

Pulvergefüllte Gradientenwerkstoffe durch Zentrifugation

- Verifikation eines Konzepts mit duromerer und thermoplastischer Polymermatrix -

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lars Peters

aus Lüchow

genehmigt von der

Fakultät für

Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Januar 2004

Erster Berichtstatter: Prof. Dr.-Ing. G. Ziegmann

Zweiter Berichtstatter: Prof. Dr.-Ing. L. Frommann

Dritter Berichtstatter: Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	4
3. Stand der Technik.....	6
4. Strategische Lösungsfindung	13
5. Theoretische Grundlagen	17
5.1. Gradientenwerkstoffe	17
5.2. Sedimentation.....	24
5.3. Zentrifugation.....	31
5.4. Berechnung des freien Abstandes zwischen Partikeln einer gefüllten Probe	35
5.5. Rheologisches Verhalten von Matrixsystemen	39
5.5.1. Strukturviskoses Verhalten	44
5.5.2. Thixotropie	45
5.6. Magnetisches Feld.....	47
5.7. Optische Methoden zur Strukturaufklärung.....	51
6. Werkstoffauswahl.....	53
6.1. Polymermatrix.....	53
6.2. Pulver	58
7. Konstruktion der Zentrifuge.....	66
7.1. Teilfunktion Motorsteuerung	67
7.2. Teilfunktion Kraftfeld erzeugen.....	68
7.3. Teilfunktion Heizen.....	68
7.4. Teilfunktion Magnetisierung.....	69
7.5. Teilfunktion Energie-/Datenübertragung	71
7.6. Teilfunktion Probenaufnahme.....	72
7.7. Inbetriebnahme.....	80
7.7.1. Zentrifugation.....	81
7.7.2. Heizen.....	81
8. Verifikation des Konzepts mit duroplastischer Polymermatrix	82
8.1. Vorgehensweise zur Einstellung der benötigten Viskosität der Matrix.....	82
8.2. Systematische Ermittlung der Gradierung mittels der Zentrifugation	84
9. Gradienteneinstellung.....	85
9.1. Nachweis der Gradierung mittels magnetischer Charakterisierung.....	85
9.2. Nachweis der Gradierung mittels optischer Methoden	99

9.2.1.	Vorbereitung der Proben	99
9.2.2.	Abschnitte markieren	99
9.2.3.	Charakterisierung durch optische Auswertung	100
9.3.	Nachweis der Gradierung mittels Thermogravimetrie.....	111
10.	Viskositätsuntersuchungen der duroplastischen Matrix in Abhängigkeit.....	116
10.1.	vom Thixotropiemittelanteil.....	117
10.2.	vom Füllgehalt.....	118
10.3.	von der Kornform/Korngröße/Kornbandbreite	120
11.	Verhalten gefüllter Thermoplaste in der Zentrifuge	123
11.1.	Aufschmelzprozess.....	123
11.2.	Partikel in der Schmelze.....	124
11.3.	Erstarren	126
12.	Zusammenfassende Wertung	127
13.	Ausblick auf weitere Forschungsvorhaben	131
14.	Verwendete Formelzeichen.....	132
15.	Literaturverzeichnis.....	134
16.	Abbildungsverzeichnis	148
17.	Tabellenverzeichnis.....	152
18.	Anhang	153

1. Zusammenfassung

Gradientenwerkstoffe sind im Allgemeinen definiert als Mehrphasensysteme, die ortsabhängige physikalische, chemische oder mechanische Eigenschaften aufweisen.

Grundsätzlich existieren verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von Gradientenwerkstoffen, sei es beispielsweise über Schichtfolgen von verschiedenen Materialpaarungen, seien es verschiedene Pulverfraktionen oder Kombinationen verschiedener Pulverarten, um einen gleitenden Übergang von Eigenschaften innerhalb des Bauteiles durch Veränderung der örtlichen Volumenfüllgehalte zu erhalten.

Diese Arbeit stützt sich auf die systematische Erforschung von Fertigungskonzepten zur Erzeugung eines ortsabhängigen Gradienten in einem Bauteil durch eine definierte Verteilung von Partikeln - mit gezielt einstellbaren Eigenschaften - in einer Polymermatrix. Der Schwerpunkt liegt dabei in der Entwicklung einer Technologie, die die Nutzung der Sedimentations-/Trennerscheinungen mittels Zentrifugation für die Erzeugung des Gradienten zum Ziel hat. Natürlich ist das Zentrifugationsverfahren seit vielen Jahren bekannt und wird großtechnisch in vielerlei Bereichen angewandt. Diese Arbeit betrachtet jedoch die Konstruktion und die Umsetzung des Aufbaus einer Zentrifuge mit besonderen Anforderungen, welche über den Stand der Technik weit hinausgeht.

- Die Probenaufnahme muss für den Einsatz von Thermoplasten bis 250°C beheizbar sein.
- Beim Einsatz von magnetischen Füllstoffen sollten die Proben während der Erzeugung des Gradienten noch zusätzlich magnetisiert werden; aus diesem Grund werden in die Zentrifuge zusätzlich Magnetspulen integriert.

Der Lösungsansatz konzentriert sich in der ersten Stufe vorwiegend auf die Erzeugung eines Gradienten in duromerem Epoxidharz mit niedriger Viskosität. Zur Einstellung der Sedimentationsgeschwindigkeit kommt ein Thixotropiemittel zum Einsatz, das ein sofortiges Durchsacken der Füllstoffe während der Zentrifugation verhindert und die eingebrachten Partikel während der Aushärtung in der Ruhephase in Schwebe hält. Die Sedimentation hängt entscheidend von der Partikeldriftgeschwindigkeit ab, daher erfolgen rechnerische Abschätzungen der Driftgeschwindigkeiten innerhalb der Matrix, welche anschließend den ausgewerteten Ergebnissen gegenübergestellt werden.

Die Charakterisierung der durch verschiedene Einflussgrößen gewonnenen Gradienten geschieht mittels:

- Hallsonde zur Erfassung der magnetischen Eigenschaften bei geeigneten Füllstoffen nach vorher erfolgter Aufmagnetisierung,
- optischer Auswertung bei nichtmagnetischen Materialien.

Zudem werden für einzelne Proben thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Weiterhin werden Viskositätsmessungen der pulvergefüllten duroplastischen Matrices vorgenommen, welche aufzeigen, dass die Viskosität sehr stark durch die Art der jeweils eingesetzten Pulver beeinflusst wird und somit auch eine andere Gradierung nach der Zentrifugation zur Folge hat.

Darüber hinaus findet eine Übertragung auf die Herstellung von Gradientenwerkstoffen mit thermoplastischer Matrix statt. Diese orientierenden Versuche bestätigen, dass eine homogene Aufschmelzung der thermoplastischen PE-Matrix möglich ist, die Partikelverteilung entspricht allerdings noch nicht den Vorstellungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die ersten grundlegenden Untersuchungen die Wirksamkeit der Zentrifugation für die gezielte Einstellung eines Gradientensystems durch Variation der wichtigsten Parameter wie Zentrifugationsgeschwindigkeit und –dauer, sowie der Partikelform und –dichte, belegen.

Abstract:

Gradient-materials are normally defined as multi-phase-systems, which show location-dependant physical, chemical or mechanical properties. Basically there are different production methods for gradients to reach a sliding transition of properties. This can be reached e.g. by shift sequences of different material combinates, by different powder-fractions or a combination of different kinds of powder. This thesis describes on the systematic research of production methods for location-dependant gradients in a construction unit by defined allocation of particles – with selective properties – in a polymer matrix. It focuses on the development of a technology which applies sedimentation/separation techniques by centrifugation. Centrifugation is well known for several years now and has been used in different large scale commercial applications. This research however concentrates on construction and implementation of a system with special requirements far above from those which are already existing. The specimen grip must be heat able up to 250°C for thermoplastics. When using magnetic fillers the specimens are to be additionally magnetized

during gradient production. This is why additional magnetic coils are integrated in the centrifuge. The first research step is primarily concentrated on gradient production in duromer epoxy resin with a low viscosity. To adjust the sedimentation velocity a thixotropic solution is applied which on the one hand prevents the fillers from sagging and on the other hand levitates the introduced particles during curing. The sedimentation velocity is inherently dependent upon the particle drift speed. This is why the drift speed within the matrix is estimated by calculation and then set in contrast to the measured values. The characterisation is measured by hall-effect probe to detect the magnetic properties of appropriately magnetized fillers and optical analysis for non magnetic materials. Furthermore thermo gravimetric analysis is performed on several samples and viscosity measurements are carried out on the powder filled thermosetting matrices, which show that the viscosity is strongly dependant on the type of implemented powder und thus results in a different gradient after centrifugation. Beyond that, a transfer to the production process of gradient materials with thermosetting matrixes takes place. These trials affirm that a homogeneous melting of the thermosetting PP-matrix is possible, the particle dispensation however does not fulfil the set requirements. This research confirms the effectiveness of centrifugation for a specific calibration of a gradient system by variation of the vital parameters such as centrifugal velocity and duration, as well as particle form and density.

12. Zusammenfassende Wertung

Aus den Viskositätsmessungen wurde die exponentielle Abhängigkeit von Thixotropiemittelanteil und Viskosität erhalten. Diese ist in Abb. 85 dargestellt.

In der Grafik ist zum einen die Abhängigkeit der Viskosität gegenüber dem Thixotropiemittelanteil dargestellt, je höher der Thixotropiemittelanteil ist, desto höher wird die Viskosität des Systems. Auf der zweiten Ordinate sind die Pulverkenngrößen (wie Dichte, Partikelform, Partikelgröße) dargestellt, welche die Viskosität des Systems auch beeinflussen. Anhand der durchgeführten Messungen können tendenziell zwei Kurven abgebildet werden, welche ein Verarbeitungsfenster für die Herstellung der gewünschten gradierten Werkstoffe aufzeigen.

Die beiden ermittelten Kurven grenzen den Bereich der gradierten Materialien zu dem Bereich der homogen verteilten Probe oberhalb und zur vollständig sedimentierten Probe unterhalb ab. Der Bereich zwischen den Kurven ist charakterisiert durch den fließenden Übergang von einer homogenen Verteilung der Partikel innerhalb der polymeren Matrix zu einer vollständigen Sedimentation. Für eine unbestimmte und nicht näher definierte Partikelsorte ist die Reproduzierbarkeit bezüglich der Herstellung gradierten Materialien nicht im gesamten durch die Kurven eingegrenzten Bereich möglich, sondern nur in einem jeweils geeigneten Viskositätsbereich. Dieser ist in der Abbildung, auf der linken Ordinate eingetragen und grenzt den Verarbeitungsbereich nach oben und unten ab. Da die Viskosität des Matrixsystems durch den eingebrachten Anteil an Thixotropiemittel eingestellt wird, werden durch die Kurven und die benötigte Viskosität die Bereiche des zulässigen Thixotropiemittelanteiles bestimmt und umgekehrt. Der Thixotropiemittelanteil definiert die Ausdehnung des Verarbeitungsfensters nach links und rechts. Für die Pulver, die in dieser Arbeit benutzt wurden, liegen die Grenzen etwa bei 2% und 2,4% Thixotropiemittelanteil, daher ist dieses Fenster in der Abbildung skizziert. Da die Viskosität und somit auch der benötigte Thixotropiemittelanteil sehr stark von den jeweils eingesetzten Pulvern abhängig ist (Kornform, Korngrößenverteilung, Dichte, Füllgehalt), müssen diese Parameter natürlich berücksichtigt werden, angedeutet durch die zweite Ordinate. Somit muss die Viskosität mit dem Thixotropiemittelanteil und den Pulverkenngrößen in Relation gesetzt werden, um einen gleichmäßig verteilten gradierten Werkstoff herzustellen. Daher ist es nach dem aktuellen Stand der Versuche unabdingbar, vor der Zentrifugation zur Herstellung von Gradienten, Viskositätsuntersuchungen durchzuführen, in welchen der jeweilig benötigte Thixotropiemittelanteil auf die jeweils eingesetzten Pulver abgestimmt wird.

Beispielsweise verschieben sich die Grenzen des Verarbeitungsfensters nach links, wenn kleinere Partikel eingebracht werden und nach rechts bei größeren Partikeln, somit kann sowohl die Lage als auch die Ausdehnung des Verarbeitungsfensters variieren.

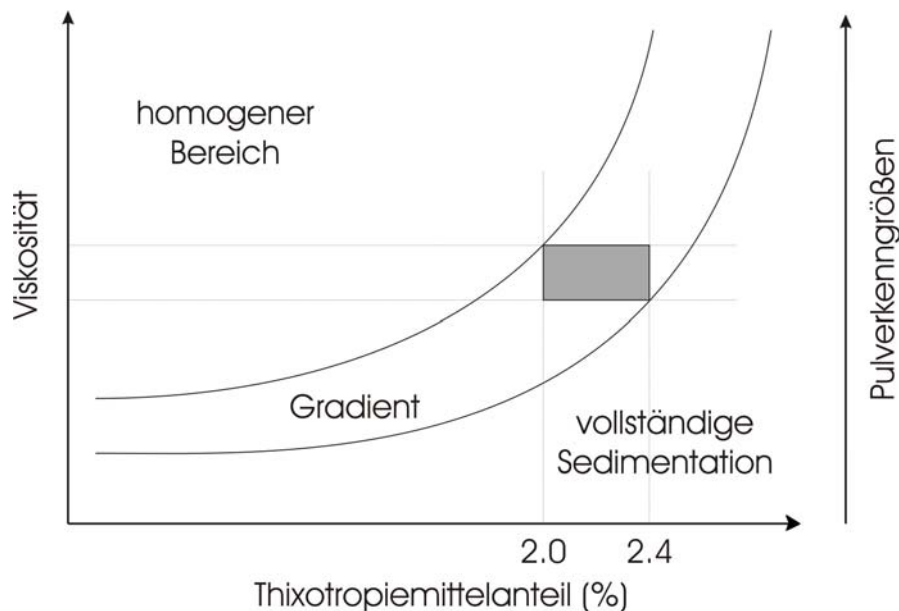


Abb. 85: Verarbeitungsfenster in Bezug auf den Thixotropiemittelanteil und die Viskosität

In der vorliegenden Arbeit wurde bereits erwähnt, dass die Gradientenbildung stark abhängig von den Zentrifugationsparametern, der Zentrifugationsdauer und der Umdrehungsgeschwindigkeit, ist. Für konkrete Wertebereiche dieser Parameter wurde für die verwendeten Pulver nachgewiesen, dass eine Gradierung des Materials stattfindet, dargestellt durch den grauen Bereich in Abb. 85. Bei zu geringen Zentrifugationsdauern bzw. Umdrehungsgeschwindigkeiten stellt sich keine Gradierung ein. Bei kürzeren Zentrifugationszeiten reicht die Zeit nicht aus, die Partikel genügend stark zu beschleunigen und somit zu bewegen, so dass der homogene Zustand unverändert bleibt. Niedrige Umdrehungsgeschwindigkeiten führen zu geringen Beschleunigungskräften, welche nicht mehr ausreichen, um eine Bewegung der Partikel innerhalb der Matrix in Gang zu setzen. Werden die Parameter jeweils höher als die des Verarbeitungsfensters gewählt, wird die Probe vollständig sedimentieren. Durch die großen Kräfte erreichen die Partikel hohe Geschwindigkeiten und sedimentieren innerhalb kurzer Zeit.

Bei einer Viskositätserrhöhung des gesamten Systems, verschiebt sich der Verarbeitungsbereich zu höheren Werten von Zentrifugationszeit und Umdrehungsgeschwindigkeit. Wenn

man die Viskosität absenkt, so wird das Verarbeitungsfenster in die entgegengesetzte Richtung verschoben.

Alle in dieser Arbeit bedachten Parameter wurden in den beiden Verarbeitungsfenstern, Abb. 85 und 86, in Relation gestellt und die Wirkungsweisen der Parameter aufeinander aufgezeigt.

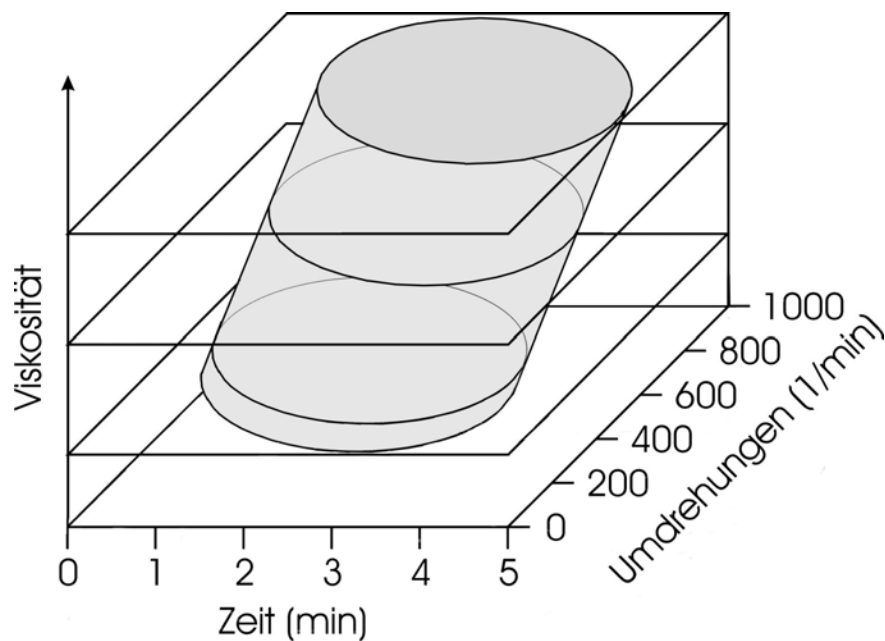


Abb. 86: Verarbeitungsfenster in Abhängigkeit der Zentrifugationsparameter

In der Abbildung 86 wurde versucht den Zusammenhang zwischen der Viskosität, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Umdrehungsdauer dreidimensional darzustellen. Der ausschlaggebende Faktor der Gradientenbildung über die Zentrifugation ist die Viskosität. Je höher diese ist, desto höher ist die Zentrifugationsdauer bzw. -geschwindigkeit anzusetzen, um die gewünschte Gradierung innerhalb der Matrix zu erreichen. Da die Partikel in diesem Fall einen höheren Strömungswiderstand gegenüber der Matrix aufweisen. Wenn die Matrix niedrigviskos ist müssen auch die Zentrifugalparameter angepasst werden, da es ansonsten sofort zu einer Sedimentation des eingefüllten Materiales kommen würde.

Je höher die Zentrifugationsgeschwindigkeit gewählt wird, umso stärker sind die Zentrifugalkräfte, welche auf die Partikel wirken, was eine höhere Partikeldriftgeschwindigkeit und somit eine größere zurückgelegte Strecke über die Zeit zur Folge hat.

Andererseits kann die zurückgelegte Strecke innerhalb der Matrix auch über die Zentrifugaldauer eingestellt werden, da die einzelnen Partikel sich bei jeder Umdrehungsgeschwindigkeit um eine definierte Strecke bewegen und somit der zurückgelegte Weg zeitabhängig ist.

Im Idealfall sind allerdings alle Parameter aufeinander abgestimmt, um ein möglichst reproduzierbares Ergebnis zu erreichen. Der Idealfall liegt auf einer Linie, welche in der Mitte des Zylinderquerschnitts liegt.

13. Ausblick auf weitere Forschungsvorhaben

Da diese Arbeit primär die Konstruktion und den Aufbau der beschriebenen Zentrifuge, sowie erste Ansätze für den Einsatz derselben zur Herstellung gradierter Bauteile, basierend auf einer polymeren Matrix mit eingebrachten Füllstoffen, beinhaltet, konnten viele Fragen noch nicht ausreichend geklärt, bzw. Ergebnisse nicht verifiziert werden.

Neben den in der Arbeit herausgefundenen Ergebnissen, welche für die Herstellung gradierter Werkstoffe mittels Zentrifugation eine Basis darstellen, werden auch viele neue Fragen aufgeworfen, welche interessant für weiterführende Untersuchungen in diesem Bereich sind.

Insbesondere die folgenden Fragestellungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da in dieser grundlegenden Arbeit zunächst nur tendenzielle Aussagen getroffen werden konnten.

Inwieweit sich die Eigenschaften der Gradienten in Abhängigkeit und insbesondere der Kombination der verschiedenen Parameter, wie z.B.

- Zentrifugationsgeschwindigkeit
- Zentrifugationsdauer
- Einfluss der Korngröße. Einsatz bimodaler oder trimodaler Pulvermischungen
- Einfluss der Korngrößenverteilung
- Einsatz anderer Harze als Matrix

ändern, sowie weiterführende Untersuchungen mit Thermoplasten ist in nachfolgenden Forschungsarbeiten zu verifizieren.

Dabei ist insbesondere auf die Verknüpfung und somit auf die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter zu achten, da jede Parameteränderung bzw. Änderung der Korneigenschaften sich sofort auf den kompletten Aufbau der gewünschten Gradierung auswirkt.

Zum einen sollten weiterhin Untersuchungen mit magnetischen Füllstoffen, zum anderen aber auch mit unmagnetischen metallischen und nichtmetallischen Materialien durchgeführt werden. Dieses ist sinnvoll, da somit zum einen die unterschiedlichen Eigenschaften der Pulver zur Ausbildung eines Gradienten untersucht werden können. Dabei sind insbesondere Parameter wie Korngrößenverteilung sowie Kornform und natürlich die unterschiedlichen Dichten von Bedeutung. Die verfügbaren magnetischen Pulver sind im Allgemeinen im Gasverdüngungsprozess hergestellt und weisen somit die gleiche Kornform auf. Interessant ist eine weiterführende Untersuchung, inwieweit sich Pulver mit anderen Kornformen in der Matrix während der Zentrifugation verhalten.