

Stephane Youcheu Kemtchou

---

**OPTIMIERUNG DER GRENZFLÄCHENHAFTUNG  
BEI NiTi/POLYMER-VERBUNDEN DURCH  
EINSATZ FUNKTIONELLER ZWISCHENSCHICHTEN**

# **Optimierung der Grenzflächenhaftung bei NiTi/Polymer-Verbunden durch Einsatz funktioneller Zwischenschichten**

Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

der

Fakultät für Maschinenbau

der Ruhr-Universität Bochum

von

Stephane Youcheu Kemtchou

aus Yaounde/Kamerun

Bochum 2007

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008  
Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2007  
978-3-86727-693-1

Dissertation eingereicht am: 27.06.2007

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler

Zweiter Referent: Prof. Dr.-Ing. Alfred Ludwig

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-693-1

# Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen der „International Max Planck Research School for Surface and Interface Engineering in Advanced Materials“ der Ruhr-Universität Bochum, an der ich von Juni 2004 bis Mai 2007 teilnahm. Die wissenschaftlichen Untersuchungen wurden sowohl am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaft der Ruhr-Universität Bochum (RUB) als auch in der Gruppe Adhäsion und Dünne Schichten am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf (MPIE) durchgeführt. Diese Arbeit wurde daher arbeitsteilig von Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier (MPIE) und Herrn Dr. rer. nat. Klaus Neuking (RUB) betreut und stand unter der wissenschaftlichen Gesamtleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler, der diese Arbeit initiiert und ermöglicht hat. Ich möchte ihm insbesondere für die wissenschaftliche Betreuung, die Diskussionsbereitschaft und die persönliche Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaft der Ruhr-Universität Bochum herzlich danken. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, Leiter der Gruppe Adhäsion und Dünne Schichten am Max-Planck-Institut für Eisenforschung, bedanke ich mich ebenfalls für die wissenschaftliche Begleitung und technische Unterstützung. Frau Dr. Angela Büttner danke ich ebenfalls für die Unterstützung im Rahmen der „International Max Planck Research School for Surface and Interface Engineering in Advanced Materials“.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfred Ludwig gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Klaus Neuking und Herr Dr. Christoph Somsen danke ich herzlich für die wissenschaftliche und persönliche Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaft.

Ebenso danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen für Ihre Unterstützung. Namentlich zu erwähnen sind hier Herr Anwar Abu-Zarifa, Herr Ali Aghajani, Herr Norbert Lindner, Herr Lars Köllner, Herr Thomas Glogowski, Herr Manfred Hühner, Herr Dietmar Rose, Frau Claudia Brügge und insbesondere Frau Christina Schmidt und Frau Suzana Römer.

Einen großen Anteil am Erfolg dieser Arbeit haben auch meine Geschwister Yannick Kemtchou, Valery Kemtchou, Gaelle Kemtchou, Junior Nkemtchou und Jean-Baptiste Hemi, die mich geprägt und unterstützt haben. Meinen besonderen Dank möchte ich auch Frau Beatrice Ename Ename und Frau Dorothy Fohung aussprechen.

Bochum, im Juli 07



**Für meine Eltern**



# Kurzfassung

Die Neu- oder Weiterentwicklung von Werkstoffen eröffnet häufig neue Perspektiven für innovative Anwendungen in Schlüsselbereichen, wie z.B. dem Maschinenbau und der Medizintechnik. Eine systematische Möglichkeit, fortschrittliche Werkstoffe mit speziell angepassten oder ganz neuen Eigenschaften zu entwickeln, besteht darin, gezielt ausgewählte Werkstoffkomponenten unter Synergiegewinn zu einem Verbundwerkstoff zu kombinieren. Hierbei gewinnen Formgedächtnislegierungen (FGL) aufgrund ihrer besonderen funktionellen Eigenschaften (Einwegeffekt, Zweiwegeffekt und Pseudoelastizität) aktuell immer mehr an Bedeutung. Die nachhaltige Integration dieser Funktionswerkstoffe in maßgeschneiderte Materialkombinationen bietet ein hohes technisches Anwendungspotenzial und ist deshalb Gegenstand laufender Forschungen.

Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Entwicklung hafter Verbunde aus FGL und thermoplastischen Polymeren unter Verwendung funktioneller Zwischenschichten. Als Modellwerkstoffe wurden dazu superelastische NiTi-FGL sowie das thermoplastische Polyamid 6 gewählt, da diese Materialkombination von Natur aus eine besonders geringe Adhäsion zeigt. Ein technisch nutzbarer Verbundwerkstoff lässt sich daraus nur herstellen, wenn die Grenzflächenhaftung zwischen beiden Komponenten entscheidend vergrößert werden kann.

Zur Adhäsionsoptimierung wurden mehrstufige physikalische und chemische Oberflächenbehandlungsverfahren eingesetzt. Die Oberfläche der NiTi-FGL wurde einerseits mittels Flammenpyrolyse silikatisiert und andererseits mit Schichten verschiedener Silane überzogen. Die Adsorption dieser molekular dünnen, bifunktionellen Schichten auf der oxidierten Metalloberfläche ändert gezielt deren chemischen Charakter aufgrund des maßgeschneiderten molekularen Aufbaus der Haftvermittlerschicht. In Versuchsreihen wurde weiterhin systematisch der Einfluss vorgeschalteter Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Haftfestigkeit untersucht. Diese wurde durch Auszugversuchen an Verbunden charakterisiert, die im Spritzgussverfahren mit Einlegetechnik hergestellt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Verbundfestigkeit durch Haftvermittlerschichten bis an die Kohäsionsgrenze des Polymers zu steigern, so dass nun technisch sinnvoll einsetzbare Werkstoffverbunde aus NiTi-FGL und Polyamid 6 hergestellt werden können.





# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS.....</b>	<b>I</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>III</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>X</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>XI</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>10</b>
2.1 Grenzflächenhaftung zwischen Formgedächtnislegierungen und Polymeren.....	10
2.2 Beispiele für Anwendungen von Verbunden aus Formgedächtnis- legierungen und Polymeren ..	13
2.3 Oberflächenbehandlungsmethoden.....	17
<b>3 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>22</b>
<b>4 GRUNDLAGEN ZUR ADHÄSION UND KONZEPTIONELLE UMSETZUNG ...</b>	<b>23</b>
4.1 Adhäsionstheorien.....	23
4.2 Konzeptionelle Umsetzung .....	29
<b>5 EXPERIMENTELLE METHODEN .....</b>	<b>34</b>
5.1 Verwendete Materialien .....	34
5.2 Vorbehandlungsmethoden .....	40
5.3 Verbundherstellung .....	40
5.4 Adhäsionsprüfung.....	42

---

5.5	Spektroskopie .....	47
5.6	Mikroskopie .....	48
5.7	Differentialkalorimetrie (DSC) .....	50
5.8	Kontaktwinkelmessung.....	50
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>51</b>
6.1	Untersuchungen an den verwendeten Materialien.....	51
6.2	Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Grenzflächenhaftung .....	58
6.3	Einfluss der Oberflächensilikatisierung auf die Grenzflächenhaftung .....	61
6.4	Einfluss von Organofunktionellen Silanen auf die Grenzflächenhaftung.....	63
<b>7</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>86</b>
7.1	Adhäsionsmechanismus.....	86
7.2	Delaminationsmechanismen.....	91
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>97</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>105</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Systematische Gliederung der Gebiete, die bei der Herstellung von Verbunden aus Formgedächtnislegierungen und Polymeren eng wechselwirken [2].....	2
Abbildung 1-2: Thermodynamische Anomalien der NiTi-Formgedächtnislegierungen, a)Einwegeffekt, b)Zweiwegeffekt und c)Pseudoelastizität [7] .....	6
Abbildung 2-1: Abzugskräfte beim Schälversuch an einem Verbund von Silikon-Polyurethan-Copolymer-Gewebe mit einem Nickel-Titan-Stent [21].....	12
Abbildung 2-2: Aufbau des bistabilen Ni <sub>48</sub> Ti <sub>46</sub> Hf <sub>6</sub> /Mo/PMMA-Verbunds (links). Hysterese der NiTiHf-FGL und Verlauf des E-Moduls der PMMA-Schicht über der Temperatur [22].....	13
Abbildung 2-3: Greifer bestehend aus ein Verbund aus Formgedächtnisfingerelementen eingebettet in einer Polymermatrix. ....	14
Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau von Schichtverbunden zwischen Formgedächtnislegierung und Polymer .....	15
Abbildung 2-5: Wirkungsweise von Organofunktionellen Silanen als Haftvermittler zwischen Metallsubstrat und Polymer.....	21
Abbildung 2-6: Reaktionsmechanismen von Organofunktionellen Silanen mit Polymeren: a)Endcapping, b)radikalische Pfropfung, c)Copolymerisation [41].....	21
Abbildung 4-1: Adhäsionstheorien [42].....	23
Abbildung 4-2: Mechanische Adhäsion .....	24
Abbildung 4-3: Molekulare Wechselwirkungsmöglichkeiten eines COOH-funktionalisierten Polymers mit einer Stahloberfläche [42].....	25
Abbildung 4-4: Prinzip der Diffusionstheorie .....	26

---

Abbildung 4-5: Prinzip der elektrostatischen Adhäsionstheorie .....	27
Abbildung 4-6: Prinzip der chemischen Adhäsionstheorie .....	28
Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen NiTi und PA 6 nach Plasmabehandlung der NiTi-Oberfläche.....	31
Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen NiTi und Polyamid 6 nach der Silikatisierung der NiTi-Oberfläche .....	32
Abbildung 4-9: Grenzflächensysteme zur Adhäsionsoptimierung.....	33
Abbildung 5-1: DSC-Messung an der verwendeten NiTi-Legierung .....	34
Abbildung 5-2: Die drei Gitterstrukturen von NiTi: a) kubischraumzentriert (Austenit), b)rhomboedrisch (R-Phase) und c)monokline Struktur (Martensit) [60].....	35
Abbildung 5-3: Ablauf der NiTi/PA6 Verbundherstellung nach der Oberflächenbehandlung	42
Abbildung 5-4: Auswahl von Probengeometrien für Auszugversuche .....	43
Abbildung 5-5: Typische Kraft-Auszugweg-Kurven beim Auszugversuch .....	44
Abbildung 5-6: Schematische Verteilung der Scherbeanspruchung an der Polymermatrix/Faser- Grenzfläche entlang der eingebetteten Faser während Auszugversuchen (Greszczuks Modell) [83] .....	46
Abbildung 6-1: XPS-Übersichtsspektrum der elektropolierten NiTi-Oberfläche.....	51
Abbildung 6-2: XPS-Detailspektrum der elektropolierten NiTi-Oberfläche im Bereich des Peaks O1s .....	52
Abbildung 6-3: XPS-Detailspektrum der elektropolierten NiTi-Oberfläche im Bereich des Peaks Ti2p .....	53
Abbildung 6-4: XPS-Detailspektrum der elektropolierten NiTi-Oberfläche im Bereich des Peaks Ni 2p.....	53

---

Abbildung 6-5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der NiTi-Legierung im Ausgangszustand a)Mitte b)Randbereich.....	54
Abbildung 6-6: Mikrostruktur des NiTi-Bandes nach dem Elektropolieren.....	55
Abbildung 6-7: Lokale Oberflächentopografie der NiTi-Oberfläche durch AFM.....	55
Abbildung 6-8: DSC-Kurve der Polyamid 6-Matrix aus spritzgegossener Probe.....	56
Abbildung 6-9: Durchlichtmikroskopische Aufnahme von Polyamid 6.....	57
Abbildung 6-10: a) Lichtmikroskopische Aufnahme der sandgestrahlten NiTi/Polyamid 6- Grenzfläche, b) REM-Aufnahme einer elektropolierten NiTi/Polyamid 6-Grenzfläche .	58
Abbildung 6-11: NiTi/PA 6-Verbundfestigkeit nach verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen.....	59
Abbildung 6-12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sandgestrahlten NiTi- Oberfläche .....	60
Abbildung 6-13: Gemittelte Rautiefe der NiTi-Oberfläche nach verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen.....	60
Abbildung 6-14: NiTi-Oberfläche nach der Oberflächensilikatisierung.....	61
Abbildung 6-15: FT-IRRAS-Spektrum einer silikatisierten NiTi-Oberfläche.....	62
Abbildung 6-16: NiTi/PA 6-Verbundfestigkeit nach der Silikatisierung der NiTi-Oberfläche .....	62
Abbildung 6-17: Schematischer Ablauf der Hydrolyse und der Kondensation von Silanen ...	64
Abbildung 6-18: Hydrolyse und Adsorption von organofunktionellen Silanen auf einer Metalloberfläche [86] .....	64
Abbildung 6-19: FT-IRRAS-Spektren von 3-Aminopropyltriethoxysilanen auf der NiTi- Oberfläche nach Adsorption aus verschieden konzentrierten Lösungen.....	67