

Kapitel 6 Synthese und Charakterisierung eines CNT/SiO₂ Volumenverbundes

Für die Herstellung eines Volumenverbundes von CNTs wurde erstmals das von Tarasevich [TAR85] entwickelte Sonogelverfahren eingesetzt. Es kam für die Herstellung einer SiO_x-Matrix zur Anwendung, da sich hiermit die Ultraschallbehandlung gleichzeitig zur Gelierung der Matrix und zur Dispergierung von CNTs in der sich verfestigenden Matrix nutzen lässt.

6.1 Syntheseentwicklung: CNTs in SiO₂-Matrix

6.1.1 Das Verbundgel

Es wurde untersucht, unter welchen Bedingungen das Sonogelverfahren unter Verwendung von TEOS als Vorstufe für einen CNT/SiO₂ Verbund einsetzbar ist. Hierbei vollzieht sich die Solbildung und Gelierung unter ständiger Ultraschallbehandlung der Reaktanten TEOS und H₂O ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels (vergleiche hierzu Abschnitt 4.1.3). Um den optimalen pH-Wert für diese Reaktion zu ermitteln, wurde dieses Verfahren je für einen pH-Wert von 2, 6 und 10 des beteiligten Wassers durchgeführt. Das molare Verhältnis $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ betrug in allen Versuchen $r_n = 6$. Dies entspricht bei $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ und $M_{\text{TEOS}} = 208 \text{ g/mol}$ einem Masseverhältnis $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{TEOS}}$ von $r_m = 0,5$.

Der pH-Wert des Wassers wurde mit einem pH-Meter (Piccolo Plus, HANNA Instruments) kontrolliert und durch Zutropfen $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ HCl bzw. NaOH auf pH2, pH6 und pH10 eingestellt. Die Mischung des Wassers mit TEOS und CNTs erfolgte in einem Glaskolben unter 2minütiger Behandlung in einem Ultraschallhomogenisator (SonoPlus mit Kegelspitze KE76, Bandelin) bei 40 % Leistung. Daraufhin wurden die Mischungen für 24 h in einem Wasserbad mit Ultraschallbehandlung (Sonorex RK 100H, Bandelin) gelagert. Die Reaktionsbedingungen und die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für alle hergestellten Verbundproben beträgt das Masseverhältnis von $m_{\text{TEOS}}/m_{\text{CNT}} = 40$. Für die vollständige Umsetzung des TEOS in SiO₂ ergibt sich daraus ein Masseanteil von CNT-Rohmaterial in der SiO₂-Matrix von 7,7 %.

Wird die Reinheit des CNT-Rohmaterials nach Redlich [RED97] auf 30 % geschätzt, enthalten die Volumenverbunde einen CNT-Masseanteil von etwa 3,3 %.

Tabelle 6.1: Bestimmung des Einflusses des pH-Wertes auf die Gelbildung im Ultraschallbad

Probe	Molverhältnis H ₂ O:TEOS	Masseverhältnis TEOS:H ₂ O:CNT	pH	Gelbildung
TC1p2	6	40:20:1	2	festes Gel
TC1p6	6	40:20:1	6	grauer Niederschlag
TC1p10	6	40:20:1	10	grauer Niederschlag

Im Ergebnis dieses Experimentes konnte nur bei pH 2 eine Verfestigung, also Gelbildung festgestellt werden. Der Gelkörper war visuell durchgehend von schwarzer Farbe, was auf eine gute Verteilung der enthaltenen Nanoröhrchen hinweist. Die Proben TC1p6 und TC1p10 hatten sich nach 24-stündiger Ultraschallbehandlung nicht verfestigt. Dies ist auch in Bild 6.1 zu sehen, das die einzelnen Proben nach der Ultraschallbehandlung zeigt.

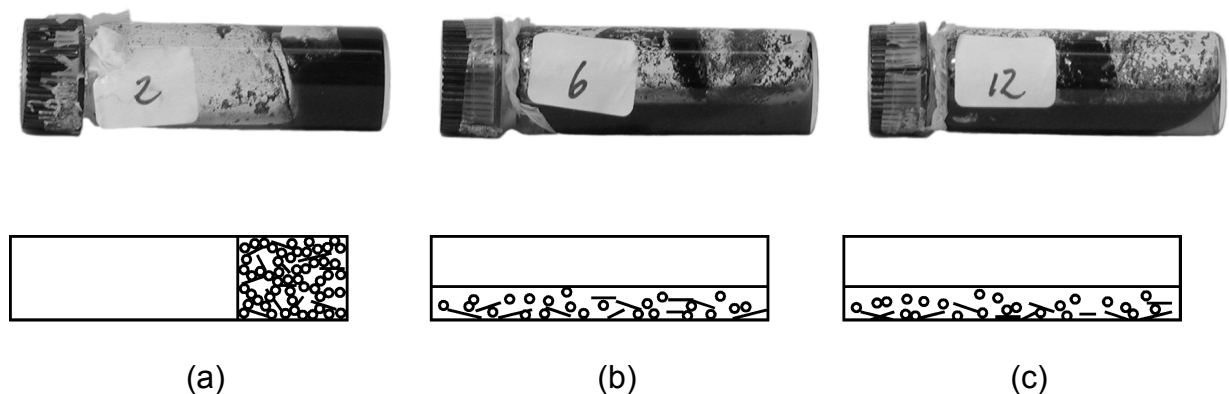


Bild 6.1: Proben TC1p2 (a), TC1p6 (b) und TC1p10 (c) nach 24-stündiger Ultraschallbehandlung sowie die schematische Darstellung. Die Behandlung war an den stehenden Probengläsern durchgeführt worden; die liegenden Gläser verdeutlichen die Bildung des festen Gels bei pH2 und die nicht gelierten Proben bei pH6 und pH12.

Nach der Ultraschallbehandlung erfolgte eine 96-stündige Alterung der gelierten Probe TC1p2 in $5 \cdot 10^{-2}$ M NaOH. Der große OH⁻-Überschuß führt hier zu einer beschleunigten Kondensationsreaktion und Vernetzung des Gels [ILE79]. Das Gel wurde dann bei Raumtemperatur an Luft für 48 h getrocknet. Nach Trocknung und

Alterung ist das Gel stark gerissen und in kleine Stücke von 1 bis 2 mm Durchmesser gebrochen. Da dieses Verbundgelgranulat nicht preßbar ist, wurde es in einem Mörser zu einem Pulver verarbeitet. Dieses wurde dann bei 120 °C zur Trocknung unter Grobvakuum entgast.

6.1.2 Der Grünkörper

Für die Herstellung des Grünkörpers wurden Preßversuche an einer Uniaxialpresse (Sack & Kiesselbach, Düsseldorf-Rath) durchgeführt. Hierzu wurde ein zweiteiliges Preßwerkzeug angefertigt, welches die Herstellung eines Preßlings mit einer Grundfläche von 16 x 51 mm² erlaubt. In Tabelle 6.2 sind die Preßversuche, die bei verschiedenen Maximaldrücken und Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, zusammengefaßt.

Tabelle 6.2: Preßversuche zur Grünkörperherstellung

Maximaldruck [MPa]	Belastungsgeschwindigkeit [MPa/min]	Rißbildung im Grünkörper
1000	2000	stark
1000	200	stark
500	2000	stark
500	200	gering
500	50	gering

Während des Pressens mußte darauf geachtet werden, daß der Preßdruck sehr langsam aufgebracht wird, um eine homogene Druckverteilung im gesamten Preßling zu erreichen und somit die Bildung von Rissen in den Proben zu verhindern. Für die Herstellung einer Probe wurden 2,5 g des gemahlene CNT/SiO_x-Gelpulvers aus 6.1.1 verpreßt.

Ein zufriedenstellender Preßvorgang konnte für eine Belastungsgeschwindigkeit von 200 MPa/min bzw. 50 MPa/min und einem Maximaldruck von 500 MPa ermittelt werden. Die Entnahme der Grünkörper aus der Preßform blieb während aller Versuche problematisch, da sie in der Preßform eingespannt sind und leicht brechen. Die besten Ergebnisse konnten durch Verminderung der Reibung zwischen Pulver und Preßwerkzeug mittels Stearinsäure erreicht werden, die in 3 %iger Lösung in Äthanol auf die Oberfläche des Preßwerkzeugs gebracht wurde.

Aufgrund ihrer Bruchneigung konnten Proben mit einer Länge von nicht mehr als 35 mm erzielt werden. Dies war jedoch für die Durchführung von 4-Punkt-Biegeversuchen ausreichend.

6.1.3 Der Volumenverbund

Die Sinterung der Grünkörper erfolgte in einem Hochtemperaturofen (GeroTherm HTK8) in inerter Atmosphäre (Ar, 300 mbar) bei 1150 °C. Das Temperaturdiagramm ist in Bild 6.2 graphisch dargestellt.

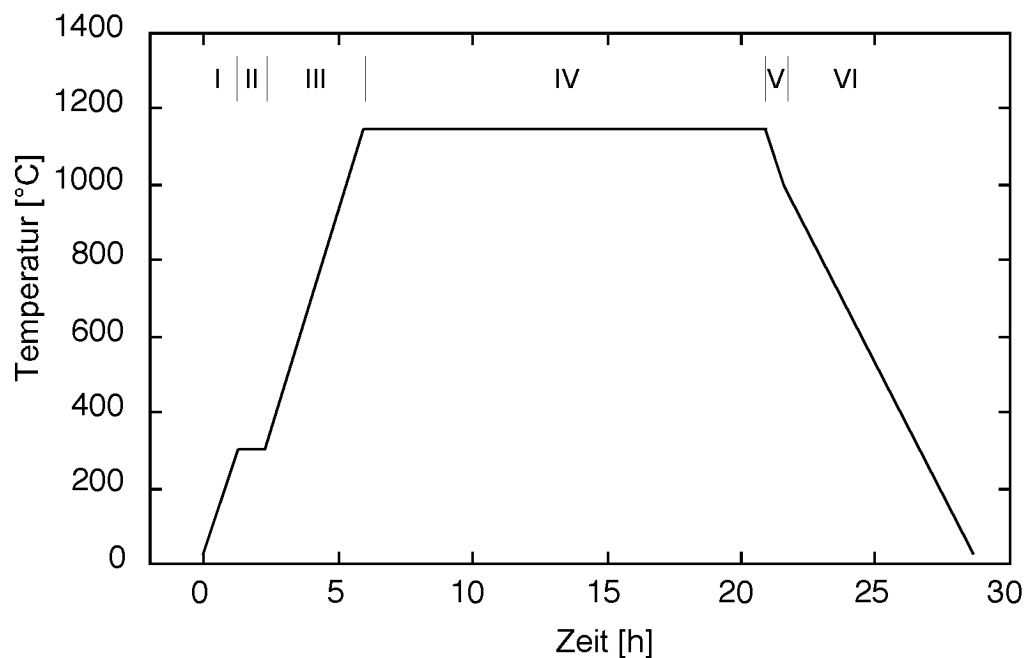


Bild 6.2: Temperaturdiagramm zum Sintern der Verbunde. Die Abschnitte sind (I) Heizen auf 300 °C, 4 K/min; (II) Halten bei 300 °C, 1 h; (III) Heizen auf 1150 °C, 4 K/min; (IV) Halten bei 1150 °C, 15 h; (V) Abkühlen auf 1000 °C, -5 K/min; (VI) Abkühlen auf RT, -2 K/min.

6.1.4 Zusammenfassung der Syntheseschritte

Für die Herstellung eines Volumenverbundes von CNTs in SiO₂ stellte sich eine Kombination aus dem Sol-Gel Verfahren und einer pulvertechnologischen Methode, bestehend aus Pulverpressen und Sintern, als sinnvoll heraus. Bei der Sol-Gel Verfahrensweise ist die Anwendung des Sonogelprozesses von grundlegender Bedeutung. Hier findet die Gelbildung und CNT-Dispergierung simultan unter ständiger Ultraschallbehandlung statt. Erst durch dieses Zusammenspiel

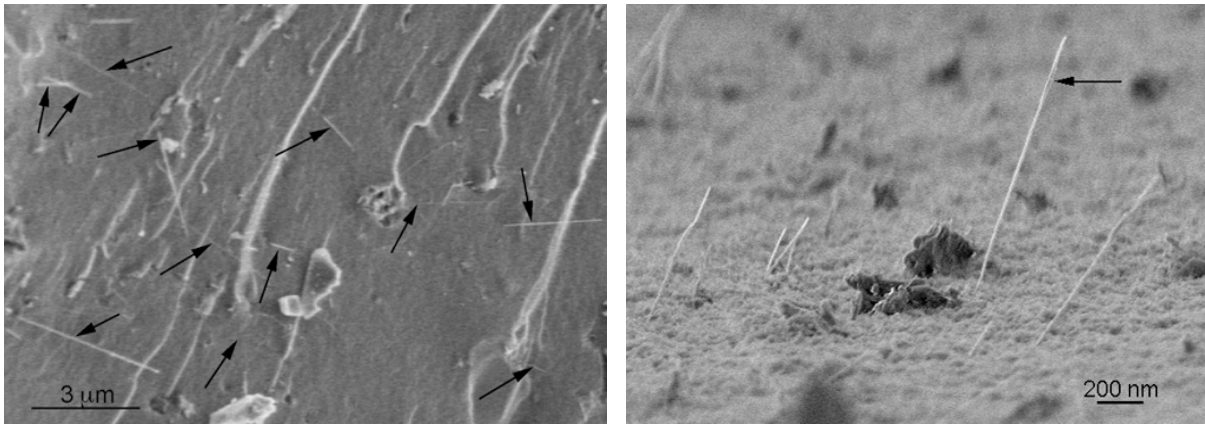
konnte eine qualitativ gute Verteilung der CNTs im Festkörper erreicht werden. Die einzelnen Syntheseschritte sind im folgenden zusammengefaßt:

1. Mischung der CNTs mit Wasser und TEOS ($\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 1:2$, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 2$)
2. Dispergierung im Ultraschallhomogenisierer: 2 min
3. Gelierung im Ultraschallbad: 24 h
4. Alterung in 10^{-2} M NaOH: 48 h
5. Trocknung bei Raumtemperatur: 48 h
6. Mahlung
7. Pressung des Grünkörpers, uniaxial mit $P_{\text{max}} = 500$ MPa, $\dot{P} = 50$ MPa/min
8. Sinterung des Grünkörpers bei 1150 °C, 15 h und 300 mbar Ar-Atmosphäre

Die Zwischenprodukte einzelner Syntheseschritte wurden mit raster- und transmissionselektronenmikroskopischen Methoden charakterisiert.

6.1.5 Die Zwischenprodukte der Syntheseschritte

Im Verlaufe der Syntheseschritte 1 bis 5 entsteht ein sehr sprödes, poröses, schwarzes Granulat, das aus einem SiO_x -Xerogel und eingebettetem CNT-Material besteht. Bilder 6.3 a) und b) zeigen REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen dieses Verbundgels. In der Übersichtsaufnahme (6.3a) ist eine große Anzahl von Nanoröhrchen zu erkennen (Pfeile), die, gleichmäßig verteilt, aus der Bruchoberfläche herausragen. Die Nahaufnahme in Bild 6.3b zeigt, daß es sich hier teilweise nicht um singuläre CNTs, sondern um kleine CNT-Bündel handelt (Pfeil). Es ist an der Oberfläche erkennbar, daß die Röhrchen von der Matrix dicht umschlossen sind und keine Hohlräume aufweisen.



(a)

(b)

Bild 6.3: REM-Untersuchung des getrockneten Verbundgels a) Übersicht der Bruchfläche. CNT ragen, gleichmäßig verteilt, aus der Oberfläche heraus (Pfeile). b) REM Nahaufnahme eines CNT. Pfeil markiert Bündel von mindestens zwei Röhrenchen.

Die Mahlung dieses Materials ist ein notwendiger Schritt, um die Verdichtung des Verbundes im Preßvorgang zu ermöglichen. Bild 6.4 zeigt eine CTEM-Aufnahme des im Møser gemahlene Pulvers. Die Teilchen haben eine Größe im Bereich von mehreren Mikrometern und weisen darin eingebettete CNTs auf (weiße Pfeile). Auch individuelle freiliegende CNTs sind vorhanden (schwarzer Pfeil). Die gute Verteilung der CNT scheint aber, aus dieser qualitativen Bewertung im CTEM, weiterhin gewährleistet zu sein.

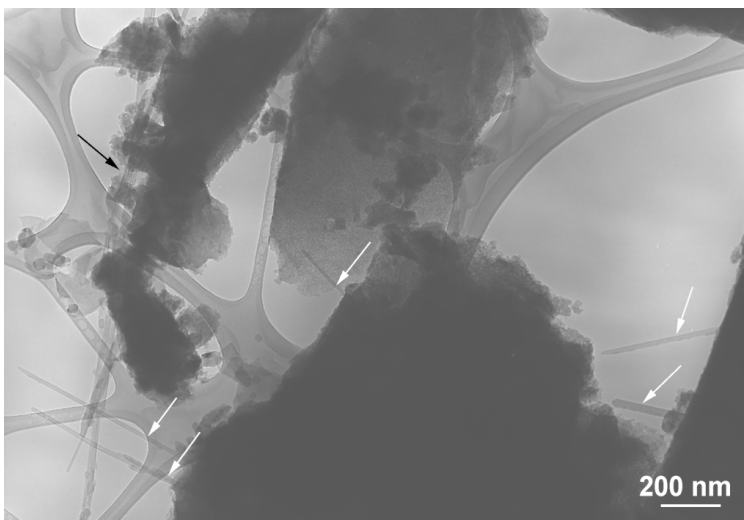
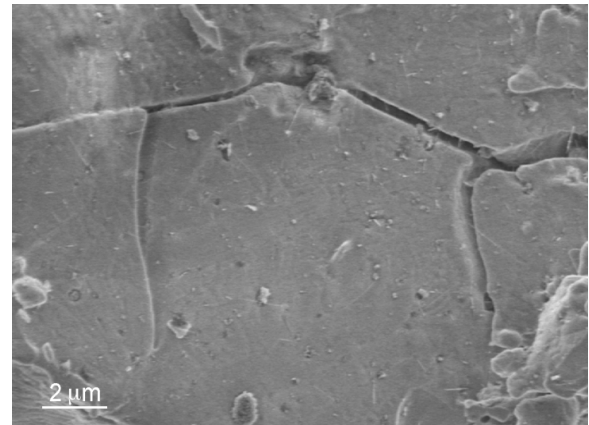


Bild 6.4: CTEM-Aufnahme von Partikeln des gemahlene Verbundgels nach Prozeßschritt 6. CNTs liegen innerhalb der Gelpartikel eingebettet vor (weiße Pfeile), können aber teilweise auch freiliegend vorhanden sein (schwarzer Pfeil).

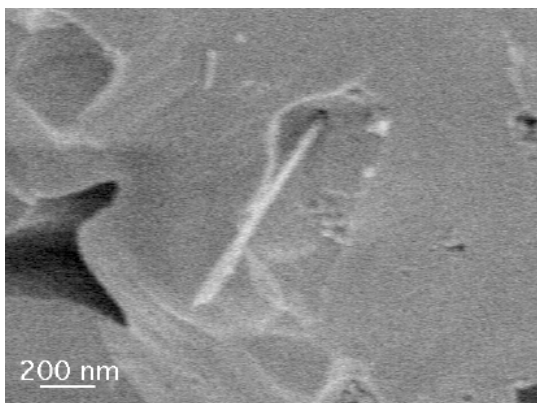
Die Bruchoberfläche des gesinterten Materials ist in den Bildern 6.5a) - d) gezeigt. Es sind viele Nanoröhrchen zu erkennen, die einzeln oder in kleinen Bündeln aus der Bruchfläche herausragen. Einige Poren sind sichtbar. Die Porosität des gesinterten Verbundes wurde mittels Quecksilberpyknometrie auf 15 % bestimmt.



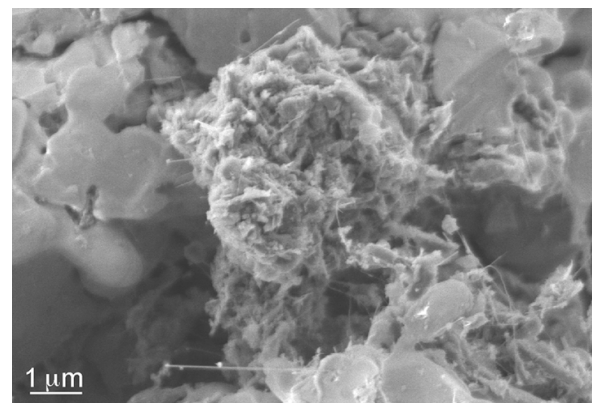
(a)



(b)



(c)



(d)

Bild 6.5: Bruchoberfläche des Verbundmaterials nach dem Sintern. a) REM-Übersicht einer Bruchfläche. CNTs ragen gut verteilt aus der Oberfläche heraus. Kleine Löcher in der Matrix stammen vermutlich von herausgezogenen CNTs von der entsprechenden Gegenbruchfläche (weiße Pfeile). Der schwarze Pfeil markiert eine Pore, aus der CNTs herausragen. b) REM-Aufnahme eines verzweigten Risses in der Bruchoberfläche. c) REM-Nahaufnahme eines einzelnen Nanoröhrchens. Die Bruchfläche ist glatt, weist aber in der Umgebung des Röhrchens einen "Hof" auf. d) REM Aufnahme eines Agglomerats polyhedraler Kohlenstoffpartikel in der Bruchfläche

In Abb. 6.5a sind teilweise CNTs zu erkennen, die aus einer sehr kleinen Pore herausragen (schwarzer Pfeil). Im Gegensatz zum Xerogelverbund sind somit nicht mehr alle CNTs von der Matrix dicht umschlossen. Sehr kleine Löcher in der Bruchfläche (weiße Pfeile) wurden vermutlich von CNTs zurückgelassen, die in

der gegenüberliegenden zweiten Bruchoberfläche gebunden sind. Wie in Bild 6.5b zu sehen ist, weist der Verbund im Inneren Risse einer Länge von mehr als 30 μm und einer Breite von bis zu 1 μm auf. Die Risse weisen teilweise Verzweigungen auf. Bild 6.5c zeigt ein von der Matrix fest umschlossenes CNT oder kleines CNT-Bündel. Die Matrixbruchfläche ist glatt, weist aber in der Umgebung des CNT einen Hof auf. Bild 6.5d zeigt, daß die Probe neben den gut verteilten CNT auch große Partikelagglomerate aufweist, die aus dem CNT Rohmaterial stammen.

Für den gesinterten Verbund wurde eine Röntgenstrukturanalyse nach dem Debye-Scherrer Verfahren unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung durchgeführt (Philips XPert). Die Auftragung der Beugungsmaxima über 2θ in Bild 6.6 zeigt neben dem $\{002\}$ -Reflex für Kohlenstoff Nanoröhrchen bei $2\theta = 26^\circ$, die Beugungsmaxima der Tridymit- und der Cristobalitmodifikation des SiO_2 . Die teilweise Kristallisation des SiO_2 ist bei einer Temperatur von 1150 $^\circ\text{C}$ zu erwarten [SCH77].

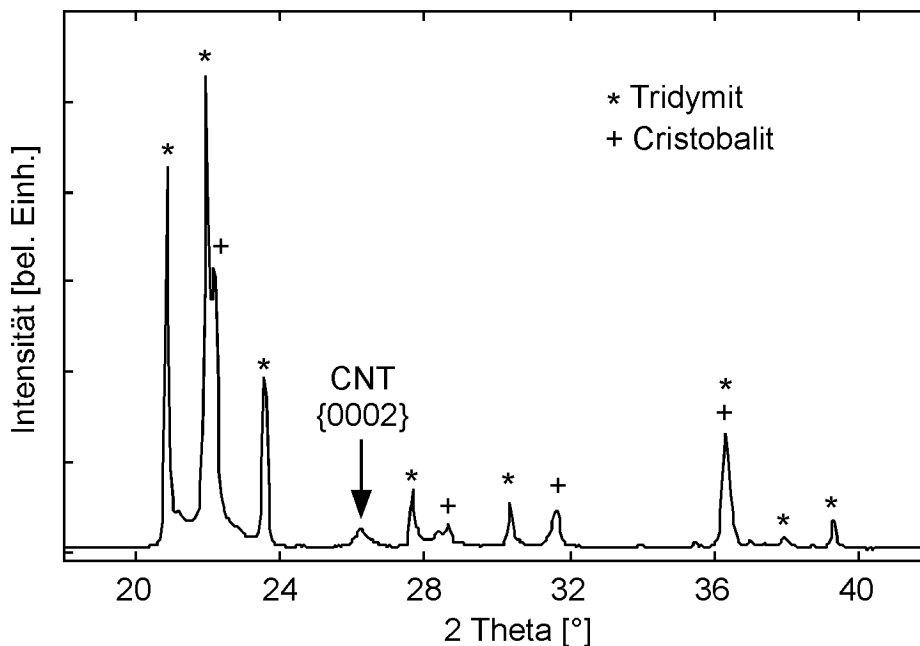


Bild 6.6: Röntgenstrukturanalyse des gesinterten SiO_2/CNT -Verbundes nach Debye-Scherrer. Deutlich ist der $\{002\}$ Reflex der CNTs erkennbar. Intensive Beugungsmaxima können den kristallinen Phasen Tridymit und Cristobalit des SiO_2 zugeordnet werden.

6.2. Charakterisierung des Volumenverbundes

6.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Oxidationsbeständigkeit der Verbundproben wurde mittels TGA (Netzsch STA 409C) in Luftatmosphäre im Temperaturintervall zwischen 30 °C und 1220 °C durchgeführt. Die Messung erfolgte an vier Bruchstücken einer Verbundprobe der Bezeichnung TC2C. In Bild 6.7 ist auf der linken Ordinate die Masse der Verbundproben über der Temperatur aufgetragen. Der zugehörige Masseverlauf (Pfeil) ist der Mittelwert aller vier gemessenen Bruchstücke. Diese Darstellung wurde gewählt, da die entsprechenden Massen im gesamten Temperaturbereich um weniger als 0,5 % voneinander differieren. Es ist ein starker Masseverlust bei einer Temperatur von 790 °C festzustellen, der von der Oxidation des Kohlenstoffanteils in der Probe herrührt.

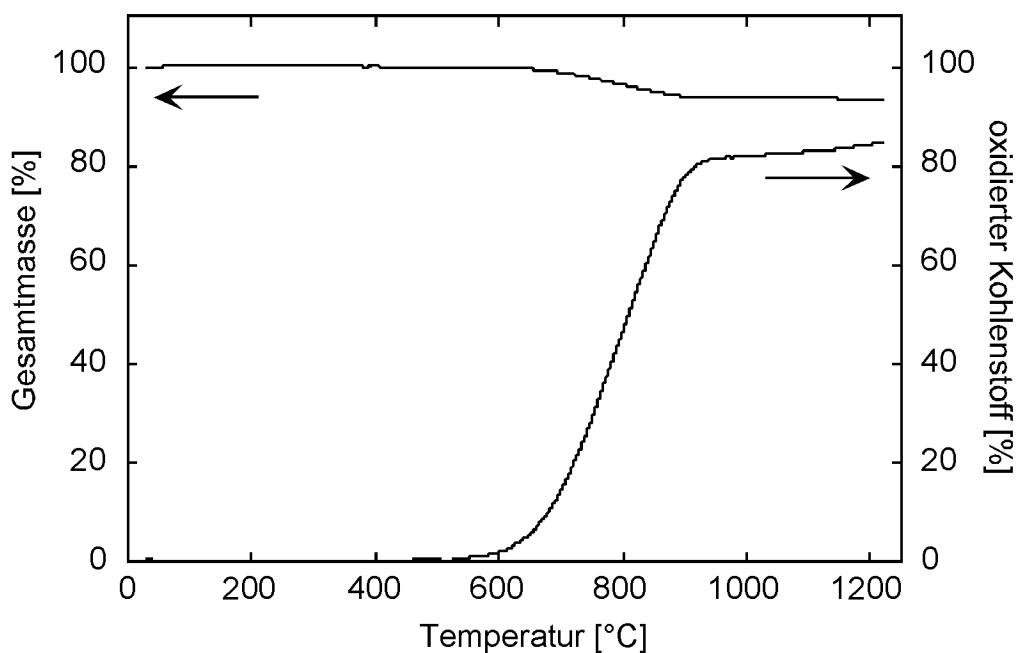


Bild 6.7: Thermogravimetrische Analyse des Volumenverbundes. Auf der linken Ordinate ist der Mittelwert des Masseverlaufs von vier verschiedenen Proben aufgetragen, auf der rechten Ordinate der Masseverlust an Kohlenstoff, bezogen auf den gesamten Kohlenstoffgehalt im Verbund von 7,7 Masse%.

In Tabelle 6.3 ist der nicht oxidierte Masseanteil bei 1000 °C und bei 1200 °C für alle vier Messungen angegeben. Der daraus resultierende gemittelte Masseverlust beträgt 6,31 % bei 1000 °C und 6,49 % bei 1200 °C. Da der Gesamtkohlenstoffgehalt der Verbundprobe mit 7,7 % deutlich größer ist, wurde der prozentuale Kohlenstoffverlust auf der rechten Ordinate in Bild 6.7 aufgetragen. Dies zeigt, daß bei 1200 °C erst 84 % des Kohlenstoffanteils der Verbundprobe oxidiert sind. Desweiteren ist ersichtlich, daß im Temperaturintervall zwischen 1000 °C und 1200 °C ein sehr geringer Masseverlust zu verzeichnen ist. Die Anwesenheit nicht oxidierten Kohlenstoffs in den Proben wird visuell durch die bleibende Schwarzfärbung der Proben nach der TGA bestätigt.

Tabelle 6.3: Prozentualer Masse- und Kohlenstoffverlust der Verbundproben während der TGA bei 1000 °C und 1200 °C

Probe	Masse in % bei	
	1000 °C	1200 °C
TC2C a	93,68	93,45
TC2C b	93,45	93,23
TC2C c	93,71	93,63
TC2C d	93,9	93,71
∅	93,69	93,51
Masseverlust	6,31	6,49
Kohlenstoffverlust*)	82 %	84 %

**) bei einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 7,7 %*

Auch die REM-Untersuchung der in der TGA untersuchten Bruchstücke verifiziert dieses Ergebnis. Bild 6.8a zeigt mehrere CNTs, die aus der Bruchfläche einer solchen Probe herausragen. In der Vergrößerung eines Röhrchens in Bild 6.8b ist eine dichte Umschließung desselben durch die Matrix zu erkennen.

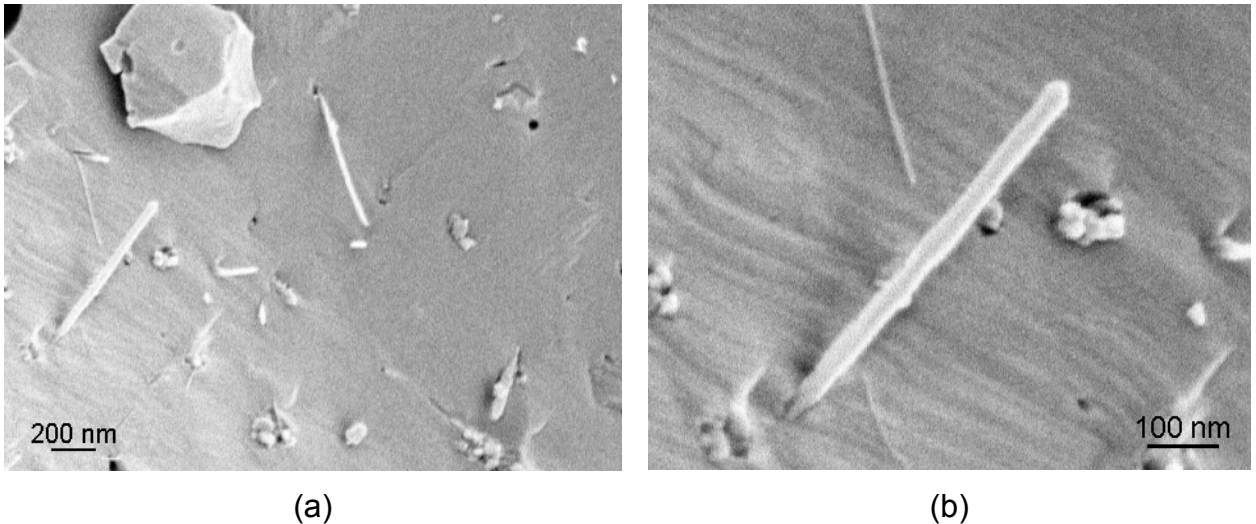


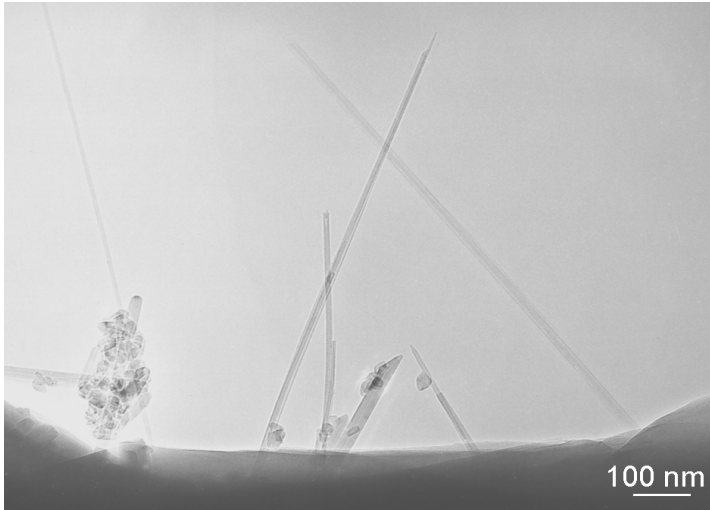
Bild 6.8: Bruchfläche der Probe TC2C nach Durchführung der TGA bis zu einer Temperatur von 1220 °C. a) CNTs ragen aus der Bruchoberfläche heraus. b) Vergrößerung aus (a):einzelnes CNT das dicht von der amorphen Matrix umschlossen ist.

6.2.2 Das Gefüge des Verbundes

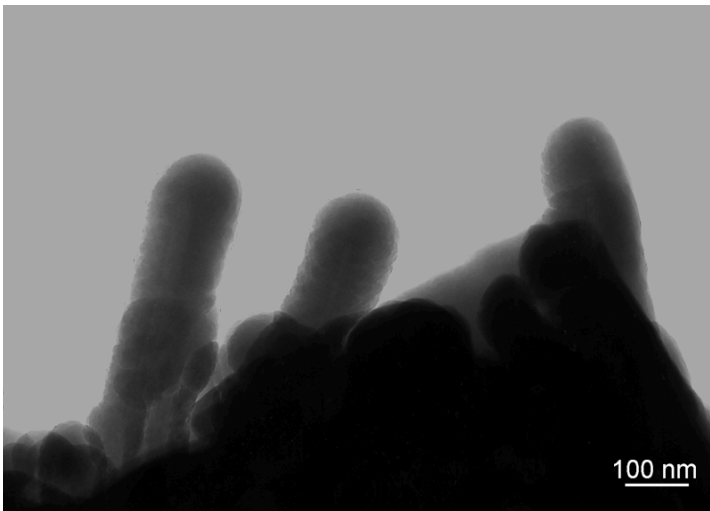
Zur TEM-Charakterisierung des Volumenverbundes wurden elektronentransparente Proben in folgenden Schritten hergestellt:

1. Herausbohren von Scheiben mit 3 mm Durchmesser,
2. Schleifen bis zu einer Dicke von 100 µm (Buehler Minimet 1000 mit Präzisionsdünnschliff-Einrichtung),
3. Konkavschleifen bis zu einer Restdicke von ca. 10 µm (Gatan Dimple Grinder Model 656),
4. Dünnen in der Ionenmühle (Gatan PIPS, Model 691) bis zur Perforation (kleiner Winkel, 3,8 kV).

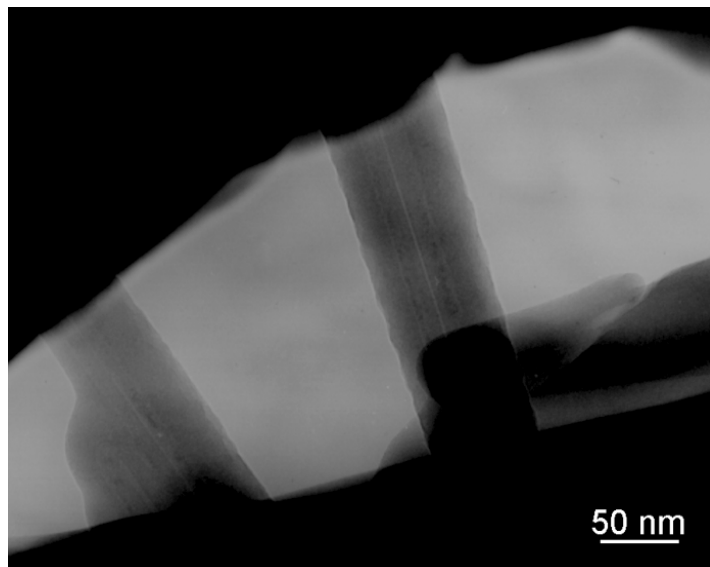
Bild 6.9 zeigt drei CTEM-Aufnahmen einer so präparierten Probe des Verbundes. In Bild 6.9a sind individuelle CNTs sichtbar, die aus einer Matrix herausragen. Bild 6.9b zeigt aus der Matrix ragende stäbchenartige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 120 nm. Eine ähnliche Größe weist das einen Riß oder eine Pore überbrückende Stäbchen in Bild 6.9c auf. Hier ist zusätzlich ein Kontrast parallel zur Stäbchenachse feststellbar, der ein CNT im Stäbcheninneren vermuten läßt.



(a)



(b)



(c)

Bild 6.9: CTEM-Aufnahmen eines querschnittspräparierten CNT/SiO₂-Volumenverbundes. a) individuelle CNTs, die aus der Matrix herausragen. b) stäbchenartige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 120 nm. c) Stäbchen mit innerer Struktur überbrücken einen Riß oder eine Pore.

Eine REM-Untersuchung des Verbundes wurde an derselben TEM Probe durchgeführt, von der die in Bild 6.9 dargestellten Aufnahmen entstanden sind. Stäbchenartige Strukturen konnten hier nur in - durch die Präparation - freigelegten Poren gefunden werden. Bild 6.10 zeigt zwei REM-Aufnahmen derartiger Poren. In Bild 6.10a sind neben in der Pore freistehenden Stäbchen von etwa 100 nm Durchmesser (schwarze Pfeile) auch lange reliefartige Strukturen in der Wand der Pore (weiße Pfeile) zu sehen. Bild 6.10b zeigt sehr deutlich ein freistehendes Stäbchen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm innerhalb einer Pore.

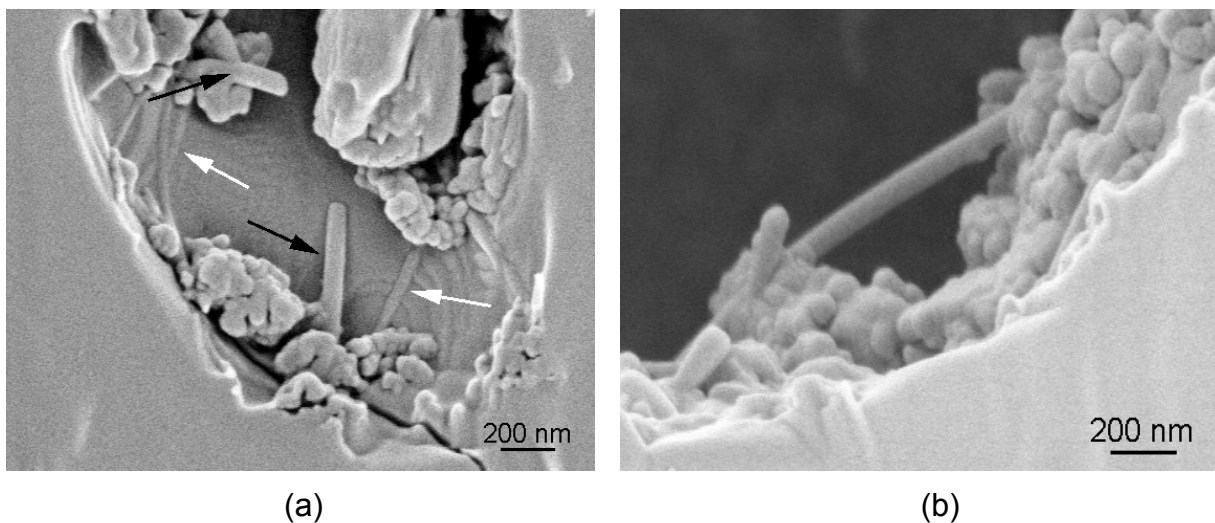
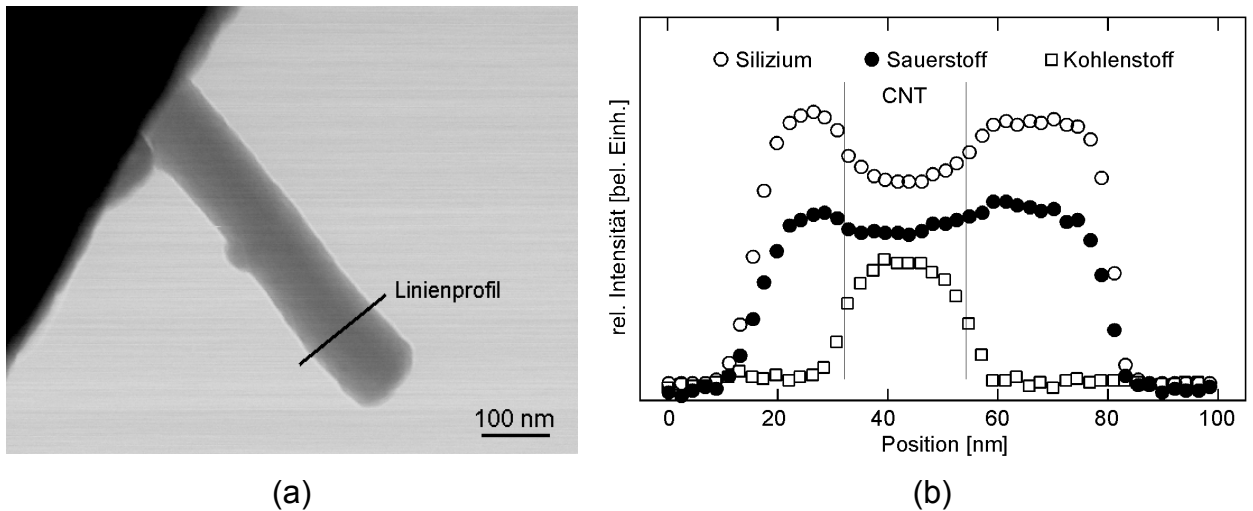


Bild 6.10: REM Aufnahmen der stäbchenartigen Strukturen innerhalb von Poren im Volumenverbund. a) neben freistehenden Stäbchen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm (schwarze Pfeile) sind lange Strukturen ähnlich einem Relief in der Porenwand erkennbar (weiße Pfeile). b) freistehendes Stäbchen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm.

Die aus der Beugungskontrastaufnahme in Bild 6.9c gefolgerte Vermutung, daß es sich bei den Stäbchen um mit SiO_2 ummantelte CNTs handelt, konnte mittels EEL-Spektroskopie am dedizierten STEM verifiziert werden. Bild 6.11a zeigt die STEM-Hellfeldaufnahme eines freistehenden Stäbchens, das mittels eines EELS-Linienprofils untersucht wurde. Der mit dem Elektronenstrahl abgerasterte Bereich ist markiert und die entsprechende Elementanalyse in Bild 6.11b dargestellt. Die Silizium- und Sauerstoffverteilung korrelieren miteinander, insbesondere zeigen sie ein Intensitätsmaximum an den Rändern der Stäbchen. Der Kohlenstoffgehalt ist im Inneren maximal. Silizium und Sauerstoff erreichen dort ein Minimum. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß zumindest ein Teil der CNTs im Volumenverbund eine 20 nm bis 40 nm dicke SiO_2 -Ummantelung aufweist.



*Bild 6.11: EELS-Analyse eines Stäbchens im Volumenverbund.
a) STEM Hellfeldaufnahme des Stäbchens und Lage des Linienprofils
b) EELS-Linienprofilanalyse aus a): CNT liegt innerhalb einer vollständigen Ummantelung von Silizium und Sauerstoff vor.*

Bild 6.12 zeigt die ELNES der Si-L Kante für einen Meßpunkt im Bereich der SiO_2 -Ummantelung. Die ELNES der Si-L Kante wurde an derselben Meßstelle mehrmals hintereinander aufgenommen, um den Einfluß von Elektronenstrahl-schädigung auf deren Form zu untersuchen. Spektrum 1 wurde ohne vorherige Bestrahlung gemessen (Meßzeit: 20 s), Spektrum 2 und 3 nach jeweils 30 s zusätzlicher Bestrahlung. Spektrum 1 weist eine Ionisationskante bei 104 eV Energieverlust auf und je ein Maximum bei 108 eV und bei 115 eV. Bei 106 eV ist deutlich eine excitonische Schulter erkennbar. Diese ELNES ist für amorphes SiO_2 typisch [BAT91]. Nach einminütiger Elektronenbestrahlung hat sich die Nahkantenfeinstruktur der Si-L Kante deutlich verändert. Die Ionisationskante verschiebt sich von 104 eV nach 100 eV durch Herausbildung einer Schulter. Die für SiO_4 -Tetraeder typischen Maxima bei 108 eV und 115 eV [BAT91] verschwinden mit zunehmender Bestrahlungszeit fast vollständig. Dies zeigt, daß amorphes SiO_2 im Elektronenstrahl einer deutlichen Schädigung ausgesetzt ist, die bei der Wahl der Meßparameter und der Interpretation der ELNES zu berücksichtigen ist.

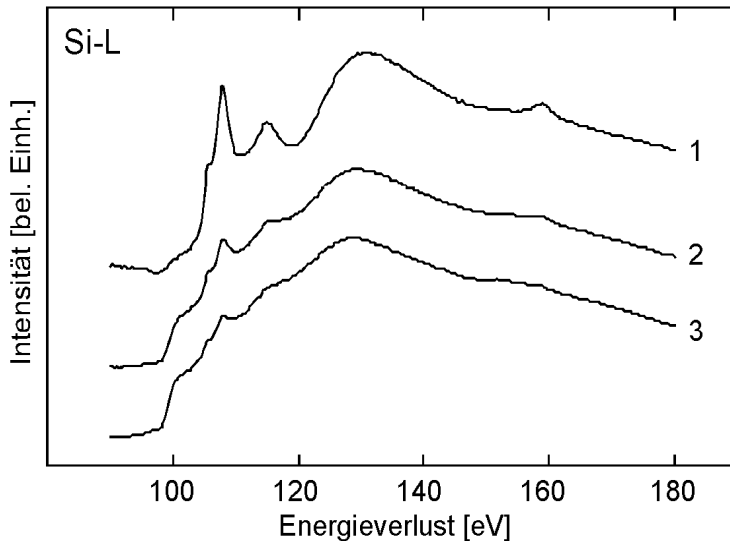


Bild 6.12: ELNES der Si-L Kante gemessen für unterschiedliche Bestrahlungszeiten einer CNT-Ummantelung im Volumenverbund: 1) erste Messung: ELNES stimmt mit der für SiO₂ sehr gut überein. 2) Messung nach 30 s Bestrahlung: die Hauptmaxima bei 108 eV und 115 eV werden kleiner. Eine Schulter bildet sich, die Ionisationskante von 104 eV nach 100 eV verschiebend. 3) Messung nach 1 min Bestrahlung: Die Ionisationskante liegt deutlich bei 100 eV.

Die Untersuchung der Verbundprobe mittels HRTEM erfolgte nach mechanischer Beanspruchung der TEM-Querschnittsprobe. Dies geschah durch die vorsichtige Erweiterung des Probenloches an einer Seite mit Hilfe der Spitze einer Pinzette. Bild 6.13 zeigt ein CNT, das einen Riß überbrückt. Im Gegensatz zu Bild 6.9c kann hier keine Ummantelung des Röhrchens festgestellt werden. Das Röhrchen weist an einer Seite deutlich mehrere Einknickungen auf, die offensichtlich von einer Biegebeanspruchung herrühren. Ein derartiges Verhalten wurde bereits von Kuzumaki und Mitarbeitern [KUZ96] sowie von Lourie und Mitarbeitern [LOU98] an MWNTs festgestellt und untersucht.

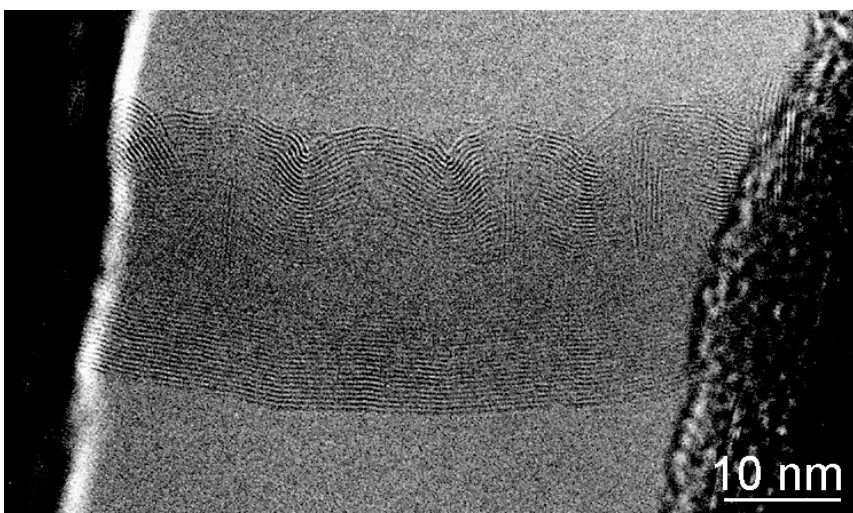
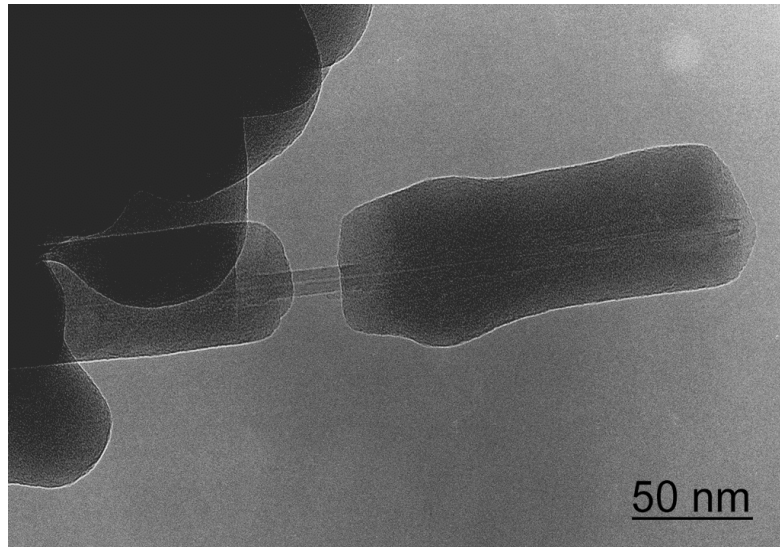
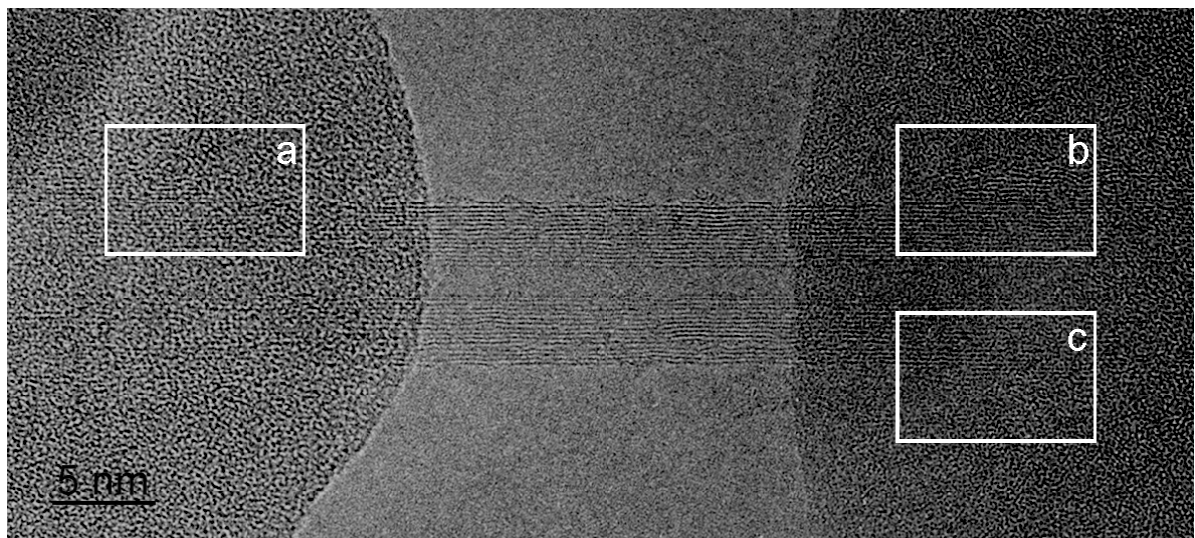


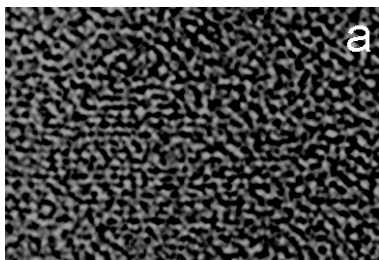
Bild 6.13: HRTEM-Aufnahme eines unter Spannung stehenden CNT im Volumenverbund. An der Oberseite des CNT ist eine deutliche Knickung erkennbar.



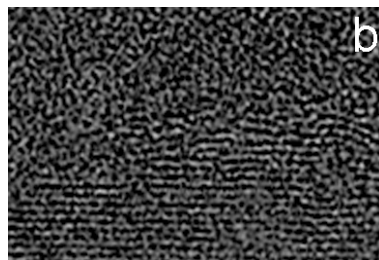
(a)



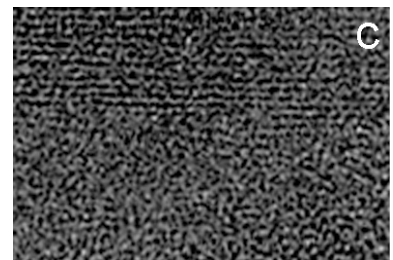
(b)



(c)



(d)



(e)

Bild 6.14 a) Gebrochene Ummantelung eines Nanoröhrchens. Das CNT scheint vollständig intakt zu sein. b) HRTEM-Aufnahme der Bruchstelle: MWNT besteht aus 15 intakten Zylindern. Markierte Bereiche zeigen gerissene Graphitebenen, die in c bis e vergrößert dargestellt sind.

Die Aufnahme eines gebrochenen Stäbchens aus dem Volumenverbund zeigt Bild 6.14a. Im Inneren des gebrochenen Stäbchens verläuft ein CNT, welches die Bruchstücke miteinander verbindet. Eine HRTEM-Aufnahme des Bruchbereiches stellt Bild 6.14b dar. Das überbrückende Nanoröhrchen besteht aus 15 intakten Graphitzylindern. Im Bereich der Bruchstelle der Ummantelung (vergrößerte Bereiche a, b und c sind deutlich 5 bis 8 Graphitebenen erkennbar, die in den Bruchflächen enden. Dies weist darauf hin, daß während des Bruches des SiO_2 -Mantels auch diese Graphitzylinder an der Außenseite des Nanoröhrchens gerissen sind.

6.2.3 Mechanische Eigenschaften des Verbundes

Die mechanischen Eigenschaften des Verbundes wurden im 4-Punkt-Biegeversuch an einer Biegemaschine (Zwick 1474) bei Raumtemperatur gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 4.5 (Bild 4.9) beschrieben. Alle Verbundproben zeigten nach dem Sintern eine leichte Krümmung. Im Biegeversuch wurden die Proben so aufgelegt, daß die konvexe Seite nach oben zeigt. Durch diese Tatsache wird der quasi einachsige Spannungszustand im 4-Punkt-Biegeversuch nicht mehr gewährleistet, was bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden muß.

Bild 6.15 zeigt eine Spannungs-Durchbiegungs-Kurve für drei Proben, die aus derselben Verbundprobe herausgetrennt wurden. Probe TC2C-a2 war ein ausreichend langes Bruchstück aus dem Biegeversuch mit Probe TC2C-a1. Die Spannungs-Durchbiegungs-Kurve besteht für alle Proben bis zum Bruch nur aus einem elastischen Bereich. Lediglich Probe TC2C-a2 weist einen leichten Abfall der Spannung kurz vor dem Bruch auf, wie es durch Faser-“pull-out“ bei einem faserverstärkten Verbund zu erwarten wäre [FAN93]. Da dieser Effekt in Probe TC2C-a1 nicht beobachtet werden konnte, ist es allerdings fraglich, ob dieser auf CNTs in der Matrix zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse für den E-Modul und die Biegefestigkeit sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Die beiden Messungen der Probe TC2C-a ergaben für den E-Modul als auch für die Bruchspannung vergleichbare Werte. Probe TC2C-b bricht bei gleicher Dehnung wie Probe TC2C-a1 weist allerdings nur etwa den halben E-Modul auf.

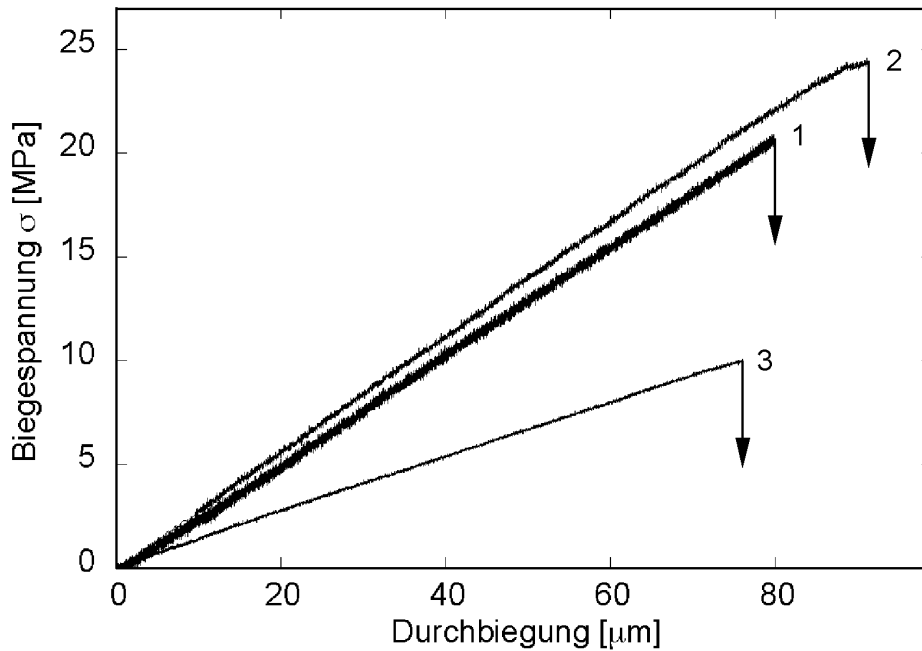


Bild 6.15: Spannungs-Durchbiegungs Diagramm für 4-Punkt-Biegeversuch mit Verbundprobe TC2C-a1 (1), TC2C-a2 (2) und TC2C-b (3).

Die Werte von 12 bis 31 GPa für den E-Modul sind deutlich kleiner als die von Gläsern, die zwischen 50 GPa und 90 GPa liegen [FAN93]. Auch die Werte für die Biegefestigkeit sind sehr klein im Vergleich zu Festigkeiten, die für kohlefaserverstärkte Gläser mit 600 MPa bis 700 MPa von Fantozzi und Olagnon [FAN93] berichtet werden.

Tabelle 6.4: Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit des CNT/SiO₂-Volumenverbundes, bestimmt mittels des 4-Punkt Biegeversuchs.

Probe	E-Modul	Biegefestigkeit
TC2C-a1	29 GPa	22 MPa
TC2C-a2	31 GPa	24 MPa
TC2C-b	12 GPa	10 MPa