

# Beitrag zum Einsatz von Permanent-Trennschichten für die Herstellung von Glasfaser verstärkten Phenolharz-Bauteilen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der  
Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Ilmenau

von Frau

M.Sc. Sieglinde Zinz-Jung (Zinz)

geboren am 25.09.1977 in Oberwischau/Rumänien

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c Heinrich Kern
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
3. Gutachter. Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Paul Gumpel

Tag der Einreichung: 29.02.2016  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.09.2016

## Kurzfassung

Die Entformung von Glasfaser verstärkten Kunststoffen (GFK) ist ein entscheidender Schritt in der GFK-Fertigung, dessen Gelingen von der Funktion der für die Formwerkzeuge verwendeten Trennmittel abhängt. Die bislang applizierten Flüssig-Trennmittel zeigen dabei folgende Nachteile auf:

sie sind lösemittelbasiert und damit umweltbelastend, aufgrund der häufigen und manuellen Applikation zeit- und kostenintensiv sowie unzuverlässig, was einen möglicherweise schädigenden Trennmittel-Übertrag auf die weiter zu bearbeitenden Bauteile betrifft.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher der Einsatz von am Markt verfügbaren Permanent-Trennschichten analysiert werden, mit dem Ziel, die genannten Nachteile im Sinne einer höheren Automatisierung, Kostenreduktion, Umweltverträglichkeit und letztlich Verlässlichkeit des Fertigungsprozesses zu beseitigen.

Es werden die Phänomene der Adhäsion bzw. Tribologie betrachtet, die entscheidend für die Funktion eines dauerhaft wirksamen Trennmittels sind. Bei der Betrachtung der Klebe- und Adhäsionsvorgänge werden sowohl die theoretischen Grundlagen aufgezeigt als auch die Adhäsionsneigung von Werkstoffen und deren Ursachen behandelt. In gleicher Weise werden auch die tribologischen Grundlagen behandelt, wobei hier bisher in der Literatur beschriebene Erkenntnisse zu Permanenttrennmitteln einbezogen wurden.

Unter Berücksichtigung dieser Grundlagen werden in drei aufeinander aufbauenden Versuchsreihen Entformungsversuche mit unterschiedlich konzipierten Permanent-Trennschichten, aufgetragen auf Aluminium-Formwerkzeuge zur Herstellung von Glasfaser verstärkten Phenolharz-Bauteilen, durchgeführt.

Schließlich werden die in der Arbeit erfassten Einflüsse auf das Entformungsverhalten und deren Interaktionen modellhaft dargestellt, um die mechanistischen Vorgänge der Belastung in einer Permanenttrennschicht zu betrachten und hieraus Rückschlüsse auf ein verbessertes Leistungsverhalten derartiger Schichten zu ziehen. Weiterhin werden Empfehlungen für den Aufbau von Permanenttrennschichten und deren Monitoring im Industrie-Einsatz gegeben.

In Summe lässt sich Folgendes zusammenfassen:

Während die Oberflächenenergie die physikalisch-chemische Adhäsion zweier kontaktierender Werkstoffe steuert, kann es bei rauen Oberflächen zu mechanischer Verklammerung zwischen den Kontakt-Partnern kommen. In Kombination mit dem Trennschichtaufbau (homogen, inhomogen, heterogen / einschichtig, mehrschichtig) sowie dessen thermisch-mechanischem Verhalten wird letztlich das Reibungs- bzw.

Verschleißverhalten der Trennschicht begründet. Um das Entformungsverhalten von Bauteil und beschichtetem Formwerkzeug umfassend analysieren zu können, muss jedoch auch das thermisch-mechanische Verhalten von Werkzeugs substrat und Bauteil sowie die Chemie des Bauteils berücksichtigt werden.

Im Falle einer rauhen Nickel/Silikon-Trennschicht hat sich gezeigt, dass Entformungen nur möglich waren, nachdem das Aluminium-Werkzeug auf Raumtemperatur abgekühlt und es somit zu einer Relativverschiebung zwischen schrumpfendem Formwerkzeug und starrem, duroplastischem Bauteil gekommen war. Gleichzeitig wurde ein deutlicher Verschleiß der Silikon-Decklage festgestellt, welche nicht fest genug in der verschleißfesteren Nickel-Unterschicht verankert war, was das Anhaften von Harz auf der Unterschicht ermöglichte.

Der direkte Vergleich zweier relativ glatter, fluorpolymerbasierter (PFA) Trennschichten ließ weiterhin erkennen, dass zwar in beiden Fällen Entformungen im heißen und damit schrumpffreien Zustand von Werkzeug und Bauteil möglich waren, sich aufgrund der unterschiedlichen Konzepte zum Trennschichtaufbau jedoch auch ein unterschiedliches Verschleißverhalten einstellte: während die einschichtige PFA-Trennschicht eher einen vereinzelten, in die Tiefe gehenden Angriff aufwies (kohäsive Energiedissipation / Kraftableitung in die Schicht bis hinab zum Aluminiumsubstrat), stellte sich bei der zweischichtigen Trennschicht, bestehend aus verschleißfester PEEK-Unterschicht und trennaktiver PFA-Decklage, eher ein breitgefächerter Verschleiß entlang der Trennschichtoberfläche ein (adhesive Energiedissipation / Kraftableitung entlang der Grenzschicht PEEK/PFA). Neben dieser verstärkten, flächigen Oberflächen-Aufrauhung führte auch eine damit einhergehende, partielle Freilegung der adhäsiven PEEK-Unterschicht zu einer verstärkten Anhaftung der Harzbauteile. In Konsequenz konnten hier weniger Entformungen als im Fall der einschichtigen PFA-Trennschicht umgesetzt werden.

Die bei beiden Trennschichten erfolgte Zugabe von fein verteilten, anti-adhäsiven Glimmerpartikeln ließ keine Verbesserung des Entformungsverhaltens erkennen, wobei einzelne Partikel im Entformungsverlauf wegerodiert wurden.

Mit dem Fazit, dass die Leistungsfähigkeit der aktuell am besten funktionierenden, polymerbasierten Permanent-Trennschichten eher als semi-permanent einzustufen ist, wird hinsichtlich einer optimierten Trennschicht-Konzeption Folgendes empfohlen: zunächst sollte auf mehrschichtige Systeme verzichtet und stattdessen die Konzeption einschichtiger Trennschichten bzw. die Implementierung von trennaktiven Partikeln innerhalb einer verschleißfesten / alterungsresistenten Matrix weiter verfolgt werden (z.B. Nickel / PTFE Kombination). Im Weiteren sollten sowohl die Oberflächenrauigkeit

(Verklammerungspotential) als auch die Oberflächenenergie (Benetzungsneigung) der Trennschicht möglichst gering sein. Dabei sollte die klassische Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergie (Prüfmedien: Wasser, Diiodomethan und Ethylenglycol) genutzt werden, um die Polarisierung der Trennschichtoberfläche zu bestimmen. Ist die Polarisierung der Trennschichtoberfläche der Polarisierung des benetzenden Mediums möglichst entgegengerichtet, so ist grundsätzlich von einer geringen, chemisch/physikalisch bedingten Interaktion der Kontaktpartner auszugehen. Für die Prognose der tatsächlich eintretenden Trennschicht-Benetzung bei variierender Oberflächenrauigkeit sollte dann jedoch der Kontaktwinkel zwischen (mehr oder weniger rauher) Trennschichtoberfläche und konkretem Bauteil-Medium (z.B. Harz) untersucht und nach Wenzel bewertet werden. Ist die Trennschicht zudem möglichst starr, kann ein größerer Anteil der Entformungsenergie für das Anlösen der Grenzfläche zwischen Trennschicht und Bauteil verwendet werden (weniger Energiedissipation ins Trennschichtinnere bei deren Verformung).

Erste Ansätze dieser Arbeit zur zerstörungsfreien Prozesskontrolle haben gezeigt, dass es durch die berührungslose Untersuchung mittels eines Laser-Scanning Mikroskopes möglich ist, den fortschreitenden Verlauf des Trennschichtzustandes im Sinne einer Fehlstellenzunahme (Kratzer, Aufrauung, Abrieb) respektive Harzanreicherung auf Mikroskala zu verfolgen. Weitere Analysen, vor allem auf vertikalen Formwerkzeugflächen und unter Auswertung größerer Messfenster, könnten zukünftig genutzt werden, um einen Grenzwert an zulässigen Fehlstellen respektive Harzanreicherung festzulegen, so dass ein gravierendes Versagen der Trennschicht bzw. eine Zerstörung von Werkzeug und Bauteil verhindert werden können.

Ebenso könnte ein weiterer Ansatz dieser Arbeit, einen Harztropfen hinsichtlich seines geometrischen Aushärtungsprofils zu analysieren, zur Vorhersage einer nachlassenden Trennaktivität herangezogen werden. Im Fall einer bereits mehrfach genutzten Trennschicht konnte an der Grenzfläche Trennschicht / Harz ein geringerer Benetzungsrückgang als im Fall einer ungenutzten Trennschicht verzeichnet und somit eine Trennschichtdegradation nachgewiesen werden.

## Abstract

De-moulding of glass fiber reinforced plastic (GFRP)-parts is a crucial step during GFRP manufacturing and largely dependent on the functionality of the release agent applied on the mould surface. State of the art liquid release agents comprise the following drawbacks: They are solvent based and therefore hazardous to the environment, time- and cost intensive due to frequent respectively manual application as well as unreliable with respect to further processing of the parts (contamination with the release agent should be avoided).

Consequently, within the frame work of the present thesis, the capability of permanent release agents to solve the previously mentioned problems by means of a higher degree of process-automation, cost reduction, environmental protection and finally process robustness, is investigated.

Adhesion and Tribology, the two essential phenomena with respect to the functionality of release agents, are taken into account. Regarding adherence respectively adhesion aspects, the theoretical background as well as the adhesion tendency of different materials to each other are considered. Accordingly, the tribological background is considered, whereas finding in literature on permanent release agents is included.

Based on this theoretical background, three test runs concerning the demoulding of parts made of glassfiber reinforced phenolic resin (out of moulds coated with permanent release agents) are set on each other. Finally, the effects on demoulding capability found by this work as well as their interaction are exemplary shown. By this the mechanistic process of load applied to permanent release coatings is evaluated, so that conclusions on an enhanced coating performance can be drawn.

While surface energy affects the physical-chemical adhesion of two contacting materials, surface roughness might cause a clamping of materials in contact. Combining those aspects with the permanent release agent structure (homogeneous, inhomogeneous, heterogeneous / single-layered, multiple-layered) respectively their thermic-mechanical behavior, friction and wearout of the release agent is determined. With respect to a comprehensive analysis of the demoulding step, also the thermo-mechanical behavior of the mould-substrate respectively demoulded part as well as the part's chemistry has to be considered.

It became clear, that demoulding in case of a rough Nickel/Silicone based release agent was only possible, when mould and part were cooled down to room temperature. This is related to a relative movement between the shrinking mould and the geometrically stable,

duroplastic GFRP part. In parallel, considerable wear of the silicone layer could be observed, which was not properly fixed to the underlying, more robust nickel layer.

Further more, the comparison of two relative smooth release agents on the basis of fluoropolymers respectively PFA revealed, that demoulding was possible in hot condition of mould and part, but differences in the release layer structure caused likewise a different wearout performance: while the single layered PFA-release agent showed rather local attack down to the mould substrate material (cohesive energy dissipation / force distribution into the PFA layer down to aluminium substrate), in case of the double-layered release agent, consisting of a PFA-toplayer applied onto an underlying PEEK-layer, a rather plane-like attack along the release agent surface could be observed (adhesive energy dissipation / force distribution along the PEEK/PFA interface). The enhanced plane-like surface roughening and thus partially exposed adhesive PEEK-sublayer resulted in significantly enhanced adhesion between mould and moulded part. Consequently, less demoulding steps could be performed in the latter case.

The addition of anti-adhesive mica particles, dispersed in both permanent release coatings, did not show an enhanced demoulding performance, whereas particles were eroded during the demoulding course.

With the actual performance of a polymer-based release agent to be rather semi-permanent, the following optimized release agent concept is proposed: a single-layer release agent assisted by release-active particles imbedded in a wear- and aging resistance matrix (nickel/PTFE) should be favored over multilayered systems. In addition, the surface roughness (clamping potential) as well as the surface energy (wettability tendency) of the release agent layer should be minimized. Thereby the classical contact angle measurement for surface energy determination should be used to investigate the polarity of the release agent layer (test liquids: water, ethylenglycol, diiodomethane), which should be the opposite of that for the moulded part material. With respect to actual wettability prediction by altering surface roughness, the contact angle between the release agent and the apparent part material should be evaluated against the principle of Wenzel state.

Finally, a stiff release agent layer would support the transfer of the de-moulding energy towards the mould/part interface (instead of energy dissipation into the release agent layer during its deformation).

Preliminary results gained by this work revealed that tracking the release agent condition by means of surface topography variation (scratches, roughening, wearout) or resin accumulation on micro scale is possible by use of a Laser Scanning Microscope. This kind of surface characterization method respectively further investigation, especially on vertical

mould surfaces and by analyzing larger scan windows, could be used to determine a threshold value for release agent surface defects, so that enhanced layer degradation and thereby serious mould/part destruction could be avoided.

Another method for predicting the release agent performance could be the monitoring of geometrical solification profiles of resin drops. Placed on a used release layer agent, the contraction of the layer/resin interface was less than on a fresh release agent, indicating a release agent degradation.

## Danksagung

Herrn Prof. Heinrich Kern (TU Ilmenau, emeritiert) danke ich für die Annahme als Doktorandin und sein beständiges Vertrauen in das Gelingen dieser Arbeit. Dank Herrn Kerns großzügigem Gestaltungsspielraum konnte die Kombination aus industrienahem Promotionsthema und wissenschaftlicher Ausarbeitung erfolgreich umgesetzt werden.

Herrn Prof. Paul Gümpel (HTWG Konstanz) danke ich für sein geduldiges, lehrreiches und herzliches Wesen und die damit einhergehende, umfassende Unterstützung im Entstehungsverlauf dieser Arbeit. Gleichzeitig gilt mein Dank auch Frau Annelie Gümpel, die mich auf ihre wunderbare Weise ebenso herzlich unterstützt hat.

Frau Prof. Edda Rädlein (TU Ilmenau) danke ich für ihr äußerst wertvolles Engagement, von meiner Aufnahmeprüfung als Doktorandin bis hin zur Feinjustierung der druckreifen Promotionsschrift.

Herrn Prof. Hartmut Witte danke ich für seine souveräne und wohlwollende Begleitung als Promotionsausschussvorsitzender im abschließenden Promotionsverfahren.

Herrn Dr. Meinhard Meyer (Airbus) danke ich für die industriebezogene Begleitung dieser Arbeit, die neben sehr interessanten auch viele humorvolle Erinnerungen nach sich zieht. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Claudio Dalle Donne sowie Herrn Dr. Jürgen Wehr, die als zugehörige Abteilungs- bzw. Teamleiter ihr Vertrauen in mich als Mitarbeiterin gesetzt haben. Ein herzliches Dankeschön auch all meinen Kolleginnen und Kollegen, die mich fachlich und freundschaftlich unterstützt haben, insbesondere Frau Sonja Nixon, Frau Birgit Vetter und Herrn Maximilian Kolb.

Herrn Ralf Gerner (ehemals Airbus Laupheim, Cabin Interior) danke ich für seine großartige Unterstützung bei der Konzeption, Materialbereitstellung und Umsetzung der Versuchsreihen dieser Arbeit.

Meiner Zwillingsschwester, Gabriele Elsner, danke ich für ihre liebenswerte, seit dem gemeinsamen Laufen-Lernen unablässige Motivation, Unterstützung und Happy-End-Zuversicht.

Meinem Mann, Dr. Stefan Jung, danke ich für die kritischen und gleichzeitig liebevollen Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht hätte finalisiert werden können.

Widmen möchte ich diese Arbeit dem Menschen, für den ich meine Dankbarkeit nicht in Worte fassen kann – meiner wundervollen kleinen Tochter Josephine Carolin Jung.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	II
Abstract .....	V
Danksagung.....	VIII
Inhaltsverzeichnis .....	IX
Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Symbole / Abkürzungen .....	XIII
1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	2
3 Stand der Technik .....	3
3.1 Fertigungstechnik .....	3
3.1.1 Herstellung von GFK-Bauteilen mittels Crushed Core Verfahren .....	3
3.1.2 Standard Oberflächenbehandlung von Crushed-Core Aluminiumwerkzeugen .....	4
3.2 Einsatz von Permanent-Trennschichten.....	4
3.2.1 Grundlegende Aspekte zur Funktion von Permanent-Trennschichten.....	5
3.2.1.1 Adhäsionsaspekte .....	5
3.2.1.1.1 Chemische / Physikalische Bindungskräfte .....	6
a) Hauptvalenzbindungen .....	6
b) Nebervalenzbindungen.....	6
3.2.1.1.2 Bindungskräfte an Oberflächen.....	7
3.2.1.1.2.1 Molekularphysikalische Grenzflächenerscheinungen .....	9
3.2.1.1.2.2 Messung der Oberflächenenergie.....	11
3.2.1.1.2.3 Korrelation von Kontaktwinkel und Rauigkeit .....	12
3.2.1.2 Tribologische Aspekte .....	13
3.2.2 Grundlegende Aspekte zu Kunststoffen als Permanent-Trennschichten .....	15
3.2.2.1 Mechanisches Verhalten der Kunststoffe.....	15
3.2.2.2 Adhäsionsneigung der Kunststoffe.....	17
3.2.2.3 Reibungs- und Verschleißverhalten von Kunststoffen .....	19
3.3 Allgemeine Charakterisierung der in dieser Arbeit eingesetzten Materialien .....	19
3.3.1 Formwerkzeug-Materialien .....	19
3.3.1.1 Aluminium Legierung EN AW-5083 .....	19
3.3.1.2 PTFE / PFA .....	20
3.3.1.3 Silikon .....	21
3.3.1.4 Sol-Gel .....	23

3.3.1.5	PEEK.....	23
3.3.1.6	Glimmer .....	24
3.3.2	Bauteil-Materialien / Phenolharz-Prepreg .....	25
3.4	Formwerkzeuge als tribologisches System.....	27
3.5	Beispiele zu Anti-Haftschrift-Untersuchungen in der Literatur .....	28
3.5.1	Anti-Haft-Vermögen im Vergleich PTFE ↔Silikon.....	28
3.5.2	Anti-Haft-Vermögen im Bauteil-Aushärtungsverlauf.....	29
3.5.3	Versuchskonzepte zu Permanent-Trennschichten für Formwerkzeuge .....	29
4	Experimentelles .....	33
4.1	Materialauswahl.....	33
4.1.1	Permanent-Trennschichten.....	33
4.1.2	GFK-Bauteil-Materialien .....	34
4.2	Testreihen.....	34
4.2.1	Beschreibung von Testreihe 1 .....	36
4.2.1.1	Versuchsaufbau Testreihe 1.....	36
4.2.1.2	Analysemethoden Testreihe 1 .....	37
4.2.2	Beschreibung von Testreihe 2 .....	37
4.2.2.1	Versuchsaufbau Testreihe 2.....	37
4.2.2.2	Analysemethoden Testreihe 2 .....	38
4.2.3	Beschreibung von Testreihe 3 .....	40
4.2.3.1	Versuchsaufbau Testreihe 3.....	40
4.2.3.2	Analysemethoden Testreihe 3 .....	42
4.2.3.2.1	Metallographische Schliffbilder von Begleitproben .....	44
4.2.3.2.2	Ritztest auf Begleitproben .....	44
4.2.3.2.2.1	Temperaturmessung auf Formwerkzeugen.....	44
4.2.3.2.2.2	Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge .....	44
4.2.3.2.2.2.1	xz – Schnitte zur Analyse von transparenten Schichten.....	45
4.2.3.2.2.2.2	Partikel-Analyse zur Erkennung von Fehlstellen.....	47
4.2.3.2.2.2.3	Rauheitsbestimmung mittels LSM .....	48
4.2.3.2.3	Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen.....	48
4.2.3.2.4	Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen .....	48
4.2.3.2.5	REM / EDX auf Formwerkzeugen.....	49
4.2.3.2.6	XPS auf GFK-Bauteilen .....	49
4.2.3.2.7	Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf Formwerkzeugproben...	50

4.2.3.2.8	Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen .....	51
5	Ergebnisse.....	53
5.1	Testreihe 1.....	53
5.2	Testreihe 2.....	54
5.3	Testreihe 3.....	57
5.3.1	Entformungsversuche.....	57
5.3.2	Metallographische Schliffbilder von Begleitproben .....	59
5.3.3	Ritztest auf Begleitproben .....	61
5.3.4	Temperaturmessung auf Formwerkzeugen .....	63
5.3.5	Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge.....	64
5.3.5.1	Fotodokumentation und 3D-Aufnahmen mittels LSM .....	64
5.3.5.2	Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen.....	71
5.3.5.3	Rauheitsmessung mittels LSM .....	75
5.3.6	Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen .....	77
5.3.7	Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen.....	77
5.3.8	REM / EDX auf Formwerkzeugen.....	84
5.3.9	XPS auf GFK-Bauteilen.....	89
5.3.10	Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf PFA beschichteten Formwerkzeugproben .....	90
5.3.11	Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen .....	91
6	Diskussion .....	93
6.1	Einzeldiskussion zu Testergebnissen dieser Arbeit .....	93
6.1.1	Testreihe 1 .....	93
6.1.2	Testreihe 2 .....	94
6.1.3	Testreihe 3 .....	95
6.1.3.1	Entformungsversuche .....	95
6.1.3.2	Metallographische Schliffbilder von Begleitproben.....	95
6.1.3.3	Ritztest.....	95
6.1.3.4	Temperaturmessung auf Formwerkzeugen .....	96
6.1.3.5	Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge .....	96
6.1.3.5.1	Fotodokumentation.....	96
6.1.3.5.2	Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen .....	96
6.1.3.5.3	Rauheitsmessung mittels LSM.....	98
6.1.3.6	Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen.....	100

6.1.3.7	Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen.....	100
6.1.3.8	REM/EDX auf Formwerkzeugen.....	100
6.1.3.9	XPS auf GFK-Bauteilen.....	101
6.1.3.10	Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf Formwerkzeugproben...	101
6.1.3.11	Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen.....	102
6.2	Korrelation einzelner Aspekte dieser Arbeit zu Beiträgen aus der Literatur .....	103
6.2.1	Anti-Haft-Vermögen im Bauteil-Aushärtungsverlauf.....	103
6.2.2	Anti-Haft-Vermögen im Vergleich PTFE-Silikon.....	105
6.2.3	Untersuchungen zu Permanent-Trennschichten für Harzbauteile .....	107
6.3	Umfassende Diskussion zu Ergebnissen dieser Arbeit .....	107
6.3.1	Trennschicht auf Silikon-Basis .....	109
6.3.2	Trennschicht auf Fluorpolymer-Basis .....	109
6.4	Formwerkzeuge als tribologisches System.....	113
6.5	Hinweise zur Permanent-Trennschicht-Konzeption.....	116
6.6	Vorschläge zur prozessintegrierten, zerstörungsfreien Permanent-Trennschicht-Überwachung .....	117
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	119
	Literaturverzeichnis .....	XVI
	Abbildungsverzeichnis.....	XXIII
	Tabellenverzeichnis .....	XXVIII
	ANNEX.....	XXIX

# Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Symbole /

## Abkürzungen

A	Fläche (Oberfläche / Grenzfläche)
AFM	Atomic Force Microscope
$A_{L,G}$	Grenzfläche Flüssigkeit zu umgebendem Gas
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid
$A_{S,L}$	von Flüssigkeit tatsächlich benetzte (rauhe) Oberfläche
$A_{S,L-proj}$	von Flüssigkeit benetzte, theoretisch glatte Oberfläche
At.%	Atomprozent
C	Kohlenstoff
°C	Grad Celsius
CCD	Charge-couples device (CCD-Kamera)
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
$CH_2O$	Formaldehyd
DIM	Diiodomethan
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
E	Elastizitätsmodul
E-Glas	Glas/Glasfasern, elektrisch isolierend
EN	Europäische Norm
EN AW	Europäische Norm für Aluminium Knetlegierung
Entf.	Entformung
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
F	Fluor
FAS	Fluoralkylsilan
FP	Fluorpolymer
g	spezifische freie Grenzflächenenergie
G	Enthalpie
$G_0$	Adhäsionsarbeit $W_a$ oder Kohäsionsarbeit $W_c$
$G_{ges.}$	Gesamtbruchenergie
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GT	Gitterschnitt Test
H	Wasserstoff
ISO	Internationale Organisation für Normung
kJ	kilo Joule

LDPE	Low Density Polyethylene
LSM	Laser Scanning Microscope
min	Minute
mol	Einheit der Stoffmenge
n	Formelzeichen für Stoffmenge
O	Sauerstoff
OWRK	Owens/Wendt/Rabel/Kälble-Methode
p	Druck
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
Ra	Arithmetischer Mittenrauwert
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Moulding
s	Sekunde
S	Enthropie
Si	Silicium
T	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Kristallit Schmelzbereich
$T_K$	Kristallit Schmelztemperatur
$T_S$	Schmelztemperatur
TM	Thermische Metallspritzschicht
V	Volumen
Vol.%	Volumenprozent
$W_a$	Adhäsions- / Ablösearbeit
$W_a^p$	Ablösearbeit polarer Anteil
$W_a^d$	Ablösearbeit dispersiver Anteil
$W_a^{ges}$	Ablösearbeit gesamt
$W_c$	Kohäsionsarbeit
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
$\alpha$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_{Al}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient Aluminiumsubstrat

$\alpha_{bF}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient beschichtetes Formwerkzeug
$\alpha_{TS}$	thermischer Audehnungskoeffizient Trennschicht
$\varepsilon$	Oberflächenverhältnis tatsächliche zu projizierter Oberfläche
$\delta^+$	positive elektrische Teilladung
$\delta^-$	negative elektrische Teilladung
$\gamma$	Grenzflächen- / Oberflächenenergie
$\gamma^p$	polarer Oberflächen-/ Grenzflächenenergieanteil
$\gamma^d$	dispenser Oberflächen-/ Grenzflächenenergieanteil
$\gamma_{S,G}$	Grenzflächenenergie fest-gasförmig
$\gamma_{S,L}$	Grenzflächenenergie fest-flüssig
$\gamma_{L,G}$	Grenzflächenenergie flüssig-gasförmig
$\mu$	chemisches Potential
$\theta$	Kontaktwinkel
$\Psi$	Energieabsorbierende Prozesse (z.B. Materialdeformation)
$\chi$	Elektronegativität
$\emptyset$	Mittelwert

# Beitrag zum Einsatz von Permanent-Trennschichten für die Herstellung von Glasfaser verstärkten Phenolharz-Bauteilen

---

## 1 Einleitung

Faserverbundwerkstoffe finden stetig wachsenden Einsatz als Strukturkomponenten, so zum Beispiel auch im Flugzeugbau, wo sowohl für das Flugzeuginnere als auch den äußeren Strukturaufbau eine große Nachfrage nach Leichtbaumaterialien besteht. Hierfür werden entweder trockene Faserhalbzeuge (Gelege, Gewebe, Matten) mit einem Kunststoffharz (auf Phenol- oder Epoxidbasis) infiltriert oder bereits vorimprägnierte Fasermatten, sogenannte Prepregs, zum finalen Bauteil weiterverarbeitet.

In beiden Fällen werden dafür bei erhöhter Temperatur, unter Druck und gegebenenfalls Vakuum sogenannte Formwerkzeuge eingesetzt, die aus Metall oder einem dem Bauteil ähnlichen Verbundwerkstoff bestehen können. Die ausgehärteten und entformten Bauteile werden schließlich durch Schneiden oder Fräsen nachbearbeitet sowie nach Bedarf verspachtelt, lackiert oder mit einer Dekor-Folie überzogen.

Gemäß dem Stand der Technik müssen Aluminium-Werkzeugformen jeweils nach wenigen Entformungszyklen mit einem Flüssigtrennmittel überzogen werden, welches ein Anhaften des aushärtenden Harzes an der Werkzeugoberfläche verhindern soll. Das aufgebrachte Trennmittel bindet dabei chemisch an die Metalloberfläche an und bildet eine wenige  $\mu\text{m}$  dicke Trennschicht aus, die jedoch nach und nach ihre Funktion verliert.

Dieser Funktionalitäts- bzw. Trennverlust, kann sowohl zu Trennmittelübertrag auf das Bauteil, als auch, im Falle von sich in der Form ansammelnden Harzrückständen, zu Druckstellen im Bauteil führen, was in beiden Fällen die Weiterverarbeitung der Bauteile erheblich beeinträchtigen würde. Würden sich die Bauteile nicht mehr rückstandsfrei oder nur unter massiver Zerstörung lösen lassen, so wären die Folgen für Werkzeug und Bauteil noch gravierender. Mit diesem Hintergrund entstand das Bestreben, verschleißfeste Permanent-Trennschichten als mögliche Alternative zu den Flüssigtrennmitteln einzusetzen. Somit soll nicht nur eine Produktivitätssteigerung erzielt, sondern auch die Umweltbelastung durch freiwerdende Lösemitteldämpfe minimiert werden.

## 2 Aufgabenstellung

Die Identifikation bereits auf dem Markt befindlicher Permanent-Trennschichten, die Erstellung und Bewertung von Kriterien zu deren Eignung im Entformungsprozess von GFK-Bauteilen als auch die Diskussion der zugrunde liegenden Haftmechanismen sind Gegenstand dieser Arbeit.

Hierfür sollten Versuchsreihen konzipiert werden, die möglichst detailgetreu die Industrieapplikation wiedergeben und sich somit an Werkzeuggeometrien, Materialien und Prozessparametern orientieren, wie sie in der Luftfahrt für die Kabinenverkleidung (z.B. Seitenverkleidung für Fenster) eingesetzt werden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollten schließlich Vorschläge zur Trennschichtoptimierung sowie zerstörungsfreien Prozesskontrolle (in-line monitoring) erarbeitet werden.

## 3 Stand der Technik

### 3.1 Fertigungstechnik

#### 3.1.1 Herstellung von GFK-Bauteilen mittels Crushed Core Verfahren

Im Detail bezeichnet das Crushed Core Verfahren den Einsatz eines bereits auf die Aushärtetemperatur vorgeheizten Presswerkzeuges, in welchem ein bis zu 2 x 2 m großes „Sandwich-Bauteil“ (1) ausgehärtet werden kann. Hierbei ist der Begriff „Sandwich“ darauf zurück zu führen, dass zu beiden Seiten einer Wabe aus „NOMEX-Papier“<sup>1</sup> mehrere Prepreglagen platziert werden, womit die Wabe den Kern bzw. im Englischen den „*Core*“ des Bauteils darstellt. Die durch das Schließen der Form bedingte Deformation bzw. örtliche Stauchung der Wabe begründet wiederum den englischen Begriff „*Crushed*“, zusammen also „*Crushed Core*“ (2).

Unter Produktionsbedingungen wird das leicht klebrige, auf einer ebenen Fläche vorbereitete Sandwich-Bauteil an einen Spanrahmen befestigt und in das Presswerkzeug hineingeschoben. Anschließend erhält das Bauteil durch das Schließen der Werkzeugform seine Kontur. Druckbeaufschlagung und Aushärte-Temperatur variieren dabei je nach Anwendungsfall zwischen 1,5 bis 10 bar sowie 140 °C bis 200 °C.

Die Entnahme des ausgehärteten Bauteils erfolgt schließlich manuell aus dem noch heißen Werkzeug, welches durchgehend (ohne zyklisches Aufheizen und Abkühlen) auf der Aushärtetemperatur der Bauteile gehalten wird. Abbildung 1 zeigt am Beispiel einer Seitenverkleidung ein derart hergestelltes Bauteil, wie es in der Flugzeugkabine eingesetzt wird. Um die Entformbarkeit der Bauteile gewährleisten zu können, sind die dafür eingesetzten Aluminiumwerkzeuge, wie unter Punkt 3.1.2 beschrieben, speziell oberflächenbehandelt.

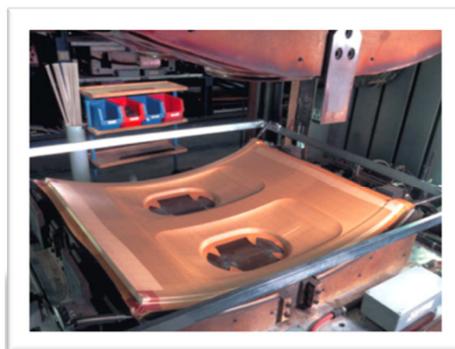


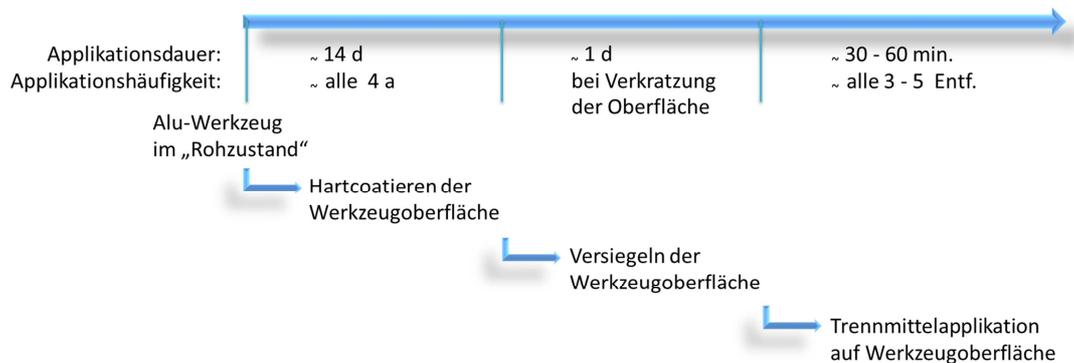
Abbildung 1: Seitenverkleidung für den Airbus A320 im Werkzeug einer Großpresse (1)

---

<sup>1</sup> „Nomex-Papier“: Hitzebeständige, in Phenol-Harz getränkte Aramidfasern, die zu einer sechseckigen Wabenstruktur verarbeitet werden.

### 3.1.2 Standard Oberflächenbehandlung von Crushed-Core Aluminiumwerkzeugen

Aluminiumwerkzeuge, die im Crushed-Core-Verfahren Einsatz finden, werden gemäß Abbildung 2 bzw. der nachfolgenden Erläuterung oberflächenbehandelt:



**Abbildung 2: Behandlung von Aluminiumwerkzeugen im Crushed Core Verfahren (3)**

Neue Aluminiumwerkzeuge werden vor ihrem Einsatz in der Produktion zunächst hartbeschichtet (3). Hierbei wird mittels anodischem Oxidieren eine harte Aluminiumoxidschicht (25-100 µm) auf der Formoberfläche erzeugt, die sowohl einen hohen Verschleißschutz als auch Korrosionsschutz mit sich bringt. Im nächsten Schritt erfolgt das Einebnen der mikroporösen Oberfläche unter Einsatz eines lösemittelbasierten Formversieglers, der über Sprühen oder Wischen mehrlagig aufgebracht wird, was jeweils Zeit zum Verdampfen des Lösemittels bzw. zur vollständigen Aushärtung erfordert.

Im finalen Schritt wird ein lösemittelbasiertes Flüssigtrennmittel durch Sprühen oder Wischen auf die Werkzeugoberfläche aufgebracht und eingebrannt. Dieser Vorgang des Trennmittel-Auftragens wird aufgrund nachlassender Wirkung jeweils nach etwa 3 bis 5 Entformungen wiederholt. Da es trotz Trennmittelapplikation im Produktionsverlauf zu Harzrückstandsablagerung oder Verkratzung der Werkzeugoberfläche kommen kann, muss die Form je nach Bedarf gereinigt und neu versiegelt werden. Ein erneutes Hartcoatieren ist erst nach einigen Jahren nötig, wenn die Oxidschicht deutlich abgenutzt ist. Durch einen Verzicht auf das Flüssigtrennmittel beziehungsweise durch den Einsatz eines Permanenttrennmittels kann die Fertigung sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht deutlich verbessert werden.

### 3.2 Einsatz von Permanent-Trennschichten

Bei einer Permanenttrennschicht muss in erster Linie die Klebeneigung reduziert werden. Für dieses antiadhäsive Verhalten wurde 1962 zum ersten Mal von Zisman (4) der englische Ausdruck „Abhesion“ als konträre Eigenschaft zur Adhäsion (engl.

"adhesion") eingeführt. Adhesion spielt eine bedeutende Rolle in verschiedensten Applikationen, beispielweise beim Lösen eines Kuchens aus der Backform oder beim Einsatz von Implantaten in der Medizintechnik bis hin zur Reduktion von Eisanhaftung auf Flugzeugoberflächen.

Aus der Klebetechnik sind zahlreiche Untersuchungen bekannt (5), so dass daraus gewonnene Erkenntnisse zum Erzielen bestmöglicher Haftung zwischen zwei Festkörpern im Umkehrschluss für Anti-Haft-Applikationen genutzt werden können.

Sind demnach eine hohe Oberflächenenergie, mechanische und hydrolytische Stabilität sowie Mikro- und Nano-Rauhigkeit von Oberflächen haftfestigkeitsfördernd, sollten im Umkehrschluss für Anti-Haft-Oberflächen respektive Trennschichten folgende Attribute gefordert werden (6):

- möglichst geringe Rauigkeit (geringeres Verklammerungspotenzial)
- möglichst geringe Oberflächenenergie (geringe Benetzungsneigung)
- unterschiedliche Löslichkeitsparameter von Trennschicht und kontaktierendem Medium
- Möglichkeit zur Bildung einer cohesiv-schwachen Grenzschicht (englisch: „weak boundary layer“) zwischen Trennschicht und kontaktierendem Medium (*gültig für semi-permanente Trennschichten*)
- thermische / mechanische Stabilität der Trennschicht (*gültig für Permanent-Trennschichten*).

### **3.2.1 Grundlegende Aspekte zur Funktion von Permanent-Trennschichten**

Bezüglich der speziellen Funktionsweise von Permanenttrennschichten für Formwerkzeuge gibt es bis heute nur relativ wenig Publikationen (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12). Neben den für Anti-Haft-Oberflächen generell geforderten Eigenschaften (siehe Kapitel 3.2 „Einsatz von Permanent-Trennschichten“) ist hier jedoch vor allem auf eine hohe Verschleißfestigkeit zu achten, zumal das beschichtete Formwerkzeug bei der Bauteilentformung einer mechanischen Belastung ausgesetzt wird.

Im Folgenden wird somit neben Adhäsions-Grundlagen auch umfassend auf tribologische Aspekte eingegangen, die das Verschleißverhalten der Trennschichten maßgeblich beeinflussen.

#### **3.2.1.1 Adhäsionsaspekte**

Es werden die Adhäsionsaspekte, wie sie als Bindungskräfte im Inneren also auch an der Oberfläche von Materialien wirksam sind, beschrieben. Mit Rücksicht auf die in dieser Arbeit eingesetzten Permanenttrennschichten wird der Fokus dabei auf Polymerwerkstoffe gelegt.

### 3.2.1.1.1 Chemische / Physikalische Bindungskräfte

#### a) Hauptvalenzbindungen

Hauptvalenzbindungen sind starke, chemische Bindungen, die sowohl kovalente bzw. homöopolare (60-700 kJ/mol) als auch ionische Bindungen (600-1000 kJ/mol) umfassen (13). Im Falle kovalenter Bindungen bei Kunststoffen sind die wichtigsten Partner zweier benachbarter Atome neben dem Kohlenstoff (C), beispielhaft die Atome Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), oder Fluor (F). Hierbei gilt, dass die Bindungselektronen stärker vom Atom mit den höheren Kernladungen angezogen werden, was z. B. bei der Gruppierung C-F zur Bildung eines Dipols mit der Ladungsverteilung  $C^{\delta+} - F^{\delta-}$  ( $\delta^+$  und  $\delta^-$  bedeuten partielle positive bzw. negative Ladungen) führt. In Konsequenz ergeben sich, je nach chemischer Zusammensetzung, Polymere mit unterschiedlicher Polarität (von sehr stark polar bis unpolar), womit zugleich auch Art und Ausmaß der auftretenden Nebenvalenzbindungen bestimmt wird.

#### b) Nebenvalenzbindungen

Die Nebenvalenzbindungen (auch als Sekundärbindungen oder zwischenmolekulare Kräfte bezeichnet) sind physikalische Bindungen, die aufgrund Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen valenzmäßig ungesättigten Molekülen auftreten. Die Nebenvalenzbindungen bewirken somit den Zusammenhalt der untereinander nicht chemisch gebundenen Makromoleküle und spielen daher besonders bei den thermoplastischen Kunststoffen (siehe Kapitel 3.2.2.1 „Mechanisches Verhalten der Kunststoffe“) eine zentrale Rolle. Ihre Bindungsenergie, abhängig vom Abstand  $r$  der Atome zwischen zwei benachbarten Ketten, beträgt je nach Art der wirksamen zwischenmolekularen Kräfte etwa 2 bis 60 kJ/mol, d.h. im Verhältnis zu den Hauptvalenzbindungen bzw. kovalenten Bindungen sind sie 10- bis 100-mal schwächer..

Die Nebenvalenzbindungen werden entsprechend der Art und Stärke der Bindung in vier Gruppen gegliedert<sup>2</sup> (5):

- Dispersionskräfte (5-10 kJ/mol)
- Dipolkräfte (50-60 kJ/mol)
- Induktionskräfte (2-10 kJ/mol)
- Wasserstoffbrückenbindungen (< 50 kJ/mol)

---

<sup>2</sup> Bindungen durch Dispersions-, Dipol- und Induktionskräfte werden auch unter dem Begriff van der Waals-Bindungen zusammengefasst.

Die starken, gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen treten als Anziehungskräfte zwischen den Molekülen auf, wenn die Moleküle Atomgruppen mit leicht gebundenem, aktivem Wasserstoff enthalten (z.B. OH: eine stark polare Gruppe mit dem positiven Ende am Wasserstoffatom H, zieht den elektronegativen Sauerstoff O zu sich heran).

Während Dipolkräfte zwischen benachbarten Molekülen mit permanenten Dipolmomenten auftreten (in Makromolekülen häufig anzutreffen: Hydroxylgruppe (-OH) oder Fluoridgruppe (-F)), entstehen die Induktionskräfte, wenn die Elektronenhülle einer Atomgruppe durch ein elektrisches Feld, speziell durch die Feldwirkung eines Dipols, verzerrt wird.

In nahezu allen Stoffen machen jedoch 90 % aller intermolekularen Bindungen die Dispersionskräfte aus. Diese ungerichteten Anziehungskräfte beruhen darauf, dass als Folge der inneren Elektronenbewegung auch in Atomen und dipollosen Molekülen fluktuierende Dipole entstehen, die die Elektronensysteme benachbarter Atome und Moleküle polarisieren und so eine Wechselwirkung hervorrufen. Die resultierende Bindungsenergie wird dabei in extremer Weise vom Abstand  $r$  der benachbarten Moleküle beeinflusst. Da die Makromoleküle im geordneten, kristallinen Zustand den geringsten Platzbedarf beanspruchen, ergibt sich als Folge davon eine besonders gute Stabilität dieser Bindung in den (teil)kristallinen Bereichen der Polymere (siehe Kapitel 3.3.1.2 „PTFE / PFA“). Allerdings führt die zunehmende Brown'sche Molekularbewegung bei Temperaturerhöhung zu einer Abstandsvergrößerung zwischen den Ketten, mit der eine Reduktion z.B. der mechanischen Eigenschaften einhergeht.

### **3.2.1.1.2 Bindungskräfte an Oberflächen**

Die in Kapitel 3.2.1.1.1 beschriebenen Haupt- und Nebervalenzbindungen gelten nicht nur als Bindungs-Typen der Kohäsion, also dem Wirken von Anziehungskräften zwischen Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffes (Stoffzusammenhalt), sie zeigen sich auch für die Adhäsion verschiedener Stoffe aneinander verantwortlich. Hierzu muss der Begriff Sorption beachtet werden, der sich in Absorption und Adsorption aufteilt:

Unter Absorption versteht man das Eindringen bzw. Diffundieren von Gasen oder Flüssigkeiten in Flüssigkeiten oder feste Stoffe (siehe Abbildung 3). Als wesentliche Voraussetzung für einen Diffusionsvorgang wird die weitgehende Affinität der beiden Partner zueinander („Ähnliches greift Ähnliches an“) sowie die Bewegungsmöglichkeit der Moleküle angeführt (Beispiel: Diffusionsklebung bei Kunststoffen). Bleibt die Diffusion oberflächennah, so kann dies im Sinne einer mechanischen Verklammerung haftungsfördernd wirken. Findet jedoch eine tiefergehende Diffusion durch das Polymer statt, wobei das

Absorptionsmittel im Polymer verbleibt, so ist mit deutlichen Änderungen der Kunststoffeigenschaften zu rechnen (z.B. Quellung oder Strukturauflösung).



Abbildung 3: Diffusionserscheinungen zwischen Oberflächen (14)

Die Adsorption beschreibt die Anreicherung von Stoffen an den Grenzflächen fester oder flüssiger Körper. Je nach der Natur der Bindungskräfte zwischen der adsorbierenden Fläche und dem adsorbierten Stoff unterscheidet man physikalische (Abbildung 4) und chemische Adsorption (Abbildung 5). Die physikalische Adsorption ist in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ein reversibler Prozess, d.h., die beteiligten Partner behalten ihren chemischen Charakter bei, da kein Elektronenaustausch stattfindet. Bei der chemischen Adsorption, handelt es sich um einen irreversiblen Prozess, d.h., bei einer Änderung der Parameter Temperatur und Druck verbleiben bei einer stattfindenden Desorption an die Oberfläche gebundene monomolekulare Schichten.

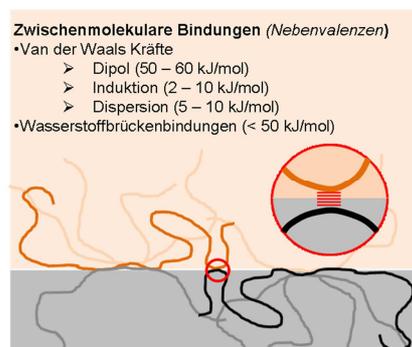


Abbildung 4: Physikalische Bindungen zwischen Oberflächen (14)

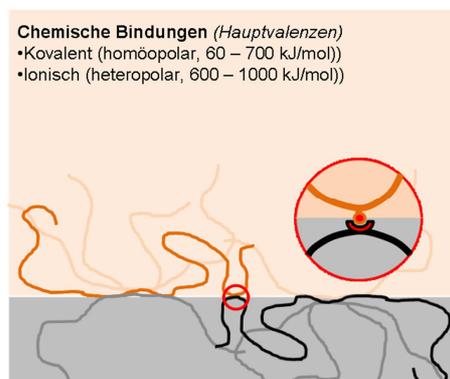
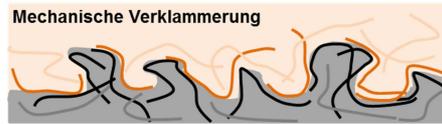


Abbildung 5: Chemische Bindungen zwischen Oberflächen (14)

Im Weiteren ist gemäß Abbildung 6 auch eine mechanische Verklammerung von Kontaktpartnern aufgrund rauher Oberflächen möglich.



**Abbildung 6: Mechanische Verklammerung zweier Oberflächen (14)**

Zusammenfassend muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei Hafterscheinungen um eine Summe von chemischen, physikalischen und mechanischen Wirkungen handelt, die einander überlagern und sich gegenseitig beeinflussen. Dies geht mit der Theorie von Packham (15) einher, wonach bei der Betrachtung der Enthftung die Ablösearbeit mit drei Komponenten beschrieben wird: Gesamtbruchenergie  $G_{\text{ges}} = G_0 + \Psi$ , wobei  $G_0$  durch die Adhäsionsarbeit  $W_a$  und/oder die Kohäsionsarbeit  $W_c$  repräsentiert wird, während  $\Psi$  eine elastische oder plastische Deformation der obersten Materiallage ausdrückt.

### 3.2.1.1.2.1 Molekularphysikalische Grenzflächenerscheinungen

Moleküle an der Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers stehen unter dem Einfluss unausgeglichener molekularer Kräfte und besitzen daher gegenüber den Molekülen im Inneren zusätzliche, freie Energie (16).

Da ein System immer den stabilsten, energetisch niedrigsten Zustand anstrebt (Flüssigkeiten ziehen sich zu Kugeln zusammen, Festkörper lassen sich durch andere Medien benetzen), lässt sich die Oberflächenenergie als Kraft darstellen, die die Oberfläche auf ein Minimum reduzieren will und folglich als Energie pro Fläche bzw. im Sinne einer Oberflächenspannung als Kraft pro Länge angegeben wird.

Umgekehrt kann man die Oberflächenenergie aber auch als Maß für den Energieaufwand, der für die Veränderung einer Oberfläche benötigt wird und damit gleichzeitig als Größe, welche die zwischenmolekularen Kräfte an einer Oberfläche charakterisiert, ansehen.

Möchte man die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ermitteln, so kann dies direkt über die zur Vergrößerung der Oberfläche und damit zur Überwindung der vorliegenden Spannungen benötigte Arbeit (Energie- bzw. Kraftaufwand) geschehen, wohingegen bei Festkörpern aufgrund der Unbeweglichkeit der Oberfläche nur eine indirekte Messung möglich ist, wie es im Folgenden, unter thermodynamischen Aspekten, mittels der freien Enthalpie  $G$  der Grenzfläche ausgedrückt wird (17):

$$G = f(T, p, n, A)$$

$T$ : Temperatur

$p$ : Druck

$n$ : Stoffmenge

$A$ : Grenzfläche / Oberfläche

Gleichung 1

Weiterhin gilt:

ein System aus zwei Phasen mit einer gemeinsamen Grenzfläche besitzt thermodynamisch eine andere Energie als die Summe der Energien beider Einzelphasen 1 und 2.

$$G = G_1 + G_2 + G_{12}$$

Gleichung 2

Hierbei ist  $G_{12}$  die Erhöhung der freien Enthalpie des Gesamtsystems aufgrund der Bildung einer Grenzfläche  $A$ . Die auf diese Grenzfläche  $A$  bezogene freie Enthalpie wird als spezifische freie Grenzflächenenergie  $g$  definiert:

$$\frac{G_{12}}{A} = \frac{G - (G_1 + G_2)}{A} = g$$

Gleichung 3

Bei einer Änderung der Grenzfläche um den Betrag  $dA$  ist entsprechend der Definition der freien Enthalpie:

$$\begin{aligned} dG_{12} &= \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right) dT + \left( \frac{\delta G}{\delta p} \right) dp + \sum_i \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right) dn_i + \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right) dA \\ &= -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

Gleichung 4

$S$ : Entropie

$V$ : Volumen

$\mu$ : chemisches Potential

$\gamma$ : Grenzflächen- / Oberflächenenergie

Der Term  $\gamma dA$  bedeutet hierin die zur Vergrößerung der Oberfläche / Grenzfläche aufzuwendende reversible Arbeit  $dW_{rev}$  und der letzte Term dieser Beziehung beinhaltet die Änderung der an der Grenzfläche angereicherten Moleküle mit dem chemischen Potential  $\mu_i$ .

Unter isothermen, isobaren und iso-molaren Bedingungen ergibt sich:

$$(dG_{12})_{T, p, n_i} = dW_{rev} = \gamma dA$$

Gleichung 5

oder anders ausgedrückt:

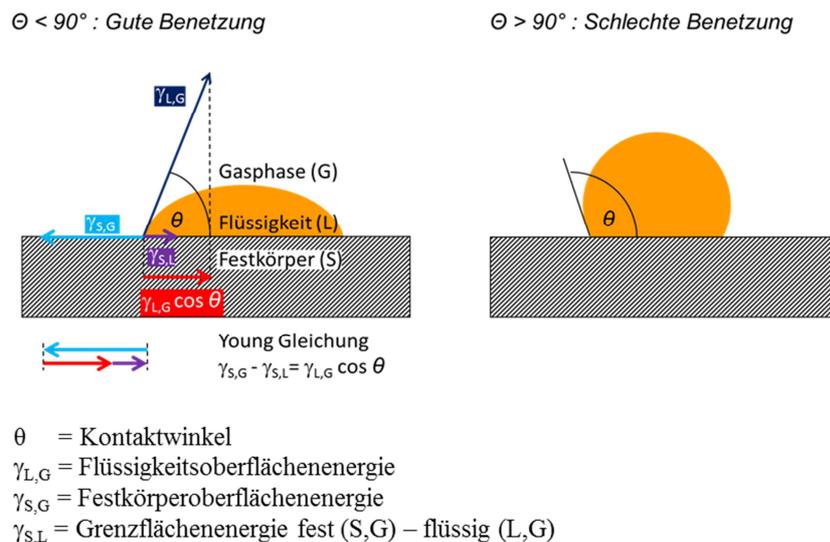
$$\left( \frac{\delta G_{12}}{dA} \right)_{T,p,n_i} = \gamma \quad \text{Gleichung 6}$$

### 3.2.1.1.2.2 Messung der Oberflächenenergie

Als Messmethode für  $\gamma$  kann die Bestimmung des Kontaktwinkels  $\theta$  eines die Feststoffoberfläche benetzenden Tropfens am Dreiphasenkontaktpunkt „Festkörper-Flüssigkeit-Gasphase“ herangezogen werden (17), (18). Die dabei herrschenden Energieverhältnisse werden durch die bereits 1805 von Young (19) aufgestellte Gleichung

$$\gamma_{S,G} = \gamma_{S,L} + \gamma_{L,G} \cdot \cos \theta \quad \text{Gleichung 7}$$

beschrieben, wobei durch  $\gamma_{S,G}$  die Grenzflächenenergie zwischen fester und gasförmiger Phase (Festkörperoberflächenenergie),  $\gamma_{S,L}$  die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase sowie  $\gamma_{L,G}$  die Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (Flüssigkeitsoberflächenenergie) gekennzeichnet werden (siehe Abbildung 7).



**Abbildung 7: Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Festkörpers (19)**

Bei der Ablösung von Flüssigkeit und Festkörper muss bezüglich der zu überwindenden Wechselwirkungskräfte grundsätzlich zwischen polaren und dispersen Oberflächenenergie-Anteilen unterschieden werden (siehe Kapitel 3.2.1.1.1 „Chemische / Physikalische Bindungskräfte, b) Nebervalenzbindungen“). Geht man weiterhin davon aus, dass beide

Arten von Wechselwirkungen unabhängig voneinander sind, so tragen sie additiv zur Gesamt-Ablösearbeit  $W_a^{ges}$  bei (18)<sup>3</sup>:

$$W_a^{ges} = W_a^p + W_a^d \quad \text{Gleichung 8}$$

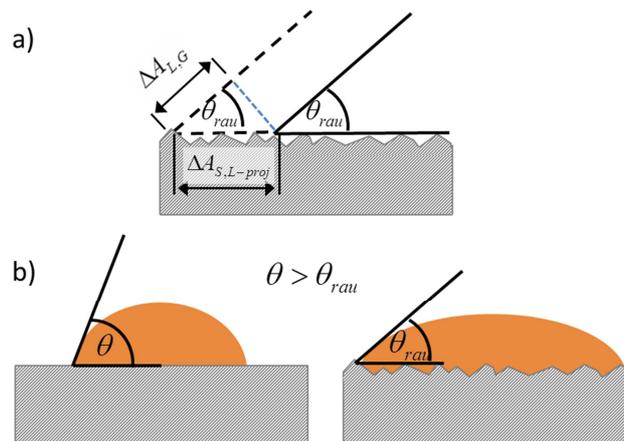
### 3.2.1.1.2.3 Korrelation von Kontaktwinkel und Rauigkeit

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Benetzungsverhalten einer Oberfläche kann durch die Einführung des Oberflächenverhältnisses  $\varepsilon = A_{S,L} / A_{S,L-proj}$  berücksichtigt werden, siehe Abbildung 8 a). Dabei beschreibt  $A_{S,L}$  die von der Flüssigkeit tatsächlich benetzte Oberfläche (die Flüssigkeit folgt der Rauheitskontur der Oberfläche) und  $A_{S,L-proj}$  die dazu projizierte Oberfläche (die von einer Flüssigkeit benetzte, theoretisch glatte Oberfläche), wobei  $A_{S,L} > A_{S,L-proj}$  gilt und somit  $\varepsilon > 1$  ist.

Berücksichtigt man nun die Beziehung  $\Delta A_{L,G} / \Delta A_{S,L-proj} = \cos \theta_{rau} = \varepsilon \Delta A_{L,G} / \Delta A_{S,L}$  in Gleichung 7, wobei  $A_{L,G}$  die Grenzfläche Flüssigkeit zu umgebenden Gas kennzeichnet (siehe Abbildung 8), erhält man eine modifizierte Form der Young-Dupré Gleichung, die auch als Wenzel Gleichung bezeichnet wird (20):

$$\cos \theta_{rau} = \varepsilon \frac{\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}}{\gamma_{L,G}} = \varepsilon \cos \theta. \quad \text{Gleichung 19}$$

Gleichung 19 zeigt, dass für  $\theta < 90^\circ$  der tatsächliche Kontaktwinkel  $\theta_{rau}$  durch Erhöhung der Rauigkeit weiter abnimmt (Benetzungsneigung steigt, siehe Abbildung 8 b), hingegen für  $\theta > 90^\circ$  weiter ansteigt (Benetzungsneigung sinkt).



**Abbildung 8: Theorie nach Wenzel (20); a) geometrische Abhängigkeit von  $\theta_{rau}$ , b) Beispiel: rauigkeitsabhängige Kontaktwinkelvariation bei  $\theta < 90^\circ$**

<sup>3</sup> Bei gleicher Gesamt-Grenzflächenenergie kann das Verhältnis der beiden Anteile polar / dispers sehr unterschiedlich sein (17).

### 3.2.1.2 Tribologische Aspekte

Tribologie ist die Wissenschaft von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Dabei umfasst sie das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß (einschließlich Schmierung) und schliesst entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen, sowohl zwischen zwei Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten bzw. Festkörpern und Gasen mit ein (nach DIN 50323).

Dabei ist das Reibungs- bzw. Verschleißverhalten eines Materials eine Systemeigenschaft und kann nicht durch einfache Werkstoffkenndaten (wie etwa Härte oder Elastizitätsmodul) charakterisiert werden. Vielmehr wird jedes Reibungsverhalten bzw. jeder Verschleißvorgang durch das Beanspruchungskollektiv und die Struktur des jeweiligen tribologischen Systems gekennzeichnet (21). Das tribologische System selbst umfasst vier grundlegende Elemente: den festen Grundkörper, den festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörper, den Zwischenstoff (Schmierstoff, Verunreinigungen etc.) sowie das Umgebungsmedium (Luft, Vakuum etc.). Relevante Stoff- bzw. Formeigenschaften bei festen Körpern sind u.a. die chemische Zusammensetzung, Wärmeleitfähigkeit und Ausdehnungskoeffizient, Festigkeit und Härte sowie die Oberflächenrauheit.

Die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems ablaufenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen können zu Stoff- und Form- bzw. Oberflächenveränderung der Kontaktpartner führen, weswegen man in einem solchen Fall von (Material-) Verschleiß spricht. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Verschleißmechanismen, Adhäsion und Abrasion, phänomenologisch beschrieben.

- Adhäsion:

Hierunter versteht man die Bildung und Trennung von atomaren Bindungen (sowohl chemischer als auch physikalischer Natur) zwischen Grund- und Gegenkörper.

Sind diese adhäsiven Kräfte an der Oberfläche stärker als die kohäsiven<sup>4</sup> Kräfte im Inneren der kontaktierenden Materialien, so reißt das schwächere Material auf und wird in Form von Materialübertrag bzw. -verschleiß abgetragen (siehe Abbildung 9).



**Abbildung 9: Schematische Darstellung von adhäsivem Verschleiß (21), (22)**

<sup>4</sup> Kohäsiv: lat. cohaerere - zusammen hängen

Adhäsion kann wirksam werden, wenn sich Grund- und Gegenkörper unmittelbar berühren, was durch erhöhten Druck unterstützt wird. Da die Oberflächen von Werkstoffen praktisch nie vollkommen eben sind, sondern eine fraktale Rauheitsstruktur (Rauigkeit verläuft auf Makro-Skala bis hin zu atomarer Skala) vorliegen kann, erfolgt die eigentliche Berührung nur in vereinzelt Mikrokontaktflächen, den sogenannten Wirkorten. Man spricht demnach von der wahren Kontaktfläche, die deutlich kleiner als die scheinbare (projizierte) Oberfläche ausfallen kann und zusätzlich von den Deformationseigenschaften der sich in Kontakt befindlichen Rauheitsspitzen abhängt (siehe auch Kapitel 3.2.2.3 „Reibungs- und Verschleißverhalten von Kunststoffen“). Der adhäsive Vorgang zwischen zwei Oberflächen ist als eine der Hauptursachen der Haftreibung anzusehen.

- Abrasion:

Der grundlegende Aspekt von abrasivem Verschleiß liegt in der Mikrozerspannung.

Abrasion tritt in tribologischen Kontakten auf, wenn der Gegenkörper beträchtlich härter und rauer ist als der tribologisch beanspruchte Grundkörper oder wenn harte Partikel in einen tribologisch beanspruchten Werkstoff eingedrückt werden.



**Abbildung 10: Schematische Darstellung von abrasivem Verschleiß (21), (22)**

Kommt ein Zwischenstoff zu Grund- und Gegenkörper hinzu, ist eine schützende, aber auch schädigende Wirkung denkbar. Demnach hat ein die Verschleißpartner trennender Schmierfilm (wie von hydrodynamisch geschmierten Gleitlagern bekannt) in der Regel einen günstigen Einfluss. Wechselwirkungen zwischen Grund- bzw. Gegenkörper und Zwischenstoff können aber auch dahingehend schädigend wirken, als Bestandteile des Zwischenstoffs auf den Oberflächen von Grund- und Gegenkörper adsorbiert und umgekehrt Bestandteile des Grund- oder Gegenkörpers im Zwischenstoff als Verschleißpartikel eingebettet werden können (21).

Letztlich ist festzuhalten, dass die verschiedenen Verschleißmechanismen (wenn auch mit unterschiedlicher Stärke) gleichzeitig auftreten können, was eine isolierte Analyse der einzelnen Verschleißparameter nahezu unmöglich macht. Dieser Umstand erklärt auch, warum man das Verschleißverhalten aus Tribosystem „A“ nicht ohne weiteres auf ein Tribosystem „B“ übertragen kann, bei dem eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Verschleißparameter in Summe ein unterschiedliches Verschleißbild liefert (23).

### 3.2.2 Grundlegende Aspekte zu Kunststoffen als Permanent-Trennschichten

Kunststoffe respektive Polymere sind synthetisch-organische Werkstoffe, die als wesentliche Bestandteile Makromoleküle in Form linearer oder verzweigter Ketten enthalten (24). Um das Eigenschaftsbild des Kunststoffes gezielt einstellen zu können, wenn etwa spezielle Anforderungen an die Verarbeitbarkeit (Formmasse) oder die mechanische / thermische Stabilität des Endproduktes (verarbeitete Formmasse) gestellt werden, kommen verschiedene Additive zum Einsatz, die sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein können.

Kunststoffe haben nicht nur im Vergleich zu anderen Materialien, sondern auch untereinander, je nach strukturellem und chemischem Aufbau, teilweise stark unterschiedliche Eigenschaften.

Als allgemein gültig kann jedoch folgende Aufzählung angesehen werden (24), (25):

- geringe Dichte und Wärmeleitfähigkeit
- große Zugfestigkeit bei geringem Elastizitätsmodul
- große Temperaturdehnung
- große Diffusionsdichtigkeit und chemische Beständigkeit
- niedrige zulässige Gebrauchstemperatur
- geringe mechanische Festigkeit bei unverstärkten Kunststoffen
- ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verhaltens
- Alterung<sup>5</sup> der Materialeigenschaften im Beanspruchungsverlauf (Temperaturwechsel, mechanische Belastung, chemischer Angriff etc.)

#### 3.2.2.1 Mechanisches Verhalten der Kunststoffe

Um das mechanische Verhalten der Kunststoffe (26) erläutern zu können, wird zunächst noch einmal genauer auf die Struktur der Polymere (griechisch: polys, viele; meros, Teil) eingegangen, deren Makromolekül-Ketten aus niedermolekularen Verbindungen in Form sogenannter Monomere (griechisch: monos, einzig / allein; meros, Teil) bestehen.

Während der Zusammenhalt innerhalb eines Moleküls über chemische Bindungskräfte (Hauptvalenzen) gewährleistet wird, werden die linearen oder verzweigten Makromolekülketten untereinander hauptsächlich über die deutlich schwächeren physikalischen Anziehungskräfte (Nebervalenzen, reversible Bindungen), gegebenenfalls

---

<sup>5</sup> Nach DIN 50035, Teil 1, versteht man unter Alterung die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge.

aber auch über chemische Vernetzungsstellen zusammengehalten (siehe Kapitel 3.2.1.1.1 „Chemische / Physikalische Bindungskräfte“).

Die chemischen Bindungen lassen ein molekulares Netzwerk entstehen, dessen Querverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers haben, da sie die verschiedenen Ketten untereinander fixieren und es so beispielweise unmöglich machen, einzelne Ketten aus dem Verbund herauszuziehen.

Liegt eine schwache Vernetzung vor, so spricht man von Elastomeren, im Falle von hoher Vernetzungsdichte von Duromeren. Schließlich unterscheidet man die Klasse der Thermoplaste, bei denen die Vernetzung auf physikalischen Bindungen bzw. Verknäuelung der Polymer-Ketten beruht.

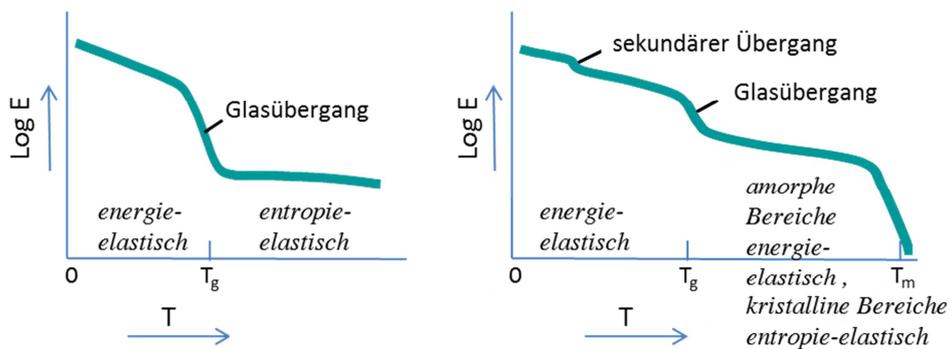
Elastomere liegen immer im vollständig amorphen Zustand vor, weil die chemischen Bindungen zwischen den Ketten eine regelmäßige Anordnung unmöglich machen (siehe Kapitel 3.3.1.3 „Silikon“). Duromere weisen aufgrund ihrer dichten Vernetzung zwar eine gewisse strukturelle Regelmäßigkeit auf, zählen jedoch ebenfalls zu den amorphen Kunststoffen (siehe Kapitel 3.3.2 „Phenolharz“). Thermoplaste hingegen können zumindest teilweise kristallin sein, was sich als Zweiphasensystem mit amorphen und kristallinen Anteilen äußert (siehe Kapitel 3.3.1.2 „PTFE/PFA“).

Im Weiteren soll das mechanische Verhalten der verschiedenen Polymerstrukturen unter dem Einfluss der Temperatur berücksichtigt werden:

Durch Zufuhr thermischer Energie stellt sich ein polymerspezifischer Erweichungsbereich ein, wobei der Übergang vom glasartigen, energie-elastischen ( $T < T_g$ , „Glasübergangstemperatur“  $T_g$ ), zum gummiartigen, entropie-elastischen ( $T > T_g$ ), Zustand stattfindet. Dabei bedeutet Energieelastizität, dass unter mechanischer Belastung Atome in benachbarten Molekülen aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden (Dehnung der zwischenmolekularen van der Waals-, Dipol-, oder Wasserstoffbrückenbindungen) und nach Entlastung wieder in die energetisch günstigere Lage zurück kehren. Entropie-Elastizität ist durch Rückstellkräfte charakterisiert, die den Kunststoff nach einer mechanischen Deformation bzw. Streckung der Molekülketten wieder in seine ursprüngliche Knäuelstruktur (mit energetisch günstigerer Anordnung) versetzen. Haftpunkte zwischen den Molekülketten, wobei es sich bei Thermoplasten um Knoten-bzw. Verschlaufungspunkte sowie bei Elastomeren und Duromeren um chemische Vernetzungspunkte handelt, wirken unterstützend. Folglich können Elastomere, die oberhalb ihrer Glasstemperatur eingesetzt werden (siehe Abbildung 11, linker Graph), reversible Dehnungen bis zu einigen Hundert Prozent mitmachen, während speziell bei teilkristallinen Thermoplasten (z.B. PFA) Folgendes gilt: Auch bei teilkristallinen Thermoplasten existiert eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ , was

jedoch nur für die amorphen Bereiche gilt (Energieelastizität wandelt sich in Entropieelastizität um). Die kristallinen Anteile behalten aufgrund ihrer energetisch günstigeren Anordnung bis zum Kristallitschmelzpunkt  $T_K$  bzw. ihrem Kristallitschmelzbereich  $T_m$  ihre starken intermolekularen Bindungskräfte und somit auch ihre Energieelastizität bzw. elastische Steifigkeit. In den amorphen Thermoplastbereichen findet gleichzeitig eine vom Spannungsniveau abhängige, visko-elastische oder visko-plastische Verformung statt, die sich jedoch aufgrund der Entropieelastizität und der damit einhergehenden, erneuerten Knäuel-Struktur weitgehend zurückbilden kann.

Im Gebrauchsbereich (oberhalb  $T_g$  und unterhalb  $T_m$ ) liegt demnach gleichzeitig sowohl eine harte (kristalline) als auch eine flexible (amorphe) Material-Phase vor, was die Zähigkeit der teilkristallinen Thermoplaste begründet. Erst kurz oberhalb des Kristallit-Schmelztemperaturbereichs  $T_m$  kann ein weichelastischer Bereich im Materialverhalten auftreten, weswegen vorweg, über ein breites Temperaturintervall ein relativ schwacher Abfall der Materialzähigkeit bzw. des Elastizitätsmoduls zu verzeichnen ist (siehe Abbildung 11, rechter Graph). Die in Konsequenz geringe elastische Deformierbarkeit des Kunststoffes kann bei Zugbelastung ab einer bestimmten Streckgrenze (nach Strecken der amorphen, verknäulten Bereiche und Auslenkung der Kristallite in Zugrichtung) zum Verstreckungsbruch und damit irreversiblen, plastischen Fließen des Materials führen.



**Abbildung 11: Elastizitätsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur; linker Graph: Elastomer, rechter Graph: teilkristalliner Thermoplast; sekundärer Übergang: Spannungsrelaxationen durch Umlagerung von Molekülabschnitten / Umordnung in der kristallinen Phase; Tg: Glasübergangstemperatur; Tm: Kristallit-Schmelztemperaturbereich (26)**

### 3.2.2.2 Adhäsionsneigung der Kunststoffe

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.2 „Tribologische Aspekte“ erläutert, treten in den Bereichen, in denen sich die Oberflächen von aufeinander gleitenden Festkörpern hinreichend nähern, zwischen den Oberflächen atomare bzw. molekulare Wechselwirkungen auf. Eine solche Wechselwirkung ist beim Reibungskontakt von Paarungen mit Polymerwerkstoffen die

Ausbildung physikalischer Adhäsionsneigung aufgrund ihrer Oberflächenenergien. Da man davon ausgehen kann, dass die grundsätzlich niedrigerenergetischen Polymerwerkstoffe keine Adsorptionsschichten auf der Oberfläche bilden, sind diese wirksamen Adhäsionsenergien auf die elektrostatischen Energien, wie sie als zwischenmolekulare Bindungsenergien in den Polymeren selbst wirksam sind, zurückzuführen (siehe Kapitel 3.2.1.1.1 „Chemische / Physikalische Bindungskräfte“).

Dies entspricht auch dem Modell zur Bindungsentstehung, das von Bowden und Tabor (27) vorgeschlagen wurde: Für die Mehrheit der Polymere gilt, dass Van-der-Waals und Wasserstoffbrückenbindungen typisch sind. Eine auf diese Bindung einwirkende Scherkraft induziert die entgegengesetzte Reibkraft  $F_R$  und muss folglich, um den Bruch der Zwischenbindungskräfte mittels atomarer oder molekularer Platzwechselforgänge herbeizuführen, in höherem Maße aufgebracht werden (siehe Kapitel 3.2.2.3 „Reibungs- und Verschleißverhalten von Kunststoffen“).

Gemäß Untersuchungen von Sharpe und Schonhorn (28) zur Haftfestigkeit zwischen Adhäsiv und Substrat wird grundsätzlich postuliert, dass ein kleiner Kontaktwinkel des benetzenden Mediums nicht für eine gute Haftfestigkeit ausreicht, sondern dass dafür das flüssige Adhäsiv auf dem Substrat spreiten müsse. Das bedeutet, dass  $\gamma_{S,G} > \gamma_{L,G}$  sein muss und die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Festkörpers und des Adhäsivs größer sein müssen als die Anziehungskräfte der Flüssigkeitsmoleküle untereinander. Am Beispiel des Verbundsystems Aluminium / Polyäthylen (29) zeigt sich jedoch, dass dieses Postulat nicht als allgemein gültig angesehen werden darf, zumal Polyäthylen zwar im geschmolzenen Zustand das Aluminium gut benetzt, nach dem Abkühlen aber nur eine geringe Haftfestigkeit zum Substrat vorliegt. Diese und ähnliche Beobachtungen zwingen dazu, nicht nur die oberflächenenergetischen Daten des flüssigen Adhäsivs in Haftfestigkeitsuntersuchungen einzubeziehen, sondern auch die des ausgehärteten Mediums sowie die Prozesse, die für den Übergang von der flüssigen in die feste Phase charakteristisch sind (z.B. Eigenspannungsbildung, Verdunstungsprofile, Härtingsprofile).

Mittels Untersuchungen zur Lackierbarkeit von Thermoplasten (17) wurde festgestellt, dass für die Erzielung optimaler Haftfestigkeit nicht alleine das Kriterium  $\gamma_1 = \gamma_2$  bzw.  $\gamma_{12} = 0$  gilt (Minimierung der Grenzflächenspannung), sondern die Forderung nach  $\gamma_1^p = \gamma_2^p$  bzw.  $\gamma_{12}^p = 0$  erfüllt werden muss, d.h., die polaren Anteile des festen Lackes und die des festen Kunststoffes sollten sich in ihrer Größe entsprechen. Anders ausgedrückt: es kommt jeweils nur zwischen den polaren bzw. dispersiven Anteilen der Kontaktpartner zu Wechselwirkungen.

### **3.2.2.3 Reibungs- und Verschleißverhalten von Kunststoffen**

Aus zahlreichen tribologischen Untersuchungen ist bekannt, dass für Kunststoffe/Polymere als gebräuchlichste Verschleißtypen Abrasion, Adhäsion und Ermüdung<sup>6</sup> in Frage kommen (30). Inwiefern die Deformationsneigung der Polymere hier eine Rolle spielt, wird im Folgenden erläutert (31).

Kommen Rauheitshügel zweier sich relativ zueinander bewegender Kunststoffoberflächen in Berührung, so treten bei der Trennung der adhäsiven Kontaktbrücken zwangsläufig Deformationen von Molekülsegmenten bzw. –bereichen ein. Ob es sich dabei um elastische, plastische oder visko-elastische Deformation handelt, hängt von den jeweiligen Materialeigenschaften ab. Befindet sich der Polymerwerkstoff unterhalb seiner Glasübergangstemperatur, so wird er sich bei Beaufschlagung von Last spröde verhalten, wohingegen visko-elastisches (oder gar visko-plastisches) Verhalten eintritt, wenn sich der Polymerwerkstoff im hoch elastischen Zustand befindet (32).

Grundsätzlich kann eine geringere Reibung erwartet werden, wenn die Härte des Polymerwerkstoffs hoch ist, weil dann die Rauheitsspitzen des Kontaktpartners weniger tief eindringen können. Ebenso ist mit weniger Verschleiß zu rechnen, je höher die Arbeitsaufnahmefähigkeit (Zähigkeit) des Polymers ist (Minimierung von Riß- und Brucherscheinungen) (30), (33). Im Speziellen scheint hier die Mikrozahligkeit eine Rolle zu spielen, die auf molekularer Ebene über die Polymer-Ketten-Steifigkeit, deren Gewicht sowie dem Grad der an der Oberfläche induzierten Kristallinität gesteuert werden kann (34).

## **3.3 Allgemeine Charakterisierung der in dieser Arbeit eingesetzten Materialien**

Im Folgenden werden grundlegende Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Materialien vorgestellt.

### **3.3.1 Formwerkzeug-Materialien**

#### **3.3.1.1 Aluminium Legierung EN AW-5083**

Bei EN AW-5083 / AlMg4,5Mn0,7 handelt es sich um eine naturharte, ausscheidungsfreie Legierung, die ihre ausgezeichneten Festigkeitswerte aufgrund einer Mischkristallverfestigung erhält. Weitere, damit verbundene Vorteile, wie der Wegfall einer zusätzlichen Wärmebehandlung (Vergütung), gute Zerspan- und Schweißbarkeit aber auch

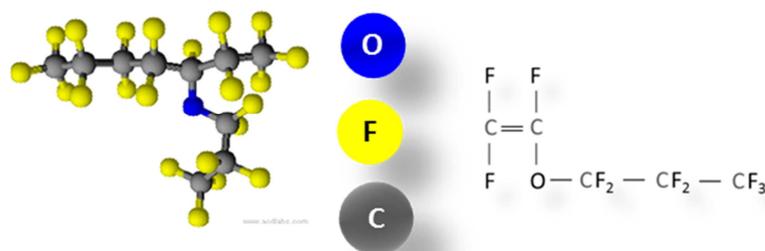
---

<sup>6</sup> Ermüdung im Sinne von Rißbildung und –ausbreitung bei wechselnder mechanischer und/oder thermischer Belastung

hervorragende Beständigkeit gegen Korrosion, haben dazu geführt, dass die Legierung im Bereich Maschinen- und Vorrichtungsbau eingesetzt wird (35).

### 3.3.1.2 PTFE / PFA

Perfluoralkoxyalkan (PFA) ist ein Copolymer aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) und Polyperfluorvinylmethylether, siehe Abbildung 12. Es wird als eine von mehreren Weiterentwicklungen von DuPont, ebenso wie PTFE selbst, unter dem Markennamen Teflon hergestellt und ist einer der reibungs- bzw. reaktionsärmsten Feststoffe (13) bei Kontakt mit anderen Stoffen. Teflon wird für verschiedenste Applikationen wie Dichtungsmittel, Anti-Korrosions-Schutzschichten, künstliche Blutgefäße, „atmende“ Textilien (Gore Tex<sup>®</sup>) oder Pfannenbeschichtungen eingesetzt.



**Abbildung 12: Perfluoralkoxyalkan (PFA) – Struktur (36), (37)**

Zur Erläuterung von PFA als Permanent-Trennschicht wird im Folgenden zunächst auf die grundlegenden Eigenschaften von PTFE eingegangen:

Das Grundgerüst der linearen, spiralförmig verdrehten Polymerketten setzt sich aus Kohlenstoff-Kohlenstoff sowie Kohlenstoff-Fluor Bindungen zusammen, wobei es sich in beiden Fällen um sehr starke Bindungen handelt und die Kohlenstoffatome durch die im Verhältnis deutlich größeren, an der Außenseite der Polymerkette dicht gepackten, symmetrisch verteilten Fluor-Atome vollständig abgeschirmt werden. In Konsequenz ergibt sich nicht nur ein guter Schutz vor chemischem Angriff, das nach außen unpolar wirkende „Fluor-Schutzschild“ verleiht PTFE mit ca. 17-23 mN/m (13), (38) auch seine niedrige Oberflächenspannung bzw. -energie (und damit geringe Adhäsionsneigung) sowie einen niedrigen Reibungskoeffizienten. Der simple Molekülaufbau erlaubt es den Molekülketten, sich parallel und damit dicht gepackt auszurichten, so dass sich ein Nebeneinander von amorphen und kristallinen Materialbereichen einstellen kann. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes der kristallinen Bereiche (305 – 310 °C), die bis zu 90 % ausmachen können, wirkt sich die (Teil-) Kristallinität auf die thermische Stabilität des Materials zwar günstig aus, kann bei mechanischer Belastung am Interface „amorpher-teilkristalliner Bereich“ aber auch eine Rissinitiierung erleichtern. Da die Molekülketten untereinander nur

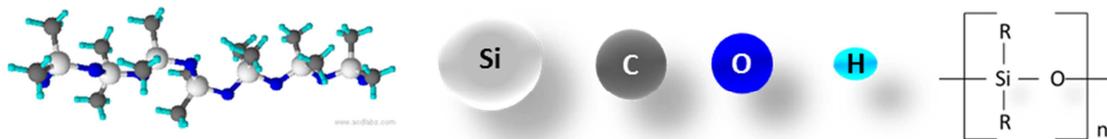
über schwache van der Waals-Kräfte zusammen gehalten werden, weist PTFE nur eine mäßige Festigkeit und Härte bzw. einen nicht besonders hohen Verschleißwiderstand auf (26).

Das hohe Molekulargewicht von PTFE erweist sich insofern als nachteilig, als die Partikel im geschmolzenen Zustand aufgrund der hohen Viskosität nicht auseinanderfließen, sondern lediglich zusammensintern. Da somit keine thermoplastische Verarbeitung respektive technisch einfach umzusetzende Applikationen wie Spritzgießen oder Extrudieren möglich sind, wurde mittels Unterbrechung des regelmäßigen Molekülaufbaus der modifizierte Fluorkunststoff PFA entwickelt (13). Es entstehen teilkristalline Thermoplaste (schmelzbar und somit thermoplastisch verarbeitbar), die eine dem PTFE vergleichbar hohe Resistenz gegen chemischen Angriff aufweisen, ebenfalls eine sehr niedrige Oberflächenenergie besitzen und bis maximal 260 °C eingesetzt werden können.

Für Beschichtungsapplikationen verwendet man in den seltensten Fällen reines PFA. Üblicherweise sind die Beschichtungen dadurch gekennzeichnet, dass man zur Haftverbesserung eine so genannte Primerschicht aufbringt, oder auch ein aus mehreren Schichten bestehendes Primersystem, welches Haftvermittler-Additive, Pigmente, Hitzestabilisatoren sowie verschiedenste Bindeharze enthalten kann. Dem Fluorpolymer selbst werden zur Erhöhung der thermisch/mechanischen Festigkeit bzw. Verschleißbeständigkeit oft mineralische Füllstoffe wie Gesteinsmehl oder Glimmer (siehe Kapitel 3.3.1.6 „Glimmer“) beigefügt (39).

### **3.3.1.3 Silikon**

1940 entdeckten E.G. Rochow und seine Mitarbeiter bei General Electric ein industrielles Syntheseverfahren für Polysiloxane, das Grundgerüst der Silikonpolymere. Mittlerweile erstreckt sich das mannigfaltige Anwendungsspektrum der Silikone von hochtemperaturbeständigen Ölen über Dichtmassen und Isolationsmaterial bis hin zu diversen Schutzüberzügen (z.B. Schutzlacke), hochtemperaturbeständigen Formteilen und vielem mehr (13). Abbildung 13 zeigt einen Strukturausschnitt eines typischen Silikonmoleküls, das im Wesentlichen einem organisch modifiziertem Quarz entspricht, bei dem an jedem Silicium-Atom zwei Sauerstoffatome durch unterschiedliche Kohlenwasserstoff-Reste oder Fluorkohlenwasserstoff-Gruppen substituiert sind (40).



**Abbildung 13: Silikon-Struktur (37); R entspricht organischer Gruppe oder Wasserstoff;  
Beispiel: Polydimethylsiloxan.**

Das alternierende, anorganische Si-O-Si-Rückgrat der Silicon-Ketten bietet mit seiner hohen Si-O-Bindungsenergie eine deutlich höhere Festigkeit gegenüber einer klassisch-organischen C-C Bindung, woraus sich eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit der Silikone ableitet (Dauergebrauchstemperatur ca. 180 - 250 °C, exzellente Beständigkeit auch bei hohen Temperaturwechselbelastungen) (41). Im Weiteren zeichnen die im Vergleich zu C-C größeren Si-O Bindungsabstände das Silikonpolymer durch eine hohe Beweglichkeit der Polymersegmente (freie Rotation der Seitengruppen um das Silicium-Sauerstoff-Rückgrat) bzw. eine leichte Segment-Verschiebbarkeit im vernetzten Polymer aus. Mit einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von -120 °C hat dies im gesamten Einsatzbereich eine hohe Material-Elastizität zur Folge (42). Die Abschirmung der polaren Si-O-Einheiten durch die frei drehbaren, unpolaren Seitengruppen und die schraubenförmige (helixartige) Konformation<sup>7</sup> der Molekülketten verleihen den Silikonprodukten zudem nicht nur wasserabweisende (hydrophobe) Eigenschaften, aufgrund ihrer nur schwachen intramolekularen Wechselwirkungen zeigen sie sich auch für eine niedrige Oberflächenenergie (20 - 23 mN/m (6)) sowie den geringen Reibwert der Silikone verantwortlich. Die Verarbeitung der Silikonharzmassen erfolgt vorwiegend durch Spritzpressen und Heißhärtung bei 150 °C bis 250 °C (43).

Um dem einhergehenden Nachteil einer nur geringen Material-Festigkeit und damit geringen Verschleißfestigkeit entgegenzusteuern, werden den Polymeren für Beschichtungsapplikationen verstärkende Füllstoffe zugemischt, die durch ihre Wechselwirkung mit den Polymerketten die Festigkeit eines Elastomers um den Faktor 10 bis 30 erhöhen können. Dafür werden z.B. Kieselsäuren eingesetzt, die in Kombination mit einer bereits grundlegenden, hohen Vernetzungsdichte (mittels tri- oder tetrafunktionellen Siloxaneinheiten) die Herstellung duroplastischer, harter und kratzfester Silikon Schutzlacke erlauben (41).

<sup>7</sup> Die Konformation eines organischen Moleküls beschreibt dessen räumliche Anordnung mit drehbaren Bindungen an den Kohlenstoffatomen.

#### 3.3.1.4 Sol-Gel

Sol-Gel Verfahren sind nasschemische Verfahren zur Herstellung keramischer bzw. keramisch-organischer Werkstoffe bzw. Beschichtungen (44). Die Bezeichnung Sol-Gel geht darauf zurück, dass ein flüssiger Sol-Zustand (Dispersionen fester Partikel im Größenbereich 1 nm bis 100 nm) über die Zeit in einen festen Gel-Zustand transformiert wird (Nanopartikel bilden ein 3-dimensionales Netzwerk aus).

Sol-Gel Verfahren gehen allgemein von Sol-Systemen auf Basis metallorganischer Polymere aus. Bei der Wärmebehandlung des Gels beginnen die organischen Bestandteile zu entweichen und es entsteht ein amorpher, nanoporöser Metalloxid-Film, der bei erhöhten Temperaturen zu sintern anfängt. Dabei entweichen Lösungsmittel und Reaktionsprodukte wie Alkohol und Wasser, was zur Bildung eines dichten oxidischen und damit kratzfesten Filmes führt, der glasig oder nanokristallin sein kann. Bei gleichzeitiger Keimbildung und Kristallwachstum entstehen oxidkeramische Schichten. Nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C ist die Überführung in rein anorganische Schichten und die Verdichtung weitgehend abgeschlossen.

Typische Systeme basieren z.B. auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon.

Derartige Sol-Gel-Systeme können mittels Tauch- oder Spritzapplikation des Geles z.B. für den Korrosionsschutz von Metallen (45) bzw. zur Erzielung hydrophober Oberflächen eingesetzt werden (46). In Kombination mit fluorierten Endgruppen können letztlich Applikationen im Sinne permanenter Leichtreinigungsschichten auf Glas, Keramik und Metallen umgesetzt werden (47).

#### 3.3.1.5 PEEK

Seit Anfang der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts waren vor allem die Fortschritte im Flugzeugbau bzw. in der Raumfahrt und Kerntechnik Anlass für intensive Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet von Hochleistungspolymeren mit gesteigerten mechanischen Eigenschaften sowie erhöhter Temperaturstabilität. Entsprechend finden Polyaryletherketone vor allem Anwendung in Luft und Raumfahrt (Flügelklappen, Ersatz für Metallteile u.a.), der Elektroindustrie (Draht- und Kabelummantelungen, flexible Leiterplatten, u.a.), oder generell als Beschichtungen ihren Einsatz, wenn hohe Festigkeiten bei Temperaturen über 200 °C verlangt werden (z.B. Triebwerksauskleidungen). Abbildung 14 zeigt das Grundgerüst von Polyetheretherketon (PEEK), einem aromatischen, teilkristallinen Thermoplasten aus der Gruppe der Polyaryletherketone (13).



**Abbildung 14: Polyetheretherketon (PEEK) – Struktur (37), (13)**

Sämtliche Polyaryletherketone besitzen mit ca. 36 mN/m Oberflächenenergie eine hohe Benetzbarkeit (polarer Anteil ca. 5 mN/m, disperser Anteil ca. 30 mN/m) (48) und sind von mittlerer Kristallinität (max. 48 %; (49)). Die mechanischen Eigenschaften sind bei Raumtemperatur nicht viel besser als die anderer Thermoplaste, jedoch ist hier die Erhaltung der guten Festigkeitseigenschaften bei höheren Temperaturen (hohe mechanische Wechselfestigkeit, sehr geringe Neigung zur Kriechverformung bei Einwirkung höherer Kräfte über längere Zeit) sowie das allgemein gute Gleit- und Verschleißverhalten hervorzuheben. Die Verarbeitung von PEEK erfolgt nach den üblichen Verfahren für Thermoplaste, so z.B. Spritzgießen oder Extrudieren bis ca. 340 °C (Tg bei 143 °C). Die Dauergebrauchstemperatur liegt bei 250 °C, die maximale Einsatzgrenze nahe am Schmelzpunkt bei 340 °C (38).

### 3.3.1.6 Glimmer

Glimmer ist ein technisch wichtiger Füll- und Verstärkungsstoff für Polymerwerkstoffe wie z.B. technische Thermoplaste. Um eine Versprödung des Verbundwerkstoffes zu vermeiden, werden maximal 25 Vol% Glimmer zugegeben (50). Neben einer geringeren Verzugsanfälligkeit oder verbesserten Abrieb- sowie Druckfestigkeit des Verbundwerkstoffes soll mittels des verhältnismäßig niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Glimmers ( $7-8 \cdot 10^{-6}/K$ ) auch eine geringere Dehnung der Polymere erzielt werden. Spezifisch handelt es sich beim Begriff Glimmer um natürlich vorkommende Minerale, sogenannte Schichtsilikate, wobei die einzelnen Schichtpakete untereinander nur sehr schwach verbunden und damit leicht voneinander abzuspalten sind. Über eine spezielle Aufbereitung des Ausgangsmaterials werden schuppenartige, sehr dünne und wenige  $\mu m$  große Glimmerpartikel mit einem hohen „aspect ratio“<sup>8</sup> erhalten. Aus der Vielzahl der unterschiedlichen Glimmertypen können für eine industrielle Nutzung zum Beispiel der helle, transparente Muskovit verwendet werden. Dabei handelt es sich um eine geschichtete Struktur aus Aluminiumsilikat, die schwach durch Kaliumionen zusammengehalten wird, demnach also die chemische Struktur  $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$  aufweist.

<sup>8</sup> Verhältnis von lateralem Durchmesser zu Dicke der Glimmer-Plättchen

### 3.3.2 Bauteil-Materialien / Phenolharz-Prepreg

Prepregs (abgeleitet aus dem Englischen: preimpregnated - vorgetränkt) sind ebene Halbzeuge (z.B. Gewebeprepregs), die aus Verstärkungsfasern (z.B. Glasfasern) sowie einer thermo- oder duroplastischen Polymermatrix (Harze) bestehen (51), (52).

Die Prepreg-Harze (z.B. Phenolharze) befinden sich in einem noch reaktionsfähigen, klebrigen Zustand mit mittlerer bis hoher Viskosität. Im Verbund mit den Glasfasern ist eine gute Drapierbarkeit gegeben, was unter Energiezufuhr und gleichzeitig formgebenden Maßnahmen eine problemlose Weiterverarbeitung der Halbzeuge ermöglicht.

Phenolharze werden stufenweise durch Kondensationspolymerisation hergestellt (53), (54). Dabei beruht die Reaktion auf der Anlagerung von Formaldehyd- an Phenol-Molekülen über die sehr reaktionsfähigen Phenolalkohole (Methylolgruppe:  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Die derart gebildeten Zwischenverbindungen (Methylolphenol) reagieren im Weiteren unter Wasserabspaltung mit zusätzlichen Phenol-Molekülen zum Phenolformaldehyd-Kondensat (Abbildung 15). Diese ersten Kondensationsprodukte werden auch als Resole (resina, lat.: Harz) bezeichnet.

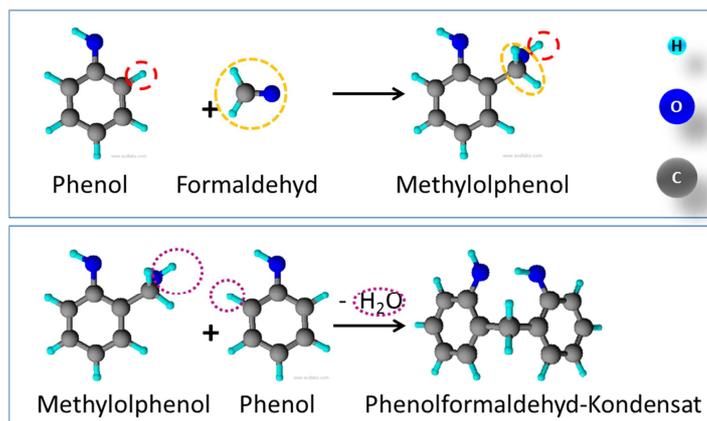
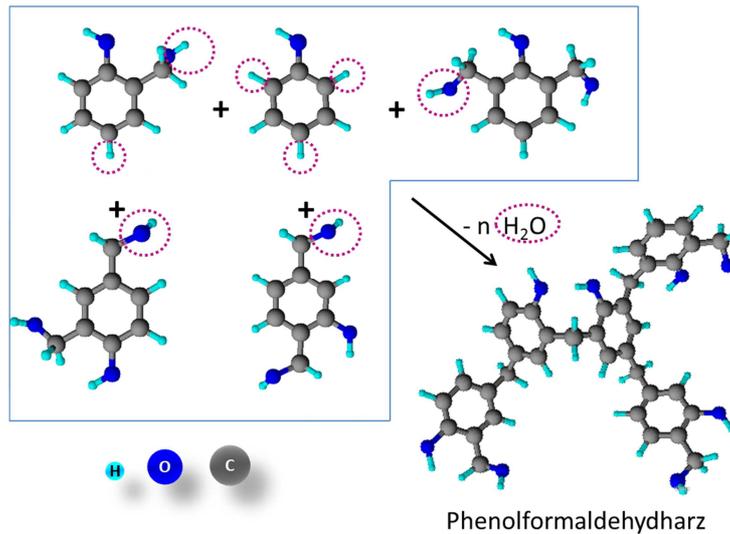


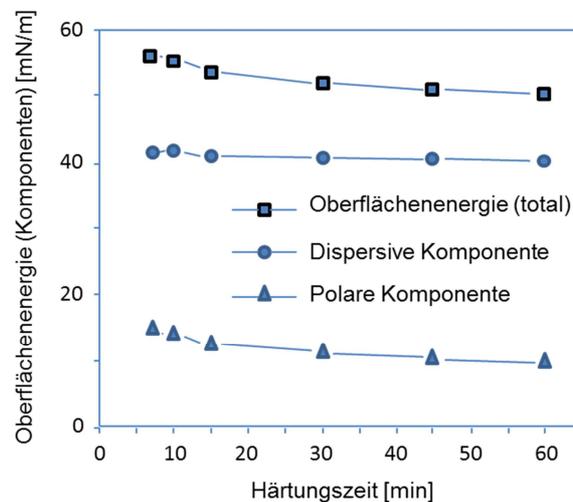
Abbildung 15: Vorkondensation von Phenol und Formaldehyd (55)

Resole liegen als kettenförmige, noch schmelzbare und in verschiedenen Lösemitteln lösliche Makromoleküle vor, die untereinander bereits bei Raumtemperatur langsam weiter reagieren. Wird die Temperatur erhöht, so wird die Molekülvergrößerung unter Wasser- und Formaldehydabspaltung (Kondensation) beschleunigt und es wird eine durch Wärme noch erweichbare, durch Lösemittel jedoch nur noch quellbare Zwischenstufe (Resitol, B-Stufe) durchlaufen, bevor sich die unlösliche und unschmelzbare Endstufe (Resit, C-Stufe) in Gestalt einer engmaschig vernetzten Molekülstruktur einstellt (siehe Abbildung 16) (13).



**Abbildung 16: Aushärtereaktion des Formaldehydharzes (55)**

Beim Einlegen in das Formwerkzeug befindet sich die Harzmasse demnach im Resol-Zustand, wonach es im Resitol-Zustand zu einer kurzzeitigen Viskositätserniedrigung der Harzmasse kommt. Mit der finalen Aushärtung zum Resit-Zustand entsteht ein Werkstoff mit einer Oberflächenenergie von über 50 mN/m (im Vergleich zu Trennschichten relativ hoch-energetisch), dessen polare Oberflächenenergie-Komponente mit Dauer der Aushärtezeit leicht abnimmt, während der dispersive Oberflächenenergie-Anteil nahezu konstant bleibt, siehe Abbildung 17.



**Abbildung 17: Polare / dispersive Komponenten der Oberflächenenergie von ausgehärtetem Phenolharz mit einem Formaldehyd / Phenol Verhältnis von 1,3 (Ausgangszustand) bei einer Aushärtungstemperatur von 160°C; Messung der Oberflächenenergie bei RT (55)**

### 3.4 Formwerkzeuge als tribologisches System

Beim Heißpressverfahren müssen zwei unterschiedliche Reibszszenarien kritisch betrachtet werden:

Das erste Szenario betrifft das Schließen des Formwerkzeuges, wobei sich das Harz der umzuformenden Prepreglagen in einem mehr oder weniger viskosen Zustand befindet (siehe Phenolaushärtungsprozess in Kapitel 3.3.2). Bei der Relativbewegung zwischen Bauteil und Werkzeug kommt es somit an den Werkzeug-Einlaufkanten zu einer Mischreibung im Sinne der Überlagerung von Festkörper – und Flüssigkeitsreibung. Während die Festkörperreibung von der auf die Kanten wirkenden Normalkraft sowie dem Reibkoeffizienten zwischen Werkzeugkante und Laminat (Feststoffanteil) abhängig ist, ist die viskose Reibung von der Schichtdicke der Matrixschmelze, der Relativgeschwindigkeit des Laminats, der Matrixviskosität sowie der Kontaktfläche abhängig. Dabei ist die exakte Berührungsfläche infolge von Welligkeiten in der Laminatplatte nur schwer zu bestimmen. In Summe ist damit beim Schließen der Form eine verlässliche Prognose bezüglich des zu erwartenden Reibverhaltens kaum möglich (56).

Das zweite Szenario betrifft das Öffnen der Werkzeugform bzw. die Entnahme des ausgehärteten Bauteils, also den Fall, wenn zwei Festkörper in „trockenen“ Reibkontakt zueinander treten. Diesbezüglich soll Abbildung 18 berücksichtigt werden, aus der hervorgeht, dass es nicht nur bei rauhen, sondern auch bei zu glatten Oberflächen zu Entformungsproblemen kommen kann. Links vom Scheitelpunkt der Reibanteil-Kurven  $\mu_{adh}$  und  $\mu_{def}$  steigt die Kontaktfläche und damit die physikalisch bedingten Adhäsionskräfte an, während rechts davon, aufgrund der zunehmenden Rauheit, ein Abnehmen der Kontaktfläche eintritt (wie man es etwa vom Lotuseffekt (57) her kennt). Dies könnte das mitunter in der Industrie zu beobachtende Versagen des Nachpolierens oder Neubeschichtens schlecht entformender Werkzeuge erklären (32).

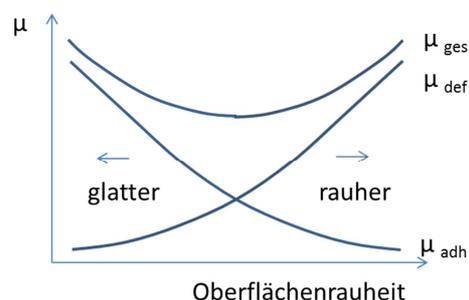


Abbildung 18: Reibungskoeffizient  $\mu_{ges} = \mu_{adh} + \mu_{def}$  als Funktion der Oberflächenrauheit (32)

Bezüglich der Definition des Reibkoeffizienten während der Bauteilentnahme aus Formwerkzeugen gilt schließlich (12), (58):

Das erste Anlösen des Bauteils von der Werkzeugwand entspricht dem statischen Haftreibungskoeffizienten  $\mu_s$ . Dieser ist als das Verhältnis der tangentialen Kraft, die benötigt wird, um eine gegenläufige Bewegung der Kontaktpartner zu initiieren, zur Normalkraft, die zwischen den kontaktierenden Partnern herrscht, definiert. Der kinetische (dynamische) Reibungskoeffizient  $\mu_k$  ist als die durchschnittliche Reibungskraft charakterisiert, die es zu überwinden gilt, um die zwischen den Kontaktpartnern gegenläufige Bewegung auf Makro-Skala aufrecht erhalten zu können. In der Tribologie ist dieses Phänomen auch als „stick-slip“-Effekt bekannt.

### 3.5 Beispiele zu Anti-Haftschrift-Untersuchungen in der Literatur

#### 3.5.1 Anti-Haft-Vermögen im Vergleich PTFE ↔ Silikon

RIOS et al. (59) konnten mittels Kontaktwinkel- und Abrollwinkelmessungen von Wasser (teilpolare Flüssigkeit) und Diiodomethan (DIM, unpolare Flüssigkeit) auf Teflon- sowie Silikon-Substraten Berechnungen hinsichtlich der vorherrschenden Adhäsionskräfte durchführen. Dabei konnte festgestellt werden, dass, obwohl Teflon und Silikon ähnliche Oberflächenenergien besitzen, hinsichtlich ihrer Benetzung mit den beiden Testflüssigkeiten folgende Unterschiede bestehen:

PTFE zeigt im Vergleich zu Silikon einen höheren Wasser-, jedoch niedrigeren Diiodomethan-Kontaktwinkel, was darauf zurückgeführt wird, dass das unpolare PTFE mit dem unpolaren Diiodomethan bzw. das in seinem Rückgrat polare Gruppen aufweisende Silikon mit dem teils polaren, teils unpolaren Wasser eine bessere Interaktion eingehen kann (Spreitung des Flüssigkeitstropfens). In zweiter Erkenntnis, nunmehr entscheidend für das Enthafte der Testflüssigkeiten, zeigt PTFE sowohl zum Wasser ( $\leftrightarrow 10,0$  Pa) als auch zum Diiodomethan ( $\leftrightarrow 14,3$  Pa) eine stärkere Anhaftung als Silikon (Wasser:  $\leftrightarrow 3,0$  Pa, Diiodomethan:  $\leftrightarrow 2,2$  Pa), veranschaulicht durch Abbildung 19 und Abbildung 20, denen eine kurze Erläuterung folgt:

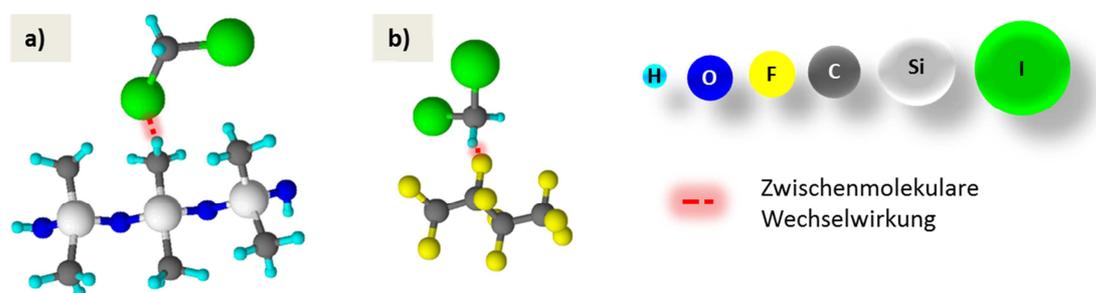
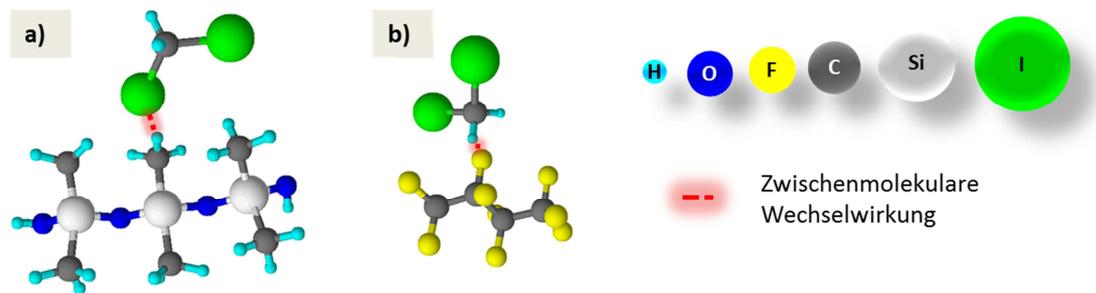


Abbildung 19: a) Interaktion von Silikon mit Wasser (Haftkraft: 3,0 Pa); b) Interaktion von PTFE mit Wasser (Haftkraft: 10,0 Pa (37), (59))



**Abbildung 20: a) Interaktion von Silikon mit Diiodomethan (Haftkraft: 2,2 Pa); b) Interaktion von PTFE mit Diiodomethan (Haftkraft: 14,3 Pa) (37), (59)**

Aufgrund der Elektronegativität der jeweiligen Atome ergibt sich folgende Bindungsstärkenreihenfolge: F-H > O-H > I-H.

Entsprechend geht der Sauerstoff des Wassermoleküls eine schwächere Bindung mit dem Wasserstoff der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Silikons ein, als es das Wasserstoffatom des Wassermoleküls mit dem Fluoratom des PTFE vermag (Wasser haftet stärker auf PTFE).

Ebenso ergibt sich zwischen dem Iod-Atom des Diiodomethan-Moleküls und dem Wasserstoffatom der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Silikons eine schwächere Bindung als zwischen dem Wasserstoffatom des Diiodomethan-Moleküls mit dem Fluor-Atom des PTFE (Diiodomethan haftet stärker auf PTFE).

### 3.5.2 Anti-Haft-Vermögen im Bauteil-Aushärtungsverlauf

Untersuchungen zur Polyurethanschaum (PUR) - Entformung aus PTFE sowie PFA beschichteten Formwerkzeugen (11) haben folgende Erkenntnis gebracht: Nach Einbringen der reaktiven PUR-Schaummasse (Mischung aus Polyisocyanat und Polyol) in ein aufgeheiztes Testwerkzeug, wurden zylindrische Bauteile einerseits nach 5 Minuten (direkt nach Ofen-Entnahme), andererseits nach 20 Minuten entformt (5 Minuten Ofenhärtung, 15 Minuten Raumtemperaturlagerung, Werkzeug blieb nach Ofenentnahme geschlossen). Die mittels einer digitalen Kraftmessdose ermittelten Entformungskräfte lagen im Fall der Entformung nach 20 Minuten niedriger, was auf die fortgeschrittene Aushärtung bzw. stärkere Vernetzung der Bauteile zurück geführt wird. Im Vergleich PTFE zu PFA zeigte sich zudem, dass die Entformungskräfte im Fall der PFA-Beschichtung jeweils niedriger ausfielen, was mit einer im Vergleich zur PTFE-Beschichtung geringeren Porosität der PFA-Trennschichtoberfläche erklärt wird (weniger Isocyanat-Aufnahme und damit PUR-Schaum Anhaftung).

### 3.5.3 Versuchskonzepte zu Permanent-Trennschichten für Formwerkzeuge

Critchlow (6) führte Untersuchungen zur Entformung von Epoxidharzbauteilen im RTM-Verfahren (Resin Transfer Moulding / Harzinjektionsverfahren / Aushärtung unter Druck und Temperatur) durch. Dabei setzte er eine Referenzschicht auf Polydimethylsiloxan

(PDMS)-Basis (ähnlich der unter Kapitel 3.1.2 „Standard Oberflächenbehandlung von Crushed-Core Aluminiumwerkzeugen“ aufgeführten Flüssigtrennmittelschicht) in Relation zu weiteren semi-permanent-Trennschichten auf Fluor-Silikon-Basis sowie zu Permanent-Trennschichten auf PTFE- bzw. Nickel-PTFE-Basis. Als Substrat dienten hauptsächlich Nickel- oder Stahlproben mit ähnlichen Werten hinsichtlich Oberflächenenergie und –rauigkeit, die aus genutzten Formwerkzeugen herausgeschnitten wurden. Die Evaluierung der Trennschichteigenschaften erfolgte unter Einsatz verschiedenster Methoden, ausgehend von Kontaktwinkelmessungen zur Oberflächenenergiebestimmung über chemische Analysen zur Klärung der Schichtzusammensetzung, Rasterelektronenmikroskopie zwecks Bestimmung der Oberflächenmorphologie sowie Reib- und Verschleißuntersuchungen bis hin zu einem eigens konzipierten Enthftungstest (Blister Test in Anlehnung an (60)). Die Aushärtung des Epoxidharzes erfolgte in 3 Stunden bei 180 °C unter Druckbeaufschlagung. Critchlow fasst schließlich Folgendes zusammen: Das kommerziell erhältliche und vielfach eingesetzte, semi-permanente Trennschichtsystem auf PDMS-Basis (ca. 5 µm Gesamtschichtdicke) zeigte mit 20 Zyklen ein gutes Entformungsverhalten. Die als Permanent-Trennschicht ausgewiesene, ca. 20 µm dicke Nickel/PTFE Beschichtung zeigte ebenfalls gute Anti-Hafteigenschaften bzw. eine gute Standzeit (20 Zyklen) unter den Aushärtebedingungen. Dies wird zum einen auf die uniforme PTFE-Partikel-Verteilung in der harten Nickel-Dispersionsschicht zurückgeführt (PTFE-Partikel-Durchmesser: 0, 2 – 1 µm, Volumengehalt: 15- 25 %). Zum anderen wird als Erklärung die fehlende Oberflächenporosität herangezogen, die im Fall der reinen PTFE Schichten zur Verklammerung des unter Druck aushärtenden Epoxid-Harzes respektive schlechten Entformungsverhaltens dieser Schichten geführt hat.

Die Trennschicht auf Basis der Fluoralkylsiloxane (FAS), die als wasserabweisende Schicht auf Textilien oder zur Haftungskontrolle in der Halbleiter-Produktion eingesetzt wird, wies zwar eine noch niedrigere Oberflächenenergie als PTFE auf, der molekulare Aufbau der FAS lässt allerdings lediglich die Entwicklung von sehr dünnen, wenige Monolayer dicken Trennschichten zu. Durch deren Anpassung an die Oberflächentopographie kam es ebenfalls zu einer Verankerung des unter Druck ausgehärteten Harzes auf der Substratoberfläche und damit schlechtem Entformungsverhalten.

Navabpour et al. (10) untersuchten verschiedene Hartbeschichtungen (z.B. auf Aluminium-Oxid- oder Aluminium-Nitrid-Basis), die das Entformen von thermoplastischem Polyethylen (LDPE) ermöglichen sollten. Hierfür setzte er zwei verschiedene Testmethoden ein. Während es sich bei der einen Methode um ein quantitatives Verfahren handelt, bei dem unter Einsatz eines beheizbaren Presswerkzeuges (180°C) sowie eines Tensiometers die benötigte Kraft zum Ablösen der LDPE-Probe vom beschichteten Substrat gemessen werden kann, wurde mit der zweiten Methode das Trennschichtvermögen qualitativ erfasst. Hierfür

wurde jeweils ein beschichteter Einsatz in die Mitte eines Spritzgießwerkzeuges geschraubt und das Bauteil nach dem Spritzgussvorgang manuell entnommen. Die dafür aufzuwendende Kraft wurde in die 4 Kategorien „sehr leicht“, „leicht“, schwierig“ und „sehr schwierig“ gegliedert. Der Vergleich der beiden Entformungskraftmessreihen (quantitativ / qualitativ) zeigte dabei eine ähnliche Tendenz. Im Weiteren wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, wobei einerseits mittels der OWRK-Methode (61) die Trennschicht-Oberflächenenergie bei Raumtemperatur ermittelt, andererseits das Benetzungsverhalten eines aufschmelzenden Ethylen-Granulatkorns bei 200°C untersucht wurde. Aus dem Vergleich der beiden Kontaktwinkelmessreihen geht hervor, dass sich diese hinsichtlich ihrer Tendenz (im Sinne „geringe Trennschicht-Oberflächenenergie gleich geringe LDPE Benetzung“) nicht entsprechen. Hingegen steht bis auf eine Ausnahme das Benetzungsverhalten des Ethylens bei 200 °C mit dem beobachteten Adhäsions- bzw. Entformungsverhalten in Korrelation. Obwohl diese Tendenz-Übereinstimmung vielversprechend wirkt, weist die gefundene Ausnahme<sup>9</sup> aus, dass das beobachtete Benetzungsvermögen (Kontaktwinkel von LDPE) nicht allein für eine verlässliche Prognose zur Adhäsionsneigung bzw. zum Entformungsvermögen von Trennschichten herangezogen werden kann.

Um den Topographie- bzw. Rauigkeitseinfluss der Werkzeugoberflächen auf das Entformungsverhalten analysieren zu können, wurden einerseits optisch ermittelte Topographie-Aufnahmen den jeweils zugehörigen Entformungskräften gegenübergestellt, andererseits Stahlproben mit unterschiedlicher Rauigkeit identisch beschichtet und die zugehörigen Entformungskräfte ermittelt. Während aus dem ersten Vergleich kein direkter Zusammenhang erkannt werden konnte, lieferte die zweite Gegenüberstellung interessante Erkenntnisse: Oberflächen, die grundsätzlich geringe bis keine Adhäsionsneigung zum Polyethylen aufwiesen, zeigten auch mit Erhöhung der Rauigkeit keine Verschlechterung im Sinne stärkerer Anhaftung. Umgekehrt mussten bei Trennschichten, die generell eine Adhäsionsneigung zum Polyethylen zeigten, mit Erhöhung der Rauigkeit auch höhere Entformungskräfte aufgebracht werden. Diese Ergebnisse führten zu der Schlussfolgerung, dass die Chemie der Trennschicht einen größeren Einfluss auf das Entformungsverhalten ausübt als die Oberflächenrauigkeit.

Die Erkenntnis von Navabpour et al., wonach eine Prognose zum Entformungsverhalten von Trennschichten nicht durch Ermittlung eines singulären Faktors aufgestellt werden kann, wird u.a. durch M. van Stappen et al. unterstützt (9), die anhand Untersuchungen zum Entformungsverhalten von spritzgegossenen Polymer-Bauteilen der

---

<sup>9</sup> Die Festschmierstoff-Beschichtung auf MoS<sub>2</sub>-Basis zeigte trotz des größten LDPE-Kontaktwinkels höhere Entformungskräfte als die Beschichtungen mit kleineren LDPE-Kontaktwinkeln.

Intention, mittels einer simplen Korrelation der Oberflächenenergien von Werkzeugwand und Bauteil das Entformungsverhalten voraus sagen zu können, ebenfalls nicht nachkommen konnten. Ebenso zeigten Pouzada et al. anhand Versuchen mit Spritzgießwerkzeugen (12), dass die ermittelten Reibwerte (Druck- und Temperatureinflüsse berücksichtigend) über denen liegen, die aus der Literatur mittels Standard-Messmethoden (z.B. Pin-on-Disc) zu entnehmen sind. Demnach sind auch singuläre Standard-Testverfahren zur Haftfestigkeitsmessung (AFM- Kraft-Abstands-Kurven, Zugscherversuche, Stirnabzugsteste, Blister-test etc.) für Entformungs-Vorhersagen nicht ausreichend. Generell hat sich bislang eine quantitative Erfassung des Entformungsvermögens durch experimentelle Aufbauten als sehr schwierig erwiesen (62).

## 4 Experimentelles

### 4.1 Materialauswahl

#### 4.1.1 Permanent-Trennschichten

Es wurde eine Marktanalyse zum Einsatz von Permanent-Trennschichten in Industrie und Haushalt durchgeführt (Annex I: (63), (64), (65), (66), (67), (68), (69), (70), (71)), wobei der Fokus auf Antihaft-Anwendungen mit gleichzeitig hoher mechanischer und thermischer Belastung gelegt wurde. Folgende Permanenttrennschicht-Typen wurden für die Untersuchungen ausgewählt:

##### PTFE / PFA

Zwischen Substratoberfläche und anti-adhäsiver Decklage (PTFE bzw. PFA) befindet sich eine Haftvermittlerschicht (auf Polymer- oder Metallbasis), die gleichzeitig als Verschleißschutz dienen soll. Die resultierenden Schichtdicken variieren von 40 bis 200  $\mu\text{m}$  (siehe Kapitel 4.2 „Testreihen“, Tabelle 1, Schicht Varianten 2, 3A, 3B, 3C; 5; 8; 9, 10).

##### Ni/PTFE

PTFE-Partikel sind homogen innerhalb einer harten, chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierungsschicht verteilt (PTFE-Füllgehalt ca. 30 vol%). Die Gesamtschichtdicke ist mit 7 bis 15  $\mu\text{m}$  angegeben (siehe Kapitel 4.2 „Testreihen“, Tabelle 1, Schicht-Variante 4).

##### Silikon

Eine dünne Silikonlage (1 - 2  $\mu\text{m}$ ) ist als feine Haut auf die Metalloberfläche mit speziell eingestellter Mikrorauheit aufgetragen, womit sich eine fest verankerte, porendichte Oberfläche einstellen soll (siehe Kapitel 4.2 „Testreihen“, Tabelle 1, Schicht-Variante 7).

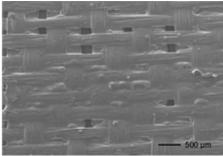
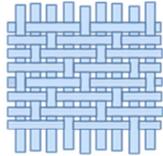
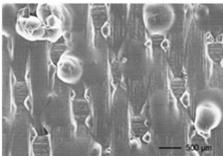
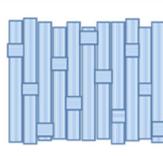
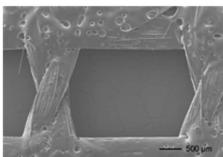
Eine 10-20  $\mu\text{m}$  dicke Silikondeckschicht ist auf eine die Haftfestigkeit und den Verschleißschutz unterstützende, thermische Metallspritzschicht aufgetragen, wobei sich eine Gesamtschichtdicke von 100 bis 160  $\mu\text{m}$  ergibt (siehe Kapitel 4.2 „Testreihen“, Tabelle 1, Schichtvariante 1A, 1B).

##### Sol-Gel Beschichtung

Eine auf Nano-Technik basierende, weniger als 1  $\mu\text{m}$  dicke Sol-Gel-Schicht (72), die als „Easy to clean“ Beschichtung ausgewiesen ist, soll aufgrund ihrer harten, glasartigen Struktur und Morphologie auch vor Schäden durch abrasive Einwirkungen schützen (siehe Kapitel 4.2 „Testreihen“, Tabelle 1, Schichtvariante 6).

#### 4.1.2 GFK-Bauteil-Materialien

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Prepreg-Materialien handelt es sich um phenolharzimprägnierte Glasfaserprepregs, die vor allem aufgrund ihrer hohen Temperaturbeständigkeit (80 bis 100 °C) bzw. exzellenten Feuerbeständigkeit und der damit verbundenen geringen Rauchentwicklung bzw. Giftstoffemission als Interior-Komponenten in Flugzeugen eingesetzt werden (73). Die in Abbildung 21 gezeigten Prepreg-Gewebe eignen sich aufgrund ihrer guten Drapierfähigkeit besonders für den Einsatz bei komplizierten Geometrien.

Faser-Flächengewicht	Prepreg REM-Aufnahme	Schema zu Faser-Gelege
E-Glas 105 g/m <sup>2</sup>		
E-Glas 296 g/m <sup>2</sup>		
E-Glas 296 g/m <sup>2</sup>		

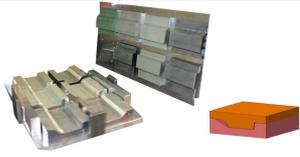
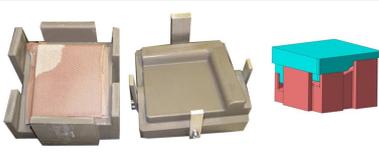
**Abbildung 21: Prepreg-Gewebeaufbau (REM-Aufnahmen und Schema-Zeichnungen zum Fasergelege)**

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten, druckfesten Kernmaterial (Nomex Papier) handelt es sich um Aramid-Waben, die sich durch eine geringe Dichte (ab 0,029 g/cm<sup>3</sup>), hohe Druck- (ab 0,54 N/mm<sup>2</sup>)- und Schubfestigkeit (ab 0,56 N/mm<sup>2</sup>), sehr gute Verklebbarkeit sowie hohe Drapierfähigkeit auszeichnen (Angaben gemäß Airbus individueller Produktspezifikation).

#### 4.2 Testreihen

Im Folgenden werden verschiedene, aufeinander aufbauende Testreihen vorgestellt. Tabelle 1 zeigt einen Überblick der verwendeten Trennschicht-Varianten (Var.). Die farbliche Codierung in Testreihe 3 dient der einfacheren Zuordnung bei der späteren Ergebnisdarstellung (z.B. roter Graph entspricht PEEK/PFA etc.). Weitere Details werden entsprechend den einzelnen Versuchskonzepten erläutert.

Tabelle 1: Übersicht zu „Permanent-Trennschichten“ aus Testreihe 1 bis 3<sup>10,11</sup>

Testreihe 1		Testreihe 2		Testreihe 3	
					
Trennschicht	Dicke [µm]	Trennschicht	Dicke [µm]	Trennschicht	Dicke [µm]
<b>Var. 1A<sup>α</sup></b> Nickel & Silikon	100 - 160	<b>Var. 1A<sup>α</sup></b> Nickel & Silikon	100 - 160	<b>Var. 1B<sup>α</sup></b> Nickel & Silikon <b>SILIKON</b>	100-160
<b>Var. 2</b> TM <sup>β</sup> & PTFE	125 - 185	<b>Var. 2</b> TM <sup>β</sup> & PTFE	125 - 185	-	-
<b>Var. 3A<sup>ε</sup></b> PEEK & FP <sup>δ</sup>	80 - 100	<b>Var. 3B<sup>ε</sup></b> PEEK & PTFE	80-100	<b>Var. 3C<sup>ε</sup></b> PEEK & PFA (mit Glimmerzusatz) <b>PEEK/PFA</b>	80-100
<b>Var. 4</b> Ni & PTFE	7-15	<b>Var. 4</b> Ni & PTFE	7-15	-	-
<b>Var. 5</b> FP <sup>δ</sup> -Basis	17-18	-	-	-	-
<b>Var. 6</b> Sol-Gel-Basis	< 1	-	-	-	-
<b>Var. 7</b> Silikon-Basis	1-2	-	-	-	-
		<b>Var. 8</b> PFA-Basis (mit Glimmerzusatz)	100 - 200	<b>Var. 8</b> PFA-Basis (mit Glimmerzusatz) <b>PFA</b>	100-200
		<b>Var. 9</b> PFA-Basis	40 – 100	-	-
		<b>Var. 10</b> PTFE-Basis (mit keramischem Hartgrund)	> 40	-	-

<sup>α</sup>Schichtvariante 1B im Vergleich zu 1A mit erhöhter Silikonschichtdicke und Zugabe von Silicium-Nanopartikel

<sup>β</sup>TM: Thermische Metallspritzschicht, genauere Angaben nicht gegeben

<sup>γ</sup>PUS: Polymer-basierte Unterschicht, genauere Angaben nicht gegeben

<sup>δ</sup>FP: Fluorpolymer, genauere Angaben nicht gegeben

<sup>ε</sup>Schichtvariante 3C im Vergleich zu 3B respektive 3A mit Variation des Fluorpolymeres

<sup>10</sup> Beschreibung der einzelnen Trennschicht-Typen in Kapitel 4.1.1. Die in einer Zeile aufgeführten Trennschichten stammen jeweils vom gleichen Hersteller. Die jeweilige Markierung der Trennschichten mit den Farben **rot**, **grau** oder **schwarz** soll das Zuordnen der individuellen Trennschichten erleichtern (z.B.: roter Graph oder rote Trennschicht in Bildern entspricht PEEK/PFA).

<sup>11</sup> Dicke der Trennschichten gemäß Herstellerangaben.

## 4.2.1 Beschreibung von Testreihe 1

### 4.2.1.1 Versuchsaufbau Testreihe 1

Die Versuchswerkzeuge der Testreihe 1, bestehend aus Ober- und Unterstempel, wurden derart konzipiert, dass sie generell für das Entformungsvermögen als kritisch angesehene Geometrieaspekte wie scharfe Kanten oder steile Flanken auswiesen. Als Trennschichten kamen die in Kapitel 4.1.1 „Permanent-Trennschichten“ beschriebenen bzw. in Tabelle 1, Kapitel 4.2 „Testreihen“ aufgeführten Varianten auf Fluoropolymer, Silikon und Sol-Gel Basis zum Einsatz. Die Werkzeughälften wurden gemeinsam auf einer Aluminium-Boden- bzw. -Deckplatte verschraubt und nach der Bauteilbelegung in einer Heißpresse des Typs „Visu 07 Lauffer Presse H8“ bei einer Temperatur von 160 °C über 15 min mit einem Druck von 350 kN beaufschlagt, siehe Abbildung 22. Die Belegung der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge (Aluminium-Legierung EN AW 5083) mit je 2 Lagen Prepreg des Typs E-Glas 296g/m<sup>2</sup> erfolgte manuell und bei Raumtemperatur, ebenso wie die Bauteilentnahme.

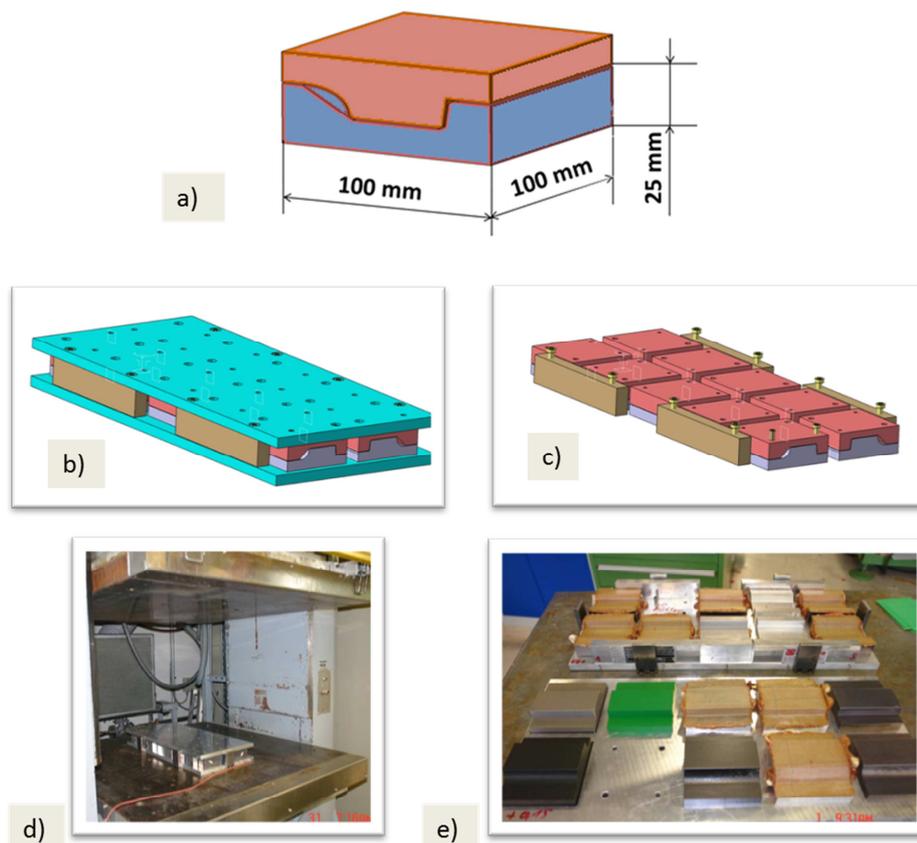


Abbildung 22: Versuchsaufbau zu Testreihe 1; a) Werkzeug b) & c) Werkzeuge mit und ohne Boden- bzw. Deckplatte d) Simultaner Trennschichttest in Heißpresse e) ausgehärtete Bauteile nach Öffnen der auf RT abgekühlten Formwerkzeugplatte

### **4.2.1.2 Analysemethoden Testreihe 1**

Mit dieser Testreihe sollte eine Trennschicht-Selektion für weiterführende, komplexere Prüfvorrichtungen gewonnen werden. Als Auswahlkriterium galt eine möglichst hohe Anzahl an Entformungen, wobei keinerlei Hilfsmittel eingesetzt werden sollten respektive sich das Bauteil nach Öffnen der Form rückstandslos und ohne Kraftaufwand mit der Hand entnehmen lassen sollte.

An den im Ausgangszustand befindlichen Testwerkzeugen bzw. Trennschichten wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

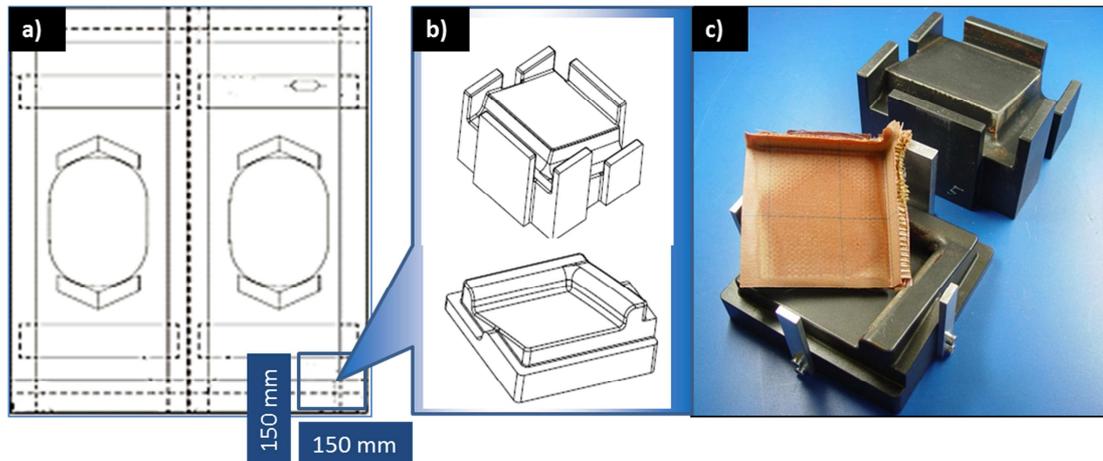
- Ermittlung der mittleren Rauigkeit (arithmetischer Mittenrauhwert Ra) mittels eines taktilen Profilometers. Es wurden je drei Stellen des Testwerkzeuges vermessen. Weitere Details zur Messapparatur-Funktionsweise siehe Kapitel 4.2.3.2.3 „Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen“.
- Ermittlung der Oberflächenenergie mittels eines Kontaktwinkelmesssystems. Es wurden an je drei Stellen des Testwerkzeuges Kontaktwinkel bestimmt. Weitere Details zur Messapparatur-Funktionsweise siehe Kapitel 4.2.3.2.8 „Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen“.

## **4.2.2 Beschreibung von Testreihe 2**

### **4.2.2.1 Versuchsaufbau Testreihe 2**

Für die zweite Testreihe wurde ein Testwerkzeug verwendet, das hinsichtlich Entformung und Verschleiß einen kritischen Ausschnitt eines realen Crushed-Core-Werkzeuges widerspiegelt. Als Trennschicht-Typen für die Testreihe 2 wurden zunächst die Variante 1A (Nickel/Silikon) sowie die Variante 2 (thermische Metallspritzschicht/PTFE) und Variante 4 (Nickel/PTFE) ausgewählt. Diese drei Trennschichten zeigten bereits in Testreihe 1 ein gutes Entformungsverhalten, weswegen sie unverändert für weitere Versuchszwecke übernommen wurden. Die ebenfalls in Testreihe 1 applizierte Trennschicht-Variante 3A (PEEK/Fluorpolymer) wurde zum Zwecke eines besseren Entformungsverhaltens in modifizierter Form, nunmehr als Variante 3B (PEEK/Fluorpolymer), eingesetzt. Über die Art der Modifikation wurden vom Hersteller keine genaueren Angaben gemacht. Im Weiteren wurden der Testreihe 2 drei neue Trennschicht-Typen auf Fluorpolymer-Basis hinzugefügt. Während es sich bei Variante 9 um eine Trennschicht auf PFA-Basis handelt, zu der keine weiteren Angaben gemacht werden, wurde Variante 8, ebenfalls auf PFA-Basis, gemäß Herstellerangaben mit einem Glimmerzusatz versehen (nähere Angaben zu Volumenanteil oder Korngrößenverteilung nicht gegeben). Schließlich stellt Variante 10 eine Trennschicht auf PTFE-Basis mit nicht näher spezifiziertem, keramischem Hartgrund dar (siehe Tabelle 1,

Kapitel 4.2 „Testreihen“). Der Aufbau des GFK-Crushed Core-Bauteils ist Abbildung 24 in Kapitel 4.2.3.1 (Materialeinsatz analog zu Versuchsaufbau Testreihe 3) zu entnehmen.



**Abbildung 23: Musterwerkzeug in Anlehnung an eine Seitenverkleidung a) Zeichnung einer Formwerkzeughälfte zur Herstellung von Seitenverkleidungen, b) Zeichnung eines Musterwerkzeuges als 1:1 Abbildung einer Ecke im Formwerkzeug, c) PFA beschichtetes Musterwerkzeug mit GFK-Bauteil nach 140 Entformungen**

Die Entformungen der Testreihe 2 wurden beim EADS Forschungszentrum in Ottobrunn durchgeführt, wo eine Heißpresse des Typs „WICKERT WLP 800 S“ mit den in Tabelle 2 ausgewiesenen Parametern genutzt werden konnte.

Die erforderlichen Prozessschritte der Testreihe 2 lassen sich wie folgt festhalten:  
 Form Aufheizen / Bauteil einlegen / Form schließen  $\cong$  Umformen  $\cong$  Konsolidieren bei gleichzeitigem Aufheiz-Beginn von Form und Bauteil / Bauteilhärtung / Form öffnen bzw. Bauteilentnahme aus auf Raumtemperatur erkaltetem Bauteil und Werkzeug.

**Tabelle 2: Heißpressen-Typ und –Parameter in Verwendung für Testreihe 2**

Presse	WICKERT WLP 800 S
Spez. Druck	1N/mm <sup>2</sup>
Kraftanstieg	50 kN/s
Heizzeit	12min (+5min für Aufheizphase)
Plattentemperatur	160°C

#### 4.2.2.2 Analysemethoden Testreihe 2

Für diese Testreihe galt die Vorgabe, mindestens 150 Entformungen durchzuführen, ohne dass zwischen den einzelnen Entformungen ein Reinigen der Form stattfinden sollte. Die Bewertung des Entformungsverhaltens wurde gemäß Tabelle 3 vorgenommen.

**Tabelle 3: Testreihe 2 - Bewertung des Entformungsverhaltens**

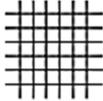
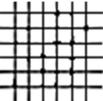
<b>Kategorie</b>	<b>Handhabung der Bauteilentnahme</b>
1	Bauteil liegt lose im Werkzeug
2	Leichter Ruck / Kraftaufwand (per Hand) nötig
3	Bauteil wird mit Holzspatel angehebelt, löst sich gut
4	Bauteil nicht mehr zerstörungsfrei entformbar

An den im Ausgangszustand befindlichen Testwerkzeugen bzw. Trennschichten wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Ermittlung der mittleren Rauigkeit (arithmetischer Mittenrauhwert Ra) mittels eines taktilen Profilometers. Es wurden je 3 Stellen des Testwerkzeuges vermessen. Weitere Details zur Messapparatur-Funktionsweise siehe Kapitel 4.2.3.2.3 (Rauheitsbestimmung mittels taktilen Verfahren).
- Ermittlung der Oberflächenenergie mittels eines Kontaktwinkelmesssystems. Es wurden an je 3 Stellen des Testwerkzeuges Kontaktwinkel bestimmt. Weitere Details zur Messapparatur-Funktionsweise siehe Kapitel 4.2.3.2.8 „Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen“.
- Ermittlung des Verschleißwiderstandes mittels eines Taber-Abraser Prüfstandes, Modell 5131 der ERICHSEN GmbH & Co KG. Die dieses Gerät kennzeichnende Abrieb- / Verschleiß-Wirkung wird durch zwei gleitende und rotierende Reibrollen (CS-10 CALIBRASE-REIBROLLEN) hervorgerufen, die gegen den sich auf einer rotierenden Achse drehenden Prüfling (100x100mm-Aluplatte mit Trennschicht) mittels Aufsteckgewichten (2 kg) gepresst werden. Hierbei kommt es zu Materialabtrag und damit verbundenem Gewichtsverlust, der über eine Analysenwaage erfasst wird.

Um zu prüfen, ob ein möglicher Trennschichtübertrag auf die Bauteile deren Weiterverarbeitung stören könnte, wurden auf den Bauteilen, die jeweils nach der 1., 10. und 140. Entformung aus dem mit SILIKON (Schichtvariante 1A) bzw. PFA (Schichtvariante 8) beschichteten Werkzeug entnommen wurden, 3 Gitterschnitte in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 durchgeführt. Zuvor wurden die Bauteile gemäß dem gängigen Fertigungs-Prozess mit Spachtelmasse versehen, was als Vorbereitung für einen nachfolgenden Folien- oder Lackauftrag dient. Das auf den verspachtelten Bauteilen resultierende Schnittmuster sollte dabei einen Gitterschnitt-Wert von 0 oder 1 aufweisen (siehe Tabelle 4).

**Tabelle 4: Auszug aus DIN EN ISO 2409\_Gitterschnittkriterien für verspachtelte Bauteile aus Testreihe 2**

<b>Gitterschnitt-Wert</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes</b>
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt; abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche	

### 4.2.3 Beschreibung von Testreihe 3

#### 4.2.3.1 Versuchsaufbau Testreihe 3

Die beiden Trennschicht-Typen mit dem besten Entformungsverhalten aus Testreihe 2 (Varianten 1A und 8) wurden in die abschließende Testreihe 3 übernommen. Während die Schichtvariante 8 (PFA mit Glimmerzusatz) unverändert blieb, erfolgte bei der Schichtvariante 1A (Nickel/Silikon) eine Modifikation im Sinne einer Silikonschichtdickenerhöhung sowie der Zugabe von Silicium-Nanopartikel, die als Knotenpunkte das Silikon-Netzwerk mechanisch stabilisieren sollten (Partikelgröße und -verteilung nicht bekannt). Im Weiteren wird diese Schicht als Variante 1B geführt.

Die dritte Trennschicht in Testreihe 3 stellt die Schichtvariante 3C dar, die als Modifikation der Trennschichtvariante 3B aus Testreihe 2 hervorgeht. Die Modifikation bezieht sich dabei auf den Austausch der PTFE-Decklage durch eine PFA-Decklage mit Glimmerzusatz auf eine darunter liegende PEEK-Schicht.

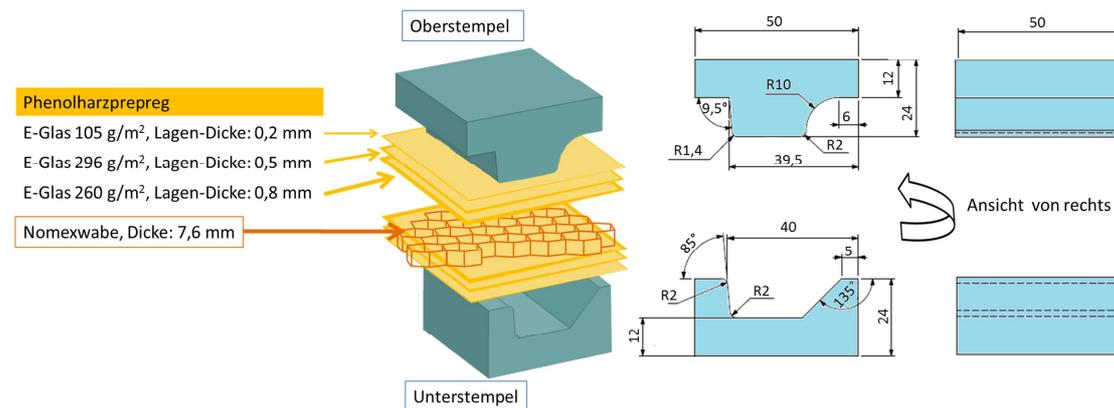
Im Folgenden werden diese drei Trennschichten unter der Nomenklatur **PFA**, **PEEK** / **PFA** und **SILIKON** geführt.

Abbildung 24 zeigt schematisch den Aufbau des Crushed-Core Bauteils, wie er in das Formwerkzeug zwischen (beschichteten) Ober- und Unterstempel eingelegt wurde. In Anlehnung an Produktionsvorgaben werden um die in der Mitte befindliche Nomex-Wabe

jeweils 3 Prepreg-Lagen unterschiedlicher Dicke bzw. unterschiedlichen Flächengewichts, jedoch auf Basis des gleichen Harz- bzw. Verstärkungsfasertyps, positioniert.

Ober- und Unterstempel wurden so konzipiert, dass sie einerseits die in realen Formwerkzeugen auftretende Geometrie-Aspekte (Flächenneigung- oder. Kanten-Radien) abdecken, andererseits aber auch Grenzen in der Formwerkzeuggestaltung ausloten sollen.

Dabei können nicht nur (scharfe) Kanten, sondern auch starke Querschnittsänderungen zu inneren Materialspannungen führen, welche die Festigkeit der Trennschicht herabsetzen.



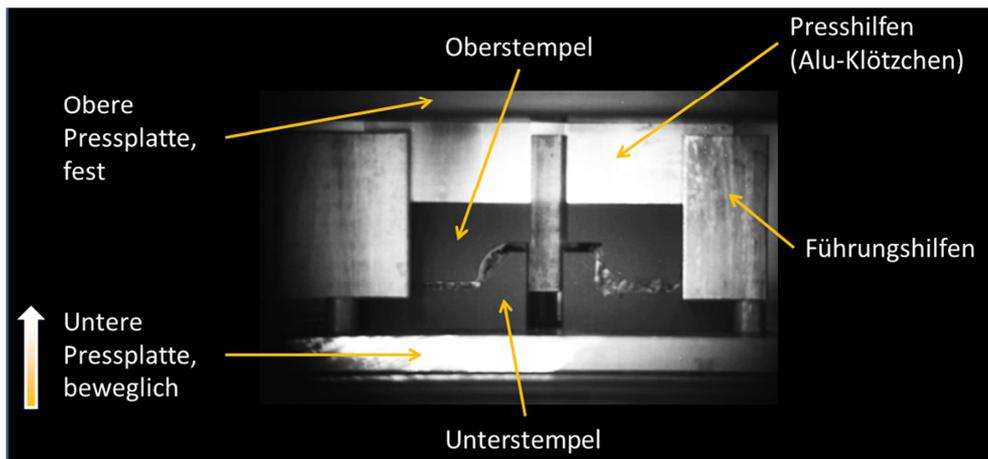
**Abbildung 24: Schematischer Bauteil-Aufbau im Formwerkzeug**

Abbildung 25 zeigt exemplarisch das ausgehärtete, noch nicht aus der Form entnommene Crushed Core Bauteil (mit zur Veranschaulichung leicht versetztem Oberstempel).



**Abbildung 25: Ausgehärtetes Bauteil vor Entnahme aus mit PEEK/PFA beschichtetem Formwerkzeug**

Um das Geschehen während der Bauteilverformung im Press- bzw. Formwerkzeug verdeutlichen zu können, wurden mittels einer High-Speed Kamera (Photron Fastcam PCI 1024) Aufnahmen mit einer Aufnahmerate von 125 Bildern pro Sekunde erstellt. Abbildung 26 zeigt beispielhaft, dass, um alle vier im Interesse stehenden Werkzeugkanten simultan beobachten zu können, bei der gegebenen Versuchsvorrichtung gleichzeitig 2 Formwerkzeuge betrachtet werden mussten.



**Abbildung 26: Vorrichtung für das Schließen der Formwerkzeuge in der Heißpresse (Hydraulische Laborpresse vom Typ WLP 800S, WICKERT Maschinenbau GmbH)**

Es wurden Führungshilfen eingebaut, um beim Formschließen ein Verschieben des Oberstempels zu verhindern. Zusätzlich wurden Aluminium-Klötzchen als Presshilfe eingesetzt, die als Verbindung zur oberen Pressplatte dienen.

Die Versuche wurden gemäß den Einstellungen in Tabelle 5 Weg-gesteuert durchgeführt (in Anlehnung an die geforderten Hersteller-Vorgaben zum Prepreg-Aushärten).

Die vorbereiteten Bauteilpakete wurden in die auf ca. 150°C vorgeheizten Werkzeugformen eingelegt, ohne den Probenhalter aus der Presse zu entnehmen. Nach Auflage der Aluminiumklötzchen wurde die Presse über die Wegsteuerung geschlossen und weiterhin bei  $155 \pm 10 \text{ °C}$  gehalten. Zusammenfassend lassen sich die erforderlichen Prozessschritte der Testreihe 3 wie folgt festhalten:

Form aufheizen / Bauteil einlegen / Form schließen  $\cong$  Umformen  $\cong$  Konsolidieren / Bauteilhärtung / Form öffnen / Bauteilentnahme aus heißem Werkzeug.

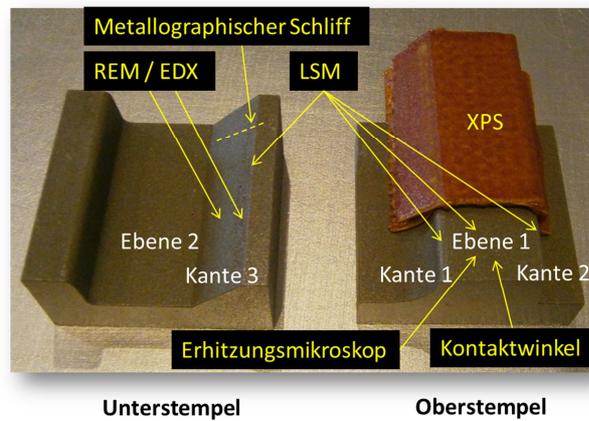
**Tabelle 5: Einstellung der Heizpresse**

Parameter	Vorgaben
Wegsteuerung	74 mm Abstand zw. oberer und unterer Pressplatte
Schließgeschwindigkeit	3,5 mm / s
Temperatur	$155 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$
Haltezeit im geschlossenen Zustand	10 min

#### 4.2.3.2 Analysemethoden Testreihe 3

Parallel zur Bestimmung des von Entformung zu Entformung verbleibenden Trennvermögens der einzelnen Trennschichten (siehe Kapitel 4.2.3.1 „Versuchsaufbau Testreihe 3“), wurden die Werkzeuge mittels Dokumentation des optischen

Erscheinungsbildes sowie analytischer Untersuchungen, wie sie in Abbildung 27 und Tabelle 6 aufgeführt sind, bewertet.



**Abbildung 27: Analytik auf Formwerkzeughälften und Bauteilen**

**Tabelle 6: Analytische Untersuchungsmethoden an Formwerkzeugen**

Untersuchungsmethode	Untersuchte Stellen auf Formwerkzeugen
LSM-Analysen (Topographie / Rauigkeit / Fehlstellen- und Harzrückstandsdetektion)	Kante 1 und 2 sowie Ebene 1 auf Oberstempel, Kante 3 auf Unterstempel
Metallographische Schliffbilder (Verschleiß, Harzrückstandsdetektion)	Kante 3 mit angrenzender Formschräge auf Unterstempel
REM / EDX – Analysen (Verschleiß)	Formschräge auf Unterstempel
Kontaktwinkelmessung (Oberflächenenergie)	Ebene 1 auf Oberstempel
Erhitzungsmikroskop-Messung (Entnetzungsverhalten)	Ebene 1 auf Oberstempel
Trennschicht-Temperaturmessung	Ebene 2 auf Unterstempel

XPS-Messungen an ausgewählten GFK-Bauteilproben sollten einen Trennschichtübertrag mittels Detektierung der chemischen Elemente Fluor bzw. Silikon nachweisen. Ritztests an flachen Begleitproben dienen der Einschätzung des Trennschichtwiderstandes gegen Glasfaser-Einkerbungen. Details zu den angegebenen Analysemethoden werden im Folgenden gegeben:

#### **4.2.3.2.1 Metallographische Schliffbilder von Begleitproben**

Im Zuge der Trennschichtcharakterisierung wurden an flachen Begleitproben (Aluminium-Substrat und Beschichtung repräsentativ für Versuchswerkzeuge) metallographische Schliffbilder angefertigt. Hierfür wurden die Proben mit Platin besputtert, um die teils dunklen Beschichtungen besser gegen die Einbettmasse (Epoxidharz) abzugrenzen. Die Betrachtung erfolgte lichtmikroskopisch bei bis zu 1000-facher Vergrößerung.

#### **4.2.3.2.2 Ritztest auf Begleitproben**

Der Deformationswiderstand der einzelnen Trennschichten wurde über einen Ritztest ermittelt. Hierzu wurde eine Stahl-Ritznadel mit einem Nadelkopfdurchmesser von 950 µm unter Beaufschlagung einer Last von 10 N über die Trennschichtoberflächen ebener Begleitproben gezogen und die Ritzspur mittels LSM- bzw. REM-Aufnahmen ausgewertet.

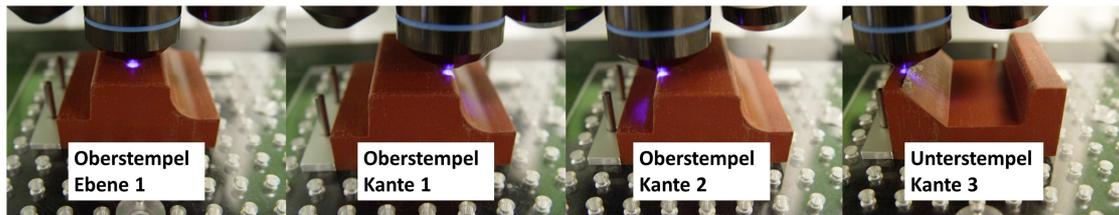
#### **4.2.3.2.1 Temperaturmessung auf Formwerkzeugen**

An je einem mit PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichtetem Formwerkzeug wurde die Temperatur auf der Trennschichtoberfläche mittels auf die Unterstempel geklebter Thermolemente (OMEGA Temperature Measurement Products, Precision Fine Wire Thermocouples, SA1XL – KI – 2M) gemessen und die erfassten Wärmeströme über einen Midi LOGGER GL200-UM-851 der Fa. Graphtec Corporation als Excel-Daten ausgegeben. Dabei saßen die simultan eingesetzten Werkzeugoberstempel ohne Bauteil-Belegung auf den Unterstempeln auf.

#### **4.2.3.2.2 Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge**

Um den Werkzeugverschleiß im Entformungsverlauf optisch und damit berührungslos respektive zerstörungsfrei analysieren zu können, wurde einerseits eine Fotodokumentation der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeughälften erstellt, andererseits mittels des Einsatzes eines konfokalen Laserscanning-Mikroskopes (LSM, Olympus LEXT OLS4000) 3D-Analysen der Oberstempel-Ebene 1 sowie der Oberstempel-Kanten 1 und 2 bzw. der Unterstempel-Kante 3 ausgewertet (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2 „Analysemethoden Testreihe 3“).

Das Laser-Scanning-Mikroskop bietet ein Auflösungsvermögen zwischen der herkömmlichen Lichtmikroskopie und der Raster-Kraft- bzw. Raster-Elektronen-Mikroskopie (laterale Auflösung bis zu 120 nm, vertikale Auflösung bis zu 10 nm) und die Möglichkeit zu reproduzierbaren Messstellen. Abbildung 28 zeigt beispielhaft je einen von drei Laser-Punkten (Messpunkte) je Messbereich auf den Formwerkzeughälften.

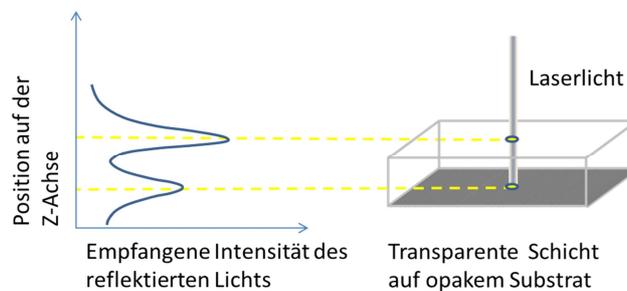


**Abbildung 28: LSM-Messpunkte auf Formwerkzeughälften**

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen LSM-Untersuchungsmethoden aufgeführt:

#### 4.2.3.2.2.1 xz – Schnitte zur Analyse von transparenten Schichten

Das (Laser-) Licht trifft auf die Oberfläche einer transparenten Schicht, durchläuft diese und trifft erneut auf eine reflektierende Fläche (eingelagertes Partikel oder Substrat) (74), (75). Die dabei vom System erfassten Intensitätsspeaks (siehe Abbildung 29) werden, Pixel um Pixel aneinander gereiht, in Form eines xz-Schnittbildes ausgewiesen.



**Abbildung 29: LSM XZ-Schnitt Funktionsweise (75)**

In diesem Zusammenhang zeigt Abbildung 30 nebeneinander gesetzte XZ-Schnitte von mit PEEK/PFA, PFA und SILIKON beschichteten Probepplatten, die einen gesonderten Test zur Analyse von verbleibenden Prepreg- bzw. Glasfaser-Eindrücken durchlaufen haben.

Die beigeestellten 3D-Aufnahmen (bei einer Vergrößerung von 500 bzw. einem Bildfeld von je 256 x 192  $\mu\text{m}$  mit 1024 x 768 Pixeln) weisen anhand der roten Markierung die XZ-Schnittlinie auf.

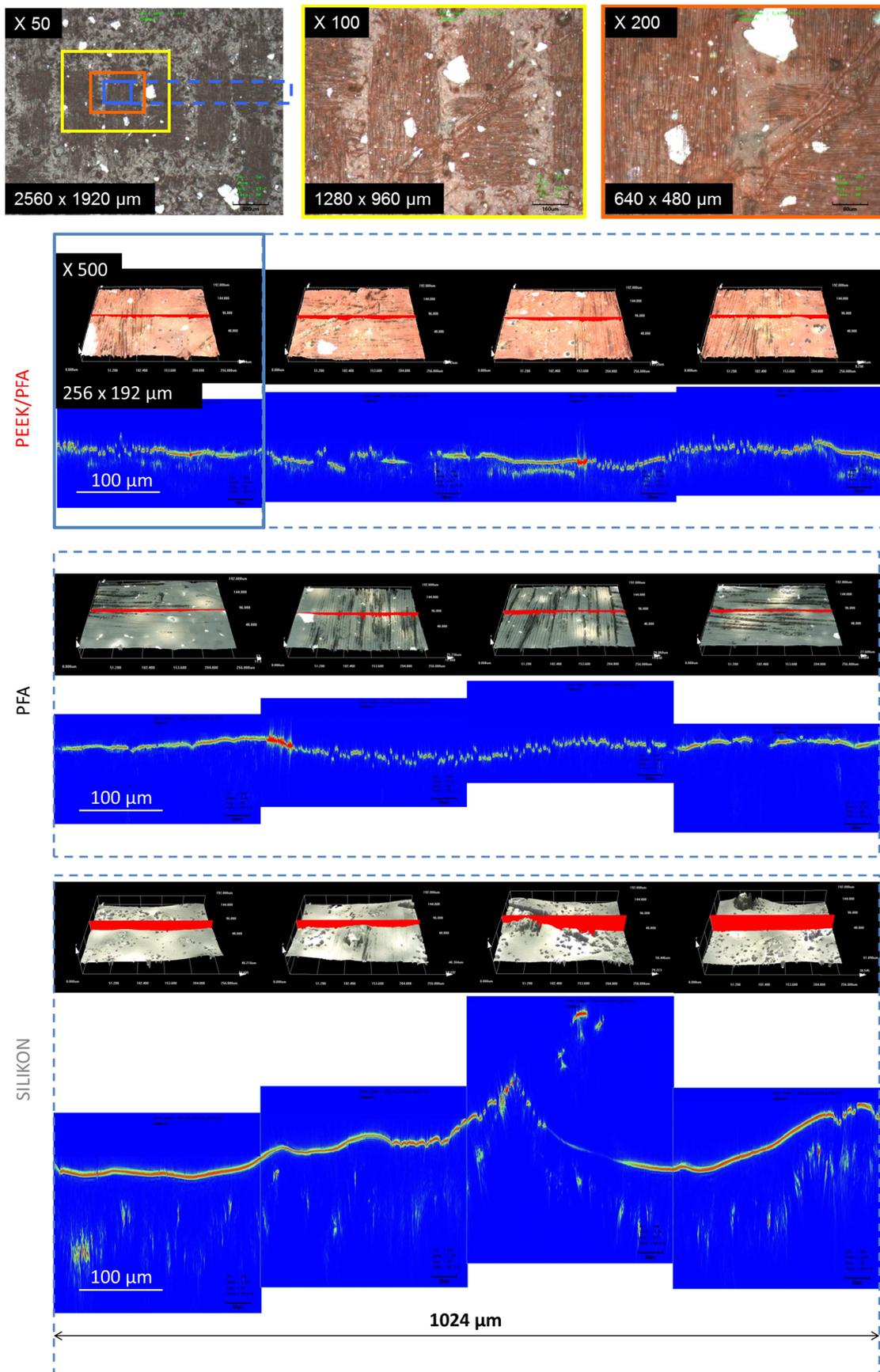


Abbildung 30: LSM Aufnahmen mit XZ-Schnitten auf PEEK/PFA, PFA und SILIKON Probelplatten (mit Glasfasereindrücken)

#### 4.2.3.2.2.2 Partikel-Analyse zur Erkennung von Fehlstellen

Zur Ermittlung von Fehlstellen auf den Trennschichtoberflächen wurde die sogenannte “Partikel-Analyse”-Funktion der LSM-Software angewendet, bei der den 3D-Daten eines Bildes alle Informationen unterhalb einer vorgegebenen Z-Achsen-Ebene entzogen werden. Wie gemäß Abbildung 31 in den mit “a” gekennzeichneten Bildern zu sehen ist, erscheinen Stellen ohne Lichtreflexion, also fehlender Intensität, in der Farbe *BLAU*. Dieses Fehlen an Lichtreflexion wurde als Definition für eine Fehlstelle in der Oberfläche festgelegt (Kratzer, Loch etc). Löscht man über das Festlegen eines Schwellen-Wertes (“threshold”) die untersten Z-Ebenen so weit, bis die blauen Stellen verschwunden sind, erscheinen die somit entstandenen 3D-Datenlücken als “schwarze Löcher” respektive gemäß eigenen Vorgaben (wie in Abbildung 31 ersichtlich) in der Farbe *ROSA* (mit “b” gekennzeichnete Bilder). Die Negativ-Form dieser Aufnahmen (mit “c” gekennzeichnete Bilder), in denen nur noch die vorab in *ROSA*, jetzt in *GRÜN*, gekennzeichneten Fehlstellen ersichtlich sind, lässt es schließlich zu, die durch die Fehlstellen eingenommene, summierte Fläche prozentual in Relation zur Gesamtbildfläche zu setzen (Ausgabe in Flächenprozent).

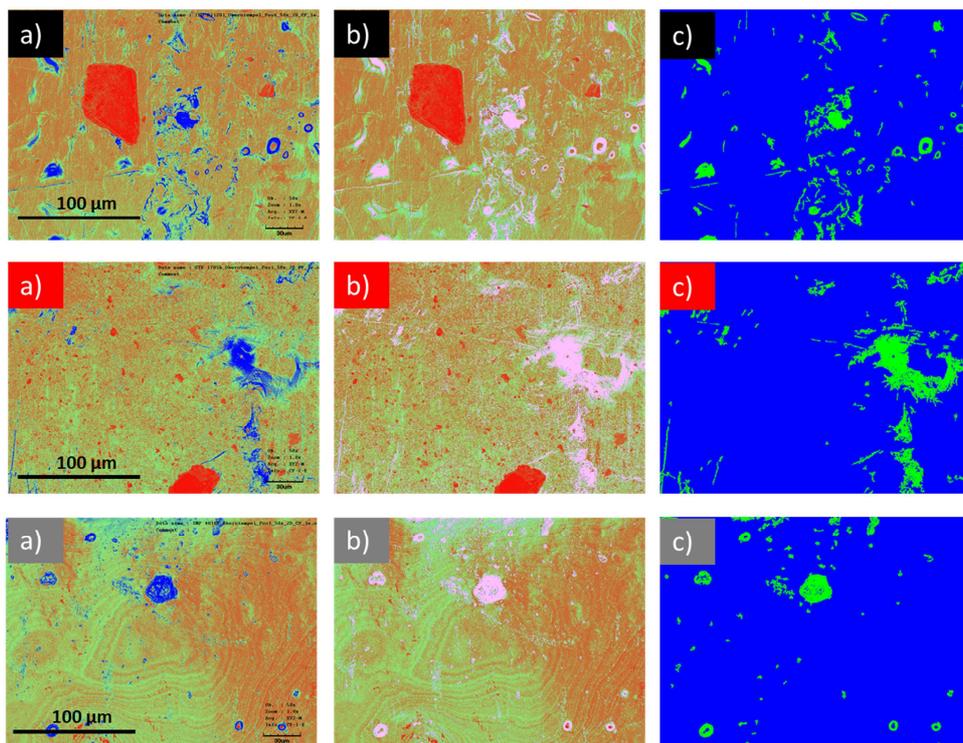


Abbildung 31: Vorgehensweise zur Ermittlung des Fehlstellengehaltes;

1. Reihe: PFA, 2. Reihe: PEEK / PFA, 3. Reihe: Silikon;

a) Original 3D-LSM Aufnahmen (im Intensitätsmodus dargestellt), b) LSM Aufnahmen nach Abzug der 3D-Informationen unterhalb des vorgegebenen Schwellen-Wertes c) Konvertierung der b)-Aufnahmen in 2D-Aufnahmen

Die Messungen erfolgten jeweils an drei Stellen (Messfeld je 256 x 192  $\mu\text{m}$ ) auf der Oberstempel-Ebene 1 der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge. Dabei handelt es sich jeweils um das Formwerkzeug, das eine komplette Entformungsreihe durchlaufen hat. Somit wurden immer die gleichen Messpunkte analysiert.

#### **4.2.3.2.3 Rauheitsbestimmung mittels LSM**

Die durch die LSM - Rauheitsanalyse generierten Ergebnisse (Mittenrauhwert Ra) entsprechen den ISO Normen 4287:1997 und 1302:2002. Für das Herausfiltern der Welligkeit wurde eine Grenzwellenlänge von 51,8  $\mu\text{m}$  (1/5 der Messstrecke) eingestellt. Die Messungen erfolgten jeweils an drei Stellen (Messfeld je 256 x 192  $\mu\text{m}$ ) auf der Oberstempel-Ebene 1 der verschieden beschichteten Formwerkzeuge. Dabei handelt es sich jeweils um das gleiche Formwerkzeug, das eine komplette Entformungsreihe durchlaufen hat. Somit wurden immer die gleichen Messpunkte analysiert.

#### **4.2.3.2.3 Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen**

Unter Einsatz eines taktilen Profilometers („Dektak <sup>3</sup>ST Surface Profiler“, Veeco Metrology Group) wurde jeweils die Ebene 1 der drei unterschiedlich beschichteten Formwerkzeug-Oberstempel am Ende der jeweiligen Entformungsreihe (PFA: 40 Entf., PEEK/PFA: 30 Entf., SILIKON: 5 Entf.) hinsichtlich des Mittenrauhwertes Ra vermessen. Dabei wurde die vertikale Bewegung einer Stahlnadel mit einem Diamantspitzen-Radius von 2,5  $\mu\text{m}$  und auf einer 5000  $\mu\text{m}$  langen Taststrecke aufgezeichnet, wobei gemäß DIN 4768 eine Grenzwellenlänge von 1000  $\mu\text{m}$  (1/5 der Messstrecke) eingestellt war. Das Auflagegewicht betrug 9 mg, die vertikale Auflösung 0,1  $\mu\text{m}$  und die laterale Auflösung 1  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.3.2.4 Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen**

Schliffbilder von PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichteten Werkzeug-Unterstempeln sollten deren Oberflächenzustand respektive Trennschichtverschleiß am Ende ihrer jeweiligen Entformungsreihe aufzeigen. Von besonderem Interesse sind dabei die Bereiche um Kante 3, die als scharfkantig gilt, beziehungsweise die angrenzende Schrägseite, die während des Pressvorgangs in Kontakt mit der Kante 1 des Oberstempels die größte Flächenpressung (Linienkontakt) erfährt (Lage der Schliffbilder gemäß Abbildung 32). Das zur Erstellung der Schliffbilder eingesetzte Verfahren ist in Kapitel 0 „Metallographische Schliffbilder von Begleitproben“ beschrieben.

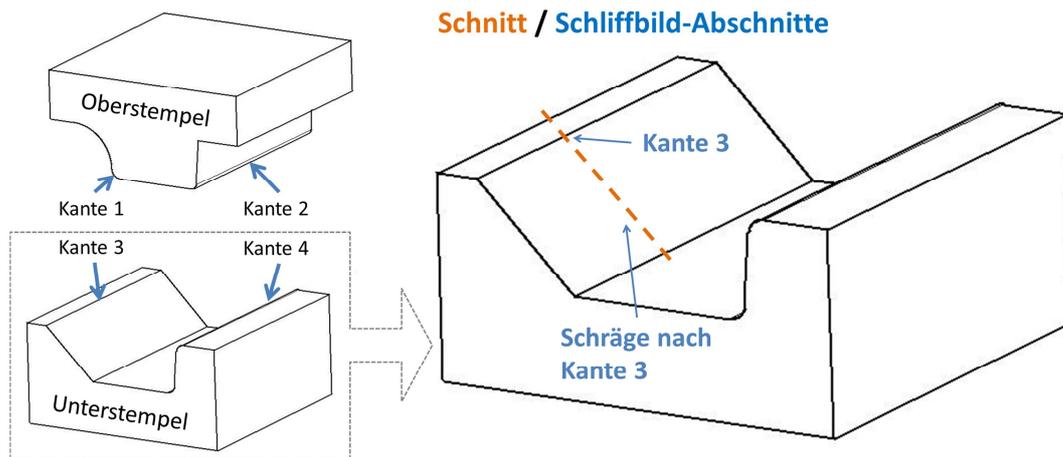


Abbildung 32: Schliffbild-Abschnitte auf Werkzeug-Unterstempel<sup>12</sup>

#### 4.2.3.2.5 REM / EDX auf Formwerkzeugen

Für die Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit bei gleichzeitiger Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ EVO 40 XPV der Firma ZEISS, welches mit einem Röntgenspektrometer vom Typ X-Flash Detector 3001 der Firma Bruker AXS ausgestattet ist. Die Untersuchungen wurden jeweils auf der Schrägseite der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeug-Unterstempel (im Bereich der höchsten Flächenpressung durch Oberstempel-Kante 1, siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2 „Analysemethoden Testreihe 3“) durchgeführt.

#### 4.2.3.2.6 XPS auf GFK-Bauteilen

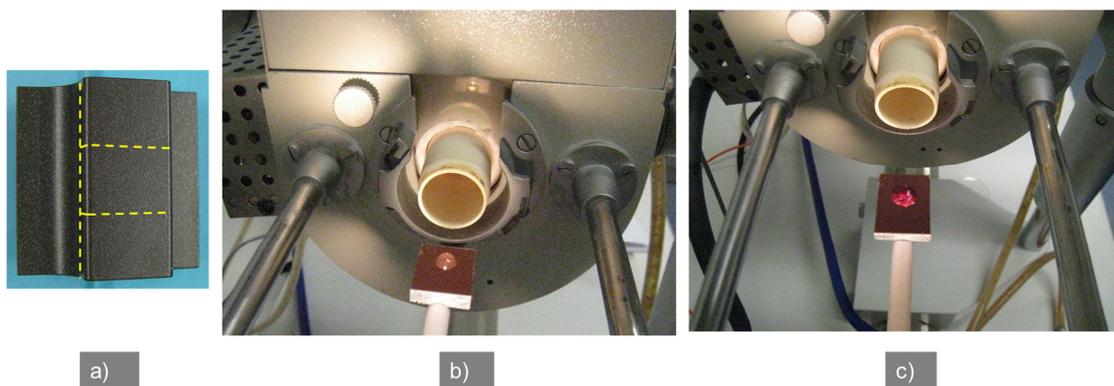
Um einen Trennschichtübertrag auf die GFK-Bauteile zu detektieren, wurden diese mittels XPS-Analytik jeweils an drei Stellen auf derjenigen Oberfläche untersucht, die in direktem Kontakt mit der jeweiligen Oberstempel-Ebene 1 der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge stand. Dabei wurde speziell auf den Silicium- sowie Fluorgehalt geachtet. Die XPS Spektren wurden mittels eines „Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe“-Gerätes der Fa. Physical Electronics GmbH aufgenommen. Unter Einsatz monochromatischer Röntgenstrahlung (Al-K $\alpha$ ;  $h\nu$  1486,6 eV) wurden bei einer Röntgenquellenleistung von 40W und einem in der Probenkammer herrschenden Vakuum von  $6 \times 10^{-9}$  mbar Probenfelder mit einem Durchmesser von ca. 200  $\mu\text{m}$  hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung analysiert.

<sup>12</sup> Die Kante 3 der Unterstempel gilt als „scharfkantig“ im Vergleich zu den übrigen, abgerundeten Werkzeugkanten und wird daher als kritischer Geometrie-Faktor angesehen.

Der Abnahmewinkel des Analysators betrug  $45^\circ$ , so dass eine Informationstiefe von etwa 5 nm erzielt werden konnte. Für die Quantifizierung der Elementanalyse (atomare Elementkonzentration) wurden die Standardempfindlichkeitsfaktoren der Herstellerfirma verwendet (Kohlenstoff 0,278; Sauerstoff 0,780; Stickstoff 0,477 - Auswertesoftware MultiPak V8.2C von 2007). Für die Erstellung der Übersichtsspektren mit niedriger Auflösung wurde eine Passenergie von 117,4 eV verwendet, für die hochauflösenden Spektren eine Passenergie von 11,75 eV.

#### 4.2.3.2.7 Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf Formwerkzeugproben

Unter Einsatz eines Leica Erhitzungsmikroskopes (optisches Dilatometer) wurde der Versuch unternommen, das Anti-Haftvermögen der Trennschichten auf analytischem Wege, jedoch möglichst anwendungsnah zu untersuchen. Hierfür wurden im Fall der PFA-Trennschicht sechs Proben (L: 1,5 cm, B: 1 cm) aus einer ebenen „Musterplatte“ (repräsentativ für 0 Entformungen) sowie jeweils 3 Proben aus den Ebenen 1 und 2 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2 „Analysemethoden Testreihe 3“) des Formwerkzeuges nach 40 Entformungen entnommen und hinsichtlich ihrer Harz-Interaktion untersucht.



**Abbildung 33: Entnetzungsversuche im Erhitzungsmikroskop a) Zuschnitt von Permanent-Trennschicht-Proben (L: 1,5 cm; B: 1 cm) aus Oberstempel-Ebene 1; b) viskoser Harztropfen (10  $\mu$ l) vor Einschub ins Erhitzungsmikroskop; c) ausgehärteter Harztropfen nach Untersuchung im Erhitzungsmikroskop**

In die Mitte der Probe wurde bei Raumtemperatur und unter Zuhilfenahme einer elektronischen Pipette (electronic repetitive pipette „Handystep“, Brand GmbH + Co KG, Germany) ein Phenolharztropfen (10  $\mu$ l) desjenigen Harztypes aufgebracht, mit dem die im Sandwich-Bauteil eingesetzte, äußerste Glasfaser-Lage getränkt war. Beim darauf folgenden Einschub der Probe in das Erhitzungsmikroskop betrug die Ofen-Temperatur zunächst  $30^\circ\text{C}$ , bevor sie bei einer Heizrate von 15 K pro Minute auf  $165^\circ\text{C}$  gesteigert wurde. Dabei konnte mittels Software-gestützter Video-Aufnahmen (Bildanalyse-System für optische Dilatometer, Hesse Instruments, Germany), durch Auswertung des Schattenbildes, die sich während dem

Aushärtezyklus variierende Tropfengeometrie analysiert werden. Von Interesse war dabei eine mögliche Reduktion des Rückgangs der Benetzungsbreite des Harztropfens, wenn sich dieser nach anfänglicher, maximaler Spreitung (aufgrund thermisch induzierter Viskositätserniedrigung) entsprechend den im weiteren Verlauf der Aushärtung stattfindenden chemischen Reaktionen wieder zu kontrahieren versucht. Die Loslösung an der Grenzfläche Harz ↔ Trennschicht kann dabei aufgrund Kontamination oder Aufrauung der Trennschichtoberfläche durch chemisch/physikalische bzw. mechanische Bindungen gehindert werden. Als Beispiel dient Abbildung 34:

Der Durchmesser der Grenzfläche zwischen (zäh-viskosem) Harztropfen und Probenoberfläche wird nach Einschub in das Erhitzungsmikroskop zu 100 % gesetzt; beim Erhitzen spreitet der Tropfen und das Interface wird größer – Maximum 120 %; im Verlauf des Aushärtens zieht sich der Tropfen und damit auch das Interface wieder zusammen – auf 115 %; die Differenz zwischen maximaler Grenzflächen-Breite (120 %) und Endzustand-Grenzflächen-Breite (115 %) stellt den Benetzungsrückgang (5 %) dar.



**Abbildung 34: Schattenbilder des Harztropfens im Erhitzungsmikroskop zur Bewertung des Benetzungsrückgangs an der Grenzfläche Harztropfen/Trennschicht**

#### 4.2.3.2.8 Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen

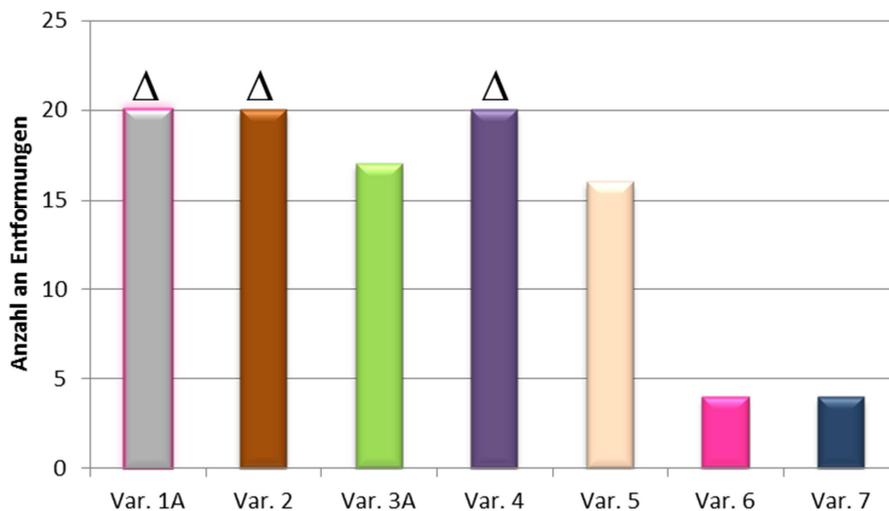
Die Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgten mit einem Kontaktwinkelmesssystem DAS G10 der Firma Krüss GmbH. Dieses Messsystem erlaubt neben der Bestimmung der statischen Kontaktwinkel auch die Bestimmung von Fortschritt- und Rückschreitwinkeln verschiedener Testflüssigkeiten. Der Flüssigkeitstropfen wird dabei mittels einer Mikrospritze, die über einen Schrittmotor angetrieben wird, kontinuierlich zugeführt oder abgezogen. Die Spritzenspitze befindet sich während der Messung im Tropfen. In einstellbaren Zeitintervallen (gewählt: 1 s) wird mit einer CCD-Kamera ein Tropfenbild aufgenommen, dessen Profil nach der Tangentenmethode automatisch gefittet wird. Aus dem Mittelwert der Steigungen der Tropfenkurve am Dreiphasenkontaktpunkt Festkörper-Flüssigkeit-Gasphase links und rechts des Tropfens ergibt sich der Kontaktwinkel (siehe Kapitel 3.2.1.1.2.2 „Messung der Oberflächenenergie“). Jeder erfasste Fortschrittwinkel stellt den Mittelwert aus 45 bis 90 Kontaktwinkelerfassungen

dar (3 Tropfen mit je 15-30 Messwerten). Als Testflüssigkeiten wurden Wasser, Ethylenglycol und Diiodomethan eingesetzt (76). Die Oberflächenenergie wurde schließlich mittels der Owens, Wendt, Rabel und Kaelble Methode ausgewertet (77), die sich vor allem bei der Charakterisierung polymerer Oberflächen bewährt hat (78), (79). Die Versuche wurden an identisch gefertigten Rückstellformen, jeweils auf der Oberstempel-Ebene 1 bei Raum-Temperatur und –Luftfeuchtigkeit sowie ohne vorheriges Reinigen der Proben durchgeführt (siehe Abbildung 27). Die Rückstellformen wurden parallel zur „Hauptform“ eingesetzt und nach Erreichen der gewünschten Entformungsanzahl (1, 5, 10, 20 oder 30) aus der fortschreitenden Testreihe entnommen.

## 5 Ergebnisse

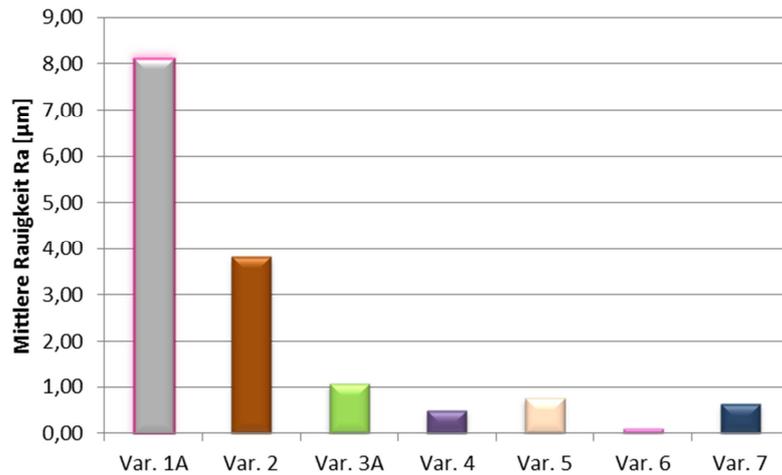
### 5.1 Testreihe 1

Wie Abbildung 35 zu entnehmen ist, ließen die Testwerkzeuge mit den Beschichtungs-Varianten 6 (Sol-Gel-Basis) und 7 (Silikon-Basis) jeweils nur 4 Entformungen zu (Bauteilentnahme ohne Hilfsmittel oder erhöhten Kraftaufwand), während die Testreihe im Fall der Beschichtungsvariante 5 (Fluorpolymer-Basis) erst nach 16 bzw. im Fall der Beschichtungsvariante 3A (Fluorpolymer-Basis) erst nach 17 Bauteilentnahmen eingestellt werden mußte. Die Trennschicht-Varianten 4 (Nickel-PTFE-Basis), 1A (Nickel-Silikon-Basis) sowie 2 (Thermische Metallspritzschicht-PTFE-Basis) durchliefen allesamt 20 Entformungen, hätten aber auch mehr Entformungen zugelassen (Stopp der Versuchsreihe 1, weitere Untersuchungen in Versuchsreihe 2 mit komplexeren Anforderungen).

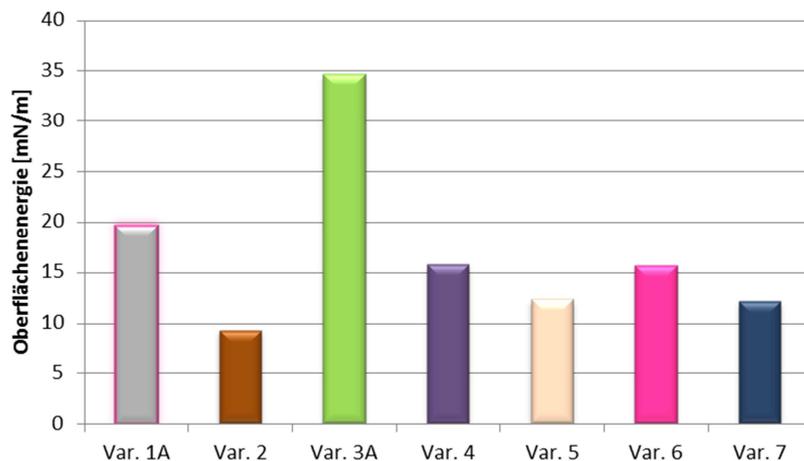


**Abbildung 35: Anzahl an Entformungen der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1;  $\Delta$ : weitere Entformungen möglich**

Die im Ausgangszustand der Werkzeugformen gemessenen Rauheits- und Oberflächenenergie-Werte werden durch Abbildung 36 und Abbildung 37 wiedergegeben.



**Abbildung 36: Mittlere Rauigkeit der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1**



**Abbildung 37: Oberflächenenergie der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1**

## 5.2 Testreihe 2

Wie Abbildung 38 zu entnehmen ist, zeigte Trennschicht-Variante 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz), die auch nach 140 Entformungen eine problemlose Bauteil-Entnahme zuließ, das beste Entformungsverhalten. Trennschicht-Variante 1A (Nickel-Silikon-Basis, aus Testreihe 1 übernommen) ließ zwar die gleiche Anzahl Entformungen zu, bedurfte jedoch nahezu über die gesamte Versuchsreihe hinweg des Einsatzes eines Kunststoff-Spatels als Entformungshilfe. Entsprechende Details zum Entformungsverlauf der einzelnen Testwerkzeuge (siehe Entformbarkeits-Kriterien in Tabelle 3, Kapitel 4.2.2.2) können Abbildung 39 entnommen werden. Während Trennschichtvariante 9 (PFA-Basis) bei relativ konstantem Verhalten 130 Entformungen ohne Hilfsmittel zuließ, musste im Fall der Trennschichtvariante 10 (PTFE-Basis) etwa nach der Hälfte der 91 Entformungen ein

Kunststoffspatel als Hebel eingesetzt werden. Trennschichtvariante 4 (Nickel-PTFE-Basis, aus Testreihe 1 übernommen) zeigte relativ früh eine erschwerte Bauteilentnahme, weswegen die zugehörige Testreihe nach 59 Entformungen eingestellt wurde. Mit Trennschichtvariante 2 (Thermische Metallspritzschicht-PTFE-Basis, aus Testreihe 1 übernommen) konnten 18 Entformungen umgesetzt werden, mit der Trennschichtvariante 3B lediglich eine Entformung (unter Zerstörung des Bauteils).

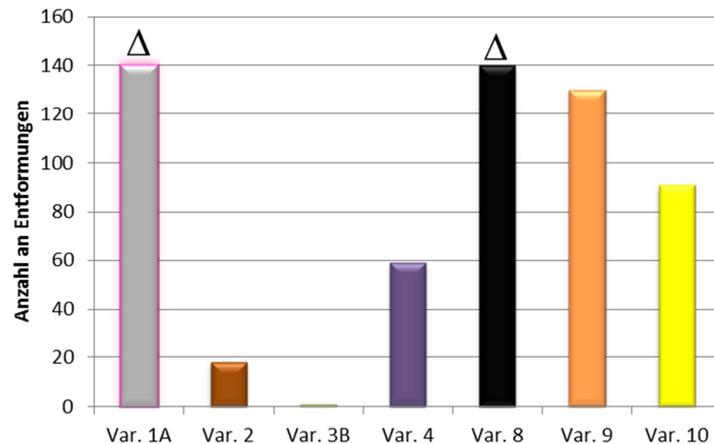


Abbildung 38: Anzahl an Entformungen der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2; Δ: weitere Entformungen möglich

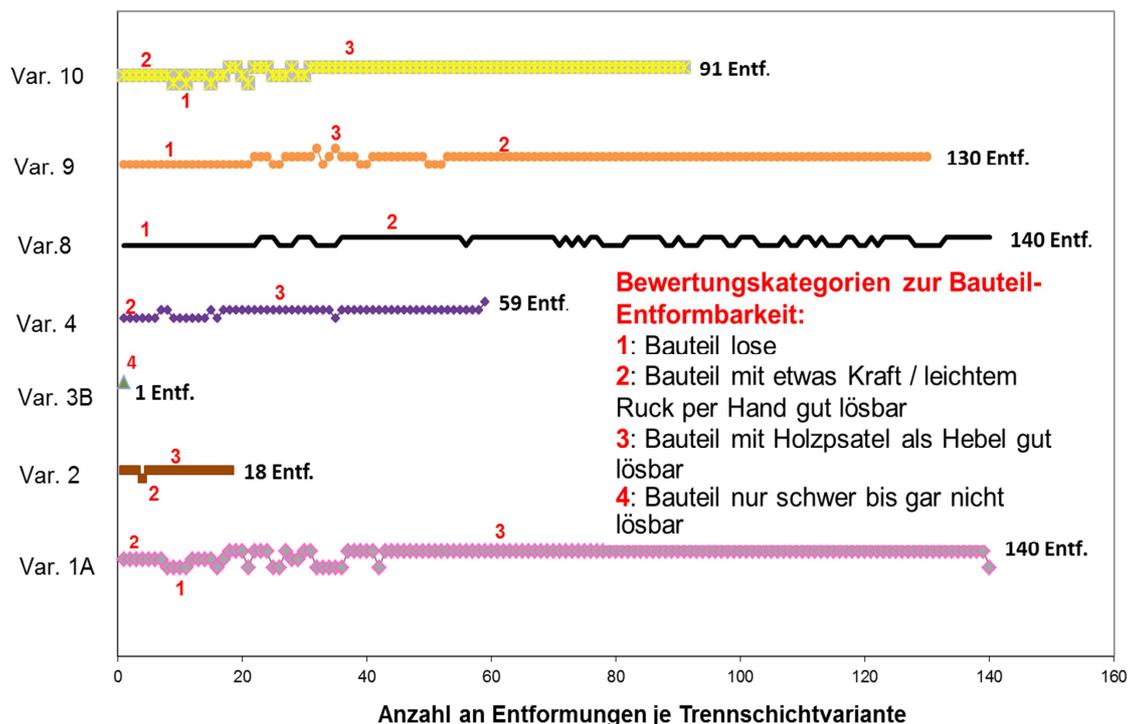
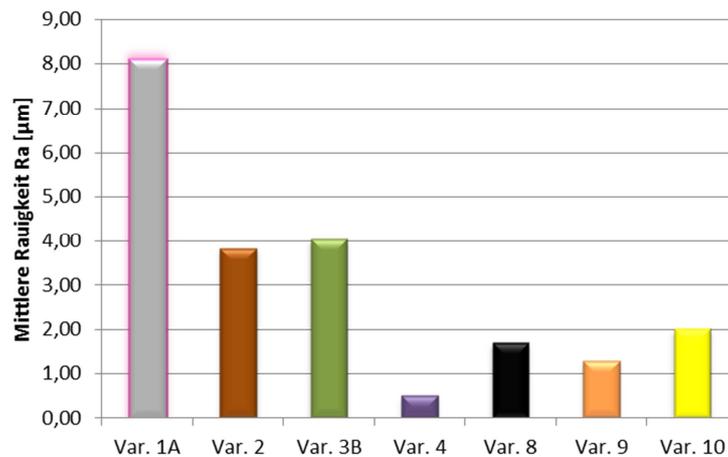
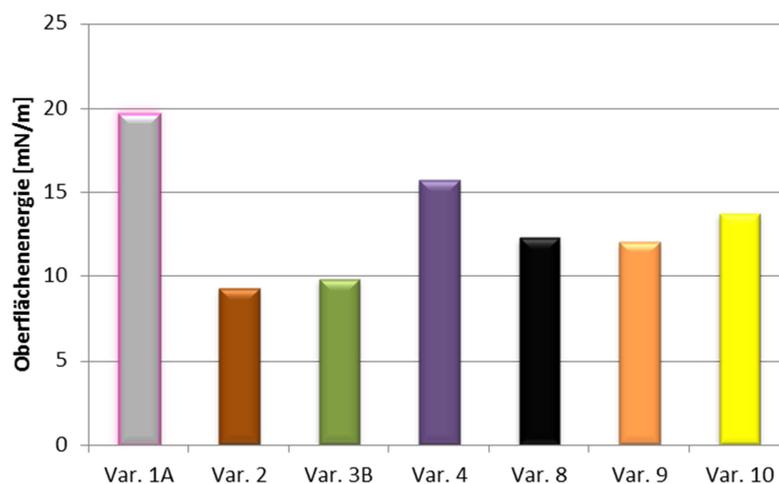


Abbildung 39: Entformungsverhalten der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge in Testreihe 2; Stufen im Linienvlauf entsprechen Entformbarkeitskategorien 1 bis 4

Die im Ausgangszustand der Formwerkzeuge gemessenen Rauheits- und Oberflächenenergie-Werte werden durch Abbildung 40 und Abbildung 41 wiedergegeben.

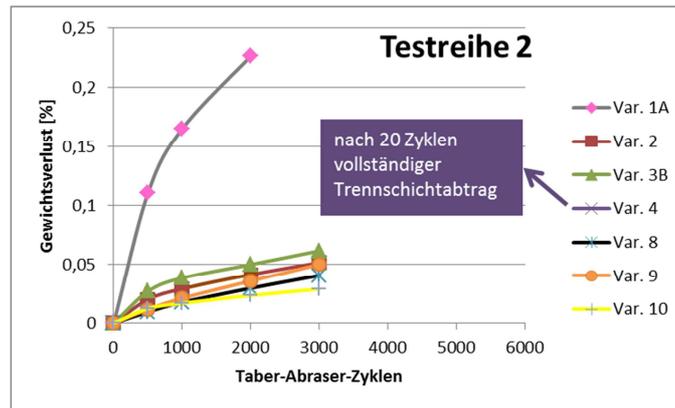


**Abbildung 40: Mittlere Rauigkeit der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2**



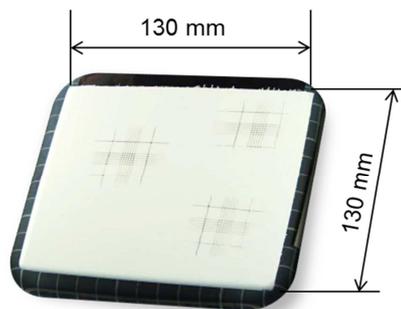
**Abbildung 41: Oberflächenenergie der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2**

Die mittels eines Taber-Abraser-Prüfstandes ermittelte Verschleißbeständigkeit der einzelnen Permanent-Trennschichten wird durch Abbildung 42 ausgewiesen. Während im Fall der Trennschicht-Variante 4 (Nickel-PTFE-Basis) bereits nach 20 Taber-Abraser-Zyklen das blanke Aluminium-Substrat zu sehen war, trat dies im Fall der Trennschicht-Variante 1A (Nickel-Silikon-Basis) erst nach 2000 Zyklen ein. Die Trennschicht-Varianten 2 (Thermische Metallspritzschicht-PTFE-Basis), 3B (Fluorpolymer-Basis), 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz), 9 (PFA-Basis) und 10 (PTFE-Basis) ließen nach 3000 Zyklen ein nahezu trennschichtfreies Aluminiumsubstrat erkennen, worauf die Testreihe eingestellt wurde.



**Abbildung 42: Verschleißtest mittels Taber-Abraser an unterschiedlich beschichteten Begleitproben aus Testreihe 2**

Die am Beispiel von Abbildung 43 gezeigten Gitterschnitt-Tests an verspachtelten Bauteilen - aus Werkzeugen mit der Trennschichtvariante 1A (Nickel-Silikon-Basis) sowie 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz) entnommen - wiesen alle den geforderten, maximalen GT-Wert von 1 auf.



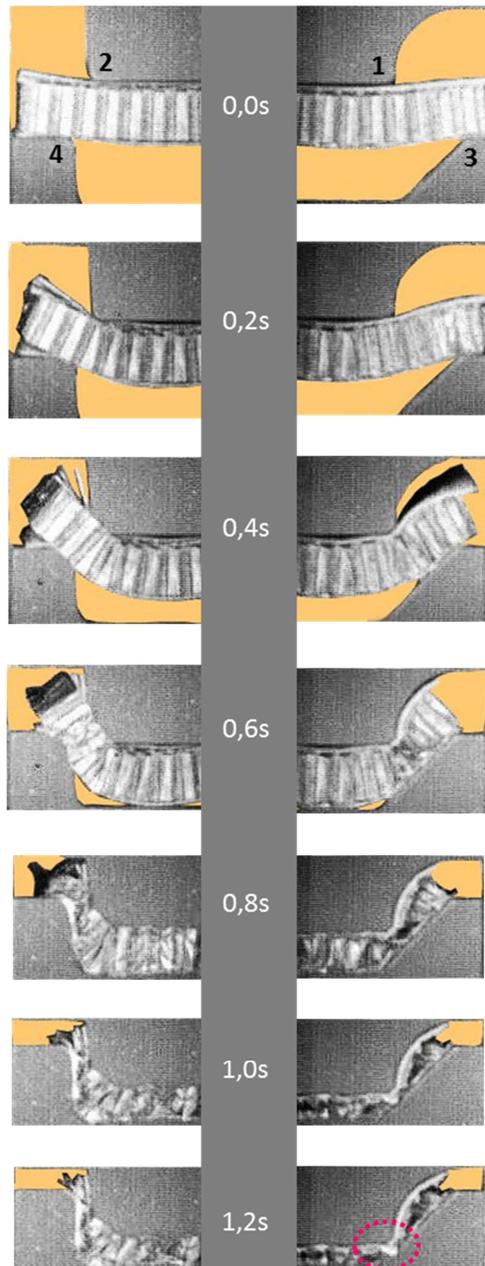
**Abbildung 43: Gitterschnitt-Test an verspachteltem Phenolharz-GFK-Bauteil nach 140. Entformung aus Formwerkzeug mit Trennschicht-Variante 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz)**

## 5.3 Testreihe 3

### 5.3.1 Entformungsversuche

Zunächst zeigt Abbildung 44 (in Zeitintervallen von 0,2 Sekunden), wie sich das Bauteil beim Zusammenfahren von Ober- und Unterstempel der Formenkontur anpasst respektive komprimiert wird. Es ist zu erkennen, wie die Prepreglagen samt Wabenkern über die Kanten 3 und 4 geschert werden, während sie sich an Kante 1 und 2 lediglich umlegen.

Die Formschräge im Anschluss an Kante 3 weist eine kritische Stelle hinsichtlich Trennschichtverschleiß auf, wie dem Abbildungsabschnitt bei 1,2 s gemäß der gekennzeichneten Umrandung zu entnehmen ist. Dort wird das Bauteil am stärksten komprimiert und es kommt zu einer erhöhten Flächenbelastung durch Kante 1.



**Abbildung 44: High speed Kamera Aufnahmen zum Schließvorgang der Formwerkzeuge; Maßstab siehe Abbildung 24**

Abbildung 45 lässt erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an Entformungen aus den mit PFA und PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeugen immer mehr Zeit benötigt wurde, bevor das Bauteil entnommen werden konnte. Nur so konnte die Forderung erfüllt werden, die Entnahme der Bauteile ohne jeden Kraftaufwand oder Einsatz von Hilfsmitteln (z.B. Keile zum Anlupfen des Bauteils) durchzuführen. Das mit SILIKON beschichtete Formwerkzeug ließ hingegen von Anfang an nur Entformungen zu, wenn Werkzeug und Bauteil auf Raumtemperatur abgekühlt waren.

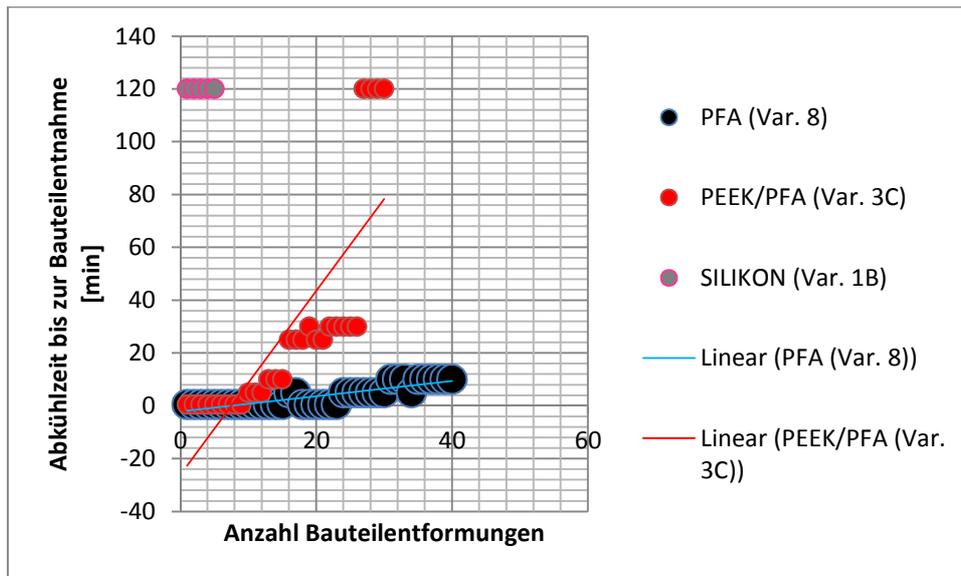


Abbildung 45: Entformungsverhalten der mit PFA, „PEEK/PFA“ und SILIKON beschichteten Formwerkzeuge

### 5.3.2 Metallographische Schlibfbilder von Begleitproben

Wie Abbildung 46 (PFA), Abbildung 47 (PEEK/PFA) und Abbildung 48 (SILIKON) zeigen, wurden anhand Schlibfproben von ebenen Begleitproben (Musterplatten) Erkenntnisse bezüglich der Gesamt-Trennschichtdicke, Dicke der einzelnen Trennschichtlagen, eventuell vorhandener Füllstoffe sowie der Grenzfläche zwischen Trennschicht und Aluminium-Substrat (mechanische Verankerung – ja / nein? Qualität der Anhaftung etc.) gewonnen.

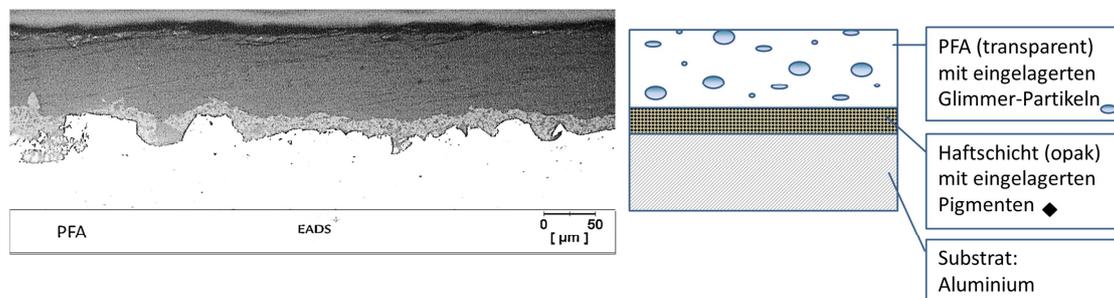
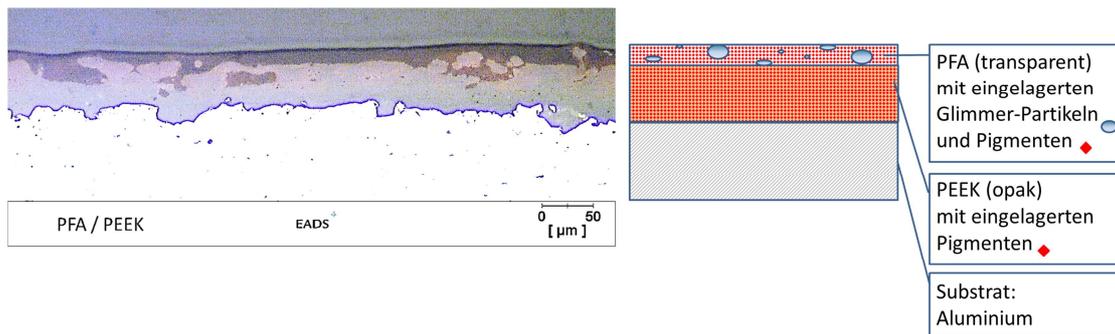


Abbildung 46: PFA Trennschicht-Schlibfbild mit zugehörigem Schema-Bild

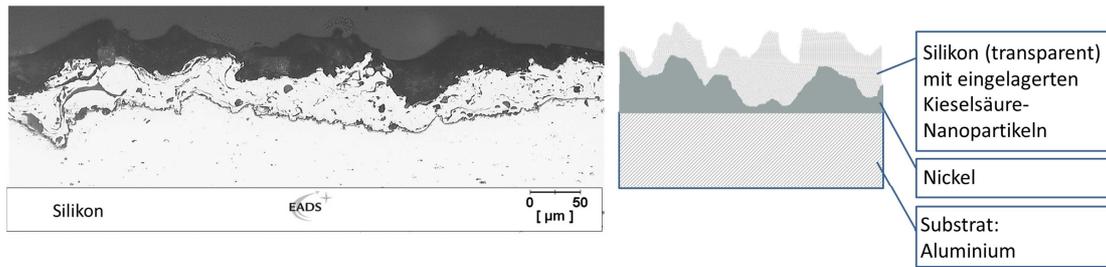
- auf der rauen Aluminiumoberfläche befindet sich eine schwarz eingefärbte, lichtundurchlässige Schicht, die gemäß den Angaben des Beschichtungsunternehmens eine polymer-basierte Zwischenschicht zur verbesserten Haftung der obenauf liegenden PFA-Trennschicht darstellt.
  - Dickenvariation der Haftschrift (36 Messpunkte): 5 – 31  $\mu\text{m}$  (Mittelwert: 15  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 6  $\mu\text{m}$ )

- die transparente PFA-Trennschicht ist gut in der Haftschrift verankert bzw. in deren Hohlräume eingeflossen; Glimmer-Partikel, die gemäß Herstellerangaben nicht nur an der Oberfläche, sondern in der ganzen PFA-Decklage verteilt sein sollen, sind im Schliffbild nicht zu erkennen.
  - Dickenvariation der PFA-Trennschicht (36 Messpunkte): 74 – 103  $\mu\text{m}$   
(Mittelwert: 89  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 7  $\mu\text{m}$ )
- ➔ Gesamtschichtdicke: 85 – 120  $\mu\text{m}$  (Mittelwert: 104  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 8  $\mu\text{m}$ )



**Abbildung 47: PEEK/PFA Trennschicht-Schliffbild mit zugehörigem Schema-Bild**

- auf der rauhen Aluminiumoberfläche befindet sich eine rot eingefärbte, lichtundurchlässige PEEK-Schicht.
  - Dickenvariation der PEEK-Schicht (36 Messpunkte): 27 – 72  $\mu\text{m}$   
(Mittelwert: 51  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 11  $\mu\text{m}$ )
- auf der PEEK-Schicht ist die transparente, rot eingefärbte PFA-Trennschicht aufgebracht. Gemäß den Angaben des Beschichtungsunternehmens ist eine graduelle Überführung von PEEK zu PFA angestrebt worden, was anhand des Schliffbildes durch ein deutliches Ineinandergreifen der beiden Materialien bestätigt wird. Glimmer-Partikel, die gemäß Herstellerangaben nicht nur an der Oberfläche, sondern im ganzen Schichtverbund verteilt sein sollen, sind im Schliffbild nicht zu erkennen.
  - Dickenvariation der PFA-Trennschicht (36 Messpunkte): 6 – 30  $\mu\text{m}$   
(Mittelwert: 15  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 6  $\mu\text{m}$ )
- ➔ Gesamtschichtdicke: 55 – 85  $\mu\text{m}$  (Mittelwert: 65  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung: 9  $\mu\text{m}$ ).

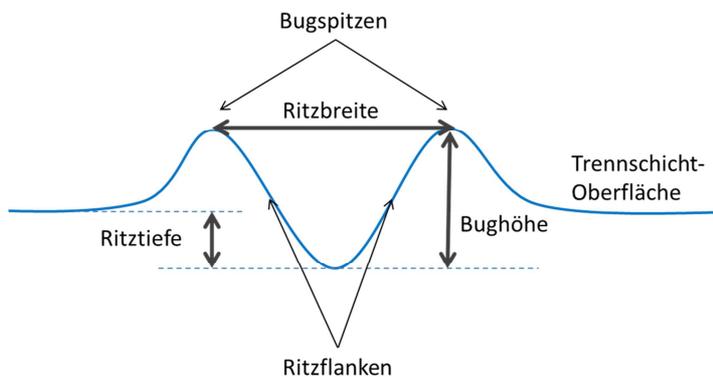


**Abbildung 48: SILIKON Trennschicht-Schliffbild mit zugehörigem Schema-Bild**

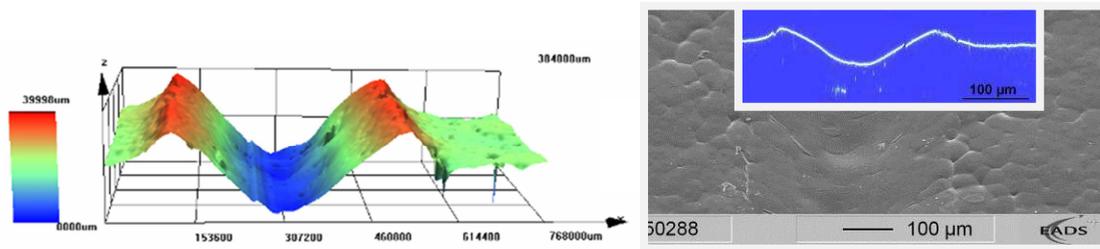
- auf der rauen Aluminiumschicht ist eine Nickelschicht aufgetragen. Diese lässt zahlreiche Oxidlamellen und oxidische Einschlüsse erkennen und dient gemäß Herstellerangaben als Haftvermittler für die obenauf liegende Silikon-Trennschicht.
    - Dickenvariation der Nickel - Haftschrift (36 Messpunkte): 0 – 85 µm (Mittelwert: 31 µm, Standardabweichung: 15 µm)
  - die Silikonschicht zeigt vereinzelt größere Poren in der Schlißfläche. Durch das Aufbringen der Silikonschicht konnte keine ebene Oberfläche erzeugt werden. Stattdessen wird die unregelmäßige Topographie der Nickelschicht abgebildet, wobei vereinzelt Nickelspitzen vom Silikon unbedeckt erscheinen;
    - Dickenvariation der Silikon - Trennschicht (36 Messpunkte): 4 – 61 µm (Mittelwert: 31 µm, Standardabweichung: 12 µm)
- ➔ Gesamtschichtdicke: 17 – 95 µm (Mittelwert: 62 µm, Standardabweichung: 18 µm).

### 5.3.3 Ritztest auf Begleitproben

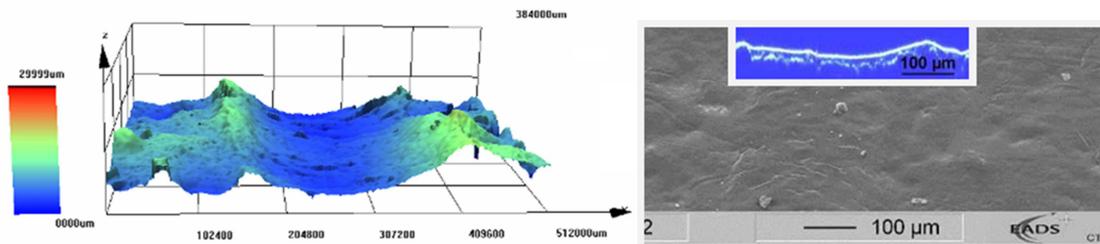
Das Ergebnis der Ritztests auf flachen Begleitproben ist anhand LSM- und REM-Aufnahmen in Abbildung 50 für den Fall der reinen PFA-Trennschicht (Var. 8) sowie in Abbildung 51 für den Fall der PEEK/PFA-Trennschicht (Var. 3C) zu sehen. Tabelle 7 fasst die daraus gewonnen Geometrie-Abmessungen zusammen, die schematisch in Abbildung 49 dargestellt sind.



**Abbildung 49: Schema zur Ritzgeometriebestimmung**



**Abbildung 50: Ritztest auf PFA beschichteter Musterplatte – 3D LSM Aufnahme mit zugehörigem XZ Schnitt im REM-Bild integriert**



**Abbildung 51: Ritztest auf PEEK/PFA beschichteter Musterplatte – 3D LSM Aufnahme mit zugehörigem XZ-Schnitt im REM-Bild integriert**

Während die durch die Ritznadel bedingte Einkerbung der „PEEK/PFA“-Schicht eine Ritztiefe von 9 µm sowie eine Ritzbreite von 274 µm hinterlässt, fällt im Fall der PFA Trennschicht die Ritztiefe mit 15 µm bzw. die Ritzbreite mit 416 deutlich höher aus.

**Tabelle 7: Abmessungen der Ritzgeometrie auf PFA und PEEK/PFA beschichteten Musterplatten**

Abmessungen in µm	“PFA”	“PEEK/PFA”
PFA-Schichtdicke	Ø 88,5	Ø 14,6
Ritztiefe (Abstand: unbeschädigte Oberfläche - Ritzmittelpunkt)	15	5
Bughöhe (Abstand: Ritzmittelpunkt - Bugspitze)	30	9
Ritzbreite (Abstand: Bugspitze - Bugspitze)	416	274

Im Falle der SILIKON-Trennschicht ließ sich die Ritzspur lichtmikroskopisch zwar erkennen (Abbildung 52), im 2-dimensionalen xz-Schnitt (LSM-Aufnahme, Abbildung 53) jedoch nicht konkret bestimmen.

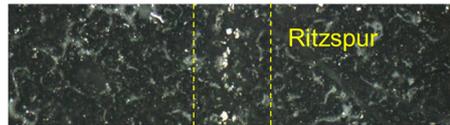


Abbildung 52: Lichtmikroskop-Aufnahme der Ritzspur auf SILIKON-Trennschicht

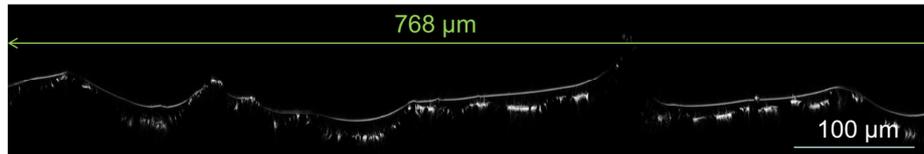


Abbildung 53: LSM-Aufnahme / xz-Schnitt der Ritzspur auf SILIKON-Trennschicht

### 5.3.4 Temperaturmessung auf Formwerkzeugen

Die in Abbildung 54 ausgewiesenen Temperaturverlaufskurven verlaufen nahezu deckungsgleich und weisen damit gleiche Temperaturbedingungen bei der Bauteilaushärtung (und –abkühlung) in den verschiedenen beschichteten Formwerkzeugen auf.

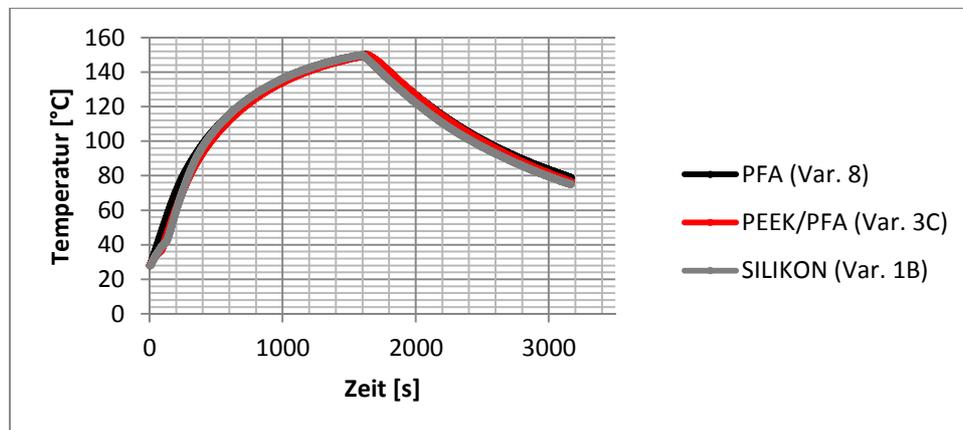


Abbildung 54: Temperaturmessung auf PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichteten Werkzeugformen während eines Aufheiz- und Abkühlzyklus (RT ↔ 150 °C)

### 5.3.5 Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge

#### 5.3.5.1 Fotodokumentation und 3D-Aufnahmen mittels LSM

Im Folgenden ist die Auswertung der Foto- respektive LSM-Dokumentation (3D-Bild mit xz-Schnitt) der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeughälften im Verlauf ihrer jeweiligen Entformungsreihe gegeben. Dabei werden ausgewählte Foto- und LSM-Aufnahmen lediglich exemplarisch ausgewiesen.

Bei der Bewertung der verschiedenen Aufnahmen wurde speziell auf Trennschichtverschleiß im Sinne von Fehlstellen wie Kratzer oder Glasfasereindrücke (linienartige Fehlstellen), Schicht-Abtrag (Glimmer-Ausbruch oder punktuelle bzw. flächige Trennschicht-Vertiefungen), Schichtverwerfungen sowie Harzanhaftung geachtet.

Dabei sind die Bewertungen stets in Relation zum vorangegangenen Untersuchungs-Zustand der Formwerkzeuge zu sehen. Schließlich wird anhand der Foto-Dokumentation ein direkter Vergleich der beiden Fluorpolymer-basierten Trennschichten PFA bzw. PEEK/PFA gezogen.

Abbildung 55 zeigt die PFA beschichteten Formwerkzeug-Hälften nach 40 Entformungen (Ende der Testreihe).

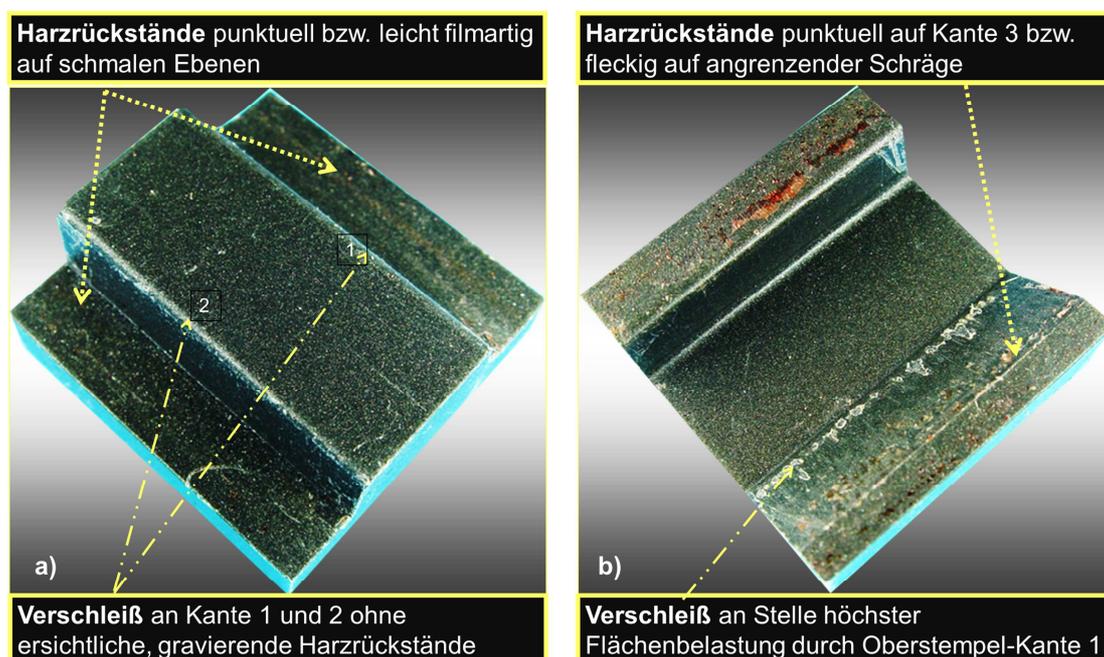
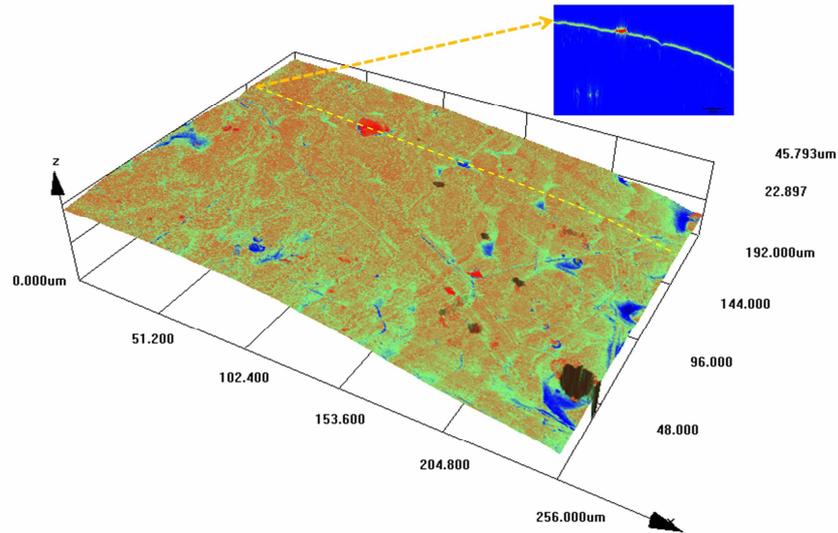
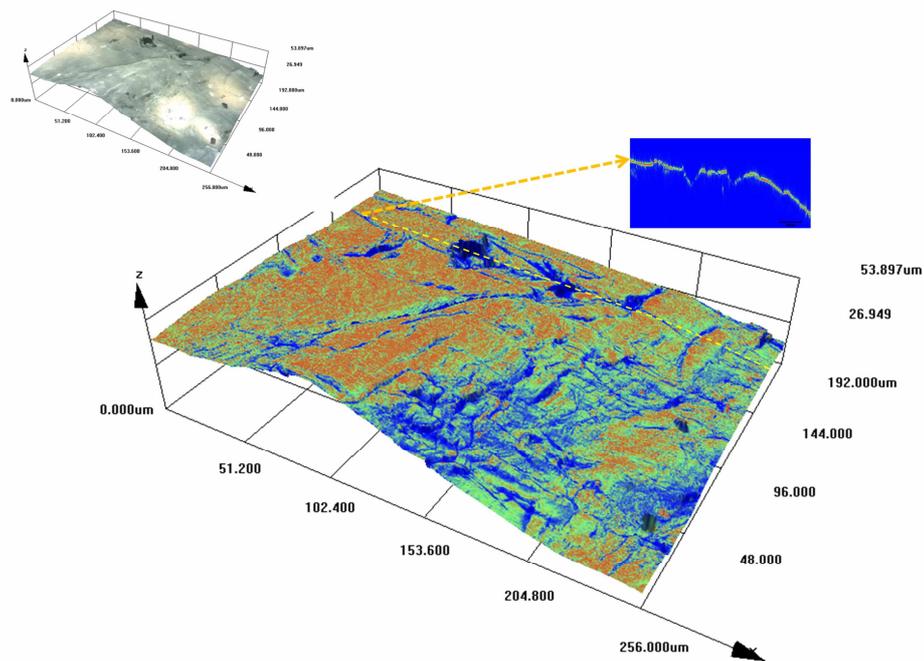


Abbildung 55: PFA beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 40 Entformungen

Abbildung 56 und Abbildung 57 geben die LSM-Aufnahmen auf Kante 3 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2) des PFA beschichteten Unterstempels im Ausgangszustand sowie Endzustand (nach 40 Entformungen) wieder:



**Abbildung 56: PFA – Kante 3 im Ausgangszustand; 3D-LSM Bild (256 x 192 μm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie**



**Abbildung 57: PFA – Kante 3 nach 40 Entformungen; 3D-LSM Bilder (256 x 192 μm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie**

Tabelle 8 gibt die Auswertung der LSM-Aufnahmen hinsichtlich Verschleißerscheinungen auf den Kanten 1, 2 und 3 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2 „Analysemethoden Testreihe 3“) des PFA beschichteten Formwerkzeuges wieder:

**Tabelle 8: PFA Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen**

&	Kante 1					Kante 2					Kante 3				
	L	P	V	GA	H	L	P	V	GA	H	L	P	V	GA	H
<b>1</b>	+	o	o	o	o	o	+	o	+	o	o	o	+	o	+
<b>5</b>	+	+	o	+	o	o	++	o	+	+	+	o	+	+	o
<b>10</b>	+++	+	o	+	o	o	++	o	+	o	+	o	+	+	++
<b>20</b>	+	+	o	+	o	+	+	o	+	o	/	/	/	/	#
<b>30</b>	++	+	+	+	o	++	+	o	+	o	/	/	/	/	#
<b>40</b>	+	+	+	+	o	+++	++	o	+	o	/	/	+++	/	o

**& senkrecht** Anzahl Entformungen

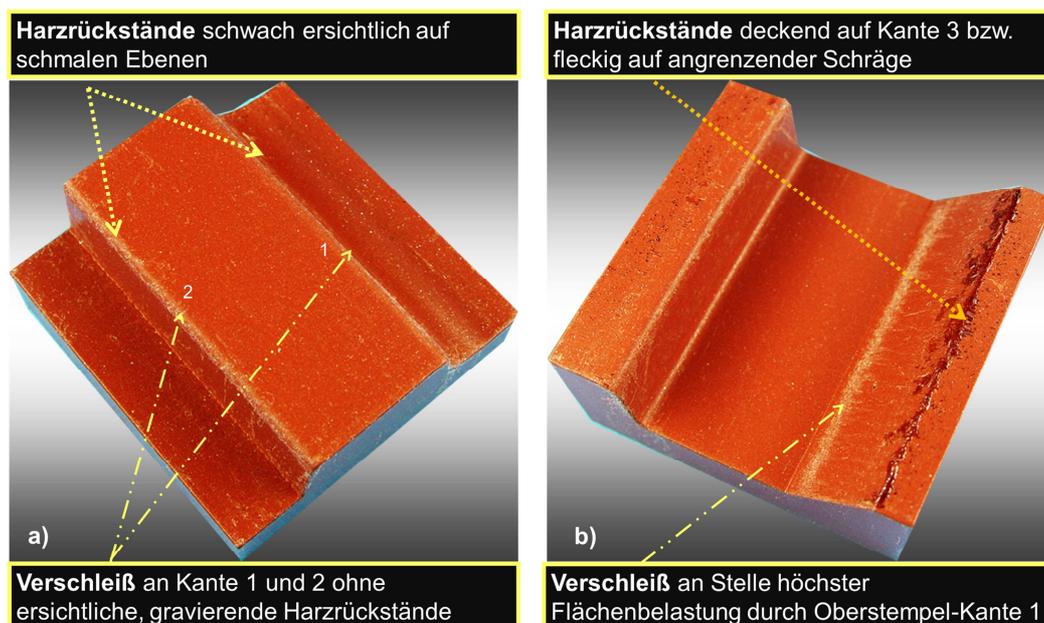
**& waagrecht** Fehlstellen-Art:

**L:** Linienartige Fehlstelle (Kratzer, Fasereindrücke), **P:** Punktartige Fehlstelle (Delle, eher flächige als linienartige Trennschichtvertiefung), **V:** Verwerfungen in der Oberfläche (geriffelte Oberflächenstruktur), **GA:** Glimmer-Ausbruch, **H:** Harzanreicherung

**Zeichenerklärung:**

**o:** Fehlstelle nicht bzw. nicht mehr vorhanden, **+:** Fehlstellenausprägung, **/:** keine Aussage zur Fehlstellenausprägung gemäß L, P, V, und GA möglich (aufgrund Harzbedeckung), **#:** vollständige Harzbedeckung

Abbildung 58 zeigt ein PEEK/PFA-beschichtetes Formwerkzeug nach 30 Entformungen (Ende der Testreihe).



**Abbildung 58: PEEK/PFA beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 30 Entformungen**

Tabelle 9 gibt die Auswertung der LSM-Aufnahmen<sup>13</sup> hinsichtlich Verschleißerscheinungen der Kanten 1, 2 und 3 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2 „Analysemethoden Testreihe 3“) des PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeuges wieder:

**Tabelle 9: PEEK/PFA Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen**

	Kante 1					Kante 2					Kante 3				
&	L	P	V	GA	H	L	P	V	GA	H	L	P	V	GA	H
<b>1</b>	o	o	+	o	o	+	o	o	o	o	o	o	+	o	+
<b>5</b>	+	o	o	o	o	++	o	o	+	o	o	+	o	o	o
<b>10</b>	++	o	o	o	o	+++	o	o	+	o	/	/	/	/	#
<b>20</b>	++	o	o	o	o	++	o	+	+	o	/	/	/	/	#
<b>30</b>	++	+	+	o	o	++	o	++	++	o	/	/	/	/	#

**Zeichenerklärung** siehe Tabelle 8

Gemäß Tabelle 10, die die PFA respektive PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeuge anhand der Foto-Dokumentation in direkten Vergleich stellt, zeigen die beiden Trennschichten hinsichtlich des Aspektes „Harzrückstände auf Kante 3“ (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2) eine zunächst simultane Entwicklung, bevor bei Entformung 30 eine deutlich stärkere Harzablegerung auf der PEEK/PFA Schicht zu erkennen ist.

Im Bereich der größten Flächenpressung zwischen der Oberstempel-Kante 1 und der Schrägseite des Unterstempels zeigt PEEK/PFA hingegen von Anfang an einen schlechteren Verschleißwiderstand und zeigt bereits nach 30 Entformungen eine geschlossene Verschleißlinie. Im Fall der PFA Trennschicht ist ein solch gravierender Verschleiß auch nach 40 Entformungen noch nicht eingetreten.

Auf den Oberstempel – Kanten 1 und 2 konnten über die gesamte Entformungsreihe hinweg auf beiden Schichten keine Harzrückstände erkannt werden. Ein fortschreitender Verschleiß war zwar erkennbar, jedoch schwer zu quantifizieren.

Auf der Oberstempel-Ebene 1 sowie Unterstempel-Ebene 2 konnte mittels der Fotodokumentation sowohl im Fall von PFA als auch PEEK/PFA kein signifikanter Trennschichtverschleiß oder Harzrückstände erkannt werden. In Bezug auf Oberstempel-ebene 1 können allerdings die LSM-Aufnahmen gemäß Kapitel 5.3.5.2 herangezogen werden, die eine Verschleißdokumentation auf Mikro-Skala erlauben.

<sup>13</sup> LSM Aufnahmen nicht dargestellt, da der Trennschicht-Zustand an Kante 3 am Ende der Testreihe aufgrund der vollständigen Harzbedeckung nicht ersichtlich ist.

Auf den schmalen, ebenen Werkzeugflächen (neben den jeweiligen Werkzeugkanten) konnten zwar für beide Trennschichten nach und nach zunehmende Harzrückstände erkannt werden, diese werden in der Formwerkzeug-Verschleißbewertung jedoch nicht weiter berücksichtigt<sup>14</sup>.

**Tabelle 10: Bewertung der Verschleißspuren und Harzrückstände auf den mit PFA sowie PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeughälften**

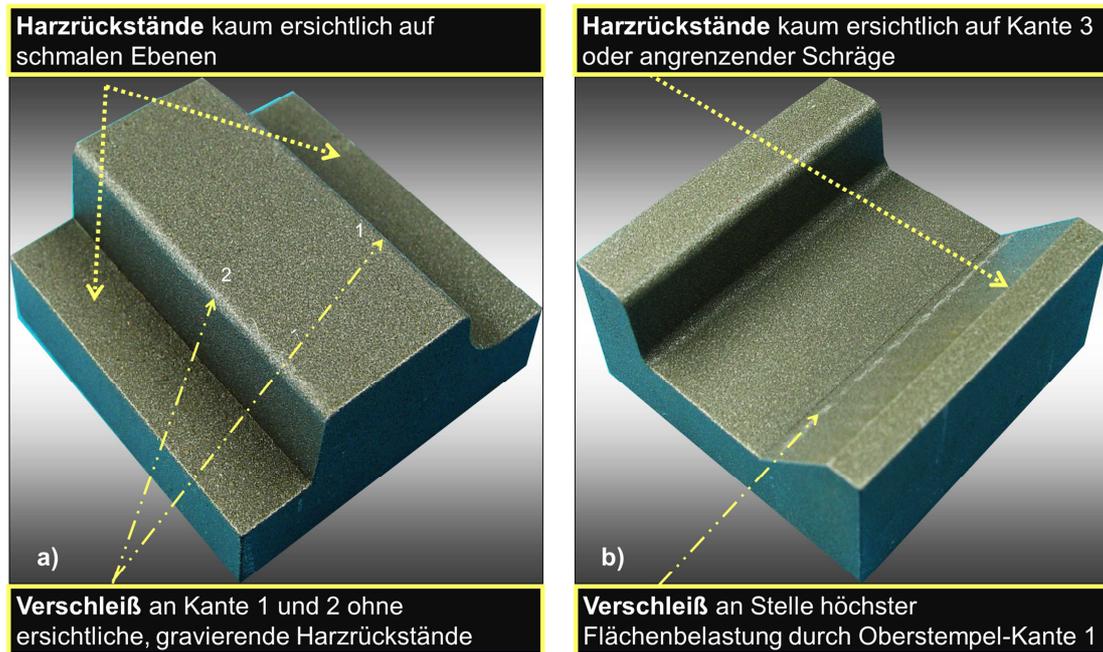
<b>Harzrückstände und Verschleißspuren auf den Formwerkzeug – Unterstempeln</b>				
Anzahl Entformungen	Kante 3		Schräge nach Kante 3 in Kontakt mit Oberstempel Kante 1	
	PFA	PEEK/PFA	PFA	PEEK/PFA
1	Wenige Harzpunkte	Wenige Harzpunkte	Keine Verschleißspuren ersichtlich	Leichte Verschleißspuren
5	Keine Harzrückstände ersichtlich	Keine Harzrückstände ersichtlich	Keine Verschleißspuren ersichtlich	Deutliche, fast geschlossene Verschleißlinie
10	Unterbrochene Harzlinie (viele Harzpunkte)	Unterbrochene Harzlinie (viele Harzpunkte)	Leichte Verschleißspuren (Verschleißlinie)	Starke, nahezu geschlossene Verschleißlinie
20	Geschlossene Harzlinie mit Harzausläufern auf Schräge	Geschlossene Harzlinie mit schwachem Harzfilm auf Schräge	Deutliche Verschleißlinie, punktuell stärkerer Angriff	Starke, nahezu geschlossene Verschleißlinie
30	Geschlossene Harzlinie mit wenigen punktuellen Harzrückständen auf Schräge	Starke, geschlossene Harzlinie mit anschließendem, starkem Harzfilm sowie durch die Glasfasern hervorgerufenen Verschleißspuren auf Schräge	Deutliche Verschleißlinie, punktuell stärkerer Angriff (vertieft)	Vollständig geschlossene Verschleißlinie
40	Kaum Harzrückstände zu erkennen, PFA Schicht teilweise abgetragen	Nicht mehr im Test	Starke Verschleißlinie, punktuell weiter verstärkter Angriff	Nicht mehr im Test

<b>Farbcode</b>	
optimal	inakzeptabel

<sup>14</sup> Beim Schließen der Werkzeugform wird das Prepreg über die Kanten gezogen und hinterlässt Harzspuren auf den Ebenen davor. Diese Harzspuren stehen mit dem GFK-Bauteil während dessen Aushärtung nicht in Kontakt und beeinflussen daher auch nicht dessen Entformbarkeit.

Abbildung 59 zeigt ein SILIKON-beschichtetes Formwerkzeug nach 5 Entformungen (Ende der Testreihe).



**Abbildung 59: SILIKON beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 5 Entformungen**

Anhand der Foto-Dokumentation konnte man auf den Oberstempel-Kanten 1 und 2 keine Harzrückstände erkennen, während dies auf Kante 3 nach der 1. Entformung punktuell möglich war. Der bereits nach der 1. Entformung einsetzende Verschleiß der Kanten 1 und 2 sowie die Verschleißlinie zwischen Oberstempel-Kante 1 und Schrägseite des Unterstempels, konnten hingegen mit dem bloßen Auge klar erkannt werden.

Abbildung 60 und Abbildung 61 geben die LSM-Aufnahmen auf Kante 3 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2) des SILIKON beschichteten Unterstempels im Ausgangszustand sowie Endzustand (nach 5 Entformungen) wieder:

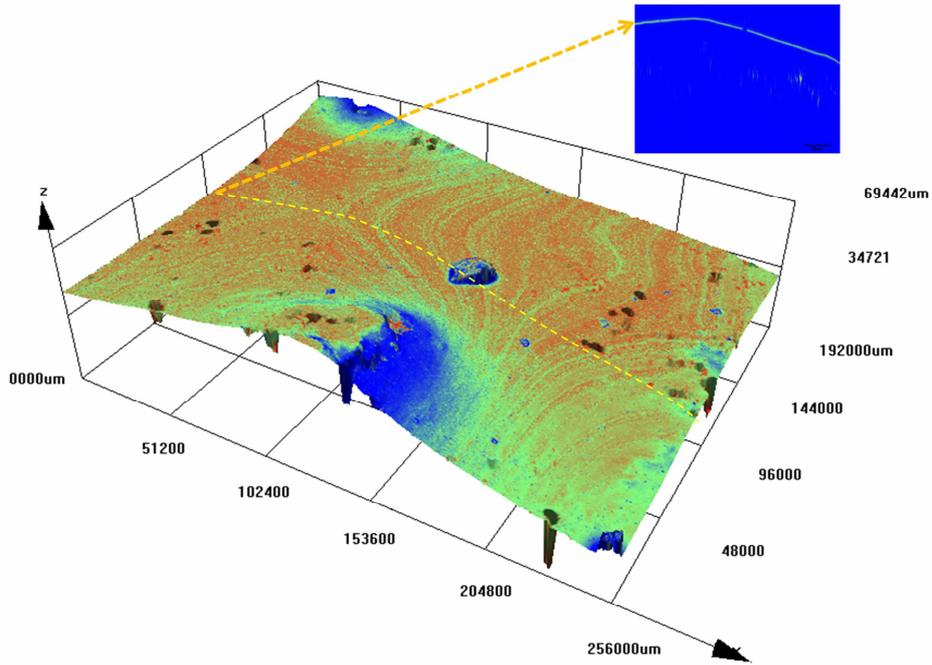


Abbildung 60: SILIKON – Kante 3 im Ausgangszustand; 3D-LSM Bild (256 x 192  $\mu\text{m}$ ) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestichelter Linie

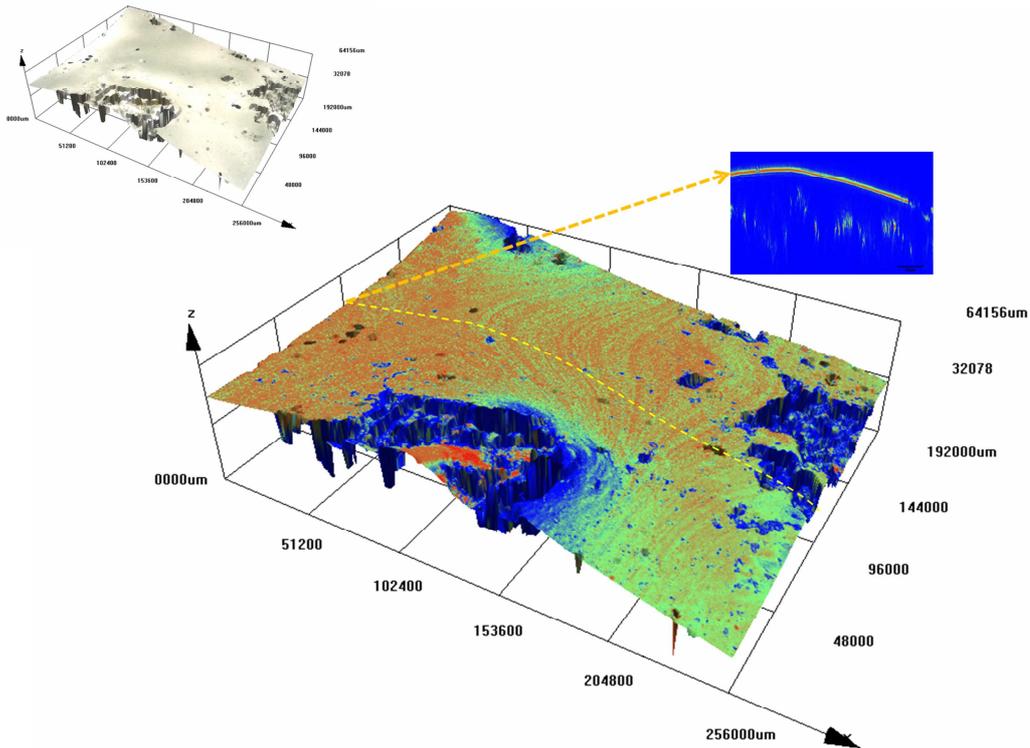


Abbildung 61: SILIKON – Kante 3 nach 5 Entformungen; 3D-LSM Bilder (256 x 192  $\mu\text{m}$ ) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestichelter Linie

Tabelle 11 gibt die Auswertung der LSM-Aufnahmen hinsichtlich Verschleißerscheinungen der Kanten 1, 2 und 3 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2) des SILIKON beschichteten Formwerkzeuges wieder:

**Tabelle 11: SILIKON Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen**

	Kante 1				Kante 2				Kante 3			
<b>&amp;</b>	<b>L</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>H</b>	<b>L</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>H</b>	<b>L</b>	<b>P</b>	<b>V</b>	<b>H</b>
<b>1</b>	o	+	o	o	o	+	o	o	o	o	o	+
<b>5</b>	o	+	o	o	o	o	+	o	o	o	+	o

**& senkrecht** Anzahl Entformungen

**& waagrecht** Fehlstellen-Art:

**L:** Linienartige Fehlstelle (Kratzer, Fasereindrücke), **P:** Punktartige Fehlstelle (Delle, eher flächige als linienartige Trennschichtvertiefung), **V:** Verwerfungen in der Oberfläche (geriffelte Oberflächenstruktur), **GA:** Glimmer-Ausbruch, **H:** Harzanreicherung

**Zeichenerklärung:**

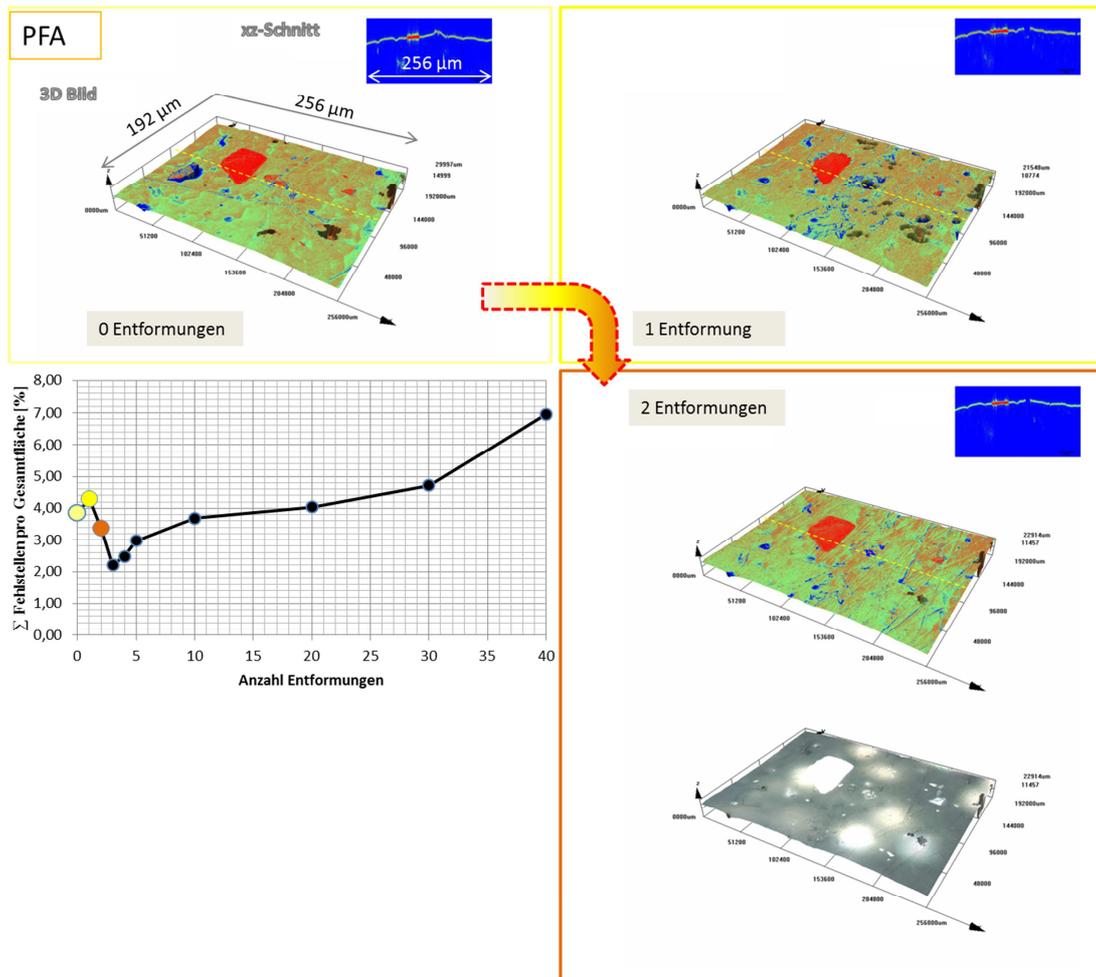
**o:** Fehlstelle nicht bzw. nicht mehr vorhanden, **+**: Fehlstellenausprägung, **/:** keine Aussage zur Fehlstellenausprägung gemäß L, P, V, und GA möglich (aufgrund Harzbedeckung), **#:** vollständige Harzbedeckung

### 5.3.5.2 Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen

Die im Folgenden aufgeführten LSM-Aufnahmen (3D-Bild und zugehöriger xz-Schnitt) zur Fehlstellenanalyse repräsentieren exemplarisch einen von drei Messpunkten (245 x 192 µm) auf der Oberstempel Ebene 1 (siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2). Die ausgewiesenen Messwerte entsprechen dem Durchschnitt aus allen drei Messpunkten.

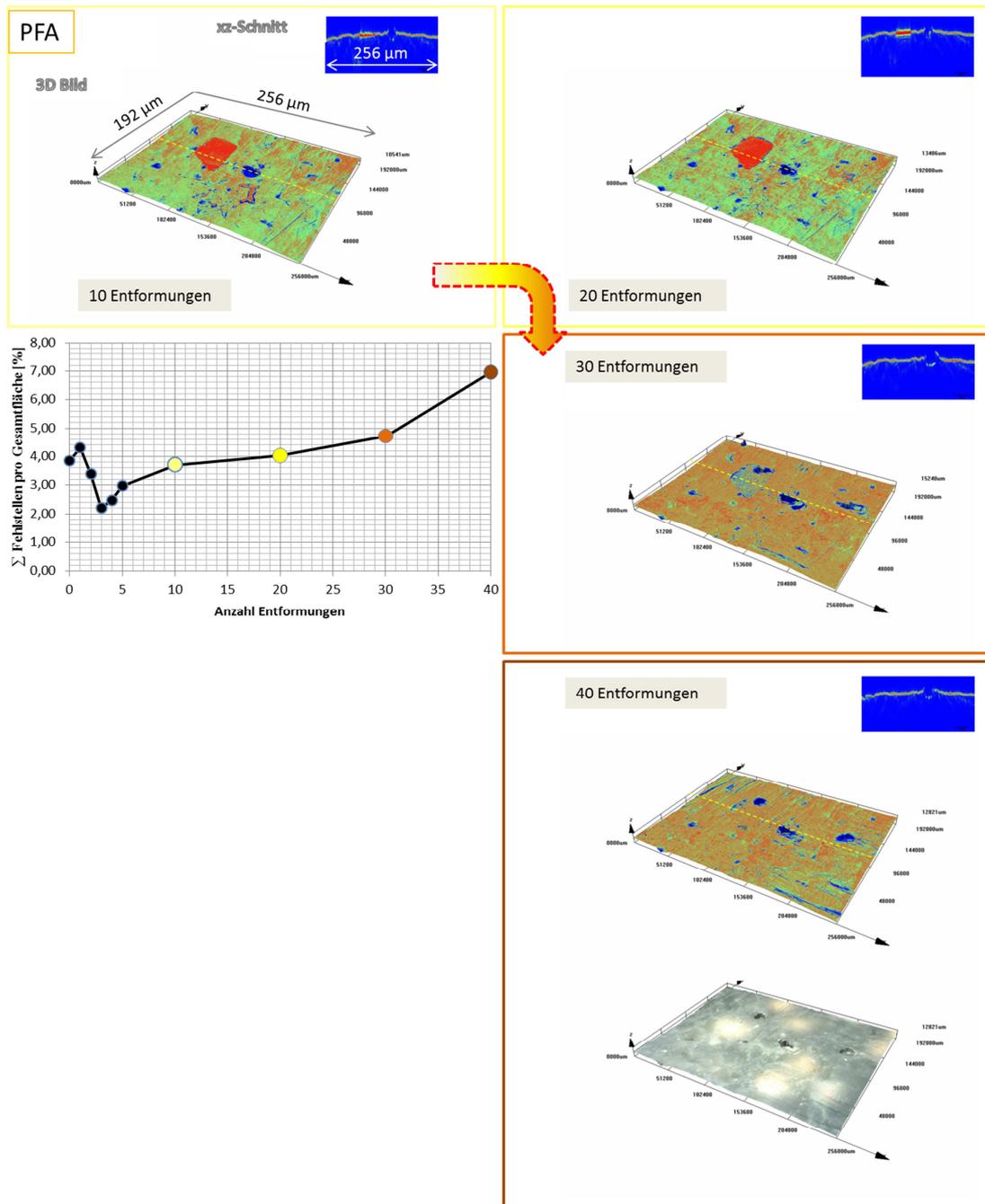
- PFA

Wie aus Abbildung 62 hervorgeht, steigt der im Ausgangszustand ermittelte Fehlstellengehalt nach der 1. Entformung leicht an, fällt nach der 2. Entformung jedoch unter den Ausgangswert. Zur 3. Entformung hin fällt die Anzahl der Fehlstellen weiterhin ab, bevor sie in Folge wieder stetig anwächst. Dabei ist zwischen der 3. und 5. Entformung eine größere Steigung als zwischen der 5. und 10. Entformung zu verzeichnen.



**Abbildung 62: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192  $\mu\text{m}$ ) auf PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 0, 1 und 2 Entformungen**

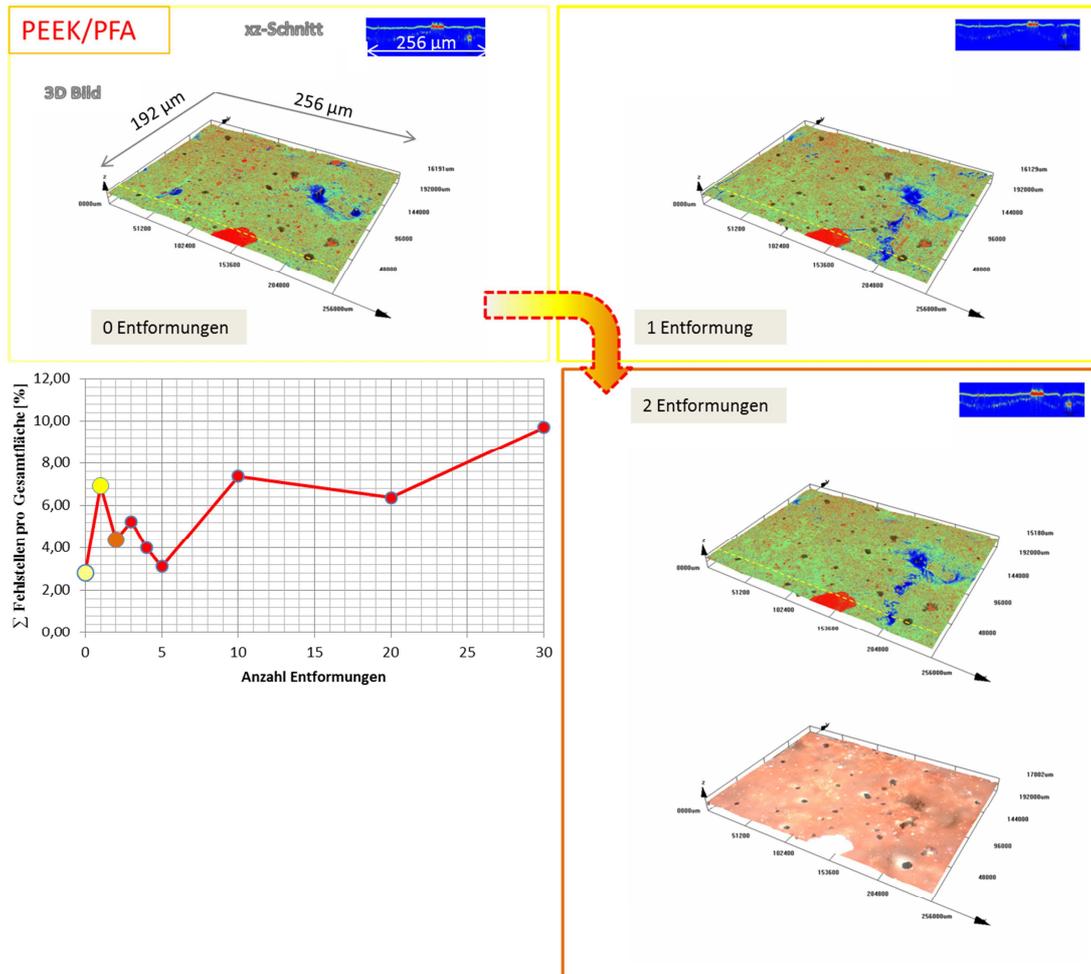
Gemäß Abbildung 63 erfolgt die anschließende Zunahme an Fehlstellen wieder mit geringerer, relativ konstanter Steigung, bevor zwischen der 30. und 40. Entformung noch einmal ein deutlicher Fehlstellen-Anstieg zu verzeichnen ist.



**Abbildung 63: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 10, 20, 30 und 40 Entformungen**

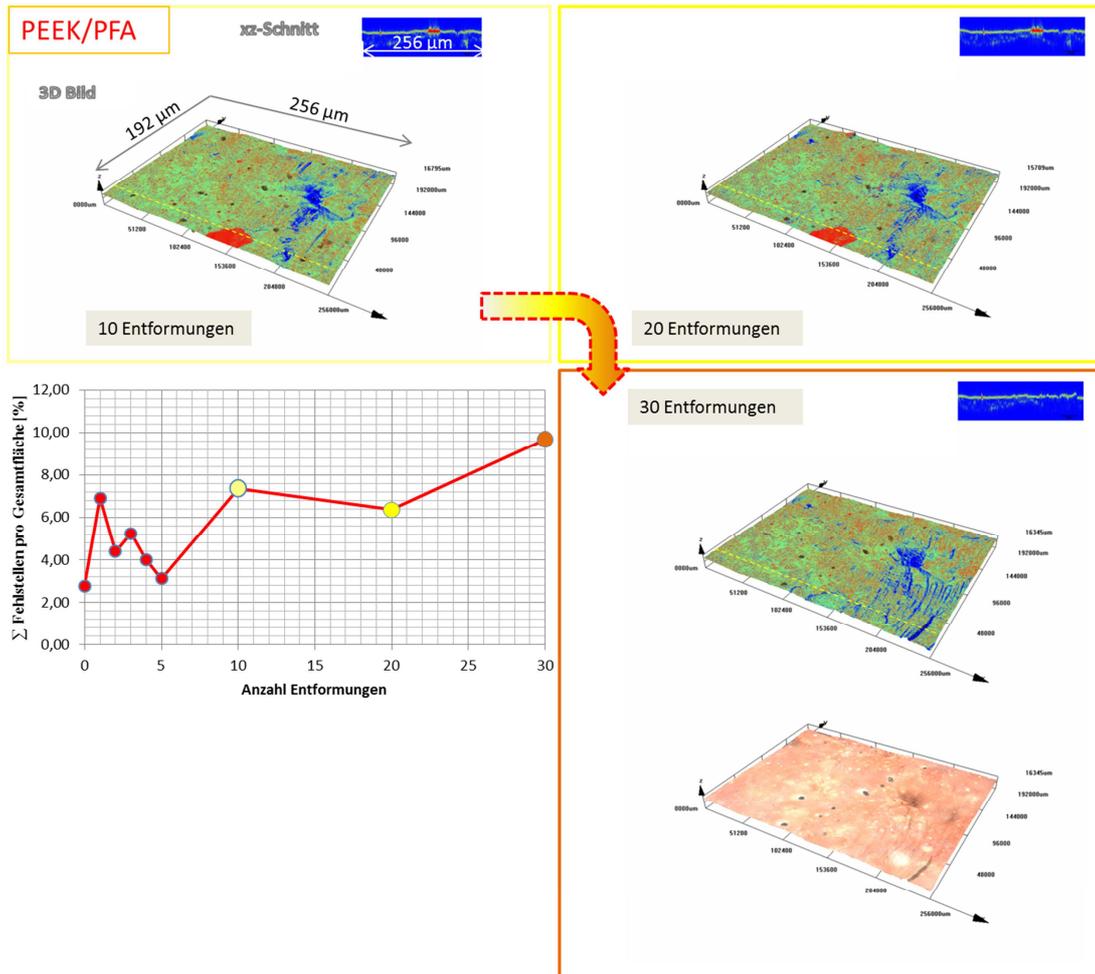
- PEEK/PFA

Wie aus Abbildung 64 hervorgeht, steigt die im Ausgangszustand ermittelte Anzahl an Fehlstellen nach der 1. Entformung deutlich an, bevor sie nach der 2. Entformung wieder auf einen Wert zwischen Ausgangszustand und 1. Entformung fällt. Zur 3. Entformung hin steigt die Anzahl der Fehlstellen wieder leicht an, sinkt danach aber bis zur 5. Entformung nahezu auf den Fehlstellenwert im Ausgangszustand. Anschließend steigt die Anzahl der Fehlstellen zwischen 5. und 10. Entformung stark an.



**Abbildung 64: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PEEK/PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 0, 1 und 2 Entformungen**

Gemäß Abbildung 65 fällt die Anzahl der Fehlstellen zwischen 10. und 20. Entformung wieder leicht ab, bevor sie zwischen 20. und 30. Entformung mit einer ähnlichen Steigung wie der zwischen Ausgangszustand und 10. Entformung zunimmt.



**Abbildung 65: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PEEK/PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 10, 20 und 30 Entformungen**

- SILIKON

Keine Ergebnisdarstellung, da die LSM-Messmethode für diese speziell konzipierte Trennschicht nicht geeignet ist (siehe zugehörige Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.2).

### 5.3.5.3 Rauheitsmessung mittels LSM

Die in Abbildung 66 ausgewiesenen Rauheitswerte (Mittlere Rauigkeit Ra) stellen jeweils den Durchschnitt von 3 Flächenmessungen aus Bildfeldern a 256 x 192 µm auf der Oberstempel-Ebene 1 der PEEK/PFA und PFA beschichteten Formwerkzeuge dar.

Diese Werte dürfen nur unter Berücksichtigung der zugehörigen Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.3 gesehen werden, wonach die beiden Trennschichten nicht miteinander verglichen werden können (konstant fehlerhafte Werte bei PEEK/PFA, fehlerhafte Werte bei PFA bis zur 10. Entformung).

Im Weiteren dürfen diese Werte auch nicht mit denen der taktilen Rauheitsmessung verglichen werden, siehe Diskussion in Kapitel 6.1.3.6.

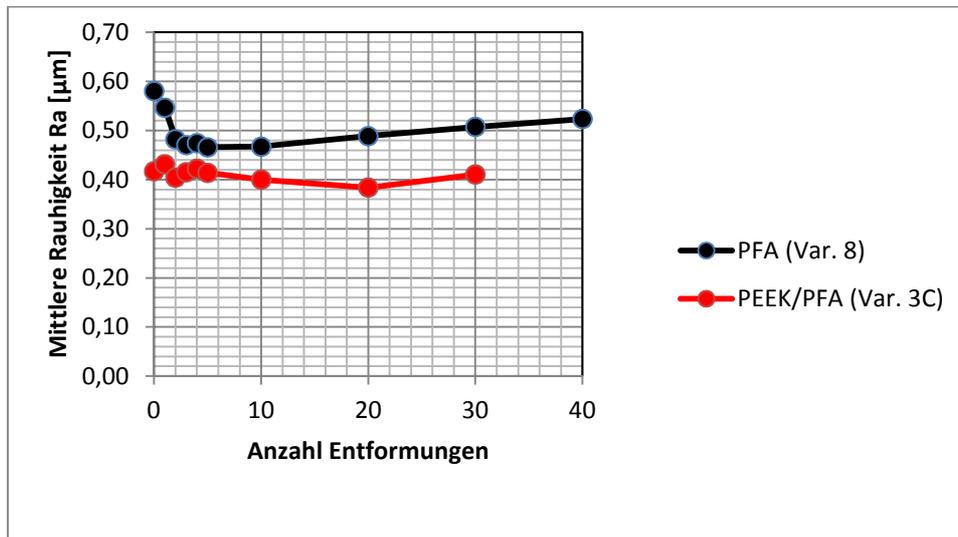


Abbildung 66: Rauheitsbestimmung mittels LSM auf PFA und PEEK/PFA beschichteter Oberstempel-Ebene 1 (ein Messpunkt repräsentiert den Durchschnitt aus 3 Messstellen)

- PFA

Zwischen einem Ra Wert von 0,58 µm im Ausgangszustand und 0,48 µm nach der dritten Entformung ist eine Senkung der Rauigkeit erkennbar. Danach bleiben die Rauheitswerte nahezu konstant bis zu einem Ra Wert von 0,52 µm nach 40 Entformungen.

- PEEK/PFA

Mit einem anfänglichen Rauheitsmittelwert Ra von 0,42 bis hin zu einem Ra Wert von 0,41 im Endzustand (nach 30 Entformungen) ist ein konstantes Rauheitsprofil zu erkennen.

- SILIKON

Keine Ergebnisdarstellung, da die LSM-Messmethode für diese speziell konzipierte Trennschicht nicht geeignet ist (siehe zugehörige Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.3).

### 5.3.6 Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen

Die mittels des taktilen Rauheitsmessgerätes erfassten Werte (Vermessung der Oberstempel-Ebene 1 im jeweiligen Endzustand der Werkzeugform) sind Abbildung 67 zu entnehmen. Demnach ist im Fall der PFA Trennschicht (nach 40 Entformungen) eine mittlere Rauigkeit Ra von 1,54  $\mu\text{m}$ , im Fall der PEEK/PFA Trennschicht (nach 30 Entformungen) ein Ra-Wert von 1,62  $\mu\text{m}$  sowie im Fall der Silikon Trennschicht (nach 5 Entformungen) ein Ra-Wert von 4,45  $\mu\text{m}$  verzeichnet worden.

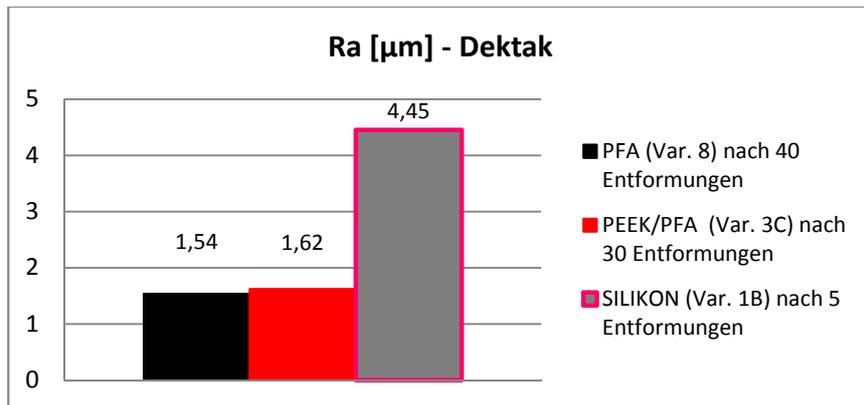


Abbildung 67: Mittlere Rauigkeit Ra der PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichteten Formwerkzeuge am Ende ihrer jeweiligen Entformungsreihe (Messfläche jeweils Oberstempel-Ebene 1)

### 5.3.7 Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen

Im Folgenden wird die Auswertung von Schliffbildern vorgestellt, die am Ende der jeweiligen Entformungsreihe der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeug-Unterstempel erstellt wurden (Lage der Schliffbilder gemäß Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4). In Ergänzung dazu, sind Schliffbilder der jeweiligen Kante 3 an Musterwerkzeugen ohne Entformung im Annex unter Punkt II ausgewiesen. Abbildung 68, die Kante 3 eines PFA beschichteten Werkzeuges mit 40 Entformungen aufzeigend, lässt einen Trennschichtabtrag und Harzablagerung erkennen. Gleiches gilt für Abbildung 69, die einen deutlichen PFA-Abtrag (bis hin zum Substrat) sowie eine anschließende Harzablagerung im Bereich des Linienkontaktes zwischen der Oberstempel Kante 1 und der Unterstempel-Schrägseite aufzeigt.

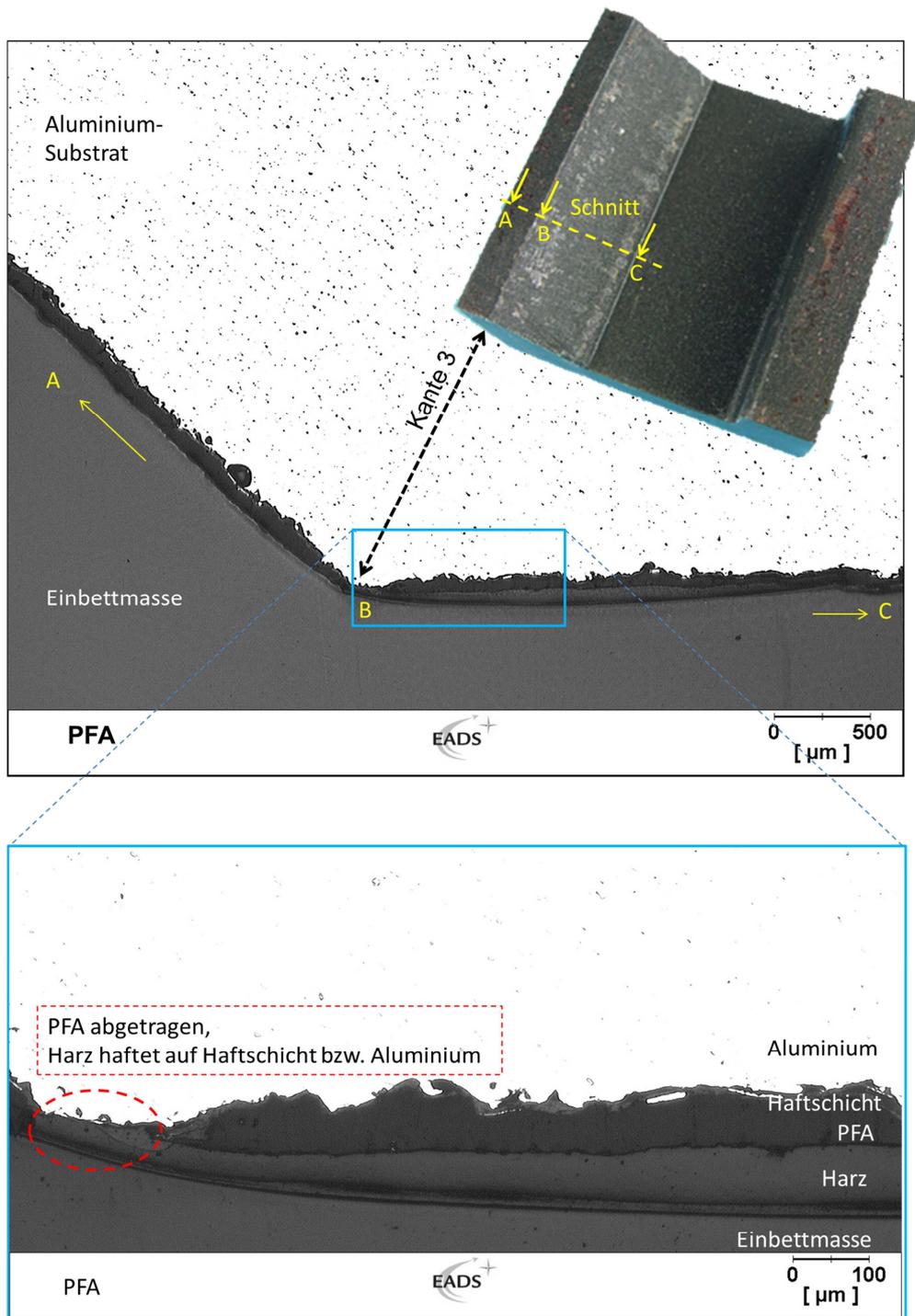
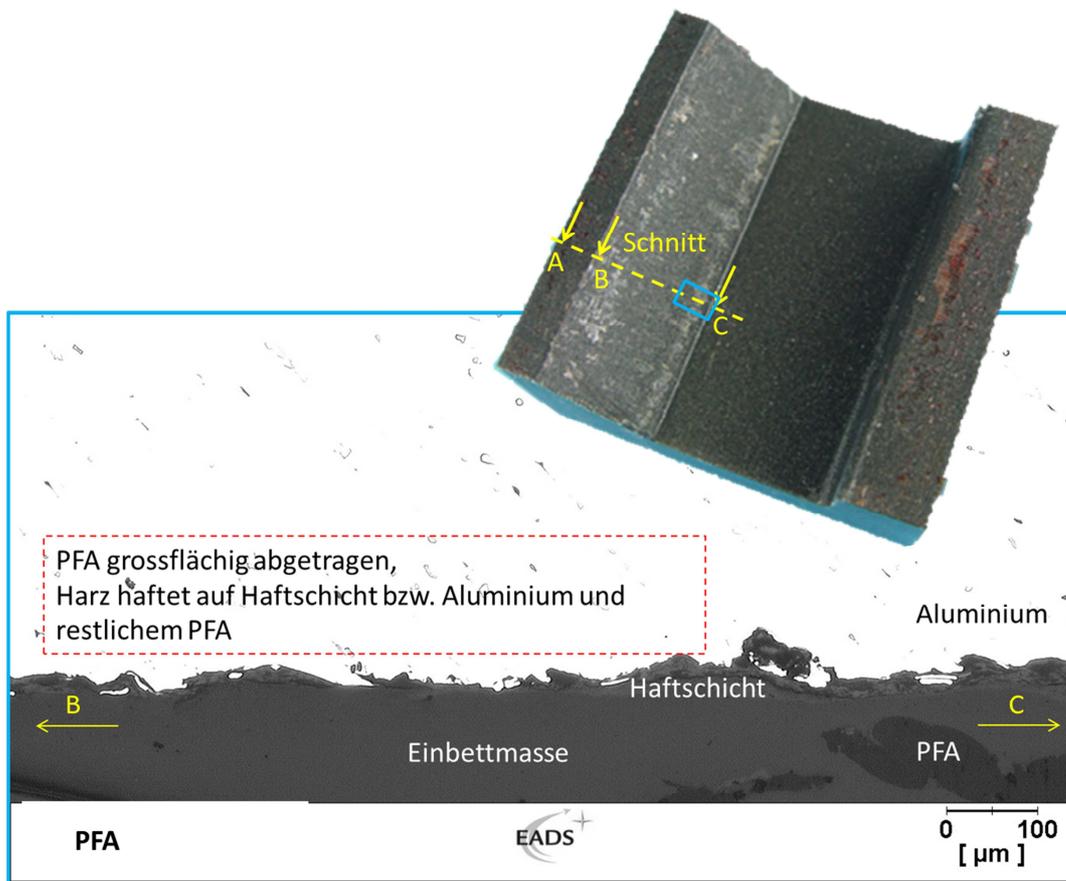


Abbildung 68: Schliffbild zu PFA Unterstempel – Kante 3 nach 40 Entformungen<sup>15</sup>

<sup>15</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“



**Abbildung 69: Schliffbild zu PFA Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 40 Entformungen<sup>16</sup>**

Abbildung 70, die Kante 3 eines PEEK/PFA beschichteten Werkzeuges nach 30 Entformungen aufzeigend, lässt eine Harzablagerung, jedoch keinen offensichtlichen Trennschichtabtrag erkennen. Auffällig ist die partielle Überlagerung der PFA Schicht durch eine PEEK-Lage. Aus Abbildung 71 geht hervor, dass es auch auf der durch die Kante 1 des Oberstempels hervorgerufenen Verschleißlinie zu Harzanhaftung gekommen ist, wobei hier stellenweise PFA-Material bis auf die darunter liegende PEEK-Schicht abgetragen wurde.

<sup>16</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“

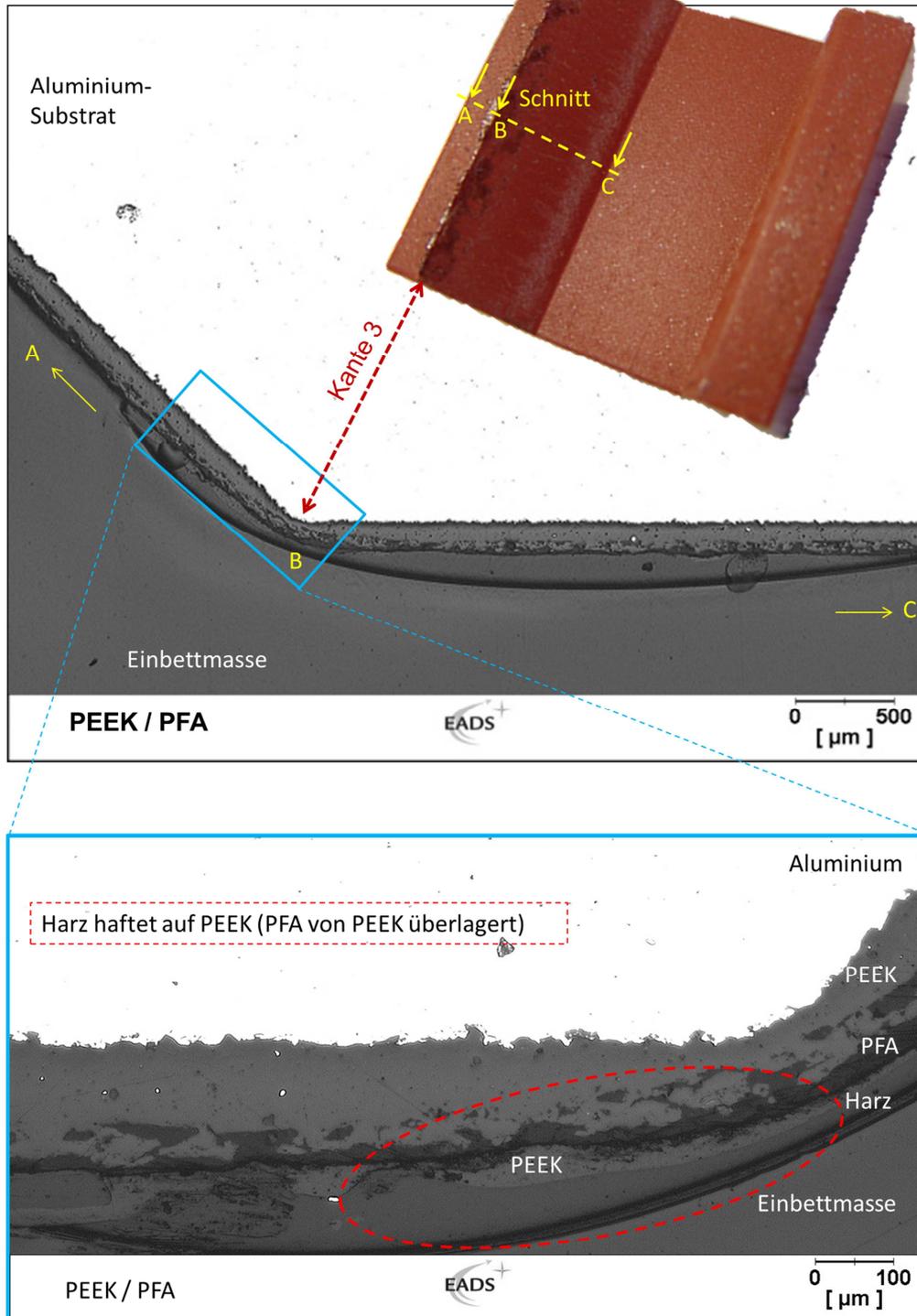


Abbildung 70: Schliffbild zu PEEK/PFA Unterstempel – Kante 3 nach 30 Entformungen<sup>17</sup>

<sup>17</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“

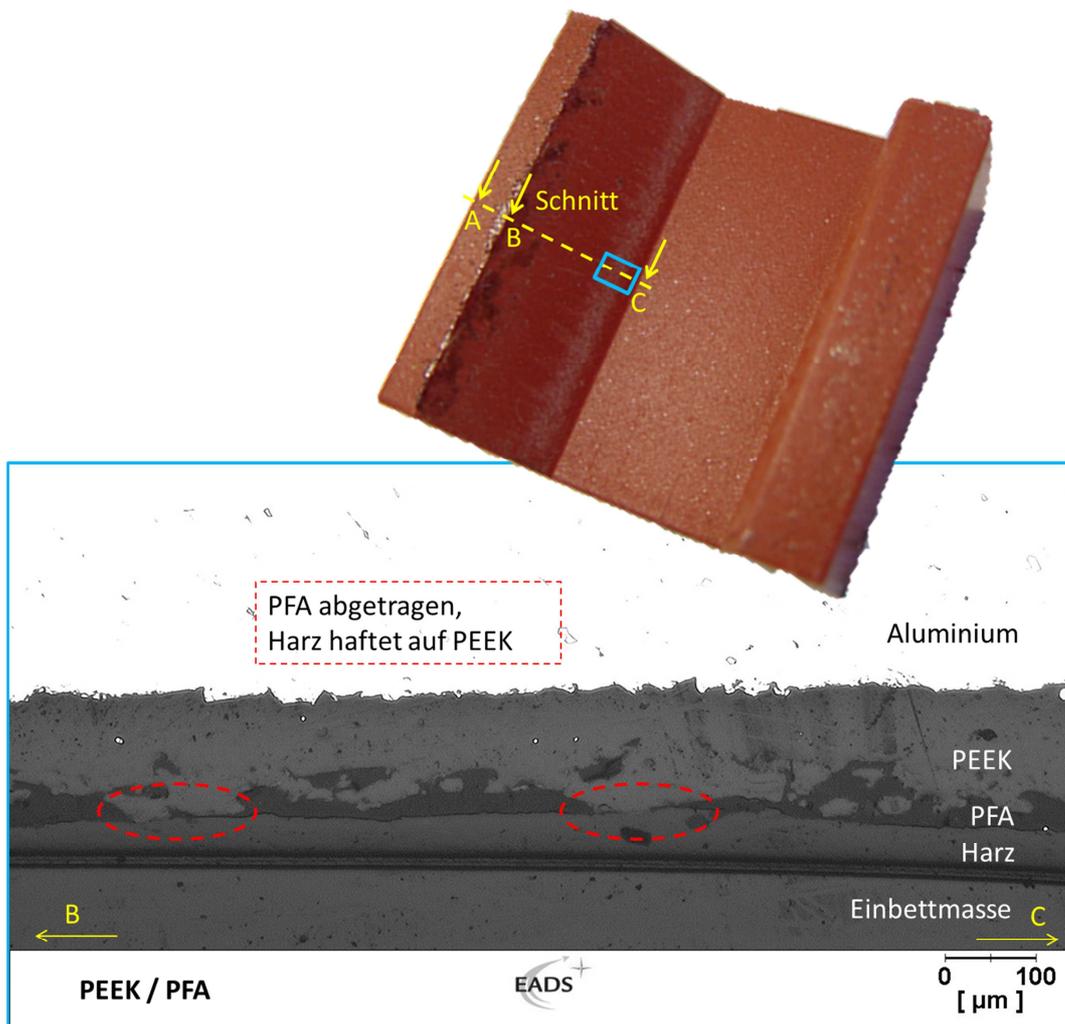


Abbildung 71: Schliffbild zu PEEK/PFA Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 30 Entformungen<sup>18</sup>

Abbildung 72, die Kante 3 eines SILIKON beschichteten Werkzeuges nach 5 Entformungen aufzeigend, lässt zwar eine Harzablagerung, jedoch keinen offensichtlichen Silikonabtrag erkennen. Aus Abbildung 73 geht hervor, dass es auch auf der durch die Kante 1 des Oberstempels hervorgerufenen Verschleißlinie auf der Unterstempel-Schrägseite zu Harzanhaftung auf Nickelspitzen gekommen ist.

<sup>18</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“

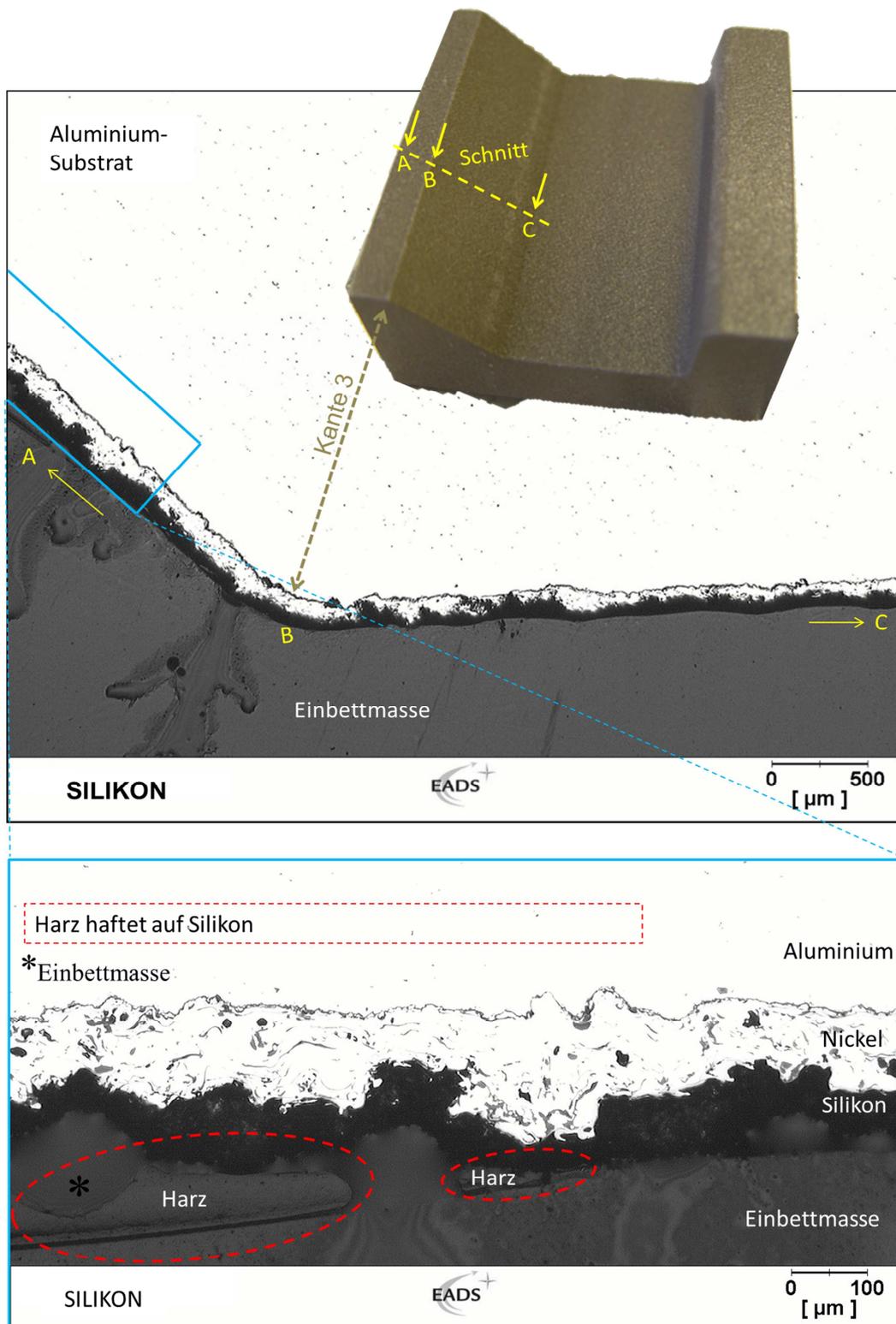


Abbildung 72: Schliffbild zu SILIKON Unterstempel – Kante 3 nach 5 Entformungen<sup>19</sup>

<sup>19</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“

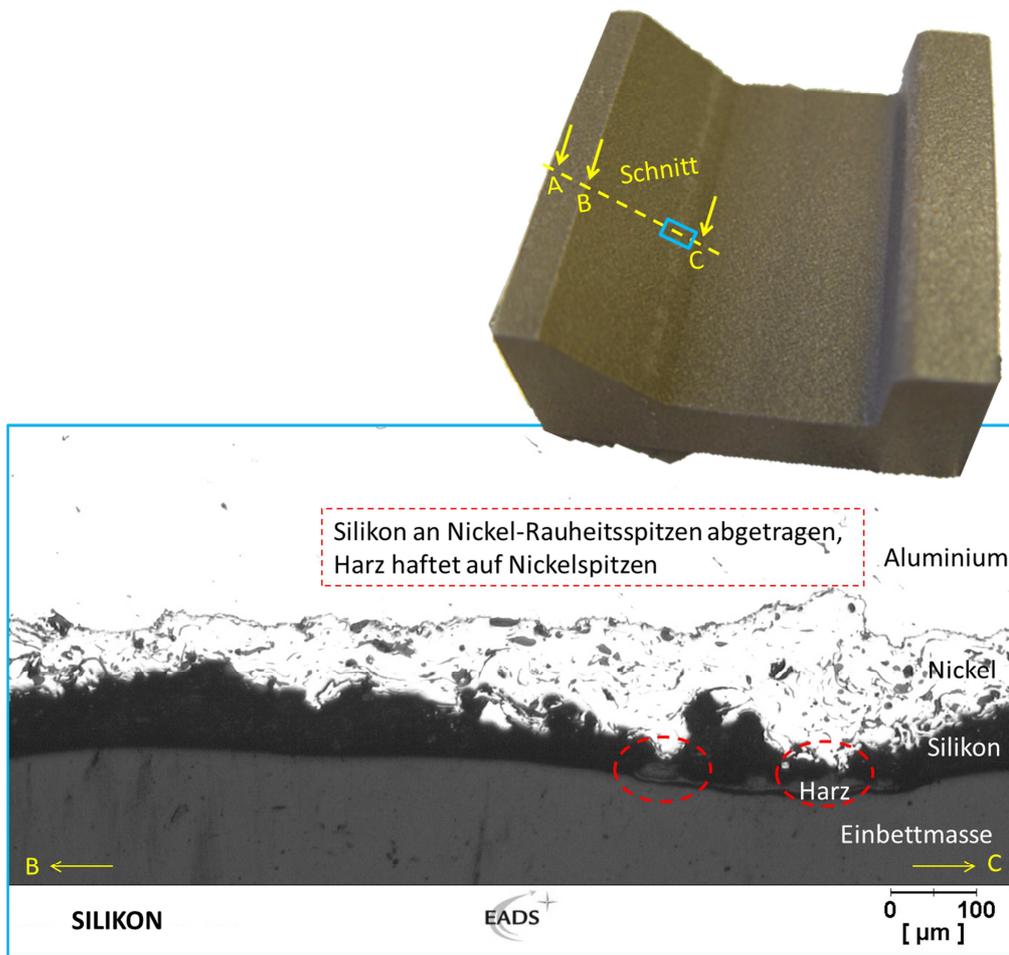


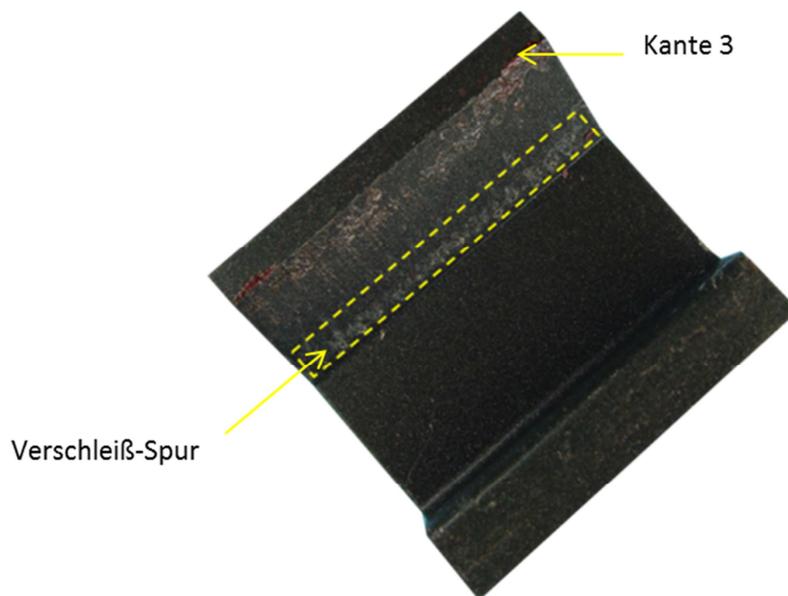
Abbildung 73: Schliffbild zu SILIKON Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 5 Entformungen<sup>20</sup>

<sup>20</sup> siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“

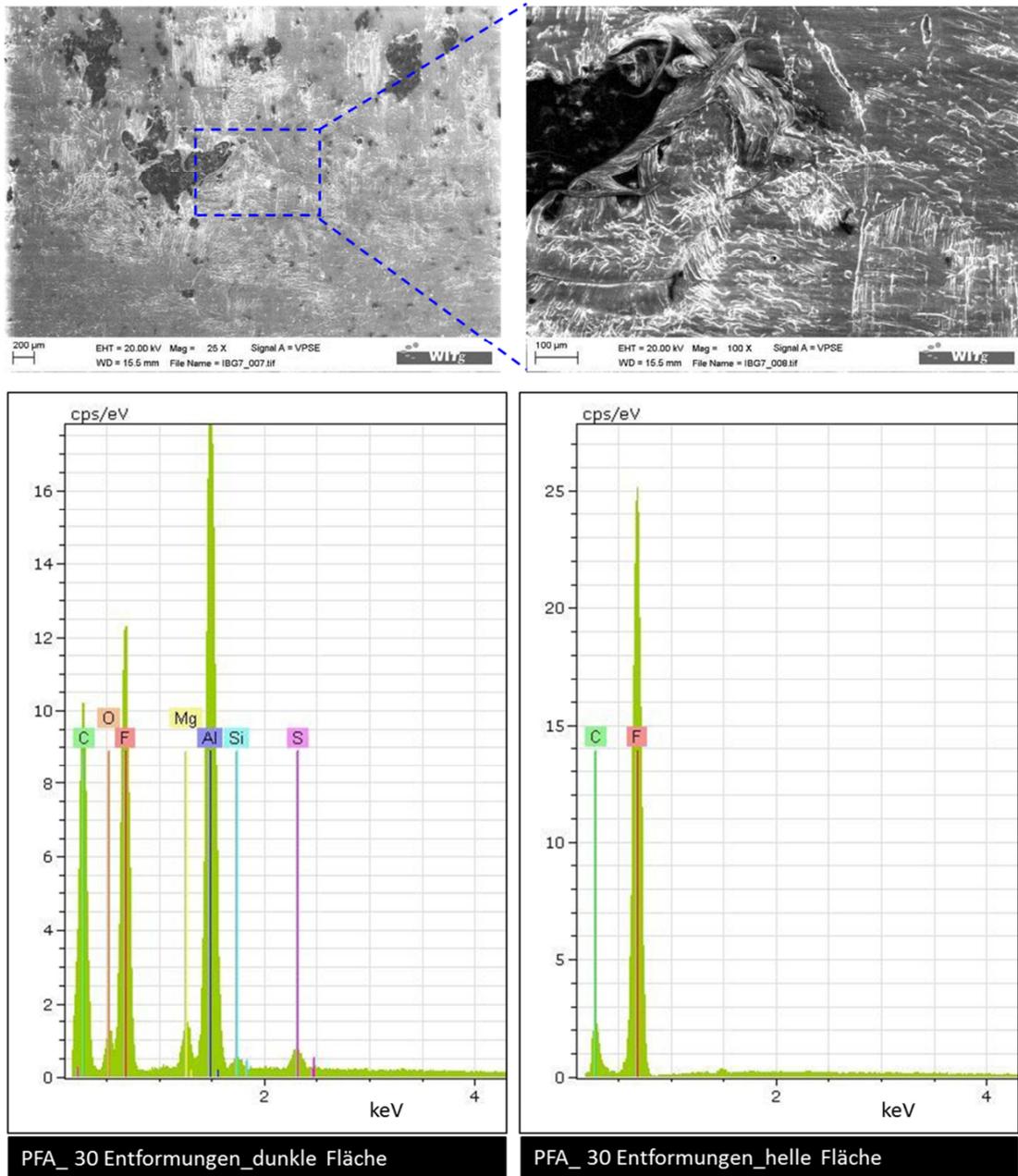
### 5.3.8 REM / EDX auf Formwerkzeugen

Neben der Charakterisierung des Endzustandes der Formwerkzeug-Unterstempel mit den Beschichtungen PFA (40 Entformungen, siehe Abbildung 76), PEEK/PFA (30 Entformungen, siehe Abbildung 77 und Abbildung 78) sowie Silikon (5 Entformungen, siehe Abbildung 79 und Abbildung 80) – wurde auch die PFA-beschichtete Rückstellform mit 30 Entformungen in die Untersuchungen einbezogen (siehe Abbildung 74 und Abbildung 75). Somit konnten die PFA sowie PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeughälften mit gleicher Entformungsanzahl direkt verglichen werden:

Die entsprechenden REM-Aufnahmen zeigen ein unterschiedliches Verschleißbild im Bereich der höchsten Flächenpressung, wo die Unterstempel-Schrägseite mit der Oberstempel-Kante 1 während der Bauteilaushärtung über das Bauteil in indirektem Kontakt stand. Während die Verschleißspur der PFA-Trennschicht eher einen lokalen Verschleiß erkennen lässt, zeigt die PEEK/PFA Trennschicht eine großflächig aufgeraute Oberfläche. Zieht man die EDX-Analysen hinzu, so zeigt sich, dass bei PFA in der im REM-Bild dunkel erscheinenden Fläche neben den Elementen Fluor und Kohlenstoff auch Aluminium detektiert wurde, was ein Ablösen der Trennschicht bis zum Substrat hin nachweist (Gleiches gilt auch für die PFA-beschichtete Werkzeugform mit 40 Entformungen). Hingegen ist bei PEEK/PFA eine Aluminium-Detektion nach 30 Entformungen nicht gegeben.

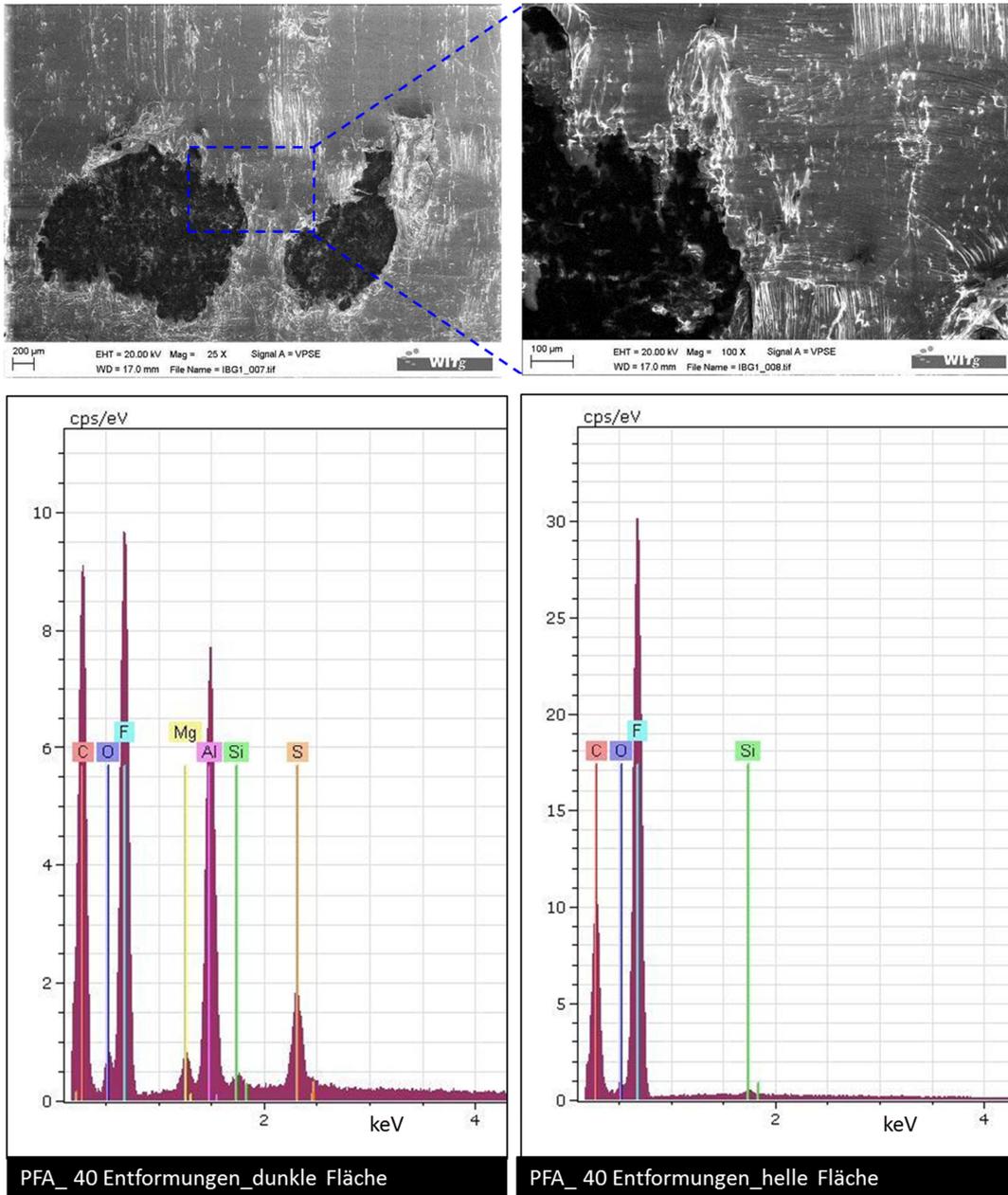


**Abbildung 74: PFA beschichteter Unterstempel nach 30 Entformungen; gelbe Markierung entspricht Bereich der REM / EDX Untersuchungen in Abbildung 75 und Abbildung 76**

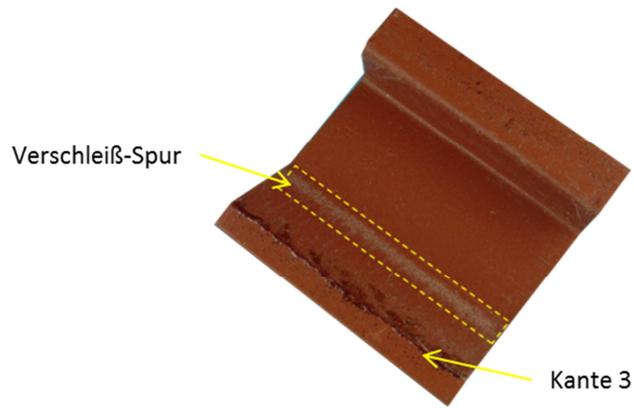


m

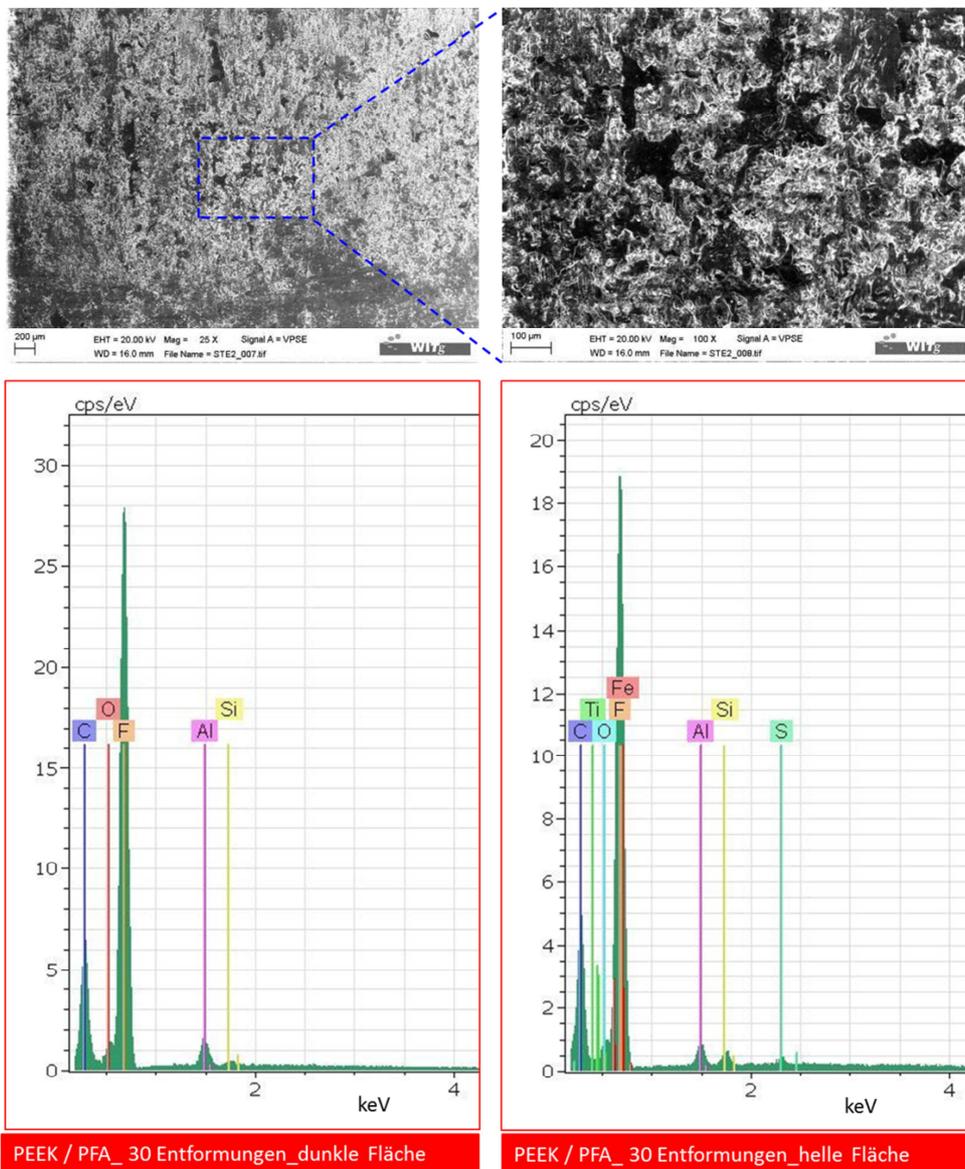
**Abbildung 75: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des mit PFA beschichteten Unterstempels nach 30 Entformungen**



**Abbildung 76: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des PFA beschichteten Unterstempels nach 40 Entformungen**

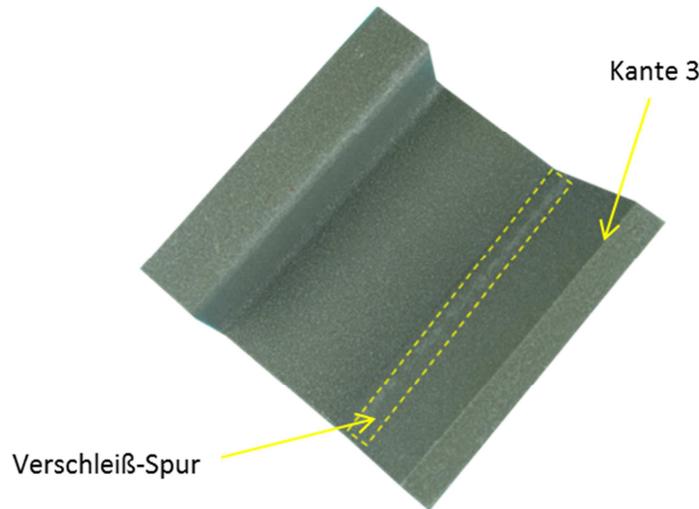


**Abbildung 77: PEEK/PFA beschichteter Unterstempel nach 30 Entformungen; gelbe Markierung entspricht Bereich der REM / EDX Untersuchungen in Abbildung 78**

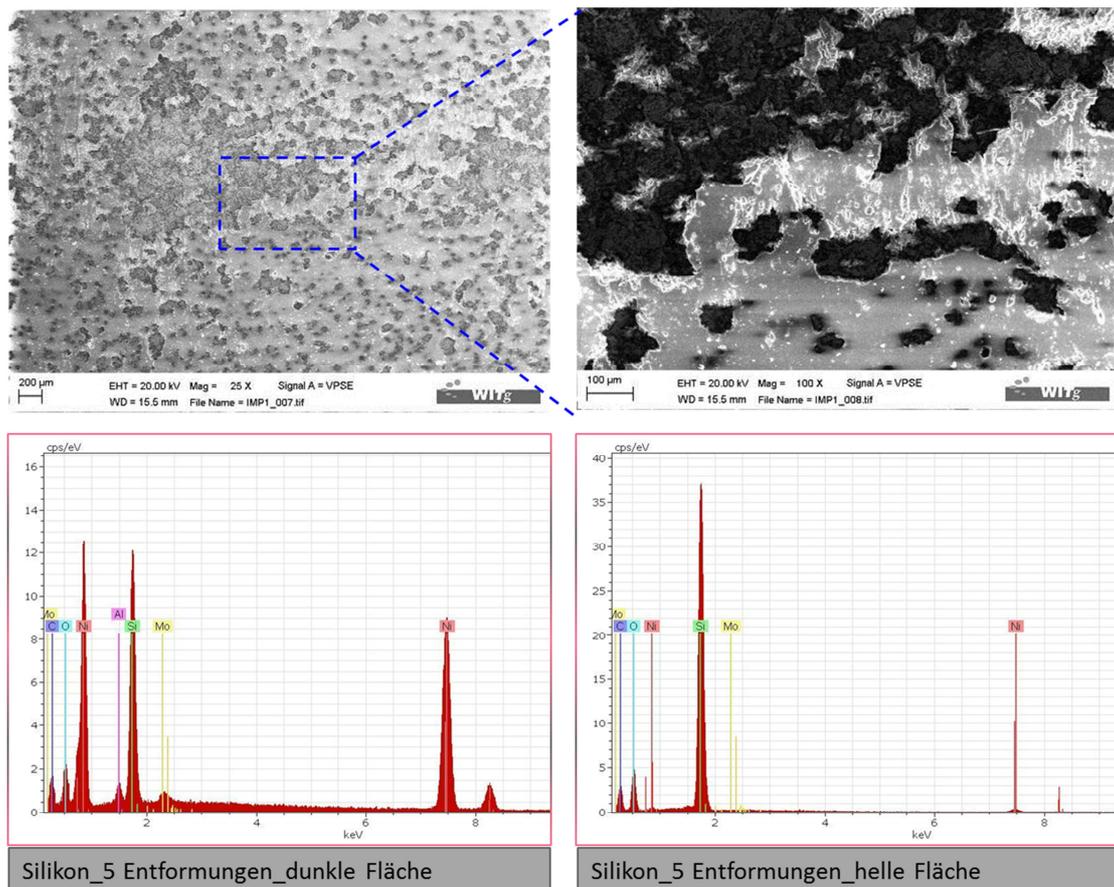


**Abbildung 78: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des PEEK/PFA beschichteten Unterstempels nach 30 Entformungen**

Die EDX-Analyse für den mit Silikon beschichteten Formwerkzeug-Unterstempel lässt einen oberflächlichen Angriff der Silikon-Decklage bei fester Verankerung der Nickelspritzschicht auf dem Aluminiumsubstrat erkennen, da auf der verschlissenen, im REM-Bild dunkel erscheinenden Stelle, neben Silicium auch Nickel, jedoch kein Aluminium detektiert wurde.



**Abbildung 79: SILIKON beschichteter Unterstempel nach 5 Entformungen;  
gelbe Markierung entspricht Bereich der REM / EDX Untersuchungen in Abbildung 80**



**Abbildung 80: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägeite des SILIKON beschichteten Unterstempels nach 5 Entformungen**

### 5.3.9 XPS auf GFK-Bauteilen

Abbildung 81, den Fluorgehalt auf GFK-Bauteilen in Atom-Prozent wiedergebend, weist nach der ersten Entformung für beide Fluorpolymer-Schichten (PFA bzw. PEEK/PFA) einen Wert von 0,7 at.% auf. Davon ausgehend variieren die Werte für PFA bis zur 10. Entformung zwischen 0,2 at.% und 0,6 at.%, für PEEK zwischen 0,5 at.% bis 0,9 at.%. Ab der 10. Entformung steigt der Fluorübertrag von PEEK auf 1,9 at.% (30 Entformungen), während er bei PFA stetig bis auf 0,2 at.% absinkt (40 Entformungen).

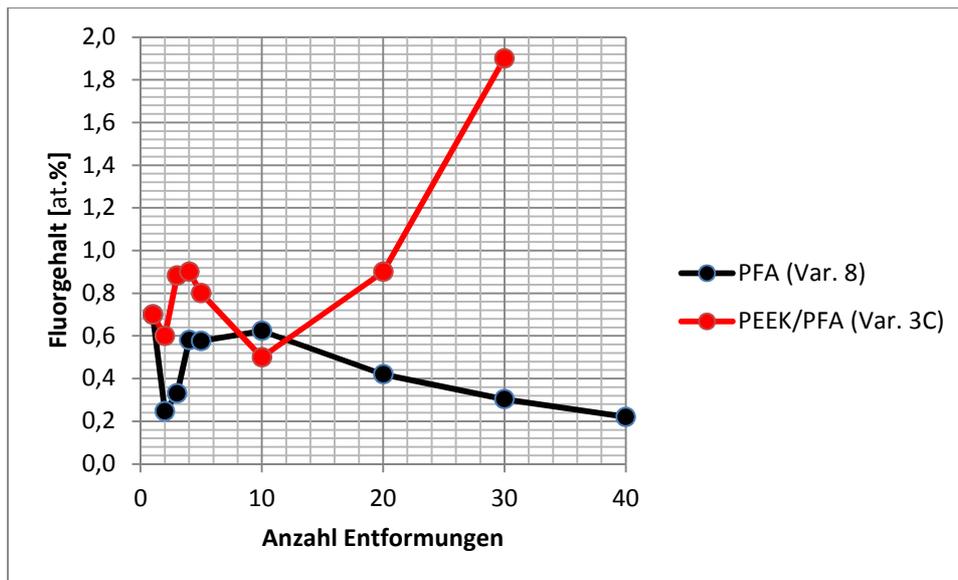


Abbildung 81: XPS-Ergebnisse zum Fluorgehalt auf GFK Bauteiloberflächen

Abbildung 82 zeigt den detektierten Silicium-Gehalt auf den GFK-Bauteilen. Dabei kann ein Gehalt von bis zu 1 at.% auf die Glasfasern im Bauteil zurückgeführt werden.

Im Fall von PFA liegen die detektierten Werte unterhalb dieses Schwellenwertes und können daher nicht in Bezug auf einen möglichen Übertrag von in der PFA-Schicht eingebetteten Glimmerpartikeln bewertet werden.

Im Fall von PEEK/PFA wurde nach der 1. Entformung ein Wert von 4,9 at.% bzw. nach der 2. Entformung ein Wert von 2,3 at.% festgestellt. Ab der 3. Entformung liegen die Werte unter der 1 at.% Grenze, womit eine Bewertung des Siliciumgehaltes wie im Fall der PFA Trennschicht nicht möglich ist.

Im Fall von SILIKON ist gemäß den ausgewiesenen Werten der ersten 5 Entformungen ein nahezu konstanter Siliciumübertrag erkennbar (lediglich nach der 2. Entformung ist ein verminderter Übertrag von 2,8 at.% anstatt durchschnittlich 3,3 at.% verzeichnet).

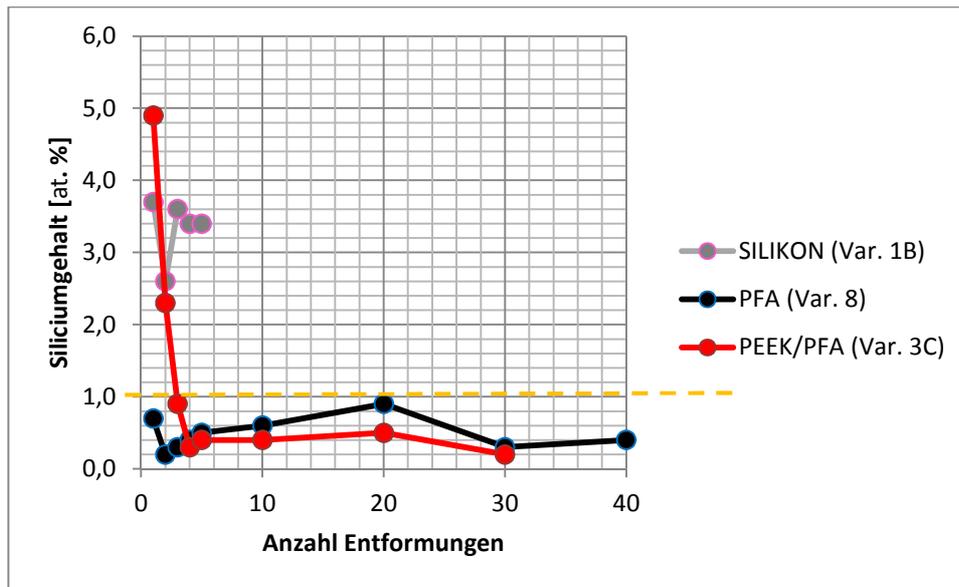


Abbildung 82: XPS-Ergebnisse zum Siliciumgehalt auf GFK-Bauteiloberflächen

### 5.3.10 Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf PFA beschichteten Formwerkzeugproben

Abbildung 83 lässt den Benetzungsrückgang von Harztropfen auf PFA-beschichteten Formen erkennen. Gemäß dem Mittelwert aus je 6 Messungen beträgt dieser im Ausgangszustand (Proben aus ungenutzter Musterplatte entnommen) 6 %, nach 40 Entformungen hingegen nur noch 2,8 % (Proben aus Oberstempel-Ebene 1 sowie Unterstempel-Ebene 2 des genutzten Formwerkzeuges entnommen). Das Kontraktionsvermögen der Harztropfen an der Grenzfläche zur Trennschicht ist somit um 53 % gesunken.

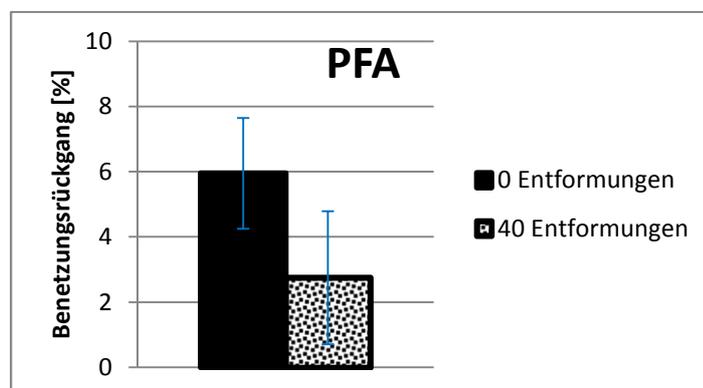
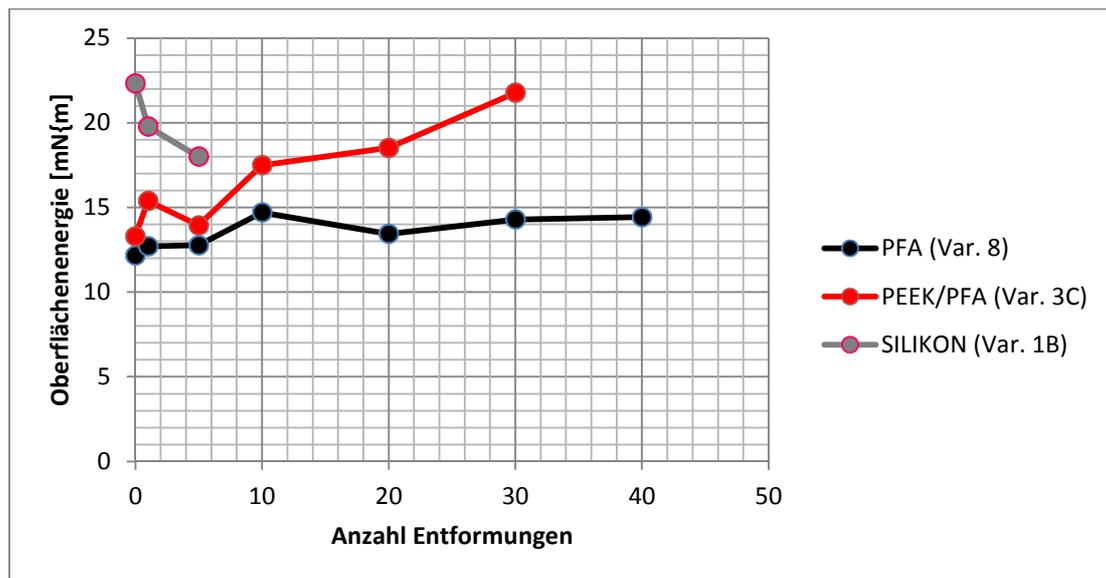


Abbildung 83: Benetzungsrückgang von Harztropfen auf PFA-Trennschicht; jeweils Mittelwerte aus 6 Messungen mit Standardabweichung

### 5.3.11 Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen

Während Abbildung 84 die Gesamt-Oberflächenenergien der drei unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge (PFA, PEEK/PFA, SILIKON) im Verlauf der jeweiligen Entformungsreihen gegenüber stellt, weisen Abbildung 85 für PFA, Abbildung 86 für PEEK/PFA sowie Abbildung 87 für SILIKON eine Aufspaltung der jeweiligen Oberflächenenergie-Kurve in disperse und polare Energie-Anteile aus (Messungen auf Oberstempel Ebene 1, siehe Abbildung 27, Kapitel 4.2.3.2).



**Abbildung 84: Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen auf PFA, PEEK/PFA bzw. SILIKON beschichteter Oberstempel Ebene 1 – jeweils verschiedene Formwerkzeuge (Rückstellformen)**

Vergleicht man die Oberflächenenergien der beiden Fluorpolymer-Schichten (PFA mit 12 mN/m sowie PEEK/PFA mit 13 mN/m) mit der Oberflächenenergie der SILIKON-Trennschicht, so erweist sich letztere mit 22 mN/m im Anfangszustand als deutlich höher energetisch. Gleiches gilt auch für die beiden folgenden Messpunkte, obwohl die Oberflächenenergie der Silikontrennschicht nach der 5. Entformung inzwischen auf 18 mN/m gesunken ist, während PFA mit 13 mN/m und PEEK/PFA mit 14 mN/m einen leichten Oberflächenenergie-Anstieg verzeichnen.

Beim Vergleich der beiden Fluorpolymerschichten untereinander, erweist sich PEEK/PFA nicht nur durchgehend als die oberflächenenergiereichere Trennschicht, sondern zeigt auch eine größere Steigung im Kurvenverlauf. Demzufolge hat PEEK/PFA nach 30 Entformungen eine Oberflächenenergie von etwa 22 mN/m erreicht, während im Fall der PFA-Schicht lediglich ein knapper Anstieg über 14 mN/m zu verzeichnen ist.

Nach 10 weiteren Entformungen weist PFA ein nach wie vor geringes Delta von weniger als 1 mN/m auf (von 14,29 mN/m auf 14,43 mN/m) und zeigt damit über die gesamte Testreihe hinweg einen nahezu linearen, geringfügigen Oberflächenenergie-Anstieg.

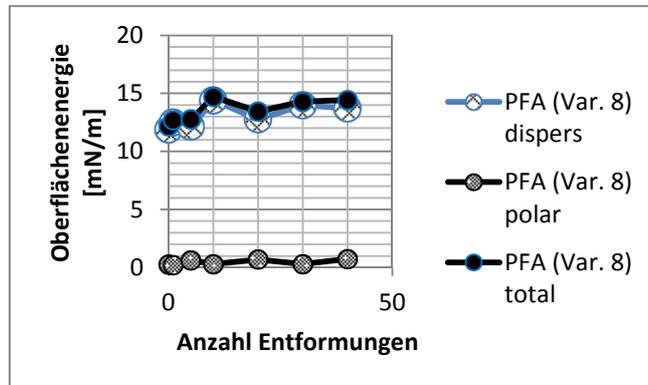


Abbildung 85: Oberflächenenergie PFA – Aufteilung in polare und disperse Anteile

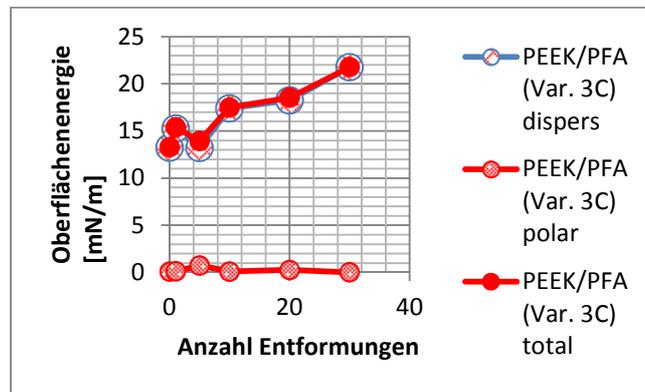


Abbildung 86: Oberflächenenergie PEEK/PFA – Aufteilung in polare und disperse Anteile

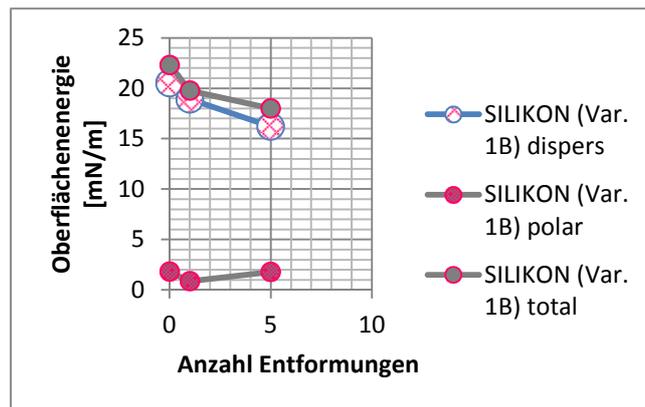


Abbildung 87: Oberflächenenergie von SILIKON – Aufteilung in polare und disperse Anteile

## 6 Diskussion

### 6.1 Einzeldiskussion zu Testergebnissen dieser Arbeit

#### 6.1.1 Testreihe 1

Wie Abbildung 88 zeigt, konnten mittels der Trennschicht-Varianten 1A (Nickel-Silikon-Basis), 2 (Thermische Metallspritzschicht-PTFE-Basis) und 4 (Nickel-PTFE-Basis) jeweils 20 Entformungen umgesetzt werden, wobei deren Oberflächenenergie- und Rauheitswerte deutlich divergieren. Vergleicht man die Trennschichtvarianten 6 (Sol-Gel-Basis) und 7 (Silikon-Basis), so zeigen beide bei gleicher Entformungszahl auch vergleichbare Werte hinsichtlich Oberflächenenergie und Rauigkeit. Während demnach im zuletzt genannten Fall eine Korrelation zwischen Oberflächenenergie bzw. Rauigkeit der Trennschicht und zugehörigem Entformungsverhalten ableitbar wäre, gilt dies nicht für die zuerst genannte Trennschicht-Gruppe (Var. 1, 2, und 4).

Im Weiteren zeigt der Vergleich der Trennschicht-Varianten 6 und 7 mit der Trennschicht-Variante 4, dass trotz ähnlicher Oberflächenenergie- und Rauheitswerte, ein deutlicher Unterschied im Entformungsverhalten eingetreten ist. Als Erklärung kann der Einfluss der Trennschichtdicke herangezogen werden, da es sich bei den Trennschicht-Varianten 6 und 7 (mit jeweils ca. 1  $\mu\text{m}$ ) um sehr dünne Trennschichten handelt, die im Entformungsverlauf mittels visueller Begutachtung sehr schnell als verschlissen bzw. abgetragen erschienen.

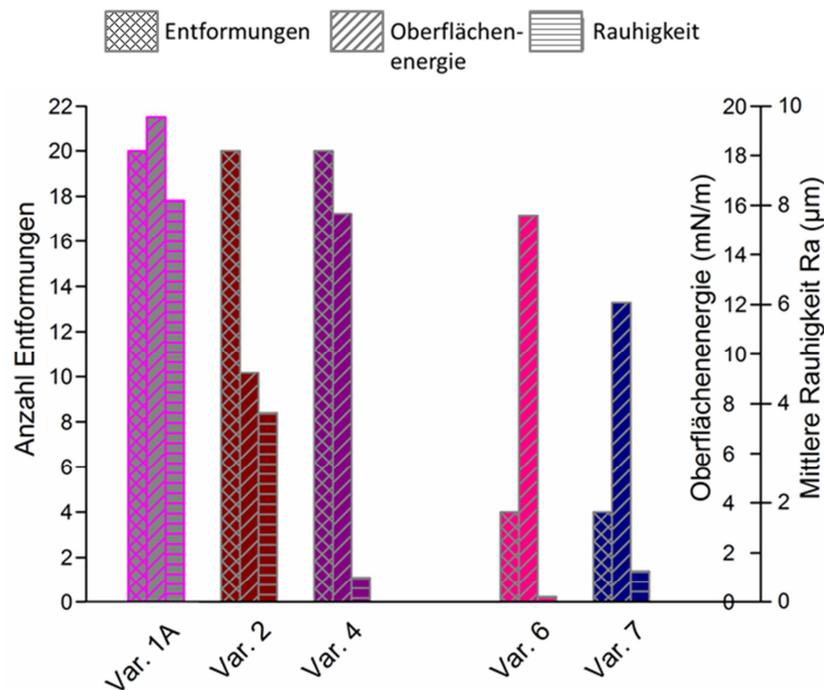


Abbildung 88: Gegenüberstellung von Trennschichteigenschaften aus Testreihe 1

## 6.1.2 Testreihe 2

Wie Abbildung 89 zu entnehmen ist, zeigen die Trennschichtvarianten 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz), 9 (PFA-Basis) und 10 (PTFE-Basis) sowohl ähnliche Oberflächenenergie- als auch Rauheits- und Verschleißwerte. Dennoch fällt das zugehörige Entformungsvermögen unterschiedlich aus.

Betrachtet man im Weiteren die Gegenüberstellung von Trennschichtvariante 1A (Nickel-Silikon-Basis) und Trennschichtvariante 2 (Thermische Metallspritzschicht-PTFE-Basis), so erkennt man einen Widerspruch zu den eingangs aufgeführten Prämissen für Permanent-Trennschichten (siehe Kapitel 3.2), wonach eine möglichst geringe Oberflächenenergie (geringe Benetzungsneigung), eine möglichst geringe Oberflächenrauigkeit sowie ein hoher Verschleißwiderstand gefordert werden. Demnach hat die Trennschichtvariante 1A trotz „ungünstiger“ Oberflächeneigenschaften ein sehr gutes Entformungsverhalten gezeigt, während die Trennschichtvariante 2 trotz „konformer“ Oberflächeneigenschaften nur wenige Entformungen zuließ.

Die Summe der genannten Erkenntnisse (auch unter Berücksichtigung der Testreihe 1) bestätigt die bereits in der Literatur gefundenen Aussagen, dass singuläre, standardisierte Oberflächenanalysemethoden bzw. deren simple Gegenüberbestellung nicht in der Lage sind, das Verhalten von Trennschichten in komplexen Entformungsszenarien realistisch prognostizieren zu können.

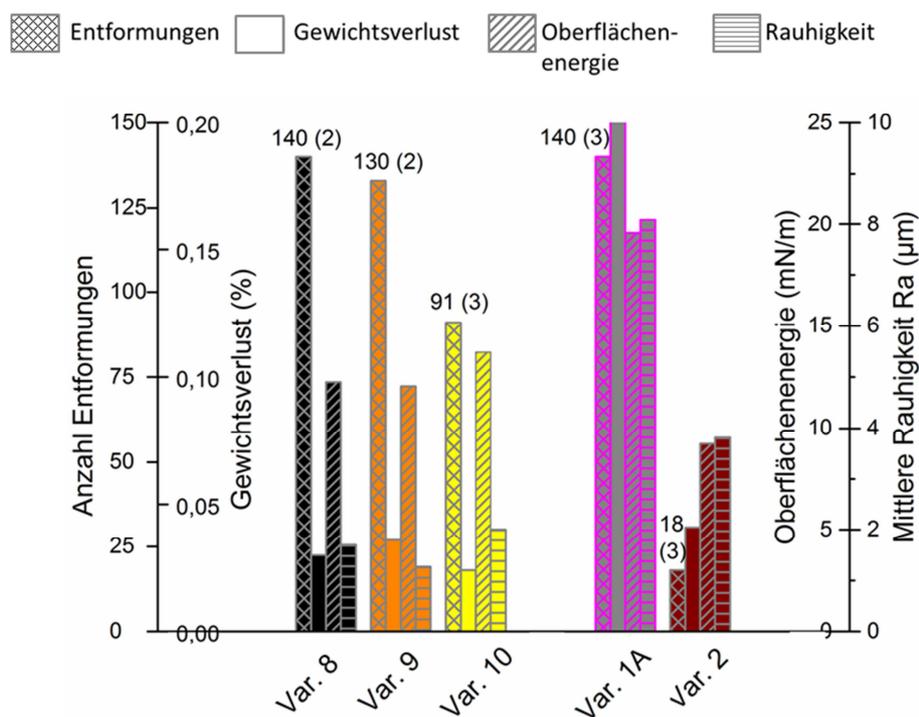


Abbildung 89: Gegenüberstellung von Trennschichteigenschaften aus Testreihe 2

### 6.1.3 Testreihe 3

#### 6.1.3.1 Entformungsversuche

Einzeldiskussion entfällt, siehe in Ergänzung Kapitel 6.2.1 „Anti-Haft-Vermögen im Bauteil-Aushärtungsverlauf“ sowie Kapitel 6.3 „Umfassende Diskussion zu Ergebnissen dieser Arbeit“.

#### 6.1.3.2 Metallographische Schliffbilder von Begleitproben

Vergleicht man die aus den Schliffbildern gewonnenen Trennschicht-Dicken mit den Angaben der Trennschichtlieferanten, so fallen die tatsächlich ermittelten Werte im Durchschnitt generell kleiner aus. Dass dieser Unterschied im Fall von SILIKON besonders gravierend ist, liegt an der sehr ungleichmäßigen Dicke der mittels thermisch Spritzen aufgetragenen Nickelschicht. Damit geht auch die Problematik hinsichtlich der oben aufliegenden Silikonlagenapplikation einher (unbedeckte Nickelspitzen). Überlegungen hinsichtlich der Beschichtungsgüte auf komplexen Formwerkzeuggeometrien haben im Folgenden zur Erstellung der Schliffbilder an Formwerkzeugen, Unterstempel-Kante 3 geführt (siehe Diskussionspunkt 6.1.3.7 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“).

#### 6.1.3.3 Ritztest

Bezüglich der Ritzspur-Vermessung ist zu beachten, dass im Fall der PFA-Trennschicht, wie in Abbildung 90 dargestellt, eine Rückfederung der Ritzspur bzw. Ritz-Flanken (80) erfolgt sein muss. Dieser Effekt konnte im Falle der PEEK/PFA-Trennschicht nicht beobachtet werden. Im Vergleich der beiden Trennschichten (siehe Tabelle 7, Kapitel 5.3.3) ist somit die Stützwirkung der steiferen PEEK Schicht für die darüber liegende, plastischere PFA Schicht deutlich zu erkennen. Siehe dazu auch Abbildung 98 bzw. Diskussion in Kapitel 6.3.2 „Trennschicht auf Fluorpolymer-Basis“.

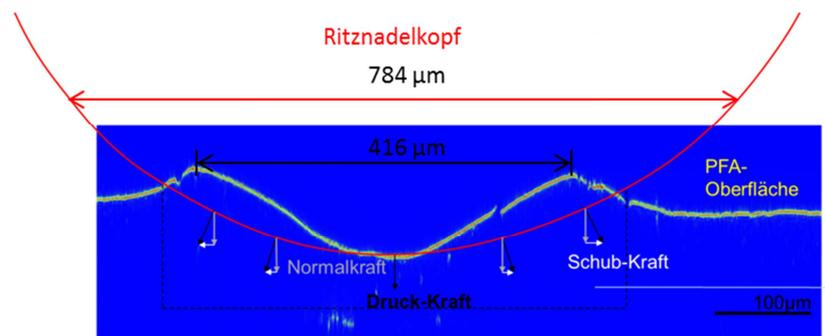


Abbildung 90: Rückfederung der PFA-Trennschicht-Ritzspur; LSM Aufnahme und angenommenes Nadelprofil

Dass auf der Silikon-Trennschicht mittels der LSM-Aufnahme keine konkrete Ritzspur bestimmbar war, wird auf die Ritznadel-Eindringresistenz sowie hohe Rauigkeit der Nickel-Schicht zurückgeführt.

Dass in der lichtmikroskopischen Aufnahme trotzdem eine Ritzspur erkennbar ist, wird dem Abtrag der dünnen Silikondecklage und damit einer stärkeren Lichtreflexion vom darunter liegenden Nickel zugeschrieben.

#### 6.1.3.4 Temperaturmessung auf Formwerkzeugen

Der kongruente Verlauf der Temperaturkurven auf den unterschiedlich beschichteten Formwerkzeugen zeigt, dass die Bauteile in allen Versuchsdurchläufen der gleichen Temperatur und damit den gleichen Aushärtungsbedingungen ausgesetzt waren.

#### 6.1.3.5 Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge

##### 6.1.3.5.1 Fotodokumentation

Einzeldiskussion entfällt, siehe in Ergänzung Kapitel 6.3 „Umfassende Diskussion zu Ergebnissen dieser Arbeit“.

##### 6.1.3.5.2 Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen

- Fehlstellenschwankung bei PEEK/PFA im Vergleich zu PFA

Gemäß Abbildung 91 ist für beide Fluorpolymer-Trennschichten (PFA, PEEK/PFA) im Verlauf ihrer Entformungsreihe eine Fehlstellenzunahme zu verzeichnen, die nach 30 Entformungen einen nahezu identischen Fehlstellengehalt von ca. 5 % aufweist (PFA: 5,05 %, PEEK/PFA 5,52 %). Im Fall von PEEK/PFA ist jedoch eine stärkere Schwankung der Zwischenwerte erkennbar.

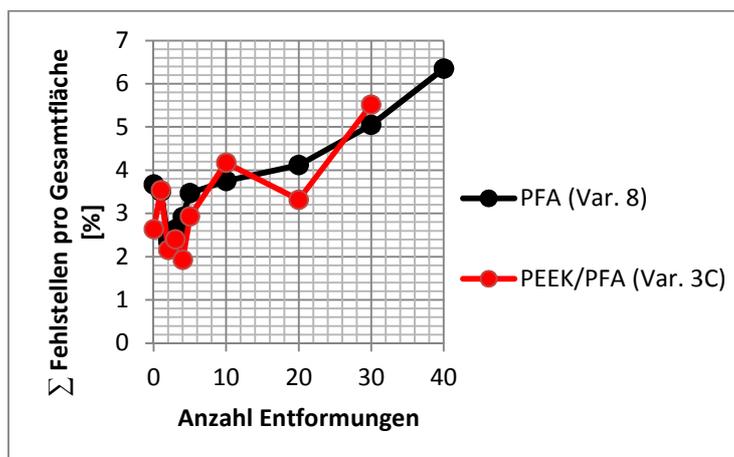


Abbildung 91: LSM-Fehlstellenanalyse auf PFA und PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeugen; jeder Wert entspricht dem Mittelwert aus 3 Messpunkten auf Oberstempel-Ebene 1.

Dass im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht im Entformungsverlauf eine stärkere Fehlstellenschwankung verzeichnet wurde, wird auf folgende These zurückgeführt: Die PEEK-Schicht verhindert, dass in der PFA-Deckschicht initiierte Fehlstellen durch weiteres Herausziehen von Polymer-Fasern in die Tiefe wachsen, wodurch diese oberflächlich verbleiben. Hingegen steht im Fall der einschichtigen PFA-Trennschicht einem Fehlstellenwachstum zum Aluminium-Substrat hin keine derartige Barriere entgegen (siehe dazu auch Überlegungen zur Krafteinleitung gemäß Abbildung 94 in Kapitel 6.1.3.8). Aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften von PFA können Fehlstellen während nachfolgender Heißpressvorgängen zwar wieder eingeebnet werden, dies ist jedoch um so effizienter, je flacher die Fehlstellenvolumina ausfallen. Oberflächliche Defekte, wie im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht, können demnach von Entformung zu Entformung teilweise ausgeglichen werden, was im Entformungsverlauf zu einer Schwankung der detektierten Fehlstellen führt.

In den Trennschichten implementierte Glimmer-Partikel, die bei der Rauheitsbestimmung mittels LSM zu Problemen führen können (siehe Kapitel 6.1.3.5.3), stellen bei der Partikelanalyse mittels LSM kein Problem dar, da sie aus der Bewertung (prozentualer Flächenanteil) heraus gerechnet werden können.

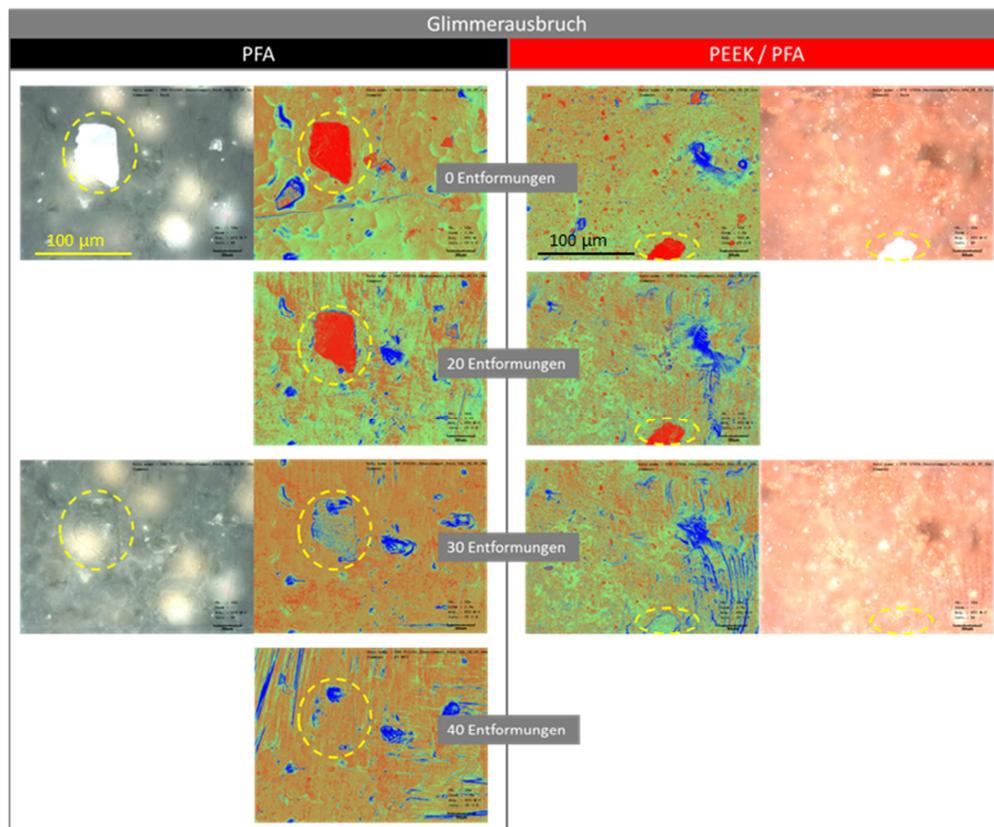
- Fehlstellen-Erkennung bei SILIKON

Bei der Oberflächenanalyse dieser Trennschicht kommt es zu einer Mess-Verfälschung, indem Nickelspitzen unter der dünnen Silikon-Decklage fälschlicherweise als Oberfläche erkannt werden (Laserstrahl fokussiert sich fälschlicherweise auf die stärker reflektierenden Nickelspitzen anstatt auf die weniger reflektierende Silikonoberfläche). Es ergibt sich demnach ein verfälschtes, zerklüftetes Bild der Trennschicht-Topographie. Dabei kann selbst bei immer gleicher Messstelle nicht von einem konstanten Fehler ausgegangen werden, da aufgrund des leichten Silikonabtrags ab einer bestimmten Entformung tatsächlich das blanke Nickel detektiert werden könnte.

- Glimmerausbruch als Fehlstellendetektion

Wie die LSM – Aufnahmen zur Fehlstellenermittlung zeigen, kommt es während der Entformungsversuche sowohl im Fall von PFA als auch PEEK/PFA zu Glimmerausbrüchen aus der Oberfläche. Abbildung 92 zeigt exemplarisch den Verlauf eines solchen Glimmerausbruchs, der bei beiden Trennschichttypen erst nach 30 Entformungen zu erkennen ist. Im Gegensatz zum thermoplastischen PFA, das sich während der Aufheiz- und Abkühlzyklen dehnt und wieder zusammen zieht, erfahren die Glimmerpartikel aufgrund ihres niedrigen Ausdehnungskoeffizienten nahezu keine Gestaltänderung. Diese Diskrepanz im Materialverhalten führt schließlich zum Auslösen der Glimmerpartikel aus der

umgebenden PFA-Matrix. Wie am Beispiel der PFA-Trennschicht weiterhin zu sehen ist, erscheint die „Glimmer-Mulde“ nach 10 weiteren Entformungen (insgesamt 40 Entformungen) nahezu eingeebnet.

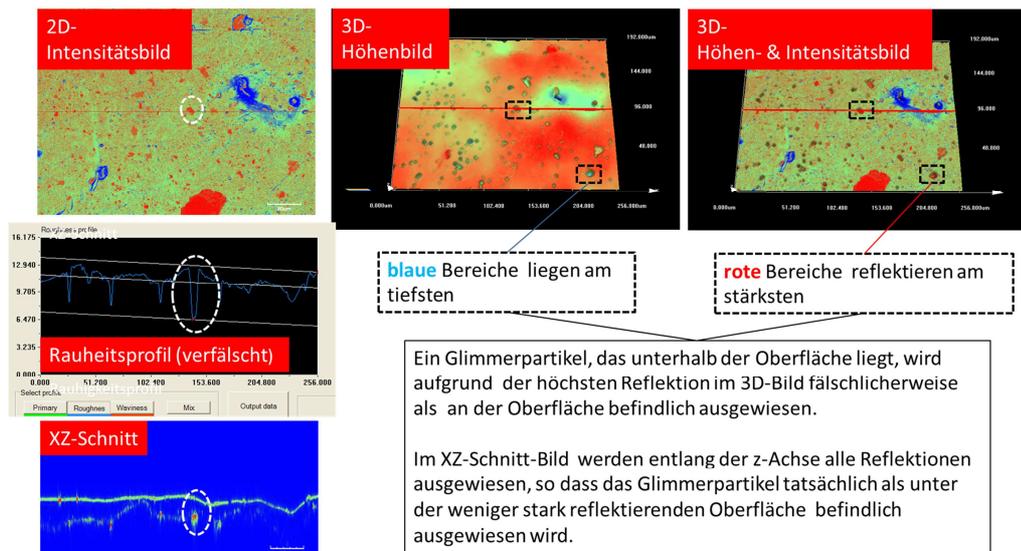


**Abbildung 92: Beispiele zum Glimmerausbruch aus PFA und PEEK/PFA Trennschichten (LSM Aufnahmen im Intensitäts- und Echtfarben-Modus; blau: geringe Reflektion bzw. Vertiefungen, rot: starke Reflektion bzw. Erhebungen)**

### 6.1.3.5.3 Rauheitsmessung mittels LSM

- PEEK/PFA

Gemäß Abbildung 93 werden Glimmerpartikel, die sich im Inneren der transparenten PFA-Trennschichtlage befinden, vom LSM aufgrund ihrer starken Laserlicht-Reflektion irrtümlicherweise als an der Oberfläche befindlich erfasst (vergleiche auch Diskussion zu Fehlstellenerkennung bei SILIKON, Kapitel 6.1.3.5.2). Dies führt zu einer 3D-Aufnahme, die fälschlicherweise eine Oberfläche mit Vertiefungen auf Glimmerposition ausweist. Da diese 3D-Darstellung die Grundlage der Rauheitsmessung darstellt (ohne die Möglichkeit, die Glimmer-Bereiche heraus zu rechnen), wird folglich eine höhere Rauigkeit als tatsächlich vorhanden ermittelt.



**Abbildung 93: Verfälschung der Rauheitsmessung durch Glimmer-Partikel**

Aufgrund des über die gesamte Entformungsreihe hinweg konstanten Fehlers können die Rauheitswerte der PEEK/PFA beschichteten Form zwischen Ausgangszustand und Endzustand jedoch relativ zueinander verglichen werden.

- PFA

Ähnlich wie im Fall der PEEK/PFA Trennschicht, können die in der PFA Trennschicht implementierten Glimmerpartikel die LSM-Rauheitsmessung verfälschen. Diese Aussage gilt jedoch nur für die ersten Analysen der PFA-Entformungsreihe, da ab der 10. Entformung der gemäß Abbildung 93 beschriebene Verfälschungseffekt nicht mehr verzeichnet wurde. Es wird vermutet, dass eine im Entformungsverlauf zunehmende Nachkristallisation der PFA-Schicht diese für das Laserlicht nach und nach undurchlässig hat werden lassen, so dass tatsächlich die PFA-Oberfläche und nicht mehr das darunter liegende Glimmerpartikel vom Laserstrahl im Fokus erfasst wurde (während bei PEEK/PFA eine Nachkristallisation der dünnen, im PEEK verankerten PFA-Deckschicht nicht umsetzbar war).

- SILIKON

Wie bereits in Kapitel 6.1.3.5.2 „Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen“ beschrieben wurde, kann es bei der Oberflächenerfassung der SILIKON Trennschicht durch das LSM zu Messfehlern kommen, indem das unter einer dünnen Silikon-Lage liegende Nickel den Laserstrahl stärker reflektiert und somit fälschlicherweise als Oberfläche erfasst wird. Die mittels LSM-3D-Aufnahmen gewonnenen Rauheitswerte können demnach ebenfalls verfälscht ausgegeben werden, was entsprechend berücksichtigt werden muss.

### **6.1.3.6 Taktile Rauheitsbestimmung auf Formwerkzeugen**

Mit Rücksicht auf die genannten Nachteile bei der LSM-Messung (Kapitel 6.1.3.5.3), wurde auf den drei verschiedenen beschichteten Formwerkzeugen in deren jeweiligem Endzustand eine standardisierte, taktile Rauheitsmessung durchgeführt. Stellt man die Ergebnisse der beiden Messverfahren gegenüber, so unterscheiden sich diese vor allem im Fall der Silikon-Trennschicht sehr deutlich (Dektak 4,45  $\mu\text{m}$ , LSM 0,85  $\mu\text{m}$ ). Als Erklärung soll Abbildung 30, Kapitel 4.2.3.2.2 in Betracht gezogen werden, aus der hervorgeht, dass ein LSM-Bild, mit einer Bildlänge von 256  $\mu\text{m}$ , lediglich Fragmente, etwa die Flanke eines Rauheitshügels abdeckt, während unter Einsatz des taktilen Messgerätes Dektak, mit einer Linien-Teststrecke von 5000  $\mu\text{m}$ , das Rauheitsprofil umfassend mit Höhen und Tälern erfasst wird. In den Fällen von PFA (Dektak 1,54  $\mu\text{m}$ , LSM 0,52  $\mu\text{m}$ ) und PEEK/PFA (Dektak 1,62  $\mu\text{m}$ , LSM 0,41  $\mu\text{m}$ ) ist der Unterschied der Ra-Werte zwischen den beiden Testverfahren zwar auch signifikant, jedoch aufgrund deren relativ glatten Oberflächen nicht derart gravierend wie im Fall von SILIKON.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Rauheitsmessung bei Einsatz des Dektak höhere Ra-Werte als bei Einsatz des LSM ausgewiesen hat, da im ersten Fall eine größere Messstrecke und damit größere Bandbreite an Oberflächenunebenheiten erfasst wurde (zu beachten: Bandbreite auf Basis eines Linienscans). Gleichzeitig ist jedoch das vertikale Auflösungsvermögen des taktilen Messgerätes (Dektak) aufgrund der Nadelspitzengeometrie deutlich geringer als das des berührungslosen Messgerätes (LSM) unter Einsatz eines Laserstrahles. Auch wäre beim taktilen Verfahren aufgrund des Aufliegens der Tastnadel eine mögliche Indentation der Polymermaterialien denkbar (48), was ebenfalls zu einer Erhöhung der Messwerte führen kann.

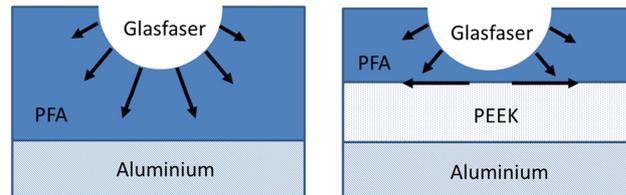
### **6.1.3.7 Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen**

Dass es tatsächlich zum Trennschichtabtrag gekommen ist, wie es aus den Schliffbildern der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeug-Unterstempel am Ende ihrer jeweiligen Entformungsreihe hervorgeht, zeigen die im Annex unter Punkt II aufgeführten Schliffbilder von Muster-Formwerkzeugen ohne Entformung. Demnach ist die Beschichtungsgüte auch auf komplexen Geometrien, wie etwa der Kante 3 der Formwerkzeug-Unterstempel (siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4), ähnlich gut zu der auf flachen Proben (siehe Kapitel 4.2.3.2.1).

### **6.1.3.8 REM/EDX auf Formwerkzeugen**

Die aus den EDX-Messungen hervorgegangene Erkenntnis, dass im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht innerhalb der Verschleißspur auf der Unterstempel-Schrägseite kein

Aluminium detektiert wurde, unterstützt die bereits in Kapitel 6.1.3.5.2 „Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen“ angeführte These, dass die PEEK-Lage bei mechanischer Belastung ein Freilegen des Werkzeugssubstrates verhindert und stattdessen das Ablösen der obenauf liegenden PFA Schicht begünstigt. Abbildung 94 gibt die Überlegungen zur Krafteinleitung (schwarze Pfeile) in die PFA- respektive PEEK/PFA-Trennschicht graphisch wieder, wenn Prepreg-Glasfasern in die Trennschicht gedrückt werden.



**Abbildung 94: Krafteinleitung (schwarze Pfeile) durch Glasfasereindrücke auf PFA- und PEEK/PFA-Trennschicht**

Siehe dazu auch Diskussion in Kapitel 6.3.2 „Trennschicht auf Fluorpolymer-Basis“.

### 6.1.3.9 XPS auf GFK-Bauteilen

Der im Vergleich zu PFA bei PEEK/PFA detektierte, höhere Fluorübertragungsgehalt auf die GFK-Bauteile lässt sich durch einen großflächigeren Angriff der Trennschicht-Oberfläche erklären. Dies steht im Einklang mit der Ergebnis-Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.2 „Partikelanalyse zur Erkennung von Fehlstellen“ sowie Kapitel 6.1.3.8 „REM/EDX auf Formwerkzeugen“.

Siehe dazu auch Diskussion in Kapitel 6.3.2 „Trennschicht auf Fluorpolymer-Basis“.

### 6.1.3.10 Entnetzung im Erhitzungsmikroskop auf Formwerkzeugproben

Im Zuge der Ermittlung des Benetzungsrückgangs eines Harztropfens nach dessen Aushärtung auf einer ungenutzten bzw. genutzten PFA-Trennschichtoberfläche (Indikation einer variierenden Grenzflächenaktivität, u.a. aufgrund von Fluorverlust in der Trennschicht, siehe XPS-Ergebnisse in Kapitel 5.3.9) konnte folgende Beobachtung gemacht werden: Vergleicht man gemäß Tabelle 12 die Kontaktwinkel der Harztropfen direkt nach deren Aufbringen auf die Trennschicht (vor Einschub der Probe in die Heizkammer), so ist auf den Proben mit 40 Entformungen ein geringerer Benetzungswinkel als auf den ungenutzten Probeplättchen zu erkennen.

**Tabelle 12: Kontaktwinkel von Harztropfen auf ungenutzter und genutzter PFA-Trennschicht**

Temperatur [°C]	Kontaktwinkel links / rechts [°]	
	0 Entformungen	40 Entformungen
27	74 / 75	66 / 63
30	71 / 71	59 / 62

Diese Erkenntnis entspricht damit der in Kapitel 3.2.1.1.2.3 „Korrelation von Kontaktwinkel und Rauigkeit“ vorgestellten Gesetzmäßigkeit von Wenzel, wonach sich bei einem ursprünglichen Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  mit anschließender Aufrauung der Oberfläche (z.B. durch Verschleiß) ein noch kleinerer Benetzungswinkel (bessere Oberflächenbenetzung) einstellt.

Gleichzeitig zeigen diese Ergebnisse, dass Benetzungsuntersuchungen mit Wasser nicht für Benetzungsprognosen von Harz herangezogen werden dürfen, da Wasser mit einem anfänglichen Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  gemäß Wenzel (20) bei Aufrauung der Oberfläche eine schlechtere Benetzung der Trennschichtoberfläche in Aussicht stellen würde.

In Ergänzung siehe auch Kapitel 6.6 „Vorschläge zur prozessintegrierten, zerstörungsfreien Permanent-Trennschicht-Überwachung“.

### **6.1.3.11 Kontaktwinkelmessung auf Formwerkzeugen**

Die Kontaktwinkelmessungen respektive Oberflächenenergiemessungen haben gezeigt, dass für alle drei Trennschicht-Typen (ob auf Fluorpolymer- oder Silikon-Basis) gilt, dass die dispersen Energie-Anteile deutlich dominieren und somit für die Höhe der Gesamtoberflächenenergie ausschlaggebend sind. Dementsprechend ist zu erkennen, dass der Gesamtoberflächenenergie-Verlauf während der jeweiligen Testreihen direkt mit dem Verlauf der dispersiven Energie-Anteile korreliert, während die geringfügige Schwankung der polaren Energie-Anteile teilweise auch gegenläufig zum Gesamtoberflächenenergie-Trend ausfällt.

Im Fall der Fluorpolymerschichten wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass der Gesamtoberflächenenergie- respektive dispersive Energie-Anstieg auf eine Harzkontamination der Trennschichtoberfläche zurück zu führen ist, da auch das deutlich höherenergetische Phenolharz hinsichtlich seiner Gesamtoberflächenenergie durch die dispersiven Energie-Anteile dominiert wird (siehe Abbildung 17, Kapitel 3.3.2). Entsprechend scheint der polare Energie-Anteil des Phenolharzes aufgrund seiner geringen Verhältnismäßigkeit keine entscheidende Rolle zu spielen.

Dass im Fall der PEEK/PFA Trennschicht ein höherer Oberflächenanstieg als im Fall der PFA Trennschicht verzeichnet wurde, wird allerdings nicht nur auf eine Harzkontamination der Werkzeugoberfläche zurückgeführt. Hier wird zusätzlich von einer

Freilegung der im Vergleich zu PFA höherer energetischen PEEK-Schicht ausgegangen, die wie das Phenolharz hinsichtlich seiner Gesamtoberflächenenergie durch die dispersiven Energieanteile dominiert wird (für die PEEK-Freilegung spricht auch der mittels XPS detektierte, im Vergleich zur PFA Schicht höhere Fluorübertrag auf die GFK- Bauteile, siehe Kapitel 5.3.9).

Im Fall der SILIKON-Trennschicht wird die Steigung der polaren Oberflächenenergie-Anteile, bei gleichzeitiger Senkung der dispersiven Anteile, sowohl auf den Abtrag von unpolaren Silikonketten-Seitengruppen (Methylgruppen) zurück geführt, als auch auf einen gravierenderen Silikon-Abtrag im Sinne einer Nickel-Freilegung.

## ***6.2 Korrelation einzelner Aspekte dieser Arbeit zu Beiträgen aus der Literatur***

Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus Kapitel 3.5 „Beispiele zu Anit-Haft-Untersuchungen in der Literatur“ in Relation zu Aspekten bzw. Ergebnissen dieser Arbeit gesetzt und diskutiert.

### **6.2.1 Anti-Haft-Vermögen im Bauteil-Aushärtungsverlauf**

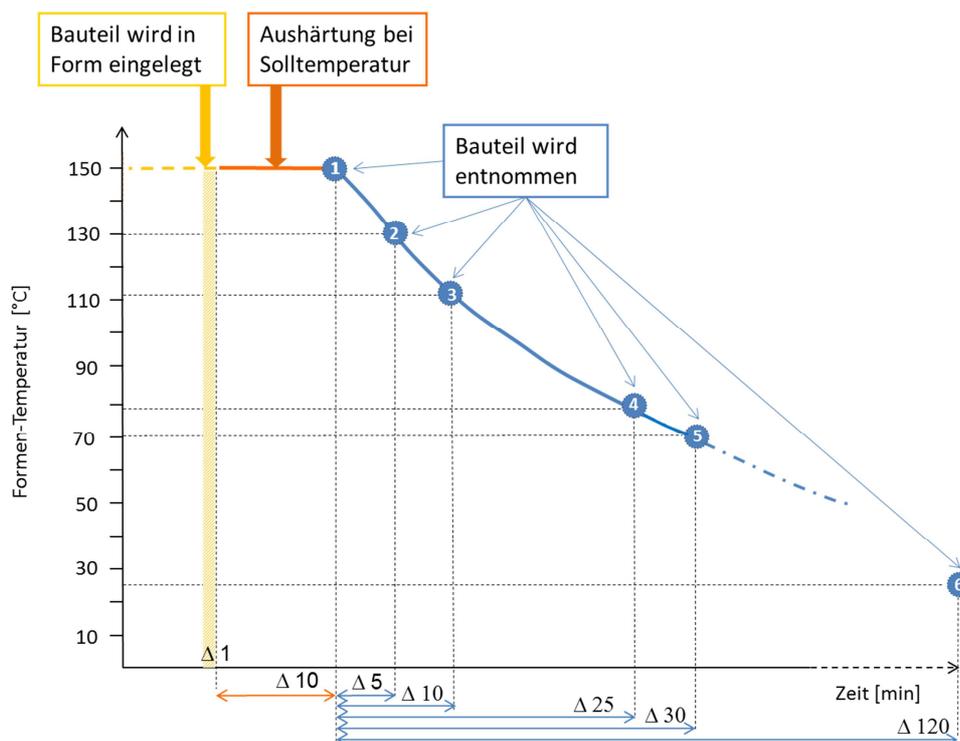
Die Ergebnisse von Figueiredo et. al. (11), die für die Entnahme von PUR-Schaumbauteilen aus PTFE- bzw. PFA beschichteten Formwerkzeugen zum Zeitpunkt  $t_0 + 20$  Minuten geringere Entformungskräfte erfassten als zum Zeitpunkt  $t_0$ , korrelieren mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.3.1 „Entformungsversuche“, wonach mit fortschreitender Aushärtung des Phenolharz-Bauteils bzw. Abkühlphase des Formwerkzeuges eine Entformungserleichterung eintritt.

Abbildung 95, in Ergänzung zu Abbildung 45 aus Kapitel 5.3.1 „Entformungsversuche“, zeigt exemplarisch den Zeitpunkt der Bauteilentnahme in Relation zur zugehörigen Formwerkzeugtemperatur respektive Abkühlzeit des geschlossenen Formwerkzeuges (Punkte 1 bis 6), was zur folgenden Interpretation führt:

Neben dem Umstand, dass mit fortschreitender Zeit die Bauteile stärker aushärten können (Gefüge vernetzt stärker), schwindet mit der Zeit bzw. abnehmenden Formtemperatur auch das beschichtete Aluminium-Werkzeug gemäß seinem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{bf}$ , der sich aus dem Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumsubstrates  $\alpha_{Al}$  (ca.  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) sowie dem der Trennschicht  $\alpha_{TS}$  (ca.  $200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) zusammensetzt. Dabei übt  $\alpha_{Al}$ , obwohl 10 mal kleiner als  $\alpha_{TS}$ , den Haupteinfluss auf die Schwindung aus, da das Aluminiumsubstrat ein vielfach größeres Volumen als die Trennschicht besitzt. Mit fortschreitender Temperatursenkung respektive Schwindung des Formwerkzeuges und gleichzeitig (in Relation) kaum eintretender Schwindung des aushärtenden bzw. ausgehärteten Phenolharz-

Bauteils, treten demnach am Interface „Trennschicht ↔ Bauteil“ hohe Schubspannungen auf, die das Lösen der Haftkräfte und damit die Bauteilentnahme unterstützen.

Im Fall von PFA ist das thermisch-mechanische Verhalten der Trennschicht dahingehend bemerkenswert, als folgende Annahmen gelten: Setzt man für PFA einen Tg-Wert von 90 °C voraus, so ist anzunehmen, dass bei den Punkten 1, 2 und 3 in Abbildung 95 sowohl entropie- (amorphe Bereiche) als auch energie- (kristalline Bereiche) elastisches Verhalten sowie bei den Punkten 4, 5 und 6 ein in dieser Reihenfolge immer spröder werdendes, rein energie-elastisches Verhalten vorliegt (siehe Kapitel 3.2.2.1 „Mechanisches Verhalten der Kunststoffe“). Je spröder das Trennschicht-Material wird, desto schwerer kann eine Materialdeformation und damit einhergehende Energiedissipation stattfinden, was sich insofern positiv auswirkt, als die von außen angelegte Entformungskraft verstärkt auf die Lösung der Adhäsiv-Kontakte entlang der Grenzfläche Werkzeugwand-Bauteil verwendet werden kann.



**Abbildung 95: Bauteil-Entnahme bei unterschiedlichen Formwerkzeug-Temperaturen / nach unterschiedlichen Abkühlzeiten**

## 6.2.2 Anti-Haft-Vermögen im Vergleich PTFE-Silikon

Um ein besseres Verständnis für die Interaktion von Phenolharz mit den Trennschicht-Typen auf PTFE- bzw. PFA- sowie Silikon-Basis zu erlangen, können die Untersuchungsergebnisse von Rios (59) herangezogen werden, der die Adhäsionsneigung von Wasser (teilmolare Flüssigkeit) und Diiodomethan ( unpolare Flüssigkeit) auf Teflon- sowie Silikon-Substraten analysiert hat.

Gemäß Abbildung 96 und Abbildung 97 kann angenommen werden, dass die Fluoratome der PFA Trennschicht sowohl mit dem Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe (OH) als auch mit den Wasserstoffatomen am Kohlenstoff-Grundgerüst der Phenolringe eine stärkere zwischenmolekulare Wirkung eingehen als es die Wasserstoffatome der Methylgruppen (CH<sub>3</sub>) im Silikon-Rückgrat mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe an den Phenolringen vermögen.

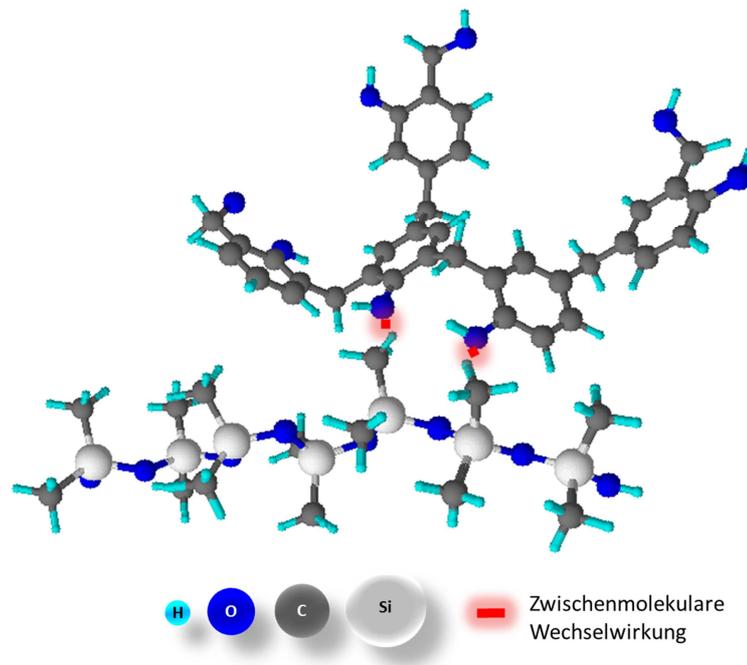
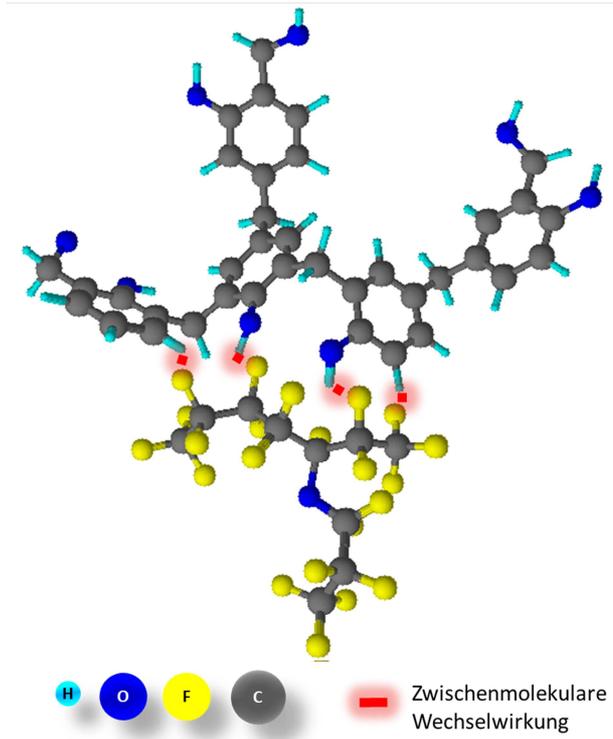


Abbildung 96: Interaktion von Silikon mit Phenolharz (37)



**Abbildung 97: Interaktion von PFA mit Phenolharz (37)**

Sinkt im Aushärtungsverlauf des Phenolharzes dessen polarer Oberflächenenergieanteil über Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )- oder Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ )-Abspaltung, so wird die Interaktion (chemisch/physikalische Adhäsion) zwischen Silikon und Phenolharz reduziert.

Im Weiteren ist anzunehmen, dass die Flexibilität der Siloxan-Ketten bzw. ihrer Methyl-Gruppen die Loslösung an der Grenzfläche Silikon / Phenolharz unterstützen, zumal Rios et al. postulieren, dass die Haftkräfte nicht nur über die chemische Zusammensetzung bzw. chemisch/physikalische Interaktion der kontaktierenden Partner gesteuert werden, sondern auch über einen Faktor, der Spannung im Flüssigkeitstropfen induziert, wenn sich die Flüssigkeitsmoleküle an der Struktur der Feststoffoberfläche orientieren. Demnach zeichnen sich die steiferen und damit die Grenzflächenkonformität weniger unterstützenden PTFE- bzw. PFA-Ketten für höhere Spannungen bzw. einen höheren Energieeintrag verantwortlich, der beim Loslösen des Flüssigkeitstropfens überwunden werden muss.

Die genannten Aspekte weisen in Summe darauf hin, dass eine PFA-Trennschicht rein aus chemisch-physikalischer Sicht ein schlechteres Entformungsverhalten als eine Silikon-Trennschicht aufweisen müsste. Dass die Oberflächen-Rauhigkeit diesen Aspekt überlagern respektive ein umgekehrtes Entformungsverhalten bewirken kann, zeigen die Test-Ergebnisse dieser Arbeit.

### **6.2.3 Untersuchungen zu Permanent-Trennschichten für Harzbauteile**

Die Auswahl der von Critchlow et al. (6) untersuchten Trennschichten weist mehrere Parallelen zu dieser Arbeit auf. Demnach spiegelt sich das aufgrund der sehr geringen Schichtdicke unzureichende Entformungsvermögen der Fluoralkylsiloxane in den Ergebnissen der Schichtvariante 6 (Sol-Gel-Basis, Schichtdicke  $< 1 \mu\text{m}$ ) und 7 (Silikon-Basis, Schichtdicke  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ ) aus Testreihe 1 dieser Arbeit wieder. Ebenso dürfte die von Critchlow et al. beobachtete Harzverankerung in den porösen PTFE-Oberflächen auch für das Versagen der in Testreihe 2 untersuchten PTFE-Trennschichten (Variante 2, 3B und 10) verantwortlich sein.

Während die von Critchlow et al. generierten Ergebnisse zur Ni/PTFE Beschichtung zunächst der positiven Entformungstendenz der Ni/PTFE Beschichtung (Variante 4) in Testreihe 1 entsprechen, hat die Testreihe 2 dieser Arbeit gezeigt, dass dieser Trennschicht-Typ komplexeren Entformungsbedingungen nicht standhalten kann.

### **6.3 Umfassende Diskussion zu Ergebnissen dieser Arbeit**

Zum besseren Verständnis für das Vorgehen zur Trennschicht-Funktionsanalyse, wird im Folgenden noch einmal kurz auf den Hintergrund der drei verschiedenen Testreihen eingegangen.

Die grundlegende, in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Markt-Recherche zu Permanent-Trennschichten lieferte hauptsächlich Beschichtungen auf PTFE und Silikon-Basis, die für ihre niedrigen Oberflächenenergien bekannt sind. Obwohl PTFE sowie dessen Abwandlungen, wie etwa PFA, durch ihren strukturellen Aufbau als teil-kristalline Polymere bereits eine gewisse Verschleißfestigkeit mit sich bringen, wurden den meisten Trennschicht-Systemen im Sinne einer thermisch-mechanischen Stabilisierung entweder mineralische Füllstoffe oder eine verschleißresistente Zwischenschicht zugesetzt (siehe thermische Nickel-Spritzschicht im Fall der Silikon-Trennschicht bzw. PEEK-Lage im Fall der PEEK / PFA-Trennschicht).

Die somit zur Fertigung von Glasfaser-Phenolharzbauteilen herangezogenen Permanent-Trennschichten wurden zunächst für den Fall der sogenannten Kaltentformung untersucht, wenn das Bauteil aus einem auf Raumtemperatur abgekühlten Werkzeug entnommen wird. Während hierbei das speziell für Testreihe 1 konzipierte Werkzeug Geometrie-Aspekte repräsentieren sollte, wie sie generell in Formwerkzeugen vorkommen können, spiegelte das Werkzeug aus Testreihe 2 einen realitätsgetreuen Ausschnitt eines Industriewerkzeuges wieder. In beiden Fällen sollte durch den direkten Vergleich der jeweiligen Entformungsreihen (maximale Anzahl an möglichen Entformungen) eine grundlegende Eignung der verschiedenen Trennschicht-Konzepte ermittelt werden. Dass

dabei das Gegenüberstellen von Messungen bezüglich Oberflächenrauigkeit, Oberflächenenergie und Verschleißwiderstand (jeweils mittels Standardmethoden) keine eindeutige Korrelation zum Entformungsverhalten gezeigt hat, bestätigt die bereits in der Literatur (12) gegebene Einschätzung bezüglich der Unzulänglichkeit standardisierter Einzelanalysen zum Vorhersagen des Entformungsvermögens bei komplexen Entformungsvorgängen.

Wissenschaftlich vertiefte bzw. neue Analyse-Ansätze sowie die Intention, ein Konzept zur (in-line) Prozessüberwachung der Trennschichtfunktion aufzustellen, sollten schließlich in einer dritten Testreihe umgesetzt werden, wobei die Bauteilentnahme nunmehr im heißen Zustand und somit gemäß dem klassischen Crushed Core Verfahren erfolgte.

Für die Testreihe 3 wurden die beiden vielversprechendsten Kandidaten aus Testreihe 1 und 2 übernommen, wobei es sich zum einen um eine Fluorpolymer-, zum anderen um eine Silikon-basierte Trennschicht handelt. Da es sich bei der Silikon-Trennschicht im Detail um eine wenige  $\mu\text{m}$ -dicke Silikonlage handelt, die zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit als Deckschicht auf eine raue, abriebfeste Nickelspritzschicht aufgetragen wurde, war es von Interesse, auch im Fall einer Fluorpolymerbeschichtung einen analogen Ansatz zur Verschleißschutzsteigerung zu untersuchen.

Folglich wurde eine weitere, neu konzipierte Trennschicht in die Untersuchungen einbezogen, wonach eine dünne, anti-adhäsive PFA-Lage auf eine deutlich dickere, für ihre gute Verschleißfestigkeit bekannte PEEK-Lage aufgetragen wurde.

Die drei genannten Trennschicht-Typen werden unter den Bezeichnungen PFA, SILKON sowie PEEK/PFA geführt.

Mit den veränderten Prozessbedingungen im Crushed Core Verfahren musste schnell festgestellt werden, dass die aus den ersten beiden Testreihen übernommene Nickel-Silikon-Trennschicht (SILIKON) nicht direkt mit den beiden Trennschichten auf Fluorpolymerbasis (PFA bzw. PEEK/PFA) verglichen werden konnten, zumal hier grundsätzlich keine Entformung im heißen Zustand möglich war. Dies wird auf die vergleichsweise hohe Rauigkeit der SILIKON-Trennschicht respektive eine damit einhergehende mechanische Verklammerung zwischen Werkzeugwand und Harzbauteil zurück geführt, die sich erst durch das unterschiedliche Schrumpfverhalten von Werkzeug und Bauteil (im auf Raumtemperatur abgekühlten Zustand) wieder lösen ließ. In Konsequenz wurde die SILIKON-Testreihe 3 bereits nach 5 Entformungsversuchen eingestellt.

Im Folgenden wird die grundsätzliche Eignung der beschriebenen Trennschicht-Konzepte bzw. deren zugehörige Testergebnisse umfassend diskutiert.

### **6.3.1 Trennschicht auf Silikon-Basis**

Das Verschleißverhalten der SILIKON-Trennschicht zeigte trotz Verankerung des Silikons in der Nickelspritzschicht keine gute Abriebfestigkeit. Bereits nach den ersten Entformungen konnten vor allem an geometrisch kritischen Stellen deutliche Verschleißspuren erkannt werden. Hierbei muss jedoch auch bedacht werden, dass, wie es z.B. aus den metallographischen Schliffbildern an Begleitproben hervorgeht, bereits im Ausgangszustand der Trennschicht vereinzelt blanke Nickel-Spitzen zu erkennen waren, die von der Silikon-Decklage nicht vollständig bedeckt waren (sehr unregelmäßige Silikonschichtdicke). Singuläre Fehlstellen, im Sinne einer punktuellen Nickelfreilegung, wie sie nach den einzelnen Entformungen gefunden wurden, dürften demnach nicht automatisch einem Verschleißvorgang zugerechnet werden.

Bemerkenswert ist, dass trotz stetig voranschreitender Verschleißspuren bzw. Nickelfreilegung in der Trennschichtoberfläche, in der 2. Testreihe (im erkalteten Zustand von Werkzeug und Bauteil) 140 Entformungen umgesetzt werden konnten.

Bezüglich einer weniger gravierenden Verschleißerscheinung, wenn nicht ganze Silikonpartikel oder -ketten, sondern lediglich die unpolaren, antiadhäsiven Seitengruppen am Silikonrückgrat abgetragen werden (Oberflächenenergiemessungen zeigten im Entformungsverlauf eine leichte Abnahme des unpolaren Energie-Anteils, kann angenommen werden, dass aufgrund der guten Ausrichtungsmöglichkeit der verbleibenden Molekülgruppen eine gewisse Regenerierbarkeit der Anti-Haft-Oberfläche möglich ist, was für das Erreichen der hohen Entformungsanzahl in Testreihe 2 unterstützend gewirkt haben könnte.

Ebenso kann angenommen werden, dass die im Vorfeld erläuterten Phänomene zur Silikonkettenbeweglichkeit sowie die im Vergleich zu den Fluorpolymeren geringeren Adhäsionskräfte zwischen Silikon und Phenol-Harz das Entformungsvermögen unterstützen sollten, da dadurch Scher- und Normalspannungen zwischen Bauteil und Werkzeug herabgesetzt werden.

Schließlich kann festgehalten werden, dass trotz deutlicher Verschleißerscheinungen auf den SILIKON-Formwerkzeugen sowie einem in Testreihe 3 nachgewiesenen, konstanten Siliciumübertrag auf die GFK-Bauteile, Bedenken im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der Bauteile (Lackierung, Verklebung mit Folie etc.), unkritisch erscheinen, da die in Testreihe 2 durchgeführten Gitterschnitt-Tests positiv ausgefallen sind.

### **6.3.2 Trennschicht auf Fluorpolymer-Basis**

Neben dem Konzept, eine trennaktive Oberfläche mit einer mechanisch stabileren Schicht zu unterlegen (siehe Kombination Nickel/Silikon bzw. PEEK/PFA), ist die Zugabe

von Füllstoffen eine weitere, häufig anzutreffende Methode, um die Verschleißfestigkeit von Permanent-Trennschichten zu erhöhen.

Im Fall der PFA bzw. PEEK/PFA- Trennschicht wurden jeweils Glimmerpartikel in der Größe von wenigen  $\mu\text{m}$  in die PFA-Matrix eingebettet. Dabei soll der Glimmer aufgrund seines im Vergleich zur PFA-Polymer-Matrix viel geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht nur eine thermische Stabilisierung der Trennschicht herbeiführen, sondern aufgrund seiner Lamellenstruktur auch den Reibkoeffizienten an der Trennschichtoberfläche herabsetzen (leicht abzuscherende Glimmer-Lamellen). Genaue Informationen zur Glimmerpartikel-Verteilung können an dieser Stelle nicht gegeben werden, jedoch konnte mittels Untersuchungen zum Glimmerausbruch im Verlauf der jeweiligen Entformungsreihe kein Vorteil der einen Trennschicht gegenüber der anderen erkannt werden, wenn es beispielsweise darum geht, durch einen zahlenmäßig erhöhten Glimmerausbruch eine leichtere Entformung (leichtere Abscherung von Bauteil und Formwerkzeugoberfläche) zu gewährleisten. Ebenso wird nicht davon ausgegangen, dass auf der PEEK/PFA-Trennschicht im Vergleich zur PFA-Trennschicht deutlicher zu erkennende Ritzspuren (linienförmige Eindrücke) einer signifikant unterschiedlichen Glimmer-Konzentration in der jeweiligen PFA-Matrix und damit einem unterschiedlichen Oberflächen-Indentations-Widerstand zuzurechnen sind.

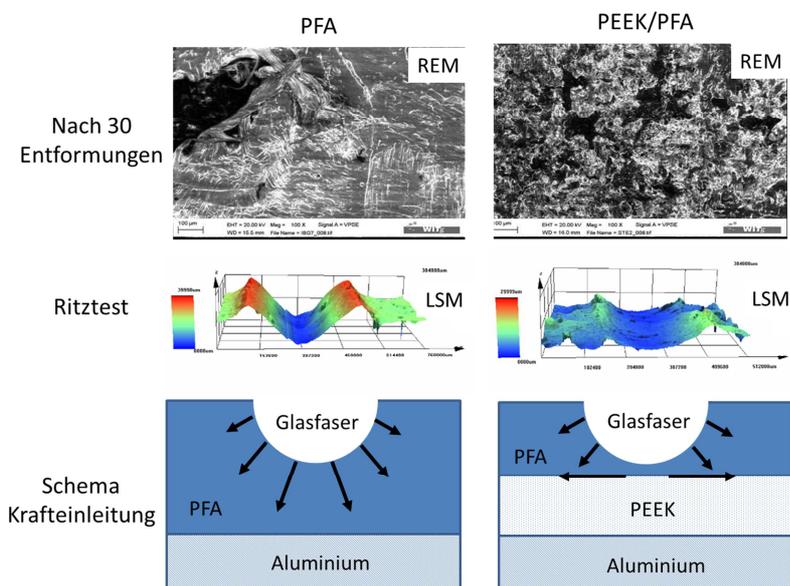
Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die reine PFA-Trennschicht, aufgrund ihres höheren Freiheitsgrades bzw. fehlender Verankerung in einer steifen Unterschicht, leichte, z.B. durch Glasfasern hervorgerufene Materialdeformationen mittels visko-elastischer bzw. -plastischer Effekte teilweise wieder zurück stellen konnte (inwiefern eine chemisch/physikalisch bedingte Alterung des Materials dieses Vermögen mit fortschreitender Beanspruchung beeinträchtigt hat, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit beantwortet werden).

Unterstützung der These zum „Ausheilen“ der Trennschicht findet sich im explizit angesetzten Ritzversuch, wonach die verbleibende Ritzspur in der PFA-Trennschicht, anders als im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht, einen deutlich kleineren Radius als den des eindringenden Ritznadelkopfes ausweist. Damit ergibt sich eine Korrelation zu Untersuchungen an Klarlacksystemen (81), aus denen hervorgeht, dass die Möglichkeit zum sogenannten Schichtkriechen, d.h. die plastische Rückverformung nach Entlastung des Kunststoffes, als signifikanter Parameter zur Kratzfestigkeit von Lacken beiträgt.

Während man demnach vor allem aufgrund der besseren Ritzfestigkeit von einer höheren Verschleißfestigkeit der mit PEEK unterlegten PFA-Trennschicht (PEEK/PFA) ausgehen würde, hat sich im Entformungsverlauf herausgestellt, dass diese Art „Untermuerung“ zwar tatsächlich einen in die Tiefe gehenden Materialangriff verhindern

konnte, sich im Vergleich zur PFA-Trennschicht jedoch ein deutlich höherer Materialverschleiß entlang der Oberfläche eingestellt hat.

Abbildung 98 zeigt die Gegenüberstellung der eben beschriebenen Phänomene, wonach in Abhängigkeit von der Krafteinleitung im jeweiligen Trennschichttyp ein entsprechend unterschiedliches Verschleißerscheinungsbild entsteht: Im Fall der PFA-Trennschicht führt die Krafteinleitung dazu, dass die Ritztiefe hoch ausfällt bzw. ein inselartiger Materialangriff bis hin zum Aluminiumsubstrat möglich ist; im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht führt die Krafteinleitung dazu, dass die angreifenden Kräfte an der Grenzfläche zwischen PFA und PEEK abgeleitet werden, was eine geringere Ritztiefe bzw. ein eher oberflächlich zerrüttetes Verschleißerscheinungsbild nach sich zieht.



**Abbildung 98: Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen, Ritztest und Krafteinleitungsschema auf PFA bzw. PEEK/PFA**

Obwohl sich die Erkenntnisse zum unterschiedlichen Verschleißverhalten der PFA- bzw. PEEK/PFA-Trennschicht primär von den am deutlichsten zu erkennenden Verschleißspuren auf der Schräge des Unterstempels ableiten („Linienkontakt“ zu Oberstempel-Kante 1 mit höchster Flächenpressung, Glasfasern bzw. Glasfaser-Knotenpunkte werden in die Trennschicht gedrückt und reißen diese auf, siehe Abbildung 69 und Abbildung 71, Kapitel 5.3.7 „Metallographische Schliffbilder von Formwerkzeugen“), konnte indirekt auch für die horizontalen Flächen der Formwerkzeuge, auf denen zunächst sowohl mit dem bloßen Auge als auch mittels LSM-Analysen<sup>21</sup> nur schwerlich eine

<sup>21</sup> Fehlstellenzunahme im Sinne einer Anhäufung von Kratzern und Vertiefungen (Ergebnisse in Kapitel 5.3.5.2 bzw. Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.2) sowie Rauigkeitsmessungen (Ergebnisse in

Änderung der Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen war, ein ähnlich unterschiedliches Verschleißverhalten ermittelt werden. Demnach spiegelte der auf die Bauteil-Fläche übertragene Fluor-Gehalt mit einem progressiven Anstieg im Fall der PEEK/PFA Trennschicht ebenfalls den Umstand wieder, dass die PFA-Decklage verschleißanfälliger wirkt als die „reine“ PFA-Trennschicht mit einem stagnierenden bis gar sinkenden Fluorübertragungsgehalt (siehe XPS Untersuchungen, Fluor-Übertrag von Oberstempel-Ebene 1, Abbildung 82, Kapitel 5.3.9).

Einhergehend mit der De-Fluorierung der PFA-Deckschichten lässt sich indirekt auch der im Entformungsverlauf gemessene Oberflächenenergieanstieg erklären (siehe Abbildung 84, Kapitel 5.3.11 sowie zugehörige Diskussion in Kapitel 6.1.3.11), der unter anderem auf die resultierende Anhaftung eines höherenergetischem Harzfilms zurückgeführt wird (De-Fluorierung führt zu Reaktivitätssteigerung der Oberfläche mit kontakierendem Medium). Im Fall der PEEK/PFA-Trennschicht wird der Oberflächenenergieanstieg zusätzlich durch die Freilegung von höherenergetischem PEEK erklärt.

Letzlich zeigte sich, dass schwache Harzrückstände mit der nächsten Entformung wieder problemlos entfernt werden können (siehe optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge respektive LSM-Aufnahmen / XZ-Schnitte an den Kanten 1, 2 und 3 in Kapitel 5.3.5.1), es im Fall eines massiven Harzfilmaufbaus aber auch zu einem gravierenden Trennschichtabtrag kommen kann (mitgerissen bei Anhaftung an einem Bauteil). Ein solcher Harzaufbau wird dabei sowohl durch das Herausschaben von Harz aus Prepreg, das über Kanten mit kleinem Radius gezogen wird, begünstigt, als auch durch zu geringe Flächenpressung zwischen Bauteil und Werkzeugwand (siehe beispielhaft Harzfilmaufbau an Kante 3 sowie der angrenzenden, horizontalen Fläche, Kapitel 4.2.3.2.2 „Optische Verschleißdokumentation der Formwerkzeuge“).

In Summe lässt sich für das Entformungsverhalten der Fluorpolymer-basierten Trennschichten in Testreihe 3 (siehe Abbildung 45, Kapitel 5.3.1) Folgendes festhalten:

- Die „reine“ PFA-Trennschicht hat im Vergleich zur PEEK/PFA-Trennschicht das insgesamt bessere Entformungsverhalten gezeigt. Dabei war nicht nur eine größere Anzahl an Entformungen umsetzbar, auch verlief der Degradationsverlauf im Entformungsvermögen der PFA-Schicht nahezu linear, während das Trennvermögen der PEEK/PFA-Trennschicht progressiv abnahm. Hierbei hat sich das ursprüngliche Ansinnen, durch Einbringen einer höherfesten Polymerlage (PEEK) zwischen Aluminium-Substrat und Anti-Haft-Decklage (PFA) den Verschleißschutz der

---

Kapitel 5.3.5.3 bzw. Diskussion in Kapitel 6.1.3.5.3) auf stets gleichen Bereichen der Oberstempel-Ebene 1

Trennschicht zu erhöhen, letztlich als nachteilig erwiesen, zumal der dadurch an die Oberfläche „umgeleitete“ Verschleiß eine schnell wachsende, haftende Grenzfläche zwischen Harz-Bauteil und Werkzeugwand ermöglichte.

- Die Degradation des Entformungsvermögens wurde in Testreihe 3 derart festgestellt, dass das Lösen von Bauteil und Werkzeug nur mit immer größer werdenden Abkühlintervallen zu bewerkstelligen war. Dies wird auf den Schwund der Werkzeugform bzw. die damit einhergehende Abscherung zwischen Werkzeug (hoher Wärmeausdehnungskoeffizient, signifikante Dimensions-Änderung) und Bauteil (geringer Ausdehnungskoeffizient, nahezu keine Dimensions-Änderung) zurückgeführt. Im Weiteren kann angenommen werden, dass mit fortschreitender Abkühlung auch eine nach und nach zunehmende Verfestigung der thermoplastischen Fluorpolymerschichten die Bauteil-Entformung begünstigt hat, wenn man berücksichtigt, dass zwischen härteren Materialien (ausgehärtetes Bauteil ↔ steife Werkzeugwand respektive Trennschicht) der deformative Reibungsanteil geringer ausfallen sollte.

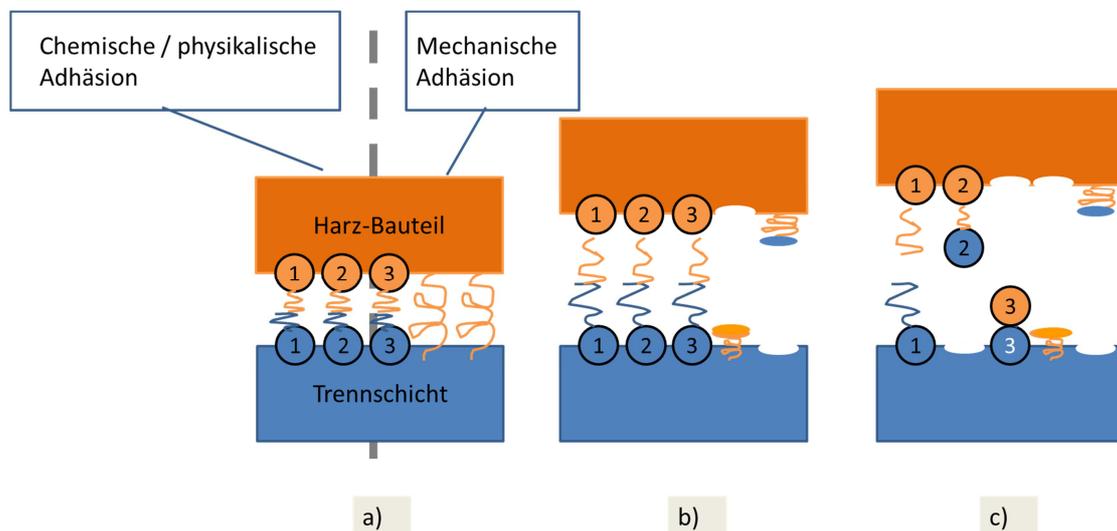
Vergleicht man dazu die Ergebnisse der PFA-Trennschicht in Testreihe 2, so lässt sich mit den eben genannten Überlegungen auch der Umstand erklären, dass beim sogenannten Kaltentformen, trotz deutlicher Verschleißerscheinungen und Harzrückständen an Kanten und vertikalen Reibflächen, 140 Bauteile aus dem Werkzeug gelöst werden konnten (bevor auch mit Hilfsmitteln wie Kunststoff-Keilen zum Anlupfen des Bauteils eine zerstörungsfreie Bauteilentnahme nicht mehr möglich war).

#### **6.4 Formwerkzeuge als tribologisches System**

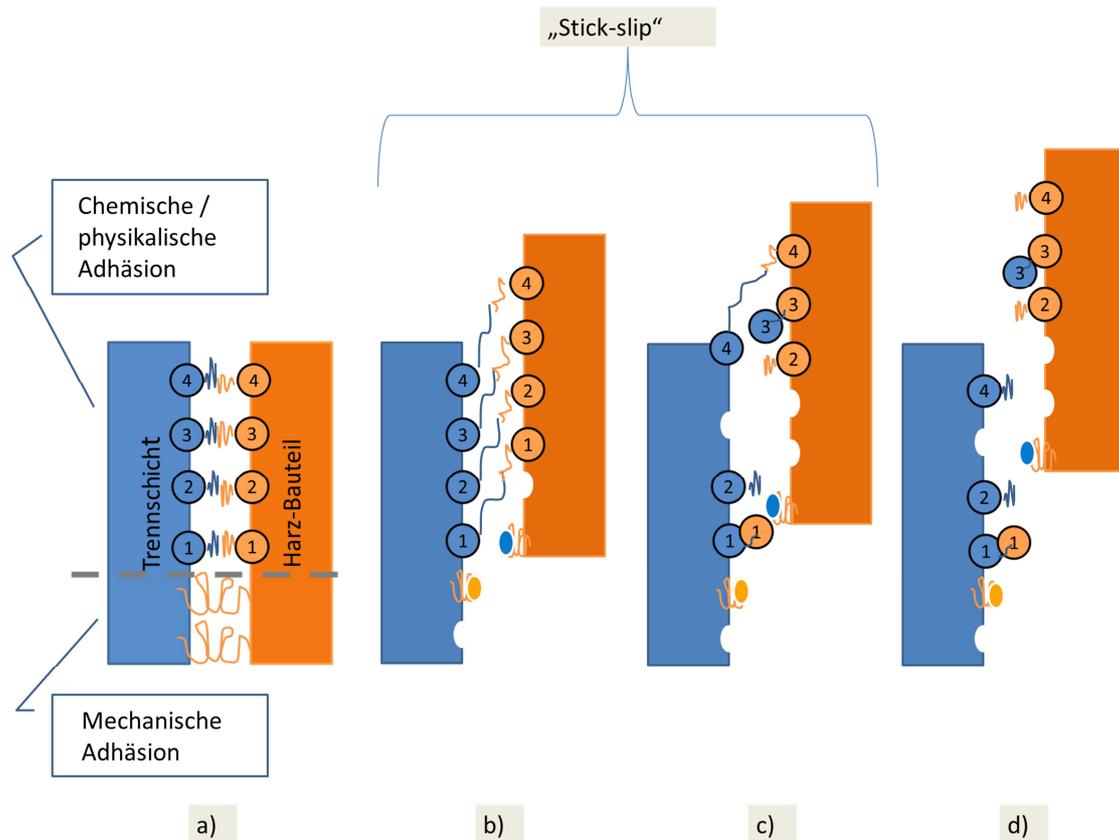
Wie Kapitel 3.4 zu entnehmen ist, lässt sich die Belegung eines Formwerkzeuges mit Prepreg aus tribologischer Sicht als eine Überlagerung von Festkörper- und Flüssigkeitsreibung beschreiben. Dabei handelt es sich um ein inkonsistentes Reibverhalten zwischen Bauteil und Werkzeugwand (Änderung der Harzviskosität, nicht definierbare Schwankung der Gewebestruktur- respektive Glasfaser-Auflagefläche beim Laminat-Einzug etc.), was in seiner Komplexität im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit untersucht werden konnte. Für den Gesamtprozess der Bauteil-Herstellung in Formwerkzeugen lässt sich jedoch Folgendes festhalten: Bei der Diskussion des Anti-Haft-Vermögens von Permanent-Trennschichten für Formwerkzeuge muss grundsätzlich zwischen „Enthaftung“ und „geringer Reibung“ unterschieden werden (6), (34). Reibung resultiert aus dem sich gegeneinander Bewegen zweier Oberflächen und wird als Zug-bzw. Abscherkraft zwischen den beiden Gleitpartnern gemessen. Hier ist demnach die Grenzflächenscherfestigkeit entscheidend, die

wiederum von den Materialeigenschaften wie Härte und Oberflächenenergie (wahre Kontaktfläche; Benetzungs- bzw. Adhäsionsneigung), aber auch Interdiffusionsmöglichkeit und Oberflächenrauigkeit respektive -topographie (mechanische Verklammerung, Deformationsvermögen der Rauheitsspitzen) abhängt. Enthftung unterscheidet sich von der Reibung insofern, als die Zugkraft senkrecht zu den beiden interagierenden Partnern steht und hauptsächlich von der Oberflächenenergie bzw. der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte abhängt. Dabei ist das erste Anlösen des Bauteils von der (vertikalen) Werkzeugwand dem sogenannten Stick-Slip-Effekt gleich zu setzen (12).

Abbildung 99 (Enthftung zwischen Trennschicht und Bauteil) sowie Abbildung 100 (Reibung zwischen Trennschicht und Bauteil) geben die entsprechenden Überlegungen mit einem modellhaften Ansatz für den Fall von polymer basierten Trennschichten wieder. Demnach kann es bei zu starker Haftung aufgrund chemisch/physikalischer respektive mechanischer Adhäsion zu Trennschichtübertrag auf das Bauteil respektive Harzrückständen auf der Trennschicht kommen (Kohäsion im Materialinneren ist schwächer als die Adhäsion der Kontaktpartner). Besitzt die Trennschicht an der Oberfläche molekulare Beweglichkeit, so können im Fall des stick/slip-Szenarios ausgelenkte bzw. gedehnte Molekülsegmente aufgrund ihrer Entropieelastizität (unterstützt durch thermische Aktivierung) wieder ihre Ausgangsposition einnehmen und damit auch plastische Material-Verformungen ausgeglichen werden.



**Abbildung 99: Enthftung zwischen Trennschicht und Harz-Bauteil; a) Adhäsivkontakte treten in Kontakt bei Punkt 1,2,3 / Harzmoleküle verhaken mit Trennschicht; b) Adhäsivkontakte werden gedehnt (viskoelastische Dehnung) bei Punkt 1,2,3 / verhakte Harzmoleküle verbleiben nach Aushärtung auf Trennschicht oder reißen Trennschicht heraus; c) Punkt 1: adhäsiver Kontakt löst sich ohne Rückstände / Punkt 2: adhäsiver Kontakt ist stärker auf Bauteilseite (Trennschicht bleibt haften) / Punkt 3: adhäsiver Kontakt ist stärker auf Trennschichtseite (Harz bleibt haften).**



**Abbildung 100: Reibung zwischen Trennschicht und Harz-Bauteil; a) adhäsiver Kontakt bei Punkt 1,2,3,4 / Harzmoleküle mit Trennschicht verhakt; b) adhäsive Kontakte werden gedehnt (visko-elastische Verformung) bei Punkt 1,2,3,4 / Verhaken zwischen Harzmolekül und Trennschicht führt entweder zu Harzrückstand auf Trennschicht oder Trennschichtrückstand auf Harz; c) Punkt 1: adhäsiver Kontakt ist stärker auf Trennschichtseite (Harz bleibt haften) / Punkt 2: adhäsiver Kontakt löst sich ohne Rückstände (elastische Trennschichtverformung geht zurück) / Punkt 3: adhäsiver Kontakt ist stärker auf Bauteilseite (Trennschicht bleibt haften) / Punkt 4: adhäsiver Kontakt bleibt bestehen (Trennschicht erfährt plastische Verformung); d) Punkt 4: adhäsiver Kontakt löst sich ohne Rückstände (elastischer Anteil der Trennschichtverformung geht sofort zurück, später auch der plastische Anteil).**

Letztlich haben die Konzepte für die Experimente aus Testreihe 1 und 2 die mehrfach in der Literatur zu findende Erkenntnis (10), (11), (94) bestätigt, dass singuläre Analysemethoden, wie etwa eine alleinige Oberflächenenergie- oder Reibungskoeffizient-Messung, nicht ausreichend sind, um verlässliche Aussagen zum Entformungsvermögen einer Trennschicht zu liefern (siehe Testreihe 1 und 2). Vielmehr müssen individuelle Entformungsvorgänge hinsichtlich ihrer spezifischen Entformungsparameter untersucht werden, wozu auch das Konzipieren nicht standardisierter Untersuchungsmethoden zählt (siehe Testreihe 3).

## 6.5 Hinweise zur Permanent-Trennschicht-Konzeption

Grundlegend ist aus der Literatur für technische Oberflächen bekannt, dass deren Elastizität, Topographie und Oberflächenenergie wichtige physikalische Eigenschaften sind, die ihr Adhäsionsverhalten bestimmen (28), (15).

Anhand dieser Arbeit wird gezeigt, dass für eine Trennschicht-Optimierung in druckbeaufschlagten Formwerkzeugen eine möglichst glatte Oberfläche nötig ist, so dass es nicht zu einer mechanischen Verklammerung zwischen Formwerkzeugwand und zu formendem Bauteil kommt. Allerdings könnten sich hier auch Mikro- oder Nanostrukturierungen der Oberfläche, wie sie etwa für super-hydrophobe, leicht zu reinigende Oberflächen bekannt sind (82), (83), als anti-haft fördernd erweisen, berücksichtigt man die Überlagerung der adhäsiv und deformationsbedingten Reibanteilkurven in Kapitel 3.4, Abbildung 18. Mikrostrukturierung darf dabei nicht mit Mikroporosität der Oberfläche verwechselt werden, zumal Erkenntnisse vorliegen, dass es aufgrund der Mikroporosität von PTFE-Schichten zu Harzverankerung gekommen ist (11), (6). Obwohl nicht explizit untersucht, könnte dieser Umstand auch der Grund sein, warum die PTFE-basierten Trennschichten aus Testreihe 1 und 2 dieser Arbeit (im Vergleich zu den als weniger porös geltenden, PFA-basierten Trennschichten (11)) ein ungenügendes Entformungsverhalten gezeigt haben. Kommt es im Entformungsverlauf bei rein polymerbasierten Trennschichten dennoch zu einer an sich zu vermeidenden Topographie-Änderung, so muss sich die Oberflächenchemie der niederenergetischen Oberflächen nicht zwangsläufig nachteilig ändern. Dies wäre der Fall, wenn nicht nur funktionelle Molekülgruppen- oder Atome, die die Anti-Adhäsivität der Trennschicht ausmachen, abgetragen werden, sondern vollständige Molekülketten aus der Oberfläche gerissen bzw. in der Polymerstruktur aufgrund Deformation der Trennschicht verschoben werden. Hier wäre eine Regenerierung der Oberfläche denkbar, indem neue, hinsichtlich ihrer Funktionalität intakte Ketten, nachrücken (z.B. bei Erhitzung respektive erneuter plastischer Materialverformung). Dies wird durch die Beobachtung dieser Arbeit belegt, wonach geringfügige Kratzer und Eindrücke innerhalb des teilkristallinen, mechanisch relativ stabilen PFA-Materials nach mehreren Entformungsdurchläufen wieder als eingeebnet erschienen. Das Abtragen ganzer Polymer-Ketten bzw. trennaktiver Oberflächenelemente entspricht allerdings dem Phänomen einer schwachen Grenzschicht („Weak-boundary-layer“, z.B. Trennwachse), was die Risiken eines unkontrollierten Trennschichtabbaus sowie einer möglichen Störung bei der Weiterverarbeitung der mit Trennmittel kontaminierten Bauteile mit sich bringt. Mit diesen Risiken müsste letztendlich auch in Kauf genommen werden, dass Permanenttrennschichten eine leichte Selbsterosion und damit doch nur begrenzte Leistungsdauer zeigen.

Mit Rücksicht auf den in dieser Arbeit festgestellten Funktionalitätseinbruch der Trennschichten ergibt sich schließlich der Vorschlag, mehrschichtig konzipierte Trennschichten (PEEK/PFA bzw. SILIKON) zu vermeiden und stattdessen das Nebeneinander von anti-adhäsiven Partikeln, fest eingebettet in eine deformations- und alterungsresistente Matrix (34), (33) als die zu favorisierende Trennschicht-Konzeption weiter zu verfolgen. Derartige Konzepte, wie etwa die in dieser Arbeit getestete Nickel-PTFE Beschichtung (Trennschicht-Variante 4) sind zwar bereits auf dem Markt zu finden, jedoch müssen Füllungsgrad und Verteilung von polymer-basierten, anti-adhäsiven Partikeln für eine ausreichende Anti-Adhäsivität respektive Reibkraft-Minimierung der Gesamtoberfläche optimiert werden (dazu gehört auch die Evaluierung der geeigneten Partikel-Größe im  $\mu$ - bzw. nano-Meter Bereich ) (84), (85), (86).

Mittels einer steifen, abriebfesten Matrix würde zudem nicht nur das Herauslösen der anti-adhäsiven Partikel gehindert, sondern auch die Abzugskraft bzw. der zur Entformung nötige Energiebedarf herabgesetzt werden, indem weniger Energie ins Werkstoff-Innere dissipiert und stattdessen verstärkt für den „Rissfortschritt“ im Sinne einer Delamination der Kontaktflächen verwendet würde (87), (88).

## **6.6 Vorschläge zur prozessintegrierten, zerstörungsfreien Permanent-Trennschicht-Überwachung**

Um Oberflächen einerseits berührungslos bzw. zerstörungsfrei, andererseits mit hoher Auflösung und Reproduzierbarkeit der Messstelle untersuchen zu können, eignet sich das Laser Scanning Mikroskop (LSM). Untersucht man transparente Oberflächenschichten, kann es u.a. auch zur Ermittlung eines 2D-Schichtdicken-Profiles genutzt werden, wie man es ansonsten nur aus das Material zerstörenden Schliffbildern gewinnen könnte. Der Umstand, dass bei den bisherigen Untersuchungen dieser Arbeit jeweils drei Flächen a  $256 \times 192 \mu\text{m}$  auf einer horizontalen Werkzeug-Fläche respektive mehreren Werkzeugkanten analysiert wurden, entsprach zwar dem grundlegenden Interesse, das Trennschichtversagen auf Mikroskala zu untersuchen, jedoch hat sich dieser Ansatz sowohl hinsichtlich einer verlässlichen Statistik als auch in Bezug auf die Erfassung von möglicherweise entscheidenden Oberflächendefekten mit größerer Dimension als der eines LSM-Einzel-Messfeldes als unzureichend erwiesen. Auch wären entsprechende LSM-Aufnahmen auf den Schrägen bzw. Vertikal- und damit Reibflächen der Werkzeuge sicherlich von größerem Interesse (auf den ebenen Werkzeugflächen herrschen lediglich Entformungs-Kräfte in Normalen-Richtung). Dies war im Rahmen dieser Arbeit zwar angedacht, aufgrund des Messaufbaus bzw. der fehlenden Mobilität des verfügbaren Laser – Messkopfes jedoch nicht umsetzbar. Für weiterführende Analysen zur Trennschicht-Topographie erscheint es demnach

sinnvoll, mit LSM-Messungen im sogenannten Stitch-Modus zu arbeiten, wobei eine programmierbare Vorgabe zur Aneinanderreihung einzelner Messfelder eine Oberflächen-Analyse größerer Dimension (jedoch nach wie vor bei hoher Auflösung) zulässt. Zudem sollte die Verfügbarkeit eines mobilen Messkopfes geprüft und zur Analyse der vertikalen Reibflächen eingesetzt werden. Schließlich muss aber auch berücksichtigt werden, dass das LSM verfälschte Werte ausgeben kann, sofern es zu Reflexionsproblemen bei transparenten Schichten kommt.

Im Hinblick auf Alternativen zur Oberflächenenergiemessung respektive das damit verbundene Anliegen, die Reaktionsneigung der Trennschichten mit einem kontaktierenden Medium zu bestimmen, sei schließlich auf den ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Test zur Entnetzung von Harztropfen im Erhitzungsmikroskop hingewiesen. Erste Versuche mit der PFA-Trennschicht haben gezeigt, dass sich die Benetzungsfläche zwischen einem Harztropfen und einer unbenutzten Trennschicht während der Harzaushärtung stärker zusammenzieht als im Fall einer Trennschicht im Zustand nach 40 Entformungen. Dieser Kontraktionsunterschied erfasst nicht nur eine Änderung der Trennschicht-Oberflächenenergie, sondern spiegelt auch topographisch bedingte Adhäsions-Aspekte (aufschmelzendes Harz dringt in Oberflächenkavitäten ein und verhakt dort) bzw. Struktur-Einflüsse während der Harzaushärtung wieder (Enthaftung zur Trennschicht wird durch ins Harz-Innere gerichtete Kontraktionskräfte unterstützt). Diese Untersuchungsmethode ist somit realitätsnaher als eine standardisierte Kontaktwinkelmessung, die lediglich bei Raumtemperatur durchgeführt wird und entsprechend der Gesetzmäßigkeit nach Wenzel (20) im Falle einer Aufrauung der Trennschichtoberfläche eine verfälschte Prognose zur Benetzungsneigung des Harzes liefern würde. Im Hinblick auf eine zerstörungsfreie Prozesskontrolle ist es denkbar, eine solche Entnetzungsuntersuchung unter Einsatz einer Infra-Rot-Lampe sowie eines mobilen Kamerasystems direkt auf dem Formwerkzeug durchzuführen (z.B. während eines „Werkzeug-Leerlaufs“).

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einsatz unterschiedlich konzipierter Permanent-Trennschichten für Aluminium-Formwerkzeuge zur Herstellung von glasfaserverstärkten Phenolharzbauteilen evaluiert werden. Dabei sollte nicht nur ein besseres Verständnis für die Funktionsweise von geeigneten Permanent-Trennschichten generiert, sondern auch ein Konzept zur prozessintegrierten, zerstörungsfreien Funktionskontrolle in Betracht gezogen werden. Eine besondere Herausforderung stellt dabei der Herstellungsprozess im sogenannten Crushed-Core-Verfahren dar, bei dem die Werkzeugform konstant auf hoher Temperatur gehalten und daher möglichst mittels berührungsloser Methoden überwacht werden sollte.

Allgemein bekannte Formen von Permanent-Trennschichten stellen z.B. die Fluorpolymer-Beschichtungen von Haushaltspfannen oder Silikonabdichtungen dar. Wie eine eingangs durchgeführte, allgemein gehaltene Markt-Recherche zeigte, waren nahezu alle gefundenen Permanent-Trennschichten auf Basis dieser beiden Werkstoffklassen konzipiert. Nach Auswahl der vielversprechendsten Trennschicht-Kandidaten wurden diese in zwei ersten Testreihen auf ihre grundsätzliche Tauglichkeit hin geprüft, Entformungen aus speziell konzipierten Muster-Werkzeugen, wenn diese samt Bauteil auf Raumtemperatur abgekühlt waren, zu ermöglichen. In der Folge wurde je eine Trennschicht auf Fluorpolymer- respektive PFA- sowie Silikonbasis für eine dritte Testreihe, nunmehr im Crushed-Core-Verfahren (Heißentformung, komplexere Geometrie), übernommen.

Da die Silikon-Oberfläche mit dem Ansinnen einer verbesserten Abriebfestigkeit auf einer verschleißfesten Nickel-Schicht aufgebracht wurde, erschien es interessant, auch im Falle einer PFA basierten Trennschicht einen ähnlichen Ansatz zum verbesserten Verschleißschutz zu prüfen. Folglich wurde das Versuchsprogramm (dritte Testreihe) um eine neu konzipierte Trennschicht als Kombination aus verschleißfester PEEK-Lage mit anti-adhäsiver PFA-Deckschicht ergänzt. Während sich die Nickel/Silikon-Schicht aufgrund ihrer hohen Rauigkeit für das Crushed-Core-Verfahren als nicht einsetzbar erwies (zur Lösung von Bauteil und Werkzeugwand bedurfte es des Werkzeugschwundes im erkalteten Zustand), konnten aus dem Vergleich der beiden Fluorpolymer-basierten Trennschichten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

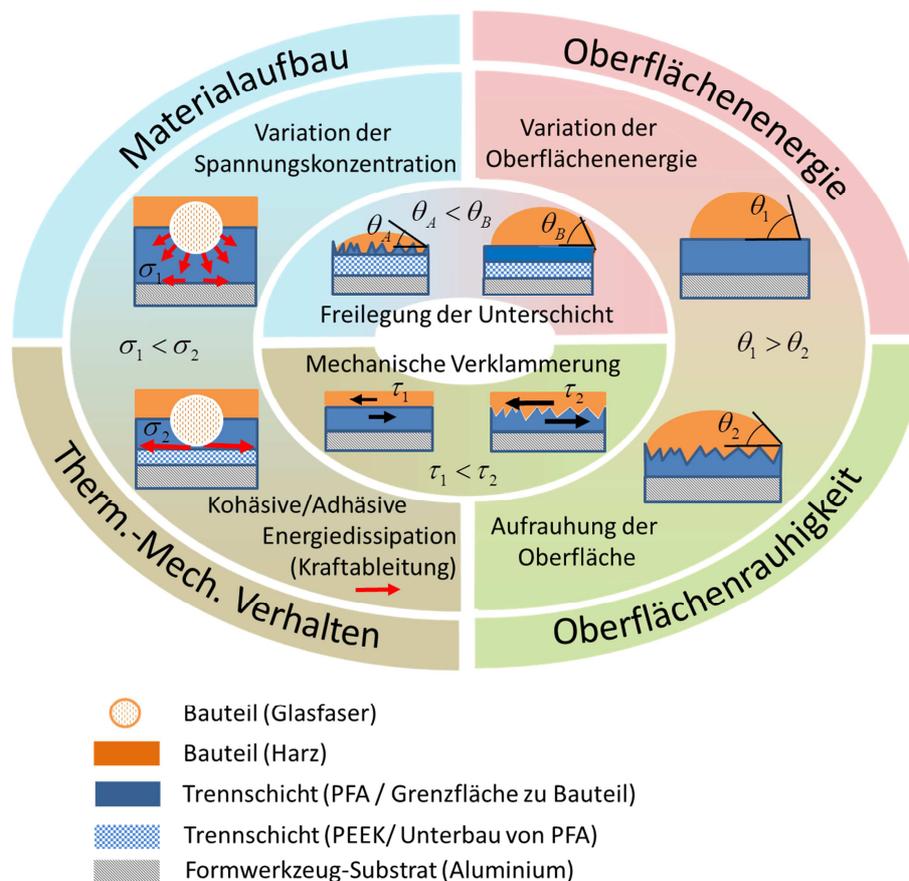
Beide Fluorpolymerschichten wiesen einen nach und nach fortschreitenden Funktionalitätsverlust auf, der abhängig vom Schichtaufbau unterschiedlich schnell verlief. Demnach hat sich die Implementierung der PEEK-Schicht (unterhalb der PFA-Decklage) insofern als kontraproduktiv erwiesen, als sich der durch das Bauteil hervorgerufene Verschleiß, anstatt wie beim reinen PFA punktuell in die Tiefe, nunmehr entlang der leichter anzugreifenden PFA-Oberfläche ausgebreitet hat. In Konsequenz konnte auch eine

Harzanhaftung am polaren PEEK-Unterbau bzw. ein Verhaken von zerschlissener Trennschichtoberfläche und Bauteil-Harz besser greifen.

Die Summe dieser Erkenntnisse zeigt, dass nicht nur eine geringe Benetzungsneigung (chemisch/physikalische Affinität der Kontaktpartner) respektive Rauigkeit der Trennschichtoberfläche für ein gutes Entformungsvermögen nötig sind, sondern auch das thermisch mechanische Verhalten von Trennschicht, Werkzeugs substrat und Bauteil als interagierende Parameter berücksichtigt werden müssen. Abbildung 101 gibt diese Interaktion modellhaft wieder (mit Bezug auf die in dieser Arbeit eingesetzten Werkstoffe).

Bezüglich der Benetzungsneigung gilt insbesondere:

Während die klassische Kontaktwinkelmessung (z.B. mit den Prüfmedien Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol (19)) zur Bestimmung der Oberflächenenergie respektive Trennschicht-Polarität (die dem benetzenden Medium möglichst entgegen gerichtet sein soll) herangezogen wird, ist für die Prognose der tatsächlich einsetzenden Trennschicht-Benetzung bei variierender Oberflächenrauigkeit gemäß Wenzel (20) der Kontaktwinkel zwischen Trennschicht und Bauteil-Medium (z.B. Harz) ausschlaggebend.



**Abbildung 101: Aspekte zur Permanenttrennschichtbelastung beim Entformungsprozess von Harzbauteilen**

Zur Trennschichtoptimierung wird empfohlen, die Ansätze von einschichtigen Trennschicht-Systemen respektive das Konzept eines Verbundwerkstoffes im Sinne fein verteilter, die Anti-Adhäsivität begründender Partikel (z.B. niederenergetische Polymere), eingebettet in eine mechanisch stabile / alterungsresistente Matrix, weiter zu verfolgen. Hierfür käme z.B. eine Optimierung bereits auf dem Markt befindlicher Nickel/PTFE-Beschichtungen in Frage. Eine solch starre Trennschicht bietet zudem den Vorteil, dass ein größerer Anteil der Entformungsenergie für das Anlösen der Grenzfläche zwischen Trennschicht und Bauteil verwendet werden kann (weniger Energiedissipation ins Trennschichtinnere bei deren Verformung).

Mit Rücksicht auf eine prozessintegrierte Trennschichtüberwachung wird als Fortsetzung zu den Ansätzen dieser Arbeit Folgendes vorgeschlagen:

- Bestimmung der Topographieänderung respektive des Verschleißfortschritts auf Werkzeugkanten und vertikalen Reibflächen mittels mobilem Laser-Scanning-Mikroskop (reproduzierbare, berührungslose 3-D Analyse auf Mikroskala) bei Aneinanderreihung einzelner Messfenster  $a\ 128\ \mu\text{m} \times 256\ \mu\text{m}$  (zwecks Erfassung von Fehlstellen größerer Dimension);

entsprechende Versuche im Rahmen dieser Arbeit auf horizontalen Werkzeugflächen (wo lediglich Normalkräfte wirken), sowie die singuläre Analyse einzelner, statistisch verteilter Messfenster ( $a\ 128\ \mu\text{m} \times 256\ \mu\text{m}$ ) brachten zunächst noch keine umfassenden Erkenntnisse zum Entformungsvermögen der Trennschichten. Im Falle transparenter Trennschichten muss auf eine mögliche Reflexionsüberlagerung zwischen Substrat und Trennschicht geachtet werden.

- Bestimmung des Entnetzungsvermögens von Harztropfen, die im beheizten Werkzeug auf horizontalen Flächen aushärten (realitätsnahe Analyse, die komplexen chemisch / physikalischen Vorgänge im Harz bzw. Verklammerungsaspekte am Interface Harz $\leftrightarrow$ Trennschicht wiedergebend);

entsprechende Versuche im Rahmen dieser Arbeit zeigten erste Tendenzen einer Korrelation zwischen Entnetzungsvermögen des Harztropfens und Trennschichtoberflächenzustand.

Gemäß aktueller Informationen aus den verschiedenen Produktionsbetrieben der Airbus Gruppe wird immer noch größtenteils das Auftragen von lösemittelbasierten Trennmitteln auf Hartcoaterschichten (hart anodisiertes Aluminium) angewandt. Lediglich für kleinere Werkzeuge, wo eine Sprühapplikation problemlos handhabbar ist, sind wasserbasierte Flüssigtrennmittel (als mehrlagig zu applizierende Semi-Permanent-Trennschichten) qualifiziert. Folglich behält die Thematik dieser Arbeit weiterhin ihre Relevanz.

# Beitrag zum Einsatz von Permanent-Trennschichten für die Herstellung von Glasfaser verstärkten Phenolharz-Bauteilen

---

## Literaturverzeichnis

1. **Speck, J.** Transparenz in der Pressenfertigung, KUNSTSTOFFE, Carl Hanser Verlag, München, 2003.
2. Sandwich-Leichtbauweise, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, 2010.
3. Hartcoatieren, [www.ahc-surface.com/de/oberflaechentechnik/verfahren/hart-coat](http://www.ahc-surface.com/de/oberflaechentechnik/verfahren/hart-coat), 2014.
4. **Zisman, W.** Adhesion and cohesion, Elsevier, 1962.
5. **Habenicht, G.** *Kleben, Grundlagen Technologien Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
6. **Critchlow, G.W., Litchfield R.E., Sutherland I. et.al.** A review and comparative study of release coatings for optimised adhesion in resin transfer moulding applications, International Journal of Adhesion & Adhesives, vol 26(8), pp. 577-599, 2006.
7. **Packham, D.E.** Mould sticking. Fouling and Cleaning, Rapra Review Reports. Ltd, Rapra Technology, vol. 150, 2002.
8. **Briscoe, B.J., Panesar S.S.** The effect of surface topography on the adhesion of poly(urethane)-metal contacts, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 25, 1992.
9. **Van Stappen, M., Vandierendonck K., Mol C. et.al.** Practice vs. laboratory tests for plastic injection moulding, Surface Coating Technology, vol. 142, pp. 143-145, 2001.
10. **Navabpour, P., Teer D.G., Hitt D.J. et.al.** Evaluation of non-stick properties of magnetron-sputtered coatings for moulds used for the processing of polymers, Surface & Coatings Technology, vol. 201(6), pp. 3802-3809, 2006.
11. **Figueiredo, L., Bandeira, P., Mendes, A. et.al.** Use of fluoropolymer permanent release coatings for molded polyurethane foam production, Journal of Coatings Technology and Research, vol. 9(6), pp. 757-764, 2012.
12. **Pouzada, A.S., Ferreira, E.C., Pontes, A.J.** Friction properties of moulding thermoplastics, Polymer Testing, vol. 25(8), pp. 1017-1023, 2006.

13. **Kaiser, W.** *Kunststoffchemie für Ingenieure, vol. 2, Carl Hanser Verlag München 2007.*
14. *www.specialchem4adhesives.com, 2014.*
15. **Packham, D.E.** Surface energy, surface topography and adhesion, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 23 (6), p. 437-448, 2003.
16. **Ehrenstein, G.W., Kopczynska, A.** *Oberflächenspannung von Kunststoffen, Sonderdrucke, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.*
17. **Krueger, R.** *Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 1980.*
18. **Pristavok, R.** *Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen, Dissertation an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2006.*
19. **Young, T.** Cohesion of fluids, *Transactions Royal Society London*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
20. **Wenzel, R.N.** Surface roughness and contact angle, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 53 (9), pp. 1466-1476, 1949.
21. **Czichos, H., Habig, K.H.** *Tribologie-Handbuch, Fachmedien, vol.3, Vieweg + Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2010.*
22. Verschleiß, *www.lkr.at, 2010.*
23. **Delaney, K., Kennedy, D., Bissacco, G.** *A Study of Friction Testing Methods Applicable to Demoulding Force Prediction for Micro Replicated Parts, Dublin Institute of Technology ARROW@DIT, conference papers, Croatia, Matrib 2010.*
24. **Ehrenstein, G.W.** *Mit Kunststoffen konstruieren, vol. 3, Carl Hanser Verlag, München, 2007.*
25. **Erhard, G.** *Konstruieren mit Kunststoffen, vol. 3, Carl Hanser Verlag, München, 2004.*
26. **Roesler, J., Harders, H., Baeker, M.** *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, vol.3, Vieweg + Teubner / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008.*
27. **Bowden, F.P., Tabor, D.** *Friction and lubrication of solids, Clarendon Press, England, 1964.*

28. **Sharpe, L.H., Schonhorn, H.** Advances in Chemistry Series, vol. 43, p. 189, 1964.
29. **Reiniger, H.** Flammsspritzen nichtmetallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen, Metalloberfläche, pp. 45-173, 1964.
30. **Myshkin, N.K., Petrokovets, M.I., Kovalev, A.V.** Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear and mass transfer, Tribology International, vol. 38(11-12), pp. 910-921, 2005.
31. **Briscoe, B.J.** Friction of organic polymers, Fundamentals of friction: macroscopic and microscopic processes, NATO ASI Series, vol. 220, pp. 167-182, 1992.
32. **Erhard, G.** *Zum Reibungs- und Verschleissverhalten von Polymerwerkstoffen, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1980.*
33. **Habig, K.-H.** *Verschleiß und Härte von Werkstoffen, Carl Hanser Verlag, München, 1980.*
34. **Boehm, P.** Antihafbeschichtungen - ein neuer Weg zur wirtschaftlichen Entformung?, MST agion GmbH, 2008.
35. **Hagen, D.** *Die Vorteile von 5083 gegenüber 6082/Anticorodal, ThyssenKrupp Materials Schweiz AG, Wil/SG, www.thyssenkrupp.ch, 2014.*
36. **McKeen, L.W.** *Fluorinated Coatings and Finishes handbook, William Andrew Publishing, 2006.*
37. **3D-Darstellung mittels ChemScetch Zeichenprogramm, Version 2010.**
38. **Domininghaus, H.** *Kunststoffe, vol.7, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.*
39. **Homann, J.** Fluorkunststoffe in der chemischen Verfahrenstechnik - insbesondere als Auskleidungs-/Beschichtungswerkstoffe, Werkstoffe und Korrosion, vol. 37, pp. 532-543, 1986.
40. Molekularer Aufbau der Silikone, www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de, 2013.
41. **Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T.** *Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen, vol.7, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.*
42. *IPC-HDBK-830, Guidelines for Design, Selection and Application of Conformal Coatings, Association Connecting Electronics Industries (IPC), 2002.*
43. **Ackermann, J., Damrath, V.** Chemie und Technologie der Silikone II - Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren, Chemie in unserer Zeit, vol. 23(3), pp. 86-99, 1989.
44. <http://diogenes.iwt.uni-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren-php>, 2015.

45. **Guenther, M., Schuetz, A., Glatzel U. et al.** High Performance Environmental Barrier Coatings, Part I: Passive Filler loaded SiCN System for Steel, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 31, pp.3003-3010, 2011.
46. **Wang, K., Guenther, M., Motz, G. et al.** Control of Surface Energy of Silicon Oxynitride Films; *Langmuir*, vol.29(9), pp. 2889-2896, 2013.
47. [www.ifam.fraunhofer.de](http://www.ifam.fraunhofer.de). [Online]
48. **Weiss, C.** *Metallisierung von Folien auf der Basis von Polyetheretherketon (PEEK) für flexible Schaltungsträger, Dissertation, Technische Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.*
49. [www.fietz.com/fietz/peek](http://www.fietz.com/fietz/peek), 2013.
50. **Guseva, O., Lusti H.R., Gusev, A.A.** Matching thermal expansion of mica-polymer, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 12(3), pp. 101-105, 2004.
51. **Ermanni, P.** *Composites Technologien, Skript zur ETH-Vorlesung 151-0307-00L, Version 4.0, 2007.*
52. **Ehrenstein, G.W.** *Faserverbund-Kunststoffe, vol.2, Carl Hanser Verlag, München, 2006.*
53. **Becker, G.W., Braun, D., Woebcken, W.** *Duroplaste - Kunststoff Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, 1988.*
54. **Kollek, H., Brockmann, H., Mueller, H.** Chemistry of curing and adhesion properties of phenolic resins, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 6(1), pp.37-41, 1986.
55. **Lee, Y.K., Kim, H.J., Rafailovich, M. et al.** Curing monitoring of phenolic resin resins via atomic force microscope and contact angle, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22(5), pp. 375-384, 2002.
56. **Berthold, U.** *Beitrag zur Thermoformung gewebeverstärkter Thermoplaste mittels elastischer Stempel, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2001.*
57. **Zdenek, C., Stosch, A.K.** Der Lotuseffekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik, *Biologie unserer Zeit*, vol. 34(5), pp. 290-296, 2004.
58. **Mitscherling, J.** *Theoretische Modellbildung zum Umformen thermoplastischer Gewebeprepreps, Dissertation, RWTH Aachen, 1992.*

59. **Rios, P.F., Dodiuk, H., Kenig, S.** The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems, *Journal of Adhesion and Science Technology*, vol. 21(3-4), pp. 227-241, 2007.
60. **Dannenbergh, H.** Measurement of adhesion by a blister method, *Journal of Applied Polymer Sciences*, vol. 5(14), pp. 125-134, 1961.
61. **Owens, D.K., Wendt, R.C.** *Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of Applied Polymers and Science*, vol. 13(8), pp. 1741-1747, 1969.
62. **Fleig, P.F., Schwab S.T., Beauchamp W.A.** Proceedings of the 31st international SAMPE technical conference, vol. 26-30, 1999.
63. **Eigenbrod, V.** Antihafbeschichtungen für Lackieranlagen, Rhenotherm Kunststoffbeschichtungs GmbH, 2006.
64. **Vissing, K., Ott, M.** Entformen leicht gemacht, *Plastverarbeiter*, vol. 58(11), pp. 76-77, 2007.
65. **Krollmann, N.** Nichts klebt mehr, [www.chemietechnik.de](http://www.chemietechnik.de), 2005.
66. **Goss, B.** The effective use of mould release agents, *Reinforced Plastics*, vol. 48(8), pp. 24-26, 2004.
67. **Castro, F.** Effective mould release for RTM processes, *Reinforced Plastics*, vol.50(10), pp. 30-31, 2006.
68. **Snowdon, I., Rigby, M.** New development in release agent technologies, *Reinforced Plastics*, vol.50(10), pp. 24-28, 2006.
69. **Layman, J.B.** Spacecraft uses solvent-free mould release, *Reinforced plastics*, vol. 48(11), p.16, 2004.
70. **Bekusch, P.** Trennmittel - alte und neue Weisheiten, [www.acmos.com](http://www.acmos.com), 2013.
71. Feature: Mould releases - an overview, *Reinforced Plastics*, vol. 52(7), pp. 32-34, 2008.
72. **Brokmann, U.** Kratzfeste Schichten durch Sol-Gel Beschichtung - Praktikumsversuch GLW 17, TU Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Werkstofftechnik, 2009.
73. **Gardziella, A., Pilato, L.A., Knop, A.** *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
74. OLS4000 - Ultimate Measurement Performance, Precision Roughness Analysis with the Accuracy of Light, [www.olympus.com](http://www.olympus.com), 2008.

75. Leitfaden Konfokales Laser Mikroskop, Erläuterung der Prinzipien und Eigenschaften des Laserscan-Mikroskops, [www.keyence.eu](http://www.keyence.eu), 2008.
76. **Krüß, Fa.** Handbuch Drop Shape Analysis DSA1 v 1.92 für Kontaktwinkel-Messsysteme, 2009.
77. [www.kruss.de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/owrk](http://www.kruss.de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/owrk), 2007.
78. **Comyn, J., Mascia, L., Xiao, G., et al.** Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.16(2), pp. 97-104, 1996.
79. Grenzflächenchemie - Einführung in die theoretischen Grundlagen zur Messung von Kontaktwinkeln, [www.dataphysics.de](http://www.dataphysics.de), 2007.
80. **Briscoe, B.J.** Interfacial friction of polymer composites- general fundamental principles, *Friction and Wear of Polymer Composites*, chapter 2, pp. 25-59, Elsevier, Amsterdam, 1986.
81. **Wagner, G., Osterhold M.** Comparison of different test methods for determining the mar resistance of clearcoats, *Materials Science and Engineering Technology*, vol. 30(10), pp. 617-622, 1999.
82. **Fuerstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., et al.** Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, vol.21(3), pp. 956-961, 2005.
83. **Hsieh, C.-T., Chen, W.-Y., Wu, F.-L., et al.** Fabrication and Superhydrophobic Behavior of Fluorinated Silica Nanosphere Arrays, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22(3-4), pp. 265-275, 2008.
84. **Lai, S.-Q., Yue, L., Li, T.S., et al.** The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond, *Wear*, vol. 260, pp. 462-468, 2006.
85. **Li, F., Hu, K.A., Li, J.L. et al.** The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene, *Wear*, vol. 249(10-11), pp. 877-882, 2001.
86. **Sawyer, W.G., Freudenberg, K.D., Bhimaraj, P. et al.** A study on the friction and wear behaviour of PTFE filled with alumina nanoparticles, *Wear*, vol. 254(5-6), pp. 573-580, 2003.
87. **Cray, S.** Silicone Release Coatings for Pressure Sensitive Adhesive Industry, [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com), 2006.

88. **Kuo, A.C.M.** Silicone Release Coatings for the Pressure Sensitive Industry - Overview and Trends, Part 3 - Understanding Release Force, [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com), 2006.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Seitenverkleidung für den Airbus A320 im Werkzeug einer Großpresse .....	3
Abbildung 2: Behandlung von Aluminiumwerkzeugen im Crushed Core Verfahren.....	4
Abbildung 3: Diffusionserscheinungen zwischen Oberflächen .....	8
Abbildung 4: Physikalische Bindungen zwischen Oberflächen.....	8
Abbildung 5: Chemische Bindungen zwischen Oberflächen .....	8
Abbildung 6: Mechanische Verklammerung zweier Oberflächen .....	9
Abbildung 7: Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Festkörpers .....	11
Abbildung 8: Theorie nach Wenzel.....	12
Abbildung 9: Schematische Darstellung von adhäsivem Verschleiß .....	13
Abbildung 10: Schematische Darstellung von abrasivem Verschleiß.....	14
Abbildung 11: Elastizitätsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur; linker Graph: Elastomer, rechter Graph: teilkristalliner Thermoplast .....	17
Abbildung 12: Perfluoralkoxyalkan (PFA) – Struktur .....	20
Abbildung 13: Silikon-Struktur.....	22
Abbildung 14: Polyetheretherketon (PEEK) – Struktur .....	24
Abbildung 15: Vorkondensation von Phenol und Formaldehyd .....	25
Abbildung 16: Aushärtereaktion des Formaldehydharzes.....	26
Abbildung 17: Polare / dispersive Komponenten der Oberflächenenergie von ausgehärtetem Phenolharz.....	26
Abbildung 18: Reibungskoeffizient $\mu_{ges}=\mu_{adh}+\mu_{def}$ als Funktion der Oberflächenrauheit .....	27
Abbildung 19: a) Interaktion von Silikon mit Wasser; b) Interaktion von PTFE mit Wasser. 28	
Abbildung 20: a) Interaktion von Silikon mit Diiodomethan; b) Interaktion von PTFE mit Diiodomethan .....	29
Abbildung 21: Prepreg-Gewebeaufbau .....	34
Abbildung 22: Versuchsaufbau zu Testreihe 1.....	36
Abbildung 23: Musterwerkzeug in Anlehnung an eine Seitenverkleidung.....	38
Abbildung 24: Schematischer Bauteil-Aufbau im Formwerkzeug .....	41
Abbildung 25: Ausgehärtetes Bauteil vor Entnahme aus mit PEEK/PFA beschichtetem Formwerkzeug.....	41
Abbildung 26: Vorrichtung für das Schließen der Formwerkzeuge in der Heißpresse.....	42
Abbildung 27: Analytik auf Formwerkzeughälften und Bauteilen .....	43
Abbildung 28: LSM-Messpunkte auf Formwerkzeughälften .....	45
Abbildung 29: LSM XZ-Schnitt Funktionsweise.....	45

Abbildung 30: LSM Aufnahmen mit XZ-Schnitten auf PEEK/PFA, PFA und SILIKON Probeplatten (mit Glasfasereindrücken) .....	46
Abbildung 31: Vorgehensweise zur Ermittlung des Fehlstellengehaltes; .....	47
Abbildung 32: Schliffbild-Abschnitte auf Werkzeug-Unterstempel .....	49
Abbildung 33: Entnetzungsversuche im Erhitzungsmikroskop .....	50
Abbildung 34: Schattenbilder des Harztropfens im Erhitzungsmikroskop zur Bewertung des Benetzungsrückgangs an der Grenzfläche Harztropfen/Trennschicht .....	51
Abbildung 35: Anzahl an Entformungen der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1 .....	53
Abbildung 36: Mittlere Rauigkeit der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1 .....	54
Abbildung 37: Oberflächenenergie der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 1 .....	54
Abbildung 38: Anzahl an Entformungen der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2 .....	55
Abbildung 39: Entformungsverhalten der unterschiedlich beschichteten Formwerkzeuge in Testreihe 2 .....	55
Abbildung 40: Mittlere Rauigkeit der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2 .....	56
Abbildung 41: Oberflächenenergie der unterschiedlich beschichteten Testwerkzeuge aus Testreihe 2 .....	56
Abbildung 42: Verschleißtest mittels Taber-Abraser an unterschiedlich beschichteten Begleitproben aus Testreihe 2 .....	57
Abbildung 43: Gitterschnitt-Test an verspachteltem Phenolharz-GFK-Bauteil nach 140. Entformung aus Formwerkzeug mit Trennschicht-Variante 8 (PFA-Basis mit Glimmerzusatz) .....	57
Abbildung 44: High speed Kamera Aufnahmen zum Schließvorgang der Formwerkzeuge... 58	
Abbildung 45: Entformungsverhalten der mit PFA, „PEEK/PFA“ und SILIKON beschichteten Formwerkzeuge .....	59
Abbildung 46: PFA Trennschicht-Schliffbild mit zugehörigem Schema-Bild .....	59
Abbildung 47: PEEK/PFA Trennschicht-Schliffbild mit zugehörigem Schema-Bild .....	60
Abbildung 48: SILIKON Trennschicht-Schliffbild mit zugehörigem Schema-Bild.....	61
Abbildung 49: Schema zur Ritzgeometriebestimmung.....	61
Abbildung 50: Ritztest auf PFA beschichteter Musterplatte – 3D LSM Aufnahme mit zugehörigem XZ Schnitt im REM-Bild integriert .....	62

Abbildung 51: Ritztest auf PEEK/PFA beschichteter Musterplatte – 3D LSM Aufnahme mit zugehörigem XZ-Schnitt im REM-Bild integriert.....	62
Abbildung 52: Lichtmikroskop-Aufnahme der Ritzspur auf SILIKON-Trennschicht .....	63
Abbildung 53: LSM-Aufnahme / xz-Schnitt der Ritzspur auf SILIKON-Trennschicht .....	63
Abbildung 54: Temperaturmessung auf PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichteten Werkzeugformen während eines Aufheiz- und Abkühlzyklus (RT ↔ 150 °C).....	63
Abbildung 55: PFA beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 40 Entformungen.....	64
Abbildung 56: PFA – Kante 3 im Ausgangszustand; 3D-LSM Bild (256 x 192 µm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie.....	65
Abbildung 57: PFA – Kante 3 nach 40 Entformungen; 3D-LSM Bilder (256 x 192 µm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie.....	65
Abbildung 58: PEEK/PFA beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 30 Entformungen .....	66
Abbildung 59: SILIKON beschichteter a) Ober- und b) Unterstempel nach 5 Entformungen	69
Abbildung 60: SILIKON – Kante 3 im Ausgangszustand; 3D-LSM Bild (256 x 192 µm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie .....	70
Abbildung 61: SILIKON – Kante 3 nach 5 Entformungen; 3D-LSM Bilder (256 x 192 µm) mit xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie.....	70
Abbildung 62: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 0, 1 und 2 Entformungen.....	72
Abbildung 63: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 10, 20, 30 und 40 Entformungen.....	73
Abbildung 64: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PEEK/PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 0, 1 und 2 Entformungen .....	74
Abbildung 65: Graphischer Verlauf der Fehlstellenzunahme mit zugehörigen LSM-Aufnahmen (xz-Schnitt entlang gelber, gestrichelter Linie im 3D-Bild); Bilder beispielhaft für eine von drei Messstellen (256 x 192 µm) auf PEEK/PFA Oberstempel – Ebene 1 nach 10, 20 und 30 Entformungen .....	75
Abbildung 66: Rauheitsbestimmung mittels LSM auf PFA und PEEK/PFA beschichteter Oberstempel-Ebene 1 .....	76

Abbildung 67: Mittlere Rauigkeit Ra der PFA, PEEK/PFA und SILIKON beschichteten Formwerkzeuge am Ende ihrer jeweiligen Entformungsreihe .....	77
Abbildung 68: Schliffbild zu PFA Unterstempel – Kante 3 nach 40 Entformungen .....	78
Abbildung 69: Schliffbild zu PFA Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 40 Entformungen.....	79
Abbildung 70: Schliffbild zu PEEK/PFA Unterstempel – Kante 3 nach 30 Entformungen ...	80
Abbildung 71: Schliffbild zu PEEK/PFA Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 30 Entformungen.....	81
Abbildung 72: Schliffbild zu SILIKON Unterstempel – Kante 3 nach 5 Entformungen.....	82
Abbildung 73: Schliffbild zu SILIKON Unterstempel – Schräge nach Kante 3 (im Bereich der größten Flächenpressung mit Oberstempel-Kante 1) nach 5 Entformungen.....	83
Abbildung 74: PFA beschichteter Unterstempel nach 30 Entformungen.....	84
Abbildung 75: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des mit PFA beschichteten Unterstempels nach 30 Entformungen.....	85
Abbildung 76: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des PFA beschichteten Unterstempels nach 40 Entformungen.....	86
Abbildung 77: PEEK/PFA beschichteter Unterstempel nach 30 Entformungen; .....	87
Abbildung 78: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des PEEK/PFA beschichteten Unterstempels nach 30 Entformungen .....	87
Abbildung 79: SILIKON beschichteter Unterstempel nach 5 Entformungen;.....	88
Abbildung 80: EDX Analyse (und zugehöriges REM-Bild) auf der Schrägseite des SILIKON beschichteten Unterstempels nach 5 Entformungen.....	88
Abbildung 81: XPS-Ergebnisse zum Fluorgehalt auf GFK Bauteiloberflächen .....	89
Abbildung 82: XPS-Ergebnisse zum Siliciumgehalt auf GFK-Bauteiloberflächen.....	90
Abbildung 83: Benetzungsrückgang von Harztropfen auf PFA-Trennschicht.....	90
Abbildung 84: Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen auf PFA, PEEK/PFA bzw. SILIKON beschichteter Oberstempel Ebene 1.....	91
Abbildung 85: Oberflächenenergie PFA – Aufteilung in polare und disperse Anteile .....	92
Abbildung 86: Oberflächenenergie PEEK/PFA – Aufteilung in polare und disperse Anteile	92
Abbildung 87: Oberflächenenergie von SILIKON – Aufteilung in polare und disperse Anteile .....	92
Abbildung 88: Gegenüberstellung von Trennschichteigenschaften aus Testreihe 1 .....	93
Abbildung 89: Gegenüberstellung von Trennschichteigenschaften aus Testreihe 2.....	94
Abbildung 90: Rückfederung der PFA-Trennschicht-Ritzspur; LSM Aufnahme und angenommenes Nadelprofil.....	95

Abbildung 91: LSM-Fehlstellenanalyse auf PFA und PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeugen.....	96
Abbildung 92: Beispiele zum Glimmerausbruch aus PFA und PEEK/PFA Trennschichten..	98
Abbildung 93: Verfälschung der Rauheitsmessung durch Glimmer-Partikel .....	99
Abbildung 94: Krafteinleitung (schwarze Pfeile) durch Glasfasereindrücke auf PFA- und PEEK/PFA-Trennschicht .....	101
Abbildung 95: Bauteil-Entnahme bei unterschiedlichen Formwerkzeug-Temperaturen / nach unterschiedlichen Abkühlzeiten .....	104
Abbildung 96: Interaktion von Silikon mit Phenolharz (37).....	105
Abbildung 97: Interaktion von PFA mit Phenolharz (37) .....	106
Abbildung 98: Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen, Ritztest und Krafteinleitungsschema auf PFA bzw. PEEK/PFA.....	111
Abbildung 99: Enthftung zwischen Trennschicht und Harz-Bauteil.....	114
Abbildung 100: Reibung zwischen Trennschicht und Harz-Bauteil.....	115
Abbildung 101: Aspekte zur Permanenttrennschichtbelastung beim Entformungsprozess von Harzbauteilen.....	120
Abbildung 102: Schliffbild zu PFA – Unterstempel Kante 3 (Musterwerkzeug) .....	XXX
Abbildung 103: Schliffbild zu PEEK/PFA – Unterstempel Kante 3 (Musterwerkzeug) ....	XXX
Abbildung 104: Schliffbild zu SILIKON – Unterstempel Kante 3 (Musterwerkzeug).....	XXX

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht zu „Permanent-Trennschichten“ aus Testreihe 1 bis 3' .....	35
Tabelle 2: Heißpressen-Typ und –Parameter in Verwendung für Testreihe 2 .....	38
Tabelle 3: Testreihe 2 - Bewertung des Entformungsverhaltens.....	39
Tabelle 4: Auszug aus DIN EN ISO 2409_Gitterschnittkriterien für verspachtelte Bauteile aus Testreihe 2 .....	40
Tabelle 5: Einstellung der Heizpresse .....	42
Tabelle 6: Analytische Untersuchungsmethoden an Formwerkzeugen.....	43
Tabelle 7: Abmessungen der Ritzgeometrie auf PFA und PEEK/PFA beschichteten Musterplatten.....	62
Tabelle 8: PFA Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen.....	66
Tabelle 9: PEEK/PFA Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen.....	67
Tabelle 10: Bewertung der Verschleißspuren und Harzrückstände auf den mit PFA sowie PEEK/PFA beschichteten Formwerkzeughälften.....	68
Tabelle 11: SILIKON Bewertung des Kantenverschleiß mittels LSM-Aufnahmen .....	71
Tabelle 12: Kontaktwinkel von Harztropfen auf ungenutzter und genutzter PFA-Trennschicht .....	102

# ANNEX

## I. Internet-Adressen zur Permanent-Trennschicht-Recherche

[www.mst-agion.de](http://www.mst-agion.de). [www.impreglon.de](http://www.impreglon.de).  
[www.acmos.com](http://www.acmos.com).  
[www.aimt-group.com](http://www.aimt-group.com).  
[www.mst-agion.de](http://www.mst-agion.de).  
[www.impreglon.de](http://www.impreglon.de).  
[www.nanogate.com](http://www.nanogate.com).  
[www.monomet.de](http://www.monomet.de).  
[www.whitfordww.com](http://www.whitfordww.com).  
[www.plasticomnium.com](http://www.plasticomnium.com). [www.acmos.com](http://www.acmos.com).  
[www.akzonobel.com](http://www.akzonobel.com).  
[www.buser-ot.ch](http://www.buser-ot.ch).  
[www.degussa.de](http://www.degussa.de).  
[www.dupontpowder.de](http://www.dupontpowder.de).  
[www.elringklinger-kunststoff.de](http://www.elringklinger-kunststoff.de).  
[www.gvt-wedel.de](http://www.gvt-wedel.de).  
[www.blasermalters.ch](http://www.blasermalters.ch).  
[www.gutbrod-ptfe.de](http://www.gutbrod-ptfe.de).  
[www.hillebrand-coating.com](http://www.hillebrand-coating.com).  
[www.klueber.de](http://www.klueber.de).  
[www.ibg-monforts.de](http://www.ibg-monforts.de).  
[www.igp.ch](http://www.igp.ch).  
[www.keronite.com](http://www.keronite.com).  
[www.krempel.com](http://www.krempel.com).  
[www.inm-gmbh.de](http://www.inm-gmbh.de).  
[www.bionity.com](http://www.bionity.com).  
[www.rhenotherm.de](http://www.rhenotherm.de).  
[www.rwg-frankenjura.de](http://www.rwg-frankenjura.de).  
[www.saint-gobain.de](http://www.saint-gobain.de).  
[www.scaled.com](http://www.scaled.com).  
[www.starnberger.de](http://www.starnberger.de).  
[www.trennex.de](http://www.trennex.de).  
[www.tribocoating.de](http://www.tribocoating.de).  
[www.wacker.com](http://www.wacker.com).

## II. Schliffbilder zu Formwerkzeugen aus Testreihe 3

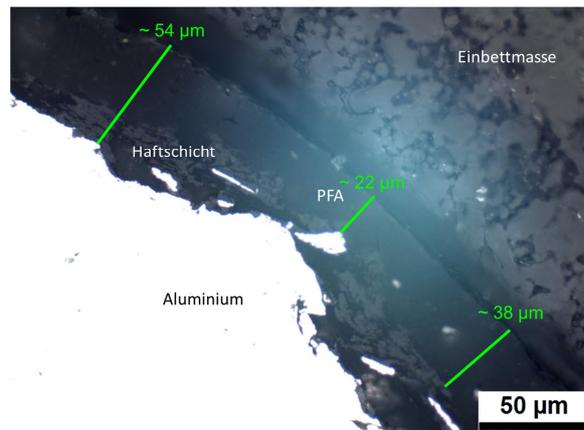


Abbildung 102: Schliffbild zu PFA – Unterstempel Kante 3<sup>22</sup> (Musterwerkzeug)

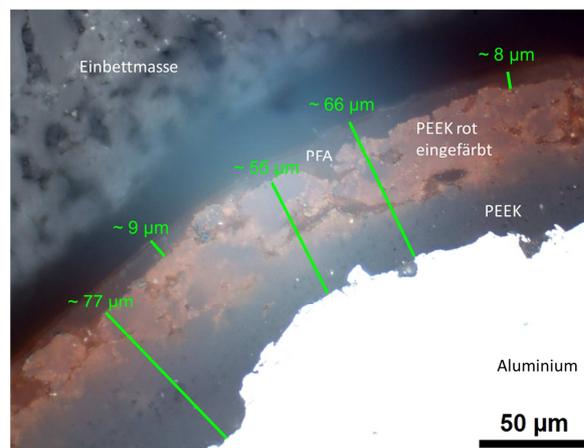


Abbildung 103: Schliffbild zu PEEK/PFA – Unterstempel Kante 3<sup>23</sup> (Musterwerkzeug)

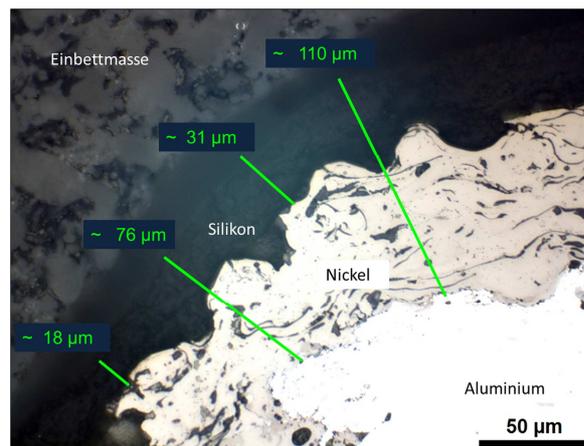


Abbildung 104: Schliffbild zu SILIKON – Unterstempel Kante 3<sup>24</sup> (Musterwerkzeug)

<sup>22</sup> Siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4

<sup>23</sup> Siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4

<sup>24</sup> Siehe Abbildung 32, Kapitel 4.2.3.2.4