

## 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 Ermüdungsrissoausbreitung 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.