

UNIVERSITÄT BIELEFELD

DISSERTATION

**Minimierung des Materialeinsatzes
für Stahlseile und Seilrollen zur
Effizienzsteigerung von Seiltrieben
in Winden, Kranen, Aufzügen und
Schachtförderanlagen**

Autor: Thomas Rempel

Geboren am: 14.11.1988

In: Osnabrück

Fakultät für Physik

15. April 2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Thomas Rempel, an Eides statt, dass:

1. mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld bekannt ist.
2. ich die Dissertation selbst angefertigt habe, keine Textabschnitte von Dritten oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe.
3. Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Vermittlungstätigkeiten oder für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Zustandekommen oder dem Inhalt der Dissertation stehen.
4. ich die Dissertation oder wesentliche Teile davon nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe.
5. ich weder die gleiche oder eine in wesentlichen Teilen ähnliche, noch eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Gutachter:
Prof. Dr. Andreas Hütten
Prof. Dr. Thomas Huser

„Es ist Gottes Ehre, eine Sache zu verbergen; aber der Könige Ehre ist's, eine Sache zu erforschen.“

Sprüche 25, Vers 2

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Andreas Hütten und den Projektpartnern, dass sie mir nicht nur die Arbeit an diesem spannenden und vielseitigen Thema erst ermöglicht haben, sondern auch für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Außerdem möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Thomas Huser für das entgegengebrachte Interesse sowie seine investierte Zeit und Geduld zur Begutachtung dieser Arbeit ganz herzlich bedanken.

In der Arbeitsgruppe geht mein Dank besonders an Dr. Martin Gottschalk für seine Arbeiten an der Dual Beam FIB und die spannenden, teilweise ausschweifenden, aber auch immer interessanten Diskussionen, Ideen und Denkanstöße. Bei Dr. Karsten Rott bedanke ich mich für seine zahlreichen Tipps und Tricks sowie sein offenes Ohr für alle technischen Probleme. Außerdem danke ich meinen Bürokollegen Fabian Schmid-Michels sowohl für die Mitarbeit und Hilfe am ersten Prototypen für die Detektion der magnetischen Nanopartikel im Schmierstoff als auch für die interessanten, insbesondere technikbezogenen Gespräche. Ein Dankeschön möchte ich auch an meinen ehemaligen Bürokollegen Andreas Becker aussprechen, nicht nur für die abwechslungsreichen Unterhaltungen und das gute Miteinander, sondern auch für sein offenes Ohr bei Problemen, sei es physikalischer oder programmier-technischer Natur gewesen. Hier möchte ich auch Philipp erwähnen, der nicht nur für anregende Diskussionen zu haben, sondern auch bereit war sich mit mir auf die unendliche Suche neuer, origineller Liedtexte und Gedichte zu machen. Meinem Bürokollegen Daniel sei hier gedankt für die Begeisterung theatralischer Kunst und die stets optimistischen Aussichten. Um einmal die Tür zitieren zu dürfen: „*C'est une grande catastrophe.*“. Natürlich danke ich auch der gesamten Arbeitsgruppe D2 für das offene und umgängliche Miteinander. Sei es bei der Kaffeepause um SCT oder bei Fragen und Problemen, wo jeder so gut er/sie konnte versucht hat weiterzuhelfen.

Zuletzt will ich meiner Familie danken dafür, dass sie mich begleitet hat – in guten, wie in schlechten Zeiten – und ihnen keine Anstrengungen und Mühen zu groß waren, um mir weiterzuhelfen und mich zu unterstützen. Auch will ich meinen Freunden danken, die mich stets aufgebaut haben und da waren, wenn ich eine Ablenkung gut gebrauchen konnte. Ich danke zum Schluss dem heiligen Vater, „*Denn so hat Gott die Welt geliebt, dass er seinen eingeborenen Sohn gab, damit jeder, der an ihn glaubt, nicht verloren geht, sondern ewiges Leben hat*“ (Joh. 3, 16).

Publikationen

Patente

1. Einreichung der Patentanmeldung: Detektionsvorrichtung zur Detektion magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen. T. Rempel, F. Schmid-Michels, R. Marmodée, A. Hütten und Universität Bielefeld, Aktenzeichen 10 2017 130 033.3.

Veröffentlichungen

1. I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske und A. Hütten. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications. *Sensors*, 16:904, 2016.
2. L. Teich, D. Kappe, T. Rempel, J. Meyer, C. Schröder und A. Hütten. Modeling of Nanoparticulate Magnetoresistive Systems and the Impact on Molecular Recognition. *Sensors*, 15:9251–9264, 2015.
3. J. Meyer, T. Rempel, M. Schäfers, F. Wittbracht, C. Müller, A. V. Patel und A. Hütten. Giant magnetoresistance effects in gel-like matrices. *Smart Materials and Structures*, 22:025–032, 2013.
4. J. Meyer, M. Schäfers, T. Rempel und A. Hütten. AC-granular magnetoresistance effects in systems with organic matrices. *Nanotech Conference Proceedings*, 1:669, 2013.
5. A. Regtmeier, F. Wittbracht, T. Rempel, N. Mill, M. Peter, A. Weddemann, J. Mattay und A. Hütten. Uniform growth of clusters of magnetic nanoparticles in a rotating magnetic field. *Journal of Nanoparticle Research*, 14:1061, 2012.
6. A. Regtmeier, F. Wittbracht, I. Dück, T. Rempel, A. Weddemann und A. Hütten. A new route to control the enhancement of structural and anisotropy ordering in two-dimensional particle arrays. *NSTI-Nanotech*, 2:257–260, 2011.

Vorträge

1. T. Rempel, M. Gottschalk und A. Hütten. GMR sensors for detection of magnetic nanoparticles in lubricants. 80. *DPG-Frühjahrstagung*, Universität Regensburg, 2016.

Poster

1. T. Rempel, J. Meyer, L. Teich, M. Gottschalk, K. Rott, C. Schröder und A. Hütten. Giant magnetoresistance effects in gel-like matrices: comparing theoretical and experimental data. 79. *DPG-Frühjahrstagung*, Technische Universität Berlin, 2015.
2. T. Rempel, J. Meyer, L. Teich, M. Gottschalk, K. Rott, C. Schröder und A. Hütten. Giant magnetoresistance effects in gel-like matrices: comparing theoretical and experimental data. 581. *WE-Heraeus-Seminar*, Physikzentrum Bad Honnef, 2015.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	iii
Danksagung	vii
1 Einleitung	1
2 Angewandte Methoden	3
2.1 Lichtmikroskop	3
2.2 Transmissionselektronenmikroskop	3
2.3 Rasterelektronenmikroskop	5
2.4 Zweistrahl fokussiertes Ionenstrahlmikroskop	8
2.5 Ultraviolett- und Elektronenstrahlolithografie	13
2.6 Kathodenzerstäubung	15
2.7 Ionenätzen	17
2.8 Wechselgradienten Magnetometer	18
2.9 Vier-Punkt-Messmethode	19
3 Schadensanalyse von Seilen aus hochfesten Chemiefasern	21
3.1 Grundlagen: Chemiefaserseile und Tribologie	22
3.1.1 Physikalische Grundbegriffe	22
Zug- und Druckspannung	22
Scherspannung	22
Härte	23
Viskosität	23
Oberflächenspannung	23
3.1.2 Hochfeste Chemiefasern aus Poly(<i>p</i> -phenylen-2,6-benzobisoxazol) und ultrahochmolekularem Polyethylen	25
3.1.3 Seilaufbau und -eigenschaften	28
3.1.4 Biegewechsel	31
3.1.5 Tribologie	32
Reibung und Verschleißmechanismen	32
Seilermüdung und Seilverschleiß	34

3.1.6	Schmierstoffe	36
3.2	Schadensanalyse zum Zugversuch	40
3.2.1	Versuchsdurchführung zum Zugversuch	40
3.2.2	Schadensanalyse der Seile aus dem Zugversuch	40
3.3	Schadensanalyse zum Dauerbiegewechselversuch	45
3.3.1	Versuchsdurchführung zu dem Dauerbiegewechselversuch	46
3.3.2	Schadensanalyse der Seile aus dem Dauerbiegewechselversuch	47
	Schadensanalyse DynOS und DynS	49
	Schadensanalyse zu Zyl/Dyn Ch2	56
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	66
4	Magnetische Nanopartikel in Schmierstoffen und Polymeren	73
4.1	Grundlagen: Magnetismus und Partikeldispersion	74
4.1.1	Magnetismus	74
4.1.2	Ein-Domänen-Teilchen und Superparamagnetismus	75
4.1.3	Stabilisierung von Nanopartikeln	77
4.1.4	Wechselwirkungen zwischen magnetischen Nanopartikeln und deren Verhalten im Magnetfeld	77
4.1.5	Partikelverteilung und Analyse	79
	Dispergierstab	80
	Ultraschallbad und -horn	81
	Schneckenextruder	82
	Delaunay Triangulation	83
4.2	Charakterisierung der verwendeten Magnetitnanopartikel	85
4.2.1	Versuchsdurchführung zur Charakterisierung der Magnetitnanopartikel	85
4.2.2	Ergebnis der Charakterisierung der Magnetitnanopartikel	86
4.3	Verteilung magnetischer Nanopartikel in Polymeren	89
4.3.1	Präparation von extrudierten Polymeren mit magnetischen Nanopartikeln	89
4.3.2	Ergebnisse zur Verteilung magnetischer Nanopartikel in extrudierten Polymeren	90
4.4	Verteilung superparamagnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen	94

4.4.1	Einbringung, Bearbeitung und Untersuchung von Magnetitnanopartikeln im Schmierstoff SK-U	94
4.4.2	Ergebnisse zur Verteilung superparamagnetischer Nanopartikel im Schmierstoff SK-U	96
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	100
5	Detektion magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen	103
5.1	Grundlagen: Dünnschicht- und Messsysteme	104
5.1.1	Zwischenschicht-Austauschkopplung	104
5.1.2	Riesenmagnetowiderstandseffekt	105
	Grundlagen	105
	GMR-Sensor zur Detektion magnetischer Nanopartikel	109
5.1.3	Rauschquellen bei elektrischen Messungen	113
5.1.4	Simulation des Sensors mit MicroMagus	115
5.2	Charakterisierung des Messsystems	117
5.2.1	Aufbau des Messsystems	117
	Das Messgerät	117
	Der Sensor	118
5.2.2	Durchführung der Testmessungen	120
5.2.3	Ergebnisse zu den Testmessungen	122
5.3	Detektion magnetischer Nanopartikel	123
5.3.1	Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche	123
	Versuchsdurchführung zur Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche	123
	Ergebnisse zur Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche	125
5.3.2	Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff	131
	Versuchsdurchführung für die Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff	131
	Ergebnisse zur Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff	132
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	136
6	Schlussfazit	139
	Anhang	143
	Literaturverzeichnis	149

Kapitel 1

Einleitung

Seiltriebe finden in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung: von Aufzügen über Kranen bis hin zu Schachtförderanlagen. Die Nachfrage danach ist hoch und wird aus unten genannten Gründen voraussichtlich weiter steigen.

So betrug beispielsweise die Weltbevölkerung im Jahr 2015 ca. 7.38 Milliarden Menschen und es wird prognostiziert, dass die Zahl bis zum Jahr 2050 auf etwa 9.77 Milliarden (siehe Abb. 1.1a) ansteigen wird [1]. Gleichzeitig sagen die Vereinten Nationen einen Anstieg des Anteils der Stadtbevölkerung auf der Welt von 53.9 % im Jahr 2015 auf 68.4 % im Jahr 2050 voraus [2]. Diese fortschreitende Urbanisierung wird den heute schon vorherrschenden Wohnraummangel in den Großstädten weiter verschärfen. Um dieses Problem angehen zu können, wird es in Zukunft notwendig sein, weiter in die Höhe zu bauen, was wiederum zu einer gesteigerten Nachfrage nach Aufzugsanlagen, Kranen u. ä. führen wird [3–5].

Damit einhergehend und mit dem zunehmenden wirtschaftlichen Wachstum in Schwellenländern wie China oder Indien nimmt der Rohstoffbedarf stetig zu [6]. Folglich hat sich beispielsweise die weltweite Eisenerzförderung von 1904 bis 2015 mehr als verzwanzigfach (vgl. Abb. 1.1b) und in Zukunft ist mit einem weiteren Anstieg des Bedarfes zu rechnen [7]. Diese Entwicklung führt zwangsläufig zu einer gesteigerten Nachfrage nach Seiltrieben für Schachtförderanlagen. Des Weiteren versuchen die Anlagenbetreiber an immer tieferliegende Rohstoffe zu gelangen, wobei sie mit den herkömmlichen Materialien und Technologien an die Grenzen des Machbaren stoßen [8,9].

Aus diesen Gründen ist die Forschung an neuen High-Tech-Fasern, Seilrollen und -schmierstoffen zur Effizienz- und Leistungssteigerung der Förder-technik bei gleichbleibender Sicherheit nicht nur wichtig, um den wachsenden Anforderungen gerecht zu werden, sondern auch damit deutsche Seilereien und Förderanlagenbetreiber in Zukunft auf dem internationalen Markt wettbewerbsfähig bleiben und bestehen können [10–13]. Als potentielle Nachfolger der traditionellen Stahlseile werden High-Tech-Fasern aus Zylon® und

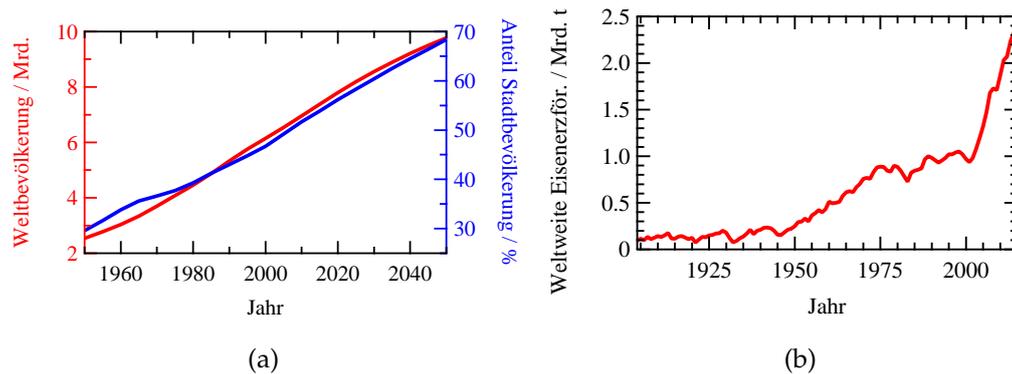


ABBILDUNG 1.1: (a) Entwicklung der Weltbevölkerung und des Anteils der Stadtbevölkerung von 1950 bis 2050 [1, 2] und (b) der weltweiten Eisenerzförderung von 1904 bis 2015 [7].

Dyneema[®] aufgrund ihrer geringen Dichte und der hohen Zugfestigkeit im Vergleich zu herkömmlichem Stahl gehandelt [10, 11]. Darüber hinaus zeigen magnetische Seilrollen [12], unter Verwendung von mit magnetischen Nanopartikeln beladenen Seilschmierstoffen [13] positive Änderungen der Reibeigenschaften und somit eine Verbesserung der Treibfähigkeit.

Im Rahmen des *ZIM-Projekts KF2140607US3* werden in Kooperation mit den Industriepartnern in Zug- und Dauerbiegewechselversuchen die Bruch- und Verschleißursachen geflochtener Seile aus den modernen High-Tech-Fasern Zylon[®] und Dyneema[®] untersucht. Zudem werden Tests zur Einarbeitung magnetischer Nanopartikel in Kunststoffplatten aus Polyamid durchgeführt und ein erster Sensor zur Detektion magnetischer Nanopartikel in Seilschmierstoffen realisiert.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden die Bruch- und Verschleißursachen der geflochtenen High-Tech-Faserseile im Reiß- und Dauerbiegewechselversuch mit Hilfe der Licht- und Elektronenstrahlmikroskopie untersucht und statistisch ausgewertet. Im zweiten Abschnitt wird die Möglichkeit der homogenen Einarbeitung magnetischer Nanopartikel in Kunst- und Schmierstoffen evaluiert. Ersteres geschieht über einen Extrusionsprozess, in welchem die Nanopartikel durch ein Treibgas in den Kunststoff eingebracht werden. Für Letzteres kommen Dispergierer sowie ein Ultraschallbad und -horn zum Einsatz. Der dritte und letzte Abschnitt befasst sich mit der Entwicklung eines tragbaren Handgerätes basierend auf dem Riesenmagnetowiderstandseffekt (GMR) zur Detektion der Konzentration magnetischer Nanopartikel in Seilschmierstoffen für die Qualitätssicherung vor Ort.

Kapitel 2

Angewandte Methoden

2.1 Lichtmikroskop

Als Lichtmikroskop wird in dieser Arbeit das Auflichtmikroskop *VHX-600* mit dem Linsensystem *Z100-R* von der Firma (Fa.) *Keyence* verwendet. Dieses erlaubt eine maximal tausendfache Vergrößerung.

2.2 Transmissionselektronenmikroskop

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist vom Funktionsprinzip vergleichbar zum Lichtmikroskop aufgebaut, jedoch werden hier beschleunigte Elektronen an Stelle von Licht verwendet. Dies ist möglich, weil aufgrund des *Welle-Teilchen-Dualismus* jedem Teilchen mit einem *Impuls* p eine (*de Broglie*-) Wellenlänge λ_{dB} [14]

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

zugeordnet werden kann. Hierbei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum mit $6.626 \cdot 10^{-34}$ J s. Der minimal auflösbare Abstand ist nach dem *Rayleigh-Kriterium* von der Wellenlänge der beschleunigten Elektronen abhängig [14]:

$$d_{min} = \frac{0,61\lambda_{dB}}{NA} \quad (2.2)$$

Hierbei ist NA die *numerische Apertur*.

Der schematische Aufbau eines TEMs ist in Abbildung 2.1a gezeigt. Die Elektronen werden über eine Wolframkathode emittiert und mit einer *Beschleunigungsspannung* U_B von 50 kV bis 300 kV zwischen Kathode und Anode

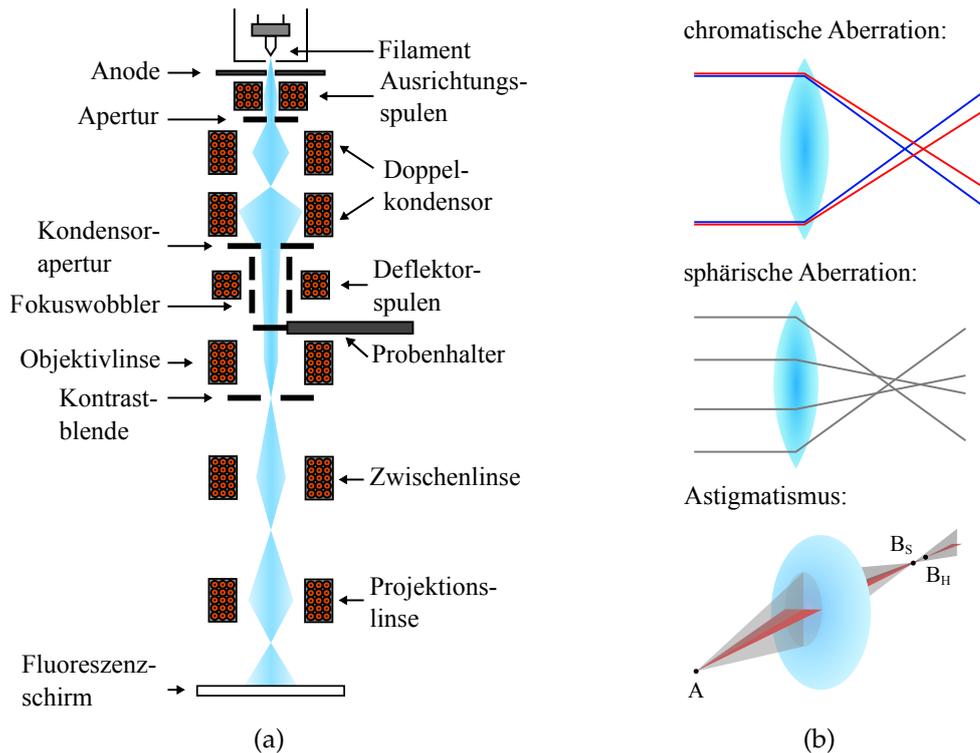


ABBILDUNG 2.1: (a) Schematischer Aufbau eines TEM (in Anlehnung an Ref. [15]) und (b) schematische Darstellung von Linsenfehlern: chromatische Aberration, sphärische Aberration und Astigmatismus (in Anlehnung an Ref. [16]).

beschleunigt. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte kann die Wellenlänge der Elektronen mit [14]

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{eU_B \left(2m_0 + \frac{eU_B}{c^2}\right)}} \quad (2.3)$$

berechnet werden, wobei $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ die Ruhemasse des Elektrons, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung und $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ die Lichtgeschwindigkeit ist. Für eine Beschleunigungsspannung von 300 kV beträgt die Wellenlänge der Elektronen etwa 1.97 pm. Somit ist mit einem TEM eine atomare Auflösung möglich [14].

Als Linsen dienen zumeist magnetische Linsen, die ein rotationssymmetrisches, magnetisches Feld erzeugen. Die Ablenkung der Elektronen geschieht über die *Lorentz-Kraft*

$$\vec{F}_L = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.4)$$

mit q der Ladung (hier: e) und \vec{v} der Geschwindigkeit der Elektronen im Magnetfeld \vec{B} . Über eine *Doppelkondensatorlinse* wird der Elektronenstrahl parallelisiert und durchstrahlt die Probe. Das Bild wird über eine Objektivlinse

und ein Projektivlinsensystem vergrößert und auf einem Fluoreszenzschirm oder einem CCD-Chip abgebildet. Damit die Elektronen durch die Probe dringen können, sollte die Probendicke, abhängig von der Dichte des Materials, im Bereich von etwa 5 nm bis 150 nm liegen. Zudem dürfen die Elektronen auf ihrem Weg nicht mit Gasmolekülen kollidieren, sodass ein Betrieb im Hochvakuum notwendig ist. Der Bildkontrast resultiert aus der Streuung der Elektronen an den Atomkernen und ist von der Kernladungszahl, der Atomdichte sowie der Dicke der Probe abhängig. Mit Hilfe einer *Kontrastblende*, welche sich mittig in der bildseitigen Brennebene der Objektivlinse befindet, werden die stärker gestreuten Elektronen aus dem Strahlengang entfernt. Diese Abbildungsmethode wird auch *Hellfeldabbildung* genannt. Der Radius der Apertur bestimmt hierbei den Akzeptanzwinkel [14,15].

Zusätzlich treten bei elektrischen und magnetischen Linsen Abbildungsfehler auf, die sich negativ auf die Auflösung auswirken, wie z. B. die *chromatische Aberration* aufgrund der Energieverteilung der beschleunigten Elektronen, die *sphärische Aberration* für achsnahe und -ferne Elektronen und der *Astigmatismus*, der durch unterschiedliche Brennweiten der Linse in zwei oder mehr Ebenen hervorgerufen wird (vgl. Abb. 2.1b) [14].

In dieser Arbeit wird das *Philips CM 100* mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 100 kV genutzt. Die Bilder werden mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Als elektronentransparente Substrate kommen Kohlenstoff beschichtete Kupfernetzchen der Fa. *Plano GmbH* mit der Nummer S160 zum Einsatz.

2.3 Rasterelektronenmikroskop

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl ein Bereich der Probenoberfläche abgerastert und die aus der Oberfläche austretenden Elektronen zur Rekonstruktion der Oberflächentopografie verwendet.

Eine einfache Darstellung eines REMs ist in Abbildung 2.2a zu sehen. Die Elektronen werden beim REM über eine Feldemissionskathode emittiert und mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 30 kV beschleunigt. Im Gegensatz zum TEM sind weniger Linsen erforderlich, da ein Projektivlinsensystem zur Abbildung nicht notwendig ist. Über die Kondensor- und Objektivlinse wird der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Elektronenstrahl wird über die Rasterpulven abgelenkt, sodass ein Bereich der Probenoberfläche abgerastert wird. Die Vergrößerung V ist hierbei

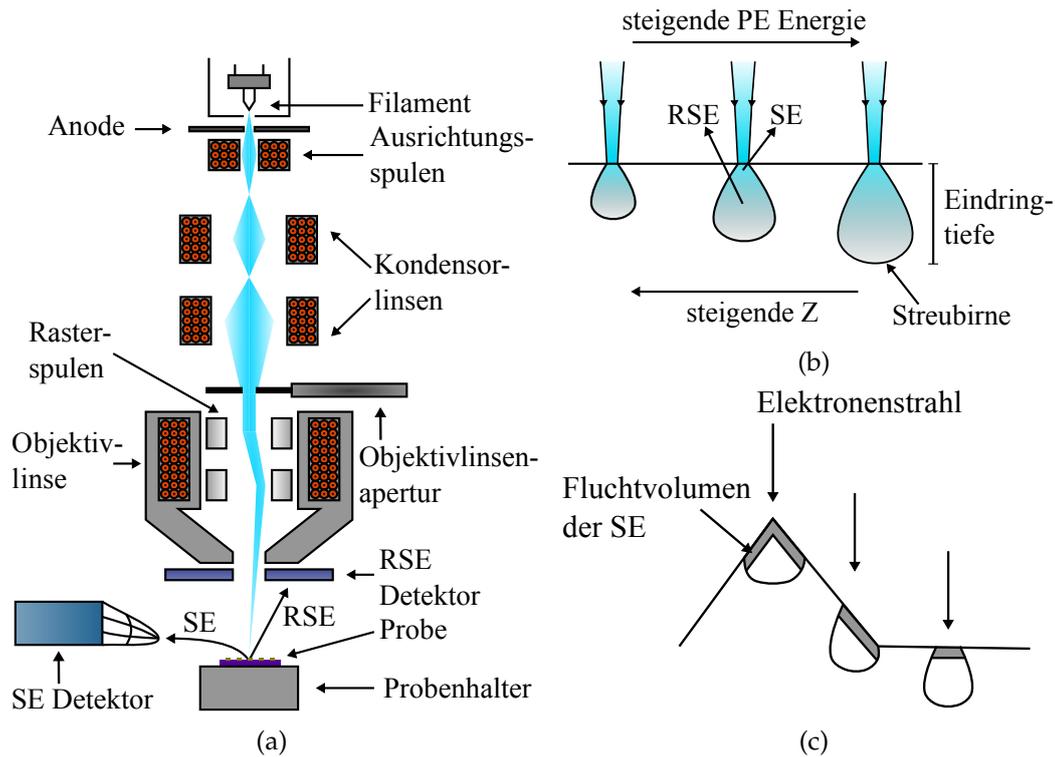


ABBILDUNG 2.2: (a) Schematischer Aufbau eines REM (in Anlehnung an Ref. [17]). (b) Schematisch dargestellte Abhängigkeit der Eindringtiefe d_e von der PE Energie und Kernladungszahl Z der Probe (in Anlehnung an Ref. [18]) sowie (c) des SE Fluchtvolumens in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur (in Anlehnung an Ref. [17]).

bestimmt über:

$$V = \frac{\text{Rasterbreite im Bild}}{\text{Rasterbreite auf der Probe}} \quad (2.5)$$

Beim Eintritt der *Primärelektronen* (PE) in den Festkörper kommt es zu elastischer und inelastischer Streuung. Elastisch gestreute PE sind Elektronen, die ohne Energieverlust an den Atomkernen des Festkörpers gestreut werden. Ist der Rückstreuwinkel der PE größer als 90° , werden diese auch als *Rückstreuerelektronen* (RSE) bezeichnet. Bei inelastischer Streuung übertragen die PE einen Teil ihrer Energie an Valenzelektronen, sodass diese angeregt oder ausgeschlagen werden. Elektronen, die die Oberfläche der Probe mit einer Energie <50 eV verlassen, werden *Sekundärelektronen* (SE) genannt [17, 18].

Das Volumen, in dem die Elektronen wechselwirken, wird als *Streubirne* bezeichnet (vgl. Abb. 2.2b). Die *Eindringtiefe* d_e der Elektronen und die Größe der Streubirne steigen zum einen mit abnehmender *Kernladungszahl* Z der Probe, da die Rückstreuwahrscheinlichkeit proportional zu Z^2 steigt. Zum anderen nimmt die Eindringtiefe mit zunehmender kinetischer Energie der PE zu, da die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Stoß antiproportional

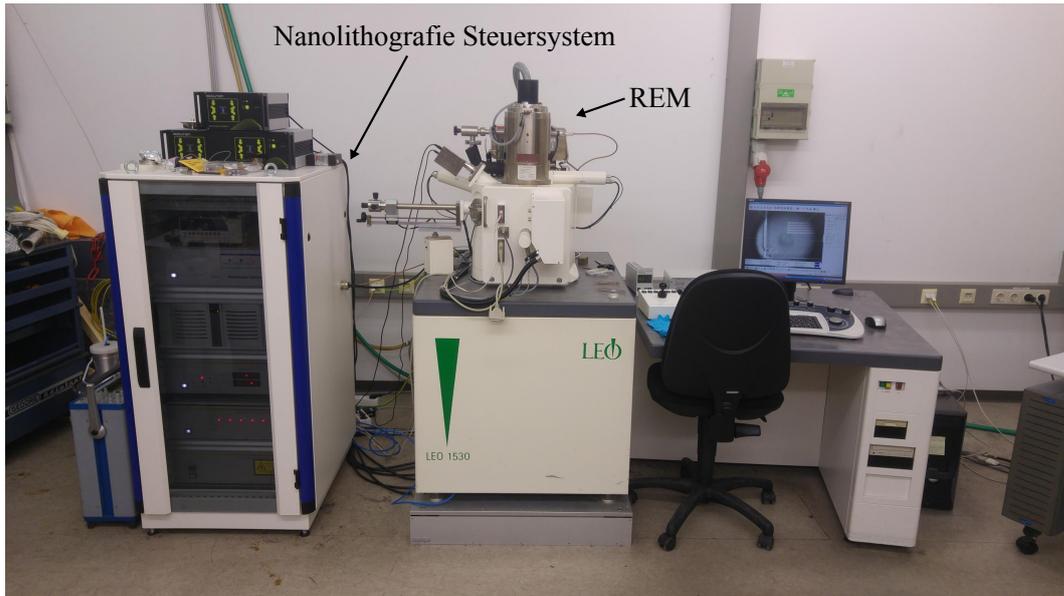


ABBILDUNG 2.3: Das in dieser Arbeit verwendete REM LEO 1530 von der Fa. Zeiss mit dem Nanolithografie Steuersystem Elphy Plus von der Fa. Raith GmbH.

zur kinetischen Energie der PE ist. Aus diesem Grund besitzen die niederenergetischen SE eine geringe Austrittstiefe von einigen nm im Gegensatz zu den RSE, die eine Austrittstiefe von mehreren 100 nm aufweisen können [17, 18].

Die Elektronenausbeute spielt für die Rekonstruktion der Oberflächenstruktur eine entscheidende Rolle. Diese ist proportional zum Austrittsvolumen der Elektronen aus der Probenoberfläche und damit abhängig vom Elektronenstrahlquerschnitt auf der Oberfläche. Trifft der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche, ist der Strahlquerschnitt am kleinsten und damit auch die Elektronenausbeute. Je größer der Winkel zwischen Oberflächennormalen und dem einfallenden Elektronenstrahl ist, umso größer wird die Elektronenausbeute (vgl. Abb. 2.2c). Folglich kann daraus die Oberflächenbeschaffenheit rekonstruiert werden. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der SE sind insbesondere diese von der Oberflächenstruktur abhängig. Entsprechend zeigen die RSE eine geringere Oberflächensensitivität und Auflösung, ermöglichen jedoch wegen der von der Kernladungszahl abhängigen Streuwahrscheinlichkeit die Darstellung eines Materialkontrastes. Die Auflösung eines REM ist vom Elektronenstrahldurchmesser (vgl. Auflösungslimit und Linsenfehler in Kap. 2.1 und 2.2) und von der Fluchtstiefe der Elektronen abhängig. Typische Strahldurchmesser für den fokussierten Elektronenstrahl an der Probenoberfläche liegen im Bereich von etwa 1 nm bis 10 nm [17, 18]. Zur Detektion der SE wird ein seitlich zur Probenposition platzierter *Everhart-Thornley Detektor* (SE Detektor) verwendet (vgl. Abb. 2.2a), während für die

Detektion der RSE ein *Rückstreuelektronen (RSE) Detektor* eingesetzt wird, der sich ringförmig direkt unterhalb der Objektivlinse und damit über der Probe befindet [17,18].

Für die Untersuchungen wird in dieser Arbeit das *LEO 1530* von der Fa. *Zeiss* verwendet. Hiermit können Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 kV angelegt und eine maximale Auflösung von 1 nm erreicht werden. Es besitzt zudem das *Nanolithografie System Elphy Plus* von der Firma *Raith GmbH*, mit der die Proben in dieser Arbeit mittels Elektronenstrahlolithografie (siehe Kap. 2.5) strukturiert werden.

2.4 Zweistrahl fokussiertes Ionenstrahlmikroskop

Bei der *zweistrahl fokussierten Ionenstrahlmikroskopie* (Dual Beam Focused Ion Beam Microscopy; Dual Beam FIB) wird ein REM in Kombination mit einem fokussierten Ionenstrahlmikroskop (FIB) eingesetzt. Der schematische Aufbau einer Dual Beam FIB ist in Abbildung 2.4a dargestellt. Das REM befindet sich vertikal direkt über der Probenbühne, während die FIB in einem Winkel von 52° dazu geneigt ist. Die Probenbühne ist um -10° bis 60° kippbar, sodass der Ionenstrahl senkrecht auf die Probe fallen kann. Wichtig hierbei ist, dass sich Elektronen- und Ionenstrahl in einem Koinzidenzpunkt treffen (vgl. Abb. 2.4a). Somit ist ein simultaner Einsatz von FIB und REM möglich, was eine Vielzahl an Optionen zur Probenanalyse, -strukturierung und -bearbeitung bietet. Diese Vorteile werden im Nachfolgenden erörtert und dargestellt.

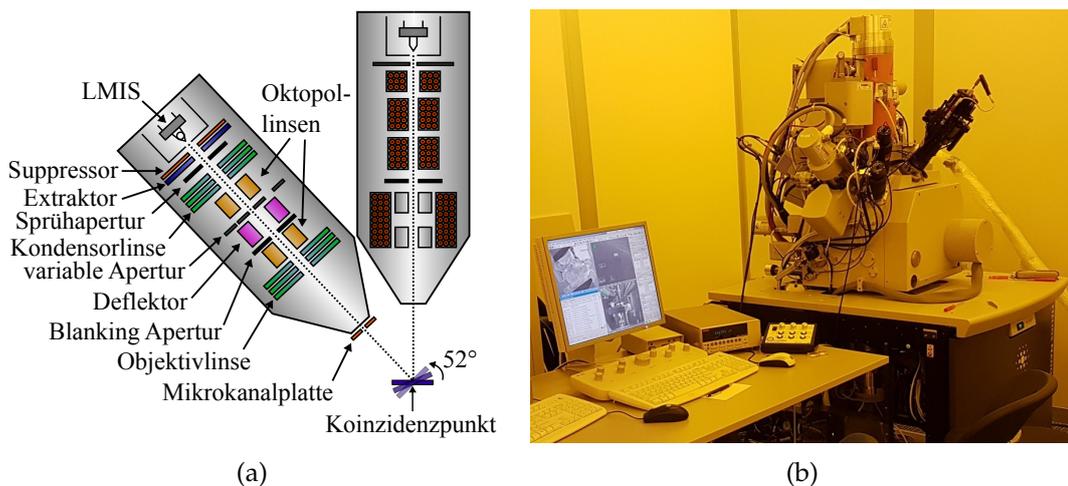


ABBILDUNG 2.4: (a) Schematischer Aufbau einer Dual Beam FIB (in Anlehnung an Ref. [19]). (b) Das verwendete Dual Beam FIB System Helios NanoLab 600 von der Fa. FEI Company.

	FIB	REM
Partikel	Ga-Ionen	Elektron
Elementare Ladung	+1	-1
Partikelgröße	0.2 nm	0.000 01 nm
Masse	$1.2 \cdot 10^{-25}$ kg	$9.1 \cdot 10^{-31}$ kg
Geschwindigkeit bei 30 kV	$2.8 \cdot 10^5$ m s ⁻¹	$1.0 \cdot 10^8$ m s ⁻¹
Impuls bei 30 kV	$3.4 \cdot 10^{-20}$ kg m s ⁻¹	$9.1 \cdot 10^{-23}$ kg m s ⁻¹
Eindringtiefe in Eisen bei 30 kV	20 nm	1800 nm

TABELLE 2.1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Ionen und Elektronen [20].

Das Funktionsprinzip der FIB ist ähnlich zum REM. Statt der Elektronen werden sehr viel schwerere Ionen beschleunigt und auf die Probenoberfläche fokussiert. Als Ionenquelle dient eine *Flüssigmetallionenquelle* (Liquid Metal Ion Source; LMIS). Bei der LMIS steht Gallium (Ga) in thermischen Kontakt mit einer Wolframspitze, die erhitzt wird, sodass sich das Ga verflüssigt und die Wolframspitze benetzt. Mit einem angelegten elektrischen Extraktionsfeld von einigen kV bildet das flüssige Ga einen scharfen *Taylor-Konus*, bis es zu einer Feldverdampfung von positiv geladenen Ga-Ionen (Ga⁺) kommt. Die Unterschiede zwischen beschleunigten Ga⁺ und Elektronen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet [20, 21].

Die Ionen werden mittels einer Beschleunigungsspannung von 5 kV bis 50 kV beschleunigt und über ein Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert. Aufgrund der wesentlich höheren Masse der Ionen im Vergleich zu den Elektronen sind diese bei derselben Beschleunigungsspannung wesentlich langsamer (vgl. Tab. 2.1). Somit ist die Lorentzkraft (vgl. Gl. 2.4) der magnetischen Linsensysteme bei den langsameren Ionen weniger wirkungsvoll. Stattdessen werden elektrostatische Linsen verwendet, da mit

$$\vec{F}_{el} = q \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

die auf die Ionen wirkende Kraft \vec{F}_{el} ausschließlich von der Ladung q der Ionen und dem angelegten elektrischen Feld \vec{E} abhängt und damit unabhängig von der Ionengeschwindigkeit ist. Der fokussierte Strahldurchmesser ist, wie auch schon beim REM, hauptsächlich durch Linsenfehler limitiert (vgl. Kapitel 2.2) und liegt im Bereich von <10 nm [21, 22]. Die Oktopollinsen (siehe Abb. 2.4a) dienen zur Astigmatismus-Korrektur und zum Ablenken des Ionenstrahls [19].

Wegen der vergleichbaren Größe und Masse der Ga⁺-Ionen zu den Probenatomen, besitzen die Ga⁺ nicht nur eine sehr geringe Eindringtiefe im

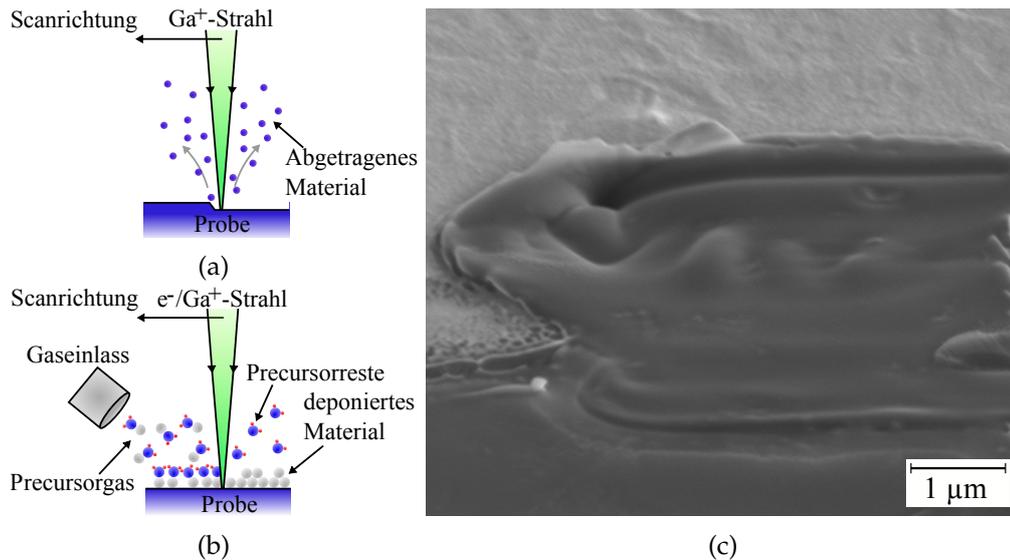


ABBILDUNG 2.5: (a) Ionenätzen und (b) Deposition in einer FIB (in Anlehnung an Ref. [21]). (c) Ein Versuch bei Raumtemperatur in den Schmierstoff SK-U der Fa. Elaskon zu ätzen.

Vergleich zu Elektronen, sondern können ihren Impuls auf Probenatome übertragen und diese aus dem Material ausschlagen. Somit kommt es bei jedem Abrastern der Probenoberfläche mit dem Ionenstrahl auch zum Abtrag von Oberflächenatomen und folglich zu irreversiblen Schäden an der Probe. Wie hoch die Abtragsrate (*Ätzzrate*) ist, hängt vom Ionenstrom, Probenmaterial, der kristallographischen Orientierung und der Probenorientierung zum Ionenstrahl ab [20]. Der Ionenstrom kann über verschieden große Aperturen kontrolliert werden. Entsprechend ist es mit der FIB möglich, Material im Nano- bis Mikrometerbereich von der Probenoberfläche zu entfernen (vgl. Abb. 2.5a), um so tiefer liegende Strukturen untersuchen zu können oder die Oberfläche der Probe zu strukturieren. Zudem können mit der FIB lokal und maskenfrei Metalle und Isolatoren mit Hilfe eines Precursorgases auf der Probenoberfläche deponiert werden (siehe Abb. 2.5b). Die laterale Auflösung dieser Technik liegt bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät im Bereich von etwa 20 nm und es sind Dicken von bis zu 15 nm möglich.

Für die Mikroskopie werden die austretenden SE und Sekundärionen (SI) genutzt. Zur Detektion der SE und SI kann eine Mikrokanalplatte (siehe Abb. 2.4a) verwendet werden, an der eine positive oder negative Spannung angelegt wird, abhängig davon, ob SE oder SI detektiert werden sollen [21]. Da positiv geladene Ga⁺-Ionen auf die Probe auftreffen und zudem SE aus der Probe austreten, kommt es zur positiven Aufladung der Probe, weshalb diese elektrisch leitend sein sollte [20, 21].

Der Hauptteil der Ionenenergie wird in der Probe in Wärme umgewandelt. Die daraus resultierende Temperaturerhöhung T kann über folgende Gleichung abgeschätzt werden [23]:

$$T = \frac{P}{\pi a \kappa} \quad (2.7)$$

Hierbei ist P die Ionenstrahlleistung, a der Ionenstrahldurchmesser und κ die thermische Leitfähigkeit der Probe. Maximale Ionenstrahlleistungen von kommerziellen FIB Systemen liegen im Bereich von etwa 1 mW und weisen P/a Verhältnisse von 1 W m^{-1} bis 1000 W m^{-1} auf. So sind bei Silizium ($\kappa = 148 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) selbst bei den extremsten Strahleinstellungen nur Temperaturerhöhungen von $<2^\circ\text{C}$ möglich. Bei Proben mit sehr viel kleineren thermischen Leitfähigkeiten, wie beispielsweise biologischem Material oder Schmierstoffen ($\kappa \approx 0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [23,24]), ergeben sich indes viel höhere Temperaturveränderungen, welche schon bei P/a Verhältnissen kleiner 2 W m^{-1} möglich sind. Dies führt insbesondere bei Schmierstoffen mit einer niedrigen Schmelztemperatur dazu, dass die Probenoberfläche schmilzt und ein definiertes Abtragen verhindert wird. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.5c zu sehen.

Um dem entgegen zu wirken, wurde im Rahmen dieses Projekts von Dr. Karsten Rott und Dr. Martin Gottschalk eine *Cryo-Halterung* entwickelt (siehe Abb. 2.6a), mit der Proben auf bis zu -37°C heruntergekühlt werden können. Hierbei wird eine Rohrleitung von einem mit Flüssigstickstoff gefüllten Dewar-Behälter über einen seitlich liegenden Flansch in die Probenkammer der Dual Beam FIB hinein- und wieder hinausgeführt (siehe Abb. 2.6b). Am Wendepunkt des Rohres innerhalb der Probenkammer sind zwei Kupferblöcke angelötet, zwischen denen eine bewegliche Litze eingeklemmt ist. Diese führt zu einem weiteren Kupferblock, welcher auf einem Probenteller thermisch isoliert durch Keramikelemente befestigt ist. Die Probe wird hieraus mittels Leitsilber aufgeklebt. Zum Kühlen wird der flüssige Stickstoff aus dem Dewar-Behälter durch das Rohr geleitet und der damit in thermischen Kontakt stehende Kupferblock, die Litze und schlussendlich die Probe in der Probenkammer gekühlt. Hierbei ist darauf zu achten, dass es zu keinem thermischen Kontakt zwischen Litze und Probenkammer kommt. Die Reste des flüssigen Stickstoffs werden in einem zweiten, kleineren Dewar-Gefäß aufgefangen. Die Temperatur an der Cryo-Halterung wird über einen Thermocouple gemessen, welcher an der Halterung angeschraubt ist. Da der durchgeleitete Flüssigstickstoff Vibrationen in dem System verursacht, sind

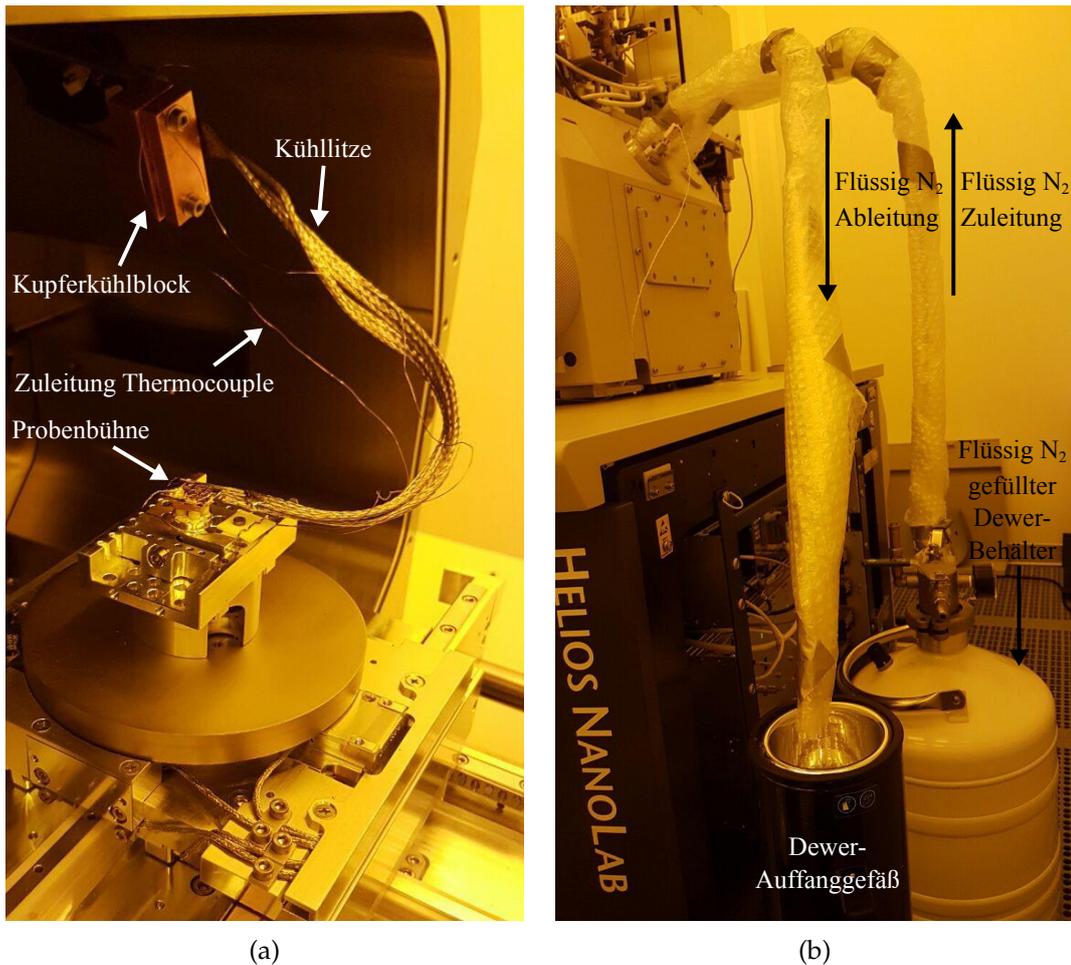


ABBILDUNG 2.6: Dargestellt ist der Aufbau der (a) Cryo-Halterung in der Dual Beam FIB Probenkammer mit der dazugehörigen (b) Zu- und Ableitung für den Flüssigstickstoff.

hochaufgelöste Aufnahmen während des Kühlvorgangs nicht möglich. Flüssigstickstofftemperaturen können an der Probe nicht erreicht werden, da es zu Verlusten über die thermisch nicht ideal isolierte Probenhalterung und die Stickstoffzuleitungen sowie der langen Wärmebrücke über die Litze kommt.

Für die Untersuchungen der Schmierstoffe werden die Proben auf etwa $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ herunter gekühlt und an verschiedenen Stellen zunächst mit einem hohen Ionenstrom ein rechteckiges Loch mit einer Größe von etwa $5\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ und einer Tiefe von $1\text{ }\mu\text{m}$ geätzt. Anschließend wird mit einem geringeren Ionenstrom der erzeugte Querschnitt Linie für Linie weiter abgetragen. Dieses Vorgehen, bei dem störende Artefakte durch einen hohen Ionenstrom weitestgehend vermieden werden, wird als Cleaning-Crosssection bezeichnet.

In dieser Arbeit wird das Dual Beam FIB System *Helios NanoLab 600* von Fa. *FEI Company* verwendet (siehe Abb. 2.4b auf S. 8). Es können Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 kV angelegt werden und mit dem integrierten REM

ist eine Auflösung von etwa 0.4 nm möglich. Alle in dieser Arbeit gezeigten Dual Beam FIB Aufnahmen und damit verbundenen Arbeiten an der Dual Beam FIB wurden von Dr. Martin Gottschalk durchgeführt.

2.5 Ultraviolett- und Elektronenstrahlithografie

Die Ultraviolett-(UV-) und Elektronenstrahl(E-Beam-)lithografie wird zur Mikro- und Nanostrukturierung verwendet. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2.7a gezeigt. Zunächst wird ein dünner Lackfilm (Resist) mittels *Rotationsbeschichtung (Spin-Coating)* auf die zu strukturierende Probe aufgebracht. Auf einer Heizplatte (*Bake-Prozess*) können Lösemittelreste aus dem

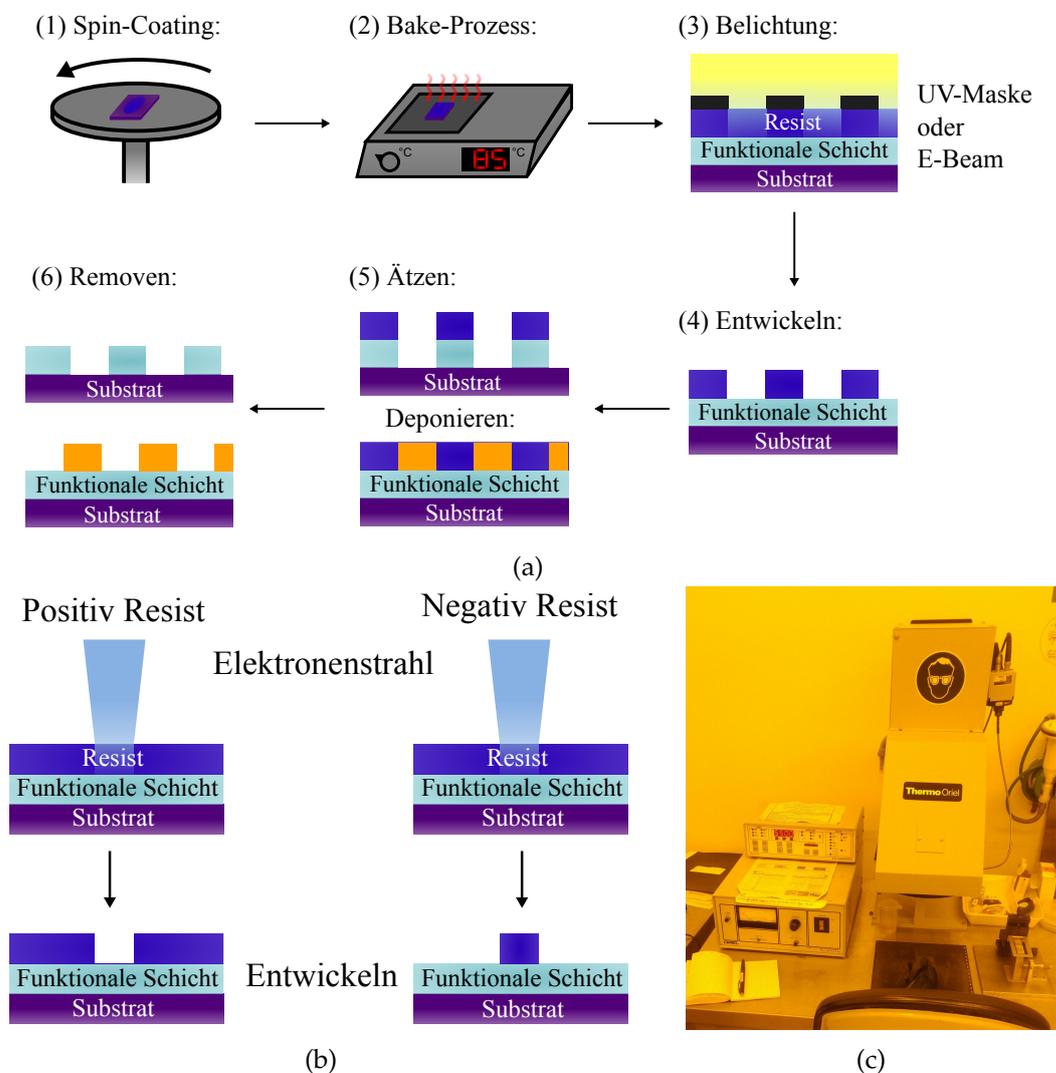


ABBILDUNG 2.7: (a) Schematische Darstellung des Lithographieprozesses, (b) Unterschied zwischen positivem und negativem Resist und (c) Parallelbelichter von der Fa. Thermo Oriel Instruments

Resist ausdampfen und der Resist gehärtet werden. Selektive Bereiche des Resists werden nun mit UV-Licht oder über einen fokussierten Elektronenstrahl belichtet. Abhängig vom verwendeten Resist kann es bei den belichteten Stellen zur Polymerisation der Resistmoleküle kommen, sodass sich diese nicht mehr im entsprechenden Lösungsmittel (*Entwickler*) lösen können. Dieser Resist wird auch *Negativresist* genannt. Werden die Molekülverbindungen an den belichteten Stellen gebrochen und diese damit im Entwickler löslich und entfernbar gemacht (vgl. Abb. 2.7b), wird der Resist als *Positivresist* bezeichnet. Anschließend können die Strukturen in eine funktionale Schicht geätzt (siehe Kap. 2.7) oder ein Material darauf abgeschieden (siehe Kap. 2.6) werden. Letztendlich werden die Reste vom Resist mit einem *Remover* entfernt.

Bei der UV-Lithografie wird die komplette Probe durch eine Maske belichtet. Dieses Verfahren ist sehr schnell, jedoch hängt die minimal realisierbare Strukturgröße von der Wellenlänge des verwendeten Lichts ab (vgl. Gl.2.2). Dahingegen wird bei der E-Beam-Lithografie der Lack im REM mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls belichtet, der die Struktur auf der Probe abrasiert. Obwohl der Elektronenstrahl auf wenige Nanometer fokussiert werden kann (vgl. Kap. 2.3), liegt die minimale Strukturauflösung der E-Beam-Belichtung im Bereich von etwa 10 nm. Dies hängt mit der lateralen Ausbreitung der Elektronen durch Streuung im Festkörper und der daraus resultierenden Belichtung des Lacks durch SE und RSE zusammen [18]. Da jeder Punkt der Struktur durch den fokussierten Elektronenstrahl belichtet werden muss, ist die E-Beam-Lithografie wesentlich zeitaufwendiger als die UV-Lithografie.

Ein wichtiger Belichtungsparameter ist die *Flächendosis* (*Area Dose*), welche ein Maß dafür ist, wie lange der Resist belichtet werden muss. Bei der E-Beam-Lithografie können, insbesondere bei kleinen Strukturgrößen (<1 μm), Dosentests auf dem später zu strukturierenden Material erforderlich sein. Der Grund hierfür ist, dass die Streubirne abhängig von der Festkörperzusammensetzung ist und damit einen Einfluss auf die tatsächliche Größe der belichteten Struktur hat. Alle in dieser Arbeit verwendeten Resists stammen von der Fa. *Allresist GmbH* und die Standardparameter für die UV- und E-Beam-Lacke sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Wenn es nicht anders beschrieben, werden in den nachfolgenden Kapiteln diese verwendet.

Apertur	Strom	Area Step Size
30 μm	$\sim 0.045 \text{ nA}$	4 nm
60 μm	$\sim 0.7 \text{ nA}$	60 nm
120 μm	$\sim 2.7 \text{ nA}$	100 nm

TABELLE 2.3: Elektronenstrahlstrom und verwendete Area Step Sizes für verschiedene Aperturgrößen.

Belichtungsart	UV	E-Beam	
	AR-P 5350	AR-P 617.03	AR-N 7520.18
Resist	AR-P 5350	AR-P 617.03	AR-N 7520.18
Art	positiv	positiv	negativ
Auflösung	~500 nm	~15 nm	~30 nm
Spin-coating	1 s 200 rpm ^a → 60 s 4000 rpm	1 s 200 rpm → 30 s 4000 rpm	1 s 200 rpm → 30 s 3000 rpm
Resistdicke	~1 µm	~90 nm	~450 nm
Bake-Prozess	4 min bei 100 °C	20 min bei 160 °C	2 min bei 80 °C
Area Dose	55 mJ/cm ²	170 µAs/cm ²	300 µAs/cm ²
Entwickler	60 s in AR300- 35:H ₂ O (1 : 2)	2 min in AR600- 55	8 min in AR300- 47
Stopper	30 s in H ₂ O mit N ₂ abpusten	30 s in AR600-60 mit N ₂ abpusten	30 s in H ₂ O mit N ₂ abpusten
Post-Bake	-	2 min bei 85 °C	-
Remover	2 min in Aceton	~15 min in NMP ^b	~15 min in NMP

TABELLE 2.2: Prozessparameter der verschiedenen Resists.

^arpm ist die Abkürzung für Umdrehung pro Minute (rounds per minute)

^bNMP ist die Abkürzung für N-Methyl-2-pyrrolidinon

Für die UV-Belichtung wird in dieser Arbeit ein Parallelbelichter der Fa. *Thermo Oriel Instruments* verwendet (siehe Abb. 2.7c). Die Belichtungsdauer kann über die benötigte Area Dose eingestellt und während der Belichtung über ein seitlich angebrachtes Dosimeter gemessen werden. Für die E-Beam-Lithografie wird das in Kapitel 2.3 genannte Leo 1530 in Kombination mit dem Nanolithografie System Elphy Plus genutzt. Der Elektronenstrom kann über die Wahl der Aperturen eingestellt werden und muss aufgrund von Schwankungen vor jeder Belichtung mit dem *Faradaycup* gemessen werden. Die Abstände zwischen zwei Belichtungspunkten wird als *Flächenschrittweite* (*Area Step Size*) bezeichnet und ist abhängig vom Strahldurchmesser, welcher sich aus dem Elektronenstrom der jeweiligen Apertur ergibt (vgl. Tab. 2.3). So wird die 30 µm Apertur für feine Strukturen verwendet, während die 120 µm Apertur für großflächige Belichtungen ohne feine Strukturen eingesetzt wird. Für die Belichtung wird ein Arbeitsabstand von 20 mm und eine Beschleunigungsspannung von 20 kV eingestellt.

2.6 Kathodenzerstäubung

Bei der *Kathodenzerstäubung* (*Sputtern*) werden positiv geladene Argon-Ionen (Ar⁺) auf eine *Kathode* (*Target*) beschleunigt und schlagen aus dieser Atome

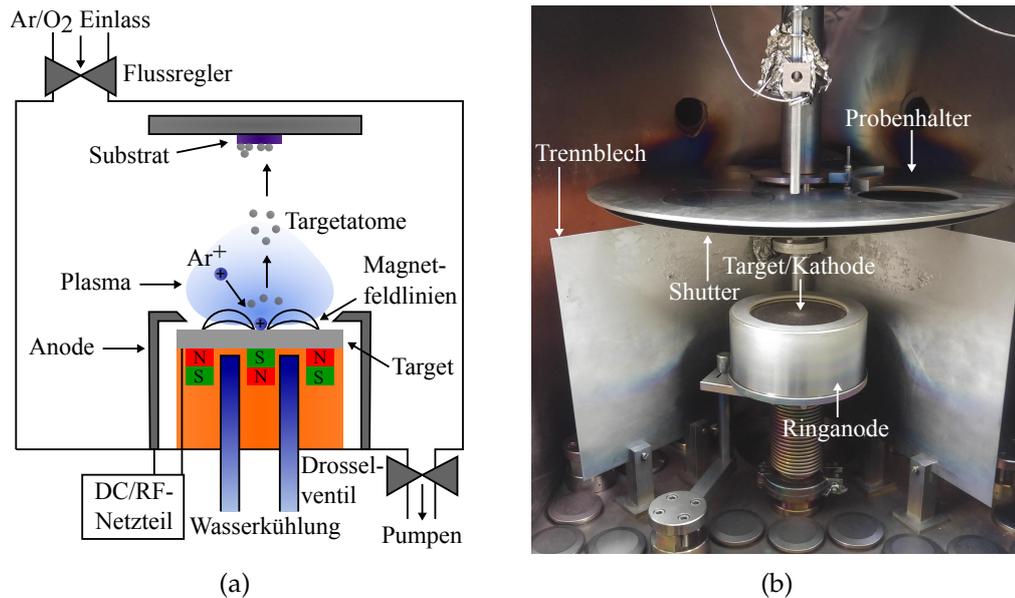


ABBILDUNG 2.8: Gezeigt ist eine (a) schematische Darstellung des Sputterprozesses und (b) die Sputterkammer der L560 samt Sputterquelle.

aus. Diese Targetatome kondensieren auf einem gegenüberliegenden Substrat. Der schematische Ablauf des Sputterprozesses ist in Abbildung 2.8a und eine Sputterkammer in Abbildung 2.8b dargestellt. Um das Oxidieren des Targetmaterials zu vermeiden, liegt der Basisdruck in der Sputterkammer bei $<10^{-6}$ mbar. Über einen Gaseinlass wird das Argon (Ar) eingeleitet und das Plasma zwischen der aufgeschraubten, ringförmigen *Anode* und dem Target gezündet. Der Sputterdruck liegt i. d. R. im Bereich von 10^{-3} mbar bis 10^{-2} mbar. Es wird Ar verwendet, da dieses als Edelgas chemisch inert ist und folglich nicht mit dem Probenmaterial reagiert. Um die *Ionenausbeute* und damit die *Abtragrate* (*Sputterrate*) zu erhöhen, werden unter dem Target Magnete platziert, dessen Magnetfeldlinien die Ionen und Elektronen aufgrund der Lorentz-Kraft (siehe Kap. 2.2) auf eine Spiralbahn zwingt. Dadurch kommt es zu vermehrter Stoßionisation [25]. Dieser Prozess wird als *Magnetronspütern* bezeichnet. Mit einem Gleichstrom-(DC-)Netzteil können i. d. R. nur leitfähige Targets gesputtert werden, da sich sonst das Target durch den Sputterprozess auflädt und das Plasma erlischt. Um isolierende Targets wie beispielsweise MgO oder reaktiv mit Sauerstoff- (O_2) oder Stickstoffgas (N_2) Isolatoren wie Tantaloxid oder Siliziumnitrid zu sputtern, ist es notwendig, mit einem hochfrequenten Wechselfeld im Radiofrequenzbereich (RF) von 13.56 MHz zu arbeiten [26]. Die Sputterrate fällt hier jedoch wesentlich geringer aus als beim DC-Sputtern. Für reaktives Sputtern wird das Plasma mit einem Ar- O_2 bzw. Ar- N_2 Gasgemisch in einem bestimmten Verhältnis gezündet. Die

Targetoberfläche und die ausgeschlagenen Targetatome reagieren mit den O^+ - bzw. N^+ -Ionen im Plasma und es kann die entsprechende Verbindung auf dem Substrat kondensieren.

Für die Herstellung des Schichtsystems für den Sensor (siehe Kap. 5) wird die *Leybold L560* (L560) genutzt. Die Anlage verfügt über vier 4"-Sputterquellen, die über Trennbleche räumlich voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 2.8b). Des Weiteren steht eine Sputteranlage mit der Bezeichnung *Coati* für das Aufbringen von Gold, Tantal und Siliziumnitrit zur Verfügung. Für die Ermittlung der *Depositions-* bzw. *Sputterraten* kommt die *Röntgenreflektometrie* (XRR) zum Einsatz. Hierfür wird das *X'Pert Pro MPD PW3040/60* von der Fa. *Philips* verwendet.

2.7 Ionenätzen

Der schematische Aufbau einer Ionenätzanlage ist in Abbildung 2.9a dargestellt. Beim *Ionenätzen* wird ein Plasma aus Ar^+ erzeugt und die Ar^+ mit einer Beschleunigungsspannung von etwa 600 V auf die Probe beschleunigt. Die auftreffenden Ar^+ schlagen, analog zum Sputterprozess (vgl. Kap. 2.6), die Probenatome heraus und tragen damit das Material ab. Dieser Prozess dient zur Strukturierung von lithografierten Proben.

In dieser Arbeit wird eine Ionenätzanlage in Kombination mit einem Quadrupol Massenspektrometer verwendet (siehe Abb. 2.9b). So ist es möglich,

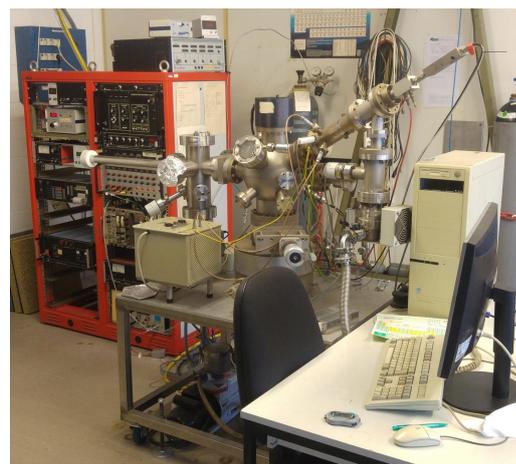
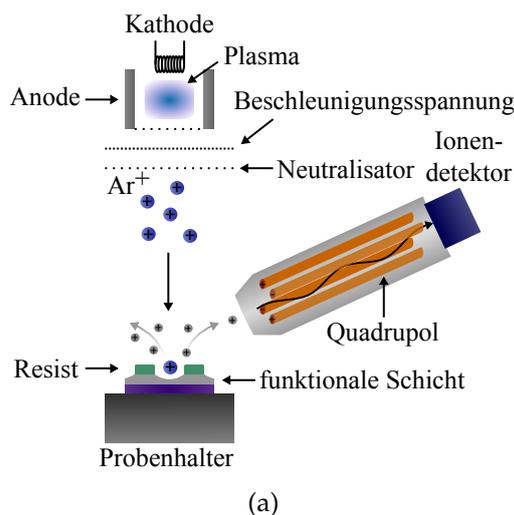


ABBILDUNG 2.9: (a) Schematische Darstellung der Ionenätzanlage mit Quadrupolmassenspektrometer und (b) ein Bild der Ionenätzanlage.

den Fortschritt des Ätzprozesses in situ mitzuverfolgen und bei der gewünschten Äztiefe zu stoppen. Um überall eine gleichmäßige Abtragrata zu gewährleisten, wird die Probe während des Ätzprozesses über einen Elektromotor mit etwa 10 rpm gedreht. Zudem kommt es während des Ätzens zur Aufladung der Probe, weshalb die Probe elektrisch leitend sein sollte.

2.8 Wechselgradienten Magnetometer

Das Wechselgradienten Magnetometer (alternating gradient magnetometer; AGM) dient zur quantitativen Bestimmung des magnetischen Moments \vec{m} des Probenvolumens.

In dieser Arbeit wird das *MicroMag 2900* von der Fa. *Princeton Measurement Corporation* verwendet und ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die magnetische Probe wird zwischen zwei Spulenpaaren platziert. Der Probenhalter besteht aus einem freistehenden Arm aus Quarzglas, welcher an einem *piezoelektrischen Bimorph* befestigt ist. Mit dem großen Spulen-Paar (*Feldspulen*) wird ein homogenes, statisches Magnetfeld in x-Richtung zum Magnetisieren der Probe erzeugt, während mit dem kleinen Spulen-Paar (*Gradientenspulen*) in x-Richtung ein zeitlich veränderndes Gradientenfeld erzeugt wird, womit eine Kraft gemäß [27]

$$\vec{F} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{H}) \rightarrow F_x = m_x(H_x) \frac{\partial h_x}{\partial x} \quad (2.8)$$

proportional zum magnetischen Moment des Probenvolumens auf die Probe wirkt. Hierbei ist H_x das angelegte, homogene Magnetfeld, h_x das magnetische Gradientenfeld und m_x das magnetische Moment der Probe in x-Richtung. Durch die wirkende Kraft wird die Probe ausgelenkt und der piezoelektrische Bimorph gibt eine Piezospannung proportional zur Auslenkung und damit der wirkenden Kraft aus. Für eine maximale Sensitivität wird bei der Resonanzfrequenz des Probenhalters inklusive Probe gemessen. Die Standardabweichung des verwendeten Geräts liegt bei etwa 10 nemu und das maximal anlegbare Magnetfeld bei ± 14 kOe. Die Feldstärke des statischen Magnetfeldes

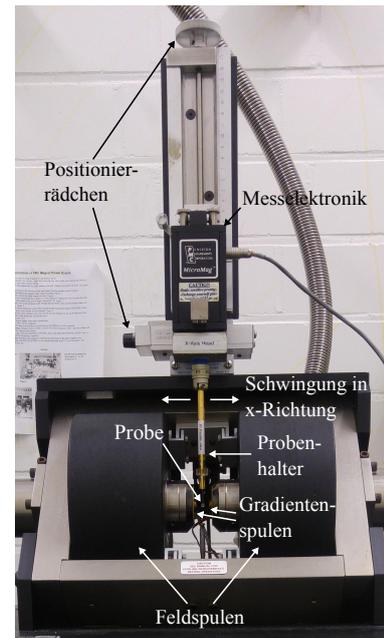


ABBILDUNG 2.10: Das verwendete AGM MicroMag 2900 der Fa. Princeton Measurement Corporation.

wird über eine Hallsonde gemessen.

2.9 Vier-Punkt-Messmethode

Mit der Vier-Punkt-Messmethode kann der Widerstand niederohmiger Proben und Dünnschichtsysteme (i. d. R. $< 100 \Omega$) gemessen werden. Hierzu wird über zwei äußere Kontakte ein konstanter Strom I in die Probe eingespeist und über zwei innere Kontakte der Spannungsabfall U gemessen. Gemäß

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.9)$$

kann der Widerstand bestimmt werden. Der Vorteil dieser Messmethode ist, dass der Widerstand der Strom injizierenden Kontakte und Zuleitungen keinen Einfluss auf die Messung haben und somit der reine Widerstand der Probe gemessen wird. Dies ist besonders bei niederohmigen Proben notwendig, da hier die zusätzlichen Kontakt- und Zuleitungswiderstände das Ergebnis signifikant verfälschen würden.

Für die Messung von niederohmigen Dünnschichtsystemen, dessen Schichtdicke d sehr viel kleiner als der Nadelabstand s ist ($d/s < 1/5$ bei $< 1\%$ Fehler), werden vier äquidistante Messnadeln in Reihe verwendet. Sie werden, wie in Abbildung 2.11a dargestellt, auf die Probenoberfläche gedrückt und über die beiden äußeren Nadeln ein konstanter Strom I eingespeist. Über die beiden

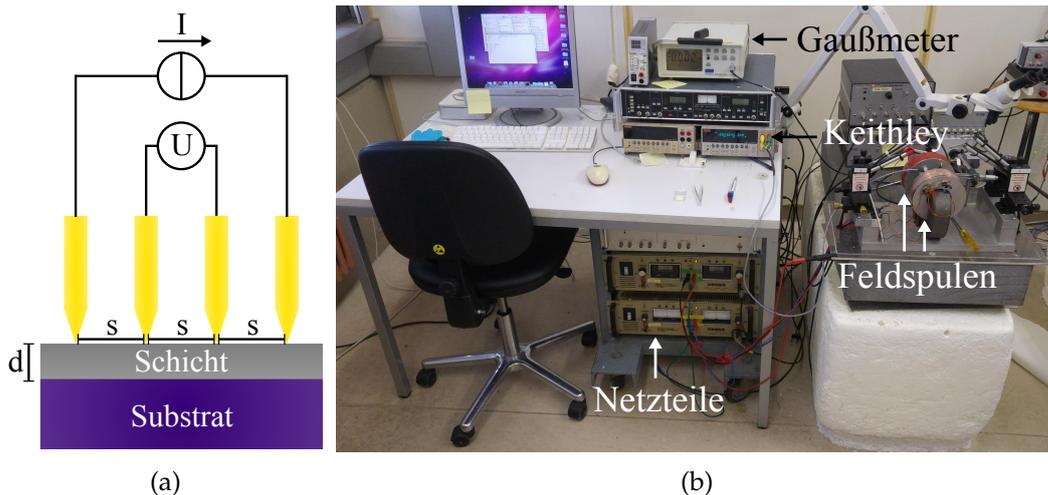


ABBILDUNG 2.11: (a) Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messmethode an einer dünnen Schicht. (b) Vier-Punkt Messaufbau Ansicht.

inneren Nadeln wird die abfallende Spannung U gemessen. Der Schichtwiderstand R_{\square} lässt sich mit [28]

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \quad (2.10)$$

berechnen.

Der Messaufbau ist in Abbildung 2.11b gezeigt. Die Vier-Punkt-Messung wird in dieser Arbeit mit einem *Keithley 2000 Multimeter* durchgeführt. Das magnetische Feld wird mittels zweier Feldspulen erzeugt und das angelegte Feld mit einer Hallsonde von der Fa. *F. W. Bell* gemessen. Die Modellbezeichnung ist *Gaußmeter 6010* und hat eine Genauigkeit von 0.75 Gs. Der vom Keithley verwendete Probenstrom liegt bei 1 mA für Probenwiderständen von $<100 \Omega$ und kann den Widerstand mit einer Genauigkeit von etwa $100 \mu\Omega$ bestimmen.

Kapitel 3

Schadensanalyse von Seilen aus hochfesten Chemiefasern

Seile aus hochfesten Chemiefasern stellen aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften in vielen Bereichen der Fördertechnik eine vielversprechende Alternative zu den bisher verwendeten Stahlseilen dar. Fasern aus *ultrahochmolekularem Polyethylen* (ultra high molecular weight polyethylene; UHMWPE) und *Poly(p-phenylen-2,6-benzobisoxazol)* (PBO) gehören mit zu den aussichtsreichsten Kandidaten in diesem Zusammenhang. Diese Arten von Fasern sind jedoch erst seit wenigen Jahrzehnten auf dem Markt erhältlich, weshalb die Erfahrungen von Seilereien im Umgang mit hochfesten Chemiefasern und dessen Verarbeitung zum Seil im Vergleich zu den fast 200 Jahren in Anwendung befindlichen Stahlseilen eher gering ist [29–31]. Insbesondere ist kaum bekannt, welche Seilkonstruktionen und Materialkombinationen eine möglichst hohe Bruchkraft und Lebensdauer gewährleisten [32].

In diesem Kapitel werden die Bruchursachen für verschiedene Seilkonstruktionen aus PBO und UHMWPE beim Zugversuch und im Dauerbiegeversuch untersucht, um aus den gewonnenen Erkenntnissen Ideen und Vorschläge zur besseren Verarbeitung von Seilen aus PBO und UHMWPE Fasern zu generieren und damit eine höhere Zugfestigkeit und Lebenserwartung zu erreichen. Für ein besseres Verständnis werden zunächst die nötigen theoretischen Grundlagen zu hochfesten Chemiefasern, Seilkonstruktionen, Seilschäden und Schmiermitteln dargelegt.

3.1 Grundlagen: Chemiefaserseile und Tribologie

3.1.1 Physikalische Grundbegriffe

Zug- und Druckspannung

Wird an einem elastischen Körper mit der Länge L und der Fläche A mit einer Kraft F gezogen, kommt es zur Längung des Körpers um einen Betrag ΔL . Die wirkende *Zugspannung* $\sigma = F/A$ ist dabei proportional mit der relativen Dehnung $\epsilon = \Delta L/L$ [33]

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3.1)$$

über das *Elastizitätsmodul* E (E-Modul) verknüpft. Der schematische Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Ab der Streckgrenze kommt es neben der elastischen auch zur plastischen Verformung, so dass die Zugspannung nicht mehr linear mit der Dehnung ansteigt, bis es bei der maximalen *Zugfestigkeit* σ_{zmax} zum Bruch kommt. Wird ein Körper mit einer Kraft F zusammengedrückt, wirkt auf den Körper die *Druckspannung* $p = -\sigma$ [33], bis es bei der maximalen *Druckfestigkeit* σ_{dmax} zum Bruch kommt.

Scherspannung

Greift eine Scherkraft F tangential an einer Fläche A eines Körpers an, wie dies in Abbildung 3.1b dargestellt ist, wirkt eine *Scherspannung* $\tau = F/A$. Diese kann für kleine Scherwinkel α wie folgt dargestellt werden [33]:

$$\tau = G \cdot \alpha \quad (3.2)$$

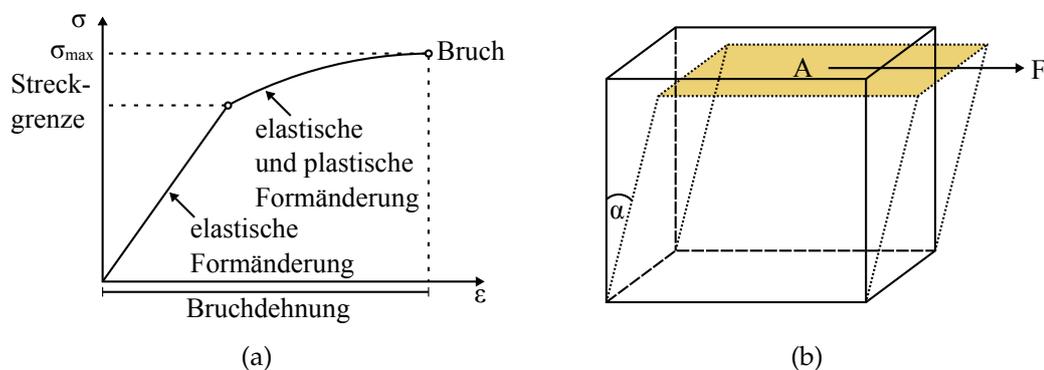


ABBILDUNG 3.1: Schematische Darstellung der (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve (in Anlehnung an Ref. [34]) und der (b) Scherung eines Körpers (in Anlehnung an Ref. [33]).

Hierbei ist G das Schubmodul.

Härte

Härte definiert den Widerstand eines Festkörpers, den er einem anderen Festkörper beim Eindringen entgegen bringt. Hierzu gibt es eine Vielzahl an Methoden zur Bestimmung der Härte von Materialien. Eine Methode zur Feststellung der Härte eines Festkörpers relativ zu einem anderen ist das *Ritzverfahren*. So wird der weiche Körper immer vom harten gefurcht [33,35].

Viskosität

Befindet sich zwischen zwei aufeinander liegenden Platten eine Flüssigkeit (vgl. Abb. 3.2a), so ist die Kraft F_f , die benötigt wird, um die Platte mit der Fläche A auf eine Geschwindigkeit v_0 zu beschleunigen (für den Fall kleiner v_0), proportional zur Scherrate v_0/d und zur *dynamischen Viskosität* η [36]:

$$\frac{F_f}{A} = \tau_f = \eta \frac{v_0}{d} \quad (3.3)$$

Die dynamische Viskosität ist hierbei ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit. Ist die Scherspannung nicht linear abhängig von der Scherrate, wird von einer *nicht Newton'schen Flüssigkeit* gesprochen. So kann die Viskosität bei höheren Scherraten zu- bzw. abnehmen, was als scherverdickend bzw. scherverdünnend bezeichnet wird. Die Viskosität sinkt mit steigender Temperatur nach folgender Abhängigkeit [37]:

$$\eta = K \cdot \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \quad (3.4)$$

mit der idealen Gaskonstante $R = 8.31 \text{ J/mol K}$, Temperatur T , Aktivierungsenergie E_0 und dem Vorfaktor K .

Oberflächenspannung

Die *Oberflächenspannung* γ ist die Arbeit W , die benötigt wird, um eine Oberfläche A auszubilden [36]:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (3.5)$$

Flüssigkeiten bilden auf Oberflächen einen Tropfen mit dem *Kontaktwinkel* θ , welcher von den Oberflächenspannungen Festkörper-Luft γ_S , Festkörper-Flüssigkeit γ_{SL} und Flüssigkeit-Luft γ_L abhängt. Diese Beziehung kann mit der

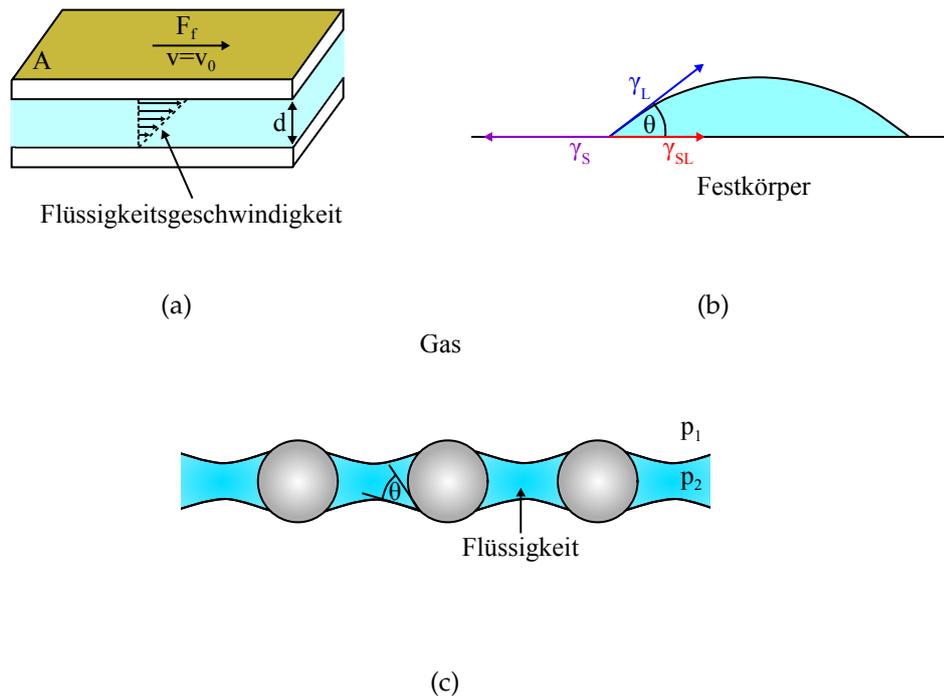


ABBILDUNG 3.2: (a) Schematische Darstellung zweier Platten, die durch eine Flüssigkeitsschicht voneinander getrennt sind, von denen eine mit der Kraft F_f auf eine Geschwindigkeit v_0 beschleunigt wird (in Anlehnung an Ref. [36]). (b) Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche mit den entsprechenden Oberflächenspannungen. (c) Kapillare zwischen benachbarten Partikeln mit dem Kapillardruck $\Delta p_C = p_1 - p_2$ (in Anlehnung an Ref. [38])

Young'schen Gleichung beschrieben werden (vgl. Abb. 3.2b) [36]:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (3.6)$$

Bei $\theta = 0^\circ$ wird von einer *vollständigen Benetzung*, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ einer *partiellen Benetzung* und $\theta > 90^\circ$ *keiner Benetzung* gesprochen. Die Oberflächenspannungen von Kohlenwasserstoffen liegen im Bereich von 20 mN m^{-1} bis 40 mN m^{-1} , während Wasser eine Oberflächenspannung von 73 mN m^{-1} besitzt [36]. Durch die Oberflächenspannung bildet sich zudem ein Druckunterschied Δp , welcher über die *Young-Laplace-Gleichung* beschrieben werden kann [36]:

$$\Delta p = \gamma_L \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.7)$$

Mit r_1 und r_2 als den Hauptkrümmungsradien.

Liegen Partikel in einer partiell benetzenden Flüssigkeit vor und treffen auf einen Gaseinschluss, ist es für diese energetisch günstiger, eine Fest-Gas

Oberfläche an der Gasblase zu bilden und sich daran anzulagern. Die Energie E_γ , die zum Trennen des Partikels mit Radius r_{Part} vom Gaseinschluss benötigt wird, kann wie folgt berechnet werden [38]:

$$E_\gamma = \pi r_{Part}^2 \gamma_L (1 \pm \cos(\theta))^2 \quad (3.8)$$

Mit Plus bei $\theta > 90^\circ$ und Minus bei $\theta < 90^\circ$. Diese Energien können ein Vielfaches der thermischen Energie betragen mit dem Maximum bei $\theta = 90^\circ$ und sind damit entsprechend schwer vom Gaseinschluss zu lösen. Die Partikel wirken sich stabilisierend auf Gaseinschlüsse aus, da sie einerseits durch ihre sterische Abstoßung ein Verbinden zweier Gaseinschlüsse oder das Zusammenschrumpfen dieser verhindern, andererseits die dünnen Flüssigkeitsfilme zwischen zwei Gaseinschlüssen durch den Aufbau eines Kapillardrucks Δp_C zwischen benachbarten Partikeln (vgl. Abb. 3.2c) stabilisieren [38–40]. Der maximale Kapillardruck lässt sich berechnen nach [38]:

$$\Delta p_C^{max} = \pm \zeta \frac{2\gamma_L}{r_{Part}} \cos(\theta) \quad (3.9)$$

Mit Plus für $\theta < 90^\circ$, Minus für $\theta > 90^\circ$ und dem Parameter ζ , welcher von der Bedeckung und Anordnung der Partikel abhängig ist. Gegenteilig zu E_γ ist der Kapillardruck bei $\theta = 0^\circ$ maximal. Folglich sind die Bedingungen für eine maximale Stabilisierung von Gaseinschlüssen von diesen beiden gegenteiligen Effekten abhängig [38]. Schon kleine Partikelkonzentrationen im Bereich von 1 % können die Lebensdauer einer Luftblase vervielfachen [41, 42].

3.1.2 Hochfeste Chemiefasern aus Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) und ultrahochmolekularem Polyethylen

Damit Fasern eine möglichst hohe Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul aufweisen, stellte 1932 Staudinger das ideale Modell einer Polymerfaser auf (siehe Abb. 3.3a) [43]. Nach diesem Modell besteht eine ideale Polymerfaser aus langen, vollständig ausgestreckten und hoch orientierten Molekülketten. Poly(*p*-phenylen-2,6-benzobisoxazol) (PBO; Molekülstruktur siehe Abb. 3.3b) Fasern werden über das Trockenstrahl Nassspinnverfahren hergestellt, während für Fasern aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE; Molekülstruktur siehe Abb. 3.3b) das Gel-Spinnverfahren verwendet wird. Bei ersterem werden die rigiden, miteinander wechselwirkenden PBO Moleküle in einem Lösungsmittel gelöst, wo sie bei genügend hoher Konzentration Flüssigkristalle bilden. Durch Spinn Düsen wird die Flüssigkeit zu einzelnen Fasern gedrückt, entlang

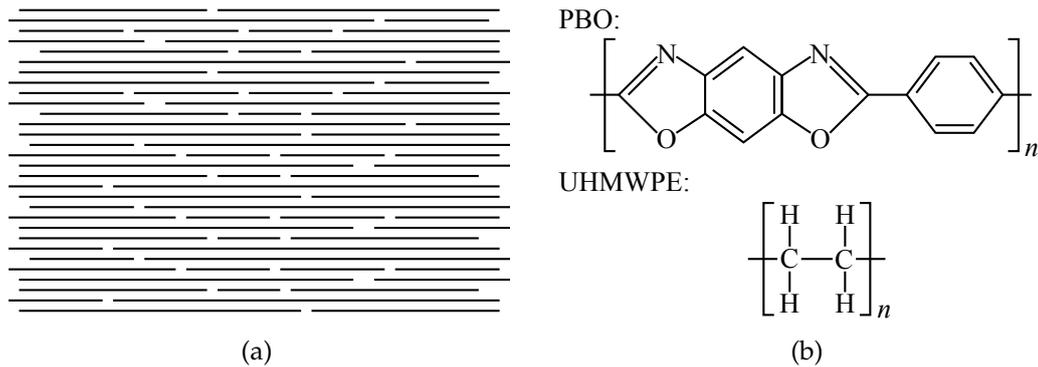
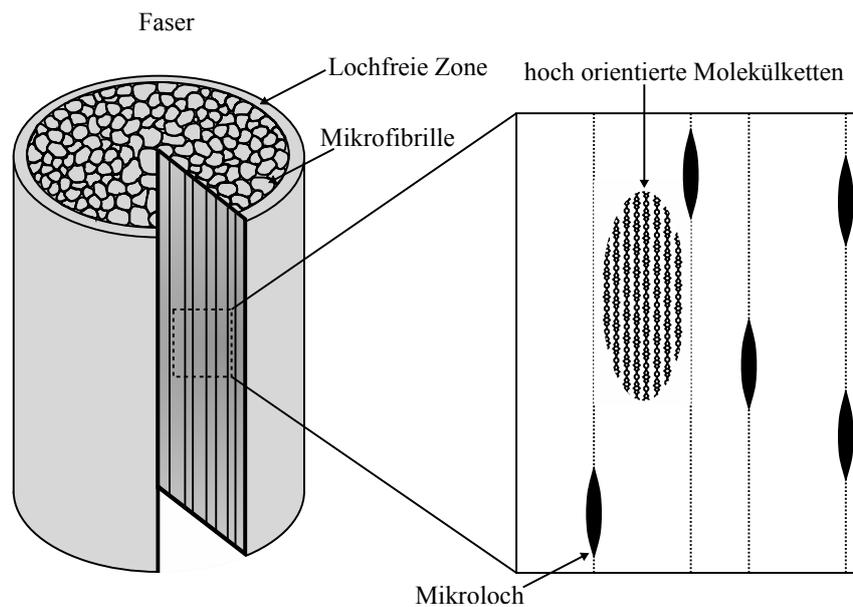


ABBILDUNG 3.3: (a) Schematische Darstellung des idealen Polymerfasermodells nach Staudinger (in Anlehnung an Ref. [43]). (b) Molekulare Struktur von PBO und UHMWPE Fasern (in Anlehnung an Ref. [30]).

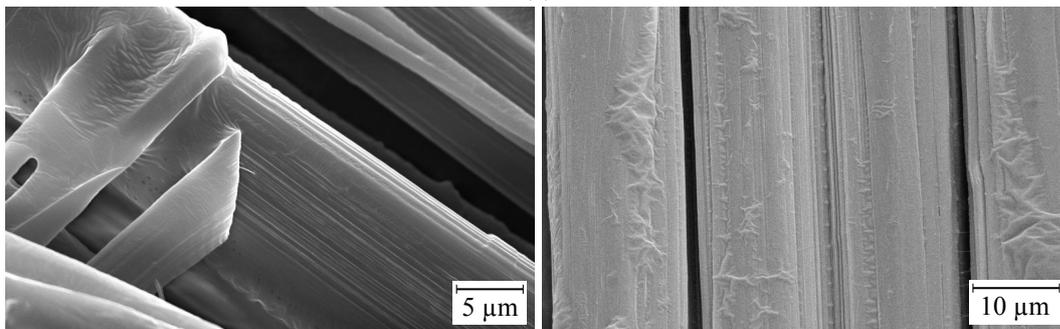
der sich die Flüssigkristalle orientieren und in ein Koagulationsbad getaucht werden. Bei letzterem Verfahren werden die UHMWPE Moleküle in einem Lösungsmittel bei sehr geringen Konzentrationen gelöst (etwa 1 wt %). Die UHMWPE Fasern werden aus Spinddüsen gedrückt und um das hundertfache ihrer ursprünglichen Länge gestreckt. Durch die Streckung werden die extrem langen PE-Molekülketten hoch geordnet und orientiert (Orientierung > 95 %) [29,30,44].

Um die Orientierung der Moleküle entlang der Faserachse und damit die Zugfestigkeit sowie das E-Modul der Fasern weiter zu erhöhen, können die Fasern für eine kurze Zeit unter Zugspannung nahe der Dekompositionstemperatur bei PBO [46] bzw. über die Glasübergangstemperatur bei UHMWPE [47] erhitzt werden. Bei geflochtenen Seilen (siehe Kap. 3.1.3) aus UHMWPE kann damit eine Erhöhung der Zugfestigkeit des Seils um etwa 30 % erreicht werden [47]. Darüber hinaus kommt es zu einer gleichmäßigeren Kraftverteilung zwischen den Fasern. Dieser Prozess wird auch *thermisches Fixieren* bzw. *Recken* genannt.

Eine schematische Darstellung des Faseraufbaus ist in Abbildung 3.4a gezeigt. Die Mikrofibrillen der einzelnen Fasern sind in den REM Aufnahmen in Abbildung 3.4b und 3.4c für die PBO und UHMWPE Fasern zu erkennen. Die PBO Fasern besitzen einen Durchmesser von etwa 12 μm und die UHMWPE Fasern einen Durchmesser von etwa 20 μm . Aufgrund der UV-Empfindlichkeit der Fasern, werden diese vom Hersteller mit einer Beschichtung (*Finish*) versehen, welche zusätzlich als Abrasionsschutz dienen kann. Die mechanischen Eigenschaften der PBO und UHMWPE Fasern sind im Vergleich zum bisher verwendeten Stahl für Drahtseile in Tabelle 3.1 aufgelistet. So weisen die hochfesten Chemiefasern nicht nur eine wesentlich höhere Zugfestigkeit



(a)



(b)

(c)

ABBILDUNG 3.4: (a) Schematischer Aufbau einer Faser nach Kitagawa et al. (in Anlehnung an Ref. [45]). REM Aufnahmen einer (b) PBO und (c) UHMWPE Faser auf denen die feinen Mikrofibrillen zu erkennen sind.

als Stahl auf, sondern besitzen zudem nur einen Bruchteil der Dichte ρ davon, was sich in einer mehr als zehn mal höheren spezifischen Zugfestigkeit $\sigma_{spez} = \sigma_{max}/\rho$ bemerkbar macht.

Ein Nachteil ist jedoch die geringe Druckfestigkeit der Chemiefasern, was diese anfällig für Scher- und transversal zur Faserachse wirkende *Querkräfte* macht. Des Weiteren besitzen die Chemiefasern verglichen mit den Stahlseilen eine geringere Schmelz- bzw. Dekompositionstemperatur. Als Beispiel können PBO Fasern mit einer Dekompositionstemperatur von 650 °C bei Temperaturen von bis zu 400 °C kurzzeitig belastet werden [44], wohingegen Stahlseile bei diesen Temperaturen noch mit bis zu 65 % ihrer ursprünglichen Zugfestigkeit beansprucht werden dürfen [49]. Bei UHMWPE Fasern liegt

mechanische Eigenschaften	PBO	UHMWPE	Stahl
Zugfestigkeit σ_{zmax} [GPa]	5.8	3.7	2.6
Druckfestigkeit σ_{dmax} [GPa]	<0.28	<0.05	-
Bruchdehnung [%]	2.5 bis 3.5	3.4	2
E-Modul E [GPa]	280	100	160
Dichte ρ [g/cm ³]	1.56	0.97	7.85
spezifische Zugfestigkeit σ_{spez} [GPa/g/cm ³]	3.7	3.51	0.33
Schmelz-/Dekompositionstemperatur [°C]	650	150	1600
UV-Beständigkeit	schlecht	gut	sehr gut

TABELLE 3.1: Mechanische Eigenschaften hochfester Chemiefasern im Vergleich zu Stahl [29,44,48].

die Schmelztemperatur mit 150 °C noch tiefer, so dass diese bei Arbeitstemperaturen von mehr als 50 °C nicht mehr eingesetzt werden sollten, da sonst die *Kriechermüdung* (siehe Kap. 3.1.5) zu Problemen führen kann [29].

In dieser Arbeit werden PBO Fasern der Fa. *Toyobo Co.* mit dem Markennamen *Zylon*[®] und UHMWPE Fasern von der Fa. *Royal DSM N. V.* mit dem Markennamen *Dyneema*[®] verwendet. Negative Einflüsse durch UV-Strahlen verursacht, können in dieser Arbeit nicht differenziert betrachtet werden.

3.1.3 Seilaufbau und -eigenschaften

Faserseile sind aus *Textilfasern* geflochtene oder gedrehte Strukturen, die einen Zylinder ähnlichen Körper bilden, deren Durchmesser sehr viel kleiner als deren Länge ist. Die Fasern bilden den Grundwerkstoff des Seils und kennzeichnen sich laut DIN 60 001 durch eine „im Vergleich zu ihrem Querschnitt großen Länge sowie ausreichender Festigkeit und Biogsamkeit“ [50] aus. Diese können aus Natur- oder synthetisch hergestellten Chemiefasern bestehen. Werden mehrere Fasern miteinander verspinn, bilden sie ein langes, linienförmiges Gebilde, welches als *Garn* bezeichnet wird [51]. Garne können auch aus unterschiedlichen Fasermaterialien bestehen und werden als *Hybridgarne* bezeichnet [52]. Mehrere parallele Garne können zu einem gezwirnten Garn gedreht oder zu einem gefachten Garn gelegt werden. Die Seilstränge, aus denen das Seil gedreht oder geflochten wird, werden *Litzen* genannt [29].

Das Verdrehen der Garne oder Litzen wird auch als *Schlagen* bezeichnet. Hierbei wird zwischen einer linksdrehenden (S-Schlag) und rechtsdrehenden (Z-Schlag) Windung (vgl. Abb. 3.5a) unterschieden. Beim Flechten von Seilen werden die Garne oder Litzen ineinander geschlungen und können zu einem

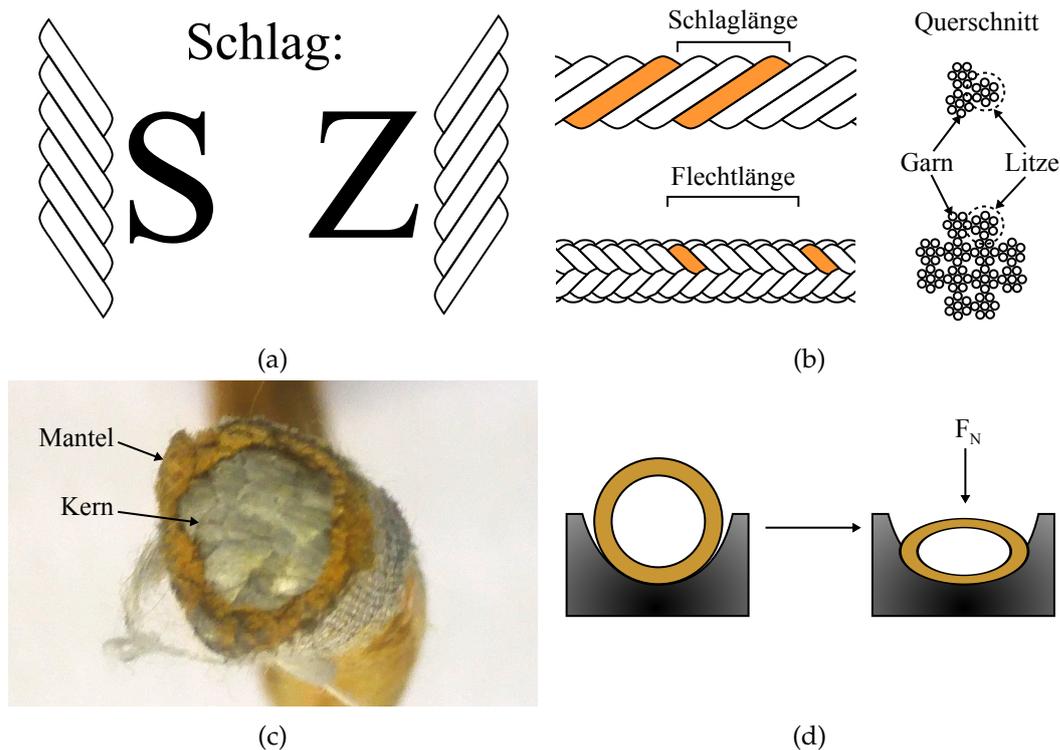


ABBILDUNG 3.5: (a) Darstellung einer S und Z geschlagenen Litze. (b) Schlaglänge eines geschlagenen 3 Litzen Seils mit Querschnitt und Flechtlänge eines 12-fach Hohlgeflechtseils mit Querschnitt (in Anlehnung an Ref. [29]). (c) Doppelgeflechtseil aus einem 12-fach Dyneema[®] Kernseil und einem 16-fach Zylon[®] Mantel. (d) Schematisch dargestellter Formverlust eines Hohlgeflechtseils mit mehr als 12 Litzen bei einer wirkenden Normalkraft F_N (in Anlehnung an Ref. [29]).

Hohlgeflechtseil geflochten werden. Die Schlag- bzw. Flechtlänge gibt dabei die Länge an, die eine Litze für eine volle Umdrehung um die Seilachse braucht (siehe Abb. 3.5b) [29].

Das Hohlgeflechtseil kann als einfaches Seil mit einer weichen Struktur oder für ein *Doppelgeflechtseil*, welches aus einem geflochtenen Kern- und Mantelseil (vgl. Abb. 3.5c) besteht, verwendet werden. Bei einem 8 oder 12 Litzen (kurz: 8- bzw. 12-fach) Hohlgeflechtseil kollabiert das Loch bei Belastung und das Seil bildet einen festen, runden Querschnitt, wie dies in Abbildung 3.5b schematisch dargestellt ist. Bei einer größeren Anzahl Litzen behält das Seil seine Hohlstruktur bei, verliert unter Belastung jedoch seine runde Form (vgl. Abb. 3.5d) [29].

Doppelgeflechtseile (siehe Abb. 3.5c) bestehend aus Mantel- und Kernseil bieten die Möglichkeit, verschiedene Seilmaterialien zu kombinieren. So können für den Mantel widerstandsfähige Fasern und für das Kernseil Fasern hoher Zugfestigkeit eingesetzt werden. Bei einem 50/50 Doppelgeflecht Seil

trägt das Kernseil etwa 60 % der Hauptlast [29]. Das Kernseil kann auch aus *Parallellitzen* bestehen, welche zum Drehmomentausgleich zur Hälfte einen S-Schlag und zur anderen Hälfte einen Z-Schlag besitzen. Während solche Parallelstrangseile i. d. R. einen hohen Anteil der Faserbruchkraft im Bereich von 80 % bis 85 % auf das fertige Seil übertragen können, liegt dieser für geflochtene Seile bei etwa 45 % bis 60 % [29].

Einen wichtigen Einfluss auf die Übertragungseffizienz der Faserbruchkraft auf das Seil hat die Schlag- bzw. Flechtlänge. Litzen benötigen einen leichten Schlag, da es bei parallelem Garn schwierig ist, die Zuglast gleichmäßig auf alle Fasern zu verteilen. Dies ist erst durch die interne Faserreibung möglich. Folglich steigt die maximale Zugfestigkeit in einem Garn mit steigendem Schlagwinkel, fällt anschließend jedoch aufgrund der wirkenden Scherkräfte wieder ab. Dieses Maximum liegt beispielsweise für Garne aus Aramidfasern bei einem äußeren Schlagwinkel von etwa 7° . Bei geflochtenen Seilen wird die Übertragungseffizienz der Faserbruchkraft maßgeblich durch die wirkenden Querkräfte, welche transversal zur Faserachse zwischen den sich überkreuzenden Litzen auftreten, begrenzt. Diese können über eine hohen Flechtlänge reduziert werden [29].

Aufgrund der starren Molekülstruktur sind PBO Fasern sehr rigide und liegen mit geringer Haftung aneinander, wie dies an der glatten Oberfläche der einzeln deutlich unterscheidbaren PBO Fasern in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.6a zu sehen ist. Dadurch wird es schwieriger die Fasern zu einer bündigen Litze zu legen und die Last gleichmäßig auf alle Fasern in der Litze zu verteilen. Anders verhält es sich mit Fasern aus UHMWPE. Diese besitzen eine sehr langkettige und biegsame Molekülstruktur, die eine

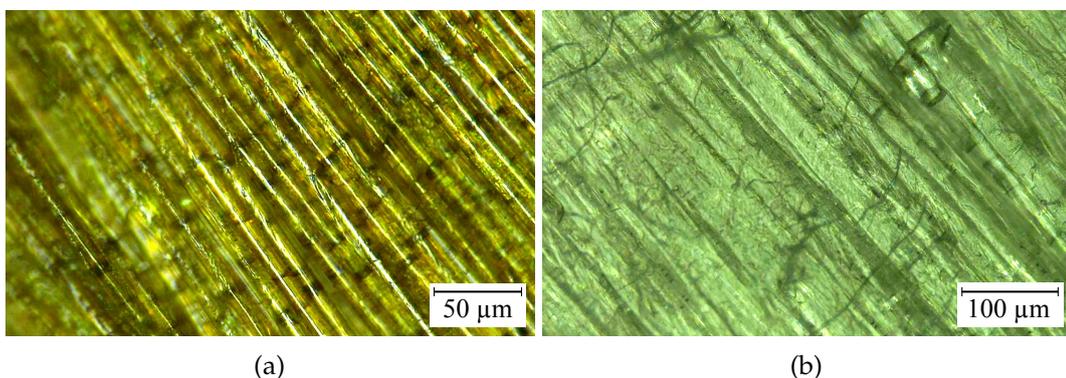


ABBILDUNG 3.6: Lichtmikroskopische Aufnahme von (a) Zylon[®] Fasern aus einem 32-fach Mantelseil im Vergleich zu den (b) Dyneema[®] Fasern aus einem 12-fach Kernseil eines Doppelgeflechtseils. Während bei der Zylon[®] Litze die Fasern starr aufeinander liegen, sind bei der Dyneema[®] Litze die einzelnen Fasern kaum voneinander zu unterscheiden.

bündige Litze bilden (vgl. Abb. 3.6b). So erweist es sich als schwierig, ein Seil aus wenigen, dicken Litzen aus PBO zu flechten und dabei eine gleichmäßige Lastverteilung auf alle Fasern zu garantieren.

Mit der Schlag- bzw. Flechtlänge können zudem das E-Modul, die Biegsamkeit und Härte des Seils variiert und den Ansprüchen entsprechend angepasst werden. Seile mit geringem Schlag werden eher für Spezialanwendungen verwendet, die hohe Ansprüche an die Zugfestigkeit und das E-Modul stellen, während geflochtene Seile eher in allgemeinen Anwendungen Verwendung finden, da sie besser handhabbar sind [29].

3.1.4 Biegewechsel

Ein wichtiger Versuch zur Untersuchung der Seillebensdauer ist der Dauerbiegewechselversuch. Hierbei wird das Seil über eine oder mehrere Versuchsrollen und eine Treibscheibe geschlungen. Mit der Treibscheibe wird das Seil oszillierend angetrieben und über die Versuchsrollen hin und her bewegt, während das Seil mittels Gewichten oder Hydraulikzylindern mit einer definierten Kraft belastet wird. Der Versuch kann bis zum Bruch des Seiles durchgeführt werden. Je nach Seilrollenanordnung werden zwei Arten von Biegewechseln unterschieden [53]:

- *einfacher Biegewechsel* (BW): Wechsel vom geraden Zustand in den gebogenen und anschließend zurück in den geraden Zustand (Zeichen: \cap)
- *Gegenbiegewechsel* (GBW): Wechsel vom gebogenen Zustand in den geraden und darauf folgend in den entgegengesetzt gebogenen Zustand (Zeichen: \cup)

Beim Biegewechsel kommt es auf der Innenseite des gebogenen Seils zu einer Kompression und es baut sich eine Druckspannung auf. Gleichzeitig wird die Außenseite gedehnt und eine Zugspannung aufgebaut. Für eine möglichst große Lebensdauer des Seils sollte ein D/d Verhältnis (mit d der Seil- und D der Seilrollendurchmesser) größer als 10 gewählt werden und der Durchmesser der Seilrolleneinkerbung für das Seil einen etwa 10 % bis 15 % größeren Seildurchmesser haben [29, 54]. In Deutschland wird die Rillenform für Seilrollen durch die DIN 15061 T1 vorgeschrieben. Diese legt für ein Seil mit einem Durchmesser von $d = 8$ mm eine Rillenöffnung $i = 18$ mm, einen Rillradius $r = 4.2$ mm, eine Kantenhöhe $k = 15$ mm und eine Kantenbreite $m = 4$ mm fest (siehe Abb. 3.7a) [55].

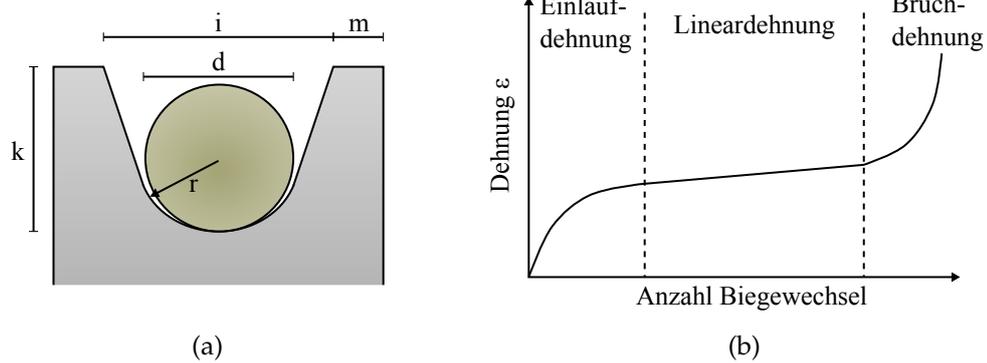


ABBILDUNG 3.7: Schematische Darstellung (a) des Rillenprofils der Seilrolle und (b) einer Dehnungs-Biegewechsel-Kurve.

Aufgrund der wirkenden Zuglast während des Dauerbiegewechselversuches längt sich das Seil ähnlich wie beim Kriechen (vgl. Kriechermüdung Kap. 3.1.5). Die Dehnungs-Biegewechsel-Kurve ist in Abbildung 3.7b schematisch dargestellt und lässt sich in drei Abschnitte einteilen. Im ersten Abschnitt ist die *Einlaufdehnung* zu sehen, in welcher sich die Last gleichmäßig auf alle Fasern verteilt. Daraufhin folgt die *Lineardehnung*, in der es zur Dehnung der Fasern kommt. Bis die Fasern schlussendlich bei der *Bruchdehnung* beginnen zu brechen [29].

3.1.5 Tribologie

Seile zeigen mit der Zeit Abnutzungserscheinungen, die in *interne* und *externe Schäden* kategorisiert werden können. Interne Schäden werden auch als *Seilerermüdung* bezeichnet, während externe Schäden unter den Begriff *Seilverschleiß* fallen [29]. Da der Seilverschleiß hauptsächlich auf Reibung zurückzuführen ist, wird zunächst auf die Tribologie eingegangen. Anschließend werden die verschiedenen Seilverschleiß- und Seilerermüdungsprozesse sowie die damit verbundenen Faserschäden näher erläutert.

Reibung und Verschleißmechanismen

Reibung ist eine Kraft, die zwischen zwei sich berührende Körper wirkt. Nach dem Gesetz der Festkörperreibung gilt [35]:

$$F_R = \mu \cdot F_N \quad (3.10)$$

Dabei ist F_R die Reibungskraft, F_N die Normalkraft und μ der Reibungskoeffizient. Es wird zwischen *Haftreibung* und *Bewegungsreibung* (Gleitreibung, Rollreibung) unterschieden, wobei der Haftreibungskoeffizient μ_H i. d. R. größer ist, als der Gleitreibungskoeffizient μ_G . Bei der Reibung findet ein Energieumwandlungsprozess an der Oberflächengrenzschicht zwischen zwei Körpern in Form von *Adhäsions-, elastisch-plastische Deformations- und Bruchvorgängen* sowie zum größten Teil in Form von *Wärmeenergie* statt. Diese Energieumwandlungsprozesse führen zur Zerstörung der Festkörpergrenzflächen und damit zum Verschleiß der Körper. Dieser Prozess kann durch folgende fünf Verschleißmechanismen beschrieben werden [35]:

- **Adhäsion:** Kommen zwei Festkörper auf atomarer Ebene in Kontakt, können sich an der Grenzfläche *Haftbrücken* in Form von kovalenten, ionischen oder van-der-Waals Bindungen unterschiedlicher Bindungsstärke ausbilden. Die Stärke dieser Bindung hängt nicht nur von der Art der Bindung ab, sondern aufgrund der Oberflächenrauigkeit auch von der Anzahl und Größe der Kontaktstellen. Zur Trennung kommt es an der Ebene mit der geringsten Scherfestigkeit. Abhängig von der Bindungsstärke kann dies an der ursprünglichen Trennebene vonstatten gehen oder im Werkstoff des weicheren Körpers.
- **Abrasion:** Durch die Oberflächenrauigkeit können *Mikroerhebungen* vom härteren Festkörper, harte Abrasivstoffe, sowie abgetrennte, verfestigte Verschleißpartikel unter Last in den weicheren Festkörper eindringen und gefurcht werden. Hierbei kommt es zur *Mikroverformung* und *Mikrozerspannung*.
- **Oberflächenzerrüttung:** Die Festkörperoberfläche steht unter einer zyklischen Belastung, wodurch es zur Akkumulation von plastischen Deformationen kommt, die zu Anrissen führen und sich bei weiterer Beanspruchung ausbreiten. Letztendlich kommt es zum Ausbrechen von Material an der Oberfläche.
- **Tribochemische Reaktion:** Dabei handelt es sich um chemische Prozesse, die zwischen Festkörper, Schmierstoff und Umgebungsmedium stattfinden, welche durch die tribologische Beanspruchung ausgelöst werden (thermische und mechanische Aktivierung).
- **Ablation:** Bei diesem Prozess kommt es aufgrund erhöhter Leistungsdichten zum Materialverlust aus einer dünnen Oberflächenschicht. Dies kann beispielsweise durch Abschmelzen der Oberfläche geschehen.

Seilermüdung und Seilverschleiß

Faserseile aus PBO oder UHMWPE haben ein besonders hohes Oberfläche zu Volumenverhältnis, so dass bei diesen Schäden an der Faseroberfläche eher zu Brüchen führen als bei Bulkmaterialien. Faserschäden und -brüche können aufgrund von Materialermüdung oder -verschleiß resultieren, welche charakteristisch für den jeweiligen Prozess sind. In Abbildung 3.8 sind die für diese Arbeit wichtigsten charakteristischen Bruchprozesse schematisch dargestellt und werden im Folgenden erläutert.

Die Hauptursache für Seilverschleiß ist die Oberflächenabnutzung, welche aus der Reibung zwischen der Seiloberfläche und einem anderen Festkörper (beispielsweise einer Seilrolle) resultiert. Insbesondere durch Abrasion und Adhäsion kommt es zu Faserschäden bei Chemiefaserseilen. Hierbei werden die Molekülketten bzw. Mikrofibrillen durch Mikroerhebungen, Schmutz- oder abgetrennte, verfestigte Verschleißpartikel durchtrennt und/oder über Adhäsionskräfte abgezogen. Dieser Prozess wird auch *Fibrillierung* genannt [29,35,43,56].

Weitere äußere Einflüsse für Faserbrüche sind Quetschungen. Hierbei handelt es sich um plastisch deformierte und zerdrückte Bruchenden. Solche plastischen Deformationen können bei geflochtenen Seilen an den Kreuzungspunkten der Litzen durch die wirkenden Querkkräfte hervorgerufen werden.

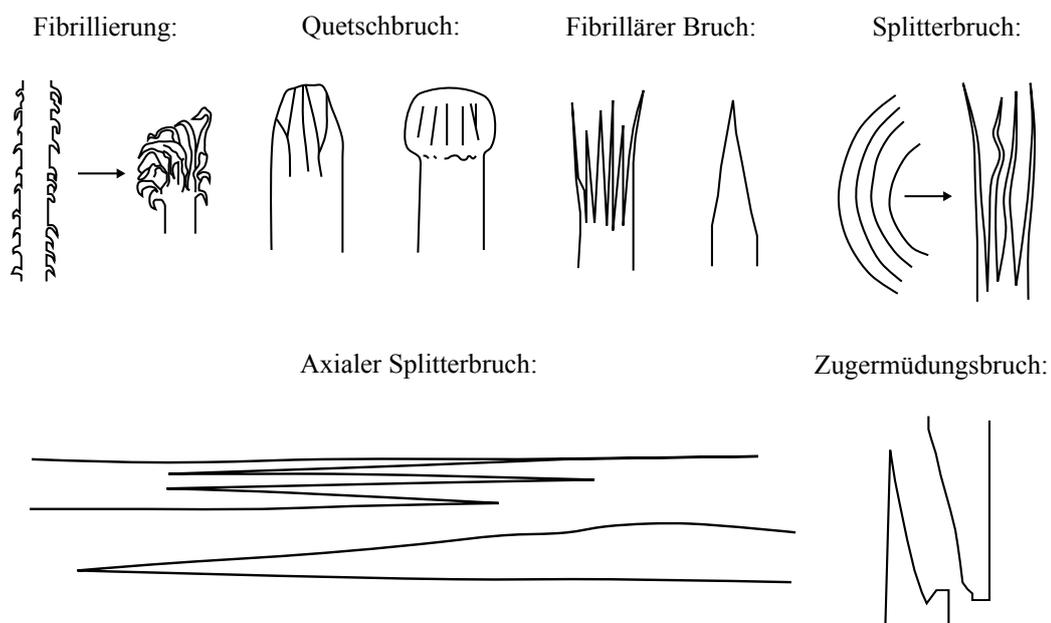


ABBILDUNG 3.8: Schematische Darstellung charakteristischer Brucharten (in Anlehnung an Ref. [43]).

Aber auch durch die Druckbelastung beim Überlaufen über eine Seilrolle kann es zu Quetschbrüchen von Fasern kommen oder zur Kompaktierung des Seils, was eine geringere Biegsamkeit und Zugfestigkeit für das Seil zur Folge haben kann [29, 43].

Zur Seilermüdung gehören die *Überlastung/Schockbelastung*, *Zugermüdung*, *Kriechermüdung* und *Biegeermüdung*. Bei der Überlastung oder Schockbelastung wird das Seil langsam oder schockartig mit einer Kraft größer als die Zugfestigkeit des Seils belastet. Zu den typischen Faserbrüchen bei Überlastung zählen der *axiale Splitterbruch* und *fibrilläre Bruch*. Ersterer beginnt an Fehlstellen der Fasern (meist Oberflächenschäden) und propagiert entlang der Faserstruktur. Dabei verzweigen sich die Brüche zumeist entlang der Bruchrichtung, so dass beispielsweise ausschließlich das Faserende diese Splitter aufweist, welches sich in der Ausbreitungsrichtung des Bruchs befindet. Der fibrilläre Bruch ergibt sich durch das unabhängige Brechen der einzelnen Mikrofibrillen aufgrund der zu hohen Zugkraft [43].

Unter der Zugermüdung wird das zyklische Be- und Entlasten des Seiles verstanden. Die maximale Arbeitsbelastung des Seiles sollte i. d. R. 20 % der maximalen Zugfestigkeit nicht überschreiten. Beim Zugermüdungsbruch kommt es zunächst zu einem transversalen Bruch, der sich anschließend ähnlich zum axialen Splitterbruch spitz zulaufend entwickelt. Wegen der internen Faserreibung kann es zudem zur Fibrillierung und zum axialen Splitterbruch kommen. Dabei rührt Fibrillierung weniger von den wirkenden Scherkräften, sondern mehr vom aneinander Entlanggleiten der Fasern her [29].

Die Kriechermüdung beschreibt die Längung eines Seils unter konstanter Last bis zum Bruch. Wird ein Seil belastet, längt sich dieses zunächst so, dass sich die Last gleichmäßig auf alle Garne und Litzen verteilt. Mit zunehmender Lastverteilung reduziert sich die Kriechrate. Beginnen Fasern zu brechen, muss die Last auf die restlichen Fasern verteilt werden. Dadurch wächst sukzessive die Zugspannung der verbleibenden Fasern an, was zu einer steigenden Kriechrate führt, bis das Seil schlussendlich reißt. Der Bruch durch Kriechen kann für die meisten Fasern wie folgt bestimmt werden [29]:

$$\sigma = \sigma_g \left(1 - k \log \left(\frac{t}{t_g} \right) \right) \quad (3.11)$$

σ ist hierbei die Zugspannung, unter der das Seil nach einer Zeit t bricht, verglichen zu einer Referenz σ_g und t_g . Der *Last-Zeit-Koeffizient* k liegt für Nylon bei 0.08 und Aramid bei 0.05, wohingegen Kriechen bei Fasern aus

% der Bruchlast	20	30	50	80
Fasern mit $k = 0.05$	$2 \cdot 10^{10}$ Jahre	$2 \cdot 10^8$ Jahre	$2 \cdot 10^5$ Jahre	200 h
Fasern mit $k = 0.08$	$2 \cdot 10^4$ Jahre	10^3 Jahre	3 Jahre	5 h
Fasern mit $k = 0.1$	200 Jahre	19 Jahre	60 Tage	100 min
% der Bruchlast	15		30	
Dyneema SK60	354 Tage		123 Tage	
Spectra 1000	321 Tage		28 Tage	

TABELLE 3.2: Bruchdauer von UHMWPE Fasern (Dyneema SK60 und Spectra 1000) im Vergleich zu Fasern mit unterschiedlichen k -Werten bei x % der Bruchlast, bei der die Faser nach einer Minute versagen würde [29].

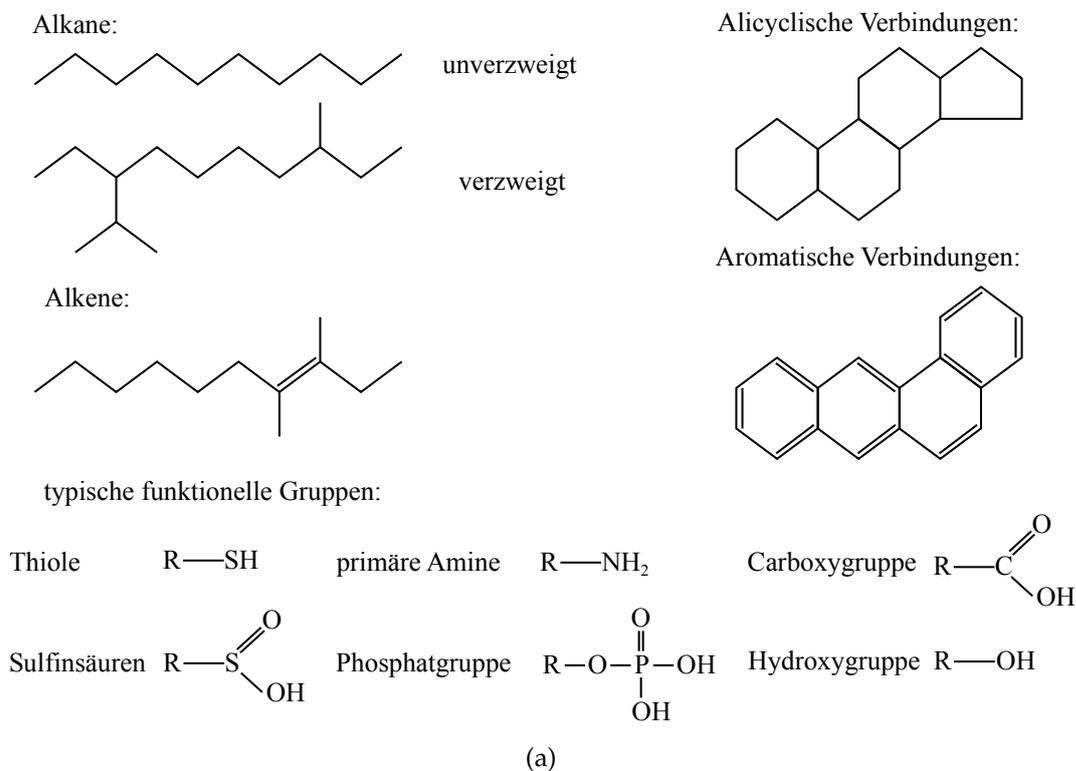
UHMWPE ein gravierenderes Problem darstellt und das Verhalten dieser nicht mit Gleichung 3.11 beschrieben werden kann. Der Vergleich von UHMWPE Fasern zu Fasern mit einem Koeffizienten von $k = 0.1$ in Tabelle 3.2 zeigt, dass diese schon wesentlich früher brechen [29].

Beim Biegevorgang können sich aufgrund der wirkenden Scherspannungen Mikrofibrillenbündel voneinander lösen, welche unabhängig voneinander brechen können und so zum Splitterbruch der Faser führen. Durch Interfaserreibung kann es zudem zur Fibrillierung der Fasern kommen [29, 43].

Seile können sich nicht nur durch externe Reibung, sondern auch durch interne Reibung und plastische Verformung bei zyklischer Belastung erwärmen. Eine Überlastung oder Schockbelastung des Seils kann dabei intern zum Schmelzen von Fasern führen [29].

3.1.6 Schmierstoffe

Schmierstoffe werden auf Festkörperoberflächen zur Reduzierung des Reibungskoeffizienten und Materialverschleißes aufgetragen. Diese bestehen i. d. R. aus langkettigen Kohlenwasserstoffen: gesättigten *Alkanen* und ungesättigten *Alkenen*, die verzweigt und unverzweigt sein können, sowie *alicyclische* und *aromatische Verbindungen*. Den Schmierstoffen können Zusätze beigemischt werden, welche als *Additive* bezeichnet werden. Darunter zählen spezielle, langkettige Kohlenwasserstoffe mit reaktiven, funktionellen Gruppen, welche an die Festkörperoberfläche (meist Metalle) binden und eine molekulare Schutzschicht bilden. Diese funktionellen Gruppen können beispielsweise *Organoschwefelverbindungen*, *Carboxy-*, *Amino-* oder *Phosphatgruppen* sein (siehe Abb. 3.9a). Aber auch Feststoffe, wie partikuläres Graphit und Molybdänsulfid im Mikrometer Bereich, können als Additive beigemischt werden [36, 57–60].



Beispiele für Vernetzungsreaktionen:

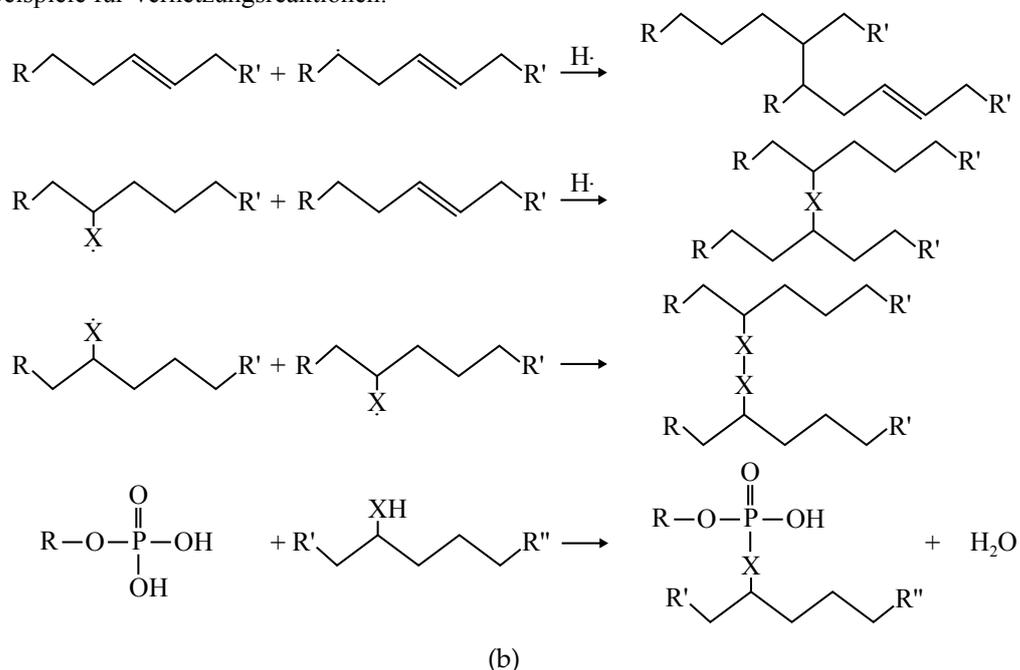


ABBILDUNG 3.9: (a) Beispiele für in Schmiermitteln enthaltenen Kohlenwasserstoffe und funktionellen Gruppen (in Anlehnung an Ref. [60]), sowie (b) für Vernetzungsreaktionen zwischen den in Schmiermitteln enthaltenen, langkettigen Kohlenwasserstoffen [61–64]. R steht hierbei für Organyl-Reste und X dient als Platzhalter für O oder S.

Zwischen den langkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen kann es zu Vernetzungsreaktionen kommen, welche insbesondere an ungesättigten Kohlenstoffbindungen (Doppelbindung) stattfinden. Sie werden meist durch Hydrolyse- oder Oxidations-Prozesse sowie photochemische oder thermische Radikalisationsprozesse hervorgerufen. Metalle wie Kupfer oder Eisen weisen bei diesen Prozessen zudem eine katalytische Wirkung auf. Um einer Vernetzung der Molekülketten vorzubeugen, geben die Schmierstoffhersteller *Antioxidationsmittel* zur Verlangsamung des Vernetzungsprozesses mit bei. Einige beispielhafte Polymerisationsprozesse sind in Abbildung 3.9b dargestellt [60–62,64].

Der Schmierstoff bildet zwischen zwei Oberflächen einen Flüssigkeitsfilm, der eine geringere Scherfestigkeit aufweist als die der Festkörperoberflächen. Je nach Anwendungsbereich können diese Schmierstoffe dünnflüssige Öle oder zähflüssige Fette sein. Eine wichtige Eigenschaft dabei ist, dass sie eine sehr gute Benetzung aufweisen. Schmiersysteme können in vier verschiedene Schmierbereiche eingeteilt werden, wobei diese nach der *Stribeck-Kurve* (siehe Abb. 3.10) von der *dynamischen Viskosität* η , der wirkenden Normalkraft F_N und der Gleitgeschwindigkeit v abhängen [36]:

- *hydrodynamischer Bereich*: Bei geringer Last und/oder Geschwindigkeit ist der Abstand D der Oberflächen groß genug, dass es zu keinem Kontakt kommt.
- *elasto-hydrodynamischer Bereich*: Mit steigender Last und/oder sinkender Gleitgeschwindigkeit wird der Abstand D kleiner, jedoch ist der hydrodynamische Druck hoch genug, um Oberflächenunebenheiten elastisch zu deformieren und es zu einem verzögerten Kontakt kommt. Der Reibungskoeffizient ist hier minimal.
- *Grenzflächenbereich*: Bei weiterer Lasterhöhung und/oder Gleitgeschwindigkeitsreduzierung wird der Schmierstoff an den Unebenheiten raus gedrückt und es kommt zum Festkörper-Festkörper-Kontakt. Dementsprechend steigt der Reibungskoeffizient. Bindet sich eine Monolage der Schmierstoffmoleküle an der Oberfläche, reduziert diese die Scherfestigkeit des Festkörper-Festkörper-Kontakts.
- *versetzter Grenzflächenbereich*: Bei sehr hohen Lasten und geringen Gleitgeschwindigkeiten werden die Grenzflächenmoleküle versetzt und der Reibungskoeffizient ist vergleichbar zum ungeschmierten Oberflächenkontakt.

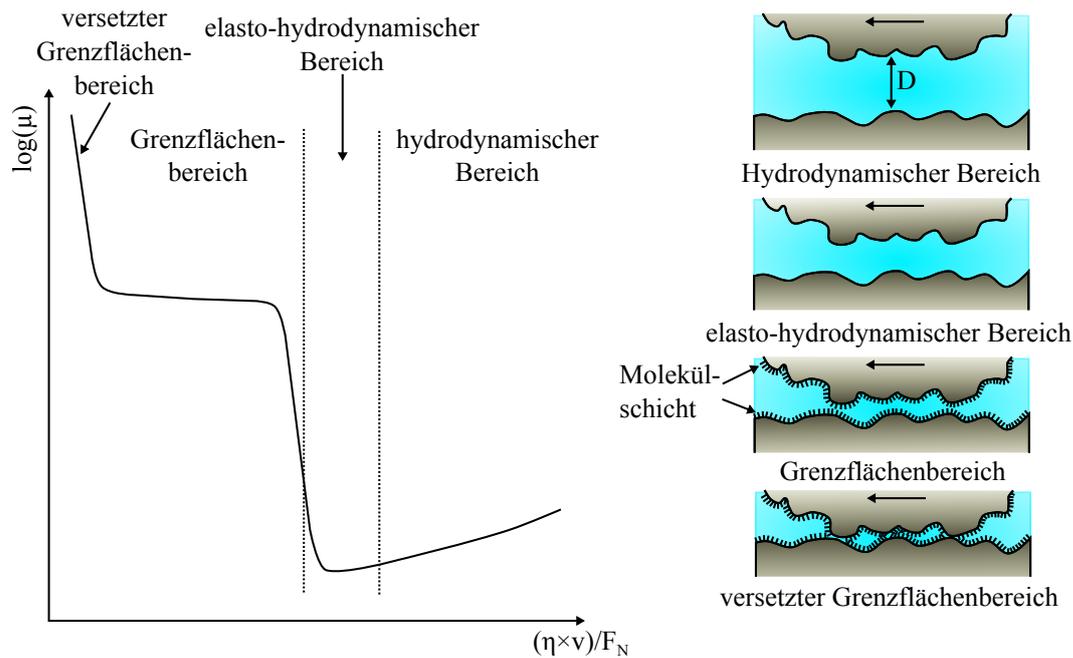


ABBILDUNG 3.10: Schematische Darstellung der Stribeck-Kurve mit den vier Schmierbereichen. Hierbei ist der Reibungskoeffizient μ logarithmisch gegen $\eta \cdot v/F_N$ aufgetragen (in Anlehnung an Ref. [36]).

Nanopartikel als Additive in Schmiermitteln zeigen ebenfalls eine signifikante Reduzierung des Reibungskoeffizienten und Materialverschleißes, da diese durch ihre hohe Druckfestigkeit die Oberflächen voneinander getrennt halten und es bei Scherspannungen zu Abrollprozessen kommen kann [65]. Zudem können die Partikel Oberflächenunebenheiten füllen und ausgleichen [66]. Bei Seiltreibscheiben sind einerseits niedrige Reibungskoeffizienten für eine möglichst lange Lebensdauer der Seile und Treibscheibe wünschenswert, jedoch ist Reibung für einen effizienten Kraftübertrag von der Seilrolle zum Seil notwendig, da es sonst zum Schlupf kommt. Hier konnten unsere Projektpartner in Ref. [67] erste Erfolge nachweisen und den Reibungskoeffizienten für Drahtseile bei Magnettreibscheiben durch die Zugabe von magnetischen Nanopartikeln um bis zu 75 % im Vergleich zum einfachen Schmierstoff erhöhen.

3.2 Schadensanalyse zum Zugversuch

In diesem Versuchsteil werden die Bruchursachen verschiedener im Zugversuch gebrochenen Doppelgeflechtseile aus Zylon® und Dyneema® anhand von licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen vorgenommen. Dabei wird eine statistische Auswertung der Bruchenden in Bezug auf die typischen Faserbrüche hin durchgeführt.

3.2.1 Versuchsdurchführung zum Zugversuch

Drei Doppelgeflechtseile werden vom Projektpartner Fa. *Seilerei Voigt GmbH* hergestellt und in der firmeneigenen Zugmaschine bis zum Bruch gezogen. Die Bezeichnung und technischen Details der drei Seilproben können der Tabelle 3.3 entnommen werden. Für die REM Aufnahmen werden die Seilproben mit einem Messer zurecht geschnitten und mit einem elektrisch leitenden Kohlenstoffklebeband auf einen Siliziumwafer geklebt. Um Aufladungseffekte zu minimieren, werden die Schnittenden der Seilproben mit Leitsilber bedeckt und mit 50 nm Tantal mittels Sputterdeposition beschichtet.

3.2.2 Schadensanalyse der Seile aus dem Zugversuch

Die Bruchenden der drei Seile sind in Abbildung 3.11 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Seile sowohl kurze als auch lange Bruchenden aufweisen. Während die Kernseile bei allen drei Seilen ausschließlich kurze Bruchenden zeigen, sind bei den Mantelseilen kurze und lange Bruchenden vorzufinden.

Bezeichnung Seilbestand- teil	Zyl/Zyl		Zyl/Dyn Ch1		Zyl/Dyn Ch2	
	Mantel	Kern	Mantel	Kern	Mantel	Kern
Material	Zylon®	Zylon®	Zylon®	Dynee- ma®	Zylon®	Dynee- ma®
Anzahl Litzen	16	16	16	12	32	12
Flechtlänge [mm]	19 ± 1	22 ± 1	22 ± 1	40 ± 1	33 ± 1	43 ± 1
Durchmesser [mm]	-	5.0 ± 0.5	-	4.5 ± 0.5	-	6.0 ± 0.5
Gesamtdurch- messer [mm]	7.1 ± 0.5		7.0 ± 0.5		8.5 ± 0.5	

TABELLE 3.3: Bezeichnung und technische Daten zu den im Zugversuch getesteten Seilen.

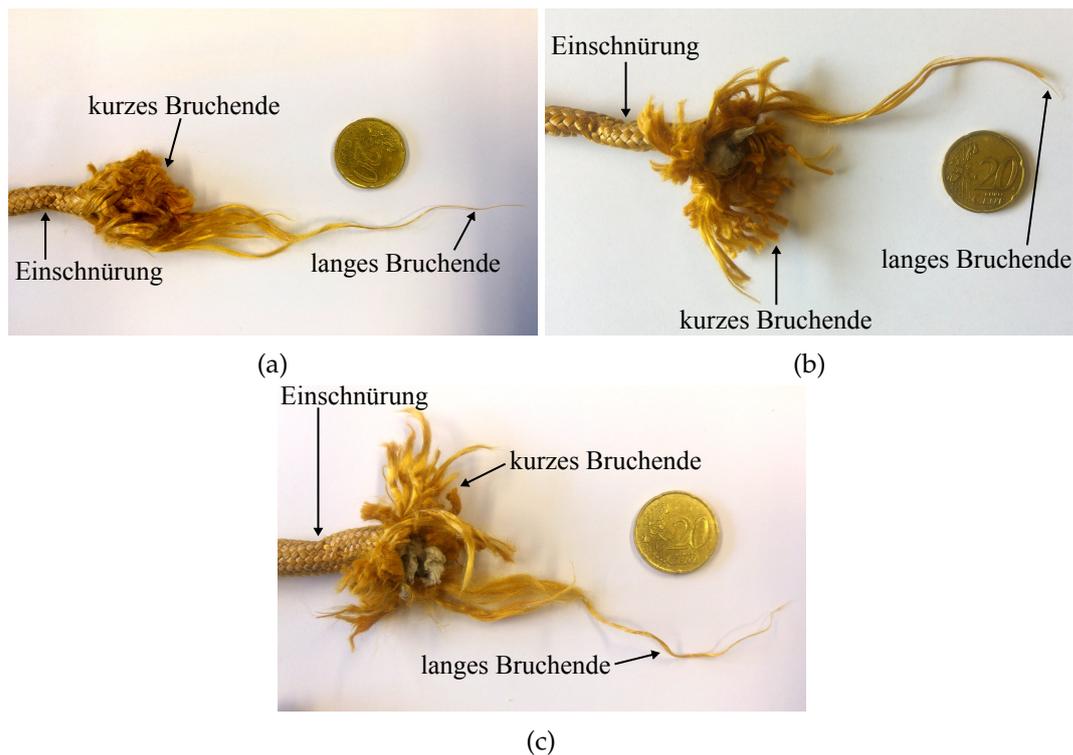


ABBILDUNG 3.11: Aufnahmen der Bruchenden der (a) Zyl/Zyl, (b) Zyl/Dyn Ch1 und (c) Zyl/Dyn Ch2 Seilproben.

Die kurzen Bruchenden besitzen in etwa dieselbe Bruchhöhe, wohingegen die langen Bruchenden spitz zulaufen und keine einheitliche Bruchhöhe aufweisen. Zudem ist bei allen drei Mantelseilen eine Einschnürung festzustellen, die jeweils von den Litzen mit den langen Bruchenden herrühren. Dies weist darauf hin, dass erst die Litzen mit den kurzen und anschließend die mit den langen Bruchenden gebrochen sind. Da bei allen drei Seilen nur kurze Bruchenden an den Kernseilen vorzufinden sind, ist zu vermuten, dass diese als erstes versagt haben. Letzteres könnte an einer ungleichmäßigen Lastverteilung zwischen Mantel- und Kernseil liegen (das Kernseil trägt i. d. R. den Großteil der Last, vgl. Kap. 3.1.3), und an der niedrigeren Zugfestigkeit der Dyneema[®] Fasern im Vergleich zu den Zylon[®] Fasern.

Die REM Aufnahmen der kurzen Bruchenden der Kernseile in Abbildung 3.12a bis 3.12c zeigen plastische Deformationen und für Quetschbrüche typische Bruchenden (vgl. Kap. 3.1.5), wie sie beispielhaft in Abbildung 3.12d für eine gebrochene Zylon[®] Faser aus dem Zyl/Zyl-Kernseil zu sehen ist. Insbesondere bei den Dyneema[®] Fasern sind einzelne Fasern teilweise nicht mehr erkennbar, wohingegen die einzelnen Zylon[®] Fasern bei den kurzen Bruchenden des Zyl/Zyl-Kernseils noch gut voneinander zu unterscheiden sind. Dies rührt von der flexiblen Molekülstruktur des UHMWPE im Gegensatz

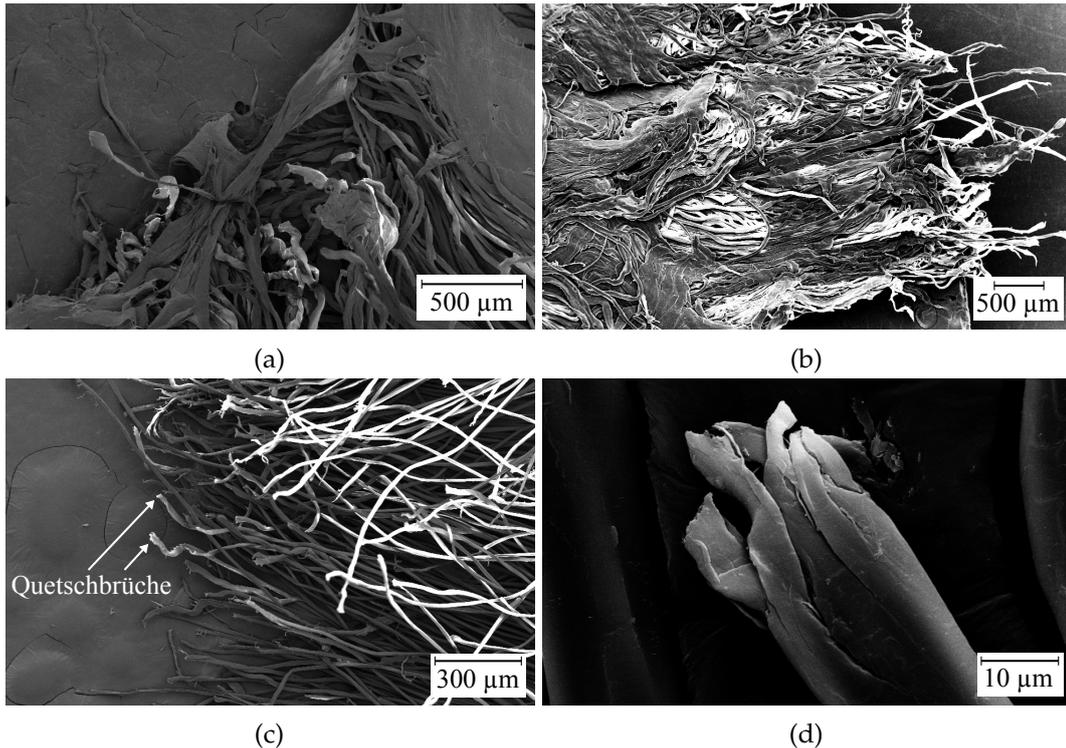


ABBILDUNG 3.12: REM Aufnahmen der kurzen Bruchenden der im Zugversuch gerissenen Kernseile: (a) Zyl/Dyn Ch1, (b) Zyl/Dyn Ch2 und (c) Zyl/Zyl. (d) Typischer Quetschbruch einer Zylon[®] Faser vom gerissenen Kernseil der Zyl/Zyl Seilprobe.

zur starren Molekülstruktur des PBO her (siehe Kap. 3.1.2). Es ist anzunehmen, dass die Quetschbrüche aus den Querkräften, die durch das Geflecht bei der Zugbelastung auf den Fasern der Seillitzen wirken, resultieren. Folglich sind diese nicht aufgrund einer Zugüberbelastung entlang der Faserachse gebrochen.

Beim Vergleich der kurzen mit den langen Bruchenden der Mantelseile (siehe Abbildung 3.13a bis 3.13f) ist zu erkennen, dass bei den kurzen Bruchenden Quetschbrüche vergleichbar zu denen vom Zylon[®]-Kernseil (vgl. Abb. 3.12d) dominieren, während bei den langen Bruchenden zumeist Splitterbrüche und lange, spitz zulaufende Faserenden (axiale Splitterbrüche) (vgl. Abb. 3.14a und 3.14b) vorliegen. Außerdem sind fibrilläre Brüche ähnlich zu Abbildung 3.14c vorzufinden. Die statistische Auswertung* der Brüche der Mantelseile und des Zyl/Zyl Kernseils[†] ist in Abbildung 3.15 dargestellt und bestätigt die obige Beobachtung. So liegt der relative Anteil der Quetschbrüche bei den kurzen Bruchenden im Bereich von rund 80 % bis 90 %, wohingegen dieser

*genutztes Programm: *ImageJ* mit dem *Cell Counter* Plugin

[†]aufgrund der starken plastischen Deformation der Dyneema[®] Fasern wird hier auf eine statistische Analyse dieser Fasern verzichtet

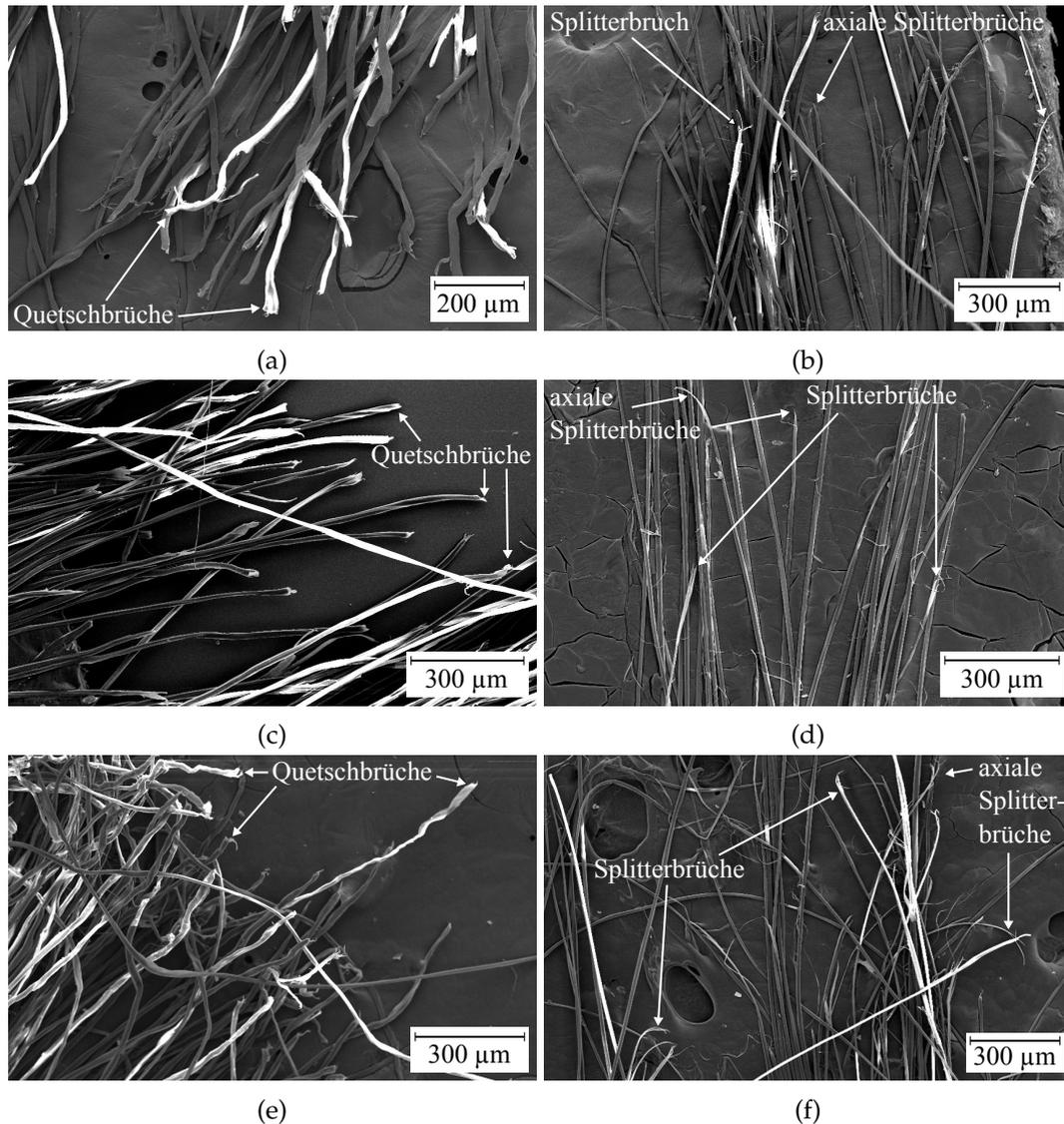


ABBILDUNG 3.13: REM Aufnahmen der kurzen und langen Bruchenden der gebrochenen Mantelseile: (a) Zyl/Dyn Ch1 kurz, (b) Zyl/Dyn Ch1 lang, (c) Zyl/Dyn Ch2 kurz, (d) Zyl/Dyn Ch2 lang, (e) Zyl/Zyl kurz und (f) Zyl/Zyl lang. Bei den kurzen Bruchenden dominieren die zerdrückten Faserenden, welche typisch für Quetschbrüche sind, während bei den langen Bruchenden Splitterbrüche und lange, spitz zulaufende axiale Splitterbrüche vorzufinden sind.

bei den langen Bruchenden lediglich bei etwa 22 % bis 25 % liegt. Gleichzeitig weisen die kurzen Bruchenden einen relativen Anteil an Splitter- und axialen Splitterbrüchen von ca. 4 % bis 7 % bzw. 5 % bis 9 % auf, während diese bei den langen Bruchenden einen wesentlich höheren Anteil im Bereich von etwa 25 % bis 30 % bzw. 26 % bis 34 % einnehmen. Zudem treten fibrilläre Brüche bei den langen Bruchenden mit einem Anteil von etwa 17 % bis 22 % um ein Vielfaches häufiger auf, als bei den kurzen Bruchenden mit etwa 1 % bis 7 %. Die Häufung von Splitter-, axialen Splitter- und fibrillären Brüchen an den

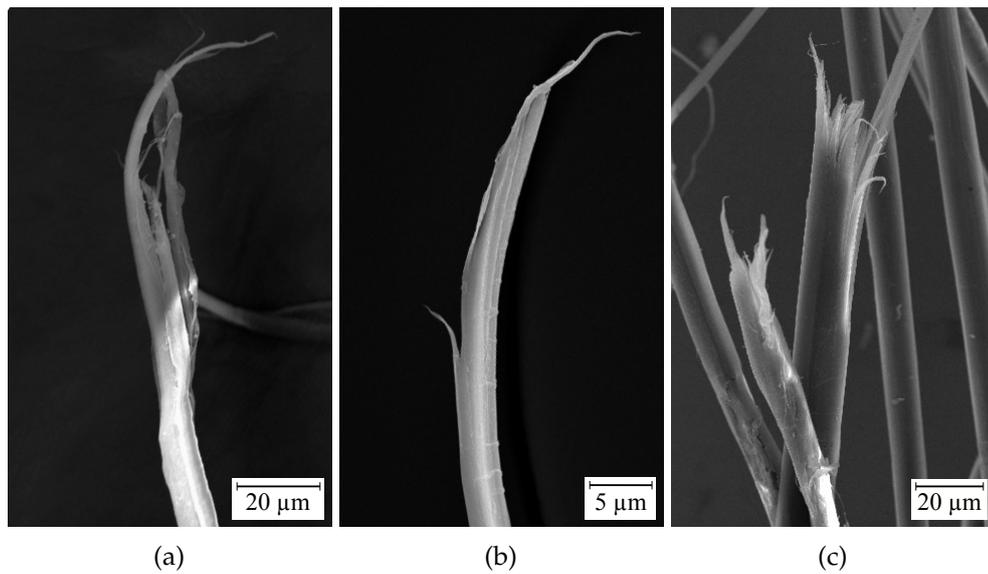


ABBILDUNG 3.14: Beispielhafte REM Aufnahmen (a) eines Splitterbruchs (vom gebrochenen Zyl/Zyl Mantelseil), (b) eines axialen Splitterbruchs (vom gebrochenen Zyl/Dyn Ch2 Mantelseil) und (c) eines fibrillären Bruchs (Zyl/Dyn Ch1 Mantelseil).

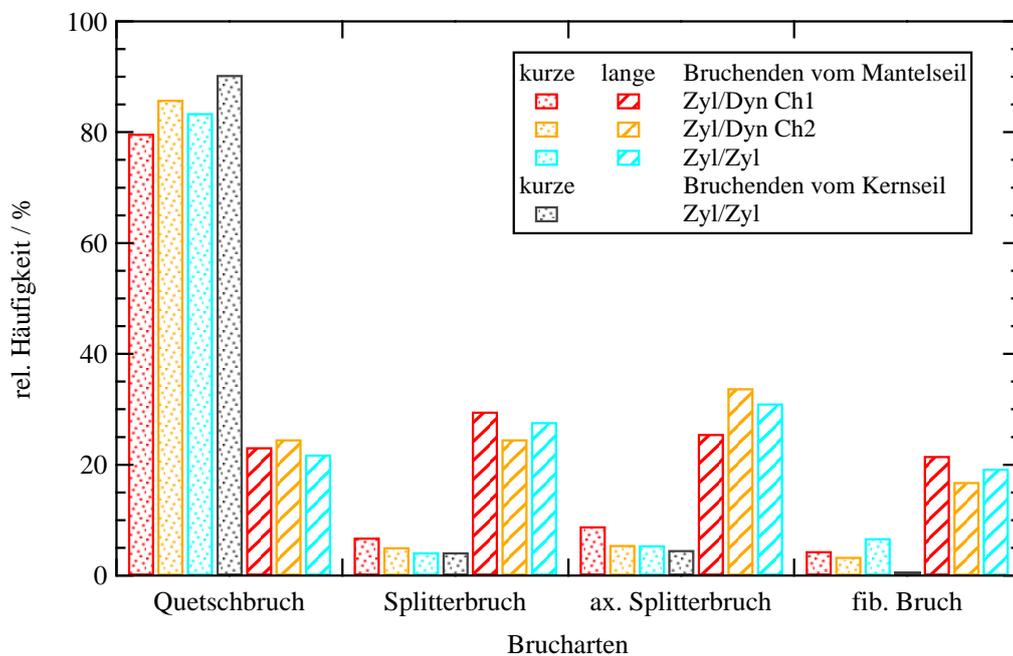


ABBILDUNG 3.15: Auftragung der verschiedenen Brucharten (Quetschbruch, Splitterbruch, axialer Splitterbruch (ax. Splitterbruch) und fibrillärer Bruch (fib. Bruch)) für die kurzen und langen Bruchenden gegen die relative (rel.) Häufigkeit für die im Zugversuch gebrochenen Seile.

langen Bruchenden lässt darauf schließen, dass diese wegen einer Zugüberbelastung entlang der Faserachse gerissen sind. Insbesondere fibrilläre Brüche sind typische Anzeichen für überlastete Fasern.

Der höhere Anteil an Splitter- und axialen Splitterbrüchen im Vergleich zu fibrillären Brüchen kann damit zusammenhängen, dass Fasern i. d. R. an ihren schwächsten Verbindungen brechen, was an oberflächlichen oder inneren Faserschäden eher der Fall ist [29]. Diese können mit steigender Zugspannung aufgrund von Interfaserreibung und plastischer Deformation zunehmen, welche zu axialen Splitterbrüchen führen. Darüber hinaus können sich durch die wirkenden Scherspannungen Mikrofibrillenbündel voneinander lösen, wodurch es zu Splitterbrüchen kommt, die eher von der Biegeermüdung her bekannt sind (vgl. Kap. 3.1.5). Dies wird beispielsweise am Splitterbruch in Abbildung 3.14a deutlich, wo plastische Deformationen an der Faser nahe zum Splitterbruch zu erkennen sind, während der fibrilläre Bruch in Abbildung 3.14c keine äußerlich erkennbaren Deformationen oder Schäden aufweist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Seillitzen mit den kurzen Bruchenden aufgrund der durch das Geflecht hervorgerufenen Querkräfte zuerst und anschließend die Seillitzen mit den langen Bruchenden infolge einer Zugüberbelastung gebrochen sind. Da keine langen Bruchenden an den Kernseilen vorzufinden sind, ist anzunehmen, dass es zunächst zum Bruch der Kernseile und daraufhin der Mantelseile kam. Dies deckt sich mit den Einschnürungen an den Mantelseilen, welche durch den Seilstrang mit den langen Bruchenden hervorgerufen wurden.

3.3 Schadensanalyse zum Dauerbiegewechselversuch

In diesem Abschnitt wird die Lebensdauer eines ungeschmierten und geschmierten 12-fach Seils aus Dyneema® sowie eines ungeschmierten Doppelflechtseils aus Zylon® und Dyneema® im Dauerbiegewechsel miteinander verglichen und die Bruchursachen untersucht. Wie schon zuvor wird auch hier auf licht- und elektronenmikroskopische Abbildungsmethoden zurückgegriffen, um die typischen Faserbrüche der Seilbruchenden statistisch zu erfassen.

3.3.1 Versuchsdurchführung zu dem Dauerbiegewechselversuch

Für den Dauerbiegewechselversuch haben im Rahmen des Projekts das ZAF T e. V. und die Fa. kluge GmbH einen entsprechenden Seilprüfstand entwickelt und gebaut. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.16a und die fertiggestellte Prüfanlage in Abbildung 3.16b zu sehen. Diese besteht im Wesentlichen aus einer Treibscheibe, welche von einem Elektromotor angetrieben wird, einer hydraulischen Spannvorrichtung und einer Rollenbatterie bestehend aus fünf Stahlrollen mit einem Rillenprofil nach DIN 15061 T1 für Seile mit einem Durchmesser von $d = 8 \text{ mm}$ (vgl. Kap. 3.1.4). Die Seilrollen besitzen einen Durchmesser von $D = 160 \text{ mm}$. Für den Versuch werden die zu testenden Seile in zehn gleich lange Biegezone (BZ) von 530 mm eingeteilt (vgl. Abb. 3.16a) und für einen Arbeitszyklus (AZ) einmal durch die Rollenbatterie und zurück geführt. Durch die Rollenbatterie werden pro AZ bis zu 8 GBW durchgeführt. Die Anzahl BW bzw. GBW je BZ ist in Tabelle 3.4 aufgelistet. Über die hydraulische Spannvorrichtung wird während der gesamten Versuchsdauer eine Prüflast von 8 kN angelegt. Die Seilgeschwindigkeit beträgt etwa 0.2 m s^{-1} .

Getestet werden drei Seile. Zwei der zu testenden Seile sind kommerziell von der Fa. Geo. Gleistein & Sohn GmbH mit dem Namen DynaOne® HS GeoBend erworben. Es handelt sich bei diesen Seilen um thermisch fixierte 12-fach Hohlgeflechtseile aus Dyneema® mit einer GeoFlex Beschichtung. Die

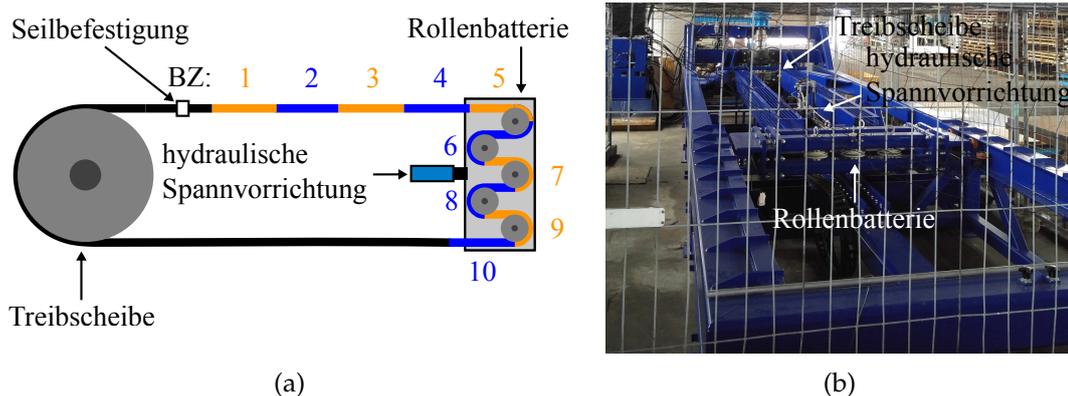


ABBILDUNG 3.16: (a) Schematischer Aufbau des Biegewechselsprüfstands und (b) ein Bild der Prüfanlage.

BZ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BW ∩	2×	2×	2×	2×	2×	2×	2×	2×	2×	2×
GBW ∩	-	2×	4×	6×	8×	8×	6×	4×	2×	-

TABELLE 3.4: Anzahl der BW bzw. GBW je AZ.

Bezeichnung	DynOS	DynS	Zyl/Dyn Ch2	
Seilbestandteil	Kern	Kern	Mantel	Kern
Material	Dyneema®	Dyneema®	Zylon®	Dyneema®
Anzahl Litzen	12	12	32	12
Flechtlänge [mm]	56 ± 1	56 ± 1	33 ± 1	43 ± 1
Durchmesser [mm]	8.0 ± 0.5	8.0 ± 0.5	-	6.0 ± 0.5
Gesamtdurchmesser [mm]	8.0 ± 0.5	8.0 ± 0.5	8.5 ± 0.5	
Schmierung	nein	ja	nein	
thermisch fixiert	ja	ja	nein	

TABELLE 3.5: Bezeichnung und technische Daten zu den im Dauerbiegewechselversuch getesteten Seilen.

Fa. *ELASKON Sachsen GmbH & Co. KG* (Elaskon) hat die Beschichtung eines dieser Seile entfernt und ein von ihnen hergestelltes Schmiermittel über Vakuumfiltration in das Seil eingebracht. Das unbehandelte DynaOne® HS GeoBend Seil wird nachfolgend als *DynOS* und das mit Schmiermittel behandelte DynaOne® HS GeoBend Seil wird mit *DynS* bezeichnet. Das dritte Seil ist von der Konstruktion her identisch zum Zyl/Dyn Ch2 Seil aus Kapitel 3.2 und wird entsprechend weiter so bezeichnet. Die technischen Details zu den im Dauerbiegewechselversuch getesteten Seilen können der Tabelle 3.5 entnommen werden.

Die Versuche werden so lange durchgeführt, bis es zum Bruch der Seile kommt. Die Seiltemperatur wird berührungslos über ein *Pyrometer* ermittelt und darf während des Versuches 50 °C nicht überschreiten. Für die Untersuchung im REM werden die Proben wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben präpariert.

3.3.2 Schadensanalyse der Seile aus dem Dauerbiegewechselversuch

Die Lebensdauer der getesteten Seile ist in Abbildung 3.17a dargestellt und weist für das geschmierte DynS Seil mit 10 133 AZ die längste Lebensdauer auf, gefolgt vom ungeschmierten DynOS Seil mit 8022 AZ. Die Lebensdauer des Doppelgeflecht Seils Zyl/Dyn Ch2 fällt deutlich geringer aus und beträgt mit 2500 AZ nur etwa 25 % der Lebensdauer des DynS Seils. Das DynOS Seil ist zwischen der BZ 5 und BZ 6 gebrochen, während der Bruch beim DynS und Zyl/Dyn Ch2 Seil in der BZ 6 vorliegt. Damit sind wie zu erwarten alle Seile in den Zonen mit der höchsten Anzahl an GBW gebrochen. Im Gegensatz zu den Seilen im Zugversuch (vgl. Abb. 3.11 auf Seite 41), weisen hier alle Seile sowohl kurze als auch lange Bruchenden auf (siehe Abb. 3.17b bis

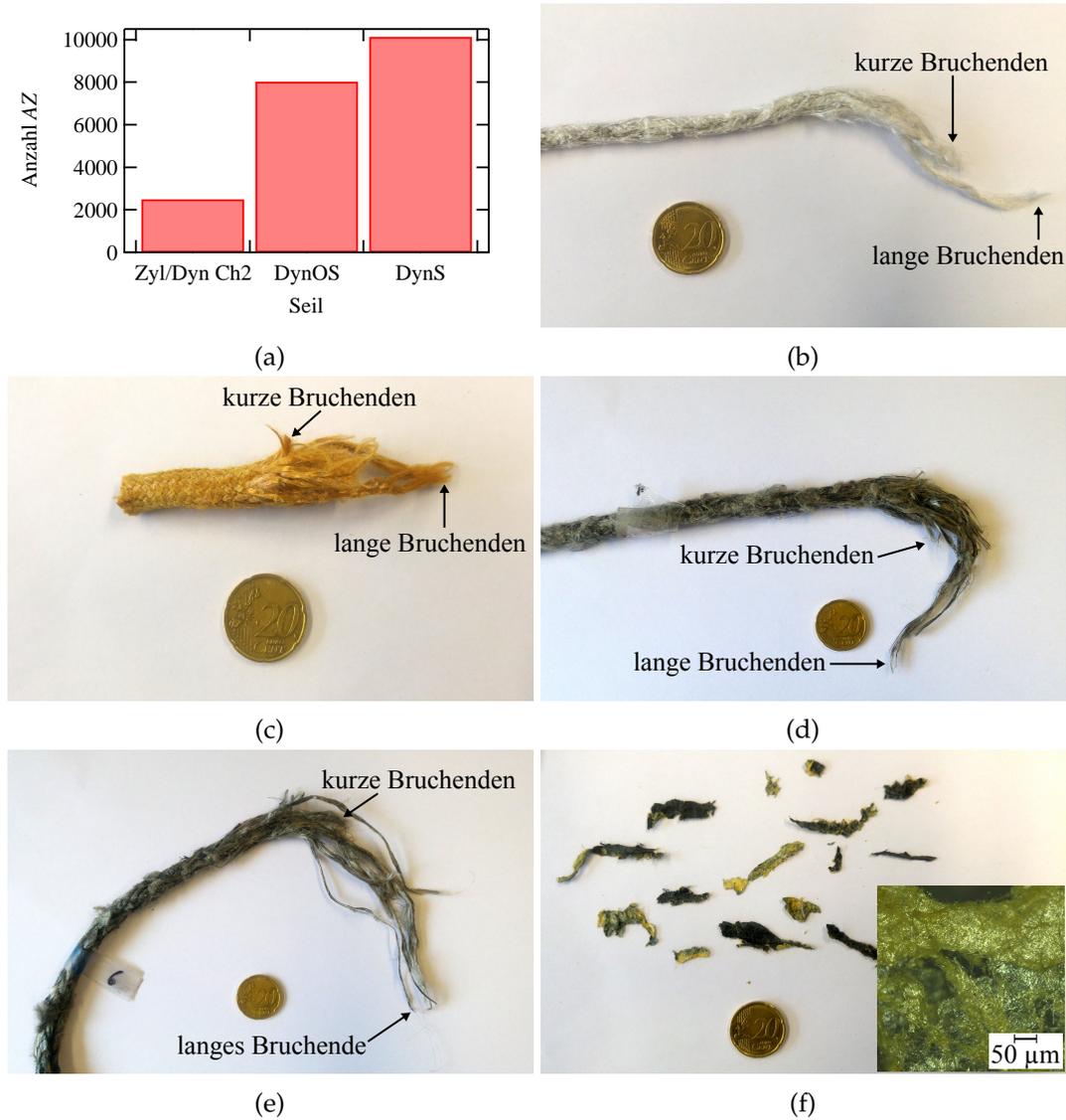


ABBILDUNG 3.17: (a) Lebensdauer der getesteten Seile. Bruchstellen vom (b) Zyl/Dyn Ch2 Kernseil, (c) Zyl/Dyn Ch2 Mantelseil, (d) DynOS Seil und (e) DynS Seil. (f) Bilder von den Ablagerungen, die auf den Seilrollen gefunden wurden. Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt, dass es sich um fest gedrückte Fasern Dyneema® (schwarz) und Zylon® (gelb) Fasern handelt.

3.17e). Jedoch sind für die kurzen Bruchenden (bis auf das Zyl/Dyn Ch2 Mantelseil) keine so definierten Bruchlängen vorzufinden wie im Zugversuch (vgl. Abb. 3.11 auf Seite 41), sondern es ist ein eher fließender Übergang zwischen kurzen und langen Bruchenden festzustellen. Des Weiteren finden sich Ablagerungen auf den Seilrollen (siehe Abb. 3.17f), bei denen es sich um eingedrückte Faserrückstände handelt. Für die Schadensanalyse werden zunächst die Verschleißschäden der DynOS und DynS Seile betrachtet und miteinander verglichen. Danach wird auf die Verschleißmerkmale des Zyl/Dyn Ch2 Seils eingegangen und die Gründe für das frühe Versagen des Seiles erörtert.

Schadensanalyse DynOS und DynS

Bei einer ersten Betrachtung ist festzustellen, dass die Fransen beider Seile mit zunehmender Nähe zu den Bruchenden und damit mit steigender Anzahl an GBW zunehmen (vgl. Abb. 3.18a bis 3.18f). Beim direkten Vergleich der beiden Seile fällt zunächst auf, dass das DynOS Seil eine stärkere Fransenbildung aufweist als das mit Schmiermittel behandelte DynS Seil. Zudem sind schwarze „Flocken“ auf beiden Seilen zu finden (siehe Abb. 3.18c und 3.18f).

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.19 zeigen die Seiloberflächen der DynOS und DynS Seilproben, die Kontakt zur Seilrolle hatten. In Abbildung 3.19a und 3.19b sind deutlich abstehende Faserfragmente zu erkennen, während sich gerissene und zerdrückte Fasern an den Kreuzungspunkten der Seillitzen sammeln (vgl. Abb. 3.19c und 3.19d). Die Flocken (vgl. Abb. 3.19a) ähneln den Seilrollenrückständen und bestehen ebenfalls aus zerdrückten Fasern und Faserfragmenten. Im Vergleich zum DynOS Seil (Abb. 3.19a) erscheint die DynS Seiloberfläche (Abb. 3.19b) glatter und weist weniger Faserfragmente auf. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass

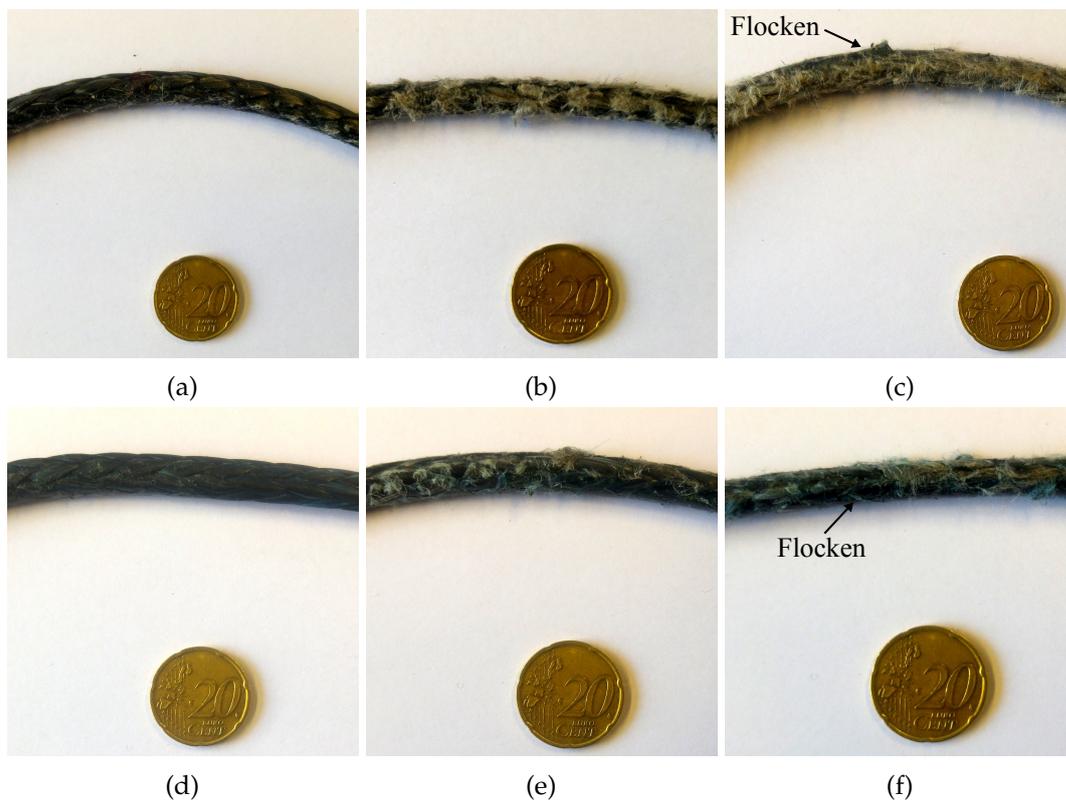


ABBILDUNG 3.18: Vergleich der DynOS und DynS Seile mit zunehmender Nähe zur Bruchstelle. Gezeigt sind die DynOS (a) BZ 1, (b) BZ 3 und (c) BZ 5, sowie DynS (d) BZ 1, (e) BZ 3 und (f) DynS BZ 5. Die sich gebildeten, schwarzen Flocken sind in (c) und (f) zu sehen.

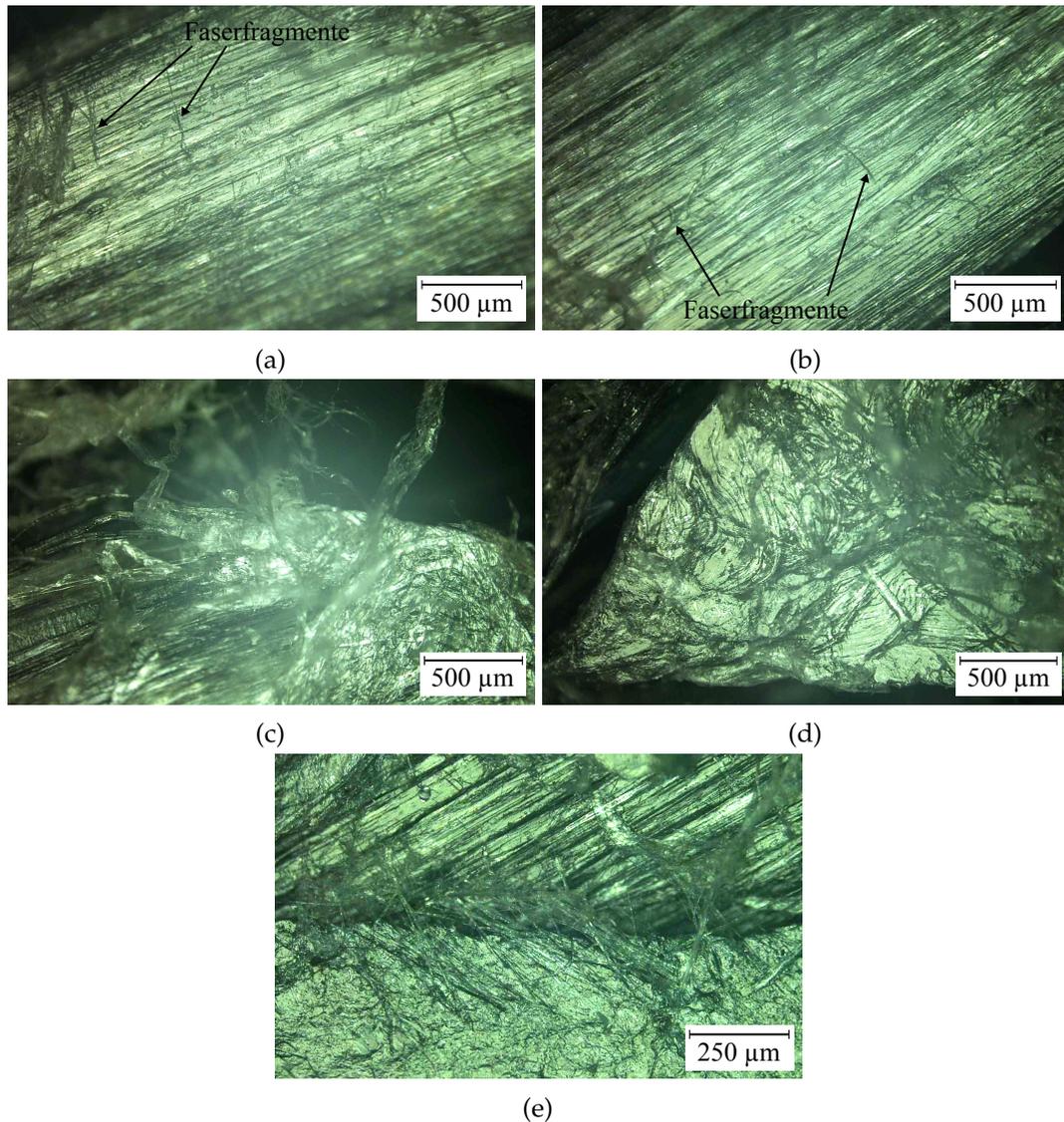


ABBILDUNG 3.19: Abstehende Faserfragmente an den Seiloberflächen, hier am Beispiel von (a) DynOS BZ 9 und (b) DynS BZ 2. Gerissene und zerdrückte Fasern von (c) DynOS BZ 9 und (d) DynS BZ 2 sind an den Kreuzpunkten der Seilstränge zu sehen. (e) Ein Ausschnitt einer Flocke mit einigen, noch erkennbaren Faserfragmenten.

durch den Schmierstoff weniger Fasern durch Reibschäden wie z. B. Mikrozer-spanung oder -verformung aufgrund der Reibung zwischen Seil und Seilrolle beschädigt werden.

Dies wird auch in den REM Aufnahmen in Abbildung 3.20a und 3.20b deutlich, wo die DynOS BZ 3 Probe weniger abstehende Faserfragmente aufweist als die DynS BZ 4 Probe, obwohl diese mehr GBW durchlaufen hat. Die gerissenen Fasern und Faserfragmente weisen bei beiden Seilproben in etwa dieselbe Ausrichtung entlang der Seilachse auf. Bei näherer Betrachtung der Faserfragmente (Abb. 3.20c und 3.20d) ist festzustellen, dass es sich bei diesen

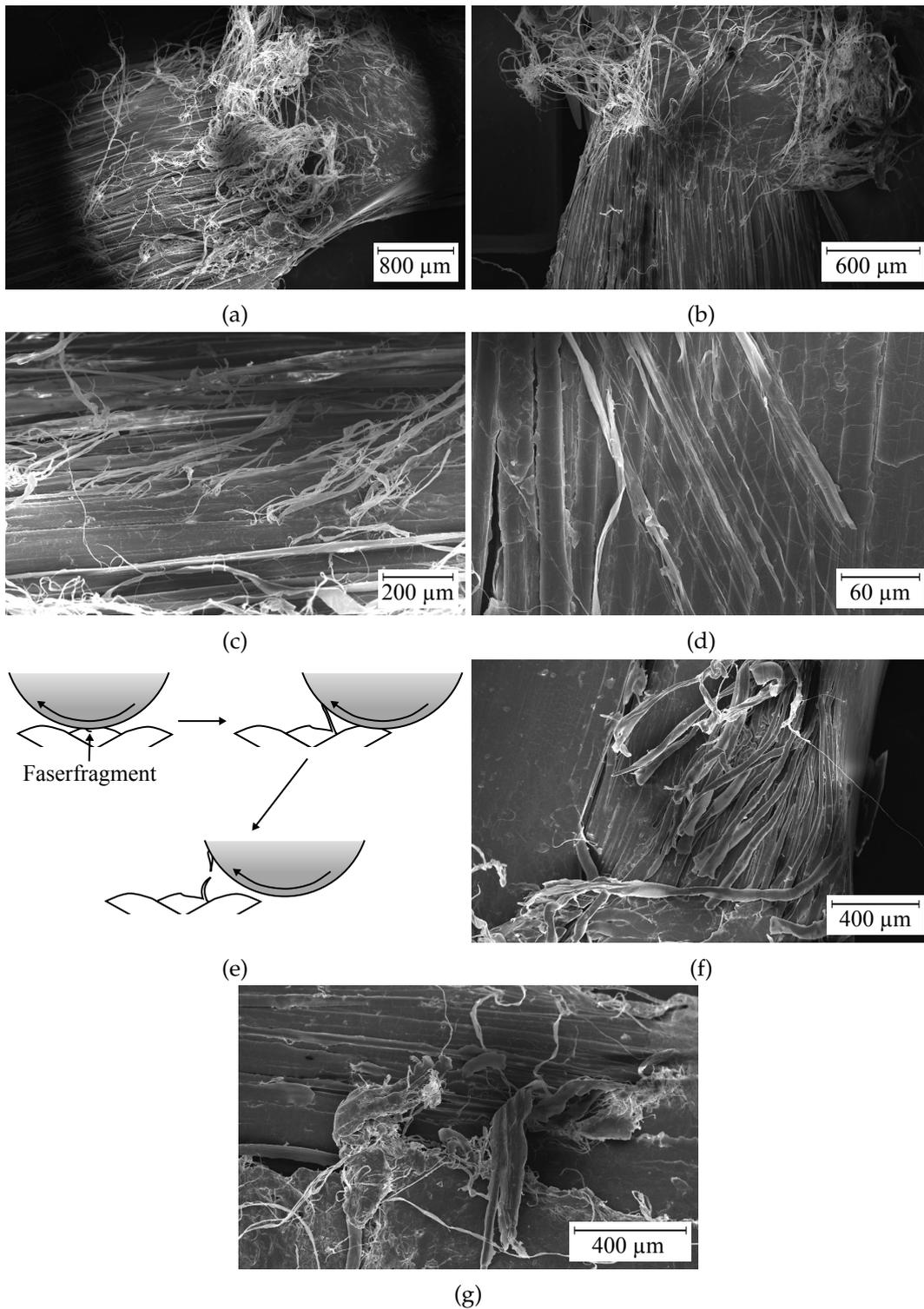


ABBILDUNG 3.20: Abstehende Faserfragmente bei der (a) DynOS BZ 3 und (b) DynS BZ 4 Probe. Fibrillierung der Fasern bei der (c) DynOS BZ 4 und (d) DynS BZ 3 Probe. (e) Schematischer Ablauf der Fibrillierung und die Ansammlung der Faserfragmente an den Kreuzungspunkten der Seillitzen. Zerdrückte Fasern bei der (f) DynOS BZ 9 und (g) DynS BZ 2 Probe.

um eine Fibrillierung der Fasern handelt. Auch hier wird die Vorzugsrichtung der fibrillierten Fasern deutlich. Diese Ausrichtung der Faserfragmente resultiert aus der Rollbewegung der Seilrollen und ist schematisch in Abbildung 3.20e dargestellt. Rollt die Seilrolle über das Seil, kann es durch Adhäsion und Abrasion zur Fibrillierung kommen, wobei Faserfragmente durch Adhäsion an der Rollenoberfläche anhaften und durch die Rollbewegung von der Faser abgezogen werden. Diese Faserfragmente lösen sich spätestens an den Kreuzungspunkten der Seillitzen, wo die Faserfragmente nicht mehr weiter abgezogen werden können. Folglich lösen sich diese von der Seilrollenoberfläche oder brechen und verbleiben als Rückstand auf dieser. Eine weitere Verschleißerscheinung sind zerdrückte Fasern, wie diese in Abbildung 3.20f und 3.20g beispielhaft zu sehen sind.

Die REM Aufnahmen zeigen darüber hinaus, dass die Fasern zwar an der Oberfläche Beschädigungen aufweisen, darunter jedoch ihre Anordnung beibehalten. Dies wird insbesondere durch die Spaltaufnahmen in Abbildung 3.21a und 3.21b deutlich, wo die Fasern eine hoch geordnete und dicht gepackte Anordnung aufweisen. Es sind zwar teilweise plastisch verformte Fasern, jedoch kaum Fibrillierungen zu erkennen. Dies resultiert aus der dichten Packung der Fasern, welche die Bewegungsfreiheit und damit die Interfaserreibung einschränkt. Ähnlich verhält es sich mit den Flächen zwischen zwei Litzen. Diese sehen bei beiden Seilen glatt und eben aus (vgl. Abb. 3.21c und 3.21d). Die Fasern liegen sehr kompakt und es ist keine Fibrillierung festzustellen. Dies kann auch hier dem geringen Bewegungsspielraum zwischen den Litzen geschuldet sein, wodurch lediglich die obersten Faserlagen flach gerieben, jedoch keine Faserfragmente abgezogen werden können.

Die Bruchenden beider Seilproben sind in Abbildung 3.22a bis 3.22d dargestellt und weisen bei den kurzen Bruchenden größtenteils Quetschbrüche auf. Im Gegensatz zu den Dyneema® Kernseilen aus dem Zugversuch sind die Fasern hier noch voneinander zu unterscheiden. Die langen Bruchenden beider Seile zeigen starke Deformationen und vergleichsweise viele Quetschbrüche. Diese Beobachtungen sind gegenteilig zu denen mit den langen Bruchenden der Zylon® Seile aus dem Zugversuch, was auf ein vermehrtes Brechen der Fasern infolge von Querkraften hindeutet. Zudem sind bei beiden Bruchenden Brüche durch Zugermüdung (siehe Abb. 3.23a) und Fibrillierung (siehe Abb. 3.23b) vorzufinden.

Ein entsprechendes Bild zu obiger Beobachtung zeigt auch die statistische Auswertung in Abbildung 3.24. So sind bei beiden Seilproben die Quetschbrüche mit etwa 55 % bzw. 65 % bei den kurzen Bruchenden der DynOS und

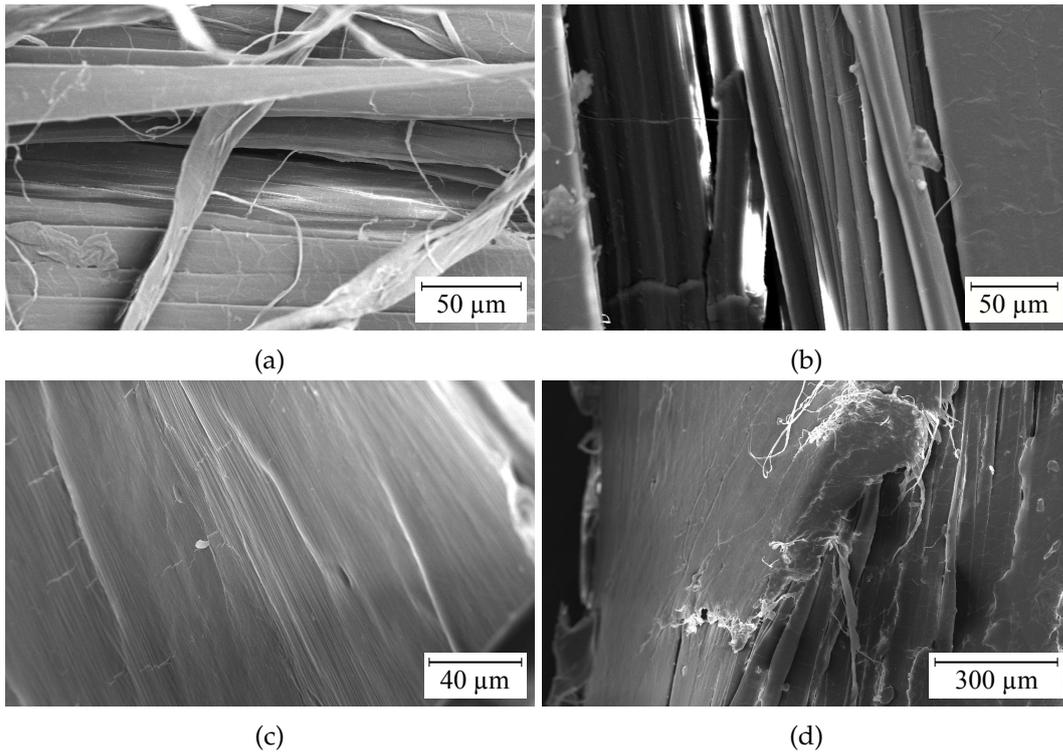


ABBILDUNG 3.21: Tiefer liegende Fasern der (a) DynOS BZ 4 und (b) DynS BZ 4 Probe. Kontaktflächen zwischen zwei Litzen der (c) DynOS BZ 6 und (d) DynS BZ 8 Probe.

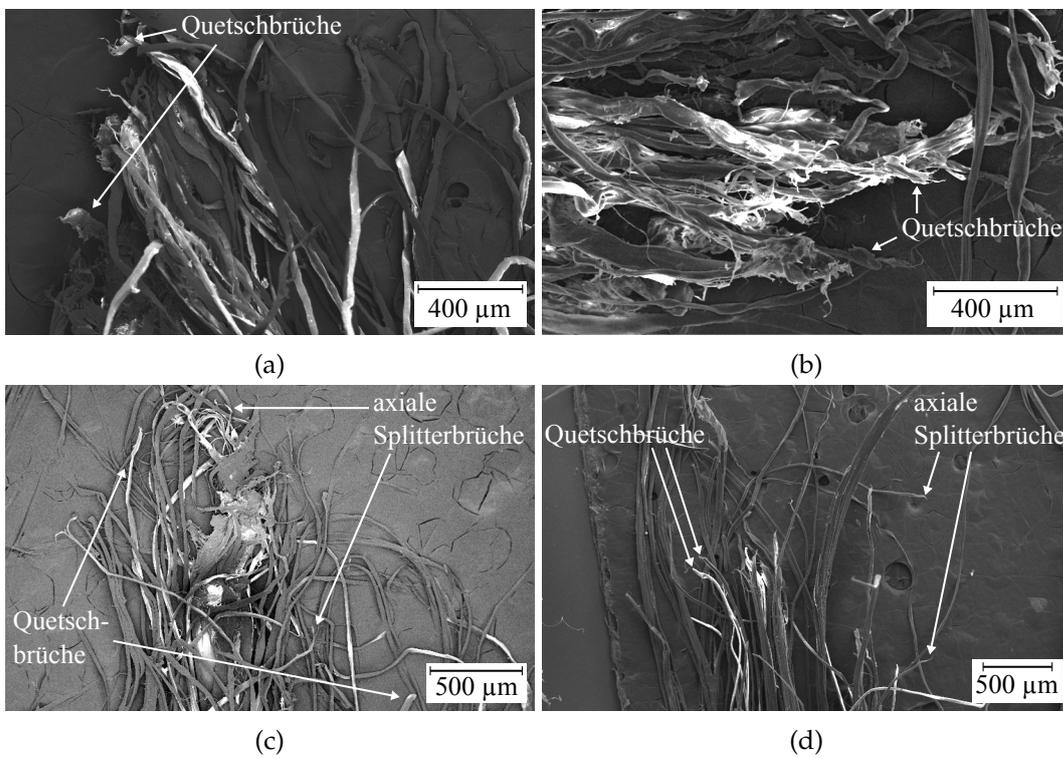


ABBILDUNG 3.22: REM Aufnahmen der kurzen Bruchenden von der (a) DynOS und (b) DynS, sowie der langen Bruchenden der (c) DynOS und (d) DynS Seilprobe.

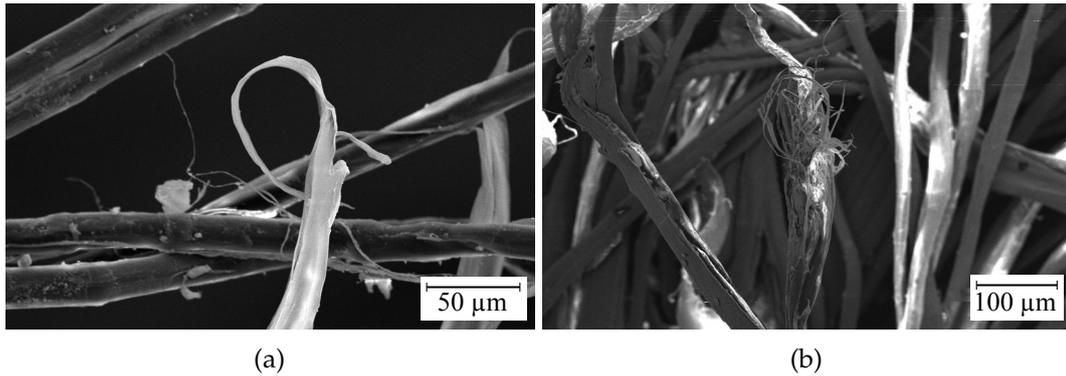


ABBILDUNG 3.23: Beispiele für gebrochene Fasern durch (a) Zugermüdung und (b) Fibrillierung aus der DynOS BZ 5 Seilprobe.

DynS Seile am häufigsten vertreten, jedoch deutlich geringer als bei den kurzen Bruchenden der Zylon® Fasern aus dem Zugversuch. Damit sind die wirkenden Querkräfte auch im Dauerbiegewechselversuch Hauptursache für das Brechen der Fasern bei den kurzen Bruchenden. Der relativ geringe Anteil an Quetschbrüchen im Vergleich zu den kurzen Bruchenden der Seile aus dem Zugversuch mit Anteilen von 80 % bis 90 % hängt damit zusammen, dass die wirkende Zugkraft im Dauerbiegewechselversuch konstant gehalten

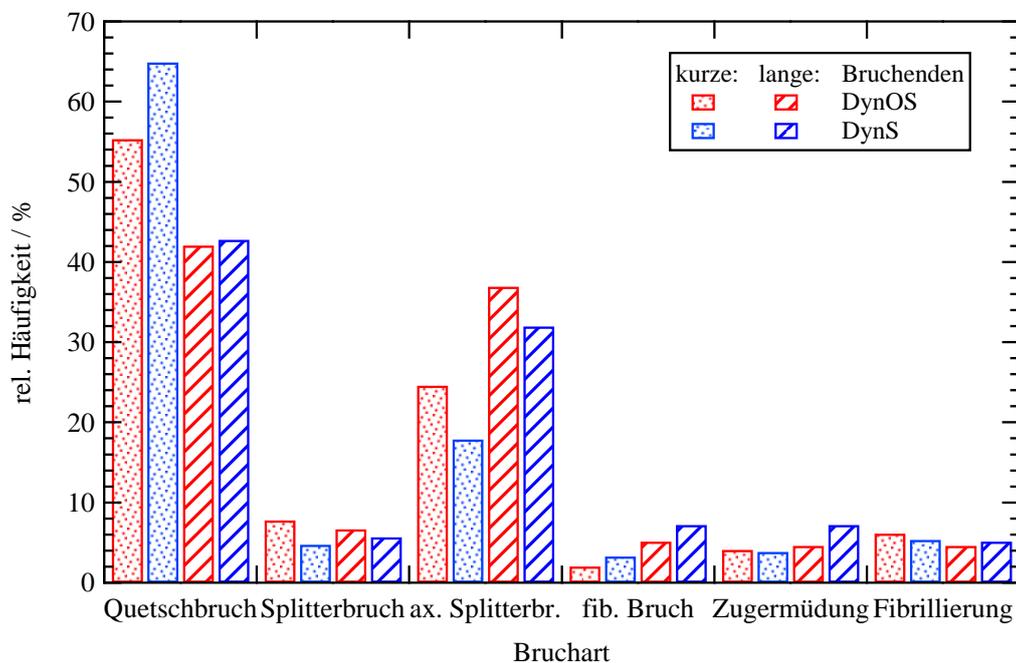


ABBILDUNG 3.24: Auftragung der verschiedenen Brucharten (Quetschbruch, Splitterbruch, axialer Splitterbruch (ax. Splitterbr.), fibrillärer Bruch (fib. Bruch), Zugermüdung und Fibrillierung) für die kurzen und langen Bruchenden gegen die relative Häufigkeit für die im Dauerbiegewechselversuch gebrochenen DynOS und DynS Seile.

wird und die Fasern lediglich durch Verschleiß- und Ermüdungsprozesse brechen, bis es zum Seilversagen kommt. Dieser Bruchprozess verläuft im Vergleich zum Zugversuch, wo die wirkende Zugkraft schnell kontinuierlich gesteigert wird, nur sehr langsam ab. Es kommt zur Akkumulation von Oberflächenschäden und plastischen Deformationen der Fasern, welche häufiger zu axialen Splitterbrüchen führen. Dieser langsame Bruchprozess kann auch der Grund für den oben beobachteten, fließenden Übergang vom kurzen zum langen Bruchende hin sein.

Folglich sind die axialen Splitterbrüche verstärkt vertreten mit einem Anteil von ca. 25 % für das ungeschmierte und 18 % für das geschmierte Seil. Damit sind diese mehr als dreimal häufiger vorzufinden als Splitterbrüche oder Brüche durch Fibrillierung. Der geringere Anteil axialer Splitterbrüche beim geschmierten DynS Seil kann von einem reduzierten Reibungskoeffizienten und den Schmiereigenschaften des Schmierstoffs herrühren, wodurch es zu weniger Oberflächenschäden der Fasern aufgrund von Interfaserreibung oder Reibung mit den Seilrollen kommt. Der reduzierte Reibungskoeffizient kann auch die Ursache für den leicht geringeren Anteil Splitterbrüche beim geschmierten DynS im Vergleich zum ungeschmirten DynOS Seil sein, da hierdurch ein leichteres aneinander vorbeigleiten der Fasern möglich ist und dadurch eine geringere Scherspannung auf die Fasern wirkt. Der höhere Anteil an Quetschbrüchen beim geschmierten DynS Seil kann eine Folge der langsameren Akkumulation von Oberflächenschäden sein, sodass es bei den kurzen Bruchenden letztendlich wahrscheinlicher zu einem Bruch durch Quetschung als durch Oberflächenschäden der Fasern kommt.

Bei den langen Bruchenden sinkt der Anteil an Quetschbrüchen für beide Seile auf etwa 42 % und es kommt zu einem deutlichen Anstieg der axialen Splitterbrüche auf 37 % für das ungeschmierte und 32 % für das geschmierte Seil. Des Weiteren ist ein leichter Zuwachs an fibrillären und Zuger müdungsbrüchen zu verzeichnen. Entsprechend spielen auch hier die wirkenden Querkräfte, insbesondere aufgrund des Umlaufens der Seilrollen, eine wichtige Rolle beim Versagen des Seiles. Wie schon bei den kurzen Bruchenden, weist das geschmierte DynS Seil ebenfalls einen geringeren Anteil axialer Splitterbrüche als das ungeschmierte DynOS Seil auf. Stattdessen weist das geschmierte Seil im Vergleich zum ungeschmierten einen leicht höheren Anteil an fibrillären und Zuger müdungsbrüchen auf. Es ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit eher aufgrund von Ermüdung als durch Verschleiß gebrochen. Dies könnte vergleichbar zu oben auf die Schmiereigenschaften des Schmierstoffs zurückgeführt werden, wodurch Oberflächenschäden an den

Fasern durch Interfaserreibung sowie Reibung zwischen Seilrolle und Seil reduziert wird. Entsprechend kommt es zu einer erhöhten Lebensdauer des geschmierten DynS Seiles, was Brüche aufgrund von Ermüdungsprozessen wahrscheinlicher macht.

Kurz zusammengefasst zeigen die DynOS und DynS Seile im Dauerbiegewechselversuch an der Seiloberfläche größtenteils Beschädigungen durch Fibrillierung und zerdrückte Fasern. Hierbei kann die Fibrillierung an der Seiloberfläche, die im Kontakt zur Seilrolle steht, durch den Zusatz des Schmiermittels der Fa. Elaskon reduziert werden. Die Dyneema® Fasern scheinen eng und fest aneinander zu liegen, sodass Interfaserreibung nicht zu den wichtigsten Verschleißursachen gehört. Die an der Oberfläche gebrochenen Fasern und Faserfragmente sammeln sich aufgrund der Rollbewegung der Seilrollen an den Kreuzungspunkten der Seillitzen. Wie auch schon im Zugversuch, sind die Hauptgründe für die Faserbrüche bei den kurzen Bruchenden die wirkenden Querkräfte, wobei der Anteil hier mit etwa 55 % bzw. 65 % niedriger ausfällt als im Zugversuch. Dafür sind vermehrt axiale Brüche vorzufinden. Diese Beobachtungen sind auf die Rollbewegung des Seiles um die Seilrolle sowie den langsamen Bruchprozess und die damit verbundene Akkumulation von Oberflächenschäden an den Fasern zurückzuführen. Dabei zeigt das geschmierte Seil sowohl bei den kurzen, als auch bei den langen Bruchenden einen geringeren Anteil an axialen Splitterbrüchen im Vergleich zum ungeschmierten Seil, was auf die positiven Reibungseigenschaften des Schmierstoffs zurückgeführt werden kann und folglich für die höhere Seillebensdauer im Dauerbiegewechselversuch verantwortlich ist.

Schadensanalyse zu Zyl/Dyn Ch2

Vergleichbar zu den bereits beschriebenen DynOS und DynS-Seilen nehmen die Fransen am Zyl/Dyn Ch2 Kern- und Mantelseil mit zunehmender Nähe der BZ zum Bruch hin zu und das Flechtmuster des Zylon® Mantelseils drückt sich verstärkt in das weichere Dyneema® Kernseil ein (vgl. Abb. 3.25a bis 3.25f). Insgesamt erscheint die Seiloberfläche weniger beschädigt als bei den DynOS und DynS Seilen. Auf der Innenseite des Mantelseils sind insbesondere nahe der Bruchenden vermehrt gräuliche, teilweise schwarze Ablagerungen (siehe Abbildung 3.25g bis 3.25i) festzustellen.

In Abbildung 3.26a ist zu erkennen, dass sich die Faserfragmente auf der Außenseite des Zyl/Dyn Ch2 Seils – ähnlich zu den DynOS und DynS Seilen – aufgrund der Rollbewegung der Seilrollen an den Kreuzungspunkten der Mantelseillitzen sammeln. Entsprechend zeigen die Faserfragmente dieselbe

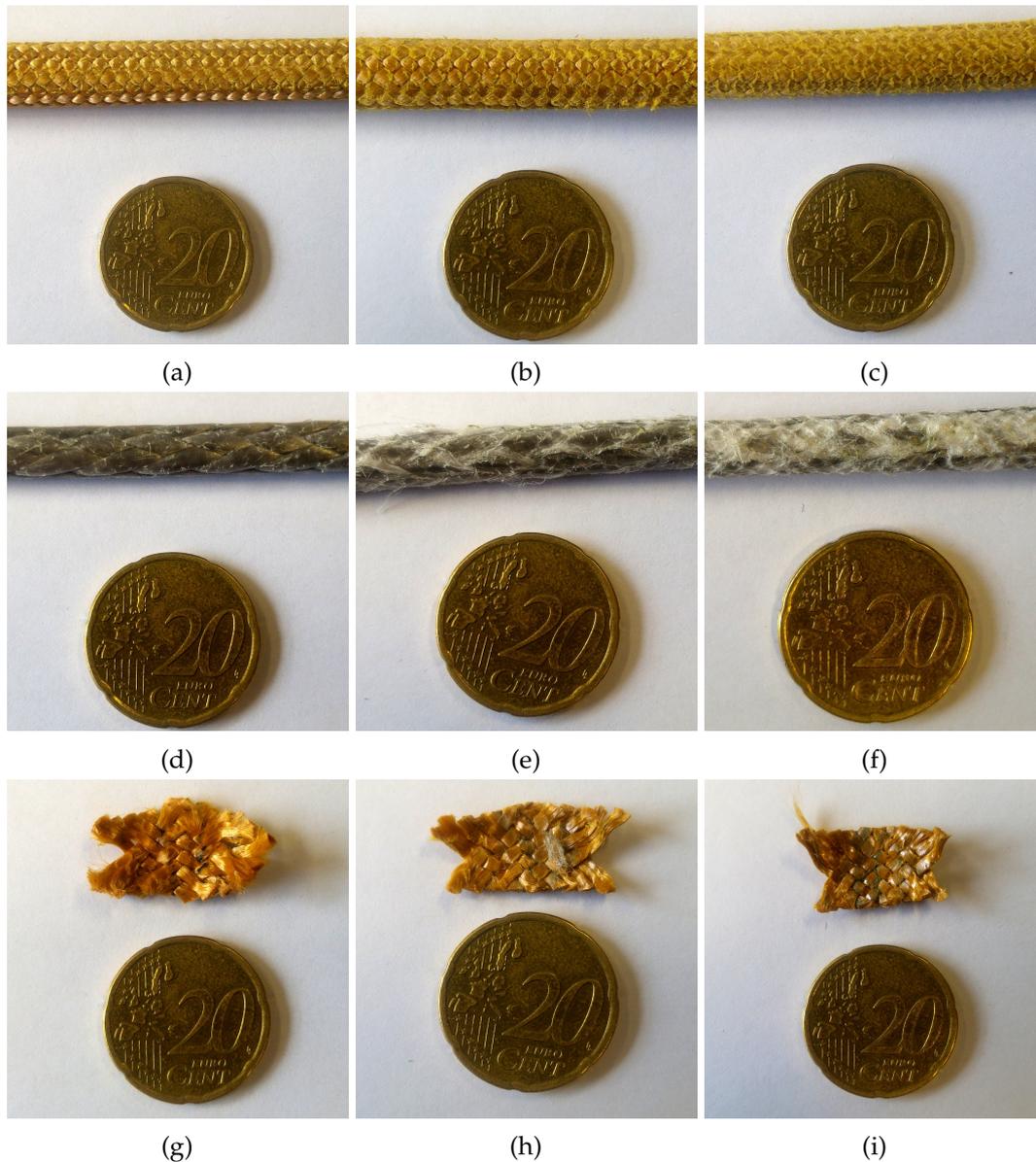


ABBILDUNG 3.25: Übersichtsaufnahmen des Mantelseils für die (a) BZ 1, (b) BZ 3 und (c) BZ 6, sowie des Kernseils für die (d) BZ 1, (e) BZ 3 und (f) BZ 6. Zudem ist die Mantelinnenseite für die (g) BZ 1, (h) BZ 3 und (i) BZ 6 gezeigt. Teilweise sind hier auch schwarze Ablagerungen zu erkennen.

Ausrichtung in Abbildung 3.26b. Aus der REM Aufnahme in Abbildung 3.26d wird ersichtlich, dass es sich bei den abstehenden Faserfragmenten sowie bei den DynOS und DynS Seilen um eine Fibrillierung der Zylon® Fasern handelt. Insgesamt weist die Außenseite des Mantelseils im Gegensatz zu den DynOS und DynS Seilen kaum Flocken auf, was auf die rigide Molekülstruktur und schlechte Adhäsion der Zylon® Fasern zurückgeführt werden kann. Da die Zylon® Fasern keinen kompakten, bündigen Strang bilden, sondern lose aneinander liegen, kommt es infolge der daraus resultierenden, größeren

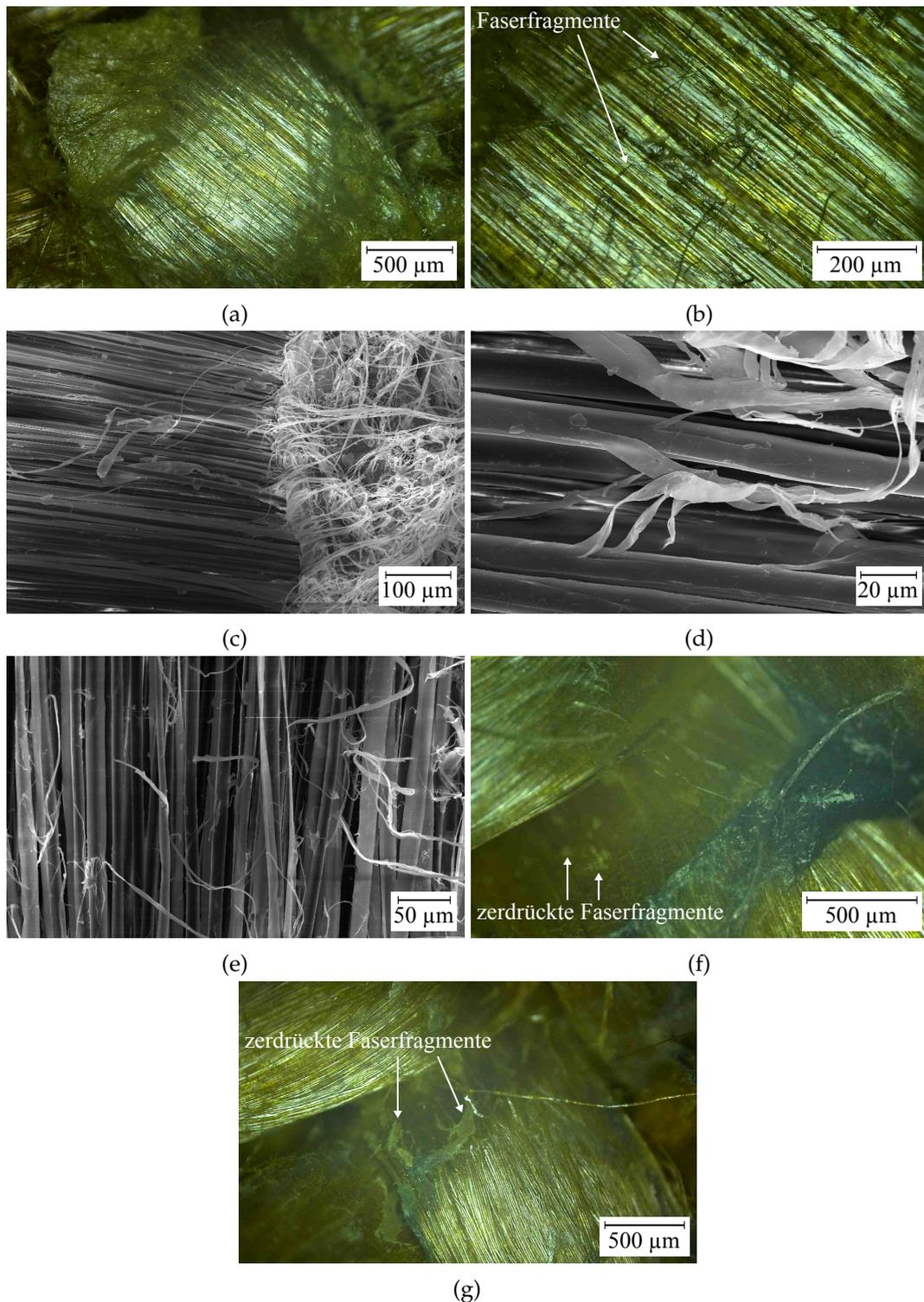


ABBILDUNG 3.26: Beispiele für: (a) Angesammelte Fransen des Zyl/Dyn Ch2 Mantelseils an den Kreuzungspunkten der Litzen bei der BZ 6, (b) abstehende Faserfragmente aus der BZ 6, (c) Ansammlung dieser an den Kreuzungspunkten der Seillitzen in der BZ 2 und (d) Fibrillierung der Zylon[®] Fasern. (e) Fibrillierung tiefer liegender Zylon[®] Fasern bei der BZ 5. Reibverschleiß zwischen zwei Mantelseillitzen aus der (f) BZ 2 und (g) BZ 6.

Bewegungsfreiheit im Vergleich zu den Dyneema® Fasern der DynOS und DynS Seilen verstärkt zur Interfaserreibung und damit zu einer Fibrillierung der Fasern innerhalb einer Litzen. Dieser Vorgang ist gut an den tiefer liegenden Zylon® Fasern in Abbildung 3.26e zu erkennen. Des Weiteren weisen die Flächen zwischen zwei aufeinander liegenden Zylon® Litzen zerdrückte Faserfragmente auf, welche ebenfalls mit steigender Nähe zur Bruchstelle zunehmen (vgl. Abb. 3.26f und 3.26g).

Am grauen Abrieb in der lichtmikroskopischen Aufnahme der Innenseite des Mantelseils in Abbildung 3.27a ist zu erkennen, dass die Zylon® Fasern intakt sind und keine nennenswerte Fibrillierung aufweisen (siehe auch Abb. 3.27b). So reiben sich die weicheren Dyneema® Fasern an den härteren Zylon® Fasern ab, wodurch eine Fibrillierung der Zylon® Fasern durch die Reibung mit den Dyneema® Fasern so gut wie nicht vorhanden ist. Zudem kann die sich gebildete Schicht (vgl. Abb. 3.27b) aus Dyneema® Faserabrieb zusätzlich als Reibungsschutz fungieren. Jedoch scheinen einige Zylon® Fasern ihre parallele Anordnung durch die Reibung mit dem Kernseil zu verlieren, sodass sich die Fasern überkreuzen. Dies kann zu Quetschbrüchen führen und sich damit negativ auf die Seillebensdauer auswirken. Der Belag sammelt sich zudem an den Schneidepunkten der Zylon® Litzen an.

Am Zylon® Mantelseil sind in der Nähe des Bruchendes ganz oder teilweise durchtrennte Seillitzen vorzufinden, die entlang der Kreuzungslinie der Litzen sauber durchtrennte Fasern mit einer teilweise geraden Bruchlinie aufweisen (siehe Abb. 3.28a und 3.28b). Diese Bruchspuren deuten darauf hin, dass es nicht durch eine langsame Überlastung, sondern durch eine plötzliche Schockbelastung zum Bruch der Fasern gekommen ist. Daher liegt die

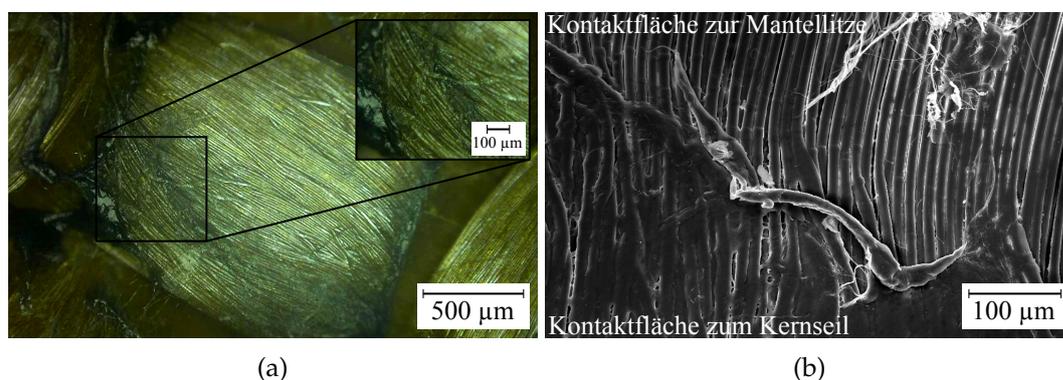


ABBILDUNG 3.27: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Kontaktfläche der Zylon® Mantelseillitze aus der BZ 2 mit dem Dyneema® Kernseil. (b) REM Aufnahme einer solchen Kontaktfläche der Zylon® Mantelseillitzen aus der BZ 4. Beide aufnahmen zeigen kaum Fibrillierung der Zylon® Fasern.

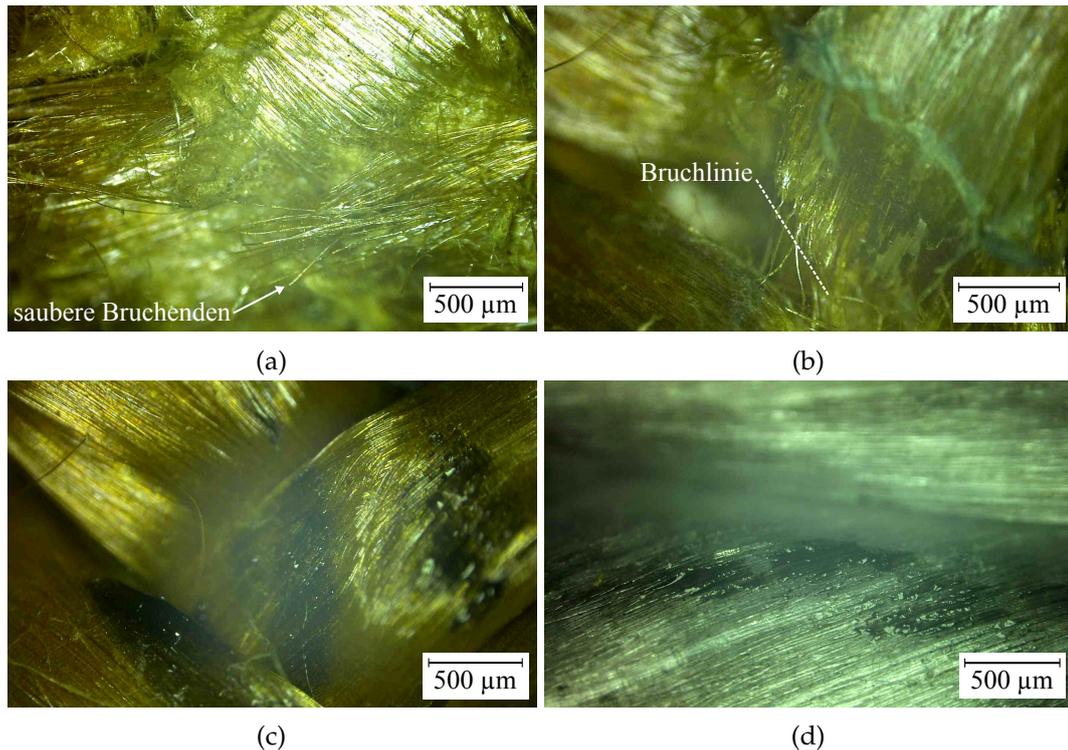


ABBILDUNG 3.28: Stellen mit (a) glatt durchtrennten Bruchenden aus BZ 6. (b) Die Bruchenden verlaufen entlang der Kreuzungslinie zweier sich überschneidender Litzen aus BZ6. Schwarze Rückstände von geschmolzenen Dyneema[®] Fasern (c) auf dem Zylon[®] Mantel- und (d) Dyneema[®] Kernseil aus keiner BZ.

Vermutung nahe, dass es zunächst zum Bruch des Kernseils und dann erst des Mantelseils gekommen ist. In diesem Zusammenhang kann es durch die Schockbelastung an den Kreuzungspunkten des Mantelseils sowie beim Zurückschnellen des gebrochenen Kernseils durch die Reibung am Mantelseil lokal zu starken Temperaturerhöhungen und dadurch zum oberflächlichen Schmelzen der Dyneema[®] Fasern gekommen sein (vgl. Abb. 3.28c und 3.28d).

Beim Vergleich des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils mit den DynOS und DynS Seilen sind sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede festzustellen. So sammeln sich ebenfalls gerissene Fasern und Faserfragmente an den Kreuzungspunkten der Seillitzen (siehe Abb. 3.29a), jedoch weniger stark als bei den DynOS und DynS Seilen. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass kein direkter Kontakt zwischen Seilrolle und Kernseil besteht, wodurch gebrochene Fasern nur durch das Aneinanderreiben von Kern- und Mantelseil zu den Kreuzungspunkten gelangen. Durch den ständigen Kontakt zwischen Mantel- und Kernseil können abstehende Faserfragmente sowie gebrochene Fasern leichter fest gerieben werden, wie dies an den angedrückten Dyneema[®]

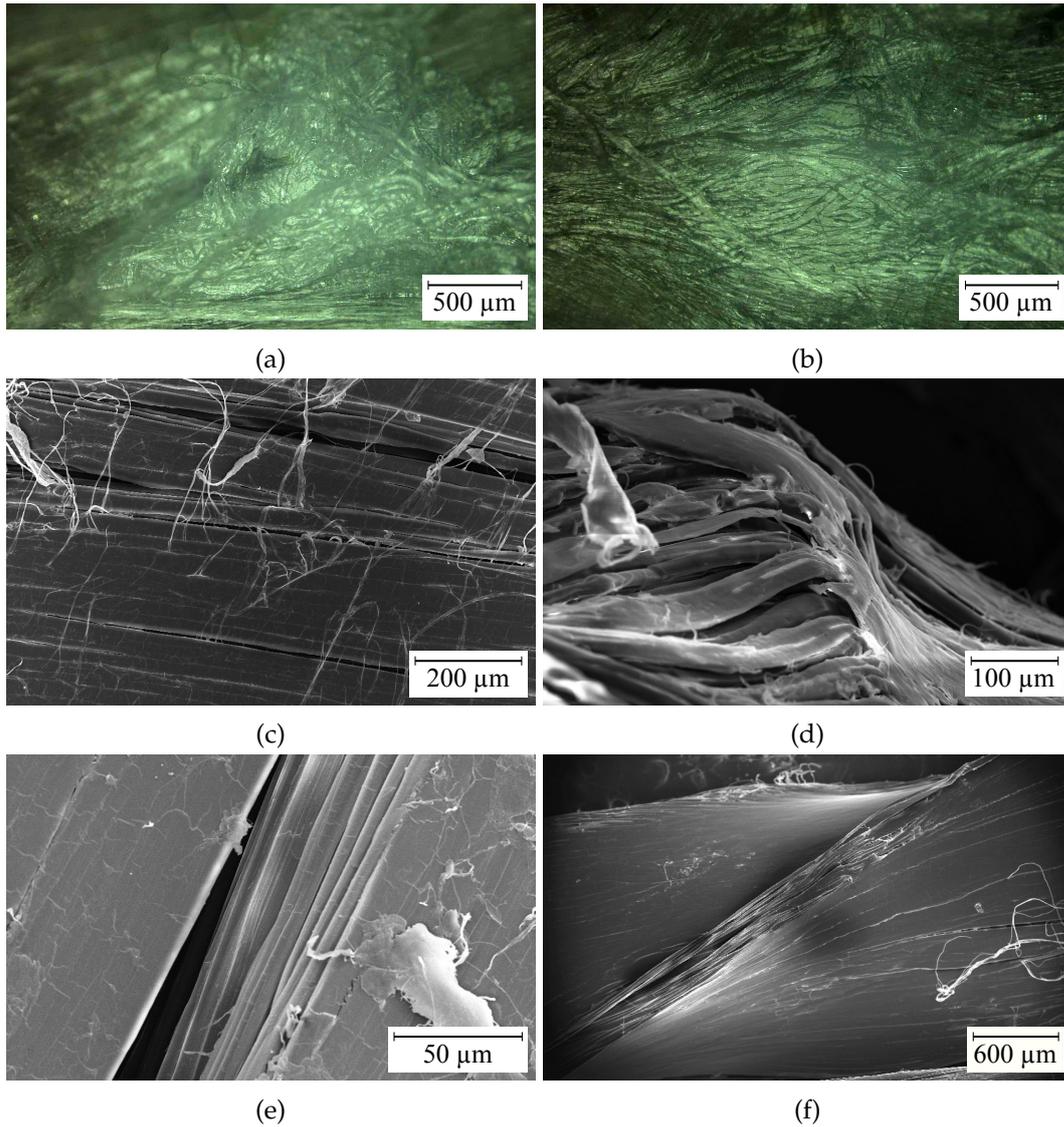


ABBILDUNG 3.29: (a) Ansammlung von Faserfragmenten und gebrochenen Dyneema[®] Fasern an den Kreuzungspunkten der Seilstränge des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils bei der BZ 3. (b) Beispiel für angeriebene Dyneema[®] Fasern des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils aus der BZ 7. (c) REM Aufnahme der Fibrillierung von Dyneema[®] Fasern aus dem Zyl/Dyn Ch2 Kernseil bei der BZ 3. (d) Abstehende Fasern aus der BZ 6 vom Zyl/Dyn Ch2 Kernseil. (e) Fibrillierung tiefer liegender Dyneema[®] Fasern des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils bei BZ 2. (f) Kontaktfläche der Kernseilstränge des Zyl/Dyn Ch2 Seils bei BZ 1.

Fasern in Abbildung 3.29b zu erkennen ist. Entsprechend werden auch fibrillierte Fasern durch das Mantelseil fest- (siehe Abb. 3.29c) oder abgerieben (siehe Abb. 3.27 auf S. 59). Des Weiteren ist in Abbildung 3.29d zu sehen, dass die Dyneema[®] Fasern weniger kompakt und fest aneinander liegen als es bei den DynOS und DynS Seilen der Fall ist. Folglich verlieren die Dyneema[®]

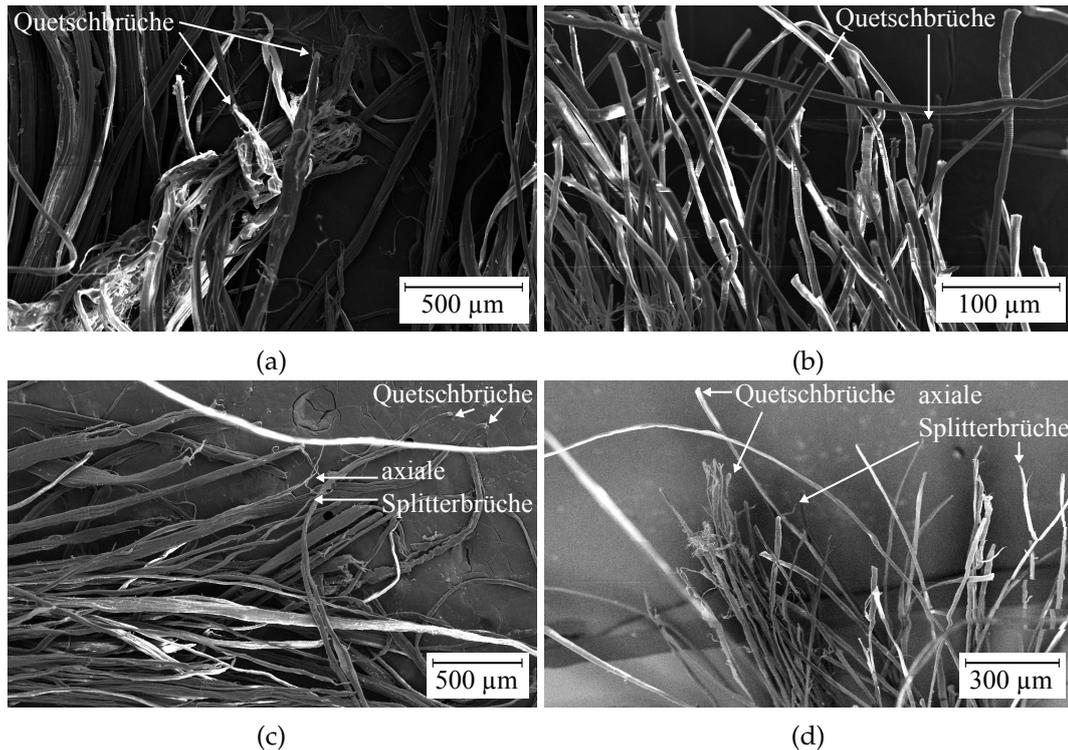


ABBILDUNG 3.30: Kurze und lange Bruchenden des Zyl/Dyn Ch2 Seils aus dem Dauerbiegewechselversuch: (a) Dyneema® Kernseil kurz, (b) Zylon® Mantelseil kurz, (c) Dyneema® Kernseil lang und (d) Zylon® Mantelseil lang.

Fasern durch die Reibung am Mantelseil ihre parallele Anordnung und überkreuzen sich (vgl. Abb. 3.29b). Ein weiterer Grund dafür, dass die Dyneema® Fasern beim Zyl/Dyn Ch2 Kernseil nicht so fest aneinander liegen wie bei den DynOS und DynS Seilen, besteht in der thermischen Fixierung der DynOS und DynS Seile. Diese Faktoren können sich negativ auf die Seillebensdauer auswirken und Ursachen für das schlechte Abschneiden des Zyl/Dyn Ch2 Seils beim Dauerbiegewechselversuch sein. Die tiefer liegenden Dyneema® Fasern des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils weisen hingegen – vergleichbar zum DynOS und DynS Seil – kaum eine Fibrillierung auf (siehe Abb. 3.29e), sodass die Interfaserreibung der tiefer liegenden Fasern eine eher untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Ebenfalls sind die Flächen zwischen den Dyneema® Litzen des Kernseils in Abbildung 3.29f vergleichbar glatt zu den DynOS und DynS Seilen aus Abbildung 3.21c und 3.21d auf Seite 53.

Die kurzen und langen Bruchenden des Zyl/Dyn Ch2 Mantel- und Kernseils sind in Abbildung 3.30a bis 3.30d dargestellt. Ähnlich zu den DynOS und DynS Seilen liegen bei den kurzen Bruchenden zumeist Quetschbrüche vor, während bei den langen Bruchenden Quetsch- als auch spitz zulaufende Bruchenden wie beispielsweise axiale Splitterbrüche vorzufinden sind.

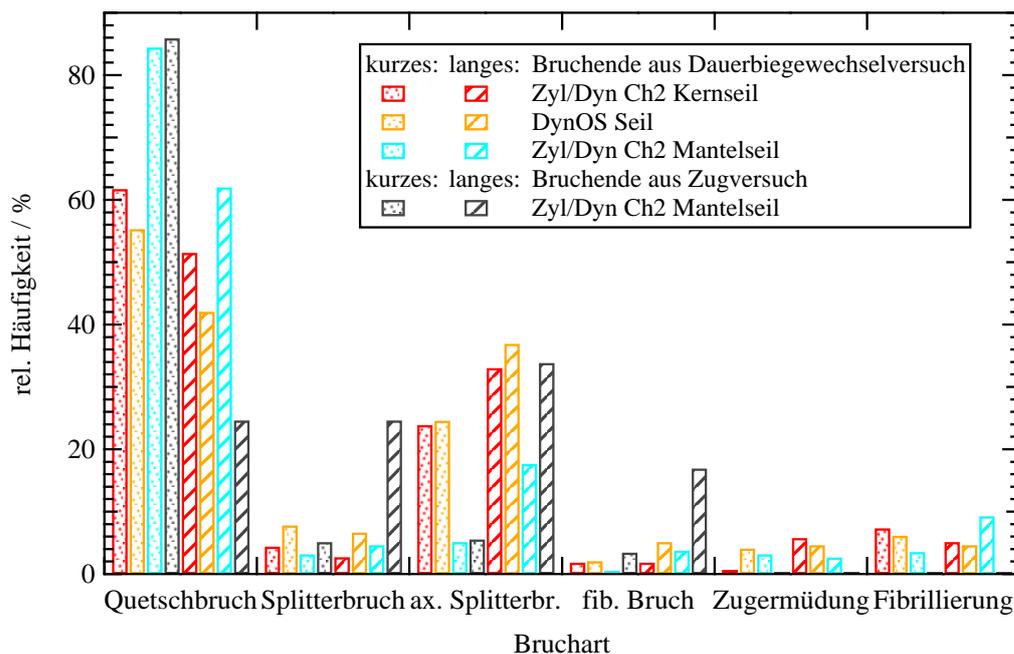


ABBILDUNG 3.31: Auftragung verschiedener Brucharten für die kurzen und langen Bruchenden gegen die relative Häufigkeit für das im Dauerbiegewechselversuch gebrochene Zyl/Dyn Ch2 Doppelgeflechtseil. Die Ergebnisse des DynOS und des im Zugversuch gebrochenen Zyl/Dyn Ch2 Seils dienen zum Vergleich.

Darüber hinaus weisen die Fasern starke plastische Deformationen auf. Die statistische Auswertung in Abbildung 3.31 zeigt eine ähnliche relative Verteilung der Brucharten für die kurzen Bruchenden des Zyl/Dyn Ch2 Kernseils wie für das DynOS Seil. So sind hier die Quetschbrüche mit etwa 62 % auch dominierend und leicht höher als beim DynOS Seil, gefolgt von den axialen Splitterbrüchen mit ca. 24 %. Der Anteil an Quetschbrüchen fällt zwar bei den langen Bruchenden des Kernseils auf ca. 52 % ab, ist damit jedoch immer noch 10 % höher als beim DynOS Seil. Dies könnte mit einer ungleichmäßigen Lastverteilung zwischen Mantel- und Kernseil zusammenhängen, wodurch die beim Versuch am Kernseil wirkende Zugspannung höher als beim DynOS Seil gewesen sein könnte. Dies würde mit der wesentlich geringeren Lebensdauer des Doppelgeflechtseils sowie der obigen Vermutung, dass zuerst das Kernseil gerissen ist, einhergehen. Welchen Einfluss die thermische Fixierung auf die Seillebensdauer hat, kann hier jedoch nicht geklärt werden.

Entsprechendes lassen auch die Bruchenden des Mantelseils vermuten. Hier zeigen die kurzen Bruchenden des Zyl/Dyn Ch2 Mantelseils einen sehr hohen Anteil an Quetschbrüchen von etwa 84 %, was vergleichbar zu den kurzen Bruchenden der Seile aus dem Zugversuch ist (siehe Abb. 3.31 mit

dem Zyl/Dyn Ch2 Mantelseil aus dem Zugversuch als Vergleich), welche über die maximale Bruchkraft hinaus gestreckt wurden. Folglich ist von einer entsprechenden Überlastung des Mantelseils auszugehen, welche im Einklang mit der obigen Vermutung steht, dass das Kernseil zuerst gebrochen und es anschließend zu einer Schockbelastung des Mantelseils gekommen ist. Diese Annahme ist auch mit den Angaben des ZAFT e. V. vereinbar, wonach für die Zyl/Dyn Ch2 Seilprobe nach etwa 600 AZ bzw. 4800 GBW eine plötzliche Seildehnung von etwa 22 mm beobachtet werden konnte. Dies entspräche weniger als 8 % der Lebensdauer des DynOS Seils, was in Anbetracht des früheren Versagens der Dyneema® Fasern verglichen zu Gl. 3.11 (vgl. Tab. 3.2 auf S. 36) auf eine höhere Zugspannung als beim DynOS Seil hindeutet. Bei den langen Bruchenden des Zyl/Dyn Ch2 Mantelseils sinkt zwar der Anteil an Quetschbrüchen, fällt jedoch mit etwa 62 % fast dreimal so hoch aus als bei den Seilen aus dem Zugversuch und ist auf einem ähnlich hohen Niveau wie bei den kurzen Bruchenden des Kernseils sowie den DynOS und DynS Seilen. Dies ist im Wesentlichen auf die höhere Zugspannung nach dem Bruch des Kernseils zurückzuführen. Den zweit- und dritthöchsten Anteil nehmen die axialen Splitterbrüche mit 18 % und Brüche durch Fibrillierung mit 9 % ein. Diese können ihre Ursache sowohl in der Interfaserreibung als auch in der Reibung zwischen Mantelseil und Seilrolle haben.

Zusammengefasst weist das Zyl/Dyn Ch2 Kernseil ähnliche Verschleiß- und Ermüdungsschäden bei den gebrochenen Fasern auf wie das ungeschmierte DynOS Seil. Lediglich der Anteil an Quetschbrüchen ist sowohl bei den kurzen als auch langen Bruchenden höher, was auf eine ungleichmäßige Lastverteilung zwischen Kern- und Mantelseil hinweisen kann, die – im Vergleich zum DynOS und DynS Seil – eine höhere Zugspannung auf das Kernseil ausübt. Das Flechtmuster des Mantelseils hat sich zudem ins Kernseil eingedrückt und die weicheren Dyneema® an den härteren Zylon® Fasern abgerieben, wobei letztere dabei kaum Schäden durch Fibrillierung davon getragen haben. Das Mantelseil aus Zylon® zeigt Spuren einer Schockbelastung, worauf auch die Auswertung der Bruchenden hindeutet. Diese ergab für die kurzen Bruchenden einen vergleichbar hohen Anteil an Quetschbrüchen wie die kurzen Bruchenden der Seile aus dem Zugversuch und bei den langen Bruchenden einen ähnlich hohen Anteil wie bei den kurzen Bruchenden der DynOS und DynS Seile. Zudem ist bei den Zylon® Fasern eine hohe Interfaserreibung und eine damit einhergehende Fibrillierung zu erkennen. Es ist zu vermuten, dass zuerst das Kern- und anschließend das Mantelseil gebrochen ist. Wichtige Ursachen für das frühe Brechen des Doppelgeflechtseils sind

eine Überbeanspruchung des Kernseils, die Reibung zwischen dem Kern- und dem Mantelseil sowie die Interfaserreibung der Zylon® Fasern. Ein Einfluss der thermischen Fixierung auf die Seillebensdauer ist nicht auszuschließen, kann hier jedoch nicht abschließend geklärt werden.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die mikroskopischen Untersuchungen von den gebrochenen Chemiefaserseilen aus dem Zug- und Dauerbiegewechselversuch haben ein tiefer gehendes Verständnis für die Verschleiß-, Ermüdungs- und Bruchursachen ermöglicht, aus denen neue Ideen und Schlüsse für eine bessere Verarbeitung und Konstruktion von Faserseilen aus hochfesten Chemiefasern abgeleitet werden können.

Die typischen Seilbrüche aus dem Zugversuch sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst dargestellt. Die drei untersuchten Doppelgeflechtseile Zyl/Zyl, Zyl/Dyn Ch1 und Zyl/Dyn Ch2 aus dem Zugversuch zeigen, dass erst die Kernseile und darauffolgend die Mantelseile gebrochen sind, was zunächst an einer inhomogenen Lastverteilung zwischen Mantel- und Kernseil und/oder an der geringeren Zugfestigkeit der Dyneema® Fasern liegen kann. Die Kernseile weisen stark deformierte und zerdrückte Bruchenden auf, sodass diese hauptsächlich aufgrund der wirkenden Querkräfte anstatt einer Überlastung der Fasern gebrochen sind. Die Mantelseile hingegen zeigen definierte kurze und lange Bruchenden, wobei erstere einen hohen Anteil an Quetschbrüchen

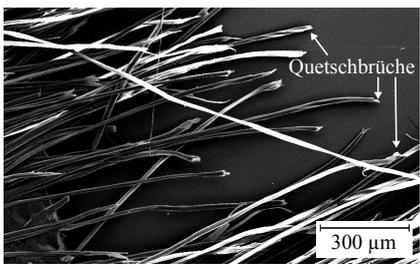
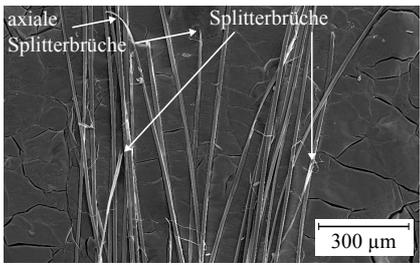
typische Bruchenden	typisches Schadensbild	
kurze Bruchenden	Zylon®	Dyneema®
Quetschbrüche → Querkräfte		
lange Bruchenden	Zylon®	Dyneema®
(axiale) Splitter-, fibrilläre Brüche → Zugüberlastung		—

TABELLE 3.6: Zusammenfassung der typischen Bruchenden und deren Ursache im Zugversuch beispielhaft am Zyl/Dyn Ch2 Seil gezeigt.

von etwa 80 % bis 90 % aufweisen, die größtenteils auf die durch das Geflecht hervorgerufenen Querkräfte zurückzuführen sind. Dahingegen besitzen die langen Bruchenden vermehrt Splitter-, axiale Splitter- und fibrilläre Brüche von etwa 17 % bis 34 %, welche charakteristische Faserbrüche für Zugüberlastungen darstellen.

Die typischen Verschleißschäden und Bruchenden für die Seile aus dem Dauerbiegewechselversuch sind in Tabelle 3.7 und 3.8 zusammengefasst abgebildet. Das im Dauerbiegewechselversuch getestete, ungeschmierte DynOS und das von der Fa. Elaskon geschmierte DynS 12-fach Seil aus thermisch fixierten Dyneema® Fasern zeigen kurze sowie lange Bruchenden auf. Jedoch sind diese nicht distinktiv voneinander unterscheidbar – es liegt ein eher fließender Übergang vor. Sowohl die kurzen als auch die langen Bruchenden der DynOS und DynS Seile weisen hohe Anteile an Quetschbrüchen auf, sodass diese mit zu den Hauptursachen für das Brechen der Fasern zählen. Die axialen Splitterbrüche machen den zweithöchsten Anteil aus, welche aufgrund des langsamen Bruchprozesses aus der Akkumulation von oberflächlichen Faserschäden durch Verschleißprozesse resultieren. Durch die Zugabe des Schmierstoffs SK-U kann diese Akkumulation von Oberflächenschäden an den Fasern und damit der Anteil dieser Brüche aufgrund der positiven Schmier- und Reibeigenschaften des Schmierstoffs effektiv gesenkt werden, sodass das geschmierte DynS Seil die höchste Lebensdauer aufweist.

Das getestete, ungeschmierte Zyl/Dyn Ch2 Seil aus dem Dauerbiegewechselversuch besteht aus einem nicht thermisch fixierten Dyneema® Kernseil und einem Zylon® Mantelseil. Das Kernseil zeigt kurze und lange Bruchenden ähnlich dem ungeschmierten DynOS Seil, jedoch mit höheren Anteilen an Quetschbrüchen. Aufgrund von Spuren einer Schockbelastung am Mantelseil, den sehr hohen Anteilen an Quetschbrüchen bei den kurzen und langen Bruchenden beim Mantelseil und der sehr frühen, plötzlichen Dehnung des Seils während des Versuchs ist davon auszugehen, dass zuerst das Kernseil und anschließend das Mantelseil gebrochen ist. Als eine mögliche Ursache hierfür kann eine Überbeanspruchung des Kernseils, möglicherweise hervorgerufen durch eine ungleichmäßige Lastverteilung zwischen Mantel- und Kernseil, angeführt werden. Des Weiteren haben sich die Dyneema® Fasern an den Zylon® Fasern des Mantelseils abgerieben, ohne bei diesen nennenswerte Schäden zu hinterlassen. Darüber hinaus zeigen die Zylon® Fasern eine starke Fibrillierung durch Interfaserreibung, bei der lose aneinander liegende Zylon® Fasern und der daraus resultierende Bewegungsfreiraum mit einer wichtigen Rolle spielen. Folglich können als möglich Ursachen für das frühe

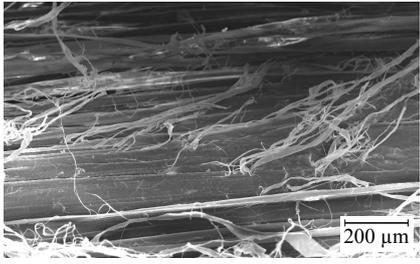
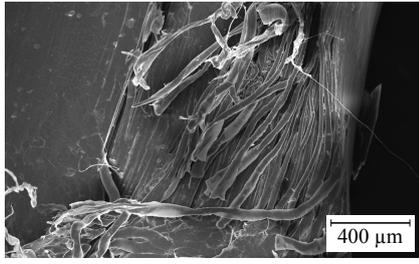
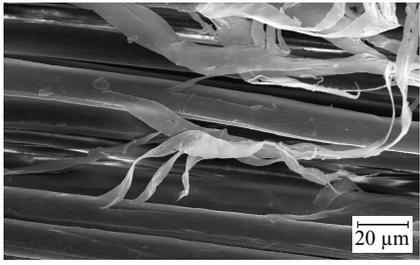
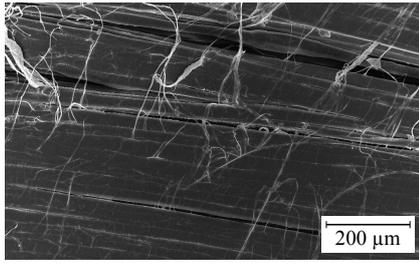
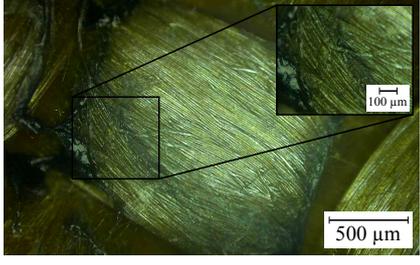
	typisches Schadensbild	
	Fibrillierung	zerdrückte Fasern
12-fach Seil (DynOS)		
Doppelge- flechtseil (Zyl/Dyn Ch2)	Mantelseil	Kernseil
Fibrillierung		
Interfaser- reibung		
Abrieb am Mantelseil		

TABELLE 3.7: Zusammenfassung der typischen Faserschäden beim Dauerbiegewechselversuch beispielhaft am DynOS und Zyl/Dyn Ch2 Seil gezeigt.

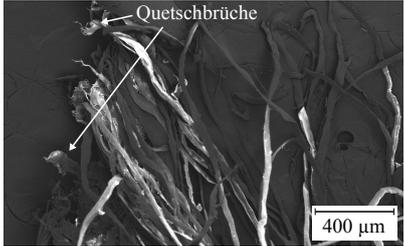
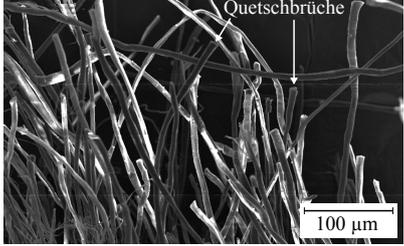
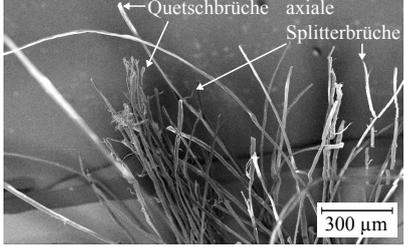
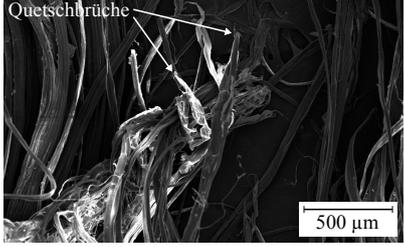
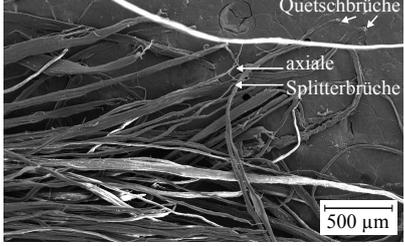
Faser / Seil	Bruchende	Bruchursache	typisches Schadensbild
Dyneema® / 12-fach Seil (DynOS)	kurzes	Quetschbrüche → Querkräfte	
	langes	Quetsch-, axiale Splitterbrüche → Querkräfte, Überlastung beschädigter Fasern	
Zylon® / 32-fach Mantelseil (Zyl/Dyn Ch2)	kurzes	Quetschbrüche → Querkräfte	
	langes	Quetsch-, axiale Splitterbrüche → Querkräfte, Überlastung beschädigter Fasern	
Dyneema® / 12-fach Kernseil (Zyl/Dyn Ch2)	kurzes	Quetschbrüche → Querkräfte	
	langes	Quetsch-, axiale Splitterbrüche → Querkräfte, Überlastung beschädigter Fasern	

TABELLE 3.8: Zusammenfassung der typischen Bruchenden und deren Ursache im Dauerbiegewechselversuch beispielhaft am DynOS und Zyl/Dyn Ch2 Seil gezeigt.

Versagen des Doppelgeflechtseils eine schlechte Lastverteilung, die Reibung zwischen Kern- und Mantelseil und die Interfaserreibung der Zylon® Fasern angeführt werden. Der mögliche Einfluss der thermischen Fixierung auf die Lebensdauer der Dyneema® Seile kann nicht erörtert werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die auf die Fasern wirkenden Querkräfte, die Bewegungsfreiheit zwischen den Fasern und die damit einhergehende Interfaserreibung, der Verschleiß durch die Reibung zwischen Seiloberfläche und Seilrolle sowie eine mögliche, ungleichmäßige Lastverteilung die Hauptursachen für eine geringe Übertragungseffizienz und Lebensdauer der Seile sind. Schlussfolgernd aus diesen Untersuchungsergebnissen leiten sich folgende Ideen für die Seilzusammensetzung, -konstruktion und -verarbeitung ab, welche in zukünftigen Versuchen geprüft werden können:

Für die Seilkonstruktion sollte zur Reduzierung der Querkräfte eine größtmögliche Schlag- bzw. Flechtlänge verwendet werden. Bei einem Doppelgeflechtseil sollte das Mantelseil entsprechend eng anliegen und aus einem weicheren Fasermaterial im Vergleich zum Kernseil bestehen. Da das Kernseil den Großteil der Last trägt, ist hier ein möglichst zugfestes Material zu wählen mit einem entsprechend großen Durchmesser im Vergleich zum Mantelseil, während Letzteres mehr zum Schutz vor Reibverschleiß und UV-Strahlung dient. Für das Mantelseil könnten die weichen Dyneema® Fasern getestet werden. Als Kernseil wäre ein Hybridseil denkbar, deren Seillitzen hauptsächlich aus Zylon® Fasern bestehen mit einem kleinen Anteil zwischen 10 % bis 40 % an Dyneema® Fasern (vgl. Abb. 3.32a). Dadurch sollten die rigiden Zylon® Fasern mit den weichen Dyneema® Fasern eine kompakte, fest zusammenhängende Seillitze bilden, wodurch zum einen die Bewegungsfreiheit der Fasern und damit die Interfaserreibung reduziert wird, es zum anderen zu

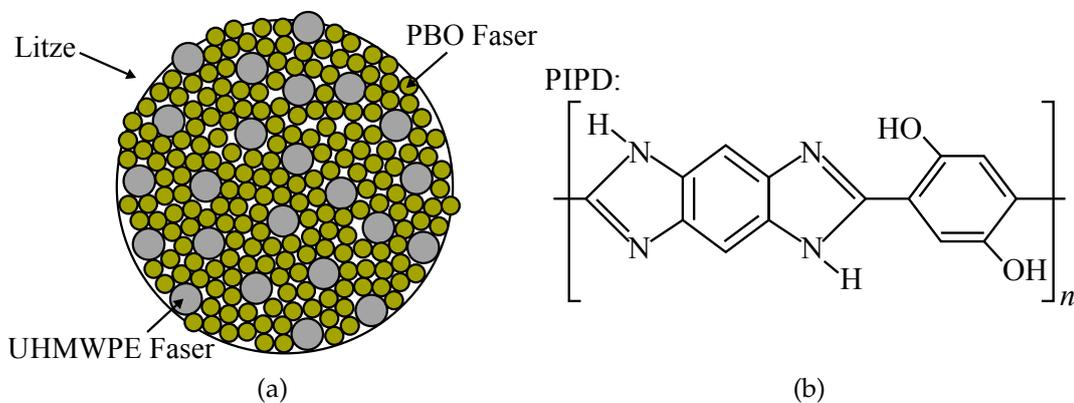


ABBILDUNG 3.32: (a) Schematische Darstellung einer Hybridlitze aus Zylon® und Dyneema® Fasern. (b) Molekularer Aufbau von PIPD [68].

einer besseren Kraftverteilung zwischen den Fasern kommt. Zudem können die Dyneema® Fasern bei Interfaserreibung oder wirkenden Querkräften zu Gunsten der härteren und zugfesteren Zylon® Fasern nachgeben und damit die Querkräfte gleichmäßig auf die umliegenden Fasern verteilen, was letztendlich zu einer höheren Übertragungseffizienz der Zugfestigkeit sowie Seillebensdauer führen sollte.

Des Weiteren könnten statt der Zylon® Fasern aus PBO, M5 Fasern aus *Polyhydroquinon-diimidazopyridin* (PIPD) getestet werden. Diese besitzen eine ähnliche Molekülstruktur zum PBO (vgl. Abb. 3.32b), jedoch mit zusätzlichen Amino- und Hydroxygruppen, welche Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Molekülen ausbilden können und damit widerstandsfähiger gegenüber Querkräften sind. So zeigen die M5 Fasern mit 4 GPa bis 5.5 GPa [68,69] zwar eine geringere Zugfestigkeit, besitzen dagegen eine mehr als vier mal so hohe Druckfestigkeit von 1.14 GPa bis 1.75 GPa [68–70] als die Zylon® Fasern. Zur weiteren Steigerung der Zugfestigkeit und Lebensdauer der Seile kann ein thermisches Fixieren für eine bessere Ausrichtung der Faser-moleküle entlang der Faserachse hilfreich sein und für eine kompaktere Anordnung der Fasern sorgen. Dadurch wäre die Bewegungsfreiheit und damit die Interfaserreibung weiter reduziert und eine gleichmäßigere Lastverteilung möglich. Zudem erweist sich eine Infiltrierung des Seils mit einem Schmierstoff zur Reduzierung der Schäden durch Reibung zwischen Seil und Seilrolle, Kern- und Mantelseil sowie der Interfaserreibung als vorteilhaft.

Für zukünftige Experimente wäre es interessant, den Einfluss von scherverdickenden Schmierstoffen auf die Seillebensdauer sowie die Wirkung auf die Reibeigenschaften zwischen Seil und Seilrolle zu untersuchen. Diese könnten durch ihre scherverdickende Eigenschaft bei Zugbelastungsspitzen aufgrund hoher Beschleunigungen die wirkenden Querkräfte aufnehmen und gleichmäßig auf die Fasern verteilen. So konnten beispielsweise Majumdar et. al. in Ref. [71] die Absorptionsenergie von Schutzwesten aus Aramid Fasern um 215 % erhöhen, nachdem sie diese mit einer scherverdickenden Flüssigkeit mit einem Siliziumdioxidnanopartikelanteil von 70 % imprägniert hatten. Des Weiteren sollte damit der Schlupf bei Treibscheiben reduziert werden können. Darüber hinaus wäre für zukünftige Versuche von Interesse, zu testen, ob die Chemiefaserseile beim Einsatz von mit magnetischen Nanopartikeln beladenen Schmierstoffen unter Verwendung magnetischer Treibscheiben ähnlich große Änderungen in den Reibeigenschaften aufweisen wie bei den Stahlseilen (vgl. Kap. 3.1.6). Zudem können die Streufelder der magnetischen Nanopartikel detektiert und zur Qualitätskontrolle der Partikelkonzentration

und -verteilung vor Ort genutzt werden. Auf einige Aspekte dieser Thematik wird in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen.

Kapitel 4

Magnetische Nanopartikel in Schmierstoffen und Polymeren

Zur Effizienzsteigerung von Seiltrieben trägt nicht nur das Seil einen entscheidenden Beitrag bei, sondern auch die Seilrolle und der Schmierstoff. Wichtige Beiträge sind hierbei die Reduzierung des Seilrollengewichts und des Seilverschleißes durch Reibung und Schlupf. Wie schon in Kapitel 3.1.6 erwähnt, zeigte der Einsatz von magnetischen Nanopartikeln in Schmierstoffen an Stahldrahtseilen bei der Verwendung von magnetischen Treibscheiben eine deutliche Änderung der Reibungskoeffizienten zwischen Stahlseil und Treibscheibe im Vergleich zum unbeladenen Schmierstoff [67]. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Nanopartikelverteilung im Schmierstoff und deren Einfluss auf dessen Reibeigenschaften, welche jedoch im Rahmen dieser Experimente gänzlich unbekannt blieb. Um das Gewicht der Seilrolle zu reduzieren, werden bereits Seilrollen aus hoch belastbarem Polyamid eingesetzt. Diese bieten neben der Gewichtsreduzierung den Vorteil einer besseren Flächenlastverteilung bei Stahlseilen, was mit einer Erhöhung der Seillebensdauer sowie einer besseren Dämpfung von lagerschädigenden Schwingungen einhergeht [72]. Eine wichtige Rolle spielt hierbei das homogene Einbringen und Verteilen von Nanopartikeln mittels gängiger Extrusionsverfahren, welche die mechanischen und magnetischen Eigenschaften von Seilrollen positiv beeinflussen können.

Um die Einarbeitung und Verteilung von magnetischen Nanopartikeln in Schmierstoffen und extrudierten Kunststoffen näher zu beleuchten, werden in diesem Kapitel mittels elektronenmikroskopischer Abbildungsverfahren und magnetischer Messungen die Verteilung von superparamagnetischen Magnetitnanopartikeln im Schmierstoff SK-U und von ferromagnetischen Magnetitpartikeln in extrudierten Polyamidplatten untersucht.

4.1 Grundlagen: Magnetismus und Partikeldispersion

4.1.1 Magnetismus

Der Magnetismus in Festkörpern resultiert im Wesentlichen aus dem *Bahndrehimpuls* \vec{m}_L der Elektronen um den Atomkern und dem *Eigendrehimpuls* \vec{m}_S der Elektronen her [73]:

$$\vec{m}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \vec{m}_S = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (4.1)$$

Hierbei sind \vec{L} der Drehimpuls und \vec{S} der Spin des Elektrons, $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ und $g_s \approx 2$ der zugehörige g -Faktor. Durch das Anlegen eines magnetischen Feldes \vec{H} kommt es wegen der *Lenz'schen Regel* zur antiparallelen Ausrichtung der Bahnmomente und einer parallelen Ausrichtung der Spinmomente bezüglich der Magnetfeldlinien. Die *Magnetisierung* \vec{M} eines Festkörpers ist definiert über das magnetische Moment \vec{m} durch das Volumen V :

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (4.2)$$

Für kleine Magnetfeldstärken kann die Magnetisierung als proportional zur Feldstärke angenommen werden:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (4.3)$$

Mit χ der *magnetischen Suszeptibilität*. Die *magnetische Flussdichte* \vec{B} ist mit der Feldstärke \vec{H} und Magnetisierung \vec{M} wie folgt verknüpft:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu \vec{H} \quad \text{mit} \quad \mu = \mu_0 \mu_r \quad (4.4)$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ ist die *magnetische Feldkonstante*, μ die *magnetische Permeabilität* und μ_r die *Permeabilitätszahl*.

Magnetismus kann in Stoffen unterschiedliche Ausprägungsformen aufweisen. Alle Materialien weisen einen *Diamagnetismus* auf, bei dem sich die Bahnmomente antiparallel zu einem angelegten Magnetfeld ausrichten. Beim *Paramagnetismus* richten sich die magnetischen Momente parallel zum angelegten Magnetfeld aus, weisen jedoch ohne angelegtes Magnetfeld keine Nettomagnetisierung auf. Bei *Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus* handelt es sich um einen kooperativen Magnetismus, welcher aus der quantenmechanischen *Austauschwechselwirkung* zwischen den permanenten magnetischen

Momenten des Festkörpers resultiert. Ferromagnetische Materialien zeigen unterhalb einer materialspezifischen *Curie-Temperatur* T_C eine parallele Orientierung der magnetischen Momente und können somit zu einer spontanen Magnetisierung des Festkörpers führen. Die Untergittermagnetisierungen in Ferrimagneten sind antiparallel ausgerichtet, jedoch unterschiedlich hoch, wodurch die Gesamtmagnetisierung ungleich Null ist. Entsprechend zu ferromagnetischen Materialien werden Ferrimagnete oberhalb der Curie-Temperatur paramagnetisch. Antiferromagneten weisen ebenfalls antiparallele Untergittermagnetisierungen auf, welche sich gegenseitig aufheben, sodass keine Nettomagnetisierung auftritt. Oberhalb der materialspezifischen *Néel-Temperatur* zeigen Antiferromagnete paramagnetisches Verhalten.

Wird an ein ferro- oder ferrimagnetisches Material ein magnetisches Feld von H_1 angelegt und nach $-H_1$ und zurück durchgefahren, zeigen diese Materialien eine *Hysterese* ähnlich zu Abbildung 4.1a mit der *Remanenzmagnetisierung* M_R und dem *Koerzitivfeld* H_C . Magnetit gehört zur Klasse der Ferrimagnete und besitzt eine Curie-Temperatur von etwa 583 °C [73,74].

4.1.2 Ein-Domänen-Teilchen und Superparamagnetismus

Es ist für ferromagnetische Materialien energetisch günstiger, *magnetische Domänen* im Festkörper auszubilden, innerhalb derer die magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind. Die magnetischen Domänen werden durch *Bloch-* und *Néel-Wände* voneinander getrennt. Bei einer Reduzierung des Festkörpervolumens verringert sich die Zahl der magnetischen Domänen bis es ab einem kritischen Partikeldurchmesser d_C energetisch günstiger ist, eine einzige Domäne und damit ein größeres Streufeld zu besitzen, als Néel- oder Bloch-Wände auszubilden. An diesem Punkt zeigt das Partikel die höchste Koerzitivfeldstärke (siehe Abb. 4.1b) und fällt anschließend mit einer weiteren Reduzierung des Partikelvolumens stark bis auf Null ab. Sphärische Partikel aus Magnetit werden ab einer Größe von etwa 128 nm [75] zu Ein-Domänen-Teilchen, während dies bei kubischen Nanopartikeln aus Magnetit stark von der Kristallinität abhängt. Es wurde von Partikelgrößen von 46 nm bis >160 nm berichtet, in denen diese zu Ein-Domänen-Teilchen werden [76].

Mit der Reduzierung des Partikelvolumens verringert sich auch die *magnetische Anisotropieenergie* E_{Ani} pro Teilchen, welche zur Aufrechterhaltung der Magnetisierung entlang einer magnetisch bevorzugten Richtung (leichte Achse) notwendig ist [75]:

$$E_{Ani} \approx K_{Eff} V_{Part} \quad (4.5)$$

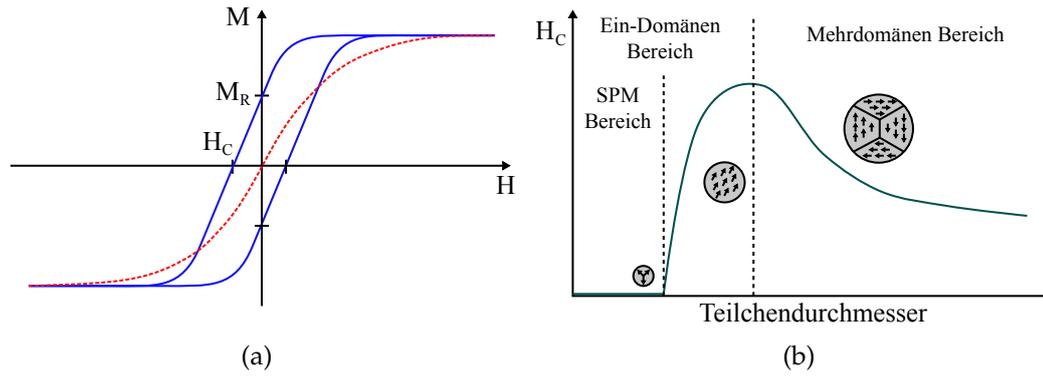


ABBILDUNG 4.1: Schematische Darstellung des (a) Magnetisierungsverlaufs eines Ferromagneten (blau) und von superparamagnetischen Partikeln (rot). (b) Schematischer Verlauf der Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Größe der ferromagnetischen Teilchen (in Anlehnung an Ref. [77]).

Hierbei ist V_{Part} das Partikelvolumen und K_{Eff} die effektive Anisotropiekonstante, die sich aus der magnetokristallinen Anisotropie, der Formanisotropie, der induzierten Anisotropie und der Oberflächenanisotropie zusammensetzt. Werden die Partikel so klein, dass die thermische Energie die Anisotropiebarriere übersteigt, kommt es zum Fluktuieren der magnetischen Momente entlang der leichten Achsen mit der Relaxationszeit τ [75]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{Eff} V_{Part}}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

τ_0 liegt im Bereich von 10^{-9} s, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$ ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Ist die Relaxationszeit kürzer als die Zeitskala, die zur Messung des magnetischen Moments nötig ist, weisen die Partikel kein Koerzitivfeld mehr auf und zeigen ein paramagnetisches Verhalten (vgl. Abb. 4.1a). Dieser Bereich wird auch als *Superparamagnetismus* (SPM) bezeichnet. Für eine charakteristische Messzeit von $\tau_M \approx 100$ s folgt nach Gleichung 4.6 $E_{SPM} = \ln(\tau_M/\tau_0) k_B T \approx 25 k_B T$, was durch Gleichsetzen mit $K_{Eff} V_{Part}$ [78] und der Annahme von sphärischen Partikeln mit $V_{Part} = \frac{4\pi}{3} (d_{SPM}/2)^3$ eine Abschätzung für den kritischen Partikeldurchmesser d_{SPM} ergibt, unterhalb dem die Partikel superparamagnetisches Verhalten zeigen:

$$d_{SPM} = 2 \cdot \left(\frac{75 k_B T}{4\pi K_{Eff}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

Für Magnetit liegt d_{SPM} mit $T = 300$ K und der Anisotropiekonstante für das Bulkmaterial als $K_{Eff} \approx 1.1 \cdot 10^4$ J/m $^{-3}$ [79] bei etwa 28 nm.

4.1.3 Stabilisierung von Nanopartikeln

Um ein Aggregieren und Agglomerieren* der Nanopartikel in einer Lösung zu unterbinden, müssen diese stabilisiert werden. Dies kann beispielsweise elektrostatisch geschehen durch die Abstoßung gleichnamiger Ladungen oder sterisch durch die Bindung langkettiger Moleküle an die Partikeloberfläche. Bei den Molekülen handelt es sich i. d. R. um amphiphile Moleküle, welche eine hydrophile Kopfgruppe und eine lange, hydrophobe Alkylkette als Endgruppe besitzen. Die Kopfgruppe bindet koordinativ oder kovalent an die Oberfläche der Partikel und die lange, abstehende Alkylkette sorgt für die sterische Abstoßung zwischen den Partikeln. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.2a gezeigt. Ein gängiger Ligand, der kovalent an die Oberfläche metallischer Nanopartikel bindet, ist Ölsäure (siehe Abb. 4.2b) [81,82].

Dreyer et. al. konnten in Ref. [83] die Ölsäureliganden von Eisenoxidnanopartikeln bei einem Druck von etwa 260 MPa und einer Temperatur von 350 °C an der ungesättigten Kohlenstoffbindung miteinander vernetzen, so dass die Nanopartikel ein kompaktes, kristallines Aggregat gebildet haben.

4.1.4 Wechselwirkungen zwischen magnetischen Nanopartikeln und deren Verhalten im Magnetfeld

Die wichtigsten Wechselwirkungsbeiträge zwischen Nanopartikeln sind die kurzreichweitige Van-der-Waals- und die langreichweitige *Dipol-Dipol*-Wechselwirkung. Erstere führt durch induzierte Dipole zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln, dessen Potential für zwei sphärische

*Definition nach Empfehlung in Ref. [80]: Ein Aggregat ist ein Ensemble an Partikeln, die fest miteinander verbunden sind; ein Agglomerat ist ein Ensemble an Partikeln, die durch schwache Wechselwirkungen locker aneinander liegen

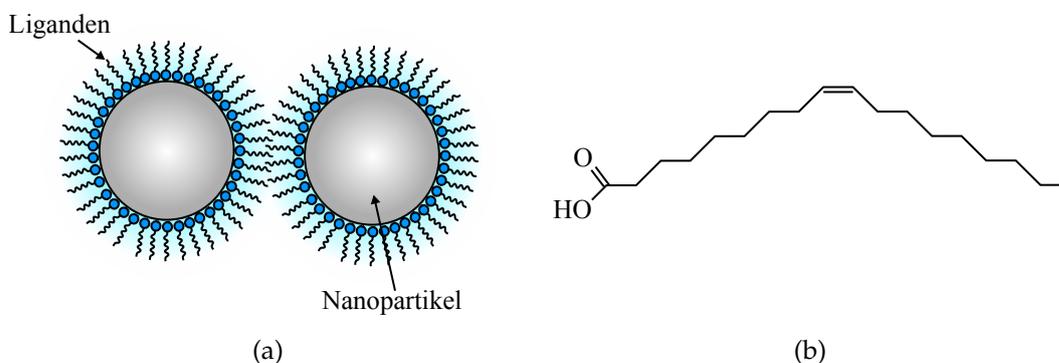


ABBILDUNG 4.2: Schematische Darstellung der Bindung der (a) Liganden an die Nanopartikel. (b) Chemische Struktur von Ölsäure.

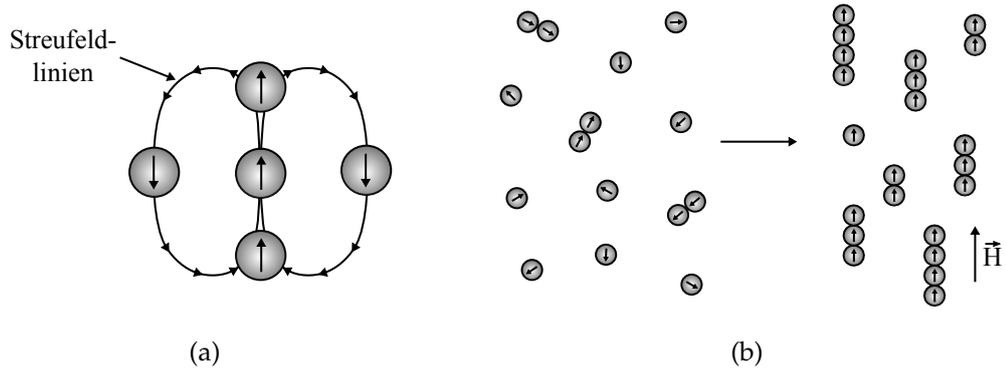


ABBILDUNG 4.3: (a) Anordnung von Dipolmomenten im Streufeld eines zentralen Dipols. (b) Schematische Illustration der Kettenbildung magnetischer Nanopartikel in einem extern angelegten, homogenen Magnetfeld.

Partikel beschrieben werden kann über [81]

$$E_{VdW} = -\frac{A_{Ham}}{12} \left(\frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2 - 4R^2} + \frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2} + 2 \ln \left(\frac{(\delta + 2R)^2 - 4R^2}{(\delta + 2R)^2} \right) \right) \quad (4.8)$$

mit A_{Ham} der Hamaker-Konstante, R dem Partikelradius und δ der Abstand zwischen den beiden Partikeln.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung resultiert aus dem Streufeld der Nanopartikel, welche zu einer *Dipol-Kopplung* und entsprechenden Ausrichtung benachbarter, magnetischer Nanopartikel und deren Dipolmomente führt. Dies ist beispielhaft für fünf Dipolmomente in Abbildung 4.3a zu sehen. Der Abfall der Streufeldstärke \vec{H}_{dip} mit steigendem Abstand $|\vec{r}|$ vom Nanopartikel mit dem magnetischen Moment \vec{m} kann über folgende Gleichung beschrieben werden [81]:

$$\vec{H}_{dip} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{3\langle \vec{m}, \vec{r} \rangle \vec{r}}{|\vec{r}|^5} - \frac{\vec{m}}{|\vec{r}|^3} \right) \quad (4.9)$$

Das Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential E_{dip} ergibt sich aus der Überlagerung der

$$E_{dip} = - \sum_i \vec{m}_i \vec{H}_i \quad (4.10)$$

mit \vec{H}_i dem Magnetfeld am Ort des Partikels i resultierend aus den Streufeldern der umliegenden magnetischen Nanopartikel.

Jedoch können abstoßende Kräfte abhängig von der Stabilisierung der Nanopartikel auftreten. Dichte Ligandenhüllen mit unpolaren Endgruppen resultieren in einer kurzreichweitigen, sterischen Abstoßung, die mit [81]

$$E_{sterisch} = \frac{100RL^3}{\delta\pi s^3} k_B T \exp\left(-\frac{\pi\delta}{L}\right) \quad (4.11)$$

beschrieben werden kann. L ist dabei die Dicke der Ligandenhülle und s der Abstand zweier benachbarter Ligandenkopfgruppen auf der Oberfläche des Partikels.

Sind magnetische Nanopartikel einem inhomogenen Magnetfeld ausgesetzt, beispielsweise dem Streufeld eines benachbarten Nanopartikels, kommt es zu einer Translationsbewegung aufgrund der Kraft \vec{F}_{NP} [84]:

$$\vec{F}_{NP} = \mu_0(\vec{m}_{NP} \cdot \nabla)\vec{H} \quad (4.12)$$

Durch externe Magnetfelder kann zudem ein Drehmoment \vec{D}_{Mom} auf ein Partikel übertragen werden:

$$\vec{D}_{Mom} = \mu_0(m_{NP} \times \vec{H}) \quad (4.13)$$

Folglich können die Nanopartikel über extern angelegte Magnetfelder manipuliert werden. So können sie in homogenen Magnetfeldern Ketten (siehe Abb. 4.3b) bilden, welche sich in einem rotierenden, homogenen Magnetfeld rotieren [84].

4.1.5 Partikelverteilung und Analyse

Nanopartikel können in unterschiedliche Medien (*Matrix*) wie Schmier- oder Verbundwerkstoffen eingebracht werden und deren physikalischen Eigenschaften beeinflussen. Diese werden als (*Nano-*)*Kompositmaterialien* bezeichnet und können beispielsweise die verschleißschützende Wirkung der Schmierstoffe (siehe Kap. 4.4) oder die Elastizität von Verbundwerkstoffen erhöhen [85, 86].

Um das volle Potential der eingebrachten Nanopartikel und deren verbessernden Materialeigenschaften nutzen zu können, spielen das Einbringen und eine homogene Verteilung der Nanopartikel in der Matrix eine wichtige Rolle, worauf verschiedene Faktoren einen Einfluss haben können. Da wäre zum einen die Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel. Diese kann das Einbringen der Nanopartikel in die gewünschte Matrix begünstigen, indem sie für eine gute Benetzung der Nanopartikel durch das Medium sorgt. Hierzu können Liganden verwendet werden, deren Endgruppen eine ähnliche molekulare Struktur aufweisen wie die Matrixmoleküle. Zudem führen diese zu einer Reduzierung attraktiver Wechselwirkungen [87]. Zum anderen begünstigen hohe Schergeschwindigkeiten der Matrix eine homogene

Verteilung der Nanopartikel [85,88]. Der Streumassenradius der Polymermoleküle der Matrix kann außerdem einen Einfluss auf die Partikelverteilung haben und sollte im Idealfall größer als der Partikeldurchmesser sein [89]. Sedimentation aufgrund der Erdbeschleunigung kann sich zusätzlich negativ auf die Nanopartikelverteilung auswirken. Dieser Einfluss nimmt jedoch mit immer kleiner werdendem Partikeldurchmesser ab. Dieser Kraft wirkt die thermisch induzierte Brown'sche Molekularbewegung entgegen und ist ab einem kritischen Partikeldurchmesser d_{Brown} stärker als die Gravitationskraft, so dass es einfacher für die Nanopartikel wird, eine stabile Suspension zu bilden. Die Grenze, ab der die Brown'sche Molekularbewegung überwiegt, kann wie folgt abgeschätzt werden [90]:

$$d_{Brown} = \left(\frac{3k_B T}{4\pi(\rho_{Part} - \rho_{Matrix})g} \right)^{1/4} \quad (4.14)$$

Hierbei ist ρ_{Part} bzw. ρ_{Matrix} die Dichte der Partikel bzw. der Matrix und $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ die Erdbeschleunigung. Mit einer beispielhaften Matrixdichte von $\rho_{Matrix} = 1000 \text{ kg/m}^3$ [†], der Dichte von Magnetit für $\rho_{Part} = 5175 \text{ kg/m}^3$ und $T = 300 \text{ K}$ liegt der kritische Durchmesser bei etwa $d_{Brown} \approx 400 \text{ nm}$. Praktische Beobachtungen haben gezeigt, dass ab Partikelgrößen kleiner als 100 nm die Brown'sche Bewegung und bei Annäherung an den Mikrometerbereich die Gravitationskräfte dominieren (beispielsweise durch Aggregieren) [94].

Im Nachfolgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Einarbeitungsmethoden beschrieben: *Dispergierstab*, *Ultraschallbad* und *-horn* sowie *Schneckenextruder*. Im Anschluß wird die verwendete *Delauny Triangulation* zur Analyse der Partikelverteilung vorgestellt.

Dispergierstab

Der Grundaufbau eines Dispergierstabs ist in Abbildung 4.4a schematisch dargestellt. Dieser besteht aus einem verzahnten, zylindrischen Stator, in dem sich ein Rotor mit zwei oder mehr Zähnen befindet und mit Drehzahlen von meist etwa 25 000 rpm rotieren kann. Hierbei werden Scherraten von $20\,000 \text{ s}^{-1}$ bis $100\,000 \text{ s}^{-1}$ erreicht [95]. Die Abstände zwischen Rotor und Stator können im Bereich von 0.2 mm bis 0.5 mm liegen. Aufgrund der hohen Drehzahlen des Rotors wird ein Unterdruck erzeugt, durch den Flüssigkeit in den Rotorzylinder gesogen und zwischen der Statorverzahnung heraus gedrückt wird. Die Verteilung und Homogenisierung resultiert aus den hohen wirkenden

[†]dieser Wert wurde für die Dichte angenommen, da die Dichte vieler Öle und Kunststoffe in diesem Bereich liegen [91–93]

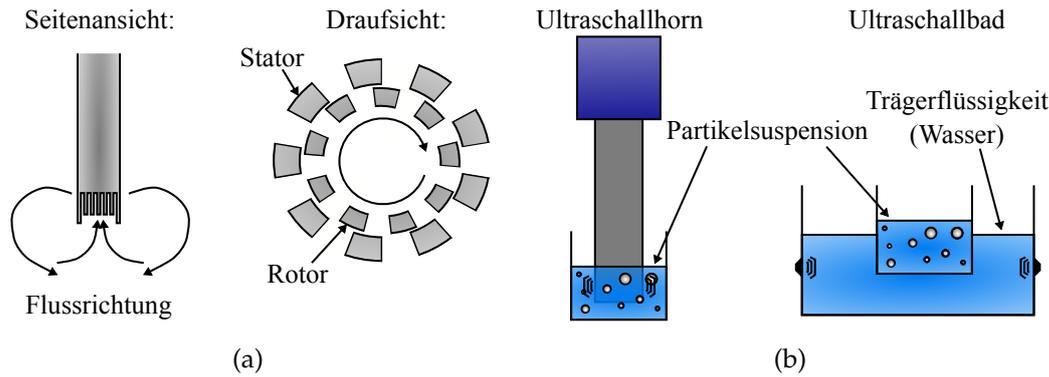


ABBILDUNG 4.4: (a) Schematischer Aufbau eines Dispergierstabes. (b) Schematische Darstellung einer direkten Ultraschallbehandlung mittels Ultraschallhorn und indirekten mit Hilfe eines Ultraschallbades.

Scherkräften zwischen Rotor und Stator sowie dem mechanischen Aufprall an den Wänden aufgrund der hohen Flussgeschwindigkeiten [95,96].

Die Verteilung wird bei diesen Geräten durch eine geringe Viskosität der Flüssigkeit und möglichst hohe Leistungen begünstigt. Da in der Literatur keine Veröffentlichungen bzgl. der Güte der Verteilung von Partikeln durch Dispergierstäbe vorzufinden sind, wird zu diesem Zweck die Erzeugung von Flüssigkeitstropfen in Emulsionen herangezogen. Dispergierstäbe können i. d. R. Flüssigkeitstropfen mit einem Durchmesser von bis zu $0.5 \mu\text{m}$ erzeugen [95]. Mit einem Co-Twister Homogenisator, bei dem sich der Stator zusätzlich in die Gegenrichtung bewegen kann, sind sogar Flüssigkeitstropfen von 80 nm bis 100 nm Durchmesser möglich [97].

Ultraschallbad und -horn

Die Ultraschallbehandlung ist eine effektive Methode zur Desagglomeration und Zerstörung von Partikelagglomeraten, -aggregaten und teilweise sogar von Primärpartikeln im Nano- und Mikrometerbereich sowie der homogenen Verteilung der Partikel in einer Flüssigkeit. Hierbei werden die Partikel in der Lösung Schallwellen im Frequenzbereich von 20 kHz bis 40 kHz ausgesetzt, welche alternierende Abfolgen von Hochdruck- (*Kompression*) und Niederdruck- (*Rarefaktion*) Phasen erzeugen. Dadurch bilden sich während der Rarefaktion mikroskopische Luftblasen, die während der Kompression implodieren und eine Schockwelle generieren. Dieser Prozess wird *Kavitation* genannt und kann an den mikroskopisch kleinen Hotspots Temperaturen von bis zu $10\,000 \text{ K}$ mit Temperaturänderungen von $>10^5 \text{ K s}^{-1}$, Drücke im Bereich von einigen Megapascal sowie Flüssigkeitshochgeschwindigkeitstrahlen mit bis zu 400 km s^{-1} erzeugen. Diese sehr hohen und lokal begrenzten

Energieausbrüche sind ursächlich für die Desagglomeration und Dispersion der Partikel. Zudem dienen die Partikel als Kerne für die Initiierung solcher Kavitationsprozesse, was die Ultraschallbehandlung besonders effektiv macht [98,99].

Flüssigkeitsproben können direkt (Ultraschallhorn) oder indirekt (Ultraschallbad) beschallt werden (vgl. Abb. 4.4b), wobei es bei letzterem zu höheren Verlustleistungen durch physikalische Barrieren (Trägerflüssigkeit, Probenbehälter) kommt. Die Agglomeratgröße nimmt mit steigender Leistung und Dauer ab, bis eine probenspezifische Mindestgröße erreicht ist. In manchen Fällen kann es jedoch bei zu hohen Leistungen und Zeiten aufgrund der hohen lokalen Temperaturen und Drücke zu Sinter- oder chemischen Prozessen und damit zu einem Anstieg der Aggregatgröße kommen. Das Dispergierergebnis kann durch mehrfaches Beschallen weiter optimiert werden [99,100]. Die Schallintensität I_x fällt schätzungsweise exponentiell mit dem Abstand x von der Quelle ab [99]:

$$I_x = I_0 \cdot \exp(-2\alpha x) \quad (4.15)$$

Mit I_0 der Intensität bei der Schallquelle und α dem Absorptionskoeffizienten, welcher von der Dichte, Viskosität und Frequenz f abhängt [99]:

$$\alpha \propto \frac{\eta f}{\rho} \quad (4.16)$$

In dieser Arbeit werden die Ultraschallbäder *Bandelin Sonorex Super RK 1028H* und *RK 100H* sowie das Ultraschallhorn *Bandelin Sonopuls GM 2600* verwendet.

Schneckenextruder

Beim *Spritzgießen* wird unter Druck ein verflüssigter Kunststoff in eine Form gespritzt. Hierfür werden im Grunde zwei wichtige Komponenten benötigt: Zum einen eine Fördereinheit, welche das Material transportiert und für eine gute Durchmischung sorgt und zum anderen die Gußform [101].

Im *Schneckenextruder* (siehe Abb. 4.5a) wird das Kunststoffgranulat über eine oder zwei *Förderschnecken* eingezogen und in die *Übergangszone* transportiert. Hier wird das Kunststoffgranulat geschmolzen und durch eine abnehmende Gangweite oder Gangtiefe der Schnecke verdichtet. Das Schmelzen des Kunststoffs geschieht einerseits extern durch elektrische Heizelemente, andererseits intern durch Reibung aufgrund von Scherung des Materials im Zylinder. Letzteres sorgt auch für die Durchmischung des Materials. Durch

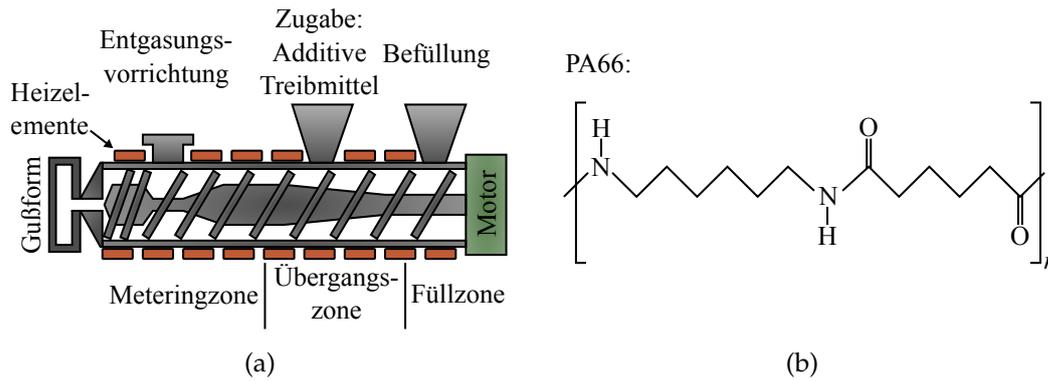


ABBILDUNG 4.5: (a) Schematische Abbildung eines Schneckenextruders (in Anlehnung an Ref. [101]). (b) Molekülstruktur von Polyamid PA66.

eine zweite Füllereinrichtung können Additive oder *Treibmittel* mit beigemischt werden [101]. Bei einem *Treibmittel* handelt es sich i. d. R. um ein Feststoffgranulat, das sich ab einer bestimmten Prozesstemperatur zu einem *Treibgas* zersetzt (z. B. CO_2). Damit kann der Kunststoff aufgeschäumt oder die Viskosität der Schmelze reduziert werden [102]. In der Meteringzone wird die Schmelze auf die Prozesstemperatur und den -druck gebracht. Über eine Entgasungszone können unerwünschte Prozessgase entweichen. Schlussendlich wird die Schmelze in die vorgewärmte Form gedrückt [101].

In dieser Arbeit wird *Polyamid PA66* verwendet. Der molekulare Aufbau ist in Abbildung 4.5b gezeigt. Die Schmelztemperatur liegt bei etwa 260°C [103].

Delaunay Triangulation

Die *Delaunay Triangulation* ist ein Verfahren zur Bestimmung der Güte der Partikel-/Agglomeratverteilung. Für diese Methode werden die nächsten, benachbarten Partikel/Agglomerate so miteinander verbunden, dass sie ein Netzwerk aus Dreiecken bilden. Dies ist in Abbildung 4.6a beispielhaft schematisch dargestellt. Als Maß für die Partikel/Agglomeratverteilung wird die *Flächenunordnung (Area Disorder) AD* verwendet [104]:

$$AD = \left(\frac{\bar{A}_{Del}}{\sigma_{A_{Del}}} + 1 \right)^{-1} \quad (4.17)$$

Mit \bar{A}_{Del} der mittleren Fläche der Delaunay Dreiecke und $\sigma_{A_{Del}}$ deren Standardabweichung. Der *AD* Wert kann Werte von 0 bis 1 einnehmen, wobei Null einer Gitteranordnung der Partikel/Agglomerate entsprechen würde und damit einer idealen Partikel-/Agglomeratverteilung. Demzufolge entspricht Eins einer starken Zusammenlagerung von Partikeln/Agglomeraten. Ein

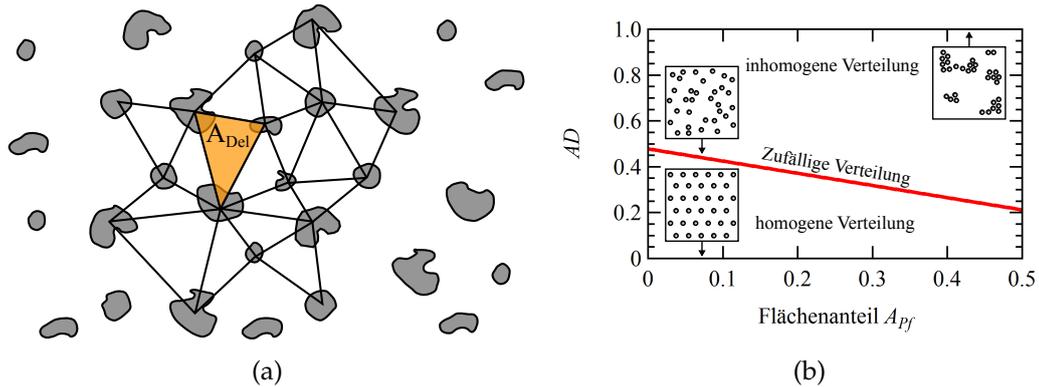


ABBILDUNG 4.6: (a) Schematische Darstellung der Delaunay Triangulation. (b) Abhängigkeit des Übergangspunktes von einer homogenen zu einer inhomogenen Verteilung vom Flächenanteil A_{Pf} (beide Abbildungen sind in angelehnt an Ref. [104]).

Wert von $AD_{Zufall} \approx 0,478$ entspricht einer zufälligen Verteilung von Punkten und markiert den Übergangspunkt von einer homogenen ($AD \leq 0,478$) zu einer inhomogenen ($AD > 0,478$) Punktverteilung. Dieser Übergangspunkt ist abhängig vom Flächenanteil A_{Pf} der Partikel/Agglomerate vom betrachteten Bildausschnitt (vgl. Abb. 4.6b) und kann wie folgt angenähert werden [104]:

$$AD_{Zufall}(A_{Pf}) \approx 0,478 - 0,532 \cdot A_{Pf} \quad (4.18)$$

Die Auswertung der Partikel-/Agglomeratverteilung mittels Delaunay Triangulation erfolgt über ein dafür erstelltes Python Skript.

4.2 Charakterisierung der verwendeten Magnetitnanopartikel

In dieser Arbeit werden zwei Magnetitnanopartikelsorten verwendet: eine superparamagnetische und eine ferromagnetische Sorte. Diese werden zunächst auf ihre Größe und magnetischen Eigenschaften hin charakterisiert. Die superparamagnetische Sorte ist vom *Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme (IMM)* aus Mainz mit der Bezeichnung *NanoFer*. Sie sind mit Ölsäure stabilisiert und liegen in einer Motorölsuspension vor. Die ferromagnetischen Magnetit-Nanopartikel besitzen keine Liganden und liegen in Pulverform vor. Sie sind von der *Fa. Dr. Marmodée - Analytisches Labor GmbH* bereitgestellt und werden nachfolgend als *FerriPar* bezeichnet. Zur Untersuchung werden das TEM und AGM genutzt.

4.2.1 Versuchsdurchführung zur Charakterisierung der Magnetitnanopartikel

Zur Untersuchung der Größenverteilung der Nanopartikel werden die Partikelproben für die TEM Aufnahmen in einer Lösung verdünnt. Hierzu werden 20 µl von der NanoFer Probe nach dem Durchmischen mittels Vortex und Ultraschallbad mit 2 ml Hexan verdünnt. Nach erneuter Vortex und Ultraschallbadbehandlung werden wiederum von dieser Lösung 20 µl mit 2 ml Hexan vermennt. Zuletzt wird von dieser verdünnten Lösung nach einer Vortex- und Ultraschallbadbehandlung 2 µl auf ein TEM Netzchen getropft und nach fünf Minuten mit einem Filterpapier der Überstand abgezogen. Für die FerriPar Probe werden 0.0174 g vom Nanopulver mit 1 ml *o*-Dichlorbenzol (ODCB) vermennt und einer Vortex- und Ultraschallbadbehandlung zur Durchmischung unterzogen. Von dieser Stammlösung werden 100 µl mit weiteren 1.4 ml ODCB verdünnt und durchmischt. Hiervon werden ebenfalls 2 µl auf ein TEM Netzchen gegeben und nach fünf Minuten der Überstand mit einem Filterpapier abgezogen.

Für die AGM Messungen werden (2×2) mm² große, ausgebrochene Siliziumwaferstücke als Auffangsubstrat für die Nanopartikel verwendet. Aus der NanoFer Suspension wird nach einer Durchmischung mittels Vortex- und Ultraschallbad 2 µl auf einen ausgebrochenen Wafer aufgetropft und anschließend der Motorölüberstand mit einem Filterpapier abgezogen. Für die FerriPar Probe wird von der Stammlösung 2 µl auf ein Silizium Substrat

aufgetropft und gewartet, bis das Lösungsmittel ausgedampft ist. Das magnetische Moment der NanoFer Probe wird von 5000 Oe bis -5000 Oe und zurück auf 5000 Oe in 50 Oe Schrittweiten und einer Mittelungszeit von 1 s gemessen. Entsprechend wird bei den FerriPar Proben vorgegangen, indes mit einem Sättigungsfeld von $\pm 10\,000$ Oe.

4.2.2 Ergebnis der Charakterisierung der Magnetitnanopartikel

In Abbildung 4.7a und 4.7b sind die NanoFer Suspension und das FerriPar Pulver zu sehen. Bei der NanoFer Suspension sind deutliche Ablagerungen am Boden des Eppendorfgefäßes (Eppi) mit vereinzelt kleineren Agglomeraten zu erkennen. Selbst nach einer Durchmischung mittels Vortex und Ultraschallbad sind entsprechende Ablagerungen nach etwa 15 s bis 30 s vorzufinden. Solche großen, zusammenhängenden Ablagerungen sind für Nanopartikelsuspensionen mit superparamagnetischen Nanopartikeln eher untypisch.

Die TEM Aufnahmen der Nanopartikel sind in Abbildung 4.8a und 4.8b dargestellt. Die NanoFer Partikel zeigen eine sphärische Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von $d_{NanoFer} = (6.66 \pm 3.88)$ nm (vgl. Abb. 4.8c). Damit liegt die Nanopartikelgröße unterhalb der superparamagnetischen Grenze (vgl. Kap. 4.1.2), was auch Beobachtungen anderer Gruppen von superparamagnetischen Magnetitnanopartikeln in ähnlichen Größenbereichen entspricht [76, 105, 106]. Die Nanopartikel sind klar voneinander zu unterscheiden, was auf die Stabilisierung durch Ölsäureliganden zurückzuführen ist. Der mittlere Abstand zwischen benachbarten Nanopartikeln liegt im Schnitt bei etwa $\delta_{NanoFer} = (1.84 \pm 0.67)$ nm (vgl. Abb. 4.8e), was zu der

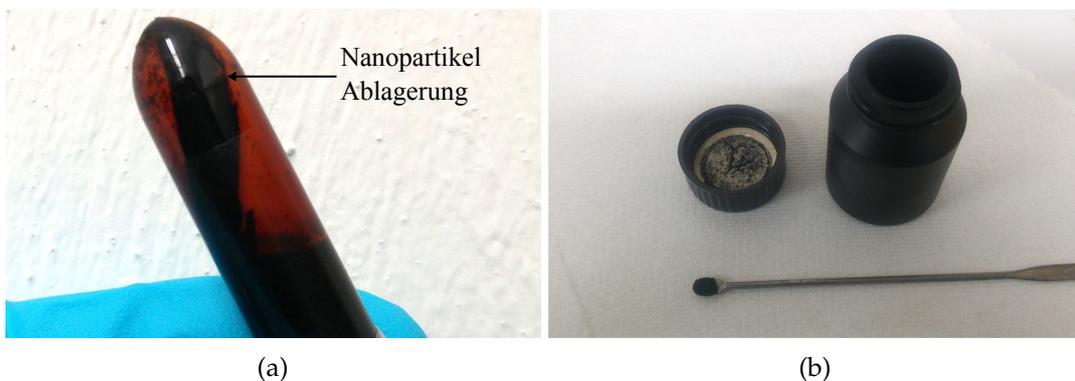


ABBILDUNG 4.7: (a) Bild von der NanoFer Suspension in einem Eppi. Es lassen sich deutlich zusammenhängende Ablagerungen erkennen. (b) Aufnahme vom FerriPar Pulver.

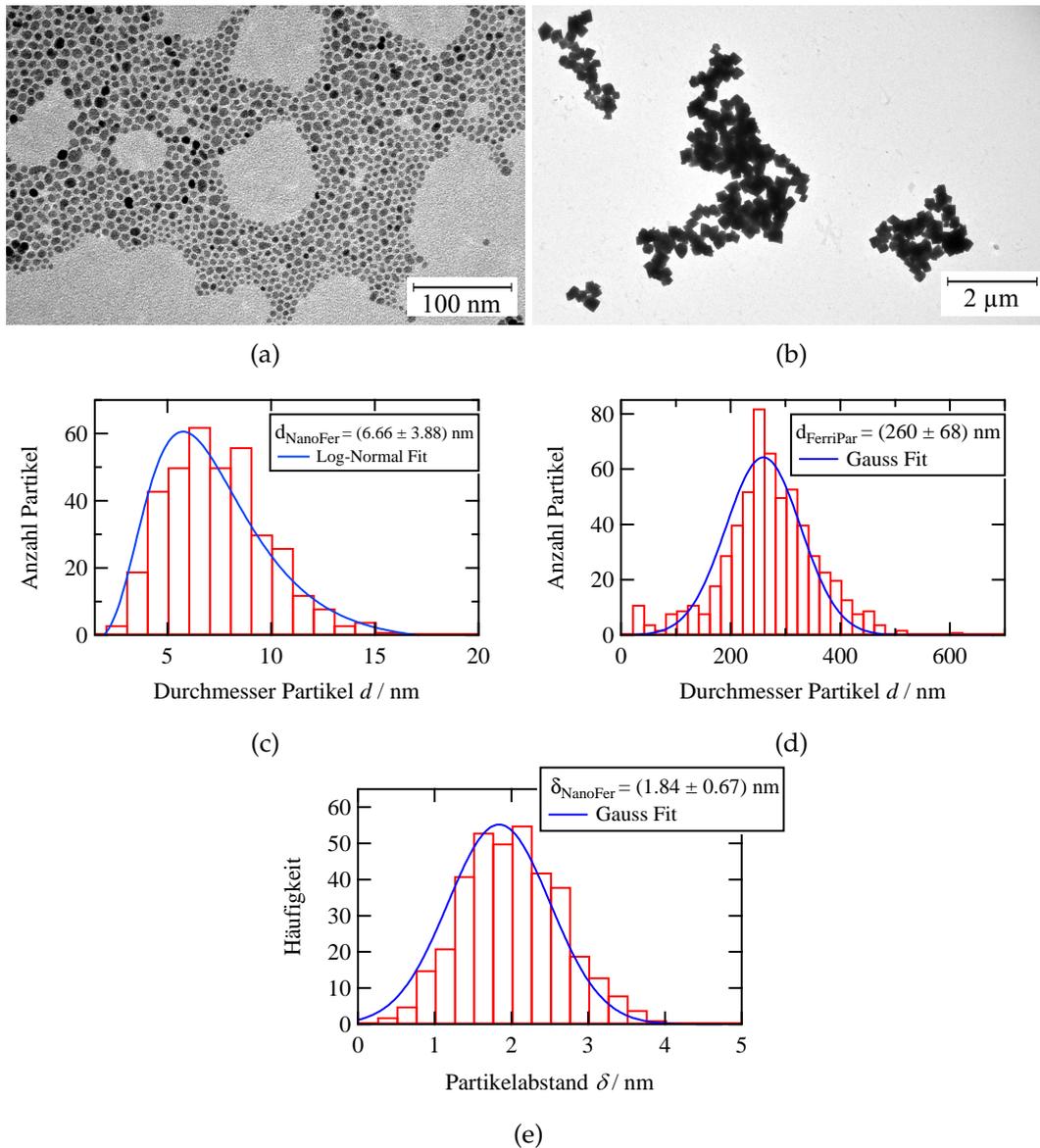


ABBILDUNG 4.8: Beispiel TEM Aufnahmen, sowie Größenstatistik der NanoFer (a, c) und FerriPar (b, d) Proben. (e) Auswertung der Nanopartikelabstände der NanoFer Probe.

Moleküllänge von Ölsäure $L_{Oelic} = 1.17 \text{ nm}$ passt [81]. Die FerriPar Partikel weisen zum größten Teil eine kubische Form auf mit einer Größe von etwa $d_{\text{FerriPar}} = (260 \pm 68) \text{ nm}$ und liegen damit im ferromagnetischen Bereich. Im Gegensatz zu den NanoFer Partikeln stehen sie, aufgrund der fehlenden Liganden, zumeist in direktem Kontakt.

Die AGM Messungen in Abbildung 4.9a und 4.9b stimmen mit den obigen Beobachtungen überein. So zeigen die NanoFer Partikel ein superparamagnetisches Verhalten, während die FerriPar Partikel ferromagnetisch sind mit einer mittleren Sättigungsmagnetisierung von $M_{SFerriPar} = (81.9 \pm 3.74) \text{ emu/g}$, einer Remanenzmagnetisierung von $M_{RFerriPar} = (11.8 \pm 0.35) \text{ emu/g}$ und einem

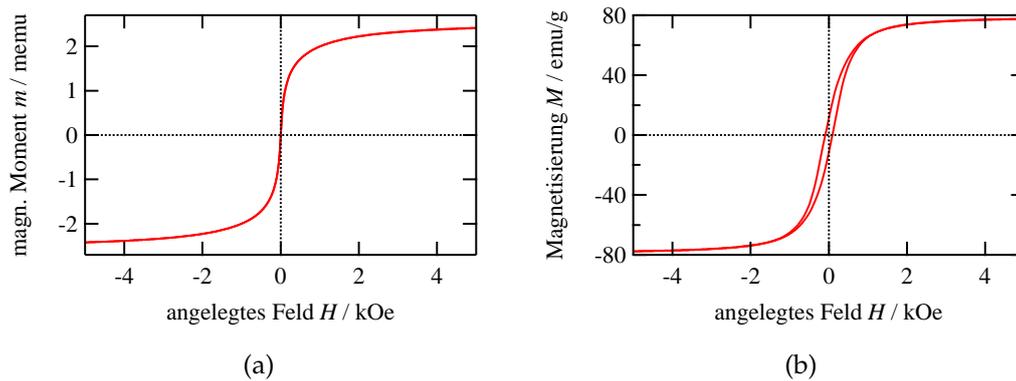


ABBILDUNG 4.9: AGM Messungen der (a) NanoFer und (b) FerriPar Proben.

Koerzitivfeld von etwa $H_{FerriPar} = (90 \pm 0.55) \text{ Oe}$. Bis auf die Remanenzmagnetisierung sind diese Werte vergleichbar zu denen anderer Gruppen für ähnlich große Magnetitnanopartikel [76]. Die größere Remanenzmagnetisierung im Vergleich zu etwa 2 emu/g aus Ref. [76] kann seine Ursachen in der Kristallinität und Form der Nanopartikel haben.

Um einen möglichen Einfluss der Van-der-Waals-Wechselwirkung auf die superparamagnetischen Magnetitnanopartikel der NanoFer Suspension abschätzen und damit als Ursache für die beobachtete starke Partikelagglomeration und -ablagerung identifizieren zu können, wird in Abbildung 4.10 die Superposition aus Van-der-Waals-Wechselwirkung (Gl. 4.8 auf S. 78) und sterischer Abstoßung (Gl. 4.11 auf S. 78) betrachtet. Dazu werden für $T = 300 \text{ K}$, $R = 3.33 \text{ nm}$, $L = 1.17 \text{ nm}$ und $s = 0.51 \text{ nm}$ [81] sowie eine Hamaker-Konstante von $A_{Ham} = 1.95 \text{ eV}$ als Näherung[‡] verwendet. Der Potentialverlauf zeigt ein Energieminimum bei etwa $\delta_{NanoFer} = 2.9 \text{ nm}$ mit $E_{Pot} \approx 11.1 \text{ meV}$. Beim Vergleich mit der thermischen Energie $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ wird deutlich, dass die Van-der-Waals-Wechselwirkung nicht die treibende Kraft für die starke Agglomeration und Ablagerung der Nanopartikel sein kann. Auch erscheinen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund der superparamagnetischen Eigenschaften der Nanopartikel als unwahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung könnte im Motoröl zu finden sein, in dem die Nanopartikel vorliegen. So ist vorstellbar, dass

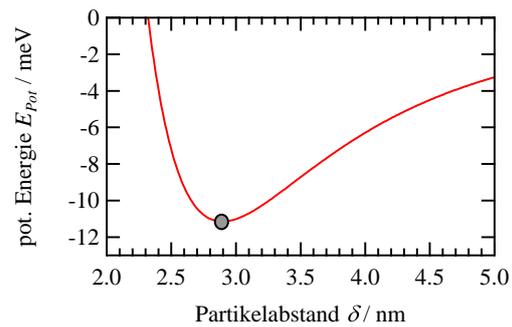


ABBILDUNG 4.10: Potentialverlauf aus der Superposition von Van-der-Waals-Wechselwirkung und sterischer Abstoßung.

zu finden sein, in dem die Nanopartikel vorliegen. So ist vorstellbar, dass

[‡]für Ag – Ag Wechselwirkungen über eine Kohlenwasserstoffschicht [107]

es beispielsweise durch Oxidations- und andere Reaktionsprozesse an den Ölsäureliganden (vgl. Kap. 4.4 und 4.1.3), insbesondere an der ungesättigten Kohlenstoffdoppelbindung, zu Vernetzungsreaktionen mit Ölsäureliganden anderer Partikel und/oder im Motoröl befindlichen Komponenten und Additiven kommt. Wegen der heterogenen Zusammensetzung von Mineral- und Synthetikölen und der Vielzahl an Additiven, die zudem herstellerabhängig und anwendungsspezifisch sind sowie dem Geschäftsgeheimnis unterliegen, erweist sich eine genauere Aussage über mögliche ablaufende Reaktionsprozesse als schwierig.

4.3 Verteilung magnetischer Nanopartikel in Polymeren

Dieser Teil befasst sich mit der Verteilung von FerriPar Partikeln in extrudierten Platten aus Polyamid PA66. Die Herstellung führte das *Thüringische Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung Rudolstadt e. V.* (TITK) über ein Spritzgussverfahren durch. Für die Untersuchungen werden das Lichtmikroskop, das Dual Beam FIB System und das AGM verwendet.

4.3.1 Präparation von extrudierten Polymeren mit magnetischen Nanopartikeln

Das TITK verwendet zur Herstellung der Polyamid PA66 Platten den Doppelschneckenextruder ZSK 25WLE der Fa. *Coperion Werner & Pfleiderer*. Als Füllmaterial wird das *Ultramid A27 E* von der Fa. *BASF* genutzt. Die FerriPar Partikel werden mit Hilfe eines Treibmittels der Fa. *kcd Kunststoffe, Additive und Beratung GmbH* in das Material eingebracht. Der Durchsatz beträgt 10 kg h^{-1} bei 300 rpm. Die Treibgaskonzentration liegt bei etwa 1 % bis 2 % und die Entgasung findet über ein Vakuum statt. Die Prozesstemperaturen der Extruderschneckenzonen 2-4/5-9/10/Düse liegen bei $290 \text{ °C}/295 \text{ °C}/300 \text{ °C}/300 \text{ °C}$. Es werden Platten mit 2 % und 4 % (*w %*) Konzentration an FerriPar Partikeln hergestellt mit Ausmaßen von $(10 \times 10 \times 0.5) \text{ cm}^3$.

Es werden von jeder Konzentration jeweils neun Platten untersucht, wobei aus jeder dieser Platten fünf $(2 \times 2 \times 1) \text{ mm}^3$ große Proben aus dem Mittel- und Randbereich geschnitten werden. Für die Vergleichbarkeit wird darauf geachtet, dass diese stets auf dieselbe Weise aus denselben Bereichen geschnitten werden. In Abbildung 4.11 ist das Schnittmuster an einer Platte beispielhaft



ABBILDUNG 4.11: Beispiel für einen Probenausschnitt aus den Platten.

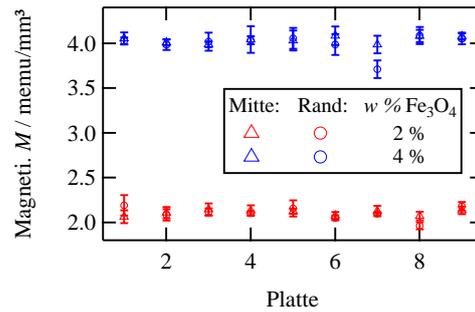


ABBILDUNG 4.12: Gemittelte Sättigungsmagnetisierungen der 2 % und 4 % Plattenproben für die Mittel- und Randbereiche.

dargestellt. Für die AGM Messungen wird das angelegte Magnetfeld von 5000 Oe bis -5000 Oe und zurück auf 5000 Oe in 50 Oe Schritten gefahren. Wieder wird pro Messpunkt über 1 s gemittelt. Des Weiteren werden die Proben unterm Lichtmikroskop und Dual Beam FIB System untersucht. Für Letzteres werden die Proben mit Leitsilber an ausgebrochene Siliziumwafer geklebt und mit 5 nm Tantal und 50 nm Gold beschichtet. Mit der FIB werden Querschnitte an verschiedenen Positionen der Proben zur Auswertung der Partikelverteilung erstellt.

4.3.2 Ergebnisse zur Verteilung magnetischer Nanopartikel in extrudierten Polymeren

Zur makroskopischen Bewertung der Partikelverteilung in den Platten werden zunächst die Sättigungsmagnetisierungen der 2 % und 4 % Plattenproben jeweils für die Mittel- und Randbereiche betrachtet, welche in Abbildung 4.12 zu sehen sind. Die Platten beider Konzentrationen zeigen durchgängig vergleichbare Sättigungsmagnetisierungen von etwa (2.11 ± 0.05) memu/mm³ für die 2 % und (4.02 ± 0.08) memu/mm³ für die 4 % Proben. Lediglich bei einer 4 % Probe weisen Mittel- und Randbereich signifikante Abweichungen voneinander auf. Insgesamt deutet dieses Ergebnis zunächst jedoch darauf hin, dass das Einbringen der FerriPar Partikel in durch Spritzguss hergestellte Platten aus Polyamid mit Hilfe von Treibmitteln auf der makroskopischen Ebene eine homogene Verteilung des magnetischen Materials ermöglicht und zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen führen jedoch Gaseinschlüsse in den Proben zu Tage (siehe Abb. 4.13a), welche vom Treibgas herrühren.

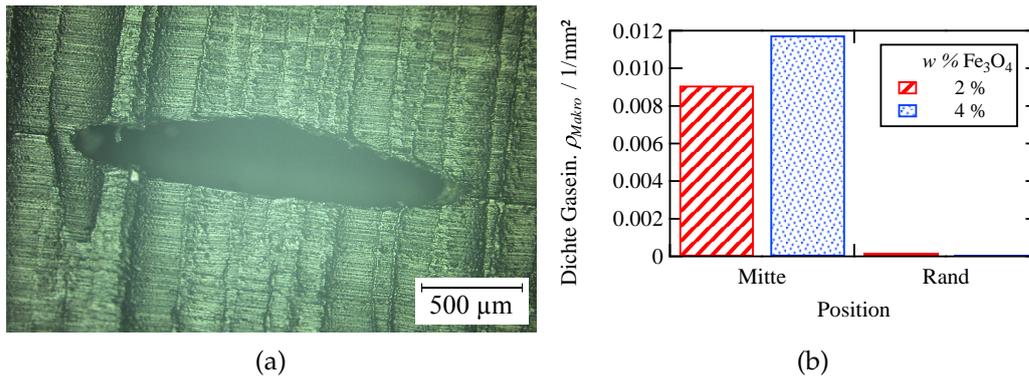


ABBILDUNG 4.13: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Gaseinschlusses in einer 2% Probe. (b) Dichte makroskopischer Gaseinschlüsse pro Fläche ρ_{makro} für die 2% und 4% Probe.

Eine Auswertung der Dichte der Gaseinschlüsse pro Fläche ρ_{makro} für die Mittel- und Randbereiche beider Konzentrationsproben sind in Abbildung 4.13b dargestellt. Es zeigt sich, dass insbesondere die Mittelbereiche diese Gaseinschlüsse aufweisen, während bei den Randbereichen kaum welche vorzufinden sind. Dies kann damit zusammenhängen, dass das beim Spritzguss eingespritzte Material bis zu den Randbereichen größere Wegstrecken zurücklegt und mehr Zeit in der Form verbringt, so dass hier die Treibgase eher die Möglichkeit besitzen zu entweichen als im Mittelbereich. Zudem ist die Dichte an Gaseinschlüssen bei den 4% Platten im Mittelbereich höher. Dies könnte an der höheren Partikelkonzentration und einer damit einhergehenden Stabilisierung der Gaseinschlüsse liegen (vgl. Kap. 3.1.1).

Für die mikroskopische Untersuchung der Partikelverteilung werden FIB Querschnitte an verschiedenen Stellen einer 2% und 4% Probe jeweils aus dem Mittel- und Randbereich untersucht. Exemplarische FIB Querschnitte sind in Abbildung 4.14a bis 4.14d dargestellt und deuten auf den ersten Blick keine starke Agglomeration der ferrimagnetischen Partikel an. Die mittlere Agglomeratgrößen der Proben sind in Abbildung 4.14e gezeigt und liegen im Bereich von 301 nm bis 341 nm, was in etwa der 1.16 bis 1.31-fachen Größe der FerriPar Partikel entspricht. Die 4% Proben zeigen tendenziell größere Agglomerate, was aufgrund der höheren Partikelkonzentration zu erwarten ist.

Die Auswertung der Partikel- und Agglomeratverteilung erfolgt mit Hilfe der Delaunay Triangulation und ist in Abbildung 4.14f dargestellt. Die Einzelpartikelverteilung ist bei allen Proben in etwa identisch mit AD Werten im Bereich von 0.55 bis 0.57. Diese liegen leicht oberhalb des Grenzwertes für eine zufällige Verteilung, was mit der oben beobachteten Agglomeration der

Nanopartikel einhergeht. Die Verteilung der Agglomerate hingegen weist bei allen Proben mit den mittleren AD Werten unterhalb des Grenzwertes eine leicht homogene bis zufällige Verteilung auf.

Wie schon bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind auch bei den FIB Querschnitten Gaseinschlüsse vorzufinden (vgl. Abb. 4.14a, 4.14c und 4.14d).

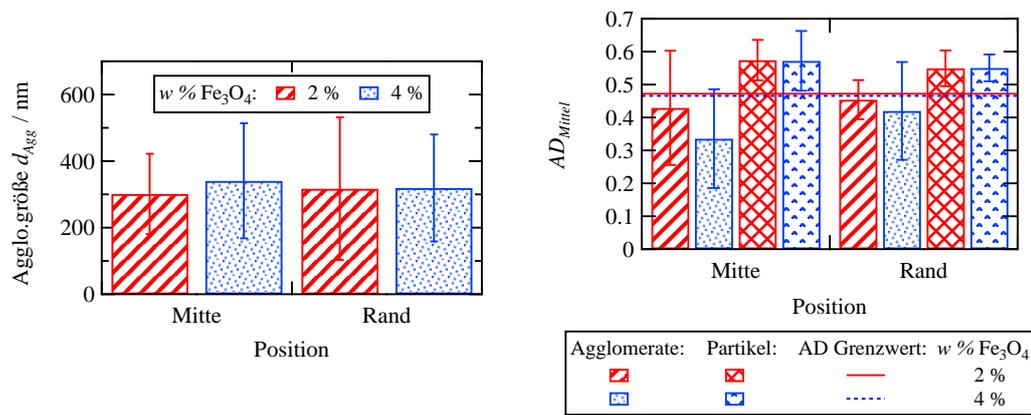
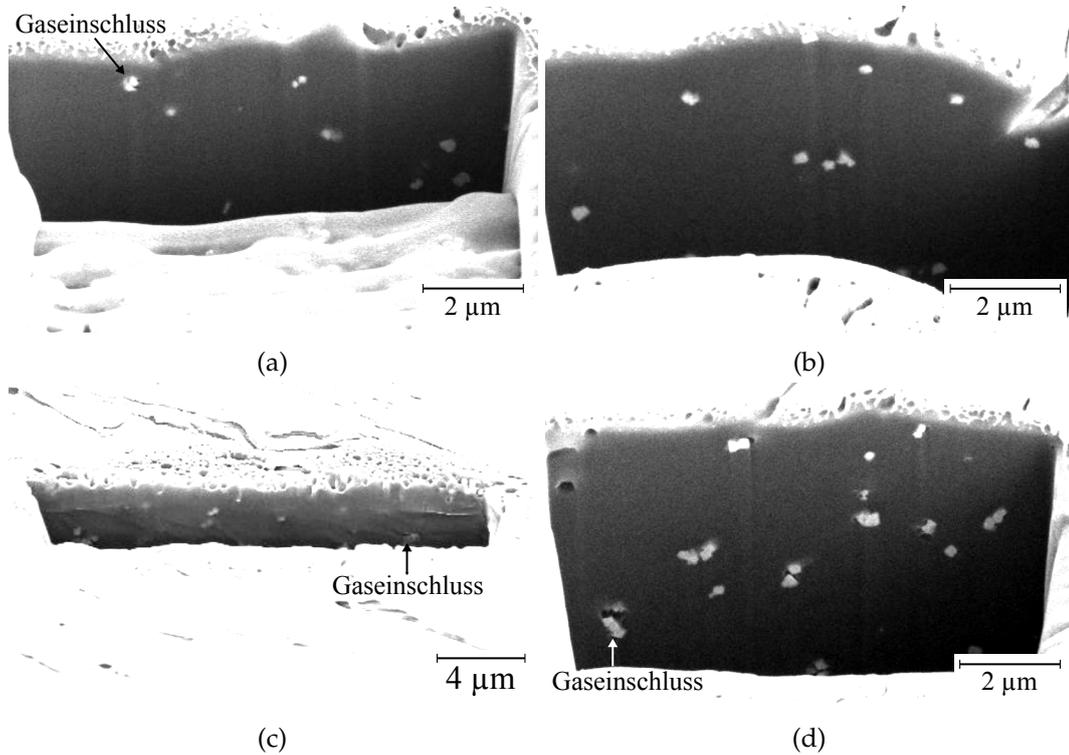


ABBILDUNG 4.14: Beispiel FIB Querschnitte der 2 % ((a) Mitte, (b) Rand) und 4 % ((c) Mitte, (d) Rand) Probe. (e) Durchschnittliche Agglomeratgröße und (f) AD Werte für Agglomerate und Partikel für die Mittel- und Randbereiche der 2 % und 4 % Platten. Die rote durchgezogene bzw. blaue gestrichelte Linie stellen den Grenzwert einer zufälligen Partikelverteilung für die 2 % bzw. 4 % Proben dar.

Die Dichte dieser mikroskopischen Gaseinschlüsse pro Fläche ρ_{mikro} ist in Abbildung 4.15a dargestellt und zeigt ebenfalls bei beiden Konzentrationen einen Abfall der Gaseinschlussdichte von den Mittel- zu den Randbereichen hin. Des Weiteren weisen die 4 % Proben eine vielfach höhere Gaseinschlussdichten auf als die 2 % Proben, was ebenso konsistent mit den bei der Lichtmikroskopie makroskopisch beobachteten Gaseinschlüssen ist. In den Gaseinschlüssen lassen sich zudem nur teilweise bedeckte Nanopartikel finden, was auf eine partielle Benetzung der Partikel durch die Polymerschmelze hinweist. Dies würde eine Anlagerung der Partikel an die Gaseinschlüsse begünstigen und käme folglich obiger These einer Stabilisierung der Gaseinschlüsse durch die Partikel entgegen. Darüber hinaus scheint die Stabilisierung mit der Partikelkonzentration zuzunehmen, da der Anteil Partikel in Gaseinschlüssen für die 4 % im Vergleich zur 2 % Probe vom Mittel- zum Randbereich hin weniger stark fällt. Dieser Anteil reduziert sich im Verhältnis zum Mittelbereich um etwa 29 % bei der 4 % und um etwa 43 % bei der 2 % Probe. Gleichzeitig sinkt der Anteil Gaseinschlüsse ohne Partikel vom Mittel- zum Randbereich hin für die 2 % Probe um 100 % auf 0 % und für die 4 % Probe reduziert sich

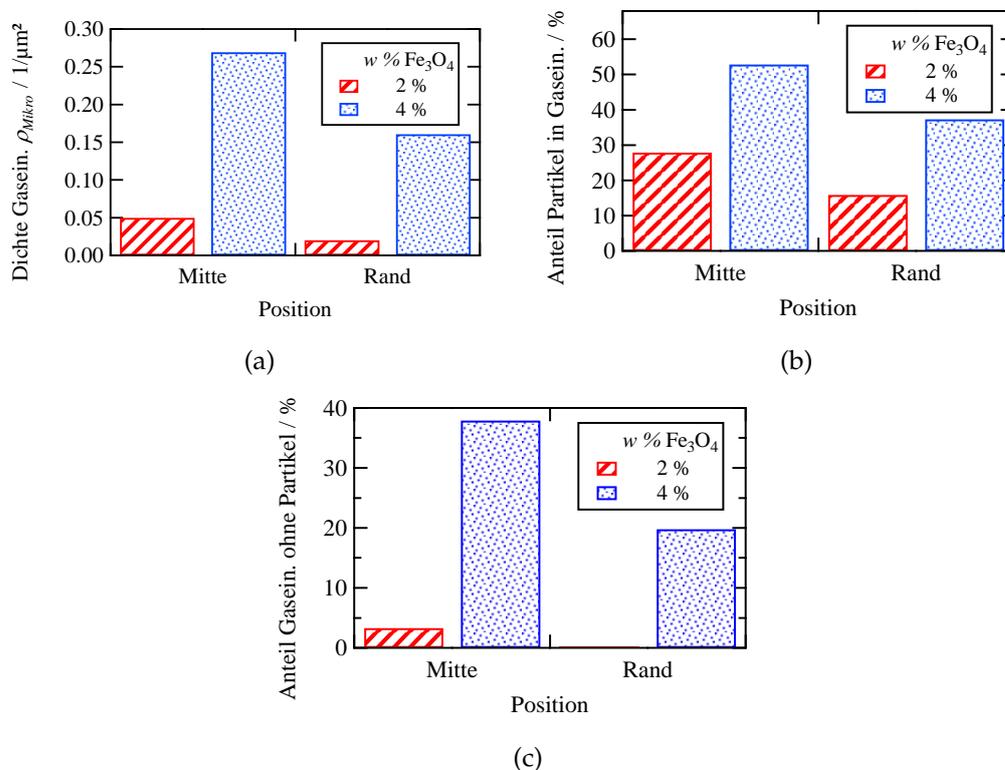


ABBILDUNG 4.15: (a) Dichte Gaseinschlüsse pro Fläche sowie (b) Anteil Partikel in Gaseinschlüssen und (c) Gaseinschlüsse ohne Partikel für die Mittel- und Randbereiche der 2 % und 4 % Proben.

dieser Anteil um etwa 48 % im Vergleich zum Mittelbereich auf etwa 19.8 % (vgl. Abb. 4.15c). Eine steigende Stabilisierung der Gaseinschlüsse mit zunehmender Partikelkonzentration würde zunächst mit Beobachtungen aus der Literatur übereinstimmen [42]. Darüber hinaus wäre eine Anlagerung der Partikel an die Gaseinschlüsse förderlich für die Agglomeration dieser.

Somit zeigt sich, dass eine homogene Verteilung der FerriPar Partikel in extrudierten Polyamidplatten unter der Verwendung von Treibgasen im Spritzgussverfahren möglich ist. Es kommt zu einer leichten Agglomeratbildung, was durch die magnetischen Eigenschaften der Partikel sowie deren partielle Benetzung durch das Polyamid begünstigt wird. Makroskopische wie auch mikroskopische Gaseinschlüsse sind in den Kompositplatten vorzufinden, die vom verwendeten Treibmittel herrühren. Die Dichte der Gaseinschlüsse steigt mit der Partikelkonzentration, wobei eine stabilisierende Wirkung der Partikel auf die Gasblasen zu vermuten ist.

4.4 Verteilung superparamagnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen

In diesem Abschnitt wird auf die Einarbeitung und Verteilung der NanoFer Partikel in den Schmierstoff SK-U der Fa. Elaskon eingegangen und ein Vergleich mit eingearbeiteten FerriPar Partikeln im Schmierstoff SK-U gezogen. Die NanoFer Partikel werden von der Fa. Elaskon mittels Dispergierstab in den Schmierstoff eingebracht. Eine weitere Ultraschallbehandlung mit Hilfe eines Ultraschallbades und -horns werden an der Universität Bielefeld vorgenommen. Die Einarbeitung der FerriPar Partikel in den Schmierstoff wird händisch durchgeführt. Zur Untersuchung der Partikelverteilung kommt das Dual Beam FIB System zum Einsatz.

4.4.1 Einbringung, Bearbeitung und Untersuchung von Magnetitnanopartikeln im Schmierstoff SK-U

Für die Einarbeitung der NanoFer Nanopartikel heizt die Fa. Elaskon den Schmierstoff SK-U auf 140 °C auf und arbeitet die NanoFer Suspension mit Hilfe eines Dispergierers ein. Von der Fa. Elaskon werden drei Proben zugesendet, welche nachfolgend als *Muster 013/16*, *Muster 5 %* und *Muster 16 %* bezeichnet werden. Von der ersten Probe ist die Nanopartikelkonzentration nicht bekannt, während die für die *Muster 5 %* und *16 %* Proben bei 5 % bzw.

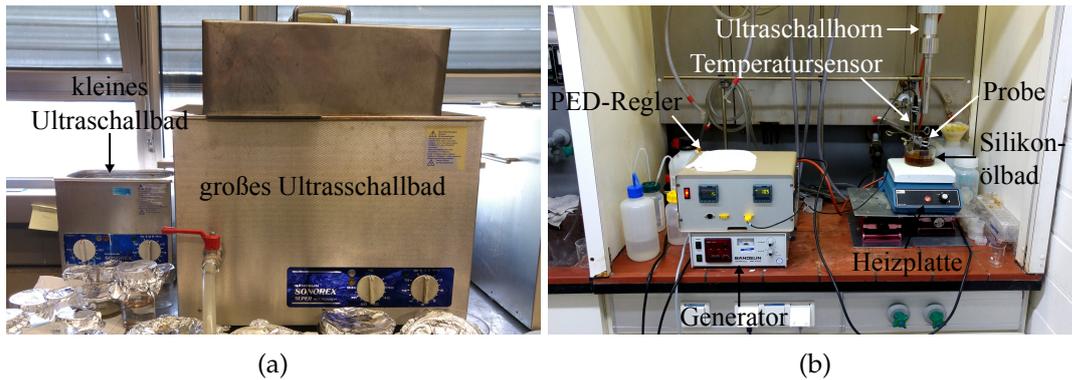


ABBILDUNG 4.16: (a) Großes (Bandelin Sonorex Super RK 1028H) und kleines (Bandelin Sonorex Super RK 100H) Ultraschallbad. (b) Aufbau mit dem Ultraschallhorn Bandelin Sonopuls GM 2600.

16 % ($w\%$) liegt. Die Proben werden dünn auf ausgebrochene Siliziumwafer aufgetragen.

Die Muster 013/16 Probe wird anschließend einer Ultraschallbehandlung unterzogen: Zuerst drei Stunden im großen Ultraschallbad bei 80 °C, wonach es im kleinen Ultraschallbad auf Raumtemperatur abgekühlt wird (siehe Abb. 4.16a). Hiervon wird eine Probe – wie oben beschrieben – mit der Bezeichnung *Muster 013/16 US80C* auf einem Siliziumwafer aufgetragen. Anschließend wird die Muster 013/16 Probe auf 150 °C erhitzt und für 30 min mit einem Ultraschallhorn bei 20 % Leistung beschallt (siehe Abb. 4.16b). Die Probe wird unter ständigem Rühren mit einem Spatel in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Auch hiervon wird eine Probe entnommen und mit *Muster 013/16 US150C* bezeichnet. Schlussendlich wird die Muster 013/16 Probe ein weiteres Mal dem Ultraschallhorn bei 20 % Leistung für 15 min bei 200 °C ausgesetzt und anschließend im Wasserbad unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur herabgekühlt. Entsprechend zu Muster 013/16, wird eine Probe entnommen und mit *Muster 013/16 US200C* bezeichnet.

Für die Untersuchungen an der Dual Beam FIB werden die entnommenen Proben mit 5 nm Tantal und 50 nm Gold beschichtet. Es wird der selbstgebaute Kryo-Halter verwendet. Hierbei werden die Proben auf unter –20 °C gekühlt und an verschiedenen Positionen der Probe Querschnitte zur Auswertung der Partikelverteilung erstellt.

Außerdem werden Schmierstoffproben mit den FerriPar Partikeln vorbereitet. Hierzu wird etwa 0.5 g vom Schmierstoff SK-U je Probe und die benötigte FerriPar Partikelmenge mit der Feinwaage *Mettler AE 166* abgewogen. Die Verflüssigung des Schmierstoffs findet auf einer Heizplatte bei

140 °C statt. Die benötigte Menge FerriPar Partikel wird unter ständigem Rühren per Hand mit einem Spatel für etwa 5 min eingearbeitet. Anschließend wird das Becherglas von der Heizplatte genommen und auf dem kühlen Chemiefliesentisch weiter verrührt, bis die Probe Raumtemperatur erreicht. Es werden Konzentrationsproben mit 2 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % und 30 % (*w*-%) hergestellt.

Für die Untersuchung dieser Proben am Dual Beam FIB System wird in diesem Fall kein Kryo-Halter verwendet. Die Proben werden wie oben in Kapitel 4.4.1 präpariert und beschichtet. Um Querschnitte zu erhalten, werden die Proben mit einer Pinzette teilweise in flüssigen Stickstoff eingetaucht, sodass Bruchstücke des Schmierstoffs vom Substrat mit relativ glatten Bruchkanten abplatzen.

4.4.2 Ergebnisse zur Verteilung superparamagnetischer Nanopartikel im Schmierstoff SK-U

Ein Beispielquerschnitt für die Muster 013/16 Probe ist in Abbildung 4.17a dargestellt und zeigt eine starke Agglomeration der superparamagnetischen Nanopartikel. Auffällig ist hierbei die lange und schmale Ausdehnung der

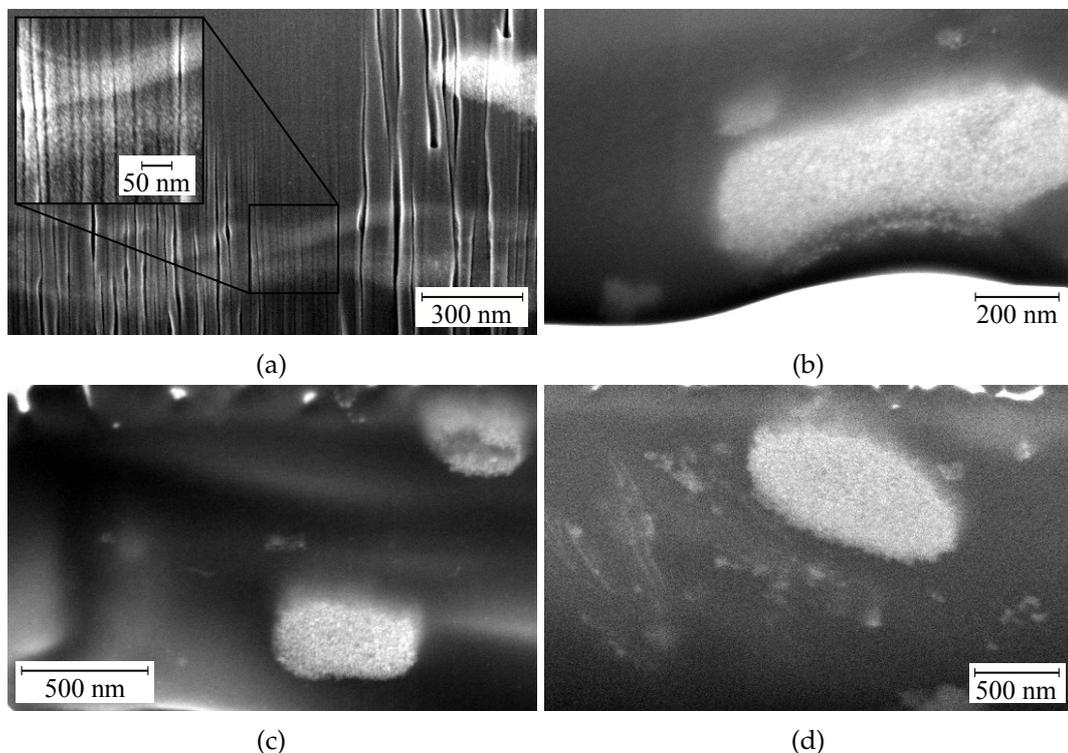


ABBILDUNG 4.17: Beispiel FIB Querschnitte für die Muster 013/16 Proben: (a) unbehandelt, (b) US80C, (c) US150C und (d) US200C.

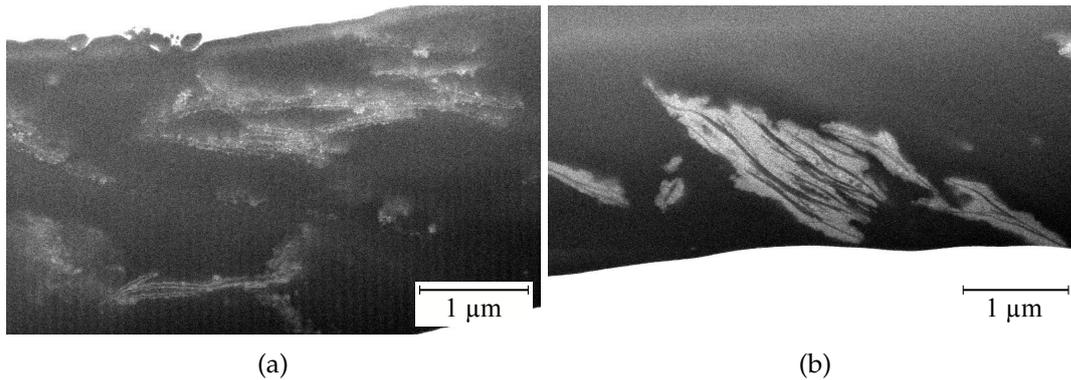


ABBILDUNG 4.18: Beispiel FIB Querschnitte für die Muster (a) 5 % und (b) 16 % Proben.

Partikelagglomerate. Diese können von den bei der Dispergierung auftretenden Scherkräften resultieren, welche nicht ausreichen, um die Nanopartikel in den (in Kap. 4.2.2 beobachteten) Agglomeraten zu vereinzeln, sondern diese größtenteils nur in die Länge ziehen. Die mit Ultraschall behandelten Proben sind in Abbildung 4.17b bis 4.17d gezeigt und weisen ebenfalls eine starke Agglomeration auf, wobei keine länglichen Agglomeratstrukturen mehr vorzufinden sind. Selbst bei Ultraschallbehandlungen mit Temperaturen von 200 °C kann eine effektive Vereinzelnung der NanoFer Partikel nicht erreicht werden.

Um eine zu hohe Nanopartikelkonzentration als Ursache für die Agglomerate auszuschließen, werden in Abbildung 4.18a und 4.18b die Muster 5 % und 16 % Proben betrachtet. Auch diese Proben zeigen vergleichbar ausgedehnte Agglomeratstrukturen wie bei der Muster 013/16 Probe in Abbildung 4.17a. Lediglich die Breite dieser ausgedehnten Agglomeratstrukturen ändern sich. Somit legen die Ultraschallbehandlungen bei bis zu 200 °C sowie die konzentrationsabhängigen Schmierstoffproben nahe, dass Van-der-Waals Kräfte als alleinige Ursache für die Agglomeratbildung der superparamagnetischen Nanopartikel zu verneinen sind.

Um etwaige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auszuschließen, werden die konzentrationsabhängigen FerriPar Proben, welche per Hand eingearbeitet und damit wesentlich geringeren Scherkräften ausgesetzt wurden als die NanoFer Partikel, in Abbildung 4.19a bis 4.19f betrachtet. Die Proben zeigen eine größtenteils homogene Verteilung der Nanopartikel, wobei ab einer Konzentration von etwa 10 % die Nanopartikel aufgrund der geringen Abstände und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung beginnen, längliche, kettenartige Agglomerate zu bilden. Die durchschnittlichen Agglomeratgrößen der 2 % und 5 % liegen mit $(0.746 \pm 0.381) \mu\text{m}$ bzw. $(0.853 \pm 0.342) \mu\text{m}$ etwas mehr als doppelt

so hoch als bei den extrudierten Platten für ähnliche Konzentrationswerte. Ein wichtiger Grund hierfür werden die geringeren Scherkräfte sein. Die AD Werte der Partikelagglomerate der beiden Proben sind mit 0.49 ± 0.028 für die 2 % und 0.4617 ± 0.023 für die 5 % Probe vergleichbar zu denen der extrudierten Platten und weisen somit eine zufällige Verteilung auf. Da die per Hand eingerührten FerriPar Partikel in den Schmierstoffproben trotz wesentlich geringerer Scherkräfte erst ab Konzentrationen von etwa 10 % längliche, kettenförmige Agglomerate aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bilden, können diese nicht als mögliche Ursache der starken Agglomeration der NanoFer Partikel in Betracht gezogen werden. Insbesondere da es sich

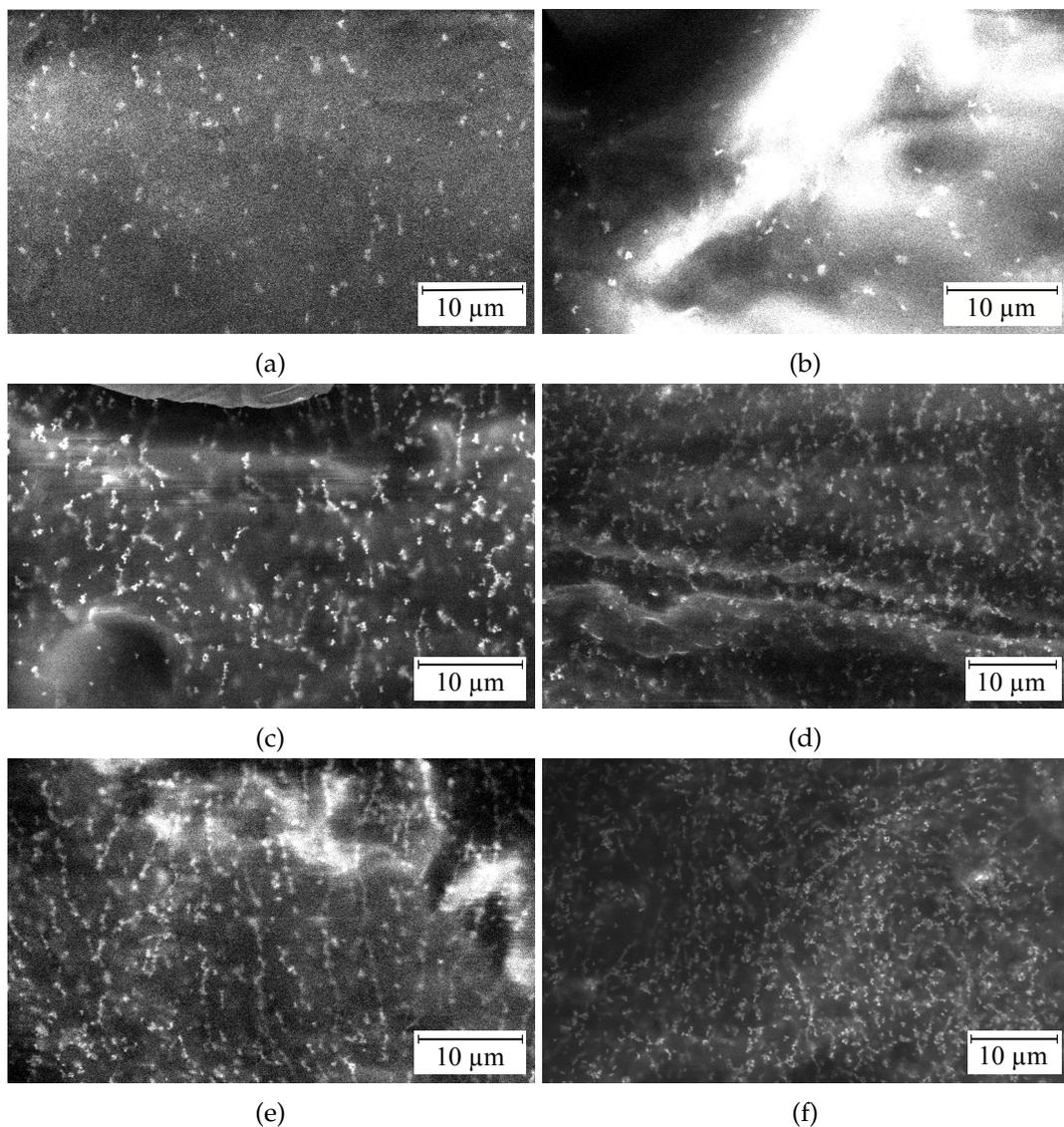


ABBILDUNG 4.19: REM Aufnahmen vom SK-U Schmierstoff mit (a) 2 %, (b) 5 %, (c) 10 %, (d) 15 %, (e) 20 % und (f) 30 % Konzentration an FerriPar Nanopartikeln.

bei den Partikeln im Gegensatz zu den magnetischen FerriPar Partikeln um superparamagnetische Partikel handelt und die wirkenden Scherraten bei Dispergierstäben um Größenordnungen höher liegen (vgl. Kap. 4.1.5). So bleibt letztendlich die Vermutung aus Kapitel 4.2.2 mit der chemischen Vernetzung der Ölsäure Liganden mit denen benachbarter Nanopartikel oder Schmierstoffmolekülen als mögliche, plausible Begründung für die Agglomeratbildung und -stabilität übrig, da einzig diese die notwendige Bindungsstärke vorweisen und sowohl das Motoröl, als auch der Schmierstoff aus einer Vielzahl an unbekanntem, teilweise reaktiven Komponenten zusammengesetzt sind.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammengefasst zeigt die Einarbeitung der magnetischen sowie kubischen FerriPar Magnetitnanopartikel mit einer Größe von (260 ± 68) nm in Polyamid-Platten unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders mit einem Treibgas als Trägermittel eine homogene und reproduzierbare Verteilung. Die untersuchten Platten mit einer Partikelkonzentration von 2 % und 4 % weisen eine leichte Agglomeration mit der etwa 1.2 bis 1.3-fachen Größe der FerriPar Nanopartikel, wobei in den 4 % Proben tendenziell größere Agglomerate vorzufinden sind. Die Delaunay Triangulation hat für die Verteilung eine leicht homogene bis zufällige Verteilung ergeben. Jedoch sind sowohl makroskopische, wie auch mikroskopische Gaseinschlüsse vorhanden, deren Dichte in den Mittelbereichen höher als in den Randbereichen ist, was seine Ursache beim Einspritzen der Polymerschmelze in die Spritzgussform haben könnte. Die mikroskopischen Untersuchungen deuten auf eine partielle Benetzung der Partikel durch das Polyamid hin, wodurch die Anlagerung dieser an Gaseinschlüsse begünstigt wäre. Zudem zeigen die 4 % Platten eine höhere Gaseinschlussdichte auf als die mit 2 %, was auf eine Stabilisierung der Gaseinschlüsse durch die Nanopartikel hindeutet. Dieser Verdacht verdichtet sich mit der Untersuchung der Anteile der Partikel in Gaseinschlüssen und Gaseinschlüsse ohne Partikel. Folglich kann neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung die partielle Benetzung und die damit einhergehende, begünstigte Anlagerung der Partikel an die Gaseinschlüsse als wichtiger Einflussfaktor für die Agglomeration der Partikel identifiziert werden.

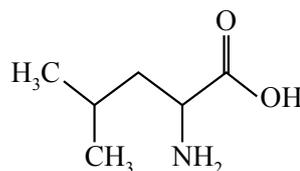
Ausgehend aus den Untersuchungen können folgende Ideen zur Reduktion der Agglomeration getestet werden: Eine Möglichkeit wäre das Anbringen von Liganden an die Oberfläche der FerriPar Partikel, um einerseits eine höhere Benetzung der Partikel durch das Polyamid zu erzielen, andererseits eine Reduzierung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund des erhöhten Partikelabstandes durch die sterische Abstoßung zu bewirken. Für eine gute Benetzbarkeit sollte die Endgruppe eine ähnliche molekulare Struktur aufweisen wie das Polyamid [87]. Gleichzeitig muss dabei jedoch auf eine hohe Temperaturstabilität (bis etwa 300 °C) geachtet werden, damit es beispielsweise nicht zu Vernetzungsreaktionen, vergleichbar zu Ref. [83] für Ölsäureliganden, oder zur Dekomposition der Liganden kommt. Ein möglicher Kandidat, welcher schon für Magnetitnanopartikel in Ref. [108] erfolgreich eingesetzt wurde und eine Dekompositionstemperatur von etwa 291 °C bis

337 °C aufweist [109], könnte *Leucin* sein (Molekülstruktur in Abb. 4.20).

Die verwendete Nanopartikelsuspension von superparamagnetischen Magnetitnanopartikel der Größe (6.6 ± 3.88) nm in einem Motoröl mit der Bezeichnung NanoFer zeigen in der Motorölsuspension deutliche Ablagerungen und weisen beim Einarbeiten in den Schmierstoff SK-U der Fa. Elaskon mit Hilfe eines Dispergierstabes bei 140 °C eine starke Agglomeration auf. Die Agglomerate besitzen i. d. R. eine längliche, gestreckte Form, was auf die Scherung durch den Dispergierstab zurückzuführen ist. Eine Ultraschallbehandlungen bei bis zu 200 °C zeigt keine gewünschte Vereinzelnung der Nanopartikel. Lediglich die Agglomerate ändern ihre längliche, ausgedehnte Form zu einer elliptischen bis kreisrunden. Konzentrationsabhängige Proben sowie der Vergleich zu Schmierstoffproben mit den ferromagnetischen FerroPar Partikeln legen nahe, dass weder Van-der-Waals- noch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Ursache für die starke Agglomeration sein können. Letztlich werden Vernetzungsreaktionen der Ölsäureliganden mit denen benachbarter Nanopartikel und Schmierstoffkomponenten in Betracht gezogen.

Um dieser Möglichkeit nachzugehen und entsprechende Verbesserungen vorzunehmen ist eine genaue Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Ölsäure mit den einzelnen Komponenten und Zusätzen des Motoröls und Schmierstoffs unumgänglich. Eventuell erweist sich hier der Umstieg auf weniger reaktive Liganden ohne ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, wie beispielsweise Stearinsäure [110] (Molekülstruktur in Abb. 4.20), als einfachere und kostengünstigere Alternative.

Leucin:



Stearinsäure:



ABBILDUNG 4.20: Molekulare Struktur von Leucin und Stearinsäure.

Kapitel 5

Detektion magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen

Wie bereits in Kapitel 3.1.6 erwähnt, zeigen mit magnetischen Nanopartikeln beladene Schmierstoffe (*Nanokompositschmierstoffe*) beim Einsatz von magnetischen Treibscheiben deutliche Änderungen der Reibeigenschaften und bieten damit ein großes Potential für eine kommerzielle Vermarktung dieser Produkte. Dabei ist es aus Gründen der Produktqualität und -sicherheit von essentieller Wichtigkeit, feststellen zu können, ob die Verteilung und Konzentration des magnetischen Materials im Schmierstoff zu beanstanden ist, beispielsweise durch falsche Lagerung oder Fehler bei der Produktion. Hierfür ist ein Gerät zur Qualitätskontrolle des Nanokompositschmierstoffs notwendig, das folgende Eigenschaften für eine kommerzielle Nutzung erfüllen sollte:

- **Transportabel:** Das Gerät soll nicht nur an der Produktionsstätte, sondern auch vor Ort vom Monteur eingesetzt werden können.
- **Einfach:** Ein einfacher Prüfungsprozess ist wünschenswert, damit aufwendige Einschulungen entfallen.
- **Schnell:** Die Prüfungsdauer muss kurz gehalten werden.
- **Kostengünstig:** Geringe Prüfkosten sind für den Einsatz im Massenmarkt notwendig.

Als *Proof-of-concept* wird in diesem Kapitel ein erster tragbarer Prototyp zur Detektion der Konzentration magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen basierend auf dem *Riesenmagnetowiderstandseffekt* vorgestellt. Als Probeschmierstoffe dienen die per Hand in Kapitel 4.4 eingearbeiteten FerriPar Partikel im Schmierstoff SK-U. Zusätzlich werden mikromagnetische Simulationen zur Interpretation der Sensorantwort hinzugezogen.

5.1 Grundlagen: Dünnschicht- und Messsysteme

5.1.1 Zwischenschicht-Austauschkopplung

Sind zwei oder mehr ferromagnetischen (FM) Schichten durch dünne, metallische, nicht-magnetische (NM) Zwischenschichten voneinander getrennt, kommt es zur Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der ferromagnetischen Schichten, wobei die relative Orientierung zueinander von der Dicke der nicht-magnetischen Zwischenschicht abhängt. Diese Kopplung wird auch als *Zwischenschicht-Austauschkopplung* (ZAK) oder *Ruderman-Kittel-Katsuya-Yoshida-(RKKY)-Wechselwirkung* bezeichnet und wird über die Leitungselektronen der metallischen Zwischenschicht vermittelt.

Zur phänomenologischen Beschreibung der Zwischenschicht-Austauschkopplung kann die *Zwischenschichtkopplungsenergie* E_{ZAK} für ein Schichtsystem bestehend aus zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine nicht-magnetische, metallische Schicht getrennt sind, herangezogen werden. E_{ZAK} wird nach [111]

$$E_{ZAK} = -J_L \cos(\phi) - J_Q \cos^2(\phi) \quad (5.1)$$

berechnet, wobei hier ϕ der Winkel zwischen den beiden Schichtmagnetisierungen \vec{M}_1 und \vec{M}_2 sowie J_L bzw. J_Q die bilineare bzw. biquadratische Kopplungskonstanten sind. Abhängig von der Größe und dem Vorzeichen der beiden Konstanten können verschiedene Kopplungen auftreten [111]:

- $J_L > 0$ und $|J_L| > |J_Q|$: ferromagnetische Kopplung
- $J_L < 0$ und $|J_L| > |J_Q|$: antiferromagnetische Kopplung
- $J_Q < 0$ und $|J_L| < |J_Q|$: 90°-Kopplung

Aus den Kopplungskonstanten kann eine effektive Kopplungskonstante J bestimmt werden [112]:

$$J = J_L + 2J_Q \quad (5.2)$$

Die Kopplung zwischen den ferromagnetischen Schichten wechselt periodisch mit der *Zwischenschichtdicke* d_{ZS} zwischen ferromagnetischer, 90° und antiferromagnetischer Kopplung. Dabei können schon kleine Änderungen von d_{ZS} große Auswirkungen auf die Kopplung und dessen Stärke haben. Diese nimmt zudem exponentiell mit d_{ZS} ab (vgl. Abb. 5.1a) [112].

Durch die Rauigkeiten an den Grenzflächen der Schichten kann es zur Bildung von magnetischen Dipolen und damit zu einer Grenzflächenkopplung kommen (vgl. Abb. 5.1b). Diese Grenzflächenkopplung wird als *Néel-* oder

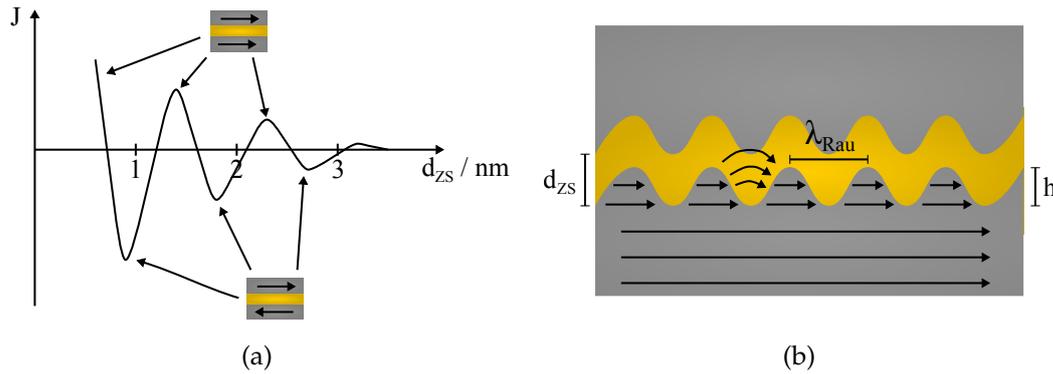


ABBILDUNG 5.1: (a) Schematischer Verlauf der Kopplungskonstante in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke (in Anlehnung an Ref. [112]). Die eingezeichneten Schichtsysteme zeigen die ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung. (b) Schematische Abbildung der Néel-Kopplung (in Anlehnung an Ref. [113]).

Orange-Peel-Kopplung bezeichnet und führt zu einer Reduzierung der Zwischenschicht-Austauschkopplung [113, 114]. In Néel's Modell sind zwei halbunendlich dicke ferromagnetische Schichten mit Magnetisierungen M_1 und M_2 , einer sinusförmigen Rauigkeit der Wellenlänge λ_{Rau} und Amplitude h durch eine dünne Zwischenschicht getrennt. Die Stärke der Néel-Kopplung J_N berechnet sich nach [115]:

$$J_N = \frac{\pi^2 h^2}{\sqrt{2} \lambda_{Rau}} \mu_0 M_1 M_2 \exp\left(-\frac{2\pi\sqrt{2}d_{ZS}}{\lambda_{Rau}}\right) \quad (5.3)$$

5.1.2 Riesenmagnetowiderstandseffekt

Grundlagen

Der Riesenmagnetowiderstandseffekt (giant magnetoresistance effect; GMR-Effekt) beschreibt die Widerstandsänderung ΔR in Abhängigkeit eines extern angelegten Magnetfeldes in Dünnschichtsystemen, welche aus ferromagnetischen Schichten bestehen, die durch nicht-magnetische, elektrisch leitende Zwischenschichten voneinander getrennt sind. Die Widerstandsänderung ist hierbei von der relativen Orientierung der Magnetisierungen der Schichten zueinander abhängig und zeigt i. d. R. bei einer parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente einen niedrigen Widerstand R_P und bei einer antiparallelen Ausrichtung einen hohen Widerstand R_{AP} . Eine antiparallele Ausrichtung der Schichtmagnetisierungen kann beispielsweise über die RKKY-Wechselwirkung generiert werden oder mit Hilfe eines *Spin-Valve*-

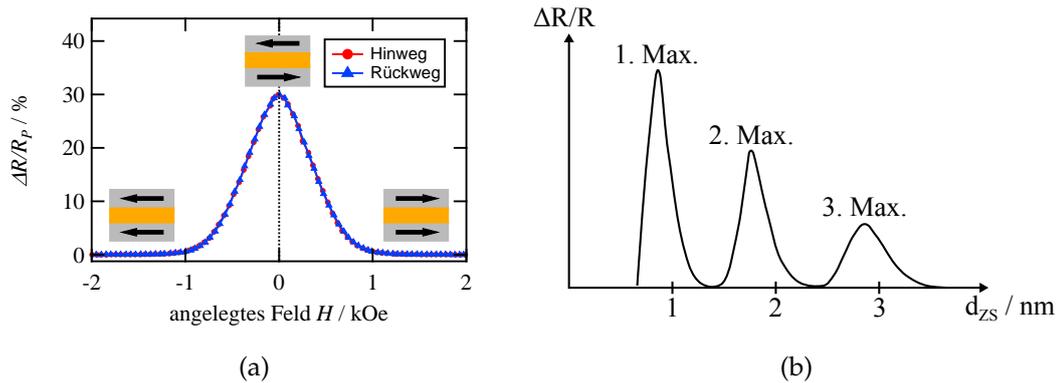


ABBILDUNG 5.2: (a) Widerstandsänderung in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes (von -2000 Oe bis 2000 Oe (Hinweg) und zurück auf -2000 Oe (Rückweg)) für ein Schichtsystem bestehend aus $(\text{Co } 3 \text{ nm}/\text{Cu } 0.9 \text{ nm})_9/\text{Co } 3 \text{ nm}/\text{Ru } 3 \text{ nm}$. (b) Schematisch dargestellte Oszillation der GMR-Effekthöhe in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke und damit der Kopplungsstärke (in Anlehnung an Ref. [112]).

*Schichtsystems**. Nach der üblichen Definition des GMR-Effekts wird die GMR-Effekthöhe eines Schichtsystems bestimmt über [116]:

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \quad (5.4)$$

Mit R_{max} bzw. R_{min} als maximalen bzw. minimalen Widerstand. In Abbildung 5.2a ist beispielhaft ein typischer Kurvenverlauf für ein Kobalt-Kupfer Schichtsystem beim ersten Kopplungsmaximum dargestellt. Bei solchen und ähnlichen Schichtsystemen ist die GMR-Effekthöhe von der Kopplungsstärke abhängig und zeigt ein entsprechend oszillierendes Verhalten (vgl. Abb. 5.2b) [117].

Für ein qualitatives Verständnis des GMR-Effekts kann das *Mott'sche Zweistrom Modell* herangezogen werden. Demnach kann das Leitungsband in Metallen für die *Majoritäts- (Spin-Up-)* und *Minoritätsladungsträger (Spin-Down-Elektronen)*, unter Vernachlässigung von *Spin-Flip Prozessen* und einer längeren mittleren freien Weglänge λ_{mfp} als die Schichtdicken, in zwei unabhängige Leitungsbander aufgeteilt werden: dem Spin-Up- und Spin-Down-Leitungsband mit den entsprechenden *spezifischen Widerständen* ξ_{\uparrow} und ξ_{\downarrow} . Die Streuwahrscheinlichkeiten und damit der Widerstand der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger hängen von der Dichte der freien Zustände, in die die Elektronen

*Eine antiparallele Ausrichtung wird hier durch unterschiedliche Koerzitivfeldstärken zweier ferromagnetischer Schichten oder über das Koppeln einer ferromagnetischen Schicht an einen Antiferromagneten (*Exchange-Bias*) erreicht.

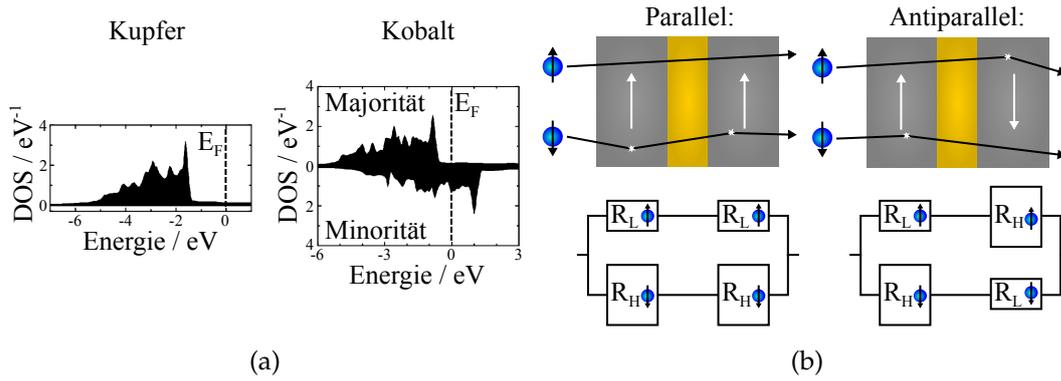


ABBILDUNG 5.3: (a) Zustandsdichten für Bulk Kupfer (*fcc*) und Bulk Kobalt (*fcc*) für Majoritäts- und Minoritätsladungsträger (aus Ref. [116]). (b) Schematische Darstellung der Trajektorien der Spin-Up und Spin-Down Elektronen in einem dreilagigen GMR-Schichtsystem aus *FM/NM/FM* bei paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Schichtmagnetisierungen unter der Annahme einer größeren mittleren freien Weglänge als der Schichtdicken. Die entsprechende Parallelschaltung der Spin-Up und Spin-Down Elektronen im Zweistrommodell ist darunter aufgeführt (in Anlehnung an Ref. [116]).

streuen können, bei der *Fermi-Energie* E_F ab. Im Falle nicht-magnetischer, elektrisch leitender Metalle, wie beispielsweise Kupfer, sind die Zustandsdichten bei der Fermi-Energie identisch, während diese bei magnetischen Materialien wie Kobalt sich infolge der *Austauschspaltung* unterscheiden (siehe Abb. 5.3a) [116].

Als einfaches Beispiel ist in Abbildung 5.3b ein Dreilagensystem dargestellt und darunter die dazugehörige Parallelschaltung der Widerstände für die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger im Mott'schen Zweistrommodell. Bei paralleler Ausrichtung besitzen die Spin-Up-Elektronen in beiden ferromagnetischen Schichten einen geringen Widerstand R_L und die Spin-Down-Elektronen einen hohen R_H , während im antiparallelen Fall beide Ladungsträgersorten sowohl in der einen als auch in der anderen ferromagnetischen Schicht einen hohen bzw. niedrigen Widerstand aufweisen. Bei Vernachlässigung des Zwischenschichtwiderstands folgt für die GMR-Effekthöhe [116]:

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4\alpha} \quad (5.5)$$

Es wird deutlich, dass die GMR-Effekthöhe besonders vom *Spin-Asymmetriefaktor* $\alpha = \xi_\downarrow/\xi_\uparrow$ und damit vom Widerstandsunterschied zwischen den beiden Stromkanälen abhängt. Unter Berücksichtigung der dünnen Zwischenschicht

mit dem spezifischen Widerstand ξ_{ZS} resultiert als GMR-Effekthöhe [116]:

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4(\alpha + p \cdot \frac{d_{ZS}}{d_{FM}})(1 + p \cdot \frac{d_{ZS}}{d_{FM}})} \quad (5.6)$$

Hierbei ist $p = \xi_{ZS}/\xi_{\uparrow}$. Damit zeigt sich, dass hohe Leitfähigkeiten der Zwischenschicht einem hohen GMR-Effekt zuträglich sind. Zudem ist ein monotoner Abfall des GMR-Effekts mit der Zwischenschichtdicke erkennbar, welcher im Grenzfall großer Zwischenschichtdicken mit etwa $1/d_{ZS}^2$ abfällt.

Beim Vergleich mit experimentellen Beobachtungen wird schnell deutlich, dass dieses einfache Modell ein grundlegendes Verständnis für den GMR-Effekt liefert, jedoch quantitativ schnell an seine Grenzen stößt. So unterscheidet dieses Modell nicht zwischen den Fällen, ob der Strom senkrecht zur Ebene (current perpendicular to the plane; CPP) oder in der Ebene (current in the plane; CIP) fließt [118]. Dementsprechend sind die Ergebnisse dieses Modells für den CPP Fall näher an realen GMR-Effektwerten als im CIP Fall. Zudem ist ein exponentieller Abfall der GMR-Effekthöhe mit d_{ZS} zu beobachten. Des Weiteren entspricht die Annahme einer sehr viel längeren mittleren freien Weglänge als die der Schichtdicken nicht der Realität und es werden ebenfalls keine Streuprozesse an den Grenzflächen berücksichtigt [116]. Experimentell wurde in antiferromagnetisch gekoppelten Multilagensystemen eine quadratische Abhängigkeit des GMR-Effekts von der Magnetisierung beobachtet [112]:

$$\frac{\Delta R}{R_P} \propto \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \quad (5.7)$$

Hierbei ist M_S die Sättigungsmagnetisierung.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die GMR-Effekthöhe eines Schichtsystems zu steigern. So führt beispielsweise das Einbringen einer 0.25 nm dünnen Kobalt-Schicht in ein *Spin-Valve-System* zwischen die nicht-magnetische Kupferschicht und den weichmagnetischen Schichten aus *Permalloy* ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; Py) zu einer deutlichen Steigerung des GMR-Effekts, was auf die starke spinabhängige Streuung an den Grenzflächen, insbesondere zwischen Kobalt und Kupfer, zurückzuführen ist [116]. Zudem steigt die GMR-Effekthöhe in *Multilagenschichtsystemen* monoton mit der Anzahl an FM/NM-Doppellagen, bis eine Sättigung erreicht ist [116]. Eine weitere Erhöhung des GMR-Effekts kann mittels Oxidation der äußersten ferromagnetischen Oberfläche (*Nanooxidlagen*) erreicht werden, wodurch Oberflächenrauigkeiten geglättet und somit deren spiegelnde Reflektivität verbessert wird. Damit kann beispielsweise ein Dreilagensystem wie ein Multilagensystem wirken [111]. Verunreinigungen in

der ferromagnetischen Schicht können zu einer Steigerung oder Verringerung des GMR-Effekts führen [116].

GMR-Sensor zur Detektion magnetischer Nanopartikel

Sensoren basierend auf dem GMR-Effekt kommen in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten zum Einsatz: Beispielsweise zur Detektion der Geschwindigkeit eines magnetischen Körpers, welches in Antiblockiersystemen (ABS) oder in Elektronischen Stabilitätsprogrammen (ESP) genutzt wird [119], in Leseköpfen von magnetischen Festplatten [120] oder für Biosensoren zur Detektion biologischer Marker. Bei letzterem docken die biologischen Marker an speziell funktionalisierte, magnetische Nanopartikel an, die hierdurch wiederum an eine funktionalisierte GMR-Sensoroberfläche binden können. Die von den magnetischen Nanopartikeln hervorgerufene Widerstandsänderung des GMR-Sensors ist proportional zur Bedeckung der GMR-Sensoroberfläche [121, 122]. Wichtige Faktoren, die das Verhalten des GMR-Sensors beeinflussen, sind die einwirkenden Streufelder der Nanopartikel und das Sensordesign. Darauf wird im Nachfolgenden eingegangen.

Im Hinblick auf die grundlegenden Eigenschaften eines GMR-Sensors, die für eine Detektion von magnetischen Nanopartikeln wichtig sind, sollte der GMR-Sensor im notwendigen Mess-/Feldbereich eine lineare Sensorantwort mit keiner oder möglichst kleiner Hysterese vorweisen. Eine wichtige Eigenschaft hierbei ist die *Sensitivität* S des Sensors im Messbereich, welche als Steigung im Messbereich in $\% \text{ kA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ definiert ist [120, 123]. Unter der Annahme einer magnetischen Suszeptibilität von wenigen Prozent, einem angelegten Feld von etwa 10 kA m^{-1} (siehe Gl. 4.3), einem Partikeldurchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$ und einem geringen Abstand der Partikel von der Sensoroberfläche sind nach Abschätzungen in Ref. [123] zur praktischen Detektion der magnetischen Partikel eine Sensitivität von mindestens $S > 1 \% \text{ kA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bzw. $0.08 \%/ \text{Oe}$ und ein *Signal-zu-Rausch Verhältnis* (signal-to-noise ratio; siehe Kap. 5.1.3) von $\text{SNR} > 2$ nötig. Wegen der Streuung der einzelnen GMR-Sensoren und der Temperaturabhängigkeit des GMR-Effekts wird als Sensor-signal die Differenz aus unbeladenem und beladenem Sensor beim Widerstandsmaximum verwendet. Dieser wird auch als *Peak-to-Peak Widerstandsdifferenz* ΔR_{PP} bezeichnet [122–124].

Für die Partikeldetektion sind zwei Methoden möglich: die DC- und AC-Methode. Bei ersterer wird ein statisches Magnetfeld in der (in-plane) oder aus der Sensorebene heraus (out-of-plane) angelegt. Letztere bietet den Vorteil,

dass aufgrund der Formanisotropie des Schichtsystems extrem hohe Magnetfelder für die Ummagnetisierung der Schicht notwendig sind und so das Sensorsignal selbst bei höheren Magnetfeldern kaum beeinflusst wird. Damit tragen hauptsächlich die in-plane Komponenten der Partikelstrefelder zum Sensorsignal bei [125, 126]. Hierbei reichen allerdings schon kleinste Verkippungen des externen out-of-plane Magnetfeldes, um eine magnetische Komponente in der Ebene zu erzeugen, welche das Sensorsignal verfälscht. Folglich bedarf es in diesem Fall einer besonderen Aufmerksamkeit und Sorgfalt bei der Konstruktion des Sensorgeräts. Das angelegte Magnetfeld kann eine oder mehrere der nachfolgenden Aufgaben erfüllen [122]:

- Stabilisierung der freien magnetischen Schicht eines Spin-Valve-Schichtsystems
- Einstellung des Arbeitsbereiches
- Magnetisierung der Nanopartikel

Im AC-Mode wird ein magnetisches Wechselfeld angelegt, welches ein periodisch variierendes Sensorsignal generiert, das über einen *Bandpassfilter* oder *Lock-In Verstärker* mit einem großen SNR herausgefiltert werden kann. Problematisch dabei sind die durch das magnetische Wechselfeld in den Zuleitungen des Sensors und im Sensor selbst induzierten elektromagnetischen Interferenzen, die es mit zu berücksichtigen gilt.

Da die Sensorantwort vom Streufeld der magnetischen Nanopartikel, insbesondere dem in-plane Anteil, über der Sensoroberfläche abhängt, wird dieses zur Anschaulichkeit im Nachfolgenden für einen einfachen Dipol betrachtet. Die Stärke der in-plane und out-of-plane Streufeldkomponenten im Abstand d können für die in-plane Magnetisierung nach [126]

$$\text{in-plane Streufeldkomponente: } B_x \left(\frac{x}{d} \right) = B_0 \cdot \Omega \left(\frac{x}{d} \right) \quad (5.8)$$

$$\text{out-of-plane Streufeldkomponente: } B_z \left(\frac{x}{d} \right) = B_0 \cdot \Gamma \left(\frac{x}{d} \right) \quad (5.9)$$

und für die out-of-plane Magnetisierung nach [126]

$$\text{in-plane Streufeldkomponente: } B_x\left(\frac{x}{d}\right) = B_0 \cdot \Gamma\left(\frac{x}{d}\right) \quad (5.10)$$

$$\text{out-of-plane Streufeldkomponente: } B_z\left(\frac{x}{d}\right) = B_0 \cdot \Delta\left(\frac{x}{d}\right) \quad (5.11)$$

$$\text{mit } B_0 = \frac{\mu_0 |\vec{m}|}{4\pi d^3}, \Omega\left(\frac{x}{d}\right) = \frac{2\left(\frac{x}{d}\right)^2 - 1}{\left[1 + \left(\frac{x}{d}\right)^{5/2}\right]},$$

$$\Delta\left(\frac{x}{d}\right) = \frac{2 - \left(\frac{x}{d}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{x}{d}\right)^{5/2}\right]} \text{ und } \Gamma\left(\frac{x}{d}\right) = \frac{3\left(\frac{x}{d}\right)}{\left[1 + \left(\frac{x}{d}\right)^{5/2}\right]}$$

berechnet werden. Die entsprechenden Streufeldkomponenten und -stärke in der Sensorebene sind in Abbildung 5.4 für in-plane und out-of-plane magnetisierte, eindomänige Nanopartikel dargestellt. Bei der in-plane Magnetisierung

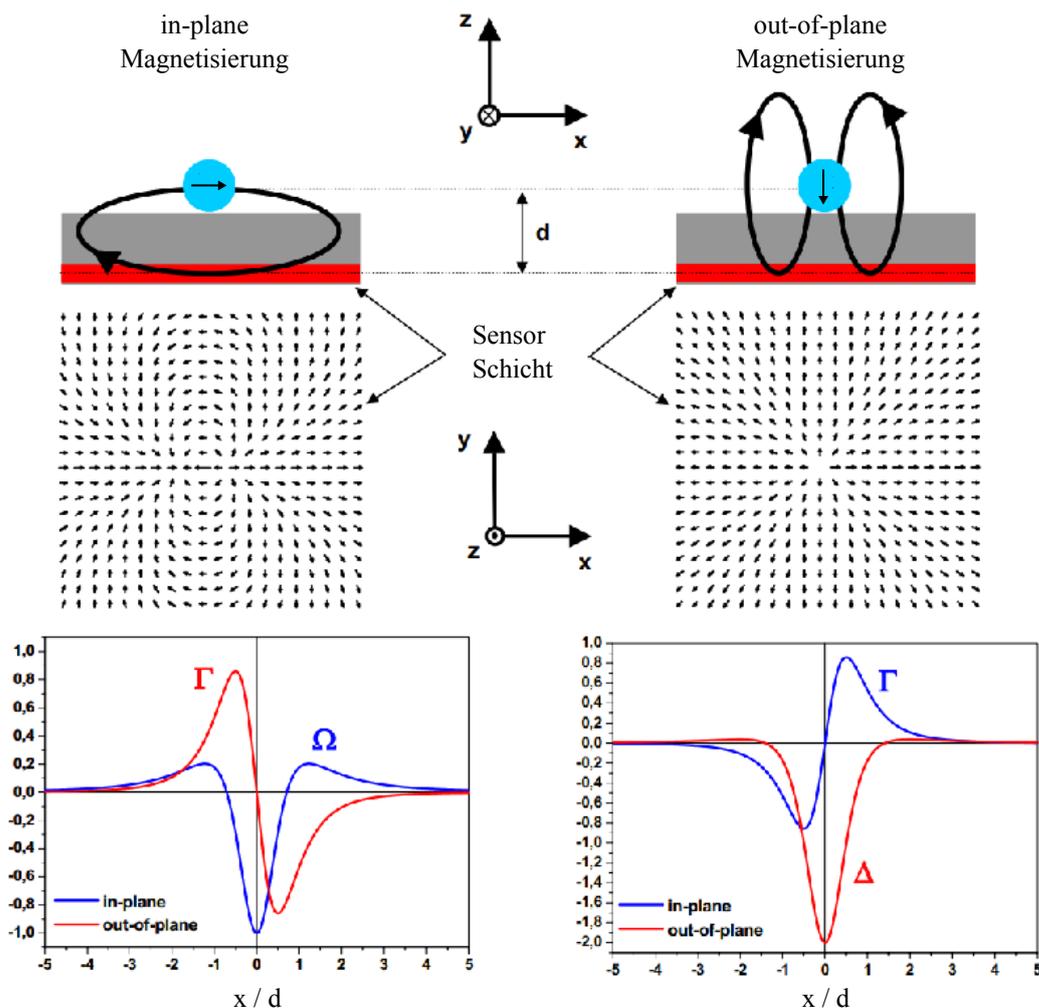


ABBILDUNG 5.4: Richtung und Stärke der Streufeldkomponenten in der Sensorebene (Bild aus Ref. [126] entnommen).

des Partikels weisen die Streufelder bei kleinen x -Werten eine eher homogene Streufeldkomponente antiparallel zur Magnetisierungsrichtung des Partikels mit dem höchsten Wert direkt unterhalb des Partikels auf. Erst bei größeren Abständen in x -Richtung zeigen die Feldkomponenten parallel zur Magnetisierungsrichtung. Im out-of-plane Fall liegen die in-plane Komponenten des Partikelstreufeldes radialsymmetrisch um das Partikel mit dem Maximalwert bei einem x -Abstand von $d/2$. Aufgrund dieser Streufeldverteilung der in-plane Anteile des Partikelstreufelds ist die Signaländerung des GMR-Sensors an den Rändern abhängig von der Position des Partikels relativ zum Rand [122].

Des Weiteren wird aus Gleichung 4.9 deutlich, dass die Streufeldstärke eines magnetischen Dipols proportional zu m/r^3 ist. Folglich ist mit einem entsprechend starken Abfall des Sensorsignals mit zunehmendem Abstand eines magnetischen Partikels von der Sensoroberfläche zu rechnen. Schon bei einem Partikelabstand vom Durchmesser des Partikels fällt die Streufeldstärke hiernach auf etwa $1/27$ ab. Bei sehr kleinen Abständen der Partikel von der Sensoroberfläche kann es aufgrund des Schichtstreufeldes, welches antiparallel zum angelegten Feld zeigt, zunächst zu einem Anstieg des Sensorsignals mit steigendem Partikelabstand von der Sensoroberfläche kommen, da sich durch das Streufeld der Schicht die Magnetisierung des Partikels reduziert. So nimmt die Partikelmagnetisierung erst mit steigendem Abstand zu, bis aufgrund der $1/r^3$ -Abhängigkeit der Streufeldstärke des Partikels das Sensorsignal entsprechend abfällt [122].

Für ein optimales Sensorsignal spielt das Design des GMR-Sensors eine wichtige Rolle, was in Ref. [122] für einen $4\ \mu\text{m}$ langen Spin-Valve GMR-Sensorstreifen demonstriert wird. Hier zeigt das Sensorsignal mit abnehmender Sensorbreite w folgende Abhängigkeit [122]:

$$\Delta R_{PP} = \frac{c}{w^a} \quad (5.12)$$

Dabei sind c und $2 < a < 3$ Fitparameter. Dieser Verlauf hängt mit dem immer größer werdenden Anteil des mittleren Partikelstreufeldes im Sensor bei einer kleiner werdenden Sensorbreite zusammen. Eine Erhöhung der Sensorlänge führt zudem zu einer leicht abfallenden Signalintensität und Steigerung des Rauschens (siehe Kap. 5.1.3) [122].

Somit muss die Sensorform sowohl der Partikelsorte, als auch der notwendigen Detektionsgrenze der Partikelkonzentration angepasst werden. Als genereller Richtwert sollte die Sensorstreifenbreite größer als die Partikelgröße gewählt werden, um Randeffekte zu minimieren, jedoch klein genug, um

eine möglichst hohe Signalintensität zu erzielen. Entsprechend sollte die Sensorbreite größer als der Partikeldurchmesser sein, gleichzeitig aber noch im Größenbereich des Partikels liegen. Die Gesamtfläche des Sensors und damit die Länge des Sensorstreifens ist so groß zu wählen, dass das notwendige Detektionslimit für eine Mindestpartikelkonzentration gegeben ist. Allgemein gilt: je kleiner die Sensorfläche, umso geeigneter ist der Sensor für die Detektion geringer Partikelmengen. Dies kann es für die Bestimmung einer Durchschnittskonzentration an magnetischen Partikeln in einem Medium, wie z. B. einem Schmierstoff, unter Umständen notwendig machen, über eine Vielzahl an Sensoren zu mitteln [125].

5.1.3 Rauschquellen bei elektrischen Messungen

Viele äußere Einflüsse können bei der Vermessung von Sensoren zu Störsignalen führen, welche als Rauschen wahrgenommen werden. Dieses überlagert das zu messende Signal und reduziert damit die Auflösung des Sensors. Folglich ist für die Signalmessung ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR wünschenswert:

$$\text{SNR} = \frac{\text{Nutzsinalleistung}}{\text{Rauschleistung}} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{Nutzsinalamplitude}}{\text{Rausch - Standardabweichung}} \quad (5.13)$$

Als mögliche Ursachen für das Rauschen bei den in dieser Arbeit getätigten Sensormessungen können das *Schrotrauschen*, das *thermische* bzw. *Johnson-Nyquist-Rauschen*, das *Barkhausenrauschen* und das $1/f$ -Rauschen angeführt werden.

Beim Schrotrauschen handelt es sich um ein statistisches Rauschen, welches vom Stromtransportprozess herrührt, da der Strom nicht kontinuierlich fließt, sondern eine Summe diskreter, zeitabhängiger Pulse von Elektronen durch den Leiter ist [122]. Für einen Gleichstrom I ist die spektrale *Rauschleistungsdichte* N_{Shot} gegeben durch [127]:

$$N_{\text{Shot}} = 2eIR \quad (5.14)$$

mit R als Widerstand.

Aus der thermisch induzierten brown'schen Bewegung der Ladungsträger resultiert das Johnson-Nyquist-Rauschen und ist wie das Schrotrauschen ebenfalls frequenzunabhängig mit einer spektralen Leistungsdichte N_{th} von [122]:

$$N_{\text{th}} = 4k_{\text{B}}T \quad (5.15)$$

Das Schrot- und thermische Rauschen bilden einen konstanten Untergrund im Rauschleistungsdichtespektrum, der auch als weißes Rauschen bezeichnet wird.

Das Barkhausenrauschen rührt vom plötzlichen Schalten magnetischer Domänen her, welches durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes induziert wird.

Bei kleiner werdenden Frequenzen ist ein Anstieg der spektralen Rauschleistungsdichte zu beobachten, der proportional zu $1/f$ ist, weshalb es auch als $1/f$ -Rauschen bezeichnet wird [128]. Die spektrale Rauschleistungsdichte N_f vom $1/f$ -Rauschen ist durch die *Hooge Relation* gegeben [122]:

$$N_f = \frac{\alpha}{Nf} (IR)^2 \quad (5.16)$$

Hierbei ist f die Frequenz, α die *Hoogekonstante* mit Werten im Bereich von etwa $6.7 \cdot 10^{-3}$ bis $2.8 \cdot 10^{-1}$ und N die Gesamtanzahl der Leitungselektronen im Sensor. Für letzteres wird häufig als Abschätzung die Anzahl der Atome im aktiven Bereich genommen. Das $1/f$ -Rauschen erreicht das weiß'sche Rauschlevel bei der Grenzfrequenz f_G von etwa 10 kHz [122].

Neben den oben genannten Rauschquellen können auch weitere externe Störquellen hinzukommen, wie z. B. durch die Stromversorgungsspannung, elektromagnetische Strahlung oder Temperaturschwankungen. Eine schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der spektralen Rauschleistungsdichte und weiteren möglichen Störquellen ist in Abbildung 5.5a gezeigt.

Unterhalb einer Modulationsfrequenz des Magnetfeldes von etwa 1 kHz dominiert im Allgemeinen das $1/f$ -Rauschen und es kann damit das SNR

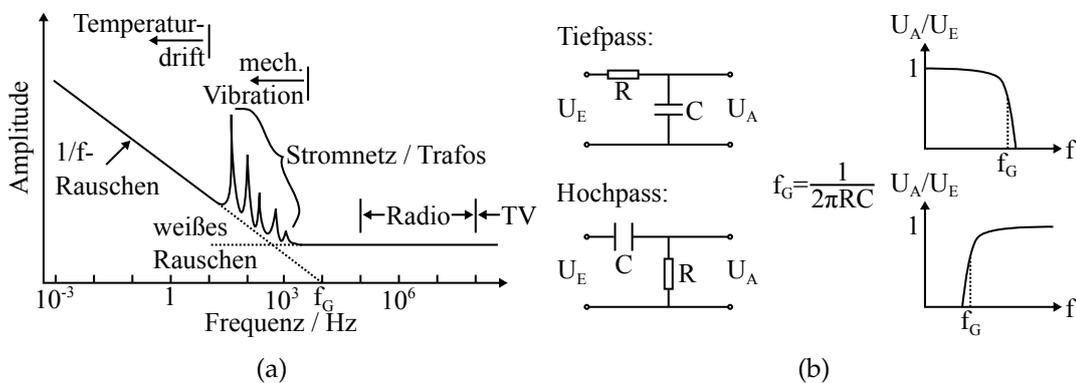


ABBILDUNG 5.5: (a) Schematische Darstellung der spektralen Rauschleistungsdichte in Abhängigkeit der Frequenz f (in Anlehnung an Ref. [129]). (b) Schaltbilder und Spannungsverlauf eines Hoch- und Tiefpasses mit Grenzfrequenz f_G .

abgeschätzt werden [122]:

$$\text{SNR} = \sqrt{\frac{Nf}{2\alpha\Delta f}} \cdot \frac{\Delta R_{PP}}{R} \quad (5.17)$$

Δf ist hier die *Frequenzbandbreite*. Mit Gl. 5.12, $N = lwtC$ und $R = \left(\frac{l}{w}\right) \cdot R_{sp}$, wobei l die Länge, w die Breite, t die aktive Sensordicke, C die Atomkonzentration und R_{sp} der Schichtwiderstand bei paralleler Ausrichtung der Schichtmagnetisierungen der Sensorschicht ist, folgt für Gl. 5.17 [122]:

$$\text{SNR} \approx \sqrt{\frac{tfC}{2\alpha\Delta f}} \cdot \frac{c}{R_{sp}} \cdot \frac{1}{l^{0.5}w^{a-1.5}} \quad (5.18)$$

Aus dieser Annäherung wird deutlich, dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis mit steigender Sensorgröße sinkt. Folglich sollte die Sensorgröße für ein großes Signal-zu-Rausch Verhältnis möglichst klein gehalten werden.

Um das Rauschen weiter zu minimieren, kann der Sensor durch eine metallische Abdeckung vor *elektromagnetischer Strahlung* geschützt werden. Über Tief-, Hoch- oder Bandpassfilter können störende Rauschsignale außerhalb des Frequenzbereichs der Messung herausgefiltert werden (siehe Abb. 5.5b). Ebenso ist die differentielle Messung über einen Operationsverstärker eine Möglichkeit. Für eine weitere Rauschminimierung sollte über mehrere Werte gemittelt werden [130].

5.1.4 Simulation des Sensors mit MicroMagus

Für den Vergleich mit experimentell ermittelten Sensordaten werden in dieser Arbeit von Prof. Dr. Andreas Hütten mit dem Programm *MicroMagus* durchgeführte und bereitgestellte Simulationen bzgl. der Sensorantwort in Abhängigkeit verschiedener Partikelkonfigurationen herangezogen. Nachfolgend wird kurz die Vorgehensweise des Programms erläutert.

Das Programm simuliert basierend auf der *Finiten-Differenz-Methode* und vorgegebenen Material- und Geometrieparametern sowie der Magnetisierungskonfiguration die magnetischen Gleichgewichtszustände über die Minimierung der magnetischen freien Energie E_{tot} [131]:

$$E_{tot} = E_{ext} + E_{an} + E_{exch} + E_{dem} + E_{exch}^i \quad (5.19)$$

Dabei ist E_{ext} die externe *Feldenergie* bzw. die *Zeemann-Energie*, E_{an} die magnetokristalline Anisotropie-Energie, E_{exch} die Austauschenergie, E_{dem} die

Streifeldenergie und E_{exch}^{il} die Zwischenschicht-Austauschkopplungsenergie mit den Beiträgen [131]:

$$E_{ext} = - \int_V \vec{H}_{ext}(\vec{r}) \vec{M}(\vec{r}) dV \quad (5.20)$$

$$E_{an} = - \int_V K(\vec{r}) \cdot [\vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 dV \quad (5.21)$$

$$E_{exch} = \int_V A(\vec{r}) \cdot [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV \quad (5.22)$$

$$E_{dem} = -\frac{1}{2} \int_V \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{H}_{dip}(\vec{r}) dV \quad (5.23)$$

$$E_{exch}^{il} = - \int_S J_{il}^{12}(\vec{r}) (\vec{m}_1(\vec{r}) \vec{m}_2(\vec{r})) dS \quad (5.24)$$

$\vec{A}(\vec{r})$ und $\vec{n}(\vec{r})$ sind die *Austauschkonstante* und (*Einheit-*)*Anisotropieachse*. Alle magnetischen Schichten werden als dünn angenommen, sodass die Magnetisierungsvariationen senkrecht zur Schicht vernachlässigt werden können. Für eine Abfolge von extern angelegten Magnetfeldern wird stets der Gleichgewichtszustand des vorherigen Feldes als Startkonfiguration für die Energieminimierung zugrunde gelegt. Für weitergehende Details wird auf Ref. [131] und [132] verwiesen.

Der GMR-Verlauf wird mit Hilfe der simulierten Magnetisierungskurven nach

$$\frac{\Delta R}{R_P} = A_{GMR} \cdot \left(1 - \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \right) \quad (5.25)$$

berechnet. Die bereitgestellten Simulationen sind dem Anhang beigelegt.

5.2 Charakterisierung des Messsystems

In diesem Abschnitt werden der Sensor, das verwendete Messgerät und deren Eigenschaften vorgestellt. Für den Sensor wird ein Py/Cu-Schichtsystem im zweiten antiferromagnetischen RKKY-Kopplungsmaximum in Anlehnung an die Arbeit von J. Schotter [126] verwendet. Das Messgerät und dessen Komponenten sind in Zusammenarbeit mit Fabian Schmid-Michels zusammengestellt und entworfen worden. Die Teile für das Gehäuse und die Halterungen sind mit einem 3D-Drucker hergestellt worden.

5.2.1 Aufbau des Messsystems

Das Messgerät

Das Messgerät ist in Abbildung 5.6a gezeigt und besteht aus einem Ein-/Ausgabe- und Messmodul. Das Ein-/Ausgabemodul besteht aus einem 7" Touchscreen mit einem *Raspberry Pi 2 Model B* als Recheneinheit zum Messen und Auswerten der Daten. Für den mobilen Einsatz ist das Gerät mit einem wiederaufladbaren 3000 mA h großen Lithium-Ionen-Akku und einem *Adafruit PowerBoost 1000C* für die Energieverwaltung ausgestattet.

Der Schaltplan des Messmoduls ist in Abbildung 5.6b dargestellt. Dieses besitzt eine 9 V Batterie als Spannungsversorgung mit der Konstantstromquelle LM334. Diese ist in Temperaturbereichen von 0 °C bis 70 °C einsetzbar und es können Ströme I_{Set} von etwa 10^{-3} mA bis 10 mA eingestellt werden. Dabei wird I_{Set} über die beiden Widerstände R_1 und $R_2 = 10R_1$ vorgegeben [133]:

$$I_{Set} \approx \frac{0,111V}{R_1} \quad (5.26)$$

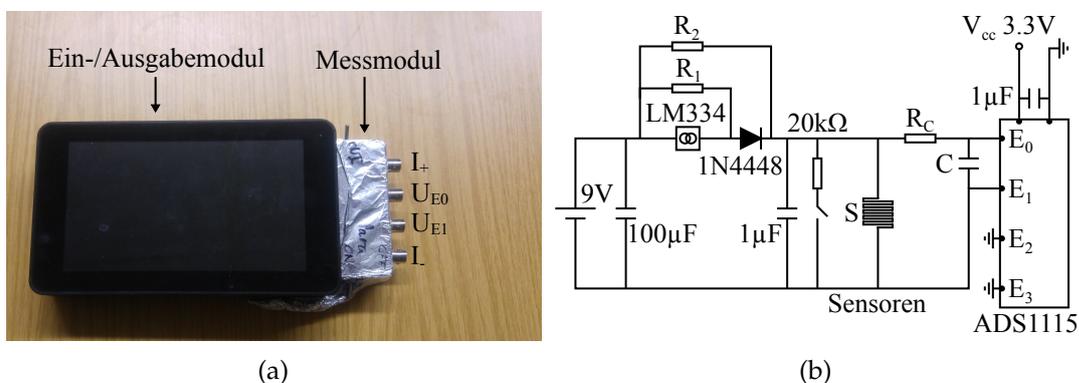


ABBILDUNG 5.6: (a) Messgerät mit Ein-/Ausgabe- und Messmodul mit der BNC-Belegung für die Einzelsensormessung. (b) Schaltplan des Messmoduls für die Einzelsensormessung.

Für etwa $1\ \mu\text{A}$ werden $R_1 = 111\ \text{k}\Omega$ und $R_2 = 1.11\ \text{M}\Omega$ gewählt. Die Diode *1N4448* dient zur Temperaturstabilisierung des Stroms [133] und die beiden Kondensatoren nach der Batterie und Konstantstromquelle als Stützkondensatoren. Ein $20\ \text{k}\Omega$ Widerstand ist mit einem Schalter parallel zum Sensor gelegt, damit beim Wechsel der Sensoren eine Überspannung vermieden wird. Zur Messung des Sensorsignals wird der Vier-Kanal 16-Bit *Analog-Digital-Wandler* (ADC) *Adafruit ADS1115* mit integriertem Differenzenverstärker verwendet. Dieser wird vom Raspberry Pi 2 mit einer Versorgungsspannung von $V_{cc} = 3.3\ \text{V}$ betrieben, wobei auch hier ein Stützkondensator vorgeschaltet ist. Der ADS1115 kann im Temperaturbereich von $-40\ ^\circ\text{C}$ bis $125\ ^\circ\text{C}$ betrieben werden und weist im Messbereich von $\pm 256\ \text{mV}$ eine Auflösung von etwa $7.8\ \mu\text{V}$ auf [134]. Vor den jeweiligen ADC-Eingängen wird zur Rauschreduktion ein Tiefpass mit dem Widerstand $R_C = 1\ \text{k}\Omega$ und der Kapazität $C = 100\ \text{nF}$ vorgeschaltet. Für eine weitere Reduzierung der Rauschintensität wird das Messmodul zur Abschirmung der Messelektronik vor elektromagnetischer Strahlung mit zwei Lagen Aluminiumfolie umwickelt.

Der Sensor

Als Sensor zur Detektion der magnetischen Nanopartikel im Schmierstoff wird ein ähnliches GMR-Schichtsystem wie bei der Arbeit von J. Schotter [126] verwendet. Das genutzte Schichtsystem ist in Abbildung 5.7a dargestellt. Da hier die antiferromagnetische Kopplung über die ZAK generiert wird, ist eine vorherige Optimierung der Kupferschichtdicke d_{Cu} in Bezug auf das zweite antiferromagnetische RKKY-Kopplungsmaximum unvermeidlich. Dieses Schichtsystem wird verwendet, da es kaum eine Hysterese, eine hohe Sensitivität von etwa $0.135\ \%/Oe$ und eine lineare Widerstandsänderung und damit Sensorantwort in einem relativ breiten Messbereich aufweist [112, 126].

Das GMR-Schichtsystem wird in dieser Arbeit über das Sputterdepositionsverfahren in der Sputteranlage L560 hergestellt. Zur Bestimmung des GMR-Effekts wird die Vier-Punkt-Messmethode mit einem Injektionsstrom von $1\ \text{mA}$

Material	Sputterrate [nm s^{-1}]
Permalloy (Py)	0.255 ± 0.01
Kupfer (Cu)	0.545 ± 0.015
Ruthenium (Ru)	0.263 ± 0.007

TABELLE 5.1: Mittels XRR bestimmte Sputterraten.

verwendet. In Abbildung 5.7b ist die GMR-Effekthöhe in Abhängigkeit von der Kupferschichtdicke d_{Cu} aufgetragen und zeigt bei etwa $(2 \pm 0.055)\ \text{nm}$ das zweite antiferromagnetische Kopplungsmaximum, was vergleichbar zu den Werten von $1.8\ \text{nm}$ bis $2\ \text{nm}$ aus der Literatur ist [112, 117]. Der typische Verlauf

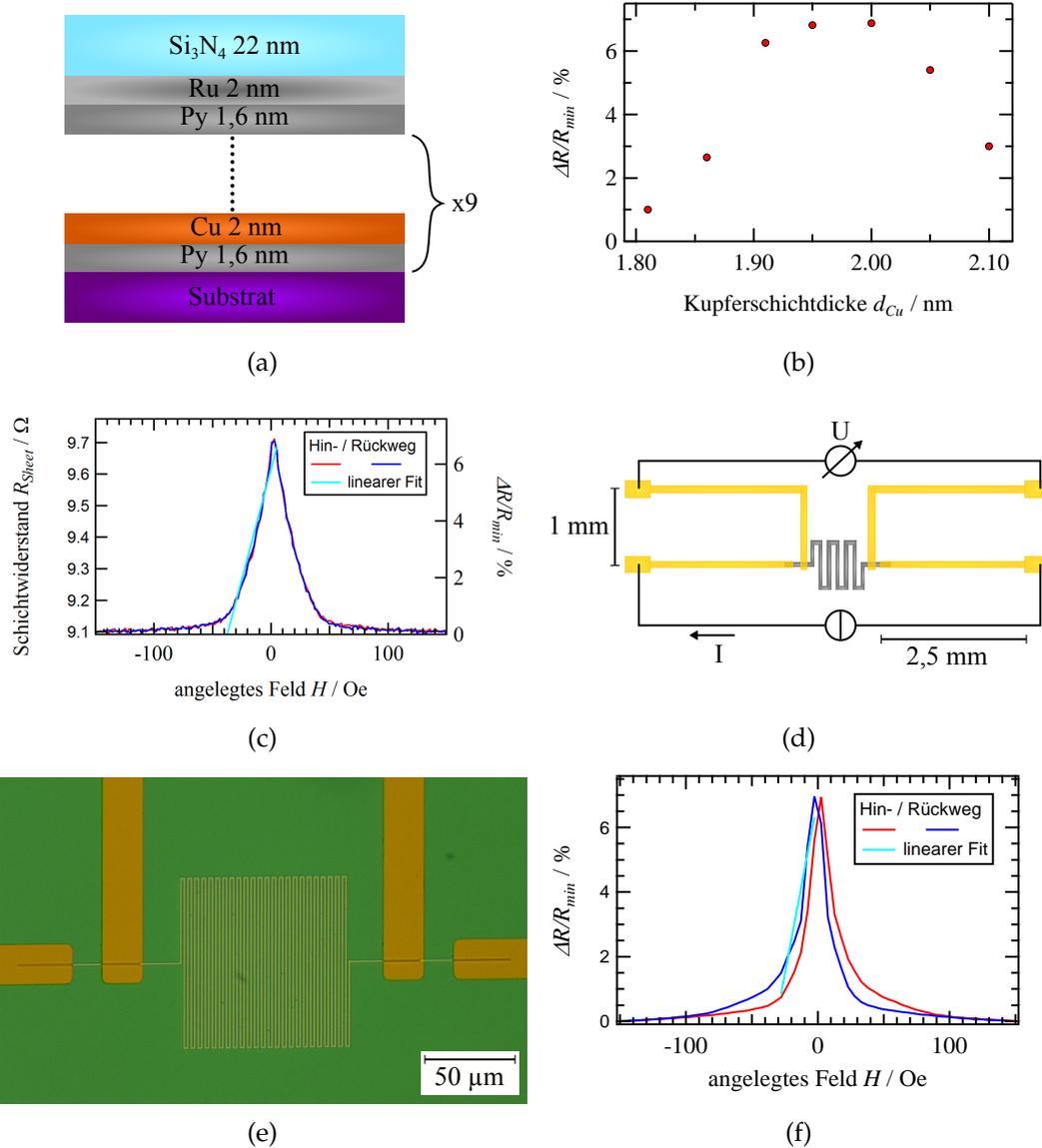


ABBILDUNG 5.7: (a) Schematische Darstellung des verwendeten Schichtsystems mit der Stapelfolge: Substrat/(Py 1.6 nm/Cu 2 nm)₉/Py 1.6 nm/Ru 2 nm. (b) GMR-Effekthöhe in Abhängigkeit der Kupferschichtdicke d_{Cu} mit einem Maximum bei ca. (2 ± 0.055) nm. (c) Schichtwiderstands- und GMR-Effektänderung des unstrukturierten Schichtsystems in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes H . Die Steigung aus dem linearen Fit an der Rückwegflanke zeigt eine Sensitivität von etwa (0.156 ± 0.006) %/Oe. (d) Schematischer Aufbau des Einfachsenors. (e) Mittels E-Beam-Lithographie strukturierter GMR-Sensor. (f) GMR-Verlauf des strukturierten Sensors mit linearem Fit auf der Flanke der Rückwegmessung. Die Steigung liegt bei ca. (0.215 ± 0.035) %/Oe.

des Schichtwiderstands und GMR-Effekts in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes H ist in Abbildung 5.7c zu sehen. Zur Bestimmung der Sensitivität des GMR-Schichtsystems ist ein linearer Fit an der Rückwegflanke angelegt, aus dessen Steigung sich eine Sensitivität von etwa $(0.156 \pm 0.006) \%/Oe$ ermitteln lässt.

Für den Sensor wird eine $(100 \times 100) \mu\text{m}$ große Meanderstruktur mit einer Leiterbahnbreite von $1 \mu\text{m}$ und etwa 2.5 mm langen, $20 \mu\text{m}$ bzw. $100 \mu\text{m}$ breiten und 90 nm dicken Zuleitungen aus Gold gewählt. Bei Letzterem werden zwischen dem Substrat und Gold sowie Gold und Siliziumnitrid jeweils 5 nm Tantal als Haftvermittler verwendet. Die Meanderstruktur wird mittels E-Beam-Lithografie und die Leiterbahnen mit UV-Lithographie hergestellt. Der schematische Aufbau und eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Einzelsensors sind in Abbildung 5.7d und 5.7e dargestellt. Beim GMR-Verlauf des strukturierten Sensors in Abbildung 5.7f fällt zunächst eine leichte Hysterese von ca. 2.5 Oe auf, welche vergleichbar hoch zu denen der strukturierten GMR-Sensoren aus Ref. [126] ausfällt. Diese kann von der Strukturierung sowie von Unregelmäßigkeiten der Strukturkontur, an denen magnetische Domänen stabil bleiben, herrühren. Zusätzlich zeigen die Flanken eine höhere Steigung von etwa $(0.215 \pm 0.035) \%/Oe$, dessen Ursprung von einer durch die Meanderstruktur hervorgerufenen Formanisotropie herrühren kann. Der Widerstand der strukturierten Sensoren beträgt etwa $(25.26 \pm 1.94) \text{ k}\Omega$.

5.2.2 Durchführung der Testmessungen

Bevor es zum Test der Sensoren kommt, werden die grundlegenden Eigenschaften des Sensors ermittelt. Dazu zählen sowohl die Stabilität der Konstantstromquelle als auch das Signalrauschen des ADC Differenzsignals. Da zunächst ein Einzelsensor- und später für die mit magnetischen Nanopartikeln beladenen Schmierstoffmessungen ein Zweifachsensordesign Verwendung findet, wird hier das Signalrauschen beider Messverfahren untersucht.

Zum Prüfen der Konstantstromquelle wird die Schaltung in Abbildung 5.6b ohne verbundenem ADC und Sensor verwendet. Stattdessen sind ein Keithley 2000 zur Strommessung und eine variable Widerstandsbox in Reihe dazugeschaltet. Zuerst wird der Konstantstrom in Abhängigkeit des Lastwiderstands gemessen. Danach folgt eine 20-minütige Messung des Stroms, bei der mit einem Lastwiderstand von $30 \text{ k}\Omega$ alle 2 s über ein Keithley 2000 gemessen wird.

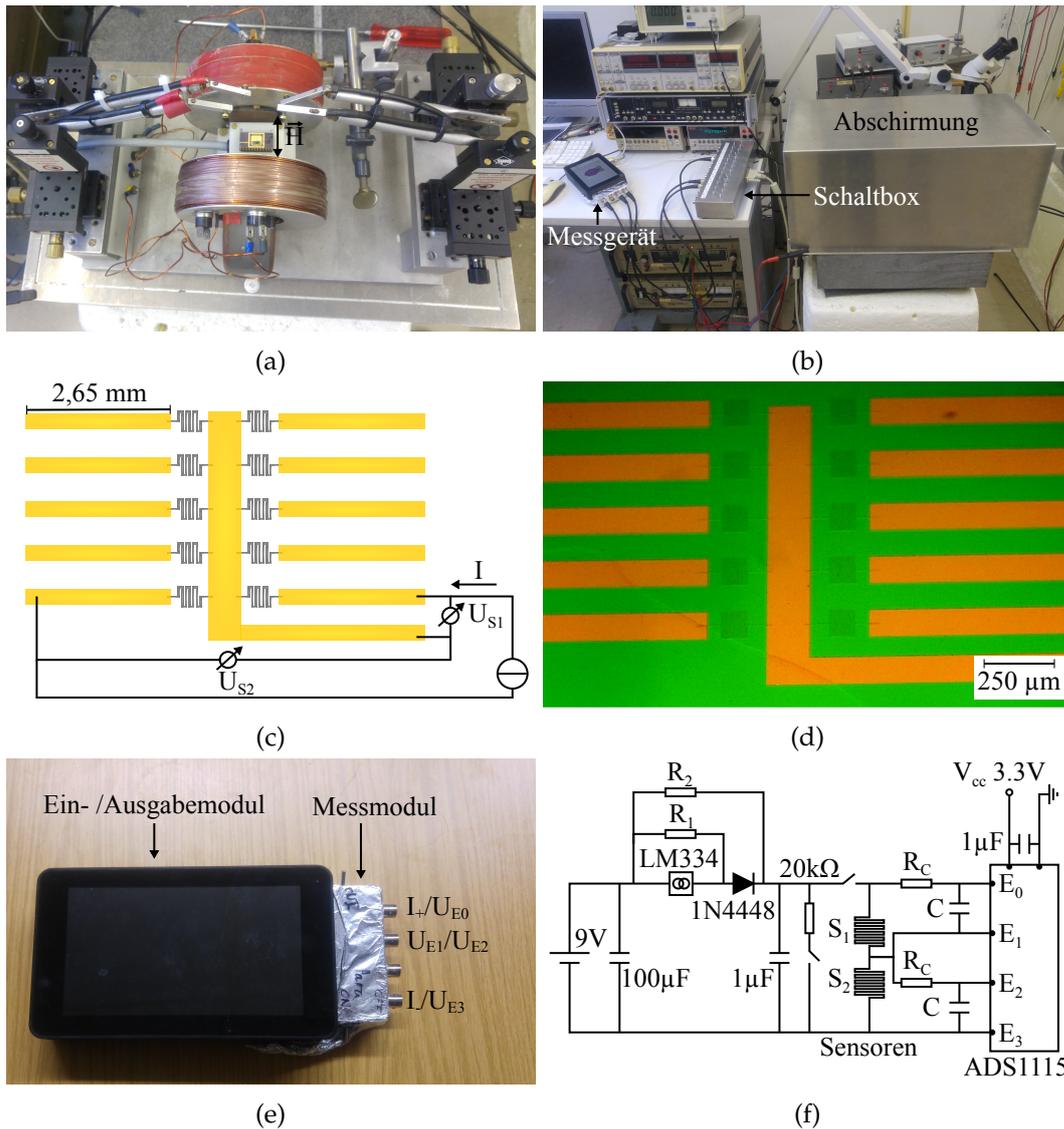


ABBILDUNG 5.8: (a) Platzierung des Sensors auf dem Chipcarrier im Vier-Punkt-Messaufbau. (b) Vier-Punkt-Messaufbau für die Sensorvermessung. (c) Schematische Darstellung des Zweifachsensordesigns. (d) Lichtmikroskopische Aufnahme des Zweifachsensors. (e) BNC-Steckerbelegung des Messmoduls. (f) Schaltung für die Zweifachsensormessung.

Für die Einfachsensormessung werden die BNC-Steckerbelegung und die Schaltung in Abbildung 5.6a und 5.6b auf Seite 117 verwendet. Die Sensorkontaktierung für die Einfachsensormessung ist in Abbildung 5.7d auf Seite 119 schematisch abgebildet. Der Sensor wird mit Leitsilber an einen Chipcarrier geklebt und die Leiterbahnen durch Aluminium-Bonddrähte mit den Pins verbunden. Die Probe wird, wie in Abbildung 5.8a dargestellt, im Messaufbau platziert und zum Schutz vor elektromagnetischer Strahlung mit einer Aluminiumhaube (vgl. Abb. 5.8b) abgedeckt. Zusätzlich ist eine Schaltbox für ein einfaches Ein- und Ausschalten der Kanäle zwischengeschaltet (siehe

Abb. 5.8b). Für die Messung wird ebenfalls in einem Zeitraum von 20 min alle 2 s über fünf Spannungswerte gemittelt gemessen.

Der schematische Aufbau und die lichtmikroskopischen Aufnahmen des Zweifachensors sind in Abbildung 5.8c und 5.8d sowie die BNC-Steckerbelegung und der Schaltplan in Abbildung 5.8e und 5.8f zu finden. Der Sensor wird entsprechend zum Einfachsensor auf einem Chipcarrier angebracht und mit Bonddrähten verbunden. Es folgt eine Messung der Spannung der beiden Sensoren.

5.2.3 Ergebnisse zu den Testmessungen

Die Abhängigkeit des Stroms vom Lastwiderstand ist in Abbildung 5.9a dargestellt und lässt erst ab einem Lastwiderstand von etwa $600 \text{ k}\Omega$ einen deutlichen Abfall des Stroms erkennen. Die Langzeitmessung des Stroms mit einem $30 \text{ k}\Omega$ Lastwiderstand in Abbildung 5.9b zeigt einen durchschnittlichen Einstellstrom von $(1.035 \pm 0.002) \mu\text{A}$, was in Anbetracht einer maximalen Auflösung des Keithley 2000 von $0.01 \mu\text{A}$ [135] als konstant gesehen wird.

Die Messung der Sensorsignalspannung für die Einfachsensorgeometrie über einen Zeitraum von 20 min (siehe Abb. 5.10a) zeigt eine kleine Schwankung von etwa $\Delta U_S = 1 \mu\text{V}$. Die Spannungssprünge sind deutlich kleiner als die theoretische Auflösung des ADC von $7.8 \mu\text{V}$, was von der Mittelung über fünf Messwerte herrührt.

Bei der Sensorsignalmessung für die Zweifachsensorgeometrie (siehe Abb. 5.10b) ist ein deutlich größeres Rauschen von $\Delta U_{S1} = 8.7 \mu\text{V}$ bzw. $\Delta U_{S2} = 10.6 \mu\text{V}$ vorhanden. Das größere Signalrauschen ist insbesondere auf die deutlich sichtbaren Störsignale mit einer Höhe von etwa $(63.3 \pm 6.8) \mu\text{V}$ zurückzuführen. Dieses könnte vom Schalten zwischen den Eingängen durch den

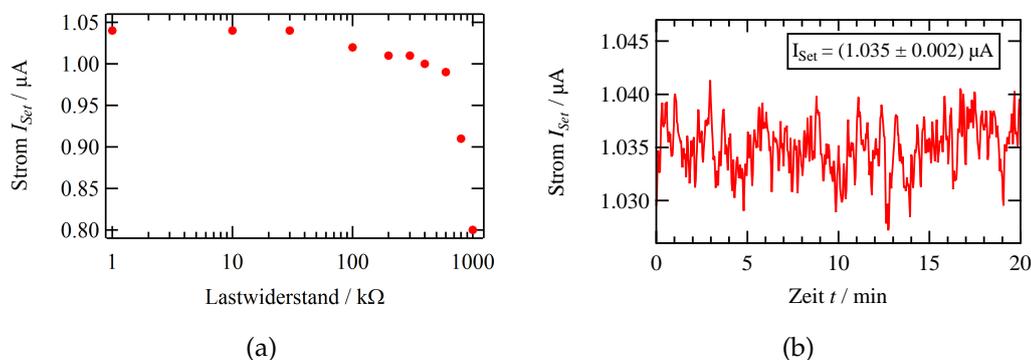


ABBILDUNG 5.9: (a) Änderung des Stromes I_{Set} mit dem Lastwiderstand. (b) Stromstabilität über einen Zeitraum von 20 min.

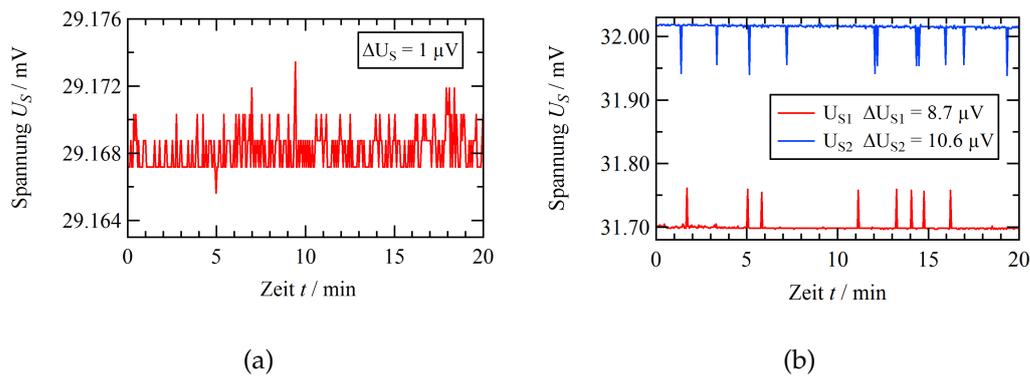


ABBILDUNG 5.10: Sensorspannungssignal der (a) Einfachsensor- und der (b) Zweifachsensorgeometrie über einen Zeitraum von 20 min.

Multiplexer auf dem Mikrochip des ADC herrühren [136,137]. Auch besteht die Möglichkeit, dass im Mikrochip auftretende Störungen über die Erdung der beiden unbenutzten Eingänge leichter abgeführt werden können.

5.3 Detektion magnetischer Nanopartikel

Nach der Ermittlung der Eigenschaften des Messgeräts und der Sensoren werden nun die Sensoren zur Detektion der magnetischen FerriPar Partikel verwendet. Zunächst werden die Funktionalität der Sensoren in der Einfach- und Zweifachsensormessanordnung und die Randbedingungen, in denen die Funktion des Sensors gewährleistet ist, untersucht. Anschließend wird die Zweifachsensormessgeometrie zur Detektion der magnetischen Nanopartikel und damit auch der Partikelkonzentration im Schmierstoff verwendet. Zur genaueren Analyse der Messdaten werden die von Prof. Dr. A. Hütten bereitgestellten mikromagnetischen Simulationen herangezogen. Basierend auf den Ergebnissen werden Aussichten und mögliche Verbesserungen für ein zukünftiges mobiles Handgerät zur Detektion magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen dargelegt.

5.3.1 Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche

Versuchsdurchführung zur Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche

Zunächst wird der Einfachsensor getestet, indem eine Partikellösung auf einen Sensor getropft und anschließend die anliegende Sensorspannung bei

einem konstanten Strom von (1.035 ± 0.002) A in Abhängigkeit des angelegten Feldes gemessen wird. Als Testpartikel kommen die FerriPar Partikel zum Einsatz, welche in dem Lösungsmittel ODCB zu einer Partikellösung mit einer Konzentration von 5.2 mg ml^{-1} verarbeitet werden. Vor dem Auftropfen der Partikellösung auf den unbeladenen Sensor wird zur späteren Referenz die Sensorspannung zweimal hintereinander Feld abhängig gemessen. Für die Messung wird zunächst 1 s lang ein Sättigungsfeld H_S von -3000 Oe angelegt und anschließend das Magnetfeld von -150 Oe bis 150 Oe in 5 Oe Schritten hin und zurück durchgefahen. Dabei wird die Sensorreferenzspannung $U_{Ref.}$ gemessen. Anschließend werden, nach dem Durchmischen der Lösung für 30 s auf einem Vortex, $0.1 \text{ } \mu\text{l}$ auf den Sensor getropft und gewartet, bis der Tropfen getrocknet ist. Danach folgt die Messung der Sensorspannung U_S entsprechend zur Referenzmessung. Dieser Schritt wird mehrfach wiederholt, um so eine stetig wachsende Bedeckung des Sensors zu generieren. Um den möglichen Einfluss des Sättigungsfeldes auf die Sensorantwort der Rückwegkurve zu beobachten, wird der beladene Sensor wiederholt vermessen, wobei dieser zunächst nach dem Hinweg von -150 Oe bis 150 Oe für 1 s einem Feld H_S von 3000 Oe ausgesetzt und anschließend erst der Rückweg von 150 Oe bis -150 Oe gemessen wird.

Die Messungen beim Zweifachsensor werden in der Zweifachmessgeometrie vergleichbar zum Einfachsensor durchgeführt, wobei hier für die Referenzmessungen die Sensorreihen nicht direkt hintereinander, sondern alle Sensorreihen zweimal in einer festen Reihenfolge gemessen werden. Nach dem Aufbringen

der Partikel auf die Sensoroberfläche (hier $0.2 \text{ } \mu\text{l}$ der FerriPar Lösung, statt $0.1 \text{ } \mu\text{l}$) wird in entsprechender Reihenfolge die Sensorspannung U_{S1} bzw. U_{S2} gemessen, bevor ein weiterer Tropfen auf die Sensoroberfläche aufgebracht wird. Um den Einfluss des Partikelabstands von der Sensoroberfläche zu ermitteln, wird jeweils auf einen der beiden Sensoren ein etwa 450 nm dicker Negativresist AR-N 7520.18 aufgebracht (siehe Abb. 5.11). Zudem wird H_S von $\pm 3000 \text{ Oe}$ bis $\pm 200 \text{ Oe}$ variiert und die Sensorspannung ermittelt.

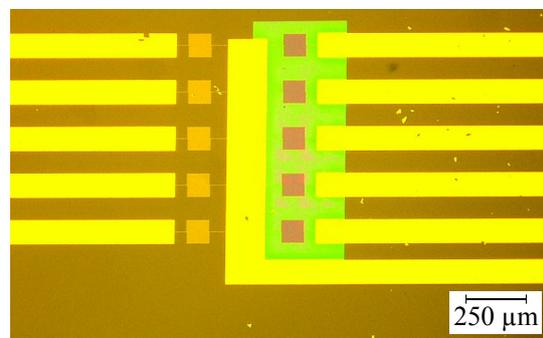


ABBILDUNG 5.11: Zweifachsensor mit einem etwa 450 nm dicken Negativresist als Schutzschicht.

Aus Platzgründen wird auf die Verwendung einer Hall-Sonde im abgeschlossenen Messaufbau verzichtet. Zur Eichung des Magnetfeldes in Abhängigkeit des Steuersignals wird an der Position des Chip-Carriers eine Hall-Sonde für die Magnetfeldmessung positioniert. Auf diese Weise kann das Magnetfeld aus den eingestellten Steuerspannungen errechnet werden.

Ergebnisse zur Detektion magnetischer Nanopartikel auf der Sensoroberfläche

Zunächst wird der GMR-Verlauf des Einfachensors ohne und mit aufgetropften FerriPar Nanopartikeln bei einem Sättigungsfeld von 3000 Oe betrachtet. Ein Beispielverlauf hierfür ist in Abbildung 5.12a dargestellt. Die Maxima der Hin- und Rückwegkurven liegen nicht ganz symmetrisch um Null, sondern sind um etwa -5 Oe versetzt, was auf Ungenauigkeiten bei der Eichung des Feldes zurückzuführen ist[†]. Der Einfachsensor zeigt für den Hinweg mit aufgebrauchten Partikeln einen früheren Spannungs- und damit Widerstandsanstieg und eine Reduzierung der GMR-Amplitude im Vergleich zum unbeladenen Referenzfall. Dies ist insbesondere bei der Auftragung der *Differenzspannung* $U_{Ref.} - U_S$ gegen das angelegte Feld H in Abbildung 5.12b zu erkennen. Hier zeigt die Hinwegkurve zwei Extrema: ein Minimum bei etwa -33 Oe und ein Maximum beim Widerstandsmaximum der GMR-Kurve bei etwa 2.5 Oe[‡]. Zudem steigt das Differenzsignal mit zunehmendem Auftropfen der FerriPar Lösung und damit auch mit der Partikelmenge auf dem Sensor.

Nach dem Maximum der Hinwegkurve ist kaum noch ein Unterschied zwischen Referenz und beladenem Sensor vorzufinden und auch die Rückwegkurve weist im Gegensatz zum Hinweg lediglich beim Spannungsmaximum eine Reduzierung der GMR-Amplitude auf, welche zudem geringer als beim Hinweg ausfällt. Dieser Unterschied zwischen Hin- und Rückweg kann seinen Ursprung in der Magnetisierung der Nanopartikel haben. Da das Koerzitivfeld der FerriPar Partikel bei etwa 90 Oe liegt und so vom angelegten Gegenfeld von 150 Oe demagnetisiert wird sowie nur eine kleine Magnetisierung in der Gegenrichtung erfährt, fällt die Spannungsänderung aufgrund der geringen Partikelstreufeldstärke nur gering aus. Dies wird bei der Messung mit einem angelegten Sättigungsfeld von 3000 Oe bzw. -3000 Oe für den Hin- bzw. Rückweg in Abbildung 5.12c und 5.12d deutlich. Hier zeigen beide denselben Kurvenverlauf. Die Vermutung liegt nahe, dass der frühere Anstieg des Widerstandes und die Reduzierung der GMR-Amplitude von der

[†]Dieser Offset wurde vor den Messungen in Kapitel 5.3.2 im Programmcode korrigiert.

[‡]mit Berücksichtigung des Offsets

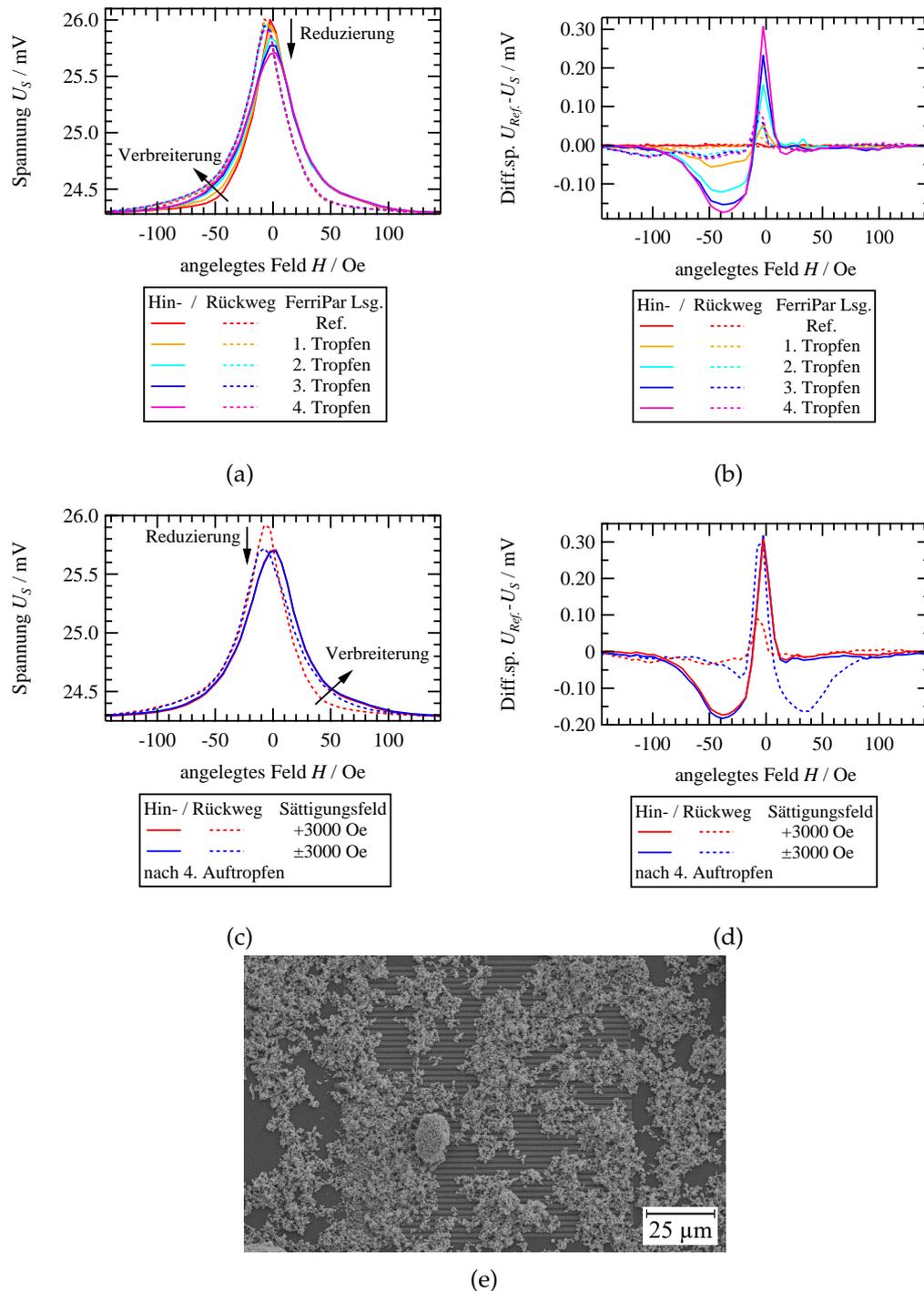


ABBILDUNG 5.12: (a) GMR-Verlauf des Einfachsenors für die Referenz und nach jedem Auftropfen der FerriPar Lösung und (b) die gebildete Differenz davon mit einem H_S von 3000 Oe. (c) GMR-Verlauf und (d) Differenzspannung des Einfachsenors nach dem vierten Auftropfen der FerriPar Lösung mit einem H_S von 3000 Oe und ± 3000 Oe. (e) REM Aufnahme des Sensors nach dem vierten Auftropfen der FerriPar Lösung.

Magnetisierung der magnetischen Nanopartikel und deren Streufeld herrührt. Die Belegung des Sensors mit den Partikeln nach dem vierten Auftropfen ist in Abbildung 5.12e gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Partikel große Agglomerate bilden und sich teilweise wegen der Streufeldgradienten an den Wendepunkten der Meander anlagern.

Die GMR-Verläufe des Zweifachsenors für den mit und ohne E-Beam-Resist bedeckten Sensor sind in Abbildung 5.13a und 5.13b sowie deren Differenzspannungsverläufe in Abbildung 5.13c und 5.13d dargestellt. Der unbedeckte Sensor weist eine Verbreiterung des GMR-Kurvenverlaufs und eine Reduzierung der GMR-Amplitude mit zunehmender Tropfenzahl auf. Vergleichbar zum Einfachsensor zeigen sich im Differenzspannungssignal Minima mit einem relativ breiten Plateau und schmalen Maxima. Bei der Betrachtung des mit E-Beam-Resist bedeckten Sensors ist ebenfalls eine stetige Verbreiterung der GMR-Kurve und eine Reduzierung der GMR-Effekthöhe mit jedem Auftropfen zu verzeichnen, jedoch geringer als beim unbedeckten Sensor, wie dies beim Vergleich der beiden Differenzspannungsverläufe und deren Minima und Maxima in Abbildung 5.13e zu erkennen ist. Dabei wäre bei einer Resistdicke von etwa 450 nm und einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa (260 ± 68) nm kaum mehr eine Änderung im Signal zu vermuten. So kann die Änderung im Sensorsignal aufgrund der Größenstreuung der Partikel durch größere Partikel hervorgerufen werden (vgl. Abb. 4.8d auf S. 87), durch Partikelagglomerate wie sie in Abbildung 5.12e zu sehen sind und/oder durch eine Beschädigung des Lacks infolge des Lösungsmittels ODCB. Ein Test des E-Beam-Resists auf einem einfachen Siliziumwafer mit 0.2 μ l ODCB in Abbildung 5.13f bestätigt letztere Annahme. Der Lack wird dunkler, bildet Risse und wird teilweise abgetragen. Dementsprechend ist nicht auszuschließen, dass die Schichtdicke dünner ist als erwartet und Partikel über Risse oder ähnliches zur Sensoroberfläche gelangen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Sensoren im Differenzspannungssignal ist das nur schwach ausgeprägte Plateau der Minima und das noch vorhandene Differenzspannungssignal nach den Maxima bei dem mit E-Beam-Resist bedeckten Sensor im Vergleich zum unbedeckten. Der Grund hierfür kann nicht eindeutig geklärt werden. Eine Ursache könnte der Abstand der Partikel von der Sensoroberfläche sein, wodurch die Streufelder der magnetischen Schichten und/oder Randeffekte des Sensors bei Partikeln mit geringen Abständen zur Sensoroberfläche eine größere Rolle spielen und sich entsprechend im Sensorsignal niederschlagen. Zudem begrenzt sich der Einfluss magnetischer Partikel mit größeren Abständen zur Sensoroberfläche teilweise

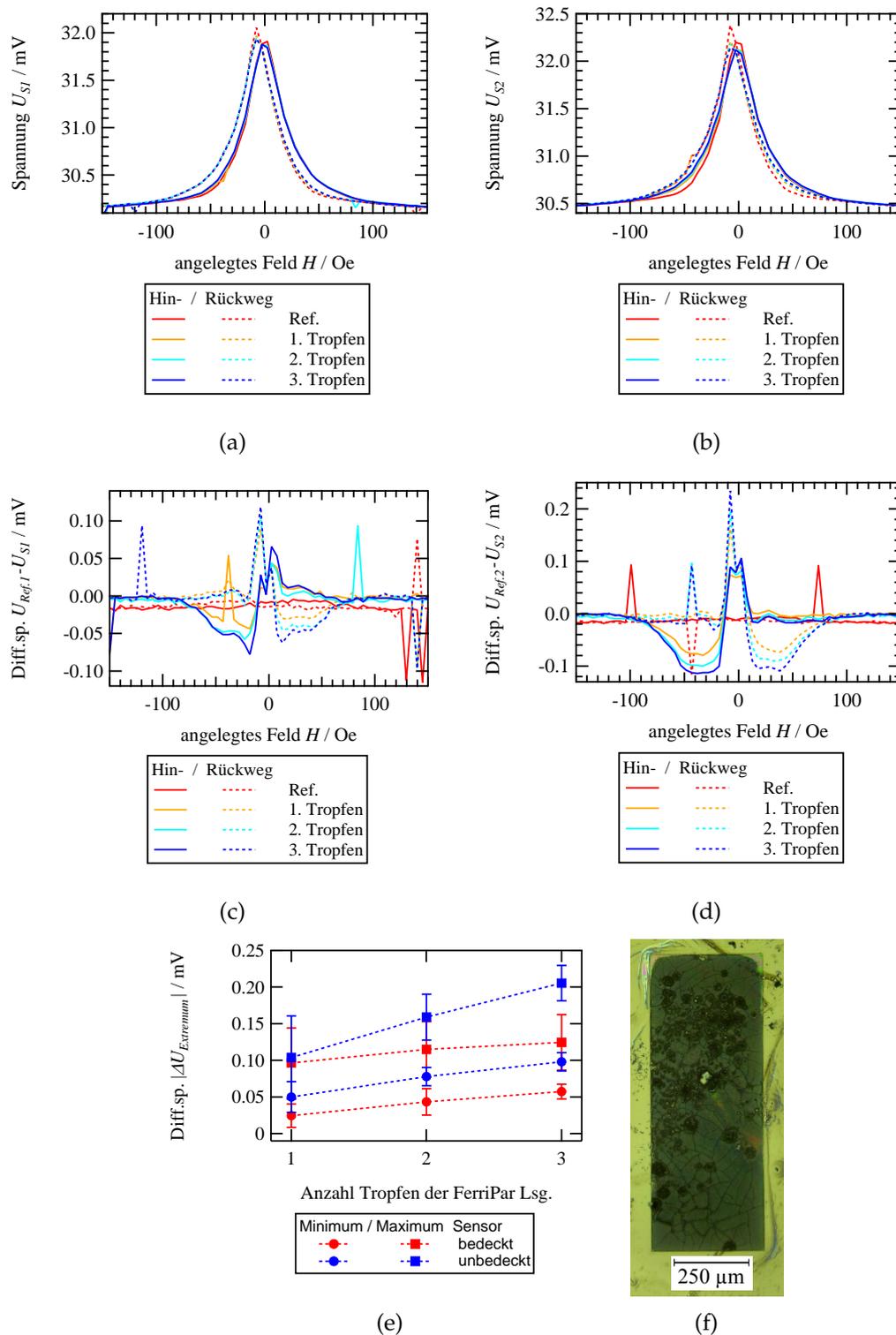


ABBILDUNG 5.13: GMR-Verlauf des Zweifachsensors mit und ohne aufgetropfte FerriPar Partikel für den (a) mit E-Beam-Resist bedeckten und (b) unbedeckten Sensor bei einem H_S von ± 3000 Oe. Auftragung der Differenzspannung vom (c) bedeckten und (d) unbedeckten Sensor. Zur Übersicht sind die Fehler bei (a) und (b) mit $\pm 10.6 \mu\text{V}$ und bei (c) und (d) mit $\pm 15 \mu\text{V}$ nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung nicht aufgetragen. (e) Betrag der Differenzspannung $\Delta U_{Extremum}$ der Rückwegminima und -maxima für den Sensor mit und ohne E-Beam-Resist nach der Tropfenzahl. (f) Der negative E-Beam-Resist nachdem $0.2 \mu\text{l}$ ODCB aufgetropft wurden.

nur auf die obersten magnetischen Schichten des Sensors, vergleichbar zu den Simulationen mit den Partikeln im Abstand von 25 nm von der Sensoroberfläche in Abbildung 5.15d, was eine weitere mögliche Ursache für die Beobachtung wäre.

Die Ergebnisse für die Messungen mit variierender Sättigungsmagnetisierung sind in Abbildung 5.14a und 5.14b dargestellt und zeigen mit zunehmendem Sättigungsfeld H_S eine stetige Verbreiterung des GMR-Kurvenverlaufs sowie ein Absinken der GMR-Amplitude bis eine Sättigung erreicht ist. Dies ist deutlich bei der Auftragung des Betrags der Differenzspannungsminima und -maxima gegen H_S in Abbildung 5.14c zu erkennen. Hier tritt eine Sättigung bei etwa 1250 Oe auf, was in etwa dem Sättigungsfeld der FerriPar

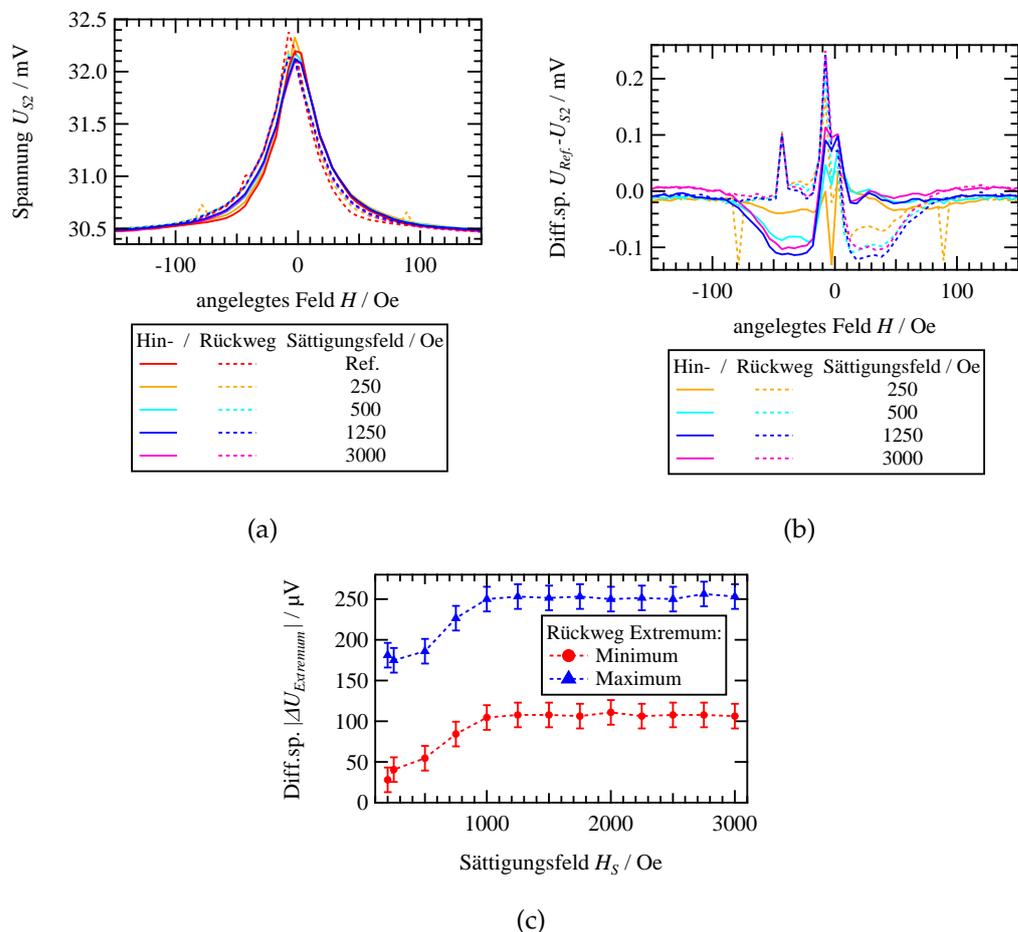


ABBILDUNG 5.14: (a) GMR-Verlauf des Zweifachsensors mit und ohne aufgetropfte FerriPar Partikel für den unbedeckten Sensor bei einem unterschiedlichen H_S . (b) Auftragung der entsprechenden Differenzspannung. Zur Übersicht sind die Fehler bei (a) mit $\pm 10.6 \mu\text{V}$ und bei (b) mit $\pm 15 \mu\text{V}$ nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung nicht aufgetragen. (c) Auftragung des Betrags der Differenzspannung $\Delta U_{Extremum}$ der Rückwegminima und -maxima gegen H_S .

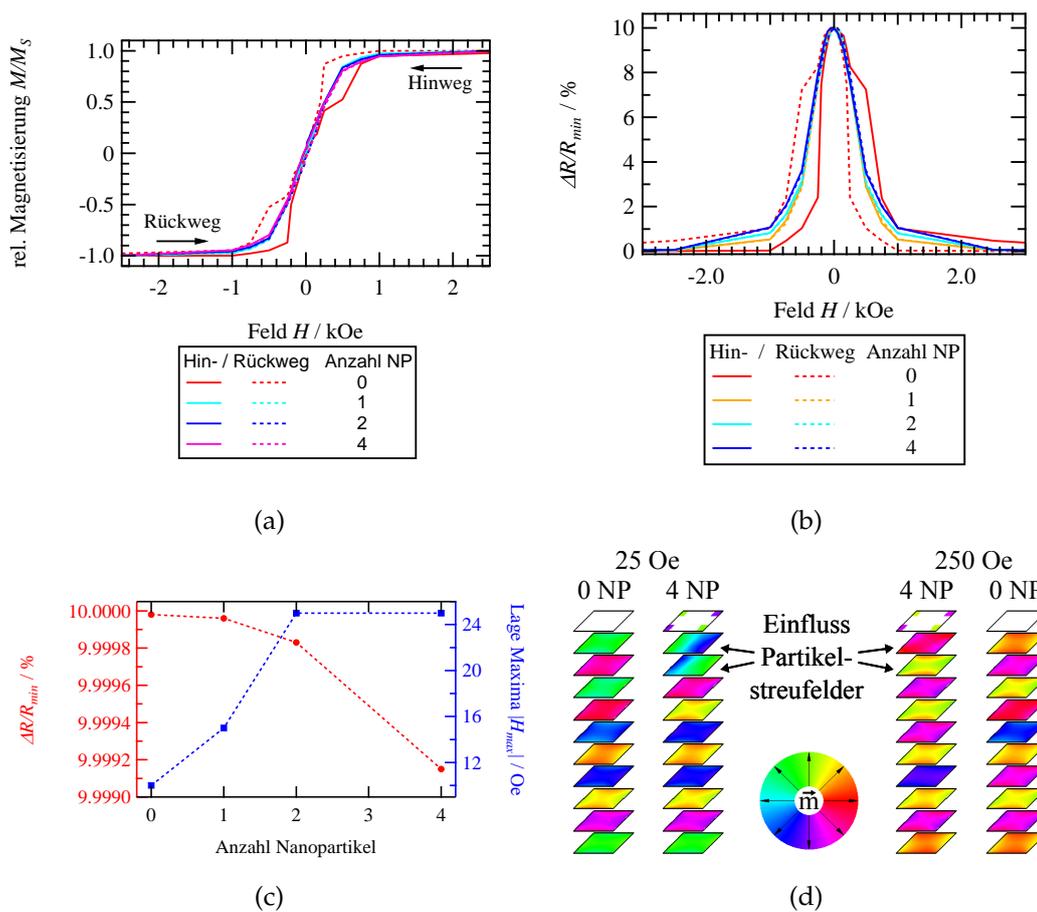


ABBILDUNG 5.15: (a) Mikromagnetisch simulierte Magnetisierungskurve eines Py/Cu GMR-Schichtsystems mit RKKY-Kopplung und keinem, einem, zwei und vier Nanopartikel (NP) mit der Größe von $(40 \times 72 \times 20) \text{ nm}^3$ in einem Abstand von 25 nm über dem Schichtsystem. (b) Aus mikromagnetischen Simulationen kalkulierter GMR-Verlauf. (c) Verlauf der GMR-Amplitude und Maxima-Position in Abhängigkeit der Nanopartikelzahl über dem GMR-Schichtsystem. (d) Vergleich der mikromagnetischen Simulationen bei 25 Oe und 250 Oe für das Schichtsystem beim Rückweg mit keinem und vier Nanopartikeln.

Partikel (vgl. Abb. 4.9b auf S. 88) entspricht. Ferner ist in Abbildung 5.13e und 5.14c ein deutlicher Unterschied im Betrag der Amplitude des Differenzspannungssignales zwischen Minima und Maxima erkennbar.

Zum qualitativen Verständnis der experimentellen Beobachtungen können mikromagnetische Simulationen für keine, ein, zwei und vier Nanopartikel über einem GMR-Schichtsystem aus $(\text{Py } 1.6 \text{ nm}/\text{Cu } 1.9 \text{ nm})_9/\text{Py } 1.6 \text{ nm}$ mit RKKY-Kopplung und die daraus kalkulierten GMR-Kurven in Abbildung 5.15a und 5.15b herangezogen werden[§]. Diese zeigen mit zunehmender Partikelzahl ebenfalls eine Verbreiterung der GMR-Kurve, welche sich jedoch erst

[§]nähere Angaben zu den Simulationen sind im Anhang zu finden.

nach dem Widerstandsmaximum stärker ausprägt. Des Weiteren kommt es zu einer Reduktion der GMR-Amplitude und Verschiebung der Maxima hin zu größeren Feldern (vgl. Abb. 5.15c). Während ersteres in den Experimenten zu beobachten ist, kann letzteres nicht gezeigt werden. Möglicherweise tritt dies in einem so geringen Maße auf, dass die gewählte Schrittweite für die Auflösung nicht ausreichend ist. Darüber hinaus können die Abweichungen von den experimentellen Beobachtungen zum einen am stark reduzierten und vereinfachten System, zum anderen an möglichen Randeffekten bei den Simulationen liegen. Hinzu kommt, dass die Partikel im Experiment nicht vereinzelt, sondern in Agglomeraten vorliegen (vgl. Abb. 5.12e), dessen Kopplung und Streufeld stark von der Partikelanordnung und deren Abständen zueinander abhängt [138].

Wird die mikromagnetische Konfiguration der GMR-Schichten für keine und vier Nanopartikel bei 25 Oe und 250 Oe vom Rückweg in Abbildung 5.15d zum Vergleich herangezogen, kommt es durch die Streufelder der Nanopartikel bei 250 Oe für die einzelnen magnetischen Schichten zu einer Störung der parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente, was zu einer Erhöhung des Widerstandes führt. Dahingegen wird die antiparallele Ausrichtung der Schichten bei 25 Oe zueinander durch die Streufelder der Nanopartikel gemindert und damit eine geringere GMR-Amplitude erzielt.

Insgesamt zeigt sich, dass sowohl die Sensoren mit zunehmender Tropfenzahl eine stetige Verbreiterung des GMR-Kurvenverlaufs sowie eine Reduzierung der GMR-Amplitude aufweisen. Die Differenzspannung $U_{Ref.} - U_S$ weist sowohl für den Hin- als auch Rückweg ein Minimum und Maximum auf. Dabei wird für eine maximale Signaländerung eine Aufmagnetisierung der Nanopartikel mit einem äußeren Magnetfeld von mindestens ± 1250 Oe benötigt. Die Minima besitzen ein ausgeprägtes Plateau, dessen Ausprägung mitunter vom Partikelabstand abhängt.

5.3.2 Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff

Versuchsdurchführung für die Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff

Zur Detektion werden das Zweifachsensordesign und die mit FerriPar Nanopartikeln beladenen Schmierstoffproben aus Kapitel 4.4 verwendet. Wie schon in Kapitel 5.3.1 beschrieben, werden die Sensoren erst ohne und anschließend mit dem Schmierstoff, der mit einem Spatel aufgebracht wird, für

die verschiedenen Nanopartikelkonzentrationen vermessen. Statt ± 3000 Oe wird diesmal ein Sättigungsfeld von ± 1250 Oe angelegt.

Um den Einfluss des angelegten Magnetfeldes auf die Nanopartikel im Schmierstoff zu untersuchen, werden für die 30 % Schmierstoffprobe, wie in Kapitel 4.4, REM Bilder von dessen Querschnitt nach dem Durchlauf des Magnetfeldes für eine Messung erstellt. Darüber hinaus wird die Sensormessung für die 10 % Schmierstoffprobe mehrfach hintereinander wiederholt.

Ergebnisse zur Detektion magnetischer Nanopartikel im Schmierstoff

Zunächst wird der Einfluss des Magnetfeldes auf die Partikel im Schmierstoff untersucht. Hierzu wird der Schmierstoffquerschnitt der 30 % Probe, welche dem Magnetfeld einer Messung ausgesetzt wurde, in Abbildung 5.16a betrachtet. Diese zeigt für die magnetischen FerriPar Partikel keine signifikante Ausbildung von Ketten entlang der angelegten Magnetfeldrichtung, was dafür spricht, dass die Verteilung der Partikel im Schmierstoff durch das angelegte Magnetfeld nicht wesentlich beeinflusst wird. Darauf deuten auch die Differenzspannungsverläufe der Wiederholungsmessungen in Abbildung 5.16b für die 10 % Schmierstoffprobe hin, die kaum eine Abweichung voneinander aufweisen.

Auffallend hierbei ist, dass der Differenzspannungsverlauf beim Minimum – ähnlich wie beim bedeckten Sensor in Abbildung 5.13c auf Seite 128 – kein Plateau aufweist. Der Verlauf des Maximums ist vergleichbar zu dem des Minimums und zeigt – gegenteilig zum unbedeckten Sensor in Abbildung 5.13d auf Seite 128 – keinen direkten Abfall auf Null. Die Beispielverläufe für die Differenzspannungen für die unterschiedlichen Partikelkonzentrationen im Schmierstoff in Abbildung 5.16c sind zudem durch zwei typische Differenzspannungskurven gekennzeichnet: Zum einen Verläufe mit einem breiten Minimumplateau und einem schmalen Maximum, welches jedoch nicht vergleichbar schnell auf Null abfällt wie bei den Sensoren mit den direkt auf die Sensoroberfläche aufgebrachten Partikeln. Zum anderen zeigen sich Verläufe mit einem breiten, spitz zulaufenden Minimum und Maximum. Daraus resultierend wird bei der Auftragung des Betrags der Lage der Differenzspannungsmaxima und -minima $|H_{Extr}|$ gegen die Partikelkonzentration in Abbildung 5.16e eine deutliche Variation der Minimaposition im Vergleich zur Position der Maxima ersichtlich. Des Weiteren fällt auf, dass sich das Maximum des Differenzspannungssignals der Hin- und Rückwegkurve nicht mehr genau auf dem GMR-Maximum von etwa 2.5 Oe befindet, sondern es sich zu höhere Felder von ± 5 Oe bis ± 7.5 Oe verschoben hat.

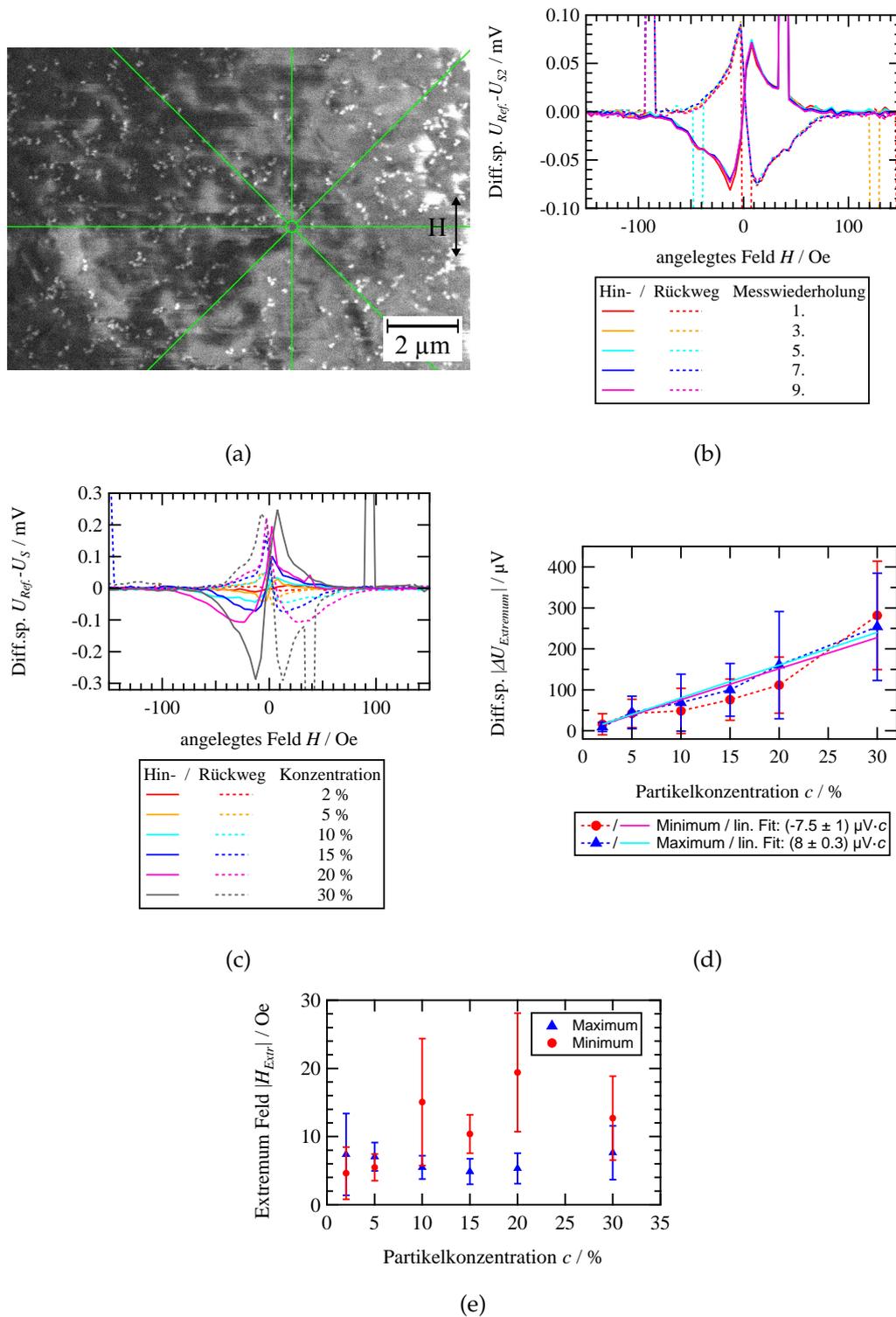


ABBILDUNG 5.16: (a) REM Querschnittsaufnahme der 30% Schmierstoffprobe nach dem Anlegen des Feldes einer Messung. (b) Auftragung der Differenzspannung des wiederholt gemessenen Sensors bedeckt mit der 10% Schmierstoffprobe und (c) beispielhaft für verschiedene Schmierstoffproben. (Zur Übersicht sind die Fehler in (b) und (c) mit $\pm 15\ \mu\text{V}$ nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung nicht aufgetragen.) (d) Betrag der Differenzspannung für die Maxima und Minima in Abhängigkeit der Partikelkonzentration im Schmierstoff. (e) Auftragung des Betrags der Extremposition $|H_{\text{Extr}}|$ gegen die Partikelkonzentration des Schmierstoffs.

Über die Ursachen für diese Abweichungen kann nur gemutmaßt werden. So scheint der Partikelabstand zum Sensor – wie schon in Kapitel 5.3.1 angedeutet – eine wichtige Rolle bei der Ausprägung des Minimums zu spielen. Des Weiteren weisen die Sensoren mit den aufgetropften Partikeln im Vergleich zu den Partikeln im Schmierstoff (vgl. Abb. 5.16a) große Partikelagglomerate auf (vgl. Abb. 5.12e auf S. 126 und 4.19f auf S. 98). Wie schon Teich et al. mit Simulationen in Ref. [138] gezeigt haben, hängt die Kopplung der Partikel von deren Abstand und Ordnung zueinander ab. Folglich sind die Streufelder, die auf den Sensor einwirken, verschieden. Außerdem können die Partikel- und Agglomeratverteilung sowie Einflüsse der Schichtstreufelder auf die Partikelmagnetisierung und etwaige Randeffekte der Partikel auf die Sensorschicht nicht ausgeschlossen werden.

Der Betrag der Differenzspannungsminima und -maxima ist in Abbildung 5.16d gegen die Partikelkonzentration c aufgetragen und zeigt für beide einen stetigen Anstieg des Differenzspannungssignals mit zunehmender Partikelkonzentration. Während für die Maxima ein linearer Anstieg mit $\Delta U_{Max.} = (8 \pm 0.3) \mu V \cdot c$ vorzufinden ist[¶], fällt dieser im Falle der Minima nicht so deutlich aus. Der lineare Fit beträgt hier $\Delta U_{Min.} = (-7.5 \pm 1) \mu V \cdot c$. Die minimale Detektionsgrenze liegt lediglich bei einer FerriPar Partikelkonzentration von etwa 5 %, da die Datenpunkte eine relativ große Streuung aufweisen. Ergänzend fällt auf, dass der Unterschied zwischen dem Betrag der Differenzspannung der Minima und Maxima deutlich geringer ausfällt als bei den Sensoren mit den aufgetropften Partikeln. Neben den oben genannten Gründen für die beobachteten Unterschieden, kann für die breite Verteilung der konzentrationsabhängigen Messpunkte noch die Streuung der Sensorwiderstände von etwa 7.7 % (siehe Kap. 5.2.1) hinzugezogen werden. Darüber hinaus kann das Aufbringen des Schmierstoffs durch Aufdrücken auf den Sensor mit einem Spatel nicht reproduzierbar gleich vonstatten gehen.

Zusammenfassend zeigen die Sensoren bei der Zugabe des Schmierstoffs zwei typische Differenzspannungsverläufe: Entweder einen mit breiten Minima-Plateaus und schmalen Maxima oder einen mit breiten, jedoch spitz zulaufenden Minima und Maxima. Über die Ursachen hierfür können nur Vermutungen angestellt werden, zu denen unter anderem der Partikelabstand, die Partikelverteilung und -agglomeration sowie mögliche Randeffekte des Sensors gehören. Das Differenzspannungssignal der Minima und Maxima steigt etwa linear mit der Partikelkonzentration im Schmierstoff an, wobei die

[¶]Für den linearen Fit $y(x) = a \cdot x + b$ wird $b = 0$ gesetzt, da ohne magnetisches Material im Schmierstoff keine Änderung des Sensorverlauf zu erwarten ist.

Minima größere Abweichungen vom linearen Verlauf aufweisen.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen mit dem vorgestellten Handgerät und dem GMR-Sensor basierend auf einem sich wiederholenden Py/Cu Multilagenschichtsystem beim zweiten, antiferromagnetischen RKKY-Kopplungsmaximum mit einer $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Meanderstruktur zeigen, dass es damit prinzipiell möglich ist, die Konzentration an 260 nm großen, magnetischen Magnetitnanopartikeln in Schmierstoffen festzustellen. Dabei ist vor jeder Messung eine Aufmagnetisierung der Nanopartikel mit dem Sättigungsmagnetfeld (hier von mindestens $\pm 1250 \text{ Oe}$) ratsam. Befindet sich magnetisches Material über dem Sensor, kann eine Verbreiterung der GMR-Kurve und eine Reduzierung der GMR-Amplitude verglichen zum unbeladenen Sensor beobachtet werden, sodass das Differenzspannungssignal des Sensors ohne und mit magnetischem Material auf dem Hin- und Rückweg der Messkurve jeweils ein negatives Minimum und positives Maximum aufweist.

Allerdings treten Änderungen im Differenzspannungsverlauf mit zwei typischen Ausprägungen auf: spitz zulaufende Minima und Maxima mit ähnlicher Breite und Minima mit einem breiten Plateau und einem schmalen Maxima. Die Ursache dieser unterschiedlichen Verläufe kann nicht eindeutig geklärt werden. Mögliche Einflussfaktoren sind die Partikelverteilung und Agglomeration, der Partikelabstand und damit einhergehend die Eindringtiefe der Partikelstreufelder

in die Sensorschichten sowie der Einfluss des Schichtstreufelds auf die Partikel und mögliche Randeffekte des Sensors. Das Differenzspannungssignal der Extrema steigt etwa linear mit der Partikelkonzentration, wobei für die Minima größere Abweichungen von diesem Verlauf vorzufinden sind, welche mit der Variation der Minimaverläufe zusammenhängen. Die minimal detektierbare Konzentration an magnetischen Nanopartikeln liegt bei etwa 5%. Um den genannten Einflüssen und Unklarheiten auf den Grund zu gehen, sind weitergehende Versuche notwendig, bei denen Agglomeratgrößen kontrolliert und geändert werden können, verschiedene Sensorflächengrößen und -leiterbahnbreiten getestet sowie Partikelabstände variiert werden. Zusätzlich wäre eine Vorrichtung, wie beispielsweise einem Rakel (siehe Abb. 5.17), für

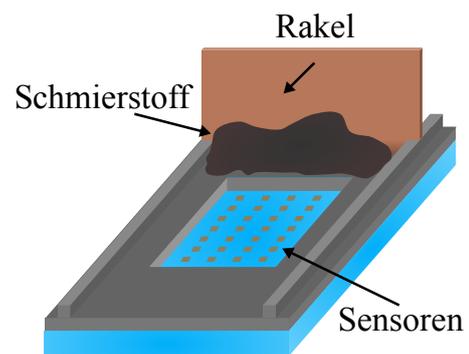


ABBILDUNG 5.17: Schematische Darstellung für ein Rakel zum Auftragen des Schmierstoffs auf den Sensor.

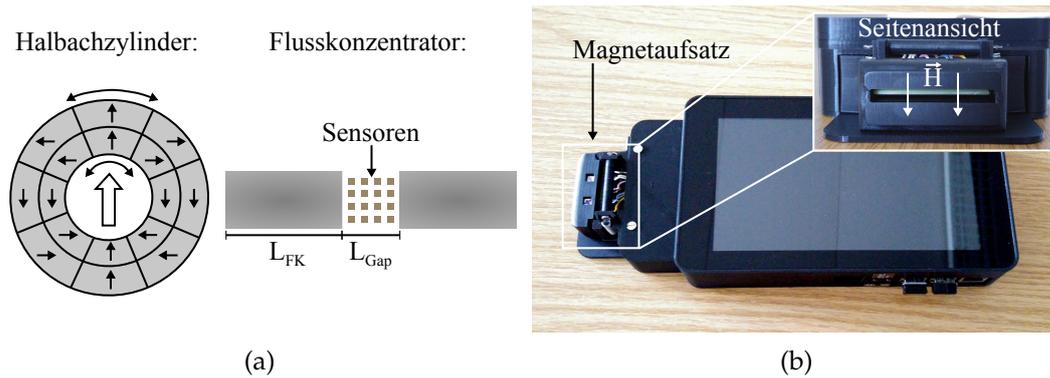


ABBILDUNG 5.18: (a) Schematische Darstellung zweier ineinander liegender, drehbarer Halbachzylinder und einem Flusskonzentrator. (b) Beispiel für ein Handgerät mit einem abnehmbaren Magnetfeldaufsatz, dessen Feld senkrecht zur Sensorebene liegt.

das reproduzierbare Aufbringen des Schmierstoffs auf die Sensoroberfläche sinnvoll.

Für eine kommerzielle Nutzung des GMR-Sensors in Verbindung mit einem tragbaren Handgerät zur Vor-Ort-Untersuchung ist zunächst eine geeignete Vorrichtung für die Erzeugung der benötigten Magnetfeldstärke zur Magnetisierung der Nanopartikel und des Sensors notwendig. Hierzu könnten zwei ineinander gesteckte, drehbare *Halbachzylinder* (vgl. Abb. 5.18a) genutzt werden, womit nicht nur hohe Felder erzielt, sondern auch die Stärke und Richtung, abhängig von der Stellung der Zylinder zueinander, variiert werden können [139]. Hierdurch ist es möglich den Differenzspannungsverlauf zu detektieren und damit nicht nur die genaue Differenzspannungshöhe der Minima und Maxima festzustellen, sondern auch, abhängig von den Ergebnissen der weiterführenden Untersuchungen, eventuelle Aussagen über die Partikelverteilung zu treffen. Um das benötigte Magnetfeld so gering wie möglich zu halten, können magnetische Flusskonzentratoren, wie sie in Abbildung 5.18a dargestellt sind, verwendet werden [140]. Diese bestehen aus zwei magnetischen Streifen aus Permalloy der Länge L_{FK} im Abstand L_{Gap} und erhöhen das magnetische Feld zwischen den beiden Streifen H_{Gap} nach [140]:

$$H_{Gap} = 0,6 \frac{L_{FK}}{L_{Gap}} H \quad (5.27)$$

Ferner sollte über mehrere Sensoren gemittelt werden, um ein genaueres Konzentrationsergebnis zu erhalten. Statt dieselben Sensoren mit und ohne Schmierstoff zu vermessen, wäre eine Verwendung von Referenzsensoren denkbar, welche durch eine entsprechend dicke Schutzschicht vor den Streufeldern der Partikel geschützt sind.

In wie weit Optimierungen am Messsystem (Magnetfeld, Sensorschichtsystem, Sensorfläche, -leiterbahnbreite und -anzahl) vorgenommen werden müssen, ist von den verwendeten Nanopartikeln (Material, Größe) und der zu detektierenden Konzentration abhängig, um den erforderlichen Anforderungen zu genügen. So kann es für superparamagnetische Nanopartikel beispielsweise notwendig sein, dass zur Erzeugung des benötigten magnetischen Moments der Partikel, Magnetfelder außerhalb des Sensitivitätsbereiches des Sensors angelegt werden müssen. Hierdurch könnten zusätzliche Magnetfelder senkrecht zur Sensorebene notwendig sein. Eine mögliche Realisierung hierfür ist in Abbildung 5.18b gezeigt. Zudem werden dünnere Isolatorschichten für kleine, insbesondere superparamagnetische, Nanopartikel benötigt, um für diese noch ein Streufeldsignal auf dem Sensor zu detektieren. Um dabei noch eine durchgehende Isolation zu garantieren, sollte auf Beschichtungstechniken, wie die *Atomlagenabscheidung*, zurückgegriffen werden. Dementsprechend wäre es hier auch angebracht, die Wiederholungszahl der Py/Cu-Schichten zu reduzieren. Zur weiteren Erhöhung der Sensorsensitivität können Methoden wie Oberflächenoxidation oder das gezielte einbringen von Verunreinigung ins magnetische Schichtmaterial (vgl. Kap. 5.1.2) in Betracht gezogen werden. In Abhängigkeit einer Kosten-Nutzen-Kalkulation wäre auch eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch den Einsatz eines ADC mit höherer Auflösung möglich.

Kapitel 6

Schlussfazit

Abschließend wird ein kurzer und bündiger Überblick über die Ergebnisse der Versuche gegeben. Hierbei haben sich im Bereich der Chemiefaserseil- und Partikeluntersuchung in Polymeren und Schmierstoffen insbesondere die Rasterelektronenmikroskopie sowie das Dual Beam FIB System als wichtige Werkzeuge herauskristallisiert. So ermöglicht die Rasterelektronenmikroskopie bei der Untersuchung von Seilbrüchen die unterschiedlichen Faserbruchenden zu identifizieren und aus der statistischen Auswertung der Bruchenden Rückschlüsse auf die möglichen Bruchursachen zu ziehen. Dahingegen erlaubt die Dual Beam FIB einen tieferen Einblick ins Material, womit die Verteilung der Nanopartikel und deren Agglomeration offenbart und untersucht werden können.

Die Auswertung der Zug- und Dauerbiegewechselversuche der hochfesten Chemiefaserseile aus Dyneema[®] und Zylon[®] zeigt, dass ein Großteil der Faserschäden durch Querkräfte hervorgerufen wird. Für eine Maximierung der Übertragungseffizienz der Zugfestigkeit der Chemiefasern auf das geflochtene Seil müssen diese minimiert werden. Dabei ist insbesondere bei Doppelgeflechtseilen eine ausgewogene Lastverteilung sowie Materialwahl zwischen Kern- und Mantelseil von essentieller Bedeutung, da die Versuchsergebnisse stets auf ein verfrühtes Versagen des Kernseils hingedeutet haben. Als Ursache für das Versagen der hochfesten Chemiefaserseile im Dauerbiegewechselversuch können die wirkenden Querkräfte, die Reibung zwischen Seil und Seilrolle sowie die Interfaserreibung genannt werden. Die Akkumulation von Schäden durch die beiden letztgenannten Ursachen kann mit dem Einsatz des Schmierstoffs SK-U reduziert werden. Des Weiteren reibt sich beim getesteten Doppelgeflechtseil im Dauerbiegewechselversuch das weiche Dyneema[®] Kernseil am vergleichsweise harten Zylon[®] Mantelseil ab, ohne dabei signifikante Schäden an den Zylon[®] Fasern zu hinterlassen. Im Gegensatz zu den Dyneema[®] zeigen die Zylon[®] Fasern wegen ihrer rigiden Molekülstruktur und der daraus resultierenden schlechten Haftung

aneinander vermehrt Schäden durch Interfaserreibung.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen sind Verbesserungsvorschläge zur Erhöhung der Übertragungseffizienz und Lebensdauer der Seile erarbeitet worden. Darunter gehört eine hohe Flechtlänge zur Reduktion der Querkräfte, der Einsatz eines Hybridseiles mit einem hohen Anteil an Zylon[®] und einem geringeren an Dyneema[®] Fasern, welche bei Belastung zugunsten der Zylon[®] Fasern nachgeben und so die wirkenden Querkräfte gleichmäßiger auf die umliegenden Zylon[®] Fasern verteilen und diese vermindern sollten. Darüber hinaus wäre dadurch auch eine bessere Lastverteilung zwischen den einzelnen Zylon[®] Fasern möglich. Die Kombination aus beiden Chemiefaserseilen dürfte zudem eine kompakte Seillitze bilden, die durch eine geringe Bewegungsfreiheit der Fasern zu einer reduzierten Interfaserreibung und damit höheren Seillebensdauer beitragen würde. Bei einem solchen Hybridseil wäre eine weitere Erhöhung der Zugfestigkeit durch thermische Fixierung nicht auszuschließen. Des Weiteren könnten statt der Zylon[®] druckfestere M5[®] Fasern verwendet werden. Für zukünftige Versuche wäre die Untersuchung des Einflusses scherverdickender und/oder mit magnetischen Nanopartikeln beladenen Schmierstoffen auf die Seillebensdauer, insbesondere in Verbindung mit magnetischen Treibscheiben, von Interesse.

Die mittels AGM und Dual Beam FIB untersuchten Polyamid-Platten mit eingearbeiteten magnetischen Magnetitnanopartikeln, welche mit einem Doppelschneckenextruder und einem Treibmittel als Trägermaterial hergestellt wurden, weisen für beide getesteten Partikelkonzentrationen von 2 % und 4 % eine homogene und reproduzierbare Verteilung der Nanopartikel in den Platten auf. Sowohl die REM Aufnahmen als auch die Auswertung mittels Delaunay Triangulation zeigen eine leichte Agglomeration der Nanopartikel mit einer zufälligen bis leicht homogenen Verteilung der Agglomerate. Jedoch werden die Partikel vom Polyamid nur partiell benetzt, sodass sie sich an Gaseinschlüssen anlagern und sich sogar eine Stabilisierung dieser Gaseinschlüsse durch die Nanopartikel andeutet. Folglich können als Gründe für die Agglomeration der Partikel neben Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch die partielle Benetzung der Nanopartikel angeführt werden. Um beiden Ursachen entgegen zu wirken, könnten für zukünftige Experimente temperaturstabile Liganden, wie L-Leucin, an die Nanopartikel gebunden werden.

Die verwendete Motorölsuspension mit superparamagnetischen Magnetitnanopartikeln können dagegen selbst mit einem Dispergierer bei 140 °C nicht homogen in den Schmierstoff SK-U eingebracht werden. Die Nanopartikel bilden große und aufgrund der Scherkräfte, längliche Agglomerate. Nach

einer Ultraschallbehandlung bei bis zu 200 °C verlieren die Agglomerate ihre längliche Form, können jedoch nicht aufgelöst werden. Als Grund hierfür werden Vernetzungsreaktionen der Ölsäureliganden benachbarter Nanopartikel sowie mit Schmierstoff und/oder Motorölkomponten vermutet. Eine Lösungsmöglichkeit wäre der Wechsel zu einem weniger reaktiven Liganden mit gesättigten Kohlenstoffverbindungen, wie der Stearinsäure.

Für die Detektion der Konzentration an magnetischen Magnetitnanopartikeln in einem Schmierstoff wie beispielsweise SK-U hat sich ein GMR basierter Sensor mit einer Meanderstruktur und einem einfachen Py/Cu Schichtsystem im zweiten antiferromagnetischen RKKY-Kopplungsmaximum als nützlich erwiesen. Zur Detektion der magnetischen Nanopartikel ist eine Magnetisierung dieser mit dem Sättigungsmagnetfeld anzuraten. Durch die magnetischen Nanopartikel kommt es zu einer Verbreiterung der GMR-Kurve und einer Reduzierung der GMR-Amplitude. Dies zeigt sich im Differenzspannungsverlauf der Referenzmessung mit der Sensormessung sowohl in der Hin- als auch in der Rückwegkurve in Form eines Minimums und Maximums. Das Differenzspannungssignal der Maxima und Minima nimmt etwa linear mit der Nanopartikelkonzentration zu, mit einer minimal detektierbaren Konzentrationsgrenze bei dem hier getesteten Sensor und Messgerät von etwa 5 % ($w\%$). Es kommen Variationen im Verlauf des Differenzspannungssignals vor, dessen Ursachen nicht eindeutig geklärt werden können und weitergehende Untersuchungen erfordern. Als mögliche Ursachen hierfür können der Partikelabstand von der Sensoroberfläche und damit einhergehend der Einfluss der Schichtmagnetisierung auf die Nanopartikel, die Partikelverteilung und -agglomeration sowie Randeffekte des Sensors angeführt werden.

Für eine kommerzielle Nutzung des Sensors empfiehlt es sich für ein gleichmäßiges und reproduzierbares Aufbringen des Schmierstoffs auf die Sensorfläche, ein Rakel zu verwenden. Zudem sollte stets über mehrere Sensoren gemittelt werden. Abhängig von den zukünftig verwendeten Nanopartikeln können etwaige Optimierungen am Sensor bzgl. der Sensorfläche, -leiterbahnbreite, dem Schichtsystem und an der Isolatorschichtdicke notwendig sein, um den erforderlichen Anforderungen gerecht zu werden. Entsprechend können abhängig von der Kosten-Nutzen-Kalkulation Verbesserungen an der Sensitivität der Messelektronik vorgenommen werden.

Die im Rahmen dieser Kooperation entwickelten Prüfanlagen und Untersuchungsmethoden zur Schadensanalyse von Chemiefaserseilen sowie zur Verteilung von Nanopartikeln in Schmier- und extrudierten Kunststoffen können in Zukunft weiterhin nachhaltig in Form eines Kompetenzzentrums für

Draht- und Faserseile effektiv genutzt. Erste Schritte zur Etablierung eines solchen Seil-Zentrums hat die Fa. Elaskon in Dresden bereits getätigt [141]. Darüber hinaus wurde ein Patent für die in dieser Arbeit entwickelte Detektionsvorrichtung zur Detektion magnetischer Nanopartikel in Schmierstoffen zur Prüfung und Anmeldung eingereicht.

Anhang

Mikromagnetische Simulationen

Für die Simulation wird ein (Py 1.6 nm/Cu 1.9 nm)₉/Py 1.6 nm Schichtsystem mit einer Fläche von $(512 \times 512) \text{ nm}^2$, unterteilt in 64×64 Zellen, verwendet. Als durchschnittliche Kristallitgröße sind 20 nm angegeben. Die gewählte Partikelgröße liegt bei $(40 \times 72 \times 20) \text{ nm}^3$ mit einem Abstand von 25 nm zur Schichtoberfläche.

Die Sättigungsmagnetisierungen betragen 820 Oe für die magnetische Schicht und 478 Oe für die Partikel. Die Konstanten für das Schichtsystem sind wie folgt gewählt: $K = 1.5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$, $A = 10^{-6} \text{ erg/cm}$ und $J_{il}^{12} = -2.31 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$. Als Parameter für die Partikel werden $J_{il}^{12} = 0 \text{ erg/cm}^2$, $A = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$ und $K = 1.1 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ verwendet. Die aus den Simulationen gewonnenen Magnetisierungs- und entsprechenden GMR-Verläufe sind in Abbildung 5.15 auf Seite 130 zu finden.

Das externe Magnetfeld für die Simulation von 10 000 Oe bis $-10\,000$ Oe und zurück auf 10 000 Oe durch variiert.

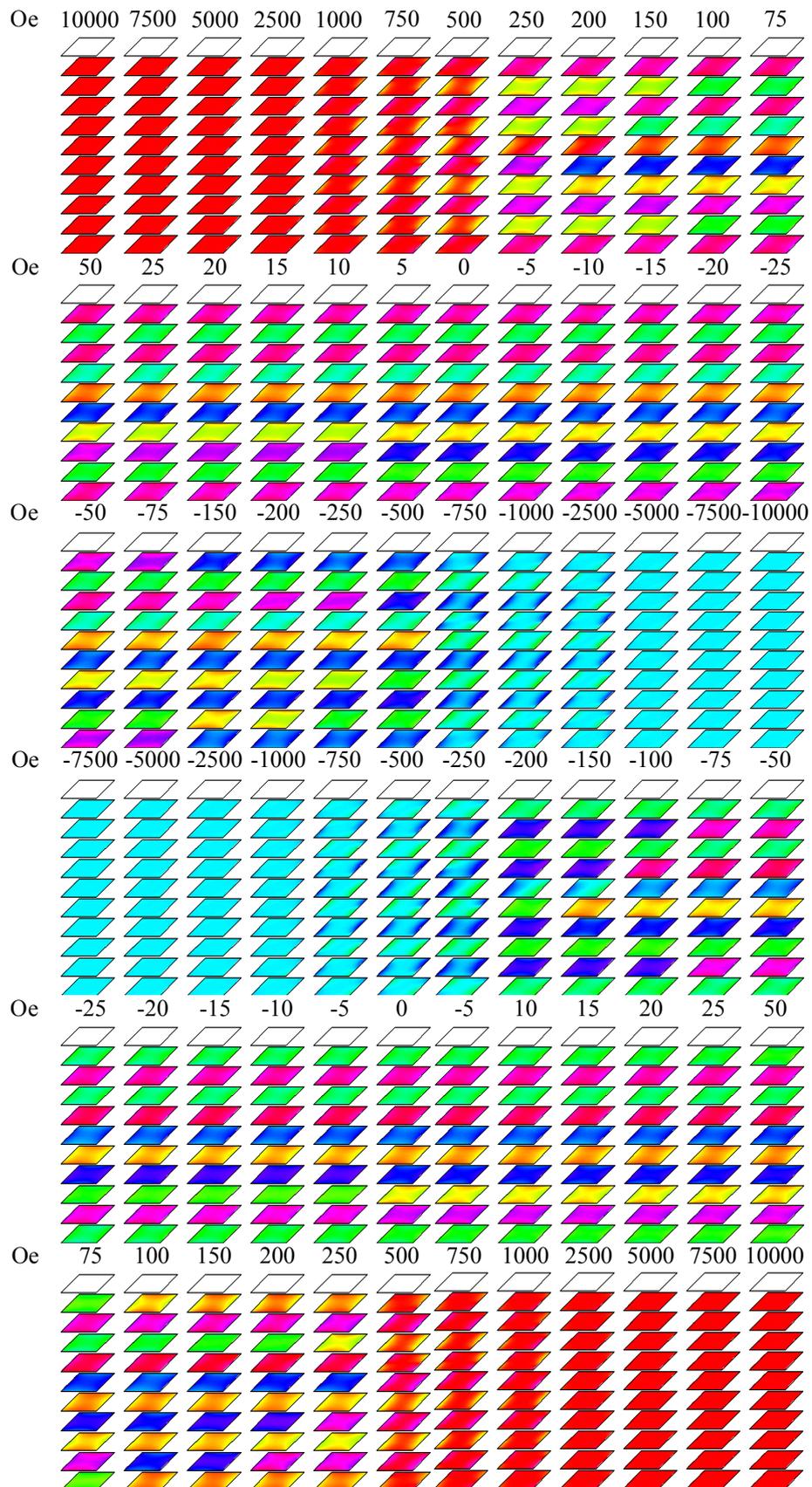


ABBILDUNG 1: Mikromagnetische Simulation des Py/Cu-Schichtsystems ohne Nanopartikel über der Schichtoberfläche.

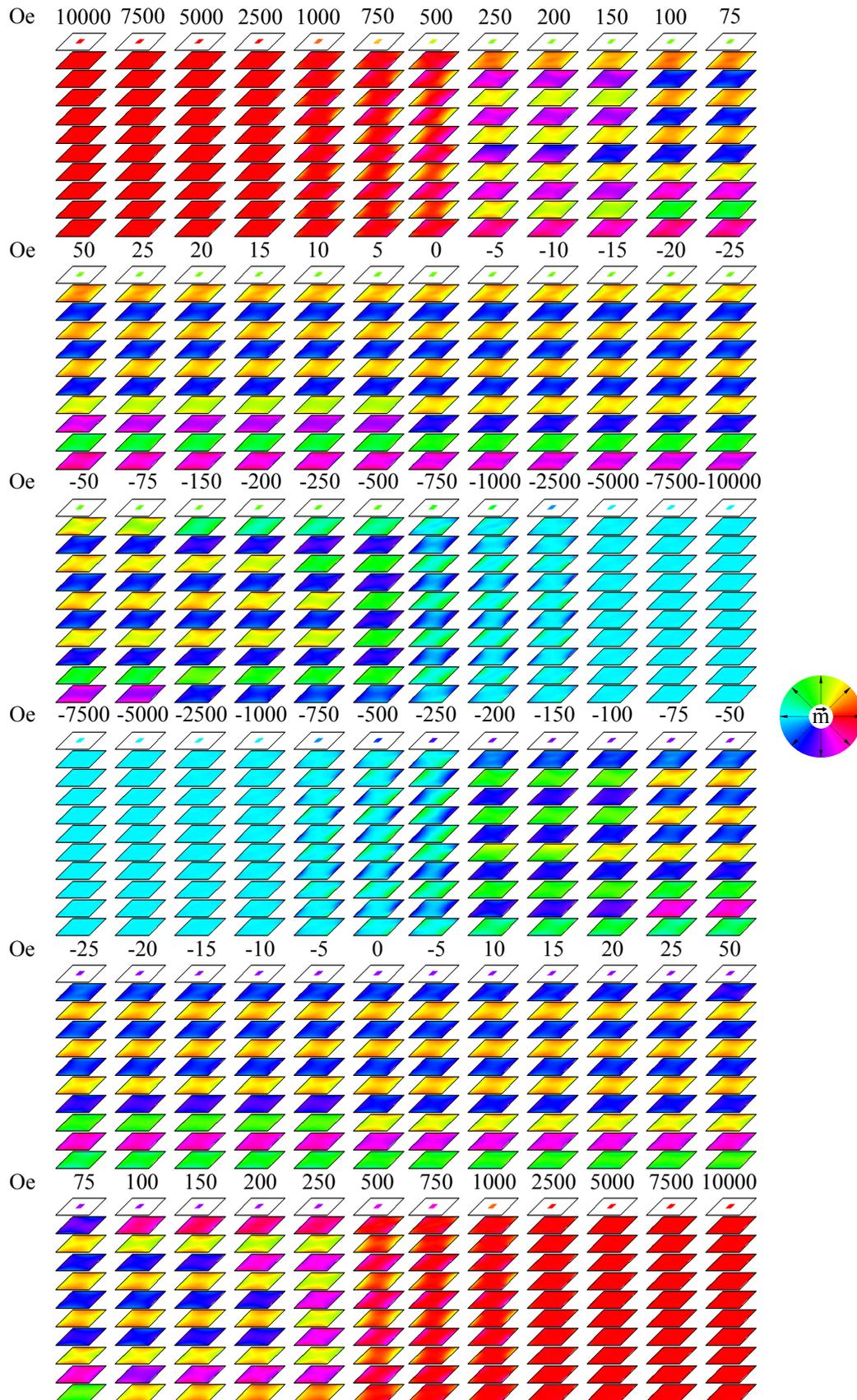


ABBILDUNG 2: Mikromagnetische Simulation des Py/Cu-Schichtsystems mit einem Nanopartikel über der Schichtoberfläche.

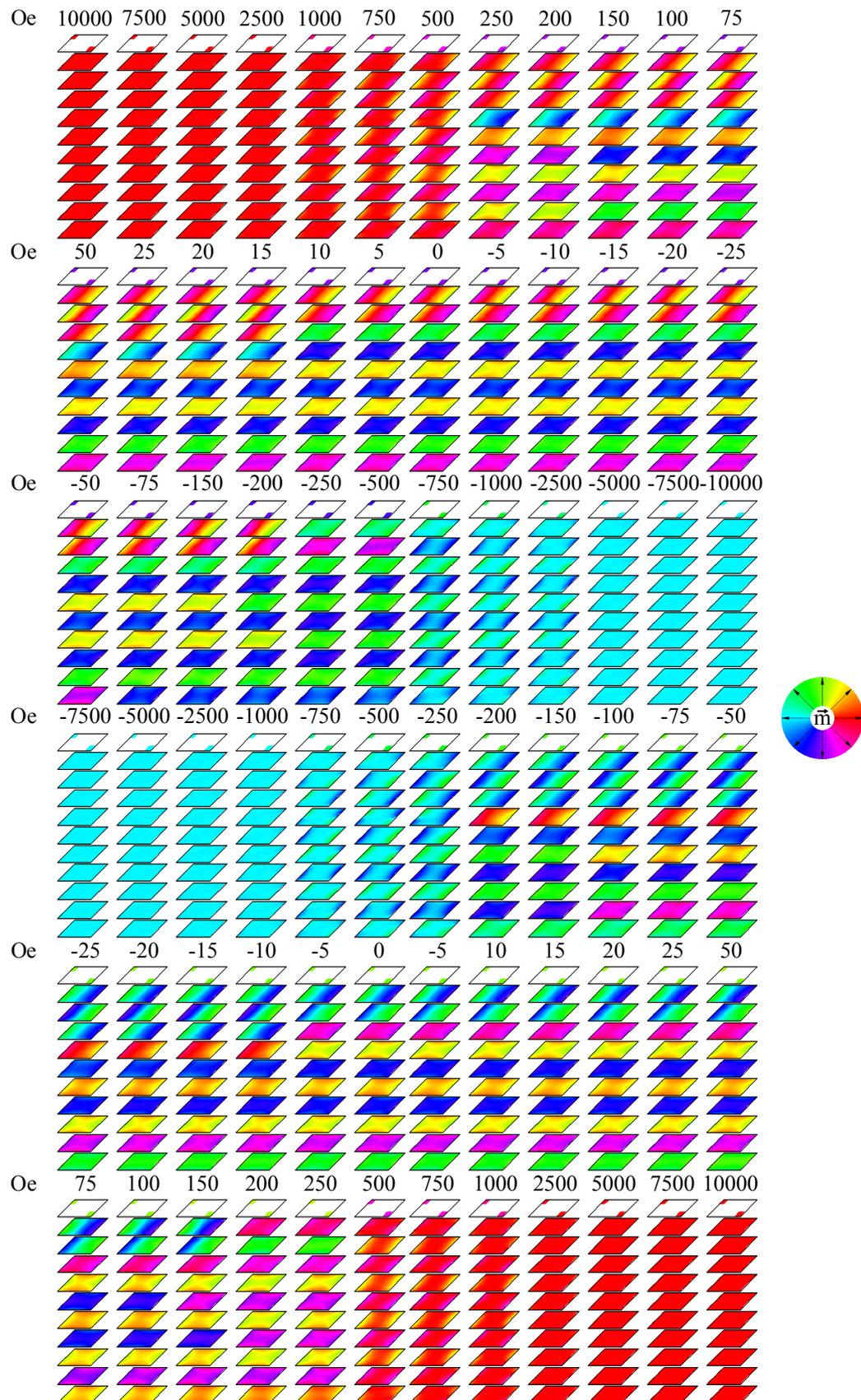


ABBILDUNG 3: Mikromagnetische Simulation des Py/Cu-Schichtsystems mit zwei Nanopartikeln über der Schichtoberfläche.

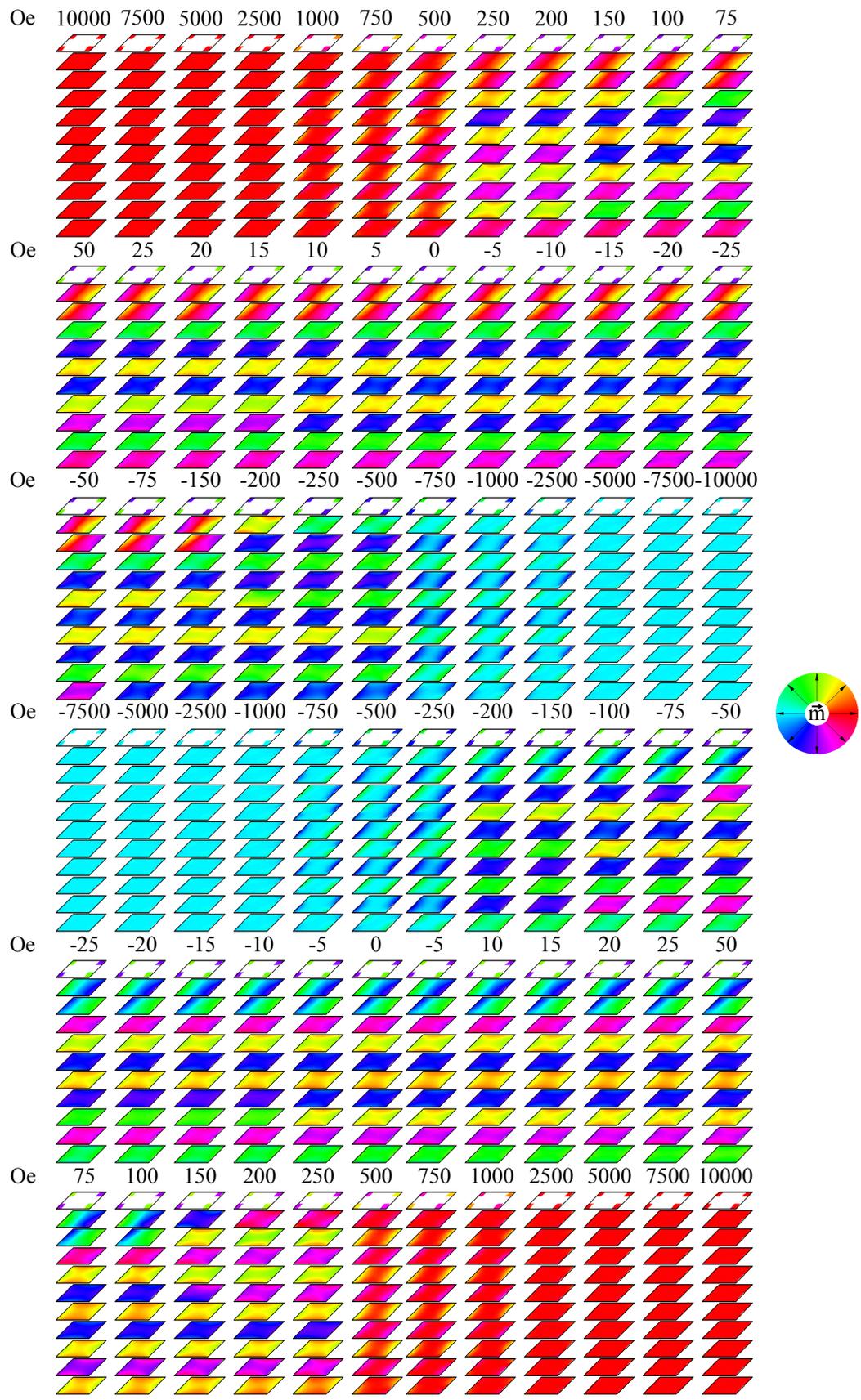


ABBILDUNG 4: Mikromagnetische Simulation des Py/Cu-Schichtsystems mit vier Nanopartikeln über der Schichtoberfläche.

Literaturverzeichnis

- [1] World Population Prospects: The 2017 Revision. Online, 2017.
URL: <https://population.un.org/wup/>
Aufruf: 26.11.2018.

- [2] World Urbanization Prospects: The 2018 Revision. Online, 2018.
URL: <https://population.un.org/wup/>
Aufruf: 26.11.2018.

- [3] Martin Fecke. Ein Plädoyer für Hochhäuser. Online, April 2016.
URL: <http://www.dieimmobilie.de/stadtentwicklung-da-tuermt-sich-was-auf-1460373385/?page=2>
Aufruf: 23.07.2017.

- [4] S. Hahn. Gutachter fordern neue Hochhäuser. Online, Juni 2016.
URL: <http://www.stuttgarter-nachrichten.de/inhalt.stadtentwicklung-in-stuttgart-gutachter-fordern-neue-hochhaeuser.7f05759c-5415-4d54-87f4-35c646106a6d.html>
Aufruf: 23.07.2017.

- [5] Kai Stoppel. Lebensräume der Zukunft - Grüne Hochhäuser sprießen in den Städten. Online, November 2015.
URL: <http://www.n-tv.de/wissen/Gruene-Hochhaeuser-spriessen-in-den-Staedten-article16195471.html>
Aufruf: 23.07.2017.

- [6] Jens Kemle. DERA-Wachstumsraten-Monitor - Weltweiter Bedarf an Rohstoffen wächst. Online, Februar 2017.
URL: <http://www.marktundmittelstand.de/einkauf/weltweiter-bedarf-an-rohstoffen-waechst-1254311/>
Aufruf: 24.07.2017.

- [7] T. D. Kelly, W. S. Kirk, J. D. Jorgenson, und C. A. Tuck. Iron Ore Statistics. Online, 2017.
URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>
Aufruf: 27.11.2018.

- [8] Manuel Giesen. Die zehn tiefsten Bergwerke der Welt. Online, Oktober 2013.
URL: <http://www.miningscout.de/blog/2013/10/10/die-zehn-tiefsten-bergwerke-der-welt/>
Aufruf: 24.07.2017.
- [9] K.-D. Arndt, H. Brüggemann, und J. Ihme. *Festigkeitslehre für Wirtschaftsingenieure : Kompaktwissen für den Bachelor*, Kapitel 2.1, Seite 35–36. Springer Vieweg, 2. Edition, 2014.
- [10] Technische Textilien - Textile Maschinenelemente - Chemnitz. Online.
URL: <https://www.unternehmen-region.de/de/6242.php>
Aufruf: 24.07.2017.
- [11] Hochfeste Faserseile erobern stählerne Domänen.
URL: <https://www.unternehmen-region.de/de/8578.php>
Aufruf: 24.07.2017.
- [12] Rüdiger Herold und Thorsten Schmidt. Entwicklung eines neuartigen Magnetseilwindensystems. *MAGWIN. Logistics Journal: Proceedings*, 6, 2010.
- [13] MAGLEIST - Entwicklung und Testung magnetisch leitender Seilschmierstoffe für Kraftschluss unter Nutzung der Nanotechnologie. Online.
URL: http://www.zaft.htw-dresden.de/?ref=z-fue-prj&a&lang=en&area_id=4&id=150
Aufruf: 24.07.2017.
- [14] J. Thomas. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Kapitel 1-3, 6, 9, Seite 10–64, 121–129, 183–227. Springer Vienna, 2013.
- [15] J. J. Bozzola und L. D. Russel. *Electron microscopy*, Kapitel 6, Seite 150–167. Jones and Bartlett, 2. Edition, 1999.
- [16] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2*, Kapitel 9.5, Seite 270–286. Springer Berlin Heidelberg, 6. Edition, 2013.
- [17] W. Zhou. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Kapitel 1, Seite 1–40. Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 2007.
- [18] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*, Kapitel 5, Seite 125–153. Springer Science+Business Media, Inc., Boston, MA, 2005.

- [19] S. Reyntjens und R. Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11:287–300, 2001.
- [20] Focused ion beam technology, capabilities and applications - FEI Company, 2005.
- [21] Krishna Kant und Dusan Losic. *FIB Nanostructures*, Kapitel 1, Seite 1–22. Springer International Publishing, 2013.
- [22] Jacques Gierak. Focused ion beam technology and ultimate applications. *Semiconductor Science and Technology*, 24:043001, März 2009.
- [23] C. A. Volkert und A. M. Minor. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bulletin*, 32:389–399, Mai 2007.
- [24] R. Larsson und O. Andersson. Lubricant thermal conductivity and heat capacity under high pressure. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 214:337–342, 2005.
- [25] P. J. Kelly und R. D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56:159–172, 2000.
- [26] M. S. Raven. Review Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors. *Journal of Material Science: : Materials in Electronics*, 5:129–146, 1994.
- [27] M. Barbic. Sensitive measurement of reversible parallel and transverse susceptibility by alternating gradient magnetometry. *Review of Scientific Instruments*, 75(11):5016–5020, 2004.
- [28] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, und C. Tegenkamp. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of the probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27:223201, 2015.
- [29] H. A. McKenna, J. W. S. Hearle, und N. O’Hear. *Handbook of fibre rope technology*, Kapitel 1, 2, 3, 4, 5, 9, Seite 10, 35–179, 269–283. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2004.
- [30] J. H. Park und G. C. Rutledge. 50th Anniversary Perspective: Advanced Polymer Fibers: High Performance and Ultrafine. *Macromolecules*, 2017.

- [31] T. Koetsier und M. Ceccarelli, editors. *Explorations in the History of Machines and Mechanisms: Proceedings of HMM2012*, Kapitel 3, Seite 388. Springer Science+Business Media, 2012.
- [32] A. Dietze, A. Felber, H. Mischo, und M. Michael. Synthetic fiber ropes in haulage systems in underground mining. In *SME Annual Meeting*, 2015.
- [33] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*, Kapitel 6, Seite 158–164. Springer Berlin Heidelberg, 8 Edition, 2018.
- [34] E. Hornbogen. *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer-, und Verbundwerkstoffen*, Kapitel 1, Seite 18. Springer Berlin Heidelberg, 11 Edition, 2017.
- [35] K. Sommer, R. Heinz, und J. Schöfer. *Verschleiß metallischer Werkstoffe - Erscheinungsformen sicher beurteilen*, Kapitel 2, Seite 3–31. Springer Vieweg, 2 Edition, 2014.
- [36] C. M. Mate. *Tribology on the Small Scale - A Bottom Up Approach to Friction, Lubrication, and Wear*, Kapitel 5, 9, Seite 82–112, 207–214. Oxford University Press, 2008.
- [37] A. V. BRANCKER. Viscosity-Temperature Dependence. *Nature*, 166:905–906, 1950.
- [38] Thomas Urs. *Particle-stabilized foams*. PhD thesis, ETH Zürich, 2006.
- [39] B. P. Binks. Particles as surfactants—similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7:21–41, 2002.
- [40] B. P. Binks und T. S. Horozov. Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44:3722–3725, 2005.
- [41] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, und B. S. Murray. Outstanding Stability of Particle-Stabilized Bubbles. *Langmuir*, 19:3106–3108, 2003.
- [42] A. C. Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, und B. P. Binks. On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties. *Soft Matter*, 4:1531–1535, 2008.

- [43] M. Elices und J. Llorca, editors. *Fiber Fracture*, Seite 3–9, 27–71, 267–302. Elsevier Science Ltd., 2002.
- [44] J. W. S. Hearle, editor. *High-Performance fibres*, Kapitel 2, 3, 4, 9, Seite 29–144, 318–319. Woodhead Publishing Limited, The Textile Institute, CRC Press, 2001.
- [45] J.-M. Park, D.-S. Kim, und S.-R. Kim. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability. *Journal of Colloid and Interface Science*, Seite 431–445, 2003.
- [46] T. Kitagawa, H. Murase, und K. Yabuki. Morphological Study on Poly-p-phenylenebenzobisoxazole (PBO) Fiber. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36:39–48, 1998.
- [47] T. Heinze und J. Mammitzsch. Thermofixieren von Seilen aus hochfesten Synthesefasern. *Logistics Journal: Nicht-referierte Veröffentlichungen*, 1, 2011.
- [48] O. C. van der Jagt und A. Beukers. The potential of a new rigid-rod polymer fibre ('M5') in advanced composite structures. *Polymer*, 40:1035–1044, 1999.
- [49] Berufsgenossenschaft Holz und Metall. Belastungstabellen für Anschlagmittel aus Rundketten, Stahldrahtseilen, Rundschlingen, Chemiefaserhebebändern, Chemiefaserseilen und Naturfaserseilen. Online Broschüre, 2012.
- [50] Dr. Th. Gabler. *Handbuch für den Textilkaufmann: Ein kaufmännisches Lehr- und Informationswerk für die Textil- und Bekleidungsindustrie einschließlich Textileinzel- und Großhandel*, Kapitel 9, Seite 824. Springer-Verlag, 1964.
- [51] A. Kalweit, C. Paul, S. Peters, und R. Wallbaum. *Handbuch für Technisches Produktdesign: Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*, Seite 258. Springer Science & Business Media, 2006.
- [52] H. R. Mankodi. *Specialist Yarn and Fabric Structures: Developments and Applications*, Kapitel 2, Seite 21–55. Number 123. Woodhead Publishing Limited, 2011.

- [53] R. Verreet. Wire Rope Technology Aachen - Die Berechnung der Lebensdauer von laufenden Drahtseilen, 2018.
- [54] L. F. E. Hoppe. Performance improvement of Dyneema® in ropes. In *IEEE Conference Proceedings*, volume 1, Seite 314–318, 1997.
- [55] NOWEHA - Informationen zum Drahtseil. Online.
- [56] A. Schmieder, T. Heinze, und M. Michael. Schadensanalyse hochfester Faserseile. In *Logistics Journal*, volume 2014, 2014.
- [57] A. Kotia, P. Rajkhowa, G. S. Roa, und S. K. Ghosh. Thermophysical and tribological properties of nanolubricants: A review. *Heat and Mass Transfer*, Seite 1–16, 2018.
- [58] J. B. Adams, L. G. Hector Jr., D. J. Siegel, H. Yu, und J. Zhong. Adhesion, lubrication and wear on the atomic scale. *Surface and Interface Analysis*, 31:619–626, 2001.
- [59] H. Spikes. Friction Modifier Additives. *Tribology Letters*, 60:5, 2015.
- [60] R. M. Mortier, M. F. Fox, und S. T. Orszulik, editors. *Chemistry and Technology of Lubricants*, Kapitel 1, 3, 4, Seite 3–34, 77–154. Springer Science+Business Media, 3 Edition, 2010.
- [61] P. Page. *Synthetic Aspects*, Kapitel 2, Seite 49–51. London Academic Press, 1995.
- [62] L. Rinaldi, Z. Wu, S. Giovando, M. Bracco, D. Crudo, V. Bosco, und G. Cravotto. Oxidative polymerization of waste cooking oil with air under hydrodynamic cavitation. *Green Processing and Synthesis*, 6:425–432, 2017.
- [63] R. Streudel. *Chemie der Nichtmetalle*, Kapitel 10, Seite 377–426. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 4. Edition, 2013.
- [64] D. Witt. Recent Developments in Disulfid Bond Formation. *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, (16):2491–2509, 2008.
- [65] W. Yu und H. Xie. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012:1:1–1:17, 2012.
- [66] B. A. Kheireddin. *Tribological Properties of nanoparticle-based lubrication systems*. PhD thesis, Texas A&M University, 2013.

- [67] R. Marmodée. AiF Sachbericht. August 2008.
- [68] M. G. Northolt, D. J. Sikkema, H. C. Zegers, und E. A. Klop. PIPD, A New High-modulus and High-strength Polymer Fibre with Exceptional Fire Protection Properties. *Fire and Materials*, 26:169–172, 2002.
- [69] O. C. van der Jagt und A. Beukers. The potential of a new rigid-rod polymer fibre ('M5') in advanced composite structures. *Polymer*, 40:1035–1044, 1999.
- [70] A. A. Leal, J. M. Deitzel, und J. W. Gillespie Jr. Compressive Strength Analysis for High Performance Fibers with Different Modulus in Tension and Compression. *Journal of Composite Materials*, 43(6):661–674, 2009.
- [71] A. Majumdar, B. S. Butola, A. Srivastava, D. Bhattacharjee, I. Biswas, A. Laha, S. Arora, und A. Ghosh. Improving the Impact Resistance of p-aramid Fabrics by Sequential Impregnation with Shear Thickening Fluid. *Fibers and Polymers*, 17:199–204, 2016.
- [72] Hochbelastbare Guss-Polyamide für Kran- und Hebetchnik. Online, April 2016.
- [73] R. Gross, A. Marx, D. Einzel, und S. Geprägs. *Festkörperphysik*, Kapitel 12, Seite 659–763. De Gruyter, 2. Edition, 2018.
- [74] D. Levy, R. Giustetto, und A. Hoser. Structure of magnetite (Fe₃O₄) above the Curie temperature: a cation ordering study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39:169–176, Februar 2012.
- [75] A.-H. Lu, E. L. Salabas, und F. Schüth. Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung. *Angewandte Chemie*, 119:1242–1266, 2007.
- [76] Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, und K. Okuyama. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline (Fe₃O₄) nanoparticles. *Scientific Reports*, 7:9894, 2017.
- [77] A. Akbarzadeh, M. Samlei, und S. Davaran. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7:144, 2012.

- [78] L. D. Leslie-Pelecky und R. D. Rieke. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials*, 8:1770–1783, 1996.
- [79] D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, S. S. Yakushkin, und V. L. Kirillov. Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 440:199–202, 2017.
- [80] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North, und J. D. Sherwood. A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91(10):2103–2109, Oktober 2002.
- [81] A. Weddemann, I. Ennen, A. Regtmeier, C. Albon, A. Wolff, K. Eckstädt, N. Mill, M. K.-H. Peter, J. Mattay, C. Plattner, N. Sewald, und A. Hütten. Review and Outlook: from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular GMR sensors. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1:75–93, 2010.
- [82] A. B. R. Mayer. Colloidal Metal Nanoparticles Dispersed in Amphiphilic Polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 12:96–106, 2001.
- [83] A. Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, E. D. Yilmaz, H. Noei, A. Meyer, T. Krekeler, C. Jiao, A. Stierle, V. Abetz, H. Weller, und G. A. Schneider. Organically linked iron oxide nanoparticle supercrystals with exceptional isotropic mechanical properties. *Nature Materials*, 15:522–527, 2016.
- [84] F. Wittbracht, A. Weddemann, B. Eickenberg, und A. Hütten. On the direct employment of dipolar particle interaction in microfluidic systems. *Microfluid Nanofluid*, 13:543–554, 2012.
- [85] F. Hauptert, A. K. Schlarb, und M. Englert. *Nanotechnologie in Kunststoff-Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung*, volume 15, Kapitel 2.1, Seite 21–25. Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, 2009.
- [86] J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein, und M. J. Buehler. Current issues in research on structure – property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 51:3321–3343, 2010.

- [87] J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang, und Z. Guo. Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamic Simulation. *Langmuir*, 27:7926–7933, 2011.
- [88] V. Kalra, F. Escobedo, und Y. L. Joo. Effect of shear on nanoparticle dispersion in polymer melts: A coarse-grained molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 132:024901, 2010.
- [89] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, und R. S. Krishnan. General Strategies for Nanoparticle Dispersion. *Science*, 311:1740–1743, 2006.
- [90] M. Jonasz. Sedimentation vs. brownian motion. *Topics in Particle and Dispersion Science*, 2006.
- [91] Hydrauliköle. Online.
URL: <http://www.condat-schmierstoffe.de/hydraulikoele.html>
Aufruf: 30.08.2018.
- [92] Online.
URL: http://www.containerhandbuch.de/chb/scha/index.html?/chb/scha/scha_18_01.html
Aufruf: 30.08.2018.
- [93] Online.
URL: <https://www.kern.de/de/kunststofflexikon/dichte>
Aufruf: 30.08.2018.
- [94] H. Summers. *Nanomedicine*, volume 5, Kapitel 1, Seite 10–12. Elsevier, 2013.
- [95] V. A. Atiemo-Obeng und R. V. Calabrese. *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, Kapitel 8, Seite 479–504. John Wiley & Sons, 2004.
- [96] Y.-F. Maa und C. Hsu. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38:219–228, 1996.
- [97] Gegenlauf möglich - Dynamischer Stator sorgt für mehr Flexibilität und Effektivität beim Mischen. Online, November 2002.
URL: <https://prozesstechnik.industrie.de/chemie/verfahren-chemie/schuettguttechnik/gegenlauf-moeglich/>
Aufruf: 29.08.2018.

- [98] K. Hielscher. Gleichmäßig und ein durch Ultraschall. *JOT Journal für Oberflächentechnik*, Juli 2010.
- [99] J. S. Taurozzi, V. A. Hackley, und M. R. Wiesner. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment - issues and recommendations. *Nanotoxicology*, 5:711–729, 2011.
- [100] M. Pohl, S. Hogeckamp, N. Q. Hoffmann, und H. P. Schuchmann. Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall. *Chemie Ingenieur Technik*, 76(4):392–396, 2004.
- [101] R. Chokshi und H. Zia. Hot-Melt Extrusion Technique: A Review. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 3:3–16, 2004.
- [102] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth. *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Kapitel 1, Seite 96–97. Springer Berlin Heidelberg, 7. Edition, 2008.
- [103] BASF. *Ultramid A27 E - Product Information*, Dezember 2015.
- [104] D. J. Bray, S. G. Gilmour, F. J. Guild, T. H. Hsieh, und K. Masania A. C. Taylor. Quantifying nanoparticle dispersion: application of the Delaunay network for objective analysis of sample micrographs. *Journal of Materials Science*, 46:6437–6452, 2011.
- [105] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, und M. Muhammed. Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. *Langmuir*, 20:2472–2477, 2004.
- [106] P. Kucheryavy, J. He, V. T. John, P. Maharjan, L. Spinu, G. Z. Goloverda, und V. L. Kolesnichenko. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Variable Size and an Iron Oxidation State as Prospective Imaging Agents. *Langmuir*, 29(2):710–716, 2013.
- [107] B. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, und D. Fritzmaurice. Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered Soft Spheres. *Journal of Physical Chemistry*, 102:8379, 1998.
- [108] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Doroudi, M. Reza Ganjali, P. Hossein Kolivand, und D. Gharailou. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Modified with Alanine and Leucine for Biomedical Applications: Development of a Novel Efficient Preparation Method. *Current Nanoscience*, 13(3):274–280, 2017.

- [109] M. S. Dunn und T. W. Brophy. DECOMPOSITION POINTS OF THE AMINO ACIDS. *Journal of Biological Chemistry*, 99:221–229, 1932.
- [110] X. Teng und H. Yang. Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 14:774–779, 2004.
- [111] P. A. Grünberg. Exchange anisotropy, interlayer exchange coupling and GMR in research and application. *Sensors and Actuators A*, 91:153–160, 2001.
- [112] A. Hütten, S. Mrozek, S. Heitmann, T. Hempel, H. Bückl, und G. Reiss. EVOLUTION OF THE GMR-EFFECT AMPLITUDE IN COPPER/PERMALLOY-MULTILAYERED THIN FILMS. *Acta Materialia*, 47(15):4245–4252, 1999.
- [113] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouiloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, und S. S. P. Parkin. Néel orange-peel"coupling in magnetic tunneling junction devices. *Applied Physics Letters*, 77(15):2373–2375, 2000.
- [114] D. Wei und H. N. Bertram. Interlayer Coupling and Surface Roughness in GMR Spin Valves. *IEEE Transactions of magnetics*, 32(5):3434–3436, 1996.
- [115] D. Wang, J. M. Daughton, Z. Qian, C. Nordman, M. Tondra, und A. Pohm. Spin dependent tunneling junctions with reduced Néel coupling. *Journal of Applied Physics*, 93(10):8558–8560, 2003.
- [116] E. Y. Tsymlal und D. G. Pettifor. Perspectives of Giant Magnetoresistance. *Solid State Physics*, 56:113–237, 2001.
- [117] T. Lucinski, F. Stobiecki, D. Elefant, D. Eckert, und G. Reiss. GMR Effect In Sputtered Permalloy/Cu Multilayers. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 23(1–2):126–128, 1999.
- [118] T. Hempel. *GMR Limits for Interlayer Coupled and Pinned Trilayers and New Concepts for GMR-Sensors*. PhD thesis, Universität Bielefeld, 2005.
- [119] K. Kapser und J. Sterling. Integrated GMR based Wheel Speed Sensor for Automotive Application. In *SENSORS*, Seite 848–851. IEEE, 2007.
- [120] J. M. Daughton. GMR applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192:334–342, 1999.

- [121] I. Giouroudi und G. Kokkinis. Recent Advances in Magnetic Microfluidic Biosensors. *Nanomaterials*, 7(7):171, 2017.
- [122] S. X. Wang und G. Li. Advances in Giant Magnetoresistance Biosensors With Magnetic Nanoparticle Tags: Review and Outlook. *Transactions on Magnetics*, 44(7):1687–1702, 2008.
- [123] R. Weiss, R. Mattheis, und G. Reiss. Advanced giant magnetoresistance technology for measurement applications. *Measurement Science and Technology*, 24:082001, 2013.
- [124] M. Tondra, M. Porter, und R. J. Lipert. Model for detection of immobilized superparamagnetic nanosphere assay labels using giant magnetoresistive sensors. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18:1125–1129, 2000.
- [125] M. M. Miller, P. E. Sheehan, R. L. Edelstein, C. R. Tamanaha, L. Zhong, S. Bounnak, L. J. Whitman, und R. J. Colton. A DNA array sensor utilizing magnetic microbeads and magnetoelectronic detection. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:138–144, 2001.
- [126] J. Schotter. *Development of a magnetoresistive biosensor for the detection of biomolecules*. PhD thesis, Universität Bielefeld, 2004.
- [127] Fachartikel Spektrumanalyse - Was ist Rauschen? Online.
URL: https://cdn-reichert.de/documents/datenblatt/TIPP/HAMEG_WasistRauschen.pdf
Aufruf: 04.10.2018.
- [128] R. F. Voss. 1/f NOISE: A BRIEF REVIEW. In *33rd Annual Symposium on Frequency Control*, Seite 40–46. IEEE, 1979.
- [129] O. Marti. Spektrum der Störsignale. Online, 2017.
URL: http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys_elektr/phys_elektrse18.html
Aufruf: 04.10.2018.
- [130] Noise Reduction and Isolation. Online.
URL: <https://www.mccdaq.com/PDFs/specs/Noise-Reduction.pdf>
Aufruf: 04.10.2018.
- [131] D. V. Berkov. *Micromagnetic package MicroMagus Quasistatic Simulations part - User Guide*. General Numerics Research Lab e.V.

- [132] J. Miltat und M. J. Donahue. Online, 2007.
URL: <https://www.nist.gov/publications/numerical-micromagnetics-finite-difference-methods>
Aufruf: 05.10.2018.
- [133] Texas Instruments. *LM134/LM234/LM334 3-Terminal Adjustable Current Sources*, Mai 2013.
- [134] Texas Instruments. *Ultra-Small, Low-Power, 16-Bit Analog-to-Digital Converter with Internal Reference*, 2009.
- [135] Keithley. *Keithley Model 2000 6,5-Digit Multimeter*.
- [136] M. Manning. Ask The Applications Engineer – 40 – Switch and Multiplexer Design Considerations for Hostile Enviroments. *Analog Dialogue*, 45(5):1–7, 2011.
- [137] Analog Devices. *Analog Switches and Multiplexers Basics - MT-088 Tutorial*, 2008.
- [138] L. Teich, D. Kappe, T. Rempel, J. Meyer, C. Schröder, und A. Hütten. Modeling of Nanoparticulate Magneto-resistive Systems and the Impact on Molecular Recognition. *Sensors*, 15:9251–9264, 2015.
- [139] J. M. D. Coey. Permanent magnet applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 248:441–456, 2002.
- [140] P. A. Hölzl und B. G. Zagar. Improving the Spatial Resolution of Magneto-Resistive Sensors via Deconvolution. *IEEE Sensors Journal*, 13(11):4296–4304, 2013.
- [141] HW. Elaskon etabliert Seil-Zentrum in Dresden. Online, September 2018.
URL: <http://www.dnn.de/Dresden/Lokales/Elaskon-etabliert-Seil-Zentrum-in-Dresden>
Aufruf: 06.01.2019.