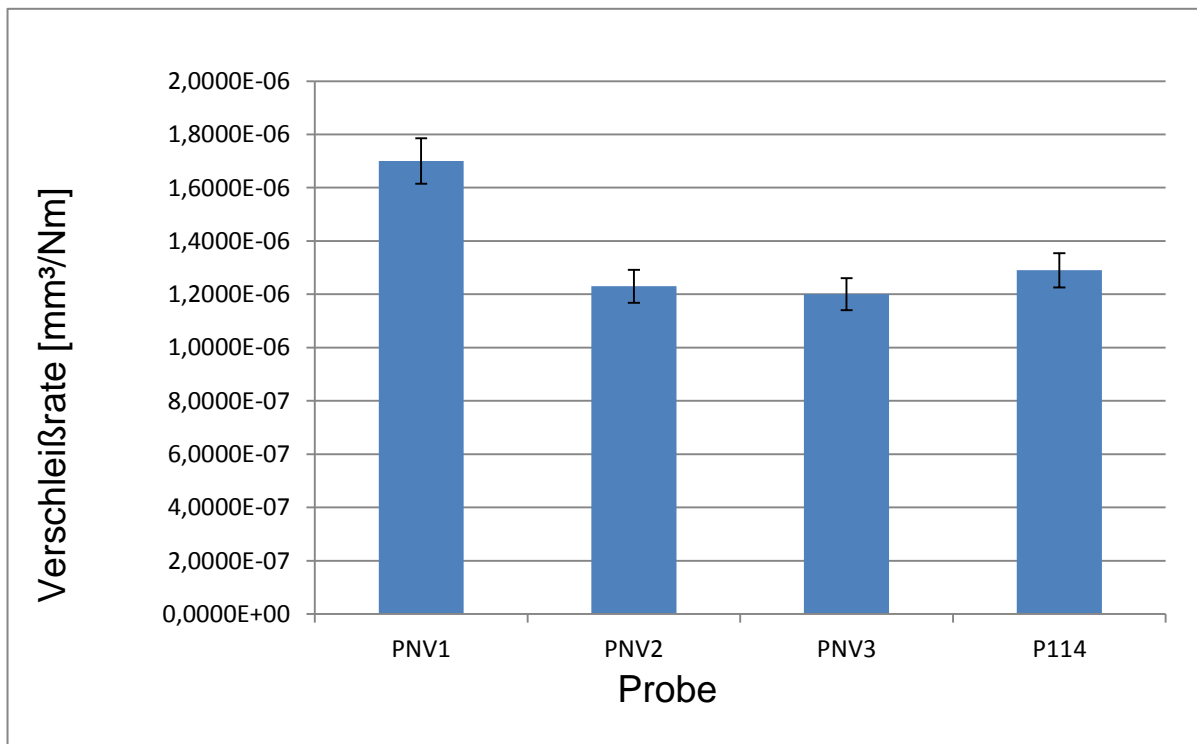


Abb. 5.36.: Verschleißraten w_s der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1$ m/s und $p = 1$ MPa)

Es zeigt sich, dass die Verschleißrate bei den Kompositen mit einem Füllstoffgehalt von 0,25 Gew.-% - und 0,5 Gew.-% NanoVitpulver ähnlich der des Kompositen mit 0,5 Gew.-% SiO₂ TMAH/Graphit-Gemisch ist. Jedoch liegt der Reibungskoeffizient der Probe mit nur 0,25 Gew.-% NanoVit höher. Dieses Verhalten kann auf die Anwesenheit von mehr Schmiermaterial zurückzuführen sein, was bei einer Zugabe von 0,5 Gew.-% an Füllstoffen gegeben ist.

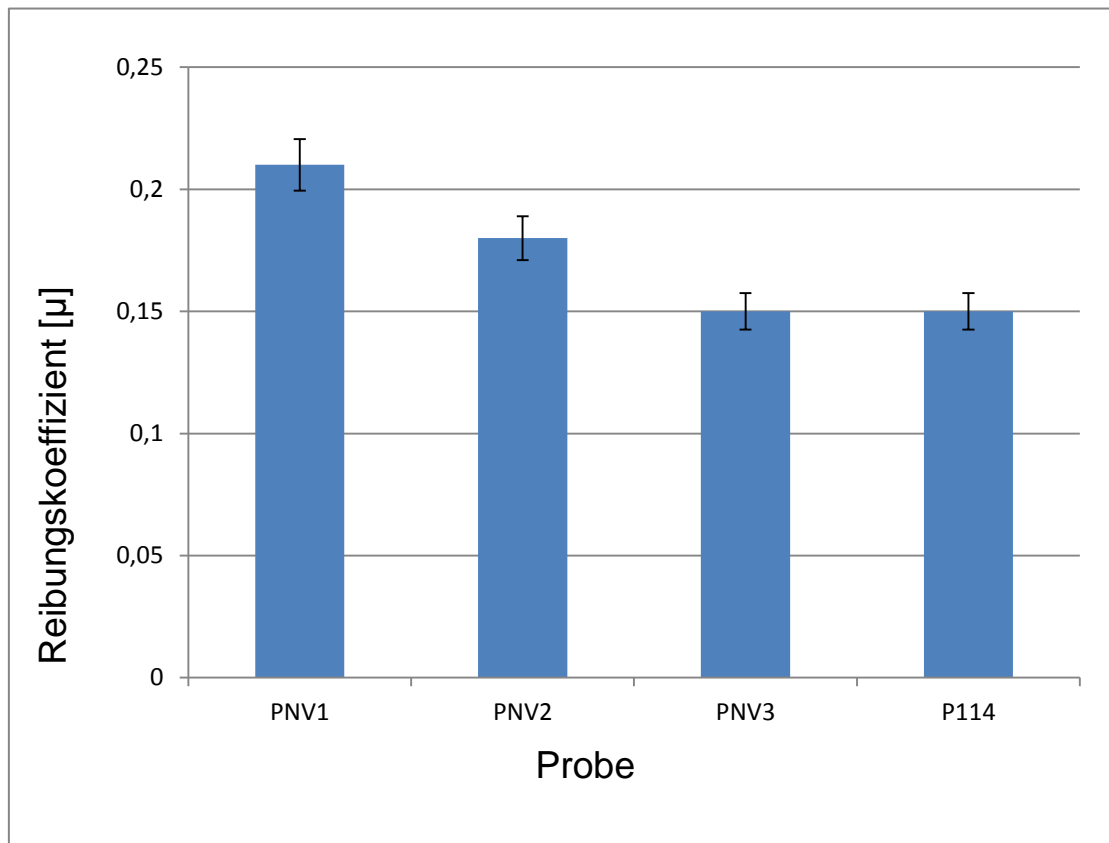


Abb. 5.37: Reibungskoeffizient μ der Komposite nach dem tribologischen Test ($v = 1$ m/s und $p = 1$ MPa)

Als Ergebnis kann hier festgehalten werden, dass beide Proben (PNV3 und P114) mit dem ähnlichem Anteil von Füllmaterial gute tribologische Werte aufweisen. Die neu hergestellten SiO_2 -TMAH-Partikel sind in Kombination mit Graphit dem Gemisch NanoVit in Bezug auf die tribologische Performanz ebenbürtig.

5.3 Kostenbetrachtung für SiO₂-Partikel

Zum Abschluß des Kapitels Ergebnisse und Diskussion wird noch eine Kostenbetrachtung der verschiedenen SiO₂-Arten und dem Gemisch NanoVit gemacht. Die Preise variieren hier sehr stark. Es werden die Preise für jeweils 10 g angegeben. Am günstigsten ist das Material Aerosil200 der Firma Evonik, hier kosten 10 g 0,02 € [133], wo hingegen das Gemisch NanoVit-Pulver 2000 € pro 10 g kostet [134]. Dazwischen liegen die modifizierten Stöberpartikel. Hier kosten 10 g, wenn man die Kosten für die Chemikalien und für die Energie während der Synthese berücksichtigt, etwa 4,40 € dazu kommen jedoch noch die Personalkosten. Diese Kalakulation erfolgt auf der Grundlage von Materialverbrauch im Labor. Bei industrieller Herstellung können diese Kosten noch weiter gesenkt werden.

Damit lässt sich schlussfolgern, dass sich die neu synthetisierten modifizierten SiO₂-Partikel für Anwendungen eignen, bei denen es zum Beispiel auf die Farbe der Materialien ankommt. Hier seien der medizinische und pharmazeutische Bereich als Beispiel genannt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Herstellung kugelförmiger SiO₂-Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Untersucht wurde ein Sol-Gel-Prozess mit dem Ausgangsstoff Tetraethylorthosilikat (TEOS). Als Reaktionspartner wurden Wasser und Ethanol als Lösungsmittel und als Katalysatoren Ammoniak, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Tetramethylethyldiamin (TMED) benutzt. Der Prozess wurde als Fällungsprozess in homogener Lösung durch Überschreiten der kritischen Übersättigung (Stöber-Prozess) und als Keimpartikel - Wachstumsprozess innerhalb des metastabilen Bereiches durchgeführt und untersucht. Als Reaktionsparameter wurden die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und die Katalysatoren NH₃, TMAH und TMED verändert. Aus der Suspension abgetrennte und getrocknete SiO₂-Partikel wurden mittels Elektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie, FK-NMR-Spektroskopie und BET-Adsorptionsanalyse charakterisiert.

Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt:

- I. TMAH in Kombination mit NH₃ als Katalysator im Stöber Prozess hat einen starken Einfluß auf die gebildeten SiO₂-Partikel, dies bedingt eine Zunahme der Silanolgruppen in der Struktur, wodurch vergleichsweise weiche Partikel entstehen.
- II. Durch die Veränderung der genannten Parameter gelang es, SiO₂-Partikel in einem Größenbereich von 50 nm bis 1200 nm monodispers und in enger Partikelgrößenverteilung herzustellen.
- III. Die eingebrachten Partikel verteilen sich sehr homogen in der Epoxidmatrix, bilden ca. 300 nm große Agglomerate und sind gut an die Matrix angebunden.
- IV. Durch das Einbringen der SiO₂-TMAH-Partikel erniedrigt sich die Verschleißrate und ein besserer Reibungswert wird erzielt.
- V. Die Größe der Partikel zwischen 200 nm bis 600 nm spielt kaum eine Rolle bei der Verbesserung der tribologischen Werte.
- VI. Die modifizierten Stöberpartikel verhalten sich im Verlauf der Tribologiemessung anders als herkömmliche Keramikpartikel. Sie werden durch den Testlauf kontinuierlich abgetragen und nicht herausgebrochen. Die neuen SiO₂-Partikel verformen sich

unter Druck als Füllmaterial im EP-Komposit, was ein anderes Verhalten als die bisher eingesetzten Keramikpartikel, die hauptsächlich brechen, bedeutet.

VII. Der Reibwert des Komposit wird durch einen dünnen Gleitfilm, der durch die Synergie mit SC-Fasern regeneriert wird, erheblich verbessert.

VIII. Die SiO_2 -Partikel übernehmen eine Schmierfunktion im Komposit, wodurch Graphit als Schmiermittel ersetzt werden kann. Dies ist wichtig für eine Anwendung im medizinischen Bereich oder für pharmazeutische Produkte.

All diese Ergebnisse tragen zu einem neuen Erkenntnisstand in den Fachgebieten Chemie und Werkstofftechnik bei.

7. Anhang

Tabelle 7.1: Verschleißrate und Reibungskoeffizient aller Kompositproben bei 1MPa und 1m/s

Probenname	Zusammensetzung	Dichte ρ [g/mm ³]	Verschleiß 1m/s; 1MPa	Reibungskoeffizient 1m/s; 1MPa (Watzau)
Ref1	EP+Hy	1,129	4,11*10 ⁻⁵	0,8
Ref2	EP+Hy+8 Gew.-% Gr	1,167	1,96*10 ⁻⁶	0,55
Ref3	EP+Hy+10 Gew.-% SCF	1,158	1,62*10 ⁻⁶	0,67
Ref4	EP+Hy+10 Gew.-% SCF+8 Gew.-% Gr	1,207	8,89*10 ⁻⁷	0,49
Proben mit SiO ₂				
P1	EP+Hy+200nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,1388	2,12*10 ⁻⁵	0,61
P2	EP+Hy+300nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,1329	1,27*10 ⁻⁵	0,65
P3	EP+Hy+400nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,1295	1,72*10 ⁻⁵	0,46
P4	EP+Hy+500nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,1408	9,22*10 ⁻⁶	0,63
P5	EP+Hy+600nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,1255	1,19*10 ⁻⁵	0,56
P101	EP+Hy+10 Gew.-% SCF+ 2,5Gew.-% [50nm(w)/250nm(w)] SiO ₂ (TMAH)	1,192	9,9743*10 ⁻⁷	0,19
P102	EP+Hy+10 Gew.-% SCF+8 Gew.-%Gr +2,5Gew.-%[50nm(w)/250nm(w)] SiO ₂ (TMAH)	1,222	1,074*10 ⁻⁶	0,21
P121	EP+Hy+8 Gew.-% Gr+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)			
M1	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,167	6,99*10 ⁻⁷	0,2
M1_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)+ 8 Gew.-% Gr	1,207	8,38*10 ⁻⁷	0,19
M2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED)	1,133	7,34*10 ⁻⁷	0,23
M2_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (TMED)+ 8 Gew.-% Gr	1,217	8,53*10 ⁻⁷	0,2
M3	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200)	1,169	5,89*10 ⁻⁷	0,18
M3_2	EP+Hy+10Gew.-% SCF+ 50nm 5Gew.-% SiO ₂ (Aerosil200)+ 8 Gew.-% Gr	1,206	8,05*10 ⁻⁷	0,17
PNV1	EP+HY+ 0,1 Gew.-% Nanovit	1,118	1,70*10 ⁻⁶	0,21
PNV2	EP+HY+ 0,25 Gew.-% Nanovit	1,124	1,23*10 ⁻⁶	0,18
PNV3	EP+HY+ 0,5 Gew.-% Nanovit	1,125	1,20*10 ⁻⁶	0,15
P114	EP+HY+0,5 Gew.-% Gr+ 50nm 0,5Gew.-% SiO ₂ (TMAH)	1,079	1,29*10 ⁻⁶	0,15

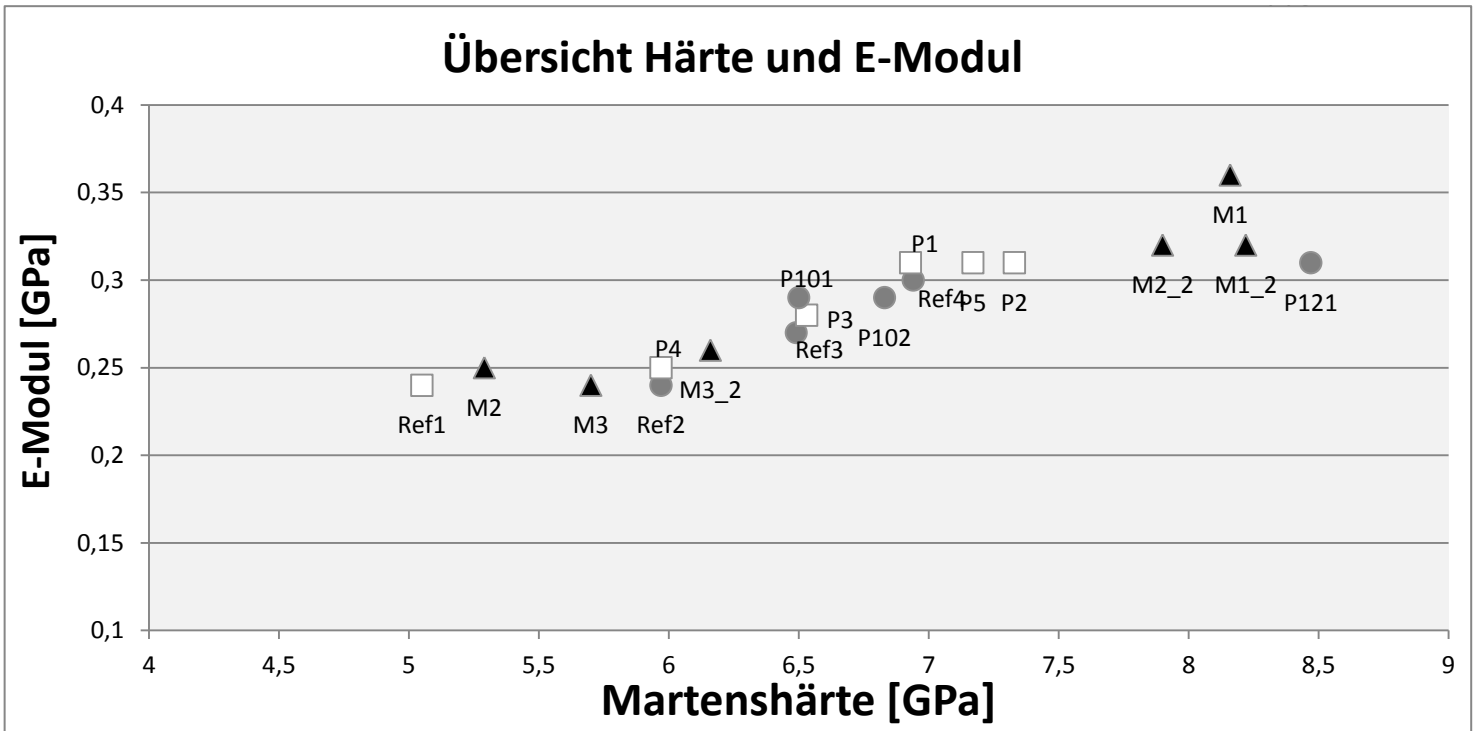


Abb. 7.2: Übersicht aller Härte- und E-Modul-Werte der Kompositproben

8. Literaturverzeichnis

- [1] P. Herrmann, B. Reinmüller, "Nanotechnologie für Farben und Lacke", Beuth Verlag; Nov. **2013**, ISBN: 9783410177524
- [2] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn : Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, Journal of Colloid and Interface Science 26; 62-69, **1968**
- [3] N. Pfeiffer, T. Burkhart: "Das tribologische Verhalten von maßgeschneiderten graphitfreien EP-Nanokompositen", Tribologie und Schmierstofftechnik 13/2, **2013**
- [4] M. Es-Souni, Ma. Es-Souni, S. Habouti, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze, and C-H. Solterbeck: Brookite Formation in TiO₂ - Ag Nanocomposites and Visiblelight- Induced Templated Growth of Ag Nanostructures in TiO₂; Adv. Funct. Mater., 20, 377-385, **2010**
- [5] N. Boeing: „Nano ?! – Die Technik des 21. Jahrhunderts“; Rowohlt, Berlin, **2004**, ISBN 3-87134-488-5
- [6] Wissensplattform Nanopartikel „FAQ“; <http://nanopartikel.info/cms/FAQ> [Stand: **20.07.2014**]
- [7] NanoTrust Dossier „Was sind synthetische Nanopartikel?“; Institut für Technikfolgen-Abschätzung; Nr. 002/Mai **2008**; http://www.nanotrust.ac.at/gesammelte_Dossiers_D.pdf [Stand: **13.08.2014**]
- [8] M. Linsenbühler „Herstellung und Charakterisierung funktionalisierter Composite-Partikel“, Dissertation Erlangen, **2005**
- [9] Umwelt-Lexikon „Nanotechnik“; <http://www.umweltdatenbank.de/lexikon/nanotechnik.htm> [Stand: **18.07.2015**]
- [10] A. Hansel: Gefährliche Nanopartikel im Diesel-Abgas (PDF; 240 kB), Vortrag am Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck am 19. Juni **2008**. S. 15

- [11] T. Dirlt, „Aerosolpartikel im Nanobereich“; Online-Zeitung der Universität Wien am 7. März **2008**
- [12] N.A. Brunelli, Nicholas Anthony: “Sizing aerosol particles between one and three nanometers” Abstract – Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology, **2010**
- [13] J. Curtius: “Nucleation of atmospheric aerosol particles”, (Memento vom 5. März 2011 im Internet Archive) Comptes Rendus Physique 7, **2006** (1027–1045), S. 1033
- [14] H. Friedrich-Freska, B. Rajewsky, M. Schön: „Zwischenmolekulare Wechselwirkungen“; Verlag Braun, **1949**
- [15] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii: “General Theory of van der Waals' Forces”, Soviet Physics. Uspekhi. Bd. 4, Nr. 2, **1961**, S. 153–176
- [16] H. R. Christen: „Chemie“, Diesterweg/ Salle, Sauerländer, **1984**
- [17] H.-D. Dörfler „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“; Springer Verlag, **2002**
- [18] J. Falbe, M. Regitz „Römpf Lexikon – Chemie, Band 5 Pl-S“; Georg Tieme Verlag, **1999**
- [19] NanoTrust Dossier „Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien“; Institut für Technikfolgen-Abschätzung; Nr. 006/November 2008; http://www.nanotrust.ac.at/gesammelte_Dossiers_D.pdf [Stand: **20.07.2014**]
- [20] VOCO GmbH „Wissenschaftliche Information – Nanotechnologie“; http://www.voco.com/pl/research_and_development/nanotechnology/WI_DE_Nanotechnologie.pdf [Stand: **20.07.2014**]
- [21] D. Eicher, „Herstellung und Charakterisierung von TiO₂/SiO₂ core-shell Nanopartikel“, Diplomarbeit am Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, **2011**
- [22] W. Bergmann „Werkstofftechnik 2: Anwendung“; Carl Hanser Verlag, **2002**
- [23] M. Stieß „Mechanische Verfahrenstechnik – Partikeltechnologie 1“; Springer Verlag, **2009**

- [24] <http://www.palas.de/de/product/rbg1000> [Stand **18.08.2015**]
- [25] NanoTrust Dossier „Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien“; Institut für Technikfolgen-Abschätzung; Nr. 006/November **2008**;
- [26] B. Rohe „Synthese, Charakterisierung und Applikationen von unbeschichteten, silanbeschichteten und UV-modifizierten Nano-Zinkoxiden“; Dissertation Duisburg-Essen, **2005**
- [27] M. Steinfeldt, A. von Gleich, U. Petschow, R. Haum, T. Chudoba, S. Haubold „Nachhaltigkeitseffekte durch Herstellung und Anwendung nanotechnologischer Produkte“; http://www.bmbf.de/pubRD/nano_nachhaltigkeit_ioew_endbericht.pdf [Stand: **14.07.2015**]
- [28] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl „Dispersionen und Emulsionen“; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, **1997**
- [29] M. Köhler „Nanotechnologie“; http://www.wileyvch.de/books/info/winnacker-kuechler/img/Bd2_09.pdf, [Stand: **20.07.2011**]
- [30] M. Schallehn „Polymerbeschichtung und Funktionalisierung nanokristalliner Oxide in der Gasphase“; Dissertation Darmstadt, **2003**
- [31] Technik Lexikon „chemische Gasphasenabscheidung“ http://www.techniklexikon.net/d/chemische_gasphasenabscheidung/chemische_gasphasenabscheidung.htm [Stand: **29.07.2015**]
- [32] H. Sieger „Chemische Gasphasensynthese und Spraypyrolyse hochdispenser Oxide“; Cuvillier Verlag, **2004**
- [33] Eidgenössische Technische Hochschule Zürich „Praktikum nichtmetallische Werkstoffe – Grundversuch 1“; http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/Ceramic_Laboratory_Practice/1_Faellungsreaktionen_zur_Pulverherstellung.pdf [Stand: **20.07.2014**]
- [34] P. Wilhelm „Synthese und Charakterisierung photokatalytisch aktiver, anorganischer Core-Shell-Nanopartikel“; Dissertation München; **2007**

- [35] https://de.wikibooks.org/wiki/Werkstoffkunde_Metall/Innerer_Aufbau/, **2008**
- [36] B. Friedel „Synthese monodisperser sphärischer Siliziumdioxid-Partikel im Nanometerbereich“; Universität Paderborn, **2004**
- [37] H. K. Schmidt „Anorganische Synthesemethoden – Das Sol-Gel-Verfahren“; Chemie in unserer Zeit; Nr. 3, **2001**
- [38] W. Bergmann „Werkstofftechnik 1: Grundlagen“; Carl Hanser Verlag, **2002**
- [39] Universität Bayreuth „Didaktikchemie – Silicium“; <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/silicium/>; [Stand: **20.07.2014**]
- [40] Greenwood, Earnshaw „Chemie der Elemente“; VCH Verlagsgesellschaft mbH; **1990**
- [41] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/nacht_2.html [Stand **18.08.2014**]
- [42] Chemie abc „Silicium“; <http://www.chemie-abc.de/pse/si.php> [Stand:**20.07.2014**]
- [43] Studio Booksystem „Der große Naturführer – Mineralien und Edelsteine“; Neuer Kaiser Verlag; **1998**
- [44] Eintrag zu Siliziumdioxid. In: Römpp Online. Georg Thieme Verlag, abgerufen am 15. Mai **2014**
- [45] R. Clasen: “ Formgebung mit nanoskaligen SiO₂-Pulvern“, UNIVERSITÄT DES SAARLANDES, Fortgeschrittenenpraktikum Nichtmetalle II, **2013**
- [46] C. Özmetin, J. Schlomach, M. Kind, Chemie Ingenieur Technik, 67, **2004**, 1832
- [47] C. J. Lee, G. S. Kim, S. H. Hyun, J. Mater. Sci.: 37, **2002**, 2237
- [48] O. W. Flörke et al.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley & VCH, **2007**, Stichwort: Silica
- [49] K. Schmidt, Chemie in unserer Zeit 3, **2001**, 176
- [50] S. Sakka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 48, **1982**, 31
- [51] M. Lin, H. Lindsay, D. Weitz, R. Ball, R. Klein, P. Meakin, Phys Rev A 41, **1990**, 2005

- [52] K. Kuchta, V. S. Fajnor, J. Thermal Analysis, 46, **1996**, 515
- [53] C. J. Brinker, G. W. Scherer, J. Non-Cryst Solids 70, **1985**, 30
- [54] A. van Blaaderen, A.P.M. Kentgens, J. Non-Cryst. Solids, 149, **1992**, 161
- [55] J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, Eur. J. Inorg. Chem., **1998**, 1115
- [56] Neitzel, Mitschang, Breuer; "Handbuch Verbundwerkstoffe", aktualisierte und erweiterte Auflage, **2014**, ISBN 978-3-446-43696-1
- [57] J. Ruth, R. Gump, C. Heidenreich, „Aktive Faser-Verbundwerkstoffe für Adaptive Systeme“, Bauforschung für die Praxis, Band 113, **2015**, 189 S., Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 978-3-8167-9442-4
- [58] G. Kickelbick „Homogen und doch so heterogen; Nanokomposite: anorganisch +organisch“, **2005**, Chem. Unserer Zeit 39, 46–53
- [59] C. Sanchez, F. Ribot „Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry“; New J. Chem., **1994**, 18, 1007–1047
- [60] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo „Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes“ Chem. Mater. **2003**, 15, 2815–2823
- [61] C. Sanchez, F. Ribot „Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry“ New J. Chem. **1994**, 18, 1007–1047
- [62] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo „Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes“ Chem. Mater. **2003**, 15, 2815–2823
- [63] Urbach, H.-G.: Patent: European publication server: EP0133933, 13.03.**1985**
- [64] J. C. Gaukler: " Lagerungsstabilität, Vernetzung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyandiamid-Systemen für Nanoverbundwerkstoffe“, **2013**
- [65] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/epoxidharze.htm> [Stand **20.04.2015**]
- [66] Ellis, B.: "The kinetics of cure and network formation"; Chemistry and Technology of Epoxy Resins, **1993**

- [67] Bittmann, E.; Hoffmann, L.; Schemm, M.: „Duroplaste“; Carl Hanser Verlag, München, **1997**
- [68] Singh, R. P.: “Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effect of reinforcement particles size and volume fraction”; Journal of Material Science, Vol. 37, **2002**
- [69] Ragosta, G.; “Epoxy-silica particulate nanocomposites”: Chemical interactions, reinforcements and fracture toughness; Polymer, Vol 46, **2005**
- [70] Ragosta, G.; “Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcements and fracture toughness”; Polymer, Vol 46, **2005**
- [71] H. Czichos, K.-H. Habig: „Tribologie Handbuch“; Vieweg-Verlag, **1992**, ISBN 3528063548
- [72] W. Bartz u.a.: „Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik“, Expert Verlag, **2010**, ISBN 978-3-8169-2830-0
- [73] T. Bowden: „Reibung und Schmierung fester Körper“, Springer-Verlag, Berlin, **1959**
- [74] http://www.chemie.de/lexikon/Amontonssche_Gesetze.html [**20.04.2015**]
- [75] K. Sommer, R. Heinz, J. Schöfer:“ Verschleiß metallischer Werkstoffe“; 1. Auflage. Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2010**, ISBN 978-3-8351-0126-5, S. 10
- [76] E. Rabinowicz: “Friction and Wear of Materials“. Wiley-Interscience, **1995**, ISBN 0-471-83084-4.
- [77] Valentin L. Popov: „Kontaktmechanik und Reibung“ Ein Lehr- und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation; Springer-Verlag, Berlin, **2009**, 328 S., ISBN 978-3-540-88836-9
- [78] Produkt Information ® Trademark of The Dow Chemical Company (“Dow”) or an affiliated company of DOW, D.E.R. 331 Liquid Epoxy Resin Form No. 296-01408-0109X-TD [Stand **16.07.2014**]
- [79] B. Ellis: “Chemistry and Technology of Epoxy Resins”. London: Chapman & Hall, **1993**

- [80] P. Harris: "Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century", CAMBRIDGE UNIV. PR., **2013**; ISBN-13:9780521005333
- [81] S. Weiß: „Das große Lapis Mineralienverzeichnis“; 4. Auflage; Weise, München, **2002**, ISBN 3-921656-17-6.
- [82] E. Ryschkewitsch: Graphit. Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. S. Hirzel, Leipzig, **1926**
- [83] <http://www.nanovit-research.de/ueber-nanovit/>, [Stand **20.07.2015**]
- [84] <http://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/companyfiles/1367.pdf> [Stand **20.07.2015**]
- [85] H.-G. Grothues, J. Gochermann: "The influence of the Pinatubo eruption on the atmospheric extinction at La Silla". In: The Messenger. 68, **1992**, S. 43–44
- [86] J. Esquena, R. Pons, N. Azemar, J. Caelles, C. Solans; "Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media, Colloids and Surfaces A": Physicochemical and Engineering Aspects, Volumes 123-124, 15 May **1997**, 575-586, ISSN 0927-7757
- [87] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker : „Physik“; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**
- [88] T. Seibel „Organokompatible Zinnoxid Nanopartikel: Synthese, Oberflächenmodifikation und Dispersion“; Dissertation Mainz, **2007**
- [89] T. Günther: „Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel“; Dissertation Magdeburg, **2008**
- [90] A. Ruff: „Synthese und Charakterisierung von Stöber-SiO₂-Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für deren Modifizierung“; Diplomarbeit Tübingen, **2008**
- [91] W. Thiessen: „Polymere und Nanopartikel: Verfahren für die Chemische Nanotechnologie“; Dissertation Dresden, **2010**
- [92] S. Brieger, M.-S. Rill: „Rasterkraftmikroskopie (AFM)“; Fortgeschrittenpraktikum der Physik, Universität Ulm, **2003**

- [93] http://www.tazgmbh.com/fachinfo_grundlagen_afm.htm [Stand **18.07.2014**]
- [94] H. Günzler, H.-U. Gremlich: „IR-Spektroskopie: Eine Einführung“, 4. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, ISBN 978-3527-30801-9, S. 165–240
- [95] W. Suëtaka: “Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications”; Springer, New York, **1995**, ISBN 0306449633, S. 163ff.
- [96] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”: Journal of the American Chemical Society. 60, Nr. 2, **1938**, S. 309–319
- [97] H. Günther: „NMR-Spektroskopie“; 3. Auflage. Thieme, Stuttgart, **1992**, ISBN 3-13-487503-9; 3. englische Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, ISBN 978-3-527-33004-1
- [98] E. R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge at the University Press, **1958**, S. 62.
- [99] T. Seilnacht „Dichtebestimmung“; <http://www.seilnacht.com/versuche/dichteb.html> [Stand: **29.07.2014**]
- [100] W. Bartz: „Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik“; Expert Verlag, **2010**, ISBN 978-3-8169-2830-0.
- [101] Tabor, Bowden: Reibung und Schmierung fester Körper. Springer-Verlag, Berlin, **1959**
- [102] H. Giesche; J. European Ceramic Society 14, **1994**, 189
- [103] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino; J. Colloid and Interface Science 289, **2005**, 125
- [104] D. Nagao, T. Satoh, M. Konno, J. Colloid and Interface Science 232, **2000**, 102K. Nozawa, H. Gailhanou, L.
- [105] Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, M. H. Delville; Langmuir 21, **2005**, 1516
- [106] S. Sadasivan, A. K. Dubey, Y. Li, D. R. Rasmussen; J. Sol-Gel Science and Technology 12, **1998**, 5

- [107] G. De, B. Karmakar, D. Ganguli; J. Materials Chemistry 10, **2000**, 2289
- [108] T. Okubo, T. Miyamoto, K. Umemura, K. Kobayashi; Colloid Polymer Sci. 279, **2001**, 1236
- [109] D. Nagao, E. Mine, Y. Kobayashi, M. Konno; J. Chem. Eng. Japan 37, **2004**, 90
- [110] C.-W. Wang, C. Liang: „Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation”, Chemical Engineering Journal, Volume 254, 15 October **2014**, Pages 472–478
- [111] S. Sprenger; “ Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles”, Polymer, Volume 54, Issue 18, 16 August **2013**, Pages 4790–4797
- [112] A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama:“ Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters”; Microporous and Mesoporous Materials 120, **2009**, 447–453
- [113] X. Miao, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, „Low shrinkage light curable dental nanocomposites using SiO₂ microspheres as fillers”, Materials Science and Engineering C 32, **2012**, 2115–2121
- [114] L.T. Zhuravlev, Langmuir, **1987**, 3, 316
- [115] L. T. Zhuravlev, Colloids Surf., **1993**, 74 (1), 71
- [116] L.T. Zhuravlev, React. Kinet. Catal. Lett., **1993**, 50 (1-2), 15
- [117] L.T. Zhuravlev, Pure Appl. Chem., **1989**, 61, 1969
- [118] K.K. Unger; “Porous Silica - Its Properties and Uses as Support in Column Liquid Chromatography”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1979**
- [119] R. P. W. Scott, “Silica Gel and Bonded Phases - Their Production, Properties and Use in LC”, John Wiley & Sons, Chichester, **1993**
- [120] R. K. Iler, Nobel Symp., **1977**, 40, 53

- [121] H.E. Bergna, "The Colloid Chemistry of Silica": An Overview in The Colloid Chemistry of Silica (Hrsg.: H.E. Bergna), American Chemical Society, Washington, **1994**, S. 1
- [122] A.V. Kiselev, V.I. Lygin, "Infrared Spectra of Surface Compounds", John Wiley & Sons, New York, **1975**
- [123] K.K. Unger, "Surface Structure of Amorphous and Crystalline Porous Silicas in the Colloid Chemistry of Silica" (Hrsg.: H.E. Bergna), American Chemical Society, Washington, **1994**, S. 165
- [124] M.L. Hair, "Surface Chemistry of Silica in the Colloid Chemistry of Silica" (Hrsg.: H.E. Bergna), American Chemical Society, Washington, **1994**, S. 161
- [125] K. Heger: "Oberflächenfunktionalisierung synthetischer Kieselsäuren: Beitrag zur Erzeugung und Charakterisierung von Silan- und Phenylgruppen auf Siliciumdioxidoberflächen", Dissertation, **1998**, Technischen Universität Chemnitz
- [126] J.A. Hockey, Chemistry and Industry; **1965**, 9, 57
- [127] J.B. Peri, A.L. Hensley, J. Phys. Chem., **1968**, 72 (8), 2926
- [128] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 1487
- [129] C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, G.J. Kennedy, J. Phys. Chem., **1985**, 89, 277
- [130] B.A. Morrow, I.D. Gay, J. Phys. Chem., **1988**, 92, 5569
- [131] S. Kang, Polymer; Volume 42, Issue 3, **2001**, 879–887
- [132] Sungtack , K. ;Polymer; Volume 42, Issue 3, February **2001**, Pages 879–887
- [133] G. Zhang, R. Sebastian, T. Burkhart, K. Friedrich; "Role of monodispersed nanoparticles on the tribological behavior of conventional epoxy composites filled with carbon fibers and graphite lubricants"; Wear 292–293, **2012**, 176–187

9. Eigene Veröffentlichungen

Poster:

1. DPG-Konferenz, in Dresden (2009): "Microstructure development in TiO₂-Nanocomposites"
2. Workshop „Smart Materials and Structures“, in Kiel (2009): "TiO₂-Pt nanocomposite thin films"
3. IVW Kolloquium 2010 "Synthesis of nano and submicro particles based on Bottom-up Method"
4. IVW Kolloquium 2010 " Synthesis of nano and submicro particles via Top-Down Method"
5. IVW Koloquium 2012 "Nanomaterial"

Artikel:

1. "Brookite Formation in TiO₂ Ag Nano composites and Visible-Light-Induced Templated Growth of Ag Nanostructures in TiO₂", Advanced functional Materials; **2010**
2. "Maßgeschneiderte, graphitfreie EP-Nanokomposite", IVW Jahresbericht **2010**
3. "CarboSlide: Gleitlackbeschichten", IVW Jahresbericht **2012**
4. "Das tribologische Verhalten von maßgeschneiderten graphitfreien EP-Nanokompositen", Tribologie und Schmierstofftechnik 13/2; **2013**
5. A. Lahmar, N. Pfeiffer, S. Habout and M. Es-Souni; "Platinum precursor effects on microstructure and property control in TiO₂-Pt nanocomposite thin films", 12th International Conference on Condensed Matter and Statistical Physics (ICCMSP), October 30 - November 01.2013;Errachidia-Morocco
6. Nicole Pfeiffer: „CarboSlide: Automatische Labor-Sprühanlage“ – Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Jahresbericht 2013,

7. Nicole Pfeiffer: „Biozid wirkende Flachdachabdichtung“ – Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Jahresbericht 2013, „Biozid wirkende Flachdachabdichtung“, IVW Jahresbericht **2013**
8. A. Lahmar, N. Pfeiffer, S. Habouti, M. Es-Souni: “ Microstructure and property control in TiO₂–Pt nanocomposite thin films”, *Ceramics International* 41(2015) 443–449; Received 31. May 2014; received in revised form 10. July 2014; accepted 23. August 2014; Available online 1. September 2014;
9. N. Pfeiffer, L. Sorochnyńska, B. Wetzels, K. Friedrich, T. Tanimoto; “Challenges in the Industrial Production of Bulk Composites with CNTs as Fillers”, International METI Conference, 18/19.11.2014; Takamatsu/Japan

10. Betreute Arbeiten

1. Bachelorarbeit: „Herstellung und Charakterisierung von $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Core-Shell Nanopartikel“; Daniela Eicher; **2011**
2. Studienarbeit: „Beschichtungsverfahren für PAI – Mischungen“; Felix Batzler; **2012**
3. Praktikum im Bereich: „Sol-Gel-Prozess“, Patricia Rodriguez Macia; **2012**
4. Praktikum im Bereich: „Tribologie und Sprühbeschichtung“; Victor Sanchez Fernandez; **2012**
5. Praktikum im Bereich: „Sprühbeschichtung und Biozidbeschichtungen“, Adrián Hery Barranco; **2013**
6. Studienarbeit: „Entwicklung einer Labor-Sprühanlage für Hochleistungspolymere“; Hüseyin Özcan; **2013**
7. Studienarbeit: „Entwicklung eines laminierten Epoxidharz-Materials mit Piezopartikeln zur Schwingungsminderung“; Christian Syré; **2014**
8. Studienarbeit: „Entwicklung von Epoxidharz-Kompositen zur Verringerung des Schwingverhaltens bei Stößen“; Christian Hölz; **2014**
9. Studienarbeit: „Herstellung und Charakterisierung von Polymermaterialien mit porösen SiO_2 -Partikeln“; Durmus Kiris; ; **2015**
10. Diplomarbeit: „Herstellung und Charakterisierung von porösen SiO_2 -Partikeln zum Einbau in eine Epoxidharzmatrix“; Ann-Kathrin Thurm; **2015**

11. Lebenslauf

Schulbildung

07/1986 – 06/1990	Grundschule Friedrichsthal
07/1990 – 07/1996	Realschule Sulzbachtal Abschluß: Reals Schulabschluß (2,1)
08/1996 – 07/2000	Wirtschaftsgymnasium Saarbrücken Abschluss: Abitur (2,9)

Beruflicher Werdegang

10/2000 – 09/2001	Studium der Physik an der Universität des Saarlandes
10/2001 – 03/2002	Studium der Physik an der Julius-Maximilian-Universität Würzburg
04/2002 – 03/2008	Studium der Mineralogie mit Schwerpunkt Kristallographie an der Julius-Maximilian-Universität Würzburg Abschluss: Dipl.-Min. Univ. (2,55)
04/2008 – 12/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am IMST (Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der Fachhochschule Kiel)
04/2010 – 02/2015	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am IVW (Institut für Verbundwerkstoffe) in Kaiserslautern

Berufserfahrung

1995	3-wöchiges Praktikum im Betriebslabor der Kokerei Fürstenhausen
2004	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Min.-Institut der Universität Würzburg
2005	8-wöchiges Praktikum am Fraunhofer Institut für Materialsynthese in Würzburg

