



1 Einleitung

Verbundwerkstoffe, auch Komposite genannt, sind aufgrund eines breiten Anwendungsspektrums von großem technologischem Interesse. In Kompositen werden unterschiedliche Materialtypen miteinander kombiniert. Solche Kombinationen können zu gewünschten und gegenüber den Ausgangsstoffen verbesserten mechanischen Eigenschaften führen. Komposite sind heutzutage aus unserem täglichen Leben nicht wegzudenken. Dazu zählen Autoreifen, Beton, dentale Komposite (Dafar et al., 2016) und leichte faserverstärkte Komposite in der Raumfahrt (Tang et al., 2017). Die Einzelkomponenten, die als kontinuierliche und disperse Phasen eingesetzt werden, können variieren, aber übliche Materialien für die disperse Phase sind Keramiken und Metalle. Als kontinuierliche Phase werden häufig Polymere eingesetzt. Auch in den in der Natur vorkommenden Kompositen werden Keramiken als harte und Polymere (Proteine) als weiche Phase kombiniert. Zu den natürlichen Kompositen zählen Zähne mit Zahnbein und Zahnschmelz, Knochen, Geweih und Perlmutter. Eine Übersicht über die Eigenschaften von natürlichen Kompositen wird von unterschiedlichen Autoren aufgestellt (Currey, 1999; Fratzl und Weinkammer, 2007; Meyers et al., 2008), weil diese Materialien von großem Interesse für unterschiedliche Forschungsgebiete sind (Mayer, 2017). Was die natürlichen Kompositen so interessant macht, ist die Tatsache, dass in den Kompositen relativ schwache Einzelkomponenten kombiniert werden und die Kombination zu Materialien mit deutlich höheren mechanischen Eigenschaften führt, die gleichzeitig eine relative Flexibilität zeigen. So besteht Perlmutter, das die innere Schicht von vielen Schnecken und Muscheln bildet, aus Chitin als weiche kontinuierliche Phase und Aragonit (eine Form von CaCO_3 , ähnlich zu Calcit) als harte disperse Phase. Die Steifigkeit von Chitin liegt etwa bei 9 MPa (Yamaguchi et al., 2003). Perlmutter hat dagegen eine Steifigkeit von 60-80 GPa, wobei am auffälligsten die hohe Zähigkeit von $J_{IC}=1,5 \text{ kJ/m}^2$ ist (Barthelat und Espinosa, 2007). Solche Steigerungen in den mechanischen Eigenschaften werden auf die hohen Füllgrade der natürlichen Komposite zurückgeführt. Perlmutter besteht zu 95 % aus Aragonit und nur zu 5 % aus Chitin. Die Bio-Komposite weisen außerdem eine hierarchische Struktur auf. Die Partikel bzw. Plättchen in Kompositen haben ein hohes Aspektverhältnis (Verhältnis der Länge zu der Höhe der Partikel) in den einzelnen Hierarchieebenen.

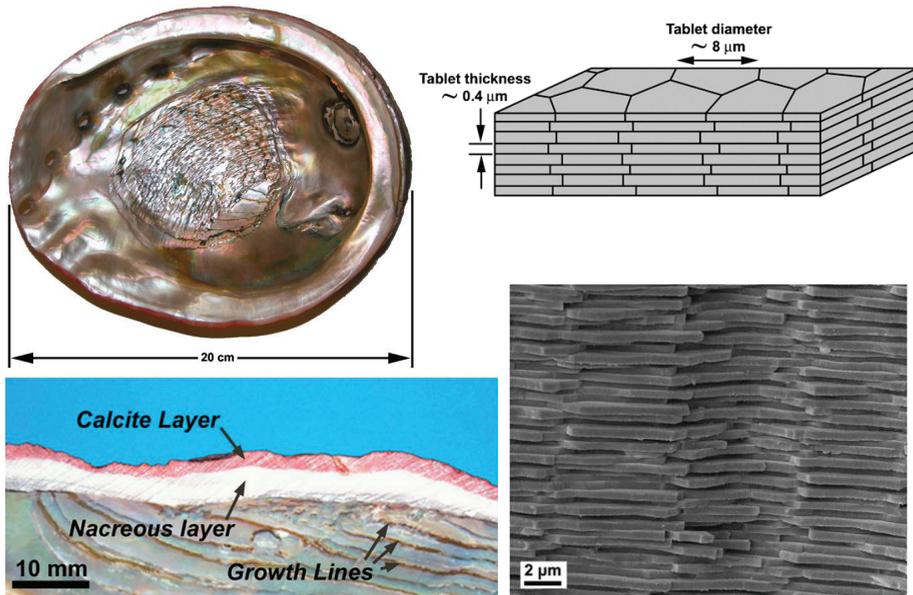


Abbildung 1.1: Ansicht der inneren Perlmutt-Schicht der roten Abalone-Muschel (links oben); Typischer Aufbau von Muscheln mit Perlmutt (links unten); Schematische Darstellung der Anordnung von Plättchen in Perlmutt (rechts oben); REM-Bild der Bruchfläche in Perlmutt (rechts unten) (aus Barthelat et al., 2007).

Die Möglichkeit mit Hilfe von relativ schwachen Ausgangsstoffen eine deutlich stärkere Struktur zu erzeugen, fasziniert Forscher seit Jahren. Es besteht zudem die Frage, was wäre, wenn die schwachen Ausgangsstoffe durch deutlich stärkere ersetzt werden würden. Würden die mechanischen Eigenschaften auch entsprechend verbessert werden? Die Erzeugung derselben Struktur, wie in natürlichen Kompositen, ist nicht trivial, und es müssen viele Fragen beantwortet werden. So bestehen unter anderem Unklarheiten darüber, wie solche hohen Füllgrade wie in Perlmutt realisiert werden können oder wie Plättchen gleichmäßig ausgerichtet werden können.

Mit der Beantwortung von diesen und vielen anderen Fragen beschäftigt sich in Hamburg der Sonderforschungsbereich SFB 986 „Maßgeschneiderte Multiskalige Materialsysteme-M³“. Der SFB ist in drei Projektbereichen aufgeteilt, die ihrerseits aus mehreren Teilprojekten bestehen. Im Projektbereich A werden hierarchisch strukturierte Keramik/Metall-Polymer-Materialsysteme ähnlich den natürlichen Vorbildern entworfen und hergestellt. Dabei soll ausgehend von keramischen Nanoteilchen in der ersten Hierarchieebene, durch die Ummantelung der Teilchen mit einem Polymer, eine Kern-Schale-Struktur aufgebaut werden. Die hergestellten agglomerierten Kern-Schale-Granulate werden für die nächste Hierarchieebene eingesetzt und mit einem weiteren Polymer umgeben. Die auf jeder hierarchischen Ebene erzeugte Kern-Schale-Struktur ist der grundsätzliche Unterschied zu einem Verbundwerkstoff mit einem starren keramischen oder

1. Einleitung

metallischen Netzwerk. Durch einen solchen Aufbau können z.B. Bauteile entwickelt werden, die maßgeschneiderte mechanische, elektrische oder photonische Eigenschaften besitzen und als kratzfeste und zugleich leichte Gehäuse für Smartphones und Laptops eingesetzt werden, wie es in Abbildung 1.2 dargestellt ist (SFB 986).

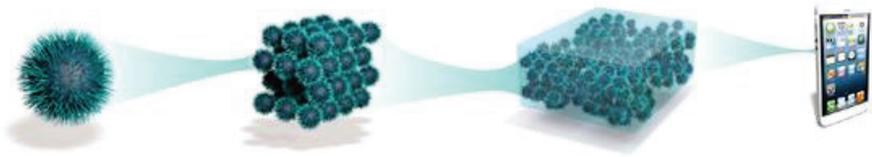


Abbildung 1.2: Konzept des hierarchischen Aufbaus eines Smartphone-Gehäuses (SFB 986). Von links nach rechts: beschichtetes Nanopartikel, Agglomerat der 1. Hierarchieebene, Agglomerate der 2. Hierarchieebene aufgebaut aus den Agglomeraten der 1. Hierarchieebene, Smartphone-Verkleidung aufgebaut aus den Agglomeraten der 2. Hierarchieebene.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojektes A3 des SFB 986 durchgeführt. Das wichtigste Ziel dieser Arbeit war es, Kupfer-Polymer-Komposite mit unterschiedlicher Form bzw. mit unterschiedlichem Aspektverhältnis herzustellen und den Einfluss des Aspektverhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite zu testen. Kupfer wurde ausgewählt, weil es als Metall relativ weich ist und einfacher als andere Metalle verformt werden kann.

Der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften ist von großem Interesse, da es zu den strukturellen Eigenschaften zählt, die natürliche Komposite aufweisen, und unter anderem darauf die verbesserten Eigenschaften zurückgeführt werden. Gao (Gao et al., 2003; Ji und Gao, 2004; Gao, 2006) wendete Konzepte der Bruchmechanik an, um die Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften der natürlichen Komposite zu verstehen. Dabei stellte sich heraus, dass dem Aspektverhältnis eine sehr wichtige Rolle zukommt. Die für die Festigkeit nachteilige Weichheit der Polymerphase kann durch ein erhöhtes Aspektverhältnis ausgeglichen werden. Nach der Theorie von Gao (2006) soll die Festigkeit des Verbundwerkstoffs linear vom Aspektverhältnis und die Steifigkeit sogar quadratisch abhängen. Eine perfekt angeordnete Struktur nach Gao (2006) ist in Abbildung 1.3 gezeigt.

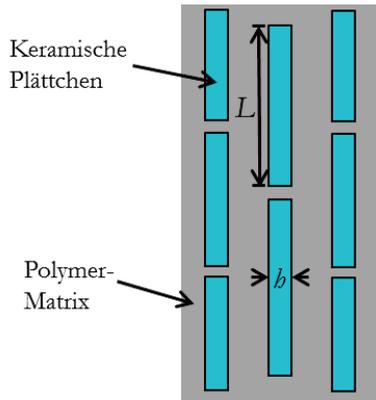


Abbildung 1.3: Perfekt angeordnete keramische Plättchen in einer Polymermatrix (nach Gao, 2006). L ist die Länge und h die Höhe der Plättchen.

Die mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen mit einer harten und einer weichen Phase sind sehr interessant, aber die Nachahmung der natürlichen Komposite gestaltet sich relativ schwierig. Es müssen Einzelpartikel bzw. Granulate der vorherigen Hierarchieebene in der nächsten Ebene gleichmäßig mit Polymer beschichtet werden. Bei dem Aufbau einer Hierarchieebene kann es jedoch sein, dass einzelne Bausteine agglomerieren ohne zwischen einander eine dünne Polymerschicht zu haben. Dies führt dann zu Fehlern in der Struktur, von denen aus sich Risse ausbreiten können, die zum Materialversagen führen. In Perlmutter ist die Schichtdicke des Proteins nur etwa 20 nm groß, was eine noch größere Herausforderung für die Beschichtung darstellt. Eine der Techniken, die dafür geeignet sind, ist die Sprühgranulation. Die Sprühgranulation kann z.B. in einer Wirbelschicht oder in einer Strahlschicht durchgeführt werden.

Die Wirbelschicht- und Strahlschichttechnologien eignen sich sehr gut für das Prozessieren von diversen Partikelgrößen. Die Strahlschichttechnologie stellt eine Sonderform der Wirbelschichttechnologie dar. Ähnlich zu Wirbelschichten können Strahlschichten für die Durchführung von Trocknungs-, Beschichtungs- und Agglomerationsprozessen sowie für chemische Reaktionen eingesetzt werden (Epstein und Grace, 2011; Salman et al., 2007). Eine schematische Darstellung des Fluidisationszustandes und die erzeugten Tröpfchen für die Beschichtung oder Agglomeration in einer Strahlschichtanlage sind in Abbildung 1.4 gezeigt.

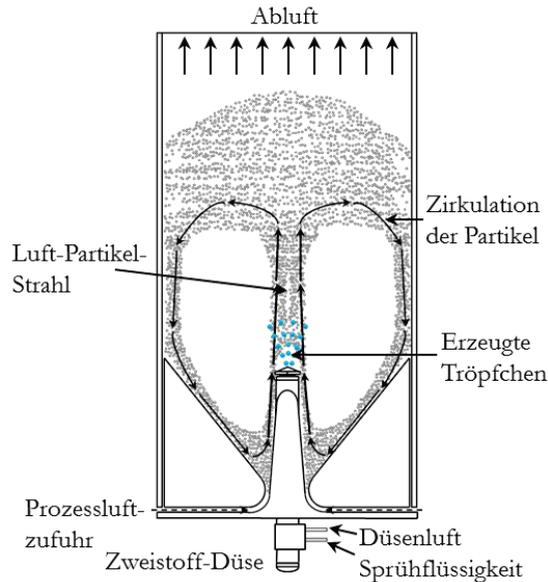


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer Strahlschichtanlage.

Das Anwendungsspektrum der Strahlschichttechnologie ist relativ breit, allerdings wurden sie bisher nur selten für die Herstellung von Verbundwerkstoffen eingesetzt. Die Anwendbarkeit der Strahlschichttechnologie für die Herstellung von hochgefüllten und hierarchischen Kompositen wurde von Wolff et al. (2014) und Brandt et al. (2013a) nachgewiesen. Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung wurde dabei nicht untersucht. Die Untersuchung der Beschichtungsqualität bei den Keramik-Polymer-Kompositen ist relativ schwer. Es ist zwar einfach durch die thermogravimetrische Analyse (TGA) festzustellen, wieviel Polymer ein Komposit enthält, aber es bleibt trotzdem unbekannt, ob das Polymer gleichmäßig um jedes Partikel verteilt ist. Bei den Kompositen mit leitenden Metallen und nicht leitenden Polymeren sieht es ganz anders aus. Wenn Partikel nicht gleichmäßig mit einem Polymer ummantelt sind, bilden sich leitende Pfade im Komposit, und das Komposit, das eigentlich ein Isolator sein soll, wird zum Leiter. Wie schon erwähnt, wurden in dieser Arbeit Kupfer-Polymer-Verbundwerkstoffe hergestellt. Kupfer ist einer der bestleitenden Metalle und wird deswegen sehr häufig in der Elektronikindustrie verwendet. Auch in partikulärer Form leitet Kupfer sehr gut. Als Polymer wurde Polyvinylbutyral (PVB) verwendet, das ein Isolator ist. Deswegen konnten Kupfer-PVB-Komposite auf Leitfähigkeit bzw. auf den spezifischen Widerstand untersucht werden, um die Beschichtungsqualität festzustellen.

Neben der Leitfähigkeit bzw. dem spezifischen Widerstand ist im Falle der guten Beschichtungsqualität die relative Permittivität als weitere elektrische Eigenschaft sehr wichtig. Die

1. Einleitung

Permittivität gibt die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder an und ist ein Produkt aus der relativen Permittivität des Materials ϵ_r und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 . Die hohe relative Permittivität ist sehr wichtig für die Herstellung von leistungsfähigen Kondensatoren, die in der Elektronik sehr gefragt sind.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Verbundwerkstoffen beschränkt sich nicht nur auf die experimentellen Untersuchungen. Vielmehr werden Simulationen der Eigenschaften der Komposite immer wichtiger. Dies geschieht aufgrund der starken Zunahme der Leistungsfähigkeit der modernen Rechner, zudem kann durch die Simulationen experimenteller Aufwand verringert werden, und es können einzelne Wirkmechanismen dadurch besser verstanden werden.

In dieser Arbeit wurden Simulationen der mechanischen Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul und Festigkeit, von Kupfer-PVB-Kompositen mit sphärischen Partikeln mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM) durchgeführt. Für die simulative Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden ähnlich wie in den Experimenten Biegeversuche verwendet. Die Matrix des kontinuierlichen Polymers wurde aber in den Simulationen durch Polymerbrücken repräsentiert. Der Ausschnitt eines Biegebalkens mit Partikeln, Polymerbrücken und oberem Auflager ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

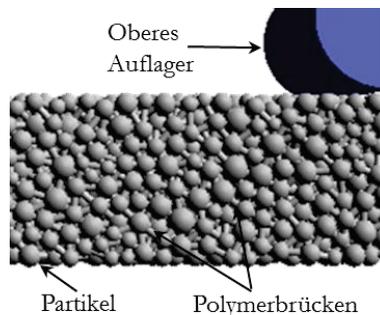


Abbildung 1.5: Ausschnitt eines Biegebalkens zur Durchführung von DEM-Simulationen der Biegeversuche mit MUSEN.

In Kapitel 2 wird ein Überblick über unterschiedliche Komposite und ihre Eigenschaften gegeben. Dabei wird speziell auf die Eigenschaften der Metall-Polymer-Komposite und die elektrischen Eigenschaften eingegangen. Auch ein Überblick über die Herstellmethoden wird gegeben. In Kapitel 3 werden die Grundlagen der Wirbelschicht- und Strahlschichttechnologien, die in dieser Arbeit als Herstellmethode verwendet wurde, und die Vorteile der Technologien für die Herstellung der Komposite erklärt. Das Kapitel 4 beschreibt die in dieser Arbeit genutzten Materialien und Methoden. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der experimentellen



1. Einleitung

Untersuchungen der hergestellten Komposite präsentiert. Im Kapitel 6 werden die Diskrete-Elemente-Methode beschrieben, die Ergebnisse der numerischen Untersuchungen der durch DEM abgebildeten Kupfer-Polymer-Komposite dargestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.



2 Verbundwerkstoffe, ihre Eigenschaften und Herstellungsmethoden

2.1 Einzelkomponenten der Verbundwerkstoffe

2.1.1 Keramiken

Keramiken sind das am häufigsten vorkommende Material auf der Erde. Steine, Sand und Tonminerale sind typische Beispiele der natürlich vorkommenden Keramiken. Als Keramiken werden alle nichtmetallischen, anorganischen Werkstoffe bezeichnet (Hornbogen et al., 2017). Physikalisch werden Keramiken von Metallen durch die Art der chemischen Bindung abgegrenzt. Keramiken besitzen keine metallische Bindung, sondern gewöhnlich Bindungsarten, die zu einer vollen äußeren Elektronenschale führen (Rösler et al., 2012). Keramiken können nur aus einer einzigen Atomsorte bestehen, wie beispielsweise Kohlenstoff oder aber Verbindungen von verschiedenen Elementen sein. Von technischer Bedeutung sind vor allem Silikatkeramiken, Oxidkeramiken, Verbindungen von metallischen Elementen mit Sauerstoff, sowie Nichtoxidkeramiken.

Keramiken zeigen viele Vorteile gegenüber anderen Materialien. So zeichnen sie sich besonders bei Druckbelastungen durch große elastische Steifigkeiten und hohe Festigkeiten aus. Außerdem sind sie chemisch beständig, und in kristalliner Form zeigen sie auch eine hohe Temperaturbeständigkeit. Keramiken können außer im kristallinen auch im amorphen Zustand vorliegen. Sie weisen dabei keinen Schmelzpunkt auf und erweichen bei Zunahme der Temperatur. Die Erweichungstemperatur liegt dabei deutlich unter den Schmelztemperaturen kristalliner Keramiken. Z.B. kann Fensterglas bei Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius verformt werden. Neben den Vorteilen haben Keramiken allerdings auch einen sehr wichtigen Nachteil: Sie sind spröde, was nicht nur im Einsatz, sondern auch bei der Herstellung von Bauteilen problematisch ist. Keramiken versagen meist durch Sprödbruch, sodass ihre Festigkeit durch Risse im Material bestimmt wird (Rösler et al., 2012).

Keramische Werkstoffe werden fast ausschließlich aus Pulvern hergestellt, da sie einen hohen Schmelzpunkt besitzen. Das Pulver wird zum sogenannten Grünkörper, dem ungesinterten, leicht verformbaren Körper, geformt. Dies kann im trockenen Zustand beispielsweise durch Kaltpressen erfolgen. Alternativ kann Keramikpulver zur Formgebung mit einem Verflüssigungs- oder Plastifizierungsmittel vermischt werden. Beim Spritzgießen wird das Keramikpulver mit einem Polymerbinder versehen und verarbeitet. Die Grünkörper werden anschließend bei hohen

2. Verbundwerkstoffe, ihre Eigenschaften und Herstellungsmethoden

Temperaturen verdichtet, wobei sich die Pulverpartikel chemisch verbinden. Gängige Verfahren sind Sintern, Heißpressen und heißisostatisches Pressen (Salmang und Scholze, 2007). Klassisches Sintern erfolgt ohne externe Krafteinwirkung. Die treibende Kraft für das Sintern ist das Bestreben eines Systems, den Zustand geringster Freier Enthalpie einzunehmen. Pulver besitzen eine große Oberfläche und damit auch eine hohe Oberflächenenergie. Beim Sintern verringern sich die Oberflächenenergien durch Kornwachstum. Die hohen Temperaturen werden zur Ermöglichung des Materialtransportes, durch z.B. Diffusion benötigt. Die treibenden Kräfte können z.B. durch einen äußeren Druck oder innere Spannungen in den Körnern verstärkt werden. Keramiken haben ein breites Anwendungsspektrum. Hochtemperaturbeständige Keramiken sind die Voraussetzung für den Betrieb von Aggregaten der Schmelzmetallurgie, von Wärmekraftwerken, Anlagen der Zementherstellung und der chemischen Industrie. Hochleistungskeramiken mit definierten mechanischen, thermischen, chemischen, elektronischen und biologischen Eigenschaften werden in der Energie-, Elektro-, Medizin-, Verkehrs-, Fertigungstechnik und dem Maschinenbau eingesetzt (Salmang und Scholze, 2007).

Die Anwendbarkeit der Keramiken ist oft durch ihre Sprödigkeit und die Streuung der mechanischen Eigenschaften begrenzt. Ein Vergleich der Eigenschaften von Keramiken mit Metallen und Polymeren ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Vergleich der typischen Eigenschaften von Keramiken, Metallen und Polymeren (nach Pampuch, 2014).

Eigenschaften	Metalle	Polymerere	Keramiken
Zugfestigkeit [MPa]	100-1.500	1-100	100-900
Druckfestigkeit [MPa]	100-1.500		1.000-5.000
Bruchzähigkeit [MPa·m ^{1/2}]	10-30	2-8	1-10
Bruchdehnung [%]	4-40	2 (1.000 Elastomere)	1
Dichte [g/cm ³]	2-20	1-2,5	1-14
Thermische Leitfähigkeit [W/(m·s)]	50-350	Niedrig	2-100 (Graphit und Nanoröhrchen 600-3.000)
Thermische Ausdehnung [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	7-19	100	2-11
Max. Anwendungstemperatur [°C]	900	250	1.400-1.720
Elektrische Leitfähigkeit	Hoch	Niedrig	Niedrig

Neben den Keramiken können in Verbundwerkstoffen als disperse Partikel auch Metalle verwendet werden.

2.1.2 Metalle

Bei der Betrachtung des Periodensystems der Elemente zeigt sich, dass die meisten Elemente zu den Metallen gehören. Metalle bilden die wichtigste Gruppe der Strukturwerkstoffe, weil sie vor allem gute mechanische Eigenschaften besitzen. Allerdings kommen Metalle als natürliche Materialien selten vor, da sie eine Neigung zur Oxidation haben. Viele Atomsorten können in Metallen im festen Zustand gelöst werden und ermöglichen dadurch die Bildung einer metallischen Legierung. Durch Legieren können manche Eigenschaften von Metallen oft um viele Größenordnungen geändert werden. Die größte technische Bedeutung kommt den Legierungen auf der Basis von Eisen (Stähle und Gusseisen), Aluminium, Kupfer (Bronzen und Messing), Nickel, Titan und Magnesium zu (Rösler et al., 2012; Hornbogen und Warlimont, 2016; Hornbogen et al., 2017).

Metalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie relativ wenige Elektronen auf der äußeren Schale besitzen. Durch Abgabe ihrer wenigen Elektronen von der Außenschale können sie eine volle Elektronenschalenkonfiguration erreichen. Die Ionisierungsenergie von Metallen ist deshalb normalerweise niedrig. In Metallen werden die Außenelektronen zwischen einzelnen Atomen geteilt. Die Atome geben ihre Valenzelektronen an ein gemeinsames Elektronengas ab, so dass sich positive Atomrümpfe innerhalb des Elektronengases befinden. Im Elektronengas können sich Elektronen unabhängig von den Rümpfen bewegen (Rösler et al., 2012). Dadurch haben Metalle folgende Eigenschaften:

- Reflektionsfähigkeit des Lichts,
- hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit,
- Neigung, in dichteste Kugelpackungen zu kristallisieren,
- gute plastische Verformbarkeit unter mechanischer Beanspruchung, auch bei tiefer Temperatur,
- in einigen Fällen Ferromagnetismus oder Supraleitung.

Wegen der guten plastischen Verformbarkeit sind Metalle die einzige Werkstoffgruppe, die zwischen 0 K und der Schmelztemperatur plastisch und bruchzäh sein kann. Die Keramiken verhalten sich dagegen nur dicht unterhalb der Schmelztemperatur geringfügig plastisch (Hornbogen et al., 2017).