

# **IVW - Schriftenreihe Band 69**

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

**Bernd Wetzel**

**Mechanische Eigenschaften von  
Nanoverbundwerkstoffen aus  
Epoxydharz und keramischen  
Nanopartikeln**

### Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

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

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

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Unionprint Satz und Druck GmbH  
Saarbrücken

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2006

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

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X  
ISBN 3-934930-65-4

# **Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Bernd Wetzel**

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 2006

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D.-H. Hellmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jan K. Krüger





## Vorwort

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

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich für die wohlwollende Unterstützung, die wissenschaftliche Betreuung und die Förderung meiner Arbeit und Person, bei vertrauensvoller Gewährung großer Freiräume und zahlreicher Möglichkeiten, meine Arbeit international zu präsentieren. Herzlich danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Hellmann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J.K. Krüger für die Berichterstattung. Meinen besonderen Dank genießt ebenfalls Herr Prof. Dr. Dr. h.c. J.K. Krüger für die Unterstützung der Arbeit, insbesondere den bereitwilligen und unermüdlichen persönlichen Einsatz in Diskussionen zu früher und später Stunde. Danke für eine wertvolle und fruchtbare interdisziplinäre Zusammenarbeit, die mich weit über den fachlichen „Tellerrand“ hinaus sehen ließ. Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis, Prof. M.Q. Zhang und Prof. M.Z. Rong von der Zhongshan University in Guangzhou, sowie Prof. Z. Zhang vom „National Center for NanoScience and Technology“, Beijing, China, danke ich für hilfreiche Diskussionen.

Für Freundschaft und langjährige Unterstützung danke ich Herrn Dr.-Ing. F. Hauptert und allen Kollegen am IVW, insbesondere P. Rosso, H. Plocharzik, S. Schmitt und R. Walter. Einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten meine Studenten und Diplomanden, E.M. Piedra Gonzáles, D. Antequera Gonzáles und B. Fernández Pintó, sowie C. Fuchs, T.H. Giorgis, S. Thommes und C. Wippel, auch ihnen gilt mein herzlicher Dank. Für Diskussionen und Anregungen danke ich den Wissenschaftlern und Doktoranden der Arbeitsgruppe von Prof. Krüger (LERUSLL) im Rahmen der Zusammenarbeit der Universitäten Saarbrücken, Luxemburg und Nancy. Weiterhin möchte ich mich bei den Herren Dr. Bock (IFOS), Dipl.-Phys. A. Orendorz, Dr.-Ing. W. Förtsch (EADS), Dr. Häger (Degussa AG) und Dr. Winkler (Sachtleben Chemie GmbH) für die experimentelle Unterstützung und die Bereitstellung von Materialien bedanken. Für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeit danke ich der Volkswagen-Stiftung (I/76645), dem BMBF im Rahmen der Nachwuchsforschergruppe „Nanotechnologie“ (03X5500) und dem Projekt „Gradierte tribologische Systeme“ (03N5044C), sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-FR675/40-1).

Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau Edith für ihre Liebe und ihre ausdauernde Unterstützung und meiner Familie für den bedingungslosen Rückhalt.



Still round the corner  
there may wait  
a new road  
or a secret gate.

*J.R.R. Tolkien, The Lord of the Rings*

*(Zum Reiz von Wissenschaft und Innovation, Anmerkung des Autors)*



# Inhalt

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>5</b>
2.1 Charakteristika von Nanopartikeln und Nanoverbundwerkstoffen . . . . .	5
2.2 Kräfte zwischen kleinen Partikeln . . . . .	8
2.3 Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen . . . . .	11
2.3.1 Methoden zur mechanischen Dispergierung kleiner Teilchen . .	11
2.3.2 Chemische Herstellungsmethoden für Nanoverbundwerkstoffe .	16
2.4 Eigenschaften traditionell verstärkter Epoxydharze . . . . .	17
2.4.1 Vorteile und Nachteile traditioneller Füllstoffe . . . . .	17
2.4.2 Charakterisierung bruchmechanischer Eigenschaften (LEBM) . .	18
2.4.3 Künstliche Erzeugung von Rissen . . . . .	19
2.4.4 Spannungsfeld nahe der Riss-Spitze (K-Konzept) . . . . .	20
2.4.5 Energiebetrachtung . . . . .	22
2.4.6 Rissöffnungsverschiebung (CTOD) . . . . .	23
2.4.7 Deformations- und Bruchmechanismen in Epoxydharzen . . . . .	23
2.5 Tribologische Eigenschaften . . . . .	28
<b>3 Problemstellung und Ziele</b>	<b>29</b>
<b>4 Experimentelles</b>	<b>31</b>
4.1 Materialien . . . . .	31
4.1.1 Duroplastische Matrizes . . . . .	31
4.1.2 Partikel . . . . .	32
4.2 Rheologische Untersuchungen . . . . .	35
4.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung . . . . .	36
4.4 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften . . . . .	37
4.5 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften . . . . .	37
4.5.1 Biegeeigenschaften . . . . .	37
4.5.2 Statische Bruchzähigkeit . . . . .	38

---

4.5.3	Widerstand gegen Ermüdungsrisssausbreitung . . . . .	43
4.6	Schlagzähigkeit . . . . .	44
4.7	Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA) . . . . .	45
4.8	Mikromechanische Eigenschaften durch Nanoindentation . . . . .	45
4.9	Brillouinstreuung zur Bestimmung elastischer Eigenschaften . . . . .	47
4.10	Mikrostruktur . . . . .	48
4.10.1	Elektronenmikroskopie . . . . .	48
4.10.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	48
4.10.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	49
4.10.4	Ionenstrahlätzen . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe</b>	<b>51</b>
5.1	Dispergierung und Aushärtung . . . . .	52
5.2	Rheologie . . . . .	59
5.3	Prozessabhängige Partikelgrößenverteilungen . . . . .	62
5.4	Interpartikuläre Abstände . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen - Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
6.1	Biegeeigenschaften . . . . .	69
6.2	Querkontraktionszahl . . . . .	73
6.3	Schlagzähigkeit . . . . .	74
6.4	Bruchzähigkeit . . . . .	75
6.4.1	Kritische Rissöffnungsverschiebung (CTOD) . . . . .	78
6.4.2	Einfluss der Dispergierung . . . . .	79
6.4.3	Einfluss der Deformationsgeschwindigkeit . . . . .	80
6.4.4	Einfluss der Temperatur . . . . .	81
6.5	Widerstand gegen Ermüdungsrisssausbreitung . . . . .	83
6.6	Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA) . . . . .	87
6.7	Mikromechanische Eigenschaften . . . . .	92
6.8	Mikrostruktur (Morphologie) . . . . .	95
6.9	Partikelabstand-Eigenschafts-Korrelationen . . . . .	104
6.10	Bruchmechanismen . . . . .	106
6.11	Stöchiometrische Aspekte . . . . .	121
6.12	Modellierung der elastischen Eigenschaften . . . . .	123
6.12.1	Multiphasenmodell (MPM) . . . . .	125
6.12.2	Modell nach Counto . . . . .	129
6.12.3	Grenzen nach Hashin-Shtrikman . . . . .	130
6.12.4	Experimentelle Verifizierung und Diskussion . . . . .	131
6.13	Tribologische Eigenschaften . . . . .	134

---

<b>7 Karte der Verstärkungswirkung</b>	<b>137</b>
7.1 Steifigkeits-Zähigkeits-Relation . . . . .	137
<b>8 Kombination von Mikro- und Nanopartikeln</b>	<b>141</b>
8.1 Biegeeigenschaften . . . . .	141
8.2 Bruchzähigkeit . . . . .	143
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>Literatur</b>	<b>151</b>
<b>Liste der eigenen Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten</b>	<b>167</b>
<b>Anhang</b>	<b>170</b>
A Multiphasenmodell . . . . .	170
A.1 Geometriebeziehungen . . . . .	170
A.2 Tabelle Spannungsfunktionen . . . . .	170
<b>Lebenslauf</b>	<b>172</b>





## Kurzfassung

Diese Arbeit zielt auf die Entwicklung duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe mit hoher mechanischer und tribologischer Leistungsfähigkeit. Die Basismaterialien sind Epoxydharz als Matrix sowie keramische Nanopartikel aus Aluminiumoxid und Titandioxid als Verstärkungsmaterial. Die systematische Variation von Partikelvolumengehalten und die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen in Serien führen zum Ziel. Aus diesen Serien lassen sich die für ein gewünschtes Eigenschaftsprofil optimalen Partikelgehalte ableiten.

Die praxisorientierte Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen erfordert die Anwendung industrienaher und skalierbarer Methoden zur Einarbeitung der pulverförmigen, agglomerierten Nanopartikel in das flüssige Harz, gefolgt von deren Dispergierung. Dazu wurden mechanische Dispergiertechnologien ausgewählt und eingesetzt, welche die Agglomerate durch Einwirkung hoher Kräfte zerkleinern. Dissolver und Tauchmühlen erwiesen sich als geeignete Maschinen, denn sie erlauben die Dispergierung unter exakt kontrollierbaren Prozessbedingungen und bewirken eine homogene Verteilung kleiner Teilchen im flüssigen Epoxydharz, ein Zustand, der auch im ausgehärteten Material erhalten bleibt. Diese Arbeit stellt geeignete Dispergierprozesse für Dissolver und Tauchmühle zur Verfügung.

Die so hergestellten Serien an Nanoverbundwerkstoffen wurden umfangreich materialwissenschaftlich charakterisiert und nach Ursachen für die Wirkung der eingebrachten Nanopartikel gesucht. Es ergeben sich bei guter Dispergierung deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften, wobei geringe Nanopartikelgehalte (<5 Vol.%) bereits ausreichen, um diese zu erzielen. Abhängig vom Partikelgehalt demonstrieren die Materialien Steigerungen des Elastizitätsmoduls und der Festigkeit bei sehr geringen Einbußen an Duktilität. Die eingehende Untersuchung der bruchmechanischen Eigenschaften mittels LEBM liefert Zähigkeitsanstiege ( $K_{Ic}$ ,  $G_{Ic}$ ,  $CTOD$ ), die mit einer üblichen Kautschuk-Modifizierung durchaus vergleichbar sind, ohne jedoch deren Nachteile in Form eines Modulabfalles in Kauf nehmen zu müssen. Keramische Nanopartikel leisten damit die Auflösung des Steifigkeit-/Zähigkeits-Paradigmas, wodurch nun Werkstoffe entwickelbar sind, die sich durch verbesserte Bruchzähigkeit bei gleichzeitiger Steifigkeits- und Festigkeitserhöhung auszeichnen. Mit diesen Charakteristiken geht auch die Erhöhung der Glasübergangstemperatur und Temperaturstabilität einher. Unter dynamischer Belastung behindern Nanopartikel sogar die Ausbreitung von Rissen im Kunststoff und heben damit den Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung auf ein höheres Niveau. Weiterhin verbessern geringe Nanopartikelgehalte (0,5-2 Vol%) den Verschleißwiderstand von Epoxydharz unter Gleitverschleißbedingungen.

Fraktographische Untersuchungen ergaben Hinweise auf die verantwortlichen Verstärkungsmechanismen. Die Nanopartikel bewirken eine Superposition verschiedener energiedissipativer Mechanismen im Epoxydharz, z.B. Crack pinning, Debonding, plastische Deformation der Matrix, Mikrorissbildung, Rissablenkung und Abrundung der Riss-Spitze. Diese stehen in engem Zusammenhang zur Mikrostruktur der Materialien. Den Fingerabdruck dieser Mikrostruktur lieferten mikroskopische Methoden (REM, TEM, AFM). Sie beweisen, dass bereits das Epoxydharz eine komplexe Struktur aufweist, die sich freilich durch den Einfluss der Nanopartikel und die resultierenden Grenzflächenwechselwirkungen stark ändert. Um Zusammenhänge zu verdeutlichen, wurden mikrostrukturelle und mechanische Eigenschaften korreliert, und teilweise analytisch modelliert (Young'scher Modul). Als hilfreich erwiesen sich hier ergänzende Untersuchungen der mikromechanischen Eigenschaften in kleinsten Bereichen der Werkstoffe mittels Nanoindentation.

Im Hinblick auf traditionelle und seit langem bewährte Verbundwerkstoff-Rezepturen hat sich gezeigt, dass Nanopartikeln ihre Verstärkungswirkung auch in Kombination mit Mikropartikel (Glaskugeln,  $\text{CaSiO}_3$ ) bewahren, sodass bei vergleichbarem oder erhöhtem Nutzen der Mikropartikelanteil reduziert werden kann.

Aufgrund der überzeugenden Eigenschaften bieten duroplastische Nanoverbundwerkstoffe ein großes Anwendungspotenzial. Sie sind als tribologisch und mechanisch widerstandsfähige Beschichtungen, als Matrices in faserverstärkten Kompositen oder per se einsetzbar.

## Abstract

This work focuses on the development of thermosetting nanocomposites with high mechanical and tribological performance. The materials were chosen to be epoxy resin as a matrix and ceramic nanoparticles (aluminium oxide and titanium dioxide) as modifiers. The method of choice for reaching the aim is the systematic variation of particle volume amounts and the manufacturing of series of nanocomposites, which allow deducing the wished formulations.

The application oriented manufacturing of nanocomposites necessitates the use of scalable industrial Methods for working the powdery nanoparticle agglomerates into the liquid resin, followed by dispersion processes. For this purpose, mechanical dispersion technologies have been chosen and applied, which break the agglomerates under high shear forces. The Dissolver and the Torus Mill turned out to be suitable devices allowing to disperse the particles under controlled processing conditions. This results in a homogeneous distribution of particles in the liquid epoxy. In fact, the state of well distributed the particles is preserved also in the cured resin. This work provides suitable dispersion processes for both the Dissolver and the Torus Mill.

The newly developed nanocomposites were extensively characterized with respect to their mechanical performance, and also with special attention to the reinforcing effects. Provided that nanoparticles are well dispersed within the polymer, the mechanical properties have proved to be strongly enhanced by the particles. Low filler amounts (< 5 Vol.%) are already sufficient to gain the wished effects. Depending on the filler volume fraction, the materials demonstrate improvements in modulus and strength without reducing ductility. The detailed examination of fracture mechanical properties by means of LEFM revealed toughness increases ( $K_{Ic}$ ,  $G_{Ic}$ ,  $CTOD$ ) which are comparable to that of rubber tougheners in epoxy. However, the traditional loss in modulus in the latter systems is avoided by the use of nanoparticles. Accordingly, the ceramic nanofillers are able to overcome the stiffness-toughness paradigm, so that materials feature improved fracture toughness, stiffness and strength simultaneously can now be developed. These characteristics are accompanied at the same time by an increase in the glass transition temperature and the temperature stability. Besides, the nanoparticles hinder the propagation of small cracks within the matrix and increase the resistance to fatigue crack propagation. As a matter of fact, one finds also the wear resistance being improved under sliding wear conditions.

Examinations on fractured specimen surfaces provided information about the mechanisms responsible for reinforcement. The nanoparticles generate a superposition of

several energy dissipating mechanisms in the epoxy, e.g. crack pinning, debonding, plastic deformation of the matrix, microcracking, crack deflection and crack tip blunting. These are closely related to the microstructure of the materials. The characteristic finger prints of the microstructure could be verified by microscopy methods (SEM, TEM, AFM). It was proved true, that even in neat epoxy resin a complex microstructure exists, which is, however, strongly influenced by the nanoparticles and the resulting interfacial interactions. In order to clarify the relevant relationships, the microstructural and mechanical properties were correlated. On the basis of the latter, the Young's modulus was modelled analytically. It proved to be helpful to supplementary conduct micromechanical properties examinations by nanoindentation in small areas of the material.

With respect to traditional and approved composite formulations, it was shown that the nanoparticles preserve their reinforcing capabilities if combined with micro-fillers (glass spheres,  $\text{CaSiO}_3$ ). Therefore, the absolute amount of micro-fillers might now be reduced at comparable or even improved level of the material's mechanical performance.

The persuasive properties of epoxy nanocomposites offer a great potential to be applied in parts and components. They serve well as coatings with high wear resistance, as matrices in fibre reinforced composites, and as bulk materials.

# Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

---

CT	Compact Tension
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse
EP	Epoxydharz
ETBN	Epoxy-terminiertes Butadien/Nitril Copolymer
FCP	Fatigue crack propagation, Ermüdungsrissausbreitung
IPN	Interpenetrierendes Netzwerk
LEBM	Linear elastische Bruchmechanik
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Moulding, Harzinjektionsverfahren

## Lateinische Formelzeichen

---

$a$	[ $mm$ ]	Risslänge
$a_0$	[ $mm$ ]	(1) Anfangsrisslänge, (2) Teilchenabstand in vdW-Formel
$a_c$	[ $mm$ ]	Kritische (Riss-) Länge
$A$	[ $m^2$ ]	Fläche
$B$	[ $mm$ ]	Probendicke von CT-Proben
$C_N$	[1]	Compliance, kraftnormierte Nachgiebigkeit
$CTOD$	[ $\mu m$ ]	Crack tip opening displacement
$c$	[ $\mu m$ ]	Halber Partikeloberflächenabstand ( $2c$ Oberflächenabstand)
$c_{ii}$	[ $GPa$ ]	Hochfrequent geklemmte, elastische Moduln in Raumrichtung $i$
$c_p$	[ $J/gK$ ]	Isobare Wärmekapazität
$D$	[ $mm$ ]	Durchmesser
$D_D$	[ $m^2/s$ ]	Diffusionskonstante
$D_i$	[ $mm$ ]	Scheibendurchmesser
$D_a$	[ $mm$ ]	Behälterdurchmesser (Innenwand)
$D_{50}$	[ $nm$ ]	Mittlerer Teilchendurchmesser (50% Partikel sind kleiner als $D_{50}$ )
$d_P$	[ $nm$ ]	Partikeldurchmesser
$E$	[ $MPa$ ]	Elastizitätsmodul
$E_r$	[ $GPa$ ]	Reduzierter Modul bei Nanoindentation
$E^*$	[ $MPa$ ]	Komplexer Modul
$E'$	[ $MPa$ ]	Speichermodul
$E''$	[ $MPa$ ]	Verlustmodul
$F$	[ $N$ ]	Kraft

## Lateinische Formelzeichen (Fortsetzung)

$G$	$[J/m^2]$	Energiefreisetzungsrate
$G_{Ic}$	$[J/m^2]$	Kritische Energiefreisetzungsrate bei Mode I
$G_S$	$[MPa]$	Schubmodul
$H$	$[GPa]$	Härte bei Nanoindentation
$H_d$	$[mm]$	Abstand der Dissolverscheibe vom Behälterboden
$h_c$	$[nm]$	Eindringtiefe bei Nanoindentation
$K, \Delta K$	$[MPa \cdot \sqrt{m}]$	Spannungsintensitätsfaktor vor der Riss-Spitze
$K_{Ic}$	$[MPa \cdot \sqrt{m}]$	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (Mode I)
$k$	$[J/K]$	Boltzmann-Konstante
$L$	$[mm]$	Füllstandshöhe
$M$	$[Ncm]$	Drehmoment
$N$	[1]	Lastspielzahl, Lastzyklen
$m$	$[g]$	(1) Masse, (2) Exponent der Paris-Gleichung [1]
$n$	$[U/min]$	Drehzahl
$P$	$[N]$	Maximale Kraft
$q_0$	$[\%/nm]$	Anzahlverteilung an Partikeln
$R_\sigma$	[1]	Spannungsverhältnis
$r, R$	$[nm]$	Radius
$r_p$	$[\mu m]$	Radius der plastischen Zone
$r_0$	$[nm]$	Teilchenradius
$s$	$[mm]$	Weg des LVDT, Verschiebung entlang Kraftangriffslinie
$s_G$	$[m]$	Gleitweg
$t$	$[s]$	Zeit
$T_g$	$[^\circ C]$	Glasübergangstemperatur
$\Delta T_0$	$[^\circ C]$	Temperaturerhöhung
$U$	$[J]$	Energie
$U_x$	[1]	Empirische Funktion
$V$	$[\mu m]$	Rissöffnungsverschiebung (= $CTOD = \delta$ )
$V_D$	$[m^3]$	Volumen
$V_f$	$[Vol.\%]$	Partikelvolumengehalt
$v$	$[m/s]$	Rotationsgeschwindigkeit eines Verschleißgegenkörpers
$W_a$	$[J/m^2]$	Äußere geleistete Arbeit
$W$	$[mm]$	Abstand von Lastlinie zum Probenende (CT-Proben)
$w_s$	$[mm^3/Nm]$	Spezifische Verschleißrate
$Y$	[1]	Geometriefaktor

---

**Griechische Formelzeichen**

---

$\alpha$	[1]	Normierte Risslänge $a/W$
$\beta^{therm}$	[ $mm/(mK)$ ]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\gamma$	[%]	Scherung
$\dot{\gamma}$	[ $rad/s$ ]	Scherrate, Schergeschwindigkeit
$\Delta$	[1]	Laplace-Operator
$\nabla$	[1]	Nabla-Operator ( $\nabla^2 = \Delta$ )
$\delta$	[ $\mu m$ ]	Rissöffnungsverschiebung, entspricht CTOD
$\tan \delta$	[1]	Verlustfaktor, mechanische Dämpfung
$\eta$	[ $Pa \cdot s$ ]	Viskosität
$\nu$	[1]	Poissonzahl
$\theta$	[ $rad$ ]	Winkel
$\dot{\theta}$	[ $rad/s$ ]	Winkelgeschwindigkeit
$\lambda$	[ $W/mK$ ]	Wärmeleitkoeffizient, Frequenz von Laserlicht [ $Hz$ ]
$\rho$	[ $g/cm^3$ ]	Dichte
$\sigma$	[ $MPa$ ]	Spannung
$\sigma_Y$	[ $MPa$ ]	Fließspannung
$\tau$	[ $MPa$ ]	Schubspannung
$\omega$	[ $1/s$ ]	Kreisfrequenz





# 1 Einleitung

Das Wort „Nanos“ entspringt der griechischen Sprache und bedeutet „Zwerg“. Ein Nanometer entspricht einem Milliardstel Meter ( $10^{-9}m$ ). Die Winzigkeit dieser Dimension leuchtet schnell ein, wenn man die Erde aus dem Weltraum betrachtet: Das Verhältnis des Erd-Durchmessers zu dem einer Haselnuss in der Pfote eines Eichhörnchens entspricht etwa dem Verhältnis eines Meter zu einem Nanometer. Der Querschnitt eines Haares am Ohr des Eichhörnchens ( $d \approx 50 \mu m$ ) bietet außerdem Platz für 250.000 kugelige Nanopartikel ( $s = 100 nm$ ).

Die Natur nutzt winzige mineralische Nanopartikel und lagert sie in weiche organische Protein-(Polymer-)Matrizes ein. Die steifen, plättchenförmigen Nanoteilchen verleihen der weichen Matrix besondere mechanische Widerstandskraft. Solchen natürlichen Nanoverbundwerkstoffen, die man z.B. in Knochen und Zähnen findet, steht der Ingenieur staunend und bewundernd gegenüber. In Knochen generiert die Verbindung von weichem Kollagen ( $E \approx 50 - 100 MPa$ ) mit steifen Hydroxyapatit-Nanoplättchen ( $E \approx 50 - 100 GPa$ ) einen sehr steifen Nanoverbundwerkstoff ( $E \approx 10 - 20 GPa$ ), der darüber hinaus mit einer Festigkeit und Bruchzähigkeit ( $K_{Ic} \approx 2 - 7 MPa\sqrt{m}$ ) aufwarten kann, die um das 3 bis 7-fache höher liegt, als jede der Ausgangskomponenten [1]. Die Anteile Kollagen/Hydroxyapatit im Material entsprechen etwa 60:40 Vol.%. Bruchmechanische und mikroskopische Untersuchungen der Verstärkungsprinzipien an Knochen, Zähnen und Muscheln gaben preis, dass die dreidimensional plättchenförmigen, mineralischen Kristalle den größten Teil der Zuglasten tragen. Sie sind parallel versetzt in der Proteinmatrix angeordnet, so dass elastische Proteine die Last optimal auf die Nanoplättchen übertragen. Gleichzeitig können die Proteine durch Scherung plastisch verformen und garantieren so die Zähigkeit des Materials. Die Nanodimension der Plättchen liegt unterhalb einer kritischen Länge (30-200 nm) und macht die Materialien tolerant gegenüber kleinen Fehlstellen und Griffith-Rissen (Bild 1.1) [2, 3]. Natürliche „Bauteil“-Strukturen aus Nanoverbundwerkstoffen nutzen dieses gebotene Eigenschaftspotenzial, um konsequent ein last-adaptives Leichtbau-Design umzusetzen (z.B. Trabekelstruktur in Knochen), das sogar weitgehend gesichert ist durch die Fähigkeit des Materials zur Selbstheilung von Defekten.

Noch sucht man die Vereinigung solch herausragender Eigenschaften vergeblich in technischen Kompositen. Es scheint nicht möglich, die Strukturen der Natur zu kopieren, aufgrund ihrer Komplexität. Möglich ist aber, vom Aufbau natürlicher Verbundwerkstoffe zu lernen, um innovative Funktionsprinzipien mit den aktuellen technischen Mitteln in die Technik zu übertragen und wesentlich leistungsfähigere, der Natur sogar überlegene Werkstoffe zu entwickeln.

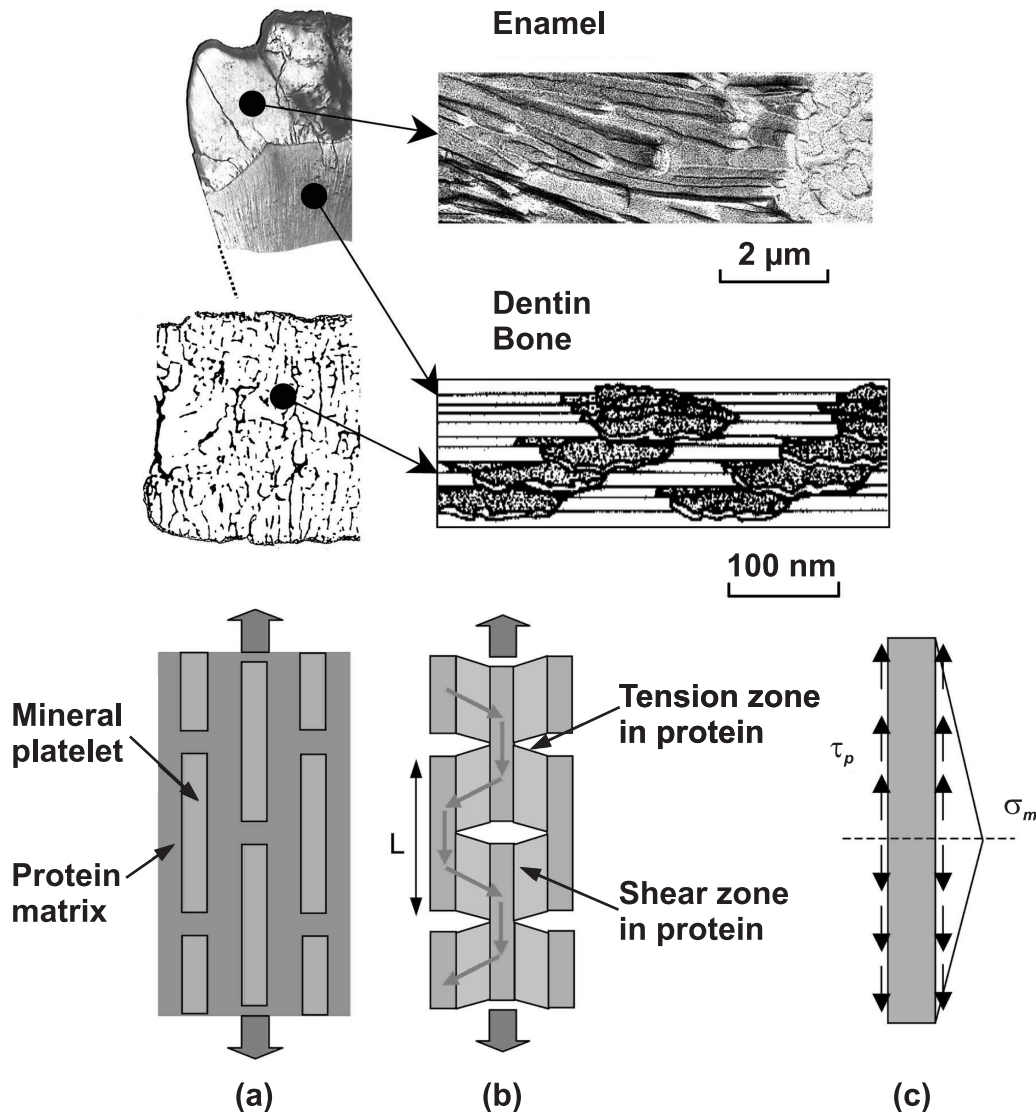


Bild 1.1: Nanoverbundwerkstoffe aus der Natur nach Gao et al. [2, 3]. Aufgrund der Dimension der Nanoplättchen tolerieren die Materialien kleine Fehlstellen und Risse. Die Architektur der Mikrostruktur garantiert Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit zugleich.

Im Falle von Nanokompositen wären Funktionsprinzipien z.B. (1) die Einbindung steifer Nanopartikel, deren Dimensionen unterhalb einer kritischen Risslänge der Matrix liegt, (2) die homogene Verteilung der Nanofüllstoffe in der Matrix und (3) eine gezielte Anbindung der Teilchen an die Matrix zur Lastübertragung.

In den letzten Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um polymere Nanoverbundwerkstoffe mit dreidimensionalen, nanoskaligen Verstärkungsteilchen zu modifizieren und damit mechanische, thermische und physikalische Eigenschaften zu verbessern. Einige Arbeiten an Epoxydharz/Schichtsilikat-Nanoverbundwerkstoffen zeigten, dass diese Maßnahme Modul und Zähigkeit steigern kann, bei etwa gleich

---

bleibender Festigkeit [4]. Jedoch liegt meist ein erheblicher Aufwand in der (chemischen) Exfolierung und Dispergierung der Nanoplättchen in der Matrix.

In der Technik hat sich bisher u.a. die eindimensionale Verstärkung von Polymermatrizes durch sphärische Mikro-Füllstoffe (z.B. Glaskugeln, Kautschukpartikel, Kern-Schale-Partikel) bewährt, obwohl dadurch teilweise Einbußen in mechanischen Eigenschaften in Kauf genommen werden, etwa in Form einer Reduktion der Festigkeit oder des Moduls. Mittlerweile sind jedoch am Markt harte, keramische und kugelförmige Nanopartikel erhältlich, die großes Potenzial für die eindimensionale Verstärkung von thermoplastischen und duroplastischen Polymeren vermuten lassen. Diese Nanopartikel (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden als Pulver bereits im Tonnenmaßstab produziert und sind kommerziell gut verfügbar.

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich mechanische Eigenschaften von Epoxydharzen durch sphärische, keramische Nanopartikel (Aluminiumoxid und Titandioxid) verbessern lassen. Es ist das Ziel dieser Arbeit, das Harz systematisch so zu modifizieren, dass ein verbessertes mechanisches Leistungsprofil entsteht. Dies erfordert, die pulverförmigen, agglomerierten Nanopartikel in das flüssige Harz einzuarbeiten und sie als möglichst kleine Teilchen homogen in der Matrix zu verteilen. Um die Nanopartikel im Harz reproduzierbar zu dispergieren, werden etablierte und neuartige, skalierbare Dispergiertechnologien eingesetzt, die sich bereits in der Farben- und Lackindustrie bewährt haben. Dies gewährleistet den schnellen Wissenstransfer zur Herstellung von Nanokompositen in die Industrie und die Anwendung von Rezepturen in innovativen Produkten.

Die mechanische Leistungsfähigkeit der Nanoverbundwerkstoffe wird ausgiebig untersucht und die Ergebnisse mit traditionell partikelverstärkten Epoxydharzen verglichen. Einige der für die Verstärkungswirkung von keramischen Nanopartikeln verantwortlichen Mechanismen werden im Detail diskutiert und mit der vorgefundenen Mikrostruktur von Nanoverbundwerkstoffen korreliert.

Die aus den Ergebnissen neu erarbeiteten Rezepturen für Nanoverbundwerkstoffe sollten einen erhöhten werkstofflichen Nutzwert für Bauteile in unterschiedlichen Anwendungen und Industriezweigen erwarten lassen, z.B. als Beschichtungen oder Festkörper in Luft und Raumfahrt und im Automobil.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Charakteristika von Nanopartikeln und Nanoverbundwerkstoffen

Der Einsatz von Nanoteilchen in der Historie war unbewusst, die Herstellung empirisch, die technischen Auswirkungen waren jedoch enorm. Farbeffekte wurden beispielsweise mit Nanopartikeln schon vor Jahrhunderten erzielt. Im Altertum schufen Römer um das Jahr 350 n.Chr. den „Lycurgus-Becher“, ein scheinbar grünes Trinkgefäß aus Glas und Nanoteilchen (Bild 2.1, links). Von Innen beleuchtet, ändert der Becher jedoch seine Farbe in Rot. Auch die transparenten Kirchenfenster der mittelalterlichen Kathedrale von Chartres (1200 n.Chr.) erstrahlen in leuchtendem Rot (Bild 2.1, rechts). Die Handwerksmeister hatten bei der Herstellung (unbewusst) fein dispergierte Gold-Nanopartikel im Glas erzeugt. Das sehr haltbare Blau-Pigment der Maya in Mittelamerika (900 n.Chr.) basiert auf der Einlagerung von Nanoteilchen aus Eisen in das käfigartige Silikatgerüst von Tonmineralien, wo sie gut geschützt sind.



Bild 2.1: Links: Der römische Lycurgus-Becher (350 n.Chr.) aus Glas und Silber/Gold-Nanoteilchen (70 nm, 70%Ag:30%Au) erscheint in reflektiertem Licht grün, erstrahlt jedoch rot, wenn er von Innen beleuchtet wird [5]. Rechts: Die Fenster der Kathedrale von Chartres strahlen durch Gold-Nanopartikel ebenfalls in leuchtendem Rubinrot (1200 n.Chr.).

Besonders bedeutungsvoll für die Entwicklung von Waffen war die Härtung der Schneiden von Schwertern. Durch Schmieden und Tempern bei hohen Temperaturen entstehen Mikro- und Nanopartikel aus Kohlenstoff, die sich in das Metall einlagern und die Belastbarkeit (Härte, Modul, Zähigkeit) von Eisen erhöhen.

Heute jedoch lassen sich mit fortschreitendem Wissen und technischen Möglichkeiten nicht nur Wirkprinzipien von Nanoteilchen verstehen, sondern auch Nanomaterialien für bestimmte Funktionen gezielt maßschneidern. Forschung und Technologie im heterogenen Technologiefeld der Nanotechnologie versprechen Materialien mit völlig neuartigen Eigenschaften auszustatten [6, 7]. Nanopartikel ermöglichen elektrische, magnetische und optische Funktionalität.

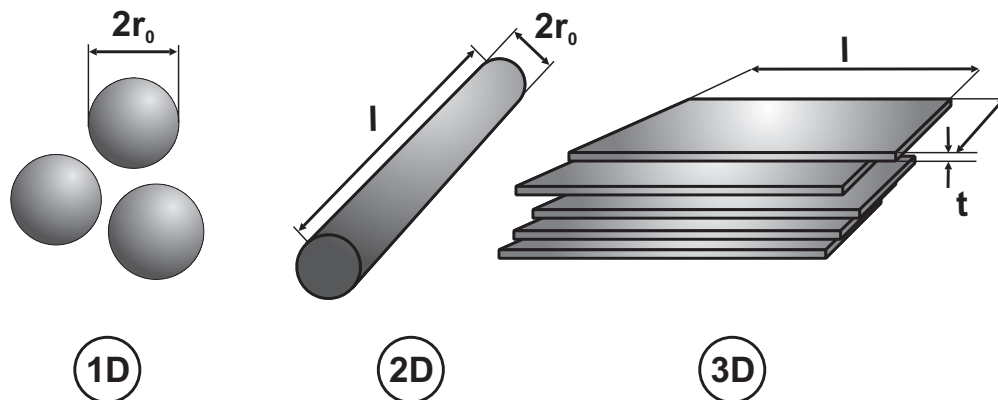


Bild 2.2: Arten von Nanopartikeln. **1D**: Eindimensional, kugelig (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), **2D**: Zweidimensional, faserig (z.B. Nanofasern, Nanotubes), **3D**: Dreidimensional, plättchenartig, (z.B. Schichtsilikate, Clay)

Nanopartikuläre Tone (*Clay*) werden bereits als Füllstoff in Polymeren eingesetzt, um Gasdiffusion durch Verpackungsfolien zu verringern. Technische Rußpartikel und Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) in Gummimischungen verbessern die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Autoreifen durch Reduktion des Rollwiderstandes und Verschleißes [8]. Beschichtungen aus Nanoverbundwerkstoffen verhindern Korrosion, erhöhen den Kratzwiderstand von Lacken [9] oder weisen Schmutz ab. Für Luft- und Raumfahrt versprechen nanopartikelverstärkte Polymere ein großes Anwendungspotenzial in Strukturkomponenten wo hohe mechanische Festigkeit sowie Hitze- und Strahlungsbeständigkeit gefordert ist [10]. Dort arbeitet man intensiv am Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen, um Strukturgewicht einzusparen. Keramische Titandioxid- ( $\text{TiO}_2$ -)Nanopartikel in Sonnenschutzmitteln schützen die Haut vor UV-Strahlung. In Verbindung mit Glimmer bewirken  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel optische Effekte. Die resultierenden Effektpigmente ändern abhängig vom Blickwinkel des Betrachters die Farberscheinung von Lacken [6, 11].

Die Wirkung von Nanopartikeln ist maßgeblich durch ihre Dimension bestimmt. Es gibt drei Arten von Nanoteilchen, die sich gemäß Bild 2.2 in ein-, zwei- und dreidimensionale Typen einteilen lassen [12]. Die Wirkung von Nanopartikeln hängt fundamental von ihrer Oberfläche (und deren Struktur) ab, deren chemischer Zusammensetzung und den resultierenden Interaktionen mit der Umgebung (bzw. der Matrix). In Nanodimensionen zeigen Teilchen eher quantenmechanisches Verhalten, das sich vom Verhalten größerer Partikel des gleichen Materials unterscheidet.

Charakteristisch für Nanopartikel ist ihre große spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Masse). Bei kugelförmigen Partikeln verhält sich das Oberflächen/Volumen-Verhältnis antiproportional zum Partikelradius gemäß  $O/V \approx 3/r_0$  (Bild 2.2).

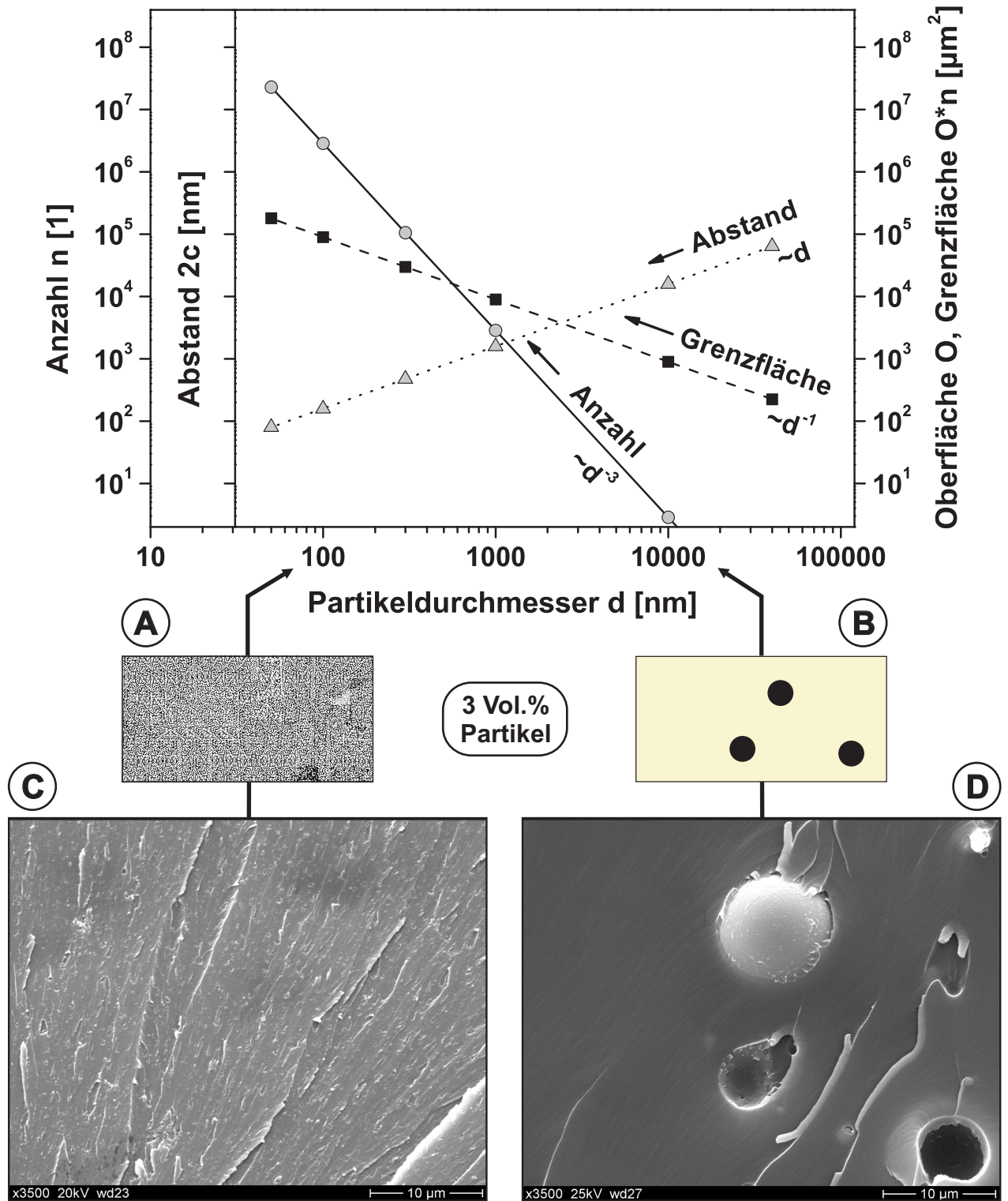


Bild 2.3: Oben: Zusammenhang zwischen Durchmesser, Anzahl, Oberfläche (Grenzfläche) und Abstand von Nanopartikeln für einen Referenzquader mit einem Volumen von  $50000 \mu\text{m}^3$  und einem Partikelgehalt von 3 Vol.%. Mitte: (A) Theoretisch resultierende Mikrostruktur eines Verbundwerkstoffes mit Nanopartikeln (100 nm) und (B) mit Mikropartikeln (10 μm). Unten: Reale Mikrostruktur mit (C) Nanopartikeln (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und (D) Mikropartikeln (Glaskugeln).

Bei Fasern gilt  $O/V \approx 2/r_0 + 2/l$  und bei Plättchen  $O/V \approx 2/t + 4/l$ . Der Vergleich von kugelförmigen Mikro- und Nanopartikeln offenbart also, dass bei abnehmendem Partikeldurchmesser das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark zunimmt.

Um die resultierende Mikrostruktur eines Nanoverbundwerkstoffe zu verstehen ist es hilfreich, sich die Zusammenhänge zwischen Partikelgrößen, der resultierenden Anzahl und absoluten Oberfläche zu verdeutlichen (Bild 2.3). Man gebe eine jeweils gleich große Volumenmenge (3 Vol.%) an Partikeln in einen virtuellen Quader mit dem Referenzvolumen von  $50000 \mu\text{m}^3$  [13]. Im Falle von Mikropartikeln ( $d = 10 \mu\text{m}$ ) zählt man nur etwa drei Partikel. Gibt man jedoch Nanopartikel ( $d = 100 \text{nm}$ ) hinein, dann finden sich etwa 3 Millionen einzelner Partikel im gleichen Volumen, die jedoch eine viel größere Grenzfläche im Quader bereitstellen als die Mikropartikel. Die Interaktionen in Grenzflächen beeinflussen mechanische Materialeigenschaften sehr stark; in Nanodimensionen können sie die Eigenschaften sogar dominieren.

Ein Riss, der durch diese Materialien propagiert, begegnet im Nanoverbundwerkstoff sehr viel mehr Partikeln als im Mikroverbundwerkstoff. Die Interaktionen zwischen Riss und Hindernis vervielfältigen sich. Dadurch ändern sich die mechanischen Eigenschaften, die Zähigkeit steigt. Die Voraussetzung dafür sind allerdings homogen in der Matrix verteilte Nanopartikel.

## 2.2 Kräfte zwischen kleinen Partikeln

Kolloidale Teilchen haben die Eigenart, sich zu größeren Einheiten zu assoziieren. Der Grund sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln. Die Höhe der Anziehungskräfte zwischen Partikeln hängt von deren Größe, Form und Polarität ab. Je nach chemischer Struktur resultieren die Kräfte aus einer Superposition von elektrostatischen Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräften. Die dadurch entstehenden Haftkräfte beim Kontakt von Partikeln gilt es zu überwinden, wenn man die Partikel voneinander trennen will. Für Nanopartikel, wie z.B.  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ist die van-der-Waals (vdW) Anziehungskraft bei Berührung untereinander um ein Vielfaches größer als die Erdanziehungskraft, denn die Masse der Nanoteilchen ist sehr klein.

Für das Leben auf der Erde ist dies ein Segen, denn ohne die Dominanz der Anziehungskraft wäre die Luft voller Staubpartikel und Lebewesen könnten nicht atmen [11]. Für die Entwickler von Nanoverbundwerkstoffen bedeutet das jedoch Aufwand, denn beim Dispergieren gilt es, die Kontaktkräfte zu überwinden, die Primärpartikel voneinander zu trennen und sie möglichst homogen in der Matrix zu verteilen.



### Van der Waals-Wechselwirkung

Prinzipiell wirken van-der-Waals-Kräfte (vdW) zwischen allen Oberflächen, da sie auf quantenmechanische Phänomene zurückzuführen sind. Bei Kontakt treten Moleküle und Teilchen miteinander in Wechselwirkung. Grund ist die spontane Polarisierung auch unpolarer Teilchen in fluktuierenden elektromagnetischen Feldern. Diese Felder induzieren in den benachbarten Teilchen ein Dipolmoment, sodass es zu Wechselwirkungen zwischen ihnen kommt. Die vdW-Kraft zwischen zwei kugelförmigen Partikeln im Vakuum ergibt sich zu [14]

$$F_{vdW} = \frac{A_H}{6 \cdot a^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \propto d_p \quad (2.1)$$

Sie fällt linear mit dem Teilchendurchmesser ab. Die Hamaker-Konstante  $A_H [J]$  ist ein materialspezifischer und vom Umgebungsmedium abhängiger Proportionalitätsfaktor, der die vdW-Kräfte maßgeblich bestimmt. Gl.2.1 bietet zwei Möglichkeiten an, um die vdW-Kräfte zwischen Teilchen zu modifizieren. Einerseits lässt sich  $A_H$  modifizieren, indem man Teilchen beschichtet oder dotiert. Dadurch verändert man die Wechselwirkungsenergie. Andererseits ist der Kontaktabstand  $a$  beeinflussbar, z.B. über eine Änderung der Oberflächenrauigkeit.

### Elektrostatische Abstoßungskräfte

Elektrostatische Abstoßungskräfte (Born'sche bzw. Doppelschichtkräfte) entstehen, wenn sich zwei Teilchen so weit annähern, dass ihre Gegenionenwolken im atomaren Bereich überlappen und sich abstoßen. Daher besitzen sie nur eine kurze Reichweite von wenigen Ångström ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ). Die abstoßende Kraft zwischen zwei kugelförmigen, identischen Partikeln verhält sich proportional zum Teilchenabstand  $2c$  und zum Teilchenradius  $r_0$ .

### DLVO-Theorie

Die DLVO-Theorie (nach **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey, **O**verbeek) geht davon aus, dass die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Teilchen in einem Dispergiermedium durch eine Superposition der anziehenden vdW-Kräfte und der abstoßenden elektrostatischen Kräfte entsteht. Aus einem negativen Wechselwirkungspotenzial ergeben sich Anziehungskräfte, aus dem positiven entsprechend Abstoßungskräfte. Ihre charakteristische Reichweite ist meist kleiner als 10 nm.

## Strukturelle Aspekte

Charakteristisch für die Adhäsionskräfte zwischen kugelförmigen Partikeln ist ihre kurze Reichweite. Die Kräfte zwischen Partikeln sollten mit wachsendem Teilchendurchmesser  $d_p$  ansteigen (Gl.2.1). Die Erfahrung lehrt jedoch das Gegenteil: an einer frisch gestrichenen Wand haftet schlecht angerührte Farbe nur schwach, denn sie enthält Farbpartikel als Agglomerate und Klümpchen, die man leicht abkratzen kann. Eine gute Dispersionsfarbe mit sehr kleinen Pigmenten verbindet sich jedoch dauerhaft mit dem Untergrund. Ursache dieses Phänomens sind u.a. die auf Teilchen wirkenden Massenkräfte. Massenkräfte nehmen mit dem Partikeldurchmesser  $d_p$  stark ab, und folglich steigen die relativen Adhäsionskräfte überproportional an, wie folgende Beziehung beweist:

$$\frac{F_{vdW}}{F_G} = \frac{A}{4\pi\rho g a^2} \cdot \frac{1}{d_p^2} \propto \frac{1}{d_p^2} \quad (2.2)$$

Je kleiner die Partikelgröße ist, desto geringer ist ihre Masse und desto stärker sind die relativen, interpartikulären Wechselwirkungen. Dies bedeutet, dass der Energieaufwand höher sein muss, um kleine Partikel voneinander zu trennen. Bild 2.4 veranschaulicht dieses Phänomen am Beispiel von  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. In Agglomeraten sind die Primärpartikel, also die jeweils kleinsten Einzelteilchen, über Ecken und Kanten durch relativ geringe Adhäsionskräfte miteinander verbunden. Die Partikel lassen sich durch Dispergierprozesse unter Energieaufwand voneinander trennen. Verwachsen Primärpartikel jedoch flächig miteinander, z.B. durch Sinterung während der Abscheidung aus der Gasphase, dann sind starke chemische Bindungen zu überwinden. Es wird davon ausgegangen, dass sehr kleine Sinteraggregate mit herkömmlichen, mechanischen Dispergiertechniken nicht trennbar sind.

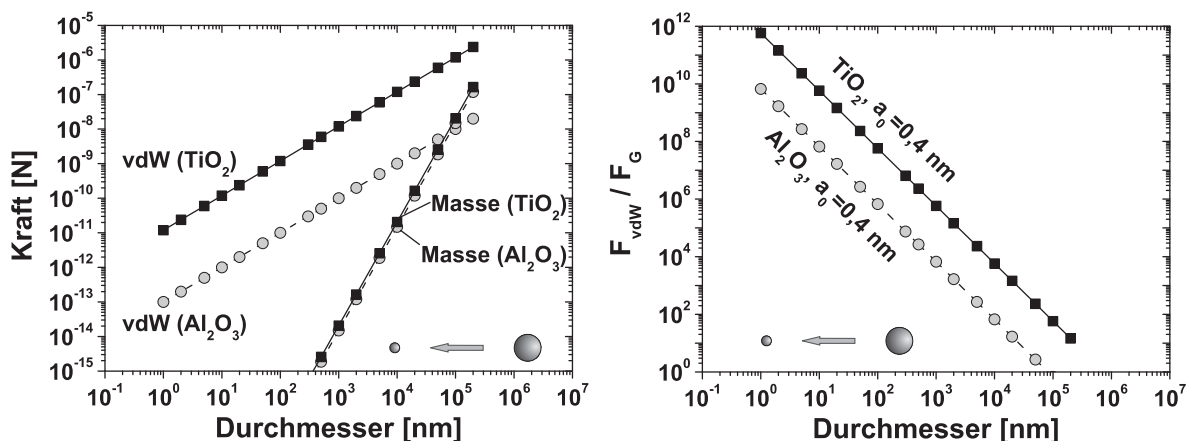


Bild 2.4: Einfluss abnehmender Partikelgröße auf Kräfte. Links: Van-der-Waals-Kräfte (vdW) nehmen ab, jedoch weniger stark als Massenkräfte. Rechts: vdW-Kräfte nehmen relativ zu Massenkräften stark zu ( $a_0$  repräsentiert den Kontaktabstand zweier haftender Teilchen).

Eine bedingte Kontrolle der Kräfte zwischen Teilchen ist über die (chemische) Modifikation der Partikeloberfläche möglich [15]. In Bezug auf die Herstellung partikelverstärkter Polymere mit verbessertem mechanischem Eigenschaftsprofil ist es wünschenswert, die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln so einzustellen, dass sie einerseits mit wenig Aufwand dispergierbar sind, andererseits aber (maßgeschneidert) an die Matrix anbinden [16–18].

## 2.3 Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen

Das charakteristische Ziel bei der Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen besteht darin, aus den Basiskomponenten einen Verbundwerkstoff zu schaffen, dessen Mikrostruktur definierte Inhomogenitäten im Größenbereich weniger Nanometer enthält. Gemäß dieser Festlegung ist es bei Anfertigung eines Nanokomposits aus einem Polymer und anorganischen Nanopartikeln notwendig, die Nanopartikel homogen in der Polymermatrix zu verteilen. Um dies zu erreichen, existieren verschiedene Vorgehensweisen mechanischer oder chemischer Art oder Kombinationen hiervon.

Die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und pulverförmigen, anorganischen Nanopartikeln erfordert maßgeschneiderte Prozesse und Techniken. Zunächst sind die Pulver in das flüssige Harz einzuarbeiten, gefolgt von Arbeitsschritten zur gleichmäßigen Verteilung (Dispergierung) der Nanopartikel im Harz. Die Zugabe des Vernetzungsmittels und ein anschließender thermischer Härtungsprozess führen zur Aushärtung der Harz/Partikel-Dispersion und zur Ausbildung charakteristischer Mikrostrukturen. Im Folgenden sind Möglichkeiten zur mechanischen Dispergierung pulverförmiger Partikel in flüssigen Medien näher beschrieben. Einige dieser Dispergier-techniken wurden in dieser Arbeit angewendet.

### 2.3.1 Methoden zur mechanischen Dispergierung kleiner Teilchen

Eine Kernherausforderung besteht darin, die Nanopartikel als einzelne Teilchen im Polymer zu verteilen. Dies erfordert, die Kraftwechselwirkungen zwischen den Teilchen zu überwinden, und die Agglomerate dadurch aufzutrennen. Dazu stehen verschiedene Technologien und mechanische Verfahren zur Verfügung, die auch großtechnisch zur Herstellung von Farben und Lacken in der Industrie eingesetzt werden. Das Wirkprinzip mechanischer Dispergierverfahren ist charakterisiert durch die Übertragung hoher Scherkräfte von einem flüssigen Medium auf die Agglomerate. Dies geschieht in laminaren oder annähernd turbulenten Strömungsgefällen [19]. Im Folgenden sind einige Technologien näher beschrieben. Tabelle 2.1 (Seite 12) gibt einen Überblick.

Gerät	Aufbau	Wirkprinzip	Lit.
Dissolver			<p>[19] [20]</p>
Kugelmühle		<p>Scherwirkung</p> <p>Prallwirkung</p>	<p>[19] [20]</p>
Tauchmühle		<p>Kombination aus Dissolver und Kugelmühle</p>	<p>[21]</p>
Reibwalze		<p>Geschwindigkeitsprofil</p>	<p>[19] [20] [22]</p>

Tabelle 2.1: Mechanische Dispergiertechnologien

## Dissolver

Dissolver sind Zahnscheibenrührer und werden zur Dispergierung von Partikeln in Flüssigkeiten eingesetzt. Ein Anwendungsgebiet ist z.B. die Herstellung von Nasslacken [19]. Eine Dispergierscheibe rotiert mit hoher Geschwindigkeit im Dispergiergut und erzeugt eine Wirbelströmung. Zur Zerkleinerung der Agglomerate sollen die an der Scheibe und in der Strömung herrschenden Scherkräfte hoch genug sein. Die erforderlichen Scherkräfte werden durch hohe Umfangsgeschwindigkeiten erzielt. Größtmögliche Schubspannungen treten auf, wenn sich geometrische Verhältnisse (Rührscheibe, Rührbehälter, Füllhöhe, Scheibengröße und -form) und Prozessparameter (Drehzahl, Viskosität, Mahlgutformulierung) optimal ergänzen. Folgende Richtwerte gelten: (1) der Behälterdurchmesser soll dem 2- bis 3-fachen des Scheibendurchmessers  $D_i$  entsprechen, (2) der Abstand der Dispergierscheibe zum Boden  $H$  beträgt etwa  $0,5 \cdot D_i$ , und (3) die Füllhöhe liegt bei  $3 \cdot D_i$ . Beim Dispergieren von Agglomeraten ist der Aufbau einer laminaren Strömung gewünscht. Die Zahnung der Dispergierscheibe bewirkt eine verbesserte Umwälzung und eine Zug-/Druck-Wechselbeanspruchung des Mahlgutes. Die eingebrachte Scherenergie dissipiert in Wärme, daher ist meist eine effektive Kühlung des Mahlgutes nötig. Die höchste Energiedichte mit den größten Scherspannungen wirkt am Außendurchmesser der Zahnscheibe und ist für die Zerteilung von Agglomeraten verantwortlich. Die Scherspannungen für eine im geschlossenen Behälter rotierende Scheibe ergeben sich nach Khalili [23] in Abhängigkeit des Abstandes  $r$  vom Scheibenmittelpunkt gemäß

$$\tau_{r\varphi} = -\frac{2\eta R_i^2 \omega_i}{1 - \left(\frac{R_i}{R_a}\right)^2} \cdot \frac{1}{r^2} = -\pi n \eta \frac{D_i^2}{1 - \left(\frac{D_i}{D_a}\right)^2} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (2.3)$$

Daraus errechnet sich der Betrag des wirkenden Drehmoments zu

$$M = 2\pi^2 n \eta \frac{D_i^2}{1 - \left(\frac{D_i}{D_a}\right)^2} \cdot H \quad (2.4)$$

Somit ist das Drehmoment, neben den geometrischen Verhältnissen, nur von der Drehzahl  $n$  und der Viskosität  $\eta$  abhängig. Deren Erhöhung führt ebenso zu stärkeren Schubspannungen, wie die Vergrößerung des Scheibendurchmessers. Der Dispergierprozess hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Dispergierung. Maßgebliche Parameter sind die Art und Menge der Füllstoffe, die Viskosität des Harzes, die Geometrien von Behälter und Scheibe, die Drehzahl, die Ausbildung der Wirbelströmung, die Temperatur und die Dispergierzeit.

Dissolver werden zur Vordispergierung (Homogenisierung) von Mahlgutansätzen eingesetzt, wodurch sich der Mahlgutdurchsatz im eigentlichen Dispergiergeräte (z.B. Kugelmühle) steigern lässt.

Vergleichsweise höhere Scherkräfte als Dissolver erreichen Rotor-Stator-Mischer (Inline-Dissolver, Ultra-Turax). Diese Geräte bestehen aus einem Dispergierstab mit einem im Dispergierkopf integrierten Rotor-Stator-System. Rotor(en) und Stator(en) liegen ineinander und sind mit Zähnen bestückt. Das Dispergiergut passiert diese Zähne und wird auf Grund hoher Rotor-Drehzahlen im Spalt zwischen Rotor und Stator stark geschert. Damit erreichen diese Maschinen eine sehr schnelle und effektive Dispergierung von Partikeln in flüssigen Medien.

### Rührwerk-kugelmühlen

Rührwerk-kugelmühlen sind die wirtschaftlichsten und damit technisch wichtigsten Dispergiermaschinen [19]. Wichtiges Beurteilungskriterium ist das Verhältnis von Durchsatz zur Leistungsaufnahme bei möglichst engem Verweilspektrum der Partikel. In der Anwendung haben sich drei Prozessfahrweisen etabliert: das Passagen-, das Kaskaden- und das Zirkulationsverfahren. Im Zirkulationsverfahren zirkuliert das Dispergiergut kontinuierlich in einem Kreislauf.

### Perlmühle

In der Perlmühle findet die Dispergierung durch harte, kugelförmige Mahlkörper aus Keramik statt. Die Kugeln gleiten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aneinander vorbei und bauen Scherspannungen auf. Außerdem prallen die Kugeln durch Kollision aneinander. Die Dispergierwirkung hängt von der kinetischen Energie der Mahlkugeln ab, also von deren Masse und Geschwindigkeit. Durch Reibung und Impulsaustausch an den energieübertragenden Flächen des mit der Drehzahl  $n$  rotierenden Rührwerkzeuges werden die Mahlkugeln, das viskose Medium und die Füllstoffe in Bewegung gesetzt. Die Gesamtreibfläche der Mahlkugeln ist entscheidend für die Dispergierwirkung. Im Falle großer Mahlkugeln reicht die Reibfläche für sehr kleine Partikel nicht aus. Zur Dispergierung von Nanopartikeln sind deshalb möglichst kleine Mahlkugeln einzusetzen.

Der resultierende hohe Energieeintrag erfordert eine effektive Kühlung des Mahlgutes. Kurze Verweilzeiten des Mahlgutes in hintereinander geschalteten Mahlräumen wirken sich vorteilhaft auf die Dispergierung aus. Eine hohe Mahlkugelmkonzentration bis zu 90% des Mahlraumvolumens erhöht zwar die Leistungsaufnahme und verkürzt die Dispergierzeit, steigert jedoch ungewünscht den Verschleiß des Aggregates. Die Bearbeitung harter keramischer Nanopartikel setzt die Verwendung keramischer Mahlkugeln sowie widerstandsfähiger Rotor- und Mahlkammermaterialien voraus.

### Tauchmühle

Tauchmühlen bestehen aus einer Mahlkammer mit Mahlperlen und Rückhaltesieb, sowie einer daran gekoppelten Dispergierscheibe. Das Dispergiergut durchströmt die Kammer, in der sich keramische Mahlperlen intensiv bewegen und das Gemisch bearbeiten. Es gelangt am Rückhaltesieb vorbei zur Dispergierscheibe und wird danach wieder in die Kammer gefördert, sodass sich ein Zirkulationsbetrieb einstellt. Eine „*Torus Mill*“-Tauchmühle (Fa. VMA-Getzmann) wurde in dieser Arbeit zum Dispergieren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln in Epoxydharz verwendet. Sie kombiniert das Wirkprinzip der Kugelmühle mit dem des Dissolvers und ermöglicht dadurch ein Vor-Homogenisieren (Dissolverscheibe) und anschließendes Feindispergieren (Mahlkammer) in einem Arbeitsschritt und in einem geschlossenen System. Die Tauchmühle bewirkt einen hohen Energieeintrag zum Dispergieren kleiner Partikel.

### Reibwalzen

Mit Reibwalzen sind Pasten hoher Viskosität schonend verarbeitbar. Trotzdem erreicht man hohe Energieeinträge. Dreiwalzenstühle bestehen aus drei hintereinander angeordneten Walzen mit fein bearbeiteter Stahl- oder Keramikoberfläche und definiertem Spalt zueinander. Das Dispergiergut durchströmt die engen Spalte und ist auf Grund unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit (Relativbewegung) der Walzen hohen Scherkräften ausgesetzt [19, 20, 22]. Gute Dispergierergebnisse ergeben sich erfahrungsgemäß bei einem Drehzahlverhältnis von 1 : 3 : 9. Über die Prozessparameter, Spaltweite (z.B.  $100 \mu\text{m}$ ), Anpressdruck (bis  $1000 \text{ bar}$ , Linienkraft), Walzendrehzahl und Temperatur ist der Prozess variierbar und kontrollierbar. Das im Spalt entstehende Druckprofil hängt von den Walzendurchmessern und der Viskosität des Mahlgutes ab. Ein hoher Druck unterstützt die Zerkleinerung der Agglomerate. Das Druckmaximum liegt kurz vor der engsten Stelle im Spalt zwischen den Walzen. Ein darauf folgender, plötzlicher Druckabfall fördert die Benetzung der Partikel mit dem flüssigen Medium.

### Ultraschall

Eine hohe Energiedichte zum Aufbrechen von Agglomeraten erreicht die Anwendung von Ultraschall. Wenn Ultraschallwellen hoher Energie mit Geschwindigkeiten bis zu  $400 \text{ km/s}$  durch das flüssige Dispergiergut propagieren, erzeugen sie Mikrobäschen, die sich lokal innerhalb sehr kurzer Zeit periodisch aufbauen, wachsen und kollabieren. Dieser Kavitationseffekt führt in kleinen Bereichen zu sehr hohen Temperaturen (bis  $5000 \text{ K}$ ) und Drücken (bis  $500 \text{ bar}$ ). Heiz- und Kühlraten übersteigen mitunter  $10^9 \text{ Kelvin/s}$ . Auf molekularer Ebene ergibt sich ein starker Dispergier- und Misch-effekt. Ultraschall kann chemische Reaktionen auslösen und wird gezielt dazu ein-

gesetzt, je nach Anwendung [24]. Bei Applikation von Ultraschall hoher Energie zur Dispergierung von Nanopartikeln in flüssigem Epoxydharz ist wegen der hohen lokalen Energiedichte Vorsicht geboten, denn die starke thermische und mechanische Beanspruchung degradiert womöglich die Harzmoleküle. Eine effektive Kühlung und kontinuierliche Durchmischung des Dispergiertgutes ist vorteilhaft. Ultraschall ist eine alternative bzw. ergänzende Methode zur Herstellung von Nanokompositen, wie einige Arbeiten beweisen [25–27].

### 2.3.2 Chemische Herstellungsmethoden für Nanoverbundwerkstoffe

Um Nanoverbundwerkstoffe herzustellen werden auch chemische Verfahren angewandt. Es gibt vielversprechende Methoden, um Nanopartikel-Agglomerate chemisch so vorzubehandeln (Pfropfen), dass sie sich einerseits besser im Harz dispergieren lassen und andererseits auch gut an die Matrix anbinden [28–31]. Die Methodik bietet den großen Vorteil, geeignete Pfropf-Polymere so auswählen zu können, dass individuelle Eigenschaften des finalen Nanoverbundwerkstoffs gezielt über Grenzflächen-Interaktionen einstellbar sind. Versuche haben gezeigt, dass besonders die tribologischen Eigenschaften des Epoxydharzes von dieser Modifizierung profitieren [30–32].

Vielversprechend zeigen sich auch Epoxydharze mit *in-situ* im Harz hergestellten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln. Die Nanopartikel liegen bereits als einzelne Teilchen vor und erfordern keine Dispergierung mehr [33, 34]. Solche Nanoverbundwerkstoffe finden sich bereits in manchen Anwendungen und werden beispielsweise von der Firma *hanse chemie AG* produziert [35].

In den letzten Jahren wurden besondere Anstrengungen unternommen, um Schichtsilikate in Polymere einzuarbeiten. Schichtsilikate bestehen aus einzelnen, sehr dünnen (1-10 nm) und plättchenförmigen Silikatschichten, die aber ein großes Längen-Dickenverhältnis ( $\approx 1000$ ) aufweisen. Davon verspricht man sich eine dreidimensionale Verstärkungswirkung. Es ist allerdings notwendig, die künstlichen oder natürlichen Tone (*clays*) chemisch so aufzubereiten, dass sie im Polymer *in situ* exfolieren und die einzelnen Schichten sich gleichmäßig verteilen. Nanoverbundwerkstoffe aus diesen Partikeln und Polymeren zeigen bis jetzt jedoch meist eine Versprödungsneigung, da die Exfolierung nur schwierig zu erreichen ist.

Eine weitere Methode, um funktionelle Nanoverbundwerkstoffe und auch Nanopartikel herzustellen, ist die Mini-Emulsion [36]. Damit lassen sich sich Partikel auch funktional beschichten. Anwendungen sind jedoch eher medizinischer Art.



## 2.4 Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften traditionell verstärkter Epoxydharze

### 2.4.1 Vorteile und Nachteile traditioneller Füllstoffe

Gehärtetes Epoxydharz verhält sich aufgrund der molekularen Vernetzung weitgehend spröde. Mechanische Lasten und die daraus resultierenden lokalen Spannungsintensitäten können schnell Risse initiieren, die sich ausbreiten. Epoxydharz wird daher kaum in reiner Form verwendet, sondern meist mit Füllstoffen (Partikeln) und Fasern verstärkt. Die dichte Vernetzung des Materials ist jedoch Ursache für die gewünscht hohe Dehnungsfestigkeit, Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit [37–39]. Dennoch lassen sich diese Eigenschaften noch weiter steigern, wenn man EP mit anorganischen Partikeln modifiziert, z.B. mit Glaskugeln oder keramischen Teilchen. Gewinn an Elastizitätsmodul kauft man jedoch meist zu Lasten der Festigkeit und Duktilität. Zuweilen steigern harte, anorganische Teilchen auch die Zähigkeit. Der Umfang dieser Wirkung hängt vom Füllstoffgehalt ab und weist oft ein Maximum auf [40–42].

Besonderer Schwerpunkt und Ziel vieler Forschungsaktivitäten ist die Verbesserung der Zähigkeit von EP, denn einige Industriezweige (Luft & Raumfahrt) benötigen nicht nur hohe Steifigkeit und Festigkeit, sondern auch zähe Materialien. Zähigkeitssteigerungen sind traditionell mit einer Einlagerung dispers verteilter Kautschukpartikel (z.B. ETBN, CTBN) [43] oder von Flüssigkautschuk in die Matrix erreichbar [44, 45]. Selbst Mikroporen (*microvoids*) können die Zähigkeit verbessern, denn sie induzieren plastische Deformationen der Matrix [46, 47]. Vielversprechend sind darüber hinaus Kern-Schale-Partikel aus Latex oder steifem Acryl [48] ebenso wie hyperverzweigte Polymere [49, 50].

Zähmodifikatoren mit niedrigerem Elastizitätsmodul als die Matrix verursachen jedoch meist eine unerwünschte Reduktion des Moduls und der Glasübergangstemperatur bzw. Temperaturstabilität [51]. Thermoplastische Zähmodifizierer (z.B. PES, PEI, PEK etc.) hingegen halten das Steifigkeitsniveau, vorausgesetzt, es ist für eine gute Kompatibilität zwischen der EP-Matrix und Partikeln gesorgt. Eine gute Anbindung ist wichtig, da sich andernfalls eine solche Modifizierung eher nachteilig auf die Zähigkeit auswirkt [52].

Weiterhin kann die Zähigkeit von Epoxydharz auch direkt über die molekulare Netzwerkstruktur gesteuert werden. Es hat sich gezeigt, dass geringe Netzwerkdichten vorteilhaft für die Zähigkeit sind. Netzwerkdichten sind über die Aushärtetemperatur steuerbar. Geringe Netzwerkdichten verursachen jedoch eine unerwünscht niedrige Glasübergangstemperatur. Desweiteren ergibt auch die Erhöhung des Molekularge-

wichtiges  $M_c$  der Harz-Monomere eine Zähigkeitssteigerung [43]. Diese gehen freilich immer mit einer Duktilitätserhöhung einher. Sue et al. empfehlen deswegen, besonders auf die Duktilität des Epoxydharzes zu achten und sie als Kriterium für das Zähmodifikationspotenzial heranzuziehen, denn es wurden in der Vergangenheit auch Harztypen entdeckt, deren Zähigkeit sich mit  $M_c$  verringerte. Verantwortlich dafür war der strukturelle Aufbau des Netzwerkes. Dieser ist nicht nur durch die Netzwerkknotendichte charakterisiert, sondern auch über die Flexibilität der zwischen den Knoten liegenden Molekülsegmente (Backbone von EP, Härtermolekül). Derartige direkte Eingriffe in die Mikrostruktur von EP im Nanometerbereich sind meist erfolgreich; so auch die Modifikation mittels Mizellen aus Block-Copolymeren, welche die Zähigkeit bis zum Faktor 5 steigern können. Dabei erwiesen sich „wurmartige“ Mizellen mit Aspektverhältnis denjenigen mit Kugelform weit überlegen [53].

#### 2.4.2 Charakterisierung bruchmechanischer Eigenschaften (LEBM)

Seit den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts, als sich katastrophale Schäden an Schiffen und geschweißten Autobahnbrücken häuften, entwickelt sich die Bruchmechanik als die Wissenschaft vom Verhalten rissbehafteter Körper fort. Fehlstellen in Form von Rissen, Einschlüssen, Phasengrenzen etc. sind prinzipiell immer in Werkstoffen vorhanden oder zu erwarten. Sie entwickeln sich unter Belastung, durch Werkstoffermüdung und Umgebungseinflüsse.

Das Beispiel des Space Shuttle „Columbia“ zeigt, wie sich Risse unter kritischen Bedingungen auf die Lebensdauer und Sicherheit eines technischen Systems auswirken können [54]. Zum Absturz des Raumfahrzeuges kam es, weil ein Stück der Tankisolation in der Größe eines Handkoffers abbrach und die empfindlichen Hitzeschutzkacheln in der Außenhülle von Columbia durchschlug, sodass der Hitzeschutz beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre versagte. Haarrisse, entstanden durch hohe statische und dynamische Belastungen beim Start des Raumfahrzeuges, hatten das Versagen des Isoliermaterials herbeigeführt.

Mit dem Ziel, die Auswirkungen von Rissen auf das Verhalten von Materialien und Bauteilen beurteilen zu können und damit größtmögliche Sicherheit (und Wirtschaftlichkeit) zu gewährleisten, werden in der Bruchmechanik Bedingungen für Spannungen und Risslängen erstellt, experimentell erfasst und bewertet. Daraus lassen sich Kriterien des Versagens von rissbehafteten Prüfkörpern und Bauteilen ableiten. Diese beschreiben das Wachstum eines vorhandenen Risses bei gegebener Geometrie und Belastung. Ursprünglich wurde die Bruchmechanik für linear elastisches Werkstoffverhalten entwickelt (LEBM). Linear elastische Materialien zeigen bei Belastung eine zur wirkenden Kraft lineare Deformation, bis das Material bei Maximalkraft bricht.

Die LEBM ist jedoch nur für Werkstoffe einsetzbar, deren Bruch relativ spröde und ohne größere plastische Verformung vor der Riss-Spitze erfolgt. Die plastische Zone an der Riss-Spitze muss sehr klein gegenüber den Probendimensionen (Probendicke  $B$ ) sein, denn die in dieser Zone stattfindenden, mikroskopisch sehr komplexen Prozesse können durch bruchmechanische Konzepte nur ungenau beschrieben werden.

Zu linear elastischen Materialien zählen die Duroplaste, also auch Epoxydharz, und ebenso die Keramiken. Thermoplaste hingegen zeigen plastisches Verhalten und erfordern die Anwendung der Konzepte der Fließbruchmechanik (FBM). Bruchmechanische Methoden finden breite Anwendung, sowohl bei Metallen, Keramiken, Glas und Beton, als auch bei Kunststoffen und Verbundwerkstoffen [55–59].

### 2.4.3 Künstliche Erzeugung von Rissen

Zur Ermittlung und zum Vergleich bruchmechanischer Werkstoffkennwerte von Epoxydharzsystemen haben sich zwei Prüfkörpertypen unterschiedlicher Geometrie etabliert, der Kompaktzugprüfkörper (Compact Tension, CT) und der Dreipunktbiegeprüfkörper (Single Edge Notched Bending, SENB). Aus dem Bereich der Metalle ist auch der Chevron-Prüfkörper bekannt, der auch für Epoxydharze eingesetzt wurde. Der Vorteil in der Verwendung von CT-Probekörpern gegenüber den anderen Geometrien liegt in dem relativ kleinen Materialvolumen der Probe, welches Materialkosten spart.

In diesen Prüfkörpern erzeugt man gezielt einen möglichst scharfen, künstlichen Riss. Dieser steht stellvertretend für einen im Werkstoff als Fehlstelle vorhandenen natürlichen (Griffith-)Riss. Im Versuch charakterisiert man die Instabilität des Risses unter Last. Ein Riss wird instabil und wächst, sobald eine kritische Spannung oder Rissöffnung erreicht ist.

Die solchermaßen ermittelten Werkstoffkennwerte der Bruchmechanik liefern (a) ein Maß für die Zähigkeit von Werkstoffen, (b) ein Beurteilungskriterium für die Größe zulässiger Risse, (c) kritische Dimensionen von Rissen, welche die Möglichkeit schaffen, eine Ausbreitung von Rissen mittels zerstörungsfreier Prüfmethode zu überwachen und (d) ein Beurteilungskriterium, um bei dynamischer Belastung die maximal zulässigen Belastungszyklen und Spannungen abzuschätzen, die zu einer kritischen Risslänge bei definierter Rissausbreitungsgeschwindigkeit führen.

Die bruchmechanischen Kennwerte von Epoxydharzen sind von Struktureigenschaften abhängig, z.B. der molekularen Morphologie der Ausgangskomponenten und dem strukturellen Zustand der Werkstoffe nach der Aushärtung (Netzwerkknotendichte). Äußere Beanspruchungsbedingungen (z.B. Temperatur, Zeit) beeinflussen ebenfalls.

#### 2.4.4 Spannungsfeld nahe der Riss-Spitze (K-Konzept)

Nahe der Spitze eines (elliptischen) Risses herrscht ein Spannungsfeld, welches näherungsweise, nach dem Konzept der LEBM, folgende Form annimmt:

$$\sigma_{r\phi} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f(\phi) \quad (2.5)$$

wobei  $K$  den Spannungsintensitätsfaktor (Maß für das Spannungsniveau) und  $f(\phi)/\sqrt{r}$  die Ortsabhängigkeit (Abstand zur Riss-Spitze in Polarkoordinaten) repräsentieren. Wegen der  $\sqrt{r}$ -Abhängigkeit weist die Spannung direkt an der Riss-Spitze eine Singularität auf. Aus der LEBM geht weiterhin hervor, dass die Spannungsintensität von der Lastspannung  $\sigma$ , der Risslänge  $a$  und außerdem von einer Geometriefunktion  $Y$  abhängt:

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot f(a/W) \quad (2.6)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = f(\alpha) = \frac{(2 + \alpha)}{(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}} \cdot (0.886 + 4.64 \alpha - 13.32 \alpha^2 + 14.72 \alpha^3 - 5.60 \alpha^4) \quad (2.7)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (2.8)$$

wobei  $F$  die Kraft,  $B$  die Probendicke und  $W$  das Abmaß vom Lasteinleitungspunkt zum Probenende darstellen (s. auch Bild 4.5). Ein Rissfortschritt (Bruch) setzt ein, wenn die Spannungsintensität eine kritische Höhe, die Risszähigkeit  $K_c$  (bzw. Bruchzähigkeit) erreicht. Das Bruchkriterium bei reiner Mode-I-Belastung  $\sigma_I$ , also senkrechter, schubspannungsfreier Krafteinwirkung auf die Rissflanken, ist das Erreichen der kritischen Spannungsintensität  $K_{Ic}$ .

Ein Bauteil hält also der vorgegebenen Belastung stand, wenn der Spannungsintensitätsfaktor für einen gegebenen Anriss die Risszähigkeit nicht erreicht [55]<sup>1</sup>:

$$\sigma_I < \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a} \cdot Y} \quad (2.9)$$

$K_{Ic}$  ist für jedes Material spezifisch und repräsentiert damit einen Materialkennwert, der für die überlebenssichere Auslegung eines rissbehafteten Bauteils erforderlich ist.

Die bruchmechanischen Kennwerte eines Materials hängen vom Spannungs- und Dehnungszustand an der Risspitze während der Belastung ab.

<sup>1</sup>Daneben gelten noch die Auslegungskriterien bezüglich der Festigkeit, d.h. (1) die Spannung darf die Fließgrenze  $\sigma_Y$  nicht erreichen:  $\sigma_V < \sigma_Y$  ( $\sigma_V$ : Vergleichsspannung nach Tresca oder von Mises), und (2) die Spannung darf die Spalt- bzw. Trennfestigkeit  $\sigma_T$  des Materials nicht erreichen:  $\sigma_I < \sigma_T$ . Die Trennfestigkeit entspricht etwa der Druckfestigkeit bei spröden Materialien.

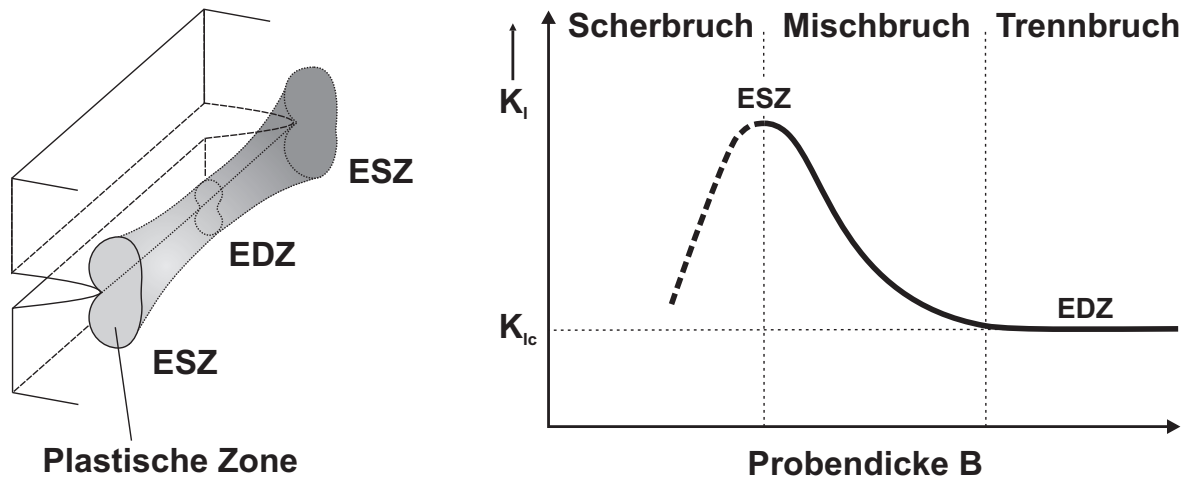


Bild 2.5: Links: Plastische Zone vor der Riss-Spitze [55]. Die Probenmitte ist EDZ-dominiert; nahe den Randbereichen (Probenoberfläche) dominiert ESZ. Rechts:  $K_I$  in Abhängigkeit der Probendicke (schematisch). Bei Nanoverbundwerkstoffen wurden konstante  $K_{Ic}$ -Werte bei Dicken  $B > 3\text{mm}$  gemessen.

Liegt ein ebener Spannungszustand (ESZ) vor, dann entfällt eine der Hauptspannungen ( $\sigma_3 = 0$ ). Die Bruchzähigkeiten nehmen größere Werte an. Dies ist z.B. an einer Probenoberfläche der Fall (Bild 2.5, Rand). Liegt jedoch ebener Dehnungszustand (EDZ) vor (Bild 2.5 Probenmitte), so entfällt die Dehnungskomponente in eine Hauptachsenrichtung und für  $G_c$  sowie  $K_c$  ergeben sich die kritischen, minimalen Werte, deren Kenntnis zur Bemessung von Bauteilen erforderlich ist.

Selbstverständlich müssen Ingenieure zum sicheren Design von Strukturen die niedrigst möglichen Versagenskennwerte kennen und berücksichtigen, und es ist daher notwendig,  $G_c$  und  $K_c$  unter EDZ-Bedingungen zu ermitteln. EDZ liegt vor, wenn folgende Probenabmessungen eingehalten werden [56]:

$$B, a, (W - a) > 2,5 \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (2.10)$$

$$W > 5 \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (2.11)$$

Der Term  $(K_{Ic}/\sigma_Y)^2$  besitzt die Charakteristik einer Länge, denn er verhält sich proportional zur Größe der plastischen Zone vor der Riss-Spitze [60]. Je größer also die plastische Zone ist, desto größer müssen auch die Probendimensionen  $B$  und  $W$  gewählt werden, um EDZ zu gewährleisten. Bei spröden Materialien (z.B. Epoxydharz) bleibt die plastische Zone vor der Riss-Spitze klein und liegt im Bereich weniger Mikrometer. Bei stark plastisch deformierenden Thermoplasten ist die plastische Zone nicht mehr klein gegenüber den Probenabmessungen. Für diese Materialien sind die Methoden der Fließbruchmechanik heranzuziehen.

### 2.4.5 Energiebetrachtung

Bruchprozesse lassen sich auch energetisch betrachten. Ein Material unter Belastung speichert nach Griffith [61] eine genau definierte Energiemenge in Form elastischer Deformation. Der Zeitpunkt des instabilen Rissfortschrittes setzt diese gespeicherte Verformungsenergie frei, und sie steht dann dem Bruchprozess zur Verfügung. Mit der freigesetzten elastischen Energie bildet sich eine genau definierte neue Bruchfläche aus. Diese Energie wird als kritische Energiefreisetzungsrates  $G_{Ic}$  (bei Mode I) bezeichnet und ist, ebenso wie  $K_{Ic}$ , für jedes Material spezifisch. Mit ihrer Hilfe lässt sich die spezifische Oberflächenenergie  $\gamma_0$  von spröden Materialien bestimmen, denn diese bilden beim Bruch genau zwei Oberflächen aus und es gilt

$$G_c = 2 \cdot \gamma_0 \quad (2.12)$$

Betrachtet man die globale Energiebilanz eines rissbehafteten Werkstoffs, so muss bei einem Rissfortschritt  $da$  die geleistete äußere Arbeit  $dW_a$  einer Änderung der Energie des Gesamtsystems entsprechen, die sich aus folgenden Anteilen zusammensetzt [55, 56]: (1) die gesamte elastische Energie  $dU_{elast}$ , (2) die kinetische Energie  $dU_{kin}$ , (3) die dissipierte Energie  $dU_{diss}$  und (4) die Energie der neu gebildeten Oberfläche  $G$ :

$$\frac{dW_a}{B \cdot da} = \frac{dU_{elast}}{B \cdot da} + \frac{dU_{kin}}{B \cdot da} + \frac{dU_{diss}}{B \cdot da} + G \quad (2.13)$$

Die Terme  $dU_{kin}$  sowie  $dU_{diss}$  sind vernachlässigbar, wenn die Deformationsgeschwindigkeit gering und die plastische Deformation klein sind. Im kurzen Moment des Rissfortschrittes wird vernachlässigbare äußere Arbeit geleistet ( $dW_a/da \approx 0$ ), die Kraftangriffspunkte bewegen sich relativ zur Rissgeschwindigkeit sehr langsam. Dann gilt für die Energiefreisetzungsrates bei Mode I im kritischen Augenblick einsetzenden Risswachstums:

$$G_{Ic} = \frac{dW}{B \cdot da} - \frac{d(U_{elast})}{B \cdot da} = -\frac{F^2}{2B} \frac{dC}{da} = -\frac{1}{B} \frac{dU_{elast}}{da} \quad (2.14)$$

Der mittlere Term drückt die Energiefreisetzungsrates über die Nachgiebigkeit (Compliance) der Probe aus, welche bei Rissfortschritt zunimmt. Für die kritische Energiefreisetzungsrates  $[J/m^2]$  (bzw. Rissantriebskraft  $[N/m]$ ) gilt außerdem folgender Zusammenhang mit der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$ :

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E^*} \quad (2.15)$$

mit

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (\text{EDZ}) \quad \text{bzw.} \quad E^* = E \quad (\text{ESZ}) \quad (2.16)$$

Obwohl sich  $G_{Ic}$  gemäß Formel 2.15 aus  $K_{Ic}$  bestimmen lässt, ist es in der Praxis

nicht empfehlenswert, diese Methode allein anzuwenden, denn sie erfordert die genaue Kenntnis des Elastizitätsmoduls und der Querkontraktionszahl bei den jeweiligen Deformationsgeschwindigkeiten des Versuchs. Diese Werte sind oft nicht bekannt und es ist besser,  $G_{Ic}$  und  $K_{Ic}$  unabhängig voneinander aus den Kraft-Deformations-Kurven zu bestimmen.

#### 2.4.6 Rissöffnungsverschiebung (CTOD)

Die alternative Methode der Riss-Spitzenöffnung (**Crack Tip Opening Displacement**) geht davon aus, dass Risswachstum einsetzt, sobald die Aufweitung  $V$  (Verschiebung) der Rissflanken einen kritischen Wert  $V_c$  erreicht. Damit berücksichtigt CTOD auch plastische Verformungen vor der Riss-Spitze, die als Abstumpfungsprozesse interpretierbar sind. Das CTOD-Konzept wird daher in der Fließbruchmechanik eingesetzt [55]. Hull gibt für Epoxydharze die Beziehung zwischen CTOD,  $K_{Ic}$  und der Fließgrenze  $\sigma_Y$  an [62]:

$$CTOD = \delta_t = V_c = \frac{4}{\pi} \frac{K_{Ic}^2}{E\sigma_Y} \quad (2.17)$$

Die Größenordnung der Riss-Spitzenöffnung liegt im Bereich von Mikrometern.

#### 2.4.7 Deformations- und Bruchmechanismen in Epoxydharzen

Im Folgenden wird auf einige für Epoxydharze bekannte Bruch- und Energiedissipationsmechanismen eingegangen. Im realen Werkstoff sind viele Mechanismen aneinander gekoppelt und/oder überlagern sich. Eine schematische Übersicht über die maßgeblich bei Epoxydharz wirkenden, bislang bekannten Bruchmechanismen ist in Tabelle 2.2 (Seite 27) dargestellt.

##### Plastische Deformation der Matrix (Scherfließen), Ausrundungseffekte

Scherfließen der Polymermatrix (*shear yielding*) ist ein wichtiger Mechanismus zur Steigerung der Zähigkeit von Epoxydharzen. Bei diesem Prozess gleiten Ketten oder Kettensegmente an einander vorbei, scheren ab oder zerreißen unter Absorption von Energie. Der Prozess setzt ein, sobald lokal wirkende Spannungen die Fließspannung der Matrix erreichen. An der Riss-Spitze, an Partikeln und in Matrixstegen (Brückenbereichen) zwischen den Partikeln kann es zu lokal begrenzten, kooperativen Kettenbewegungen kommen, verbunden mit einer Änderung der Makrokonformation. Kettenbewegungen hängen von der Vernetzungsdichte bzw. von der Duktilität der Polymermatrix ab. Durch die lokal begrenzte Deformation der Matrix entstehen Scherbänder (shear bands) als charakteristische Bruchmerkmale, die besonders gut bei Druckversuchen erkennbar sind. Infolge der Abscherung kann es an Schnittpunkten von Scherbändern zur Initiierung von Mikrorissen und -kavitäten kommen [63–65].

Selbst bei stark vernetzten Duroplasten können Scherdehnungen auftreten, welche die Maximaldehnung unter Zuglast deutlich übersteigen [39]. In größeren Volumenbereichen tritt außerdem diffuses Scherfließen der Matrix (*diffuse shear yielding*) auf. Sichtbare Scherbänder bilden sich jedoch nicht, weil Scherdehnungen in der Größenordnung der makroskopischen Maximaldehnung liegen.

Scherfließen der Matrix kann sowohl durch harte, als auch durch weiche Füllstoffe (Kautschuk) und sogar durch Hohlräume (voids) induziert werden. Verantwortlich ist ein dreiachsiger Spannungszustand (bei ebenem Dehnungszustand), der in Verbindung mit Kavitation von/an Partikeln und, in Abhängigkeit des Partikelabstandes, eine Scherdeformation von Matrixstegen verursachen kann.

Speziell an einer Riss-Spitze können plastische Deformationen zur Ausrundung (*blunting*) führen und die lokale Spannungsintensität  $K$  reduzieren. Dadurch erträgt das Material höhere Spannungen, bevor es bricht. Die Riss-Spitzenöffnung (CTOD) dient oftmals als Maß der Ausrundung. *Blunting*-Effekte treten auch auf, wenn ein scharfer Riss in ausgerundete Bereiche (Kavitäten) hineinläuft. Die Wiederinitiierung des scharfen Risses benötigt höhere Spannungen bzw. Energien.

### **Debonding, Partikelbruch, Kavitation**

*Debonding* bezeichnet den Prozess des Ablösens von Füllstoffen (Partikel, Fasern) von der Matrix. Die Trennung der beiden Phasen bewirkt eine Umwandlung von mechanischer Energie in Oberflächenenergie und resultiert in erhöhter Energieabsorption mit Zähigkeitssteigerung. Die Stärke der adhäsiven oder chemischen Bindungskräfte in der Grenzfläche zwischen Polymer und Partikel ist so modifizierbar, dass sich Festigkeit und Zähigkeit des Verbundwerkstoffes gezielt erhöhen oder reduzieren.

Die Qualität der Grenzfläche und die Höhe der Bindungskräfte beeinflussen außerdem die Interaktionen der Partikel mit Rissen und damit die Art des Rissfortschritts in Nahbereichen der Teilchen. Risse suchen sich den energetisch günstigsten Weg, also den Weg des geringsten Widerstandes. Ist die Anbindung zwischen Partikel und Matrix schwach, so schreitet der Riss an der Grenzfläche fort. Ein Schalenbruch ist das Resultat. Bei starker Anbindung von harten Partikeln (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) versagt die Matrix nahe bei Partikeln kohäsiv und die Rissfront sucht sich dort ihren Weg. Bei guter Anbindung aber vergleichsweise geringer Partikelfestigkeit werden Teilchen von der Rissfront geschnitten oder brechen (z.B. Schichtsilikate und Glashohlkugeln). Dies ist auch bei Agglomeraten der Fall. Wirken dreiachsige Spannungszustände, so können Partikel kavieren (z.B. Kautschuk) oder sich von der Matrix ablösen. Entstehende Kavitäten führen u.U. zu Fließprozessen in der Matrix.



### **Crack Pinning**

*Crack pinning* ist ein wichtiger Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung in partikelgefüllten Epoxydharzen. Partikel, als Hindernisse in der Matrix eingelagert, verzögern die Ausbreitung der Rissfront und halten sie an den Teilchen fest (pinning). Zwischen benachbarten Partikeln breitet sich die Rissfront bogenförmig aus, weitet auf und verlängert sich. Lange [66] ordnet der Rissfront eine Linienenergie  $T$  zu, die bei Ausbiegung der Rissfront in der Summe steigt und vom Abstand  $2c$  der Partikel abhängt. Durch *pinning* ändert sich die Ausbreitungsebene der beiden Riss-Segmente geringfügig, sodass nach dem Zusammentreffen der Segmente hinter dem Partikel eine kleine Bruchstufe (Schwänzchen) ausbildet. Diese Stufe ist für den Mechanismus charakteristisch und auf Bruchflächen gut erkennbar. Die einhergehende Vergrößerung der gebildeten Bruchfläche resultiert in erhöhter Energieabsorption und Bruchzähigkeit des Materials.

### **Rissablenkung und -verzweigung**

Trifft ein wandernder Riss auf eine Inhomogenität im Material, z.B. einen Partikel, so kann sich die ursprüngliche Ausbreitungsrichtung der Rissfront ändern und der Riss wird aus seiner Bahn abgelenkt (*crack deflection*). Er reagiert auf ein hartes Hindernis durch Ablenkung, Verzweigung oder Verdrehung und Aufteilung in mehrere, neue Risse. Im Laufe des Risswachstums wiederholen sich diese Prozesse und erhöhen folglich die Rauigkeit der Bruchfläche. Im Vergleich zur ursprünglichen Bahn der Rissfront kostet die bei Ablenkungsprozessen gebildete Bruchfläche mehr Energie. Faber, Evans und Green [67–69] schreiben diesen Effekten die Festigkeits- und Zähigkeitserhöhung der Matrix zu.

### **Mikrorissbildung**

Im Spannungsfeld vor der Riss-Spitze können sich Mikrorisse bilden, die ab einer kritischen Länge zu wachsen beginnen und schließlich koalieren. Mikrorisse entwickeln sich insbesondere im Bereich von Partikeln aufgrund lokaler Spannungsspitzen. Mit zunehmender Rissöffnung entstehen Kavitäten. Zur Initiierung von Mikrorissen ist Energie nötig, daher steigern sie die Zähigkeit des Materials. Mikrorissbildung reduziert effektiv den Modul im Bereich vor der Riss-Spitze und erniedrigt dadurch die Spannungsintensität. Infolge der Aushärtung von EP/Nanopartikel-Verbundwerkstoffen entstehen Druckspannungen in radialer Richtung und andererseits Zugspannungen in Umfangsrichtung um die Partikel, resultierend aus unterschiedlichen Wärmedehnungen der Komponenten. Diese Zugspannungen können Mikrorisse induzieren. Aufgrund der winzigen Abmessungen von Nanopartikeln ist zu erwarten, dass solche Teilchen kurze und somit unterkritische Risse erzeugen und das Material damit nicht schwächen.

## Rissüberbrückung

Dieser Mechanismus tritt hauptsächlich bei faserverstärkten Epoxydharzen auf. Jedoch können auch große Partikel diesen Effekt erzielen. Die kurz nach dem Passieren des Risses in der Matrix beider Rissflanken haftenden Fasern bilden eine „Zugseil“-Brücke zwischen den Rissflanken (Bruchflächen) und halten diese zusammen. Der Riss muss mehr Energie aufwenden, um fortzuschreiten. Kürzlich wurde von Cardwell und Yee [52] auch bei thermoplastverstärkten Epoxydharzen dieser Effekt festgestellt. Die Thermoplast-„Seile“ dehnen sich während der Überbrückung bis zum Zerreißen.

## Zusammenhänge mit mechanischen Eigenschaften

Speziell für das Ermüdungsverhalten von Werkstoffen diskutierte Ritchie [70, 71] den Einfluss energiedissipativer Mechanismen auf den Verlauf von Kurven der Ermüdungsrissausbreitung (FCP). Er berücksichtigte extrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung, die in Metallen, Keramiken und Verbundwerkstoffen auftreten. Dazu gehört z.B. die Ablenkung von Rissen an Hindernissen im Weg der Rissfront (*crack deflection*). Rissablenkungsprozessen schreibt er eine Parallelverschiebung der Paris-Geraden hin zu höheren Spannungsintensitäten  $\Delta K_I$  zu. Daneben sieht Ritchie in lokalen Abschirmungseffekten (*zone shielding*) eine besondere Bedeutung. Zu den *zone shielding* Mechanismen zählt er die Entstehung von Mikrorissen (*micro cracking*) und Hohlräumen (*void formation*), die Ausbildung plastischer Zonen im Bereich der Riss-Spitze, sowie Eigenspannungsfelder. Abschirmungsprozesse reduzieren die Triebkraft für den Rissfortschritt, also die effektive Spannungsintensität an der Riss-Spitze. Als Resultat verflacht der Verlauf der Paris-Geraden und die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Rissen verringert sich. Abschirmungseffekte stehen in Zusammenhang mit der Größe der plastischen Zone vor der Riss-Spitze.

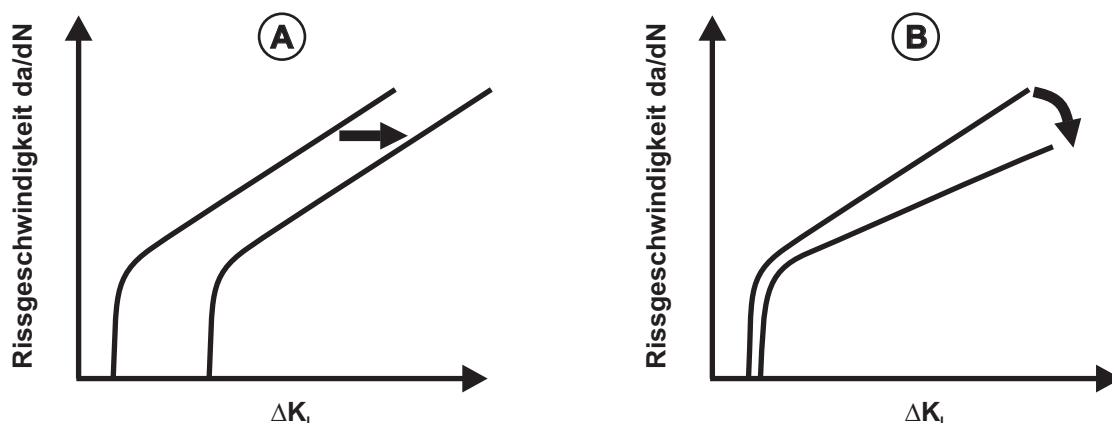


Bild 2.6: Schematische Darstellung des Einflusses verschiedener Mechanismen auf den Verlauf von FCP-Kurven. (A) Rissablenkung, (B) Zone Shielding [70].

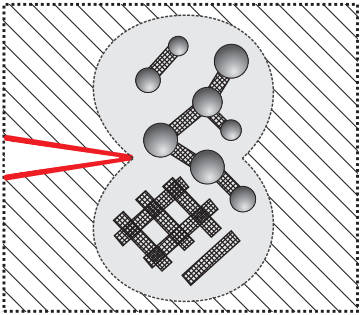
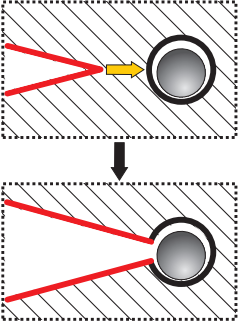
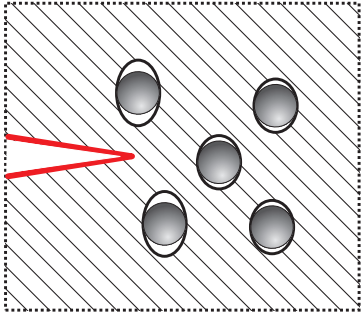
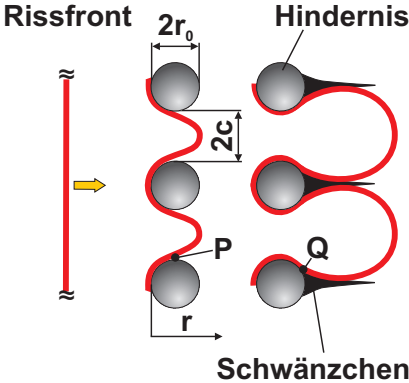
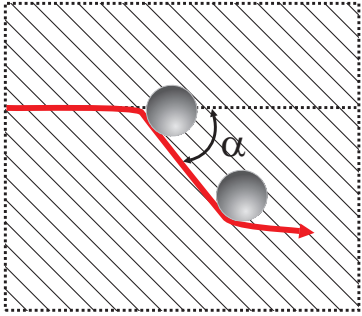
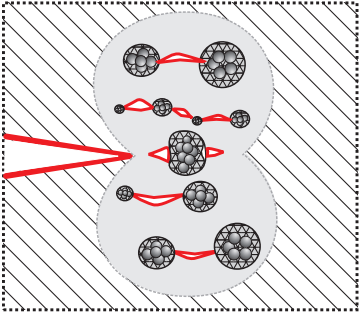
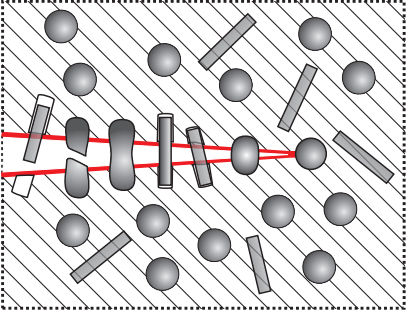
<p style="text-align: center;"><b>Scherfließen</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Ausrundung (Blunting)</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>Partikel-Matrix Ablösung (Debonding)</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Crack Pinning</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>Rissablenkung</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Mikroriss-Bildung</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>Rissüberbrückung</b></p> 	

Tabelle 2.2: Bruchmechanismen in partikelgefüllten Epoxydharzen (schematisch).

## 2.5 Tribologische Eigenschaften

Die Tribologie beschreibt das Reibungs- und Verschleißverhalten von Werkstoffoberflächen, die sich in Kontakt befinden und relativ zueinander bewegen. Wechselwirkungen auf Grund dieses Kontakts entstehen zwischen Festkörpern, Festkörpern/Flüssigkeiten oder Festkörpern/Gasen [72–74]. Die Werkstoffoberflächen können durch Zwischenmedien (z.B. funktionelle Schmierstoffe) voneinander getrennt sein. In der Kontaktfläche tritt aufgrund äußerer Lasten eine Reibkraft auf, die der Bewegung entgegen wirkt, und die einen fortschreitenden Verschleiß der Werkstoffe verursacht. Wegen der Vielzahl von Einflüssen in einem Tribosystem sind tribologische Eigenschaften immer systembezogene Größen. Sie hängen vom Systemaufbau und vom Beanspruchungskollektiv ab, z.B. Belastung und Bewegung. Der Systemaufbau ist charakterisiert durch Grundkörper, Gegenkörper, Zwischen- und Umgebungsmedien. Die technische Funktion von Maschinenelementen (z.B. Gleitlager) mit tribologischer Belastung besteht vorwiegend darin, Kräfte auf andere Maschinenteile zu übertragen und gleichzeitig eine Relativbewegung der Reibpartner zu ermöglichen. Daher zielen maßgeschneiderte Materialentwicklungen darauf, die Komponenten tribologisch so gut auszustatten, dass im System geringe Reibung und geringer Verschleiß vorherrscht und eine lange Lebensdauer der Bauteile garantiert ist. Tribowerkstoffe werden heute vielfältig eingesetzt (Dichtungen, Beschichtungen von Motorkolben, Lager). Verschleiß wird, mikroskopisch betrachtet, durch verschiedene, u.U. gleichzeitig ablaufende Mechanismen verursacht. Eine Unterteilung in vier Hauptverschleißmechanismen ist üblich [73]. *Adhäsionsverschleiß* bewirkt eine Trennung von Grenzflächenhaftverbindungen auf atomarer Ebene. Er tritt vorwiegend bei der Werkstoffpaarung „Polymer/glatte Gegenkörper“ auf. *Abrasivverschleiß* entsteht, wenn raue Gegenkörperoberflächen einen spanenden Materialabtrag verursachen. Die Rauspitzen durchpflügen das Material und deformieren es so stark, dass Mikrospäne und Riefen entstehen. Dies ist der Fall, wenn harte Partikel in eine Kontaktzone gelangen. Verschleiß kann durch *tribochemische Reaktionen* während tribologischer Beanspruchung entstehen, die zu Reaktionsprodukten führen. *Ermüdungsverschleiß* wird hingegen durch wiederholte, dynamisch-mechanische Beanspruchung verursacht. Deformationen in der Kontaktzone generieren Risse und Ausbrüche in Oberflächenbereichen des Werkstoffes und in der Einflusszone tief darunter. Risse breiten sich aus und führen zu Delaminationen [75, 76]. Erreichen sie eine kritische Dimension, bricht Material teilweise aus der Oberfläche heraus und wird über die Gleitbewegung des Gegenkörpers als Verschleißpartikel (*wear debris*) entfernt. Diese Verschleißform tritt bei Polymeren und polymeren Verbundwerkstoffen häufig auf. Mechanische Eigenschaften der Werkstoffe, z.B. Modul, Festigkeit, Bruchzähigkeit, Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung üben Einfluss auf den Verschleiß aus. Eine Verbesserung des Eigenschaftsprofils von EP durch Nanopartikel lässt auf positive Einflüsse auf das tribologische Verhalten hoffen.

### 3 Problemstellung und Ziele

Der innovative Gesichtspunkt dieser Arbeit geht von der Verwendung sehr kleiner, nanoskaliger keramischer Partikel aus. Da sich keramische Partikel üblicherweise durch hohe Härte und Steifigkeit auszeichnen, sind Verbesserungen des Moduls und der Festigkeit von Epoxydharz zu erwarten. Die Nanoteilchen sollten gut an die Matrix anbinden, damit Lasten kontrolliert auf Partikel transferiert werden. Ihre winzigen Dimensionen induzieren nur geringe lokale Spannungserhöhungen. Versprödungseffekte, wie bei Mikropartikeln üblich, sollten weniger stark oder gar nicht auftreten. Zähigkeitssteigerungen sind daher zu erwarten.

Dieses Konzept folgt einer grundlegenden Strategie der Zähigkeitsverbesserung. Es besteht darin, den in technischen Materialien immer vorhandenen Fehlstellen (Einschlüsse, Inhomogenitäten, Risse) möglichst kleine Dimensionen zu verleihen [77].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Potenzials von keramischen Nanopartikeln zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Epoxydharz.

1. Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxydharz und pulverförmigen, keramischen Nanopartikeln sollen möglichst industrienah und skalierbar entwickelt werden, damit die Übertragung in eine industrielle Produktion gewährleistet ist. Daher empfiehlt es sich, zur Dispergierung von Nanopartikeln Technologien anzuwenden, die in der Industrie bereits bekannt, vorhanden (Dissolver) und/oder die in der Fortentwicklung (Tauchmühle) sind.
2. Die Kernherausforderung bei der Herstellung der EP-Nanoverbundwerkstoffe besteht darin, Nanopartikel als einzelne Teilchen homogen im Polymer zu verteilen. Dazu ist ein geeigneter Dispergierprozess zur Verfügung zu stellen.
3. Modifikatoren zur gezielten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Gießharzen für den Konstruktionsbereich sollten sich dadurch auszeichnen, andere essentielle Eigenschaften des Harzes nicht zu beeinträchtigen. Ein Zähmodifikator muss also eine Zähigkeitssteigerung bewirken ohne dabei Elastizitätsmodul, Festigkeit, Duktilität oder Glasübergangstemperatur des Systems herabzusetzen. In dieser Hinsicht sind die mechanischen Eigenschaften der entwickelten Nanoverbundwerkstoffe im Detail zu untersuchen. Besonderes Augenmerk ist auf die bruchmechanischen Eigenschaften zu legen, wo zur Zeit noch eine Wissenslücke herrscht.

4. Zum Verständnis der Wirkungsweise der Nanopartikel im Reaktivsystem Epoxydharz soll die Mikrostruktur von Nanoverbundwerkstoffen mit geeigneten Methoden untersucht werden.
5. Die von Nanopartikeln induzierten Verstärkungsmechanismen sind noch weitgehend unbekannt. Es ist notwendig, das vorhandene Wissen zu erweitern und Verstärkungsmechanismen im Vergleich zu den in Duroplasten bekannten Mechanismen zu untersuchen.
6. In der Industrie werden aus funktionalen Gründen meist Mikrofüllstoffe und Fasern zur Modifizierung mechanischer Eigenschaften eingesetzt. Über die Wirkungsweise von Nanopartikeln in Verbindung mit traditionellen Mikropartikeln ist wenig bekannt. Eine gezielte Werkstoffserie wird dies untersuchen.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Duroplastische Matrices

Die Epoxydharze (EP) wurden von dem schweizer Chemiker P. Castan erfunden, im Jahre 1939 patentiert und in der Schweiz 1946 in den Markt eingeführt. Seitdem haben sich die Anwendungsgebiete von EP stetig ausgeweitet. Epoxydharze enthalten mindestens zwei Epoxydgruppen im Molekül. Sie sind chemisch sehr beständig und besitzen eine hohe Haftfestigkeit. Mit einem Härter lassen sich die zähflüssigen Harze zu einem festen polymeren Harz aushärten. Diese Eigenschaften prädestinieren EP zur Verwendung als Klebstoff, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenklebers, der Epoxydharz und Härter enthält. Als Gießharz findet EP breite Anwendung in Elektronikbauteilen, in Farben- und Lacken und in Präzisionsteilen der Feinmechanik, sowie in Strukturbauteilen der Luft- und Raumfahrt. Epoxydharze sind im flüssigen Zustand sehr gut verarbeitbar und eignen sich hervorragend als Beschichtungswerkstoffe. Ihre chemische Herstellung erfolgt durch Umsetzung der Prekursoren Bisphenol A und Epichlorhydrin zum Reaktionsprodukt Diglycidyletherbisphenol A (DGEBA). Die Reaktion generiert EP-Moleküle mit folgender Struktur:

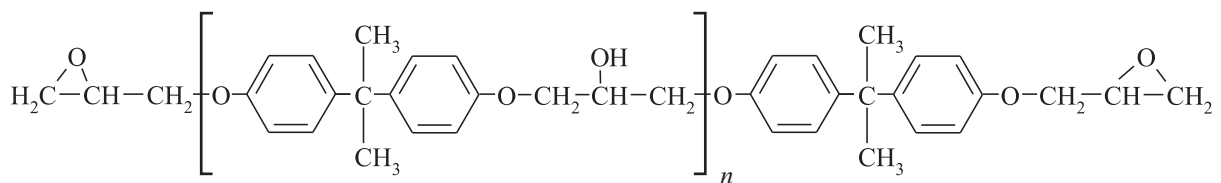


Bild 4.1: Prinzipielle Molekülstruktur von Epoxydharz (DGEBA, DER331)

Die beiden Epoxydgruppen (Oxiran-Ringe) befinden sich jeweils am Ende des Monomers. Das Molekül enthält auch eine Hydroxylgruppe (-OH), über die es an oxydkeramische Oberflächen mittels Wasserstoffbrücken anbinden kann. Epoxydgruppen befähigen die Harzmonomere, eine primäre Reaktion an den Zweifachbindungen einzugehen. Das Harz reagiert dann mit dem Härter in einer exothermen Polyadditionsreaktion, wobei sich der Oxiran-Ring unter Verschiebung eines Protons ( $H^+$ ) zum Sauerstoffatom der Epoxydgruppe öffnet. Das Härtermolekül knüpft an und es entsteht ein Knoten [37, 78]. Dabei bilden sich weitere OH-Gruppen, welche die Reaktion autokatalytisch fortsetzen. Durch die Bildung vieler Knoten entsteht im aushärtenden Material ein dreidimensionales molekulares Netzwerk, und dies schafft einen polymeren Festkörper mit hoher mechanischer Festigkeit und Steifigkeit sowie thermischer und chemischer Beständigkeit. Als Härter wurde in dieser Arbeit ein zykoaliphatisches Polyamin (HY 2954, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan) (Fa. Huntsman) verwendet.

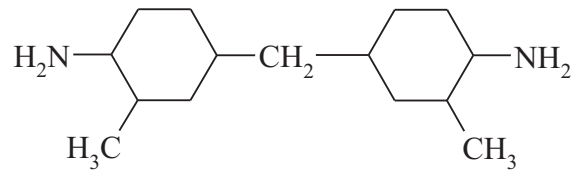


Bild 4.2: Molekülstruktur des Härter (HY 2954, Huntsman) [37, 79].

Der molekulare Aufbau des Härter ist in Bild4.2 ersichtlich. Das Molekül ist mit zwei Amingruppen ( $\text{NH}_2$ ) ausgestattet, welche Protonen für die Reaktion liefern. Jedes Amin kann mit einer Epoxydgruppe reagieren und einen Knotenpunkt des Netzwerkes bilden; pro Härtermolekül entstehen also maximal zwei Knotenpunkte. Ausgewählte Eigenschaften des flüssigen Harzes und des Härter sind in Tab.4.1 aufgelistet.

Eigenschaft	Epoxydharz	Härter	Literatur
Molekulargewicht [ $g/mol$ ]	370-380	k.a.	[52, 80]
n	0,15	-	[80]
Epoxydäquivalent [ $g/eq$ ]	182-192	-	[80]
Aminzahl [ $g/eq$ ]	-	59,5	[79]
Dichte [ $g/cm^3$ ]	1,16	0,945	[79, 80]
Viskosität bei 25°C [ $Pa \cdot s$ ]	11-14	0,07-0,12	[79, 80]
Stöchiometr. Harz/Härter-Verhältnis	100 : 31,89		[80]
Wassergehalt [ $ppm$ ]	700 (max)	k.a.	[80]
Oberflächenspannung flüssig, fest [ $mJ/m^2$ ]	35-40	k.a.	[81]
CAS-Nr.	25085-99-8(25068-38-6)	6864-37-5	[79, 80]

Tabelle 4.1: Eigenschaften von Epoxydharz und Härter

#### 4.1.2 Partikel

Alle verwendeten pulverförmigen Nanopartikel ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wurden durch Flammenhydrolyse (Pyrolyse) aus der Gasphase bei Normaldruck industriell hergestellt. Anziehungskräfte zwischen den Primärpartikeln (s. Kap.2.1) verursachen die Bildung von Aggregaten, in denen Primärpartikel über Sinterhalse chemisch aneinander gebunden sind [14, 82]. Kleine Aggregate und Primärpartikel lagern sich im Folgenden zu Agglomeraten mit Größen von einigen Mikrometern und darüber zusammen. In Agglomeraten sind die Wechselwirkungskräfte gering. Charakteristisch für den Herstellungsprozess ist die Bildung fraktaler geometrischer Strukturen aus den Primärpartikeln [82]. Die Teilchen liegen somit nicht als kugelförmige Partikel vor. Die festen Sinteraggregate lassen sich mit herkömmlichen, mechanischen Dispergiertechniken nicht auflösen. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind die nahezu sphärischen Primärpartikel, gemäß den An-



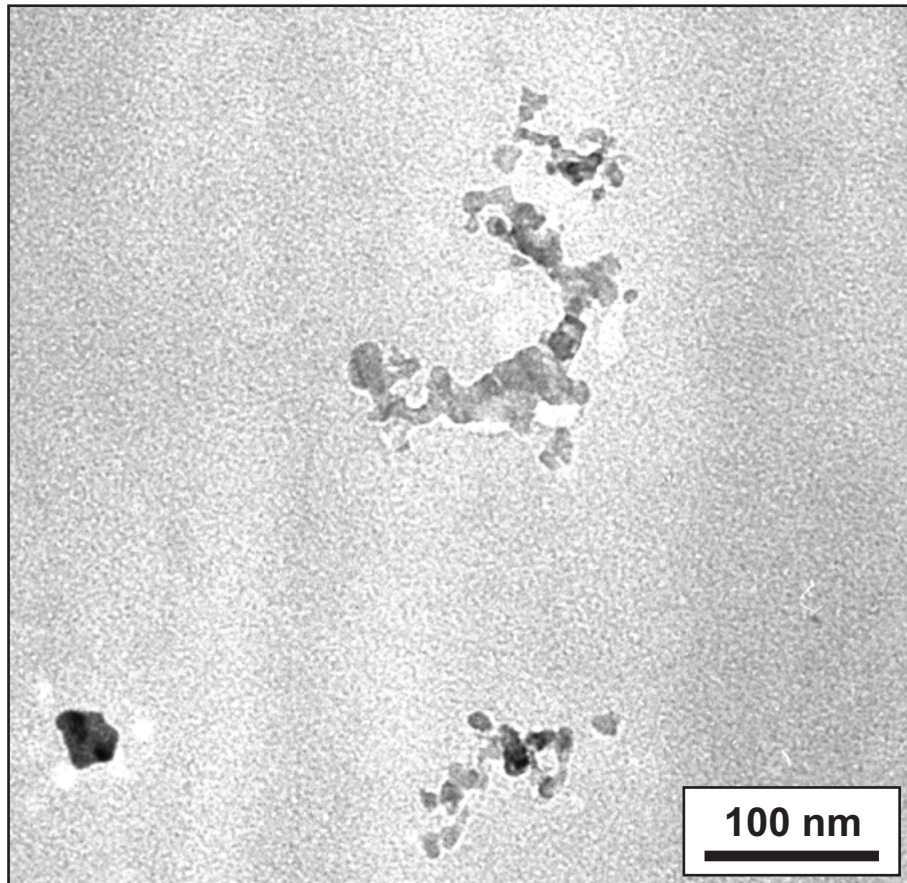


Bild 4.3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide AluC, Degussa) in Epoxydharz (TEM). Die Primärpartikel (13nm) sintern während der Pyrolyse teilweise zu Aggregaten mit geometrisch fraktaler Strukturen.

gaben des Herstellers, etwa 13nm klein. Dies konnte anhand von TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Bild 4.3). Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist der technisch wichtigste oxidkeramische Werkstoff [83].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik zeichnet sich durch hohe Festigkeit sowohl im Hochtemperaturbereich, als auch bei niedrigen Temperaturen aus. Sie besitzt eine hohe Zähigkeit und Härte. Nach Diamant (Kohlenstoff) ist Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) das härteste natürlich vorkommende Material. Außerdem besitzt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen hohen Verschleißwiderstand, hohe Korrosionsbeständigkeit, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und ein hervorragendes elektrisches Isolationsvermögen. Aufgrund dieser vielseitigen Eigenschaften und dem guten Preis-Leistungs-Verhältnis wird der Werkstoff in sehr vielen Anwendungen eingesetzt, z.B. in der Elektrotechnik, im Maschinen- und Anlagenbau, in der Chemie- und Verfahrenstechnik, der Medizintechnik und in der Hochtemperaturtechnik. Nanoskaliges Aluminiumoxid bietet ein gutes Eigenschaftspotenzial. Eine Modifikation von Polymeren mit nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  lässt eine Verbesserung der mechanischen Leistungsfähigkeit des Kunststoffes erwarten.

Titandioxid findet sich ebenfalls in vielen Produkten und Anwendungen. Titandioxid ist heute mit Abstand das wichtigste weiße Pigment [84]. Die weltweite Produktionsmenge

Eigenschaft	Material		Lit.
	Titandioxid (Anatas)	Aluminiumoxid	
Bezeichnung	Titandioxid (Anatas)	Aluminiumoxid	
Chemische Formel	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Elastizitätsmodul [GPa]	244	375	[85]
Querkontraktionszahl [1]	0,28	0,27	[86]
Bruchzähigkeit [MPa · √m]	3,2	4,9-5,5	[83]
Härte nach Mohs	5 - 6,5	9 (Saphir)	[85]
Mikrohärte [GPa]	6 (Last≈1N)	k.a.	[85]
Kristallsystem	Tetragonal	Hex.-Rhombodr.	[85]
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4	2,9	[87–90]
Lin. Therm. Ausdehnungskoeff. [ $\cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ ]	8,19	8	[85]
Wärmekapazität bei 20°C [J/g · K]	18,2	0,9	[85]
Therm. Leitfähigkeit bei 100°C [W/(mK)]	6,5	30	[85]
Brechungsindex	2,5 (Anatas)	1,66	[11, 85]
Bandlücke [eV]	3,2	7-8	[91]
Hamakerkonstante [ $\cdot 10^{-21} J$ ] <sup>1</sup>	173 (Vakuum) <sup>2</sup>	140 (Vakuum)	[14]
Oberflächenspannung [mJ/m <sup>2</sup> ]	700	70	[14, 92]
Isoelektrischer pH-Wert	6,0	9,0	[14]
Abstand zwischen Partikeln a <sub>0</sub> [nm]	0,165	0,165	[14]
Koordinationszahl (im Pulver) N <sub>k</sub>	2	2	[14]

<sup>1</sup>Full spectral method, Tabor- Winterton Approximation [92], <sup>2</sup>Maximaler Wert für Rutil im Vakuum

Tabelle 4.2: Mechanische und physikalische Eigenschaften von Nanopartikeln

beträgt etwa 4 Millionen Tonnen [85]. Es wird nach dem Sulfat- oder Chloridverfahren hergestellt [84]. TiO<sub>2</sub> existiert in zwei Formen: Rutil und Anatas. Als Weiß-Pigment ist es wegen seines hohen Brechungsindex geschätzt. In reiner Form dient es aufgrund seiner Ungiftigkeit als Additiv in Nahrungs- und Arzneimitteln, sowie Kosmetikprodukten (Lippenstifte, Cremes, Zahnpaste). TiO<sub>2</sub> wirkt als Photokatalysator und entfaltet in Verbindung mit UV-Licht antibakterielle Eigenschaften zur Desinfektion oder zur Aufbereitung von Schmutzwasser. Mit TiO<sub>2</sub> lassen sich selbstreinigende Oberflächen erzeugen. Als Schutzschicht aufgebracht, konserviert es antike Marmorstatuen.

Auf pulverförmigem TiO<sub>2</sub> (und auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) finden sich vielerlei organische und anorganische Gruppen, welche die Wechselwirkungen des Materials mit der Umgebung beeinflussen. TiO<sub>2</sub>-Pigmente, deren Oberfläche nicht anorganisch behandelt ist, haben ca. 8 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> [11]. Zusammen mit Hydroperoxiden reagiert TiO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zur gelbfarbenen Struktureinheit -TiOOH [11]. Diese Gelbverfärbung

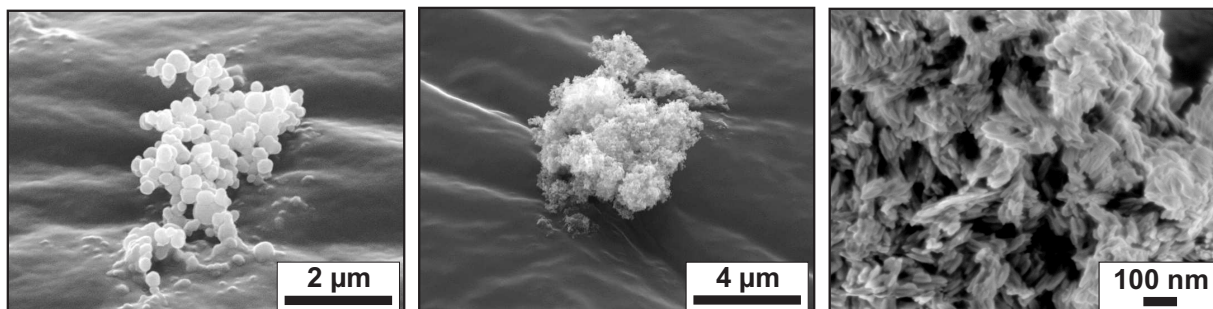


Bild 4.4: REM-Aufnahmen von Nanopartikelpulvern. Links:  $\text{TiO}_2$  (300 nm), Mitte:  $\text{TiO}_2$  21 (nm) (bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Rechts:  $\text{TiO}_2$  (20 nm).

Material	Bezeichnung	Durchmesser Primärteilchen [nm]	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Oberflächenbehandlung	Hersteller
$\text{TiO}_2$	2310	300, sphärisch	18	Al, Si, Zr, C	Kronos
$\text{TiO}_2$	P25	21, sphärisch	46	-	Degussa
$\text{TiO}_2$	Hombitec RM 130 F	20, nadelig	$\approx 50-100$	Al, Stearinsäure	Sachtleben
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aeroxide AluC	13, sphärisch	100	Si, Fe, Ti, HCl	Degussa

Tabelle 4.3: Liste der Nanopartikel. Daten entsprechen Herstellerangaben.

lässt sich auch an Probekörpern aus EP/ $\text{TiO}_2$  nach längerer Lagerungszeit beobachten. Der Einfluss von Licht verstärkt den Effekt. Für diese Arbeit wurden verschiedene Typen  $\text{TiO}_2$  verwendet. Die Partikeltypen sind in Tabelle 4.3 dargestellt sind.

## 4.2 Rheologische Untersuchungen

Die Viskosität von flüssigen Harz/Nanopartikel-Mischungen ist ein wichtiger Parameter für die Verarbeitung von Harzen in der Praxis. Im Dispergierprozess beeinflusst sie maßgeblich die Höhe des Energieeintrags und der wirkenden Scherkräfte.

Dynamische Viskositätsmessungen wurden auf einem Rotationsviskosimeter (ARES, Rheometric Scientifics) mit parallelen Platten des Durchmessers 45 mm durchgeführt. Der beim Experiment als konstant eingestellte Abstand der Platten betrug 1,1 mm. Viskositätsmessungen der Mischungen (ohne Härter) deckten den Temperaturbereich von 25-80°C ab, bei einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dabei wurde gleichzeitig auch die Winkelgeschwindigkeit zwischen 1 und  $320 \text{ rad/s}$  variiert. Zusätzlich wurde in statischen Versuchen auch die Scherrate systematisch verändert.

### 4.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgröße und die Größenverteilung der Nanopartikel im Epoxydharz wurde nach dem Mischen bzw. Dispergieren mit einem Horiba LB-550 gemessen. Das Gerät bestimmt die Partikelgrößenverteilungen in einem Messbereich von  $1\text{ nm}$  bis  $6\text{ }\mu\text{m}$  und nutzt dazu die Brown'sche Bewegung der Teilchen und die Effekte der dynamischen Lichtstreuung bei Einstrahlung eines Lasers. Die Partikel führen im äußerlich ruhenden Medium eine Eigenbewegung durch. Diese Brown'sche Bewegung überträgt sich als schnelle Intensitätsfluktuation auf den Detektor des Messgerätes. Die gewünschte Information über die Partikelgrößenverteilung steckt in der Zeitabhängigkeit des detektierten Streulichtsignals. Aus dieser Fluktuationscharakteristik errechnet die Software des Messgerätes die Diffusionskonstante  $D_D$  der Teilchen im Medium mittels Fourier-Transformation und anschließend den hydrodynamischen Durchmesser  $d_p$  der Partikel, welcher sich invers proportional zu  $D_D$  verhält. Die Basis der Berechnung liefert die Gleichung von Stokes und Einstein,

$$D_D = \frac{kT}{3\pi\eta d_p} \quad (4.1)$$

In diese Formel gehende die Viskosität  $\eta$  des Mediums und die Temperatur  $T$  ein, welche das Gerät automatisch bestimmt. Die optischen Eigenschaften des Mediums und der Partikel wirken sich auf die Fluktuationscharakteristik aus und müssen bekannt sein. Für  $\text{TiO}_2$  wurde ein Brechungsindex von  $n = 2,55$  (Anatas) verwendet; eine Änderung auf  $n = 2,9$  (Rutil) ergab sehr geringe Abweichungen der Partikeldurchmesser (1-2 nm), was im Falle der untersuchten Nanoverbundwerkstoffe vernachlässigbar ist. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde ein Brechungsindex von  $n = 1,66$  angenommen.

Lösungsmittel	Brechungsindex	Eignung	Anmerkung
Azeton	1,359	—	Flockulation
Ethylenglykol	1,429	+	Langwierige Harzlösung
DMF	1,3	+++	Giftig
Azeton/Ethylenglykol (50:50)	1,4	++	Gut geeignet
Azeton/DMF (50:50)	1,359	+++	Giftig

Tabelle 4.4: Lösungsmittel zur Freilegung der Teilchen im Harzgemisch und Messung der Partikelgrößenverteilung. Bewertung aufgrund von Erfahrungswerten.

Die Partikelgrößenmessung erfordert die Lösung einer geringen Probenmenge (ca. 0,1g flüssiges Harz/Partikelgemisch) in einem geeigneten Lösungsmittel, sodass die Partikel in der Lösung frei liegen. Die Partikel sollten nicht flockulieren oder re-agglomerieren. Als Lösungsmittel wurden Dimethylformamid (DMF), Azeton, Ethylenglykol und deren

Mischungen verwendet und deren Eignung bewertet (Tab.4.4). Der Lösungsprozess des Harzes und die Freilegung der einzelnen Teilchen ist essentiell für den Messerfolg.

## 4.4 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften

Die tribologischen Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen wurden im Stift-Ring-Versuch (Block-on-Ring) untersucht. Er liefert Informationen über das Verhalten von Nanoverbundwerkstoffen unter Gleitverschleißbedingungen. Eine feststehende, stiftartige Probe ( $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ ) wurde mit konstanter Flächenpressung von 1 MPa auf einen geschliffenen Stahlring (100Cr6,  $a = 60 \text{ mm}$ ,  $R_a = 0,3$ ) gedrückt, der mit einer Geschwindigkeit von  $v = 1 \text{ m/s}$  rotiert. Ein Gewicht mit definierter Masse erzeugt den gewünschten Anpressdruck bzw. die Normalkraft  $F_N$  über einen Hebelarm. Die Gesamtlaufzeit eines Versuchs beträgt 20 Stunden pro Probe. Aus statistischen Gründen wurden mindestens vier Proben jeden Materials geprüft. Ein kurzes Anschleifen der Stifte gegen einen mit Diamantschleifpapier bespannten Gegenkörper ließ die Proben bereits die Form der gekrümmten Oberfläche des Stahlringes annehmen. Dadurch verkürzte sich die Einlaufphase und das Material stand mit dem Gegenkörper von Beginn des Experimentes an in vollflächigem Kontakt. Das Anschleifen erforderte jedoch eine gründliche Reinigung der Stiftoberfläche im Ultraschallbad, um Schleifpartikel zu beseitigen. Entsprechend wurden auch die Stahlringe mit Azeton gereinigt und störende Öl- oder Schmutzrückstände entfernt. Die verschleißbedingte Gewichtsabnahme  $\Delta m$  der Proben wurde durch einen Vergleich der Probenmassen vor und nach dem Experiment mittels einer Präzisionswaage gemessen. Daraus ließ sich die spezifische Verschleißrate  $w_s$  über folgende Beziehung berechnen:

$$w_s = \frac{\Delta m}{\rho F_N s} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot v \cdot t \cdot F_N} \quad \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad (4.2)$$

Es bedeuten:  $\Delta m$  der Gewichtsunterschied der Probe vor und nach dem Versuch,  $\rho$  die Dichte,  $F_N$  die Normalkraft,  $s$  der Gleitweg,  $v$  die Rotationsgeschwindigkeit des Stahlringes und  $t$  die Zeitdauer des Versuches.

## 4.5 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

### 4.5.1 Biegeeigenschaften

Statisch mechanische Eigenschaften können bei spröden Materialien im Biegeversuch unter Biegebelastung bestimmt werden. Biegeversuche erfolgten auf einer Universalprüfmaschine (Zwick-1445) in 3-Punkt-Biegekonfiguration gemäß der Norm EN ISO 178. Dazu standen rechteckförmige, allseitig geschliffene Probekörper mit den Abmessungen  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  zur Verfügung. Die Prüfgeschwindigkeit betrug  $2 \text{ mm/min}$

bei Raumtemperatur. Die Stützweite wurde gemäß der Norm ( $L_s = 16 \cdot h$ ) auf 64 mm festgelegt; so ist davon auszugehen, dass der Einfluss der Scherkomponente auf die gemessenen Biegekennwerte vernachlässigbar gering bleibt. Zur Messung der Biegekraft wurde eine Kraftmessdose für den Bereich bis 10 kN verwendet. Die Wegmessung erfolgte über die Traverse, was für vergleichende Messungen im Rahmen von Probenserien ausreicht. Aus dem Versuch ergaben sich Biegemoduln, Biegefestigkeiten, die Dehnung bei maximaler Spannung, sowie die Bruchdehnung von Nanokompositen. Letztere ist in dieser Arbeit nicht dokumentiert, da das Rutschen der Probe an den Auflagern oftmals zu übergroßen Dehnungen führte.

#### 4.5.2 Statische Bruchzähigkeit

Zur Quantifizierung der Bruchzähigkeit von Epoxydharzen werden in der Praxis die Normen und Prüfprotokolle ESIS P2-92 [17], ASTM E399-90 [18] und ASTM D5045-99 [19] für linear elastische Bruchmechanik herangezogen. Die Bruchzähigkeit von Epoxydharz und Nanoverbundwerkstoffen bestimmt man mittels CT-Probekörpern der Dicke  $B = 4 \text{ mm}$  (Bild 4.5). In die CT-Proben wurde mit einer Rasierklinge ein scharfer Riss durch gefühlvolles Klopfen (Tapping) eingebracht. Die Anfangsriszlänge  $a_0$  lag zwischen 13,5 und 16,5 mm, sodass die Bedingung  $0,45W < a_0 < 0,55W$  erfüllt war. Die Anfangsriszlänge wurde nach dem Experiment an jeder Probe mit dem Lichtmikroskop bestimmt, und zwar durch Ausmessen des Abstandes zwischen dem Lastangriffspunkt und der initialen Riss-Stop-Linie. Letztere wurde über mindestens fünf Messpunkte gemittelt. (Bild 4.5) Der Messaufbau ist in Bild 4.6 dargestellt. Die Deformationsgeschwindigkeit bei Belastung der CT-Proben betrug 0,1 mm/min. Die Kraftmessung erfolgte mittels einer 1 kN-Messdose und die Wegmessung entlang der Lastlinie über einen induktiven Wegaufnehmer (LVDT). An der Stirnseite der Probe war ein Extensiometer (Sandner Sensor EXRC4<sup>+40</sup>) zur Messung der Rissöffnungsverschiebung (COD) befestigt. Die Temperatur lag bei 23°C. Ein Messrechner zeichnete die Messdaten (Kraft, Weg und COD) über die Software-Schnittstelle *LabView* auf. Damit bei CT-Prüfkörpern keine zusätzlichen Biegemomente auftreten, muss die Zugbeanspruchung genau in der Symmetrielinie wirken. Große Genauigkeit wurde daher beim Prüfaufbau eingehalten. Der gesamte Maschinenaufbau muss eine große Steifigkeit aufweisen.

**Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$**  ergibt sich bei Mode I- Belastung aus dem Kraftmaximum der Kraft-Deformations-Kurve. Für spröde Materialien zeigt sich im Diagramm zunächst ein linearer Anstieg im elastischen Bereich (Bild 4.7) (Seite 41). Ist die kritische, maximale Kraft  $F_1$  erreicht, so beginnt der scharfe Riss zu wachsen und die Kraft fällt schlagartig ab. Es folgt ein Riss-Stop bei  $F_2$  und ein weiterer Anstieg der Kraft. Die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  ergibt sich aus Gl. 2.6 durch Einsetzen von  $F_1$  und  $a_0$ . Nur scharfe Anrisse liefern

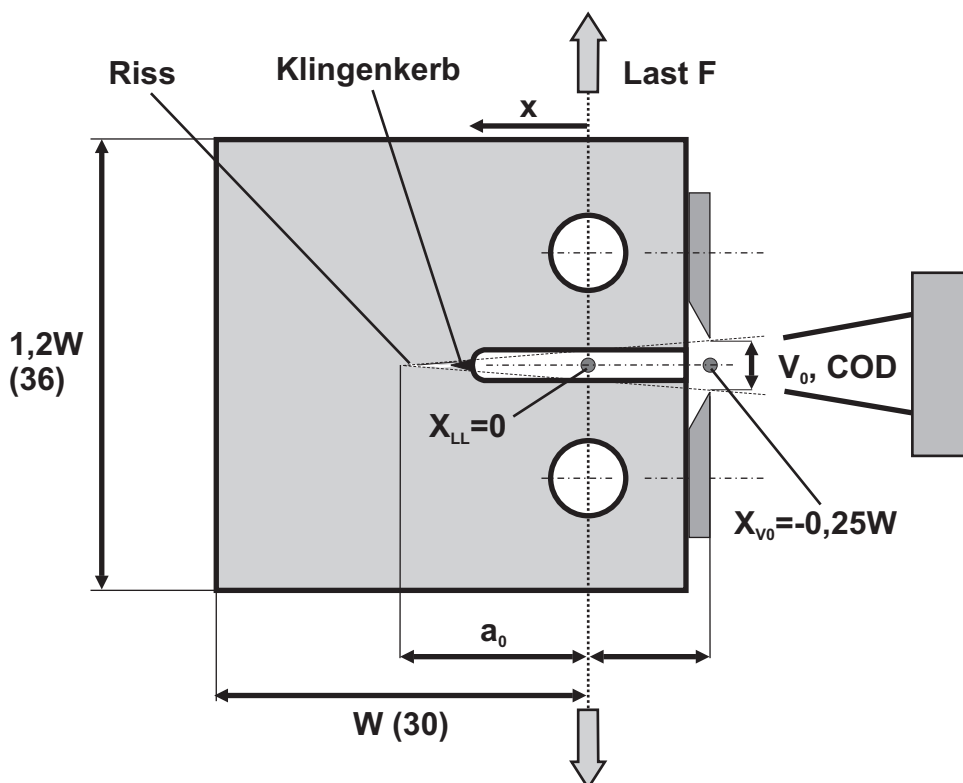


Bild 4.5: Dimensionen der CT-Prüfkörper für bruchmechanische Untersuchungen.

die kritischen Werte. Im Falle stumpfer Riss-Spitzen erreicht die Kraft relativ hohe Werte. Dann speichert das mechanische System Probekörper/Maschine so viel elastische Energie, dass bei einsetzendem Risswachstum die Probe schlagartig und vollständig zerreißt. Die Kraft geht dabei auf Null zurück. Die freigewordene Energie lässt sich leider nicht mehr mit einer definierten Bruchfläche korrelieren. Die resultierende Bruchzähigkeit  $K_c$  ist höher als  $K_{Ic}$  und daher nicht mehr repräsentativ für den kritischen Fall.

**Die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$**  wurde direkt aus der Kraft-Weg-Kurve des CT-Versuches bestimmt. Den Weg lieferte der LVDT in Form der Verschiebung des Kraftangriffspunktes. Der Betrag der kritischen Energiefreisetzungsrate im Moment des Rissfortschrittes ( $dW_a/da \approx 0$ ) ergibt sich aus Gl.2.14 (Seite 22) zu

$$G_{Ic} = \frac{\Delta U_{Riss}}{B \cdot \Delta a} \quad (4.3)$$

wobei  $\Delta a$  der Zuwachs an Risslänge und  $\Delta U_{Riss}$  die beim Risswachstum dissipierte Energie repräsentieren. Die Energie  $U_{Riss}$  für den initialen, stufenartigen Rissfortschritt ergibt sich aus der Fläche unter der Kraft-Deformations-Kurve [93] zwischen den Punkten ① und ② abzüglich der in Punkt ② noch gespeicherten elastischen Energie  $\Delta U_{elast}$ . Die gesamte Energie  $\Delta U_{tot}$  ist

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_{elast} + \Delta U_{Riss} \quad (4.4)$$



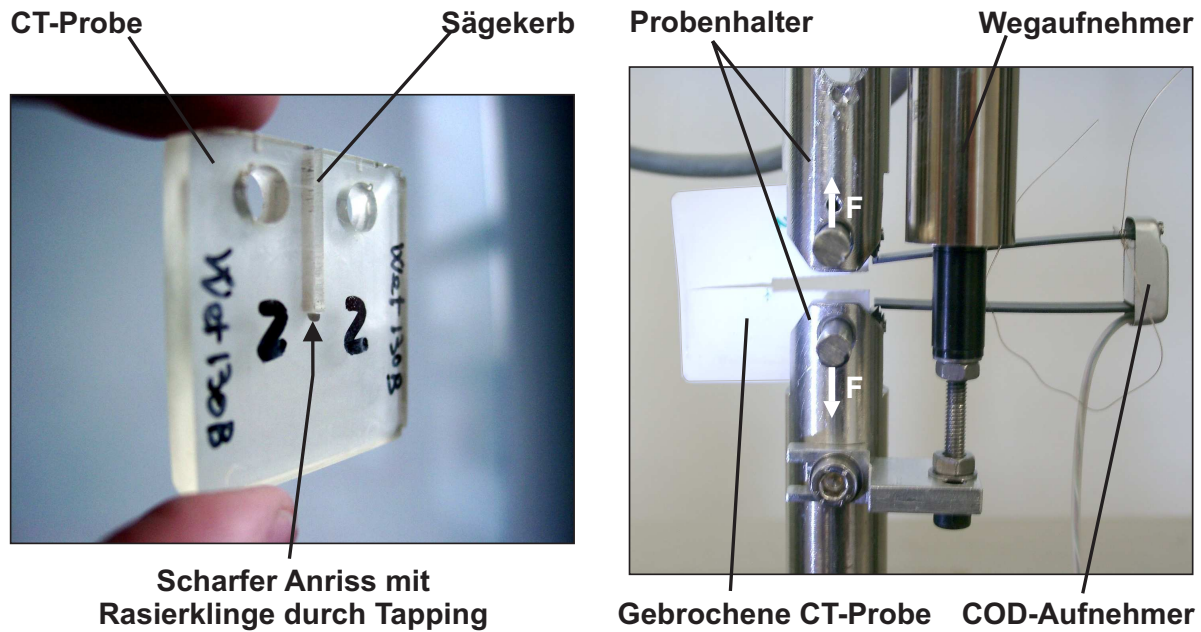


Bild 4.6: Links: CT-Probe mit scharfem Riss. Rechts: Prüfaufbau zur Messung der Bruchzähigkeit.

Mit der Gesamtenergie

$$\Delta U_{tot} = \int_{s_1}^{s_2} F ds = \frac{1}{2}(F_1 + F_2)(s_2 - s_1) \quad (4.5)$$

und mit der elastisch gespeicherten Energie

$$\Delta U_{elast} = \frac{1}{2}s_2 F_2 - \frac{1}{2}s_1 F_1 \quad (4.6)$$

ergibt sich die **dissipierte Energie** zu

$$\Delta U_{Riss} = \Delta U_{tot} - \Delta U_{elast} = \frac{1}{2}(s_2 F_1 - s_1 F_2) \quad \Rightarrow \Delta U_{Riss} \quad (4.7)$$

Die Berechnung von  $G_{Ic}$  nach Gl.4.3 erfordert die Kenntnis des Risszuwachses  $\Delta a$ , also der Differenz der Risslängen bei Einsetzen des Risswachstums in Punkt ① und bei Rissstop in ②. Die **Risslängenbestimmung** erfolgte mit zwei Methoden redundant: (1) über direktes, optisches Vermessen auf der Bruchfläche mit dem Mikroskop und (2) durch Berechnung der sich mit der Risslänge ändernden Nachgiebigkeit der Probe. Die Nachgiebigkeit ist aus den Daten der Rissöffnungsverschiebung (COD bzw.  $V$ ) ableitbar. Rissöffnungsverschiebungen wurden mit einem Extensiomter an der Stirnseite der CT-Probe gemessen. Der Extensiomter ist über zwei Federn und Gegenschneiden in einer Entfernung von  $X_{V0} = -0,25W$  vom Lastangriffspunkt ( $X = 0$ ) an der CT-Probe befestigt (s. Bild 4.5 bzw. Bild 4.6). Der Abstand der Gegenschneiden wurde mittels Endmaß auf 6 mm eingestellt, ausgerichtet und fixiert. Der maximale Messweg



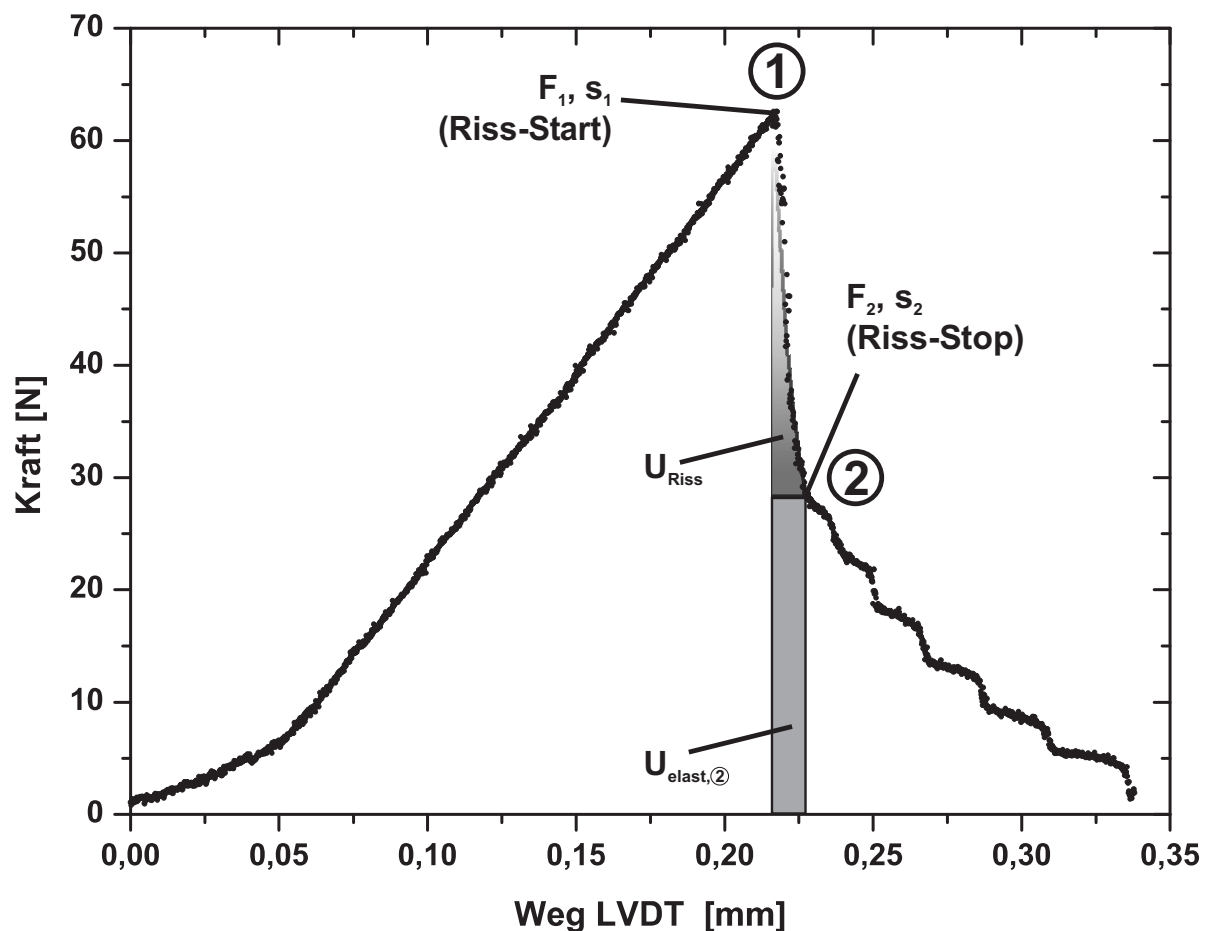


Bild 4.7: Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsgeschwindigkeit  $G_{Ic}$  und der Risslänge  $a$

des Aufnehmers beträgt  $\pm 2 \text{ mm}$  bei einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$ . COD-Messwerte liefern typische Kraft-COD-Kurven wie in Bild 6.8 dargestellt. Mit der Rissöffnungsverschiebung  $V_0$  und der Kraft lässt sich die kraftnormierte Nachgiebigkeit  $C_{N,V_0}$  (Compliance) der Probe am Ort  $X_{V_0}$  errechnen [94]:

$$C_{N,V_0} = \frac{BEV_0}{F} \quad (4.8)$$

Neben der Probendicke  $B$  geht in diese Gleichung auch der elastische Modul  $E$  des Materials ein, welcher über DMA-Zugversuche (0,1 HZ) bestimmt wurde. Zwischen der (normierten) Risslänge  $\alpha = a/W$  und der Nachgiebigkeit besteht ein Zusammenhang, der den **Risslängenzuwachs**  $\Delta a$  liefert [94]:

$$\alpha = \frac{a}{W} = c_0 + c_1 U_x + c_2 (U_x)^2 + c_3 (U_x)^3 + c_4 (U_x)^4 + c_5 (U_x)^5 \quad \Rightarrow \Delta a \quad (4.9)$$

$$U_x = \frac{1}{\sqrt{C_{N,V_0} + 1}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{BEV_0}{F}\right) + 1}} \quad (4.10)$$

wobei  $c_0$  bis  $c_5$  Regressionskoeffizienten sind. Die Funktion  $U_x = f(C_N)$  repräsentiert

einen empirisch optimalen Fit der Nachgiebigkeiten im Bereich  $0,2 \leq a/W \leq 0,975$  (Genauigkeit:  $\pm 0,0005$ ) [94, 95]. Die Koeffizienten der Polynomgleichung für den Messort  $X/W = -0,25$  sind der Tabelle 4.5 zu entnehmen. Befestigt man den COD-Aufnehmer direkt in der Lastlinie, so sind andere Koeffizienten für die Rechnung zu verwenden.

Messort $X/W$	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
0 (Lastlinie $X_{VLL}$ )	1,0002	-4,0632	11,242	-106,04	463,33	-650,68
-0,25 (Stirnfläche $X_{V0}$ )	1,0010	-4,6695	18,460	-236,82	1214,9	-2143,6

Tabelle 4.5: Koeffizienten zur Berechnung der normierten Risslänge  $a/W$  (Gl.4.9)

Aus Gl.4.9 lässt sich nun die Risslänge  $a$  für eine beliebige Rissöffnungsverschiebung  $V_0$  bestimmen, da  $W$  ( $\approx 30mm$ ) bekannt und für die jeweilige Probe konstant ist. Die normierte Risslänge  $a/W$  liefert die **Lage der Rotationsachse**  $X_0/W$  der beiden Probenarme. Die Rotationsachse liegt vor der Risspitze und fällt am Probenende mit ihr zusammen. Für CT-Probekörper gilt [94]:

$$\frac{X_0}{W} = g_0 + g_1 \left( \frac{a}{W} \right) + g_2 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + g_3 \left( \frac{a}{W} \right)^3 + g_4 \left( \frac{a}{W} \right)^4 + g_5 \left( \frac{a}{W} \right)^5 \quad (4.11)$$

mit den Koeffizienten  $g_0$  bis  $g_5$  aus Tab.4.6:

$g_0$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$g_5$
-0,0995314	3,02437	- 7,95768	13,546	- 10,6274	3,1133

Tabelle 4.6: Koeffizienten zur Berechnung der Rotationsachse  $X_0/W$  (Gl.4.11)

Mit der Lage der Rotationsachse  $X_0/W$  sind die Nachgiebigkeiten und Verschiebungen an einer beliebigen Stelle in der Entfernung  $X$  vom Messort des COD-Aufnehmers bestimmbar [94]:

$$C_{N,X} = \frac{BEV_X}{F} = \frac{\frac{X_0}{W} - \frac{X}{W}}{\frac{X_0}{W} + 0,25} \left( \frac{BEV_0}{F} \right) \quad (4.12)$$

Beispielsweise ergeben sich die Verschiebungen  $V_{LL}$  an der Lastlinie ( $X/W = 0$ ) aus der dortigen Nachgiebigkeit

$$\frac{BEV_{LL}}{F} = \frac{\frac{X_0}{W} + 0}{\frac{X_0}{W} + 0,25} \left( \frac{BEV_0}{F} \right) \quad (4.13)$$

und die Verschiebungen  $V_{a0}$  an der initialen Riss-Spitze ( $X/W = a_0/W$ ) aus

$$\frac{BEV_{a0}}{F} = \frac{BE \cdot CTOD}{F} = \frac{\frac{X_0}{W} - \frac{a_0}{W}}{\frac{X_0}{W} + 0,25} \left( \frac{BEV_0}{F} \right) \Rightarrow \text{CTOD} \quad (4.14)$$

Bei einsetzendem Risswachstum sind die Verschiebungen  $V_{a0}$  an der Riss-Spitze identisch mit der **kritischen Rissöffnungsverschiebung CTOD**, die ein Maß für die Bruchzähigkeit eines Werkstoffes ist. Für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde CTOD aus Gl.4.14 bestimmt.

### 4.5.3 Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung

Zur Messung des Widerstands gegen die Ausbreitung von Ermüdungsrissen in Nanoverbundwerkstoffen wurden rissbehaftete Proben belastet. Zunächst erfolgte eine statische Belastung (Mittelspannung  $\sigma_M$ ), welcher anschließend eine zyklische, sinusförmige Zug-Wechselspannung der Amplitude  $\pm\sigma_A$  bei der Frequenz von 5 Hz überlagert wurde. Die Proben waren dadurch im Zugschwellbereich beansprucht. Die Versuche zur Ermüdungsrissausbreitung (FCP) wurden an Compact-Tension (CT-) Zugprobekörpern mit einer servohydraulischen Prüfmachine (Hydropuls PSA, Serie 56) der Firma Schenck durchgeführt. Die Versuche erfolgten kraftgeregelt. Die Maximalkraft wurde gemäß  $\Delta K \approx K_{Ic}/2$  abgeschätzt und entspricht etwa der Hälfte der Maximalkraft aus dem statischen Versuch. Die Maximalkraft lag bei 30 bis 40 N. Das Spannungsverhältnis  $R_\sigma$  aus unterer und oberer Spannung ist definiert als

$$R_\sigma = \frac{\sigma_u}{\sigma_o} = \frac{F_{min}}{F_{max}} \quad (4.15)$$

Es wurde auf den Wert  $R_\sigma = 0,2$  festgelegt. Zu Beginn der Prüfung wurde die Last von der Maschine innerhalb von 300 Lastspielen auf den Sollwert gesteigert. Dies erfolgte bei einer Frequenz von 1 Hz, um die Probenbelastung in dieser Phase so gering wie möglich zu halten. Die Prüfparameter folgen den Empfehlungen des technischen Komitees der ESIS. Der Einfluss der Prüffrequenz auf  $\Delta K$  ist gering, wie Untersuchungen von Sautereau [58] an zähmodifiziertem EP gezeigt haben. Die Untersuchungen an Nanoverbundwerkstoffen wurden daher nur bei einer einzigen Frequenz durchgeführt. Gering ist auch der Einfluss des Spannungsverhältnisses  $R_\sigma$  für den Bereich von 0 bis 0,29. Die Risslänge  $a$  wurde mit Hilfe der Rissöffnungsverschiebung über die Nachgiebigkeit (Compliance) der Probe und die Gleichungen 4.8, 4.9, 4.10 bestimmt, wiederum unter Verwendung des COD-Aufnehmers, wie im statischen Versuch. Der Spannungsintensitätsfaktor  $\Delta K$  berechnet sich wie folgt :

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B\sqrt{W}} \cdot f(a/W) \quad (4.16)$$

mit  $a/W$  analog Gl.4.9. Die doppeltlogarithmische Darstellung der Rissgeschwindigkeit  $da/dN$  als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  generiert ein Paris-Diagramm wie in Bild 4.8 dargestellt, das drei charakteristische Bereiche (I-III) aufweist. Bei niedrigen  $\Delta K$ -Werten erfolgt noch kein Risswachstum (I). Nach Überschreiten eines Initiierungswertes  $\Delta K_i$  steigt die Rissgeschwindigkeit an und erreicht eine Zone

stabilen Risswachstums (II). Dieser Bereich wird durch das Gesetz von Paris-Erdogan Gl.4.17 beschrieben [96, 97]:

$$\frac{da}{dN} = A \cdot (\Delta K)^m \quad (4.17)$$

Der Wert des Paris-Koeffizient  $m$  repräsentiert die Steigung der Geraden mit der Gleichung  $\log da/dN = m \cdot \log \Delta K + \log A$ , welche die Messdaten mittelt. Die Steigung charakterisiert u.a. den Widerstand des Materials gegen Ermüdungsrissausbreitung. Er ist umso höher, je flacher die Gerade verläuft. Nähert sich  $\Delta K$  einem kritischen Wert  $\Delta K_{krit}$  (III), dann nimmt die Rissgeschwindigkeit überproportional zu. Die Probe versagt während weniger Lastzyklen bei instabiler Rissausbreitung.

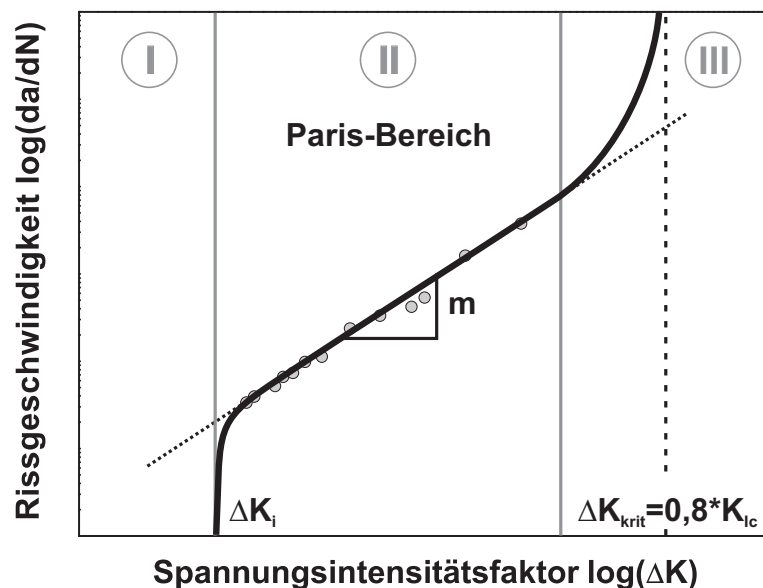


Bild 4.8: Schematische Darstellung der Ermüdungsrissausbreitung nach Paris.

Der kritische Wert  $\Delta K_{krit}$  steht über das Spannungsverhältnis  $R_\sigma$  im Zusammenhang mit der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  aus dem statischen Versuch gemäß

$$\Delta K_{krit} = K_{Ic}(1 - R_\sigma). \quad (4.18)$$

Dieser Wert ist als Asymptote in Bild 4.8 (Bereich III) eingezeichnet und beträgt bei  $R_\sigma = 0,2$  etwa  $0,8 \cdot K_{Ic}$  für die untersuchten Nanoverbundwerkstoffe.

## 4.6 Schlagzähigkeit

Die Schlagzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen wurde nach Charpy bestimmt (DIN ISO 179/1 eU). Ein Schlagpendel (Ceast 6545) durchschlug rechteckige, ungekerbte Probekörper ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) mit einer Geschwindigkeit von  $2,91 \text{ m/s}$  und einer Energie von  $4 \text{ Joule}$ . Die Stützweite der Auflager betrug  $62 \text{ mm}$ . Die von der Probe absorbierte Energie wurde von dem Gerät direkt angezeigt. Reibungsverluste betragen ca.  $0,03 \text{ J}$ .

## 4.7 Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA)

In Epoxydharz eingelagerte Partikel verändern das viskoelastische Verhalten des Kunststoffes. Die resultierenden Effekte stehen im engen Zusammenhang mit der Kompatibilität der Komponenten, der Ausbildung von Phasen und Interphasen, und besonders mit den Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Partikeln und Polymer [51, 98]. In Abhängigkeit der Temperatur verändert sich die molekulare Beweglichkeit von Polymerketten. Hinweise darauf ergeben sich aus Verschiebungen der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) sowie aus Änderungen des komplexen Elastizitätsmoduls und der mechanischen Dämpfung. Mit der Methode der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA) sind diese Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur und der Belastungsfrequenz präzise messbar.

DMTA-Untersuchungen wurden mit einer Gabo Qualimeter Eplexor 150 N Prüfmaschine im Zugversuch durchgeführt. Dazu lagen rechteckförmige Proben ( $50 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) vor. Die Temperatur variierte im Bereich von  $-100$  bis  $230^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Die Frequenz lag konstant bei  $10 \text{ Hz}$ . Eine statische Kraft von  $20 \text{ N}$ , sowie eine überlagerte, sinusförmige dynamische Kraftamplitude von  $10 \text{ N}$  belasteten die Probe. Die Einspannlänge war zu Versuchsbeginn für alle Proben  $40 \text{ mm}$ .

Aus den Messungen ergaben sich Speicher- ( $E''$ ) und Verlustmoduln ( $E'$ ), der komplexe E-Modul ( $E^*$ ), die mechanische Dämpfung  $\tan \delta$  und die Temperaturen der verschiedenen Relaxationen (z.B.  $T_g, T_\beta$ ).

Weiterhin wurden die Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt, in einem Bereich von  $0,1$  bis  $100 \text{ Hz}$ . Dabei betrug die Temperatur konstant  $20^\circ\text{C}$ . Bei einer Frequenz von  $0,1 \text{ Hz}$  ergaben sich Moduln, die dem „quasistatischen“ Modul nahe kommen. Diese Daten flossen in eine Modellierung des Young'schen Moduls ein (s. Kap.6.12). Der Modul bei einer Frequenz von  $5 \text{ Hz}$  wurde hingegen zur Berechnungen des Widerstandes gegen dynamische Rissausbreitung benötigt.

## 4.8 Mikromechanische Eigenschaften durch Nanoindentation

Die mechanischen Eigenschaften in sehr kleinen Werkstoffbereichen können wesentlich von den makroskopischen Eigenschaften abweichen. Nanoindentation ist eine experimentelle Technik zur Messung mechanischer Materialkenngrößen (Härte, E-Modul) im mikro- und nanoskaligen Bereich. Ein konischer Prüfkörper dringt mit vorgegebener kontrollierter Kraft in die Probe ein, um deren Deformation zu bestimmen. Das verwendete Gerät, ein Hysitron Triboskop, erstellt in Verbindung mit einem

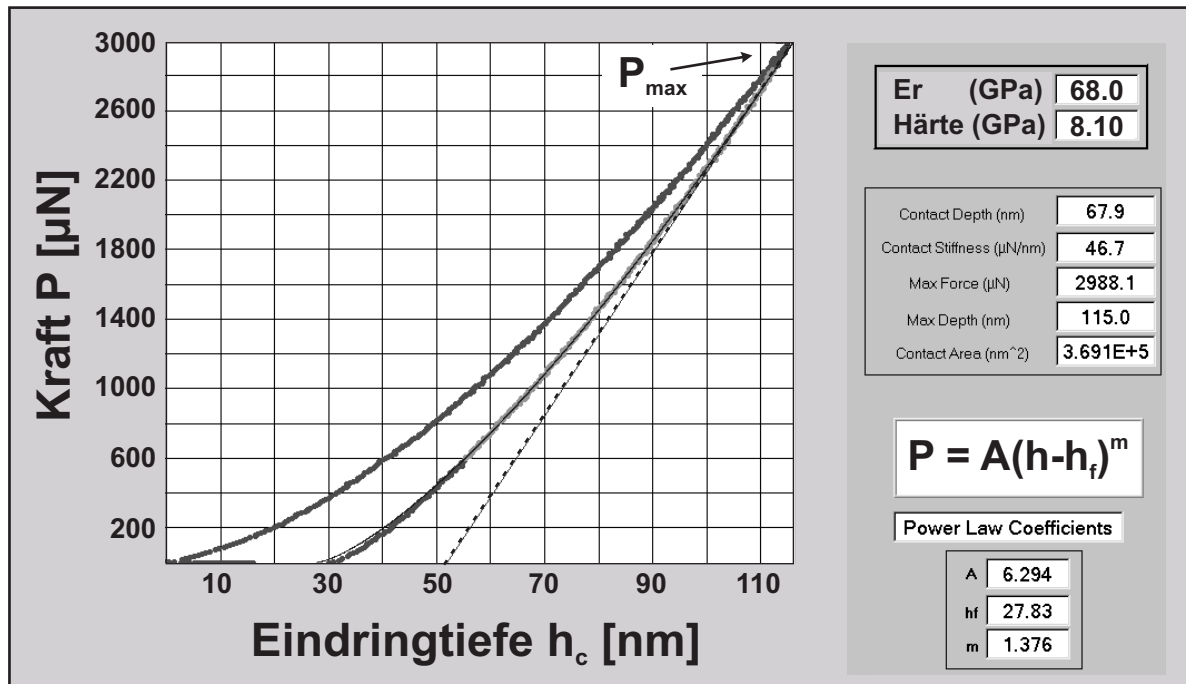


Bild 4.9: Kalibrierung des Nanoindenters anhand einer Referenzprobe aus Quarz.

Rasterkraftmikroskop sehr präzise Nanoindrücke. Durch Piezoaktork lässt sich der Indenter auf  $100\text{ nm}$  genau positionieren. Die Kraftmessung ermöglicht ein kapazitiver 3-Platten-Kraft/Eindringtiefe-Aufnehmer. In der Praxis setzt man Serien von Eindrücken in Abständen von etwa  $3\text{ }\mu\text{m}$  in EP, sodass sich die Eindruckbereiche nicht gegenseitig beeinflussen. Direkt im Anschluss lassen sich hochauflösende Topographie-Bilder der eingedrückten Stelle mit dem AFM aufzeichnen.

Vor Beginn der Indentationen in Nanoverbundwerkstoffe erfolgte die Kalibrierung des Gerätes. Insbesondere wurde eine Flächenfunktion  $A = F(h_c)$  in Abhängigkeit der Eindringtiefe der Diamantspitze berechnet. Daraus ließ sich dann die genaue Kontaktfläche zwischen Diamant und Probe während des Eindringens bestimmen. Hierzu wurden bei unterschiedlichen Lasten mehrere Eindrücke in eine Referenzprobe mit bekanntem Eigenschaftsprofil (Quarz: Modul  $E_r = 69,6\text{ GPa}$  und Härte  $H = 9,6\text{ GPa}$ ) gesetzt. In den meisten Eindruckversuchen dieser Untersuchung betrug die maximal aufgebrachte Kraft  $500\text{ }\mu\text{N}$  bei einer Deformationsgeschwindigkeit von  $100\text{ }\mu\text{m/s}$ . Ausgewählte Proben wurden außerdem mit einer Deformationsgeschwindigkeit von  $1800\text{ }\mu\text{m/s}$  bis zu einer Kraft von  $9000\text{ }\mu\text{N}$  belastet.

Eine repräsentative Kraft-Weg-Kurve des resultierenden Kalibriereindrucks in Quarz ist in Bild 4.9 dargestellt. Bei Entlastung fällt die Kurve aufgrund der elastischen Entspannung der Probe linear ab. Die Software approximiert den Kurvenverlauf über eine Exponentialfunktion ( $P = A \cdot (h - h_f)^m$ ) 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 zu

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A \cdot h_c}} S \quad (4.19)$$

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

$$H = \frac{P_{max}}{A \cdot h_c} \quad (4.20)$$

Diese Größen wurden für die Nanoverbundwerkstoffe aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt und ausgewertet.

## 4.9 Brillouinstreuung zur Bestimmung elastischer Eigenschaften

Brillouinstreuung bezeichnet die inelastische Streuung von (Laser-)Licht an thermischen Dichtefluktuationen (Photon-Phonon-Streuung) in einem für den Laser transparenten Material. Bei Einstrahlung der Photonen des Lichtes einer definierten Frequenz  $\lambda$  kommt es zu inelastischen Stossprozessen zwischen Photonen und Phononen<sup>1</sup> und zur Energieübertragung<sup>2</sup> ( $p\hbar\omega$ ) unter Erzeugung oder Vernichtung von Phononen, wobei Energie- und Impulserhaltungssatz gelten [99]. Durch die Streuung erfährt das Laserlicht eine Frequenzverschiebung. Diese Verschiebung wird im Spektrograph detektiert und ist als zusätzliche, verschobene Linie zu erkennen, welche die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons repräsentiert.

Die Frequenzen der Phononen, als akustischen Schallwellen interpretiert und gemessen, liegen in der Größenordnung von einigen GHz mit Wellenlängen im Bereich einiger hundert Nanometer. Bei diesen hohen Frequenzen sind Moleküle und Teilchen im Werkstoff so geklemmt, dass die als Antwort auf die Anregung erwarteten Umlagerungsprozesse nur sehr langsam stattfinden. Das Material verhält sich quasistatisch [100]. Die in verschiedenen Raumrichtungen  $i$  (z.B. längs und quer) detektierten Schallfrequenzen  $f_i$  sind über die entsprechenden Schallgeschwindigkeiten ( $v_i = f_i \lambda$ ) und mit Hilfe der Materialdichte  $\rho$  direkt in hochfrequente Moduln umrechenbar:

$$c_{ii} = \rho \cdot v_{ii}^2 \quad (4.21)$$

Daraus ergeben sich dann beispielsweise die longitudinalen Moduln  $c_{11}$  (Young'scher Modul) und die transversalen Moduln  $c_{44}$  (Schubmodul).

<sup>1</sup>Phononen sind elementare Gitterschwingungen

<sup>2</sup> $p$  ist die Anzahl der erzeugten Phononen,  $\hbar = h/2\pi$  ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und  $\omega$  ist die Kreisfrequenz der Gitterschwingung. [99]

Aus  $c_{11}$  und  $c_{44}$  ist der Kompressionsmodul  $K$  bzw. der Elastizitätsmodul  $E$  über die folgenden Beziehungen eindeutig bestimmbar [100]:

$$K = -V \frac{\delta p}{\delta V} = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1+\nu}{3(1-2\nu)} c_{44} = c_{11} - \frac{4}{3} c_{44} \quad (4.22)$$

Die Querkontraktionszahl (Poissonzahl), definiert als das Verhältnis der Querdeformation zur Längsdeformation eines unter Zug oder Druck belasteten Körpers, wurde über folgende Beziehung errechnet:

$$\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{R_c - 2}{R_c - 1} \quad \text{mit} \quad R_c = \frac{c_{11}}{c_{44}} \quad (4.23)$$

Typische Festkörperwerte für  $\nu$  liegen zwischen 0,2 (Keramik) und 0,45 (Kautschuk). Für EP gilt  $\nu = 0,35$ . Die hochfrequent gemessenen Moduln liegen im Bereich einiger Giga-Pascal.

## 4.10 Mikrostruktur

### 4.10.1 Elektronenmikroskopie

Die Bruchflächen von Proben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, JSM 5400 der Fa. Jeol) untersucht. Ein Elektronenstrahl tastet die Oberfläche ab. Dabei rückgestreute Elektronen tragen die Information, das Bild der beschossenen Oberfläche, zu einem Detektor, dessen angekoppelte Elektronik und Software ein Kontrastbild der Oberfläche generiert. Die Probe wird mit einer leitfähigen Pt/Pd-Schicht der Dicke 90 nm besputtert (Zeit 90 – 120 s, Strom 40 mA, Gerät: SCD-050, Balzers), was ein Aufladen verhindert und stabile Bilder ermöglicht.

Das REM liefert gute Bilder bis zu einer etwa 15000-fachen Vergrößerung. Dazu ergänzend wurden hochauflösende Aufnahmen von Bruchflächen aus Ermüdungsversuchen bei der EADS in Ottobrunn angefertigt. Die Untersuchungen mit dem REM liefern vielfältige Informationen zur Struktur von Bruchflächen, den Bruchmechanismen, der Anbindung von Partikeln an die Matrix und zur Partikelverteilung.

### 4.10.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit dem AFM sind Oberflächentopographien flacher Probekörper vom mikroskopischen bis in den atomaren Bereich darstellbar. Eine pyramidenförmige Siliziumspitze, mit einem Spitzenradius von 10 nm rastert die Oberfläche zeilenweise. Die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Oberfläche wird konstant gehalten. Höhenunterschiede der Probe bewirken eine Auslenkung der Spitze, die von einem Laserstrahl



detektiert und über einen Piezokristall in ein Abbild der Oberfläche umgewandelt wird. Die Spitze ist in ihrem Bewegungsumfang jedoch beschränkt, sodass die Oberfläche keine großen Höhenunterschiede aufweisen darf (Rauheit maximal  $8 \mu m$ ). Ebene Bruchflächen, beispielsweise von CT-Proben aus EP, lassen sich untersuchen. Das AFM liefert Dimensionen charakteristischer Strukturen, Topographien, Rauigkeiten, sowie Oberflächenprofile entlang einer beliebig gelegten Linie.

### 4.10.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ermöglicht die Anfertigung von Aufnahmen der Materialstruktur bei hoher Vergrößerung ( $> \times 100.000$ ). TEM-Bilder ausgewählter Nanoverbundwerkstoffe wurden bei der Degussa AG in Hanau angefertigt.

Die Elektronen durchstrahlen einen kleinen, dünnen Probenabschnitt (Dünnschnitt, Dicke ca.  $100 \text{ nm}$ ) des Testmaterials und tragen Informationen der Mikrostruktur zum Detektor. Ein daraus generiertes Bild repräsentiert mehrere Ebenen der Probe und liefert Anhaltspunkte zur Homogenität der Partikelverteilung, der Partikelgröße und zum Abstand der Partikel zueinander. Aufgrund der Überführung einer 3D-Struktur in eine 2D-Projektion ist bei Interpretation der Strukturinformation Vorsicht geboten.

### 4.10.4 Ionenstrahlätzen

Die Ätzung von Probenoberflächen mit Ionenstrahlen trägt Materialbestandteile gezielt ab und legt Mikrostrukturen von Nanoverbundwerkstoffen frei, welche das AFM visualisieren kann. Für diese Untersuchung wurden Proben direkt aus bulk CT-Prüfkörpern präpariert, geschliffen und poliert. Ergänzend dazu erfolgte die Herstellung dünner Spincoating-Schichten auf Aluminiumsubstraten.

Beschichtungen und polierte Proben wurden in einem Sekundärneutronenmassenspektrometer (INA3, Leybold) dem Beschuss von Argonionen ( $Ar^+$ ) der Energie  $500 \text{ eV}$  ausgesetzt. Die im rechten Winkel zur Oberfläche fokussierten Strahlen mit der Dosis  $1,9 \cdot 10^{18} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$  bewirken eine Ätztiefe von ca.  $200 \text{ nm}$ . Wenig widerstandsfähige Materialbestandteile werden von den Ionen schneller abgetragen, „härtere“ Phasen bleiben länger erhalten.



## 5 Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe

Die herzustellenden, neuen Nanoverbundwerkstoffe bestehen aus Epoxydharz mit eingearbeiteten keramischen Nanopartikeln (siehe Kap.4.1). Ausgangspunkt sind flüssige Harz/Nanopartikel-Mischungen mit sehr unregelmäßiger Partikelverteilung. Abhilfe schafft eine bessere Dispergierung. Zur Dispergierung der Nanopartikel in Epoxydharz wurde ein Vakuumdissolver (Dispermat<sup>®</sup>, VMA-Getzmann GmbH) eingesetzt.

### 1. Konditionierung aller Materialien

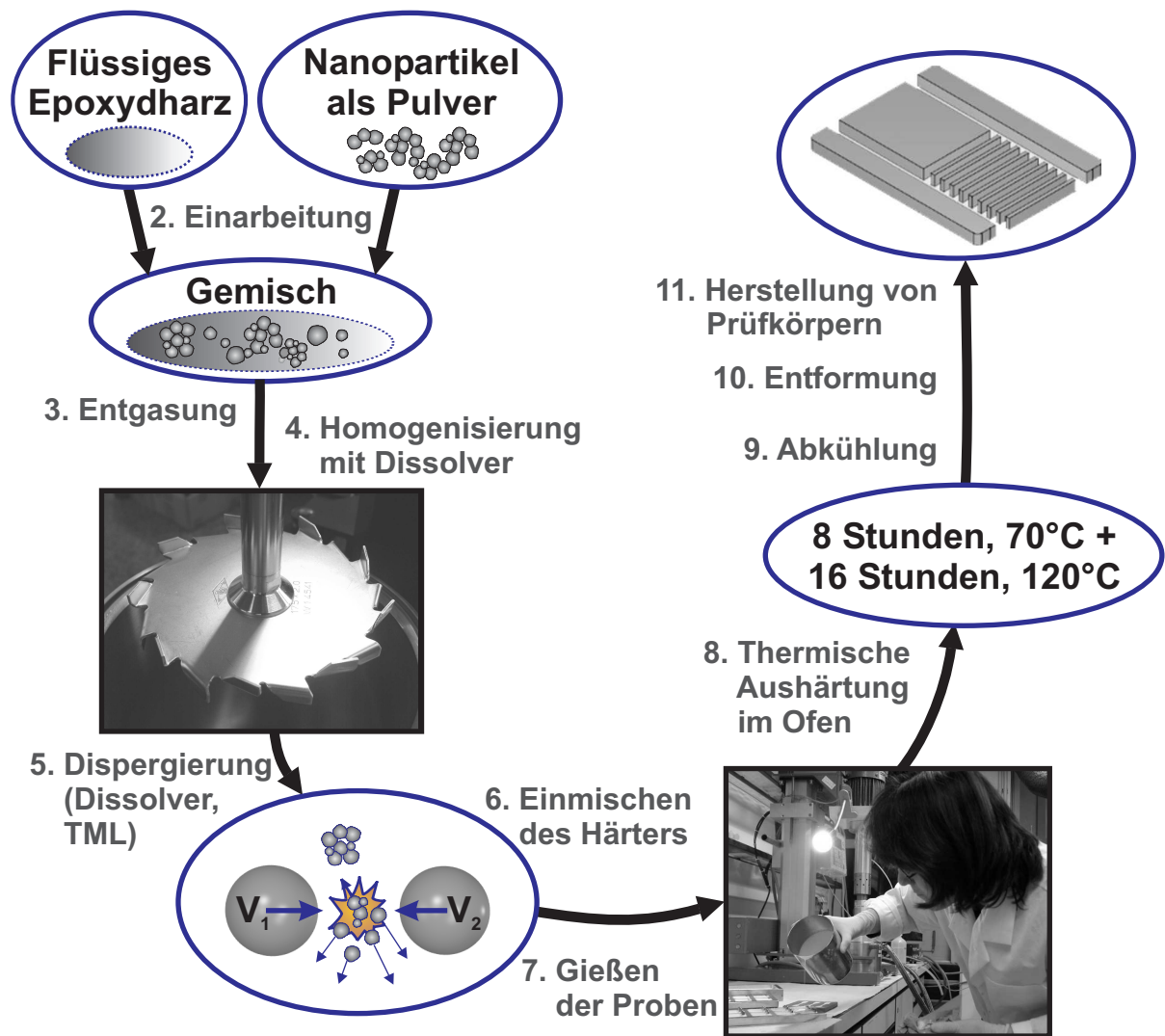


Bild 5.1: Arbeitsschritte zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und pulverförmigen Nanopartikeln.

Er lässt sich mit einem Adapter in eine Tauchmühle (TML-1) umrüsten. Das Ziel während der mechanischen Bearbeitung von flüssigen Harz/Nanopartikel-Mischungen besteht darin, die in das Harz eingearbeiteten Nanopartikel-Agglomerate in ihre Primärteilchen zu zertrennen und homogen im Epoxydharz zu verteilen. Die Höhe der dabei wirkenden Scherkräfte entscheidet über den Dispergiererfolg. Aus einem dispergierten

Masterbatch wurden Nanoverbundwerkstoff-Serien mit variierendem Partikelvolumen-gehalt (0,5-10 Vol.%) durch Verdünnung mit reinem Harz hergestellt. Die wesentlichen Arbeitsschritte zur Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe sind in Abb.5.1 dargestellt.

## 5.1 Dispergierung und Aushärtung

Einer Dispergierung von Nanopartikeln mit Dissolver und Tauchmühle liegen die in Tabelle 2.1 dargestellten Wirkprinzipien zugrunde. Dispergiermethodik und Prozessparameter wurden für beide Maschinen unterschiedlich gewählt. Mit Hilfe der Prozesstechnik soll eine Suspension entstehen, in der Nanoteilchen homogen verteilt vorliegen. Bei diesem Prozess sollte das Harz weder mechanisch noch thermisch degradieren, so dass dessen mechanische Eigenschaften im ausgehärteten Zustand erhalten bleiben. Beim Dispergieren laufen folgende Vorgänge nebeneinander ab:

- die Agglomerate dissoziieren mechanisch in kleinere Teilchen,
- das flüssige Medium benetzt die Oberfläche der Partikel (möglichst) vollständig,
- die entstehenden kleinen Teilchen verbleiben idealerweise stabil in der Matrix, ohne sich erneut zusammen zu lagern.

### Grundsätzliche Aspekte

Die **Geometrien** des Systems, Behälter- und Scheibendurchmesser, Füll- und Eintauchhöhe der Scheibe, Mahlperlengröße etc. spielen für den Dispergiererfolg eine große Rolle. Zur Dispergierung der Nanopartikel mit dem Dissolver wurde ein Größenverhältnis Scheibe/Behälterwand von  $D_i/D_a = 0,5$  gewählt. Dies entspricht den Erfahrungen und Empfehlungen von Maschinen- und Lackherstellern [19, 20]. Der Abstand  $H$  der Scheibe zum Boden betrug die Hälfte der Füllhöhe.

Die folgenden **Prozessparameter** sind für eine gute Dispergierqualität besonders wichtig: der Leistungseintrag und das Verhältnis Leistungseintrag/Dispergiervolumen (Leistungsdissipationsdichte), die Drehzahl  $n$  bzw. Umfangsgeschwindigkeit  $v_u$ , das Drehmoment  $M$  an der Scheibe und die Viskosität des Gemisches. Diese Parameter bestimmen die Höhe der wirkenden Scherkräfte und damit u.a. den Erfolg des Dispergierprozesses. Die mechanische Rührleistung ergibt sich aus

$$P = M \cdot \omega = M \cdot 2\pi n \quad (5.1)$$

In den Bereichen der feinturbulenten Wirbel an Zähnen der Dispergierscheibe wirken Schubspannungen  $\tau_t$ , welche die Agglomerate zerteilen. Dies geschieht nur dann, wenn Schubspannungen die Wechselwirkungen in den Agglomeraten überwinden.

Einen Anhaltspunkt über notwendige Spannungen gibt folgende Beziehung [20]:

$$\tau_t \geq \text{const.} \cdot \rho^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{P}{V_D} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot d_p^{\frac{2}{3}} \quad (5.2)$$

wobei *const.* eine Konstante,  $P$  die mechanische Rührleistung,  $V_D$  das Dispergiervolumen,  $\rho$  die Dichte des Dispergiergutes und  $d_p$  den momentanen Teilchendurchmesser repräsentieren. Dementsprechend wirkt sich ein hoher Leistungseintrag günstig auf die Scherwirkung aus. Jedoch sinkt die aus der **Strömung** auf die Agglomerate wirkende Schubspannung, wenn die Teilchen im Laufe des Prozesses kleiner werden. Bei einer Dissolverscheibendrehzahl, die das Gemisch vollständig in Bewegung setzt, bildet sich ober- und unterhalb der Dispergierscheibe eine laminare Ring-Wirbelströmung aus, ähnlich einem Torus. Dieses Strömungsbild wird als „Doughnut-Effekt“ bezeichnet. Das Ziel ist, alle Agglomerate in die Bereiche höchster Scherkräfte unmittelbar am Umfang der Zahnscheibe zu führen und sie dort in die Primärpartikel aufzubrechen. Bei ausreichend hohen Scherkräften ist es, statistisch gesehen, nur eine Frage der (Dispergier-)Zeit, bis alle Agglomerate im Gemisch ein- oder mehrmals durch dieses Gebiet gewandert sind. Dort werden sie jedoch nur dann zerlegt, wenn ausreichend hohe Schubspannungen lokal wirken [101]. Die Wechselbeanspruchung kleiner, aber starker Wirbel in Druck- und Soggebieten an den Zähnen der Scheibe unterstützt die Dispergierwirkung. Eine kontinuierlich laminare Strömung ohne Toträume ist Voraussetzung für eine gute Dispergierung. Spritzen und Schäumen bei zu dünnflüssigem Dispergiergut ist genauso zu vermeiden, wie sehr zähflüssige Mischungen ( $\eta \geq 40 \text{ Pas}$ ), in denen die Scheibe zeitweise den Kontakt zum Medium verliert. Unter Berücksichtigung dieser Verarbeitungsgrenzen wurden die Harz/Nanopartikel-Mischungen im Dissolver mit der höchstmöglichen Drehzahl bearbeitet ( $5800 \text{ U/min}$ ), um Scherkräfte zu maximieren. Diese Drehzahl liegt bei Vakuumbetrieb bereits nahe der zulässigen Höchstgrenze der Maschine ( $6000 \text{ U/min}$ ).

### Prozessverlauf in Dissolver und Tauchmühle

Die Materialien wurden vor der Verarbeitung über 12 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  im Ofen konditioniert. Die **Konditionierung** löst eventuell vorhandene Harzkristalle auf. Die im Partikelpulver adsorbierte Feuchtigkeit entweicht größtenteils. Auch der bei Raumtemperatur teilweise kristallisierte Härter wurde vor dem Abmischen über vier Stunden konditioniert. Nach Herstellerangaben liegt die Kristallisationstemperatur des Härters bei etwa  $25^\circ\text{C}$ . Die Viskosität des Harzes ( $\eta \geq 100 \text{ mPas}$ ) ist bei einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  niedrig genug, um sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ -Partikel einzuarbeiten, als auch die dabei eingemischte Luft mittels Vakuum wieder zu entfernen. Höhere Harz-Temperaturen ( $90^\circ\text{C}$ ) sind zur Entgasung zäher Gemische erforderlich, z.B. im Falle eines Masterbatches mit hohem Füllstoffgehalt von 14 Vol.%.

Die Entgasung bei möglichst niedriger Viskosität des Mediums ist unbedingt notwendig, da Luft den Dispergierprozess stört und destabilisiert. Luftbläschen im ausgehärteten Material wirken außerdem als Fehlstellen und schwächen den Werkstoff. Alternativ bietet sich der Einsatz von Entgasungshilfsstoffen<sup>1</sup> an. Die **Einarbeitung der Partikel** in das von der Dissolverscheibe ( $n \approx 300 \text{ U/min}$ ) leicht bewegte Epoxydharz erfolgte schrittweise, unterbrochen nur von **Entgasungsmaßnahmen**. Die Temperatur des Behälters blieb dabei konstant. Anschließend wurde der entgaste und zur Viskositäts-erhöhung abgekühlte Masterbatch ( $\tau_t \uparrow$ ) einer **Vordispergierung** mit dem Dissolver unterzogen, die sich über 10 Minuten erstreckte. Damit homogenisiert das Gemisch bereits vor dem eigentlichen Dispergieren soweit wie möglich. Große Agglomerate werden zerkleinert. Man erreicht eine gute Durchmischung und schafft die Voraussetzungen für einen stabilen Prozessverlauf.

Jeweils unterschiedliche Prozesse sind für Dissolver und Tauchmühle zu wählen, um einen hohen Energieeintrag zu generieren. Eine **Kalibrierung des Netto-Leistungseintrages** des Dispergieraggregates wurde vor Dispergierbeginn bei einer konstanten Drehzahl (Dissolver:  $5800 \text{ U/min}$ ; Tauchmühle:  $3000 \text{ U/min}$ ) über die Maschinenelektronik durchgeführt. Dies eliminierte die Leistungsverluste der bewegten Bauteile aus den Messdaten sodass der effektive Leistungseintrag messbar war.

Zur **Dispergierung** ist es günstig, einen konstanten Leistungseintrag einzustellen, sodass bei gleichbleibendem Volumen des Dispergiergutes eine gleichmäßige Leistungsdissipationsdichte erreicht wird [20]. Dies war mit dem Dissolver für das Harz/Partikel-Gemisch nur begrenzt möglich. Ursache war die aus Geometrie Gründen (geringe Übertragungsfläche) limitierte Wärmeabfuhr aus dem Mahlgut, denn die Kühlung erfolgte hier nur über die Mantelfläche des Dispergierbehälters. Die Temperatur der Behälterwand durfte nicht zu niedrig gewählt sein ( $T > 10^\circ\text{C}$ ), um ein Anhaften des Mahlgutes an der Wand zu vermeiden. Das Harz erwärmte sich jedoch bei hohem, konstantem Leistungseintrag schnell und die Viskosität des Gemisches sank. Die Maschine regelte die Drehzahl in hohe Bereiche, sodass eine stabile Strömung nicht mehr erreichbar war.

Der **Dispergierprozess eines hochgefüllten Masterbatch im Dissolver** wurde daher drehzahlkontrolliert durchgeführt. Daraus resultierte eine stabile Strömung ohne Spritzen des Mahlgutes. Die Dispergierung musste jedoch in mehreren Schritten erfolgen, die von Zwischenkühlungen ( $\approx 20 - 30 \text{ min}$ ) unterbrochen waren (Bild 5.2).

<sup>1</sup>Dies wurde jedoch nicht angewendet, da Zusatzmittel einen zusätzlichen Parameter im Materialsystem darstellen, der Werkstoffeigenschaften beeinflussen kann. Das Materialsystem sollte so wenig wie möglich verändert werden, um den möglichst unverfälschten Verstärkungseffekt der Nanopartikel zu messen.

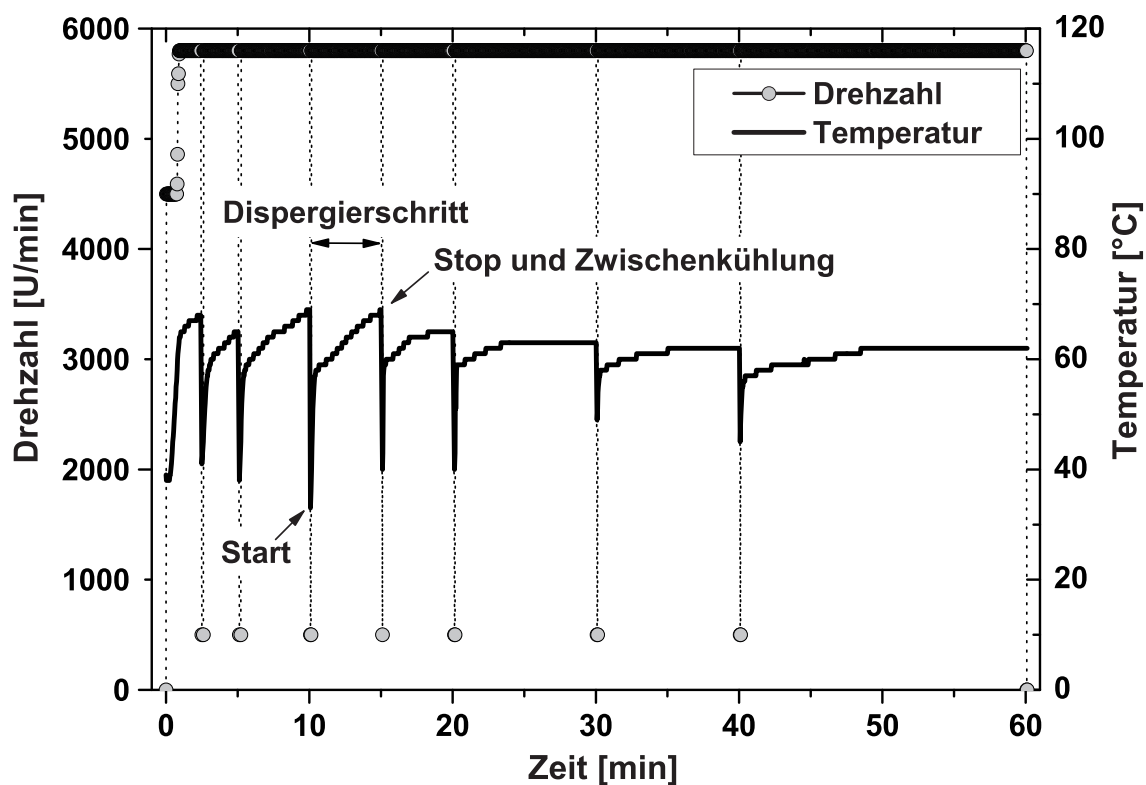


Bild 5.2: Drehzahl und Temperatur beim schrittweisen, drehzahlkontrollierten Dispergieren mit dem Dissolver, EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ohne Zeiten der Zwischenkühlung.

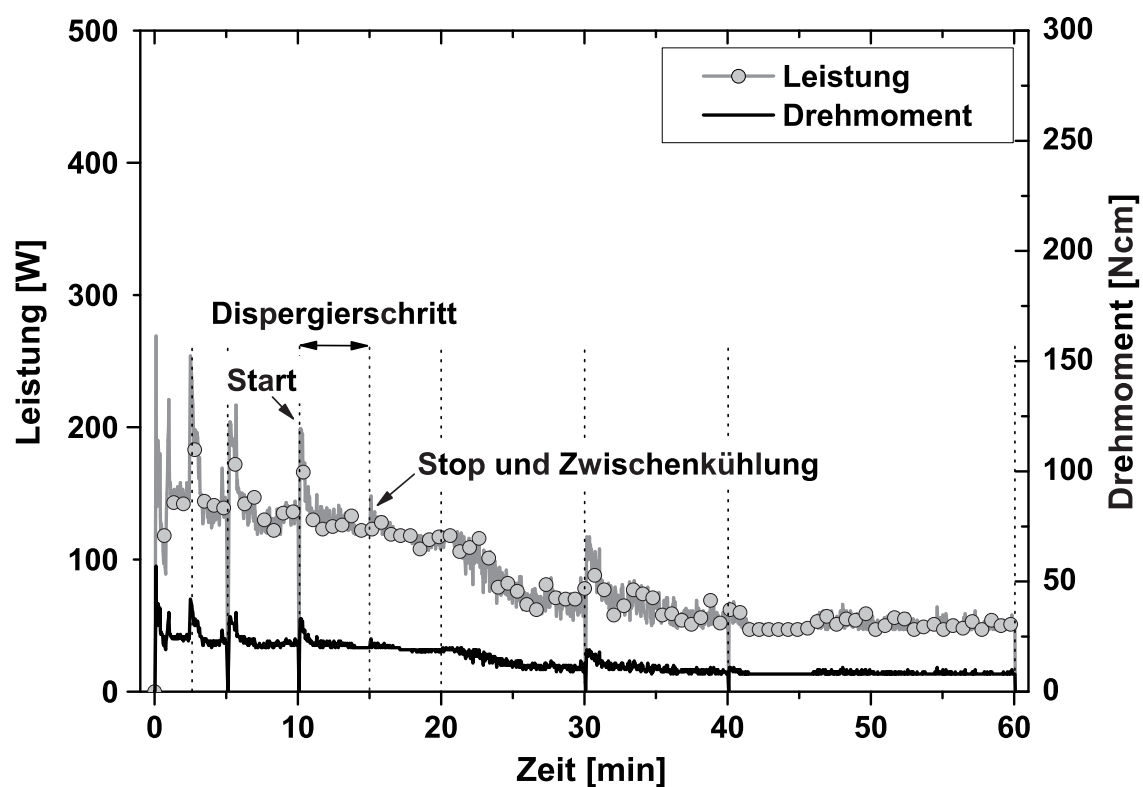


Bild 5.3: Leistung und Drehmoment beim drehzahlkontrollierten, schrittweisen Dispergieren mit dem Dissolver, EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gleicher Prozess wie in Bild 5.2.

Als Folge des Leistungseintrages stieg nach Start eines Dispergierschrittes die Temperatur des Mahlgutes auf etwa  $70^{\circ}\text{C}$  an, sodass Leistung und Drehmoment an der Welle um bis zu 50% sanken. Beispielsweise betrug das wirkende Drehmoment zu Beginn des Prozesses etwa  $20\text{ Ncm}$  (Bild 5.3) und fiel nach etwa 25 Minuten auf einen Wert von  $10\text{ Ncm}$  ab. Dies reichte zur Zerkleinerung der Rest-Agglomerate nicht aus. Um Drehmoment und Scherkräfte wieder zu erhöhen, wurde der Prozess unterbrochen und das Mahlgut auf  $35\text{-}40^{\circ}\text{C}$  abgekühlt.

Während einer Zwischenkühlung wurde das Gemisch bei niedrigen Drehzahlen von etwa  $500\text{ U/min}$  in langsamer Bewegung gehalten, um es gleichmäßig abzukühlen, bis eine Temperatur von  $35\text{-}40^{\circ}\text{C}$  erreicht war, bei der dann ein weiterer Dispergierschritt gestartet wurde. Die Drehzahl wurde schrittweise auf konstante  $5800\text{ U/min}$  eingestellt (Bild 5.2). Der Dispergierbehälter stand bei diesem Prozess dauerhaft unter Vakuum. Diese Arbeitsschritte wiederholten sich mehrfach. Nach ca. 40 Minuten Dispergierzeit brachte eine Zwischenkühlung jedoch keine Erhöhung des effektiven Leistungseintrages bzw. des Drehmoments mehr, sodass sich weiteres Dispergieren erübrigte. Höhere Scherkräfte wären nun nötig gewesen, um eine noch feinere Dispergierung zu erreichen. Prinzipiell kann die Zahnscheibe im wirksamen Bereich der Feinturbulenz nur mit begrenzt hohen Schubspannungen  $\tau_t$  auf die Agglomerate einwirken. Die Schubspannungen verringern sich außerdem mit abnehmender Partikelgröße, wie aus Gl. 5.2 hervorgeht. Es existiert somit eine untere Grenze der Agglomeratgröße, die bei den gegebenen Voraussetzungen hinsichtlich Maschine und Prozess nicht unterschritten werden kann.

Die **Dispergierung eines Masterbatch (14 Vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in der Tauchmühle** verlief hingegen leistungskontrolliert (Bilder 5.4 und 5.5). Die Durchflusskühlung über die internen Kanäle der Mahlkammer ergaben eine effiziente Kühlung des Mahlgutes. Es wurden Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  ( $d=1, 2 - 1, 7\text{ mm}$ ) verwendet, deren Volumen die Mahlkammer zu etwa 60% ausfüllten. Die relativ hohe Start-Temperatur des Gemisches lag aufgrund des zähen Masterbatchs bei  $90^{\circ}\text{C}$ . Auch die Behälterwand wurde auf  $90^{\circ}\text{C}$  temperiert, um das Harz nicht an der Wand anhaften zu lassen und eine stabile vertikale Strömung zu sichern. In mehreren Stufen wurde die Maschine manuell angefahren und der Leistungseintrag anschließend auf  $400\text{ W}$  konstant eingestellt. Das Kühlwasser ( $20^{\circ}\text{C}$ ) führte einen Teil der generierten Wärme über die in das Gemisch eingetauchte, doppelwandige Mahlkammer (Kammervolumen  $65\text{ ml}$ ) ab. Die manuelle Einregelung der Kühlung erforderte etwa 5-10 Minuten. Zu Anfang erreichte das Gemisch schnell Temperaturen bis zu  $100^{\circ}\text{C}$ . Nach mehrfachem Nachregeln des Kühlwasserdurchflusses  $\dot{m}$  erwies sich ein  $\dot{m} \approx 30 - 50\text{ ml/min}$  als günstig, um eine stabile Temperatur des Mahlgutes zu erreichen.



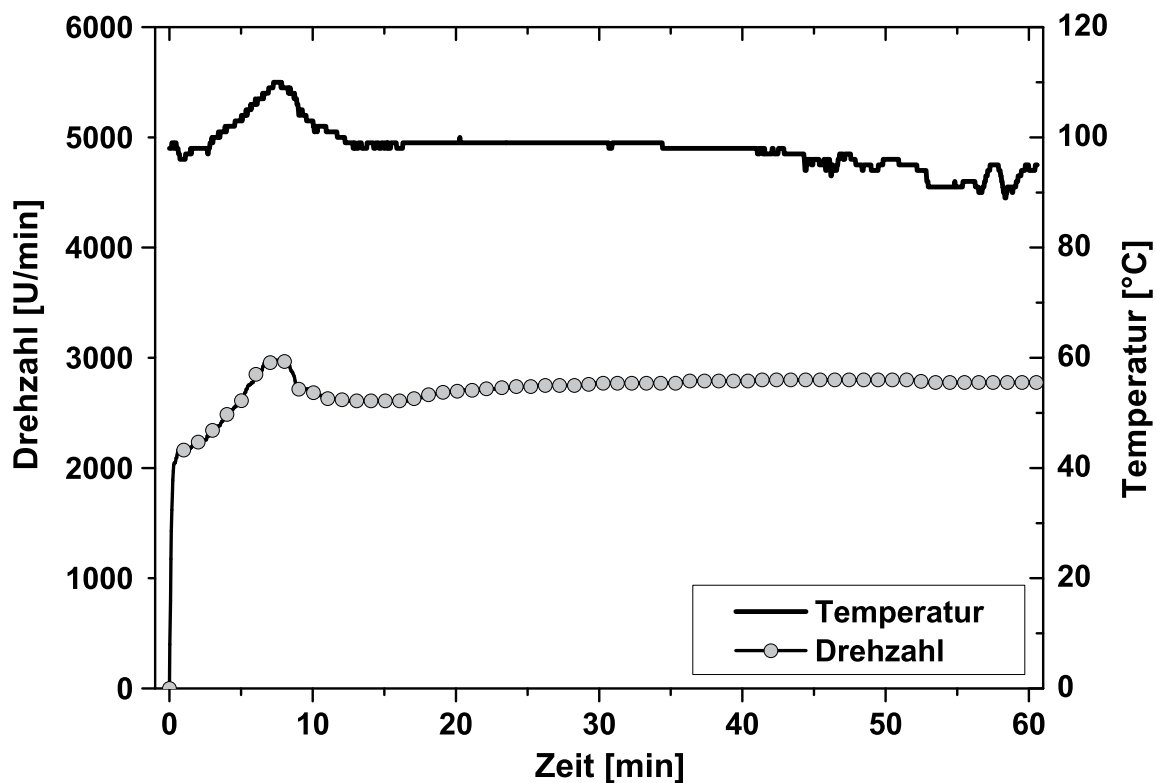


Bild 5.4: Drehzahl und Temperatur beim leistungskontrollierten Dispergieren mit der Tauchmühle. EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

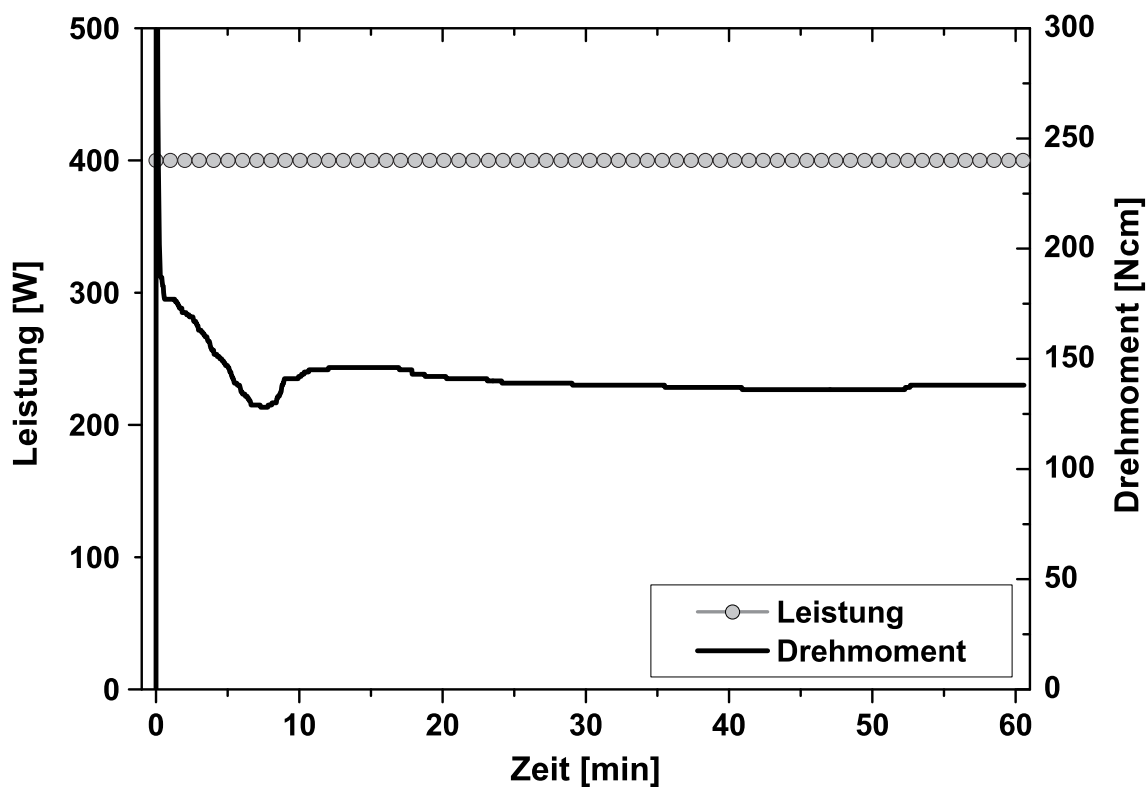


Bild 5.5: Leistungseintrag und Drehmoment beim Dispergieren mit der Tauchmühle. Gleicher Prozess wie in Bild 5.4.

Bei dieser Kühlung ergab sich während des Zirkulationsbetriebs eine gleichmäßige vertikale Strömung im engen Spalt zwischen Behälterwand und Mahlkammer und resultierte in einem stabilen Dispergierprozess bei einer Temperatur von ca. 95°C, einem konstanten Drehmoment von ca. 140 *Ncm* und einem Leistungseintrag von 400 *W*. Das mit der Tauchmühle erreichbare Drehmoment war somit um den Faktor 7 höher als im Dissolver. Mit der Tauchmühle ist eine wesentlich effektivere Dispergierung zu erwarten. Folgende Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht zu den verschiedenen Nanocompositen und den jeweils zur Herstellung verwendeten Prozessen.

Serie	Partikel	Dissolver	Tauchmühle
EP/TiO <sub>2</sub> (300 nm)	Kronos 2310	•	
EP/TiO <sub>2</sub> (21 nm)	Degussa P25	•	
EP/TiO <sub>2</sub> (20 nm)	Sachtleben Hombitec RM 130 F	•	
EP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13 nm)	Degussa Aeroxide Alu C	•	•

Tabelle 5.1: Dispergierprozesse für die Serien der hergestellten Nanocomposites.

Durch die Dispergierung entstehen sehr kleine Teilchen mit geringer Masse. Im relativ zähen Harz verbleiben sie scheinbar stabil, ohne zu re-agglomerieren oder zu sedimentieren. Die Messung von Partikelgrößenverteilungen nach dem Dispergieren ergab, dass die mit dem Dissolver erreichten Teilchengrößen bei TiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln nicht wesentlich voneinander abweichen (s. Kap.5.3).

### Verdünnung und Härterzugabe

Nach abgeschlossener Dispergierung des Masterbatchs erfolgte die Herstellung einer Probenserie mit variierendem Partikelgehalt. Der Bereich von 0,5 bis 10 Vol.% wurde systematisch abgedeckt, inklusive einer Referenzprobe des reinen EP in jeder Serie. Für jede Mischung wurde eine genau definierte (berechnete) Menge Masterbatch entnommen und mit reinem Harz auf den gewünschten Partikelvolumengehalt verdünnt. Ein Labor-Flügelrührer rührte die Komponenten über 15 Minuten bei 300 *U/min* und einer Temperierung von 60°C. Anschließend wurde der Härter zugesetzt und mit dem Flügelrührer bei gleichen Parametern mit dem verdünnten Harz über 15 Minuten gemischt. Der Abguss erfolgte in 60°C warme, beschichtete Aluminiumformen, die so gleich im Ofen platziert wurden.

### Aushärtung

Die Aushärtung der Nanoverbundwerkstoffe erfolgte in mehreren Schritten. Im ersten Schritt wurde die Geliertemperatur des Harzsystems (70°C) über 8 Stunden gehalten.

Während der Gelierung bildet sich durch Reaktion bereits ein dreidimensionales, perkolierendes EP-Netzwerk aus. Um dieses noch weiter zu verdichten, wurden die Proben im zweiten Schritt über 16 Stunden bei 120°C fertig ausgehärtet. Danach kühlten sie langsam im Ofen bis RT ab. Während der Härtung von Epoxydharzen kann es zu unterschiedlichen Reaktionen kommen. Die Reaktion der Epoxydgruppe mit den primären Aminen ( $-NH_2$ ) des Härters stellt die **Primärreaktion** (eine Additionsreaktion) dar. Dabei entstehen Hydroxylgruppen, welche die Reaktion autokatalytisch beschleunigen. Die Reaktion verläuft exotherm ab. In einer **Sekundärreaktion** reagieren Amingruppen des Härters außerdem auch mit Hydroxylgruppen am Harzmolekül. Dies geschieht allerdings erst bei höheren Temperaturen [37]. Ebenfalls bei höheren Temperaturen kommt es zur **Homopolymerisation** der EP-Moleküle untereinander [102]. Diese Reaktion wird durch „Verunreinigungen“ im Harz sowie durch Katalysatoren (Radikale, Ionen, geringe Mengen Wasser) initiiert und beschleunigt und außerdem zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Dabei bildet sich ein dichtes Netzwerk, welches ein sehr sprödes Polymer generiert. Homopolymerisation ist eher unerwünscht.

Die Zugabe von Fremdpartikeln (z.B.  $Al_2O_3$  und  $TiO_2$ ) kann eine Beschleunigung der Härtungsreaktion bewirken [31], was die Topfzeiten verringert. Dies deckt sich mit eigenen Erfahrungswerten bei Gießversuchen. Da sich auf kommerziellen, oxidkeramischen Partikelpulvern immer auch Hydroxylgruppen (und auch organische Gruppen) befinden, ist ein Einfluss der Partikel auf die Kinetik der Primärreaktion zu erwarten. In einer Sekundärreaktion sollte es Epoxydgruppen also durchaus möglich sein, über die im Molekül vorhandene OH-Gruppe auch auf dem Partikel chemisch anzubinden.

### Herstellung von Probekörpern

Aus den fertig gehärteten Gussplatten wurden Prüfkörper für die mechanischen Tests mit einer Präzisionssäge der Firma Mutronic herausgearbeitet. Die CT-Prüfkörper wurden jedoch direkt in die finale Form gegossen und anschließend durch Schleifen in eine standardisierte Geometrie gebracht.

## 5.2 Rheologie

Die Viskosität des Harz/Partikel-Gemisches spielt eine wichtige Rolle in der Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen und der Verarbeitung der Materialien zu Bauteilen. Eine niedrige Viskosität der stabilisierten Suspension und eine niedrige Fließgrenze sind beim Entgasen, Mischen und Gießen vorteilhaft. Andererseits sollen beim Dispergieren der Nanopartikel möglichst hohe Scherkräfte wirken; eine hohe Viskosität ist erwünscht. Diese gegensätzlichen Erfordernisse wurden im Prozess (Kap.5.1) berücksichtigt. Die Viskosität verändert die wirkenden Scherkräfte (Drehmoment) linear, in

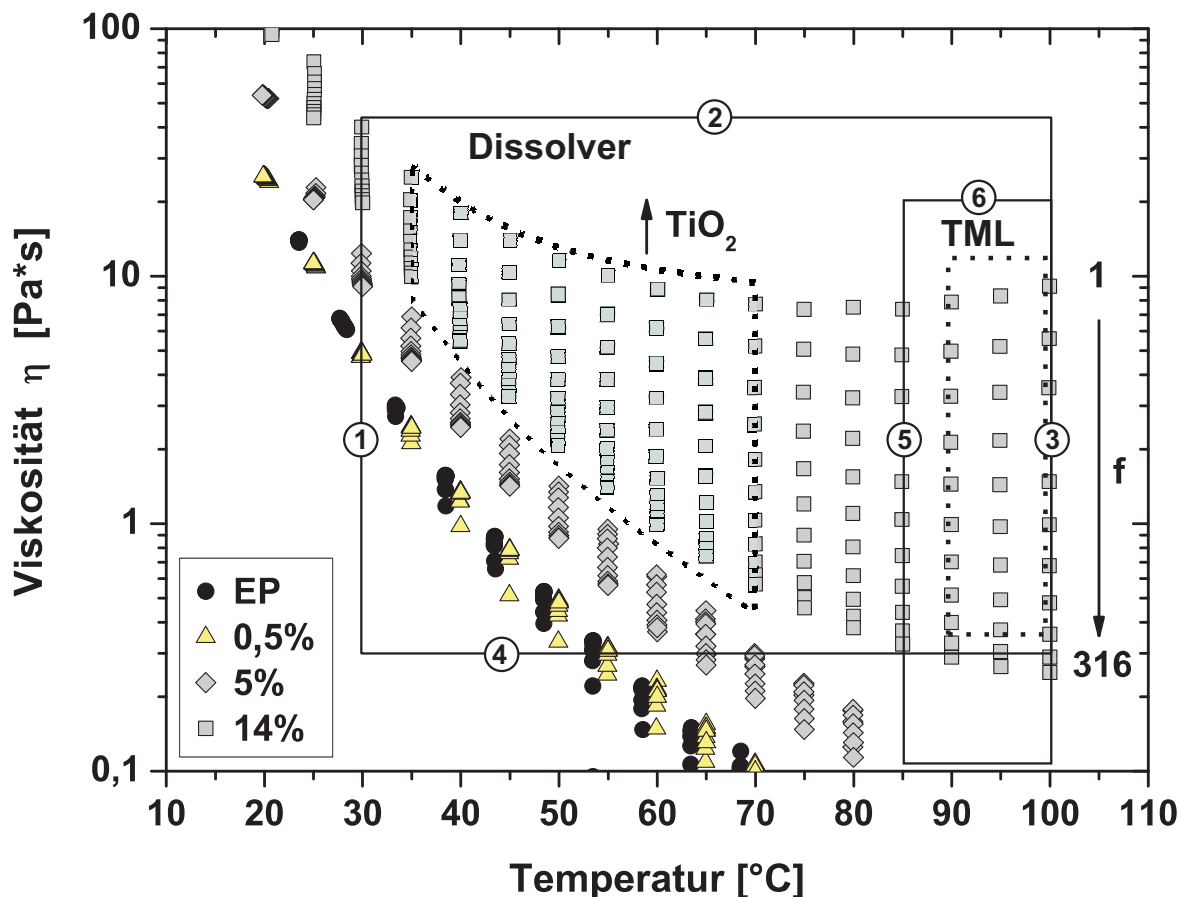


Bild 5.6: Viskositätsabfall von EP und EP/TiO<sub>2</sub> (21nm) durch (1) steigende Temperatur und (2) Variation der Frequenz  $f$  von 1-316 rad/s. **Verarbeitungsgrenzen** sind als durchgezogene Linien dargestellt: Dissolver: ①,④ Keine kontinuierliche Strömung möglich, ② Kontaktverlust der Dispergierscheibe zum Medium, ③ Temperaturobergrenze (Harzdegradation) gemäß Harzhersteller. TML: ⑤,⑥ Keine kontinuierliche Strömung möglich. Punktierte Linien repräsentieren das jeweils für Dissolver bzw. TML gewählte **Verarbeitungsfenster** zur Herstellung eines Masterbatches mit 14 Vol.% Nanopartikelgehalt.

gleichem Ausmaß wie die Drehzahl, wie aus Gleichung 2.4 hervorgeht. Da sich das Harz während des Dispergierens jedoch erwärmt, sinken Viskosität und Scherkräfte und damit auch das Drehmoment an der Antriebswelle.

Den Einfluss der Erwärmung auf EP und partikelgefülltes EP verdeutlicht Bild 5.6. Zunächst ist ersichtlich, dass die experimentell gemessene Viskosität des reinen Harzes den Herstellerangaben entspricht (DOW:  $\eta = 10 - 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $23^\circ\text{C}$ ). Sie ist mit der Fließfähigkeit von hochviskosem Honig vergleichbar. Die Viskosität sinkt exponentiell bei steigender Temperatur, was ein typisches Verhalten für EP ist. Die rheologischen Eigenschaften des Gemisches hängen indessen stark vom Füllstoffgehalt ab. Bei kleinem Gehalt verhält es sich noch wie das Medium EP. Mit wachsendem Partikelgehalt wird die Suspension dickflüssiger. Die Nanopartikel erhöhen die Viskosität, indem sie die Bewegung der Harzmoleküle behindern. Wachsender Partikelgehalt erhöht die

Wahrscheinlichkeit und den Umfang der Interaktionen zwischen Harz und Partikeln, reduziert die Bewegungsfreiräume der Harzmoleküle und erhöht die innere Reibung. Der Masterbatch (14 Vol.%  $\text{TiO}_2$ ) verhält sich bei  $25^\circ\text{C}$  so zäh, dass er praktisch nicht mehr verarbeitbar ist. Dies entspricht einem Wert der Viskosität von mindestens  $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , der im Vergleich zu reinem Harz ( $\approx 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) um den Faktor 10 höher liegt. Eine Bearbeitbarkeit erreicht man dennoch durch geringfügige Temperaturerhöhung. So ist die Viskosität bei  $30^\circ\text{C}$  bereits um 75% niedriger als bei RT ( $\approx 20\text{--}40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) und das Gemisch lässt sich mit dem Dissolver behandeln. Bei Viskositäten ab ca.  $40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  fließt es jedoch nicht mehr ausreichend, sodass die Dispergierscheibe den Kontakt verliert und keine Scherkräfte mehr in das Harz übertragen kann. Bezüglich der gewählten Maschinenkonfiguration des Dissolvers stellt also  $\eta \approx 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  eine Obergrenze dar. Neben der Temperatur beeinflusst auch die Rotationsfrequenz der Platten die Viskosität. Erhöht man die Frequenz isotherm, dann nimmt auch die Spreizung der Messwerte mit dem Gehalt zu, die Viskosität sinkt.

Das reine EP zeigt typisches Newton'sches Verhalten gemäß  $\tau = \eta\dot{\gamma}$  mit  $\eta = \text{konst}$  [103, 104]. Wie in Bild 5.7 ersichtlich, verhält sich die Viskosität unabhängig von der Frequenz bzw. der Scherrate. Die bei Bewegung des Fluids wirkenden Schubspannungen  $\tau$  hängen nur von der Scherrate  $\dot{\gamma}$ , nicht jedoch von der Viskosität  $\eta$  ab. Die Viskosität von EP zeigt bei allen Temperaturen ( $25^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ\text{C}$ ) diesen konstanten Verlauf<sup>2</sup>.

Dies ändert sich durch Zugabe der Nanopartikel. Bei allen Temperaturen ( $25^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $80^\circ\text{C}$ ) hängt nun die Viskosität von der Scherrate ab und fällt. Nanoverbundwerkstoffe verhalten sich also strukturviskos (*shear thinning*) [103], d.h. sie reagieren bei Schereinwirkung mit Viskositätsverringerung. Beispielhaft ersichtlich ist dies am System EP/ $\text{TiO}_2$  (300 nm) (Bild 5.7) und gilt auch für EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nicht dargestellt). Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mit Bindemitteln und hohem Füllstoffgehalt wurde in [105] ein ähnliches Verhalten nachgewiesen. Eine mögliche Erklärung für strukturviskoses Verhalten liegt darin, dass sich das Partikel/Harz-Gemisch bei niedrigen Scherraten ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ) noch nahe dem Gleichgewichtszustand ( $\eta_0$ ) befindet. Die thermische (Brown'sche) Bewegung der Strukturbestandteile dominiert über die von äußeren, viskosen Kräften verursachte Bewegung. Mit steigenden Scherraten dominieren viskose Kräfte zunehmend, sodass die Suspension fließt [105]. Für die Praxis des Dispergierens mit dem Dissolver sind höhere Bereiche der Scherraten relevant, die entsprechenden Viskositäten mit dem Plattenrheometer freilich nicht mehr erfassbar. Die Dissolverscheibe erzeugt Scherraten von  $100\text{--}600 \text{ 1/s}$  bei Drehzahlen im Bereich  $1000\text{--}6000 \text{ U/min}$ .

<sup>2</sup>Bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  war das Harz bereits zu dünnflüssig und die Messung ergab keine verwertbaren Daten

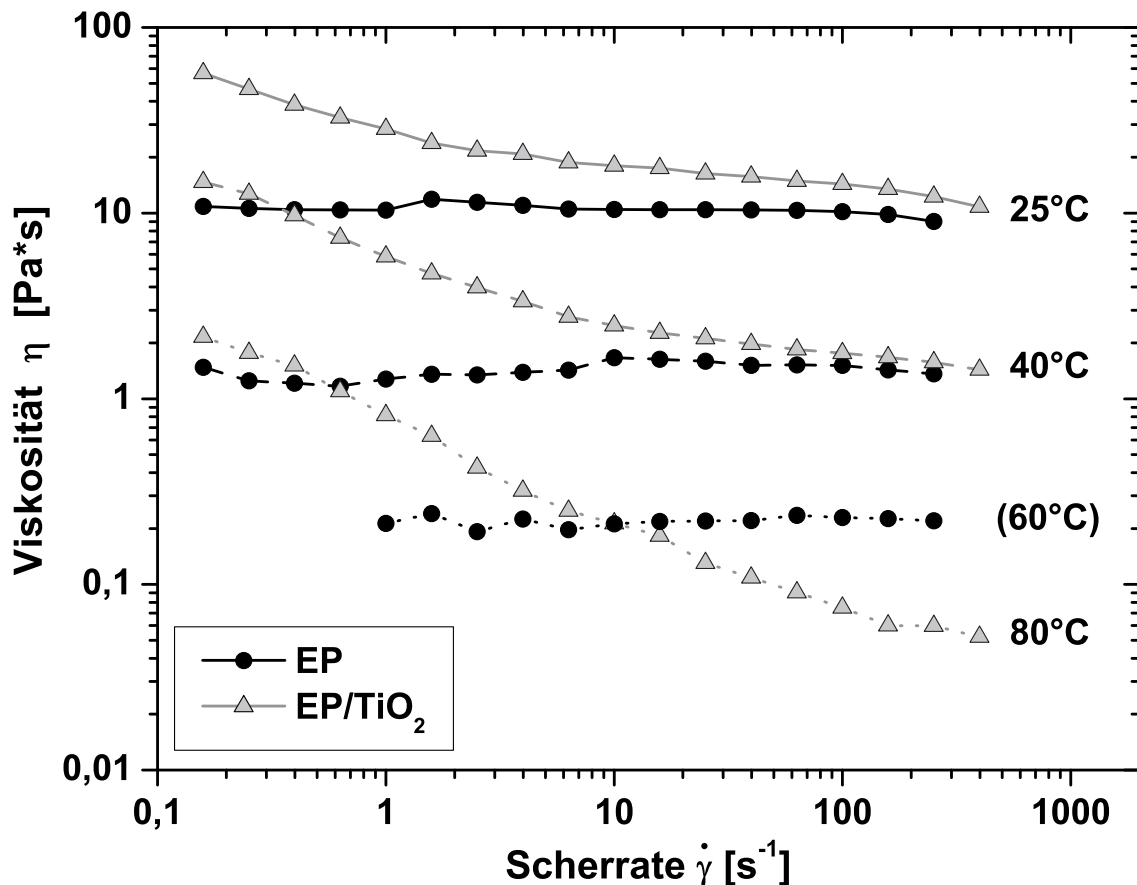


Bild 5.7: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Reines Epoxydharz und EP/TiO<sub>2</sub> (300nm), 15 Vol%

In diesem Bereich wirkt sich die Viskositätsänderung aufgrund strukturviskosen Verhaltens nur wenig auf die Scherkräfte aus. Die Drehzahl dominiert die Scherkräfte. Es ist also für den Dispergierprozess von Vorteil, hohe Drehzahlen einzustellen und die Viskosität des Harz/Partikel-Gemisches durch Kühlung zu erhöhen, um möglichst hohe Scherkräfte zu erzeugen.

### 5.3 Prozessabhängige Partikelgrößenverteilungen

Unterschiedliche Dispergierprozesse werfen die Frage auf, welche Technologie die bessere Dispergierung erreicht. Mittels dynamischer Lichtstreuung (s.Kap.4.3) wurden Partikelgrößenverteilungen im flüssigen Harz gemessen. Dispergiert man Nanopartikel zunächst nicht, dann ergeben sich für die verschiedenen Nanopartikel Größenverteilungen wie in Abbildung 5.8 dargestellt. Fast alle Agglomeratgrößen liegen im Bereich von 150-500 nm. Die Kurve für TiO<sub>2</sub> (300 nm) spiegelt jedoch nicht die Realität wieder, da ein Teil der Agglomerate im Lösungsmittel sedimentiert und somit nur die nicht sedimentierenden, kleinen Partikel erfasst wurden. Realistisch wäre eine bimodale Verteilung mit einem Peak weit im Mikrometerbereich.

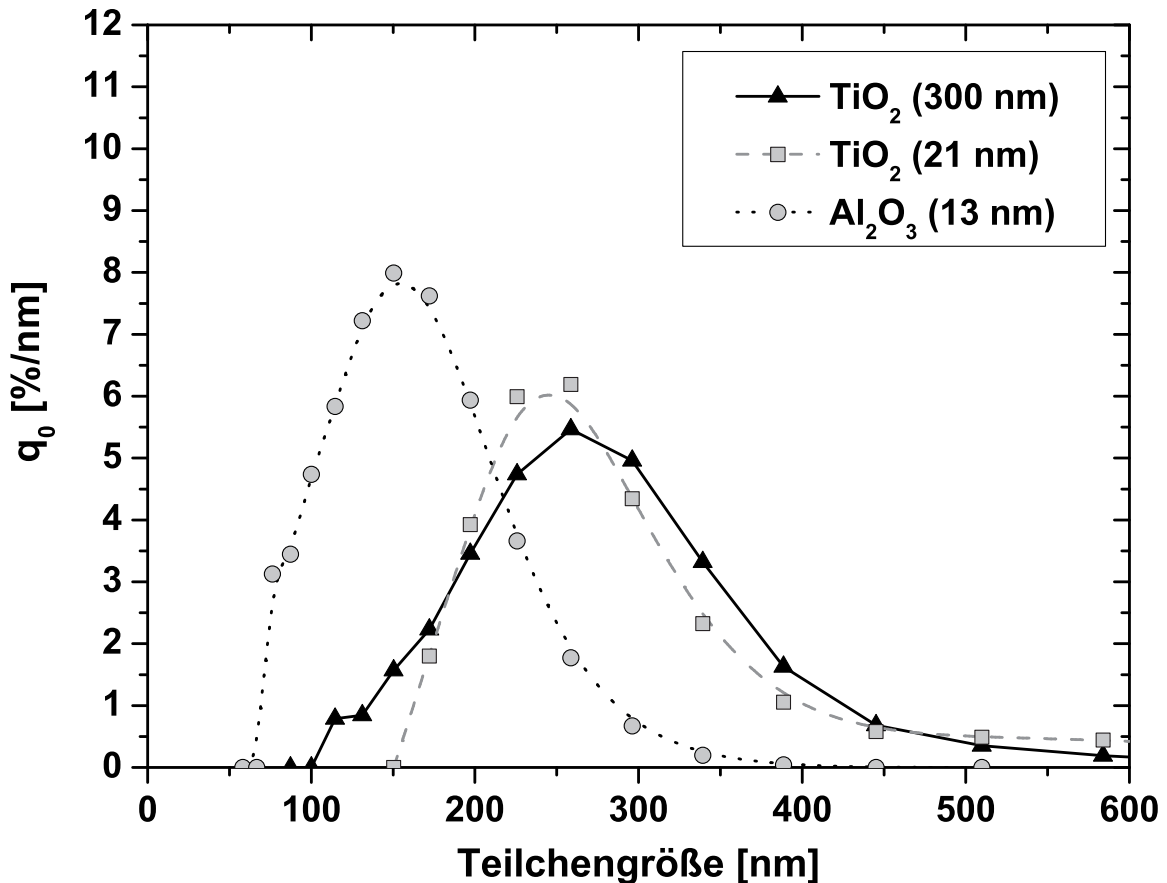


Bild 5.8: Partikelgrößenverteilungen mittels dynamischer Lichtstreuung. Undispersierte Agglomerate in EP. Die Anzahlverteilungsdichte  $q_0$  gibt den Partikelmengeanteil an der Gesamtmenge in einem bestimmten Größenintervall bezogen auf die Intervallbreite an.

Dies bedeutet aber, dass Partikel mit Durchmessern von 300 nm (und kleiner) in dieser niedrigviskosen Flüssigkeit ( $\eta \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) nicht mehr sedimentieren wollen. Einmal dispersiert, sollten sie auch im Harz stabil bleiben, dessen Viskosität um mindestens den Faktor  $10^4$  höher ist.

Hinweise auf die Dispersierqualität der unterschiedlichen Prozesse geben die Bilder 5.9 und 5.10 anhand von Partikelgrößenverteilungen  $q_0$  und  $D_{50}$  in hochgefüllten TiO<sub>2</sub> (21 nm)- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Masterbatches mit 14 Vol.% Füllstoff. Das System EP/TiO<sub>2</sub> (300 nm) wurde nicht untersucht, da REM-Bilder bereits eine homogene Verteilung von Primärpartikeln bewiesen.

Aus den Masterbatches wurden zu verschiedenen Dispersierzeiten Proben aus dem Gemisch entnommen und untersucht. Jeweils links in den Abbildungen ist die im Medium detektierte Anzahl der Partikel  $q_0$  als statistische Verteilungskurve dargestellt. Die Bilder rechts zeigen die Entwicklung des mittleren Teilchendurchmessers  $D_{50}$  mit

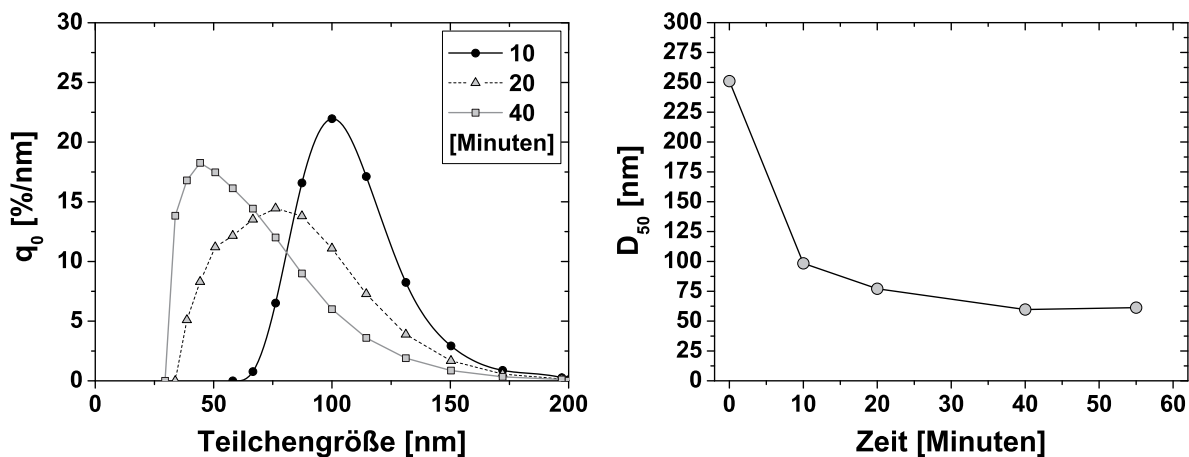


Bild 5.9: Partikelgrößen nach verschiedenen Dispergierzeiten im **Dissolver. EP/TiO<sub>2</sub> (21 nm)**. Links: Anzahlverteilung. Rechts: Teilchendurchmesser  $D_{50}$ .

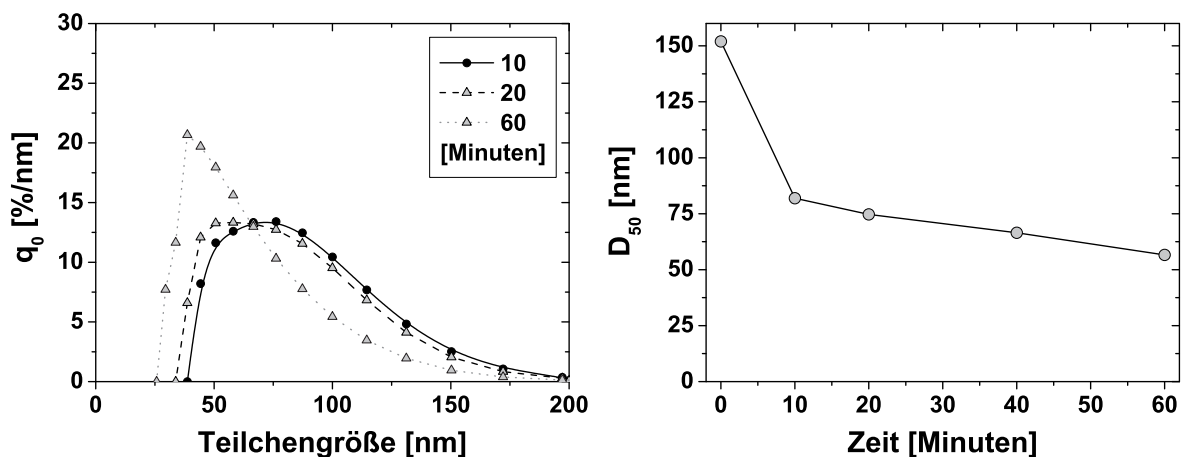


Bild 5.10: Partikelgrößen nach verschiedenen Dispergierzeiten im **Dissolver. EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm)**. Links: Anzahlverteilung. Rechts: Teilchendurchmesser  $D_{50}$ .

steigender Dispergierzeit. Der mittlere Teilchendurchmesser gibt an, dass 50% der gemessenen Partikelgrößen unterhalb des Wertes  $D_{50}$  liegen. Aus den Messungen geht hervor, dass die Anzahl kleiner Teilchen mit zunehmender Bearbeitungszeit zunimmt. Die großen Agglomerate lösen sich teilweise in die Primärteilchen oder in kleinere Agglomerate auf. Das Kurvenmaximum verschiebt sich in Bereiche unterhalb 50 nm; trotzdem finden sich, mit abnehmender Tendenz, weiterhin Agglomerate der Größe 50-150 nm im Gemisch. Kurze Bearbeitungszeiten von 10 bis 20 Minuten reichen bereits aus, um die Agglomerate auf 50-70 nm zu zerkleinern.

Die Dispergierwirkung der Zahnscheibe zeigt indes (wie erwartet) Grenzen, denn die Teilchendurchmesser streben einer unteren Grenze von etwa 70 nm zu (Bild 5.9 und 5.10, rechts). Weiterer Dispergieraufwand (+20 Min.) bricht die Agglomerate kaum weiter auf.



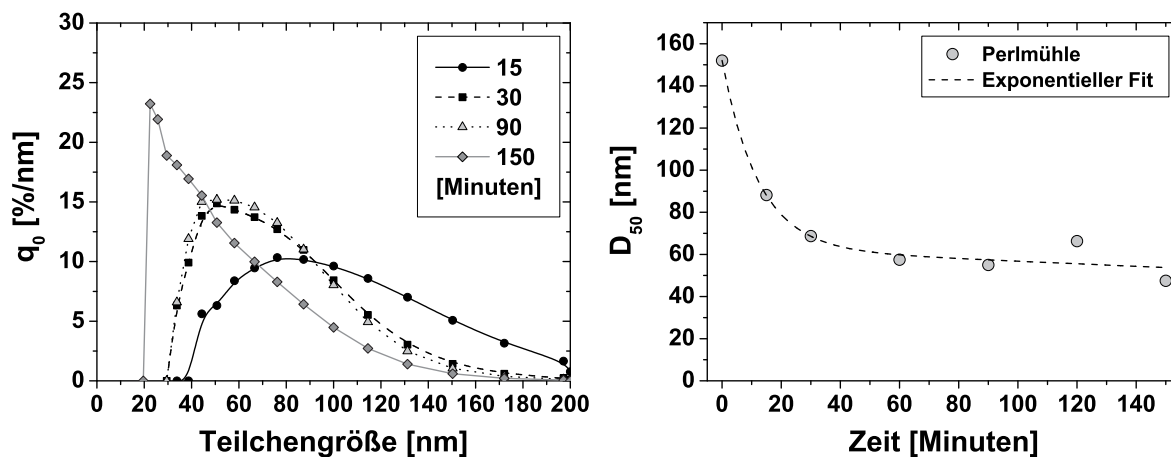


Bild 5.11: Partikelgrößen nach verschiedenen Dispergierzeiten, **Kugelmühle**. **EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm)**. Links: Anzahlverteilung. Rechts: Durchmesser  $D_{50}$ .

Der Grund dafür liegt in der geringen Massenträgheit und relativ hohen Scherfestigkeit der kleinen Agglomerate, welche die Scherkräfte an der Dispergierscheibe übersteigt. Teilweise vorhandene Sinteraggregate sind im Scherfeld ebenfalls nicht mehr zerlegbar. Der Dissolver erreicht hier eine Grenze, denn ein höherer Energieeintrag scheint kaum möglich zu sein, ohne die Prozessgrenzen zu überschreiten (s.Kap.5.1).

TEM-Bilder der gehärteten Proben bestätigen die gemessenen Partikelgrößen (Bild 5.12). Trotz unterschiedlicher Skalierung der TEM-Aufnahmen in Bild 5.12 ist zu erkennen, dass die Tauchmühle kleinere Teilchendurchmesser erreichen kann.

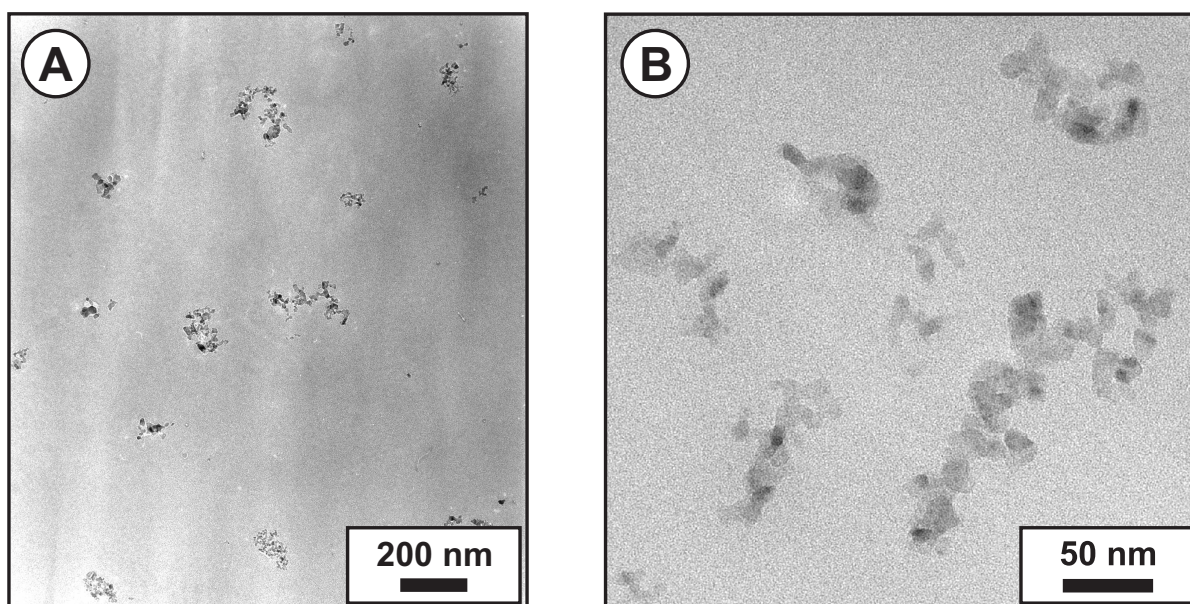


Bild 5.12: Teilchengrößen in dispergiertem, ausgehärtetem EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoff. (A) Dissolver: 70-100 nm, (B) Tauchmühle: <50nm. Pyrogen hergestellte Partikel bilden teilweise Sinterbrücken aus und sind durch mechanisches Dispergieren nicht trennbar.

Betrachtet man die Messmethode der dynamischen Lichtstreuung kritisch, so ist zunächst festzustellen, dass die Berechnungen des Gerätes auf der Annahme kugelförmiger Teilchen beruhen. Die Messergebnisse spiegeln also keine realen Partikelgrößen wider, sondern repräsentieren hydrodynamische Durchmesser der Teilchen. Der hydrodynamische Durchmesser ist größer als der reale Durchmesser, besonders bei geometrisch fraktalen Strukturen der pyrogenen Materialien. Wegen des Aspektverhältnisses repräsentieren die Ergebnisse eher Obergrenzen der wahren Partikelgröße.

Die Wiederholung von Messungen, über mehrere Tage verteilt, ergab keine gravierenden Änderungen der Messwerte, sodass die Systeme EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im relevanten Verarbeitungsbereich (bis 70°C) als kolloidal stabil angesehen werden.

## 5.4 Interpartikuläre Abstände

Die räumlichen Abstände zwischen Partikeln für eine zufällig gewählten Schnittebene im Material lassen sich nach Bansal und Ardell [106] berechnen. Im gehärteten Harz setzen sie allerdings homogen verteilte Partikel voraus. Demnach ergeben sich Partikelabstände  $2c$  zu

$$2c = \left( \sqrt[3]{\frac{4}{3} \frac{\pi}{V_f}} - 2 \right) \cdot \frac{d_P}{2} \quad (5.3)$$

Es ist ersichtlich, dass die interpartikulären Abstände nur vom Volumengehalt  $V_f$  der Partikel abhängen. Aus geometrischen Überlegungen zum Abstand eines Partikel gegenüber dem nächsten Nachbarn in einer kubisch-raumzentrierten (*krz*) Einheitszelle lässt sich Gl. 5.5 herleiten. Die würfelförmige Einheitszelle mit der Kantenlänge  $L$  zeigt insgesamt 8 kugelförmige Partikel an den Ecken des Würfels und einer im Zentrum (Bild 5.13).

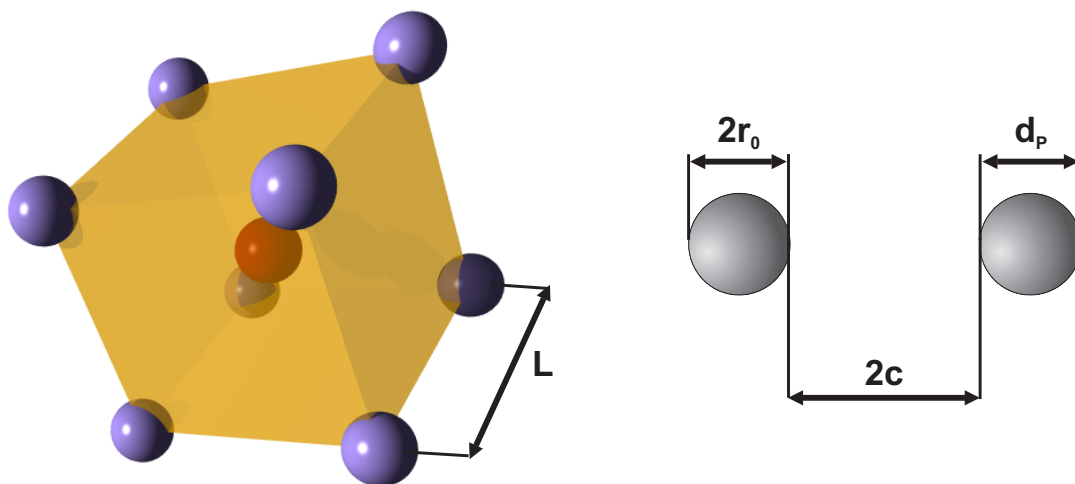


Bild 5.13: Kubisch-raumzentriertes Modell (*krz*) zur Berechnung von Abständen  $2c$ .

Die Berechnung der Partikelvolumenanteile, die sich innerhalb der Zelle befinden, ergibt  $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$  Partikel pro Zelle. Der Oberflächenabstand  $2c$  ist dann aus dem Partikelvolumenanteil wie folgt zu berechnen:

$$V_f = \frac{V_P}{V_{ges}} = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_P}{2}\right)^3}{L^3}, \quad \text{mit} \quad L = 2c + d_P \quad (5.4)$$

$$2c = \left( \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3V_f}} - 2 \right) \cdot \frac{d_P}{2} \quad (5.5)$$

mit  $V_P$  Partikelvolumen,  $V_{ges}$  Gesamtvolumen der Einheitszelle,  $d_P$  Partikeldurchmesser,  $L$  Kantenlänge der Einheitszelle. Die beiden Gleichung 5.3 und 5.5 unterscheiden sich nur durch einen Faktor. Demgemäß verringert sich der Oberflächenabstand zwischen zwei benachbarten Partikeln antiproportional  $1/\sqrt[3]{V_f}$  mit dem Partikelvolumengehalt, die Partikel rücken also näher zusammen.

Eine Überprüfung der obigen Formeln ist dennoch anhand von Aufnahmen aus dem Elektronenmikroskop möglich (REM: Aufnahmen von Bruchfläche bei Kippwinkel  $5^\circ$ , TEM: Dünnschnitte, z.B. Bild 4.3). Die Abstände zwischen Teilchen wurden mit einer Bildanalyse-Software an mehreren Aufnahmen gemessen und aus mindestens 200 Messungen ein Mittelwert gebildet. Gleichzeitig wurden in jedem Bild auch die Durchmesser der Teilchen bestimmt, um obige Gleichungen zu verifizieren. Abbildung 5.14 zeigt, dass die Messdaten durch die theoretischen Gleichungen recht gut beschreibbar sind. Die Gleichung von Bansal scheint die Messdaten, trotz hoher Abweichung, genauer widerzuspiegeln. In der Realität liegen meist keine ideal kugelförmigen Teilchen vor und ihre Größe ist zudem statistisch verteilt, woraus Abweichungen resultieren.

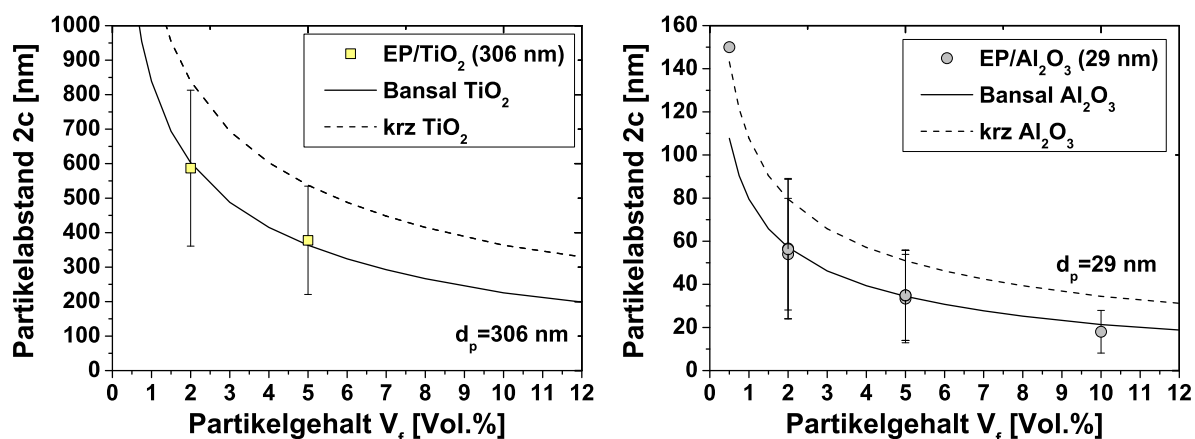


Bild 5.14: Die Oberflächenabstände  $2c$  zwischen Nanopartikel nehmen ab, wenn der Partikelgehalt steigt. Links: EP/TiO<sub>2</sub> ( $d=306$  nm, Bruchfläche, REM), Rechts: EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d=29$  nm, Dünnschnitt, TEM). Die Formeln nach Bansal 5.3 bzw. 5.5 beschreiben die Messwerte gut.

Dem einfachen optischen Ausmessen von Partikelabständen ist aufgrund der Ungenauigkeit Grenzen gesetzt. Dies liegt am niemals völlig glatten Erscheinungsbild einer Bruchfläche, wodurch Messungen in einer definierten Schnittebene kaum möglich sind. Ebenso verfälschen fraktale Teilchenstrukturen und -größenverteilungen die Ergebnisse. Somit sind möglichst viele Messungen (200-300) durchzuführen.

Die anhand von TEM-Aufnahmen ermittelten Abstände in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergeben eine größere Messgenauigkeit im Vergleich zu den in EP/TiO<sub>2</sub> aus REM-Bruchflächen ermittelten Abständen. TEM-Bilder zeigen aber eine 2D-Projektion der Mikrostruktur und damit mehrere Ebenen gleichzeitig, was bei der Bewertung zu berücksichtigen ist. Trotzdem geht aus den Messdaten klar hervor, dass die interpartikulären Abstände in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immer unterhalb von 100 nm liegen und damit den Teilchendurchmessern nahe kommen. Bei den größeren TiO<sub>2</sub>-Partikeln ergeben sich entsprechende Abstände (250-300 nm) erst bei sehr hohen Gehalten (10 Vol.%). In bruchmechanischer Hinsicht ist dies ein wichtiger Aspekt, worauf in späteren Kapiteln noch ausführlicher eingegangen wird.

## 6 Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen - Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften polymerer Verbundwerkstoffe hängen stark vom Volumenanteil der zugegebenen Verstärkungsmaterialien ab. Die Ergebnisse in dieser Arbeit legen einen besonderen Schwerpunkt darauf, den Einfluss des Partikelgehaltes auf die Leistungsfähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen darzustellen. Falls nicht explizit in den Graphiken erwähnt, beziehen sich alle Messwerte auf die Matrix mit der Bezeichnung „EP1“.

### 6.1 Biegeeigenschaften

#### Spannungs-Dehnungsverhalten im Biegeversuch

Der Einfluss von Partikeln auf das Spannungs-Dehnungsverhalten von Polymeren ist gut erforscht, zumindest für Füllstoffe mit Durchmessern im Mikrometerbereich und größer. Harte und steife Partikel erhöhen in der Regel die Steifigkeit, verringern aber das Deformationsvermögen und verspröden damit das Polymer [107]. Im Versuch zeigt sich dies in einer Reduktion der Bruchdehnung oder der Dehnung bei maximal ertragbarer Spannung.

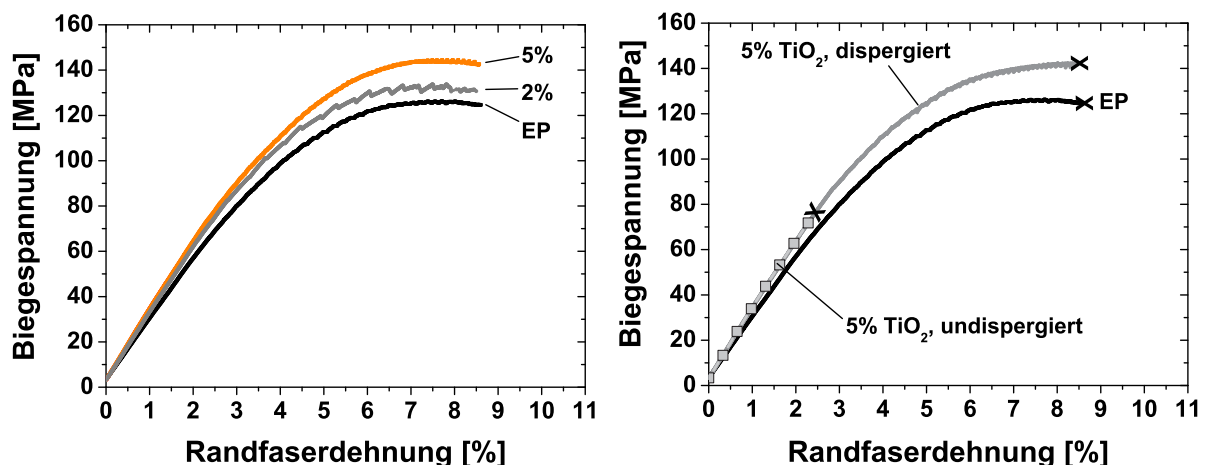


Bild 6.1: Spannungs-Dehnungskurven aus dem Biegeversuch: **Links:** Epoxydharz (EP) und Nanokomposite aus EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Rechts:** Versprödung von EP/ $\text{TiO}_2$  (300 nm), falls die Nanopartikel nicht dispergiert sind. (x) markiert den Bruch.

Im Biegeversuch zeigen Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxydharz und keramischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$  keine Einbußen im mechanischen Verhalten. Dies ist in den charakteristischen Spannungs-Dehnungs-Kurven für Nanokomposite in Bild 6.1 dargestellt. Durch die Zugabe der keramischen Nanopartikel steigt der Elastizitätsmodul an, die Festigkeit wächst bei etwa gleich bleibender Dehnung und die Bruchdehnung vermindert sich geringfügig.

Nanoverbundwerkstoffe schneiden damit deutlich besser ab, als mikropartikelgefüllte Epoxydharze. Sind die Nanopartikel jedoch nicht genügend dispergiert, so bewirken sie einen Sprödbruch.

### Elastizitätsmodul

Eine Zugprüfung mittels DMA gab über den Elastizitätsmodul bei sehr niedriger Frequenz (0,1 Hz) Auskunft (s.Kap.6.6). Die Deformationsrate im Anstieg der Kraftamplitude entspricht näherungsweise den Belastungsverhältnissen eines statischen Zugversuchs bei der Deformationsgeschwindigkeit von 2 mm/min. Die elastischen Moduln erhält man in Form der Speichermoduln  $E'$ . Wie in Bild 6.2 ersichtlich, wächst  $E'$  etwa linear mit dem Nanopartikelgehalt an. Bemerkenswert ist, dass die Veränderung der Partikelgröße von 300 nm auf 20 nm keinen Unterschied in den Moduln der Composite bewirkt, die bei festgelegtem Volumengehalt offensichtlich nicht von der Partikelgröße abhängen. Indes variiert  $E'$  stark mit dem Partikelvolumenanteil.

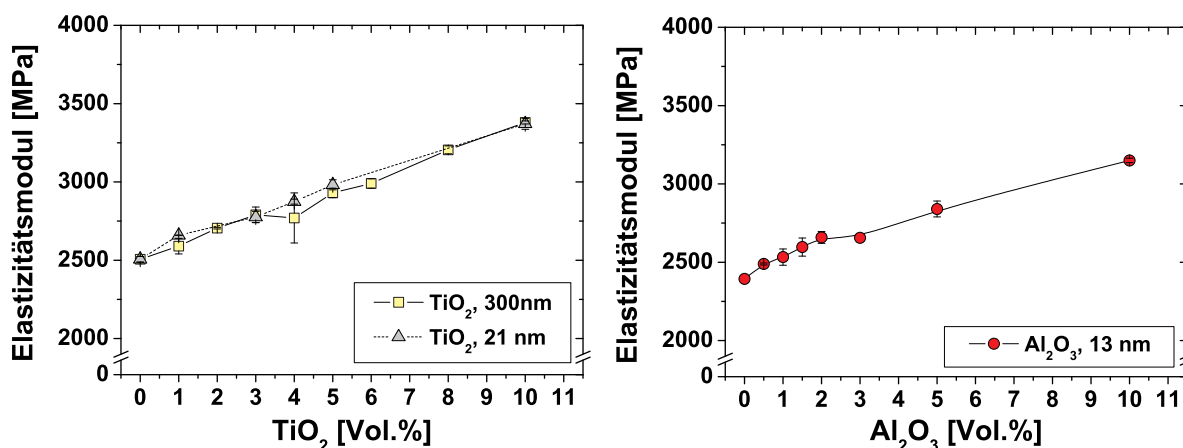


Bild 6.2: Elastizitätsmodul  $E'$  von EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm) Nanoverbundwerkstoffen in Abhängigkeit des Partikelgehaltes.

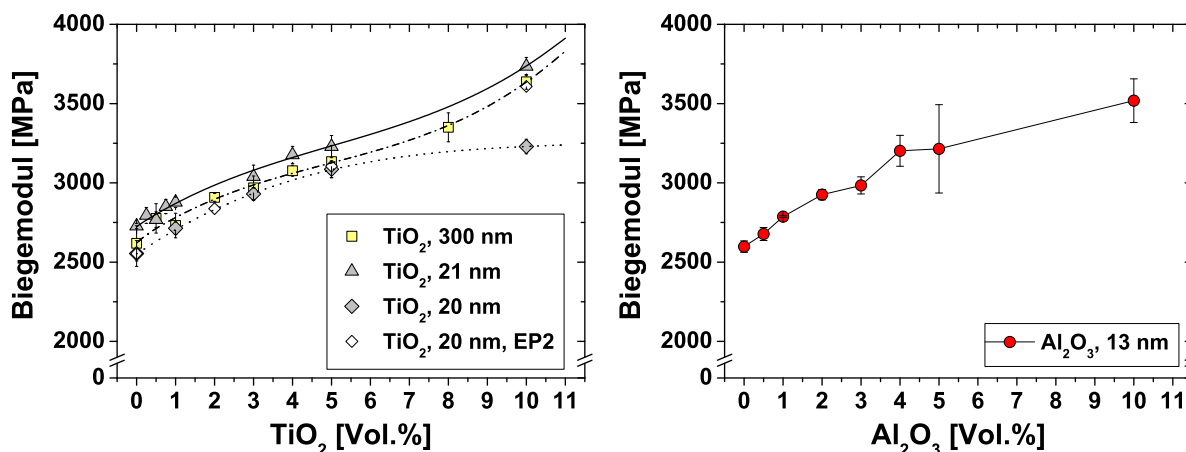


Bild 6.3: Biegemodul von EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Partikelgehaltes.



Die Biegemoduln (Bild 6.3) offenbaren eine von der Linearität abweichende Tendenz, für große wie kleine Partikel. Bei geringen Volumengehalten steigt der Modul ausgeprägt an, flacht im Bereich 2 bis zu 8 Vol% ab und steigt gegen 10 Vol.% wieder an. Die Biegeergebnisse verifizieren die scheinbare Unabhängigkeit des Moduls von der Teilchengröße für die gewählten Materialsysteme und Partikelgrößen.

Das Epoxydharz (EP2) eines alternativen Herstellers, mit nahezu identischem Molekulargewicht und gleicher Epoxydzahl, zeigt keine Unterschiede zu EP1. Der geringere Wert für EP/TiO<sub>2</sub> (20 nm) bei 10 Vol.% ist in diesem Falle auf Materialfehler (Luft einschüsse) zurückzuführen. Ursächlich für die geringen vertikalen Verschiebungen der Kurven sind Abweichungen im Modul der Epoxydharz-Referenzproben, die für jede Serie neu gegossen wurden. Das System EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bild 6.3, rechts) demonstriert eine ähnliche Tendenz wie EP/TiO<sub>2</sub>. Der Modulgewinn durch die verschiedenen Partikeltypen bewegt sich auf vergleichbarem Niveau.

### Biegefestigkeit

Biegefestigkeiten für EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in Bild 6.4 dargestellt. Mit wachsendem Nanopartikelgehalt erhöht sich auch die Festigkeit von Epoxydharz. Berücksichtigt man den Referenzwert des reinen EP für jede Serie, so erreichen die kleinen TiO<sub>2</sub>-Partikel (21 nm bzw. 20 nm) einen etwas höheren Festigkeitsgewinn (+18 bis +24%) als die größeren TiO<sub>2</sub>-Partikel (300 nm). Das 300 nm-TiO<sub>2</sub> und das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bild 6.4, rechts) generieren bei 10 Vol% nur eine um etwa 15% bessere Biegefestigkeit. Festigkeitsgewinne lassen auf eine ausreichende Anbindung der Partikel an die Matrix, sowie niedrige Spannungsspitzen um die Einschlüsse schließen. In den Spannungs-Dehnungs-Kurven (Bild 6.1) war ersichtlich, dass alle Werkstoffe eine Fließspannung knapp überschreiten. Es kommt zu plastischer Deformation im Polymer um die Partikel und/oder in Bereichen zwischen Partikeln.

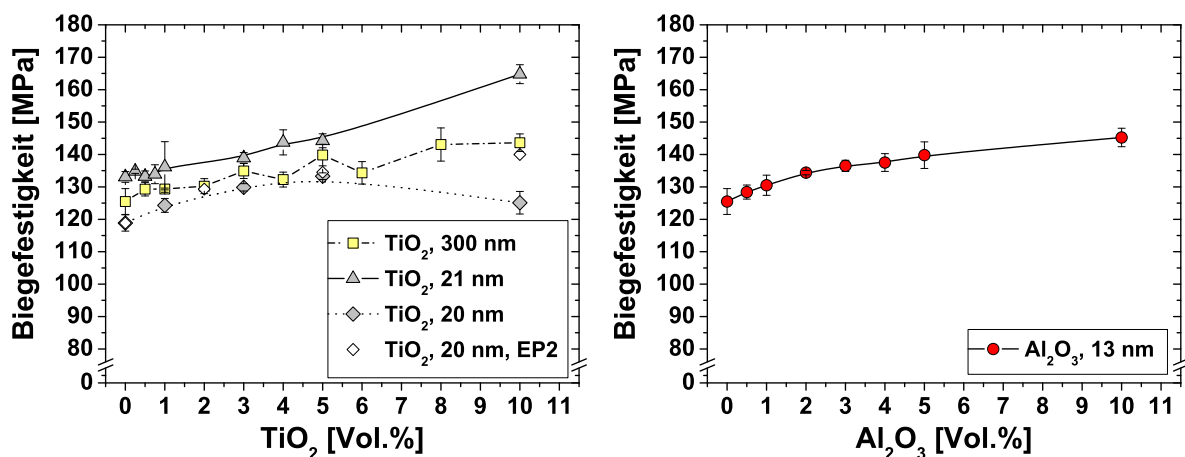


Bild 6.4: Biegefestigkeit von EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Partikelgehalt.

Je nach Spannungszustand an der Partikeloberfläche induzieren Zug- und Scherspannungen Fließprozesse und/oder Mikrorissbildung und damit Energiedissipation. Je höher der Partikelgehalt ist, desto wahrscheinlicher treten diese Mechanismen ein.

### Deformationsfähigkeit

Mit Zugabe harter hochmoduliger Partikel in ein Polymer erwartet man eine Abnahme der Duktilität des Kunststoffes, denn das vergleichsweise nachgiebige Polymer bewältigt unter Belastung den größten Teil der Gesamtdeformation [107]. Beaufschlagt man zwei Komposite, eines mit hohem und eines mit niedrigem Partikelgehalt, mit jeweils der gleichen Dehnung, dann muss sich das geringere Polymervolumen im hoch gefüllten System mehr strecken, um die gleiche absolute Dehnung zu erreichen. Das Polymer besitzt jedoch eine Dehngrenze, über die hinaus es sich nicht dehnen kann ohne zu versagen. Diese Grenze erreicht es im hoch gefüllten Werkstoff bei niedrigeren absoluten Dehnungen. Je mehr steife Partikel präsent sind, desto stärker muss also die Bruchdehnung abnehmen. Genau dies ist bei konventionell (mikropartikel-) gefüllten Systemen zu beobachten, z.B. bei EP/Glas und EP/CaSiO<sub>3</sub> sowie bei EP mit Kohlenstofffasern [108]. Die Dehnungen der Nanoverbundwerkstoffe bei den maximal ertragbaren Spannungen nehmen allerdings bis zum Gehalt von 4-5 Vol.% nur gering ab. Die kleinen Partikel passen sich scheinbar sehr gut in das Polymernetzwerk ein und behindern die Deformation der Matrix kaum. Dieser Effekt setzt eine homogene Verteilung der Partikel voraus, denn lokale Konzentrationsunterschiede würden die Deformierbarkeit der Matrix stören. Die dispergierten Teilchen sind anscheinend so klein, dass sie nur niedrige Spannungsspitzen in der nahen Matrix erzeugen und das Polymer nicht verspröden. Die Untersuchung der Mikrostruktur von Nanoverbundwerkstoffen mittels TEM bestätigt diese Vermutungen (s. Kapitel 6.8, Bild 6.36). Ein Vergleich mit Nanoverbundwerkstoffen aus der Natur (z.B. Enamel) lässt vermuten, dass die Größe der Nanoteilchen, bzw. der Fehlstellen und Risse, keine kritische Dimension in EP erreicht,

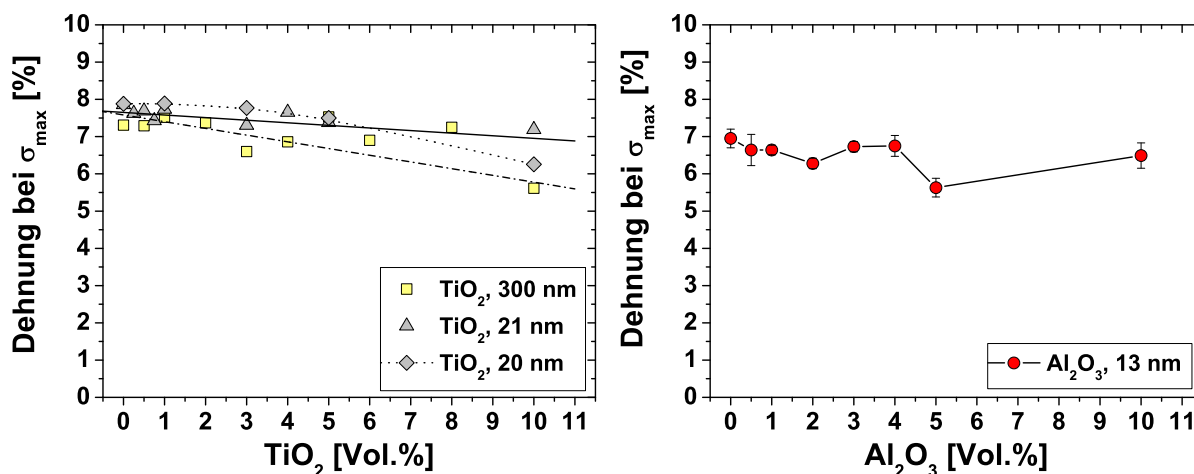


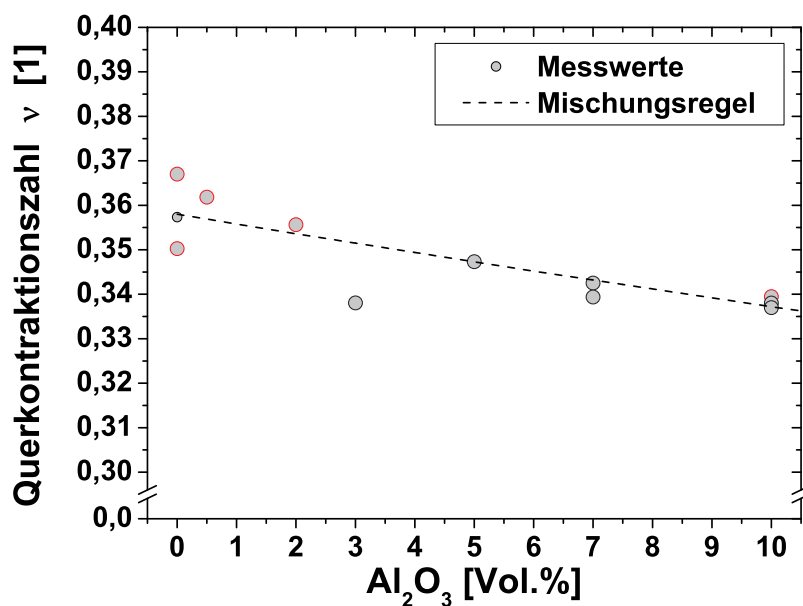
Bild 6.5: Dehnung bei max. Spannung vs. Partikelgehalt (EP/TiO<sub>2</sub> und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



sodass der Verbundwerkstoff tolerant gegenüber diesen ist [2, 3]. Dieser Effekt verliert sich, sobald große Agglomerate existieren, die das Material schwächen, wie in den Kraft-Deformations-Kurven des undispergierten, spröden EP/TiO<sub>2</sub> (300 nm) ersichtlich (Bild 6.1, rechts, Markierung **x**). Die Wahrscheinlichkeit, größere Agglomerate im Polymer vorzufinden, steigt mit wachsendem Partikelgehalt. Es verwundert daher nicht, dass bei hohem Volumenanteil eine merkliche Reduktion der Duktilität einsetzt, besonders bei Werkstoffen mit vergleichsweise „großen“ Primärpartikeln (TiO<sub>2</sub>, 300 nm).

## 6.2 Querkontraktionszahl

Literaturangaben belegen für Epoxydharz eine Querkontraktionszahl von etwa 0,33-0,35. Es ist zu erwarten, dass sich  $\nu$  durch Nanopartikel nur geringfügig ändert. Die Poissonzahl  $\nu$  eines Verbundwerkstoffes ist über eine Mischungsregel aus den Werten der Komponenten theoretisch bestimmbar [109]:



Mischungsregel:

$$\nu_c = \frac{1}{\sum_{i=1}^i \frac{V_i}{\nu_i}} \quad (6.1)$$

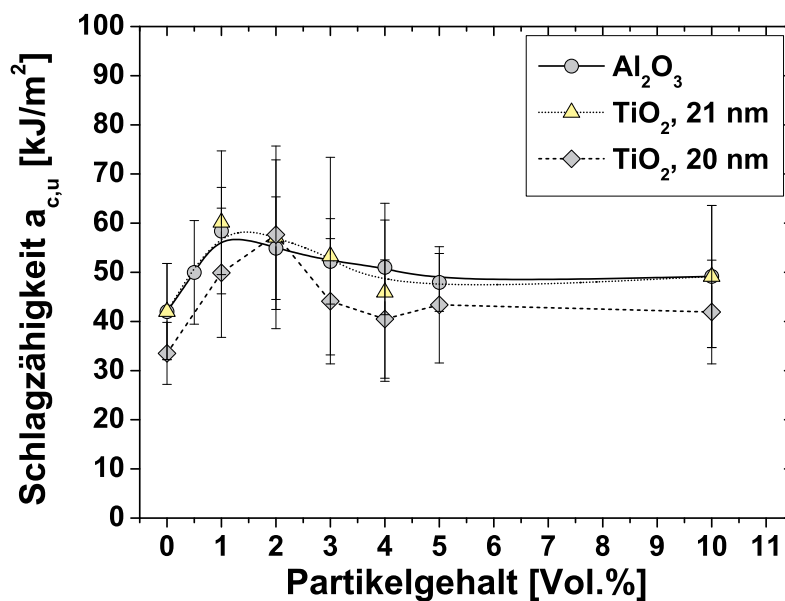
Bild 6.6: Querkontraktionszahl  $\nu$  von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, theoretisch berechnet (Gl.6.1) und experimentell mittels Brillouinstreuung gemessen (Daten z.T. aus [100]).

wobei  $i$  die Anzahl der im Werkstoff vorhandenen Phasen,  $V_i$  den Volumenanteil der Phasen und  $\nu_i$  deren Poissonzahl repräsentieren. Für verschiedene Partikelgehalte wurde  $\nu_c$  nach Gleichung 6.1 berechnet, ausgehend von den Werten für Epoxydharz ( $\nu = 0,358$ ) und für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nu = 0,27$ ). Die Ergebnisse der Mischungsregel sind als Linie in Bild 6.6 eingezeichnet. Die Querkontraktionszahl fällt mit wachsendem Partikelanteil linear ab und ändert sich, wie erwartet, sehr gering. Die messtechnische Bestimmung von  $\nu$  erfolgte über Brillouin-Streuung, welche elastische Konstanten für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffe liefert [100].

Die elastischen Konstanten entsprechen den longitudinalen ( $c_{11}$ , „Zug“) und transversalen ( $c_{44}$ , „Scherung“), hochfrequent geklemmten elastischen Moduln. Den mathematischen Zusammenhang zwischen  $\nu$  und  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  liefert Gl.4.23 (Kap.4.9). Berechnete Werte sind als Datenpunkte in Bild 6.6 dargestellt und stimmen gut mit denjenigen aus der Mischungsregel (Gl.6.1) überein. Die Verwendung der Mischungsregel zur Berechnung der Poissonzahl ist damit zulässig. Sie kann für die Modellierung der elastischen Eigenschaften in Kap.6.12 eingesetzt werden.

### 6.3 Schlagzähigkeit

Die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfung sind in Bild 6.7 ersichtlich. Alle Nanokomposite präsentieren höhere Schlagzähigkeitswerte als EP. Ein charakteristisches Maximum tritt bei Variation des Gehalts auf und liegt im Bereich von 1 bis 3 Vol.%. Berücksichtigt man die Verschiebung der EP-Referenzwerte in den einzelnen Serien, dann ergeben sich etwa vergleichbare Zähigkeitssteigerungen von +35 bis +70% durch die Nanopartikel.



Charpy  
Schlagzähigkeit:

$$a_{c,u} = \frac{U - U_R}{A} \quad (6.2)$$

Bild 6.7: Charpy-Schlagzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen. Ungekerbte Proben.

wobei  $U$  die gemessene Schlagenergie,  $U_R$  die Reibungsenergie in den Lagern und  $A$  die Querschnittsfläche der Probe sind. Aufgrund der ungekerbten Proben sind die Werte jedoch nicht dazu geeignet, eine genaue bruchmechanische Auskunft zur Bruchzähigkeit zu geben. Durch den Splitterbruch ist die real entstandene Bruchfläche nicht bestimmbar und der Messfehler groß. Dies zeigt sich auch in den starken Schwankungen der Werte. Im Nachfolgenden sind daher Bruchzähigkeitswerte dokumentiert, die eine genauere Aussage über die Bruchzähigkeit zulassen.

## 6.4 Bruchzähigkeit

Abbildung 6.8 zeigt Kraft-Deformations-Kurven aus dem CT-Versuch. Die Deformation entspricht in diesem Fall der Rissöffnungsverschiebung (COD), gemessen über den direkt an der Probe befestigten COD-Extensiomter (s. auch Bild 4.6). Das linear-elastische Verhalten aller Materialien geht aus dem Anstieg der Kurven deutlich hervor. Risswachstum ist durch „Stick-Slip“-Verhalten gekennzeichnet.

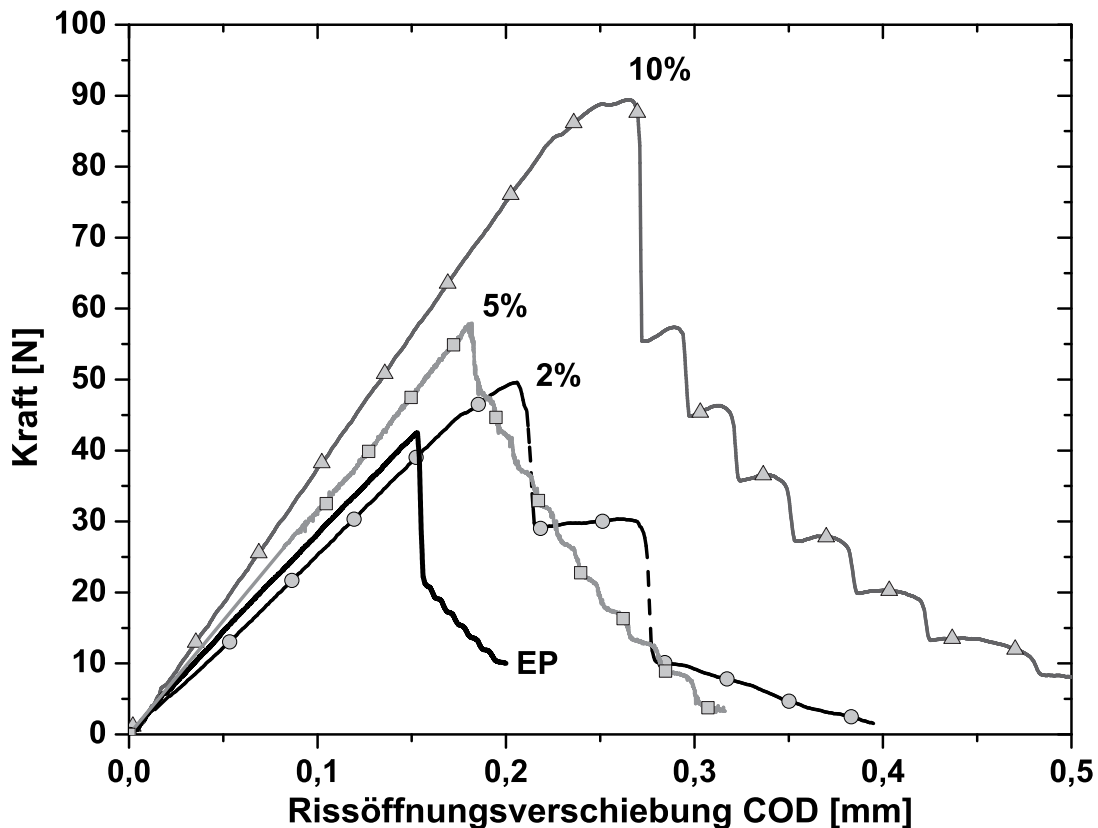


Bild 6.8: Kraft-Rissöffnungsverschiebungs-Kurven EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm) für verschiedene Partikelgehalte (DGEBA-Harzsystem).

Nachdem das erste Kraftmaximum erreicht ist, setzt das Risswachstum ein, die Kraft fällt schlagartig ab, und durch die Freisetzung der elastisch gespeicherten Energie bildet sich eine entsprechende neue Bruchfläche aus. Dem Risswachstum folgt ein Riss-Stop (*crack arrest*). Die noch nicht vollständig gebrochene Probe ist weiter belastbar und die Kraft steigt wieder an, gefolgt von erneutem Risswachstum und Riss-Stop. Nanoverbundwerkstoffe erreichen höhere Kraftmaxima als EP und bilden im *Stick-Slip*-Bereich mehr Stufen aus, was auf einen erhöhten Energieverbrauch zur Bildung der Bruchfläche hindeutet. Die Proben mit 5 bzw. 10 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> offenbaren plastische Deformation, die sich mit wachsendem Partikelgehalt deutlicher ausprägt. Die Nanopartikel beeinflussen das Spannungsfeld vor der Riss-Spitze. Das Material erträgt deutlich höhere Spannungen, bevor es die kritische Spannungsintensität

erreicht und ein scharfer Riss instabil wächst. Das Maß hierfür ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$ ; er steigt mit wachsendem Partikelgehalt überproportional an, wie in Bild 6.9 (links) ersichtlich. Diese Wirkung wurde an zwei vergleichbaren DGEBA-Systemen unterschiedlicher Hersteller (DER331 von Dow, und Epilox A19-03 von Leuna) überprüft. Unter Berücksichtigung der Referenzwerte des Reinharzes der jeweiligen Serie ergibt sich für beide EP-Systeme ein sehr ähnlicher Verstärkungseffekt durch Nanopartikel. Bei 5 Vol.%  $Al_2O_3$  steigt  $K_{Ic}$  um 60% an, bei einem Gehalt von 10 Vol.% sogar um 120%.

Analog zu  $K_{Ic}$  ist auch die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  ein Maß der Bruchzähigkeit. Werte für  $G_{Ic}$  wurden redundant bestimmt. Die erste Vorgehensweise berechnet  $G_{Ic}$  aus Gleichung 2.15. In diese Gleichung gehen die Messwerte sowohl von  $K_{Ic}$  als auch die der Elastizitätsmoduln ( $E'$  aus DMA-Zugversuchen bei 0,1 Hz, Bild 6.2) und Poissonzahlen ( $\nu$  aus  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  mit Brillouinstreuung, Bild 6.6) ein. Die zweite Vorgehensweise bestimmt  $G_{Ic}$  direkt aus der beim Bruch neu gebildete Fläche und der dazu gehörigen Energie. Die dazu notwendigen Messdaten liefern Kraft-Deformationskurven aus den Riss-Starts und -Stops, ergänzt durch die zugehörigen Risslängen  $a$  aus dem COD-Aufnehmer (s.Kap.4.5.2, Bild 4.7).

Bild 6.9 (rechts) zeigt, dass beide Methoden zur Bestimmung von  $G_{Ic}$  vergleichbare Ergebnisse liefern. Die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  von Nanoverbundwerkstoffen steigt kontinuierlich mit dem Nanopartikelgehalt an. Bei einem Gehalt von 10 Vol.%  $Al_2O_3$  übertrifft sie das reine EP um mehr als das Vierfache (Bild 6.9, rechts). Eine solche Zähigkeitssteigerung ist mit einer Zähmodifizierung durch Kautschukpartikel vergleichbar. Im Gegensatz zu Kautschuk verbessert nano- $Al_2O_3$  aber auch den Elastizitätsmodul von EP. Das EP/ $TiO_2$  erreicht nicht annähernd den Zähigkeitsanstieg des EP/ $Al_2O_3$ -Systems, weder durch Einsatz der kleinen  $TiO_2$ -Partikel (20 nm), noch der größeren Partikel mit 300 nm (Bild 6.10, links). Auf entsprechend geringerem Niveau bewegt sich daher auch die kritische Energiefreisetzungsrate (Bild 6.10, rechts), welche in diesem Fall über  $K_{Ic}$  und  $E'$  berechnet wurde.

Bild 6.11 vergleicht die Ergebnisse anhand der matrix-normierten Bruchzähigkeiten. Die  $K_{Ic}$ -Werte sind auf den Referenzwert des reinen Epoxydharzes aus der jeweiligen Versuchsserie normiert. Das völlig unbehandelte  $TiO_2$  (21 nm) bewirkt den geringsten Zähigkeitsgewinn. Er beträgt maximal +32% bei 5 Vol.%  $TiO_2$ . Die oberflächenmodifizierten Partikel (300 nm und 20 nm) erreichen bei diesem Gehalt eine etwa 44% höhere Bruchzähigkeit. Die Bruchzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen hängt anscheinend eng mit der Anbindung der Partikel an das EP zusammen, bei der wiederum die Oberflächenspannung der Materialkomponenten eine Rolle spielt.

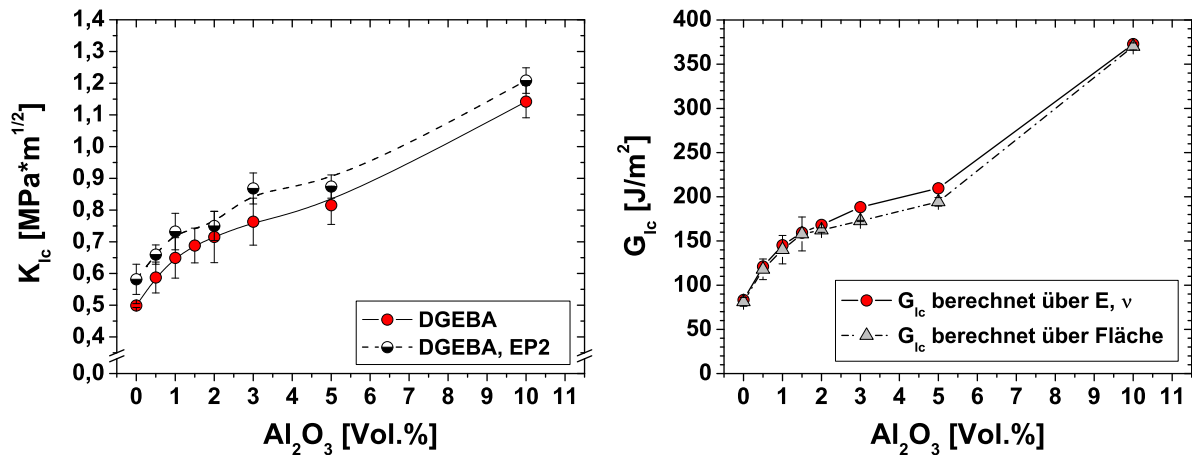


Bild 6.9: Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und kritische Energiefreisetzungsrates  $G_{Ic}$  von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm) in Abhängigkeit des Partikelgehaltes.

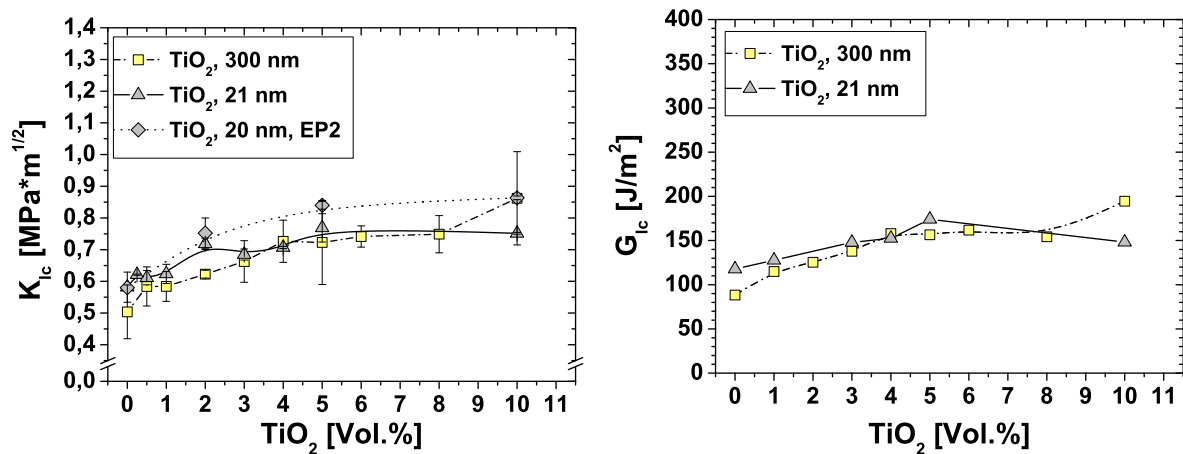


Bild 6.10: Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und kritische Energiefreisetzungsrates  $G_{Ic}$  von EP/TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Partikelgehaltes.

Die Oberflächenspannung von EP ( $35 - 40 \text{ mJ/m}^2$ ) [81] liegt sehr viel näher an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $70 \text{ mJ/m}^2$ ) als an TiO<sub>2</sub> ( $700 \text{ mJ/m}^2$ ), welches um fast eine Dekade abweicht und reduzierte Kompatibilität aufweist. Mit größerer spezifischer Oberfläche der Partikel wächst auch das zu erwartende Verstärkungspotenzial aufgrund von Wechselwirkungen. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefert sowohl eine große spezifische Oberfläche, als auch eine gute Matrixkompatibilität. Wie wichtig eine gute Anbindung der Partikel an die Matrix ist, zeigten auch Zhang und Singh, die durch silanisierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel die Zähigkeit von Polyester beträchtlich steigern konnten [110]. Es ist darüber hinaus leicht vorstellbar, dass schwach gebundene Partikel sich im Harz mechanisch äquivalent zu Mikro- oder Nanohohlräumen (*voids*) verhalten. Derartige Mikroporen sind prinzipiell fähig, die Zähigkeit zu steigern, was von Bucknall für EP/Kautschuk bestätigt wurde [111]. Damit bleibt die Zähigkeitssteigerung auch für EP/TiO<sub>2</sub> (21 nm), trotz der geringeren Wechselwirkung mit EP, erklärbar.

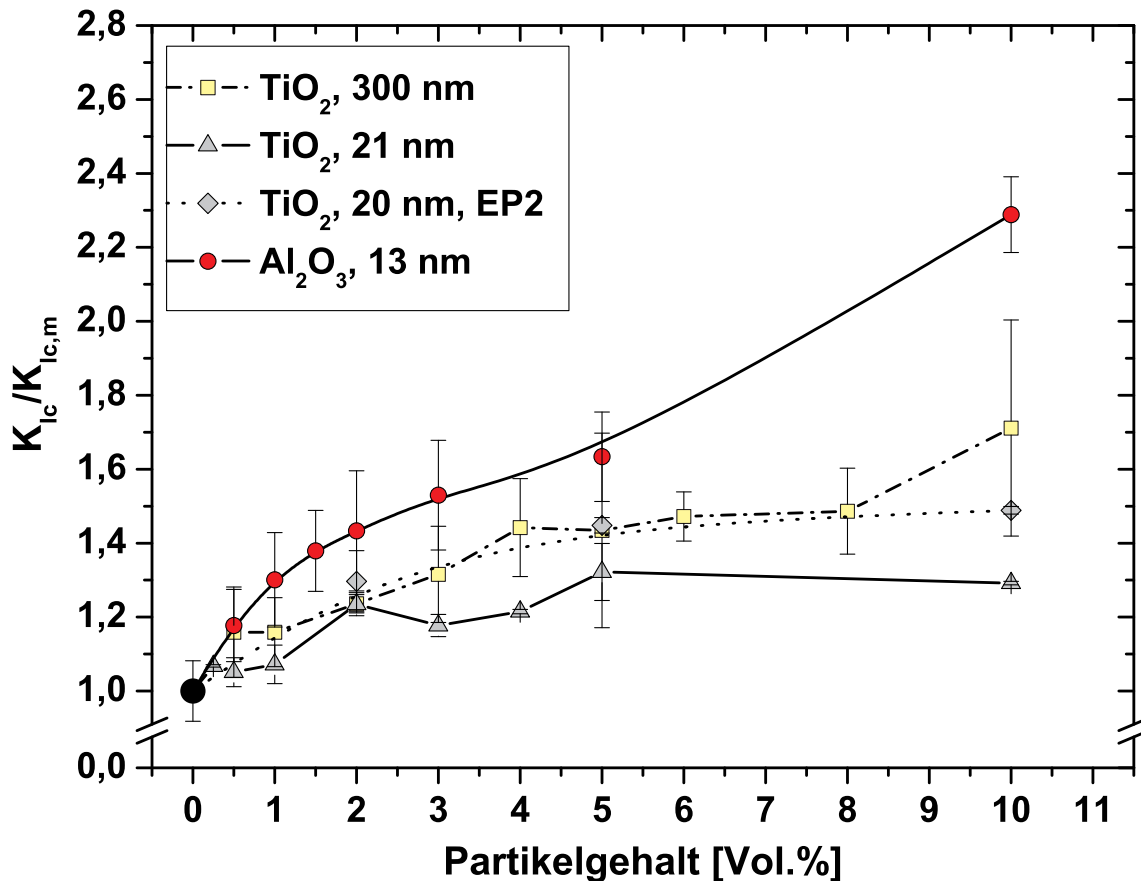


Bild 6.11: Matrixnormierte Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  in Abhängigkeit des Partikelgehaltes.

#### 6.4.1 Kritische Rissöffnungsverschiebung (CTOD)

Die kritische Deformation (Verschiebung, CTOD) an der Riss-Spitze, ab der das Risswachstum einsetzt (Bruch), ist ein Maß für die Bruchzähigkeit eines Werkstoffes und wird zur Bauteildimensionierung eingesetzt. Aufgrund der in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefundenen Steigerung der Risszähigkeit  $K_{Ic}$  stellt sich nun die Frage, ob dieser Effekt auch mittels CTOD nachzuvollziehen ist. Die CTOD wurde mit den Daten des COD-Aufnehmers über Gl.4.14 berechnet. Die Ergebnisse stellt Bild 6.12 dar. Die Zähigkeitssteigerung der EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffe bestätigt sich in den Messergebnissen. Im nanopartikelmodifizierten Polymer benötigt der initiale Riss ( $a_0$ ) größere Aufweitungen CTOD, bevor er wächst. Bei einem Gehalt von 10 Vol.% müssen sich die Rissflanken an der Spitze mit  $22\ \mu\text{m}$  fast doppelt so weit verschieben als im reinen EP ( $12\ \mu\text{m}$ ). Die CTOD steigt bei wachsendem Partikelgehalt mit ähnlicher Tendenz wie  $K_{Ic}$  und  $G_{Ic}$  (Bild 6.12, links). Da die Proben *Stick-Slip*-Verhalten aufweisen, konnte die kritische Rissöffnung auch bei Initiierung des zweiten Wachstumsschrittes ( $a_1$ ) ermittelt werden, was die Reproduzierbarkeit der Tendenz beweist. CTOD fällt aufgrund des längeren Risses  $a_1$  etwas niedriger aus. In CTOD sind auch plastische Deformationen an der Riss-Spitze berücksichtigt, die zu einer Ausrundung (*blunting*) der Spitze führen.

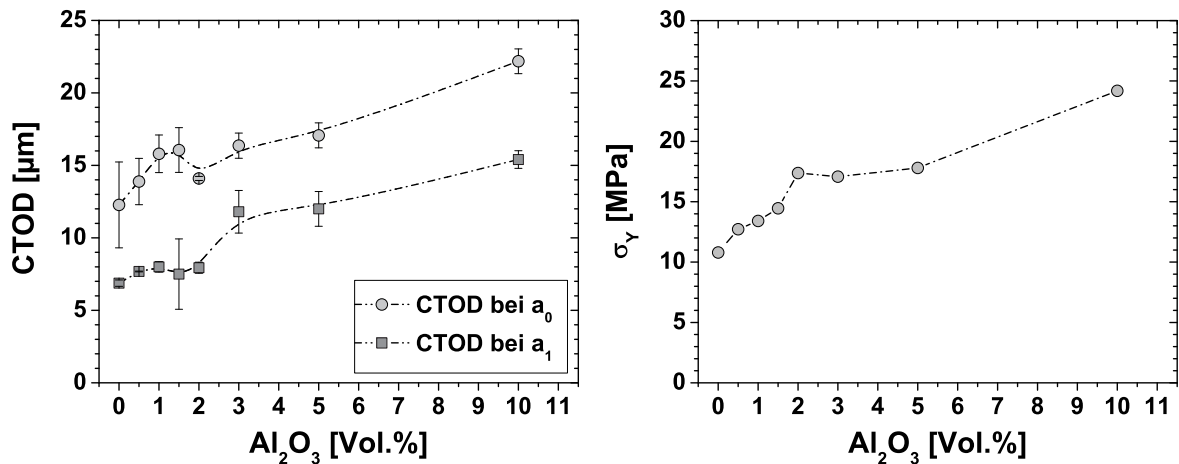


Bild 6.12: Links: Kritische Riss-Spitzenöffnung CTOD bei EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen. Rechts: Fließspannung berechnet aus CTOD (Gl.2.17).

Dazu muss die lokale Fließgrenze  $\sigma_Y$  des Materials überschritten werden. Hull [112] interpretiert CTOD als ein Maß der Rissspitzenausrundung durch Scherfließen. Für die Nanoverbundwerkstoffe ließ sich die Fließgrenze am Riss mit den vorhandenen Daten ( $E'$ ,  $K_{Ic}$ ) berechnen (Gl.2.17). Offensichtlich wird  $\sigma_Y$  bei wachsendem Füllstoffgehalt zu höheren Spannungen verschoben, sodass Fließprozesse in Nanoverbundwerkstoffen erst bei größeren Spannungen auftreten (Bild 6.12, rechts). Gleichwohl beweisen die Werte, dass die Fließgrenze an einem lokalen Riss deutlich niedriger ist als in einem (ungekerbten) Zugprüfkörper. Zugfestigkeiten von EP liegen im Bereich  $\approx 80 - 100 \text{ MPa}$ , die Fließgrenze am Riss beträgt dagegen mit  $10 \text{ MPa}$  nur 1/10 davon. In rissbehafteten Polymeren können lokale plastische Deformationen bereits bei sehr niedrigen, äußeren Spannungen auftreten.

#### 6.4.2 Einfluss der Dispergierung

Die Qualität der Dispergierung beeinflusst die mechanischen Eigenschaften eines Nanoverbundwerkstoffs. Abbildung 6.13 zeigt dies anhand der Bruchzähigkeiten eines Nanoverbundwerkstoffs, in das 1 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1,5 Vol.% TiO<sub>2</sub> eingearbeitet wurden. Die Zusammensetzung der Rezeptur wurde in diesem Fall auf Empfehlung des Industriepartners gewählt. Dispergiert man die Partikelpulver nicht, dann erhöhen sie die Sprödigkeit des Polymers, erkennbar am Abfall der Bruchzähigkeit (Bild 6.13, links). Nach 65 Minuten Dispergierung mit einer Industrie-Tauchmühle (Ansatz: 70 Liter Harz) steigt die Bruchzähigkeit auf +18%, bezogen auf den Referenzwert des reinen Harzsystems ( $K_{Ic} = 0,63 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ).

Literaturwerte belegen diesen Effekt. So ergab die Untersuchung von Marur et al. [113] an EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500 nm), dass ein manuelles Einrühren der Nanopartikel ohne anschlie-

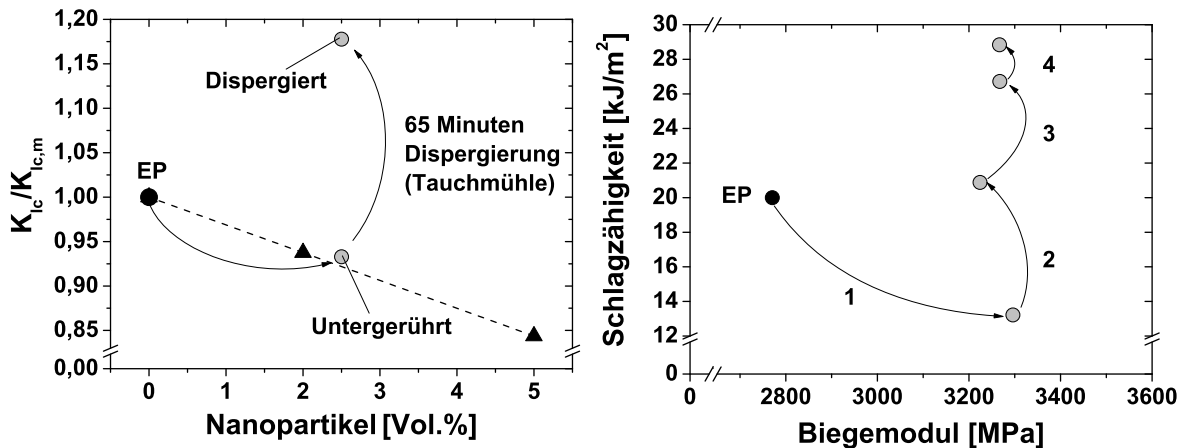


Bild 6.13: Einfluss der Dispergierung auf die Bruchzähigkeit von Epoxydharz. Links: EP mit einem Gemisch aus  $\text{TiO}_2$  (1,5%)- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1%) (20 nm bzw. 13 nm). Literaturdaten (▲) repräsentieren undispergiertes (hand-gerührtes) EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [113]. Rechts: Steigerung der Schlagzähigkeit von EP/ $\text{TiO}_2$  (300 nm, 5 Vol.%) durch Dispergieren: (1) Einarbeitung der Partikel, (2) Vordispergierung 10 min, (3)-(4) Hauptdispergierung 20 min.

Bei unzureichender Dispergierung keine Verbesserung der Bruchzähigkeit ergibt, sondern Einbrüche. Mikropartikel (die einfacher zu dispergieren sind) demonstrierten dagegen einen Anstieg der Bruchzähigkeit.

Besonders stark wirken sich undispergierte Agglomerate auf die Schlagzähigkeit aus, da sie hohe Spannungskonzentrationen verursachen. Bei großen Verformungsgeschwindigkeiten reagiert das Komposit übermäßig spröde und zeigt eine stark verringerte Schlagzähigkeit. Obige Abbildung (Bild 6.13, rechts) stellt diesen Effekt dar.

In Abhängigkeit der Dispergierzeit bzw. der Dispergierqualität erhöht sich die Schlagzähigkeit des Nanoverbundwerkstoffs. Nach dem Einfüllen der Partikel (1) reichen bereits 10 Minuten Vordispergieren (2) aus, um das Schlagzähigkeitsniveau der Matrix zu erreichen. Weitere 10 Minuten Dispergieren (3) bringen über 30% Gewinn an Schlagzähigkeit. Nach insgesamt 20 Minuten des Hauptdispergierschrittes (4) ist das Maximum erreicht. Eine effektive Dispergierung von Nanopartikeln ist also essentiell, um gute mechanische Eigenschaften in Epoxydharz zu erreichen.

### 6.4.3 Einfluss der Deformationsgeschwindigkeit

Die Zähigkeit von Duroplasten, wie auch andere mechanische Eigenschaften, hängt von der Beanspruchungsgeschwindigkeit ab. Man spricht allgemein von „Geschwindigkeitsversprödung“. Eine schnelle Belastung behindert die elastisch-plastische Reaktion des Materials und reduziert damit die Zähigkeit. Dies trifft auch auf Nanoverbundwerkstoffe zu (Bild 6.14).



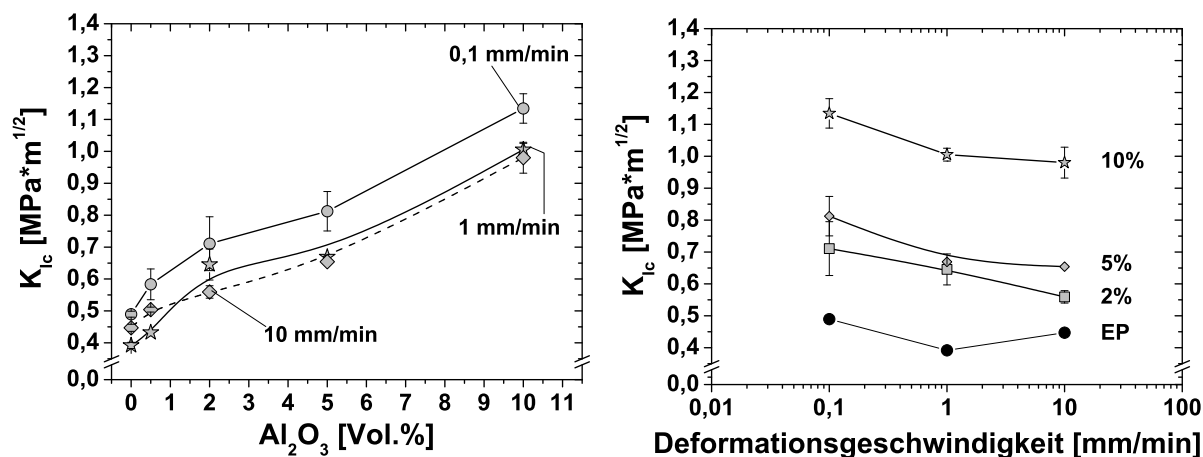


Bild 6.14: Bruchzähigkeit von EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der Deformationsrate.

Die Messdaten zeigen die höchste Bruchzähigkeit bei Deformationsraten von 0,1 mm/min (Bild 6.14, links). Bei diesen Bedingungen bleibt dem Material genug Zeit, um zu reagieren. Eventuell könnten Kriechprozesse an der Riss-Spitze stattfinden. Da die Materialien eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen (ca. 165-170°C) und die Kriechempfindlichkeit mit steigender  $T_g$  abnimmt, wurde dieser Effekt vernachlässigt. Bei EP mit  $T_g < 100^\circ\text{C}$  sind Krieeffekte jedoch zu berücksichtigen.

Die Bruchzähigkeit sinkt bei höheren Deformationsraten um etwa 20-30%. Die Werte sind bei 1 mm/min bzw. 10 mm/min und hohen Partikelgehalten nahezu identisch. Bild 6.14 (rechts) lässt einen vorzugsweise linear verlaufenden Abfall von  $K_{Ic}$  mit der Deformationsrate vermuten. Anderen wissenschaftliche Arbeiten liefern unterschiedliche Effekte. So bewirken relativ große  $\text{SiO}_2$ -Mikropartikel in EP einen Anstieg der Bruchzähigkeit, allerdings bei Temperaturen von 100°C, wo die Matrix duktil reagieren kann [114]. Xiao und Ye [115] bestätigen hingegen einen linearen Abfall von  $K_{Ic}$  für reines Epoxydharz, der zwischen 0,5 mm/min und 5 mm/min etwa 10% beträgt. Bei Zugabe weicher Kautschukpartikel und sehr hohen Deformationsraten (100-1000 mm/min) ist die Änderung allerdings nicht mehr linear. Es bleibt festzuhalten, dass hohe Deformationsraten die Bruchzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen reduzieren.

#### 6.4.4 Einfluss der Temperatur

Abbildung 6.15 demonstriert den Einfluss des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf die Bruchzähigkeit bei erhöhter Temperatur (80°C). Das Epoxydharz selbst verhält sich bei 80°C geringfügig zäher als bei Raumtemperatur (23°C). Dies erklärt sich aus der Abnahme der Fließspannung bei Temperaturanstieg, wodurch es lokal zu Scherfließprozessen kommt. Es ist bekannt, dass die Größe der Plastischen Zone vor der Riss-Spitze mit steigender Temperatur zunimmt, und dadurch auch die Duktilität von Epoxydharz [114].

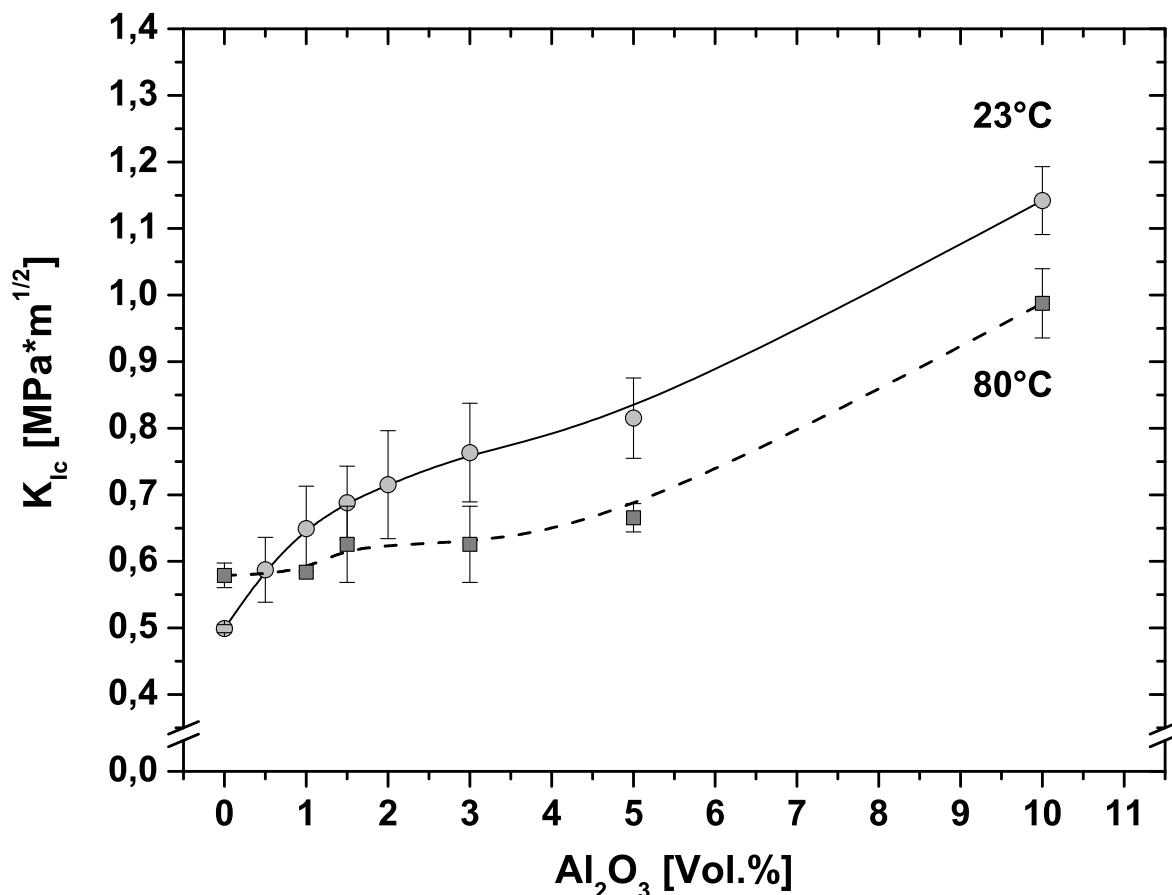


Bild 6.15: Einfluss der Temperatur auf die Bruchzähigkeit von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nanopartikel verbessern auch bei höheren Temperaturen die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  mit anwachsendem Gehalt. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur fällt diese Verbesserung aber geringer aus, die Werte liegen deutlich unterhalb der bei RT gemessenenen.

Es scheint zu einer Änderung der Dominanz einzelner Bruchmechanismen zu kommen. Cantwell et al. zeigten an EP mit SiO<sub>2</sub>-Mikropartikeln ( $50\ \mu\text{m}$ ), dass die Bruchzähigkeit bei Temperaturen bis 100°C sogar konstant bleiben kann [114]. Bei diesem Material fand man drei inelastische, temperaturabhängige Bruchmechanismen vor. Bei niedrigen Temperaturen versagte das Material aufgrund von Spannungsüberhöhung an Partikeln und über Debonding einzelner Teilchen von der Matrix. Bei höheren Temperaturen (85°C) vervielfältigten sich Debonding-Prozesse im Bereich vor der Riss-Spitze. Risse wanderten durch Koaleszenz der losgelösten Bereiche. Bei noch höheren Temperaturen (>100°C) erfuhr die Matrix eine ausgedehnte Schädigung durch Mikrorissbildung und Fließprozesse. Falls Nanopartikel bereits bei RT Fließprozesse in der Matrix induzieren, dann ist eine Zähigkeitssteigerung hauptsächlich von der Ausdehnung der plastischen Zone und dem darin befindlichen fließfähigen Polymer-volumen abhängig. Mit wachsendem Partikelgehalt sinkt jedoch der absolute Matrix-

anteil im plastisch verformten Volumen, was Zähigkeitssteigerungen limitiert. In Nanoverbundwerkstoffen sollten Fließ- und Debonding-Prozesse mit steigender Temperatur eher zunehmen. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird sich jedoch zeigen (es sei hier vorweggenommen), dass in den Werkstoffen eine Polymer- oder Interphase präsent ist, deren Glasübergangstemperatur bei etwa 60°C liegt (Dämpfungspeak in Bild 6.21). Bei einer Prüftemperatur von 80°C und der Prüfgeschwindigkeit von 0,1 mm/min steuern diese Bereiche weniger zur Zähigkeit bei. Dies könnte die geringeren  $K_{Ic}$ -Werte bei erhöhten Temperaturen erklären.

## 6.5 Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung

Die Kenntnis des Widerstandes gegen das Wachstum von scharfen Rissen bei dynamischer Belastung ist für spröde Werkstoffe besonders bedeutend. Für Nanoverbundwerkstoffe aus EP und keramischen Partikeln besteht in der Literatur noch eine Wissenslücke, Daten sind kaum veröffentlicht. Im folgenden Abschnitt wird daher die Leistungsfähigkeit der Nanoverbundwerkstoffe aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Ermüdungsrissausbreitung untersucht.

In Abbildung 6.16 ist die Rissfortschrittsgeschwindigkeit  $da/dN$  eines künstlichen, scharfen Risses in Abhängigkeit der anliegenden Wechselbeanspruchung doppelt-logarithmisch aufgetragen. Letztere ist durch den Spannungsintensitätsfaktor an der Riss-Spitze,  $\Delta K$ , charakterisiert. Im Bereich des stabilen Risswachstums ist der Verlauf des Ermüdungsrisswachstums (FCP) durch die Gleichung von Paris-Erdogan 6.3 beschreibbar [96, 97]:

$$\frac{da}{dN} = A \cdot (\Delta K)^m \quad (6.3)$$

Die Werte des Exponenten  $m$  repräsentieren die Steigungen von Ausgleichsgeraden. Sie sind in Bild 6.16 eingezeichnet. Die gemessenen Daten lassen sich sehr gut linear fitten. Damit verhalten sich EP-Nanoverbundwerkstoffe analog zu anderen Systemen, z.B. EP mit Mikrogaskugeln [116]. Wie in Bild 6.16 ersichtlich ist, verschieben sich die FCP-Kurven mit wachsendem Partikelgehalt in Richtung höherer  $\Delta K$ -Werte. Gleichzeitig steigen die Geraden weniger steil an. Dadurch reduziert sich der Wert für  $m$ . Ein Riss wächst um so langsamer, je flacher der Anstieg der Geraden ist. Der relativ starke Anstieg des reinen Epoxydharzes, mit einem Wert von  $m_{EP} = 18$ , demonstriert also eine große Empfindlichkeit des spröden Polymers gegenüber dynamischer Rissausbreitung. Ein vorhandener Riss breitet sich bei nur geringen Änderungen von  $\Delta K$  bereits schnell aus. Karger-Kocsis und Friedrich fanden für EP den Wert  $m_{EP} \approx 16$  [51], und die Arbeit von Schröder dokumentiert  $m_{EP} \approx 16,5$  [108], was den in dieser Arbeit gefundenen Wert bestätigt. Mit zunehmendem Nanopartikelgehalt nimmt die Rissempfindlichkeit jedoch deutlich ab, die Paris-Geraden verlaufen flacher.

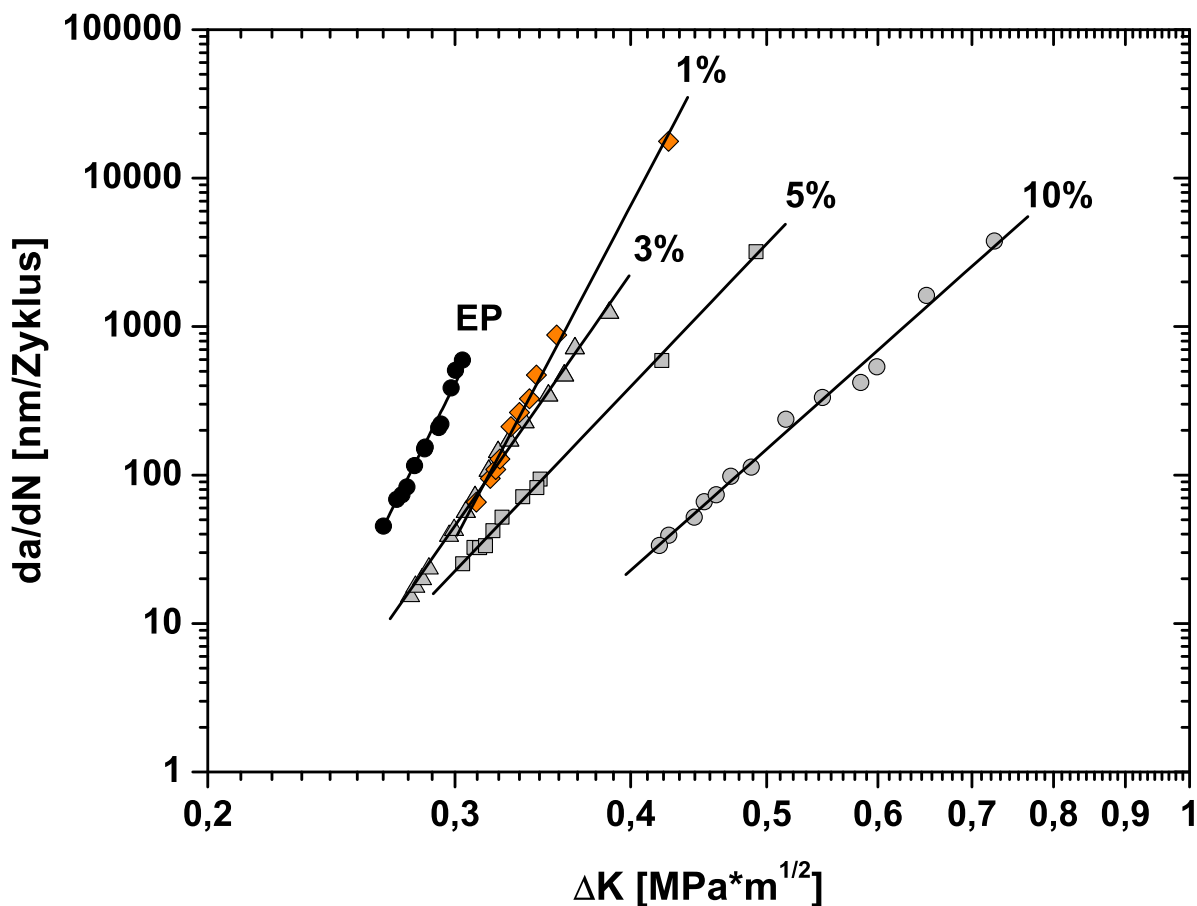


Bild 6.16: Ermüdungsrissausbreitung von EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoverbundwerkstoffen.

Die im EP präsenten Nanopartikel reduzieren also die Rissfortschrittsrate wirkungsvoll. Quantitativ zeigt dies Bild 6.17 (links). Die Steigung  $m$  fällt nahezu linear bis zu einem Gehalt von etwa 5 Vol.% ab und beträgt dort nur noch  $m = 10,4$ . Bei 10 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m = 8,6$ ) ist  $m$  um mehr als die Hälfte (55%) reduziert. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass die für Nanoverbundwerkstoffe gefundenen Paris-Exponenten denjenigen einer Kautschukmodifizierung von EP ähnlich sind.

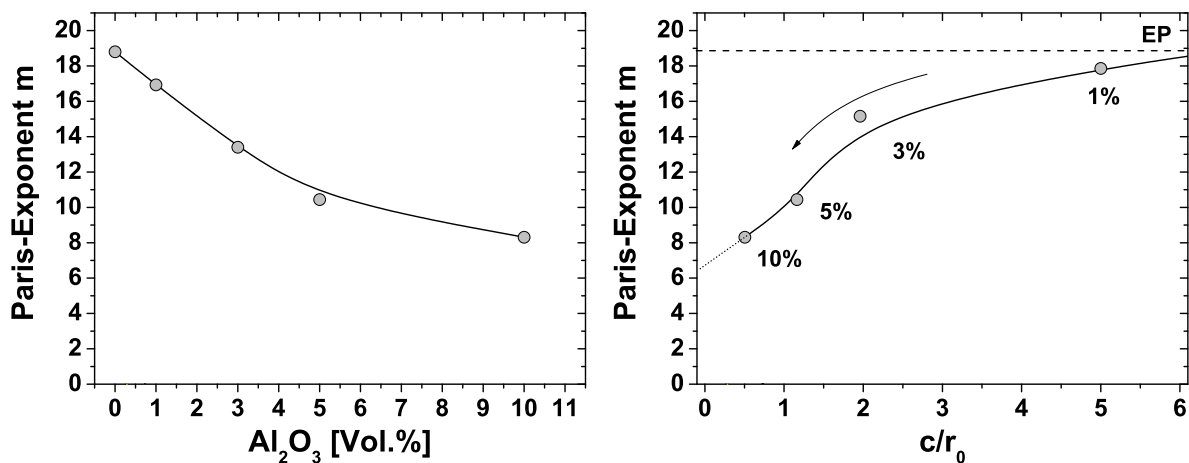


Bild 6.17: Paris-Exponenten der FCP-Kurven von EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs. Gehalt (links) und Teilchenabstand  $c$  (rechts).

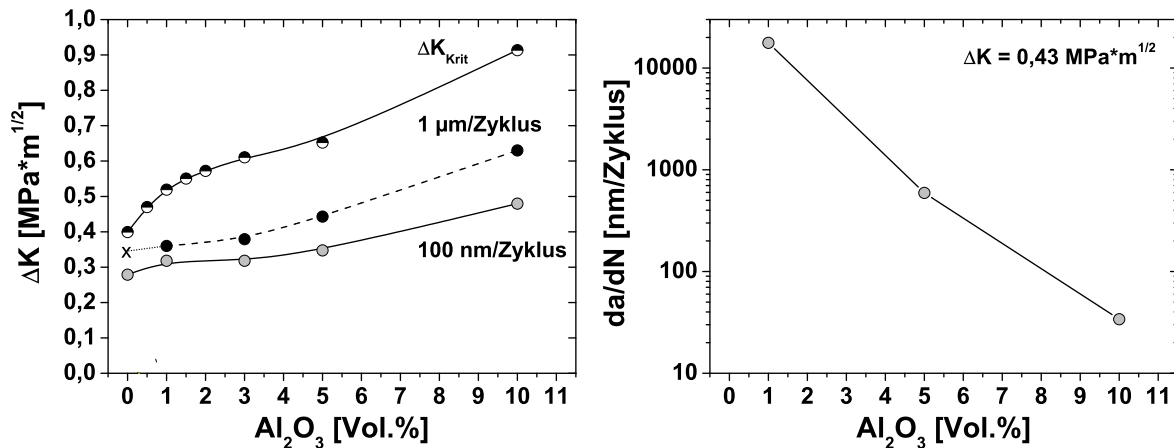


Bild 6.18: Links: Spannungsintensitäten und korrespondierende Risswachstumsraten bei unterschiedlichen Partikelgehalten. Rechts: Bei konstanter Spannungsintensität sinkt die Risswachstumsrate mit dem Gehalt bei EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Verbesserung des Widerstandes gegen Ermüdungsrissausbreitung durch 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht etwa der Wirkung von 5-10 phr Kautschuk (CTBN) [51, 117] bzw. 15-20 Vol.% Glaskugeln [108].

Noch deutlicher tritt die Verbesserung der Ermüdungsrissausbreitung bei einem Vergleich verschiedener Rissfortschrittsgeschwindigkeiten bei konstanter Spannungsintensität am Achsenabschnitt  $\Delta K \approx 0,43$  hervor. Bei diesen Lastverhältnissen versagt das reine EP bereits instabil. In EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 Vol.%) wächst der Riss mit etwa  $17700 \text{ nm}$  pro Lastspiel, und befindet sich gerade noch im stabilen Bereich. Im hoch gefüllten Harz (10 Vol.%) wandert er mit  $30 \text{ nm}$  pro Lastspiel dagegen tausendfach langsamer (Bild 6.18, rechts).

Ergänzend wurden bei konstanter Rissfortschrittsrate  $da/dN$  die  $\Delta K$ -Werte der unterschiedlich hoch gefüllten Nanoverbundwerkstoffe betrachtet (Bild 6.18). Mit steigendem Partikelgehalt zeigt sich einerseits, dass immer höhere Spannungsintensitäten nötig sind, um Risse kontinuierlich wachsen zu lassen. Andererseits erreichen Risse größere Wachstumsraten nur bei überproportionaler Steigerung der Spannungsintensität. Die Nanoverbundwerkstoffe ertragen Risse deutlich toleranter als das reine EP. Mit steigendem Partikelgehalt deutet sich eine Ähnlichkeit in der Tendenz von FCP-Werten mit denjenigen der statischen Bruchzähigkeit an. Daraus ließe sich nun schließen, dass die intrinsische Bruchzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen ( $K_{Ic}$ ) auch deren FCP-Verhalten kontrolliert. Sautereau et al. [116] fanden diesen Sachverhalt bereits bei EP/Mikroglaskugel-Kompositen. Klarheit bringt der Zusammenhang zwischen  $\Delta K$  und  $K_{Ic}$  wie in Bild 6.19 dargestellt. Aus der Graphik geht eine lineare Abhängigkeit Spannungsintensität  $\Delta K$  und statischer Bruchzähigkeit eindeutig hervor, sowohl für kritische Werte  $\Delta K_{\text{Krit}}$ , als auch für  $\Delta K$  bei der Rissfortschrittsrate von  $100 \text{ nm}/\text{Zyklus}$ .

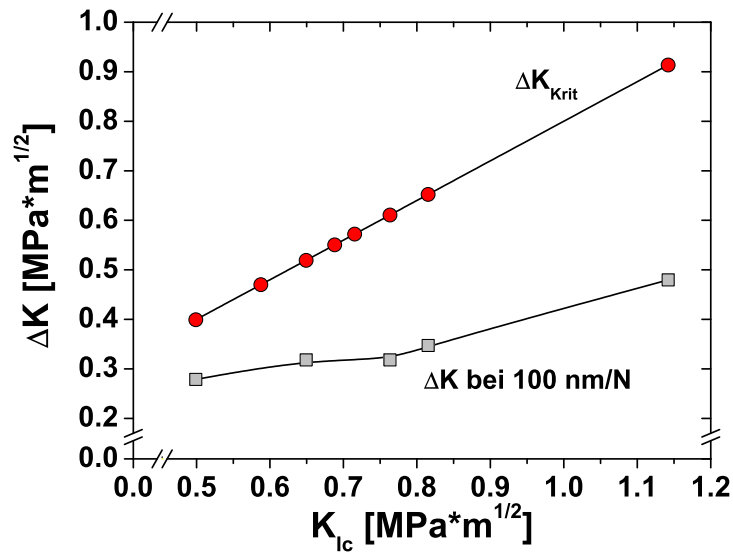


Bild 6.19: Zusammenhang zwischen  $K_{Ic}$  und  $\Delta K$ -Werten bei einer Rissfortschritttrate von 100 nm/Zyklus und bei  $\Delta K_{krit}$ .  $Al_2O_3$ -Gehalt steigt von links nach rechts.

Kritische  $\Delta K_{max}$ -Werte, bei denen instabiles dynamisches Risswachstum eingeleitet wird, lassen sich aus dem Spannungsverhältnis und der kritischen Spannungsintensität des statischen Versuchs berechnen, gemäß

$$\Delta K_{max} = K_{Ic} \cdot (1 - R), \quad \text{mit} \quad R = \frac{\sigma_u}{\sigma_o} = \frac{K_{min}}{K_{max}} = 0,2 \quad (6.4)$$

Diese Werte sind u.a. in Tabelle 6.1 angegeben, zusammen mit den  $K_{Ic}$ -Werten aus dem statischen Versuch, sowie den  $\Delta K$ -Werten, die Risswachstumsraten von 100 bzw. 1000 nm/Lastspiel verursachen.

Partikelgehalt [Vol.%]	$K_{Ic}$	$\Delta K_{krit}$	$\Delta K_{100}$	$\Delta K_{1000}$	R
0	0,49	0,39	0,27	–	0,2
1	0,65	0,51	0,31	0,36	0,2
3	0,77	0,61	0,32	0,37	0,2
5	0,81	0,65	0,35	0,44	0,2
10	1,15	0,91	0,48	0,63	0,2

Tabelle 6.1: Werte für  $K_{Ic}$ ,  $\Delta K_{krit}$ , und  $\Delta K_{100}$  bzw.  $\Delta K_{1000}$  bei einer Rissfortschrittsrate von 100 bzw. 1000 nm/Lastspiel. EP/ $Al_2O_3$ .

Die Untersuchungen haben soweit gezeigt, dass  $Al_2O_3$ -Nanopartikel neben der Bruchzähigkeit auch den Widerstand des spröden EP gegen die Ausbreitung von Rissen bei dynamischer Last verbessern. Dies wirft die Frage nach den Verstärkungsmechanismen auf, die für diese Verbesserung verantwortlich sind. Kapitel 6.10 versucht darauf Antworten zu finden.

## 6.6 Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA)

Die dynamisch-mechanische Analyse von Epoxydharz und Nanoverbundwerkstoffen über einen weiten Temperaturbereich (DMA) ergibt die viskoelastischen Eigenschaften in Form des komplexen Elastizitätsmoduls  $E^*$ , des Speichermoduls  $E'$ , des Verlustmoduls  $E''$ , sowie der mechanischen Dämpfung  $\tan \delta$ . Die DMA-Spektren liefern außerdem wichtige Informationen zur Mikrostruktur und Morphologie der Materialien.

Die Abbildungen 6.20 und 6.21 zeigen DMA-Spektren von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen in Abhängigkeit der Temperatur. Wie bei Zugabe der keramischen Partikel zu erwarten ist, steigt der elastische Anteil des Moduls (Speichermodul) mit dem Füllstoffgehalt an. Die Nanopartikel verbessern außerdem die Temperaturstabilität des EP bei hohen Temperaturen (Bild 6.23). Der Speichermodul von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%) bei 220°C ist mit einem Wert von 59 MPa um etwa 74% höher als EP ( $E' = 33,9 \text{ MPa}$ ). Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von EP beträgt 169,6°C (Bild 6.21). Sie ist durch den Maximalwert der mechanischen Dämpfung  $\tan \delta$  bzw. des Verlustmoduls  $E''$  charakterisiert und kennzeichnet die  $\alpha$ -Relaxation. Dort kommt es zu konformen Bewegungen von Polymerketten in großen Bereichen [98]. Ein weiterer Peak bei niedriger Temperatur (-46°C) kennzeichnet die  $\beta$ -Relaxation. Diese wird üblicherweise, im Vergleich zum  $\alpha$ -Übergang, mit der Bewegung kurzer Molekülsegmenten in Verbindung gebracht [118].

Schließlich ist ein dritter Peak bei mittleren Temperaturen (+50°C) zu erkennen, sowohl bei EP als auch bei den Nanoverbundwerkstoffen. Hier scheint sich die Mobilität bestimmter Polymerbereiche zu erhöhen, deren Netzwerkknotendichte sich von der übrigen Matrix unterscheidet. Es stellt sich die Frage nach der Bedeutung dieses Peaks. Prinzipiell könnten Grenzflächenrelaxationen den Peak hervorrufen. Dies erscheint für Nanoverbundwerkstoffe zunächst nahe liegend, denn der Anteil an Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix ist sehr hoch. Da indes auch ein geringfügiger Abfall des Moduls zu beobachten ist, könnte dieser Effekt auch einer dritten Phase im Werkstoff zuzuordnen sein, die dort eine Glasübergangstemperatur aufweist. Eine Grenzflächenrelaxation ist nun auszuschließen, denn der Dämpfungs-Peak bei 60°C nimmt nach einem Wiederholungslauf des Versuches an der gleichen Probe zu (Bild 6.24). Die einhergehende Nachhärtung der Struktur friert die zweite Phase ein und bestätigt damit den Glasübergang. Weiteren Aufschluss gibt die Freilegung der Mikrostruktur mittels Ionenstrahlätzung (Kap.6.8). Diese bestätigt die Existenz der dritten Phase. Die Nanopartikel erhöhen die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von EP (Bild 6.22); bei 5 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt die Verschiebung  $\Delta T \approx +15^\circ\text{C}$ . Die Temperatur des  $\beta$ -Überganges verschiebt sich mit  $\Delta T \approx -5^\circ\text{C}$  nur gering. Verschiedene Arbeiten zeigten, dass  $T_g$  bei Zugabe von Nanopartikeln in Polymere sowohl steigen, als auch fallen kann. In

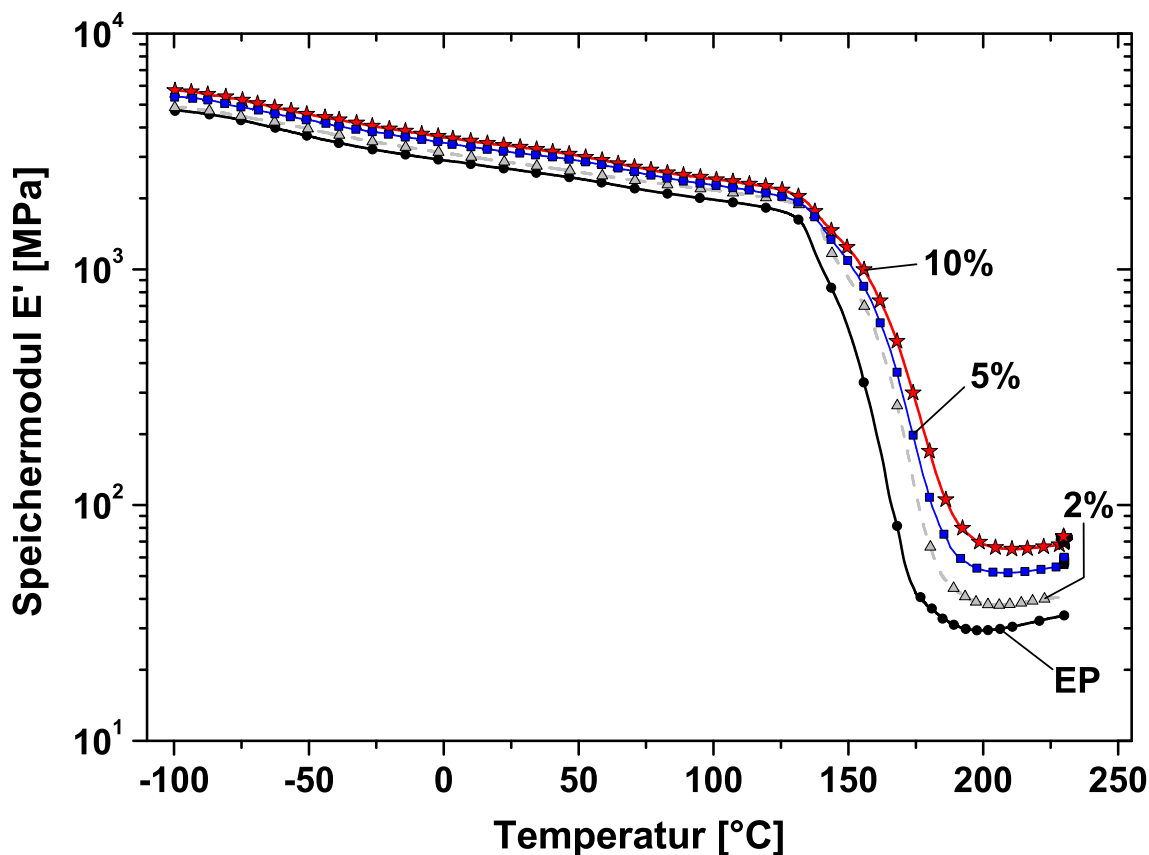
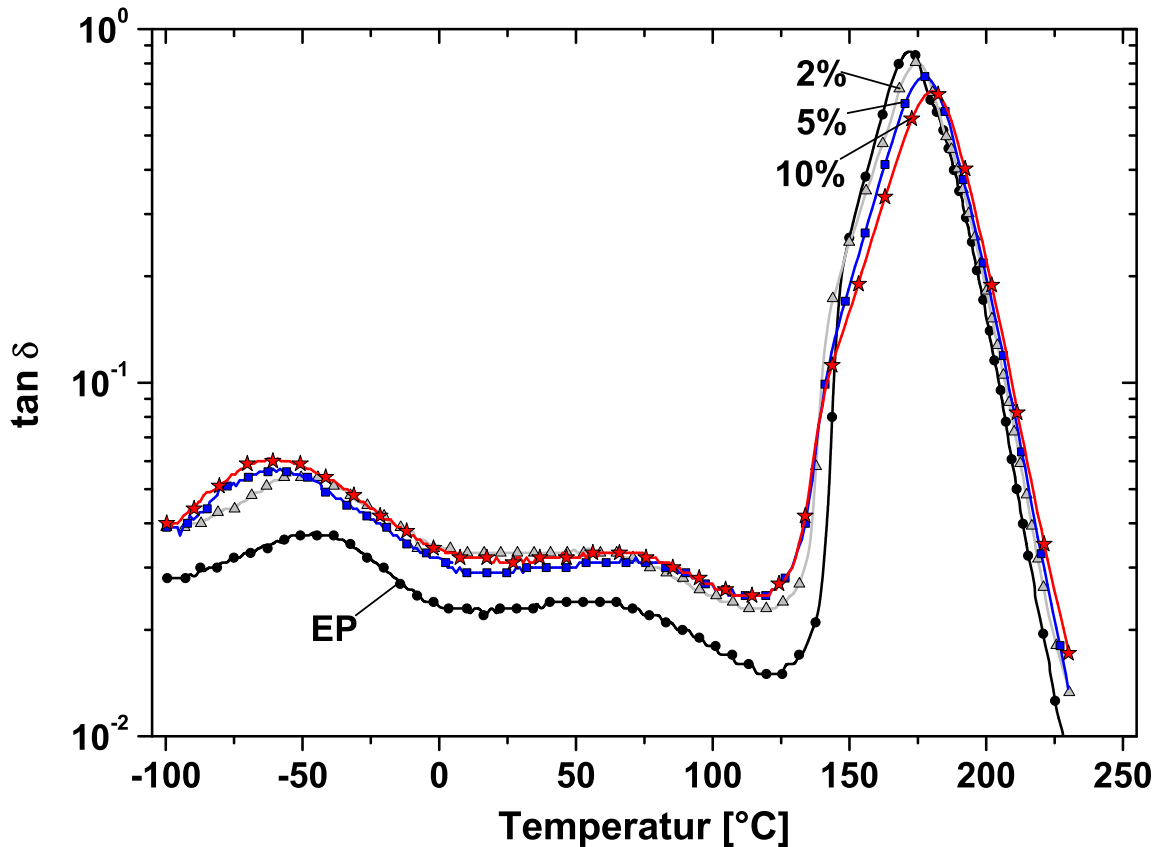
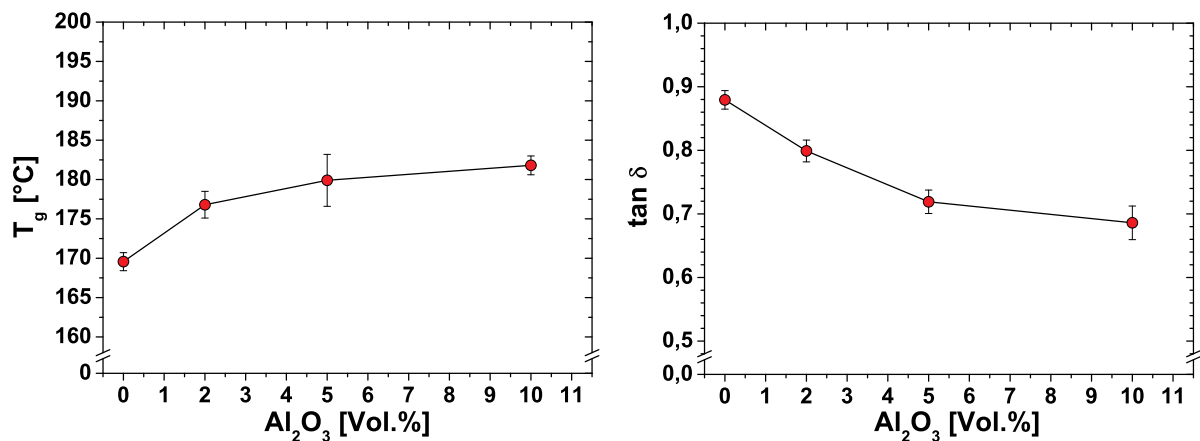


Bild 6.20: Speichermodul in Abhängigkeit der Temperatur für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen konnten Ash et al [41] aufgrund schlechter Haftung der Partikel an der Matrix einen Abfall von  $T_g$  ab einem kritischen Partikelgehalt feststellen. Dagegen ergab die Absorption von PMMA auf der Partikeloberfläche eine starke Wechselwirkung und  $T_g$  blieb stabil. Andere Arbeiten dokumentieren hier einen Anstieg in  $T_g$  [119]. Im Falle von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen ist von einer guten Anbindung und starken Wechselwirkungen zwischen Partikel und Matrix auszugehen, denn auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln finden sich immer Hydroxyl-Gruppen, die mit EP wechselwirken. Auch das EP-Molekül besitzt im Backbone eine OH-Gruppe und kann an die Partikel anbinden.

Die Relaxationsübergänge scheinen sich mit wachsendem Partikelgehalt in der Temperaturskala nicht zu verbreitern. Im Gegensatz zu Kautschukpartikel wirken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel also nicht als Plastifizierer [51], was auch die Erhöhung der Fließspannung  $\sigma_Y$  bei wachsendem Gehalt bereits zeigte (s.Kap.6.4.1). Alle Proben härteten während des Belastungslaufes der DMTA nach und treiben somit  $T_g$  zu höheren Werten, noch während des Experiments. Dies zeigt der Knick der Dämpfungskurve ( $\approx 140^\circ\text{C}$ ) bei Annäherung an  $T_g$  (Bild 6.24, Lauf 1). In Folge der Nachvernetzung fällt der Speichermodul und die Glasübergangstemperatur steigt um ca.  $+18^\circ\text{C}$ . Noordam et al. [120] führen die  $T_g$ -Erhöhung auf eine vermehrte Umwandlung und Reaktion der EP-



Bild 6.21: Dämpfung in Abhängigkeit der Temperatur für EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Bild 6.22: Glasübergangstemperatur  $T_g$  und mechanische Dämpfung bei  $T_g$  in Abhängigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes.

Gruppen (Aushärtegrad) zurück, die in einer höheren Netzwerkknottedichte resultiert. Vom Modul ließe sich indes, aufgrund der größeren Dichte an kovalenten Bindungen, auch ein Anstieg erwarten. Die Anomalie des sichtbaren Modulabfalls bei größerer Netzwerkdnichte lässt sich dadurch erklären, dass freies Volumen bei hoher Temperatur im dichten Netzwerk „eingefroren“ wird. In diesem Fall ist das freie Volumen aufgrund der bei RT eingeschränkten Molekülmobilität größer als im vergleichbaren EP, das eine geringere Netzwerkdnichte aufweist.

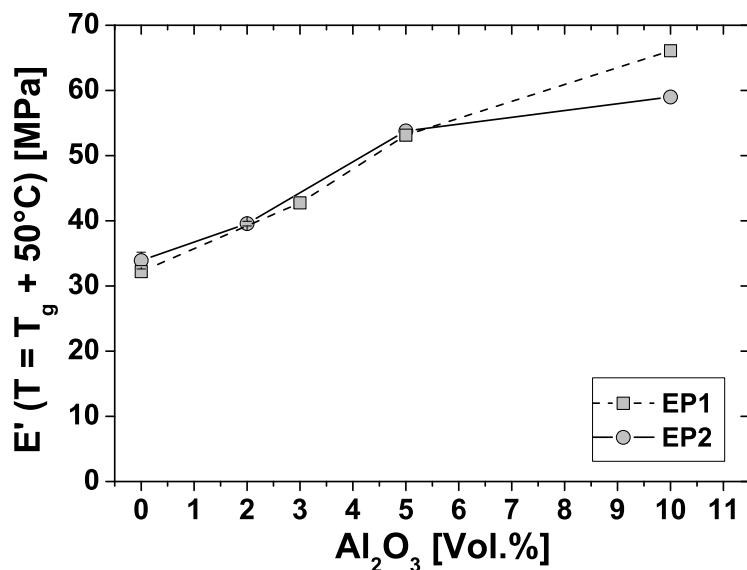


Bild 6.23: Erhöhung des Moduls (Temperaturstabilität) im Temperaturbereich des kautschukartigen Verhaltens. EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

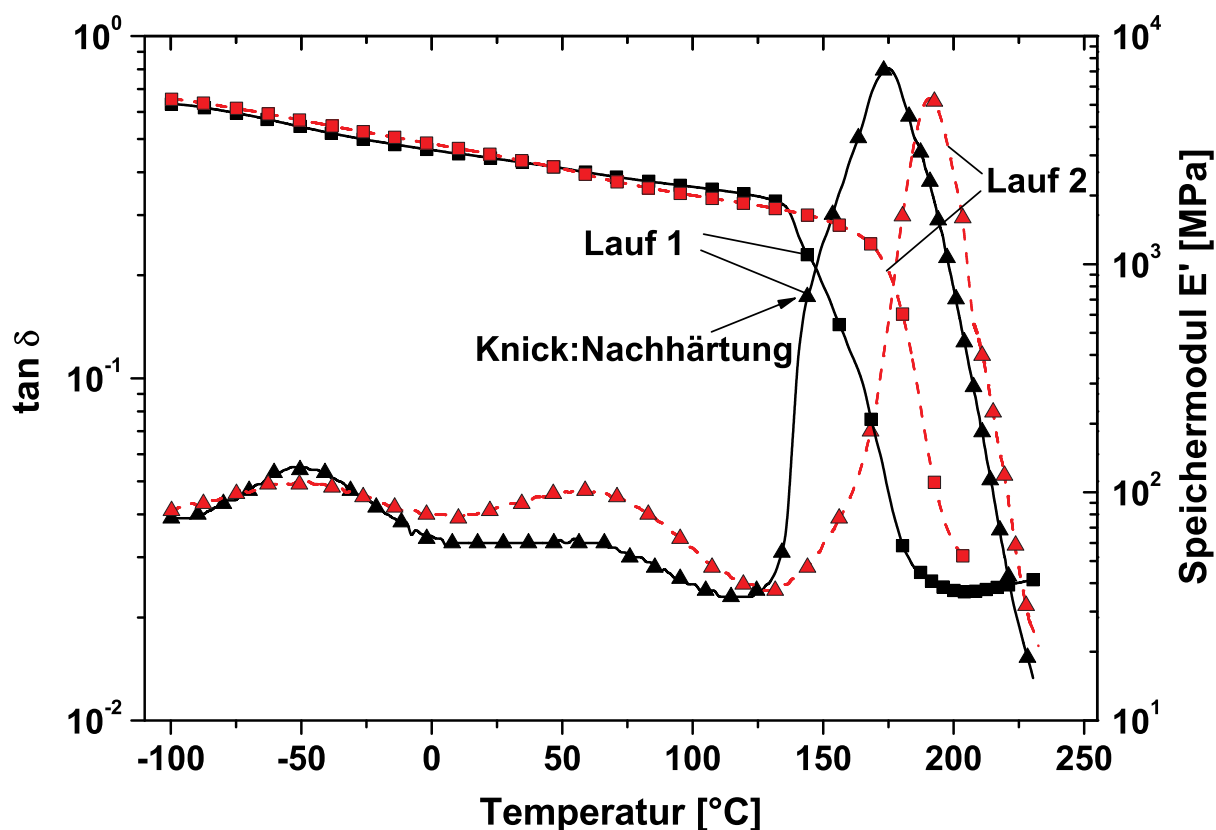


Bild 6.24: Nachhärtungseffekt bei EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Vol.%) während des ersten DMTA-Laufs. Der Knick verschwindet bei Wiederholung des Experiments mit der gleichen Probe.

Das Epoxydharz kann sich wegen größerer Flexibilität dichter packen und beinhaltet ein geringeres freies Volumen. Der Nachhärtungsknick verschwindet, wie zu erwarten ist, bei Wiederholung des Experiments mit der gleichen Probe (Lauf 2).

### Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Die Messungen der frequenzabhängigen elastischen Eigenschaften lieferte elastische Zugmoduln bei (1) niedriger Frequenz (0,1 Hz) als Grundlage für die Modellierung des Young'schen Modul (Kap.6.12) und (2) 5 Hz für die Auswertung der FCP-Daten. Bei niedriger Frequenz liegen näherungsweise quasistatische Bedingungen vor. Elastische Eigenschaften von festen Polymeren hängen prinzipiell von der Frequenz ab. Frequenzänderungen im niedrigen Bereich ( $10^{-2} - 10^1 \text{ Hz}$ ) wirken sich auf die Moduln von viskoelastischen Materialien üblicherweise stärker aus, als auf elastische Materialien [98]. Hohe Frequenzen dagegen „klemmen“ Moleküle, behindern die elastische Antwort und erhöhen den Modul. Bei sehr hohen Frequenzen (GHz, Brillouin-Spektroskopie) liegen die Moduln daher auf sehr hohem Niveau (GPa), während sie bei niedrigen Frequenzen (10-100 Hz) im Bereich von MPa angesiedelt sind.

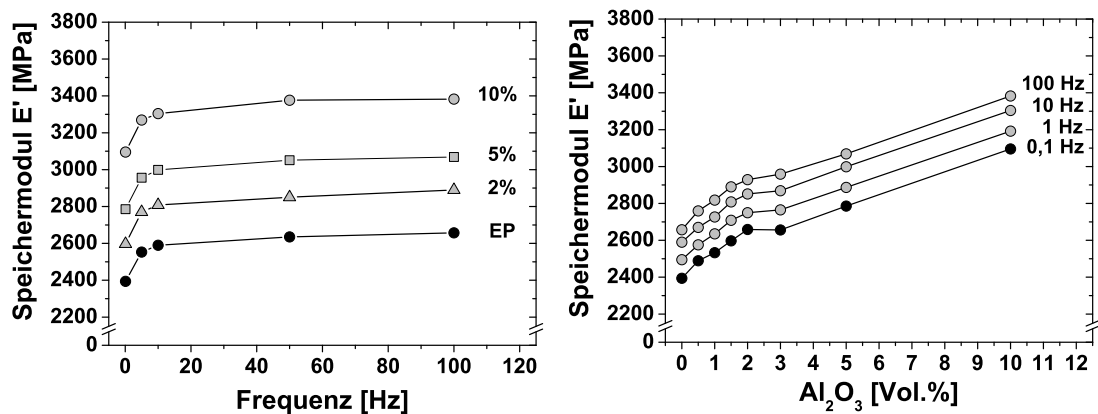


Bild 6.25: Speichermodul von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei verschiedenen Frequenzen und Gehalten

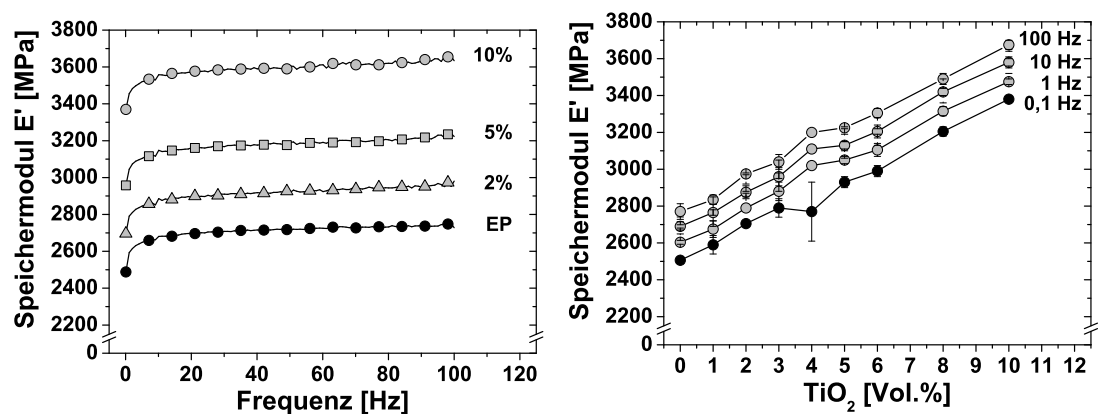


Bild 6.26: Speichermodul von EP/TiO<sub>2</sub> (300 nm) bei unterschiedlichen Frequenzen und Partikelgehalten

Bild 6.25 und 6.26 verdeutlichen die Abhängigkeit der Moduln  $E'$  vom Partikelgehalt im Frequenzbereich 0,1 bis 100 Hz. Bei (nahezu) quasistatischen Bedingungen bei 0,1 Hz bis hin zur Frequenz von 10 Hz steigt der Modul bei allen Materialien stark und geht dann in einen fast linearen Bereich bis 100 Hz über.

Höhere Gehalte verschieben die Kurven parallel zu größeren Moduln, verändern die elastische Antwort jedoch nicht grundlegend. Im System EP/TiO<sub>2</sub> (300 nm) (Bild 6.26) bewirken die großen TiO<sub>2</sub>-Partikel eine stärkere Klemmung; die Moduln steigen im Vergleich zu EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa doppelt so stark an. Der Grund liegt möglicherweise in der homogenen Integration der Nanopartikel in die Primärstrukturen der Matrix.

## 6.7 Mikromechanische Eigenschaften

Nanoindrückversuche mit dem Hysitron-Nanoindenter liefern wichtige Informationen zu mikromechanischen Eigenschaften in kleinsten Bereichen der Werkstoffe. Eindrücke wurden auf CT-Bruchflächen in Serien gesetzt. Sie erfolgten alle mit gleicher Kraft. Bild 6.27 zeigt exemplarisch die Kraft-Eindringtiefe-Kurven für reines EP, sowie für ein Nanoverbundwerkstoff mit 5 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus dem initialen Anteil der Entlastungskurve ist der E-Modul bestimmbar. Das gefüllte System zeigt dort einen steileren Abfall. Außerdem ist die absolute Eindringtiefe geringer, die rückbleibende plastische Verformung (Achsenabschnitt der Eindringtiefe bei  $F \rightarrow 0$ ) jedoch höher. EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt auch in kleinsten Bereichen einen höheren Modul als EP.

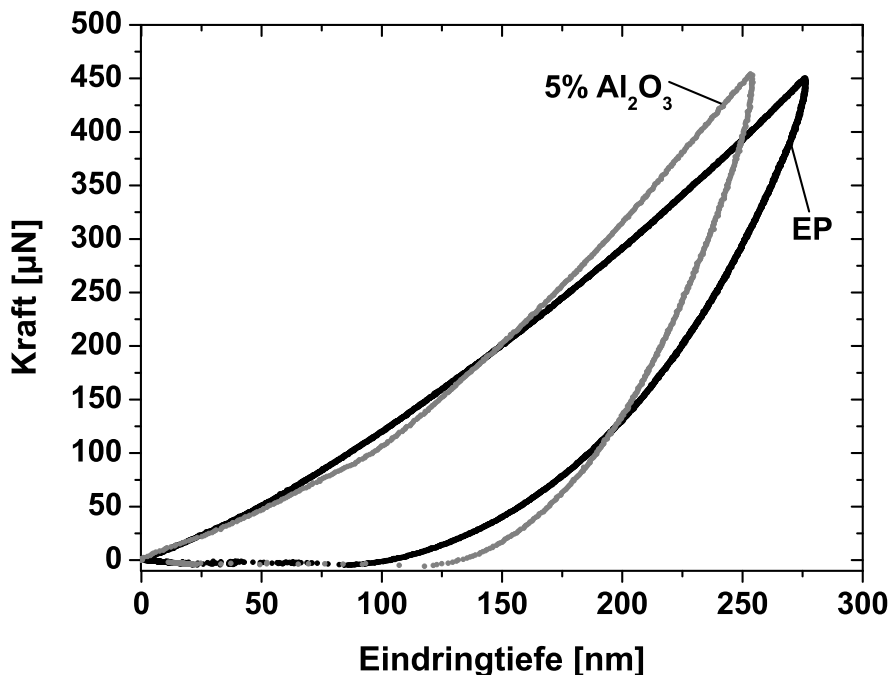


Bild 6.27: Kraft-Eindringkurven bei Nanoindentation in EP und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 Vol.%).

Aufgrund größerer plastischer Verformung von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt es nahe anzunehmen, dass die Nanopartikel während des Eindrückens Fließprozesse in der Matrix induzieren und diese durch Druckspannungen entstehen. Bild 6.28 zeigt die Bruchflächen mit den zurückbleibenden Kratern (Pfeilmarkierung). Aufgrund der größeren Rauigkeit der Oberfläche von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%) (man beachte die 10fach größere z-Skalierung) sind Eindrücke dort schwieriger zu erkennen.

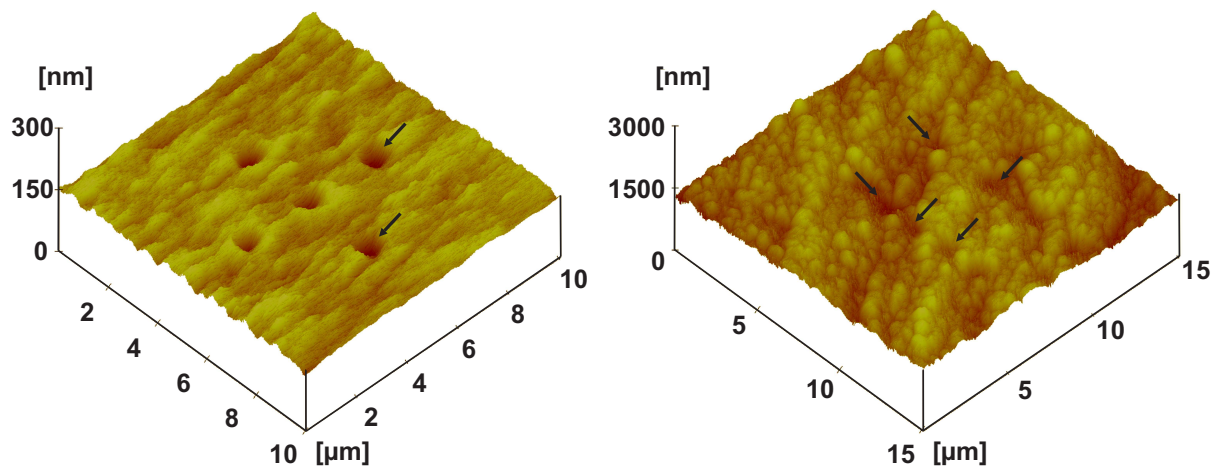


Bild 6.28: Nanoindents in der FCP-Bruchfläche von EP und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%).

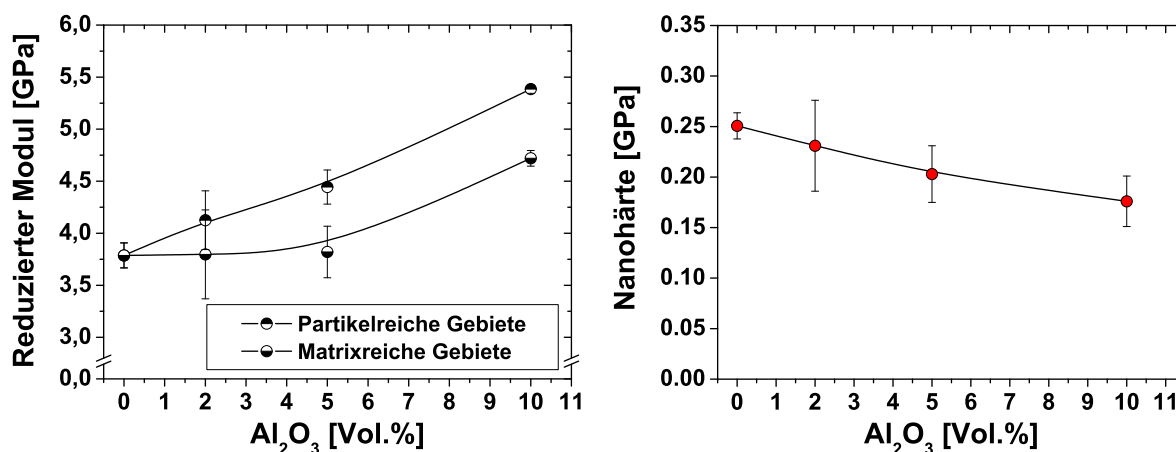


Bild 6.29: Modul und Härte in Abhängigkeit des Partikelgehaltes bei Nanoindentation., Kraft: 500  $\mu$ N. Deformationsrate: 200  $\mu$ N/s

Die Indents sollen Informationen über die lokalen Eigenschaften, z.B. in harz- oder partikelreichen Gebieten, liefern. Bei systematischer Untersuchung gefüllter Materialien werden Eindrücke sowohl in matrixreiche, als auch in partikelreiche Gebiete gesetzt. Bild 6.29 verdeutlicht die Ergebnisse als Verlauf des E-Moduls bzw. der Härte in Abhängigkeit des Partikelgehaltes. Die niedrigen Werte ( $E \approx 3,7 \pm 0,1$  GPa) repräsentieren eher Matrixgebiete. Alle Messwerte größer als 3,8 GPa wurden als charakteristisch für partikelreichere Gebiete angenommen. Um der Statistik zu genügen, erfolgten mindestens zwanzig Eindrücke pro Material. Es ergeben sich jeweils unterere und obere Werte, sowohl für den Modul als auch für die Härte. Die oberen Werte zeigen einen fast linearen Anstieg des Moduls mit dem Partikelgehalt. In partikelreichen Gebieten des Komposits EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 Vol.%) liegt der Modul bereits 9% höher als in der Matrix, bei 10 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sogar um 42%. Der untere Wert (Matrix) bleibt bis zu einem Partikelgehalt von 5 Vol.% etwa konstant, die Standardabweichung bei 2 Vol.% ist allerdings groß. Dort existieren „Matrixgebiete“ mit ausreichend großer Fläche, wo der Indenter noch keinen Einfluss der Nanopartikel auf den Modul messen kann.

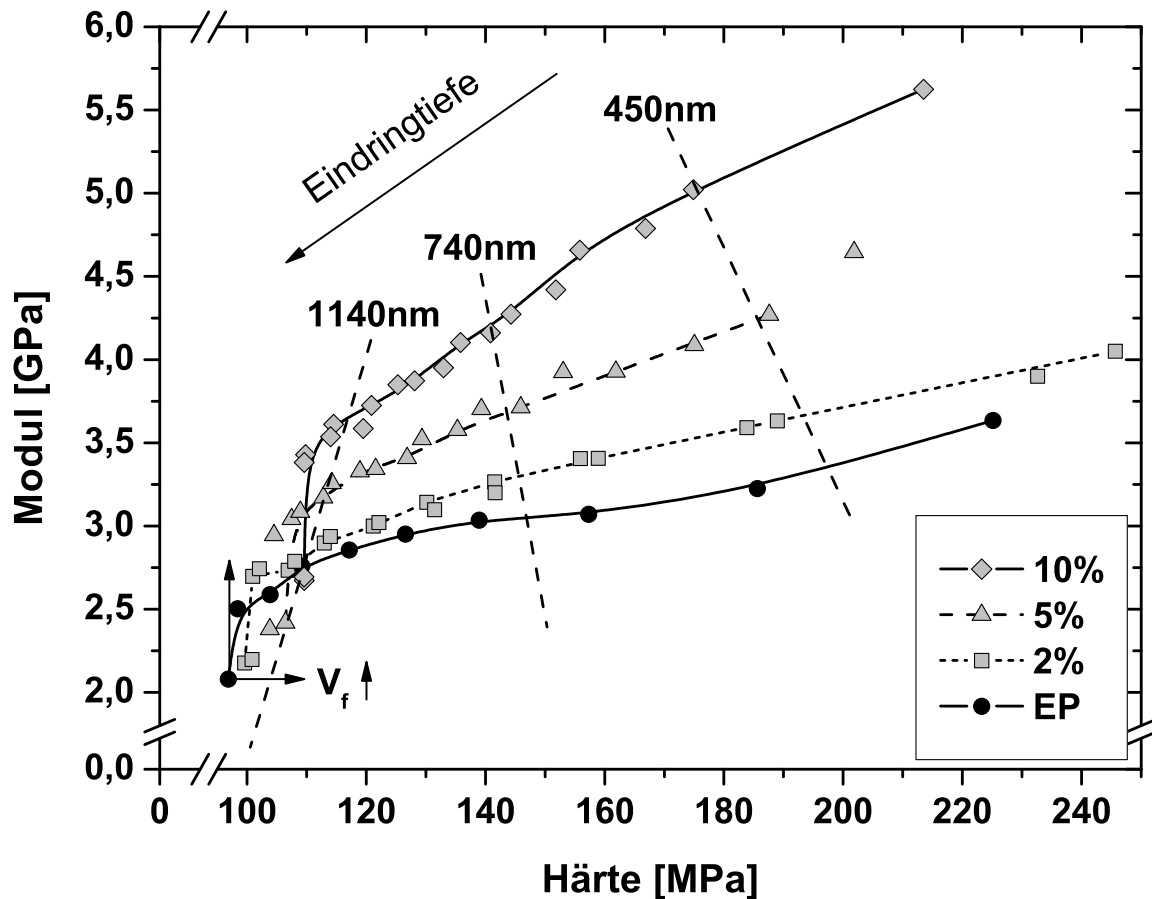


Bild 6.30: Modul- und Härteverlauf während des Eindringens einer Diamantspitze in EP und in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gestrichelte Linien entsprechen äquidistanten Eindringtiefen. Kraft: 9000  $\mu\text{N}$ , Deformationsrate: 1800  $\mu\text{N}/\text{s}$ .

Bei 10 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind aufgrund des hohen Partikelgehaltes keine „matrixreichen“ Gebiete mehr detektierbar. Polymergebiete sind in den Dimensionen so klein ( $< 1\mu\text{m}$ ), dass ihre Eigenschaften mit dem Diamant nicht mehr direkt auflösbar sind. Die Härte fällt mit dem Partikelgehalt. Berücksichtigt man die Definition der Härte als Widerstand eines Materials gegen (plastische) Verformung bei Eindringen eines Fremdkörpers, dann fließen Nanoverbundwerkstoffe unter Druckeinwirkung des Diamants anscheinend vermehrt, je größer der Partikelgehalt ist. Dieser Härteverlauf widerspricht traditionellen Tendenzen aus Mikrohärtversuchen (nicht dargestellt), die üblicherweise einen Härteanstieg mit wachsendem Gehalt und Modul prognostizieren.

Bild 6.30 beweist, dass die traditionelle Tendenz auch über Nanoeindrücke messbar ist, jedoch nur bei großen Eindringtiefen (1400 nm) und Kräften (9000  $\mu\text{N}$ ), also im Härtebereich von 100 – 120 MPa und korrespondierenden Moduln von 2 – 3,5 GPa. Auch Mikrohärteneindrücke in Acryl/SiO<sub>2</sub>-Nanoverbundwerkstoffe zeigten konstante Härtewerte erst ab Eindringtiefen von 1,2  $\mu\text{m}$  und bestätigen damit obige Messungen [121]. Die Erhöhung der Partikelgehaltes in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschiebt die Kurven nach rechts oben.

Die mit zunehmender Eindringtiefe fallenden Härten und Moduln sind über den sogenannten „Indentation Size Effect“ erklärbar, für den es verschiedene Ursachen geben kann, z.B. volumenbezogene Verfestigungseffekte im Material, Geometrieeffekte der Diamantspitze (Spitzenrundung) und Änderungen der Deformationsgeschwindigkeit [122]. Artefakte sind nicht auszuschließen. Die Reaktion des Materials bei geringen Eindringtiefen ist im Falle hochgefüllter Nanokomposite durch die elastischen Eigenschaften dominiert, obwohl die „Plastizität“ (Härte) kaum eingeschränkt ist. Das reine EP reagiert jedoch eher mit plastischem Verhalten.

## 6.8 Mikrostruktur (Morphologie)

Ionenstrahlgeätzte Oberflächen von bulk-Proben aus reinem EP und Nanoverbundwerkstoffen liefern fundamentale Informationen zur Mikrostruktur. Der Vergleich mit Aufnahmen von Dünnschnitten aus dem TEM, sowie von Bruchflächen mit dem AFM ergänzt das Wissen. Im folgenden Abschnitt ist das System EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt.

Die geätzte Oberfläche des reinen Polymers zeigt im AFM eine Struktur aus ineinander verschlungenen Polymersträngen. Die Struktur erinnert an die Morphologie eines interpenetrierenden Netzwerkes (IPN), so wie es beispielsweise Mehrphasensysteme aus VE/EP nachgewiesen wurde [123, 124]. Geht man davon aus, dass durch den Ätzvorgang der Argon-Ionen zunächst die weniger widerstandsfähigen Bereiche im Material entfernt und die widerstandsfähigeren stärker erhalten sind, dann enthält bereits das reine Epoxydharz Inhomogenitäten in der Mikrostruktur. Dies sollte zu lokal im Nanometerbereich variierenden mechanischen Eigenschaften führen.

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel verändern die Mikrostruktur von Epoxydharz erheblich. Je mehr Partikel in das Harz eingebaut sind, desto mehr wachsen die Dimensionen der „Polymerstränge“. Sie scheinen sich im hochgefüllten System einer Kugelform anzunähern, wobei ein feines Strang-Netzwerk immer erhalten bleibt. Die Struktur erscheint selbstähnlich. Die großen Stränge in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2 Vol.%) werden aus verwundenen kleinen Strängen gebildet (Bild 6.32).

Mit dem AFM lassen sich die Dimensionen der charakteristischen Strukturen ausmessen. Die Stränge im Epoxydharz sind etwa 70 nm dünn (Bild 6.35, rechts). Im Nanokomposit mit 2 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt die Strangdicke bereits ca. 120 nm (Bild 6.32), und im Material mit 10 Vol.% wurden 175 nm gemessen (Bild 6.34). Neben den Dimensionen der Stränge nimmt auch die Ätztiefe mit wachsendem Partikelgehalt zu, besonders in den Bereiche zwischen den Strängen. Abbildung 6.35 zeigt dies quantitativ anhand der Messdaten des AFM. Für alle Proben waren die Ätzparameter gleich.



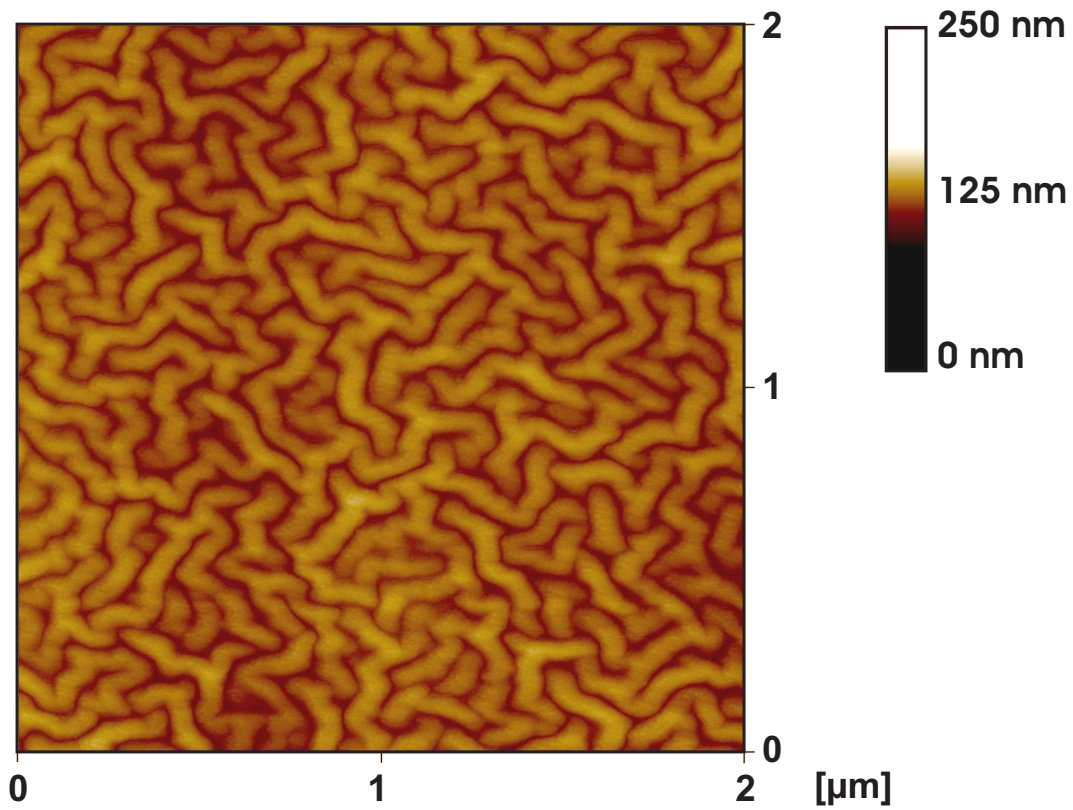


Bild 6.31: IPN-artige Netzwerkstruktur von EP. Ionenstrahlgeätzte Oberfläche, AFM.

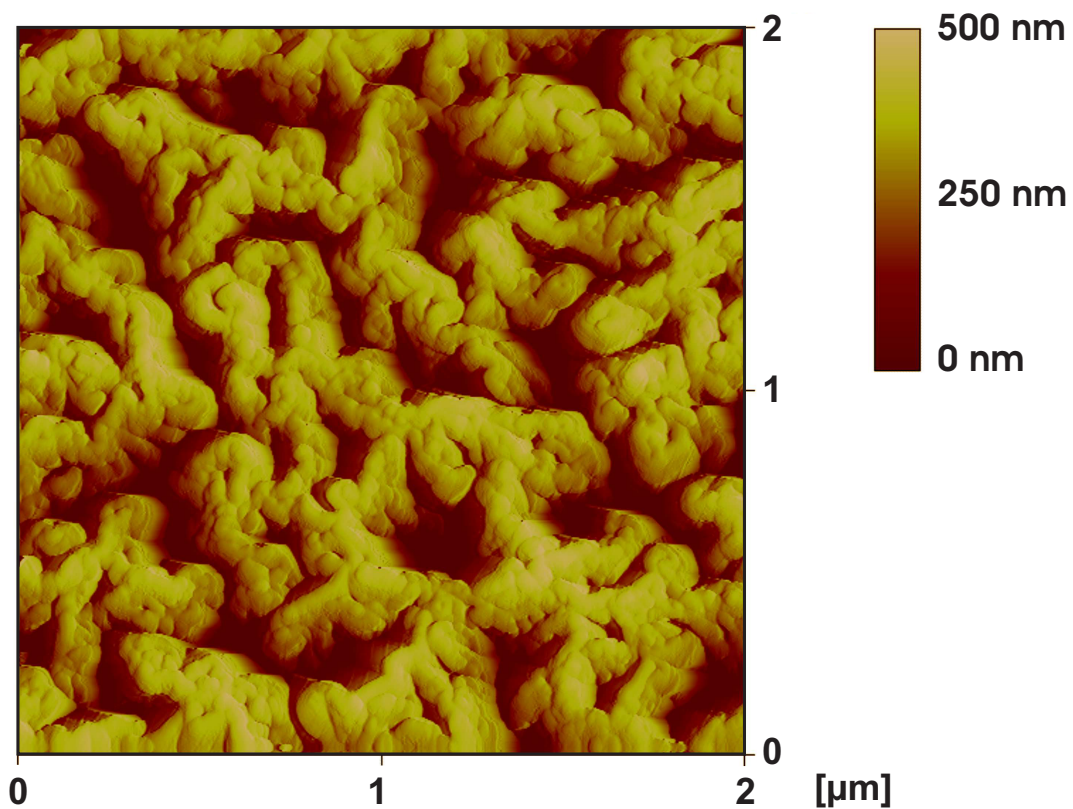


Bild 6.32: Ionenstrahlgeätzte Oberfläche von EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Vol.%), AFM.



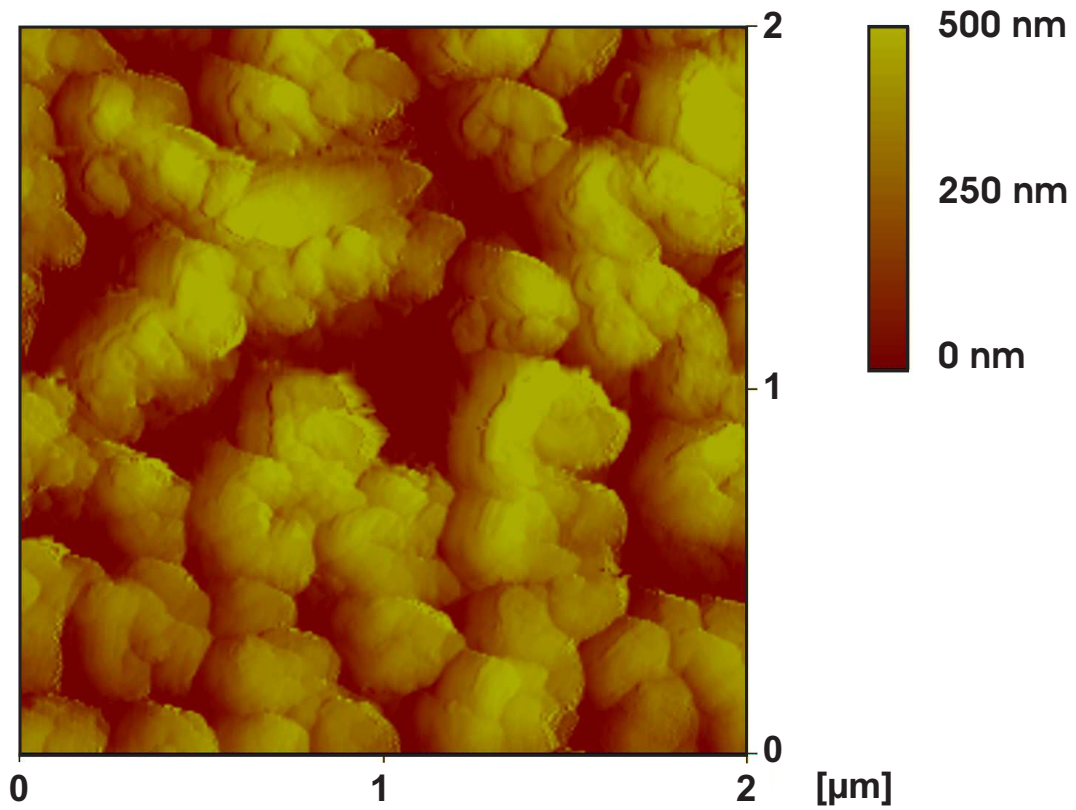


Bild 6.33: Ionenstrahlgeätzte Oberfläche von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 Vol.%), AFM.

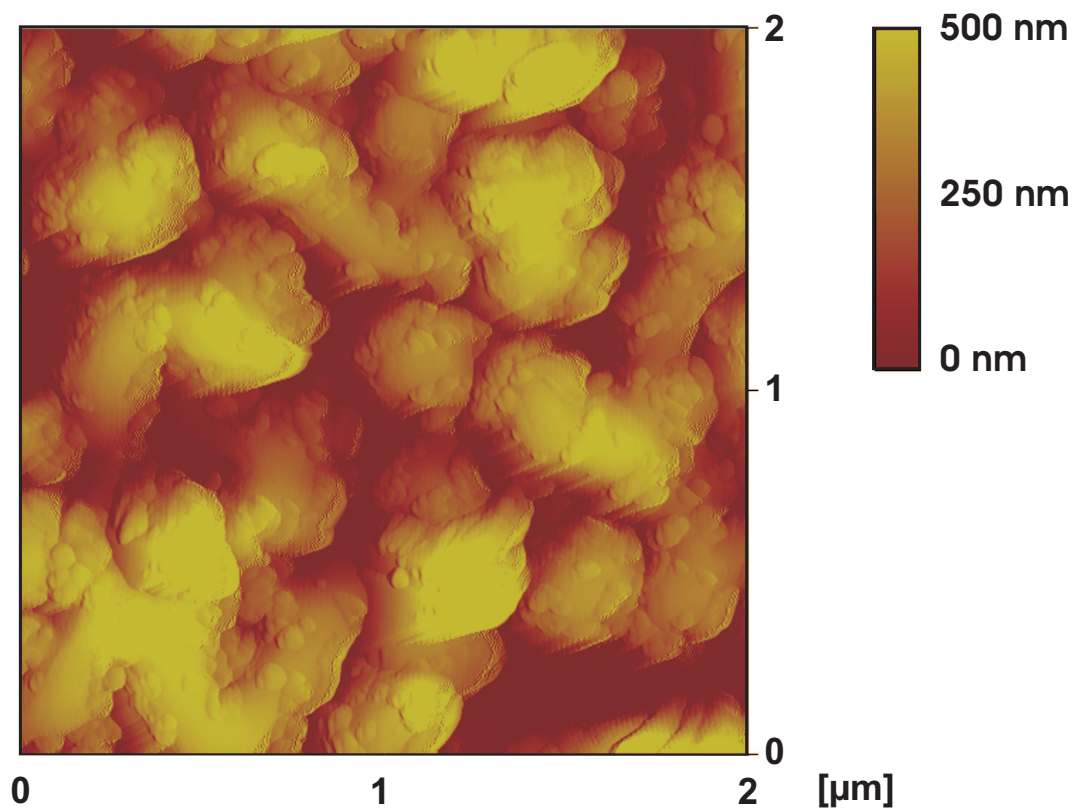


Bild 6.34: Ionenstrahlgeätzte Oberfläche von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%), AFM.

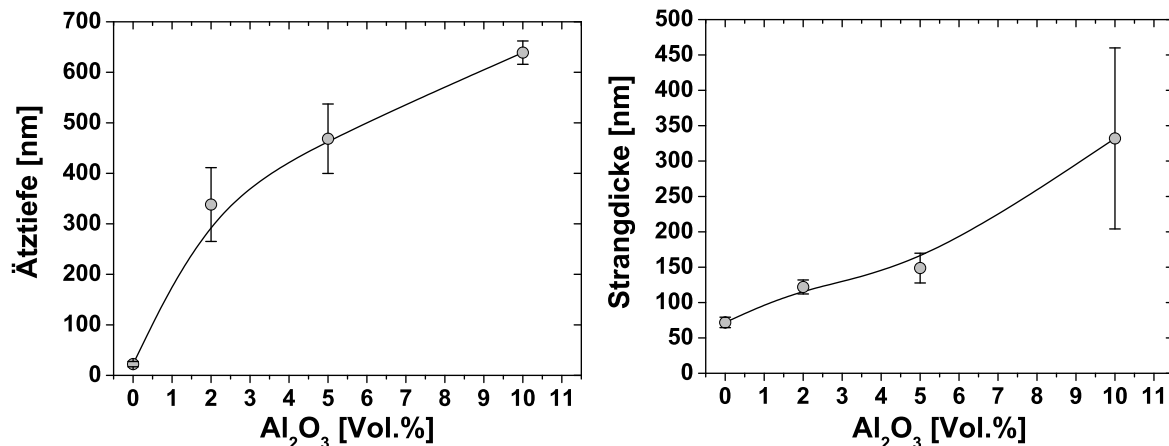
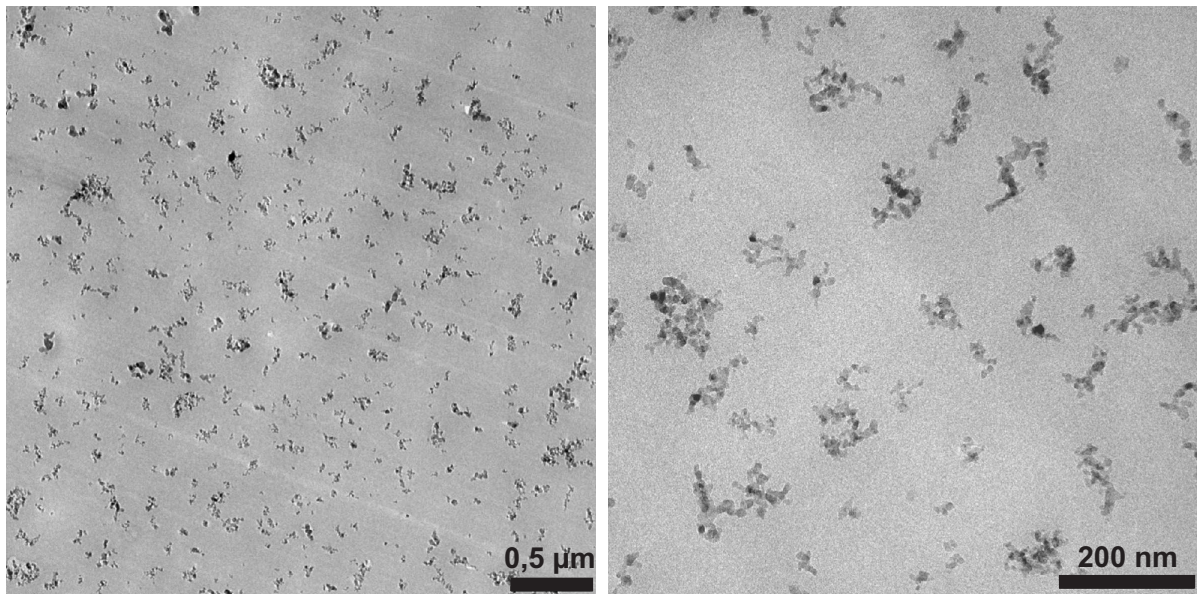
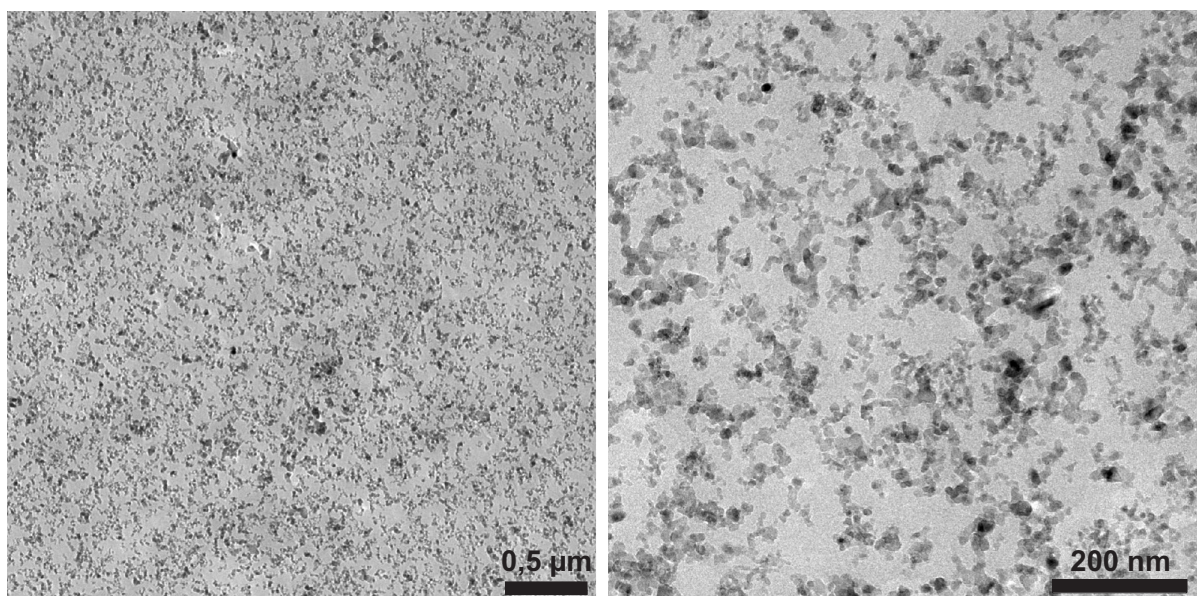


Bild 6.35: Zunahme der Ätztiefe (links) und der Strangdicke (rechts) mit steigendem Partikelgehalt.

Schließt man eine lokale Verstärkung der Ätzwirkung durch strukturbedingte Fokussierungseffekte der Argon-Ionen aus, dann liegt die Ursache für die Inhomogenität in einem lokal variierenden Eigenschaftsprofil der Strukturbereiche. „Weiche“ Bereiche sind tiefer geätzt. Dort befinden sich keine frei liegenden, einzelnen Nanopartikel oder Agglomerate. Möglicherweise existiert eine Polymerphase, deren Netzwerkdichte sich von der des reinen EP der Referenzprobe (Bild 6.32) unterscheidet.

Im hoch gefüllten System (Bild 6.34) findet man Nanopartikel in den Strängen. Die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Matrix erhöhen dort die Widerstandsfähigkeit des Materials gegen die Ionen, sodass es weniger stark abgetragen wird. Die gefundene Struktur lässt sich als ein (interpenetrierendes) Netzwerk aus partikelreichen, miteinander verknüpften Strang-Bereichen und dazwischen liegenden, weicheren Gebieten interpretieren. Inhomogenitäten in der Mikrostruktur von Epoxydharzen in Grenzflächenbereichen wurden auch von Gu et al. gefunden, die sie auf Unterschiede in der Vernetzungsdichte zurückführten [125].

Die Observierung von TEM-Aufnahmen liefert weitere Merkmale der Mikrostruktur von Nanoverbundwerkstoffen (Bild 6.36, 6.37). Kleine Agglomerate aus Nanopartikeln sind homogen im Polymer verteilt. Ihre Größe liegt im Bereich von etwa 30-50 nm. Die Geometrie der Teilchen ist jedoch nicht sphärisch sondern dreidimensional fraktal. Sogar einzelne Primärpartikel und sehr kleine Agglomerate (15-20 nm) sind zu erkennen. Mit wachsendem Partikelgehalt nähern sich die Teilchen zunehmend einander an. Bei sehr hohen Gehalten (10 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) scheinen sie sich zu berühren und ein „Netzwerk“ auszubilden. Um allerdings eine echte Perkolation der Teilchen zu erreichen, ist das EP mit noch höheren Gehalten zu modifizieren ( $\approx 15$  Vol.%). Innerhalb einiger Agglomerate zeigen sich helle Bereiche, ein Indiz dafür, dass während des Herstellungs- oder Aushärtungsprozesses Polymermoleküle in die Teilchen eindringen.

Bild 6.36: Mikrostruktur von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 Vol.%) im TEM.Bild 6.37: Mikrostruktur von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%) im TEM.

Zwischen den morphologischen Merkmalen der geätzten Oberflächen und den Bruchflächen entsprechender Proben aus Ermüdungsversuchen sind klare Strukturzusammenhänge erkennbar. Die Bruchflächen wurden mit dem AFM untersucht und sind in den Abbildungen 6.38, 6.39 und 6.40 dargestellt. Das reine EP weist sphärische und langgestreckte Strukturen auf, die eine relativ glatte Bruchfläche bilden (Bild 6.38). Rechts oben im Bild befindet sich eine Riss-Stop-Linie. In EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 Vol.%) (Bild 6.39) weisen längliche Bruchstrukturen und Löcher auf gebrochene oder herausgerissene Stränge hin, deren Größe mit denjenigen in Bild 6.33 korreliert. Die Dimension der charakteristischen Struktur ( $\approx 70 - 100 \text{ nm}$ ) korreliert gut mit den Strangdurchmessern auf den geätzten Oberflächen.



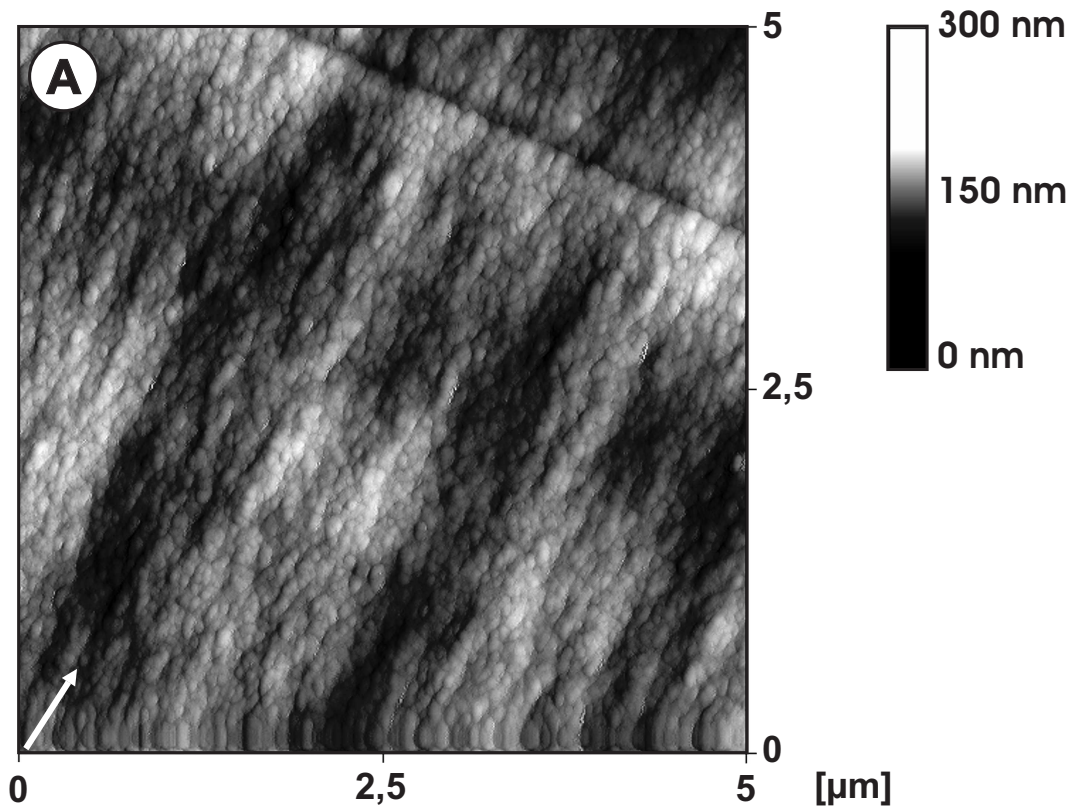


Bild 6.38: AFM-Scan der FCP-Bruchfläche von Epoxydharz. Die Dimension der Kugelstrukturen (70-80 nm) korreliert exakt mit Strangdurchmessern (Bild 6.31).

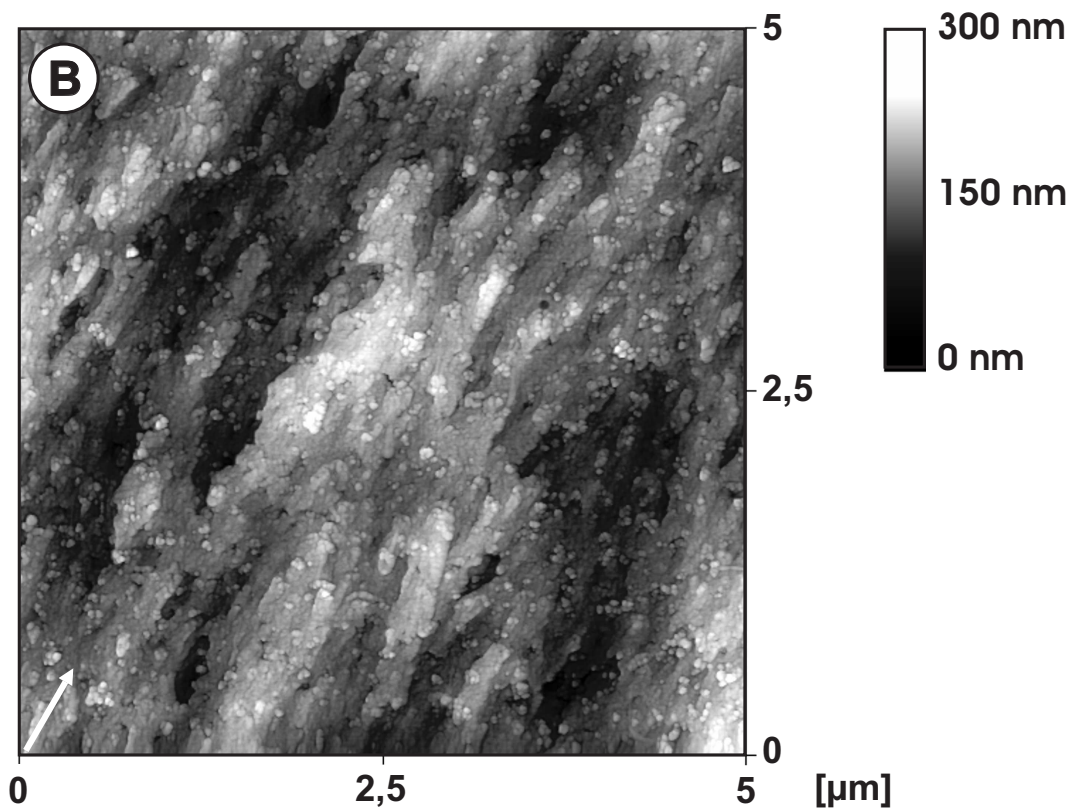


Bild 6.39: AFM-Scan der FCP-Bruchfläche von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 Vol.%).

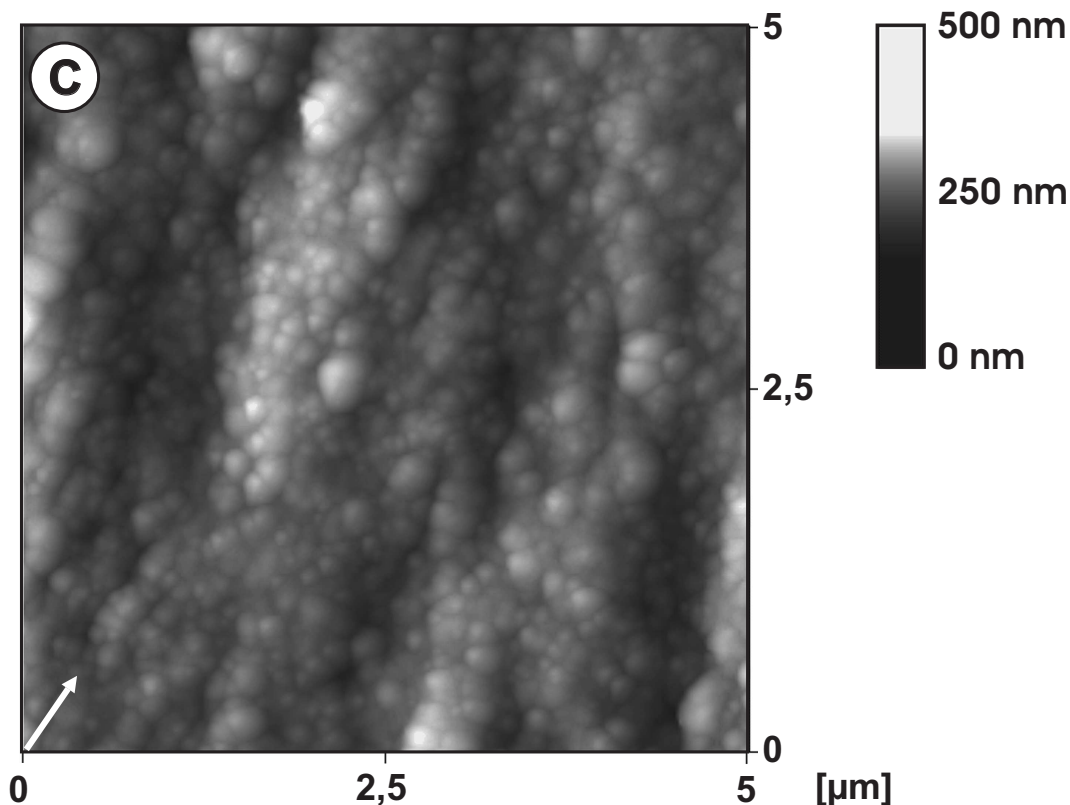


Bild 6.40: AFM-Scan der FCP-Bruchfläche von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%).

Im hoch gefüllten Nanoverbundwerkstoff (Bild 6.40) finden sich auf der Bruchfläche sowohl große „Kugeln“ ( $\approx 380 \text{ nm}$ ), als auch kleine ( $\approx 80 - 150 \text{ nm}$ ). Es ist vorstellbar, dass die Polymerstränge, je nach räumlicher Lage, längs oder quer von einem fortschreitenden Riss geschnitten und durchtrennt werden oder dass der Riss an Strukturgrenzen entlang läuft. Die „Kugeln“ in den Bruchoberflächen wären dann als Endpunkte durchtrennter Stränge anzusehen. Falls Stränge herausreißen, aber trotzdem noch auf beiden Bruchoberflächen im Netzwerk verankert sind, könnten sie den Riss überbrücken (*bridging effect*).

Auf Basis der im Mikroskop observierten Strukturmerkmale lässt sich ein Szenario der Mikrostruktur eines Nanoverbundwerkstoffs aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wie in Bild 6.41 dargestellt, skizzieren. Aufgrund der offensichtlichen Komplexität des Materialsystems ist dies jedoch nur als Näherung zu verstehen. Kleine und große Partikelagglomerate mit dem Eigenschaftsprofil (A) und der Größe 20-50 nm sind in die EP-Matrix integriert. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Polymer entstehen im Einflussgebiet der Teilchen nun Polymerbereiche als Grenzschichten mit dem Eigenschaftsprofil (B). Die restliche Matrix zwischen den Strängen hat das Eigenschaftsprofil (C). Im Falle von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binden Harz- und/oder Härtermoleküle an die Oberfläche der Teilchen an. Sie dringen auch in die Agglomerate ein. Perkolieren die Bereiche (B), dann entstehen Stege und Matrixbrücken.

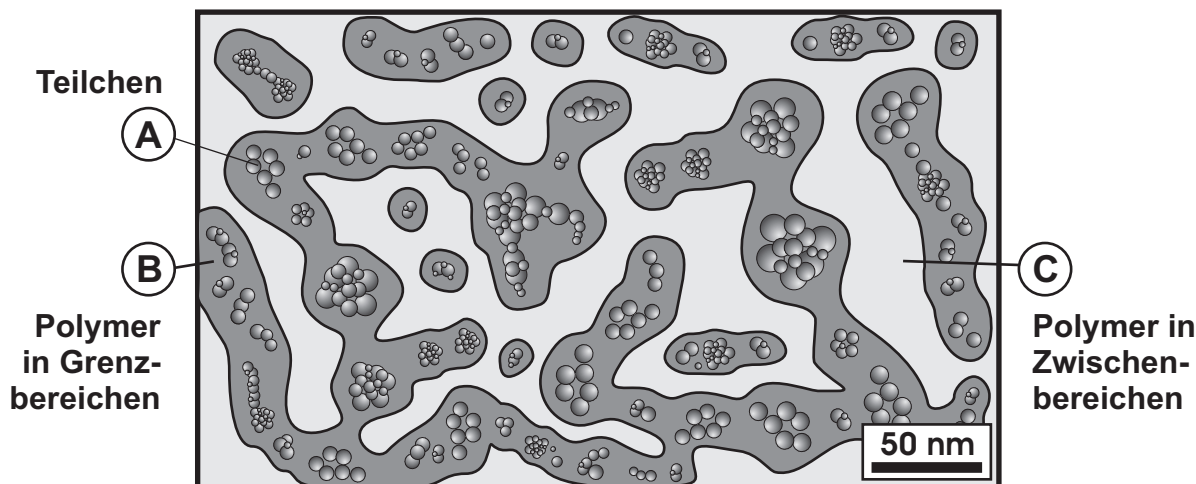


Bild 6.41: Schema der Mikrostruktur eines Nanoverbundwerkstoffs aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bei hohem Partikelgehalt perkolieren die Bereiche (B) durchgehend. Die Matrix besitzt dann weitgehend „Grenzschicht“-Eigenschaften, die das Verhalten des Verbundwerkstoffes dominieren. Die strukturelle Charakteristik des Epoxydharznetzwerkes sollte also einen deutlichen Einfluss auf das mechanische Eigenschaftsprofil ausüben. Das Netzwerk wird wesentlich durch zwei Parameter bestimmt, die Vernetzungsdichte und das mittlere Molekulargewicht  $M_c$  zwischen den Netzwerkknoten [51]. Nach der Elastizitätstheorie (für Kautschuk) stehen die elastischen Moduln  $E_R$  eines vernetzten Epoxydharzes, das sich im Stadium kautschukartigen Verhaltens befindet, im direkten Zusammenhang mit der Netzwerkdicke bzw. dem Molekulargewicht. Kautschukartiges Verhalten zeigen Epoxydharze bei Temperaturen von etwa 30-50°C oberhalb der Glasübergangstemperatur. Dort verhält sich der elastische Modul  $E_R$  direkt proportional zur Netzwerkdicke  $n$  gemäß der Beziehung [51]

$$E_R = 3qRTn, \propto n, \propto \frac{1}{M_c} \quad (6.5)$$

wobei  $q$  eine Konstante ( $q \approx 1$ ),  $R$  die universelle Gaskonstante ( $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ) und  $T$  die absolute Temperatur eines Punktes im Bereich des gummiartigen Verhaltens ( $T = T_g + 30$  bis  $50^\circ\text{C}$ ) darstellen. Werte für  $E_R$  wurden mittels DMTA an Nanoverbundwerkstoffen gemessen. Sie entsprechen den Speichermoduln  $E'$  bei der Temperatur  $T_g + 50^\circ\text{C} \approx 220^\circ\text{C}$ . Wie in Kap.6.6 ersichtlich, steigen sowohl die Moduln (Bild 6.23), als auch die Glasübergangstemperaturen mit dem Partikelgehalt (Bild 6.22). Obige Aussagen sowie Gl.6.5 lassen die Vermutung zu, dass Nanopartikel die Netzwerkdicke in der Polymermatrix verändern. So könnten sie als virtuelle, zusätzliche Knoten im Netzwerk wirken und damit die Netzwerkdicke  $n$  innerhalb der Polymerstränge erhöhen. Es ist bekannt, dass mit größerer Netzwerkdicke meist die Erhöhung von Moduln und der Glasübergangstemperaturen einhergeht, wie Untersuchungen von Sue an DGEBA-Harzen beweisen [126].

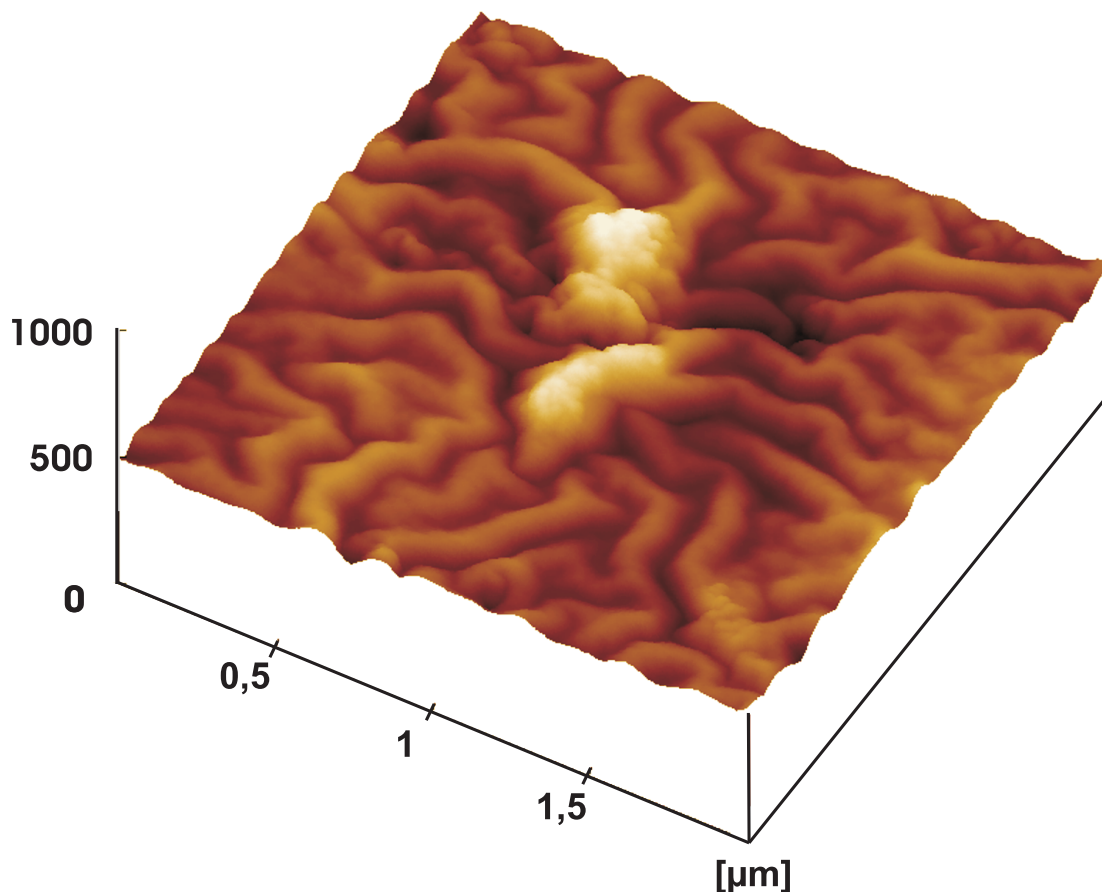


Bild 6.42: Agglomerat mit Anbindung an die Matrix. Ionenstrahlgeätzte Oberfläche.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist maßgeblich durch weitreichende Molekülbewegungen dominiert. Die physikalische Natur und der Umfang dieser Molekülbewegungen wird vom molekularen Dämpfungsverhalten widerspiegelt [126]. Bei  $T_g$  sinkt die Dämpfung in Nanoverbundwerkstoffen mit wachsendem Partikelgehalt. Die Präsenz der zusätzlichen Netzwerkknoten (Nanopartikel) in den Strängen schränkt die Molekülbewegung ein. Dies verursacht den Anstieg von  $T_g$ . Die in den Eigenschaften abweichende „weiche“ Phase zwischen den Strängen ist in der Dämpfungskurve möglicherweise durch den Peak bei ca. 60°C repräsentiert.

Die Erhöhung des Dämpfungspeaks lässt sich als eine Verringerung der Netzwerkdichte interpretieren. Höhere Dämpfung und Netzwerkdichte beeinflussen maßgeblich die Duktilität und Zähigkeit von Epoxydharz [126]. Der Erhalt von Duktilität und Anstieg der Zähigkeit in Nanoverbundwerkstoffen ist also möglicherweise von der Phase zwischen den Strangstrukturen dominiert.

Die Erhöhung von  $T_g$  und  $E_R$  im Bereich des gummiartigen Verhaltens lässt auf eine gute Anbindung des Polymers an die Partikel schließen. Das AFM verdeutlicht die Anbindung indirekt anhand der Topographie im Umfeld eines Agglomerates (Bild 6.42).

Polymerstränge laufen orthogonal auf das Agglomerat zu und koppeln dort an. Die Dimensionen der Polymerstrukturen um das Agglomerat scheinen denjenigen des reinen EP (70 nm) stark zu ähneln. Der direkte Vergleich mit Bild 6.31 ergibt indes geringfügig dickere Stränge mit Durchmessern von etwa 115 nm. Die Agglomerate greifen also in jedem Fall in die Mikrostruktur des EP ein.

Vergleicht man die morphologische Wirkung der harten Nanopartikel mit der Wirkung von CTBN-Partikeln in kautschukmodifiziertem EP, so ergeben sich scheinbar gegenläufige Effekte. Die Erfahrungen sagt, dass CTBN die Netzwerkstruktur von EP eher auflockert. Die Bruchzähigkeit steigt bei Reduktion des Moduls mit abnehmender Netzwerkdicke [51].

## 6.9 Partikelabstand-Eigenschafts-Korrelationen

Die Abstände zwischen den Oberflächen von Partikeln verringern sich mit Zunahme des Partikelvolumengehaltes, wie in Bild 2.3 (Seite 7) gezeigt. Gleichung Gl.5.3 berechnet diese interpartikuläre Abstände in Abhängigkeit des Partikelgehaltes und -durchmessers. Im Falle ideal verteilter, kugelförmiger Partikel ( $d_p = 50 \text{ nm}$ ) ist der Abstand zwischen Partikeln erst dann kleiner als der Partikeldurchmesser, wenn der Partikelgehalt 6,5 Vol.% überschreitet. In diesem Bereich steigen verschiedene mechanische Kennwerte von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen stark an, z.B. Biegemodul und insbesondere die Zähigkeit (Bild 6.43).

Dieser Übergang lässt vermuten, dass in diesem Bereich eine Änderung der Versagensmechanismen stattfindet. Eine Aussage über den exakten Grenz- bzw. Schwellwert des Volumengehaltes ist jedoch nicht möglich, denn zwischen 5 Vol.% und 10 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen keine Messdaten vor.

Ähnliche Tendenzen zeigen die Arbeiten von Zhang et al. [127] an Nanoverbundwerkstoffen aus EP/SiO<sub>2</sub>. Diese Materialien zeichnen sich durch eine homogene Verteilung einzelner SiO<sub>2</sub>-Partikel ( $d_p = 25 \text{ nm}$ ) im Harz aus. Die Partikel wurden über Sol-Gel-Verfahren *in situ* im Harz hergestellt. Die Autoren nehmen an, dass (chemisch kompatibilisiertes) SiO<sub>2</sub> aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Polymer eine Kern-Schale-Struktur ausbildet, und die Bewegung von Polymerketten in der „Schale“ bzw. Interphase eingeschränkt ist. Die Dicke immobilisierter Bereiche liegt mit 3-11 nm etwa in der Größenordnung des Partikelradius.

Mit wachsendem Partikelgehalt verringert sich der Abstand solcher „Kern-Schale-Baublöcke“ bis sich Interphasenbereiche berühren und ein dreidimensionales physikalische Netzwerk bilden.



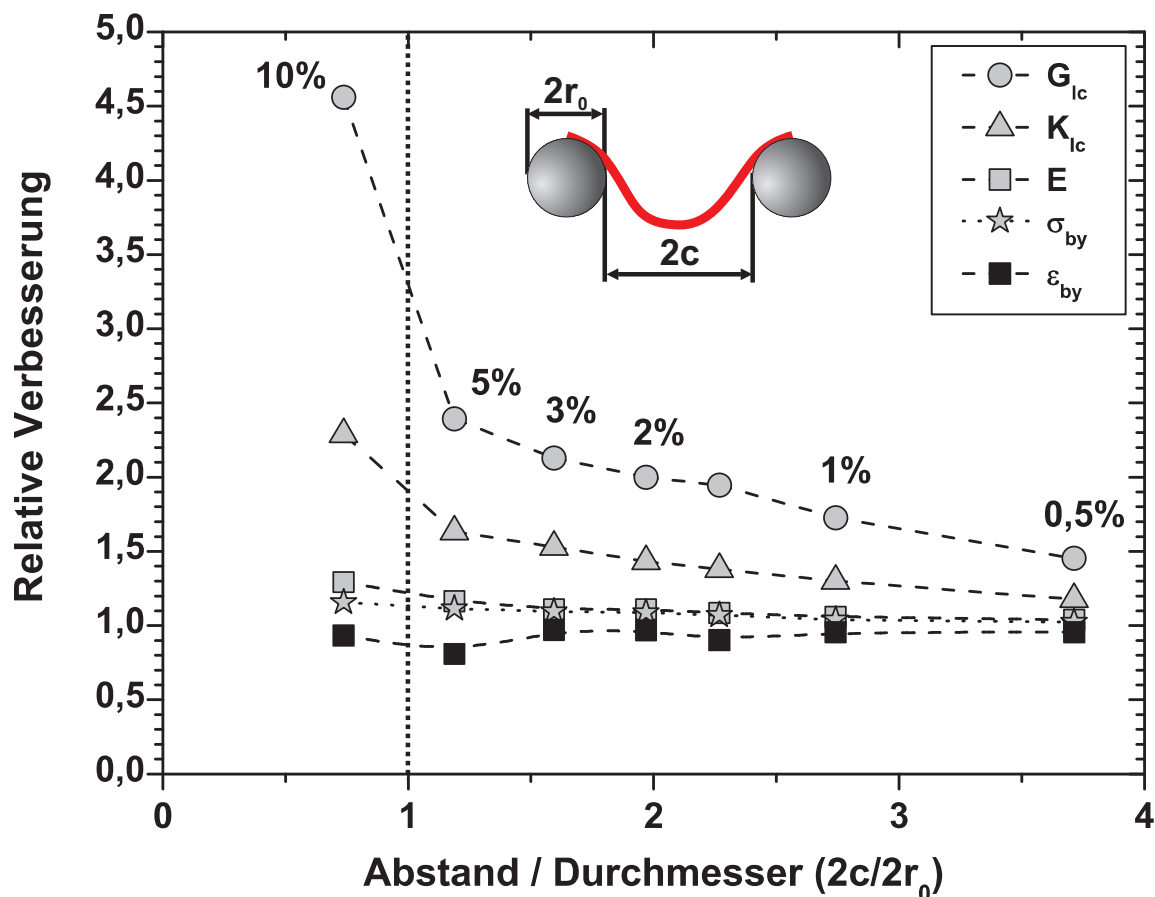


Bild 6.43: Verbesserung von Kennwerten bei abnehmendem Partikelabstand. Kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$ , Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$ , Biegemodul  $E$ , Biegefestigkeit  $\sigma_{by}$  und Randfaserdehnung bei maximaler Biegespannung  $\epsilon_{by}$  sind auf den Wert des reinen Epoxydharzes bezogen. Gehaltsangaben: Vol.%.

Ein solcher Perkolations-effekt tritt eventuell im Bereich des Schwellwertes auf, und es wird vermutet, dass dies maßgeblich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beiträgt [127].

In Nanoverbundwerkstoffen des Systems EP/ $Al_2O_3$  findet man „Kern-Schale-Baublöcke“ vor, die denjenigen des Materials EP/ $SiO_2$  ähneln. Die scheinbar kugelige Strukturbestandteile sind auf der Bruchfläche von EP/ $Al_2O_3$  (10 Vol.%) gut zu erkennen (Bild 6.40). Sie repräsentieren demnach entweder voneinander losgelöste (*debonding*) Kern-Schale-Baublöcke, oder sie stellen Bruchstellen in Strängen des Netzwerkes dar. Liegt ein Bruch von Strängen vor, so weist die abgerundete Bruchstelle eventuell auf Unterschiede in der lokalen Struktur des Polymers hin, möglicherweise auf einen Gradienten der Netzwerkdichte in der Interphase.

Morphologische Unterschiede der Systeme EP/ $SiO_2$  und EP/ $Al_2O_3$  sind jedenfalls zu erwarten, denn im direkten Vergleich fällt die relative Verbesserung der Bruchzähigkeit  $G_{Ic}$  bzw.  $K_{Ic}$  in EP/ $SiO_2$  deutlich geringer aus, als in EP/ $Al_2O_3$  (Bild 6.44).

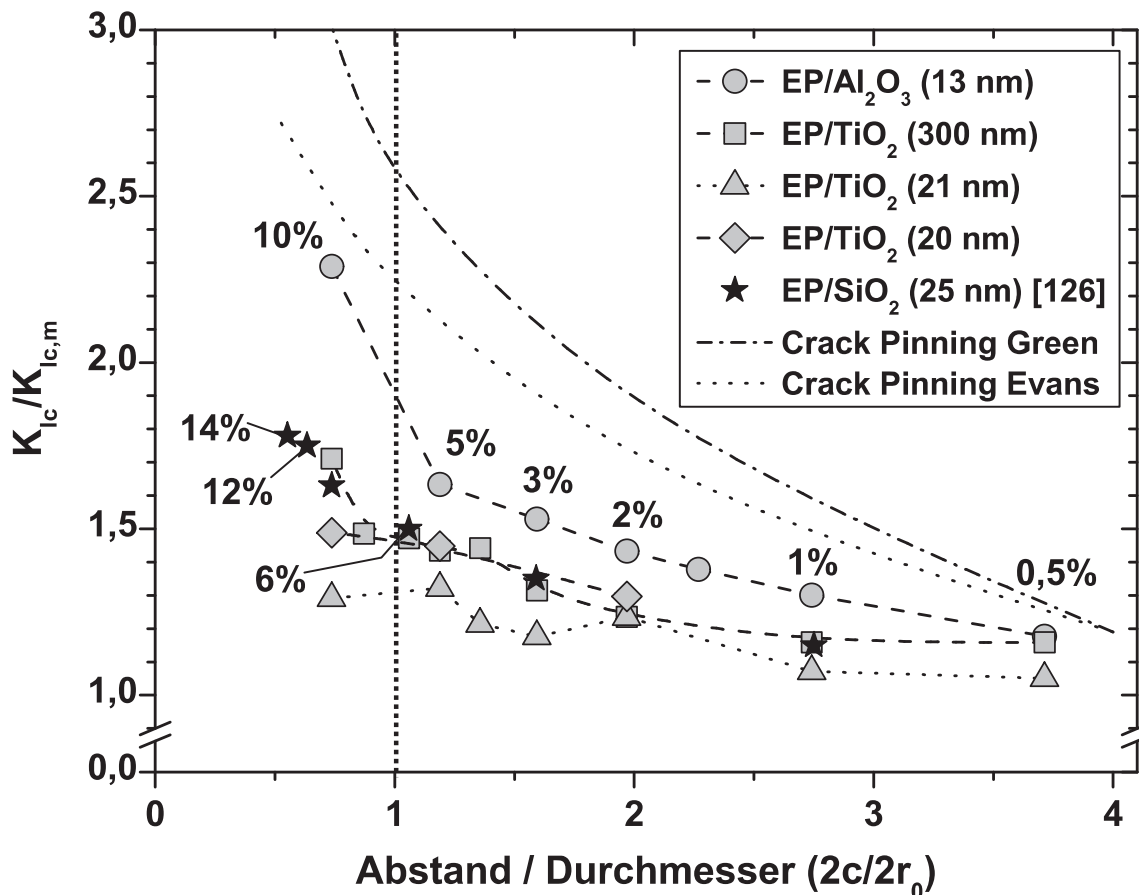


Bild 6.44: Verbesserung der Bruchzähigkeit verschiedener Nanoverbundwerkstoffe in Relation zum Partikelabstand. Der Anstieg der Bruchzähigkeit  $G_{Ic}$  ist ein Indiz für Crack Pinning (siehe auch folgendes Kapitel). Zum Vergleich sind die theoretisch aufgrund von *Crack Pinning* zu erwartenden Zähigkeitssteigerungen nach Green [69] und Evans [128] für interagierende Risse dargestellt.

## 6.10 Bruchmechanismen

Für partikelgefüllte und reine Epoxydharze sind einige Mechanismen der Energie-dissipation bekannt und dokumentiert. Die bisher festgestellten Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften von Epoxydharz stellen die Frage nach den Mechanismen, die für diese Wirkung verantwortlich sind.

Im folgenden Kapitel werden einige für Duroplaste bekannte Verstärkungsmechanismen diskutiert. Der Verlauf von FCP-Kurven enthält bereits Hinweise auf intrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung. Sie sind an der Parallelverschiebung und Änderung des Kurvenanstiegs erkennbar. Ritchie [70, 71] macht Rissablenkungsmechanismen (*crack deflection*) verantwortlich für eine Parallelverschiebung der FCP-Kurve zu höheren  $\Delta K$ -Werten. Die Abnahme der Kurvensteigung, die einer Reduktion der lokalen Spannungsintensität gleichkommt, wird Abschirmungseffekten zugeschrieben.

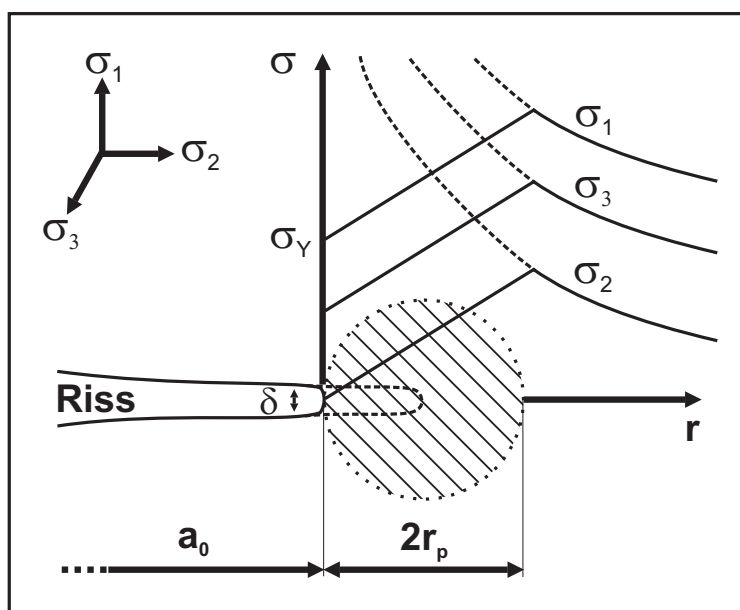
Zu Abschirmungseffekten (*zone shielding*) zählen plastische Deformation, Mikrorissbildung, Hohlraumbildung und Riss-Stop an Hindernissen. Einige dieser Mechanismen werden im folgenden Abschnitt in Relation zu EP-Nanoverbundwerkstoffen diskutiert.

### Plastische Deformation

Plastische Deformationen in der Polymermatrix dissipieren Energie und steigern die Zähigkeit. Epoxydharze besitzen einen hohen Widerstand gegen plastische Deformation, dessen Ursache in der molekularen Architektur des Netzwerkes zu suchen ist. Trotzdem haben verschiedene Autoren die Existenz von Fließprozessen (Kleinbereichsfließen) in partikelgefüllten Epoxydharzen nachgewiesen und als effizienten Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung eingestuft [44, 114, 129, 130]. Eine plastische Deformation der Matrix können sowohl weiche Partikel (Kautschuk) [131] als auch relativ harte Partikel (Glaskugeln) erreichen [108]. Dabei bilden sich Hohlräume (*voids*) in der plastischen Zone an der Riss-Spitze. Dort findet Kleinbereichsfließen statt.

Die Dimension der plastischen Zone vor der Riss-Spitze ist mit dem Modell von Irwin [60] abschätzbar, das ursprünglich für Metalle entwickelt wurde. Dazu muss die Spannungsintensität und die Festigkeit des Materials bekannt sein. Diese Abschätzung gilt für Materialien, die sich bis zum Erreichen einer Fließgrenze  $\sigma_Y$  linear elastisch und danach plastisch verhalten, was auf die hier eingesetzten Epoxydharze zutrifft [132].

Auf Basis dieses Modells geben Kinloch und Young [63] den Radius einer plastischen Zone  $r_p$  für den ebenen Dehnungszustand (EDZ) an (Gl.6.6). Darin repräsentieren  $K_I$  den Spannungsintensität vor der Riss-Spitze und  $\sigma_Y$  die Fließgrenze von Epoxydharz.



$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (6.6)$$

Bild 6.45: Plastische Zone und Spannungen vor der Riss-Spitze (EDZ).

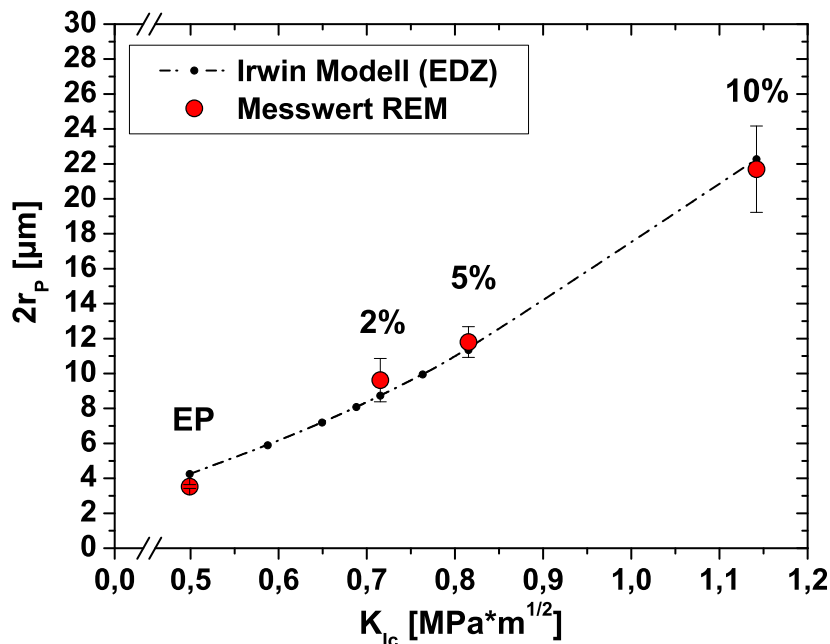


Bild 6.46: Theoretische und gemessene plastische Zone vor der Riss-Spitze bei ebenem Dehnungszustand.

Aufgrund der geringen Kräfte fließen keramische Partikel nicht und Fließprozesse finden ausschließlich in der Matrix statt.

Nach Gleichung Gl.6.6 wurde mit Hilfe der experimentell gemessenen, kritischen Spannungsintensitäten  $K_{Ic}$  sowie der Zugfestigkeit von EP ( $\sigma_f = \sigma_y = 78$  MPa) die plastische Zone für das System EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet und in Bild 6.46 dargestellt.

Die plastische Zone steigt mit der Bruchzähigkeit. Im Vergleich zu EP ( $2r_p = 4\mu m$ ) erreicht sie in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 Vol.%) einen fast 5-fachen Durchmesser ( $2r_p = 21\mu m$ ). Die Größenordnung von  $r_p$  liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. Ähnliche Werte sind von Kinloch [133] für reine und kautschukmodifizierte Epoxydharze belegt.

Die Dimension der plastischen Zone wurde anhand der REM-Bilder von Bruchflächen (CT-Proben, statischer Versuch) näherungsweise gemessen. Auf diesen Bildern erscheint die Zone als schmaler Streifen direkt im Anschluss an die Riss-Stop-Linie des initialen Anrisses  $a_0$  (Bild 6.47, oben). Aufgrund niedriger Kippwinkel (5°) sind Kontrastunterschiede in den Aufnahmen gering, und die plastische Zone ist in EP nur ein dunkler Streifen, der auf eine leichte Ausbeulung hindeutet.

Bei höheren Kippwinkeln (55°) ist die Zone deutlicher sichtbar, lässt aber keine genaue Messung der Dimension mehr zu. Die Vermessungen bestätigen die theoretischen Werte aus Irwin's Modell.



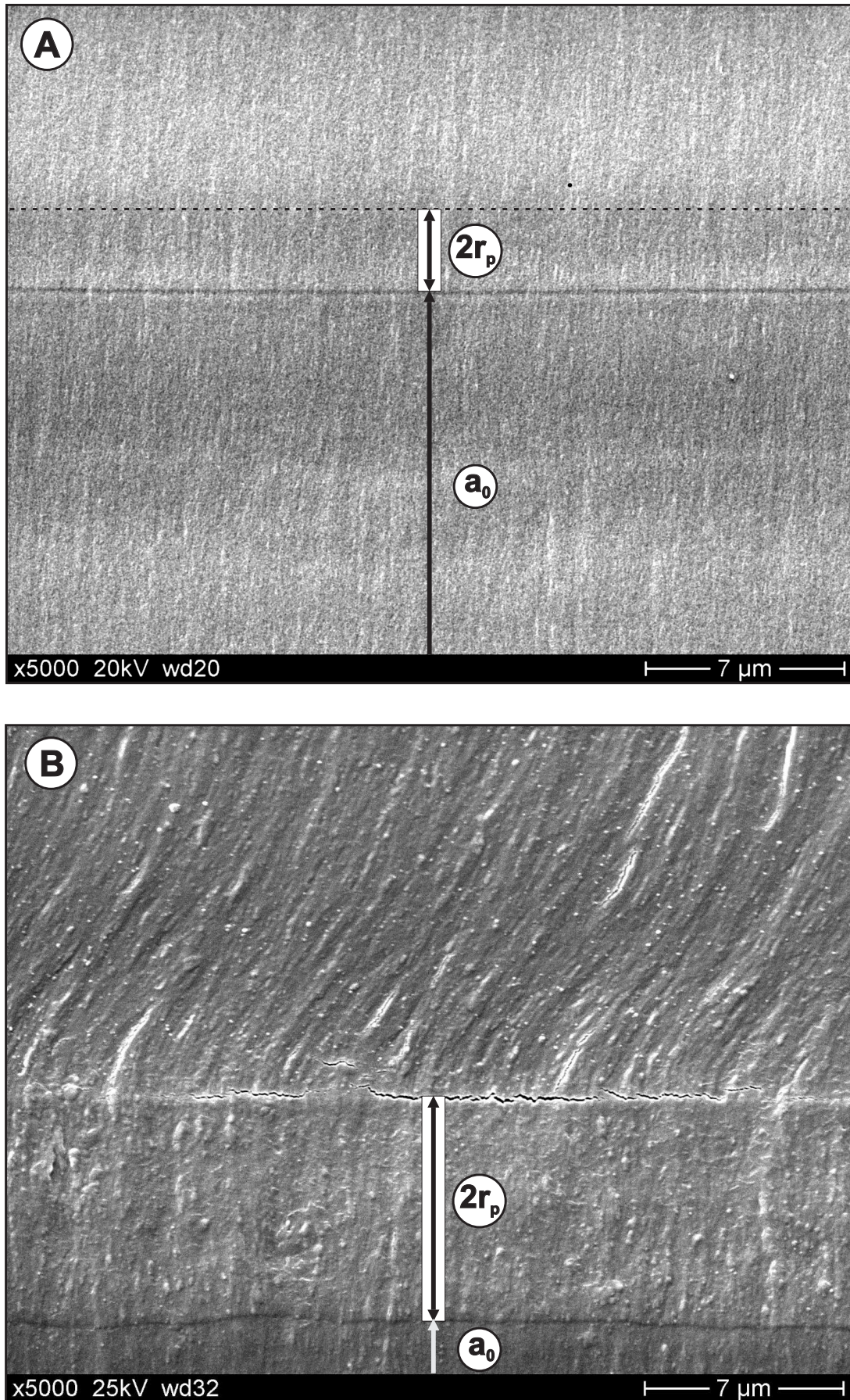


Bild 6.47: Plastische Zonen vor der Riss-Spitze für EP (oben) und EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Vol.%).



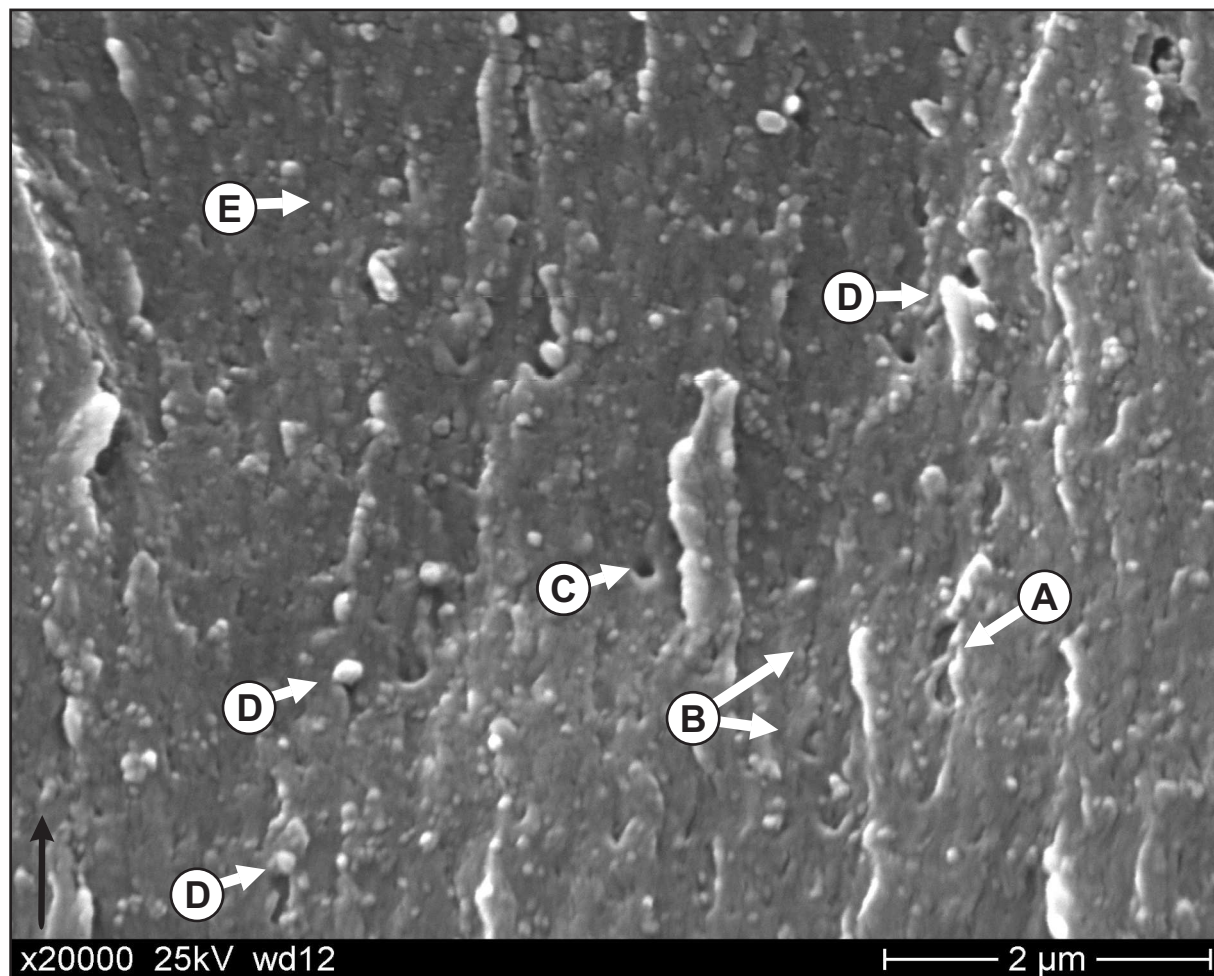


Bild 6.48: Energiedissipation in der plastischen Zone vor der Riss-Spitze.

Plastische Scherdeformationen sind in Bild 6.48 direkt an den in  $45^\circ$ -Hauptschubspannungsrichtung angeordneten charakteristischen Strukturen erkennbar (A). Weiterhin sind Mikrorisse (B), rückbleibende Löcher von herausgezogenen Teilchen (C) und gerissene Strangenden (D) sichtbar. Kleine Kugeln repräsentieren die Nanoteilchen (E). Bild 6.47 (unten) zeigt außerdem Mikroflusslinien. Die Stufenhöhe von Mikroflusslinien ist mit den Primärdimensionen der Mikrostruktur vergleichbar und daher nur schwierig zu definieren. Dies deckt sich jedoch mit den Aussagen von Hull [132] für PES mit kleinen Einschlüssen aus Epoxydharz ( $1 \mu\text{m}$ ). Hull schließt aus der Formation von Flusslinien, die geringfügig größere Dimensionen als die Mikrostruktur aufweisen, dass die dominanten Merkmale der Bruchflächentopographie eher von der Charakteristik des Spannungsfeldes (Mixed-Mode I/III) als von der Mikrostruktur kontrolliert werden.

Nach einem Modell von Evans sollte die Dimension der plastischen Zone direkt proportional zum relativen Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  sein, gekoppelt nur durch einen Proportionalitätsfaktor  $\beta$ .

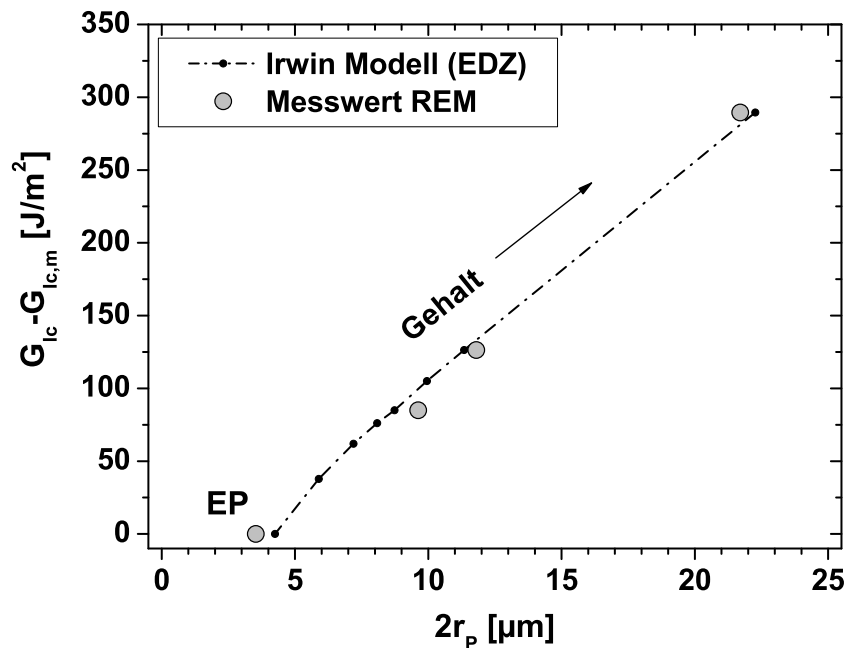


Bild 6.49: Der Zugewinn an Energiefreisetzungsrate steht mit dem Radius der plastischen Zone in Zusammenhang.

Dieses Modell beinhaltet bereits verschiedene Mechanismen der Zähigkeitssteigerung, inklusive die Formation von Scherbändern. Die lineare Abhängigkeit des Zugewinns an Energiefreisetzungsrate ist evident in Bild 6.49 zu erkennen. Plastische Deformation ist daher als ein wichtiger Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen anzusehen.

Einen weiteren Hinweis zum Verständnis plastischer Deformationen in partikelgefülltem EP liefert Pelch [134]. Seine Untersuchungen zeigten anhand des Systems EP/Glaskugel/Kautschuk, dass die Kautschukpartikel den Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung im EP/Glaskugel-Komposit signifikant erhöhen. Kavitation und Scherfließen tritt dann auf, wenn die Dimension der Modifikatorpartikel die Größe der plastischen Zone unterschreitet. Die Dimension der Nanopartikel und Agglomerate in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen ist beträchtlich kleiner als die plastische Zone, so dass obiger Effekt greift. Es ist zu erwarten, dass sich Fließprozesse mit wachsender Partikelzahl vervielfältigen, denn die Größe der plastischen Zone wächst und damit auch das Polymervolumen, in dem Fließen stattfindet.

Als weiteren Aspekt bietet sich die Betrachtung thermischer Eigenspannungen an. Das Epoxydharz schrumpft beim Abkühlen stärker als die keramischen Nanopartikel. Dadurch stehen Partikel bzw. Polymer lokal unter Druck- und Zugeigenspannungen. Wie in Bild 6.50(C) dargestellt, würden Druckspannungen die resultierende Scherspannung  $\tau_{max}$  an Partikeln erhöhen.

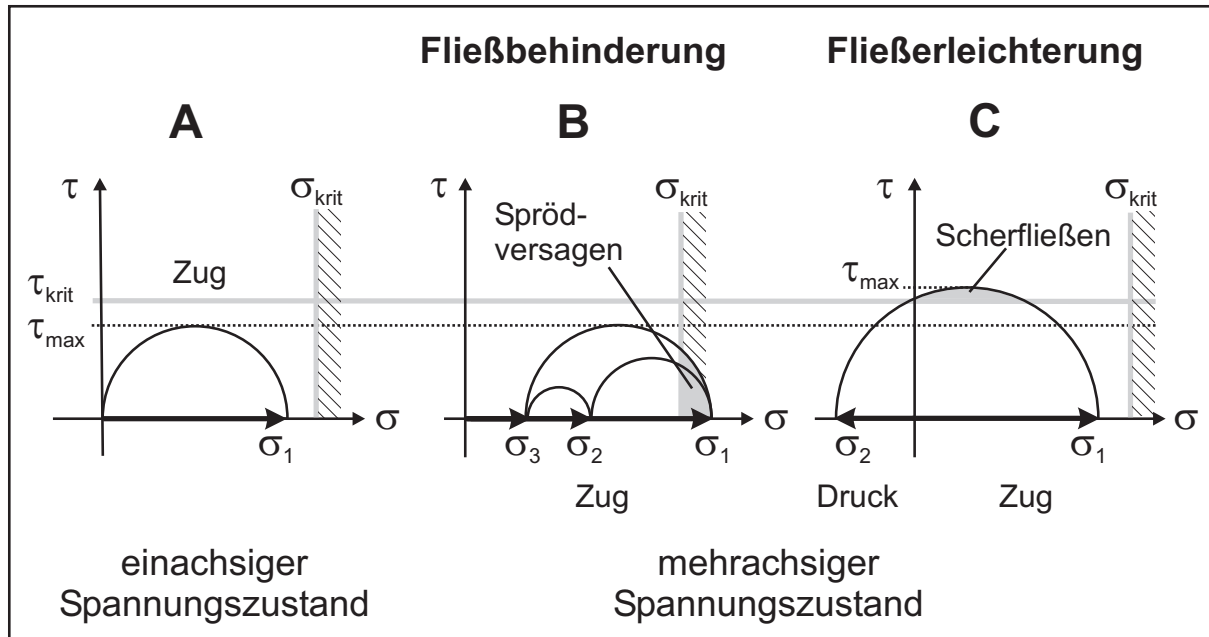


Bild 6.50: Spannungszustände in Darstellung des Mohr'schen Spannungskreises. **(A)** Einachsiger, unkritischer Zustand, **(B)** Mehrachsiger gleichsinniger Zustand bewirkt Fließbehinderung und Sprödversagen. **(C)** Mehrachsiger, gegensinniger Zustand mit Druckeigenstressungen schiebt  $\tau_{max}$  über die Fließgrenze  $\tau_{krit}$  ( $\equiv \sigma_Y$ ) hinaus und induziert Fließprozesse.

Zum Erreichen der Fließspannung  $\tau_{krit}$  (bzw.  $\sigma_Y$ ) reichen nun geringere von außen wirkende Last-Zugspannungen  $\sigma_1$  aus, um plastische Deformationen im Umfeld der Partikel in Form von Mikrofließprozessen zu induzieren oder um Mikrorisse zu erzeugen. Dieser Effekt entspricht einer „Fließ erleichterung“. Im Mohr'schen Spannungskreis ergeben sich die Scherspannungen (als Radien) aus den Normalspannungen  $\sigma_i$  folgendermaßen:

$$\tau_1 = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \quad \text{und} \quad \tau_3 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad (6.7)$$

Der Effekt der Fließ erleichterung wird jedoch prinzipiell durch Kerbspannungen an Partikeln abgeschwächt. Große Partikel induzieren größere Kerbspannungen als kleine Teilchen. Aus Kerbspannungen resultiert ein dreiachsiger Spannungszustand, der die Sprödigkeit des Materials erhöht<sup>1</sup>. Im Vergleich zu versprödet wirkenden Mikropartikeln ist die Kerbwirkung der winzigen Nanopartikel sehr viel geringer. Sie betten sich gut in das Polymer ein und ihre Dimensionen nähern sich den Abmessungen der Primärstrukturen des Polymers an (siehe z.B. Bild 6.42 und 8.4,C). Materialien aus der Natur (Knochen, Zähne) demonstrieren ebenfalls eine Unempfindlichkeit gegenüber Fehlstellen und Inhomogenitäten, wenn deren Dimensionen unterhalb einer kritischen Größe im Nanometerbereich liegen [2, 3].

<sup>1</sup>Erhöhung von  $\sigma_1$ . Die kritische Spannung für Sprödversagen  $\sigma_{krit}$  wird bei niedrigeren äußeren Lasten erreicht



### Crack Pinning

Einen großen Anteil an der Verbesserung der Bruchzähigkeit und des Widerstandes gegen Ermüdungsrissausbreitung in partikelgefüllten Duroplasten wird dem „Crack-Pinning“-Mechanismus zugeschrieben (s.Kap. 2.4.7, Tab. 2.2). „Crack Pinning“ wird wesentlich vom Abstand der Partikel zueinander bzw. vom Verhältnis Abstand/Partikeldurchmesser kontrolliert. Ebenfalls wichtig sind einerseits die Qualität der Partikel/Matrix Anbindung, denn nur im Falle guter Haftung können Partikel die Ausbreitung der Rissfront verzögern, und andererseits die Festigkeit der Teilchen. Sehr feste Teilchen zwingen den Riss dazu, das Teilchen zu umgehen. Teilchen mit geringer Festigkeit werden hingegen geschnitten, was den Pinning-Effekt abschwächt. Ein indirektes Indiz für den Crack-Pinning-Mechanismus ist der in Bild 6.43 dargestellte Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$ , der vom Abstand zwischen Partikeln abhängt, ausgedrückt durch das Abstand/Durchmesser-Verhältnis ( $2c/2r_0$ ).  $G_{Ic}$  ist um so höher, je näher sich die Partikel kommen.

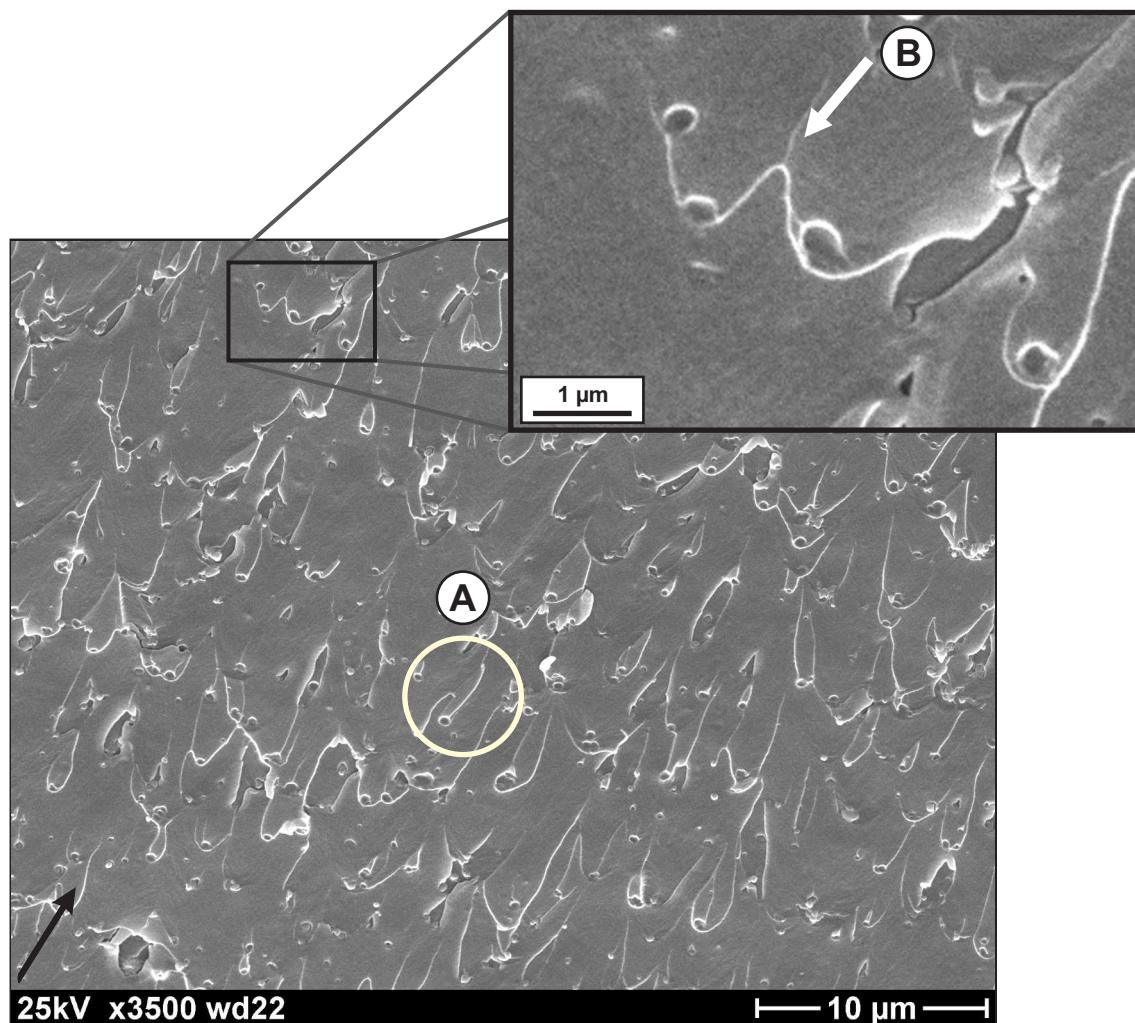


Bild 6.51: Crack Pinning Mechanismus in EP/TiO<sub>2</sub> (300 nm). Charakteristisch sind die Schwänzchen hinter Partikeln (A) und die Ausbiegung der Rissfront zwischen den Partikel (B).

Für Nanoverbundwerkstoffe aus EP/TiO<sub>2</sub> (300nm) ist der Pinning-Mechanismus evident anhand charakteristischer „Schwänzchen“ (*tails*) erkennbar, die sich hinter Partikeln in Richtung der Rissfront ausrichten (Bild 6.51, A). Diese Schwänzchen entsprechen kleinen Bruchstufen. Sie entstehen wenn sich beide Teilrisse, die den Partikel umlaufen, wieder vereinen. Weicht die Ausbreitungsebene der Teilrisse geringfügig von der ursprünglichen Rissausbreitungsebene ab, dann bilden sich kleine Bruchstufen aus [112]. Sobald der Pinning-Mechanismus greift, verbiegt und weitet sich die Rissfront zwischen den Partikeln. In der Bildvergrößerung (Bild 6.51, B) zeigt sich diese Ausbiegung sehr deutlich. Es ist jedoch fraglich, ob der Pinning-Mechanismus auch bei kleinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln greift. Berücksichtigt man die strukturell unterschiedlichen Dimensionen der Rissfront (Mikrometer) und der Nanopartikel (30-50 nm), dann fällt es schwer zu glauben, dass diese kleinen Partikel eine Rissfront festhalten können. Trotzdem ist zu erwarten, dass die bei einem spröden Material im Idealfall unendlich scharfe Riss-Spitze während des Rissfortschritts auch mit den kleinen Partikeln interagiert. Auf den Bruchflächen von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finden sich dazu Hinweise in Form von Strukturen, die den charakteristischen Schwänzchen ähneln (Bild 6.52, C). Eine Ausbiegung der Rissfront ist jedoch nicht zu beobachten. Es ist zudem vorstellbar, dass die in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorgefundenen „dicken“ Strangstrukturen (s.Kap.6.8) den Pinning-Effekt aufgrund von lokalen Eigenschaftsschwankungen bzw. strukturellen Inhomogenitäten begünstigen.

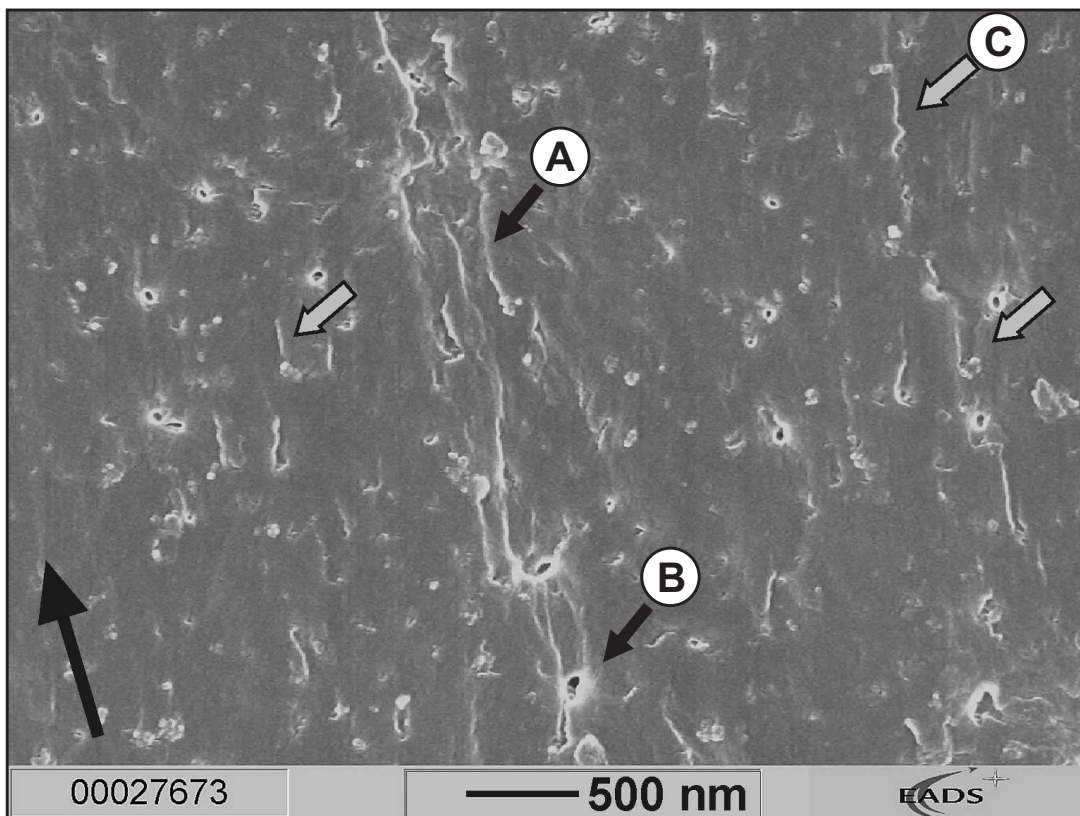


Bild 6.52: Crack Pinning Mechanismus in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Schwänzchen hinter Partikeln (C), Scherdeformation (A) und plastischer Deformation um Partikel (B).

### Debonding und Hohlrumbildung

Die REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Probe EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Vol.%) aus dem Versuch zur Ermüdungsrissausbreitung deutet auf die Ablösung (Debonding) der Matrix von Partikeln in Verbindung mit einer Hohlrumbildung hin (6.53). Solche Kavitäten könnten als Folge des ebenen Dehnungszustandes (EDZ) an der Riss-Spitze auftreten. Dieser resultiert in einem dreiachsigen Spannungszustand und kann die Ablösung von Partikeln und Agglomeraten vom Polymer bewirken. Solche Spannungszustände verursachen auch die Bildung von Mikrorissen in der Einflusszone der Riss-Spitze. Innerhalb der plastischen Zone induziert dies u.U. Scherdeformationen der Matrix. Die Größe des in Bild 6.53 vorgefundenen Partikel beträgt ca. 200 nm. Diese Dimension korrespondiert nicht mit Teilchengrößen (30-50 nm), welche TEM-Untersuchungen lieferten (z.B. Bild 6.36). Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit dem Polymer in Wechselwirkung treten und Polymermoleküle an die Partikeloberfläche anbinden können, ist es plausibel, das vorliegende Teilchen als ein Agglomerat mit Polymerschicht anzusehen. Die Bildung der Kavität würde somit durch kohäsives Versagen in der Matrix um den Partikel zustande kommen. Alternativ könnte die Struktur das Ende eines gerissenen Stranges (s.Bild 6.32) repräsentieren.

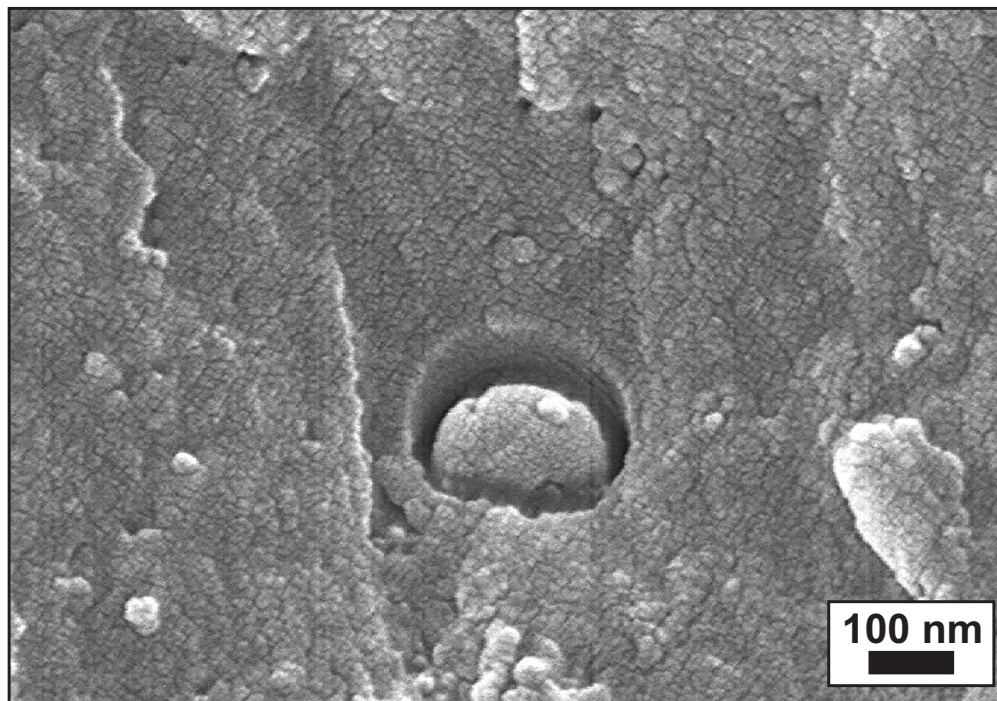


Bild 6.53: Debonding zwischen Partikel und Matrix mit Hohlrumbildung. (Geringfügige Schädigung der Bruchfläche durch Sputtern).

Weitere Hinweise auf den Debonding-Mechanismus liefern Bruchflächen im AFM. Mittels Linienanalyse ist es möglich, das Profil entlang einer beliebig wählbaren Strecke auf der Oberfläche zu analysieren. Dadurch lassen sich auch Kavitäten nachweisen.



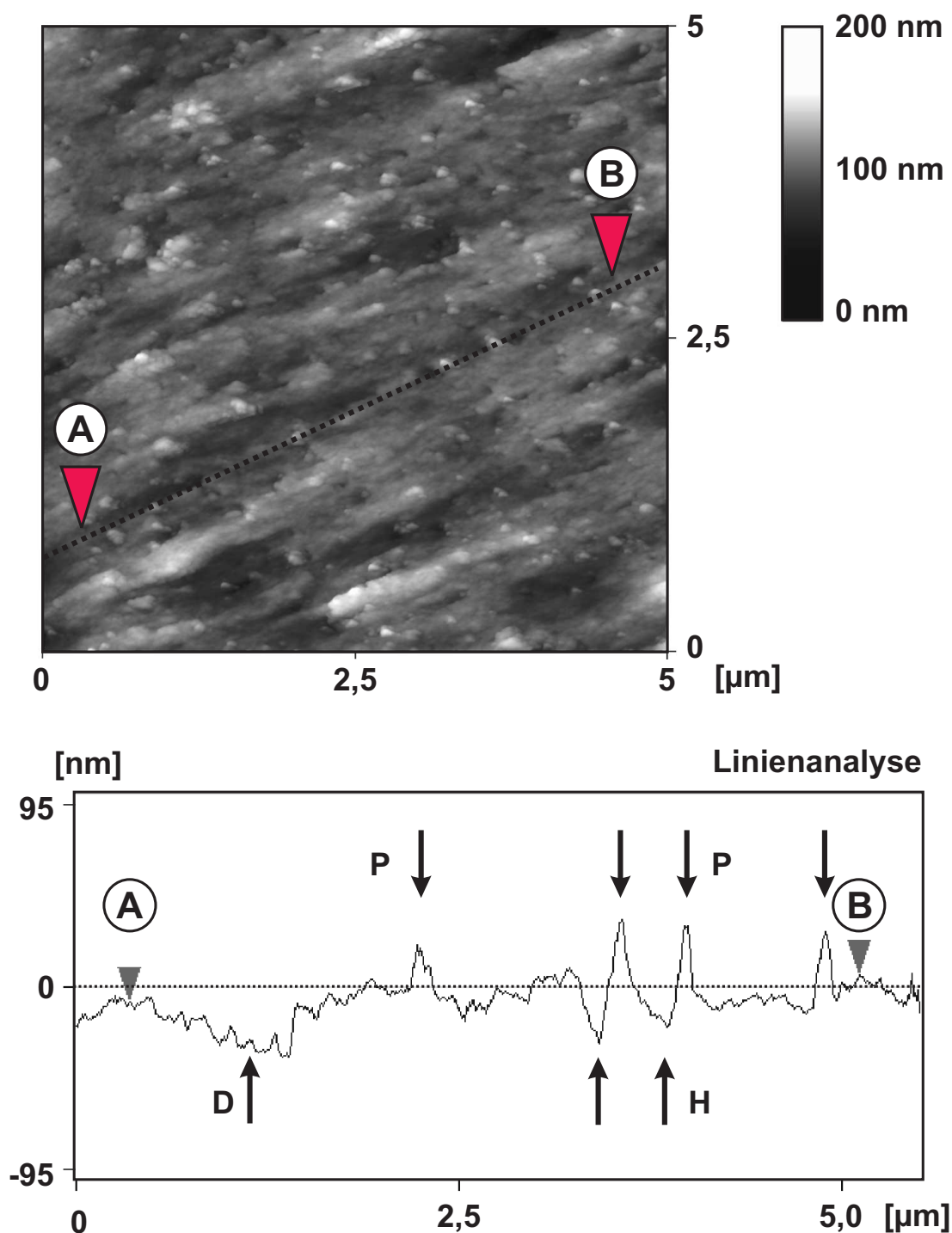


Bild 6.54: Analyse des Oberflächenprofils mit dem AFM entlang eine Linie (A-B). Peaks (P) repräsentieren Nanopartikel, Täler (H) entsprechen Kavitäten und langgestreckte Vertiefungen (D) weisen auf Rissablenkung an einem Partikel mit Änderung der Fortschrittsebene hin.

Abbildung 6.54 zeigt das Oberflächenprofil entlang der Linie A-B. Die Bruchrichtung ist von A nach B. Peaks (P) repräsentieren Nanopartikel, die aus der Oberfläche herausragen. Direkt vor den Peaks fällt das Profil (reproduzierbar) in eine „Kuhle“ ab. Dies entspricht Kavitäten (H) und lässt auf Debonding schließen.

Als weiteres Merkmal auf der Oberfläche ist die „schiefe Ebene“ am Punkt (D). Diese langgestreckte Vertiefung könnte einen abgelösten und herausgezogenen Strang repräsentieren, der am Ende der Vertiefung abreißt. Die Bildung einer Kavität mit anschließender Induktion von Fließprozessen in der Matrix setzt eher Partikel voraus, deren Dimensionen im Mikrometer- und Sub-Mikrometerbereich angesiedelt sind. Unterschreiten Partikel jedoch eine Grenze von ca. 100 nm, dann treten Fließprozesse auch ohne Hohlrumbildung um die Partikel auf [47]. Falls Nanopartikel nur schwach an das Polymer anbinden (z.B.  $\text{TiO}_2$ , 21 nm), könnten „Nanoporen“ (*Nanovoids*) entstehen, die Fließprozesse in der Matrix induzieren und die Zähigkeit von EP erhöhen.

### Rissablenkung

Die Arbeiten von Faber und Evans dokumentieren Rissablenkungsphänomene an Hindernissen im Weg der Rissfront [67, 68]. Diese sollen zur Steigerung der Zähigkeit führen. Rissablenkungen verursachen eine Änderung des Spannungszustandes, so dass die Risse nun einer Mixed-Mode-Belastung ausgesetzt sind (Mode I/II bei reiner Ablenkung, Mode I/III bei Verdrehung). Ein Bruch bei Mixed-Mode-Belastung benötigt mehr Energie als bei reiner Mode-I-Belastung. Daher erwartet man bei Zugabe steifer, nicht brechender Partikel einen Anstieg der Bruchenergie, da Risse an den Einschlüssen abgelenkt werden. Jeder Rissablenkungsprozess sollte die mittlere Rauigkeit der Bruchfläche erhöhen, da der Riss einem charakteristischen, dreidimensionalen Weg folgt und an Partikeln wiederholt abgelenkt wird [112]. Eine größere Rauigkeit impliziert, dass sich der Anteil der neu gebildeten Bruchfläche vergrößert hat.

Einen indirekten Hinweis auf die neu gebildete Bruchfläche gibt die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$ . Wie in Kap.6.4 demonstriert, steigt  $G_{Ic}$  von Nanoverbundwerkstoffen mit wachsendem Füllstoffgehalt. Falls Rissablenkungsprozesse in Nanoverbundwerkstoffen aktiv sind, dann ist eine klare Abhängigkeit zwischen  $G_{Ic}$  und der Rauigkeit zu erwarten. Um diesen Zusammenhang zu verifizieren, wurden Topographien von FCP-Bruchflächen mit dem AFM gemessen und die Rauigkeit  $R_a$  der Oberfläche mit Hilfe der AFM-Software analysiert. Die zugehörigen repräsentativen Bilder wurden bereits in Kap.6.8 (Bild 6.38, 6.39 und 6.40) gezeigt.

Bild 6.55 (links) belegt einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Rauigkeit und dem Partikelgehalt. Die Bruchfläche des hoch gefüllten Nanoverbundwerkstoffs (10 Vol.%) weist mit  $R_a \sim 52 \text{ nm}$  eine fast vierfache Rauigkeit als diejenige des reinen Epoxydharzes ( $R_a \sim 14 \text{ nm}$ ) auf. Mit der Rauigkeit und dem Partikelgehalt nimmt auch die Triebkraft  $G_{Ic}$  zu, welche aufzubringen ist, um einen Riss voran zu treiben (Bild 6.55, rechts). Nach Hull [112, 132] gilt diese Relation zwischen  $G_{Ic}$  und  $R_a$  als ein Beweis für die durch (Nano-) Partikel aktivierten Rissablenkungsprozesse.

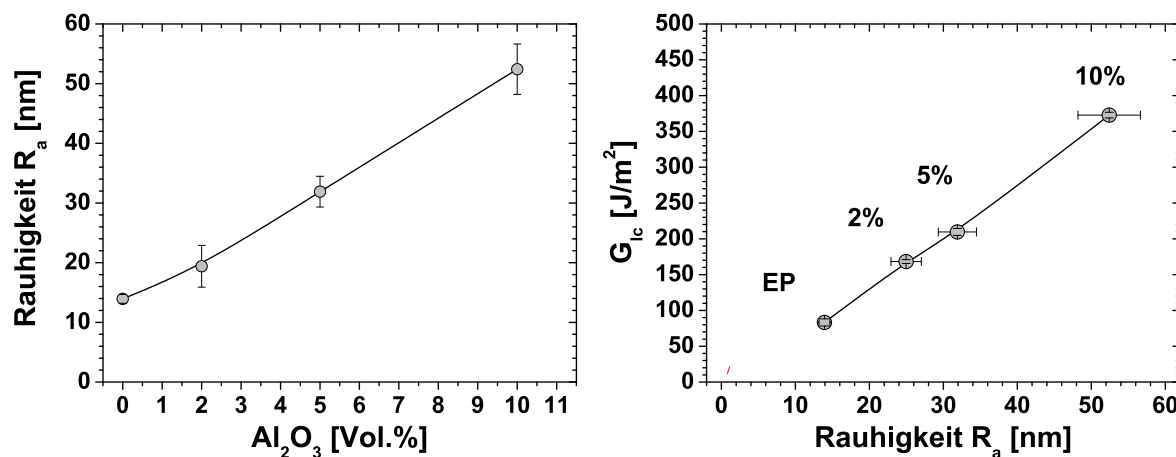


Bild 6.55: Zusammenhang zwischen der Rauigkeit der Bruchoberfläche von FCP-Proben und Links: dem Partikelgehalt sowie Rechts: der Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$

Trotzdem kann allein die Theorie von Faber und Evans die vorgefundene Zähigkeitssteigerung durch Nanopartikel nicht vollständig erklären. Dies stellt sich heraus, wenn man den theoretischen, matrixbezogenen Zähigkeitsgewinn  $G_{Ic}/G_{Ic,m}$  mit den mathematischen Beziehungen aus [67] und [68] berechnet. Durch Rissablenkung ergibt sich demnach maximal ein Drittel der gesamten Zähigkeitssteigerung im System EP/ $Al_2O_3$  (Bild 6.56). Der zusätzliche Anteil aufgrund der Oberflächenzunahme (nach Faber) beträgt noch weniger. Der Pinning-Mechanismus nach der Theorie von Green für interagierende Risse überschätzt dagegen die Zähigkeitssteigerung [69]. Evans liegt hier in der Vorhersage tendenziell besser [128]. Eine weitere theoretische Berechnung bestätigt, dass eine Superposition verschiedener Mechanismen stattfinden muss. Diese Rechnung bezieht den Zähigkeitsgewinn  $G_{Ic}/G_{Ic,m}$  auf den Rauigkeitsgewinn  $R_a/R_{a,m}$ . Für den Fall, dass die Zähigkeit allein durch den Rauigkeitsanstieg und die Rissablenkungsprozesse bestimmt ist, so ließe sich durch Bildung dieser Relation der die Zähigkeit beeinflussende Anteil an Rissablenkungsprozessen eliminieren und ein nahezu konstanter Wert wäre als Ergebnis zu erwarten. Wie in Bild 6.57 zu erkennen ist, weichen die Werte jedoch ab. Zerda und Lesser [135] zeigten auf ähnliche Weise, dass in EP/Clay-Nanoverbundwerkstoffen Rissablenkungsprozesse stattfinden. Den Primäranteil der dissipierten Energie schrieben sie allerdings allein der Ausbildung einer neuen Oberfläche zu. Wie im Falle des in der vorliegenden Arbeit untersuchten EP/ $Al_2O_3$  traten jedoch auch bei EP/Clay, bei genauer Sichtung der Messwerte, Abweichungen von +16 bis +30% von dem zu erwartenden konstanten Wert 1 auf. Folglich müssen weitere superpositionierbare Mechanismen der Energiedissipation sowohl in EP/Clay- als auch in EP/ $Al_2O_3$ -Nanoverbundwerkstoffen aktiv sein. Eine Übersicht der Bruchmechanismen in Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln gibt Abbildung 6.58 (Seite 120).

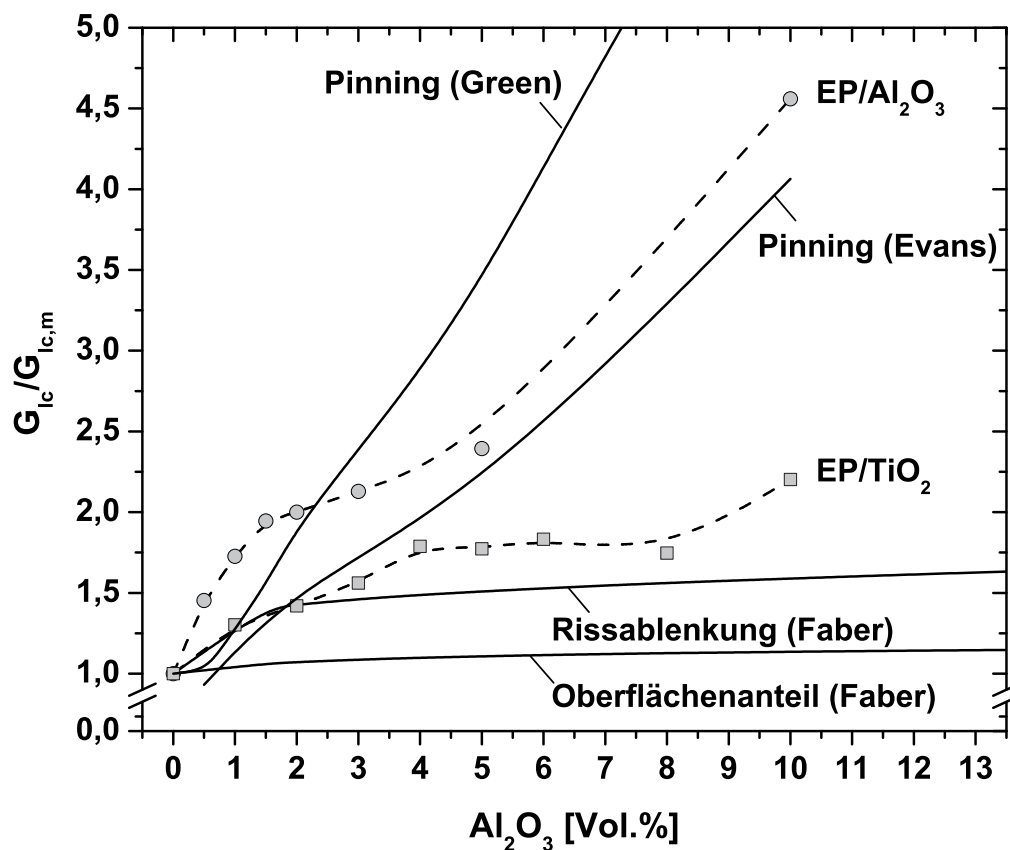


Bild 6.56: Energiebeiträge verschiedener Bruchmechanismen zur kritischen Energiefreisetzungsrate.

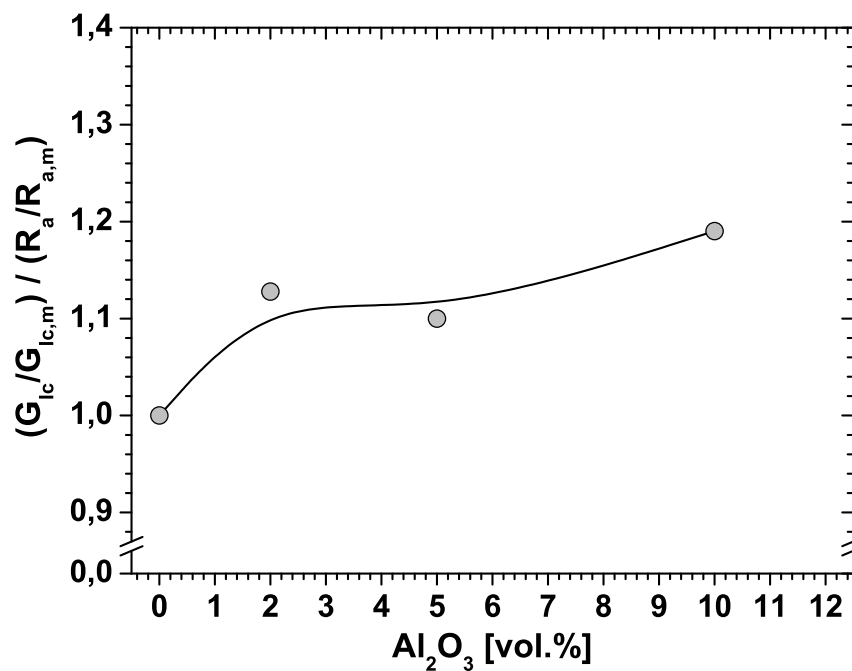


Bild 6.57: Das Herausrechnen des Rauigkeitsanteils am  $G_{Ic}$ -Zuwachs beweist, dass neben Rissablenkung noch weitere Mechanismen in  $Al_2O_3$ -Nanoverbundwerkstoffen aktiv sind.

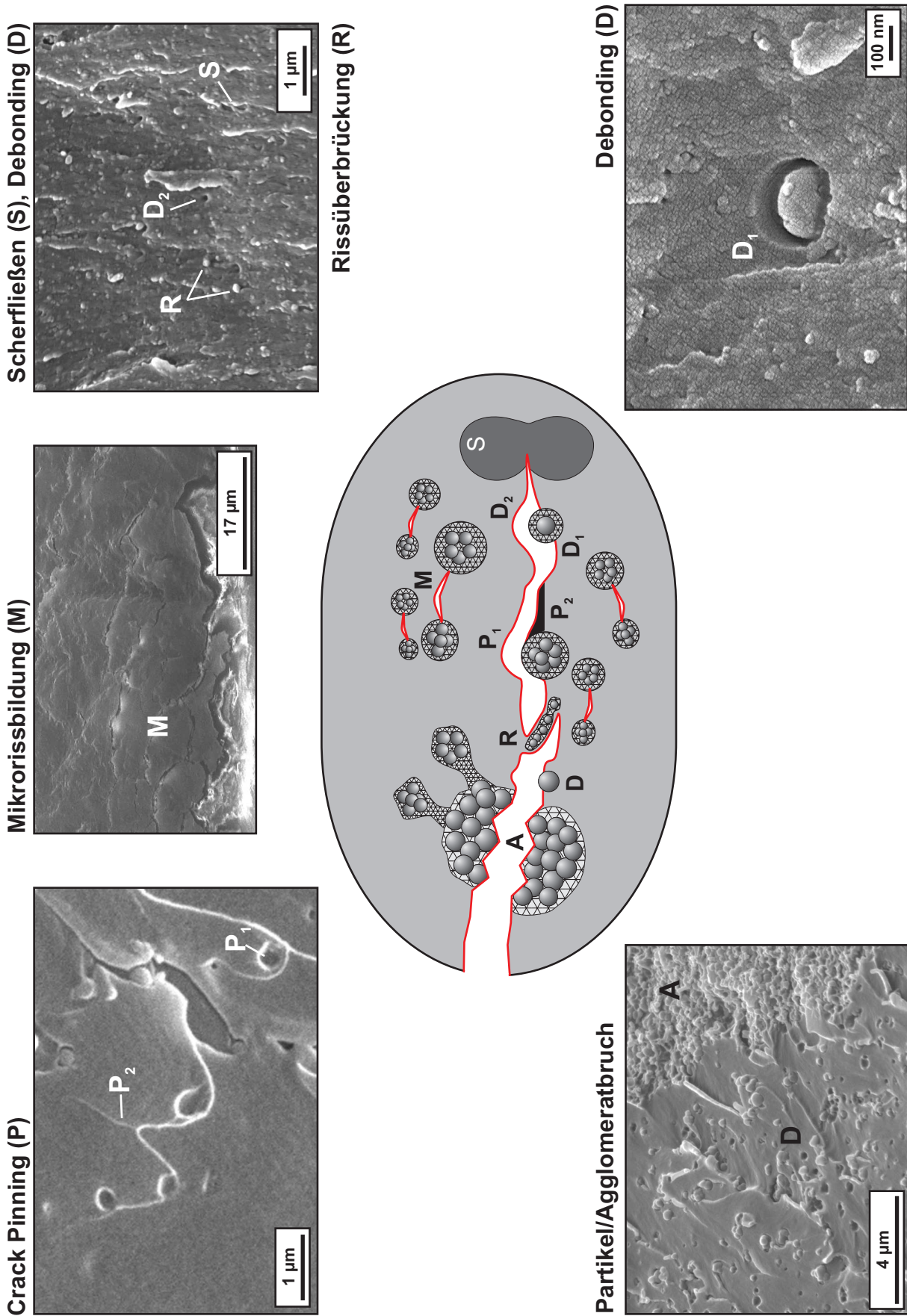


Bild 6.58: Bruchmechanismen in EP-Nanoverbundwerkstoffen.



## 6.11 Stöchiometrische Aspekte

In der Arbeit von Krüger et al. [136] zur Haftung von Epoxydharz auf Substraten aus Aluminiumoxid wird dokumentiert, dass sich an der Grenzfläche EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Härter anreichert und die mechanischen Eigenschaften der entstehenden Grenzschicht im Größenbereich von Millimetern stark beeinflusst. Ein ähnlicher Effekt kann durchaus auch in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen um die Partikel herum eintreten. Beispielsweise könnten kleine Härtermoleküle zur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche wandern bzw. diffundieren. Im Falle einer exakt stöchiometrischen Harz/Härter-Mischung bestände dann die Möglichkeit, in der Matrix eine geringere Netzwerkdicke vorzufinden. Die daraus resultierende Flexibilisierung würde die in EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorgefundene Zähigkeitssteigerung erklären.

Um einen mutmaßlichen Härtermangel im Epoxydharz zu vermeiden, wurde der Nanoverbundwerkstoff EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 Vol.%) mit zusätzlichen Härtermengen systematisch modifiziert. Der prozentuale Überschuss bezieht sich dabei auf den stöchiometrischen Gewichtsanteil des Härters.

Abbildung 6.59 zeigt den Einfluss des Härterüberschusses auf die Bruchzähigkeit und die kritische Energiefreisetzungsrate des Nanoverbundwerkstoffs. Aus den Messwerten geht eine zähmodifizierende Wirkung des Härters hervor.  $K_{Ic}$  und  $G_{Ic}$  steigen mit der Härtermenge. Die Zähigkeitserhöhung durch 100 Gew.% Härterüberschuss ist etwa vergleichbar mit der Wirkung von 1,5 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 3-4 Vol.% TiO<sub>2</sub> auf das reine EP. Diese Zähmodifizierung wird freilich durch Einbußen in der Temperaturstabilität und im Elastizitätsmodul erkauft (Bild 6.60) und drüber hinaus noch von einem beträchtlichen Abfall der Glasübergangstemperatur um 65°C begleitet. Der Peak beim  $\beta$ -Übergang erscheint vergrößert, ebenso wie die Fläche darunter, was auf eine Zähigkeitssteigerung hindeutet.

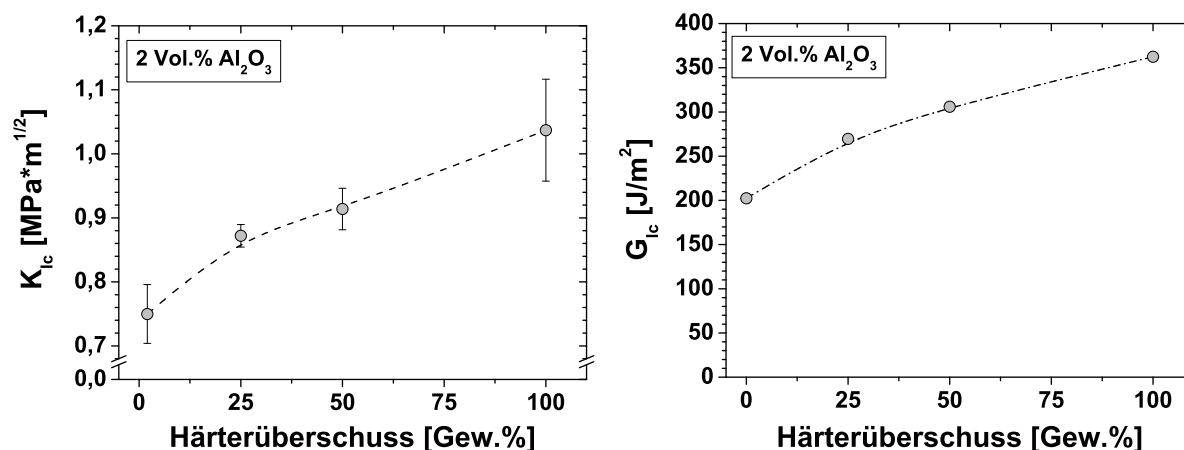


Bild 6.59: Anstieg der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 Vol.%) durch Härterüberschuss.

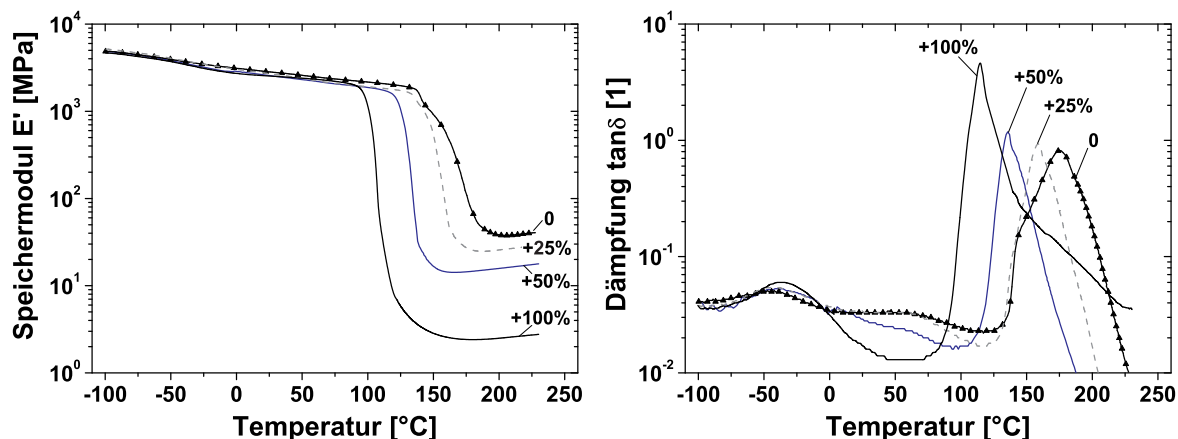


Bild 6.60: Härterüberschuss bewirkt einen Abfall des Moduls und von  $T_G$ , sowie eine höhere Dämpfung.

Der bei reinem Epoxydharz bei ca. 60°C detektierte Peak verschwindet ab 50% Härterüberschuss; ebenso entfällt der Nachhärtungseffekt. Letzterer ist am fehlenden Abknicken der Dämpfungskurve erkennbar, sobald die Temperatur sich  $T_g$  nähert.

In Bezug auf Nanoverbundwerkstoffe mit stöchiometrischem Mischungsverhältnis beinhalten diese Effekte wiederum einen deutlichen Hinweis auf die Existenz einer dritten Polymerphase, die vermutlich aus Epoxydharz mit verringerter Netzwerkdicke oder aus härtereichen Domänen (Entmischungseffekte) besteht. Diese Effekte widerlegen nicht die Vermutung der Abwanderung von Härtermolekülen zu den Partikeln, sie bestärken vielmehr die Existenz von härtereichen Gebiete um die  $Al_2O_3$ -Teilchen; denn sobald mit einem Überschuss von 50 Gew.% eine ausreichende Menge Härter vorhanden ist, vernetzt das System gleichmäßiger, der Dämpfungspeak der dritten Phase verschwindet und eine Nachhärtung bleibt aus. Es ist außerdem festzustellen, dass der Dämpfungspeak und damit die Energiedissipation am  $\alpha$ -Übergang um ein Vielfaches ansteigen. Damit wirkt der zusätzliche Härter im Epoxydharz wie ein Weichmacher.

D'Almeida und Monteiro belegen den „Weichmacher“-Effekt in ihren Arbeiten [137] für ein System aus Epoxydharz und Mikrokugeln aus Glas. Die Komposite wurden mit stöchiometrischen sowie unter- und überstöchiometrischen Harz/Härter-Verhältnissen hergestellt. Im Falle von Härterüberschuss bewirken aminreiche Gebiete eine vergrößerte Duktilität und Zähigkeit, allerdings auch die üblichen Verluste im Elastizitätsmodul. Ein wachsender Härtergehalt verstärkte zudem die Interaktionen zwischen Glasparkeln und Matrix, was von den Autoren auf eine bessere Benetzung der Glaskugeln mit dem härterüberschüssigen und damit fließfähigeren Polymer/Härter-Gemisch zurückgeführt wurde. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch in diesem Fall Härteranreicherungen im Grenzflächenbereich der Glaskugeln entstanden sein könnten.

## 6.12 Modellierung der elastischen Eigenschaften

Nanoverbundwerkstoffe auf Basis von reaktiven Polymersystemen sind eine neue Klasse von Werkstoffen mit komplexer Mikrostruktur, deren Fingerabdruck bereits in Kapitel 6.8 annähernd zu erkennen war. Auf Grund der morphologischen Komplexität erfüllen diese Werkstoffe eine Voraussetzung, die in weiten Grenzen optimierbare Werkstoffeigenschaften bietet. Dies gilt insbesondere für mechanische Eigenschaften. Es ist aber gerade diese komplexe Morphologie, welche theoretische Vorhersagen über die phänomenologischen Eigenschaften, hier der Young'sche Modul, schwierig macht.

Das technisch interessante Beispiel des Nanoverbundwerkstoffs Epoxydharz/Nano-Metalloxid (z.B. EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wirft morphologische Fragen sowohl auf der Seite des Epoxydharzes, als auch auf der Seite der Nanopartikel auf. Je nach Teilchengröße sind dielektrische Nanoteilchen amorph oder kristallin. Im unteren Nanometerbereich können allerdings die kristallinen Phasenabfolgen von denen der bulk-Proben abweichen. Naturgemäß werden die phänomenologischen Eigenschaften der Nanoteilchen bei abnehmendem Radius zunehmend durch die Oberflächeneigenschaften der Teilchen dominiert, sodass in Nanopartikeln mit Durchmessern von weniger als drei Nanometern, die kristalline Struktur völlig unterdrückt wird und rein amorphe Teilchen vorliegen [100]. Deutlich erkennbar ist dieser Effekt am Beispiel von nanokristallinem Ceroxid (20 nm) [136]. Für das kompaktierte, porenfreie, nanokristalline und isotrope Material wurden die elastischen Moduln  $c_{11} = 294 \text{ GPa}$  und  $c_{44} = 80 \text{ GPa}$  gemessen. Daraus lassen sich die orientierungsgemittelten elastischen Konstanten des makroskopischen Einkristalls über die Gleichungen

$$c_{11} = \frac{1}{5}(3c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) \quad (6.8)$$

$$c_{44} = \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}) \quad (6.9)$$

und der sich daraus ergebenden Isotropiebedingung

$$c_{11} - c_{12} = 2c_{44} \quad (6.10)$$

bestimmen. Dies ergibt  $c_{11} = 332 \text{ GPa}$  und  $c_{44} = 96 \text{ GPa}$ . Die relativen Abweichungen zwischen den orientierungsgemittelten Konstanten und den am nanokompaktierten System gemessenen Daten liegen im Bereich von 15%. Für kleinere Partikel ist zu erwarten, dass diese Abweichung eher zunimmt. Eine genaue Gesetzmäßigkeit kann derzeit jedoch nicht angegeben werden. Die in dieser Arbeit vorliegenden Primärpartikel des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 nm) und TiO<sub>2</sub> (20 nm, 21 nm und 300 nm) werden als kristallin vorausgesetzt.

Für diese Partikelgrößen wird eine relative Abnahme des Moduls von nicht mehr als 30% erwartet. Andere wesentliche Einflussgrößen sind einerseits die Oberflächentopographie der Nanopartikel und andererseits produktionsbedingte, chemische Oberflächenmodifikationen, über die seitens der Partikelhersteller Stillschweigen herrscht.

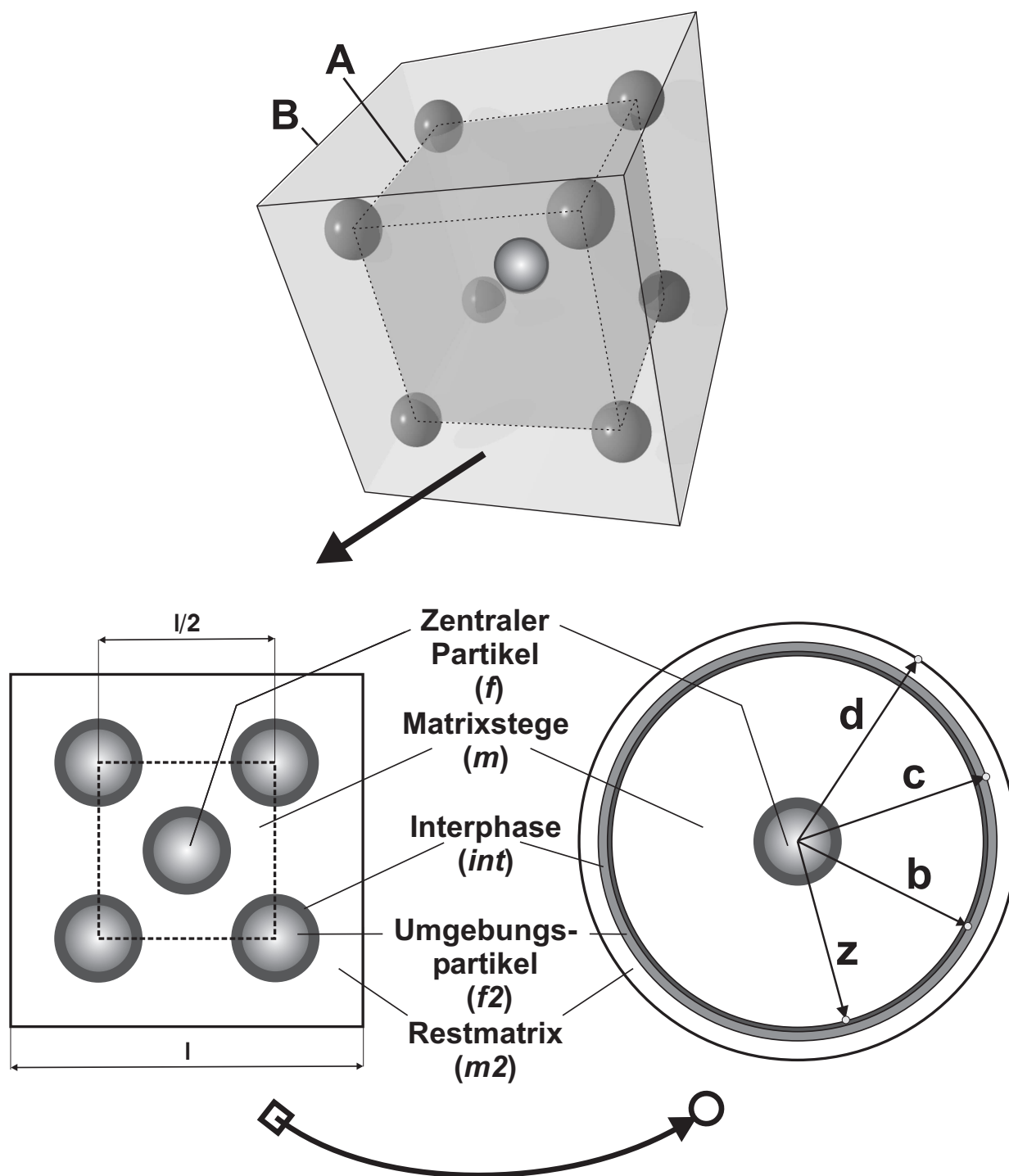
Wie in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, demonstriert auch das Epoxydharz, entgegen aller Erwartung, eine besondere Mikrostruktur (s. Bild 6.31). Die gehärteten bulk EP-Proben weisen räumliche Schwankungen der Netzwerkkonfiguration (Netzwerkknotendichte, etc.) im Mikrometer- und sogar Nanometerbereich auf (Bild 6.31). Diese bewirken die in Kap. 6.8 erläuterte, ausgeprägt ortsabhängige Sensibilität der EP-Oberfläche gegenüber einer Ätzung. Wie dort gezeigt, beeinflussen Nanopartikel die Mikrostruktur des EP erheblich (Bilder 6.31, 6.32, 6.33 und 6.34).

Ein zusätzlicher Einfluss auf die Morphologie des Epoxydharzes ergibt sich aus den spezifischen Wechselwirkungen, die an den Grenzflächen zwischen den Nanoteilchen und dem reaktiven Epoxydharzsystem herrschen. An diesen Grenzflächen bilden sich Interphasen aus, deren Dimensionen einerseits eigenschaftsabhängig sind (Oberflächenchemie, mechanische Eigenschaften) und außerdem noch von der Messmethodik abhängen. Beispielsweise erreichen mechanische Interphasen an der ebenen Grenzfläche Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EP Breiten von 200  $\mu\text{m}$  [136]. Dieser Effekt wird durch die mit steigendem Partikelgehalt gemessene Verschiebung der Glasübergangstemperatur hin zu höheren  $T_g$  belegt (Kap. 6.6).

Bei der vorliegenden Komplexität des Systems ist nicht zu erwarten, dass ein Modell existiert, welches in der Lage ist, gleichzeitig alle physikalischen Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen vorherzusagen. Selbst bei Beschränkung auf rein mechanische Eigenschaften existiert kein solches Modell. Ein Modell, das viele der oben genannten morphologischen Parameter berücksichtigt, ist das im Folgenden entwickelte Multiphasen-Modell (MPM). Wichtige morphologische Aspekte können aufgrund der Komplexität des Systems im Modell jedoch nicht berücksichtigt werden. Dazu zählen u.a. die korrekte Symmetrie der Nanokristalle und vor allem die kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, die in der Ausbildung der Grenzfläche resultiert. Trotz dieser Einschränkungen wird davon ausgegangen, dass mit dem MPM das elastische Verhalten (Young'scher Modul) des komplexen Systems, im Sinne einer technisch brauchbaren Vorhersage, beschreibbar ist und es sinnvoll eingesetzt werden kann. Im Rahmen etablierter Modelle für Composite (Grenzen nach Hashin) wird das relativ aufwändige MPM mit dem wesentlich handlicheren Modell von Counto verglichen. Trotz der eingeschränkten Gültigkeit der Modelle hinsichtlich der Systemkomplexität zielt dieser Vergleich darauf ab, herauszufinden, ob das einfachere Counto-Modell zu etwa gleich guten Ergebnissen führt.

### 6.12.1 Multiphasenmodell (MPM)

Zur Vorhersage der elastischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe wurde in Anlehnung an die Arbeit von Spathis et al. [109] ein **Multiphasenmodell (MPM)** der Mikrostruktur eines Komposits erstellt (Bild 6.61).



**Transformation unter Wahrung der Phasenanteile**

Bild 6.61: Oben: Würfелеlement zur Simulation der Mikrostruktur eines Nanoverbundwerkstoffes. Unten: Transformation des Würfелеlements in ein Kugелеlement.

### Beschreibung der Modellskizze

Die dreidimensionale Mikrostruktur wird von einem idealisierten, würfelförmigen Volumenelement repräsentiert (Bild 6.61, oben). Raumzentriert in einem Würfel **A** liegt ein Partikel mit Durchmesser  $2r_0$ . Die Ecken des inneren Würfels sind von insgesamt acht gleich großen Nachbarpartikeln besetzt. Würfel **A** repräsentiert daher die Matrix zwischen den Partikeln, die Matrixstege. Alle Partikel sind von einer Interphase umgeben. Ein Würfel **B** aus weiterer Matrix, welcher von **A** abweichende elastische Eigenschaften aufweist, umgibt diese Anordnung.

Die gleichmäßige Aneinanderreihung dieser Würfelemente repräsentiert schließlich die Struktur des Komposits. Es genügt jedoch, nur ein einziges dieser Elemente zu untersuchen, um das elastische Verhalten des Komposites zu simulieren.

### Voraussetzungen

Zur Vereinfachung und Erleichterung der analytischen Lösung wird das gesamte Würfelement in ein Kugelelement transformiert (Bild 6.61, unten). Diese Transformation und alle weiteren analytischen Berechnungen basieren auf folgenden geometrischen und physikalischen Annahmen:

1. Das Volumen der Kugel mit Radius  $d$  entspricht dem des äußeren Würfels der Kantenlänge  $l$ .
2. Die einzelnen Phasen des Würfelements, die Matrixstege  $m$ , die Interphase  $int$ , die Umgebungspartikel  $f_2$  und die Restmatrix  $m_2$ , umgeben als konzentrische Hohlkugeln den zentralen Partikel  $f$ . Die Volumina der Hohlkugeln entsprechen den Volumenanteilen der jeweiligen Phasen im Würfelement. Für ihre Radien gilt:  $(b, c, d, z) > 0$ .
3. Die Matrix und die Partikel verhalten sich elastisch, isotrop und homogen.
4. Die Partikel sind perfekt kugelförmig.
5. Die Anzahl der Partikel ist groß und sie sind homogen in der Matrix verteilt, sodass der Verbundwerkstoff als quasiisotropes Material betrachtet werden kann.
6. Auf die äußere Kugel mit Radius  $d$  wirkt eine Last  $p_3$  bzw. eine Spannung  $\sigma_3$ , die zwischen den Hohlkugeln (Phasen) eine Wechselwirkung  $p_i$  hervorruft.
7. Die Deformationen sind klein, sodass die Spannungs-Dehnungs-Relation Linearität aufweist. Es gilt das Hook'sche Gesetz für die Zug-, Scher- und Kompressionsspannung

$$\sigma = E \cdot \epsilon; \quad \tau = G \cdot \gamma; \quad \sigma_K = -K \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (6.11)$$

Zwischen dem Elastizitätsmodul  $E$  und dem Kompressionsmodul  $K$  bzw. dem Schermodul  $G$  gelten die Zusammenhänge

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{und} \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (6.12)$$

8. Die Temperatur sei konstant.

### Analytische Vorgehensweise

Die nachfolgenden analytischen Berechnungen wurden mit der Mathematik-Software *Maple 9.01* programmiert und durchgeführt.

Das Kugelelement wird allseitig mit einem virtuellen Druck belastet. Die klassische Elastizitätstheorie liefert die Basis zur Berechnung des Elastizitätsmoduls dieses Kugelsystems. Aufgrund der geometrischen Symmetrie und zur Vereinfachung erfolgt die Lösung des Problems in Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \varphi)$ . Die folgende, allgemeine Differentialgleichung (Bipotenzialgleichung) stammt aus der räumlichen Elastizitätstheorie und kann zur Beschreibung des elastischen Verhaltens des Volumenelements herangezogen werden [138]:

$$\Delta \Delta \Phi = 0 \quad (6.13)$$

mit  $\Delta$  als Laplace-Operator. Nach Spathis et al. [109] und Taheri [138] existiert ein mathematischer Lösungsansatz für Dgl. 6.13 in Form einer Spannungsfunktion  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{L}{r} + M r^2, \quad (6.14)$$

Die Anwendung dieser Funktion auf jede einzelne Phase im Kugelelement generiert fünf Gleichungen  $\Phi_i(r)$ , die in A.2 im Anhang gelistet sind. Sie enthalten 10 noch unbekannte Koeffizienten ( $A..J_1$ ). Aus den Spannungsfunktionen können Verformungen und Spannungen für jede der fünf Phasen direkt abgeleitet werden. Dies geschieht durch Differenzieren nach  $r$  und ergibt die Verschiebungen  $u$  bzw. die Spannungen  $\sigma$ :

$$u_{r,i} = \frac{d\Phi_i}{dr} \quad (6.15)$$

$$\sigma_{r,i} = \frac{d\Phi_i}{r dr} \quad \text{und} \quad \sigma_{\theta,i} = \sigma_{\varphi,i} = \frac{d^2\Phi_i}{dr^2} \quad (6.16)$$

Aus den Verschiebungen wiederum ergeben sich die Dehnungen  $\epsilon$  gemäß

$$\epsilon_{r,i} = \frac{d}{dr} u_{r,i} \quad \text{und} \quad \epsilon_{\theta,i} = \epsilon_{\varphi,i} = \frac{u_{r,i}}{r} \quad (6.17)$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie sind alle Ableitungen nach  $\theta$  und  $\varphi$  identisch Null.

Alle Verschiebungen in Richtung  $\theta$  und  $\varphi$  entfallen. Die Verschiebungen  $u$  zeigen nur in radialer Richtung und hängen ausschließlich vom Radius  $r$  ab.

Die resultierenden Gleichungen für Verschiebungen, Spannungen und Dehnungen (Tab.A.2) liefern mit Hilfe von Randbedingungen drei Gleichungssysteme. Dazu setzt man in die Gleichungen jeweils die Radien  $a(= r_0)$ ,  $z$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  ein. Diese Radien erhält man aus einem Gleichungssystem der Geometriebeziehungen zwischen Würfel- und Kugelelement (s. Anhang A.1). Durch Lösung des Gleichungssystems für die Spannungen  $\sigma$  erhält man die Koeffizienten  $A..J_1$ . In diesen sind die Wechselwirkungen  $p_i$  zwischen den einzelnen Kugeln zu bestimmen. Die Wechselwirkungen  $p_i$  ergeben sich aus den Randbedingungen und dem resultierenden Gleichungssystem für die Deformationen  $u$ :

$$\begin{aligned} u_{r,f,(r=a)} &= u_{r,m,(r=a)}, & u_{r,m,(r=z)} &= u_{r,int,(r=z)}, \\ u_{r,int,(r=b)} &= u_{r,f2,(r=b)}, & u_{r,f2,(r=c)} &= u_{r,m2,(r=c)} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Damit sind schließlich die Spannungen und Dehnungen in den einzelnen Phasen des Kugelements berechenbar. Sie hängen nur noch von den vorzugebenden elastischen Parametern ( $E$ ,  $\nu$ ) der Phasen und außerdem vom Partikelvolumengehalt ab. Damit liefert die Energiebilanz den Young'schen Modul des Systems (s. 6.12.1).

### Berechnung des E-Moduls aus der Energiebilanz

Aus der Energiebilanz für das gesamte Komposit ergibt sich, dass die Verformungsenergie des Komposits gleich der Summe der Verformungsenergien der fünf Phasen sein muss:

$$U_G = U_f + U_m + U_{inter} + U_{f2} + U_{m2} \quad (6.19)$$

Die gesamte Verformungsenergie des Komposits ist (mit Gl. 6.12)

$$U_G = \frac{1}{2} \int_0^d 4 \frac{P_3^2}{K_{comp}} \pi r^2 dr = \frac{1}{2} \int_0^d 4 \frac{P_3^2 (3 - 6 \nu_{Verbund})}{E_{comp}} \pi r^2 dr = \frac{2}{3} \frac{P_3^2 (3 - 6 \nu_{Verbund}) \pi d^3}{E_{comp}} \quad (6.20)$$

Die Verformungsenergie des zentralen Partikel (Phase  $f$ ) ist

$$U_f = \frac{1}{2} \int_0^a 4 (\sigma_{r,f} \epsilon_{r,f} + \sigma_{\theta,f} \epsilon_{\theta,f} + \sigma_{\varphi,f} \epsilon_{\varphi,f}) \pi r^2 dr \quad (6.21)$$

und die der Polymerstege zwischen zentralem Partikel und Interphase ist (Phase  $m$ )

$$U_m = \frac{1}{2} \int_a^z 4 (\sigma_{r,m} \epsilon_{r,m} + \sigma_{\theta,m} \epsilon_{\theta,m} + \sigma_{\varphi,m} \epsilon_{\varphi,m}) \pi r^2 dr \quad (6.22)$$



Für die Interphase zwischen Polymerstegen und Umgebungspartikeln gilt (Phase *inter*)

$$U_{inter} = \frac{1}{2} \int_z^b 4 (\sigma_{r,inter} \epsilon_{r,inter} + \sigma_{\theta,inter} \epsilon_{\theta,inter} + \sigma_{\varphi,inter} \epsilon_{\varphi,inter}) \pi r^2 dr \quad (6.23)$$

und für die Umgebungspartikel (Phase *f2*)

$$U_{f2} = \frac{1}{2} \int_b^c 4 (\sigma_{r,f2} \epsilon_{r,f2} + \sigma_{\theta,f2} \epsilon_{\theta,f2} + \sigma_{\varphi,f2} \epsilon_{\varphi,f2}) \pi r^2 dr \quad (6.24)$$

sowie die restliche Matrix (Phase *m2*)

$$U_{m2} = \frac{1}{2} \int_c^d 4 (\sigma_{r,m2} \epsilon_{r,m2} + \sigma_{\theta,m2} \epsilon_{\theta,m2} + \sigma_{\varphi,m2} \epsilon_{\varphi,m2}) \pi r^2 dr \quad (6.25)$$

Die Querkontraktionszahl für den Verbundwerkstoff lässt sich folgendermaßen bestimmen:

$$\frac{1}{\nu_C} = \frac{V_f}{\nu_f} + \frac{V_m}{\nu_m} + \frac{V_{int}}{\nu_{int}} + \frac{V_{f2}}{\nu_f} + \frac{V_{m2}}{\nu_{m2}} \quad (6.26)$$

Der Elastizitätsmodul  $E_{Comp}$  errechnet sich schließlich durch Einsetzen der Gleichungen 6.20-6.25 in Gl. 6.19 und Auflösen nach  $E_{Comp}$ . Der Young'sche Modul  $E_{Comp}$  ist in diesem Modell nur eine Funktion des Füllstoffgehaltes  $V_p$ , sowie der elastischen Moduln und Querkontraktionszahlen der einzelnen Phasen  $f$ ,  $m$ ,  $int$ ,  $f2$  und  $m2$ . Der Modul ist unabhängig vom Partikelradius, denn  $r_0$  eliminiert sich rein mathematisch im Laufe der Berechnung.

### Potenzial des Modells

Das komplexe Modell bietet die Möglichkeit, die elastischen Parameter einzelner Phasen vorzugeben und zu variieren und daraus den Young'schen Modul des Gesamtsystems als Funktion von Partikelvolumengehalten zu berechnen. Ferner lässt sich der Anteil der Interphase um Partikel variieren, der über einen zusätzlichen Faktor einstellbar ist. Man gibt die Dicke der Interphase als Funktion des Partikelradius' vor.

#### 6.12.2 Modell nach Counto

Das Modell von Counto [139] ist für ein Zwei-Phasensystem gültig und setzt eine perfekte Anbindung der Partikel an die Matrix voraus. Ursprünglich wurde es zur Simulation des elastischen Verhaltens von Zement entwickelt. Aufgrund der charakteristischen Sprödigkeit von Zement, der Strukturbildung durch eine chemische Härtingsreaktion und der eingebauten, näherungsweise sphärischen Füllstoffe (Sand, Kies) bestehen wichtige Gemeinsamkeiten mit partikelgefüllten EP-Systemen. Counto geht in seinem Modell von der Aneinanderreihung von Strukturelementen wie in Bild 6.62 aus.

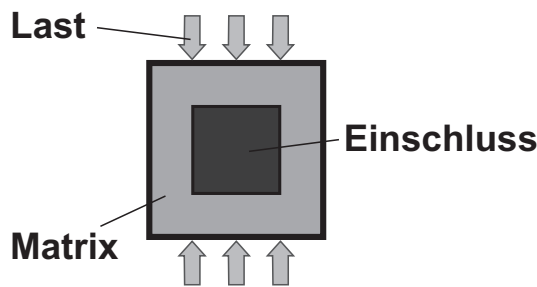


Bild 6.62: Mesomechanisches Zweiphasenmodell nach Counto [139].

Dies entspricht einer Kombination der linearen (parallel, Voigt) und inversen (seriell, Reuss) Mischungsregel. Für diese Strukturordnung gibt Counto eine Beziehung zur Berechnung des Elastizitätsmoduls:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \sqrt{V_p}}{E_m} + \frac{1}{\frac{1 - \sqrt{V_p}}{\sqrt{V_p}} E_m + E_p} \quad (6.27)$$

worin  $V_p$  der Partikelvolumengehalt,  $E_m$  und  $E_p$  die Moduln der Matrix bzw. der Partikel repräsentieren.

### 6.12.3 Grenzen nach Hashin-Shtrikman

Das Modell von Hashin-Shtrikman [140] geht von einer Kombination von Elementen in Parallel- und Reihenschaltung aus. Es berücksichtigt auch die Querkontraktion der einzelnen Phasen. Das Modell ist im linear-elastischen Bereich gültig und setzt eine perfekte Anbindung der einzelnen Phasen voraus. Die Berechnung liefert obere und untere Grenzen für elastische Moduln. Eine direkte Vorhersage elastischer Moduln ist nicht möglich.

Die untere Grenze  $E_{c,u}$  nach Hashin-Shtrikman ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$A = E_m + \frac{V_p}{\frac{1}{E_p - E_m} + \frac{3V_m}{3E_m + 4G_m}} \quad (6.28)$$

$$B = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(E_m + 2G_m)V_m}{5(3E_m + 4G_m)G_m}} \quad (6.29)$$

$$E_{c,u} = \frac{AB}{3A + B} \quad (6.30)$$

Die obere Grenze  $E_{c,o}$  errechnet sich aus

$$C = E_p + \frac{V_m}{\frac{1}{E_m - E_p} + \frac{3V}{3E_p + 4G_p}} \quad (6.31)$$

$$D = G_p + \frac{V_m}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6(E_p + 2G_p)V_p}{5(3E_p + 4G_p)G_p}} \quad (6.32)$$

$$E_{c,o} = \frac{9CD}{3C + D} \quad (6.33)$$

Jedes Näherungsmodell, das außerhalb dieser Grenzen liegt, muss kritisch betrachtet werden und besitzt möglicherweise keine Gültigkeit.

#### 6.12.4 Experimentelle Verifizierung und Diskussion

Die Verifikation der Modelle erfolgt anhand der Messdaten für elastische Moduln aus den DMA-Messungen (s.Kap.6.1). Die Speichermoduln  $E'$  wurden unter Zug bei einer Frequenz von  $0,1 \text{ Hz}$  gemessen. Die Deformationsgeschwindigkeiten sind mit denen aus dem statischen Zugversuch ( $2 \text{ mm/min}$ ) näherungsweise vergleichbar. Folgende Daten wurden als Parameter in die Gleichungen der Modelle eingesetzt:

Komponente	E-Modul [MPa]	Schubmodul [MPa]	Poissonzahl [1]
Epoxydharz	2394	900	0,35
Partikel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	300000	110000	0,27

Tabelle 6.2: Daten zur Berechnung der Modellkurven.

Aus der Rechnung ergeben sich die nachfolgenden zwei Diagramme für den Konzentrationsbereich von 0 bis 100% (Bild 6.63) und für den niedrigen Konzentrationsbereich von 0 bis 11 Vol.% (Bild 6.64). Letzterer ist für EP-Nanoverbundwerkstoffe besonders relevant. Die vom MPM und Counto-Modell berechneten Daten liegen innerhalb der Grenzen nach Hashin-Shtrikman. Das MPM sagt jedoch höhere Moduln vorher.

Die Modellkurven in Bild 6.63 und Bild 6.64 verhalten sich im gesamten Bereich stetig und stückweise monoton. Die Messdaten (Bild 6.65) weisen jedoch im Bereich von 1,5-2 Vol.% eine signifikante Diskontinuität auf. Diese Diskontinuität könnte z.B. auf eine Perkolation der Interphasen zurückzuführen sein. Die im Kap.6.4 anhand der bruchmechanischen Untersuchung bestimmten Bruchzähigkeiten weisen im gleichen Konzentrationsbereich eine Anomalie im Krümmungsverhalten auf. Damit sind Verfälschungen der Messdaten durch Artefakte bzw. methodische Fehler weitgehend auszuschließen und der Datensatz ist statistisch relevant.

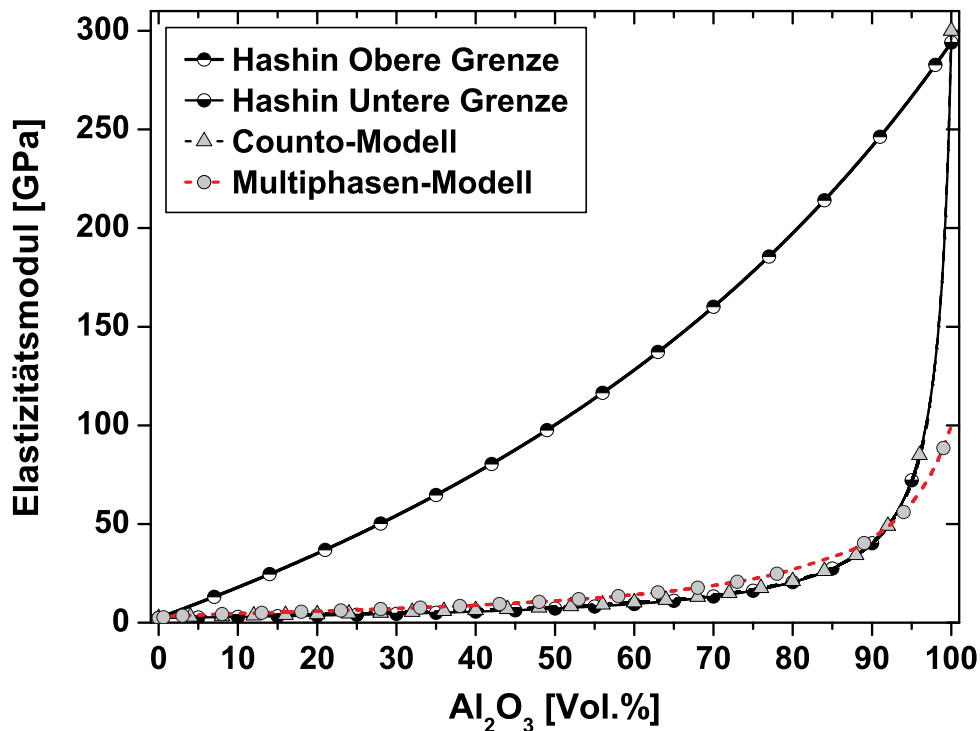


Bild 6.63: Kurven der berechneten elastischen Moduln nach dem Counto-Modell und dem MPM sowie die Grenzen nach Hashin-Shtrikmann für den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100% Nanopartikel.

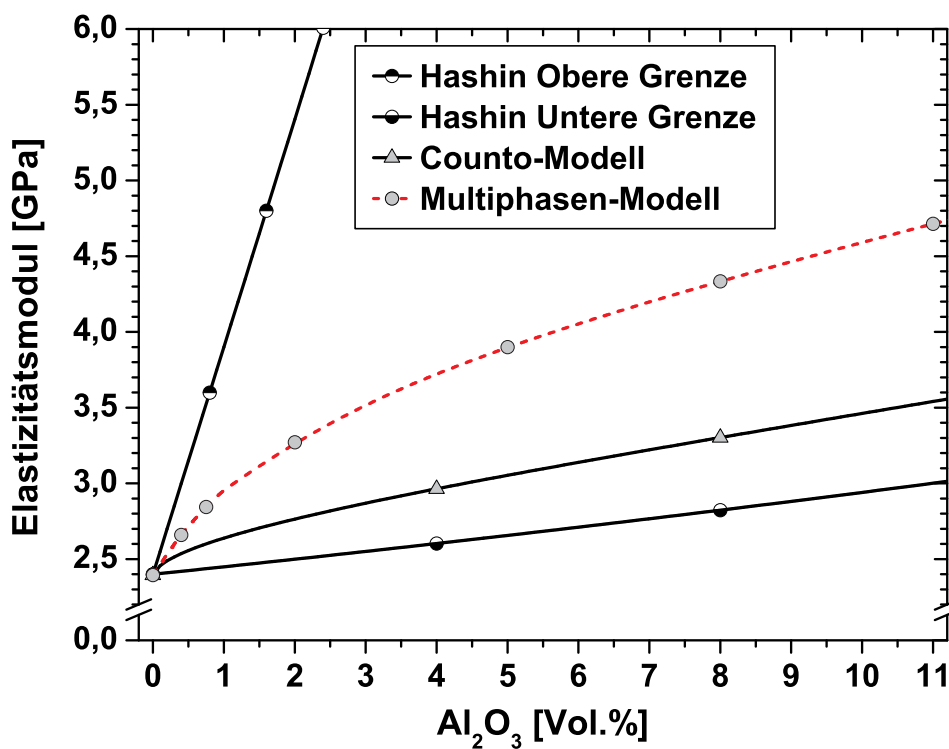


Bild 6.64: Kurven der berechneten elastischen Moduln nach dem Counto-Modell und dem MPM sowie die Grenzen nach Hashin-Shtrikmann für geringe Partikelgehalte.

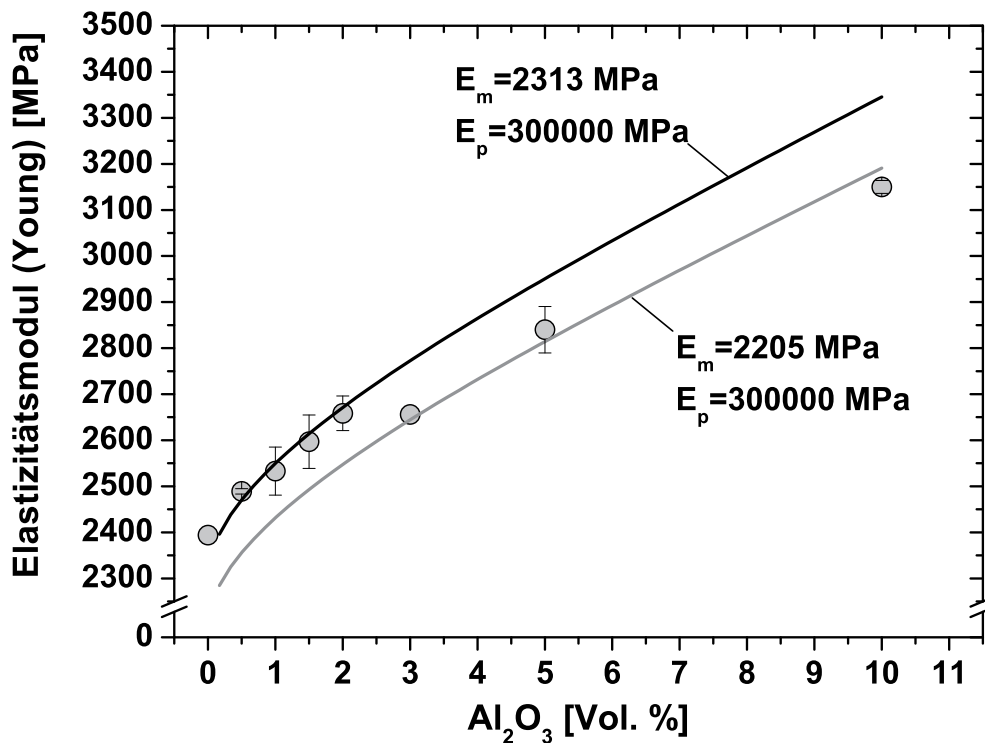


Bild 6.65: Kurven nach Counto-Modell (Linien) im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten (Punkte).

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist üblicherweise geeignet, um die Anwendbarkeit eines Modells auf den Datensatz zu überprüfen. Eine solche Überprüfung erfordert, dass man über mehr Messpunkte als Modelldaten verfügt. Das MPM enthält acht Parameter und ist damit auf Basis des gegebenen Datensatzes auf keinen Fall überprüfbar. Berücksichtigt man die Einteilung des Datensatzes in einen oberen (2-10 Vol.%, 3 Punkte) und unteren (0-2 Vol.%, 5 Punkte) Datenbereich, dann wird eine datenanalytische Überprüfung des MPM irrelevant. Dagegen ist das Counto-Modell auch in den Teilbereichen überprüfbar (Bild 6.65). Aus diesem Bild ergibt sich eine befriedigende Darstellung der Teilbereiche durch das Counto-Modell. Erfreulicherweise beschreibt das Counto-Modell beide Teilbereiche auf Grundlage des gleichen Moduls  $E_p$  der Nanopartikel. Weiterhin ergibt sich, dass bereits geringe Änderungen des Moduls der Matrix ausreichen, um die vertikale Verschiebung der Teiläste widerzugeben. Damit stellt sich heraus, dass auf Basis der Messdaten das Counto-Modell die Teilbereiche völlig befriedigend beschreibt. Dieses Modell reicht daher aus, um zu sinnvollen Vorhersagen des Young'schen Moduls von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoverbundwerkstoffen zu kommen. Die Attraktivität des Counto-Modells beruht einerseits auf einer geringen Anzahl von Parametern (Matrixmodul, Partikelmodul) und andererseits auf der einfachen Beschaffbarkeit derselben. Das Counto-Modell versagt jedoch bei der Vorhersage des diskontinuierlichen Verhaltens der Modulkurve. Für die Abschätzung der elastischen Moduln von Nanoverbundwerkstoffen mit dem Counto-Modell genügt die Kenntnis jeweils eines Datenpunktes im niedrigen sowie im hohen Konzentrationsbereich.

### 6.13 Tribologische Eigenschaften

Zur Auswertung der Verschleißrate wurde die Dichte der Proben über das Archimedes'sche Auftriebsprinzip bestimmt. Die Dichte geht in die Berechnung der spezifischen Verschleißrate ein (Gl.4.2). Messungen ergaben bei allen Materialien einen linearen Anstieg der Dichte mit dem Partikelgehalt.

Die spezifische Verschleißrate des reinen EP bei Gleitverschleißbedingungen ist mit einem Wert von ca.  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  relativ niedrig. Dies beweist eine hohe tribologische Leistungsfähigkeit des gewählten Harzsystems. Der niedrige Wert kann durch Zugabe der Nanopartikel jedoch deutlich weiter reduziert werden. Abbildung 6.66 veranschaulicht Verschleißraten für die Nanoverbundwerkstoffe aus EP/TiO<sub>2</sub> sowie EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

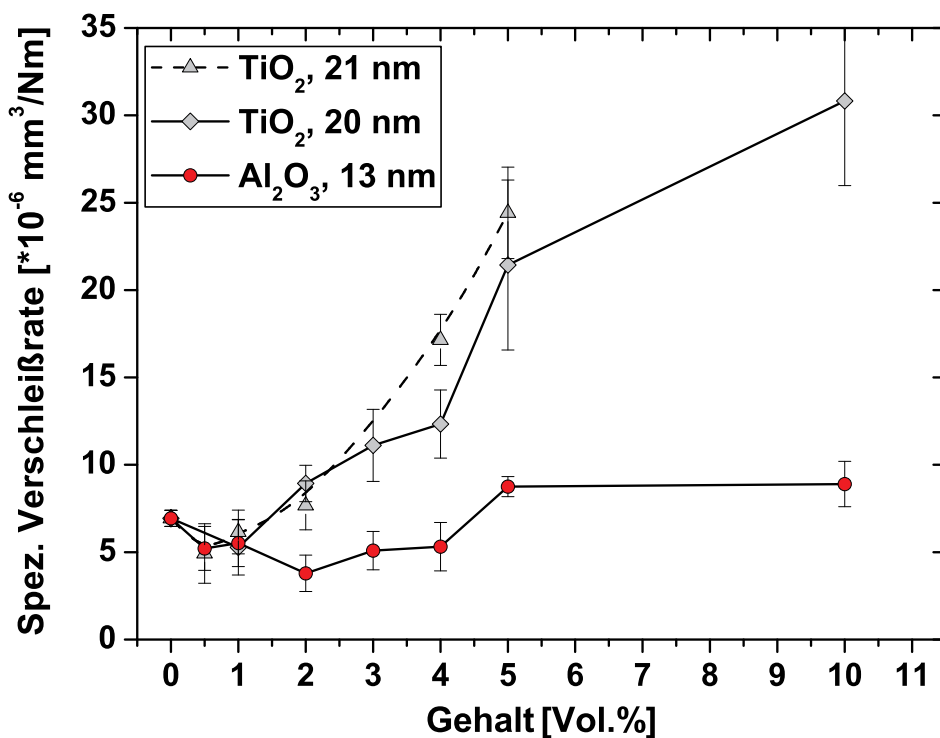


Bild 6.66: Spezifische Verschleißrate verschiedener Nanoverbundwerkstoffe.

Das System EP/TiO<sub>2</sub> (20 und 21 nm) zeigt jedoch nur bei Partikelgehalten kleiner als 1 Vol.% eine Verbesserung des Verschleißwiderstandes, der sich in Form einer reduzierten spezifischen Verschleißrate ausdrückt. Bei 0,5 Vol.% TiO<sub>2</sub> (21 nm) ergibt sich eine Verminderung der Verschleißrate um 51%. Bei Partikelgehalten größer als 1 Vol.% steigt die Verschleißrate aller TiO<sub>2</sub>-Nanoverbundwerkstoffe stark an und übertrifft bei hohen Gehalten das EP. Dieser (unerwünschte) Effekt ist auf eine zunehmend abrasive Wirkung der harten keramischen TiO<sub>2</sub>-Partikel zurückzuführen. Im Gegensatz dazu fällt die Verschleißrate beim System EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kontinuierlich bis zum Gehalt von 2 Vol.% ab. Dort ergibt sich eine Verbesserung der Verschleißrate von 45%.

Für das vorliegende tribologische System wurden solche Trends auch in anderen Arbeiten nachgewiesen, besonders für EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [31], aber auch für Nanopartikel aus SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [141]. Niedrige Partikelgehalte, kleiner als 1-2 Vol.%, reichen aus, um eine deutliche Verbesserung der Verschleißeigenschaften von EP gegen geschliffene Stahlringe zu erreichen. Diese Wirkung ist charakteristisch für Nanopartikel.

Darüber hinaus haben die Arbeiten von Ji [31] und Shi [141] gezeigt, dass Nanopartikel eine weitere wichtige tribologische Kenngröße, den Reibungskoeffizienten, erniedrigen können. In der vorliegenden Arbeit wurde der Reibungskoeffizient jedoch nicht bestimmt.





## 7 Karte der Verstärkungswirkung

### 7.1 Steifigkeits-Zähigkeits-Relation

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Nanopartikel lässt sich in einem Steifigkeits-Zähigkeits-Diagramm darstellen. Alle dargestellten Messwerte sind auf den Referenzwert der jeweiligen Matrix bezogen. Zum Vergleich dienen Kennwerte aus der Literatur. Abbildung 7.1 zeigt, dass Nanopartikel den Elastizitätsmodul und die Zähigkeit simultan verbessern können (8-12). Dies äußert sich darin, dass alle Messwerte im 4. Quadranten liegen.

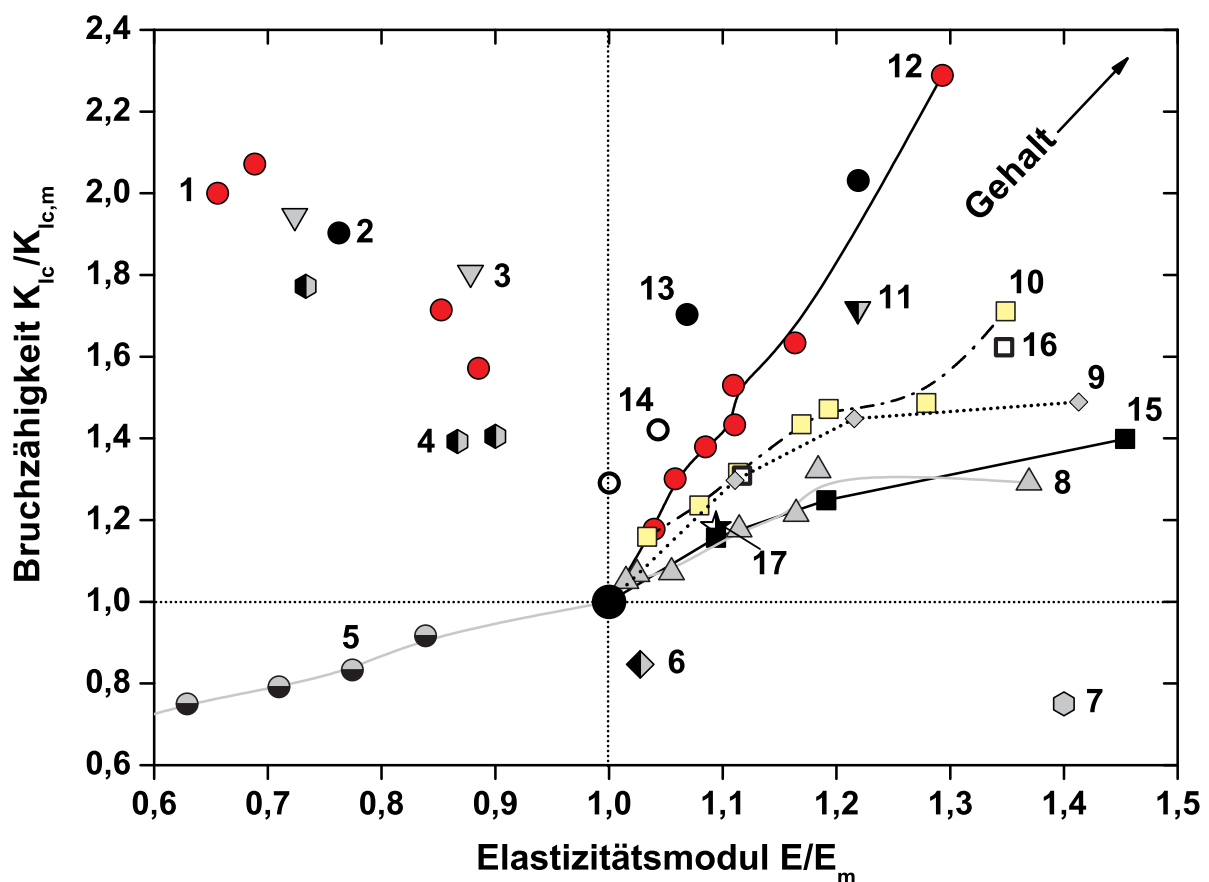


Bild 7.1: Steifigkeits-Zähigkeits-Relation für EP-Nanoverbundwerkstoffe und EP mit konventionellen Füllstoffen: **1:** Flüssigkautschuk [115], **2:** Mikroporen [47], **3:** Kautschuk, **4:** Core-Shell-Partikel aus Kautschuk [142], **5:** Mikrobälle aus Soda-Kalkglas [143], **6:**  $Al_2O_3$ , undispergiert [144], **7:** Mikro- $SiO_2$ , **8:**  $TiO_2$  (21 nm, P25, unmodifiziert), **9:**  $TiO_2$  (20 nm, Hombitec RM130F, vom Partikelhersteller modifiziert), **10:**  $TiO_2$  (300 nm, Kronos 2310, modifiziert), **11:**  $SiO_2$  (30 nm, Hanse-Chemie), **12:**  $Al_2O_3$  (13 nm, Aeroxide Alu C, Degussa), **13:** Mikro-Glaskugeln (5-7  $\mu m$ ) [108], **14:** Mikro-Glaskugeln (5  $\mu m$ ), **15:**  $CaSiO_3$ -Mikropartikel (5  $\mu m$ ), **16:**  $CaSiO_3$  mit 2 Vol.% nano- $Al_2O_3$ , **17:** nano- $Al_2O_3$ -g-PS (0,5 Vol.%) [144]

Eine Modifizierung der Nanopartikel durch anorganische Materialien bringt, soweit beurteilbar, eine Verbesserung der Anbindung zur Matrix mit sich. Die verbesserte Anbindung äußert sich in einer Erhöhung der Bruchzähigkeit und des Moduls. Dieser Effekt korreliert mit den Ergebnissen von Zhang und Singh [110] an Polyester mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Die Bruchzähigkeit des Polyesters stieg durch Silanisierung der Partikel um ein Vielfaches an.

Die Zähmodifizierung durch Kautschuk allein, (1) und (3), bringt immer Einbußen im Modul mit sich, ebenso wie die Generierung von Mikro- und Nanovoids (2). Einen ähnlichen Effekt haben Kern-Schale-Partikel aus Kautschuk (4). Partikel wie Soda-Kalkglas (5) verschlechtern sowohl die Zähigkeit, als auch den Modul. Mikro-Glaskugeln verbessern beides, Zähigkeit und Modul (13), (14). Um jedoch einen ähnlichen Verstärkungseffekt wie 10 Vol.% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erreichen, wird mehr als die doppelte Volumenmenge benötigt. Die dargestellten Glaskugeln bewirken außerdem einen Abfall der Festigkeit [108], im Gegensatz zu nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Schlecht dispergierte Partikel (6), die schwach miteinander wechselwirken, reduzieren die Bruchzähigkeit und erhöhen den Modul nur geringfügig. Verstärkt man jedoch die Interaktionen durch chemische Vorbehandlung der Partikel (*grafting*), dann verbessert sich auch die Bruchzähigkeit (17).

Mikropartikel aus  $\text{SiO}_2$  erhöhen den Modul, reduzieren jedoch die Zähigkeit (7). Die *in situ* Nanopartikel aus  $\text{SiO}_2$  hingegen verbessern beide Eigenschaften (11). Mit Nanopartikeln kann man schließlich auch Synergieeffekte erreichen, indem man sie einem Mikrokomposit (15) zufügt. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften des Mikrokomposits auf ein höheres Niveau gehoben (16).

Die Modifikation der Partikel durch Pfropfen von PS zur Verbesserung der Anbindung an die Matrix und „innerer“ Verstärkung von Agglomeraten verbessert Bruchzähigkeit und Modul (17), zeigt aber eine verringerte Schlagzähigkeit aufgrund zurückbleibender, größerer Agglomerate [144].

Zur vereinfachten Darstellung der Verstärkungswirkung wurde eine schematische Karte erstellt (Bild 7.2) und das Wirkungspotenzial der unterschiedlichen Verstärkungspartikel in Form von Gebieten eingetragen. Endpunkte der Gebiete entsprechen in etwa einem vergleichbaren Volumengehalt der jeweiligen Partikel von 10 Vol.%. Es ist ersichtlich, dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel die größte Verstärkungswirkung bringen.

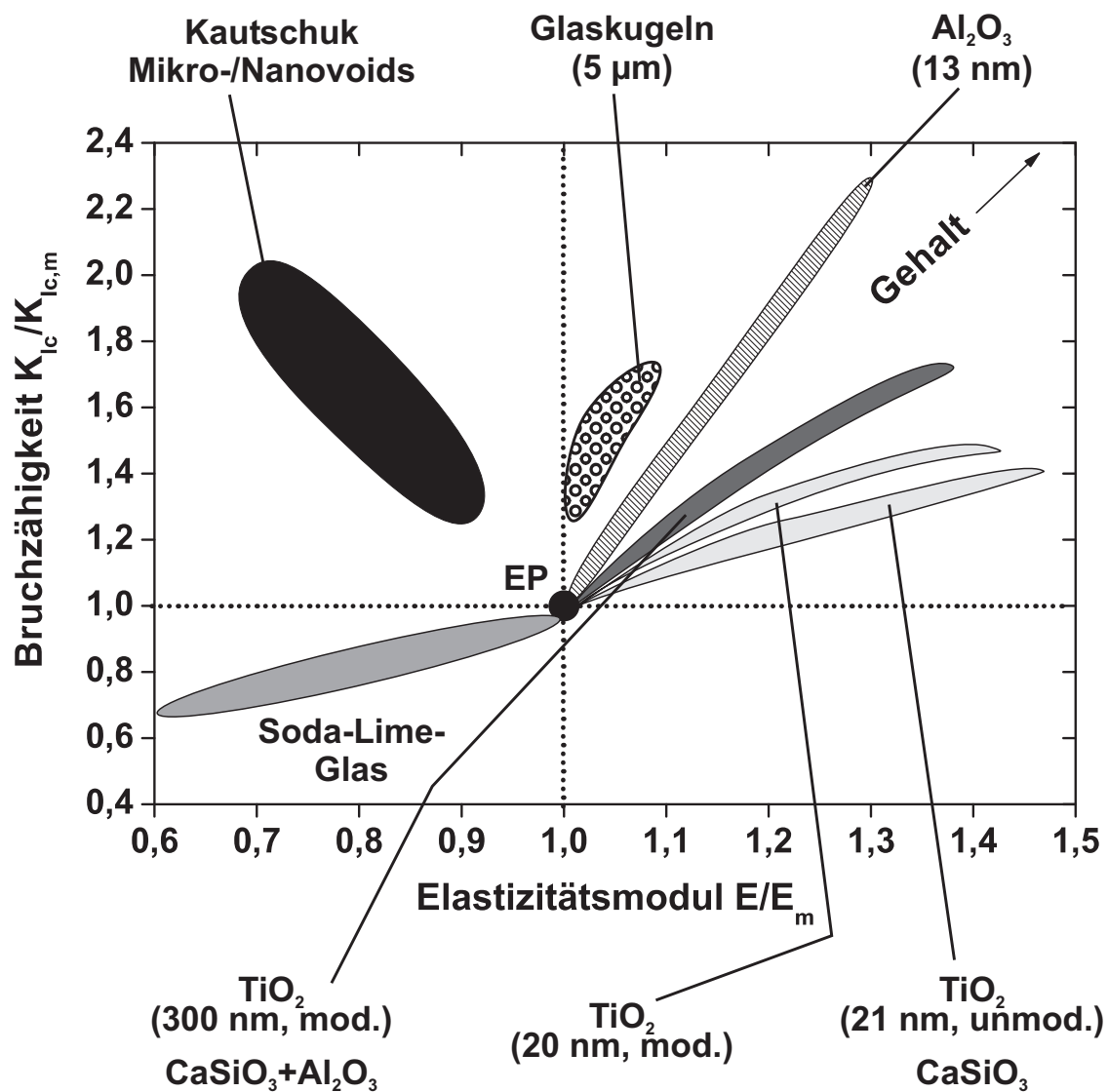


Bild 7.2: Karte der Verstärkungswirkung zur vereinfachten Darstellung von Bild 7.1.



## 8 Kombination von Mikro- und Nanopartikeln

Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt, besitzen Nanopartikel ein hohes Potenzial, um die mechanischen Eigenschaften von Epoxydharzen zu verbessern. In vielen Anwendungen sind dennoch herkömmliche Füllstoffe gefragt und notwendig, um das gewünschte Eigenschaftsprofil des Werkstoffes zu ermöglichen. Dies ist z.B. in tribologischen Anwendungen (Gleitlager) der Fall, wo harte keramische Partikel und Fasern den Verschleißwiderstand erhöhen sollen. Die Dimensionen dieser Füllstoffe liegen im Mikrometerbereich und darüber. Sie verursachen u.U. eine (unerwünschte) Materialversprödung. Im Folgenden wird daher untersucht, ob Nanopartikel die Eigenschaften von Mikrokompositen weiter verbessern können und sich eventuell Synergieeffekte ergeben. Dazu wurden Mikrokomposite aus Epoxydharz und Kalziumsilikat ( $\text{CaSiO}_3$ , Tremin,  $5-10\ \mu\text{m}$ , stäbchenförmig), sowie Epoxydharz mit Glaskugeln (GS, Spheriglas 5000,  $5-10\ \mu\text{m}$ , Hohlkugeln) so mit EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifiziert, dass im finalen Verbundwerkstoff ein konstanter Anteil von 2 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln vorlag, bei variierendem Mikropartikelgehalt. Das Nanokomposit wurde als Masterbatch hergestellt und dispergiert, sodann mit der Harz/Mikropartikel-Dispersion vermischt und ausgehärtet. Zum Vergleich und als Referenz dienen Serien allein aus EP und Mikrofüllstoffen und der reine Nanoverbundwerkstoff mit 2 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 8.1 Biegeeigenschaften

Die Ergebnisse aus dem Biegeversuch zeigen einen Eigenschaftsgewinn durch Nanopartikel. Die Biegemoduln steigen linear mit dem Füllstoffgehalt (Bild 8.1, links). In EP/ $\text{CaSiO}_3$  bewirken die Nanopartikel eine vertikale Parallelverschiebung der Kurve. Möglicherweise ergäbe sich damit auch eine lineare Verstärkungswirkung bei wachsendem Nanopartikelgehalt. In den EP/GS-Kompositen ist die Verstärkungswirkung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weniger ausgeprägt. Die Versteifung der Matrix durch Nanopartikel wirkt sich nur gering auf die Modulerhöhung des Verbundwerkstoffes aus. Letztere ist anscheinend durch die hohlen (nachgiebigen) Glaskugeln bestimmt. Die Biegefestigkeiten weisen ähnliche Verschiebungstendenzen auf (Bild 8.1, rechts). Die Biegefestigkeit von reinem EP/ $\text{CaSiO}_3$  bleibt etwa mit dem  $\text{CaSiO}_3$ -Gehalt konstant. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verschiebt die Kurve zu höheren Festigkeiten, bei hohen Füllstoffgehalten bricht sie jedoch ein. Die Biegefestigkeit von EP steigt mit dem Glaskugelanteil. Sie wird auch durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiter verbessert. Die Verstärkungswirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt jedoch mit dem GS-Anteil ab. Eine Parallelverschiebung ergibt sich nicht. Vergleicht man die Festigkeiten bei gleichen absoluten Partikelgehalten (5 Vol.%), dann schneidet das System EP/GS (3%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%) besser ab als EP/GS (5%).

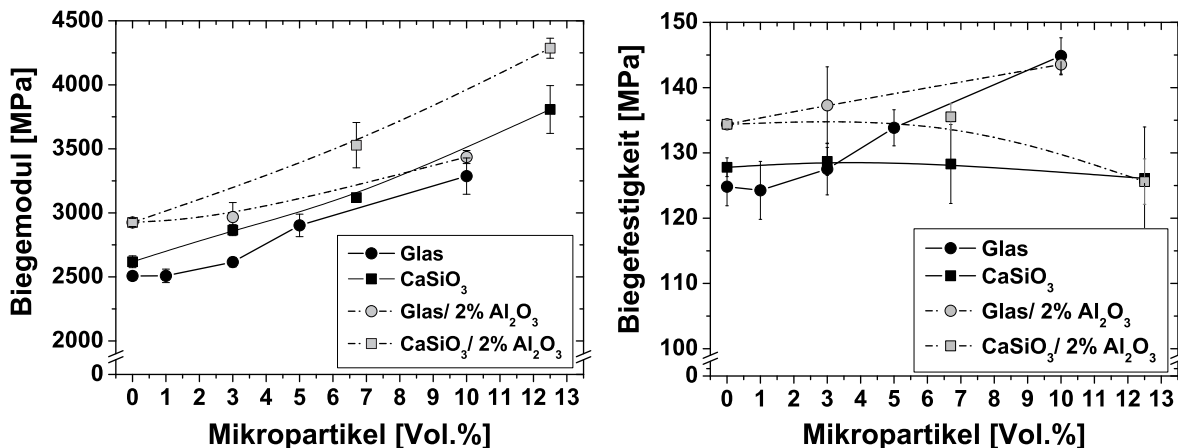


Bild 8.1: Biegemoduln (links) und Biegefestigkeit (rechts) von EP mit Mikropartikeln und Nanopartikeln.

Die Dehnung bei maximaler Spannung nimmt mit dem Mikropartikelgehalt ab (Bild 8.2). Die Nanopartikel bewirken zusammen mit CaSiO<sub>3</sub> eher ein Versprödung, besonders bei hohen Gehalten. Obwohl die Deformierbarkeit der Matrix durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im reinen Nanoverbundwerkstoff kaum abnimmt (s.Kap.6.1), scheinen die Nanopartikel in Kombination mit viel steiferen Mikropartikeln die Duktilität der Matrix doch deutlich einzuschränken. Dieser Effekt ist in den Kompositen mit Hohlkugeln aus Glas kaum ausgeprägt.

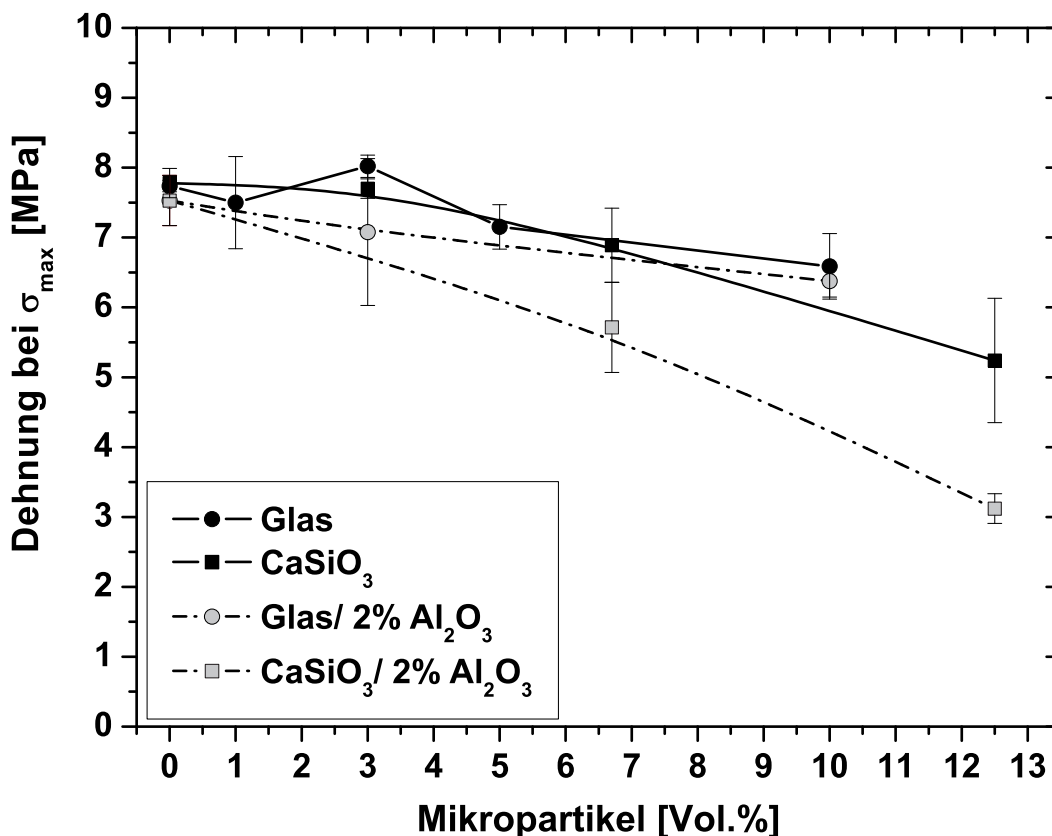


Bild 8.2: Dehnung bei maximaler Spannung von EP mit Mikro- und Nanopartikeln.

## 8.2 Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeiten von EP/CaSiO<sub>3</sub> und EP/GS, sowie die mit 2 Vol.% Nanopartikel modifizierten Komposite sind in Bild 8.3 dargestellt. Die Bruchzähigkeit aller Komposite steigt mit wachsendem Füllstoffgehalt. Das System EP/CaSiO<sub>3</sub> zeigt die bereits beim Modul festgestellte Parallelverschiebung hin zu höheren Werten. Die Bruchzähigkeit dieses Materials ist stark vom Modul beeinflusst. Für das Material aus EP/GS spreizt sich die Kurve der Bruchzähigkeit bei wachsendem Glaskugelgehalt auf. Dies deutet auf Synergieeffekte zwischen dem Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und den Mikroglaskugeln hin.

Anscheinend wirken die bereits in Kap.6.10 diskutierten Verstärkungsmechanismen der Nanopartikel auch im Mikrokomposit. Bruchflächen von CT-Probekörpern deuten Pinning-Effekte durch Glaskugeln an (Bild 8.4 A, B). Die GS sind gut an die Matrix angebunden, brechen jedoch teilweise unter der Last. Der hohe Anteil an Hohlvolumen in den GS, das keine Last tragen kann, erklärt die recht dürftige Zunahme des Biegemoduls bei diesem Verbundwerkstoff.

Die Mikrostruktur der nanopartikel-modifizierten Matrix ist typisch für den Nanoverbundwerkstoff (Bild 8.4 C). Die von Nanopartikeln induzierten, energiedissipativen Mechanismen sind wirksam.

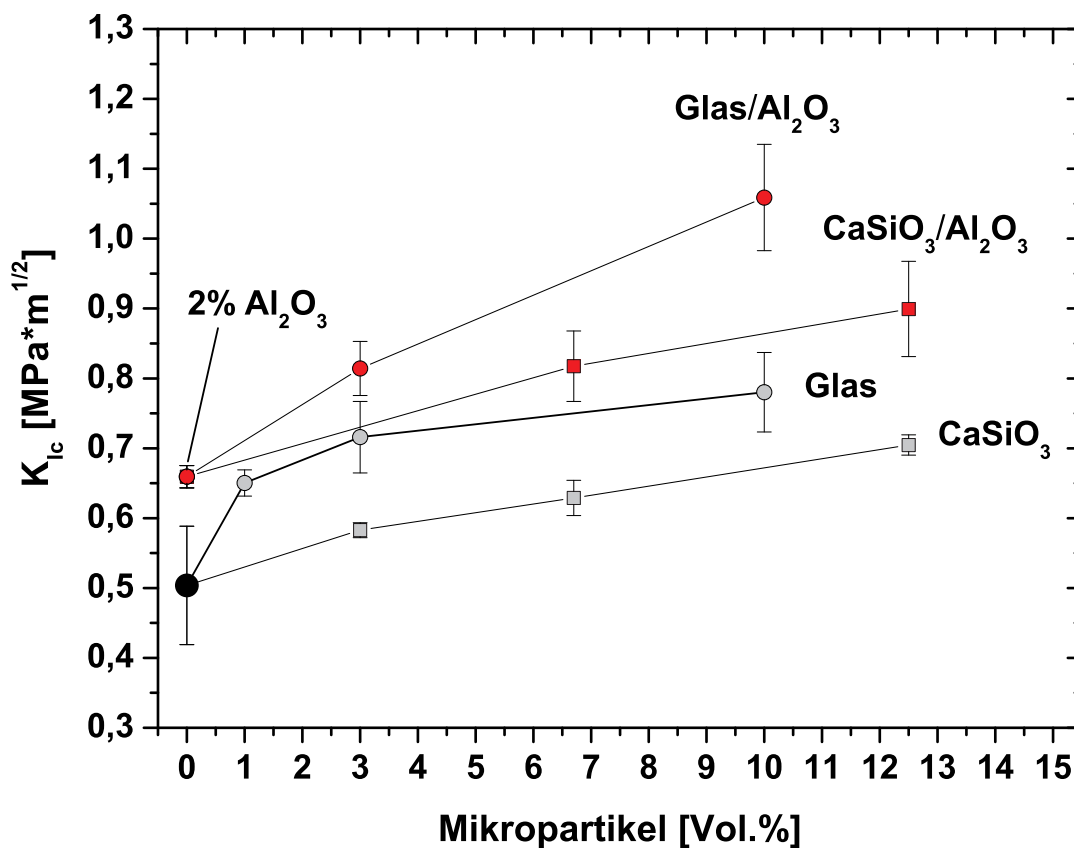


Bild 8.3: Bruchzähigkeit von EP mit Mikropartikeln und Nanopartikeln.

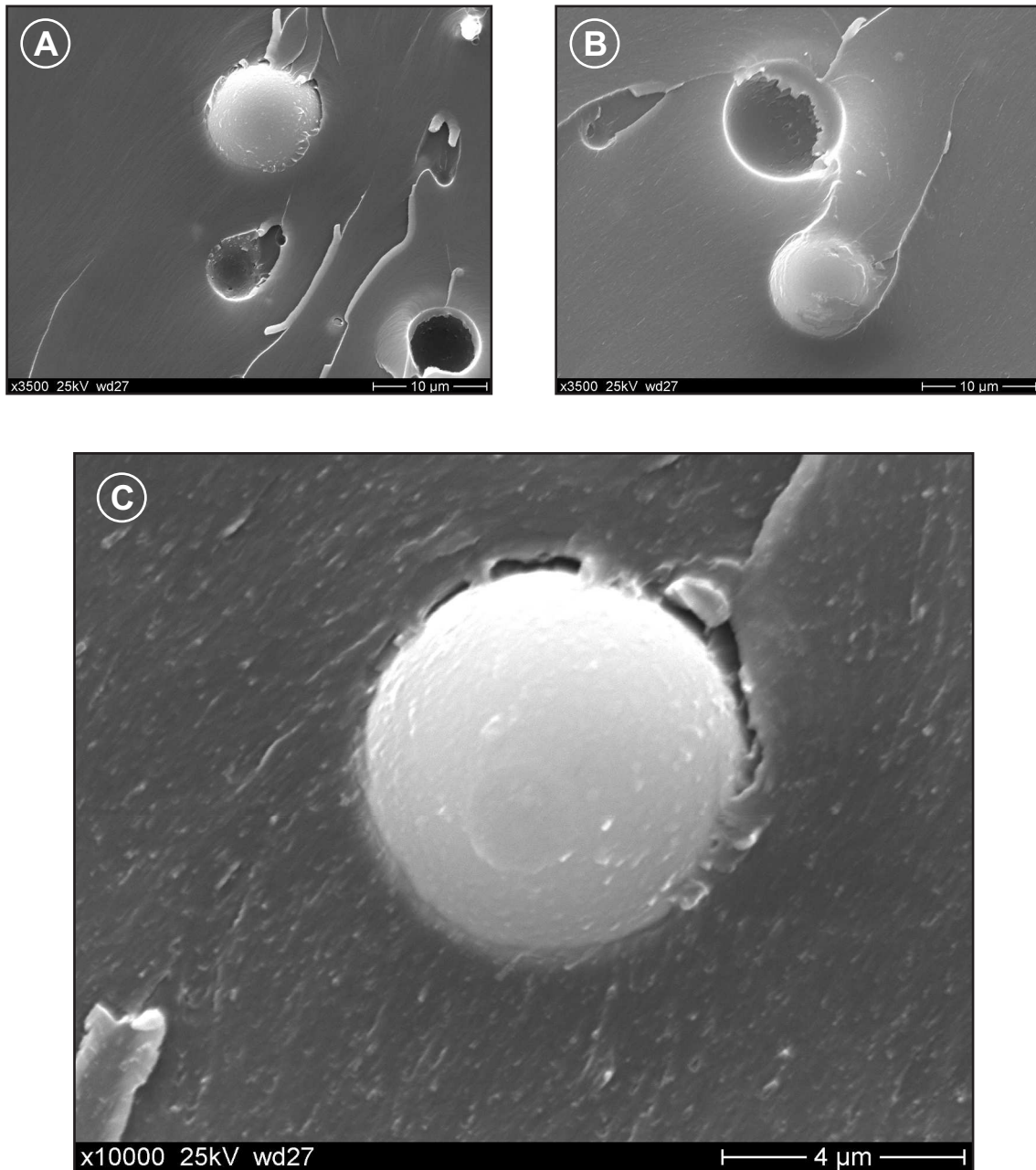


Bild 8.4: Bruchflächen von CT-Probekörper. (A) EP/GS (3%). (B) EP/GS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3%/2%). (C) EP/GS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3%/2%).

Es ergibt sich aus den Untersuchungen, dass Nano-Aluminiumoxid bereits in geringen Volumenanteilen zu einer Verstärkung der mechanischen Eigenschaften von Kompositen aus Epoxydharz und Mikropartikeln führt. Der Modifizierungsschritt mit Nanopartikeln erweist sich als effektiver im Vergleich zur alternativen Erhöhung des Mikropartikelgehaltes.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich die mechanischen und auch tribologischen Eigenschaften von Epoxydharz durch Zugabe von pulverförmigen, kommerziell erhältlichen Nanopartikeln erheblich verbessern lassen. Zusammenfassend lässt sich Folgendes feststellen:

1. Mechanische Dispergierverfahren (Dissolver und Tauchmühle) eignen sich zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen. Sie zielen darauf, die Nanopartikel homogen im flüssigen Harz zu dispergieren und Agglomerate durch die Einwirkung hoher Kräfte zu zerkleinern. Mit dem Dissolver wurden Teilchengrößen bis zu  $60\text{ nm}$  und mit einer Tauchmühle bis zu  $30\text{ nm}$  erreicht. In beiden Fällen ergeben sich deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften. Die Tauchmühle bietet zur Dispergierung von Nanoteilchen ein größeres Potenzial als der Dissolver. Mit ihr ist ein größerer effektiver Energieeintrag zum Dispergieren möglich und der Prozess lässt sich besser kontrollieren. Die Dispergierung bei konstantem Leistungseintrag von  $400\text{ W}$  in ein Gesamtvolumen von  $500\text{ ml}$  über 60 Minuten und stabilen Prozessbedingungen brachte gute Dispergierergebnisse. Auch Ansätze größeren Volumens sind möglich, wie die Herstellung von 70 Litern Nanoverbundwerkstoff gezeigt hat. Neuste Publikationen bestätigen die Eignung der Tauchmühle zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoff-Beschichtungswerkstoffen zur Verbesserung des Kratzwiderstandes flexibler Solarzellen [145].
2. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, besonders mit Methoden der linear elastischen Bruchmechanik (LEBM), ergab, dass Nanopartikel das mechanische Leistungsvermögen von Epoxydharz stark verbessern. Dies drückt sich in einer simultanen Erhöhung von Modul, Festigkeit, Bruchzähigkeit und des Widerstandes gegen Ermüdungsrissausbreitung aus. Gleichzeitig büßt das EP kaum Duktilität ein, die Sprödigkeit nimmt also trotz der eingearbeiteten harten, keramischen Füllstoffe nicht zu. Grund dafür sind die Nanodimensionen der Partikel und die Wechselwirkungen mit der Matrix. Undispergierte Nanoteilchen führen jedoch eher zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, besonders der Schlag- und Bruchzähigkeit, während der Elastizitätsmodul kaum beeinflusst wird. Die Zähigkeitssteigerungen sind mit der Wirkung einer Kautschukmodifizierung durchaus vergleichbar, ohne jedoch deren Modul- und  $T_g$ -Einbußen zu bewirken. Beispielsweise steigt die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  von EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 Vol.%) im Vergleich zu reinem EP um +60%, und bei Zugabe von 10 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sogar um +120%. Die Erhöhung des Widerstandes gegen Ermüdungsrissausbreitung liegt in ähnlicher Größenordnung.

Titandioxid ähnlicher Partikeldimension erreicht dagegen höchstens die Hälfte dieser Leistungssteigerung. Festigkeitsanstiege bei den oben genannten Gehalten erreichen im Biegeversuch etwa +12-25%. Verbesserungen des Elastizitätsmoduls liegen im Bereich von 15-30% und sind so auch Mikrobereich (Nanoindentation) nachvollziehbar. Das mechanische Verhalten hängt im Mikrobereich allerdings stark von der Last bzw. von der Eindringtiefe des Indenters in den Werkstoff ab. Mit wachsendem Partikelgehalt reagieren die Nanoverbundwerkstoffe zunehmend elastisch, bewahren aber ihr Potenzial an plastischer Verformung (Härte) nahezu.

3. Die Steifigkeits-/Zähigkeits-Problematik ist aufgelöst. Die Entwicklung von duroplastischen Verbundwerkstoffen mit verbesserter Bruchzähigkeit bei gleichzeitiger Steifigkeits- und Festigkeitserhöhung sind nun mittels keramischer Nanopartikel möglich. Damit bewahrheitet sich für EP-Nanoverbundwerkstoffe die Erwartung, dass die Verkleinerung der Dimensionen von Partikeln oder „Mikrorissen/Einschlüssen/Fehlstellen“ prinzipiell eine Zähigkeitsbesserung erbringt. In Analogie zu natürlichen Nanoverbundwerkstoffen (Knochen, Zähne) verhalten sich diese Werkstoffe toleranter gegenüber kleinen Fehlstellen. Deren kritische Dimension ist jedoch nicht bekannt, sollte aber im Submikro- oder Nanometerbereich liegen ( $< 100 \text{ nm}$ ), je nach Matrixmaterial.
4. Geringe Nanopartikelgehalte von 1 bis 5 Vol.% reichen bereits aus, um deutliche Verstärkungswirkungen zu erreichen.
5. Nanopartikel greifen direkt in die Mikrostruktur des Epoxydharzes ein. In EP wurden charakteristische Strangstrukturen entdeckt, deren Dimensionen mit dem Partikelgehalt wachsen. Dies hat Auswirkungen auf die lokalen Matriceigenschaften; Fluktuationen der Netzwerkdicke sind zu erwarten. Die Existenz einer dritten Phase wurde entdeckt. Das Aluminiumoxid bindet gut an die Matrix an. Es erhöht die Glasübergangstemperatur bei dem Gehalt von 5 Vol.% um ca.  $15^\circ\text{C}$ , sowie die Temperaturstabilität. Die Dimensionen der Primärstrukturen der Matrix und der Nanoverbundwerkstoffe sind in Bruchstrukturen nachvollziehbar. Die modifizierende Wirkung der Partikel auf die Matriceigenschaften hat somit Auswirkungen auf die Bruchmechanismen.
6. Zwei Modelle zur Beschreibung des elastischen Verhaltens (Young's Modul) wurden eingesetzt, ein Multiphasen-Modell (MPM) sowie das Modell von Counto. Beide Modelle beschreiben ähnliche Tendenzen des Modulverlaufs als Funktion des Partikelgehaltes. Mit ihnen lassen sich die Messdaten theoretisch beschreiben. Das Counto-Modell ist einfach und übersichtlich zu handhaben; das MPM ist dagegen komplex, bietet jedoch mehr Möglichkeiten.

7. Es wurde eine Vielfalt von Mechanismen zur Energiedissipation in Nanoverbundwerkstoffen vorgefunden. Diese superponieren anscheinend abhängig vom Füllstoffgehalt. Zu den vorgefundenen Bruchmechanismen gehören *Crack Pinning*, *Scherfließen der Matrix*, *Mikrorissbildung* und *Rissablenkung* und die *Hohlraum-Bildung*. Messungen der kritischen Riss-Spitzenöffnung (CTOD) ergaben außerdem eine mit dem Partikelgehalt zunehmende Ausrundung der Riss-Spitze, obwohl auch die Fließgrenze (am Riss) steigt. Theoretische Modelle für Crack Pinning überschätzen jedoch die Verstärkungswirkung und können die Zähigkeitssteigerungen im System EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht genau vorhersagen. Rissablenkungsmodelle von Faber unterschätzen dagegen die Zähigkeitssteigerung. Die bekannten Modelle können nur als Anhaltspunkte zur Vorhersage dienen. Im realen Nanoverbundwerkstoff wirken verschiedene Mechanismen parallel, was theoretischen Anstrengungen zur Beschreibungen des Verhaltens kaum entgegen kommt.
8. Setzt man in einem Nanoverbundwerkstoff mit 2 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Härter im Überschuss ein, so wirkt dieser prinzipiell wie ein typischer Zähmodifizierer bzw. Weichmacher, der jedoch weder an die Leistungsfähigkeit von traditionellen Modifikatoren (Kautschuk), noch an die der Nanopartikel heranreicht. Im Gegenteil, die Einbußen in Modul und Glasübergangstemperatur sind deutlich größer als bei Kautschuk.
9. Nanopartikel verbessern die Verschleißeigenschaften von Epoxydharz unter Gleitverschleißbedingungen bei Beanspruchung durch einen geschliffenen Stahlring. Die sehr kleine Partikel beeinflussen die Verschleißmechanismen, indem sie die abrasive Wirkung des Gegenkörpers abmildern und dadurch den Verschleiß des Kunststoffes verringern. Ein optimaler Partikelgehalt ergab sich unter den gewählten Versuchsbedingungen bei etwa 2 Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Verbesserung des Verschleißwiderstandes lag bei etwa 45%. Die sehr kleinen TiO<sub>2</sub>-Partikel zeigen solche Verbesserungen nur bei Gehalten < 1 Vol.%; darüber wirken die Partikel zunehmend abrasiv. Betrachtet man die im Vergleich zu den Dimensionen der Füllstoffe relativ große Rauigkeit des Gegenkörpers ( $\approx 0,3\mu m$ ), dann könnten weitere Verbesserungen zu erwarten sein, wenn die Gegenkörperrauigkeit und die Teilchengrößen im Komposit sich in etwa entsprechen. Die notwendige Oberflächenbearbeitung des Stahlringes ist jedoch relativ aufwändig.
10. In Kombination mit Mikropartikeln bewahren Nanopartikel ihre Verstärkungswirkung auf die Zähigkeit, den Modul und die Festigkeit. Die Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermöglicht geringere absolute Partikelgehalte, um vergleichbare Zähigkeiten zu erreichen. Beispielsweise erreicht die Rezeptur der Kombination Glaskugel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verhältnis 3:2 Vol.% ( $\equiv$  5 Vol.%) in EP eine noch höhere Bruchzähigkeit als EP/Glaskugel (10 Vol.%). Die zusätzliche Modifizierung bewährter, traditionel-

ler Rezepturen durch Nanopartikel führt zu größerem Nutzwert, dazu eventuell Gewichts- und Kostenersparnis. So besteht auch hier großes Entwicklungspotenzial, besonders im Hinblick auf mögliche Synergieeffekte zwischen Nano- und Mikrofüllstoffen, sowie Kohlenstoff- und Glasfasern. In Zukunft ist zu erwarten, dass auch 2D-Verstärkungs-Materialien (Carbon Nanotubes und Carbon Nanofibres), sowie 3D-Materialien eine größere Rolle spielen, abhängig von ihrer Preisentwicklung. Kombinationen von 1D-, 2D-, und 3D-Verstärkungen bieten sich an.

11. Als „eigenschaftsveredelte“ Matrices besitzen die neu entwickelten Nanoverbundwerkstoffe (besonders EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ein großes Anwendungspotenzial. Die Erhöhung des Nutzwertes von mechanisch und/oder tribologisch beanspruchten

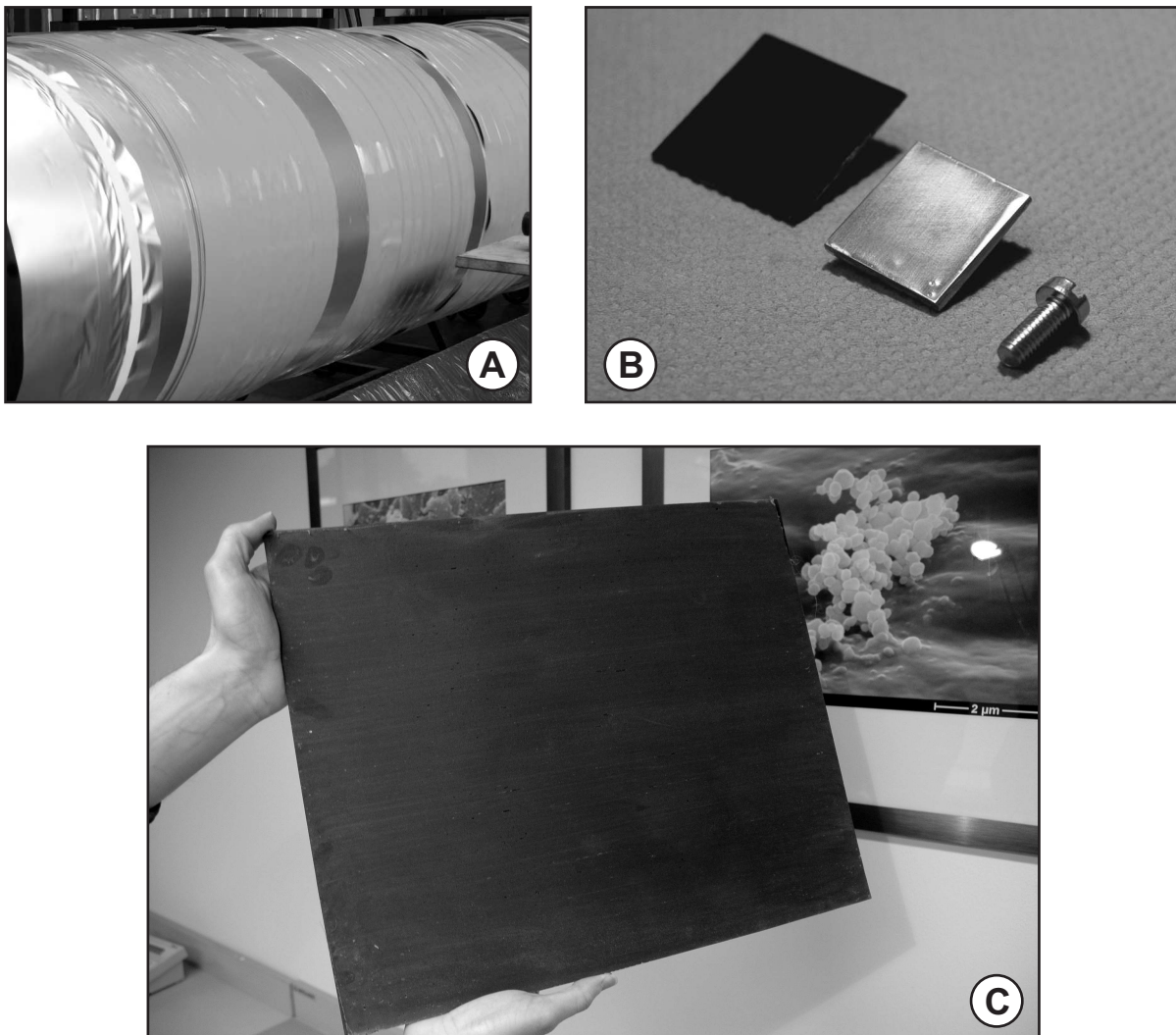


Bild 9.1: Anwendung der entwickelten Nanoverbundwerkstoffe: (A) Testsegmente von Kalandervalzenbeschichtungen, (B) Spincoating-Schichten aus EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 Vol.%) auf Silizium-Wafer (dunkel) und Aluminium-Substrat, (C) Gewickelte Platte aus hochfesten Kohlenstofffasern (HTA 5131, Luft- & Raumfahrt zertifiziert) und EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 Vol.%) -Nanoverbundwerkstoff.

---

Bauteil-Beschichtungen ist mit den untersuchten Materialien möglich. Damit lassen sich Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit von Bauteilen steigern. Beschichtungsversuche mit EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Spincoating-Verfahren auf Aluminium- und Silizium-Substraten haben bereits ihre Eignung als Beschichtungsmaterial gezeigt (Bild 9.1). Hier sind jedoch Viskositäten gezielt einzustellen. Die Viskosität ist ein wichtiges Kriterium für die Verarbeitbarkeit. Die Mischung EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 Vol.%) weist eine hohe Viskosität auf und ist daher schwierig verarbeitbar, was für manche Anwendungen ein Ausschlusskriterium ist. Trotzdem konnten (relativ dicke) Spincoating-Schichten mit dieser Mischung hergestellt werden. Im Wickelversuch erwies sich das EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 Vol.%)-Nanoverbundwerkstoff als geeignete Matrix, um Verbundwerkstoffe aus HT-Kohlenstofffasern, wie sie in der Flugzeugindustrie Anwendung finden, herzustellen. Da zur Verstärkung nur geringe Massenanteile an keramischen Nanopartikeln notwendig sind, bieten EP-Nanoverbundwerkstoffe auch weiterhin Leichtbaupotenzial.

## Ausblick

Die Ergebnisse der Arbeit werfen neue Fragen auf, besonders hinsichtlich der vorgefundenen, charakteristischen Mikrostruktur in Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Folgende **Fragen** bedürfen beispielsweise noch einer Antwort:

1. *Wie entsteht die charakteristische Mikrostruktur von EP-Nanoverbundwerkstoffen? Wie hängt diese mit der Präsenz unterschiedlicher Nanoteilchen und deren Größe zusammen?*

Es wird vermutet, dass der Härtingsprozess eine wichtige Rolle spielt. Die lange Haltezeit bei der Geliertemperatur des Harzes könnte die Diffusion von Molekülen begünstigen oder zu Entmischungen führen. Diese Einflüsse sind u.a. temperaturgesteuert. Eine vergleichende Versuchsserie mit reinem Harz, ausgehärtet bei verschiedenen Temperaturen (z.B. 50, Geliertemperatur 70°, 90°, 120° und 150°C) könnte erste Hinweise liefern. Das Ätzen der polierten Oberflächen mit Ionenstrahlen legt die Mikrostruktur frei und das AFM liefert anschließend Abbildungen der Topographie zum Vergleich der verschiedenen Mikrostrukturen.

2. *Wie wirken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zusammen mit Kohlenstoff- und Glasfasern? Beeinflussen Nanopartikel die Faser-Matrix-Haftung im Faserverbundwerkstoff?*

Verschiedene Arbeiten [34] zu diesem anwendungsrelevanten Thema haben bereits gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen durch nanopartikelmodifizierte EP-Matrizes verbesserbar sind. Gegenüber der dort eingesetzten EP/ $\text{SiO}_2$ -Matrix scheint EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Eigenschaftsprofil jedoch deutlich besser abzuschneiden, dies besonders im Hinblick auf die Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Für den Einsatz in Luft- & Raumfahrttechnik sind jedoch die Verarbeitungsparameter für EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme an etablierte Herstellungsverfahren (z.B. RTM) anzupassen. Für diesen Anwendungsfall wären Untersuchungen des verbleibenden Potenzials an Zähigkeitssteigerung in Matrixsystemen mit vergleichsweise höherer intrinsischer Zähigkeit interessant.

## Literatur

- [1] Ji, B.; Gao, H.: Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 52 (2004), S. 1963–1990
- [2] Gao, H.; Ji, B.; Jäger, I. L.; Arzt, E. ; Fratzl, P.: Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature. *PNAS*, 100 (2003), Nr. 10, S. 5597–5600
- [3] Gao, H.; Ji, B.; Buehler, M. J. ; Yao, H.: Flaw tolerant bulk and surface nanostructures of biological systems. *MCB*, 1 (2004), Nr. 1, S. 37–52
- [4] Liu, W.; Hoa, S.V. ; Pugh, M.: Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 20 (2005), S. 370–378
- [5] Barber, D.J.; Freestone, I.C.: An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 32 (1990), Nr. 1, S. 33–45
- [6] Paschen, H.; Coenen, C.; Fleischer, T.; Grünwald, R.; Oertel, D. ; Revermann, C.: *Nanotechnologie*. Berlin: Springer, 2004
- [7] Lee, B.I.; Qi, L. ; Copeland, T.: Nanoparticles for materials design: present & future. *Journal of Ceramic Processing Research*, 6 (2005), Nr. 1, S. 31–40
- [8] Freund, B.; Niedermeier, W.: Nano-structure blacks - A new carbon black family designed to meet truck tire performance demands. *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)* , 10 (1999), S. 670–676
- [9] Groth, H.: Heiligs Blechle - Nanotechnologie. *Bild der Wissenschaft*, 9 (2002), S. 17
- [10] Rice, B.P.; Chen, C.; Cloos, L. ; Curliss, D.: Carbon fiber composites: Organoclay-aerospace epoxy nanocomposites, Part I. *SAMPE Journal*, 09/10 (2001), S. 7–9
- [11] Winkler, J.: *Titandioxid*. Hannover: Vincentz, 2003
- [12] Thostenson, E.T.; Li, C. ; Chou, T.W.: Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65 (2005), S. 491–516
- [13] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M.Q. ; Rong, M.Z.: Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering and Science*, 53 (2002), Nr. 2, S. 72–77

- [14] Möller, A.: Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Pulver. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2000
- [15] Niedballa, S.: Dispergierung von feinen Partikelfractionen in Gasströmungen - Einfluss von Dispergierbeanspruchung und oberflächenmodifizierenden Zusätzen. Freiberg, Technische Universität Bergakademie, Dissertation, 1999
- [16] Peukert, W.: Particle properties- Promise and neglect. *China Particuology*, 1 (2003), Nr. 1, S. 13–19
- [17] Volath, D.; Szabó, D.V.: Synthesis and properties of nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004), Nr. 3, S. 117–127
- [18] Domka, L.; Krysztafkiewicz, A. ; Kozak, M.: Silane modified fillers for reinforcing polymers. *Polymers & Polymer Composites*, 10 (2002), Nr. 7, S. 541–552
- [19] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J.: *BASF-Handbuch Lackiertechnik*. 2. Aufl. München: Vincentz, 2002
- [20] Brock, T.; Groteklaes, M. ; Mischke, P.: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Hannover: Vincentz, 1998
- [21] VMA-Getzmann: *Innovative Dispergiersysteme für Labor und Technikum*, Katalog. 2003
- [22] Morton-Jones, D.H.: *Polymer processing*. London: Chapman & Hall, 1993
- [23] Khalili, A.: Berechnung von Strömungen zwischen rotierenden Scheiben in einem geschlossenen Behälter, Universität Bremen, Dissertation, 1991
- [24] Mason, T.J.: *The uses of ultrasound in chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990
- [25] Park, S.S.; Bernet, N.; de la Roche, S. ; Hahn, H.T.: Processing of iron oxide-epoxy vinyl ester nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 37 (2003), Nr. 5, S. 465–476
- [26] Sandler, J.; Shaffer, M.S.P.; Prasse, T.; Bauhofer, W.; Schulte, K. ; Windle, A.H.: Development of a dispersion process for carbon nanotubes in a epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer* 40 (1999), S. 5967–5971
- [27] Xia, H.; Wang, Q.: Preparation of conductive polyaniline/nanosilica particle composites through ultrasonic irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (2003), S. 1811–1817



- [28] Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Shu, L.Y.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites. *Wear*, 253 (2002), S. 1086–1093
- [29] Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Yu, S.L.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Improvement of the tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano-inorganic particles. *Macromolecular Materials Engineering*, 287 (2002), Nr. 2, S. 111–115
- [30] Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Shi, G.; Ji, Q.L.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Graft polymerisation onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites. *Tribology International*, 36 (2003), S. 697–707
- [31] Ji, Q.L.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 256 (2004), S. 1072–1081
- [32] Shi, G.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Sliding wear behavior of epoxy containing nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with different pretreatments. *Wear*, 256 (2004), S. 1072–1081
- [33] Adebahr, T.; Roscher, C. ; Adams, J.: Reinforcing nanoparticles in reactive resins. *European Coatings Journal*, 4 (2001), S. 144–149
- [34] Mahrholz, T.; Mosch, J.; Riedel, U.; Röstermundt, D. ; Herbeck, L.: Faserverstärkte Nanocomposites - Herstellung, Struktur und Eigenschaften. Dresden, 2004
- [35] Sprenger, S.; Eger, C.; Kinloch, A.; Lee, J.H.; Taylor, A. ; Egan, D.: Nanomodifizierte raumtemperaturhärtende Epoxidklebstoffe. *Adhäsion, Kleben & Dichten*, 3 (2004), S. 17–22
- [36] Landfester, K.: The generation of nanoparticles in miniemulsions. *Advanced Materials*, 13 (2001), Nr. 10, S. 765–768
- [37] Ellis, B.: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. London: Chapman & Hall, 1993
- [38] Sedlacek, B.; Kahovec, J.: *Crosslinked Epoxies*. Berlin: Gruyter, 1987
- [39] Michler, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik*. München: Hanser, 1992
- [40] Roulin-Moloney, A.C.: *Fractography*. London: Elsevier Applied Science, 1989

- [41] Ash, B.J.; Rogers, D.F.; Wiegand, C.J.; Schadler, L.S.; Siegel, R.W.; Benicewicz, B.C. ; Apple, T.: Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polymer Composites*, 23 (2002), Nr. 6, S. 1014–1025
- [42] Moloney, A.C.; Kausch, H.H. ; Stieger, H.R.: The fracture of particulate-filled epoxide resins, Part 1. *Journal of Materials Science*, 18 (1983), S. 208–216
- [43] Collyer, A.A.: *Rubber toughened engineering plastics*. London: Chapman & Hall, 1994
- [44] Bagheri, R.; Pearson, R.A.: Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance. *Polymer*, 41 (2000), S. 303–315
- [45] Kar, S.; Banthia, A.K.: Use of acrylate-based liquid rubbers as toughening agents and adhesive property modifiers of epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004), S. 3814–3821
- [46] Bagheri, R.; Pearson, R.A.: The use of microvoids to toughen polymers. *Polymer*, 36 (1995), Nr. 25, S. 4883–4885
- [47] Huang, Y.; Kinloch, A.J.: The toughness of epoxy polymers containing microvoids. *Polymer*, 33 (1992), Nr. 6, S. 1330–1332
- [48] Sue, H.J.; Meitin, E.I. G.; Pickelmann, D.M. ; Bott, C.J.: Fracture mechanisms in rigid core-shell particle modified high performance epoxies. *Colloidal Polymer Science*, 274 (1996), Nr. 4, S. 342–349
- [49] Varley, R. J.; Tian, W.: Toughening of an epoxy anhydride resin system using epoxy terminated hyperbranched polymers. *Proceedings of the 10th European Conference on Composite Materials (ECCM-10)*, (2002)
- [50] Day, R.J.; Lovell, P.A. ; Wazzan, A A.: Toughened carbon/epoxy composites made by using core/shell particles. *Composites Science and Technology*, 61 (2001), S. 41–56
- [51] Karger-Kocsis, J.; Friedrich, K: Microstructure-related fracture toughness and fatigue crack growth behavior in toughened, anhydride-cured epoxy resins. *Composites Science and Technology*, 48 (1993), S. 263–272
- [52] Cardwell, B.J.; Yee, A.F.: Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging. *Journal of Materials Science*, 33 (1998), S. 5473–5484
- [53] Dean, J.M.; Verghese, N.E.; Pham, H.Q. ; Bates, F.S.: Nanostructure toughened epoxy resins. *Macromolecules*, 36 (2003), Nr. 25, S. 9267–9270

- [54] Zeitungsartikel: Haarriss in Tankisolierung verzögert Transport der Discovery. Die Welt (7. April 2005)
- [55] Rösler, J.; Harders, H. ; Bäker, M.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. Stuttgart: Teubner, 2003
- [56] Williams, H.G.: Introduction to linear elastic fracture mechanics. In: Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites. Oxford: Elsevier, 2001 (ESIS 28)
- [57] Moore, D.R. (Hrsg.): The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [58] Sautereau, H.: The application of fracture mechanics to the fatigue crack propagation of toughened thermosets. Moore, D.R. (Hrsg.): In: The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [59] Zerbst, U.; Langenberg, P.: Bruchmechanische Konzepte. MP Materialprüfung 43 (2001), Nr. 9, S. 331–353
- [60] Irwin, G.R.: Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. Journal of Applied Mechanics, 24 (1957), S. 361–364
- [61] Griffith, A.A.: The phenomena of rupture and flow in solids. Royal Society of London Philosophical Transactions Series A, 221 (1921), S. 163–198
- [62] Hull, D.: Influence of stress intensity and crack speed on fracture surface topography: mirror to mist transition. Journal of Materials Science, 31 (1996), S. 1829–1841
- [63] Kinloch, A.J.; Young, R.J.: Fracture behaviour of polymers. London: Applied Science Pub., 1983
- [64] Friedrich, K.: Über den Einfluss von Scherbändern auf den Bruch in Polystyrol. Progress in Colloid & Polymer Science, 66 (1979), S. 329–340
- [65] Friedrich, K.: Scherbänder und Bruch in amorphen und teilkristallinen Polymeren. Colloid & Polymer Science, 259 (1981), S. 190–201
- [66] Lange, F.F.: The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. Phil. Mag., 22 (1970), S. 983–992
- [67] Faber, K.T.; Evans, A.G.: Crack deflection processes - I. Theory. Acta Metallurgica, 31 (1983), Nr. 4, S. 565–576

- [68] Faber, K.T.; Evans, A.G.: Crack deflection processes - II. Experiment. *Acta Metallurgica*, 31 (1983), Nr. 4, S. 577–584
- [69] Green, D.J.; Nicholson, P.S. ; Embury, J.D.: Fracture of a brittle particulate composite, Part 2: Theoretical aspects. *Journal of Materials Science*, 14 (1979), S. 1657–1661
- [70] Ritchie, R.O.: Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding. *Materials Science and Engineering*, A103 (1988), S. 15–28
- [71] Ritchie, R.O.: Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids. *International Journal of Fracture*, 100 (1999), S. 55–83
- [72] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. Hanser, 2005
- [73] Uetz, H.; Wiedemeyer, J.: *Tribologie der Polymere*. München: Hanser, 1985
- [74] Gesellschaft für Tribologie e.V.: *GfT-Arbeitsblatt 7 - Tribologie*. 2002
- [75] Suh, N.P.: The delamination theory of wear. *Wear*, 25 (1973), S. 111–124
- [76] Suh, N.P.: An overview of the delamination theory of wear. *Wear*, 44 (1977), S. 39–56
- [77] Argon, A.S.; Cohen, R.E.: Toughenability of polymers. *Polymer*, 44 (2003), S. 6013–6032
- [78] Saechtling, H.: *Kunststoff-Taschenbuch*. München: Hanser, 1998
- [79] Huntsman. Datenblatt HY2954
- [80] Dow: Datenblatt DER331, Produktinformation. Feb. 2000. – Blatt-Nr. 255-0131-0200
- [81] Page, S.A.; Mezzenga, R.; Boogh, L.; Berg, J.C. ; Manson, J.E.: Surface energetics evolution during processing of epoxy resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222 (2000), S. 55–62
- [82] Morgan, N.; Wells, C.; Kraft, M. ; Wagner, W.: Modelling nanoparticle dynamics: coagulation, sintering, particle inception and surface growth. *Combustion Theory and Modelling*, 9 (2005), Nr. 3, S. 449–461
- [83] Verband der Keramikindustrie: *Brevier Technische Keramik*, Datenbank
- [84] Seilnacht. *Chemie-Lexikon*. <http://www.seilnacht.com>, 28.09.2005

- [85] Diebold, U.: The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48 (2003), S. 53–229
- [86] Salmang, H.; Scholze, H.: *Keramik*. 6. Aufl. Berlin: Springer, 1982
- [87] Degussa: Produktspezifikation (1387/1) und Datenblatt Alu C (03/112/EG)
- [88] Degussa: Produktspezifikation (1261/1) und Datenblatt P25 (91/155/EWG)
- [89] Sachtleben, Produkt Information Hombitec RM-130F (CP 03/2000)
- [90] Kronos, Information Kronos Titandioxid 2310 (DS1990E/1994E)
- [91] Kröll, M.: Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanodrähte in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen. Essen, Universität, Dissertation, 2000
- [92] French, R.H.: Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000), Nr. 9, S. 2117–2146
- [93] Reber, R.; De Haan, J.; Mayer, J.; Petitmermet, M. ; Wintermantel, E.: Interlaminar fracture of weft-knitted carbon fiber reinforced PEEK. Williams, J.G. (Hrsg.); Pavan, A. (Hrsg.): In: *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*. Oxford: Elsevier, 2000 (ESIS 27)
- [94] Saxena, A.; Jr., S.J. H.: Review and extension of compliance information for common crack growth specimens. *International Journal of Fracture* 14 (1978), Nr. 5, S. 453–468
- [95] Castellani, L.; Rink, M.: Fatigue crack growth of polymers. Moore (Hrsg.); Pavan (Hrsg.) ; Williams (Hrsg.): In: *The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford: Elsevier, 2001 (ESIS 28)
- [96] Paris, P.C.; Gomez, M.P. ; Anderson, W.E.: Rational analytic theory of fatigue. *The Trend in Engineering*, 13 (1961), S. 9–14
- [97] Paris, P.C.; Erdogan, F.: Critical analysis of propagation laws. *Journal of Basic Engineering*, 85 (1963), S. 528–534
- [98] Menard, K. P.: *Dynamic mechanical analysis*. Boca Raton: CRC Press, 1999
- [99] Gerthsen, C.; Kneser, H. O. ; Vogel, H.: *Physik*. 16. Aufl. Heidelberg: Springer, 1992
- [100] Le Coutre, A.: Phasenübergangsverhalten molekularer Flüssigkeiten in statistischen nano-Poren. Saarlandes, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2003

- [101] Winkler, J.: Beschreibung des Dispergierprozesses durch eine Wahrscheinlichkeitsgleichung. XIX. Fatipec Kongress Aachen, (1988)
- [102] D'Almeida, J.R.M.; de Menezes, G.W. ; Monteiro, S.N.: Ageing of the DEGE-BA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions. *Materials Research*, 6 (2003), Nr. 3, S. 415–420
- [103] EKATO: Handbuch der Rührtechnik. Schopfheim: EKATO Rühr- und Mischtechnik GmbH, 1990
- [104] Jost, N.: Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004
- [105] Hesselbarth, D.: Quellfähige Polymerbinder in Aluminiumoxid-Suspensionen. Zürich, ETH, Dissertation, 1999
- [106] Bansal, P.P.; Ardell, A.J.: Average nearest-neighbor distances between uniformly distributed finite particles. *Metallography* 5 (1972), S. 97–111
- [107] Nielsen, E.L.; Landel, R.F.: *Mechanical properties of polymers and composites*. New York: Marcel Dekker, 1994
- [108] Schröder, N.: Strukturbildung und Bruchverhalten von Multiphasen-Epoxidharzen und Hybridkompositen modifiziert mit Oligomethacrylat-Flüssigkautschuken, Universität Freiburg, Dissertation, 1998
- [109] Spathis, G.; Bourkas, G.; Kytopoulos, V. ; Sideridis, E.: Elastic modulus of particulate composites using a multiphase model. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 19 (2000), Nr. 11, S. 883–910
- [110] Zhang, M.; Singh, R.P.: Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Letters* 58 (2004), S. 408–412
- [111] Bucknall, C.B.: *Toughened plastics*. London: Applied Science Publishers, 1977
- [112] Hull, D.: Influence of stress intensity and crack speed on fracture surface topography: mirror to mist to macroscopic bifurcation. *Journal of Materials Science*, 31 (1996), S. 4483–4492
- [113] Marur, P.R.; Batra, R.C.; Garcia, G. ; Loos, A.C.: Static and dynamic fracture toughness of epoxy/alumina composite with submicron inclusions. *Journal of Materials Science Letters*, 39 (2004), S. 1437–1440

- [114] Cantwell, W.J.; Smith, J.W.; Kausch, H.H. ; Kaiser, T.: Examination of the processes of deformation and fracture in a silica-filled epoxy resin. *Journal of Materials Science*, 25 (1990), S. 633–648
- [115] Xiao, K.; Ye, L.: Effects of rubber-rich domains and the rubber-plasticized matrix on the fracture behavior of liquid rubber-modified araldite-F epoxies. *Polymer Engineering and Science* 40 (2000), Nr. 11, S. 2288–2298
- [116] Sautereau, H.; Maazouz, A.; Gerard, J.F. ; Trotignon, J.P.: Fatigue behaviour of glass bead filled epoxy. *Journal of Materials Science* 30 (1995), S. 1715–1718
- [117] Rey, L.; Poisson, N.; Maazouz, A. ; Sautereau, H.: Enhancement of crack propagation resistance in epoxy resins by introducing poly(dimethylsiloxane) particles. *Journal of Materials Science*, 34 (1999), S. 1775–1781
- [118] Ferry, J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. New York: John Wiley & Sons, 1980
- [119] Carotenuto, G.; Nicolais, L.; Kuang, X. ; Zhu, Z.: A method for the preparation of PMMA-SiO<sub>2</sub> nanocomposites with high homogeneity. *Applied Composite Materials*, 2 (1995), S. 385–393
- [120] Noordam, A.; Wintraecken, J.J.M.H. ; Walton, G.: Mechanical and physical properties of epoxy matrices as a function of the degree of cure. Sedláček, B. (Hrsg.); Kahovec, J. (Hrsg.): *Crosslinked epoxies*. Berlin: Gruyter, 1987
- [121] Bauer, F.; Mehnert, R.: UV curable acrylate nanocomposites: properties and applications. *Journal of Polymer Research*, 12 (2005), S. 483–491
- [122] Zügner, S.: *Untersuchungen zum elastisch-plastischen Verhalten von Kristalloberflächen mittels Kraft-Eindringtiepen-Verfahren*. Würzburg, Universität, Dissertation, 2002
- [123] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O. ; Schmitt, S.: Vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure: An atomic force microscopic study. *Journal of Materials Science*, 38 (2003), S. 413–420
- [124] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O. ; Jost, N.: High toughness vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure. *SPE-ANTEC*, 60 (2002), S. 751–754
- [125] Gu, X.; Ho, D.L.; Sung, L.; VanLandingham, M.R. ; Nguyen, T.: Nanocharacterization of surface and interface of different epoxy networks. Karim, A. (Hrsg.): *MRS Symposium DD Polymer Interfaces and Thin Films Bd. 710*, Materials Research Society, 2002

- [126] Sue, H.-J.; Puckett, P. M.; Bertram, J. L. ; Walker, L. L.: The network structure of epoxy systems and its relationship to toughness and toughenability. Pearson (Hrsg.); Sue (Hrsg.) ; Yee (Hrsg.): *Toughening of Plastics*. Washington DC: ACS, 2000 (ACS Symposium Series 759)
- [127] Zhang, H.; Zhang, Z.; Friedrich, K. ; Eger, C.: Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia* 54 (2006), S. 1833–1842
- [128] Evans, A.G.: The strength of brittle materials containing second phase dispersions. *Philos Mag*, 26 (1972), S. 1327–1344
- [129] Lee, J.; Yee, A.F.: Inorganic particle toughening II: toughening mechanisms of glass bead filled epoxies. *Polymer*, 42 (2001), S. 589–597
- [130] Kawaguchi, T.; Pearson, R.A.: The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behaviour of glass filled epoxies. Part 2: A study on fracture toughness. *Polymer*, 44 (2001), S. 4239–4247
- [131] Moloney, A.C.; Kausch, H.H. ; Stieger, H.R.: Toughness improvement of epoxy by incorporating carbon nanotubes into the resin. *Journal of Materials Science*, 18 (1983), S. 208–216
- [132] Hull, D.: *Fractography: observing, measuring and interpreting fracture surface topography*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999
- [133] Kinloch, A. J.: *Adhesion and adhesives*. London: Chapman and Hall, 1987
- [134] Pelch, J. A.; Ritter, J. E.; Lesser, A. J.; Russell, T. P. ; Lardner, T. J.: Fatigue resistance of silane-bonded epoxy/glass interfaces using neat and rubber-toughened epoxies. *Journal of Materials Science*, 37 (2002), S. 3269–3276
- [135] Zerda, A.S.; Lesser, A.J.: Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 39 (2001), S. 1137–1146
- [136] Krüger, J. K.; Müller, U.; Bactavatchalou, R.; Liebscher, D.; Sander, M.; Possart, W.; Wehlack, C.; Baller, J. ; Rouxel, D.: Mechanical interphases in epoxies as seen by nondestructive high-performance Brillouin microscopy. Possart, W. (Hrsg.): *Adhesion - Current Research and Application*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 125–142
- [137] D’Almeida, J.R.M.; Monteiro, S.N.: The resin/hardener ratio as a processing parameter for modifying the mechanical behaviour of epoxy-matrix/glass microsphere composites. *Composites Science and Technology* 58 (1998), S. 1593–1598



- [138] Taheri, Z.: Führer durch die räumliche Elastizitätstheorie. Bad Salzuflen: Icone-on, 2004
- [139] Counto, U.J.: The effect of the elastic modulus of the aggregate on the elastic modulus, creep and creep recovery of concrete. Magazine of Concrete Research, 16 (1964), Nr. 48, S. 129–138
- [140] Hashin, Z.; Shtrikman, S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 11 (1963), S. 127–140
- [141] Shi, G.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Friction and wear of low nanometer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  filled epoxy composites. Wear, 254 (2003), S. 784–796
- [142] Becu, L.; Taha, M.; Maazouz, A.; Merle, D.: Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks. Journal of Materials Science, 37 (2002), S. 41–49
- [143] El-Hadek, M.A.; Tippur, H.V.: Simulation of porosity by microballoon dispersion in epoxy and urethane: mechanical measurement and models. Journal of Materials Science, 37 (2002), Nr. 8, S. 1649–1660
- [144] Zhang, M.Q.; Friedrich, K.: Epoxy nanocomposites as candidates for wear resistant coatings. Abschlussbericht zum Projekt der Volkswagen-Stiftung / Institut für Verbundwerkstoffe GmbH. 2004. – Forschungsbericht
- [145] von Sonntag, J.; Getzmann, M.; Braun, A.; Mehnert, R.: Synthesis of nanocomposites using a Torusmill for the scratch resistant coating of flexible solar cells. Coating, 1 (2005)
- [146] Ahmed, S.; Jones, F.R.: A review of particulate reinforcing theories for polymer composites. Journal of Materials Science, 25 (1990), S. 4933–4942
- [147] Ajayan, P.M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V.: Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [148] Asmani, M.; Kermel, C.; Leriche, A.; Ourak, M.: Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001), S. 1081–1086
- [149] Bagheri, R.; Pearson, R.A.: Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: I. Microvoid toughening. Polymer, 37 (1996), Nr. 20, S. 4529–4538
- [150] Batz-Sohn, C.: Particle sizes of fumed oxides: a new approach using PCS signals. Particles and Particle Systems Characterization, 20 (2003), S. 370–378

- [151] Benabou, L.; Abdelaziz, M. N. ; Benseddiq, N.: Effective properties of a composite with imperfectly bonded interface. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 41 (2004), S. 15–20
- [152] Bittmann, E.: *Duroplaste. Kunststoffe*, 92 (2002), Nr. 10, S. 146–150
- [153] Ehrenstein, G.W.: *Polymer-Werkstoffe: Struktur, Eigenschaften, Anwendung*. 2. völlig überarb. Aufl. München: Hanser, 1999
- [154] Ehrenstein, G.W.; Bittmann, E.: *Duroplaste: Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften*. München: Hanser, 1997
- [155] Friedrich, K.: Mesoscopic aspects of polymer composites: Processing, structure and properties. *Journal of Materials Science*, 33 (1998), S. 5535–5556
- [156] Friedrich, K.: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1989 (Composite Material Series Vol.6)
- [157] Friedrich, K.: *Friction and Wear of Polymer Composites*. Amsterdam: Elsevier, 1986 (Composite Material Series Vol.1)
- [158] Friedrich, K.; Goda, T.; Varady, K. ; Wetzel, B.: Finite element simulation of the fiber/matrix debonding in polymer composites produced by a sliding indenter: part I - normally oriented fibers. *Journal of Composite Materials*, 38 (2004), S. 1583–1606
- [159] Fröhlich, J.; Kautz, H.; Thomann, R.; Frey, H. ; Mülhaupt, R.: Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening. *Polymer*, 45 (2004), S. 2155–2164
- [160] Goda, T.; Varady, K.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Finite element simulation of the fiber/matrix debonding in polymer composites produced by a sliding indenter: part II - parallel and anti-parallel fiber orientation. *Journal of Composite Materials*, 38 (2004), S. 1607–1618
- [161] Godovsky, Y.K.: *Thermophysical properties of polymers*. Berlin: Springer, 1992
- [162] Grein, C.; Kausch, H.-H. ; Béguelin, Ph.: Plastic zone corrected LEFM: benefits and limits. Moore, D.R. (Hrsg.): *In: The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [163] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001

- [164] Halley, P.J.; Mackay, M.E.: Chemorheology of Thermosets - An Overview. *Polymer Engineering and Science*, 36 (1996), Nr. 5, S. 593–690
- [165] Hartwig, A.; Sebald, M.; Pütz, D. ; Aberle, L.: Preparation, characterisation and properties of nanocomposites based on epoxy resins - an overview. *Macromol. Symp.*, 221 (2005), S. 127–135
- [166] Heutling, F.: Mikrofraktographie an CFK-Werkstoffen als Instrument zur Charakterisierung von Materialeigenschaften und zur Interpretation von Versagensphänomenen. Düsseldorf: VDI, 2000 (5 581)
- [167] Hornbogen, E.: Werkstoffe - Aufbau von Keramik, Metallen, Polymer- und Verbundwerkstoffen. 5. Auflage. München: Springer, 1991
- [168] Hunt, B.J.; James, M.I.: *Polymer Characterisation*. 1. Ed. London: Blackie Academic & Professional, 1993
- [169] Hussain, M.; Nakahira, A. ; Niihara, K.: Mechanical property improvements of carbon fiber reinforced epoxy composites by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filler dispersion. *Materials Letters*, 26 (1996), S. 185–191
- [170] Hussain, M.; Nakahira, A.; Nishijima, S. ; Niihara, K.: Fracture behavior and fracture toughness of particulate filled epoxy composites. *Materials Letters*, 27 (1996), S. 21–25
- [171] Jayaseelan, D.D.; Ueno, S.; Ohji, T. ; Kanzaki, S.: Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Journal of Ceramic Processing Research*, 5 (2004), Nr. 1, S. 48–52
- [172] Ji, Q.L.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Tribological properties of nanosized silicon carbide filled epoxy composites. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 256 (2004), S. 1072–1081. – in Chinese
- [173] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O. ; Jost, N.: Toughness response of vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure as a function of the epoxy resin formulation: effects of the cyclohexane linkage. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003), S. 2124–2131
- [174] Kawaguchi, T.; Pearson, R.A.: The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions Part 1. Macroscopic fatigue crack propagation behavior. *Composites Science and Technology*, 64 (2004), S. 1981–1989

- [175] Kawaguchi, T.; Pearson, R.A.: The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions Part 2. A microscopic study on toughening mechanism. *Composites Science and Technology*, 64 (2004), S. 1991–2007
- [176] Kenny, J.M.; Opalicki, M.: Influence of the Chemorheology of Toughened Epoxy Matrices on the Processing Behavior of High Performance Composites. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 68 (1993), S. 41–56
- [177] Kerner, E. H.: The elastic and thermo-elastic properties of composite media. *Proc. Phys. Soc.*, 69B (1956), S. 808
- [178] Kinloch, A.J.; Mohammed, R.D.; Taylor, A.C.; Eger, C.; Sprenger, S. ; Egan, D.: The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers. *Journal of Materials Science*, 40 (2005), S. 5083–5086
- [179] Krevelen, D.W. V.: *Properties of polymers - their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 3rd completely revised edition. Amsterdam: Elsevier, 1990
- [180] Lazzeri, A.; Bucknall, C.B.: Dilatational bands in rubber-toughened polymers. *Journal of Materials Science*, 28 (1993), S. 6799–6808
- [181] Lee, J.; Yee, A.F.: Effect of rubber interlayers on the fracture of glass bead/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 36 (2001), S. 7–20
- [182] Lee, J.; Yee, A.F.: Inorganic particle toughening I: micro-machanical deformations in the fracture of glass bead filled epoxies. *Polymer*, 42 (2001), S. 577–588
- [183] Lewis, T.B.; Nielsen, L.E.: Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 14 (1970), S. 1449–1471
- [184] Li, D.; Zhang, X.; Sui, G.; Wu, D.; Liang, J. ; Yi, X.: Toughness improvement of epoxy by incorporating carbon nanotubes into the resin. *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2003), S. 791–793
- [185] Macosko, C.W.: *Rheology principles, measurements and applications*. New York: VCH Publishers, 1994
- [186] Major, Z.; Lang, R.W.: Rate dependent fracture of polymers - Applicability and limitations of force based fracture mechanics approaches. Moore, D.R. (Hrsg.): In: *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)

- [187] Marieta, C.; Remiro, P.M.; Garmendia, G.; Harismendy, I. ; Mondragon, I.: AFM approach toward understanding morphologies in toughened thermosetting matrices. *European Polymer Journal*, 39 (2003), S. 1965–1973
- [188] McGee, S.; McCullough, R.L.: *Polymer Composites*, 2 (1981), S. 149
- [189] Moore, D.R.: The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites. Moore, D.R. (Hrsg.): In: *The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [190] Moore, D.R.: Toughness comparisons with and without linear elastic fracture mechanics. Moore, D.R. (Hrsg.): In: *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [191] Moore, D.R.: Prediction of ductile-brittle transitions in coating materials. Moore, D.R. (Hrsg.): In: *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [192] Ochi, M.; Yamashita, K. ; Shimbo, M.: The mechanism of occurrence of internal stress during curing epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1991), S. 2013–2019
- [193] Pearson, R.A.; Yee, A.F.: Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 26 (1991), S. 3828–3844
- [194] Pukanszky, B.; van Es, M.; Maurer, F.H.J. ; Voros, G.: Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements. *Journal of Materials Science*, 29 (1994), S. 2350–2358
- [195] Roberts, A.P.; Garboczi, E.J.: Elastic properties of model porous ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000), Nr. 12, S. 3041–3048
- [196] Roche, A.A.; Bouchet, J.: The influence of epoxy-metal interphase properties on fracture toughness. Moore, D.R. (Hrsg.): In: *The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford: Elsevier, 2004 (ESIS 33)
- [197] Rong, M.Z.; Ji, Q.L.; Zhang, M.Q. ; Friedrich, K.: Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles. *European Polymer Journal* 38 (2002), Nr. 8, S. 1573–1582
- [198] Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Liu, H.; Zeng, H.M.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites. *Industrial Lubrication and Tribology*, 53 (2001), Nr. 2, S. 72–77

- [199] Schwarzl, F.R.: Polymermechanik Struktur und mechanische Verhalten von Polymeren. Berlin: Springer, 1990
- [200] Singh, R.P.; Zhang, M. ; Chan, D.: Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, 37 (2002), S. 781–788
- [201] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik II. Berlin: Springer, 1994
- [202] Varma, I.K.; Gupta, V.B.: Thermosetting resin - properties. et al., A. K. (Hrsg.): *Comprehensive Composite Materials Volume 2 Polymer Matrix Composites* Bd. 2. Amsterdam: Elsevier, 2000
- [203] Vassileva, E.; Friedrich, K.: Epoxy/alumina nanoparticle composites. I. Dynamic mechanical behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003), S. 3774–3785
- [204] Vollenberg, P.H.T.; Heikens, D.: Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments. *Polymer*, 30 (1989), S. 1656–1662
- [205] Walter, H.: Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern. Halle-Wittenberg, Martin-Luther-Universität, Dissertation, 2003
- [206] Wang, G.; Chen, X.Y.; Huang, R. ; Zhang, L.: Nano-CaCO<sub>3</sub>/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. *Journal of Materials Science Letters*, 21 (2002), S. 985–986
- [207] Ward, I.M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*. 2nd Ed. reprinted July 1990. New York: John Wiley & Sons, 1990
- [208] Wetzel, B.; Hauptert, F. ; Zhang, M.Q.: Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composite Science and Technology*, 63 (2003), S. 2055–2067
- [209] Williams, J.G.; Hodgkinson, J.M.: Crack-blunting mechanisms in impact tests on polymers. *Proceedings of the Royal Society of London*, A 375 (1981), S. 231–248
- [210] Williams, M.L.; Landel, R.F. ; Ferry, J.D.: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955), S. 3701–3707
- [211] Winkler, J.: Dispergieren von Pigmenten in Polymerlösungen und Lacken in einer Stiftscheiben-Rührwerkskugelmühle. Stuttgart, Universität, Diss., 1983

- [212] Zarelli, M.; Skordos, A.A. ; Partridge, I.K.: Investigation of cure induced shrinkage in unreinforced epoxy resin. *Plastics, Rubber and Composites* 31 (2002), Nr. 9, S. 377–384
- [213] Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Zeng, H.M.; Schmitt, S.; Wetzel, B. ; Friedrich, K.: Atomic force microscopy study on structure and properties of irradiation grafted silica particles in polypropylene-based nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001), S. 2218–2227
- [214] Friedrich, K. (Hrsg.): *Application of fracture mechanics to composite materials*. Amsterdam: Elsevier, 1989
- [215] Friedrich, K. (Hrsg.): *Application of fracture mechanics to composite materials*. Amsterdam: Elsevier, 1989 (Composite Material Series Vol.6)
- [216] Schwalbe, K.-H. (Hrsg.): *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum COD-Konzept und J-Integral*. Düsseldorf: VDI, 1981 (18 10)
- [217] ASTM D 5045-99: *Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastics materials*, 1999
- [218] ASTM E 399-90: *Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials*, 1997

## Eigene Veröffentlichungen

1. Friedrich, K.; Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, Z.; Zhang, M.Q.: Nanoparticle reinforced thermosets and thermoplastics: an efficient way to improve the tribological performance of polymer coatings. *International Symposium on Engineering Plastics (EP)*. Lanzhou, China, 2004, S.79-81
2. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Ji, Q. L.; Rong, M. Z.: Enhancement of the mechanical properties of epoxy/nanoparticle composites. *International Symposium on Engineering Plastics (EP)*. Lanzhou, China, 2004, S105-107
3. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Ji, Q. L.: Herstellung und Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln. *IVW-Kolloquium 2004*, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb, ISBN-3-934930-44-1. Kaiserslautern, 2004, S.166-175
4. Wetzel, B.; Oster, F.; Hauptert, F.: Nanoparticle filled polymers: manufacturing, structure, properties. *SKZ-Fachtagung*. Würzburg, 2004

5. Friedrich, K.; Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, M.Q.: Structure and properties of polymer composites reinforced by spherical nanoparticles. Proceedings of the 8th JISSE. Tokyo, Japan, 2003, S.381-384
6. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.: Mechanical and tribological properties of an epoxy resin containing titanium dioxide nanoparticles. GbR, Werkstoffwoche-Partnerschaft (Hrsg.): Materials Week 2002, Proceedings (E-Book). Frankfurt: Werkstoff-Infomationsgesellschaft mbH, 2003
7. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M.Q.; Rong, M. Z.: Mechanical and tribological properties of particulate and nanoparticulate reinforced polymer composites. Proceedings of the 8th International Conference on Composites Engineering. Brugge, Belgium, 2002 – ID474
8. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Rong, M. Z.: Nanopartikelverstärkte Verbundwerkstoffe: Herstellung, Struktur, Eigenschaften. Proceedings of the 8th National Symposium SAMPE Deutschland e.V. Kaiserslautern, 2002, S.46-59
9. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.: Proceedings of the 13th International Conference on Composite Materials. Zhang, Y. (Hrsg.): International Symposium on Engineering Plastics (EP). Beijing, China: Wan Fang Digital Electronic Publisher, 2001. – ID1021
10. Bittmann, B.; Wetzel, B.; Hauptert, F.; Schlarb, A.K.: Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln. 8. Internationale AVK-TV Tagung Baden-Baden, 2005, S.B5(1-10)
11. Wetzel, B.; Hauptert, F.: Gleitverschleiß von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz (EP) und Nanopartikeln. GfT-Fachtagung, Göttingen, 2005, Göttingen, 2005
12. Hauptert, F.; Wetzel, B.: Reinforcement of Thermosetting Polymers by the Incorporation of Micro- and Nanoparticles. In:Friedrich, K.; Fakirov, S.; Zhang, Z. (Hrsg.): Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale. Springer Verlag, 2005, S.45-62
13. Shi, G.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Sliding wear behavior of epoxy containing nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with different pretreatments. Wear 256 (2004), S. 1072–1081
14. Ji, Q.L.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Wetzel, B.; Friedrich, K.: Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites. Journal of Materials Science 256 (2004), S. 1072–1081



15. Wetzel, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K.: Epoxy nanocomposites: Fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics* (accepted for publication) (2005)
16. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, M.Q.: Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composite Science and Technology* 63 (2003), S. 2055–2067
17. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.: Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering and Science* 53 (2002), Nr. 2, S. 72–77
18. Sanctuary, R.; Baller, J.; Krüger, J.K.; Schaefer, D.; Bactavatchalou, R.; Wetzel, B.; Possart, W.; Alnot, P.: Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems. *Thermochimica Acta*, In Press, Corrected Proof, available online 10 October 2005 53 (2005), Nr. 2, S. 72–77
19. Krüger, J.K.; Müller, U.; Bactavatchalou, R.; Mainka, J.; Gilow, Ch.; Possart, W.; Tschöpe, A.; Alnot, P.; Rouxel, D.; Sanctuary, R.; Wetzel, B.: The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state. *Journal of Physics IV (Proceedings)*, 129 (2005), S. 45-49

## Studien- und Diplomarbeiten

1. Pintó, B. F.: Mechanical Properties of Epoxy/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  filled Nanocomposites, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2005
2. Fuchs, C.: Mechanische und tribologische Eigenschaften von Nanocomposites aus Epoxidharz und verschiedenen Nanopartikeln, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2004
3. Gonzáles, D. A.: Manufacturing and characterization of titanium dioxide filled epoxy nanocomposites, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2004
4. Gonzáles, E. P.: Mechanical Properties of Epoxy/ $\text{TiO}_2$ -Nanocomposites, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2004
5. Fuchs, C.: Mechanische und tribologische Eigenschaften von Nanocomposites in Abhängigkeit von der Mischzeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Studienarbeit, 2003

# Anhang

## A Multiphasenmodell

### A.1 Geometriebeziehungen

Geometriebeziehungen zwischen kubischem Volumenmodell und Kugelmodell liefern ein Gleichungssystem für die Radien  $b$ ,  $z$ ,  $c$  und  $d$ . Die Radien bestimmen die Volumina der Kugeln und hängen nur vom Durchmesser der äußeren Kugel, dem Radius des Partikels im Zentrum und dem Volumenanteil der Partikel  $V_f$  ab. Der Volumenanteil der Partikel (=9 Kugeln) im Polymer (Würfel  $l^3$ ) ergibt sich aus:

$$V_p = \frac{\frac{4}{3}\pi r_f^3 + 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r_f^3}{l^3} \quad (9.1)$$

Das Volumen der äußeren Kugel und des Würfels sind gleich. Daraus ergibt sich die Kantenlänge des Würfels:

$$l^3 = \frac{4}{3}\pi d^3 \quad \Rightarrow \quad l = \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi \cdot d} \quad (9.2)$$

Durchmesser der äußeren Kugel:

$$d = \sqrt[3]{\frac{9}{V_f}} \cdot r_f^3 \quad (9.3)$$

Dicke der Kugel, welche die Umgebungspartikel repräsentiert:

$$c + b = \frac{1}{2} \sqrt{3} l \quad (9.4)$$

$$2t = \frac{1}{2} c - \frac{1}{2} b \quad (9.5)$$

Außerdem muss das Volumen der Umgebungspartikel dem Volumen der Hohlkugel mit den Radien  $b$  und  $c$  entsprechen:

$$\frac{4}{3}\pi(c^3 - b^3) = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi a^3 \quad \Rightarrow \quad c^3 - b^3 = 8 a^3 \quad (9.6)$$

### A.2 Tabelle Spannungsfunktionen

(folgende Seite)

Phase	Spannungsfunktion	Verschiebungen	Spannungen	Dehnungen
		$u_{r,i} = \frac{d\Phi_i}{dr} \cdot \frac{1}{2G_i}$	$\sigma_{r,i} = \frac{d\Phi_i}{rdr} \quad ; \quad \sigma_{\theta,i} = \sigma_{\varphi,i} = \frac{d^2\Phi_i}{dr^2}$	$\epsilon_{r,i} = \frac{d}{dr}u_{r,i}$ $\epsilon_{\theta,i} = \epsilon_{\varphi,i} = \frac{u_{r,i}}{r}$
Zentraler Partikel (f)	$\Phi_f = \frac{A}{r} + B r^2$	$u_{r,f} = \frac{B}{G_f} \cdot r \quad ; \quad (A = 0)$	$\sigma_{r,f} = \sigma_{\theta,f} = \sigma_{\varphi,f} = 2 \frac{(1 + \nu_f) B}{1 - 2\nu_f}$	$\epsilon_{r,f} = \frac{d}{dr}u_{r,f}$ $\epsilon_{\theta,f} = \epsilon_{\varphi,f} = \frac{u_{r,f}}{r}$
Polymerstege (m)	$\Phi_m = \frac{C}{r} + D_1 r^2$	$u_{r,m} = \left( -\frac{C}{r^2} + 2 D_1 r \right) \frac{1}{2G_m}$	$\sigma_{r,m} = 2 \frac{C}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_m) D_1}{1 - 2\nu_m}$ $\sigma_{\theta,m} = \sigma_{\varphi,m} = -\frac{C}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_m) D_1}{1 - 2\nu_m}$	$\epsilon_{r,m} = \frac{d}{dr}u_{r,m}$ $\epsilon_{\theta,m} = \epsilon_{\varphi,m} = \frac{u_{r,m}}{r}$
Interphase (inter)	$\Phi_{int} = \frac{F_3}{r} + F_4 r^2$	$u_{r,int} = \left( -\frac{F_3}{r^2} + 2 F_4 r \right) \frac{1}{2G_{int}}$	$\sigma_{r,int} = 2 \frac{F_3}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_{int}) F_4}{1 - 2\nu_{int}}$ $\sigma_{\theta,int} = \sigma_{\varphi,int} = -\frac{F_3}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_{int}) F_4}{1 - 2\nu_{int}}$	$\epsilon_{r,int} = \frac{d}{dr}u_{r,int}$ $\epsilon_{\theta,int} = \epsilon_{\varphi,int} = \frac{u_{r,int}}{r}$
Umgebungs-partikel (f2)	$\Phi_{f2} = \frac{F_1}{r} + K r^2$	$u_{r,f2} = \left( -\frac{F_1}{r^2} + 2 K r \right) \frac{1}{2G_f}$	$\sigma_{r,f2} = 2 \frac{F_1}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_f) K}{1 - 2\nu_f}$ $\sigma_{\theta,f2} = \sigma_{\varphi,f2} = -\frac{F_1}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_f) K}{1 - 2\nu_f}$	$\epsilon_{r,f2} = \frac{d}{dr}u_{r,f2}$ $\epsilon_{\theta,f2} = \epsilon_{\varphi,f2} = \frac{u_{r,f2}}{r}$
Restliche Matrix (m2)	$\Phi_{m2} = \frac{H}{r} + J_1 r^2$	$u_{r,m2} = \left( -\frac{H}{r^2} + 2 J_1 r \right) \frac{1}{2G_{m2}}$	$\sigma_{r,m2} = 2 \frac{H}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_{m2}) J_1}{1 - 2\nu_{m2}}$ $\sigma_{\theta,m2} = \sigma_{\varphi,m2} = -\frac{H}{r^3} + 2 \frac{(1 + \nu_{m2}) J_1}{1 - 2\nu_{m2}}$	$\epsilon_{r,m2} = \frac{d}{dr}u_{r,m2}$ $\epsilon_{\theta,m2} = \epsilon_{\varphi,m2} = \frac{u_{r,m2}}{r}$

Tabelle 9.1: Spannungsfunktionen, Verschiebungen, Spannungen und Dehnungen