

Experimentelle und modellhafte Betrachtung des Konsolidierungsprozesses von carbonfaserverstärktem Polyamid-6

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Thomas Guglhör

Augsburg, Februar 2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Sause
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Kupke
Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2017

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Carbonfaserverstärktes Polyamid-6 und dessen Verarbeitung	5
2.1. Polyamid-6	5
2.2. Carbonfaserverstärktes Polyamid-6	8
2.3. Verarbeitung von carbonfaserverstärktem Polyamid-6	9
2.3.1. Heißpressverfahren	10
2.3.2. Tapelegeverfahren	11
3. Modellierung der Konsolidierung	13
3.1. Modellhafte Beschreibung der Dekonsolidierung	14
3.1.1. Dekonsolidierungsmodell nach Ye	18
3.1.2. Einfluss des Feuchtegehaltes nach Anderson und Altan	20
3.2. Kontaktentwicklung und das Modell von Lee und Springer	22
3.2.1. Das Modell von Lee und Springer	23
3.2.2. Erweiterung der Oberflächenbeschreibung	25
3.2.3. Berücksichtigung der Oberflächenspannung	27
3.3. Kristallisation	29
4. Methoden und Probenpräparation	33
4.1. Röntgen-Computertomographie	33
4.1.1. Aufbau	33
4.1.2. Rekonstruktion	35
4.1.3. Porenbestimmung mittels Röntgen-Computertomographie	37
4.1.4. Bestimmung der Kontaktfläche zwischen zwei Fügepartnern	39
4.2. Röntgendiffraktion	40
4.2.1. Röntgenbeugung am Kristallgitter	41
4.2.2. Aufbau des Pulverdiffraktometers	41
4.2.3. Kristallinitätsbestimmung am teilkristallinen Polymer	41
4.2.4. Kristallinitätsbestimmung an Polyamid-6	43
4.3. Oberflächencharakterisierung	47
4.3.1. Bestimmung der Oberflächenparameter	47
4.3.2. Parameterbestimmung der Oberflächenbeschreibung nach Lee und Springer	47
4.3.3. Oberflächenparameter nach Yang und Pitchumani	48
4.4. Materialographie und Faserverteilung	50
4.5. Abschreckversuch	51
4.6. Konsolidierungs- und Dekonsolidierungsversuch	53
4.6.1. Konsolidierungsversuch	53
4.6.2. Dekonsolidierungsversuch	55

5. Dekonsolidierung beim Aufheizen konsolidierter Laminate	57
5.1. Ausgangszustand	57
5.2. Einfluss des Lagenaufbaus	58
5.2.1. Abschätzung der Porosität nach dem Modell von Ye et al.	61
5.2.2. Abschätzung des Porengehaltes nach dem lokalen Ye-Modell	62
5.3. Einfluss der Feuchtigkeit	64
5.4. Diskussion der Praxisrelevanz	70
5.4.1. Universalprüfkörper	70
5.4.2. Sandwichplatten	74
5.5. Zusammenfassung	77
6. Die Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern	79
6.1. Kontaktentwicklung aus dem Konsolidierungsversuch	79
6.2. Modellvorhersagen	82
6.2.1. Parameterbestimmung	82
6.2.2. Vergleich der Modellvorhersagen ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung mit den experimentellen Daten	85
6.2.3. Diskussion des Einflusses der Oberflächenspannung	88
6.3. Diskussion der Praxisrelevanz	90
6.4. Zusammenfassung	94
7. Kristallinität und Kristallisation von carbonfaserverstärktem Polyamid-6	97
7.1. Einfluss der Carbonfasern auf die Kristallisation	97
7.1.1. Tiefenprofile	97
7.1.2. Kühlratenabhängigkeit	99
7.2. Einfluss des Polymers auf die Kristallisation	101
7.3. Kristallisationsmodell	103
7.4. Diskussion der Praxisrelevanz	105
7.5. Zusammenfassung	107
8. Zusammenfassung und Ausblick	109
A. Anhang	127
A.1. Details der Auswertung der Diffraktogramme	127
A.2. Berechnung der offenen und geschlossenen Porosität	127
Danksagung	133

1. Einleitung und Motivation

Die Reduzierung der Treibhausgase, allen voran von Kohlenstoffdioxid - CO₂, zur Eindämmung globaler Klimaerwärmung ist aktuell eine der größten Herausforderungen mit denen sich die Industrienationen konfrontiert sehen. In Deutschland lässt sich etwa ein Fünftel des CO₂-Ausstoßes auf das Transportwesen [1] zurückführen. Neben dem Einsatz regenerativer Energiequellen stellt der Leichtbau insbesondere im Transportwesen somit eine Schlüsseltechnologie zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes dar.

Großes Leichtbaupotential bieten moderne Leichtbaumaterialien, die sich vor allem durch hohe spezifische elastische Module und Festigkeiten auszeichnen. Hierzu sind unter anderem carbonfaserverstärkte Kunststoffe zu zählen, die neben den ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften weitere Vorteile bieten. So ist zum Beispiel ein hoher Grad der Funktionsintegration realisierbar [2, 3], was das Leichtbaupotential erheblich steigert. Daneben besitzt der Werkstoff eine hohe Korrosionsbeständigkeit [2, 4].

Einer weiten Verbreitung des Werkstoffes stehen einige Herausforderungen gegenüber: Neben dem hohen Materialpreis der Carbonfaser erfordert die automatisierte Verarbeitung der Einzelkomponenten Carbonfaser und Matrix zum fertigen Bauteil entsprechende Verarbeitungstechnologien, die zum heutigen Zeitpunkt noch Gegenstand aktueller Forschung sind. Dabei umfassen die Forschungsfelder die Weiterentwicklung von Verarbeitungsprozessen [5], die Optimierung der Prozesse hinsichtlich der Bauteilqualität [6] aber auch das Zusammenspiel einzelner Verarbeitungstechnologien untereinander [7].

Stand der Technik ist die Verwendung textiler Halbzeuge, die während des Herstellungsprozesses des Bauteils mit einem reaktiven Harzsystem infiltriert werden, bzw. vorimprägnierte Halbzeuge, die unter Temperatureinwirkung ausgehärtet werden [2]. Die Matrixsysteme sind meist Duroplaste und so limitieren Polymerisations- und Infusionsprozesse die Reduktion der Zykluszeit bei der Bauteilherstellung.

Während Anstrengungen unternommen werden schnell härtende Harzsysteme für das Aushärten mittels Mikrowellen [8] oder ultravioletter Strahlung [9] zu entwickeln, stellt die Verwendung bereits polymerisierter Thermoplaste eine Alternative für die Reduzierung der Zykluszeit dar. Thermoplastische Matrixsysteme bieten die Möglichkeit vollimprägnierte Halbzeuge einzusetzen, die unter Temperatur- und Druckeinwirkung weiterverarbeitet werden können. Als vollimprägnierte Halbzeuge werden hauptsächlich sogenannte Tapes und Organobleche eingesetzt. Als Tape wird eine Lage carbonfaserverstärkter Thermoplast mit einer Dicke von wenigen 100 µm bezeichnet, in der die Verstärkungsfasern unidirektional ausgerichtet und zum Großteil vollständig imprägniert sind. Die Breite der Tapes variiert meist im Bereich einiger Zentimeter bis zu einem Meter. Im Gegensatz dazu stellen Organobleche vollständig konsolidierte, das heißt größtenteils porenfreie, Lamine mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Lagen-

aufbauen dar. Dabei kann es sich um unidirektionale Lamine, Mehrwinkelverbunde aber auch Gewebeaufbauten handeln. [2]

Für eine wirtschaftliche Weiterverarbeitung der Halbzeuge stehen unterschiedliche (teil-)automatisierte Prozesse zu Verfügung, die im Allgemeinen auf dem Prinzip des Thermoformens beruhen: Die Halbzeuge werden über die Schmelztemperatur des Matrixsystems aufgeheizt und anschließend unter Druckanwendung in die gewünschte Form gebracht [10]. Dabei ist auch ein Fügen von Komponenten mit gleicher oder kompatibler Matrix möglich.

Druck und Temperatur während des Verarbeitungsprozesses sind maßgeblich für die Qualität der Bauteile. Insbesondere Delaminationen und Porosität sind auftretende Defekte, die es zu vermeiden gilt [6]. Als Delamination wird dabei die Trennung zweier Lagen im Verbund bezeichnet, Porosität beschreibt das Auftreten von Luftporen innerhalb der Matrix. Ein weiterer Faktor, der während des Thermoformens berücksichtigt werden muss, ist die Ausbildung der Mikrostruktur der thermoplastischen Matrix während des Abkühlprozesses. Die Mikrostruktur beeinflusst die Ausbildung thermischer Eigenspannungen [11], führt zu inhomogenen Spannungsverteilungen bei mechanischer Belastung und nimmt Einfluss auf das Bruchverhalten [12] sowie die Oberflächeneigenschaften des Bauteils [13].

Getrieben durch den hohen Kostendruck im Automobilbau treten auch die Halbzeugpreise in den Fokus einer möglichen Kostenreduktion. Aus dem Flugzeugbau bekannte thermoplastische Hochleistungspolymere, wie z.B. Polyetheretherketon und Polyethersulfon, sind teuer und können aufgrund reduzierter mechanischer Anforderungen durch vergleichsweise günstige technische Polymere ersetzt werden. Ein für den Automobilbau attraktives Polymer ist dabei Polyamid-6, das im Fokus des Entwicklungsprojektes MAI Plast des Spitzenclusters MAI Carbon steht [14].

In der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Aspekte der Verarbeitung von carbonfaserverstärktem Polyamid-6 beleuchtet. Dazu werden das Heißpressverfahren und das Tapelegeverfahren als typische Verarbeitungstechnologien für faserverstärkte Thermoplaste vorgestellt. Während der Verarbeitung muss in beiden Technologien zunächst ein Aufschmelzen des Polymers in die Schmelze erfolgen. Dabei kann es zu einer Neubildung von Porosität kommen, weil gelöste Bestandteile aus der Matrix entweichen und das ursprünglich komprimierte Textil wieder relaxiert. Anschließend erfolgt eine Kontaktentwicklung zwischen den Oberflächen der Tapes oder anderer thermoplastischer Fügepartner, bevor eine mechanisch belastbare Grenzfläche entstehen kann. Als letzter Schritt erfolgt beim Abkühlen die Ausbildung der thermoplastischen Mikrostruktur.

Diese Prozesse werden individuell auf Modellskala untersucht und die Ergebnisse in aktuelle Literatur und Modellvorstellungen eingeordnet. Die Modelle werden hinsichtlich ihrer Vorhersagegüte bewertet. Zusätzlich werden Anpassungen in Bezug auf die materialspezifischen Eigenschaften von carbonfaserverstärktem Polyamid-6 an den Modellen vorgenommen.

Zu diesen Eigenschaften zählen die Polymorphie des Polymers, die hohe Wasseraufnahme von Polyamid-6 und dessen niedrige Viskosität. Es wird die Praxisrelevanz der Ergebnisse herausgearbeitet, in dem die Schlussfolgerungen auf Untersuchungen des Projektes MAI Plast übertragen werden.

Es ergeben sich somit folgende Forschungsfragen: In wie weit kommt es bei carbonfaserverstärkten Polyamid-6 Gelegen zur Poreneubildung während der Verarbeitung und welchen Einfluss spielt dabei die Feuchtigkeit des Polymers? In welchen Zeitskalen findet die Kontaktentwicklung zwischen zwei carbonfaserverstärkten Polyamid-6 Verbunden statt und welche physikalischen Prozesse sind dabei beteiligt? Welchen Einfluss haben die Prozessbedingungen bei der Kristallisation von carbonfaserverstärktem Polyamid-6 auf die polymorphe Mikrostruktur der Matrix?

Der Aufbau der Arbeit folgt diesen Fragestellungen: Zunächst wird eine Übersicht über carbonfaserverstärktes Polyamid-6 und dessen Verarbeitung gegeben. Anschließend erfolgt eine Diskussion der Modelle zur Beschreibung der Dekonsolidierung, der Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern und der Ausbildung der Mikrostruktur. Dann werden die genutzten Charakterisierungsmethoden und die angewandten Datenreduktionsverfahren sowie die Probenpräparation vorgestellt. Dabei wird im Speziellen die Röntgen-Computertomographie und die Röntgendiffraktion mit Hinblick auf die Untersuchungsfragen vorgestellt.

Die Ergebnisse der Experimente und die Modellvorhersagen werden individuell im Anschluss diskutiert: Zuerst wird die Neubildung von Poren durch die Dekonsolidierung aufgezeigt und dabei die Rolle der Probenfeuchtigkeit diskutiert. Dann wird gezeigt, dass die Oberflächenspannung der Polymerschmelze ein zu berücksichtigender Faktor bei der Kontaktentwicklung zwischen zwei Tapes ist. Schließlich wird der Einfluss von Carbonfasern und anderen Additiven auf die Kristallisation von Polyamid-6 gezeigt. Abschließend erfolgt eine Gesamtbetrachtung der adressierten Fragestellungen und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsfragen.

2. Carbonfaserverstärktes Polyamid-6 und dessen Verarbeitung

Polyamid-6 (PA-6) wird im Folgenden als Reinpolymer und Matrixmaterial im Verbund mit Carbonfasern vorgestellt. Dabei wird zunächst eine Übersicht über die mechanischen und thermischen Eigenschaften und die Morphologie des Polymers gegeben. Die Bedeutung der Carbonfaser als Verstärkungsfaser für PA-6 wird aufgezeigt und anschließend erfolgt eine Übersicht über die Verarbeitung des Werkstoffes. Speziell wird dabei das Heißpressen und der Tapelegeprozess vorgestellt.

2.1. Polyamid-6

Das Polymer PA-6 gehört zur Klasse der teilkristallinen Thermoplaste. Der Begriff Thermoplast bezeichnet dabei unvernetzte Polymere, deren einzelne Makromoleküle lediglich physikalisch, z.B. durch Wasserstoffbrücken- oder Van-der-Waals-Bindungen, interagieren. Diese Bindungen lösen sich unter Wärmezufuhr unterhalb der Zersetzungstemperatur des Makromoleküls. Im Gegensatz dazu steht die Klasse der Duroplaste. Duroplaste zeigen chemische Bindungen zwischen den Molekülketten, die eine höhere Bindungsenergie aufweisen und erst mit der Zersetzung des Makromoleküls gelöst werden können. Der Duroplast vollzieht den Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand irreversibel mit der Polymerisation der Monomere, während beim Thermoplast die Übergänge von fest nach flüssig und von flüssig nach fest durch einen Aufheiz- und Abkühlzyklus im polymerisierten Zustand realisiert werden können.

Thermoplastische Polymere lassen sich je nach vorliegender Ordnung in drei Klassen unterteilen: amorphe, teilkristalline (siehe Abbildung 2.1) und kristalline Thermoplaste. Amorphe Thermoplaste vollziehen während des Übergangs von der Schmelze in den festen Zustand keine Ordnungsvorgänge, ihre ungeordnete amorphe Struktur bleibt auch im Festkörper erhalten. Sie zeigen aufgrund der fehlenden Ordnungsvorgänge keine Schmelzwärme und daher keine echte Schmelztemperatur. Dennoch wird der Übergang von flüssig nach fest, der Glasübergang [15], im Rahmen der Arbeit als Schmelztemperatur bezeichnet, da er den Übergang in den schmelzflüssigen Zustand darstellt.

Kristalline Polymere kristallisieren aus der Schmelze: Die Polymerketten ordnen sich während des Übergangs von flüssig nach fest in eine geordnete, periodische Struktur. Da dieser Vorgang mit einer Energiefreisetzung verbunden ist, zeigt diese Polymerklasse eine Kristallisationswärme. Kristalline thermoplastische Polymere besitzen daher eine echte Schmelztemperatur. Aufgrund des komplexen Aufbaus der Polymere und deren hoher Viskosität ist die Kettenbeweglichkeit bei kristallinen Thermoplasten während

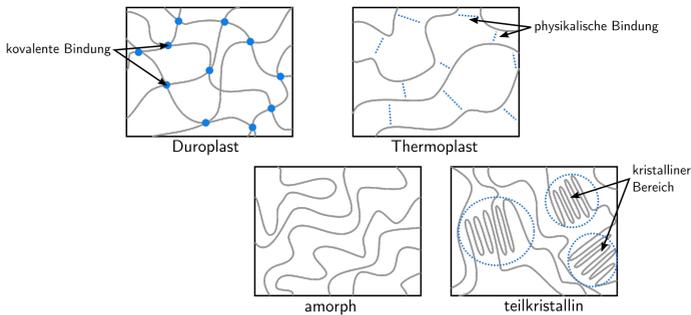


Abbildung 2.1.: Einteilung der Polymere in Duroplast und Thermoplast samt weiterer Untergliederung in amorphe und teilkristalline Thermoplaste

des Übergangs von flüssig nach fest meist nicht ausreichend, um eine vollständige Kristallisation zu erreichen [15].

In realen Polymeren liegen daher neben kristallinen Bereichen ungeordnete amorphe Bereiche vor. Die Polymerklasse wird deswegen als teilkristallin bezeichnet. Neben der Schmelztemperatur findet man auch eine Glasübergangstemperatur. Die Ausbildung der kristallinen Phase ist dabei meist kühlratenabhängig. Während bei niedrigen Kühlraten die Diffusion ausreicht, um Ordnungsvorgänge zuzulassen, führen hohe Kühlraten zu einem Erstarren im ungeordneten Zustand. Sind in Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen mehrere kristalline Formen zu beobachten, spricht man von Polymorphie.

PA-6 ist ein teilkristallines Polymer, das durch eine Ringöffnung aus ϵ -Caprolactam polymerisiert wird. Es besteht aus Wiederholungseinheiten von $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$ [16]. Es hat eine Schmelztemperatur von 220 °C und - je nach Feuchtegehalt - eine Glasübergangstemperatur zwischen 15-54 °C [17]. PA-6 zeigt Polymorphie: Technisch relevant sind neben der ungeordneten amorphen Struktur insbesondere die kristalline α - [18] und γ -Phase [19].

In der α -Form liegt die Molekülkette vollständig gestreckt vor. Die Ketten sind antiparallel orientiert, so dass sich sämtliche Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Ebene ausbilden können [18, 21]. Im Vergleich dazu zeigt die γ -Form eine parallele Kettenausrichtung, wie in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Auch wenn die Molekülketten helixartig verdreht sind, ist die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls maximal [19, 21].

Die Elementarzelle der α -Phase ist in Abbildung 2.3a gezeigt. Ausgehend von den Atompositionen handelt es sich um ein monoklines Gitter. In der Röntgendiffraktion sind Beugungsmaxima der Netzebenen (200) und (002+202) zu erwarten [18, 22]. Diese Netzebenen besitzen einen Abstand von 0,37 nm und 0,44 nm. Das Gitter der γ -Form ist in Abbildung 2.3b gezeigt. Es handelt sich um ein pseudohexagonales Gitter.

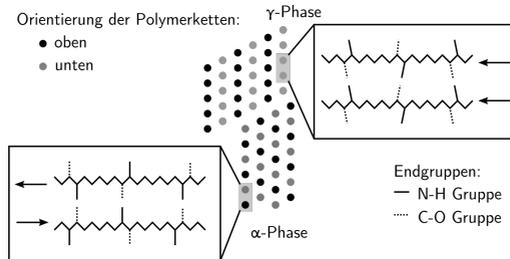


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der α - und γ -Phase von PA-6 nach Fornes und Paul [20]

Beugungsmaxima der Netzebenen (001) und $(\bar{2}01+200)$ sind zu erwarten [21, 22]. Die Netzebenenabstände sind nahezu identisch und betragen etwa 0,41 nm.

Der Einfluss der Kristallinität auf das thermomechanische Verhalten von PA-6 ist vielfältig: Das elastische Modul und die Härte von PA-6 in γ -Konfiguration ist um 50 % geringer als in der α -Konfiguration [23]. Außerdem ist die Dichte [22] und der thermische Ausdehnungskoeffizient der α -Phase höher. Das Bruchverhalten ändert sich mit zunehmender Kristallinität und zunehmendem Anteil an α -Phase von duktil zu spröde [24]. Somit ist eine detaillierte Kenntnis über die Morphologie des Polymers notwendig, um Aussagen über seine thermomechanischen Eigenschaften treffen zu können.

Ausgewählte Eigenschaften von PA-6 und einigen Hochleistungsthermoplasten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu Polyetheretherketon (PEEK), Polyethersulfon (PES), Polyetherimid (PEI), Polyphenylsulfid (PPS) und Polyetherketonketon (PEKK) zeigt PA-6 abhängig von Feuchtigkeit, Morphologie und Verstreckungsgrad mit 0,8-2,0 GPa ein relativ geringes Modul, eine geringe Dichte mit 1,12-1,14 g/m³ und in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen eine relativ hohe Wasseraufnahme von 1,6 % [10] bis zu knapp 10 % [16, 26]. Die Schmelztemperatur von 215-220 °C liegt

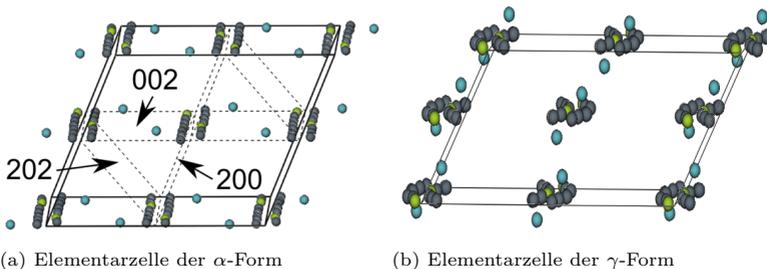


Abbildung 2.3.: Atompositionen in der Elementarzelle der relevanten PA-6 Phasen (grau - Kohlenstoff, blau - Sauerstoff, grün - Stickstoff)

	Zugmodul [GPa]	Schmelztemperatur [°C]	Dichte [g/cm ³]	Wasseraufnahme [%]	Preis [€/kg]
PEEK	3,6 - 3,9	334	1,27 - 1,32	0,1 - 0,5	50 - 70
PES	2,3 - 2,8	220 (T _G)	1,37 - 1,40	0,1 - 1,1	7 - 12
PEI	3,0	215 (T _G)	1,27 - 1,30	0,2 - 0,3	10 - 15
PPS	3,3 - 4,0	290	1,35	0,01 - 0,07	7 - 13
PA-6	0,8 - 2,0	215 - 220	1,12 - 1,14	1,6 - 1,9	3,2 - 3,7
PA-6*	1,2 - 3,5	220	1,13	2,6 - 3,4	k.a.

Tabelle 2.1.: Vergleich ausgewählter Eigenschaften von additivfreien und technischem (*) PA 6 [25] mit verschiedenen Hochleistungsthermoplasten [10]

am unteren Rand der Bandbreite. Der Preis liegt mit 3,2-3,7 €/kg deutlich niedriger im Vergleich zu den Hochleistungsthermoplasten. Es ist anzumerken, dass es sich bei den angegebenen Werten um grobe Anhaltspunkte handelt, ein technisches PA-6 kann nach Herstellerangaben (BASF, Ultramid B3S [25]) Steifigkeiten von 1,2 GPa (50 % relative Luftfeuchtigkeit, 23 °C) bis 3,5 GPa (getrocknet) aufweisen, bei einer maximalen Wasseraufnahme im Normalklima von 2,6-3,4 %. PA-6 zeigt im Vergleich zu anderen Hochleistungsthermoplasten insbesondere bei hohen Temperatur ein ausgeprägtes Kriechverhalten [10]. Somit ist es den meisten Hochleistungsthermoplasten zwar in Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit weitgehend unterlegen, stellt aber dennoch eine kostengünstige Alternative dar.

Technischen Polymeren werden Additive unterschiedlicher Wirkung beigemischt, um die Eigenschaften des Grundpolymers zu verbessern. Diese können als Weichmacher, UV-Stabilisatoren, Nukleationskeime und Farbstoffe oder auch als Verstärkungsfasern dienen.

2.2. Carbonfaserverstärktes Polyamid-6

Carbonfasern zeichnen sich aufgrund der hohen Steifigkeit von etwa 230 GPa und einer Festigkeit um 4,5 GPa bei geringer Dichte (ca. 1,8 g/m³) als hervorragende Verstärkungsfasern aus¹. Exzellente Ermüdungsfestigkeiten, geringe thermische Ausdehnung und weitgehende Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen sind weitere Merkmale der Carbonfasern [28]. Im Verbund mit Polymeren besitzen sie hohes Leichtbaupotential und können somit zu einer deutlichen Energieeinsparung während der Nutzungsphase von z.B. Transportmitteln führen [4].

Gerade deshalb ist im Bereich der Luftfahrt der Einsatz carbonfaserverstärkter Polymere weit verbreitet. Als Matrixsysteme finden vor allem Duroplaste weite Verwendung, während Thermoplaste hier eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielen. Aufgrund des Kostendrucks im Bereich der Serienfertigung mit hohen Stückzahlen und den damit verbundenen Anforderungen kurze Zykluszeiten zu realisieren, bestehen insbesondere im Automobilbau intensive Bestrebungen vermehrt carbonfaserverstärkte Thermoplaste einzusetzen.

¹Durchschnittswerte einer HS-Faser auf Basis eines PAN-Precursors (HS, high strength) [27]

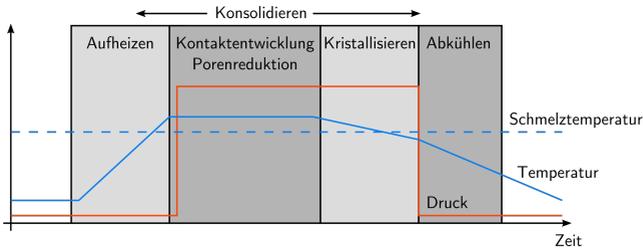


Abbildung 2.4.: Temperatur- und Druckentwicklung während eines typischen Verarbeitungsschrittes von faserverstärkten Thermoplasten

In der Luftfahrt sind die Erfahrungen im Bereich carbonfaserverstärkter Thermoplaste aufgrund der notwendigen Temperatur- und Lösemittelbeständigkeit limitiert auf den Einsatz von Hochleistungsthermoplasten wie PEEK, PES, PEI und PEKK. Da diese Polymere in der Anschaffung sehr teuer sind und die Verarbeitungstemperaturen sehr hoch liegen, gilt PA-6 für den Automobilbau als eine mögliche kostengünstige Alternative.

Im carbonfaserverstärkten Verbund sind die Eigenschaften abhängig von Faservolumenanteil, Faserorientierung und Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Feuchtigkeit. Ein kommerziell verfügbares carbonfaserverstärktes PA-6 (Ultratape B3WC12 UD02, BASF) erzielt beispielsweise ein elastisches Modul in Faserrichtung von 102 GPa, senkrecht dazu von 4,2 GPa. Im Faserverbund ist auch das Kriechverhalten in Faserrichtung deutlich reduziert [29, 30].

2.3. Verarbeitung von carbonfaserverstärktem Polyamid-6

Die Verarbeitung carbonfaserverstärkter Thermoplaste beginnt meist mit der Herstellung der imprägnierten Halbzeuge. Dabei kann unterschieden werden zwischen In-situ-Polymerisation und Imprägnierung mittels bereits polymerisierter Thermoplaste. Bei der In-situ-Polymerisation wird das Fasertextil mit den Monomeren getränkt und anschließend die Polymerisation gestartet. Dieses Verfahren führt zu einer guten Imprägnierung, da die Monomere im Vergleich zum Polymer eine geringe Viskosität aufweisen [31]. Die Imprägnierung über polymerisierte Thermoplaste erfolgt meist durch Lösemittelimprägnierung, Pulverimprägnierung oder Hybridgarn-Imprägnierung [32]. Ziel der Verfahren ist unidirektional verstärkte Halbzeuge mit homogener Faserverteilung und einem Faservolumengehalt im Bereich 45 - 70 % herzustellen. Alternativ können die Prozesse z.T. so gestaltet sein, dass das Halbzeug bereits aus mehreren Geleagelagen variabler Orientierung besteht. Die einlagigen unidirektionalen Halbzeuge mit einer Dicke von etwa 100 - 200 μm werden Tapes genannt, die mehrlagigen bereits vollständig konsolidierten Halbzeuge mit Dicken im Bereich einiger Millimeter werden als Organobleche bezeichnet.

Die Weiterverarbeitung der Halbzeuge erfolgt anschließend z.B. durch Heißpressverfahren oder sogenannter Tapelegeverfahren. Bei beiden Prozessen erfolgt ein Aufschmelzen des Matrixsystems und ein Fügen von Halbzeugen zu einer Gesamtstruktur. Das Fügen erfolgt unter Druckeinwirkung über der Schmelztemperatur des Polymers.

Abbildung 2.4 zeigt einen typischen Temperaturzyklus während eines Verarbeitungsschrittes. Zunächst wird der Verbund über die Schmelztemperatur des Polymers aufgeheizt. Dabei erhöht sich die Kettenmobilität des Polymers und die Diffusion der Polymerketten wird verstärkt. Außerdem reduziert sich der Verformungswiderstand und Kontakt zwischen den Fügepartnern kann ausgebildet werden. Dies wird durch das Aufbringen eines externen Pressdruckes verstärkt. Zu diesem Zeitpunkt findet das Verschmelzen der Polymeroberflächen durch die Kontaktentwicklung und Oberflächendiffusion statt. Gleichzeitig verringert sich die Porosität. Das Abkühlen kann in Abhängigkeit der Kühlrate zu einer amorphen oder teilkristallinen Morphologie des Polymers führen.

Als Konsolidierung bezeichnet man dabei die Herstellung eines möglichst porenfreien Verbundbauteils oder Halbzeugs aus den Einzelkomponenten Faser und Matrix, aus Tapes oder Teilbauteilen [32]. Die Konsolidierung kann in Abhängigkeit vom Verarbeitungsprozess die Imprägnierung der Fasern, das Matrixfließen und die Deformation des Fasernetzwerkes umfassen. Außerdem beinhaltet sie die Kontaktentwicklung zwischen Fügepartnern und somit eine Deformation der Oberflächen der Fügepartner. Auch die Ausbildung einer mechanischen Verzahnung zwischen Fügepartnern kann als Teilschritt der Konsolidierung aufgefasst werden [33]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Prozess vom Aufheizen bis zum Abkühlen unter die Schmelztemperatur des Materials als Konsolidierung bezeichnet.

Während der Konsolidierung kommt es im Faserverbund zu unterschiedlichen Temperatur- und Druckentwicklungen, die sich unter anderem auf Porosität, Faserverteilung oder Matrixmorphologie auswirken. Prozesssimulationen helfen hier mit geeigneten Materialmodellen und transienten Temperatur- und Druckverteilungsberechnungen den Einfluss der Prozessparameter vorherzusagen und entsprechende Prozessoptimierungen zu gestalten.

Im Folgenden werden das Heißpressverfahren und das Tapelegeverfahren vorgestellt und auf typische Prozessparameter, wie Temperaturentwicklung und Druckverteilung eingegangen.

2.3.1. Heißpressverfahren

Als Heißpressen wird das Aufbringen von Druck z.B. über Pressplatten unter Temperatureinfluss bezeichnet. Dabei liegt die Temperatur beim Pressvorgang über der Schmelztemperatur des Polymers [10]. Beim klassischen Heißpressverfahren zwischen zwei ebenen Platten ist der Umformgrad sehr gering und es können lediglich ebene Platten, sogenannte Organobleche produziert werden. Im Rahmen der Arbeit werden als Heißpressverfahren auch Pressverfahren aufgefasst, die zu einer räumlichen Umformung der Lamine führen (sog. Thermoformen) und Verfahren, bei denen das Aufschmelzen der Halbzeuge dem Pressvorgang vorgelagert ist. Eine Übersicht über die Realisierung

verschiedener Heißpressverfahren ist in [2] zu finden. Als Halbzeug für die Heißpressverfahren werden stets vollständig konsolidierte Tapes oder Organobleche betrachtet.

Für die Temperaturführung des Presswerkzeugs gibt es zwei Optionen: eine dynamische und eine isotherme Temperaturführung. Bei der dynamischen Temperaturführung wird das Werkzeug über die Schmelztemperatur des Polymers aufgeheizt, der Pressvorgang durchgeführt und anschließend das Werkzeug auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers abgekühlt. Bei isothermer Temperaturführung wird das Halbzeug zunächst extern in den schmelzflüssigen Zustand gebracht und anschließend in das Presswerkzeug eingelegt. Dabei liegt die Werkzeugtemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers. Der Pressvorgang erfolgt im schmelzflüssigen Zustand, das Polymer erstarrt im Werkzeug.

Für die Einhaltung von Taktzeiten im Minutenbereich und aufgrund des reduzierten Energieaufwandes erscheint das zweistufige Verfahren zielführender. Als Heiztechnologien stehen unter anderem Umluftöfen, IR-Strahler und Kontaktheizungen zur Verfügung. Nachdem das Halbzeug möglichst homogen über die Schmelztemperatur des Polymers erhitzt wurde, wird es in die Presse transportiert und anschließend in die gewünschte Form gepresst. Der Wärmeverlust während des Transportes und bei Kontakt mit dem Presswerkzeug vor dem Schließen des Werkzeuges muss durch ein entsprechendes Überheizen beim Aufschmelzen berücksichtigt werden.

Als kritische Prozessvariablen für die Qualität des Faserverbundes sind hier die zeitliche Temperatur- und Druckentwicklung zu sehen. Insbesondere bei höheren Umformgraden ist auch die Schließgeschwindigkeit der Presse ein kritischer Parameter [2].

Im Rahmen des Verbundprojektes MAI Plast hat sich gezeigt, dass beim Heißpressverfahren die Aufheiztemperaturen für PA-6 im Bereich 225 - 270 °C liegen, Werkzeugtemperaturen von 80 - 180 °C verwendet werden und beim Pressvorgang ein Druck von 5 - 50 bar angelegt wird [34, 35]. Konsolidierungszeiten im Bereich von 30s sind dabei möglich und nötig, um entsprechend kurze Taktzeiten einzuhalten.

2.3.2. Tapelegeverfahren

Unter Tapelegen versteht man das robotergestützte Ablegen von unidirektional verstärkten Polymertapes. Im Gegensatz zum Wickeln handelt sich beim Ablegen um ein diskontinuierliches Verfahren, bei dem die Tapes mit variabler Länge einzeln positioniert und orientiert werden. Somit ist es möglich mit dem Tapelegeverfahren ebene oder gekrümmte Faserverbundbauteile mit angepasster Faserausrichtung und variabler Dicke zu realisieren [2].

Die ersten Entwicklungsschritte im Bereich des Tapelegens faserverstärkter Duroplaste wurden in den späten 60ern gemacht. Heute ist das Tapelegen faserverstärkter Duroplaste etabliert und genügt den Anforderungen der Luftfahrt [37]. Bei der Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste ist eine In-Situ-Konsolidierung notwendig, um anschließende Prozessschritte zur Konsolidierung zu vermeiden und der Wirtschaftlichkeit Rechnung zu tragen. Die Anforderungen an eine Tapelegeanlage können daraus direkt abgeleitet werden: Es muss garantiert werden, dass während des Ablageprozesses das Matrixmaterial aufgeschmolzen wird, ein ausreichender Konsolidierungsdruck

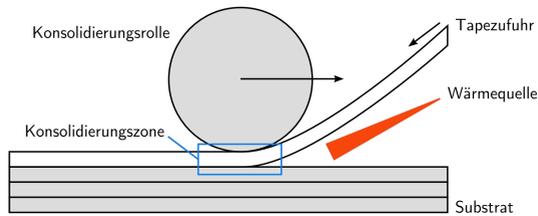


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Tapelegeprozesses nach [36]

herrscht und dieser Druck bis zur Verfestigung des Matrixmaterials aufgebracht wird. Eine hohe Ablagerate ist für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ausschlaggebend.

Die technische Realisierung der Tapeablage ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Das Tape wird über eine Heizquelle, meist Heißgas oder Laser, über die Schmelztemperatur der Matrix aufgeheizt und anschließend über eine Konsolidierungsrolle auf das Substrat gepresst. Über den Rollendurchmesser bzw. die Steifigkeit der Rolle kann die Pressfläche beeinflusst werden. Die Tapelegeanlage verfügt über ein Schneidesystem, um die Tapes auf die passende Länge zu schneiden. Die Zuführung des Tapes erfolgt über Taperollen mit mehreren hundert Metern Länge.

Als kritische Prozessparameter wurden beim Tapelegen die Heiztemperatur, die Geschwindigkeit des Legekopfes, die Anfangstemperatur der Tapes, die Länge des geheizten Tapes bzw. Substrats und der Anpressdruck der Rolle identifiziert [36, 38]. Maßgeblich für die Konsolidierung des Verbundes sind somit neben den Materialparametern die zeitliche Entwicklung der Temperatur und des Drucks innerhalb des Verbundes.

Typische Prozessparameter für das Tapelegen sind Presskräfte im Bereich von 50–500 N [39–41] und Ablegegeschwindigkeiten im Bereich einiger Meter pro Minute [36, 39–41]. Die Verarbeitungstemperatur liegt dabei bis zu 100 °C über der Schmelztemperatur bzw. Glasübergangstemperatur der Matrixmaterialien [41–43].

3. Modellierung der Konsolidierung

Die Ziele der Simulation der Verarbeitung von carbonfaserverstärkten Thermoplasten können vielfältig sein: Neben einer Vorhersage der Bauteilqualität unter definierten Prozessparametern, einer Abschätzung von Zykluszeiten und Verschnitt, der Bestimmung notwendiger Anforderungen bei der Anlagenauslegung, wie z.B. maximale Heiztemperatur und maximaler Pressdruck, kann das Ziel auch eine Optimierung der Prozessparameter hinsichtlich optimaler Bauteilqualität unter Berücksichtigung kurzer Zykluszeiten sein.

Im Rahmen dieser Arbeit umfasst die Prozesssimulation die Konsolidierung von carbonfaserverstärktem Thermoplast, insbesondere von PA-6, unter dem Einfluss von Temperatur und Druck. Zielsetzung ist dabei die Konsolidierung in ihre Teilprozesse zu untergliedern und deren Einfluss auf die Mikrostruktur des Verbundes zu betrachten. Als Mikrostruktur wird dabei die Porosität des Bauteils und die Kristallinität der Matrix bezeichnet.

Eine Übersicht über die Modellierung der Konsolidierung carbonfaserverstärkter Thermoplaste soll das folgende Kapitel geben. Zunächst erfolgt eine gesamtheitliche Betrachtung der Konsolidierung, anschließend eine Unterteilung der zum Teil parallel ablaufenden Teilprozesse. Im Speziellen wird dabei in Abschnitt 3.1 auf die Dekonsolidierung, also der Erhöhung der Porosität in der schmelzflüssigen Matrix, eingegangen. In Abschnitt 3.2 erfolgt eine Diskussion der Modellierung der Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern und in Abschnitt 3.3 wird die Kristallisation während des Abkühlens betrachtet.

Abbildung 3.1 gibt eine Übersicht der Teilprozesse, die es bei der Konsolidierung zu berücksichtigen gilt. Ausgangspunkt für die Simulation der materialspezifischen Antwort des Bauteils während der Konsolidierung ist die Kenntnis über das Temperaturfeld und die Druckverteilung innerhalb des Bauteils während des Prozesses. Die thermische Analyse erfolgt dabei meist auf Basis der Wärmeleitungsgleichung und kann somit auch verschiedene Wärmequellen, wie Kontaktheizung [44], Heißgas [36, 45] oder Laser [46, 47] berücksichtigen.

Auf Basis der Geometrie und der temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften des Aufbaus und des Bauteils kann die Spannungs- bzw. Druckverteilung innerhalb der Geometrie berechnet und eventuelle Fließvorgänge berücksichtigt werden. Neben einer Umformung des Bauteils kann dies zu einer Porenreduktion führen [40, 48].

Eine Prozesssimulation unter Berücksichtigung der materialspezifischen Eigenschaften der carbonfaserverstärkten Thermoplaste muss daneben die Degradation der thermoplastischen Matrix unter Temperatureinfluss berücksichtigen [36, 39, 40], aber auch die Porenentstehung durch Dekonsolidierung aufgrund von in der Matrix gespeicherter Feuchtigkeit oder einer Relaxation des Textils, wie Abschnitt 3.1 zeigt.

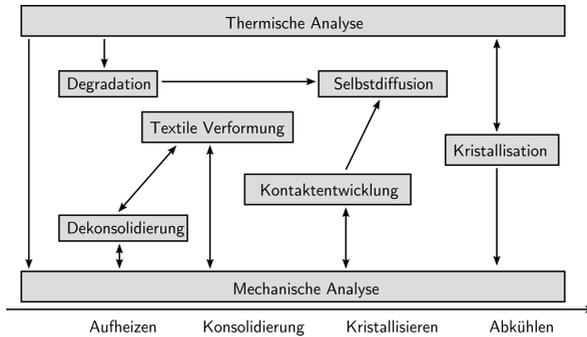


Abbildung 3.1.: Flussdiagramm zur Prozesssimulation der carbonfaserverstärkten Thermoplaste

Weitere Prozesse, die den Konsolidierungsvorgang beschreiben, sind die Kontaktentwicklung zwischen den Einzelkomponenten des Bauteils (siehe Abschnitt 3.2), die Selbstheilung des Polymers [39–41, 45, 49, 50] und die elastische Verformung des Fasertextils [51, 52].

Während der Abkühlphase kristallisiert das thermoplastische Polymer und in Abhängigkeit von Temperaturverlauf und Druckverteilung kann es zu einer inhomogenen Ausbildung der Mikrostruktur innerhalb des Verbundes kommen, wie in Abschnitt 3.3. detailliert diskutiert. Außerdem können sich aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten und Temperaturgradienten Eigenspannungen ausbilden [36, 53, 54].

Dabei beeinflussen sich einzelne Prozesse gegenseitig: Zum Beispiel reduziert eine Degradation des Polymers dessen Selbstheilung oder die Kristallisation beeinflusst aufgrund der Kristallisationswärme die Temperaturverteilung innerhalb des Bauteils bzw. die Druckverteilung aufgrund der Volumenreduktion beim Kristallisieren.

In durchgängigen Prozesssimulationen berücksichtigen Modelle in der Literatur [39, 40, 43, 45, 55, 56] materialseitig das Matrixfließen, die Porenentwicklung, die Kristallisation, die Kontaktentwicklung sowie das Ausheilen der Grenzflächen. Auch die Degradation der Matrix bei hohen Temperaturen wird zum Teil berücksichtigt. Aus diesen Informationen werden Vorhersagen über die mechanischen Eigenschaften des Bauteiles gewonnen, die durch experimentelle Daten validiert werden [39, 41] können.

3.1. Modellhafte Beschreibung der Dekonsolidierung

Im Gegensatz zur Konsolidierung versteht man laut Henninger et al. [57] unter Dekonsolidierung den Verlust der Konsolidierung beim wiederholten Aufheizen eines thermoplastischen Faserverbundes. Dieser Prozess führt insbesondere bei der Weiterverarbeitung von faserverstärkten thermoplastischen Halbzeugen, wie dem Tiefziehen [58] oder Fügen [59–61], zu einer erneuten Porenbildung und damit Reduzierung der mechanischen

Eigenschaften. Experimentell zeigt sich, dass die Dekonsolidierung zu einigen hundert Mikrometer großen elliptischen Poren [52, 57, 61], die meist in matrixreichen Bereichen zu finden sind, oder zu schlauchartigen Poren entlang der Faserbündel [52] führt. Dabei kann die Porosität auf ein Vielfaches des ursprünglichen Wertes anwachsen und Werte von etwa 10-12% [52, 57] erreichen. Wolfrath [62] beobachtete sogar ein Anwachsen um bis zu 72%.

Wie ausgeprägt die Dekonsolidierung auftritt, hängt von mehreren Materialeigenschaften und Prozessparametern ab: Henninger et al. [57] und Shi et al. [61] konnten zeigen, dass mit steigendem Pressdruck während der Heizphase das Dekonsolidieren reduziert oder bei Pressdrücken im Bereich größer 1 MPa komplett unterdrückt werden kann. Während der finale Porengehalt weitgehend unabhängig von der Heiztemperatur ist, entwickelt sich die Porosität bei höheren Temperaturen schneller [57, 63]. Wan und Takahashi [64] sowie Gröschel und Drummer [52] konnten zeigen, dass ein höherer Faservolumengehalt zu einer verstärkten Dekonsolidieren führt. Dies gilt ebenfalls für eine erhöhte Feuchtigkeit im Ausgangslaminat [52] sowie einen höheren Konsolidierungsdruck [62].

Für den Effekt der Dekonsolidierung gibt es laut Ye et al. [59] drei mögliche Ursachen: ein Anwachsen der vorhandenen Poren aufgrund thermischer Ausdehnung von Luftporen, Koaleszenz kleiner Poren und das Anwachsen von Poren bzw. Kavitation neuer Poren aufgrund einer elastischen Relaxation des Fasertextils. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes konnten Ye et al. zeigen, dass eine Temperaturerhöhung von 20 °C auf 240 °C zwar zu einer Volumenerhöhung der Poren von etwa 75% führt, dies aber bei einem vollständig konsolidiertem Laminat mit Porengehalten um 1% kein Anwachsen der Porosität auf zweistellige Volumenprozent erklären kann. Da eine Koaleszenz von Poren zu keinem Anwachsen der Porosität führt, wird die Relaxation des Fasertextils als primäre Triebkraft der Dekonsolidierung angesehen.

Modellhaft wird der textile Beitrag der Dekonsolidierung abgebildet, indem das trockene Fasertextil als ein elastisch verformbarer Verbund aufgefasst wird [65], bei dem im unbelasteten Zustand die Fasern frei aufeinanderliegen. Bei einem angelegten Pressdruck verdichtet sich zunächst die textile Struktur und der Faservolumengehalt steigt an, bis schließlich alle Fasern mechanischen Kontakt haben. Bei diesem Vorgang führt ein geringes Anwachsen des Pressdruckes zu großem Zuwachs im Faservolumengehalt, da ausschließlich die Biegesteifigkeit der Fasern überwunden werden muss. Ab einem kritischen Faservolumengehalt sind die Fasern größtenteils in Kontakt und ein weiterer Anstieg des Pressdruckes führt zu einer elastischen Materialverformung der Fasern. Von da an ist eine starke Druckerhöhungen notwendig, um das Textil weiter zu Verformen.

Bei Abnahme des Pressdruckes vom Textil relaxieren die elastischen Anteile der Verformung. Diese sind neben der elastischen Materialverformung auch die elastische Verformung des Textils. Übertragen auf den Faserverbund mit thermoplastischer Matrix bedeutet das, dass während des Konsolidierungsvorgangs das Textil unter Druck verpresst wird und beim anschließenden Abkühlen die thermoplastische Matrix ein Relaxieren des Textils verhindert. Somit wird die elastische Energie des Textils im Verbund gespeichert. Bei einem erneuten Aufschmelzen der Matrix kann die viskose Matrix dem Textil nicht mehr genügend Steifigkeit entgegensetzen, um ein Relaxieren des Textils

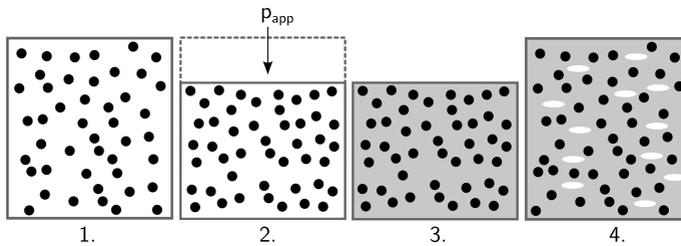


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Konsolidierungs- und Dekonsolidierungsvorgangs im Zustand unbelastetes Textil (1), komprimiertes Textil (2), komprimiertes Textil im konsolidierten Faserverbund (3), relaxiertes Textil im Faserverbund

zu verhindern (siehe Abbildung 3.2). Die Dicke des Faserverbundes nimmt zu und die damit verbundene Volumenerhöhung geht mit einer Porenbildung einher.

Die Dekonsolidierung wird daher vom textilen Aufbau des Laminats beeinflusst. Die Untersuchungen der oben genannten Autoren beschränken sich dabei auf unterschiedliche Gewebesorten und kurzfaserverstärkte Materialien. Untersuchungen an Gelegen sind zum aktuellen Zeitpunkt nicht bekannt. Tendenziell sollte hierbei die Dekonsolidierung jedoch geringer ausfallen bzw. erst bei höheren Faservolumenanteilen auftreten [66]. Bei den in der Literatur untersuchten Materialsystemen handelt es sich neben Polyamiden, meist glasfaserverstärkt, auch um carbonfaserverstärkte Thermoplaste wie PPS [63] und PEI [60].

Ist es nicht möglich während des Aufheizens einen ausreichend hohen Pressdruck auf das Material aufrechtzuerhalten, kann die Dekonsolidierung auch in einem folgenden Pressprozess wieder rückgängig gemacht werden (sog. Rekonsolidierung) [60, 63]. Bei ausreichend hohem Pressdruck kann der Verbund die mechanischen Eigenschaften des Ausgangslaminats wieder vollständig erreichen [35].

Gröschel und Drummer [52] konnten speziell für glasfaserverstärktes PA-6 experimentell zeigen, dass neben dem textilen Beitrag auch der Feuchtegehalt der Matrix das Dekonsolidierungsverhalten beeinflusst. Während der Wassergehalt der Matrix beim Dekonsolidieren faserverstärkter Thermoplaste in den meisten Studien [59, 60, 63, 64, 67] nicht berücksichtigt wird, ist die Porenbildung in Abhängigkeit vom Wassergehalt beim Infiltrationsprozess faserverstärkter Duroplaste bereits experimentell [51, 68–71] und modellhaft [48, 51, 68, 72] umfassend untersucht worden. Insbesondere im Kontext der Vakuuminfiltrationsverfahren (beispielsweise Vacuum assisted resin infusion - VARI oder Vacuum assisted process - VAP), die unter niedrigem Konsolidierungsdruck arbeiten, ist die feuchtigkeitsinduzierte Porenbildung ein bekannter Effekt.

Für die Entwicklung von Poren während des Infiltrationsprozesses werden drei Effekte genannt: Entstehung von Poren an der Fließfront, Einschluss von Luft durch inhomogene Fließgeschwindigkeiten und die Entstehung von Poren durch Ausgasen löslicher Bestandteile wie z.B. Wasser oder Lösemittel [48]. Für vollständig imprägnierte Halb-

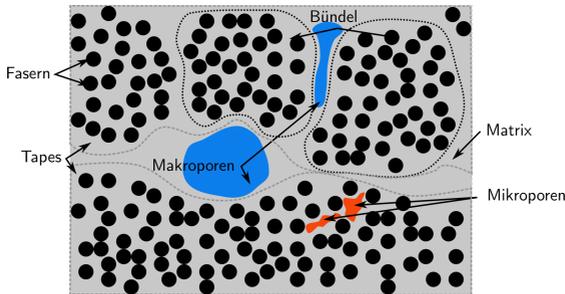


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung charakteristischer Porositätsformen im Faserverbund bestehend aus Makroporosität (blau) und Mikroporosität (rot)

zeuge kommt ausschließlich der letztgenannte Prozess in Frage: das Ausgasen löslicher Bestandteile, insbesondere von Wasser.

Entscheidend für ein Porenwachstum und -schrumpfen durch gelöstes Wasser ist die Richtung der Diffusion zwischen Porenvolumen und Matrixmaterial. Die Menge des gasförmigen Wassers in der Pore bestimmt zusammen mit der Oberflächenspannung und der Porengröße den Innendruck der Pore. Übersteigt dieser den hydrostatischen Druck des Matrixmaterials kommt es zu einem Anwachsen der Pore bzw. zu einem Schrumpfen, falls der Poreninnendruck geringer als der hydrostatische Druck durch die Matrix ist [68]. Der Prozess ist daher aufgrund thermischer Expansion des Wasserdampfs und thermisch aktivierter Diffusion temperatur- und druckabhängig. Insbesondere muss ein kritischer Pressdruck existieren, bei dem eine Porenentwicklung durch gelöstes Wasser unterdrückt werden kann. Es wurde gezeigt, dass das Porenvolumen mit der Temperatur bei der Verfestigung und dem Wassergehalt steigt [69]. Dabei liegt der Innendruck der Poren zum Teil im Bereich weniger hundert kPa. Laut Kardos et al. [73] kann die Nukleation neuer wasserdampfhaltiger Poren als instantan bezeichnet werden.

Die Abhängigkeit der Porenentwicklung unter Berücksichtigung des Fasertextils und des gelösten Wassers wurde unter anderem von Anderson und Altan [51] sowie von Gu et al. [69] untersucht. Die Wechselwirkung beider Effekte führt zu einer Erhöhung des kritischen Pressdrucks im Vergleich zu den vereinfachten Modellen. Dies wird vor allem dadurch erklärt, dass ein Teil des Kompressionsdrucks vom Textil aufgenommen wird und sich nicht als hydrostatischer Matrixdruck manifestiert.

Treten in der textilen Struktur Ordnungsstrukturen unterschiedlicher Größenordnung auf, sind auch Poren auf unterschiedlicher Größenskala zu erwarten. Im Fall von Geweben ist die Struktur durch Faserbündel und die Gewebestruktur bestimmt. Die Porengrößenverteilung ist daher auf zwei Längenskalen verteilt. Dabei werden die Makroporen den Interbündelbereichen zugeordnet, die Mikroporen den Intrabündelbereichen. Makroporen erscheinen meist in sphärischer Form, während sich die Mikroporen nadelförmig und zylindrisch entlang der Faserachse ausbilden [48]. Analog kann das aus Tapes hergestellte Laminat eine ähnliche Ordnungsstruktur aufweisen: Innerhalb der Tapes ist

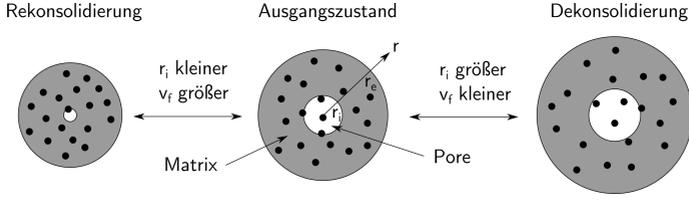


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Einheitszelle beim Re-/Dekonsolidierungsvorgang nach Ye et al. [63]

der Faservolumengehalt homogen und relativ hoch oder einzelne Bündelstrukturen mit hohem Faservolumengehalt liegen vor; eine Ausbildung von Mikroporen ist wahrscheinlich (Abbildung 3.3 - rot). An den Tapegrenzen bilden sich faserarme Bereiche aus, die eine deutlich größere Längenskala ausweisen und somit Raum für Makroporen bilden (blau).

In den nächsten Abschnitten werden die Modelle zur Beschreibung der Dekonsolidierung vorgestellt: Das Modell von Ye et al. [63], das die thermische Expansion bereits vorhandener Poren und die Elastizität des Fasertextils berücksichtigt, und das Modell von Anderson und Altan [51] zur Berücksichtigung der im Polymer gelösten Feuchtigkeit.

3.1.1. Dekonsolidierungsmodell nach Ye

Um die Dekonsolidierung modellhaft zu beschreiben, reduzieren Ye et al. [63] zunächst das Gesamtvolumen des Verbundes auf ein repräsentatives Volumenelement (RVE). Das RVE besteht aus einem porenfreien Bereich, das eine Pore umgibt. Charakteristische Größen für das RVE sind der Radius der Pore und des RVE selbst, die als r_i bzw. r_e bezeichnet werden (siehe Abbildung 3.4). Eine Dekonsolidierung ist durch ein Anwachsen des Porenvolumens und damit des RVE gekennzeichnet. Eine Reduktion des Porenvolumens und des RVE beschreibt den Vorgang der (Re-)Konsolidierung. Die Temperatur wird von Ye et al. als konstant über das komplette RVE angenommen und liegt über der Schmelztemperatur des Polymers.

Innerhalb des RVE soll die Massenerhaltung sowohl für Fasern, als auch für die Matrix erfüllt sein. Eine Vergrößerung des RVE geht somit mit einer Reduzierung des Faservolumengehaltes ν_f einher. Die Massenerhaltung kann in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt im Ausgangszustand ν_f^0 und der radialen Ausdehnung ξ geschrieben werden als:

$$\nu_f^0 = \nu_f \frac{\partial \xi}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Für die Massenerhaltung der Matrix wird diese als viskoses Medium aufgefasst, dass mit einer radialen Fließgeschwindigkeit q_r fließt:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r q_r \frac{\partial \xi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left[(1 - \nu_f) \frac{\partial \xi}{\partial r} \right] = 0 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die Fließgeschwindigkeit kann als Fluss einer viskosen Flüssigkeit durch ein poröses Medium mittels der sogenannten Darcy-Gleichung beschrieben werden:

$$q_r = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Wobei hier η die Viskosität der Matrix und κ die Permeabilität des Fasernetzwerkes darstellt. Die Inhomogenität des Drucks innerhalb der Matrix p ist Treibkraft des viskosen Flusses.

Das Einsetzen der Fließgeschwindigkeit (Gl. 3.3) in die Massenerhaltung der Matrix (Gl. 3.2) unter Berücksichtigung der Massenerhaltung der Fasern (Gl. 3.1) führt zu:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\kappa}{\eta} \frac{\nu_f^0}{\nu_f} \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\nu_f^0}{\nu_f} \right) = 0 \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Unter der Annahme, dass der Faservolumengehalt zu Beginn ν_f^0 weder zeitlich noch räumlich variiert, kann (Gl. 3.4) weiter vereinfacht werden:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\kappa}{\eta} \frac{1}{\nu_f} \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{\nu_f^2} \frac{\partial \nu_f}{\partial t} = 0 \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Lösung für den Druck in (Gl. 3.5) ergibt sich unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, r = r_e, p = p_i, r = r_i \quad (\text{Gl. 3.6})$$

zu:

$$p_{\text{app}} = \frac{\eta}{2\kappa\nu_f} \frac{\partial \nu_f}{\partial t} \left[r_e^2 \ln \frac{r}{r_i} - \frac{r^2 - r_i^2}{2} \right] + p_i \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Wobei p_i den Innendruck der Pore darstellt. Während der Verarbeitung des Verbundmaterials wird ein Pressdruck p_{app} angelegt, der dem Porendruck entgegenwirkt. In Abhängigkeit der Kompressibilität des Fasernetzwerkes wird ein Teil des angelegten Pressdrucks vom Fasernetzwerk aufgenommen:

$$p_{\text{app}} = \sigma + \frac{\eta}{2\kappa\nu_f} \frac{\partial \nu_f}{\partial t} \left[r_e^2 \ln \frac{r}{r_i} - \frac{r^2 - r_i^2}{2} \right] + p_i \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Dabei ist σ die Spannung, die vom Fasernetzwerk aufgenommen wird. Die Druckkomponente der Pore p_i wird von Ye et al. über das ideale Gasgesetz beschrieben, wobei angenommen wird, dass innerhalb der Poren vor dem Aufheizen Normalbedingung herrschten. Für die Spannung, die vom Fasernetzwerk aufgenommen werden kann, verweisen Ye et al. auf die Arbeit von Toll [74]. Dieser beschreibt die Abhängigkeit des Pressdruckes vom Faservolumengehalt mittels eines Potenzgesetzes:

$$\sigma = E_f C_c \cdot (\nu_f^m - \nu_{f,0}^m) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Wobei $E_f C_c$ das elastische Verhalten des Fasertextils beschreibt, m und $\nu_{f,0}$ die Form der Druckabhängigkeit. Der Parameter $\nu_{f,0}$ gibt den Faservolumengehalt des unbelasteten Textils an. In der Literatur sind alternative Abhängigkeiten beschrieben, die meist empirischer Natur sind. Eine Übersicht über das Deformationsverhalten unterschiedlicher Textilien wird von Robitaille [66] gegeben. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Druckabhängigkeit von Geweben über Gelege bis hin zu unidirektionalen Gelegen zunimmt [63].

Bei konstantem Faservolumen und Matrixvolumen, ergibt sich der Porengehalt direkt aus dem Faservolumengehalt vor und nach der Dekonsolidierung (ν_f^0 bzw. ν_f), wenn im Ausgangszustand keine Poren vorhanden waren:

$$\nu_p = \frac{\nu_f^{02}}{\nu_f^2} - \frac{\nu_f^0}{\nu_f} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Unter Berücksichtigung von (Gl. 3.9) ist die Porosität eine Funktion des Faservolumengehalts und des Pressdrucks. In der Originalarbeit von Ye et al. wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sowie die Abhängigkeit der Permeabilität des Fasergeleges vom Faservolumengehalt berücksichtigt. Das Modell ist somit in der Lage die Dekonsolidierung dynamisch zu beschreiben, falls das Temperaturfeld in der Probe zeitabhängig bekannt ist. Für eine statische Lösung sind diese Parameter irrelevant.

Ye et al. konnten mit ihrer Modellvorstellung die zeitliche Entwicklung der Dickenzunahme eines mit carbonfasergewebeverstärkten PPS Laminates während des Aufheizprozesses zeitlich nachvollziehen. Auch wenn die Autoren keine Angaben zum Feuchtigkeitszustand des Polymers machten, ist anzunehmen, dass der Feuchteinfluss dabei relativ gering ausfiel, da PPS eine maximale Feuchtigkeitsaufnahme von lediglich 0,07% [10] zeigt.

3.1.2. Einfluss des Feuchtegehaltes nach Anderson und Altan

Andersons und Altans [51] Modellvorstellung basiert auf den Überlegungen von Kardos et al. [73], die sich mit der Entwicklung von Poren in duroplastischen Faserverbunden beschäftigt haben. Neben Luftporen, die bereits im Laminat vorliegen, berücksichtigen Kardos et al. in der Matrix gelöstes Wasser, das während der Verarbeitung aus dem Harz in Poren diffundieren bzw. zusätzliche Poren bilden kann.

Die Größe der Poren wird im Gleichgewicht über deren Innendruck unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung und dem hydrostatischen Druck der umgebenden Matrix bestimmt. Der Innendruck setzt sich aus den Partialdrücken der Einzelbestandteile, also Luft und Wasser, zusammen (Raoult'sches Gesetz). Eine Diffusion über die Grenzfläche Pore-Matrix kann folglich zu einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Porenvolumens führen.

Zur Beschreibung der Porenentwicklung nehmen Kardos et al. vereinfachend an, dass Wasserporen instantan gebildet werden können, Luftporen bereits im Verbund existieren und dass sich die Poren in einem isotropen Medium befinden. Aufgrund weiterer Annahmen (u.a. keine Interaktion der Poren, Poren lassen sich als kugelförmig beschrei-

ben) schlagen Kardos et al. als Lösung für das entsprechende Diffusionsproblem vor, die von Scriven [75] für Blasenbildung in Flüssigkeiten vorgestellte Lösung heranzuziehen. Die zeitliche Entwicklung des Porendurchmessers d folgt somit der Gesetzmäßigkeit:

$$d = 4\beta\sqrt{Dt} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Wobei D die Diffusionskonstante von Wasser beschreibt und β die treibende Kraft für ein Porenwachstum darstellt und von den aktuellen Wasserkonzentrationen in der Pore C_{void} und in der Matrix C_{bulk} abhängt:

$$\beta = \frac{C_{\text{void}} - C_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{g}}} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

ρ_{g} ist dabei die Dichte des Gases, die über das ideale Gasgesetz mit Druck und Temperatur verknüpft ist:

$$\rho_{\text{g}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p}{RT} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Dabei ist $M_{\text{H}_2\text{O}}$ das Molekulargewicht von Wasser und R die allgemeine Gaskonstante. Die Existenz der Poren ist somit im Gleichgewichtszustand nur möglich, wenn $C_{\text{void}} < C_{\text{bulk}}$, also die Wasserkonzentration in der Pore geringer als im Matrixmaterial ist. Die Konzentration von Wasser an der Grenzfläche Pore-Matrix ist laut Kardos et al. [73] eine Funktion der Temperatur und des Druckes:

$$C_{\text{void}} = C_1 \exp \frac{C_2}{T} p^2 \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Wobei C_1 und C_2 Konstanten darstellen. Die Konzentration von Wasser in der Matrix kann über die Sättigungswerte bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit ermittelt werden:

$$C_{\text{bulk}} = C \cdot (RH_0)^2 = \frac{S}{100} \rho_{\tau} \cdot (RH_0)^2 \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Dabei stellt S den Löslichkeitskoeffizienten und ρ_{τ} die Dichte des Matrixmaterials dar. Diese Modellvorstellung ist nur unter der Randbedingung gültig, dass C_{bulk} während der Verarbeitung konstant bleibt, das heißt die Wassermenge in den Poren gering im Vergleich zur Wassermenge im Laminat ist [72].

Das Modell von Kardos et al. wird von Anderson und Altan [51] modifiziert, indem sie einen Druckminderungsfaktor P_{F} einführen, da der hydrostatische Druck in der Matrix meist geringer als der angelegte Verarbeitungsdruck ist [76–78]. Darüber hinaus führen sie einen minimalen Porengehalt V_{min} ein, der auch bei sehr hohen Drücken nicht unterschritten werden kann. Dieser Porenanteil liegt häufig in faserreichen Bereichen, in dem das Fasernetzwerk den Großteil des Drucks transportiert oder ein Fließen der Matrix verhindert. Zusätzlich übernehmen sie die von Boey und Lye [71] vorgeschlagene Skalierung des Modells auf ein repräsentatives Volumenelement.

Für eine konstante Temperatur und einen festen Zeitpunkt formulieren sie die Ab-

hängigkeit des Porenvolumens vom Feuchtegehalt M_C und angelegtem Druck p_{app} wie folgt:

$$V_V = \left(\frac{\tilde{C}M_C + D}{\frac{1-P_F}{p_{\text{app}}}} \right)^3 + V_{\text{min}} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Wobei \tilde{C} und D Konstanten darstellen, in denen die Temperatur- und Zeitabhängigkeit steckt.

Anderson und Altan [51] konnten zeigen, dass das Modell in der Lage ist, die Porosität von glasfaserverstärktem Epoxidharz für verschiedene Pressdrücke und Feuchtegehalte nachzubilden.

3.2. Kontaktentwicklung und das Modell von Lee und Springer

Als Kontaktentwicklung wird im Kontext der Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste, insbesondere im Bereich der Tapelege- und Fügeprozesse, die Ausbildung von formschlüssigem Kontakt zwischen zwei Fügepartnern bezeichnet. Aufgrund der Topologie der Fügepartner erfolgt der Kontakt zunächst lokal an wenigen Oberflächenunebenheiten und wächst bei ausreichendem Pressdruck mit der Zeit aufgrund viskoelastischer Deformation an. Erst die Ausbildung eines physikalischen Kontaktes ermöglicht eine Diffusion von Polymerketten über die Grenzfläche der Fügepartner hinweg und ist damit Grundlage für die Ausbildung einer mechanisch belastbaren Grenzfläche.

Somit ist die Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern bei unterschiedlichen Verarbeitungsprozessen ein notwendiger Prozess und nicht ausschließlich auf Fügeprozesse im klassischen Sinne, wie das Schweißen thermoplastischer Polymere, beschränkt. Eine Kontaktentwicklung findet bei der Konsolidierung einzelner Tapes zum Organoblech in der Heißpresse ebenso statt, wie bei klassischen Tapelegeprozessen, der lokalen Verstärkung von Reinpolymeren mit Tapes oder bei Wickelprozessen.

Erste Experimente zur isolierten Betrachtung der Kontaktentwicklung thermoplastischer Faserverbunde veröffentlichten Dara und Loos [79]. Carbonfaserverstärktes Polysulfon (PSU, $T_g = 194^\circ\text{C}$) Tapes wurden zu Laminaten mit [0/90/0] Aufbau konsolidiert. Dabei wurde der Pressdruck im Bereich 172-688 kPa und die Temperatur zwischen 240°C und 330°C variiert. Die Versuche umfassten Konsolidierungszeiten im Bereich 0,5-20 min. Die Autoren konnten mittels Ultraschallmikroskopie zeigen, dass die Kontaktentwicklung mit steigendem Druck und steigender Temperatur beschleunigt wird, die Zeit bis zur Ausbildung vollständigen Kontaktes jedoch mit Ausnahme der Versuche bei maximalem Druck und maximaler Temperatur im zweistelligen Minutenbereich liegt.

Lee und Springer [80] ermittelten mit Hilfe von Schlifffbildern Zeitskalen für die vollständige Kontaktentwicklung von carbonfaserverstärktem Polyetheretherketon (PEEK, $T_g = 335^\circ\text{C}$). Dabei dauerte es bei Temperaturen von $350-370^\circ\text{C}$ und Pressdrücken von 276-1630 kPa einige wenige Minuten bis zur Ausbildung von vollständigem Kontakt. Temperatur- und Druckerhöhung zeigten auch hier eine Beschleunigung der Kontaktentwicklung. Die Versuchsergebnisse legen nahe, dass es sich bei der Kontaktentwicklung um eine viskoelastische Verformung der Oberfläche der Fügepartner handelt.

Folglich beeinflusst die Topographie der Fügepartner die Kontaktentwicklung: Große Oberflächenrauheit reduziert die anfängliche Kontaktfläche und führt zu längeren Zeiten bis zur vollständigen flächigen Ausbildung des Kontaktes. Experimentell konnte dies Khan et al. [39] nachweisen.

Bei den bisher in der Literatur untersuchten Materialsystemen handelt es sich vor allem um luftfahrtrelevante Polymersysteme wie PEEK [33, 38, 39, 80–83], PSU [79, 83], PPS [84] oder PEI [83, 85]. Aus der Gruppe der Polyamide wurden bisher lediglich PA-12 [85] und aktuell carbonfaserverstärktes PA-6 [86] untersucht.

Experimentellen Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe [87] zeigen, dass die Kontaktentwicklung zwischen carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes selbst bei niedrigen Pressdrücken zwischen 1–4 kPa und moderaten Temperaturen bis zu 10 °C über der Schmelztemperatur im Sekundenbereich stattfindet. Es wurde gezeigt, dass die Vorhersagen gängiger Modelle zur Beschreibung der Kontaktentwicklung, wie das Modell von Lee und Springer [80] sowie das Modell von Yang und Pitchumani [88], die experimentellen Beobachtungen für carbonfaserverstärktes PA-6 nur unzureichend beschreiben.

Im Folgenden werden die Grundlagen des Kontaktentwicklungsmodells von Lee und Springer diskutiert. Die Autoren beschreiben die Kontaktentwicklung als viskoser Fluss rechteckiger Unebenheiten identischer Größe unter Druck. Anschließend werden Erweiterungen hinsichtlich einer fraktalen Oberflächenbeschreibung, dem Modell von Yang und Pitchumani, diskutiert. Außerdem folgt eine Erweiterung des Modells von Lee und Springer hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenspannung der Polymerschmelze.

3.2.1. Das Modell von Lee und Springer

Dara und Loos [79] beschreiben die Kontaktentwicklung zwischen carbonfaserverstärkten Thermoplasttapes über ein vereinfachtes Oberflächenmodell und dessen viskoser Verformung. Dabei wird die Oberfläche als eine Reihe von rechteckigen Erhebungen beschrieben, deren Größenverteilung einer Weibullverteilung folgt. Die Verformung dieser Erhebungen wird als viskoser Fluss rechteckiger Materialelemente unter Berücksichtigung des aufgetragenen Drucks und der temperaturabhängigen Viskosität des Verbundes beschrieben.

Eine Vereinfachung hinsichtlich der Oberflächenbeschreibung wurde von Lee und Springer [80] vorgenommen. Die Oberfläche wird dabei als eine Reihe von rechteckigen Erhebungen mit identischer Größe beschrieben. Es kann als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen der analytischen Beschreibung des Kontaktentwicklungsproblems zwischen carbonfaserverstärkten Tapes betrachtet werden.

Im Folgenden werden daher zunächst die Details des Modells von Lee und Springer aufgezeigt, anschließend erfolgt eine Erweiterung der Oberflächenbeschreibung hinsichtlich der Multiskalencharakteristik realer Oberflächen bzw. einer Erweiterung der Modellbeschreibung zur Berücksichtigung der Oberflächenspannung der Fügepartner.

Abbildung 3.5 zeigt die Oberfläche eines Tapes bestehend aus einer Reihe von rechteckigen Erhebungen mit identischer Größe im Ausgangszustand und im deformierten Zustand. Die Oberfläche ist im Ausgangszustand durch die Höhe der Erhebungen a_0 , deren Breite b_0 und Abstand w_0 vollständig beschrieben. Während des Verformungsprozesses

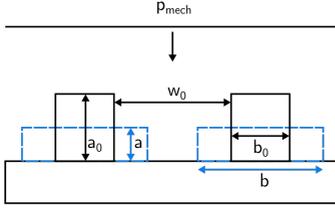


Abbildung 3.5.: Tapeoberfläche mit zwei rechteckigen Erhebungen im Ausgangszustand (schwarz) und nach der Deformation (blau)

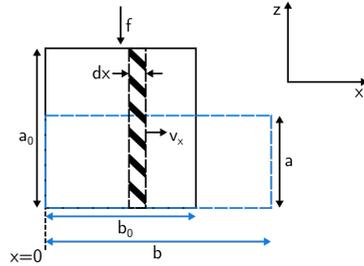


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des viskosen Flusses einer rechteckigen Unebenheit

werden die Unebenheiten durch die entsprechenden Parameter a , b und w beschrieben. Die Oberfläche kann hier als zweidimensional betrachtet werden, da die untersuchten Tapes in Faserrichtung eine wesentlich kleinere Rauheit aufweisen als senkrecht dazu.

Die Deformation einer rechteckigen Unebenheit wird von Lee und Springer als viskoser laminarer Fluss eines nicht komprimierbaren Newtonschen Fluides angenommen. Somit kann die Fließgeschwindigkeit eines Volumenelementes, wie es in Abbildung 3.6 gezeigt ist, über die Massenerhaltung ausgedrückt werden:

$$a \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Dabei stellt v_x die Fließgeschwindigkeit der Unebenheit in x-Richtung dar. Die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit eines Newtonschen Fluides kann aus der gekrümmten Fließfront und der Druckverteilung gewonnen werden¹:

$$v_x = -\frac{a^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Wobei p den Druck und μ die Viskosität des Fluides beschreibt. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen $\partial p / \partial x|_{x=0} = 0$, $v_x|_{x=0} = 0$, $p(b) = P_e$, mit dem Umgebungsdruck P_e , und das Ersetzen der durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit in x-Richtung mittels $\partial a / \partial t$ ergibt sich

$$P - P_e = \frac{6\mu}{a^3} \frac{\partial a}{\partial t} \left(y^2 - \frac{b^2}{4} \right) \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Die Kraft, die auf das Volumenelement wirkt, lässt sich aus dem Verhältnis der proj-

¹Eine Herleitung ist in Lehrbüchern zur Strömungsmechanik, z.B. in Durst [89], finden

zierten Gesamtfläche des Abschnitts und der tatsächlichen Kontaktfläche bestimmen:

$$\tilde{f} = \frac{F}{A} \frac{1}{n} = \frac{F}{A} \frac{b_0 + w_0}{B} = P_{\text{app}}(b_0 + w_0) \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Dabei sind A und B die Länge bzw. Breite des betrachteten Probenstückes. f beschreibt die Kraft auf eine Unebenheit, während F die Gesamtkraft auf die Probe bzw. n Unebenheiten darstellt. Diese wirkt dem hydrostatischen Druck im Volumenelement entgegen:

$$\tilde{f} = \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} (P - P_e) dy \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Das Einsetzen von (Gl. 3.19) und (Gl. 3.20) liefert:

$$P_{\text{app}}(b_0 + w_0) = \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \left(\frac{6\mu}{a^3} \frac{\partial a}{\partial t} \left(y^2 - \frac{b^2}{4} \right) \right) dy \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Nach Integration der rechten Seite und einsetzen der Volumen- bzw. hier der Flächenerhaltung $ab = a_0b_0$ ergibt sich für die Fließgeschwindigkeit

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{P_{\text{app}}(b_0 + w_0) \cdot a^6}{\mu a_0^3 b_0^3} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Die relative Kontaktfläche zwischen der Oberfläche und einer Ebene parallel zur Tapeoberfläche wird als D_{ic} (von engl. „Degree of intimate Contact“) bezeichnet und lässt sich aus der Geometrie folgendermaßen ermitteln:

$$D_{\text{ic}} = \frac{b}{w_0 + b_0} = \frac{a_0}{a} \frac{1}{1 + \frac{w_0}{b_0}} \quad (\text{Gl. 3.24})$$

Somit ist die Entwicklung der relativen Kontaktfläche abhängig von den Oberflächenparametern sowie der Viskosität und vom aufgebrachtten Druck.

Eine Erweiterung des Modells hinsichtlich zeitabhängiger Temperatur- und Druckprofile wurde von Mantell [81] vorgeschlagen. Durch die Berücksichtigung der Temperatur wird insbesondere die Änderung der Viskosität des Matrixsystems während der Kontaktentwicklung berücksichtigt.

3.2.2. Erweiterung der Oberflächenbeschreibung

Aufbauend auf der Arbeit von Lee und Springer [80] wurde das Kontaktentwicklungsmodell von Yang und Pitchumani [88] um eine realitätsnähere Oberflächenbeschreibung erweitert. Hierbei wird der Multiskalencharakter einer realen Oberfläche durch eine fraktale Beschreibung berücksichtigt. Eine fraktale Oberfläche² zeigt auf unterschiedlicher

²Weiterführende Informationen zu fraktalen Oberflächen sind z.B. in [90] zu finden

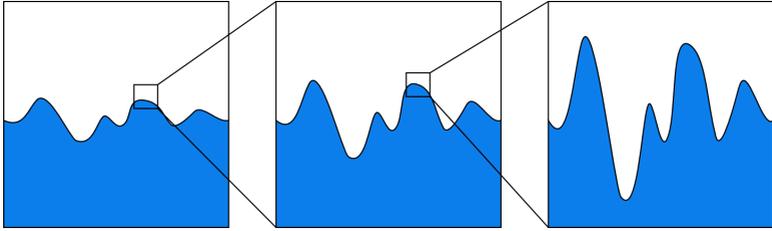


Abbildung 3.7.: Fraktale Oberflächen mit Unebenheiten auf unterschiedlichen Größenskalen motivieren die Beschreibung des Kontaktentwicklungsmodell nach Yang und Pitchumani

Größenskala stets eine ähnliche Charakteristik, wie schematisch in Abbildung 3.7 gezeigt.

Als Beschreibung für eine fraktale Oberfläche wird von Yang und Pitchumani [88] eine sogenannte Cantorset Oberfläche herangezogen. Eine Cantorset Oberfläche besteht aus einem Rechteck, dem an einer Seite ein oder mehrere, im Allgemeinen $(s - 1)$, Rechtecke identischer Größe entnommen wurde bzw. wurden. Inmitten der verbleibenden ursprünglichen Streckenabschnitte werden in einem zweiten Schritt $(s - 1)$ Rechtecke entnommen, die um einen Faktor f kleiner sind. In einem weiteren Schritt werden nun erneut den verbleibenden ursprünglichen Streckenabschnitten weitere, um den Faktor f verkleinerte, Rechtecke entnommen. Diese Prozedur wird iterativ fortgeführt. Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft Cantorset Oberflächen mit $s = 2$ bzw. $s = 3$. Dabei wurden die ersten drei Generationen bzw. die ersten zwei Generationen an Unebenheiten dargestellt.

Die Lösung für die Verformung einer rechteckigen Unebenheit wurde von Yang und Pitchumani aus dem Lee und Springer Modell übernommen. Die Erweiterung des Modells unter Berücksichtigung der Multiskalencharakteristik besteht aus einer sukzessiven Berechnung der Oberflächenverformung der einzelnen Generationen. Somit erfahren

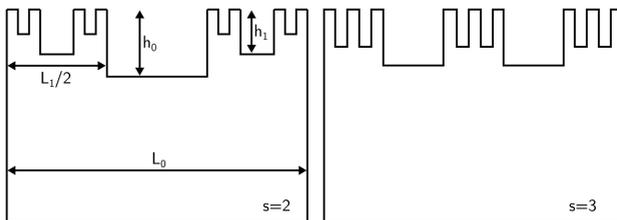


Abbildung 3.8.: Cantorset Oberflächen mit $s = 2$ (links) bzw. $s = 3$ (rechts). Gezeigt sind die ersten drei bzw. die ersten zwei Generationen an Unebenheiten

lediglich die Unebenheiten höchster Generation eine Verformung. Dabei wird angenommen, dass der auf der höchsten Generation lastende Druck bei darunterliegenden Generationen zu keiner signifikanten Verformung führt.

Die zeitliche Entwicklung der relativen Kontaktfläche kann über

$$D_{ic}^n = \frac{1}{f^n} \left[\frac{\frac{5}{4} \frac{h_0^2}{L_0} \left(f^{\frac{2nD}{2-D} + n + 4} \right)}{(f+1)^2} \int_{t_{n+1}}^t \frac{P_{aDP}}{\mu} d\tilde{t} + 1 \right]^{1/5} \quad (\text{Gl. 3.25})$$

berechnet werden und ist eine Funktion der aktuell verformten Generation. Die jeweiligen geometrischen Parameter der verformten Generation, die Breite und Höhe, können aus den Parametern, die die fraktale Oberfläche beschreiben, bestimmt werden:

$$a_{n,0} = \left[\frac{1^{n-1}}{f} - \frac{1}{f^{n-1} \cdot (f+1)} \right] h_0 \quad (\text{Gl. 3.26})$$

$$a_{n,f} = \left[\frac{1^{n-1}}{f} - \frac{1}{f^{n-2} \cdot (f+1)} \right] h_0 \quad (\text{Gl. 3.27})$$

$$b_{n,0} = \frac{L_n}{N} = \frac{1^n}{f} \cdot \frac{L_0}{f^{\frac{D}{2-D} n}} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Hierbei bezeichnet f den Skalierungsfaktor, h_0 die Höhe der Unebenheiten erster Generation, D die fraktale Dimension und L_n die Längenskala auf der die Unebenheiten auftreten. Die fraktale Dimension lässt sich mit der Zahl der Unebenheiten in einem Cantorsetabschnitt und dem Skalierungsfaktor der Unebenheitslevels verknüpfen [91]:

$$s = f^{\frac{D}{2-D}} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Im Rahmen der Prozesssimulation findet das Modell und seine Vorgänger breite Akzeptanz [33, 45, 82, 92, 93], auch wenn die Bestimmung der Eingangsparameter im Allgemeinen keinem einheitlichen Schema folgt [92]. Meist werden die Eingangsparameter der Modelle durch Optimierung den experimentellen Ergebnissen angepasst.

3.2.3. Berücksichtigung der Oberflächenspannung

Aus der Literatur ist bekannt, dass es bereits beim Aufschmelzen der Oberflächenebenheiten aufgrund der Oberflächenspannung zu einer Reduzierung der Rauheit [94–97] und damit zu einer Erhöhung der initialen Kontaktfläche zwischen den Fügepartnern kommt. Auch die eigenen experimentellen Erfahrungen zeigen, dass es während des drucklosen Aufheizprozesses von carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes bereits zu einer Reduzierung der Oberflächenrauheit kommt. Dies legt nahe, dass der Einfluss der Oberflächenspannung der PA-6 Schmelze für den Kontaktentwicklungsprozess eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt.

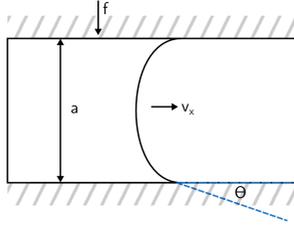


Abbildung 3.9.: Modellvorstellung des viskosen Flusses unter Berücksichtigung der Kapillarkwirkung zwischen zwei Tapes

Um die Oberflächenspannung bei der Deformation einer Unebenheit zu berücksichtigen, wird der Spalt zwischen den Unebenheiten an der Kontaktfläche als Fließkanal aufgefasst, wie in Abbildung 3.9 skizziert. Daher müssen zur Lösung von (Gl. 3.17) die Randbedingungen angepasst und dem Kapillardruck der Unebenheit Rechnung getragen werden. Analog zu (Gl. 3.18) wird dabei die Vereinfachung einer Durchschnittsgeschwindigkeit in x-Richtung über die Plattenhöhe angenommen.

$$P - P_e - P_K = \frac{6\mu}{a^3} \frac{\partial a}{\partial t} \left(y^2 - \frac{b^2}{4} \right) \quad (\text{Gl. 3.30})$$

Der Kapillardruck P_K lässt sich über die Young-Laplace Gleichung im Plattenspalt ermitteln. Er hängt vom Kontaktwinkel Θ , der Oberflächenspannung γ und der Spalthöhe \bar{h} ab:

$$P_K = \frac{2\gamma \cos \Theta}{\bar{h}} \quad (\text{Gl. 3.31})$$

Über das Kräftegleichgewicht und die Volumenerhaltung kann analog zu (Gl. 3.29) ein Ausdruck für die Fließgeschwindigkeit gefunden werden:

$$f = \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} (P - P_e) dy \quad (\text{Gl. 3.32})$$

Das Einsetzen von (Gl. 3.30) und lösen des Integrals liefert für die linke Seite den Ausdruck

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} (P - P_e) dy &= \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \left(\frac{6\mu}{a^3} \frac{\partial a}{\partial t} \left(y^2 - \frac{b^2}{4} \right) \right) + \frac{2\gamma \cos \Theta}{a} dy = \\ &= -\frac{\mu}{a^3} \frac{\partial a}{\partial t} b^3 + \frac{2\gamma \cos \Theta}{a} b \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3.33})$$

Somit ergibt sich für die Fließgeschwindigkeit:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{a^6}{\mu a_0^3 b_0^3} \left(P_{\text{app}} (b_0 + w_0) + \frac{2\gamma \cos \Theta}{a^2} a_0 b_0 \right) \quad (\text{Gl. 3.34})$$

Es wird deutlich, dass im Bereich niedrigen mechanischen Pressdruckes der zweite Summand, der seinen Ursprung in der Kapillarwirkung hat, maßgeblich für die Kontaktentwicklung ist. Bei hohem Druck kann der zweite Term vernachlässigt werden und die Kontaktentwicklung wird über das eigentliche Lee und Springer Modell beschrieben (vgl. (Gl. 3.23)).

3.3. Kristallisation

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Modelle vorgestellt, die zeigen, dass die Prozessparameter beim Aufheizen und Umformen die Eigenschaften carbonfaserverstärkter PA-6 Bauteile maßgeblich beeinflussen. Sowohl Temperatur als auch Druck beeinflussen die Anbindung von Laminatlagen und das Vorhandensein von Poren maßgeblich. Darüber hinaus legt auch der Abkühlvorgang die Mikrostruktur und damit Materialeigenschaften des Bauteils fest.

So hängen die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften semikristalliner Polymere neben der Struktur der Monomere und der Eigenschaften des polymerisierten Makromoleküls auch von der Morphologie des Materials ab. Kristalline Ordnungsstrukturen auf einer Längenskala unterhalb des Mikrometerbereichs, wie die Ausbildung der α - und γ -Phase (siehe Abschnitt 2.1), sowie die Ausbildung von Überstrukturen in der Größenordnung einiger Mikrometer, wie etwa von Sphärolithen oder Vorzugsrichtungen von Polymerketten, beeinflussen das Materialverhalten stark [98].

Die Kühlrate während der Verfestigung ist der größte Einflussfaktor bei der Ausbildung der Mikrostruktur. So zeigen isotherme Kristallisationsversuche an PA-6, dass sich bei Temperaturen über 190 °C die α -Form einstellt, zwischen 190 °C und 130 °C eine Mischung von α - und γ -Phase entsteht und sich bei Temperaturen unterhalb 130 °C vor allem γ -Kristalle ausbilden [99]. Die höchste Kristallisationsrate liegt bei ca. 135 °C [20, 100]. Kristallisationsversuche unter nicht-isothermen Bedingungen zeigen, dass Kühlraten über 100 - 150 K/s [101, 102] notwendig sind, um eine Kristallisation aus der Schmelze vollständig zu verhindern, Kühlraten von 5 - 80 K/s zu einer Mischung aus α - und γ -Phase führen und Kühlraten darunter zu einer Ausbildung reiner α -Phase [103]. Carubba et al. [104] konnten darüber hinaus nachweisen, dass die Kristallisationskinetik bei einem Druck bis zu 40 MPa nur moderat beeinflusst wird.

Bei der Verarbeitung von Polymeren aus der Schmelze kann die Kühlrate lokal stark variieren. Murthy et al. [105] konnten zeigen, dass die Morphologie innerhalb von PA-6 Proben aus dem Spritzgussverfahren nicht homogen ist. In der Nähe der Oberfläche bildet sich eine γ -phasenreiche Schicht aus, während zur Probenmitte hin der Anteil der α -Phase ansteigt. Diese sogenannte Kern-Mantel-Struktur ist auf eine erhöhte Kühlrate im oberflächennahen Bereich im Vergleich zum Probeninneren zurückzuführen. Die Dicke der Oberflächenschicht mit überwiegendem Anteil an γ -Phase ist dabei abhängig

von der Temperatur der Spritzgussmasse und nimmt bei kleinen Temperaturen (225 °C) bis zu 50% der Probendicke (4 mm) ein.

Neben den Abkühlraten wird die Kristallisation stark von den Additiven beeinflusst, die als heterogene Nukleationskeime wirken können. Untersuchungen zeigen, dass beispielsweise Schichtsilikate die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöhen können [106] und vor allem das Wachstum der γ -Phase beschleunigen [20]. Auch Carbonfasern können als Nukleationskeime in semikristallinen Polymeren wirken, wie Untersuchungen an verstärktem Polystyrol [107], PPS [108], PEEK [109] und PA-6 [110] zeigen. Es hat sich herausgestellt, dass die veränderte Kristallisationskinetik nicht alleine durch die erhöhte Temperaturleitfähigkeit der Fasern erreicht wird, sondern auch die Morphologie im Bereich der Fasern maßgeblich beeinflusst wird. Im Bereich der Carbonfasern kann sich je nach Fasertyp und Beschichtung eine transkristalline Phase ausbilden [111–113]. Als transkristalline Phase wird dabei der Bereich um eine Faser bezeichnet, in dem aufgrund der Nukleationswirkung der Faser die Morphologie im Vergleich zum übrigen Volumen gestört ist.

Für die Abschätzung der Kristallinitätsverteilung innerhalb eines Bauteils aus carbonfaserverstärktem PA-6 muss ein entsprechendes Kristallisationsmodell entwickelt werden, das zum einen beliebige nicht-isotherme Temperaturzyklen zum anderen aber auch die Polymorphie von PA-6 berücksichtigt.

Als Beschreibung für die Kristallisation unter isothermen Bedingungen wird meist die Avrami-Gleichung herangezogen (Gl. 3.35), die die relative Kristallinität W_C als Funktion der Zeit angibt. Als Parameter treten die Kristallisationsrate k , die Nukleations- und Wachstumsrate beinhaltet, und der Avrami-Index n auf, der als Indiz für die Geometrie des Wachstums gilt. Die relative Kristallinität ist dabei der auf die maximale Kristallinität X_∞ genormte kristalline Anteil X .

$$W_C(t) = \frac{X(t)}{X_\infty} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Aufbauend auf der Avrami-Gleichung gibt es verschiedene Ansätze die Beschreibung auf nicht-isotherme Kristallisation zu erweitern, z.B. nach Ozawa [114], Nakamura et al. [115] oder Kamal und Chu [116]. Eine zunächst allgemeine Formulierung der Kristallisation aus der Polymerschmelze in die kristallinen Phasen kann über die Kristallisationsraten $f_{1 \rightarrow \alpha}$ (Gl. 3.36) und $f_{1 \rightarrow \gamma}$ (Gl. 3.37) erfolgen, falls Umwandlungen von der α - in die γ -Phase vernachlässigt werden.

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = f_{1 \rightarrow \alpha}(T, \dot{T}) \cdot N_1 \quad (\text{Gl. 3.36})$$

$$\frac{\partial N_\gamma}{\partial t} = f_{1 \rightarrow \gamma}(T, \dot{T}) \cdot N_1 \quad (\text{Gl. 3.37})$$

Wobei hier N_α , N_γ bzw. N_1 den Anteil der α -, γ - bzw. amorphen Phase darstellt. Die Kristallisationsraten sind dabei eine Funktion der Temperatur T und Kühlrate \dot{T} . Eine Druckabhängigkeit kann vernachlässigt werden [104] und auch eine scherungsinduzierte Kristallisation spielt beim Heißpressverfahren und beim Tapelegeprozess aufgrund der

geringen Umformgrade eine untergeordnete Rolle. Der Anteil der amorphen Phase lässt sich als Differenz zwischen Gesamtvolumen und kristallinem Anteil schreiben.

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = f_{1 \rightarrow \alpha}(T, \dot{T}) \cdot (1 - N_\alpha - N_\gamma) \quad (\text{Gl. 3.38})$$

$$\frac{\partial N_\gamma}{\partial t} = f_{1 \rightarrow \gamma}(T, \dot{T}) \cdot (1 - N_\alpha - N_\gamma) \quad (\text{Gl. 3.39})$$

Wodurch ein System zweier gekoppelter Differentialgleichungen entsteht. Für die Umwandlungsfunktionen unter nicht-isothermen Bedingungen schlagen Nakamura et al. [115] vor die Avrami-Gleichung (Gl. 3.35) um die nicht-isotherme Kristallisationsrate $K(T)$ zu erweitern:

$$W_C(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K(T) d\bar{t}\right)^n\right) \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Dabei können die isotherme Kristallisationsrate und die nicht-isotherme Kristallisationsrate über (Gl. 3.41) miteinander verknüpft werden.

$$K(T) = [k(T)]^{\frac{1}{n}} = \ln(2)^{\frac{1}{n}} \frac{1}{t_{1/2}} \quad (\text{Gl. 3.41})$$

Wobei $t_{1/2}$ der Kristallisationshalbzeit, also die Zeit in der die Hälfte der maximalen Kristallisation eintritt, entspricht. Somit ergibt sich eine Kristallisationsrate zu:

$$f_{1 \rightarrow i}(T) = nK_i \left[-\ln\left((1 - W_C)^{\frac{n-1}{n}}\right) \right] \quad (\text{Gl. 3.42})$$

Der Index i kann dabei die α - bzw. γ -Phase bezeichnen. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsraten erfolgt nach dem empirischen Ansatz von Ziabicki [117, 118] mittels:

$$\frac{1}{t_{1/2}} = k_i \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(T - T_{\max})^2}{D^2}\right) \quad (\text{Gl. 3.43})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsrate folgt somit einer Normalverteilung. Sie ist maximal bei der Temperatur T_{\max} und hat eine Halbwertsbreite von $\sqrt{2 \ln 2}/D^2$. Die Amplitude k_i ist proportional zur inversen Kristallisationshalbzeit. Der Parameter D kann dabei aus isothermen Kristallisationsversuchen gewonnen werden.

Um die Polymorphie von PA-6 zu berücksichtigen, wurden die Umwandlungsfunktionen $f_{1 \rightarrow i}$ in dieser Arbeit um eine Kühlratenabhängigkeit erweitert. Experimentell zeigt sich, dass bei niedrigen Kühlraten ausschließlich α -Phase vorliegt und mit steigenden Kühlraten zunächst ein Gemisch aus α - und γ -Phase, anschließend ausschließlich γ -Phase entsteht. Der amorphe Anteil wächst dabei mit zunehmender Kühlrate weiter

an. Die Kühlratenabhängigkeit wurde daher als verschmierte Stufenfunktion g um eine kritische Kühlrate T_{krit} mit einer Breite ΔT_{krit} realisiert:

$$f_{1 \rightarrow \alpha} = nK_{\alpha}(T) \left[-\ln \left((1 - W_C)^{\frac{n-1}{n}} \right) \right] \cdot g \left(\dot{T}_{\text{krit}}, \Delta \dot{T}_{\text{krit}} \right) \quad (\text{Gl. 3.44})$$

$$f_{1 \rightarrow \gamma} = nK_{\gamma}(T) \left[-\ln \left((1 - W_C)^{\frac{n-1}{n}} \right) \right] \cdot \left(1 - g \left(\dot{T}_{\text{krit}}, \Delta \dot{T}_{\text{krit}} \right) \right) \quad (\text{Gl. 3.45})$$

Das System der zwei gekoppelten Differentialgleichungen (Gl. 3.38) und (Gl. 3.39) kann mit den Umwandlungsfunktionen (Gl. 3.44) und (Gl. 3.45) für verschiedene Temperaturverläufe gelöst werden und gibt die Entwicklung der Kristallinität zeitabhängig wieder. Dabei ergeben sich der α - und γ -Phasenanteil direkt als Lösung. Die Gesamtkristallinität ergibt sich aus der Summe der zwei Phasenanteile und der amorphe Anteil als Differenz zwischen Eins und der Gesamtkristallinität.

4. Methoden und Probenpräparation

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Röntgen-Computertomographie und der Röntgendiffraktion erarbeitet. Dabei wird das Augenmerk auf den materialspezifischen Besonderheiten zur Untersuchung carbonfaserverstärkten Polyamids herausgearbeitet.

Außerdem erfolgt eine Beschreibung der Datenreduktionsverfahren für die Auswertung der Oberflächenparameter carbonfaserverstärkter Tapes und die Bestimmung des lokalen Faservolumenanteils. Am Ende des Kapitels werden Details von Versuchen gezeigt, die zur Probenpräparation dienen. Diese sind der Abschreckversuch, um carbonfaserverstärktes PA-6 unter hohen Kühlraten aus der Schmelze erstarren zu lassen, und ein Konsolidierungs- bzw. Dekonsolidierungsversuch.

4.1. Röntgen-Computertomographie

Mit Hilfe der Röntgen-Computertomographie ist es möglich, zerstörungsfrei einen Einblick in Probenvolumen zu erhalten. Hierzu wird das Probenvolumen mittels Röntgenstrahlung durchstrahlt und die transmittierte Strahlung aufgezeichnet (sog. Schattenbild). Mit Hilfe eines Rekonstruktionsalgorithmus kann aus einer Serie von Schattenbildern, die aus unterschiedlichen Winkelpositionen aufgezeichnet wurden, die lokale Absorption innerhalb des Probenvolumens berechnet werden. Die Absorption korreliert mit der Massenzahl der durchstrahlten Atome sowie der Dichte des durchstrahlten Materials.

Es folgt eine kurze Erläuterung des Aufbaus des verwendeten Systems (Phoenix nanotom 180m, GE Sensing) und des Rekonstruktionsprozesses. Anschließend wird auf die volumetrische Auswertung der Porosität carbonfaserverstärkter Kunststoffe eingegangen und gezeigt, wie die Kontaktfläche zwischen zwei Fügepartnern bestimmt werden kann.

4.1.1. Aufbau

Hauptbestandteile der verwendeten Röntgentomographieanlage sind Röntgenquelle, Röntgendetektor und der Probenmanipulator. Röntgenquelle und Röntgendetektor liegen dabei statisch in einer Achse. Der Probenmanipulator befindet sich dazwischen und ermöglicht eine Rotation der Probe orthogonal dazu. Die Abstände Probe-Röntgenquelle und Röntgendetektor-Röntgenquelle können dabei über eine CNC-Steuerung kontrolliert werden (siehe Abbildung 4.1). Die Vergrößerung des Objektes kann so variiert werden; je größer das Schattenbild der Probe auf dem Detektor desto größer die Vergrößerung.

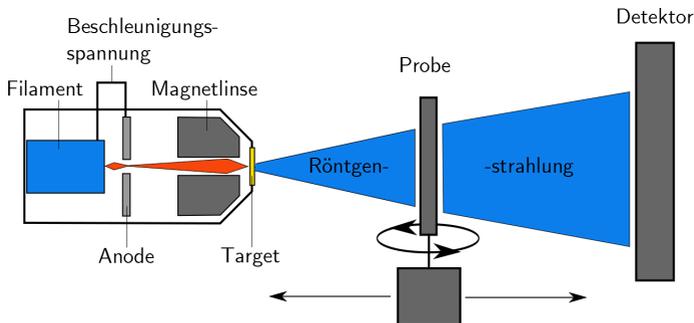


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Röntgen-Computertomographieanlage

In der Röntgenröhre befindet sich eine Kathode, ein Filament, das angeregt durch eine Heizspannung Elektronen emittiert. Die Elektronen durchlaufen die Beschleunigungsspannung und treffen durch Magnetlinsen gebündelt auf ein Target (hier: Diamant). Stromstärke und Energie der Elektronen werden dabei über die Heiztemperatur und die Beschleunigungsspannung festgelegt. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Target werden die Elektronen stark abgebremst und emittieren dadurch elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich, die sogenannte Bremsstrahlung. Die Wellenlängenverteilung der Röntgenstrahlung wird dabei von der kinetischen Energie der Elektronen, also indirekt von der Beschleunigungsspannung, bestimmt. Neben dieser kontinuierlichen Strahlung gibt es die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch keine Rolle spielt. In der Röntgenröhre befindet sich ein Vakuum mit einem Druck ca. 10 nbar. Eine Besonderheit der Anlage ist die Nutzung eines Targets in Transmissionskonfiguration. Die Transmissionskonfiguration reduziert den minimalen Abstand zwischen Target und Probe und erhöht damit die maximale Vergrößerung. Für detaillierte Informationen zur Erzeugung von Röntgenstrahlung mit Hilfe beschleunigter Elektronen wird auf weiterführende Literatur verwiesen [119]. Für die Qualität der Messung sind eine konstante Intensität der Röntgenstrahlung sowie eine möglichst gute Fokussierung des Elektronenstrahls zur Verbesserung der Detailauflösung ausschlaggebend.

Als Detektor kommt ein flächiger Szintillationsdetektor zum Einsatz. Die Szintillationen werden in einem Array mit 100 μm Pixelabstand ausgewertet. Als Szintillationsmaterial dient dabei Cäsiumiodid. Nähere Informationen zur Funktionsweise eines Szintillationsdetektors finden sich in der Literatur [120]. Mit Hilfe des Detektors wird die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls aufgezeichnet. Die Intensität variiert lokal aufgrund der Absorptionseigenschaften des Materials und der Dicke der Probe. Für die Qualität der Rekonstruktion ist ein zeitlich konstantes und möglichst lineares Ansprechverhalten entscheidend. Außerdem muss das Abklingverhalten des Detektors ausreichend kurz sein, um ein Nachleuchten des Detektors zwischen den einzelnen Aufnahmen zu vermeiden.

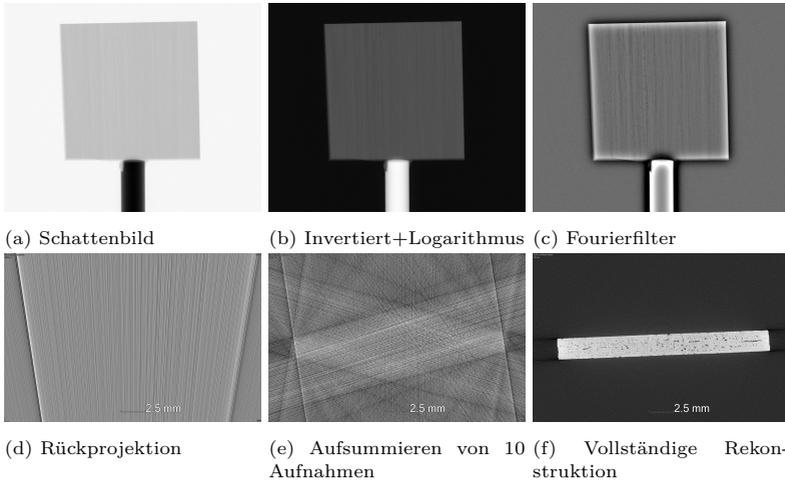


Abbildung 4.2.: Schritte der Rekonstruktion im Rahmen der Röntgen-Computertomographie, während sich (a)-(c) auf ein Schattenbild beziehen, zeigen (d)-(f) die Mittelebene des untersuchten Volumens orthogonal zur Rotationsachse

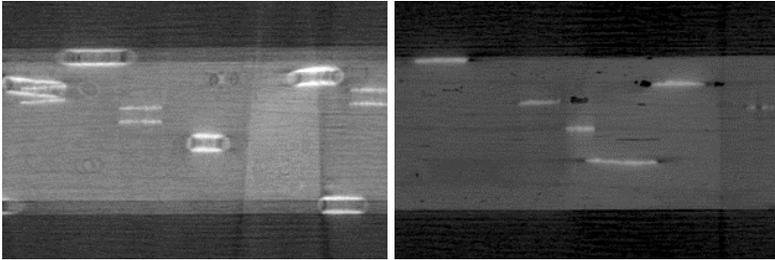
Der rotierbare Probehälter ermöglicht die Aufnahme von Schattenbildern aus unterschiedlichen Winkelpositionen. Für die Qualität der Rekonstruktion ist dabei wichtig, dass die Winkelposition möglichst exakt angefahren wird und dass es während der gesamten Messung nicht zu weiteren Probenbewegungen kommt. Üblicherweise werden Schattenbilder aus einigen hundert bis tausend Winkelpositionen aufgenommen.

Im Schattenbild ist die lokale Intensität der transmittierten Röntgenstrahlung in Form von Grauwerten hinterlegt. Somit liefert es Informationen über die Absorption der Röntgenstrahlung innerhalb des Probenvolumens. Mit Hilfe eines Rekonstruktionsalgorithmus können aus der Serie an Schattenbilder Informationen über die lokale Absorption innerhalb des Probenvolumens gewonnen werden.

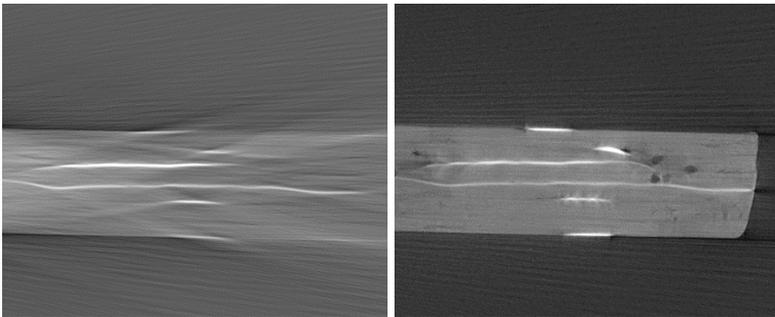
4.1.2. Rekonstruktion

Resultat der Rekonstruktion sind Grauwertverteilungen im dreidimensionalen Raum, die mit der Absorption der Röntgenstrahlung im Probenvolumen korrelieren. Die unterschiedlichen Intensitäten können so verschiedenen Materialien zugeordnet werden. Je nach Größe des zu untersuchenden Probenvolumens kann mit Hilfe der Röntgen-Computertomographie bei carbonfaserverstärkten Polymeren das Vorhandensein von Delaminationen, Poren oder sogar einzelnen Carbonfasern nachgewiesen werden.

Zur Rekonstruktion wird die Software Phoenix datos|rec genutzt. Sie verwendet als Rekonstruktionsalgorithmus die „Filtered Back Projection“, die auf der Arbeit von Feld-



(a) Rekonstruktion eines Datensatzes mit ungenügender Zentrierung, Querschnitt senkrecht zur Drehachse
(b) Rekonstruktion des Datensatzes mit Hilfe des „agc“-Filters



(c) Rekonstruktion eines Datensatzes mit falsch gewählten „mean free ray“ Parameter
(d) Rekonstruktion des Datensatzes mit korrektem „mean free ray“ Parameter

Abbildung 4.3.: Artefaktunterdrückung mit Hilfe der Filterfunktionen in Phoenix datos|x rec, (a) bzw. (c) zeigen jeweils Rekonstruktionen mit Artefakten in (b) bzw. (d) ist sind Artefakte durch entsprechende Filter unterdrückt

kamp et al. aufbaut [121]. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Hauptschritte des Rekonstruktionsprozesses: Nachdem die Schattenbilder aus einigen hundert Winkelpositionen aufgezeichnet wurden (a), werden die Grauwerte zunächst invertiert und logarithmiert (b). Anschließend erfolgt eine Hochpassfilterung (z.B. mit linearer Abschwächungscharakteristik) unter anderem zur Verbesserung der Kantenschärfe (c). Im nächsten Schritt wird eine Rückprojektion des Schattenbildes in das Probenvolumen durchgeführt. (d) zeigt die Rückprojektion des ersten Bildes in der Bildmitte von (c), während (e) die Kombination der Rückprojektionen der ersten 10 Bilder zeigt. Die vollständige Rekonstruktion ist in (f) zu sehen.

Artefakte können bei der Röntgen-Computertomographie physik-, hardware-, rekonstruktions- oder bewegungsbedingt sein. Eine Zusammenfassung möglicher Artefaktursachen ist in [122] zu finden. Im Softwarepaket Phoenix datos|rec sind daher zusätzlich

Korrekturen zur Artefaktunterdrückung umgesetzt. Damit ist es möglich, mittels „age“-Filter unzentrierte Rotation auszugleichen, Drifts hinsichtlich der Proben Dimensionen (z.B. thermische Ausdehnung) durch den „scan|optimizer“ zu korrigieren und Veränderung in der Röntgenstrahlintensität („mean free ray“-Anpassung) und defekte Pixel („RAR-Filter“) zu berücksichtigen. Eine umsichtige Wahl der Korrekturparameter kann die Qualität des rekonstruierten Volumens deutlich verbessern, wie Abbildung 4.3 zeigt. Der Einfluss einer unzureichenden Zentrierung der Rotationsachse ist in (a) zu sehen. Man sieht deutlich, wie die hellen Strukturen in der Rekonstruktion senkrecht zur Rotationsachse ringförmig verschmieren und die Probenkanten unscharf sind. In (b) ist der Effekt des Korrekturfilters zu sehen: Sowohl die hellen Strukturen als auch die Probenkanten erscheinen scharf. Die falsche Wahl des „mean free ray“-Parameters, der dem Grauwert von Luft entspricht, führt zu einem graduellen Abfall der Grauwerte an den Probenrändern insbesondere parallel zu Rotationsachse, wie (c) zeigt. Ein passend gewählter Parameter lässt die Probe in konstanter Intensität erscheinen (d).

4.1.3. Porenbestimmung mittels Röntgen-Computertomographie

Die Untersuchung des Porengehaltes von carbonfaserverstärkten Polymeren mittels Röntgen-Computertomographie bringt aufgrund des mikroskopischen Aufbaus des Materials einige Herausforderungen mit sich: Im carbonfaserverstärkten Polymer finden sich Poren als Makroporen und Mikroporen. Makroporen treten dabei meist zwischen den Faserbündeln auf, während sich Mikroporen schlauchförmig entlang der Fasern innerhalb eines Faserbündels ausbilden. Um Mikroporen mittels Röntgen-Computertomographie auflösen zu können, ist eine Voxelsize im μm -Bereich notwendig. Dies ist nur bei sehr kleinen Probenvolumen zu erreichen. Zusätzlich ist die Trennung zwischen Pore und Verbund kritisch zu betrachten: Der Verbund weist keine homogenen Absorptionseigenschaften auf, da ein Dichteunterschied zwischen Faser und Matrix zur Verschmierung der Grauwertintensität führt.

Die Poren- und Porositätsbestimmung in (carbon-)faserverstärkten Polymeren ist aktuell ein intensiv diskutiertes Thema. Generell gibt es mehrere Ansatzmöglichkeiten Porosität und Einzelporen mittels rekonstruierter Probenvolumen aus Röntgen-Computertomographieaufnahmen zu bestimmen. Aus Bildbearbeitungssicht handelt es sich dabei um ein Segmentierungsproblem. Grundsätzlich lassen sich die Lösungsansätze in unterschiedliche Gruppen aufteilen: z.B. Schwellwertverfahren und morphologiebasierte Segmentierung.

Die Segmentierung in Material und Poren erfolgt bei den Schwellwertverfahren durch die Festlegung eines bestimmten Grauwertes anhand der Form des Histogramms. Prominentestes Verfahren zur Bestimmung des Schwellwertes ist das Otsu-Verfahren [123], das auf der Minimierung der intra-Klassen Varianz basiert. Obwohl es auf bimodale Histogramme [124] beschränkt ist, wird es bei zahlreichen Untersuchungen herangezogen [125]. Daneben wird das ISO-50 Verfahren [126], das den Schwellwert als Mittelpunkt zwischen den Grauwerten, die Material und Luft repräsentieren, häufig angewandt [127–129]. Das ISO-50 Verfahren ist in VGStudio MAX [130] als Standardschwellwert imple-

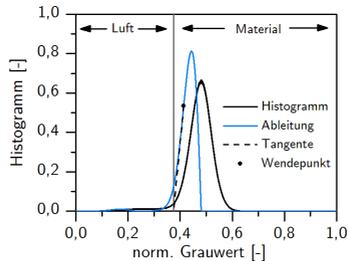


Abbildung 4.4.: Bestimmung des Schwellwertes zur Trennung von Luft und Material aus der Grauwertverteilung

mentiert. Das Verfahren lässt sich aus der Dichte-Grauwert-Korrelation [131] motivieren. Eine Übersicht weiterer Schwellwertverfahren finden sich in [132–134].

In die Klasse der morphologiebasierten Segmentierungsverfahren fallen unter anderem sogenannte Region-Growth-Verfahren, Level-Set-Methoden oder auch Fuzzy-Cluster-Analyse. Eine zusammenfassende Beschreibung sowie Vor- und Nachteile der Verfahren sind Inhalt einiger Literaturübersichten [135–137].

Im Bereich faserverstärkter Verbunde untersuchten einige Autoren die Korrelation zwischen dem realen Porengehalt und dem mittels Computertomographie und anschließender Bildbearbeitung ermittelten Porengehalt. Nikishkov [138] zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen Proben mit Bohrlöchern definierter Größe und Röntgen-Computertomographiemessungen mit einem dichte-basierten Ansatz der Porositätsbestimmung. Plank et al. [128] untersuchte ebenfalls Proben mit definierten Bohrlöchern und verschiedene Schwellwertverfahren und fand eine gute Korrelation zwischen dem ISO-50 Schwellwert und der eingebrachten Porosität. Kastner et al. [126] korrelierte die Porosität aus der Röntgen-Computertomographieanalyse mit nass-chemischen Untersuchungen und konnte eine gute Übereinstimmung bei Anwendung des ISO-45 Schwellwertes feststellen. Yang [139] verglich die Porosität aus Schlißbildern mit Röntgen-Computertomographiemessungen und nutze dazu einen Schwellwertansatz, der durch manuelles Korrigieren optimiert wurde. Zusammenfassend kann aus diesen Veröffentlichungen keine Empfehlung für eine einheitliche Auswertung von Porosität innerhalb (carbon-) faserverstärkter Polymere abgeleitet werden. Die Segmentierung muss unter Berücksichtigung der jeweiligen Aufgabenstellung und Datenqualität angepasst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Porosität mittels Röntgen-Computertomographie an einem Phoenix nanotom m 180 Röntgeninspektionssystem von GE Sensing & Inspection Technologies. Dazu wird ein Elektronenstrom von $135 \mu\text{A}$ mit 100 kV auf ein Diamanttarget beschleunigt. Die Aufnahmen erfolgen mit einer Schrittweite von $0,36^\circ$ und einer Integrationszeit von 2000 ms . Die Rekonstruktion der Volumendaten wird mit der `datos|x 2 reconstruction` Software durchgeführt. Dabei hat das rekonstruierte Volumen eine Voxelkantenlänge von $11,7 \mu\text{m}$.

Die Abschätzung des Porenvolumens erfolgte über ein Schwellwertverfahren. Der

Schwellwert wird anhand der Grauwertverteilung innerhalb des Probenvolumens bestimmt. Da der Porengehalt innerhalb des Volumens im niedrigen Prozentbereich liegt, kann kein Schwellwertverfahren angewandt werden, das auf der Separation zweier Peaks beruht. Die Schwellwertermittlung mittels Otsu-Schwellwert ist daher nicht möglich [124]. Für diese Untersuchung wurde daher der Schwellwert aus dem Schnittpunkt der Tangente der Ableitung des Histogramms an deren Wendepunkt und der x-Achse festgelegt, wie in Abbildung 4.4 gezeigt. Diese Verfahren wurde bereits im Vorfeld in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich angewandt [140].

Da jeder Voxel einem definierten Volumen entspricht, kann über das Verhältnis der Voxel mit einem Grauwert unterhalb des Schwellwertes und der Gesamtanzahl an Voxeln im Volumen die Porosität des Volumens berechnet werden.

4.1.4. Bestimmung der Kontaktfläche zwischen zwei Fügepartnern

Das Problem der Bestimmung des Kontaktes zwischen zwei Fügepartnern ist dem Problem der Porositätsbestimmung sehr ähnlich. Um den Kontakt zwischen zwei Fügepartnern zu bestimmen, muss allerdings zunächst innerhalb des untersuchten Volumens eine Kontaktfläche identifiziert werden, die zwischen den ehemaligen Oberflächen der Fügepartner liegt.

Dazu wurde im Rahmen der Arbeit ein Datenverarbeitungsverfahren entwickelt, das die Rekonstruktion der Kontaktfläche, die Projektion der Volumengrauwerte innerhalb der Kontaktfläche auf eine Ebene, eine Zuordnung von Grauwerten in die Klassen „Kontakt“ und „kein Kontakt“, sowie eine anschließende Berechnung des relativen Kontaktes umfasst vorgestellt (siehe auch Schaefer, Guglhoer et al. [86]).

Zur Rekonstruktion der Kontaktfläche zwischen carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes als Fügepartner wird manuell ein Array aus gleichmäßig über die Kontaktfläche verteilten Stützpunkten im Probenvolumen festgelegt. Für die Position der Stützpunkte werden verschiedene Kriterien herangezogen: Falls die Tapes keine sichtbare Trennung zeigen, wird der Stützpunkt im faserarmen Bereich zwischen unterschiedlich orientierten Lagen gesetzt bzw. bei $1/3$ der Probendicke, falls die Grauwertverteilung keinen Hinweis auf die Position der Kontaktfläche liefern kann. Bei einer sichtbaren Trennung der Tapelagen wird der Stützpunkt mittig zwischen den Tapegrenzen gesetzt. Das Array besteht aus mindestens 6×6 Stützpunkten und wird mit dem Verformungsgrad der Probe sukzessive erweitert, bis die Kontaktfläche ausreichend genau beschrieben ist. Die Verformung der Probe ist durch den Präparationsprozess bedingt und es handelt sich dabei meist um eine Plattenkrümmung aufgrund thermischer Spannungen.

Die Rekonstruktion der gesamten Kontaktfläche erfolgt mittels linearer Interpolation¹ der Stützpunkte im dreidimensionalen Raum. Die Projektion der Fläche in den zweidimensionalen Raum erfolgt als Parallelprojektion parallel zur Probenebene, wie in Abbildung 4.5 verdeutlicht wird. Die lediglich geringe Variation der Stützpunkte in z-Richtung lässt diese Vereinfachung zu. Der projizierten Fläche werden pixelweise die Grauwerte der Kontaktfläche zugewiesen.

¹Umgesetzt in MATLAB mittels `scatteredInterpolant()` Funktion

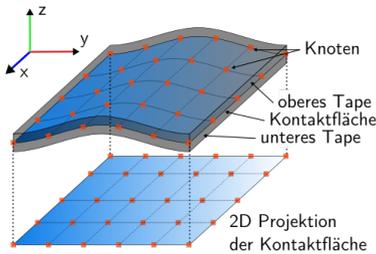


Abbildung 4.5.: Bestimmung der Kontaktfläche zwischen den Tapes durch Interpolation eines Arrays von Stützwerten und anschließender Parallelprojektion

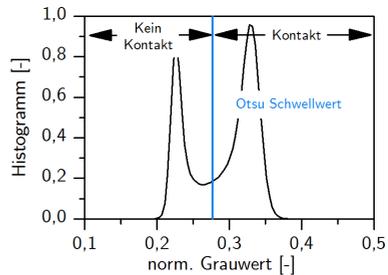


Abbildung 4.6.: Otsu Schwellwertverfahren zur Bestimmung der Klassen „Kontakt“ und „Kein Kontakt“

Innerhalb der projizierten Fläche erfolgt die Kontaktbestimmung mittels eines Schwellwertverfahrens. Abbildung 4.6 zeigt ein repräsentatives Histogramm der Grauwertverteilung innerhalb des Messvolumens. Dabei zeigen die Anteile des Materials entsprechend bei höheren Grauwerten. Die Position des Luft- und Materialpeaks sind deutlich getrennt, dennoch treten kontinuierlich Grauwerte zwischen den Peaks auf.

Die Trennung zwischen Pixeln, die Kontakt und keinen Kontakt darstellen, wurde über das Otsu-Schwelwertverfahren vorgenommen. Dabei entsprechen dunkle Grauwerte und damit geringe Absorption der Klasse „kein Kontakt“, der helle Grauwertbereich der Klasse „Kontakt“.

Als finaler Schritt der Datenreduktion wird der relative Anteil an Pixeln der Klasse „Kontakt“ bestimmt und als relative Kontaktfläche bezeichnet.

Für die Bestimmung der relativen Kontaktfläche D_{IC} wurde die Röntgenquelle mit einer Stromstärke von 200 μA und einer Beschleunigungsspannung von 50 kV betrieben. Die Integrationszeit beträgt 1500 ms und es werden Bilder in $0,36^\circ$ Schritten aufgenommen. Die Messungen erfolgten jeweils an Probenpaketen aus 10-14 Proben der Konsolidierungsversuche simultan. Die Kantenlänge eines Voxels entspricht ca. 26,7 μm bei einer Probenfläche von ca. 60 mm x 60 mm.

4.2. Röntgendiffraktion

Die Röntgendiffraktion ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der Kristallinität teilkristalliner Polymere [141]. Die Methode liefert neben der Gesamtkristallinität auch die Anteile der einzelnen Phasen ohne einen nennenswerten Temperatureintrag.

Bei der Röntgendiffraktion wird Röntgenstrahlung am Mehrfachgitter gebeugt, wenn die Periodizität des Gitters in der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt. Bei der Röntgendiffraktion wird dieser Effekt zur Strukturanalyse genutzt.

Die Arbeiten von Laue [142] und Bragg [143] zur Beugung am Kristallgitter zeigten Anfang des 20. Jahrhunderts, dass positive Interferenz auftritt, wenn der Gangunterschied zwischen zwei Beugungszentren genau einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht. Somit kann aus dem Glanzwinkel, also dem Winkel, unter dem positive Interferenz auftritt, auf die Periodizität des Gitters geschlossen werden.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Röntgenbeugung behandelt, der Aufbau des verwendeten Röntgendiffraktometers dargestellt und anschließend auf die Strukturanalyse von Polymeren eingegangen. Zielsetzung ist es die Grundlagen für die Bestimmung der Kristallinitätswerte für carbonfaserverstärktes PA-6 zu verdeutlichen. Für tieferegehende Informationen zur Röntgendiffraktion wird auf weiterführende Literatur verwiesen [144].

4.2.1. Röntgenbeugung am Kristallgitter

Grundlage für die Röntgenstrukturanalyse ist die Bragg-Bedingung (Gl. 4.1), die als Bedingung für positive Interferenz zu erfüllen ist:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (\text{Gl. 4.1})$$

dabei ist n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und Θ der Einfallswinkel des Röntgenstrahls in Bezug zur Flächennormalen. Der Netzebenenabstand entspricht dem Abstand der Ebenen, an denen die Reflexion stattfindet. Interferenz kommt nur zustande, wenn das atomare Gitter periodisch aufgebaut ist, im Bereich der Eindringtiefe des Röntgenstrahls also eine Fernordnung und damit kristalline Struktur vorliegt. Der Netzebenenabstand ist direkt mit dem atomaren Aufbau des Kristallgitters verknüpft.

Liegt ein polykristallines Material vor, in dem die Kristallite statistisch orientiert sind, ist es möglich konstruktive Interferenz für verschiedene Netzebenenabstände zu erreichen, da die Bragg-Bedingung zumindest für einen gewissen Teil der Kristallite erfüllt ist. Dieses Verfahren wird als Pulverdiffraktometrie bezeichnet.

4.2.2. Aufbau des Pulverdiffraktometers

Die Diffraktogramme in dieser Arbeit werden mit einem Seiffert XRD 3003 TT Pulverdiffraktometer aufgezeichnet, das in Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abbildung 4.7) realisiert ist. Bei der Röntgenstrahlung handelt es sich um die charakteristische $K_{\alpha_{1+2}}$ Strahlung eines Kupfertargets. Der Probenhalter kann sich orthogonal zur Probenoberfläche drehen.

4.2.3. Kristallinitätsbestimmung am teilkristallinen Polymer

Als Methoden zur Kristallinitätsbestimmung kommen unter anderem die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Röntgendiffraktion, Dichtemessung und Infrarotspektroskopie zum Einsatz [145]. Weit verbreitet ist dabei die Kristallinitätsbestimmung mittels

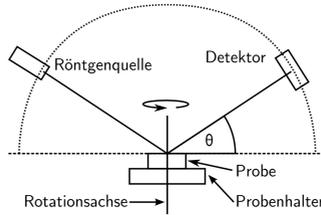


Abbildung 4.7.: Diffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie

DSC. Speziell für PA-6 bewerten Khanna et al. [17] die Bestimmung der Kristallinität mittels DSC allerdings als kritisch, da PA-6 im Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur bei ca. 50 °C und dem Schmelzpunkt bei 220 °C kalte Kristallisation zeigt. Darüber hinaus führt die schnelle Wasseraufnahme von PA-6 zu einem endothermen Beitrag in den DSC Messungen, der die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Der Einfluss beider Faktoren auf die Profile der Röntgendiffraktion ist deutlich geringer.

Bei der Röntgendiffraktion wird die Kristallinität aus dem Diffraktogramm, das heißt der Auftragung der Intensität über dem Beugungswinkel 2Θ bestimmt. Sie wird meist als Verhältnis der Summe der Intensität, die den kristallinen Anteilen zuzuordnen ist, und der Gesamtintensität aus kristallinen und amorphen Beiträgen aufgefasst [141]:

$$W_C = \frac{I_C}{I_{tot}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Hier ist I_C die Summe der integrierten Intensität aller kristallinen Anteile, I_{tot} die Summe der integrierten Intensität aller Anteile. Aufgrund zusätzlicher Streuung (z.B. Compton Streuung), Variationen aufgrund der Wellenlängenverteilung der Röntgenstrahlung und weiterer Einflüsse des Instrumentes sowie thermischer Bewegung und Gitterfehler ist die gebeugte Intensität nicht ausschließlich auf die Phasenzusammensetzung in Form eines Massenanteil zurückzuführen [141]. Deshalb kann W_C nicht als absolute Kristallinität sondern als Kristallinitätsindex aufgefasst werden.

Die Problemstellung bei der Auswertung der Diffraktogramme ist folglich die Trennung der Beiträge kristalliner und amorpher Anteile. Für die Trennung amorpher und kristalliner Beiträge gibt es unterschiedliche Verfahren [141, 146, 147]. Insbesondere die Bestimmung des amorphen Anteils ist eine Herausforderung, da hier nur eine lokale Ordnung vorliegt und deshalb die Peakbreite über einen großen Winkelbereich verschmiert ist (sog. amorphes Halo). Für semikristalline Polymere, die sich in einen definierten amorphen Zustand bringen lassen (z.B. Polyethylenterephthalat, PET), gibt es die Möglichkeit, die Form des amorphen Peaks direkt experimentell zu bestimmen. Dies ist bei semikristallinen Polymeren, die schnell kristallisieren, nicht möglich ist. Murthy et al. [146] schlagen vor, die Form und Position des amorphen Anteils aus

den Daten hochgradig kristalliner Proben zu bestimmen und diese Informationen in die Auswertungen weniger kristalliner Proben einfließen zu lassen. Hierbei ermöglichen die ausgeprägten Peaks der kristallinen Anteile eine gute Abgrenzung zum amorphen Halo. Konkret empfehlen Murthy et al., die Form und Position des amorphen Anteils für die weiteren Diffraktogramme identisch zu lassen, während ausschließlich die Amplitude verändert wird. Mit Blick auf die Experimente ist ihr Modell der Wahl jedoch eine Variation in Amplitude und Position während lediglich die Form gleich bleibt. Als Hintergrund wählen Murthy et al. einen linearen Background.

Häufig wird die Scherrer-Gleichung [148] genutzt, um aus der Peakbreite der kristallinen Anteile die Größe der Kristallite zu bestimmen. Dies ist jedoch nur für Kristallite kleiner als 100-200 nm möglich [149], die eine perfekte Atomanordnung zeigen. Da diese im teilkristallinen Thermoplast nicht vorliegt, ist eine Anwendung der Scherrer-Gleichung für PA-6 nicht zielführend.

4.2.4. Kristallinitätsbestimmung an Polyamid-6

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte mittels einiger datenverarbeitender Schritte: Aufgrund unterschiedlicher Probendicke wurden die Profile hinsichtlich einer Transmission mit Hilfe eines Referenzprofils korrigiert und anschließend eine Backgroundbereinigung vorgenommen. Die tatsächliche Bestimmung der Kristallinitätsanteile erfolgte über eine Optimierungs-Routine, um das Intensitätsprofil als Kombination der Beiträge der unterschiedlichen Phasen anzupassen. Die Kristallinität wird aus den Flächenanteilen der jeweiligen Peaks ermittelt.

Aufgrund des Aufbaus der kristallinen Struktur von PA-6 (siehe Abschnitt 2.1) werden Peaks bei 21° und 23° vom α -Phasenanteil erwartet, die als α_1 bzw. α_2 bezeichnet werden [18, 22]. Von der γ -Phase wird ein Reflex bei 22° erwartet [21, 22].

Die Diffraktogramme zur Kristallinitätsbestimmung werden mit einer Integrationszeit von 80 s in einem Bereich von $5 - 35^\circ$ in $0,02^\circ$ Schritten aufgezeichnet. Die Probe rotiert dabei mit einem Hertz. Die Verwendung einer 1 mm Blende führt zu einer je nach Bestrahlungswinkel bestrahlten Fläche zwischen 2 mm^2 und 10 mm^2 .

Korrektur der Probendicke

Da sich im Experiment eine Abhängigkeit der Intensität der gebeugten Strahlung von der Probendicke zeigt, muss dieser Effekt bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt werden. Abbildung 4.8 zeigt die Diffraktogramme vier unterschiedlich dicker PA-6 Proben, die bei sehr geringer Kühlrate aus der Schmelze kristallisiert wurden und daher eine sehr hohe und weitgehend identische Kristallinität aufweisen. Es zeigt sich, dass die Intensität der Proben im Bereich kleiner Winkel nahezu identisch ist, während mit steigendem Winkel eine wachsende Diskrepanz zwischen den Messkurven auftritt. Neben dieser mit dem Winkel monoton steigenden Differenz zeigt sich keine weitere offensichtliche Winkelabhängigkeit. Die 2,92 mm dicke Probe zeigt dabei die höchste Intensität, mit sinkender Probendicke nimmt die Intensität ab. Es liegt daher nahe, dass ein Teil des einfallenden Röntgenstrahls transmittiert wird und so nicht zur gebeugten Strahlung beitragen kann.

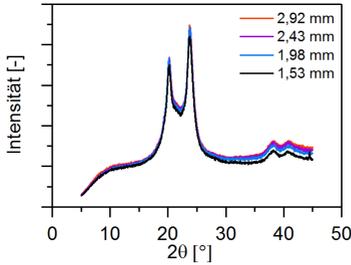


Abbildung 4.8.: Diffraktogramme von Proben unterschiedlicher Probendicke (nach [150])

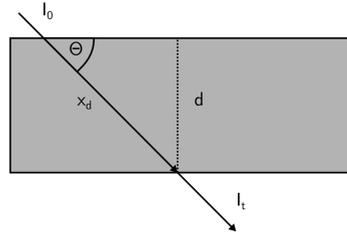


Abbildung 4.9.: Durchgangslänge des Röntgenstrahls durch die Probe

Die transmittierte Strahlung kann dabei über das Lambert-Beersche Gesetz bestimmt werden und beträgt:

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x_d) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Dabei ist die eingestrahelte Intensität I_0 , der Absorptionskoeffizient μ und der Durchgangslänge des Strahls x_d . (Gl. 4.3) ist dabei nur gültig, wenn der Anteil der gebeugten Strahlung im Verhältnis zur absorbierten Strahlung vernachlässigbar klein ist bzw. beide Prozesse eine ähnliche Eindringtiefe aufweisen. Die Durchgangslänge ist abhängig vom Einstrahlwinkel Θ und der Probendicke d , wie in Abbildung 4.9 gezeigt:

$$x_d = \frac{d}{\sin(\Theta)} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die gebeugte Strahlung I_B ist proportional zur nicht transmittierten Intensität und lässt sich mit der Proportionalitätskonstanten β schreiben als:

$$I_B(\Theta, d) = I_0 \beta \left(1 - \exp\left(-\mu \frac{d}{\sin(\Theta)}\right) \right) \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Hierbei sei noch einmal explizit erwähnt, dass in (Gl. 4.5) lediglich der Einfluss der transmittierten Strahlung berücksichtigt ist, eine Winkelabhängigkeit aufgrund des periodischen Gitters der Proben wird aus dem Grund der Vereinfachung nicht berücksichtigt.

Für unterschiedliche Kombinationen μd ist der Verlauf der Winkelabhängigkeit in Abbildung 4.10 gezeigt. Analog zu experimentellen Ergebnissen zeigt sich, dass die Korrektur gering ausfällt, solange das Produkt aus Probendicke und Absorptionskoeffizient groß genug ist. Es zeigt sich außerdem, dass eine Korrektur der Intensitäten bei kleinen Winkeln nicht notwendig ist. Im Bereich höherer Winkel zeigt sich eine nahezu lineare Abschwächung der Intensitäten.

Für die praktische Umsetzung der Dickenkorrektur wird nicht (Gl. 4.5) herangezogen.

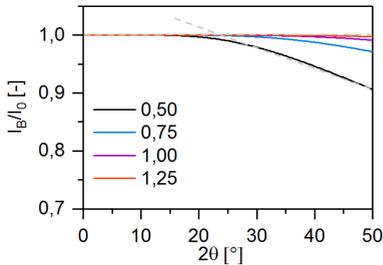


Abbildung 4.10.: Verbleibende Intensität unter Berücksichtigung der Transmission in Abhängigkeit vom Winkel und dem Produkt μd aus (Gl. 4.5)

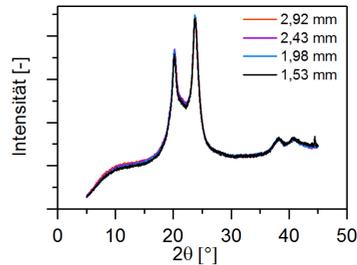


Abbildung 4.11.: Korrigierte Diffraktogramme

gen, da β und μ unbekannt sind. Stattdessen erfolgt die Korrektur der Intensität durch eine Skalierung mit Hilfe eines Splines aus zwei Geradensegmenten, wie in Abbildung 4.10 durch die grau-gestrichelten Linien angedeutet. Das erste Segment ist dabei konstant Eins, das heißt im Bereich kleiner Winkel erfährt die Intensität keine Anpassung. Die Steigung und der Achsenabschnitt des zweiten Geradensegmentes werden aus dem Verhältnis der gemessenen Intensität und der Intensität einer Referenzmessung, bei der keine Transmission auftritt, bestimmt. Dabei werden Steigung und Achsenabschnitt so angepasst, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem gebildeten Verhältnis im Winkelbereich 30 - 33° erreicht wird. Der Winkelbereich ist dabei so gewählt, dass keine charakteristischen Peaks von α -, γ - oder amorpher Phase zu erwarten sind. Der Übergang vom ersten zum zweiten Segment erfolgt bei dem Winkel, an dem die Gerade des zweiten Segments Werte kleiner Eins annimmt.

Zur Validierung wurde die Korrektur auf den Probensatz in Abbildung 4.8 angewandt. Die korrigierten Diffraktogramme sind in Abbildung 4.11 aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Profile auch bei größeren Winkeln über 33° bis $42,5^\circ$ sehr gut übereinstimmen. Abweichungen bei der Position des α_1 -Peaks liegen im Bereich von 1,6 %, beim α_2 -Peak betragen sie 1,1 %. Somit kann die Korrektur als zweckmäßig betrachtet werden, auch wenn ihr starke Vereinfachungen zugrunde liegen.

Quantifizierung der Phasenanteile

Zur Bestimmung der Anteile der amorphen, α - und γ -Phasen wurde das Intensitätsprofil nach der Korrektur bezüglich der Probendicke um einen Hintergrund bereinigt. Der Hintergrund wurde als linear angenommen und durch das Minimum zwischen 12° und 18° sowie dem Minimum zwischen 30° und 33° gelegt. Anschließend erfolgt eine Separation der Beiträge der unterschiedlichen Phasen mittels eines Optimierungsverfahrens. Hier wurden für die Polymerpeaks Pearson VII Funktionen (Gl. 4.6) gewählt.

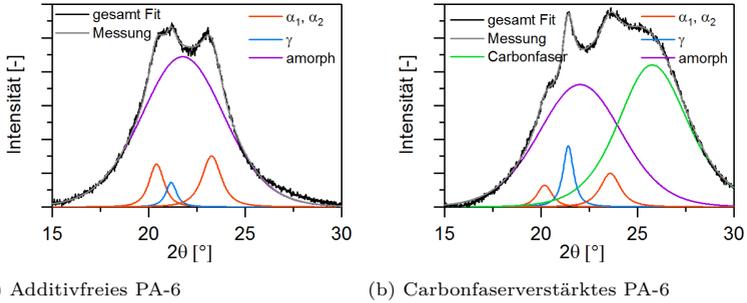


Abbildung 4.12.: Beispiele für die Auswertung der Phasenanteile mit der Optimierungsroutine

Neben der Amplitude I_{\max} und der Position Θ_0 sind die Halbwertsbreite w und der Formfaktor m Parameter der Peakfunktion. Γ stellt die Gamma-Funktion² dar.

$$I(\Theta) = I_{\max} \cdot \frac{2\Gamma(m)\sqrt{2^{1/m} - 1}}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right)w} \left[1 + 4\frac{2^{1/m} - 1}{w^2}(\Theta - \Theta_0)^2\right]^{-m} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Nach den Empfehlungen von Murthy et al. [146] wurden die Formfaktoren und - mit Ausnahme des amorphen Peaks - Halbwertsbreiten der Peakfunktionen bei der Auswertung unterschiedliche kristalliner Proben eines Polymertyps nicht variiert. Position und Amplitude sind Optimierungsparameter, die für jedes Diffraktogramm angepasst werden. Es hat sich gezeigt, dass die Position des γ -Peaks nicht variiert und daher festgelegt werden kann, um das Optimierungsverfahren zu beschleunigen und zu stabilisieren. Halbwertsbreiten und Formfaktoren wurden an Datensätze unterschiedlicher kristalliner Proben simultan bestimmt.

Im Fall der carbonfaserverstärkten PA-6 Proben wurden die Korrekturen bezüglich der Probendicke analog zum unverstärkten PA-6 angewandt. Um den Anteil der Carbonfasern zu bestimmen, wurde die Optimierungsroutine allerdings um eine zusätzliche Peak-Funktion erweitert. Die Form der Peak-Funktion wurde aus einer Messung an reinen Carbonfasern ermittelt. Lediglich die Intensität wird in der Auswertung als zusätzlicher Fitparameter angepasst. Der Peak der Carbonfasern zeigt ein Maximum bei $25,3^\circ$ mit einer Halbwertsbreite von etwa $4,9^\circ$. Der Peak erscheint als leicht asymmetrisch, die Peakfunktion zeigt im Bereich kleiner Winkel eine erhöhte Intensität.

Eine beispielhafte Auswertung für additivfreies PA-6 ist in Abbildung 4.12a zu sehen, Abbildung 4.12b zeigt die Auswertung von carbonfaserverstärktem PA-6. Beide Diffraktogramme zeigen, dass die Matrix aus einer Mischung von α - und γ -Phase besteht und der amorphe Anteil den Hauptanteil der Intensität von PA-6 ausmacht. Der Peak der

² $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} \exp(-t) dt$

Carbonfaser im Diffraktogramm ist deutlich ausgeprägt und an der rechten Flanke der Polymerintensität gut zu erkennen.

Die Bestimmung der Phasenanteile c_i erfolgt aus den Peakflächen der einzelnen Phasen A_i in Bezug zur Gesamtfläche der Intensität des Polymers A_p . Somit werden die Flächen der α -Peaks bei der Bestimmung des α -Anteils aufsummiert. Die Fläche des Carbonfaserpeaks spielt dabei keine Rolle.

$$c_i = \frac{A_i}{A_p} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Die Umsetzung der Auswerteprozedur mit den einzelnen Korrekturschritten ist im Anhang (Abschnitt 10.1) im Detail beschrieben.

4.3. Oberflächencharakterisierung

Die Oberflächen zweier Fügepartner beeinflussen die Kontaktentwicklung zwischen den Fügepartner maßgeblich, wie entsprechende Kontaktentwicklungsmodelle darlegen. Im Folgenden Abschnitt werden die Datenverarbeitungsschritte dargelegt, die zur Charakterisierung der Tapeoberflächen genutzt wurden. Dieser Abschnitt basiert auf der Veröffentlichung von Schaefer, Guglhoer et al. [86].

4.3.1. Bestimmung der Oberflächenparameter

Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften werden Oberflächenprofile der verwendeten Tapes mittels Profilometrie gemessen. Die Aufzeichnung erfolgt dabei mit einem Dektak 6M Stylus Profilometer. Die laterale Auflösung beträgt $1,07 \mu\text{m}^{-1}$ bei einer Messlänge von 50 mm. Als Messsonde wurde eine Spitze mit einem Radius von $5 \mu\text{m}$ verwendet. Die Messungen erfolgten senkrecht zur Faserrichtung. Sie ist im Vergleich zur Rauheit in Faserrichtung um etwa viermal größer und daher maßgeblich für die Kontaktentwicklung. Um die Auflösungslimitierungen des Dektak Profilometers zu überwinden, wurden zusätzlich Messungen an ein Veeco Dimension 3100 Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscopy - AFM) im Tapping Mode durchgeführt. Die Datenaufnahmerate beträgt dabei $6,4 \mu\text{m}^{-1}$ bei einer Messlänge von 80 μm .

4.3.2. Parameterbestimmung der Oberflächenbeschreibung nach Lee und Springer

Oberflächenparameter für das Lee und Springer Modell [80] sind die Höhe der rechteckigen Unebenheiten a_0 , die Breite der Unebenheiten b_0 und deren Abstand w_0 . In bisherigen Untersuchungen wurden die Parameter aus Schlibbildern [80], Konfokalmikroskopie [84] oder mit Hilfe einer Optimierung aus der Kontaktentwicklung [151] bestimmt. Schaefer, Guglhoer et al. [86] nähern a_0 mit der doppelten Standardabweichung

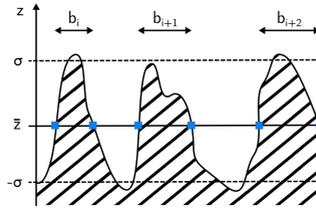


Abbildung 4.13.: Bestimmung der Parameter für das Lee und Springer Modell

der Höhenverteilung der Profilometermessungen an. Die Bestimmung des Verhältnisses aus w_0/b_0 erfolgt mittels:

$$\frac{F_{\text{Luft}}}{F_{\text{Mat}}} = \frac{na_0w_0}{na_0b_0} = \frac{w_0}{b_0} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Wobei die F_{Luft} bzw. F_{Mat} die Fläche von Luft bzw. Material darstellt. Die Fläche der Luft und des Materials wurde innerhalb von zwei Standardabweichungen um die Mittelfläche bestimmt. Die Breite der Unebenheiten aus den Schnittpunkten mit der Mittelfläche der Tapeoberfläche. Abbildung 4.13 zeigt drei Unebenheiten der Oberfläche und die entsprechenden Breiten. Als Breite b_0 wurde der Mittelwert der Breiten herangezogen.

4.3.3. Oberflächenparameter nach Yang und Pitchumani

Die Bestimmung der Oberflächenparameter einer fraktalen Oberfläche als Eingangsparemeter für das Modell der Kontaktflächenentwicklung nach Yang und Pitchumani [88] erfolgt analog oder in Anlehnung an die Auswertung, wie sie von Yang und Pitchumani beschrieben wurde. Die Umsetzung der Parameterbestimmung ist im Folgenden im Detail beschrieben.

Dabei werden die Parameter zum Teil aus dem sogenannten Power Spektrum des

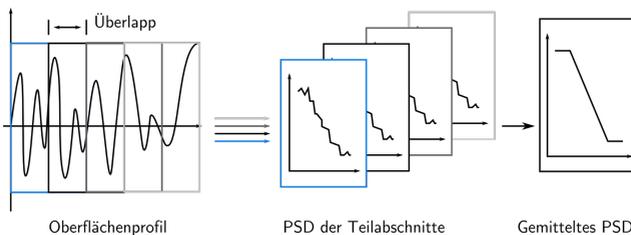


Abbildung 4.14.: Schematische Darstellung der Methode von Welch für die Erstellung eines gemittelten Power Spektrums (PSD)

Oberflächenprofils bestimmt. Als Power Spektrum bezeichnet man das Amplitudenquadrat der Fourier-Transformation. Die Bestimmung des Power Spektrums aus den Rauheitsdaten erfolgt nach den Empfehlungen von Elson und Bennett [152] und berücksichtigt Welchs Methode [153]. Abbildung 4.14 zeigt schematisch die Schritte von Welchs Methode, die den ursprünglichen Datensatz in sich überlappende modifizierte Teilabschnitte untergliedert, um über die Mittelung der Ergebnisse der Teilabschnitte das Rauschen in der Gesamtauswertung zu reduzieren. Dabei bedeutet modifiziert, dass die Teilabschnitte vom Hintergrund bereinigt und mit einer Fensterfunktion multipliziert werden.

Die Bestimmung der Power Spektren erfolgte mittels Zerlegung in zehn Teilabschnitte, die sich zu 50 % überlappen. Als Hintergrund wurde ein Polynom zweiter Ordnung gewählt, um Versatz zum Nullelevel sowie Steigung und Krümmung der Probe auszugleichen. Als Fensterfunktion wurde die Von-Hann-Fensterfunktion³ gewählt.

Bestimmung von D

Der Parameter D gibt die fraktale Dimension einer Oberfläche an. Die Bestimmung der fraktalen Dimension der Oberfläche erfolgt mit dem Power Spektrum $S(\omega)$:

$$S(\omega) = \frac{C}{\omega^{5-D}} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Hier stellt C eine Konstante dar, ω die Frequenz. In doppelt logarithmischer Auftragung kann der Parameter D aus der Steigung m des Power Spektrums im linearen Bereich ermittelt werden.

$$D = \frac{m + 5}{2} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Bestimmung von L_0

Der Parameter L_0 entspricht der Länge der größten Wiederholungseinheit des Oberflächenprofils. Sie wird nach den Empfehlungen von Yang und Pitchumani aus der Frequenz des Anfangspunktes des linearen Bereichs des Power Spektrums ermittelt, wie in Abbildung 6.7 zu sehen.

$$L_0 = \frac{1}{\omega_0} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Bestimmung von h_0

Wie im Modell beschrieben, ist h_0 die maximale Höhe der Oberflächenunebenheit. Diese wird von Yang und Pitchumani als doppelte Standardabweichung des Oberflächenprofils abgeschätzt.

$$h_0 = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

³ $z(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(2\pi \frac{x}{N} \right) \right)$, $0 \leq n \leq M$, wobei N um Eins kleiner als die Fensterlänge ist

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Wobei z_i die Höhe des Messpunktes i und N die Anzahl der Messpunkte darstellt. Die Standardabweichung des Oberflächenprofils ist dabei identisch zur quadratischen Rauheit (R_q) und abhängig von der Länge des gewählten Oberflächenprofils bzw. des instrumentenabhängigen messbaren Frequenzbereichs [154]. Insbesondere die Amplituden niederfrequenter Anteile eines fraktalen Oberflächenprofils sind maßgeblich für die Höhe von R_q . In der Arbeit von Yang und Pitchumani ist die Längenskala der Auswertung nicht eindeutig definiert. Sie wird daher auf die Längenskala der größten Unebenheiten L_0 festgelegt. Dazu wird R_q aus dem Power Spektrum des Oberflächenprofils über (Gl. 4.14) berechnet [152]:

$$h_0 = 2 \cdot R_q = 2 \cdot \left(\int_{1/L_0}^{\infty} S(\omega) d\omega \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Die Integration der diskreten Daten erfolgt bis zur Nyquist-Frequenz als Maximalfrequenz.

Bestimmung von f

Der Parameter f beschreibt den Skalierungsfaktor zwischen zwei Generationen der Cantorsetoberfläche. In Anlehnung an Yang und Pitchumani kann dieser aus der Schnittlänge einer virtuellen Schnittlinie mit dem Oberflächenprofil ermittelt werden.

$$L_i(u) = \frac{\sigma - u}{f \frac{h_0}{L_0}} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Wobei u den Abstand von der anfänglichen Kontakthöhe darstellt. Als anfängliche Kontakthöhe wird dabei eine Standardabweichung σ über dem Mittelwert des Profils angenommen. Analog zur Auswertung von Yang und Pitchumani erfolgt die Bestimmung von f im Bereich $-\sigma < \sigma - u < \sigma$ durch die Steigung der linearen Regression. Da in der Arbeit von Yang und Pitchumani keine Empfehlung bezüglich der Länge des betrachteten Oberflächenprofils abgegeben wird, L_i aber sehr sensitiv bezüglich der Auswertelänge ist, wurde diese auf die Längenskala der größten Unebenheit L_0 festgelegt.

4.4. Materialographie und Faserverteilung

Für die Darstellung der Porenverteilung unter hoher Auflösung und die Bestimmung des lokalen Faservolumengehaltes werden materialografische Schliffe der Laminate angefertigt. Hierzu werden die Proben mit Hilfe einer wassergekühlten Diamantsäge senkrecht zur Faserrichtung getrennt und die Proben anschließend in ein zweikomponenten Harz

Platte	Suspension	Kraft	Umdrehungen	Dauer
220er SiC-Papier	Wasser	20 N	120 min ⁻¹	-
500er SiC-Papier	Wasser	20 N	120 min ⁻¹	5 min
1200er SiC-Papier	Wasser	20 N	120 min ⁻¹	5 min
MD Largo	9 µm (Diamant)	10 N	100 min ⁻¹	5 min
MD Largo	6 µm (Diamant)	10 N	100 min ⁻¹	5 min
MD Largo	3 µm (Diamant)	10 N	100 min ⁻¹	10 min
MD Largo	1 µm (Diamant)	10 N	100 min ⁻¹	20 min

Tabelle 4.1.: Poliervorschrift zur Präparation von Schlifren zur Mikroskopie

eingebettet (EpoFix, Struers). Die eingebetteten Proben werden nach der entsprechenden Poliervorschrift (Tabelle 4.1) geschliffen und poliert.

Die Aufnahme der Querschnitte erfolgt an einem optischen Digitalmikroskop (Keyence VHX-600DSO). Übersichtsbilder werden mit einem VH-Z50L Objektiv bei einer 100-fachen Vergrößerung aufgenommen, Detailaufnahmen erfolgen mit einem VH-Z500 Objektiv und soweit nicht anders angegeben bei einer 500-fachen Vergrößerung.

Die Bestimmung des lokalen Faservolumengehaltes erfolgt anhand von Detailaufnahmen auf der Größenordnung von 15 Faserradien. Dazu wird das Mikroskopiebild zunächst über ein Schwellwertverfahren (RATS - Robust Automatic Threshold Selection [155]) in Fasern und Matrix segmentiert. Da die Faserradien im Mittel durch Unschärfe im Bild um etwa einen Pixel zu groß erscheinen, wird ein Erode-Filter angewandt.

Die Ermittlung des lokalen Faservolumengehaltes erfolgt anschließend durch das Verhältnis von Faserfläche zur Auswertefläche, die durch einen Kreis mit 15-fachem Faserradius um den jeweiligen Pixel gewählt wird. Hierbei wird auf einen Mittelwertfilter zurückgegriffen. Der Grauwert jedes Pixels beschreibt den lokalen Faservolumengehalt (auf einer 8-bit Grauwertskala), wie in einer vorangegangenen Arbeit [140] beschrieben.

Die Resultate der Bearbeitungsschritte sind in Abbildung 4.15 zu sehen. Im Originalbild (a) erscheinen die Fasern als kreis- oder ellipsenförmige Strukturen, die durch dunklere Bereiche - die Matrix - getrennt sind. Die Faser-Matrix-Segmentierung ordnet die Grauwerte in Matrix (schwarz) und Faser (weiß) ein (b). Der lokale Faservolumengehalt ist als Grauwert in (c) gezeigt.

4.5. Abschreckversuch

Zur Herstellung von Proben im Abschreckversuch wurden die Ausgangsmaterialien zunächst im Vakuumofen bei 80 °C für mindestens 48 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Materialien in einem Umluftofen aufgeschmolzen und aus der Schmelze abgeschreckt. Der Ofen wird mit Stickstoff gespült zur Vermeidung von Oxidation. Je nach Ausgangsmaterial erfolgte die Präparation über mehrere Schritte.

Additivfreies PA-6 wurde in Form von Granulaten in eine Box aus gefalteter Aluminiumfolie gefüllt. Die Box begrenzt den Fließweg der Polymerschmelze und bestimmt somit die Probengröße. Die Probe wird in den vorgeheizten Umluftofen auf eine Stahl-

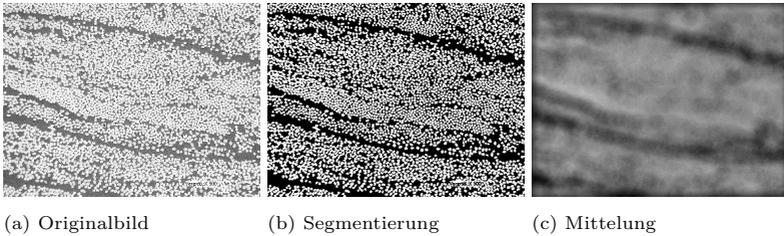


Abbildung 4.15.: Bildbearbeitungsschritte für die Bestimmung des lokalen Faservolumengehaltes, (a) zeigt das Originalbild, (b) die Segmentierung in ein Binärbild mit weißen Fasern und schwarzer Matrix, (c) den lokalen Faservolumengehalt auf einer Grauwertskala, wobei schwarz 0% und weiß 100% entspricht

platte gelegt und in der Stickstoffatmosphäre über einen Zeitraum von ca. 15 min aufgeschmolzen. Anschließend wird die Aluminiumbox aus dem Ofen auf eine Kupferplatte (Raumtemperatur, ca. 23 °C) gelegt und mit Hilfe einer -18 °C kalten Stahlplatte Druck auf die Probe ausgeübt. Dadurch wird garantiert, dass die Probe trotz des Volumenschrumpfs beim Kristallisieren ständig Kontakt mit beiden Metallplatten hält. Die der Stahlplatte zugewandte Seite wird fortan als abgeschreckte Oberseite bezeichnet.

Hierbei erfährt die Aluminiumbox eine Verformung, was der Grund für die Verwendung der Aluminiumfolie ist. Um ein Nachkristallisieren zu verhindern, erfolgt die weitere Abkühlung auf Raumtemperatur in einem Wasserbad.

Die Präparation aus Tapes erfolgt im Wesentlichen analog. Statt der PA-6 Granulate werden jedoch mehrere Tapelagen in die Aluminiumbox gelegt und anschließend das Material im Ofen aufgeschmolzen.

Das carbonfaserverstärkte additivfreie PA-6 wurde zunächst in einem vorgeschalteten Heißpressprozess aus den PA-6 Granulaten und Carbonfasern der Firma SGL Carbon (Sigrafil C30T050 EPY) hergestellt. Dazu wurden Fasern unidirektional ausgerichtet in ein Presswerkzeug gelegt und PA-6 Granulate hinzugefügt. Die Bestandteile wurden anschließend in einer Kriechprüfmaschine (Kappa DS, Zwick/Roell) bei 240 °C und 1 bar Druck zu einer Platte von etwa 6 cm x 6 cm verpresst. Nach erneuter Trocknung der Platte wurde die Probe in der Aluminiumbox analog zum Tape behandelt.

Die anschließende Bestimmung der Kristallinität mittels Röntgendiffraktion erfolgte positionsabhängig: Von der Probenoberfläche wurden sukzessive ca. 200 µm Probenmaterial durch Polieren abgetragen. Nach jedem Schritt wurde ein Röntgendiffraktionsprofil aufgezeichnet. So konnten Tiefenprofile der Probenkristallinität bestimmt werden. Eine Auswertung der Diffraktogramme erfolgt mit dem in Abschnitt 4.2.4 vorgestellten Auswerteverfahren.

Für die Abschreckversuche wurde PA-6 mit unterschiedlichen Additiven verwendet. Neben additivfreiem PA-6 wurde carbonfaserverstärktes additivfreies PA-6 untersucht, um den Einfluss der Carbonfasern auf die Kristallinitätsanteile und -entwicklung in der PA-6 Matrix aufzuzeigen. Außerdem erfolgten Messungen an der technischen Varian-

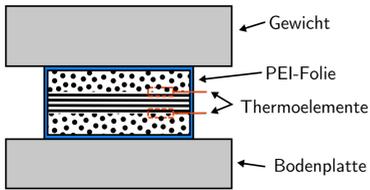


Abbildung 4.16.: Aufbau des Konsolidierungsversuch - Gewicht des Pressblocks und Ofentemperatur variiert je nach Probensatz

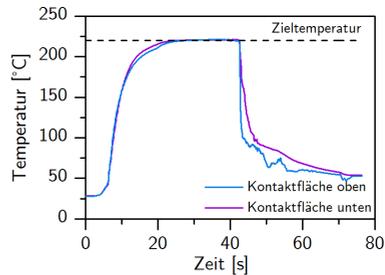


Abbildung 4.17.: Temperaturprofile der Thermoelemente in den Stackzwischenlagen während eines Konsolidierungsversuchs bei 220 °C

te des Herstellers Ticona in Tapeform, um den Einfluss zusätzlicher Additive auf die Kristallinität von carbonfaserverstärktem PA-6 zu untersuchen.

4.6. Konsolidierungs- und Dekonsolidierungsversuch

Zur Charakterisierung der Kontaktentwicklung und Dekonsolidierung werden carbonfaserverstärkte PA-6 Proben unter definiertem Druck aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die Details zu den entsprechenden Versuchen sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt.

4.6.1. Konsolidierungsversuch

Details zum Konsolidierungsversuch können auch der Veröffentlichung von Schaefer, Guglhoer et al. [86] entnommen werden.

Um die Temperatur-, Zeit- und Druckabhängigkeit der Kontaktentwicklung aufzuzeigen, wurden carbonfaserverstärkte PA-6 Tapes (B3WC12, BASF) bei unterschiedlichen Prozessbedingungen zu quadratischen Platten mit einer Kantenlänge von ca. 60 mm verarbeitet. Der Lagenaufbau ist [0/90/0]. Die Verarbeitungstemperatur variiert dabei zwischen 220 °C und 230 °C, der Pressdruck zwischen 1000 Pa und 4000 Pa. Die Konsolidierungsversuche wurde bis zu einer Maximaldauer von 60 s durchgeführt. Das experimentelle Setup besteht aus Stahlblöcken unterschiedlichen Gewichts zum Aufbringen des Pressdrucks in einem temperaturgeregelten Ofen. Zur lokalen Temperaturbestimmung befindet sich am Boden der Stahlblöcke jeweils ein Thermoelement.

Zur Versuchsdurchführung wurde das Setup (siehe Abbildung 4.16) auf die gewünschte Temperatur geheizt und über entsprechende Haltezeiten thermalisiert. Die Probenpräparation erfolgte anschließend über das Einbringen der Tapelagen zwischen Boden und Stahlblock. Während des Konsolidierungsvorgangs wird die Temperatur von zwei

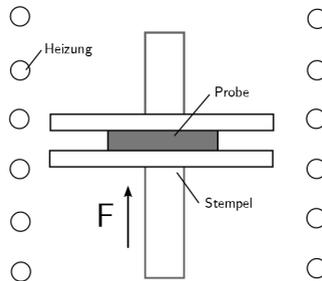


Abbildung 4.18.: Versuchsaufbau zur Herstellung dekonsolidierter Laminats mittels Druckversuch im Ofen

Thermoelemente zwischen den Einzellagen aufgezeichnet. Sobald die gewünschte Konsolidierungszeit erreicht ist, wird Bodenplatte, Probe und Stahlblock im Wasserbad auf Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur der PA-6 Matrix abgeschreckt. Um ein Anheften der Probe an den Stahloberflächen zu verhindern, wurde Polyetherimid Folie eingesetzt. Die Folie dient auch dazu, ein Eindringen von Wasser in den Tape-stack zu verhindern. Wasser würde durch das plötzliche Verdampfen zu einer Dekonsolidierung führen.

Die Auswertung der Konsolidierungszeiten erfolgt anhand der aufgezeichneten Temperaturprofile: als Startpunkt der Konsolidierung wird das Erreichen der Solltemperatur angesehen, das Ende der Konsolidierungszeit wird als Abfall unter die Solltemperatur aufgefasst. Während der isothermen Konsolidierungsphase beträgt die Abweichung der Temperatur vom Sollwert unter $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Die Auswertung der Konsolidierungszeiten erfolgte dabei individuell für jede Kontaktfläche zwischen den Tapes.

Abbildung 4.17 zeigt den Temperaturverlauf der Thermoelemente eines Konsolidierungsversuchs bei einer Zieltemperatur von 220°C . Die Thermoelemente befinden sich dabei jeweils zwischen den Tapelagen und ermöglichen so eine lokale Messung der Konsolidierungszeiten der einzelnen Tape-grenzflächen. Die Temperaturkurven zeigen ein rasches Aufheizen der Probe. Die Zieltemperatur ist nach etwa 20 s erreicht. Bis zum Ende der Konsolidierungsdauer zeigt sich für beide Grenzflächen eine konstante Temperatur. Der Abschreckvorgang im Wasserbad ist sehr effizient, wie der steile Temperaturabfall bei 43 s zeigt. Nach kürzester Zeit liegt die Temperatur weit unterhalb der Schmelztemperatur der PA-6 Matrix.

Um den Einfluss des Pressdrucks zu untersuchen, wurden Probenserien bei 220°C mit 1000 Pa, 2000 Pa und 4000 Pa durchgeführt, der Temperatureinfluss wurde in zusätzlichen Probenserien bei 1000 Pa und einer Temperatur von 225°C bzw. 230°C untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Kühlrate nicht ausreicht, um bei 225°C und 230°C Konsolidierungszeiten unter 1,3 s bzw. 6,0 s zu realisieren.

4.6.2. Dekonsolidierungsversuch

Für die Charakterisierung des Dekonsolidierens von carbonfaserverstärktem PA-6 wurden Lamine in einem Kompressionsversuch bei konstantem Pressdruck über den Schmelzpunkt von PA-6 aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Während dem Aufheizsegment erweicht die Matrix und die Dekonsolidierung kann unter definiertem Pressdruck einsetzen.

Der Kompressionsversuch wurde in einer DMA Q800 von TA Instruments durchgeführt. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Führungsstab mit der beweglichen Kompressionsplatte und einer Fixierung für das entsprechende Plattengegenstück. Die Kompressionsplatten haben einen Durchmesser von 5 cm. Der Aufbau befindet sich in einem geregelten Ofen. Das Aufheizen erfolgt mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 240 °C. Nach einer 15 minütigen Isothermen werden die Probe mit einer maximalen Kühlrate von 5 K/min ohne aktive Kühlung auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Während des Temperaturzyklus verfährt die Kompressionsplatte kraft geregelt, um den Pressdruck konstant zu halten. Der Aufbau ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

5. Dekonsolidierung beim Aufheizen konsolidierter Lamine

Beim Aufheizen über die Schmelztemperatur des Polymers führt die Dekonsolidierung konsolidierter Lamine zu einer Porenentwicklung. Das Aufheizen über die Schmelztemperatur ist jedoch ein notwendiger Schritt für alle Verfahren des Thermoformens. Im Folgenden werden experimentelle Ergebnisse zur Dekonsolidierung von carbonfaserverstärktem PA-6 gezeigt und unter Berücksichtigung der vorgestellten Modelle eingeordnet. Neben dem Einfluss des Lagenaufbaus wird der Einfluss des Feuchtegehaltes der carbonfaserverstärkten PA-6 Proben untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden auf zwei industrielle Prozesse, die Herstellung eines Umformkörpers und die Herstellung einer Sandwichplatte, übertragen und das Auftreten von Defekten diskutiert.

5.1. Ausgangszustand

Beim im Rahmen der Dekonsolidierung untersuchten Material handelt es sich um ein carbonfaserverstärktes PA-6, das von SGL Carbon zur Verfügung gestellt wurde. Das Laminat wurde in einer Heißpresse bei 10 bar Konsolidierungsdruck für 10 min bei 245 °C verpresst. Es ist daher von einer vollständigen Konsolidierung auszugehen. Beim Laminataufbau handelt es sich um einen $[0]_{12}$ („unidirektionalen“) bzw. $[0/90]_{3,\text{sym}}$ („bidirektionalen“) Aufbau.

Der Ausgangszustand des unidirektionalen Laminates ist in Abbildung 5.1a unter 100-facher Vergrößerung zu sehen. In der Faserverteilung ist der Aufbau aus den einzelnen Tapelagen zu erkennen. Dabei zeigen die Tapes eine höhere Faserdichte, als die matrixreichen Bereiche dazwischen. Im Lichtmikroskop sind selbst bei 500-facher Vergrößerung keine Poren zu erkennen. Laut nasschemischer Analyse beträgt der Faservolumengehalt 42,3%, der Porengehalt liegt bei 0,2%. Die Dicke des Laminates beträgt im trockenen Zustand $(2,01 \pm 0,01)$ mm.

Abbildung 5.1b zeigt das bidirektionale Laminat im Querschnitt. Auffällig ist eine Variation der lokalen Lagendicken, die aufgrund des Tapeaufbaus zustande kommt. Bei der Herstellung von Organoblechen aus Tapes werden mehrere Tapeastreifen parallel nebeneinander abgelegt und bilden so ein Lage des Laminates. Anschließend werden Tapeastreifen auf diese Lage aufgebracht und bilden die nächste Laminatlage. Überlagern sich Tapeastreifen einer Lage („Overlap“) kommt es zu einer Verdickung dieser Lage, wie dies in der zweiten Lage von oben zu erkennen ist. Werden die Tapes mit einem Spalt gelegt („Gap“), zeigt sich eine dünner Lagenabschnitt mit verhältnismäßig kleinem Faservolumengehalt (fünfte Lage von oben). Die Homogenität der Faserverteilung

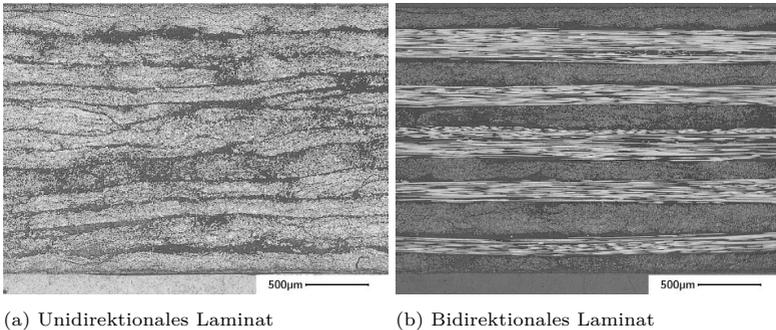


Abbildung 5.1.: Mikroskopieaufnahmen bei 100-facher Vergrößerung der Ausgangslaminat für den Dekonsolidierungsversuch

erscheint dem Prozess entsprechend angemessen, auch wenn es einzelne matrixreiche Bereiche, vor allem an den Tape Grenzen, gibt. Die Dicke des Ausgangslaminats beträgt im trockenen Zustand $(2,01 \pm 0,01)$ mm.

Die Dekonsolidierungsversuche am bidirektionalen Aufbau umfassen zwei Konditionierungszustände, die den üblichen Verarbeitungszuständen entsprechen: ein Teil der Proben wird im Vakuumofen (< 50 mbar) bei 80°C getrocknet („trocken“), der andere Teil der Proben bei 70°C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert (DIN EN ISO 1110, „konditioniert“). Die Auslagerungsbedingungen der DIN EN ISO 1110 führen zu einer Probenfeuchte, die im Sättigungszustand dem Feuchtegehalt bei Normalklima (23°C , 50 % relative Luftfeuchtigkeit) entspricht. Die Auslagerung erfolgt in einem Klimaprüfschrank WK3-340/70 (Weiss Umwelttechnik GmbH). Die Konditionierung erfolgt bis die Massenzu- bzw. Abnahme an drei aufeinanderfolgenden Tagen kleiner 0,1 % ist. Unidirektionale Proben werden ausschließlich im Zustand „trocken“ untersucht.

5.2. Einfluss des Lagenaufbaus

Die Ausgangslaminat wurden im Zustand „getrocknet“ dem Dekonsolidierungsversuch (siehe Abschnitt 4.6.2) unterzogen und anschließend mit Hilfe der Computer-Tomographie und Materialographie untersucht. Die Auswertung der Porosität erfolgt durch Anwendung eines Schwellwertverfahrens wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

Während die Proben im Ausgangszustand keinerlei auffällige Oberflächendefekte oder Poren an den Schnittkanten aufweisen, sind nach dem Dekonsolidieren eine erhöhte Rauheit an der Oberfläche und mit dem Auge sichtbare Poren an den Probenrändern zu erkennen. Die Dickenzunahme vor und nach dem Dekonsolidieren wurde mittels einer Mikrometerschraube bestimmt und beträgt bis zu 10 %. Dabei nimmt das Dickenwachstum innerhalb einer Probenserie mit kleinerem Pressdruck zu. An den Probenrändern

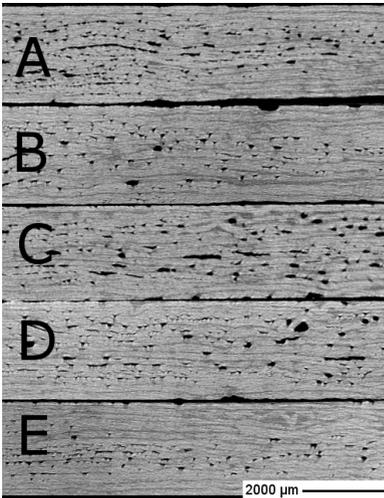


Abbildung 5.2.: Virtueller Querschnitt der dekonsolidierten unidirektionalen Proben im Zustand „trocken“ bei 0,01 kPa (A), 0,06 kPa (B), 0,1 kPa (C), 0,2 kPa (D), 2,0 kPa (E)

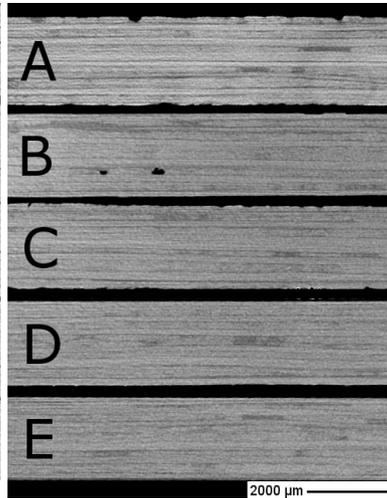


Abbildung 5.3.: Virtuelle Querschnitte der dekonsolidierten bidirektionalen Proben im Zustand „trocken“ bei 0,01 kPa (A), 0,02 kPa (B), 0,1 kPa (C), 0,2 kPa (D), 2,0 kPa (E)

sind ausschließlich kleine Matrixtröpfchen zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass es nur geringfügig zu einem Matrixfließen kommt. Ein Pressdruck ab ca. 4 bar führt zu einem makroskopischen Fließen des Materials und damit einem Dickenverlust zu Gunsten einer flächigen Ausdehnung der Probe.

Die räumliche Verteilung der Poren innerhalb der Lamine wurde mittels Röntgen-Computertomographie untersucht. Die Aufnahmen zeigen aufgrund des großen Dichteunterschieds zwischen Luft und Material einen guten Kontrast zwischen Poren und Material. Virtuelle Querschnitte der dekonsolidierten unidirektionalen Proben im getrockneten Zustand sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Eine Vielzahl an kleineren und größeren Poren ist innerhalb der Lamine entstanden. Insbesondere in den matrixreichen Bereichen zwischen den Tapelagen tritt die Porosität gehäuft auf. Wie in Probe A in Abbildung 5.2 zu sehen, vereinigen sich die Poren zwischen den Tapelagen teilweise zu großflächigen Delaminationen.

Im Rahmen der Röntgen-Computertomographie-Untersuchungen ist aufgrund der Auflösungslimitierung lediglich eine Darstellung der Makroporen möglich. Für die Darstellung der Mikroporen wurden Schiffe senkrecht zur Faserachse angefertigt, die einen detaillierten Einblick in die Porenmorphologie auch auf Mikroskala ermöglichen.

Unidirektionale Proben, die bei niedrigem Druck (10 Pa) dekonsolidiert wurden, zei-

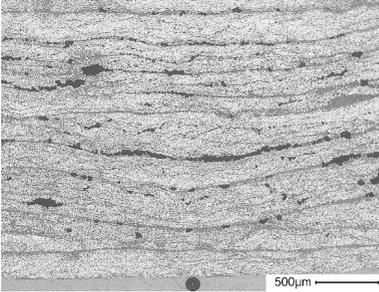


Abbildung 5.4.: Schliffbild einer unidirektionalen Probe nach der Dekonsolidierung bei 240 °C und 10 Pa Pressdruck

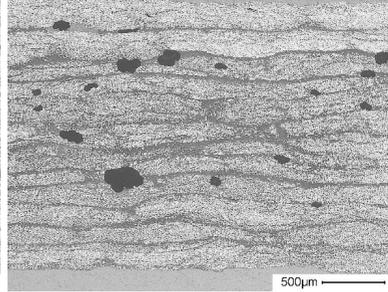


Abbildung 5.5.: Schliffbild einer unidirektionalen Probe nach der Dekonsolidierung bei 240 °C und 2000 Pa Pressdruck

gen, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, eine große Zahl kleiner Poren, die vorwiegend in den Zwischenbereichen der Tapes lokalisiert sind und sich dort teilweise zu Delaminationen agglomerieren. Diese Makroporen können Längen bis zu mehreren 100 µm erreichen. Daneben finden sich im Bereich der faserreichen Tapes Poren unterschiedlicher Größe. Diese erstrecken sich überwiegend parallel zur Plattenebene und sind tendenziell kleiner. Womöglich sind diese in matrixreichen Bereichen innerhalb des Tapes lokalisiert.

Im Gegensatz dazu zeigen sich in der Probe, die bei 2000 Pa aufgeschmolzen wurde, wenige dafür große und sphärische Poren. Abbildung 5.5 zeigt außerdem, dass diese Poren ausschließlich in den matrixreichen Zwischenbereichen auftreten.

Querschnitte der im getrockneten Zustand dekonsolidierten bidirektionalen Proben sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Proben zeigen kaum zusätzliche Porosität, aber eine Erhöhung der Oberflächenrauheit. Schliffbilder zeigen, dass die Mikrostruktur des Verbundes weitgehend erhalten bleibt: Es kommt zu keiner sichtbaren Faserverschiebung, die Lagendicke bleibt weitgehend erhalten und auch innerhalb der Faserbündel ist keine Porosität zu erkennen.

Die dreidimensionale Ansicht aus der Röntgen-Computertomographie einer bidirektionalen getrockneten Probe offenbart die Porenstruktur der kompletten Probe. So kann man in Abbildung 5.6 erkennen, dass Poren an den Rändern der Proben möglich sind und diese entlang der Fasern orientiert sind. Für beide Laminatkonfigurationen, unidirektional und bidirektional, sind Makroporen zwischen den Tapes oder Faserbündeln die dominante Porenform. Mikroporen innerhalb der Bündel sind kaum zu finden.

Die Ergebnisse der Porositätsbestimmung aus den Röntgen-Computertomographiemessungen sind in Abbildung 5.7 für die unidirektionalen und trockenen bidirektionalen Proben zusammengefasst. Die unidirektionalen Proben zeigen bei geringem Pressdruck bis 0,2 kPa einen Porengehalt von 4 - 5 %. Erst mit einem Druck von 2 kPa nimmt die Porosität auf etwa 3,5 % ab. Eine weitere Erhöhung des Pressdrucks reduziert zwar die Porosität auf ca. 0,5 %, allerdings kommt es hier bereits zu einem deutlichen Fließen der

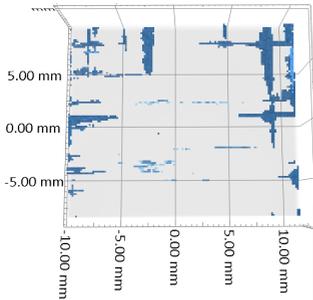


Abbildung 5.6.: Dreidimensionale Ansicht einer dekonsolidierten bidirektionalen Probe. Poren sind blau hervorgehoben.

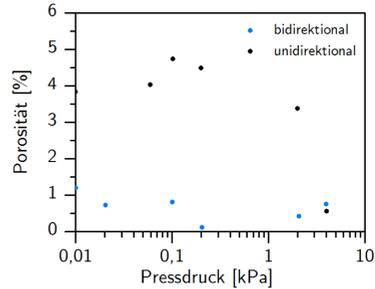


Abbildung 5.7.: Porosität dekonsolidierter Proben in uni- und bidirektionalem Aufbau im getrockneten Zustand

Matrix. Die trockenen bidirektionalen Proben zeigen ein Porenvolumen, das bei allen untersuchten Drücken im Bereich 0,1 - 1,2% liegt. Eine Systematik ist dabei nicht zu erkennen. Poren treten dabei hauptsächlich in den Randbereichen der Probe auf. Im mittleren Bereich, in dem die Druckverteilung weitgehend homogen ist, sind nur sehr vereinzelt Poren zu finden.

Die Ergebnisse des unidirektionalen Laminates lassen sich mit den Modellvorstellung von Ye et al. [63] in Einklang bringen: es kommt aufgrund der im Textil gespeicherten elastischen Energie beim Schmelzen zu einer Volumenzunahme des Textils und damit zu einer Erhöhung des Porengehaltes. Mit steigendem Pressdruck kann ein Relaxieren des Textils verhindert werden und somit ist der Porositätszuwachs im Laminat gering. Im Gegensatz dazu zeigt das bidirektionale Laminat unabhängig vom angelegten Druck nur eine geringe Zunahme der Porosität, obwohl bei gleichem Faservolumengehalt aufgrund des bidirektionalen Aufbaus ein stärkeres Dekonsolidieren erwartet wurde [66]. Es kann bestätigt werden, dass der Effekt der Dekonsolidierung vom Lagenaufbau der Probe abhängig ist.

5.2.1. Abschätzung der Porosität nach dem Modell von Ye et al.

Eine Einordnung der experimentellen Ergebnisse in die Modellvorstellung von Ye et al. (siehe Abschnitt 3.1.1) erfolgt mittels (Gl. 3.8) und (Gl. 3.10). Aufgrund der langen Dekonsolidierungszeiten von 15 min ist lediglich die statische Lösung des Problems von Interesse und die Modellparameter reduzieren sich auf die Parameter zur Beschreibung der textilen Antwort und dem anfänglichen Faservolumengehalt.

Da die Parameter, die das Kompressionsverhalten der trockenen Textilie beschreiben, nicht bekannt sind und nicht ermittelt werden können, werden die Eingangsparameter des Modells von Ye et al. zur Beschreibung der elastischen Verformung des Textils hier

Laminatkonfiguration	$E_f C_C$	$\nu_{f,0}$	m
Unidirektional	$4,3 \cdot 10^7$ Pa	0,46	41,8
Bidirektional	$1,2 \cdot 10^8$ Pa	0,48	13,4

Tabelle 5.1.: Parameter zur Bestimmung der Porosität aufgrund elastischer Deformation des Fasernetzwerks

über einen Fit von (Gl. 3.9) an experimentelle Daten von Robitaille [66] und Brzeski [67] gewonnen. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Neben der Faserkonfiguration beeinflusst die Deformationsgeschwindigkeit und die Zahl der Be- und Entlastungsvorgänge das Setzverhalten. Außerdem kann eine Hysterese zwischen Be- und Entlastung beobachtet werden. Das Setzverhalten des Textils ist auch davon abhängig, ob die Fasern bereits mit Matrix getränkt sind oder noch trocken vorliegen. Zusammenfassend sind daher die Literaturwerte als Richtwerte zu betrachten.

Nach der Beschreibung des Setzverhaltens durch (Gl. 3.9) tritt ein Dekonsolidieren erst ab einem kritischen Faservolumengehalt von $\nu_{f,0}$ auf. Der Parameter ν_f^0 ist im homogenen Laminat mit dem Faservolumengehalt gleichzusetzen und beträgt für beide Laminate 42,3 %. Er ist somit kleiner als der kritische Faservolumengehalt $\nu_{f,0}$ des unidirektionalen und bidirektionalen Laminates von 46 % bzw. 48 %. Demzufolge sollte das Dekonsolidieren bei beiden Laminatkonfigurationen im getrockneten Zustand aufgrund eines Relaxierens des Fasertextils zu keiner zusätzlichen Porosität führen.

5.2.2. Abschätzung des Porengehaltes nach dem lokalen Ye-Modell

Da die vorliegenden Laminate keine homogene Faserverteilung aufweisen, wird der Faservolumengehalt lokal bestimmt (vgl. Abschnitt 4.4) und anschließend der Porengehalt lokal über den Zusammenhang (Gl. 3.10) abgeschätzt. Der Porengehalt des Laminates ergibt sich aus einer Mittelung der Porosität aus unterschiedlichen aus den Schliften aufgezeichneten Faserkonfigurationen.

Für das unidirektionale Laminat zeigt Abbildung 5.9 für die Faserkonfiguration in Abbildung 5.8 die lokale Porosität nach der Dekonsolidierung, wie sie mittels Ye-Modell vorhergesagt wird. Dabei ist die Porosität graukodiert - helle Bereiche stellen Bereiche mit hoher Porosität dar. Wie durch das Modell beschrieben, sind die Regionen mit hohem Faservolumenanteil diejenige, welche auch nach der Dekonsolidierung eine hohe Porosität aufweisen. Während es im oberen Drittel nur sehr kleine Bereiche gibt, in denen ein hoher Faservolumengehalt auftritt, ist im unteren Drittel eine höhere Faserdichte zu erkennen. Demzufolge gibt es Bereiche, in denen die Faserdichte über dem globalen Faservolumenanteil liegt und Bereiche in denen der Faservolumengehalt deutlich geringer ist.

Ein Vergleich der Modellergebnisse mit Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 offenbart, dass Poren im Experiment hauptsächlich im matrixreichen Bereich auftreten, während Poren im Modell in faserreichen Bereichen zu erwarten sind. Daher scheint ein Relaxieren der elastischen Spannungen innerhalb eines Faserrovings zunächst nicht als mögliche Ursache für den Effekt des Dekonsolidierens verantwortlich zu sein.

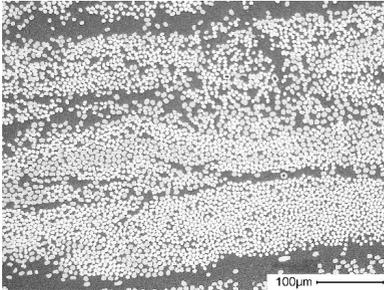


Abbildung 5.8.: Mikroskopieaufnahme der Faserkonfiguration innerhalb des unidirektionalen Laminates im Ausgangszustand

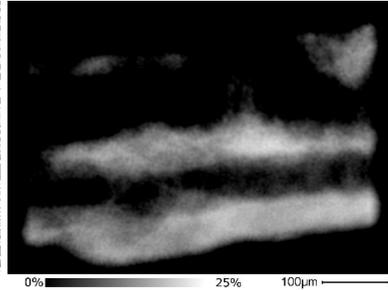


Abbildung 5.9.: Erwartete Porenverteilung nach der Dekonsolidierung. Berechnet mit dem Modell von Ye et al. für einen Druck von 10 Pa (weiß - hohe Porosität)

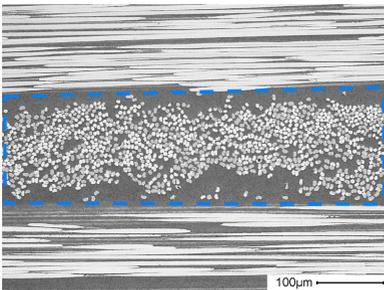


Abbildung 5.10.: Mikroskopieaufnahme der Faserkonfiguration innerhalb des bidirektionalen Laminates (- - Auswertebereich)

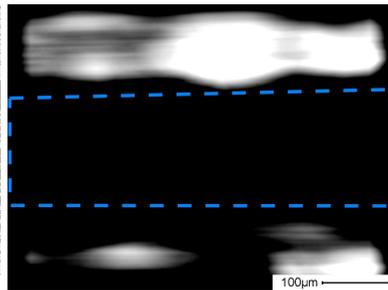


Abbildung 5.11.: Lokale Porosität bei einem Druck von 10 Pa berechnet nach dem Modell von Ye et al. (- - Auswertebereich)

Eine mögliche Erklärung ist, dass sich elastische Spannungen im Textil nicht in der Größenordnung einzelner Faserbündel, sondern hauptsächlich zwischen den Rovingstrukturen ausbilden. Ein Relaxieren ganzer Bündel würde zu einer Verschiebung der Bündel gegeneinander führen und damit zusätzlichen Abstand innerhalb der matrixreichen Bereiche hervorrufen. Dies würde zu einem Porenwachstum bzw. einer -entstehung innerhalb der Matrixbereiche führen, wie es auch im Experiment zu finden ist.

Andererseits ist auch ein Porentransport im schmelzflüssigen Zustand aufgrund des Druckunterschieds zwischen faser- und matrixreichen Bereichen denkbar: in faserreichen Bereichen ist der hydrostatische Matrixdruck geringer, da das Fasernetzwerk einen Teil des Druckes aufnehmen kann. Durch den Druckunterschied fließt Matrix in die faserreichen Bereiche und eine Ausbildung von Poren in den matrixreichen Bereichen ist möglich.

Auch wenn das bidirektionale und das unidirektionale Laminat einen ähnlichen Faservolumengehalt haben, sind die Fasern im bidirektionalen Laminat gleichmäßiger verteilt (siehe Abbildung 5.10). Dadurch wird der kritische Faservolumenanteil, ca. 48%, auf einer Größenordnung im Bereich von 15 Faserradien nicht überschritten. Der Porengehalt nach dem Model von Ye et al. [63] führt daher zu keiner Porosität aufgrund der Relaxation des Fasertextils, wie in Abbildung 5.11 zu sehen.

Die Ermittlung der makroskopischen Porosität erfolgt aus den lokalen Werten über die Mittelung der Porosität einzelner Bilder. Auch wenn die Porenverteilung der Modellvorhersagen nicht mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt, folgt die Druckabhängigkeit der Porosität des Modells dem gemessenen Porositätsverlauf für unidirektionale Proben mit guter Übereinstimmung wie Abbildung 5.12 zeigt. Lediglich im Bereich hohen Drucks kommt es zu Abweichungen: Bei einem Druck von 4000 Pa zeigt das Experiment eine deutlich geringere Porosität als vom Modell erwartet. Bei diesem Druck wurde größeres Matrixfließen festgestellt, das im Modell nicht berücksichtigt wird.

Die Modellvorhersagen für die Porosität beim bidirektionalen Laminat zeigen eine sehr geringe Porosität. Diese ist auf einige wenige Stellen mit sehr hohem Faservolumengehalt zurückzuführen.

Da das Modell nicht den Wassergehalt des verarbeiteten Materials berücksichtigt, ist es nicht in der Lage die Unterschiede zwischen getrockneten und konditionierten Proben zu erklären.

5.3. Einfluss der Feuchtigkeit

Um den Einfluss von Feuchtigkeit auf das Dekonsolidierungsverhalten zu untersuchen, wurden konditionierte bidirektionale Proben unter definiertem Pressdruck aufgeheizt und folglich dekonsolidiert, wie im Konferenzbeitrag von Guglhoer und Sause [156] vorgestellt. Virtuelle Querschnitte aus der Röntgen-Computertomographie sind in Abbildung 5.13 gezeigt.

Im Gegensatz zu den trockenen bidirektionalen Proben 5.3 zeigen die im konditionierten Zustand dekonsolidierten Proben Poren in der Größenordnung 150-200 μm . Diese

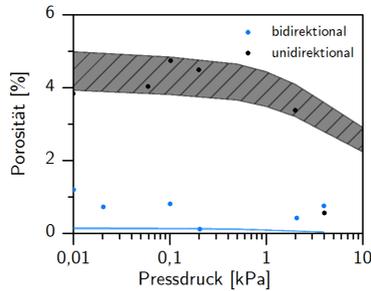


Abbildung 5.12.: Modellvorhersage des lokalen Ye-Modells (graue bzw. blaue Fläche) im Vergleich mit den experimentellen Daten für trockene Laminate

sind vorwiegend in den matrixreichen Bereichen zwischen den Tapelagen zu finden und zeigen meist eine runde oder elliptische Form, wie es für Makroporen üblich ist. Mit abnehmendem Pressdruck nimmt die Größe der Poren zu, wodurch es zu Delaminationen im Millimeterbereich entlang der Tape Grenzen kommen kann. Außerdem zeigen sich Poren in den Tapes, die sich teilweise über die komplette Dicke einer Tapelage erstrecken. Diese Auftrennung ganzer Lagen parallel zu Faser können an mehreren Positionen ausgemacht werden.

Auch mit Hilfe der optischen Mikroskopie an Schlifffbildern der Proben können keine Mikroporen innerhalb der Faserbündel auffindig gemacht werden, wie in Abbildung 5.14 zu sehen. Die Poren können aufgrund ihrer Position zwischen den Tapes und ihrer Größe den Makroporen zugeordnet werden.

Die dreidimensionale Ansicht des gescannten Volumens offenbart die dreidimensionale Morphologie der Porenstruktur. So kann man in Abbildung 5.15 erkennen, dass Poren an den Grenzen der Tapes räumlich ausgedehnte Delaminationen darstellen (z.B. unterer Rand, ca. 2 mm x 5 mm), dass zahlreiche Poren entlang der Fasern orientiert sind und auch dass sich ganze Tapeabschnitte entlang der Faserrichtung voneinander abtrennen.

Die Porosität der dekonsolidierten Proben mit bidirektionalem Lageraufbau ist in Abbildung 5.16 für die Zustände konditioniert und getrocknet zu sehen. Die getrockneten Proben zeigen eine Porosität, die beim untersuchten Druck im Bereich 0,1 - 1,2% liegt. Eine Systematik ist dabei nicht zu erkennen. Proben, die im konditionierten Zustand eine Dekonsolidierung erfahren haben, zeigen bei einem Pressdruck von 10 Pa eine Porosität von etwa 5%, bis zu einem Pressdruck von 200 Pa ändert sich dieser kaum. Pressdruck im Bereich von 2 - 4 kPa führt zu einem Abfall der Porosität auf 2,8% bzw. 1,9%. Bei höherem Druck kommt es bereits zu massiven Fließbewegungen der Matrix und einer Verschiebung der Tapelagen gegeneinander. Eine Zunahme der Probendicke kann nicht mehr festgestellt werden. Ein Vergleich zwischen getrockneten und konditionierten Proben zeigt, dass der Feuchtegehalt der Laminate einen signifikanten Einfluss auf das Dekonsolidierungsverhalten hat.

Die Zunahme der Porosität mit abfallendem Druck kann mit Andersons Modellvor-

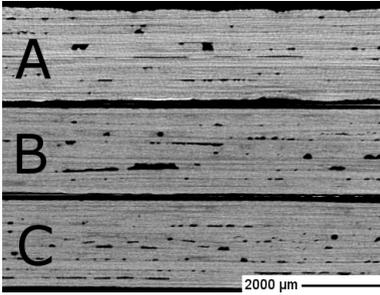


Abbildung 5.13.: Virtuelle Querschnitte der dekonsolidierten bidirektionalen Lamine im Zustand „konditioniert“ bei 0,1 kPa (A), 0,2 kPa (B), 2,0 kPa (C)

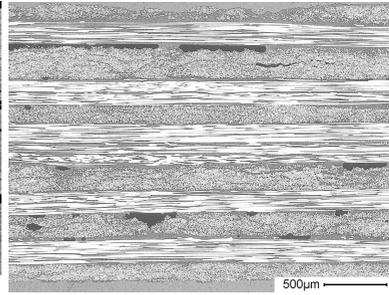


Abbildung 5.14.: Schlibbild einer bidirektionalen dekonsolidierten Probe mit deutlichen Makroporen

stellung (siehe Abschnitt 3.1.2) in Einklang gebracht werden: treibende Kraft für die Entwicklung der Poren ist die Diffusion von Wasser zwischen Poren und Matrix. Während das Feuchtigkeitslevel aller Proben identisch ist, nimmt die Wasserkonzentration an der Grenzfläche Pore-Matrix quadratisch mit dem Druck zu und so kommt es zu einer reduzierten Diffusion von Wasser in die Pore bzw. sogar zu einem Lösen von Wasser aus der Pore in der Matrix.

Um die Vorhersagen des Diffusionsmodells zu prüfen, wurde Beschreibung von Anderson und Altan herangezogen und versucht die Modellparameter an die experimentellen Daten anzupassen. Dabei wurde der Parameter V_{\min} aus dem Mittelwert der Porosität der trockenen Proben ermittelt, da hier keine zusätzliche Porenbildung aufgrund von Feuchtigkeit möglich ist. Der Parameter P_f wird gleich 0 gesetzt und somit der Beitrag des Fasernetzwerks auf den Pressdruck ausgeschlossen (siehe Abschnitt 5.2). Die Modellparameter \tilde{C} und D können zusammengefasst werden, da M_C , also der Feuchtegehalt, nicht variiert wurde. Die entsprechenden Modellparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Abbildung 5.17 zeigt die experimentellen Ergebnisse zusammen mit der Abschätzung des Porengehaltes unter Berücksichtigung des Feuchtegehaltes. Mit den gewählten Modellparametern zeigen die Modellvorhersagen eine Porosität von 0,5 % für hohe Pressdrücke und ein monoton steigendes Verhalten mit abnehmendem Druck. Bereits bei

Parameter	$\tilde{C}M_C + D$	$P_f[\text{kPa}]$	V_{\min}
Wert	192,5	0	0,5 %

Tabelle 5.2.: Modellparameter Andersonmodell

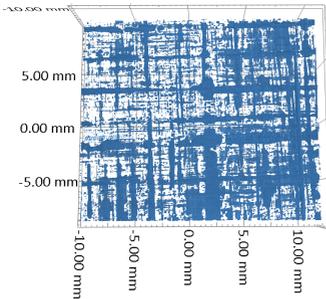


Abbildung 5.15.: Dreidimensionale Darstellung der Poren (blau) der dekonsolidierten Probe (200 Pa, konditioniert)

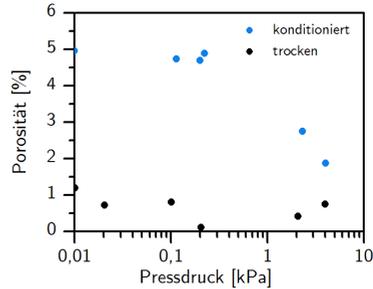


Abbildung 5.16.: Porosität in Abhängigkeit vom Pressdruck beim Dekonsolidieren für getrocknete und konditionierte bidirektional Proben

Werten unterhalb von 1 kPa erreichen die Modellvorhersagen Porositätslevels oberhalb des experimentell bestimmten Sättigungswerts von ca. 5 %.

Aufgrund der Vereinfachungen und auch des nicht vermeidbaren großen Fehlers beim Anpassen der Modellparameter wird deutlich, dass die Modellbeschreibung von Anderson und Altan nicht ausreichend ist, die Porositätsentwicklung zu beschreiben.

Daher muss es neben dem Diffusionsprozess einen weiteren Prozess geben, der die Porositätsentwicklung begrenzt. Insbesondere muss die Randbedingung eines konstanten Feuchtegehaltes über den Zeitraum der Dekonsolidierung hinterfragt werden. Daneben berücksichtigen Anderson und Altan keinen möglichen Wasserverlust durch Öffnung der Poren gegenüber der Umgebung. Wächst eine Pore bis an den Probenrand und öffnet sich gegenüber der trockenen Umgebungsluft, tritt aufgrund des Druckunterschieds zwischen Pore und Umgebung Wasserdampfverlust durch Konvektion auf. Damit findet ein Druckabfall innerhalb der Pore statt. In Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck der Matrix ist ein kollabieren der Probe möglich.

Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn sich aufgrund der Porenverteilung Porennetzwerke im Probenvolumen ausbilden. Somit ist der Druckverlust in zahlreichen Poren möglich, die auch im Probenzentrum lokalisiert sind. Dieser Druckverlust verhindert ein Anwachsen der Porosität, da lediglich geschlossene Poren aufgrund von Diffusion und Druckerhöhung wachsen können. Es ist ein Sättigungswert zu erwarten, der durch die Porenverteilung gegeben ist. In Abbildung 5.18 ist eine Probe mit einer Porosität von 2,7% zu sehen, während Abbildung 5.19 eine Probe mit 4,7% zeigt und damit im Bereich der Sättigung liegt. Abbildung 5.18 zeigt eine Vielzahl von Poren, die jedoch größtenteils getrennt voneinander vorliegen. Die Poren in Abbildung 5.19 zeigen eine deutliche Netzwerkstruktur auf. Beispielsweise bildet die rot markierte Pore ein weitverzweigtes aber ununterbrochenes Netzwerk über mehrere Lagen hinweg. Sie

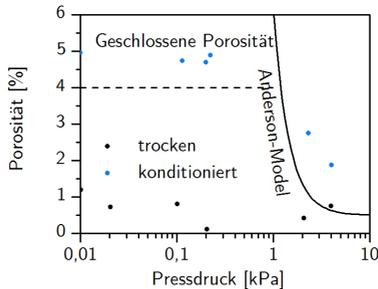


Abbildung 5.17.: Porosität der bidirektionalen Proben im Vergleich mit den Modellvorhersagen von Altan und Anderson und der maximalen geschlossenen Porosität

ist außerdem mit den Stirnflächen der Probe verbunden. Hier muss davon ausgegangen werden, dass ein weiteres Porenwachstum aufgrund von Diffusion und thermischer Gasausdehnung nicht mehr stattfindet.

Die Entstehung eines Porennetzwerkes kann unter Berücksichtigung der Porengrößenverteilung für unterschiedliche Porengehälter durch eine Monte-Carlo Simulation gezeigt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Porengrößenverteilung geschlossener Poren in einer dekonsolidierten Probe mit einer Porosität von 4,7 % (Porositätssättigung) der Porengrößenverteilung im allgemeinen entspricht und die Poren normalverteilt über die Probe positioniert sind. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Poren eine Orientierung in 0° und 90° Richtung haben und sich innerhalb einer Zwischenlage kreuzen können. Unter diesen Bedingungen und der Porengrößenverteilung aus der Röntgen-Computertomographie (Abbildung 5.20) zeigt die Auftragung der geschlossenen Porosität über die Gesamtporosität in Abbildung 5.21, dass die geschlossene Porosität ein Maximum von etwa 3-5 % Prozent aufweist. Da lediglich geschlossene Poren aufgrund der Feuchtigkeitsdiffusion anwachsen können und offene Poren dem Pressdruck einen Widerstand entgegenbringen, stellt dies somit eine Begrenzung der Gesamtporosität dar. Details zur Umsetzung sind in Anhang A gegeben.

Zusammenfassend ist die Abhängigkeit der Porosität vom Druck während der Dekonsolidierung auf drei Effekte zurückzuführen: Relaxieren des Fasernetzwerkes, feuchtigkeitsbedingtes Porenwachstum und Freisetzung von Wasserdampf durch offene Porosität.

Erreicht die Pore eine der Außerkanten des Verbundes ist ein Druckausgleich zwischen Pore und Umgebung möglich und so setzt eine Druckreduktion ein, die dann dem hydrostatischen Druck des Matrixsystems nicht mehr entgegen wirken kann. Dies führt zu einer Reduktion des Innendrucks oder sogar zu einem Kollaps der Pore.

Ein Hinweis auf das kollabieren großer Porenvolumen zeigt sich in den Weg-Signalen der DMA während dem Dekonsolidieren. Abbildung 5.22 zeigt die Dickenänderung der Probe ermittelt aus dem Verfahrenweg der Druckplatte während des Aufheizprozesses bei konstantem Druck während einer Leermessung (blau), einer trockenen Probe (rot) und

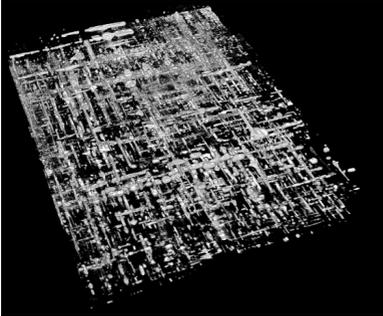


Abbildung 5.18.: Porosität einer Probe mit niedriger Porosität - Dekonsolidierung bei 2 kPa

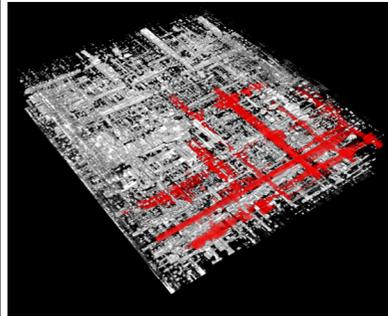


Abbildung 5.19.: Dreidimensionale Ansicht der Poren innerhalb einer Probe bei 0,1 kPa dekonsolidiert. Rot zeigt eine zusammenhängende offene Pore

einer konditionierten Probe (schwarz). Ein positiver Wert entspricht einem Auseinanderfahren der Pressplatten bzw. einer Zunahme der Probendicke, wenn die thermische Ausdehnung des Messsystems vernachlässigt werden kann. Außerdem ist die Temperatur (rot, gestrichelt) aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass die Dickenänderung der Proben im Vergleich zur Leermessung signifikant ist.

Die trockenen Proben zeigen bis zum Erreichen des Temperaturplateaus von 240 °C einen Anstieg der Probendicke aufgrund thermischer Expansion, bis es am Punkt F zu einem kleinen Abfall kommt. Dieser wird auf das Aufschmelzen kleiner Unebenheiten an der Probenoberfläche zurückgeführt. Im weiteren Verlauf kommt es aufgrund der thermischen Trägheit der Probe zu einer weiteren Zunahme der Probendicke. Mit Einsetzen des Abkühlsegments fällt die Probendicke leicht ab, bis es am Punkt E zum Übergang flüssig-fest kommt.

Das Verhalten der konditionierten Proben zeigt eine andere Charakteristik: Zunächst steigt die Probendicke kontinuierlich bis es am Punkt A zu einem sprunghaften Anstieg der Probendicke um etwa 400 µm kommt. Bis zum Punkt B zeigt die Probendicke einzelne kurzfristige Dickenänderungen bis die Probe wieder einem kontinuierlichen Anstieg (Punkt C) folgt und anschließend in ihrer Dicke abnimmt. Am Punkt E reduziert sich die Probendicke signifikant. Die sprunghaften Dickenänderungen im Bereich A - B können durch eine Porenentwicklung an der Oberfläche oder in oberflächennahen Laminatebenen erklärt werden, die in kurzer Zeitskala stattfindet. Sobald die Poren eine gewisse Größe erreichen, fallen sie zusammen oder ändern ihre Form von sphärisch in eine ebene Geometrie. Beides lässt sich über einen abrupten Druckabfall erklären, der auftritt, sobald die Poren die Kanten der Probe erreichen.

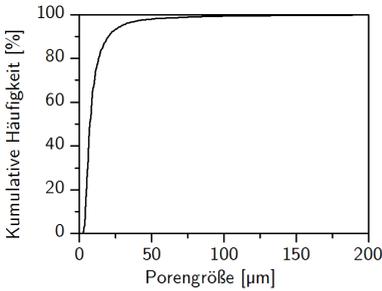


Abbildung 5.20.: Porengrößenverteilung der geschlossenen Poren aus dem rekonstruierten Volumen der Röntgen-Computertomographie

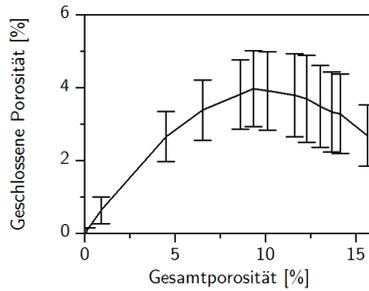


Abbildung 5.21.: Auftragung der Entwicklung der geschlossenen Porosität bei steigender Gesamtporosität

5.4. Diskussion der Praxisrelevanz

Im Folgenden werden zwei typische Verarbeitungsprozesse von faserverstärkten Thermoplasten, das Tiefziehen und das Anspritzen von Rippen, betrachtet. Der Einfluss des Dekonsolidierens auf mögliche Defekte wird diskutiert und Lösungsvorschläge zur Porenreduktion erarbeitet.

5.4.1. Universalprüfkörper

Zur Demonstration hoher Umformgrade beim Tiefziehen von carbonfaserverstärktem PA-6 hat KraussMaffei im Rahmen von MAI Plast Prüfkörper mit Hilfe des sogenannten Universalprüfkörperwerkzeugs hergestellt [157]. Der Tiefziehprozess ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Beim Pressprozess handelt es sich um einen zweistufigen Prozess, bei dem das Aufheizen und das Verpressen getrennt voneinander stattfinden. Zunächst wird

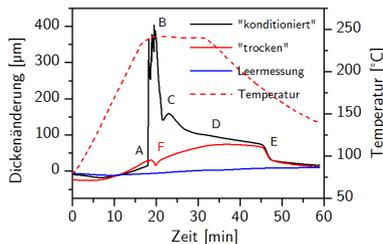


Abbildung 5.22.: Dickenänderung einer konditionierten und getrockneten Probe während der Dekonsolidierung

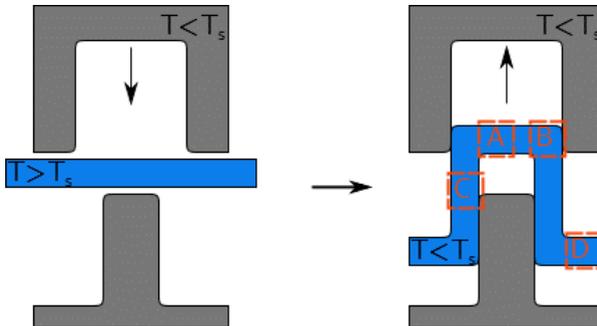


Abbildung 5.23.: Umformung eines Organoblechs (links) in ein Omega-Profil (rechts) in der Presse mittels Thermoformen. Positionen der Mikroskopiebilder sind in rot markiert

das Organoblech im Infrarotofen über die Schmelztemperatur der thermoplastischen Matrix aufgeschmolzen und anschließend in einem Presswerkzeug umgeformt. Stempel und Kavität des Presswerkzeuges werden nicht aktiv gekühlt, besitzen jedoch eine Werkzeugtemperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur von PA-6. Daher findet ein Wärmetransfer zwischen Material und Werkzeug statt und das Material erstarrt, sobald die Schmelztemperatur erreicht ist. Anschließend wird der Druck vom Presswerkzeug genommen und der Prüfkörper entnommen. Der Pressdruck in Bezug auf die Schließkraft befindet sich im Bereich einiger hundert bar und daher sollte der Pressdruck am Material eine Dekonsolidierung während des Verpressens verhindern bzw. zur Rekonsolidierung führen.

Ein Schlibbild des Organoblechs im Ausgangszustand ist in Abbildung 5.24 gezeigt. Der Laminataufbau $[90/0]_2/0/[0/90]_2$ ist deutlich zu erkennen, da sich zwischen den einzelnen Tapelagen matrixreiche Zwischenschichten ausbilden. Die Tapelagen zeigen

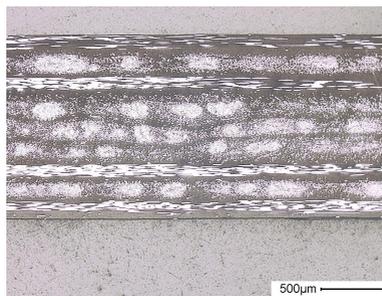


Abbildung 5.24.: Schlibbild des Organoblechs im Ausgangszustand

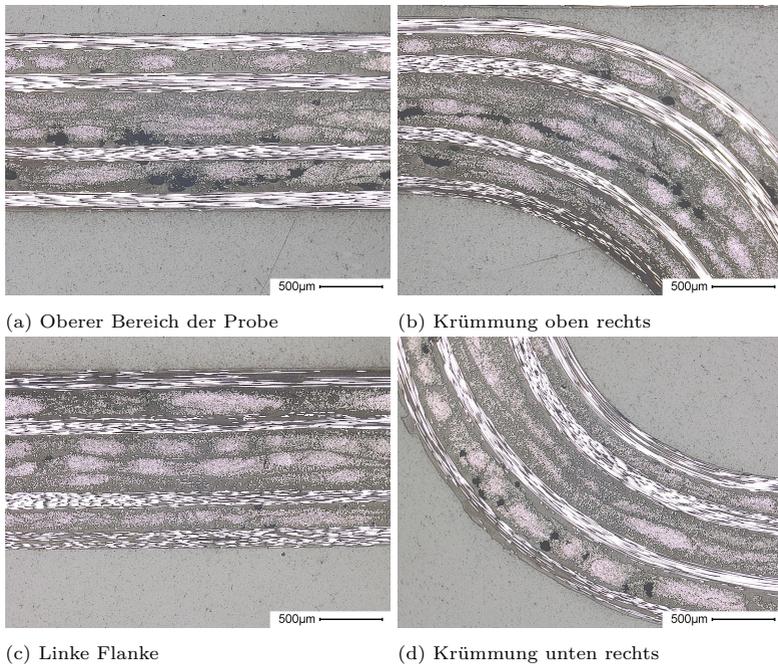


Abbildung 5.25.: Schliffbilder des Omega-Profils an den Positionen wie in Abbildung 5.23 markiert

matrix- und faserreiche Bereiche, die auf eine unvollständige Spreizung des Faserrovings zurückzuführen sind. Das Laminat ist frei von Makroporen und auch Poren innerhalb der faserreichen Bereiche sind nicht zu erkennen. Es kann daher von einer vollständigen Konsolidierung der Ausgangslamine gesprochen werden.

Für eine Beurteilung der Probenqualität der umgeformten Proben wurden Schriffe in einem Teilbereich des Probekörpers angefertigt, in denen der Querschnitt einem Omega-Profil entspricht. Schliffbilder wurden an der Oberseite (vgl. Abbildung 5.23 - Punkt A), der oberen Krümmung (B), dem Steg (C) und der unteren Krümmung (D) angefertigt.

Für Proben die eine erhöhte Porosität zeigen, sind in Abbildung 5.25 (a)-(d) typische Porenverteilungen zu sehen. Im oberen Bereich der Probe (a) sind Poren vorwiegend zwischen den 90° und 0° Lagen der Probeninnenseite zu erkennen. Sie zeigen sich hauptsächlich in den matrixreichen Bereichen der 0° Lagen. Inwieweit Poren in den 90° Lagen vorhanden sind, lässt sich anhand der Schliffbilder nicht abschätzen, da hier lediglich eine Schnittebene zu sehen ist. Allerdings stehen die Faserlagen hier unter Spannung,

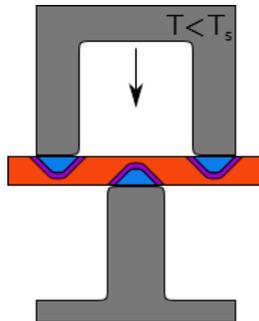


Abbildung 5.26.: Wärmeverteilung im Organoblech bei Kontakt. Der Temperaturverlauf ist farblich von Rot nach Blau in Richtung absteigenden Temperaturen gekennzeichnet.

da 90° Lagen durch den Pressprozess eine Dehnung erfahren, und sollten daher eine geringere Porosität aufweisen. Die äußeren Lagen zeigen eine geringere Porosität.

Im Bereich der oberen Krümmungen sind die Poren gleichmäßig über die Laminatdicke verteilt (b). An den Außenradien kann es zu einer Matrixanreicherung kommen. Die Flanken zeigen lediglich eine geringe Porosität (c), die sich in den matrixreichen Bereichen der 0° Lagen ausbildet. Auch hier ist eine Ausbildung von Poren in 90° Lagen unwahrscheinlicher, allerdings auch nur sichtbar zu machen, wenn das Schlibbild aus der Ebene stammt, in der sich Poren befinden. Die untere Krümmung (d) zeigt eine erhöhte Porosität, insbesondere im Bereich des Außenradius.

Auch wenn der Pressdruck im Bereich einiger bar ausreichend sein sollte, um eine eventuelle Dekonsolidierung rückgängig zu machen, zeigen sich insbesondere im oberen Bereich auf der Probeninnenseite (Abbildung 5.25a und Abbildung 5.25b) deutliche Dekonsolidierungsanzeichen. Dass der Pressdruck ausreichend für eine hohe Probenqualität ist, zeigt sich im Bereich der Flanke: obwohl hier der Pressdruck aufgrund der steilen Flanke geringer ist, sind kaum Poren im Laminat zu erkennen. Ein möglicher Erklärungsansatz liegt bei der inhomogenen Temperaturentwicklung während des Prozesses.

Im Umfluftofen erfolgt eine Erwärmung des Laminates über die Schmelztemperatur der Matrix. Eine Dekonsolidierung setzt ein, wenn das Laminat nicht vollständig getrocknet ist bzw. eine ungünstige Faserverteilung aufweist. Das dekonsolidierte Laminat wird dem Presswerkzeug zugeführt und kommt im Bereich des Stempels bzw. der Kavität an einigen Punkten bereits während des Schließvorgangs in Kontakt mit dem kalten Werkzeug (siehe Abbildung 5.26). Beim Aufbau des Pressdrucks besitzt das Laminat somit eine inhomogene Temperaturverteilung, wobei es im Bereich der Erstkontaktflächen zu lokalen Wärmesenken und Temperaturminima kommt. Das Material wird dort fest, bevor der Pressdruck hoch genug ist, um ein Kollabieren der Poren hervorzurufen.

Zur Erreichung einer optimalen Probenqualität sollte das Material eine ausreichende

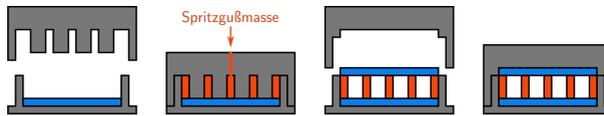


Abbildung 5.27.: Spritzgussprozess zum Anbringen der Wabenstruktur und der Decklage

Trocknung erfahren, um den Dekonsolidierungsprozess nach Möglichkeit zu unterbinden. Eine homogene Faserverteilung im Organoblech trägt zu einer geringeren Porosität während des Aufheizens bei und kann durch einen geschickten Lagenaufbau, das heißt einer Vermeidung mehrerer identisch orientierte Lagen erreicht werden.

Prozessseitig ist sicherzustellen, dass der Pressdruck den hydrostatischen Druck innerhalb der Matrix und damit der Poren im schmelzflüssigen Zustand ausreichend erhöht, um ein Lösen von Restfeuchtigkeit in der Matrix zu gewährleisten. Außerdem muss der Druck auf das Textil ausreichend hoch sein, um zumindest den ursprünglichen Faser volumenanteil wieder zu erreichen.

5.4.2. Sandwichplatten

Ein weiterer Praxisfall, bei dem die Dekonsolidierung einen negativen Effekt auf die Proben- oder Bauteilqualität zeigen kann, ist das Anspritzen von Rippen oder anderen Verstärkungselementen an vollständig konsolidierte Organobleche. Beim Anspritzen wird Polymer gleicher oder fremder Art im schmelzflüssigen Zustand unter Druck auf die Oberfläche eines z.T. erwärmten Substrats gebracht. Nach der Verfestigung zeigt das Material bei idealen Prozessbedingungen eine mechanische Anhaftung.

Im Rahmen von MAI Plast wurde mit Hilfe eines Demonstrators der Prozess des Anspritzens von glasfaserverstärktem PA-6 an carbonfaserverstärkte PA-6 Organobleche untersucht [158]. Dabei wurde eine wabenförmige Rippenstruktur auf eine Organoblechlage angespritzt und anschließend eine weitere Lage Organoblech an die Rippenstruktur angepresst.

Der Prozess ist in Abbildung 5.27 abgebildet. Dem eigentlichen Spritzgussprozess ist ein Aufheizen des Organoblechs im Infrarotofen über die Schmelztemperatur der Matrix vorangestellt. Das Organoblech wird anschließend in eine Presse gelegt, die mit einem Spritzgusswerkzeug versehen ist. Unter Druck wird die Spritzgussmasse, glasfaserverstärktes PA-6, in das Spritzgusswerkzeug gepresst und kommt in Kontakt mit dem eingelegten Organoblech. Es kommt zu einer mechanisch belastbaren Anhaftung zwischen Spritzgussmasse und Organoblech.

Anschließend wurde auf dem Wabenkern eine weiteres aufgeheiztes Organoblech aufgebracht und mittels eines Druckstempels verpresst. Nachdem das Bauteil abgekühlt ist, wird es dem Spritzgusswerkzeug entnommen.

Entscheidend für die mechanischen Eigenschaften des Bauteils in Bezug auf eine Biegebelastung sind sowohl eine niedrige Porosität in beiden Decklaminaten, die Kompressions- und Zugbelastung aufnehmen müssen, als auch eine gute Anbindung zwischen dem Wa-

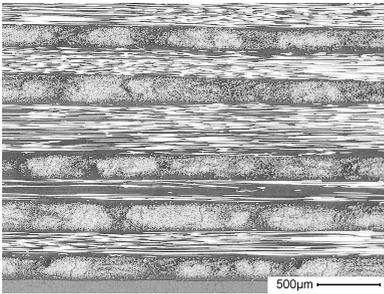


Abbildung 5.28.: Schlibbild des Organoblechs im Ausgangszustand

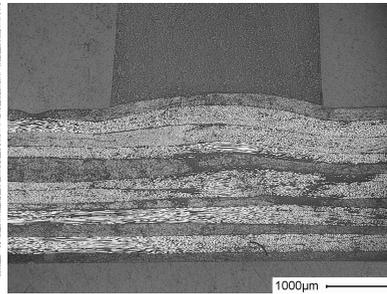


Abbildung 5.29.: Schlibbild der Verbindung Wabenkern - Organoblech an der angespritzten Decklage

benkern und den Decklaminaten, da es ansonsten zu einer Ablösung der Decklagen vom Wabenkern kommt.

Das Ausgangslaminat ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Es handelt sich um ein carbonfaserverstärktes PA-6 mit einem $(0/90)_{3,\text{sym}}$ Lagenaufbau. Im Mikroskop lassen sich keine Poren im Laminat feststellen. Es kann daher als vollständig konsolidiert bezeichnet werden. Die Faserverteilung ist homogen, die Trennung der Faserbündel ist gering. Nach dem Spritzgussprozess und dem Aufbringen der oberen Decklage wurde die Anbindung der Wabenstruktur und die Porenverteilung innerhalb der Decklagen mikroskopisch untersucht. Abbildung 5.29 zeigt eine typische Verbindungsstelle zwischen Organoblech und Wabenkern. Es zeigt sich eine formschlüssige Verbindung des Kerns mit dem Organoblech. Das ursprüngliche Organoblech zeigt an der Verbindungsstelle eine Dickenzunahme. Im Laminat und im Steg sind keine Poren zu erkennen. Es ist daher von einer guten Anbindung auszugehen. Unterhalb des Steges sind leichte Verschiebungen der Faserorientierung zu erkennen.

Die Anbindung zwischen Wabenkern und oberer Decklage zeigt sich als kritische Komponente für die Bauteilqualität. Charakteristische Defekte sind Delaminationen zwischen den ersten Lagen der Kern zugewandten Oberseite, wie in Abbildung 5.30 zu sehen ist. Man kann hier eine deutliche Abtrennung der äußersten 0° Lage erkennen, sowie Poren innerhalb der zweiten 0° Lage. Ausgehend vom Steg bildet sich eine Materialüberschuss aus. Die Grenzfläche Decklage - Spritzgussmasse erscheint formschlüssig, allerdings sind im Bereich des Steges eine Vielzahl von Poren zu erkennen. Die Porenbildung im Bereich des Steges ist so ausgeprägt, dass eine nahezu vollständige Trennung zwischen Wabenkern und Decklage gegeben ist, wie Abbildung 5.31 zeigt. Eine weitere Charakteristik der Anbindungszone ist ein Ausschwemmen der Fasern der äußersten 0° Lage in Positionen außerhalb des Steges. Auch hier ist eine formschlüssige Verbindung gegeben.

Zusammenfassend zeigt sich zunächst eine vollständige Ausbildung der Kontaktfläche

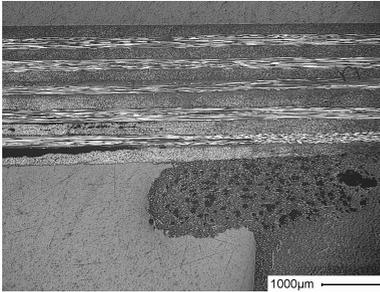


Abbildung 5.30.: Delamination im rippenfreien Bereich und Poren im Bereich des Steges

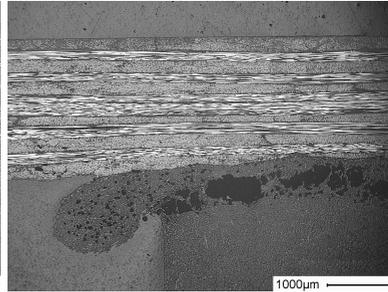


Abbildung 5.31.: Nahezu durchgängiges Porennetzwerk im Bereich des Steges

Organoblech-Wabenkern, deren Qualität aber durch die Porenbildung im Bereich des Steges stark beeinträchtigt ist.

Der Prozess garantiert im Bereich der unteren Decklage durch das Aufpressen des Spritzgusswerkzeugs einen ausreichend hohen Druck (im Bereich einiger bar) um ein Dekonsolidieren während des Verpressens zu vermeiden bzw. durch Rekonsolidierung Poren, die während des Aufheizprozesses entstanden sind, aus dem Bauteil zu entfernen. Die Dickenzunahme im Bereich der Stege entsteht, da Material in die wabenförmige Kavität des Spritzgusswerkzeugs fließen kann, solange hier kein Gegendruck herrscht. Die Spritzgussmasse wird im schmelzflüssigen Zustand und unter hohem Druck auf die Bodenplatte gepresst. Dies verhindert ein weiteres Fließen und garantiert eine hohe Anbindungsgüte.

Beim Aufbringen der oberen Decklage auf den Wabenkern kann lediglich über die Kontaktstellen Decklage-Wabenkern Druck auf das Laminat aufgebracht werden. Im Bereich der Hohlräume ist das Laminat ausschließlich einseitig in Kontakt mit dem Presswerkzeug. Poren, die durch ein Dekonsolidieren eingebracht werden, verbleiben deshalb im Laminat. Außerdem können die Lagen im schmelzflüssigen Zustand auf der dem Kern zugewandten Seite in den Hohlraum durchhängen. Insbesondere der zweitgenannte Effekt ist eine naheliegende Ursache für die beobachteten Delaminationen im Organoblech.

Die formschlüssige Verbindung zwischen Wabenkern und Decklage zeigt, dass die Temperatur der Decklage während des Aufbringens ausreichend hoch war, um ein Aufschmelzen des Kerns zu erreichen und sogar zu einem Fließen des Stegmaterials zu führen. Die Poren im Bereich des Steges sind jedoch ein Hinweis darauf, dass es während des Pressprozesses zu einer Dekonsolidierung im Bereich der Spritzgussmasse kommt: das Glasfasernetzwerk kann relaxieren, sobald der Wärmeeintrag des Organoblechs groß genug ist, um die Matrix aufzuschmelzen. Der Effekt ist deutlich stärker ausgeprägt als im Organblech, das sich innerhalb der Spritzgussmasse um ein kurzfaserverstärktes Material handelt [62].

Der Prozess des Anspritzens einer Wabenstruktur mit anschließendem Aufbringen der Decklage bringt einige Herausforderungen mit sich. Ein Dekonsolidieren kann reduziert werden, wenn das Laminat im getrockneten Zustand verarbeitet wird, die Faserverteilung homogen ist und ein Aufeinandertreffen identisch orientierter Lagen vermieden wird. Ausreichend hoher Druck durch das Spritzgusswerkzeug kann die Dekonsolidierung rückgängig machen, wobei zu berücksichtigen ist, dass dem Pressdruck ein entsprechender Druck durch die Spritzgussmasse entgegengesetzt wird, um zu verhindern, dass Material der oberen Lagen in die Kavität fließt. Außerdem muss die Spritzgussmasse für ausreichend Temperatureintrag sorgen, um eine Diffusion zwischen den Polymermassen zu garantieren.

Für das Aufbringen der oberen Decklage muss berücksichtigt werden, dass die äußeren Lagen in die Hohlräume herabhängen und so großflächige Delaminationen im Laminat entstehen können. Kritisch ist die Ausbildung einer Anbindung zwischen Decklage und Wabenkern: der Temperatureintrag über die Decklage muss hoch genug sein, um eine Diffusion zwischen den Fügepartnern zu gewährleisten. Dennoch müssen die Stege ausreichend steif sein, um den benötigten Druck aufbringen zu können eine Kontaktfläche zu erzeugen. Der Einsatz faserverstärkter Spritzgussmasse bringt die Herausforderung mit sich, dass der Temperatureintrag zur Ausbildung einer hohen Verbindungsgüte eine Dekonsolidierung der Spritzgussmasse hervorrufen kann. Dem kann entgegengewirkt werden, indem der Faservolumengehalt reduziert wird, das Material im trockenen Zustand verarbeitet wird oder eine Möglichkeit gefunden wird den Anpressdruck zu Erhöhen, z.B. durch erhöhten Innendruck in den Hohlräumen.

5.5. Zusammenfassung

Dekonsolidierung kann zu einer Zunahme der Porosität faserverstärkter Polymere führen und muss daher bei der Verarbeitung konsolidierter Halbzeuge berücksichtigt werden. Experimentell konnte mit Hilfe von Kompressionsversuchen und Röntgen-Computertomographie gezeigt werden, dass sich in getrockneten carbonfaserverstärkten PA-6 Laminaten beim Aufheizen über die Schmelztemperatur des Polymers Poren entwickeln. Dabei lässt sich die Porenentwicklung reduzieren, wenn ein äußerer Druck aufgebracht wird. Im Vergleich dazu zeigen bidirektional verstärkte Lamine keine nennenswerte Erhöhung der Porosität, solange das Material im getrockneten Zustand aufgeheizt wurde. Konditionierte bidirektionale Lamine hingegen zeigen einen erhöhten Porengehalt. Analog zu den unidirektionalen Laminaten führt ein äußerer Druck zu geringeren Porengehalten. Die experimentellen Ergebnisse legen eine Abhängigkeit der Dekonsolidierung vom Pressdruck, dem Lagenaufbau und dem Feuchtegehalt nahe.

Die Modellvorstellung von Ye et al. [59] führten als Hauptgrund für die Druckabhängigkeit eine elastische Verformung des Fasertextils an, die abhängig von Lagenaufbau und Faservolumengehalt ist. Berücksichtigt man die inhomogene Faserverteilung der untersuchten Lamine können die Modellvorhersagen die experimentellen Daten im Rahmen des Fehlers nachbilden und liefern so eine Bestätigung für die Relaxation des Textils als Hauptursache für die Dekonsolidierung.

Die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Dekonsolidierung wird von Anderson und Altan

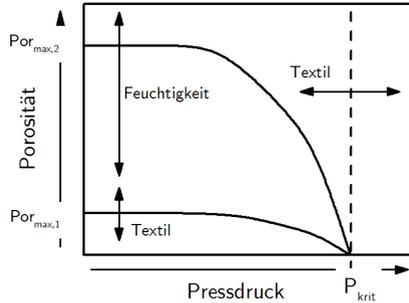


Abbildung 5.32.: Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Dekonsolidierung

[51] durch eine Diffusion von Wasser in Poren und die anschließende thermische Expansion des Wasserdampfs beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass dieser Effekt maßgeblich an der Porenbildung beteiligt ist, allerdings lassen sich die Modellvorhersagen nicht mit den Daten in Einklang bringen. Mit Hilfe einer Monte-Carlo Simulation konnte gezeigt werden, dass sich offene Porennetzwerke ausbilden. Diese verhindern einen weiteren Anstieg des Wasserdampfdruckes, wodurch ein Anwachsen der Porosität begrenzt wird.

Zusammenfassend sind die Beiträge die eine Porositätszunahme durch die Dekonsolidierung bewirken in Abbildung 5.32 gezeigt. Von besonderer Bedeutung für die Herstellung porenfreier Bauteile ist der kritische Pressdruck P_{krit} . Hier wird ein Relaxieren des Fasertextils verhindert und ein Ausgasen der Feuchtigkeit im Material unterdrückt. Die Dekonsolidierung kann reduziert werden, indem eine homogene Faserverteilung angestrebt wird und der Laminataufbau angepasst wird, z.B. Gelege statt Gewebe verwendet werden. Außerdem kann ein vorgeschalteter Trocknungsprozess die Porenentwicklung signifikant reduzieren.

Es wurde anhand von Demonstratorbauteilen aus dem Verbundprojekt MAI Plast gezeigt, dass die Dekonsolidierung bei der Verarbeitung von carbonfaserverstärktem PA-6 berücksichtigt werden muss, um Defekte im Bauteil zu verstehen und zu vermeiden. Rückschlüsse auf die Prozessführung sind möglich und zeigen die Bedeutung einer kontrollierten Temperatur- und Druckverteilung. Es hat sich gezeigt, dass die Kontaktentwicklung nicht als zeit- und qualitätskritische Komponente zu betrachten ist. Besondere Herausforderungen haben sich bei der Herstellung von Sandwichbauteilen gezeigt, da es hier technisch schwierig ist den kritischen Pressdruck aufzubringen.

6. Die Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern

Die Bedeutung der Kontaktentwicklung für Verarbeitungstechnologien ist bereits bei der Diskussion der Praxisrelevanz der Dekonsolidierung angesprochen worden: Eine Ausbildung von Kontakt zwischen zwei Fügepartnern ist die Grundlage für die Polymerkettendiffusion zwischen den Komponenten und damit für die Entstehung einer mechanische belastbaren Grenzfläche.

Im Folgenden Kapitel wird aufbauend auf den Arbeiten von Schaefer, Guglhoer et al. [86] die Kontaktentwicklung zwischen carbonfaserverstärkten Tapes für unterschiedliche Temperatur- und Druckkombinationen aufgezeigt. Dazu werden Kontaktflächen zwischen den Tapes mittels Röntgen-Computertomographie ermittelt und mit den Modellvorhersagen etablierter Modell verglichen.

Auf dieser Grundlage erfolgt eine Abschätzung der Praxisrelevanz der Kontaktentwicklung für Heißpress- und Tapelegeverfahren. Es wird gezeigt, dass eine fehlende Kontaktentwicklung auch ein indirekter Hinweis auf eine fehlerhafte Prozessführung sein kann.

6.1. Kontaktentwicklung aus dem Konsolidierungsversuch

Die relative Kontaktfläche D_{ic} der im Konsolidierungsversuch (siehe Abschnitt 4.6.1) präparierten Proben wurde entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 aus den Röntgen-Computertomographieaufnahmen ausgewertet. Als Übersicht möglicher Probenzustände zeigt Abbildung 6.1 einen Schnitt senkrecht zur Plattenebene einer Messreihe mit neun Proben. Es ist deutlich zu sehen, wie die relative Kontaktfläche zwischen den Tapes der Platten variiert. Während z.B. die oberste Platte eine hohe relative Kon-

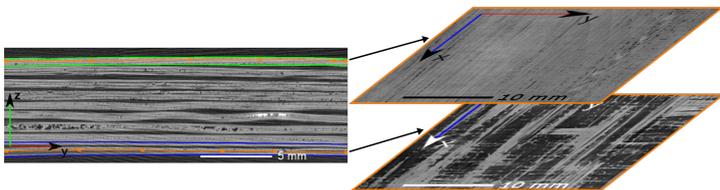


Abbildung 6.1.: Ebenenprojektion einer Probe mit hohem Kontaktgrad (oben) und einer Probe mit schlechter Kontaktausbildung (unten)

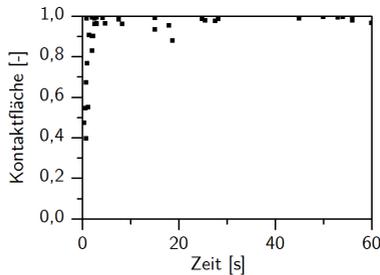


Abbildung 6.2.: Relative Kontaktflächen der Probenserie 1000 Pa - 220 °C

taktfläche zeigt, ist zwischen den Tapes der untersten Platte kaum Kontakt vorhanden. Es zeigt sich auch, dass der Porengehalt innerhalb der Platten variiert, was auf eine Dekonsolidierung der Tapes während des Aufheizens zurückzuführen ist. Tritt die Kontaktentwicklung unter Aufbringung des Drucks ein, wird auch der Porengehalt in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Druck geringer.

Einen Schnitt senkrecht zur Kontaktfläche zweier Tapes einer schlecht konsolidierten Platte und einer gut konsolidierten Platte ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Während bei der schlecht konsolidierten Platte große Bereiche kaum Kontakt aufweisen und auch einzelne Hinweise auf Poren innerhalb der Kontaktfläche zu sehen sind, zeigt die gut konsolidierte Platte lediglich kleine Poren oder längliche Strukturen, die aufgrund der anisotropen Tapeoberflächen zustande kommen.

Die zeitliche Entwicklung der relativen Kontaktfläche ist in Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.3b für 220 °C bei Pressdrücken von 1000 Pa bis 4000 Pa und einer Dauer von 60 s gezeigt. Die Ergebnisse zeigen zu Beginn des Betrachtungszeitraums einen Anstieg der relativen Kontaktfläche bis zu einem Sättigungswert von 100 %. Insbesondere bei einem Pressdruck von 1000 Pa lässt sich die Entwicklung sehr gut verfolgen und ist bereits nach etwa 5 s abgeschlossen. Höhere Pressdrücke führen zu einer schnelleren Kontaktentwicklung.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Dara und Loss [79], Springer und Lee [80] sowie Yang und Pitchumani [83], die in ihren Arbeiten die Matrixsysteme PEEK und PES untersuchten, sind die Konsolidierungszeiten sehr gering. Die Autoren zeigten im Experiment, dass Konsolidierungszeiten >100 s notwendig sind, um carbonfaserverstärkte Tapes zu konsolidieren.

Neben der Druckabhängigkeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Kontaktentwicklung bei 225 °C und 230 °C untersucht. Die zeitabhängige Entwicklungen der relativen Kontaktflächen sind in Abbildung 6.3c - Abbildung 6.3d gezeigt. Während bei 225 °C noch ein Anstieg zu Beginn der Versuchsdauer zu erkennen ist, findet die Kontaktentwicklung bei 230 °C bereits zu schnell statt, um die Kontaktentwicklung zeitlich auflösen zu können. Im Hinblick auf die weit verbreiteten Verarbeitungstechnologien, die im Bereich des carbonfaserverstärkten PA-6 in Frage kommen - das Heißpressverfahren

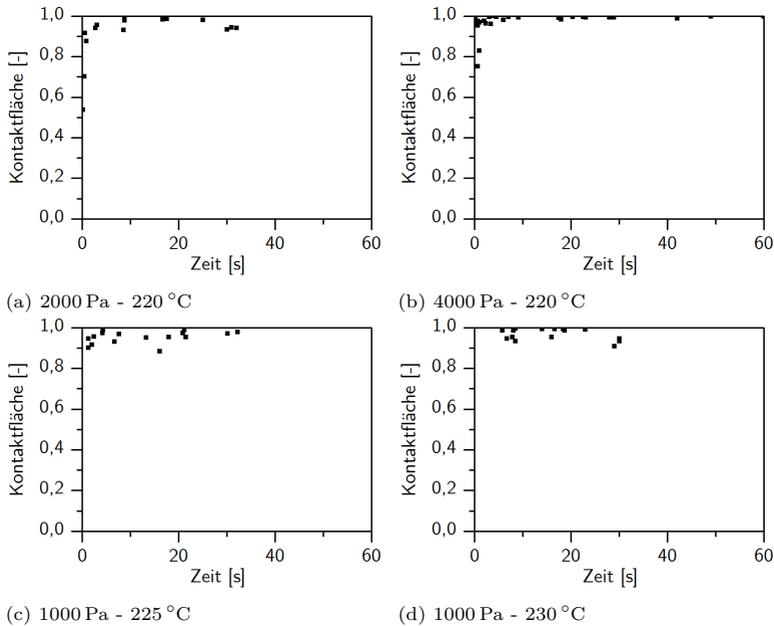


Abbildung 6.3.: Relative Kontaktflächen zwischen den carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes nach dem Konsolidierungsversuch

und das Tapelegeverfahren - erscheint die Relevanz der Kontaktentwicklung lediglich im Bereich des Tapelegeverfahrens ein qualitätsbeeinflussender Prozess zu sein.

Die Experimente zeigen eine sehr schnelle Entwicklung der relativen Kontaktfläche zwischen carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes. Diese Kontaktentwicklung findet im Bereich einiger weniger Sekunden statt und bereits bei moderaten Temperaturen von 220-230 °C, was geringfügig über der Schmelztemperatur des Polymers liegt. Der dazu notwendige Pressdruck liegt im Bereich weniger kPa.

Vergleichbare Untersuchungen mit carbonfaserverstärktem PEEK zeigen bei einem Pressdruck von 1340 Pa und einer Temperatur von 400 °C ($T_S = 334$ °C) Zeiten bis zur vollständigen Kontaktausbildung von etwa 3 min [151], bei einem Pressdruck von 276 kPa und moderaten Temperaturen 350-370 °C im Bereich von 100 s [159]. Dara und Loos [79] ermittelten bei carbonfaserverstärktem Polysulfon ($T_g = 194$ °C) Zeiten bis zur vollständigen Konsolidierung für Pressdrücke im Bereich 172-686 kPa von 100-200 s bei 330 °C und von mindestens 600 s bei 240 °C.

Entscheidenden Einfluss auf die Kontaktentwicklung hat die Viskosität der Materialien: Während die Viskosität im untersuchten Bereich bei carbonfaserverstärktem Polysulfon mit $1 \cdot 10^5 - 28 \cdot 10^5$ Pa s [88] und bei carbonfaserverstärktem PEEK mit

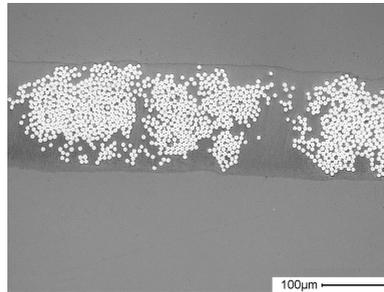


Abbildung 6.4.: Mikroskopieaufnahme des verwendeten Tapes unter 500-facher Vergrößerung

$1,5 \cdot 10^5$ - $1,6 \cdot 10^5$ Pa s [81] angegeben wird, liegt die Viskosität des untersuchten PA-6 bei 400 - 500 Pa s. Die erniedrigte Viskosität führt zu einer Beschleunigung der Deformation aufgrund mechanischer Belastung. Eventuell führt die geringe Viskosität der PA-6 Matrix auch zu einem verstärkten Einfluss weiterer physikalischer Effekte, die eine Oberflächenveränderung hervorrufen können, z.B. die Oberflächenspannung der Polymerschmelze.

6.2. Modellvorhersagen

6.2.1. Parameterbestimmung

Dieser Abschnitt folgt den Ausführungen von Schaefer, Guglhoer et al. [86] und zeigt die Ergebnisse zur Bestimmung der Modellparameter.

Bestimmung der Matrixviskosität

Als mechanischer Eingangsparameter für das Modell ist die Viskosität der Matrix von Bedeutung. Sie wurde mittels Rotationsviskosimetrie in Platten-Platten-Konfiguration gemessen. Der Plattendurchmesser betrug dabei 25 mm. Die Messung erfolgte isotherm unter Variation der Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 30 s^{-1} .

Die Viskosität von carbonfaserverstärktem PA-6 hängt stark vom Faservolumengehalt des Materials ab. Im Bereich der Kontaktentwicklung ist vor allem die Verformung der Oberfläche in Betracht zu ziehen und dabei der lokale Faservolumengehalt in der Größenordnung der Unebenheiten zu berücksichtigen. Das Vorgehen in der Literatur ist hier nicht einheitlich: Groupe und Warnet [84] nutzen hier die Viskositätsdaten des Polymers, Lee und Springer [80] beispielsweise die Viskositätsdaten des Faserverbands.

Abbildung 6.4 zeigt die Faserverteilung innerhalb des Tapes. Man kann erkennen, dass die Faserverteilung nicht homogen ist und sich die Faserrovings deutlich durch

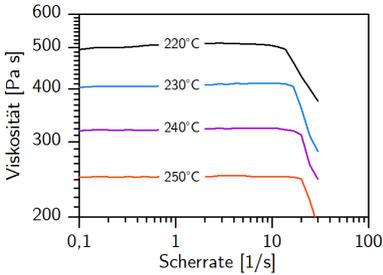


Abbildung 6.5.: Viskosität von PA-6 in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate

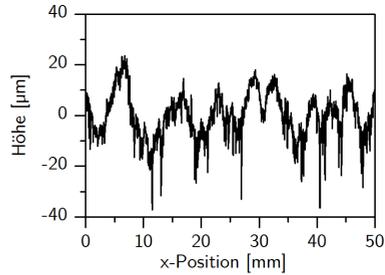


Abbildung 6.6.: Oberflächenprofil eines Tapes gemessen mittels Profilometrie (Dektak)

den erhöhten Faseranteil abzeichnen. Zwischen den Rovings liegt eine faserarme Zone vor, die bis zu $50\ \mu\text{m}$ Ausdehnung haben kann. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Faservolumengehalt im oberflächennahen Bereich reduziert ist. Da im Bereich der Oberflächenunebenheiten der Faservolumengehalt sehr gering ist, wird die Viskositätsbestimmung am reinen Matrixpolymer durchgeführt.

Die Viskositätswerte von PA-6 sind als Funktion der Scherrate für die Temperaturen 220 - 250 °C in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Viskosität zeigt für Scherraten zwischen $0,1\ \text{s}^{-1}$ und $10\ \text{s}^{-1}$ keine Scherratenabhängigkeit. Oberhalb von $10\ \text{s}^{-1}$ reduziert sich die Viskosität deutlich. Dieser Effekt tritt bei hohen Temperaturen früher ein. Eine Extrapolation auf die statische Viskosität erscheint aufgrund der geringen Viskositätsänderungen im Bereich kleiner Scherraten als gute Näherung.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des unverstärkten PA-6 folgt einer Arrheniusabhängigkeit (Gl. 6.1). Sie erhöht sich mit steigender Temperatur von ca. $2,1 \cdot 10^2\ \text{Pa s}$ bei $250\ \text{°C}$ auf ca. $5,0 \cdot 10^2\ \text{Pa s}$ bei $220\ \text{°C}$. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E wurde die Arrheniusabhängigkeit an die experimentellen Daten angepasst. Sie beträgt $4,96 \cdot 10^4\ \text{J/mol}$, der Modellparameter A beträgt $2,81 \cdot 10^{-3}\ \text{Pa s}$. R bezeichnet die Gaskonstante.

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Parameter	Wert
a_0	$(36,16 \pm 15,64)\ \mu\text{m}$
b_0	$(179,95 \pm 87,18)\ \mu\text{m}$
w_0	$(162,71 \pm 36,47)\ \mu\text{m}$

Tabelle 6.1.: Oberflächenparameter für das Lee und Springer Modell aus [86]

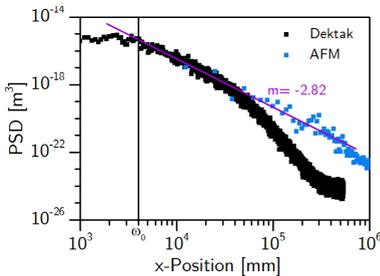


Abbildung 6.7.: Power Spektrum des Oberflächenprofils aus Abbildung 6.6 mit linearer Ausgleichsgerade (violette Linie) und Grenzfrequenz (schwarze Linie)

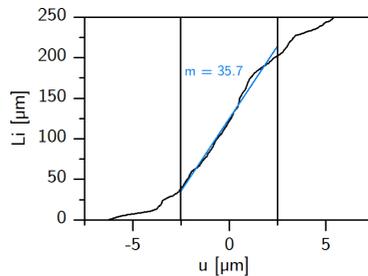


Abbildung 6.8.: Bestimmung der Steigung des kumulativen Histogramms zur Berechnung des Skalierungsparameters f

Bestimmung der Oberflächenparameter

Die Oberflächenparameter des verwendete Tapematerials für das Modell von Lee und Springer wurden von Schaefer, Guglhoer et al. [86] bestimmt wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Die Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Bestimmung der Oberflächenparameter für das Modell von Yang und Pitchumani wurde im Detail im Methodenteil vorgestellt. Abbildung 6.6 zeigt das Linienprofil einer Profilometermessung der Oberfläche des Tapes. Die Messlänge beträgt 50 mm. Abbildung 6.7 zeigt das entsprechende Powerspektrum des Oberflächenprofils und das Powerspektrum des Oberflächenprofils aus AFM-Messungen. Während das Powerspektrum der Profilometermessung zunächst bis etwa 4000 m^{-1} konstant ist, geht es anschließend in einen linearen Abfall über. Ab ca. 40000 m^{-1} nimmt die Steigung merklich zu. Das Powerspektrum der AFM Messung erscheint im gezeigten Frequenzbereich als linear, lediglich im Bereich über 400000 m^{-1} kommt es zu einer Abweichung vom linearen Verhalten.

Beide Messmethoden überlappen sich im Bereich $10000 - 40000 \text{ m}^{-1}$. Der Abfall im Powerspektrum der Profilometermessung ist auf die Auflösungsgrenzen und die Spitzegeometrie des Profilometers zurückzuführen. In doppelt logarithmischer Auftragung kann die Steigung des Powerspektrums im Bereich $4000 - 400000 \text{ m}^{-1}$ mittels linearer Regression zu $-2,81 \pm 0,07$ und damit die fraktale Dimension D zu $1,09 \pm 0,03$ bestimmt werden. Der Beginn des linearen Bereichs ist nicht sehr scharf ausgeprägt und wird mit $(4000 \pm 1000) \text{ m}^{-1}$ abgeschätzt. Dies entspricht einer Länge der Cantorsetblöcke L_0 von $(0,25 \pm 0,06) \text{ mm}$.

Die maximale Höhe der Unebenheiten h_0 wird anhand der Powerspektren durch Integration bestimmt (vgl. (Gl. 4.14)). Dabei wird für die Integration lediglich das Powerspektrum des Profilometers herangezogen, da die hochfrequenten Anteile einen vernach-

Parameter	Wert
D	$1,09 \pm 0,03$
h_0	$(3,95 \pm 0,21) \mu\text{m}$
f	$2,55 \pm 1,32$
L_0	$(0,25 \pm 0,06) \text{mm}$

Tabelle 6.2.: Oberflächenparameter für das Yang und Pitchumani Modell aus [86]

lässigbaren Einfluss auf h_0 haben. h_0 wird von den niederfrequenten Anteilen dominiert. Es ergibt sich ein Wert von $(3,95 \pm 0,21) \mu\text{m}$.

Der Parameter f wird aus der Steigung der Auftragung L_i über u unter Berücksichtigung der bereits bekannten Parameter h_0 und L_0 bestimmt. Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch eine Auftragung der Schnittlänge einer virtuellen Ebene als Funktion der Position u und die Bestimmung der Steigung mit hier 35,7. Somit ergibt sich ein Skalierungsfaktor f von 1,78. Die statistische Auswertung erfolgt an Blöcken der Länge L_0 über ein komplettes 50 mm Profil und ergibt $2,55 \pm 1,32$.

Die Oberflächenparameter, die als Eingangsparameter für das Modell nach Yang und Pitchumani benötigt werden, sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Verglichen mit den Oberflächenparametern für das Lee und Springer Modell (siehe Tabelle 6.1) fällt auf, dass die Länge des Cantorset Abschnitts L_0 in etwa der Distanz zweier Unebenheiten entspricht, die Parameter für die Höhen der Unebenheiten sich jedoch um einen Faktor von ca. 10 unterscheiden.

6.2.2. Vergleich der Modellvorhersagen ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung mit den experimentellen Daten

Die Vorhersagen des Modells von Lee und Springer beruhen auf (Gl. 3.24) und die notwendigen Modellparameter für die Oberflächenbeschreibung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Entsprechend beruhen die Modellvorhersagen des Modells nach Yang und Pitchumani auf (Gl. 3.25) und den Oberflächenparametern aus Tabelle 6.2. Die Viskositätswerte wurden entsprechend den Messergebnissen in Abschnitt 6.2.1 für beide Modelle eingesetzt. Eine Diskussion des Großteils der Ergebnisse dieses Abschnittes findet sich in einer Veröffentlichung unserer Arbeitsgruppe [86].

Beide Modelle sind sensitiv bezüglich der Oberflächenparameter, die einen nicht unerheblichen Fehler aufweisen. Eine Fehlerabschätzung der Vorhersagen erfolgt daher nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Die Modellvorhersagen beider Modelle sind zusammen mit den Daten in Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 gezeigt. Dabei stellt die durchgezogene Linie jeweils die relative Kontaktfläche als Funktion der Zeit für die Mittelwerte der Oberflächenparameter dar, die Vertrauensbereiche, die durch die Fehlerabschätzung gegeben sind, werden mittels grauer Flächen markiert. Im Folgenden werden zunächst die Modellvorhersagen von Lee und Springer diskutiert, anschließend werden die Modellvorhersagen nach Yang und Pitchumani erläutert.

Das Modell nach Lee und Springer zeigt aufgrund seiner Oberflächenbeschreibung ei-

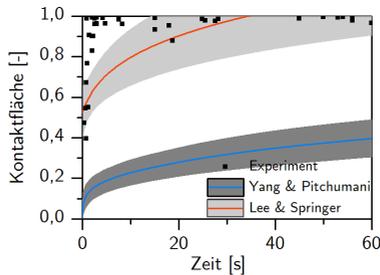


Abbildung 6.9.: Vergleich der Modellergebnisse mit den experimentell bestimmten relativen Kontaktflächen bei einer Verarbeitungstemperatur von 220 °C und 1000 Pa Pressdruck

ne initiale relative Kontaktfläche von 52 %. Mit fortschreitender Zeit steigt die relative Kontaktfläche zunächst steil an, bis sich nach etwa 35 s eine vollständige Kontaktausbildung zeigt. Der Vertrauensbereich umfasst eine initiale relative Kontaktfläche von 40-65 %. Die Entwicklung vollständigen Kontaktes liegt im Bereich von 14 s bis zu mehreren Minuten, wie in Abbildung 6.9 dargestellt.

Eine Erhöhung des Pressdrucks auf 2000 Pa bzw. 4000 Pa führt zu einer Beschleunigung der Kontaktentwicklung, wie in Abbildung 6.10a bzw. Abbildung 6.10b gezeigt ist. Die Zeit bis zur Ausbildung vollständigen Kontaktes reduziert sich auf 17 s bzw. 8,3 s. Aufgrund der Unsicherheiten in der Bestimmung der Oberflächenparameter ergibt sich ein Zeitfenster bis zur vollständigen Kontaktentwicklung bei 4000 Pa zwischen 3,7 s und 26 s. Der initiale relative Kontakt ist für alle Druckstufen identisch, da dieser lediglich von den Oberflächenparametern abhängt.

Die Modellvorhersagen bei einer Temperaturerhöhung auf 225 °C bzw. 230 °C sind in Abbildung 6.10c bzw. Abbildung 6.10d gezeigt. Eine Erhöhung der Temperatur verbunden mit einer Viskositätserniedrigung der Matrix von 513 Pa s auf 455 Pa s bzw. 403 Pa s führt zu einer Reduktion der Zeit bis zur vollständigen Kontaktentwicklung auf 28 s bzw. 25 s. Die Entwicklung der relativen Kontaktfläche zeigt im Modell nach Yang und Pitchumani bei 1000 Pa und 220 °C (Abbildung 6.9) zunächst einen starken Anstieg bis zu etwa 13 % bei einer Sekunde Konsolidierungszeit und erreicht nach 60 s etwa 40 %. Die Kontaktausbildung ist nach 33 min mit 100 % abgeschlossen. Der Vertrauensbereich des Modells, ermittelt über die Fehler der Eingangsparameter, zeigt zunächst eine Breite von etwa $\pm 5\%$ bei 1 s, bei 60 s aber schon eine Breite von $\pm 10\%$.

Eine Erhöhung des Pressdruckes auf 2000 Pa und 4000 Pa führt im Modell jeweils zu einer Beschleunigung der Kontaktentwicklung. So erreicht die relative Kontaktfläche nach 60 s bei 2000 Pa bereits 49 %, bei 4000 Pa 59 %. Beide Werte sind auch hier mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 10\%$ behaftet. Die Zeit bis zur Ausbildung eines vollständigen Kontaktes beträgt 16 min bzw. 9 min.

Die Kontaktentwicklung bei einer Erhöhung der Temperatur auf 225 °C und 230 °C ist in Abbildung 6.10c bzw. Abbildung 6.10d gezeigt. Die Modellergebnisse zeigen eine

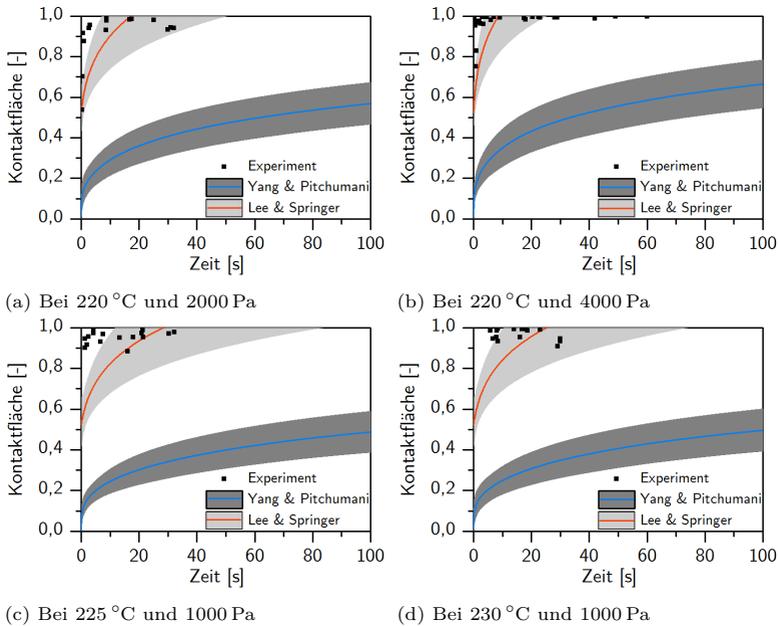


Abbildung 6.10.: Vergleich der Modellergebnisse mit den experimentell bestimmten relativen Kontaktflächen bei unterschiedlichen Kombinationen von Pressdruck und Verarbeitungstemperatur

leichte Erhöhung der Geschwindigkeit der Kontaktentwicklung mit steigender Temperatur, so dass die relative Kontaktfläche nach 60 s 42 % bzw. 43 % beträgt. Vollständiger Kontakt stellt sich nach 32 min bzw. 28 min ein.

Im Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten überschätzen das Lee und Springer Modell sowie das fraktale Modell von Yang und Pirschumani die Konsolidierungszeiten. Die Kontaktentwicklung ist im Experiment bereits nach wenigen Sekunden vollständig abgeschlossen, während die Modellvorhersagen im Minutenbereich liegen. Selbst im optimistischen Teil des Vertrauensbereichs des Lee und Springermodells liegen die experimentellen Daten außerhalb der Modellvorhersagen. Das Modell ist prinzipiell in der Lage, eine zu erwartende Beschleunigung der Kontaktentwicklung mit steigender Temperatur und steigendem Druck vorherzusagen. Allerdings scheinen die Ergebnisse des Experiments zu zeigen, dass die Kontaktentwicklung im untersuchten Bereich sensibler auf einer Temperatursteigerung in einer Größenordnung von 10 °C ist, als auf eine Drucksteigerung im Bereich von 1000 Pa.

Unter Berücksichtigung der bekannten Literaturergebnisse lassen sich für eine Abweichung der Modelle von den experimentellen Daten mehrere mögliche Gründe aufzählen:

eine fehlerhafte Bestimmung der Oberflächenparameter, Abweichungen der Viskositätsdaten des untersuchten Polymers im Vergleich zum Faserverbund, mangelnde Übertragbarkeit des Oberflächenmodells auf die Tapeoberfläche und eine unzureichende Berücksichtigung weiterer beteiligter physikalischer Prozesse, wie der Oberflächenspannung des Polymers.

Die Bestimmung der Oberflächenparameter ist in der Arbeit von Yang und Pitchumani nicht eindeutig festgelegt. Die Charakteristiken realer Oberflächen werden durch die Messtechnik auf unterschiedlichen Größenordnungen reduziert und erfahren eine instrumentenseitige Bandpassfilterung hinsichtlich ihres Frequenzgehaltes. Dies kann bei Rauheitsparametern wie h_0 oder auch f zu einer starken Abhängigkeit der ermittelten Parameter von der Mess- oder Auswertelänge führen. In dieser Arbeit wurde die Auswertung stets auf die charakteristische Länge L_0 bezogen.

Die Verwendung der Viskositätsdaten des reinen Matrixsystems bzw. der Viskositätsdaten des Faserverbundes wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt [80, 84]. Der hier verfolgte Ansatz aufgrund der matrixreichen Oberflächenschichten die Matrixviskosität im Modell zu verwenden, würde zu einem Überschätzen der Kontaktentwicklung führen, da die Viskosität des Verbundes bei 230 °C bei 16 000 Pa s [87] liegt und damit deutlich über der Viskosität des Matrixmaterials.

Das Oberflächenmodell von Yang und Pitchumani setzt eine fraktale Oberfläche voraus, die über das Cantorset Modell angenähert wird. Wie die Ergebnisse der Profilometrie zeigen, kann die Tapeoberfläche im Bereich 4000 - 400 000 m⁻¹ als fraktal bezeichnet werden, da hier das Powerspektrum im doppelt logarithmischer Auftragung eine lineare Anhängigkeit von der Frequenz zeigt, siehe (Gl. 4.9). Das Modell von Yang und Pitchumani berücksichtigt lediglich die mechanische Verformbarkeit der Oberfläche aufgrund der Viskosität des Materials und damit eine Veränderung der Oberfläche aufgrund mechanischer Einwirkung.

Erfahrungsgemäß zeigt sich jedoch eine Oberflächenveränderung während des Aufschmelzens der Tapes ohne mechanische Einwirkung. Es liegt nahe, dass die Oberflächenspannung der Polymerschmelze eine Reduzierung der Oberflächenrauheit bewirkt. Dies trifft speziell für Unebenheiten großer Krümmung zu, also für kleine Unebenheiten im fraktalen Modell. Somit stellt sich die Frage, ob das fraktale Modell bei 240 °C tatsächlich die realistischere Oberflächenbeschreibung darstellt. Daher erscheint eine Erweiterung des Modells von Lee und Springer hinsichtlich der Oberflächenspannung der Polymerschmelze sinnvoll und notwendig.

6.2.3. Diskussion des Einflusses der Oberflächenspannung

Um den Einfluss der Oberflächenspannung der Polymerschmelze auf die Kontaktentwicklung diskutieren zu können, wurde (Gl. 3.34) mit den bestimmten Oberflächenparametern und einer Oberflächenspannung von 0,04 N/m genutzt [160]¹. Es wurde davon ausgegangen, dass die Polymerschmelze eine vollständige Benetzung auf den Tapeoberflächen zeigt und somit der Kontaktwinkel gleich Null ist.

¹entspricht der Oberflächenspannung von PA-66 bzw. isomerer Form von PA-6-12 bei der Schmelztemperatur

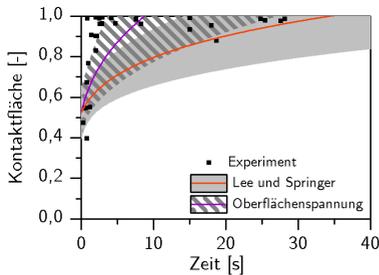


Abbildung 6.11.: Vergleich der experimentellen Daten mit dem klassischen Lee und Springermodell sowie der um die Oberflächenspannung erweiterten Modells bei 220 °C und 1000 Pa

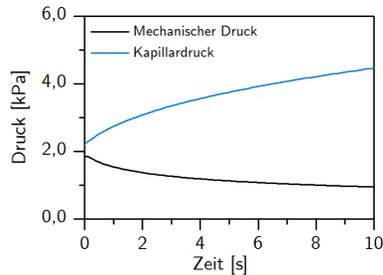


Abbildung 6.12.: Druckbeiträge während der Kontaktentwicklung bei 220 °C und 1000 Pa

Abbildung 6.11 zeigt die Modellvorhersagen unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung, die Modellvorhersagen des klassischen Modells nach Lee und Springer und die Daten bei 220 °C und 1000 Pa Presskraft. Die Kontaktentwicklung findet unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung deutlich schneller statt und ist bereits nach ca. 8 s vollständig abgeschlossen. Im Vergleich zu den Modellergebnissen des klassischen Modells findet die Kontaktentwicklung schneller statt und die experimentellen Verläufe werden besser dargestellt. Allerdings wird die Geschwindigkeit der Kontaktentwicklung weiterhin unterschätzt.

Kapillardruck und mechanischer Druck auf eine Erhebung ist in Abbildung 6.12 für den Zeitraum der Kontaktentwicklung aufgetragen. Zu Beginn des Verformungsvorgangs beträgt der mechanische Druck 1900 Pa, während der Kapillardruck laut Young-Laplace-Gleichung (Gl. 3.31) bereits 2200 Pa beträgt. Im Laufe der Kontaktentwicklung reduziert sich die Höhe der Unebenheiten und deren Länge, der mechanische Druck fällt auf 1000 Pa, während der Kapillardruck bis auf 4100 Pa ansteigt.

Mit steigendem Pressdruck nimmt die Zeit bis zur vollständigen Ausbildung des Kontaktes auf 6,4 s bei 2000 Pa und 4,8 s bei 4000 Pa ab, wie Abbildung 6.13a und Abbildung 6.13b zeigen. Der Kapillardruck verliert mit steigendem Pressdruck an Einfluss und die Vorhersagen des klassischen Lee und Springer Modells nähern sich dem um die Oberflächenspannung erweiterten Modell an.

Mit steigender Temperatur reduziert sich die Zeit bis zur Ausbildung eines vollständigen Kontaktes bei 225 °C auf 7,2 s und bei 230 °C auf 6,3 s, wie Abbildung 6.13c und Abbildung 6.13d zeigen. Dies ist in der Modellbeschreibung auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zurückzuführen. Der Beitrag der Oberflächenspannung zur Kontaktentwicklung ändert sich im Vergleich zu den Vorhersagen bei 220 °C nicht, da eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen gering ist. Sie beträgt etwa $-0,7 \text{ mN}/(\text{m K})$ [161] und kann daher hier vernachlässigt werden.

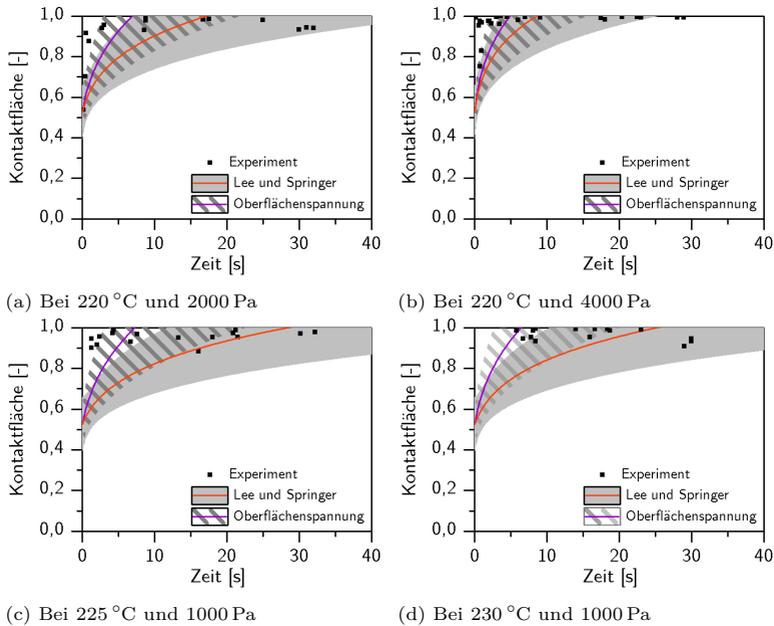


Abbildung 6.13.: Vergleich der experimentellen Daten mit dem klassischen Lee und Springer Modell und unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung

Zusammenfassend zeigen die Vorhersagen des im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Modells durch die Berücksichtigung der Oberflächenspannung eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Berücksichtigung der Oberflächenspannung hat insbesondere für Pressdrücke im Bereich weniger kPa ihre Berechtigung und stellt in diesem Prozessbereich den Haupteinflussfaktor dar.

6.3. Diskussion der Praxisrelevanz

Die Relevanz der Kontaktentwicklung innerhalb aktueller Verarbeitungsprozesse wird im Folgenden diskutiert. Dabei werden das Heißpressverfahren und das automatisierte Tapelegeverfahren betrachtet. Während das Heißpressverfahren hauptsächlich für Platten, sogenannte Organobleche, oder einfache Umformkörper in Frage kommt, können mit Hilfe des automatisierten Tapelegeverfahrens komplexe dreidimensionale Strukturen realisiert oder Strukturen lokal verstärkt werden. Die Dynamik der Prozesse unterscheidet sich dabei erheblich.

Ein typischer Heißpressprozess für carbonfaserverstärktes PA-6 findet bei einem Druck zwischen 1 bar und 20 bar statt. Dabei wird das Material vor dem Pressvorgang auf Tem-

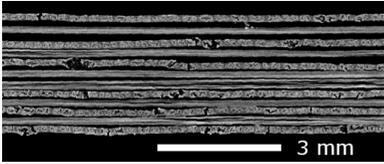


Abbildung 6.14.: Laminat konsolidiert mit den Zielparametern 230 °C und 20 bar

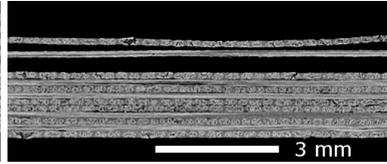


Abbildung 6.15.: Laminat konsolidiert mit den Zielparametern 240 °C und 20 bar

peraturen im Bereich von 220-260 °C aufgeheizt, liegt also im schmelzflüssigen Zustand vor. Nach dem Pressvorgang wird das Material unterhalb der Schmelztemperatur der Matrix aus dem Presswerkzeug entnommen. Aus wirtschaftlichen Gründen erfolgt die Abkühlung der Platten im Presswerkzeug, das üblicherweise eine konstante Werkzeugtemperatur unterhalb der Schmelztemperatur hat. So wird ein Heizen und Kühlen des kompletten Werkzeuges vermieden. Das Aufheizen des Verbundes erfolgt stattdessen außerhalb des Presswerkzeuges durch Kontaktheiztische, Umluftöfen oder IR-Heizstrahler.

Untersuchungen im Rahmen von MAI Plast zur halbautomatisierter Halbzeugherstellung haben gezeigt [14, 35], dass ein zweistufiges Konsolidierungsverfahren in Abhängigkeit der Prozessparameter zu unterschiedlicher Laminatqualität führen kann. Dazu wurden bidirektionale Laminare aus carbonfaserverstärktem PA-6 unter unterschiedlichen Prozessparameter hergestellt und anschließend mittels Röntgen-Computertomographie und 4-Punkt-Biegeversuche (DIN EN ISO 14125) untersucht. Die Laminare in Abbildung 6.14 bzw. Abbildung 6.15 sind für 30 s bei den Zielparametern von 230 °C bzw. 240 °C und 20 bar verarbeitet worden. Sie zeigen teils mangelhafte Kontaktausbildung zwischen allen Lagen bzw. einseitig an einer Seite.

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.3 entwickelten Modellvorstellung wurde die Kontaktentwicklung im Prozessparameterraum 220-280 °C und 1-20 bar berechnet und die Zeiten bis zur Ausbildung vollständigen Kontaktes in Abbildung 6.16 aufgetragen. Dabei wurden die Oberflächenparameter entsprechend der Ergebnisse in [86] gewählt. Es zeigt sich, dass die Kontaktentwicklung bei den Zielparametern der Konsolidierungsversuche im Bereich einiger zehntel Sekunden liegt. Bei 220 °C unterschreitet die Kontaktentwicklungszeit bei 10 bar bereits die Zehntelsekunde, bei 280 °C ist dies bereit bei 4 bar der Fall. Es ist deutlich zu sehen, dass eine deutliche Zeitreduktion der Kontaktentwicklung möglich ist und bei Temperatur von 280 °C und einem Druck von 20 bar bereits 20 ms Konsolidierungszeit ausreichen, um eine vollständige Kontaktentwicklung zu ermöglichen.

Während das Modell eine vollständige Kontaktentwicklung für die Zielparameter des Herstellungsprotokolls vorhersagt, entspricht dies nicht den Röntgen-Computertomographie Untersuchungsergebnissen, wie in Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15 dargestellt. Neben den Zielparametern sind auch die Prozessparameter während der Präpa-

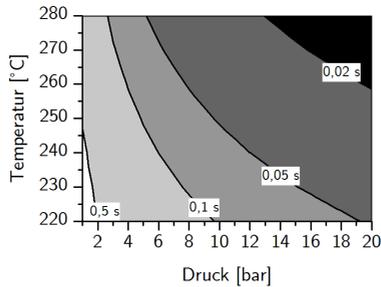


Abbildung 6.16.: Zeit bis zur Ausbildung von vollständigen Kontakt zwischen zwei carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in einem für Heißpressverfahren üblichen Parameterraum

ration aufgezeichnet worden und beispielhaft für die Lamine in Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18 gezeigt.

Beide Verläufe zeigen, dass die Zieltemperatur im Laminat zunächst erreicht wird, anschließend aber bereits während des Transportprozesses von der Heizung zur Presse deutlich abnimmt. Beim Kontakt mit dem Presswerkzeug beschleunigt sich der Temperaturabfall drastisch. Der Kontakt erfolgt beim ersten Druckanstieg auf 10 bar, der jedoch nicht dem Pressdruck entspricht, sondern vom Schließenvorgang der Presse verursacht wird. Das Erreichen des Pressdrucks erfolgt beim zweiten Druckanstieg. Zu diesem Zeitpunkt ist das Material bereits auf 156 °C bzw. 196 °C abgekühlt und liegt somit unter der Schmelztemperatur.

Es zeigt sich deutlich, dass während des Heißpressprozesses bei Pressdrücken im Bereich einiger bar die Kontaktentwicklung nicht zeitkritisch für die Konsolidierung ist. Aufgrund der Prozessführung kann es zu einer Reduktion der Temperatur kommen, bevor der Pressdruck am Material anliegt. Mögliche Ursachen sind hierbei Transportwege vom Aufheizen zum Presswerkzeug, Schließwege der Presse oder hoher Wärmeabfuhr aufgrund einer zu niedrigen Werkzeugtemperatur. Eine mangelnde Kontaktentwicklung zwischen den Lagen eines Organoblechs kann somit meist auf eine ungenügende Prozesskontrolle zurückgeführt werden.

Eine Darstellung des Biegemoduls aller in der genannten Arbeit untersuchten Proben den Einfluss der Kontaktentwicklung auf die Qualität der konsolidierten Lamine deutlich. In Abbildung 6.19 sind die Module zusammengefasst. Die Daten wurden interpoliert und die interpolierten Module sind farblich codiert aufgetragen. Temperaturen unterhalb von 220 °C zeigen ein deutlich reduziertes Modul im Vergleich zu Proben, die während des Konsolidierungsvorgangs über der Schmelztemperatur der Matrix lagen. Unterhalb von 220 °C zeigt sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit, darüber steigt das Modul nur noch geringfügig.

Die Röntgen-Computertomographie Messungen zeigen, dass bei über 220 °C verpresste Organobleche Poren als dominante Defekte aufweisen, während der Kontakt zwischen

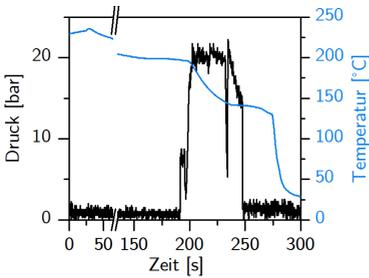


Abbildung 6.17.: Druck- und Temperaturverlauf zur Konsolidierung bei den Zielparametern 230 °C und 20 bar

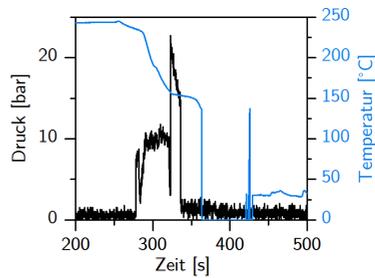


Abbildung 6.18.: Druck- und Temperaturverlauf zur Konsolidierung bei den Zielparametern 240 °C und 20 bar

den Lagen als vollständig ausgebildet dargestellt wird. Somit kann für das Heißpressverfahren geschlossen werden, dass die Kontaktentwicklung nicht zeitkritisch für den Prozess ist, jedoch zusammen mit der Polymerkettendiffusion über die Grenzfläche der Tapes die Untergrenze in der Haltedauer beeinflusst, um aus Tapes vollständig konsolidierte Organobleche zu fertigen.

Im Bereich der Tapelegeverfahren ist zu erwarten, dass die Konsolidierungszeiten deutlich kürzer sind. Hohe Ablegeraten führen zu einer kurzen Verweildauer der Anpressrollen im Fügebereich. Unter der Annahme einer Rollerauflagefläche von 10 cm^2 ($2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) und für automatisierte Tapelegeanlagen typische Ablegegeschwindigkeiten im Bereich von 2 - 10 m/min [40] sind damit Konsolidierungszeiten im Bereich von zehntel Sekunden möglich. Außerdem liegen die Pressdrücke niedriger, im Bereich von zehntel Bar.

Die Zeit bis zur vollständigen Kontaktentwicklung sind in Abbildung 6.20 für einen Druckbereich von 50 kPa bis 500 kPa und einen Temperaturbereich von 220 °C bis 280 °C gezeigt. Die Kontaktentwicklung findet im Bereich 0,03-3,4 s statt. Für oben genannte Ablegeraten, niedrige Prozessdrücke und moderate Temperaturen kann dies ein kritischer Wert sein, wie in Abbildung 6.21 zu sehen ist. Hier sind für verschiedene Temperatur-Druckkombinationen die maximalen Ablegeraten zu sehen, bei der noch vollständige Kontaktentwicklung zu erwarten ist. Für PA-6 ergeben sich somit Ablageraten im Bereich 2 m/min bis 20 m/min - je nach gewählten Prozessparameter. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Khan et al. [40] zum Ablegen von carbonfaserverstärktem PEEK zeigt, dass PA-6 als Matrixsystem reduzierte Anforderungen an die Prozessbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck stellt. Dadurch lassen sich bereits unter vergleichsweise geringem Druck und geringen Temperaturen sehr hohe Kontaktgrade erreichen.

Inbesondere im Bereich niedriger Temperaturen und Pressdrücken scheint die Kontaktentwicklung zeitkritisch zu sein, während im Bereich höherer Temperaturen und Pressdrücke eventuell weitere Effekte, wie die Kristallisation und Porenreduktion einen

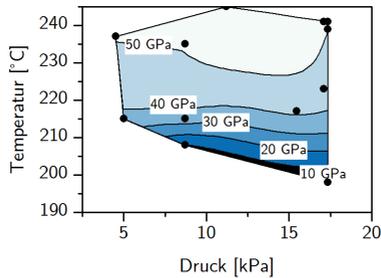


Abbildung 6.19.: Biegemodul der Organobleche aus Konsolidierungsversuchen mit unterschiedlichen Prozessparametern

entscheidenden Einfluss auf die Qualität von Bauteilen aus carbonfaserverstärkten PA-6 haben.

6.4. Zusammenfassung

Mit Hilfe von Konsolidierungsversuchen wurden carbonfaserverstärkte PA-6 Laminate bei Pressdrücken im Bereich 1000 - 4000 Pa und Temperaturen zwischen 220 °C und 230 °C präpariert und anschließend deren Kontaktfläche mittel Röntgen-Computertomographie analysiert. Die Experimente zeigen, dass sich vollständiger Kontakt zwischen Tapes für alle Prozessparameter bereits nach wenigen Sekunden einstellt. Eine Erhöhung von Druck und Temperatur beschleunigt dabei die Kontaktentwicklung.

Neben dem Modell von Lee und Springer zur Beschreibung der Kontaktentwicklung zwischen zwei Tapes, wurde eine Erweiterung des Modells hinsichtlich einer multiskalen Oberflächenbeschreibung betrachtet. Die Ergebnisse der Modelle aus der Literatur wurden mit einem im Rahmen dieser Arbeit angepassten Modell unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung und mit den experimentellen Daten verglichen. Es zeigt sich, dass das Lee und Springer Modell sowie das fraktale Yang und Pitchumani Modell nicht in der Lage sind die Kontaktentwicklung zwischen carbonfaserverstärkten PA-6 Tapes mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben und daher für eine Prozesssimulation im getesteten Parameterraum nicht geeignet sind. Kontraintuitiv erscheint zunächst, dass das Modell von Yang und Pitchumani trotz seiner realitätsnäheren Oberflächenbeschreibung in Bezug auf die zeitliche Entwicklung des Kontaktes schlechtere Vorhersagen liefert. Eine Erweiterung des Lee und Springer Modell unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung der Polymerschmelze ist zielführend, da die Vorhersagequalität deutlich verbessert werden kann. Die vereinfachte Oberflächenbeschreibung ist ausreichend und angebracht, da Oberflächenunebenheit mit hohem Krümmungsradius aufgrund des erhöhten Kapillardrucks beim Aufschmelzen verschwinden.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Berücksichtigung der Oberflächenspannung notwendig ist, um die Kontaktentwicklung zwischen zwei Tapes modellhaft zu erfassen. Ins-

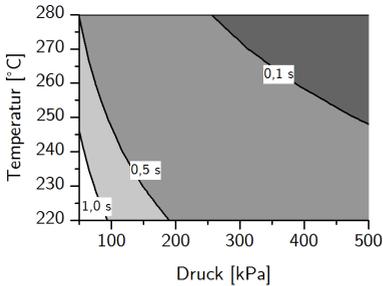


Abbildung 6.20.: Zeiten bis zur vollständigen Kontaktausbildung für carbonfaserverstärktes PA-6 unter typischen Tapelegeparametern

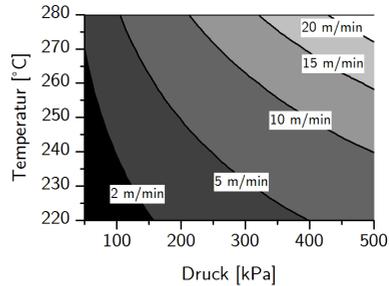


Abbildung 6.21.: Maximal mögliche Ablegegeschwindigkeit für unterschiedliche Prozessparameter bei vollständiger Kontaktausbildung

besondere gilt dies, wenn die Kontaktentwicklung bei geringem Pressdruck stattfindet und der Kapillardruck an den Oberflächenunebenheiten in der Größenordnung des mechanischen Drucks liegt.

Für die Verarbeitung von carbonfaserverstärktes PA-6 lässt sich schlussfolgern, dass die Kontaktentwicklung während der Verarbeitung in der Heißpresse keinen zeitkritischen Beitrag liefert. Bei üblichen Prozessbedingungen kann das vereinfachte Modell von Lee und Springer herangezogen werden, um Modellvorhersagen zu gewinnen, da hier der mechanische Druck den Kapillardruck deutlich übersteigt.

Im Bereich der Tapelegeprozesse erscheint die Kontaktentwicklung jedoch zeitkritisch und muss so bei der Prozesssimulation berücksichtigt werden. Die Oberflächenspannung der Polymerschmelze trägt bei einem Druck im Bereich weniger kPa entscheidend zur Kontaktentwicklung bei.

7. Kristallinität und Kristallisation von carbonfaserverstärktem Polyamid-6

Im Folgenden Kapitel wird die Kristallinität von PA-6 bei unterschiedlichen Kühlraten untersucht. Dabei wird zum einen der Einfluss der Carbonfasern auf die Kristallisation von additivfreiem PA-6 untersucht. Zum anderen wird gezeigt, welche Kristallinitäten im technischen carbonfaserverstärktem PA-6 auftreten. Mit Hilfe der Wärmeleitungs-gleichung konnte der Einfluss einer Erhöhung der Abkühlrate getrennt von einem eventuellen Nukleationseffekt der Fasern betrachtet werden. Darauf aufbauend erfolgt eine Diskussion der Kern-Mantel-Struktur, die bei PA-6 unter hohen Kühlraten auftritt.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit einem semi-empirischen Kristallisationsmodell wird vorgenommen, um den geringen Nukleationseffekt der Fasern nachzuweisen. Anschließend erfolgt eine Diskussion der Praxisrelevanz der Modellergebnisse.

7.1. Einfluss der Carbonfasern auf die Kristallisation

Aufbauend auf Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe [14] erfolgt zunächst eine Betrachtung des Einflusses der Carbonfasern in additivfreiem PA-6 auf die Kristallinität beim Abschreckversuch (siehe Abschnitt 4.5). Die Auswertung der Kristallinität aus den Diffraktogrammen erfolgt nach der in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Datenverarbeitungsroutine.

7.1.1. Tiefenprofile

Die Diffraktogramme der additivfreien PA-6 Probe aus dem Abschreckversuch sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Die farbliche Kodierung zeigt den Abtrag gemessen von der Seite, die mit der kalten Stahlplatte abgeschreckt wurde. Alle Diffraktogramme zeigen einen breiten Peak bei $21,5^\circ$, der dem amorphen Anteil zugeordnet werden kann. Mit zunehmendem Abtrag ist ein Beitrag mit kleinerer Halbwertsbreite bei $21,2^\circ$ zu erkennen, der der γ -Phase zuzuordnen ist. Bei einer Tiefe von 0,63 mm ist eine Schulter bei etwa 23° zu erkennen, die für die α -Phase typisch ist. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Anteil der α -Phase zu, bis bei einer Tiefe von 1,91 mm beide Peaks ausgeprägt zu erkennen sind.

Die Resultate der quantitativen Auswertung sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Ausgehend von der Oberfläche findet sich mit einem Phasenanteil von 95 % zunächst ein hochgradig amorpher Bereich, in dem lediglich geringe Anteile γ -Phase zu finden sind. Der amorphe Anteil verringert sich auf 64 % bei einer Tiefe von 1,91 mm. Bis zu etwa 700 μm ist die γ -Phase die dominierende Phase mit einem Maximum von 8 % bei 600 μm . Mit weiter

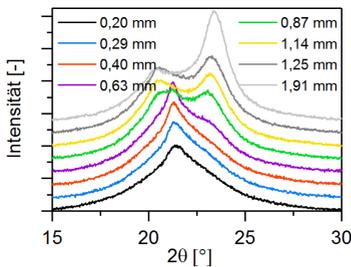


Abbildung 7.1.: Difraktogramme der additivfreien PA-6 Probe aus dem Abschreckversuch, die farbliche Kodierung beschreibt den Abtrag von der abgeschreckten Probenoberfläche

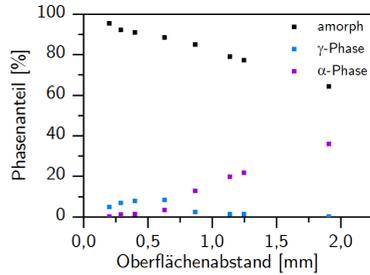


Abbildung 7.2.: Tiefenprofil der additivfreien PA-6 Probe aus dem Abschreckversuch

steigendem Abstand dominiert die α -Phase und verdrängt die γ -Phase ab einer Tiefe von ca. 1 mm komplett. Die maximale Kristallinität wird mit 36 % am entferntestem Messpunkt zur Oberfläche ermittelt.

Die Difraktogramme der carbonfaserverstärkten PA-6 Probe sind in Abbildung 7.3 zu sehen. Im Vergleich zu den additivfreien PA-6 Difraktogrammen ist bei $25,3^\circ$ der zusätzliche Peak der Carbonfaser zu sehen. Die Variation der Intensität des Carbonfaserpeaks ist auf eine Variation des Carbonfaseranteils in der Probe mit einem Minimum bei 0,9-1,1 mm zurückzuführen. Der dominierende Carbonfaserpeak wird hier vom Beitrag des Polymers überlagert. Analog zu den Ergebnissen an additivfreien PA-6 sind bei geringen Abständen von der abgeschreckten Probenoberfläche hauptsächlich amorphe Anteile zu sehen und erst mit zunehmender Tiefe sind Anteile des γ -Peaks bei $21,3^\circ$ ersichtlich. Mit steigender Tiefe ist eine Doppelpeakstruktur zu erkennen, die charakteristisch für die α -Phase ist.

Die Analyse der Röntgendiffraktogramme (siehe Abbildung 7.4) zeigt eine ähnliche Phasenzusammensetzung wie die des additivfreien Polymers: An der Oberfläche bildet sich zunächst eine amorphe Schicht, die dann in eine γ -phasenreiche Zone übergeht und schließlich durch die α -Phase verdrängt wird. Allerdings erreicht die γ -Phase ihr Maximum mit 15 % deutlich tiefer, bei etwa 1,5 mm. Erst bei einer Tiefe von 2,1 mm dominiert der α -Phasenanteil.

Im Gegensatz zu Untersuchungen von Carrubba et al. [104] am Reinpolymer zeigt sich bei den untersuchten Proben eine amorphe Phase, was auf die Effektivität des Abschreckvorgangs hinweist und darauf schließen lässt, dass eine Nukleationswirkung der Stahlplattenoberfläche vernachlässigbar ist. Die Ergebnisse lassen sich gut mit Ergebnissen aus dem Spritzguss vergleichen. Murthy et al. [105] beschreiben den Übergang von einer γ - in eine α -phasenreiche Zone an der Oberfläche als Kern-Mantel-Struktur. Je nach Abkühlrate kann der Mantel eine Dicke von bis zu 1 mm aufweisen. Die Er-

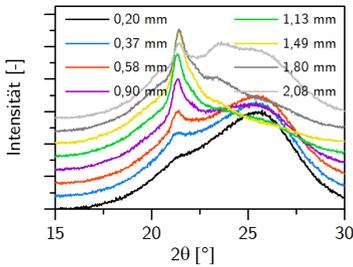


Abbildung 7.3.: Diffraktogramme einer carbonfaserverstärkten PA-6 Probe im Abschreckversuch, die farbliche Kodierung beschreibt den Abtrag von der abgeschreckten Probenseite

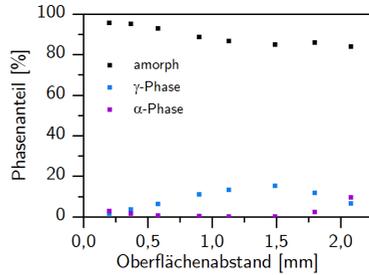


Abbildung 7.4.: Tiefenprofil der carbonfaserverstärkten additivfreien PA-6 Probe aus dem Abschreckversuch

gebnisse zeigen, dass der Mantelbereich bei carbonfaserverstärktem PA-6 im Vergleich zum additivfreien PA-6 um bis zu 100 % größer ausfallen kann.

7.1.2. Kühlratenabhängigkeit

Um die Kühlratenabhängigkeit der Phasenzusammensetzung aufzuzeigen, wurden die Kühlraten innerhalb der Abschreckversuche durch das Lösen der Wärmeleitungsgleichung abgeschätzt. Die Wärmeleitungsgleichung wurde dazu numerisch in COMSOL gelöst. Die Lösung erfolgte eindimensional, die Geometrie und die Randbedingungen sind in Abbildung 7.5 zusammengefasst. Eine Übersicht der Materialparameter ist in Tabelle 7.1 zu finden. Da carbonfaserverstärktes PA-6 eine starke Richtungsabhängigkeit aufweist, ist es von Bedeutung, dass die thermische Leitfähigkeit quer zur Faserrichtung zur Abschätzung herangezogen wurde. Für die Berechnung wurde angenommen, dass der thermische Kontakt zwischen den Einzelkomponenten perfekt ausgebildet ist.

Den Beispielen von Brucato et al. [103] und Cavallo [101] folgend werden die Kühlraten entsprechend der Messpunkte der Tiefenprofile für das additivfreie Polymer und den Faserverbund bei 135 °C ermittelt, was in etwa der Temperatur der maximalen Kristallisation entspricht [20]. Für den Abschreckversuch werden Kühlraten an den Mess-

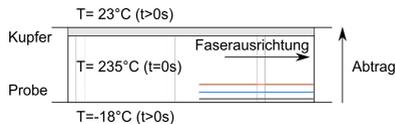


Abbildung 7.5.: Randbedingungen und Geometrie der Kühlratenabschätzung

Eigenschaft	PA-6	carbonfaserverstärktes PA-6	Kupfer
Wärmekapazität [J/(kg K)]	1700	1070	385
Thermische Leitfähigkeit [W/(m K)]	0,25	1,0	400
Dichte [kg/m ³]	1150	1345	8700

Tabelle 7.1.: Materialparameter für die Abschätzung der Kühlraten [14]

punkten zur Untersuchung des Kühlrateneinflusses auf die Matrixkristallinität zwischen 2,8 K/s und 180 K/s im additivfreien PA-6 und aufgrund der deutlich höheren Wärmeleitfähigkeit zwischen 12 K/s und 1000 K/s im carbonfaserverstärkten PA-6 erwartet.

Die Kristallinität in Abhängigkeit der abgeschätzten Kühlrate ist für additivfreies PA-6 in Abbildung 7.6 aufgetragen. Es zeigt sich, dass bei kleinen Kühlraten <20 K/s der Anteil der α -Phase dominiert und einen Maximalanteil von 36 % bei einer Kühlrate von 2,8 K/s erreicht wird, wobei hier noch kein Plateau erreicht ist. Ab einer Kühlrate von 15 K/s beginnt der γ -Phasenanteil anzuwachsen bis zu einem Maximalwert bei etwa 30 K/s. Selbst bei einer Kühlrate von 180 K/s zeigen sich Anteile der γ -Phase. Wie in Abbildung 7.7 zu sehen ist, zeigt die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Kühlrate bei carbonfaserverstärktem PA-6 bei Kühlraten <12 K/s vorwiegend γ -Anteile und einen maximalen γ -Anteil mit 18 % bei einer Kühlrate von 30 K/s. Um rein amorphes PA-6 zu produzieren sind Kühlraten >400 K/s notwendig.

Die Ergebnisse für reines PA-6 korrelieren gut mit den Ergebnissen von Brucato et al. [103], der die kritische Kühlrate zwischen den zwei kristallinen Phasen mit 10 K/s angibt. Die Ergebnisse stehen mit den Ergebnissen von Kolesov [102] im Einklang, der mittels Flash-DSC einen kontinuierlichen Abfall der Kristallinität von 36 %¹ auf 0 % im Bereich 0,01 K/s bis 200 K/s ermitteln konnte. Kühlraten im Bereich 150-200 K/s erscheinen daher notwendig um die Kristallisation komplett zu unterdrücken.

Carbonfasern erhöhen die Kristallinität von PA-6 geringfügig bei Kühlraten im Bereich 10-100 K/s. Von diesem Effekt wird auch in der Literatur berichtet: Feng et al. [162] konnten ebenfalls zeigen, dass die Anwesenheit von Carbonfasern die Kristallinität von PA-6 erhöht. Bei hohen Kühlraten >100 K/s sind die Kristallinitätsverläufe ähnlich. Eine reduzierte Nukleationswirkung bei hohen Kühlraten wurde z.B. auch bei Schichtsilikaten beobachtet [20]. Eine ausgeprägte α -reiche Kernregion konnte innerhalb der carbonfaserverstärkten Probe nicht gefunden werden. Dennoch legen die Ergebnisse nahe, dass dies bei kleineren Kühlraten zu erwarten ist.

Zusammenfassend ist lediglich ein geringer Einfluss der Carbonfasern auf die Kühlratenabhängigkeit der Kristallisation zu erwarten. Speziell die Entwicklung von α - und γ -Phase findet im identischen Kühlratenbereich statt wie im additivfreien Polymer. Lediglich eine Erhöhung des γ -Anteils führt bei moderaten Kühlraten zu einer erhöh-

¹Basierend auf einer konstanten Kristallisationswärme von 241 J/g

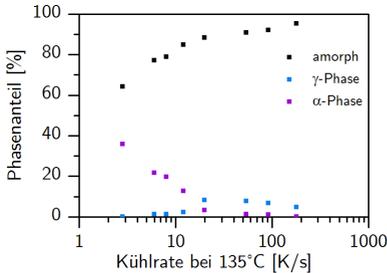


Abbildung 7.6.: Kühlratenabhängigkeit der Kristallinität von additivfreiem PA-6

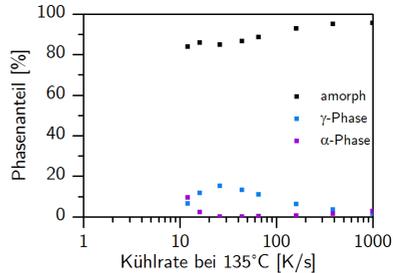


Abbildung 7.7.: Kühlratenabhängigkeit der Kristallinität von carbonfaserverstärktem additivfreiem PA-6

ten Kristallinität. Haupteinfluss auf die Kristallinität innerhalb der Proben hat folglich die erhöhte thermische Leitfähigkeit aufgrund der Verstärkungsfasern. Daher ist zu erwarten, dass die Mantel-Kern-Morphologie bei carbonfaserverstärktem PA-6 stärker ausgeprägt ist bzw. schon bei kleineren Differenzen zwischen Polymerschmelze und Werkzeugtemperaturen auftritt, als dies vom Spritzguss mit PA-6 bekannt ist.

7.2. Einfluss des Polymers auf die Kristallisation

PA-6 wird für den technischen Einsatz üblicherweise durch Additive an die jeweiligen Anforderungen angepasst, die auch das Kristallisationsverhalten beeinflussen können. Daher ist das Kristallisationsverhalten kommerziell verfügbarer carbonfaserverstärkter PA-6 Systeme nur bedingt vergleichbar mit dem carbonfaserverstärkten additivfreien PA-6 von Sigma Aldrich.

Um Schlussfolgerungen für die Praxisrelevanz zu ziehen, wurde deshalb ein carbonfaserverstärktes PA-6 System untersucht, das kommerziell verfügbar ist. Die Proben wurden ebenfalls mit einem Abschreckversuch präpariert und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme in Abhängigkeit vom Abstand zur abgeschreckten Oberfläche sind in Abbildung 7.8 zu sehen. In allen Tiefen ist das Diffraktogramm von einem stark dominierenden Carbonfaser-Peak geprägt. An der linken Schulter ist der zusätzliche Beitrag des Polymers zu erkennen. In Oberflächennähe zeigt sich lediglich schwach ausgeprägt der Anteil der γ -Phase bis zu einer Tiefe von 0,58 mm. Anschließend kann die Doppelpeakstruktur der α -Phase erkannt werden. Eine Intensitätszunahme der Doppelpeakstruktur ist nicht zu erkennen.

Die Auswertung der Phasenanteile durch die Optimierungsmethode ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Die abgeschreckte Seite zeigt einen hohen amorphen Anteil mit etwa 90 %, der ab ca. 0,69 mm abnimmt. Ab 1,41 mm erreicht der kristalline Anteil mit etwa 22 % sein Maximum. Hauptanteil nimmt dabei stets die α -Phase ein, wobei bei Abständen <1,0 mm die γ -Phase mit ca. 3 % noch vorhanden ist, anschließend liegt der kristalline

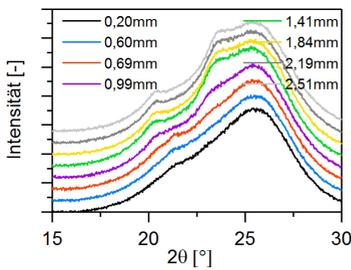


Abbildung 7.8.: Diffraktogramme des technischen carbonfaserverstärkten Polyamid-6

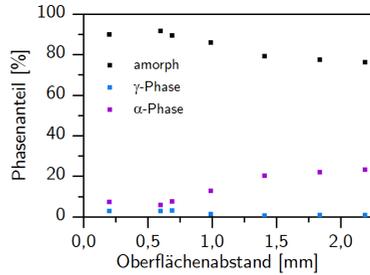


Abbildung 7.9.: Tiefenprofil der Diffraktogramme des technischen carbonfaserverstärkten PA-6

Anteil lediglich in α -Phase vor. Es ist anzumerken, dass an der Oberfläche der kristalline Anteil etwas höher liegt, als im Minimum bei 0,60 mm. Dies ist vermutlich auf den Wärmeverlust an der Oberfläche beim Öffnen des Ofens zurückzuführen.

Verglichen mit den Ergebnissen des additivfreien PA-6 und seiner faserverstärkten Variante ist zu erkennen, dass die Kern-Mantel-Struktur eine Vergleichbarkeit mit der unverstärkten Variante hat: Die Mantelregion ist geprägt von einem amorphen Bereich, der anschließend in einen α -phasenreichen Kern übergeht. Die Breite der Mantelregion beträgt für beide Varianten etwa 0,7- 1,0 mm. Im Gegensatz zum additivfreien Polymer findet sich jedoch keine γ -Phase in der Mantelregion des kommerziellen Systems. Aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit und den damit verbundenen hohen Abkühlraten im kommerziellen System, lässt sich schlussfolgern, dass die Additive innerhalb der Matrix die Kristallisationsgeschwindigkeit zwar erhöhen, die Beschleunigungswirkung aber phasensensitiv ist und die Bildung der α Phase bevorzugt.

Analog zum Vorgehen für die vorangegangenen Überlegungen kann die Kühlratenab-

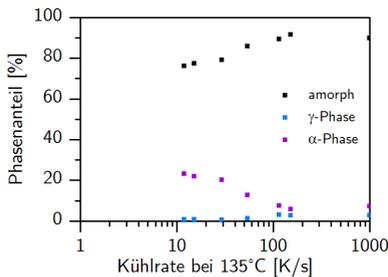


Abbildung 7.10.: Kühlratenabhängigkeit der Kristallinität von technischem carbonfaserverstärktem PA-6

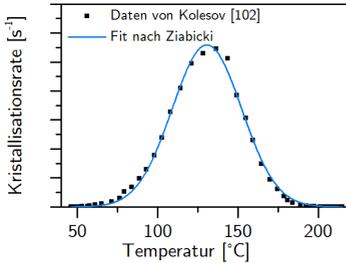


Abbildung 7.11.: Kristallisationsraten von additivfreien PA-6 in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur

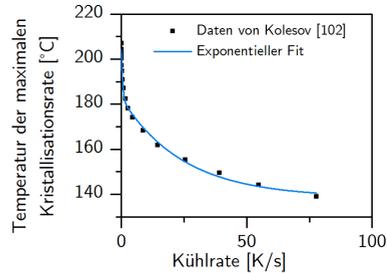


Abbildung 7.12.: Abhängigkeit der Temperatur bei der die Kristallisationsrate maximal ist von der Kühlrate und der Fit mittels Exponentialfunktion (Gl. 7.1)

hängigkeit der Phasenzusammensetzung auch für das kommerzielle System abgeschätzt werden. Die Phasenzusammensetzung als Funktion der Kühlrate ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Es zeigt sich, dass im Vergleich zum additivfreien PA-6 die Entstehung der α -Phase bereits bei deutlich höherer Kühlraten (ca. 200 K/s) einsetzt. Eine deutlichere Ausbildung der γ -Phase bei Kühlraten zwischen 200 K/s und 1000 K/s kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist eine ausgeprägte γ -reiche Mantelregion, wie sie beim carbonfaserverstärkten reinen PA-6 aufgetreten ist, kaum möglich, da hierfür die Kühlratenabhängigkeit zu stark ausgeprägt ist und ein Großteil des Polymers bereits amorph erstarrt.

7.3. Kristallisationsmodell

In Abschnitt 3.3 wurde eine Kristallisationsmodell vorgestellt, das zur Kristallinitätsberechnung für unterschiedliche Temperaturprofile herangezogen werden kann. Das Modell ist in der Lage die Polymorphie von PA-6 zu berücksichtigen und soll im folgenden Abschnitt dazu verwendet werden, den geringen Nukleationseffekt der Fasern nachzuweisen.

Dazu erfolgt zunächst eine Bestimmung der notwendigen Modellparameter am additivfreien PA-6. Soweit experimentelle Werte aus der Literatur bekannt sind, werden diese berücksichtigt. Die fehlenden Parameter werden mit Hilfe einer Optimierungsmethode aus dem Kristallinitätsverlauf der additivfreien PA-6 Probe aus dem Abschreckversuch bestimmt. Im Anschluss erfolgt mit den ermittelten Modellparameter eine Abschätzung der Kristallinität im carbonfaserverstärkten additivfreien PA-6 und ein Vergleich von Modellvorhersage und experimentellem Kristallinitätsverlauf.

Materialparameter für das Kristallisationsmodell ist die temperaturabhängige Kristallisationsrate von PA-6. Diese wurde für additivfreies PA-6 unter isothermen Bedingungen unter anderem von Kolesov et al. [102] ausführlich untersucht. Abbildung

Parameter	n	k_α	k_γ	X_∞	T_{krit}	ΔT_{krit}
Wert	1,33	0,53	0,05	3,05	-14,92	2,54

Tabelle 7.2.: Kristallisationsparameter für additivfreies PA-6 als Resultat der Parameteroptimierung

7.11 zeigt die Kristallisationsrate in Form der inversen Kristallisationshalbzzeit für einen großen Temperaturbereich und die Anpassung der Temperaturabhängigkeit nach Ziabicki (Gl. 3.43). Die Temperatur der maximalen Kühlrate zeigt sich bei 130,7 °C, die Breite der Verteilung beträgt 43,2 °C.

Für nicht-isotherme Versuche mit konstanter Kühlrate konnten Kolesov et al. [102] eine Abhängigkeit der Temperatur, an der die Kristallisationsrate maximal ist, von der Kühlrate aufzeigen. Dabei verschiebt sich die Temperatur der maximalen Kristallisationsrate bei steigender Kühlrate in Richtung niedriger Temperaturen. Die Temperatur der maximalen Kristallisationsrate ist als Funktion der Kühlrate in Abbildung 7.12 aufgezeigt. Die maximale isotherme Kristallisationstemperatur für isotherme Bedingungen entspricht somit dem Grenzwert gegen sehr große Kühlraten. Für die weitere Berechnung wurden die Daten mit einer exponentiellen Funktion angenähert.

$$T_{\text{max}} = 411,86 \text{ K} + 21,91 \text{ K} \cdot \exp\left(\frac{-\dot{T}}{0,52 \text{ K/s}}\right) + 44,03 \text{ K} \cdot \exp\left(\frac{-\dot{T}}{24,83 \text{ K/s}}\right) \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Für die Berechnungen wurde die Stufenfunktion, die die Kühlratenabhängigkeit von α - und γ -Phase beschreibt, mittels Tangens Hyperbolicus realisiert. Die Bestimmung der Parameter n , k_α , k_γ , X_∞ , T_{krit} , ΔT_{krit} erfolgt durch ein Optimierungsverfahren². Dabei wird die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Kristallinität minimiert. Die Berechnung der Phasenzusammensetzung erfolgt dabei durch das numerische Lösen³ des Systems an Differentialgleichungen (Gl. 3.38) und (Gl. 3.39), wobei die Temperaturverläufe für Berechnung aus der Abschätzung mittels finiter Elemente Methode ermittelt werden (vgl. Abschnitt 7.1.2). Die Abweichung berücksichtigt den polymorphen Charakter und berechnet sich mit den gemessenen Kristallinitäten von α -Phase (α_{XRD}) und γ -Phase (γ_{XRD}) und den berechneten Kristallinitäten α_{SIM} bzw. γ_{SIM} zu:

$$R = \sum_{i=1}^7 \left(\alpha_{\text{XRD},i} - \alpha_{\text{SIM},i} \right)^2 + \left(\gamma_{\text{XRD},i} - \gamma_{\text{SIM},i}^2 \right) \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Der Index i gibt dabei die Position der Messung bzw. Simulation an. Der Kristallinitätsverlauf - mit den optimierten Parametern für die additivfreie PA-6 Probe - ist in Abbildung 7.13a gezeigt. Die Modellbeschreibung ist in der Lage die Kristallinitätsentwicklung der einzelnen Phasen mit ausreichender Genauigkeit darzustellen. Lediglich im Bereich der Oberflächen zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen Modellvor-

²MATLAB Funktion: fminsearch()

³MATLAB Solver: ode45()

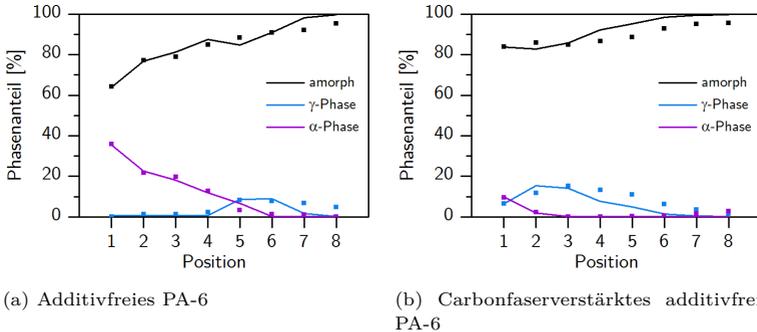


Abbildung 7.13.: Gemessener (■) und berechneter (-) Kristallinitätsverlauf des Kristallisationsmodell nach der Optimierungsroutine

hersagen und experimentellen Werten. Eventuell ist dies auf ein vorzeitiges Abkühlen der Oberfläche bei der Präparation zurückzuführen. Kühlt die Oberfläche der Probe bereits beim Öffnen an der Luft unter die Schmelztemperatur, wird dort die Kühlrate zunächst geringer sein. Dies wird in der Temperaturverlaufsberechnung nicht berücksichtigt. Die entsprechenden Modellparameter sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die kritische Kühlrate beträgt circa 15 K/s, wie dies auch die Untersuchung zur Kühlratenabhängigkeit zeigt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der γ -Phase ist deutlich höher als die der α -Phase.

Die Überlegungen in Abschnitt 7.1 zeigen eine geringe Nukleationswirkung der Carbonfasern auf die Kristallinität der Probe. Daher wurden die Parameter zur Beschreibung der Kristallisation beim additivfreien PA-6 herangezogen, um den Verlauf der Kristallinität der carbonfaserverstärkten Variante zu berechnen. Die Modellvorhersagen sind in Abbildung 7.13b dargestellt. Der Verlauf kann zufriedenstellend nachgebildet werden, auch wenn das Modell im Bereich Position 4-6 zu niedrige Kristallinitäten vorhersagt. Letztendlich erscheint die Vermutung einer phasenselektiven Nukleationswirkung der Carbonfasern auch durch die Modellvorhersage naheliegend.

Es ist anzumerken, dass für das Kristallisationsmodell die Temperatur- und Kühlratenabhängigkeit der Kristallisationsrate bekannt sein muss. Für die technische Variante ist dies nicht der Fall und daher ist eine Vorhersage nicht möglich.

7.4. Diskussion der Praxisrelevanz

Die Untersuchungen zur Kühlratenabhängigkeit der Kristallisation zeigen, dass während der Verarbeitung von carbonfaserverstärktem PA-6 zunächst nicht von einer homogenen Matrixmorphologie auszugehen ist, sondern ein Kristallinitätsgradient zu erwarten ist. Dabei ist eine Kern-Mantel-Struktur zu erwarten, die im Mantelbereich von einer amorphen Phase geprägt ist und Richtung Kern zunächst von der γ -Phase und anschließend

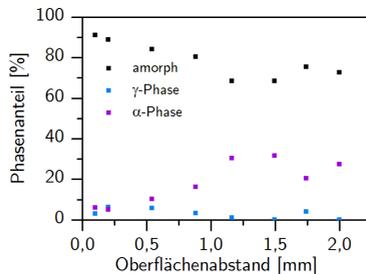


Abbildung 7.14.: Tiefenprofil der Kristallinität einer Platte aus dem zweistufigen Konsolidierungsprozess mit einer Werkzeugtemperatur von 80 °C

von der α -Phase dominiert wird. Die unterschiedlichen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen können zu Eigenspannungen, ungewollten Spannungsverteilungen oder inhomogenen Oberflächeneigenschaften führen.

Hohe Temperaturgradienten während des Herstellungsprozesses finden sich im Bereich des Tapelegeprozesses: Das Tape wird zunächst durch eine Heizquelle (z.B. Laser oder Heißgas) aufgeschmolzen und anschließend unter einer oder mehreren Rollen konsolidiert. Dabei wird das Tape unter die Schmelztemperatur abgekühlt, solange die Rollen Druck auf das Material ausüben können. Nur so ist eine Dekonsolidierung zu vermeiden. Dieser Prozess muss je nach Rollengröße und Ablegeschwindigkeit innerhalb weniger Sekunden stattfinden.

Hohe Temperaturgradienten sind auch im Bereich der Heißpressprozesse zu erwarten. Aus wirtschaftlichen Gründen wird der Heißpressprozess üblicherweise zweistufig gestaltet: Nach einem Aufheizprozess außerhalb des geschlossenen Werkzeugs (z.B. Infrarotofen) wird das Presswerkzeug geschlossen und das schmelzflüssige carbonfaserverstärkte PA-6 kommt in Kontakt mit der Werkzeugoberfläche. Auch wenn das Werkzeug beheizt ist, ist der Temperaturgradient meist ausreichend, um eine nicht homogene Matrixmorphologie zu generieren.

Exemplarisch zeigt Abbildung 7.14 den Kristallinitätsverlauf einer carbonfaserverstärkten PA-6 Platte aus einem zweistufigen Heißpressprozess. Es handelt sich dabei um ein Organoblech aus einem faserverstärkten technischen PA-6. Das Organoblech hat eine Dicke von ca. 2 mm und wurde in einem Infrarotofen aufgeheizt und anschließend bei einer Werkzeugtemperatur von 80 °C verpresst. Der Kristallinitätsverlauf zeigt bei geringer Tiefe einen hohen amorphen Anteil, der zunächst aufgrund einer Zunahme von α - und γ -Phase abnimmt. Ab einer Tiefe von ca. 0,5 mm verringert sich der γ -Anteil und die α -Phase dominiert. Die Kristallinität sinkt anschließend wieder etwas. Das verpresste Organoblech zeigt somit in einer Hälfte die Kern-Mantel-Struktur mit einer amorphen Mantelschicht, in der anderen Hälfte hat sich lediglich eine Gradient in der Kristallinität herausgebildet. Vermutlich war der Kontakt mit dem Werkzeug an dieser Position zunächst einseitig, so dass die Temperaturgradienten asymmetrisch aufgebracht wurden.

7.5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Röntgendiffraktion eine Methode zur Bestimmung der Kristallinität von carbonfaserverstärktem PA-6 darstellt. Dabei ist es möglich die kristallinen Anteile der α - und γ -Phase zu trennen und quantitativ zu erfassen. Eine mögliche Auswerteroutine wurde dazu im Detail vorgestellt.

Es zeigte sich, dass die Morphologie von carbonfaserverstärktem PA-6 stark von den Temperaturprofilen während des Verarbeitungsprozesses abhängig ist. Niedrige Kühlraten führen zu einer hohen Kristallinität, hohe Kühlraten dagegen zu einem amorphen Material. Dies führt dazu, dass es innerhalb der Matrix zu einem Gradienten in der Kristallinität kommt und eine Kern-Mantel-Struktur ausgebildet wird.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Carbonfaser auf die Kristallisation von additivfreiem PA-6 hauptsächlich durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist. Die Nukleationswirkung, wie sie in anderen Publikationen gefunden wurden, ist dagegen gering. Lediglich im Bereich der γ -Phase scheint es zu einer beschleunigten Kristallisation zu kommen.

Als Vorschlag für die Prozesssimulation wurde ein Kristallisationsmodell vorgestellt, dass die Polymorphie von PA-6 berücksichtigt. Hierzu wurde die temperaturabhängige Kristallisationsrate um eine Kühlratenabhängigkeit ergänzt. Das Modell ist in der Lage die Kristallinitätsverläufe unter Berücksichtigung der lokalen Temperaturverläufe nachzubilden und bestätigt die Vermutung einer geringen Nukleationswirkung von Carbonfasern auf die Kristallisation von additivfreiem PA-6.

Die Ergebnisse legen nahe, dass es ausreicht die Kristallisationskinetik des unverstärkten Polymers zu kennen, um Kristallinitätsverläufe in carbonfaserverstärktem PA-6 vorherzusagen. Andererseits wurde auch gezeigt, dass Additive das Kristallisationsverhalten stark beeinflussen und so spezifisch für jede PA-6 Variante ermittelt werden müssen.

Mantel-Kern-Strukturen sind auch in der industriellen Fertigung zu erwarten, wenn hohe Temperaturgradienten auftreten. Dies gilt für Tapelegeprozesse und auch für Heißpressverfahren. Es konnte gezeigt werden, dass selbst beheizte Werkzeuge nicht zu einer homogenen Kristallinität über übliche Plattendicken führen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Thermoplaste bieten als Matrixmaterial in carbonfaserverstärkten Kunststoffen einige Vorteile gegenüber den duroplastischen Matrixsystemen. Insbesondere im Bereich der Verarbeitung ermöglicht die Schmelzbarkeit der thermoplastischen Matrix Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse, die mit Duroplasten nicht möglich sind. Daher haben sich im Bereich der Luftfahrt Einsatzmöglichkeiten für carbonfaserverstärkte Hochleistungsthermoplaste wie Polyetheretherketon gefunden. Für den Automobilbau und anderen Industrien mit deutlich höheren Stückzahlen stellt der Preis der Hochleistungsthermoplaste allerdings eine Hürde für die Wirtschaftlichkeit dar und so bestehen Bestrebungen günstigere Thermoplaste wie Polyamid-6 als Matrixmaterial zu verwenden. Polyamid-6 zeigt einige materialspezifische Besonderheiten, die bei der Verarbeitung und der Prozesssimulation berücksichtigt werden müssen. Dazu zählen die hohe Wasseraufnahme, die Polymorphie - also die Ausbildung einer Mikrostruktur aus amorpher, α - und γ -Phase - und die niedrige Viskosität im Vergleich zu den Hochleistungsthermoplasten.

Diese Besonderheiten führen dazu, dass eine Modellierung des Konsolidierungsprozesses von carbonfaserverstärktem Polyamid-6 mit den in der Literatur etablierten Modellen nur unvollständig möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Erweiterung der gängigen Modelle vorgenommen, um eine realitätsnahe Abbildung des Konsolidierungsprozesses zu gewährleisten. Dabei wurden drei Effekte des Konsolidierungsvorgangs berücksichtigt: Das Auftreten von Dekonsolidierung aufgrund von textilen Spannungen und Feuchtigkeit in der Matrix, die Kontaktentwicklung zwischen zwei Fügepartnern und die Kristallisation des Polymers.

Die Konsolidierung startet mit dem Aufheizen des Faserverbunds über die Schmelztemperatur des Matrixpolymers. Dabei erweicht die Matrix und das Material kann anschließend im schmelzflüssigen Zustand umgeformt werden. Beim Erweichen können Spannungen im Fasertextil relaxieren und gelöstes Wasser aus dem Polymer entweichen. Beide Effekte führen zu einem Anwachsen der Porosität im Material.

In Kapitel 5 konnte mit Hilfe von Dekonsolidierungsversuchen - dem Aufheizen und Abkühlen vollständig konsolidierter Lamine bei definiertem Pressdruck - an getrockneten carbonfaserverstärkten Polyamid-6 Laminen gezeigt werden, dass der Laminataufbau das Dekonsolidierungsverhalten beeinflusst. Röntgen-Computertomographiemessungen zeigen, dass die untersuchten unidirektionalen Lamine eine maximale Porosität von etwa 5 % aufweisen, während im bidirektionalen Aufbau eine Porosität von maximal 1,2 % zu finden ist. Mit Hilfe der Modellvorstellung von Ye [63] konnte dies auf die Faserdistribution in den Laminen zurückgeführt werden. Dazu wurde das Modell im Rahmen der Arbeit lokal auf Faserkonfigurationen angewandt, die mittels Materialographie ermittelt wurden.

Dekonsolidierungsversuche an trockenen und konditionierten Laminen können die

etablierte Modellvorstellung, dass das Dekonsolidieren hauptsächlich auf das Relaxieren des Fasertextils zurückzuführen ist, für carbonfaserverstärktes Polyamid-6 nicht bestätigen. Die Modellvorhersagen unterschätzen die Porosität im dekonsolidierten Laminat deutlich. Es zeigt sich, dass der Beitrag der im Polymer gelösten Feuchtigkeit nicht vernachlässigt werden kann. Eine Erweiterung der Modelle hinsichtlich feuchtigkeitsbedingter Porenentwicklung, z.B. durch die Modellvorstellung von Anderson und Altan [51], ist notwendig. Eine Monte-Carlo Simulation der Porenverteilung zeigt, dass die Probengeometrie eine Randbedingung an die maximale geschlossene Porosität darstellt. Das Dekonsolidierungsverhalten kann nur ausreichend beschrieben werden, wenn die Ausbildung von Porennetzwerken berücksichtigt wird.

Nach dem Aufschmelzen der thermoplastischen Matrix erfolgt während des Pressprozesses eine Ausbildung physikalischen Kontaktes zwischen Tapes oder Fügepartnern im Allgemeinen. Dieser Vorgang ist die Grundlage für die Diffusion der Polymerketten über die Grenzflächen der Fügepartner und damit für die Ausbildung einer mechanisch belastbaren Grenzfläche. Experimentell konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass die Kontaktentwicklung zwischen carbonfaserverstärkten Polyamid-6 Tapes bei Temperaturen bis zu 230 °C, also knapp über der Schmelztemperatur, und Druck im Bereich 1000 - 4000 Pa innerhalb weniger Sekunden stattfindet. Für die Auswertung der Kontaktfläche wurden Röntgen-Computertomographiemessungen an dreilagigen Laminaten durchgeführt und die Kontaktfläche mittels eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Bildanalyseverfahrens aus Volumendaten ermittelt.

Ein Vergleich von experimentellen Ergebnissen und Modellvorhersagen zeigt, dass etablierte Kontaktentwicklungsmodelle, wie das Modell von Lee und Springer [80] oder das Modell von Yang und Pitchumani [88], nicht in der Lage sind die Dynamik des Prozesses ausreichend zu beschreiben. Eine Erweiterung des Modells von Lee und Springer durch die Berücksichtigung der Oberflächenspannung verbessert die Übereinstimmung der Modellvorhersagen mit den experimentellen Daten deutlich. Insbesondere die geringe Viskosität von Polyamid-6 im Vergleich zu den Viskositäten anderen thermoplastischen Matrixsystemen erhöht den Beitrag der Oberflächenspannung zur Kontaktentwicklung und führt zu einer notwendige Ergänzung des Modells.

Der Konsolidierungsprozess endet mit dem Abkühlen des Verbundes auf Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur der thermoplastischen Polyamid-6 Matrix. Dabei bildet sich in Abhängigkeit von der Abkühlraten in der Matrix eine polymorphe Mikrostruktur aus amorpher, α - und γ -Phase aus. Mit Hilfe von Abschreckversuchen an additivfreiem, additivfreiem carbonfaserverstärktem und technischem carbonfaserverstärktem Polyamid-6 konnte gezeigt werden, dass die Mikrostruktur innerhalb der Proben aus den Abschreckversuchen lokal variiert. Während an der Außenseite amorphe und γ -Phase dominieren, ist im Kernbereich der α -Phaseanteil dominant. In Analogie zum Spritzguss kann dies als Kern-Mantel-Struktur bezeichnet werden.

Eine Analyse der Temperaturverteilung während des Abschreckversuch mit Hilfe der Finiten Elemente Methode hat gezeigt, dass die Unterschiede in der Kristallinität zwischen additivfreien und additivfreien carbonfaserverstärkten Polyamid-6 Proben größtenteils auf die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit durch die Carbonfasern zurückgeführt werden kann. Eine Nukleationswirkung der Fasern konnte nicht nachgewiesen

werden. Der Einfluss von Additiven im technischen carbonfaserverstärkten Polyamid-6 auf die Kristallinität ist deutlich und erhöht bei dem in dieser Arbeit untersuchten Matrixsystem vor allem die Kristallisation der α -Phase.

Modellansätze, die die Kristallisation und Phasenentwicklung während des Abkühlens der carbonfaserverstärkten thermoplastischen Matrix beschreiben, berücksichtigen weitgehend lediglich die Gesamtkristallinität des Materials. Eine lokale Variation bzw. eine Zusammensetzung der Matrix aus unterschiedlichen Phasen wird dabei meist nicht berücksichtigt. Im Rahmen der Arbeit wurde eine Beschreibung der Kristallisation gefunden, die die Vorhersage einer Ausbildung polymorpher Phasenzusammensetzung und damit der Kern-Mantel-Struktur ermöglicht. Mit Hilfe des Kristallisationsmodells konnte bestätigt werden, dass der Einfluss der Carbonfasern auf die Kühlratenabhängigkeit der Kristallisation gering ist.

Zusammenfassend hat die Arbeit gezeigt, dass eine umfassende Konsolidierungssimulation für carbonfaserverstärktes Polyamid-6 die materialspezifischen Besonderheiten der Matrix berücksichtigen muss, um realitätsnahe Aussagen liefern zu können. Die Ergebnisse der Arbeit tragen dazu bei aktuelle Modelle zu erweitern und so das Verständnis für den Konsolidierungsprozess zu verbessern. So konnten durch die Diskussion der Ergebnisse im Kontext praxisrelevanter Verarbeitungsprozesse Fehlerursachen bei der Prozessführung identifiziert und entsprechende Empfehlungen für die Vermeidung dieser Fehlerquellen gegeben werden.

Daneben ermöglicht ein Verständnis des Konsolidierungsprozess auch eine Optimierung der Halbzeuge als Ausgangsprodukt für die Verarbeitung. Eine Optimierung der Faserverteilung, der Halbzeugoberflächen aber auch der Kristallisationskinetik können einen wesentlichen Beitrag zur Herstellung defektfreier Bauteile leisten.

Forschungsbedarf besteht bei der Beschreibung weiterer während der Konsolidierung auftretender Effekte. Insbesondere die Verschiebung von Faserbündel während des Umformprozesses und das Fließen der Matrix müssen im Detail untersucht und modellhaft beschrieben werden. Ansätze dazu existieren in der Literatur, wurden jedoch weitestgehend nicht für Polyamid-6 als Matrixmaterial untersucht.

Literatur

- [1] Umweltbundesamt. *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto Protokoll 2016: Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990-2014*. Hrsg. von Umweltbundesamt. 2016.
- [2] M. Neitzel, P. Mitschang und U. Breuer. *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. 2., aktualisierte u. erw. Aufl. München [u.a.]: Hanser, 2014.
- [3] F. Ning, W. Cong, Y. Hu und H. Wang. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties. In: *Journal of Composite Materials* 51.4 (2016), S. 451–462.
- [4] H. Schürmann. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 2., bearb. und erw. Aufl. VDI. Berlin u. a.: Springer, 2007.
- [5] C. Hopmann, P. N. Wagner, R. Bastian, K. Fischer und A. Böttcher. Mold technology for mass production of continuous fiber-reinforced sandwich parts. In: *Journal of Polymer Engineering* 36.6 (2015), S. 589–596.
- [6] M. Perner, S. Algermissen, R. Keimer und H. P. Monner. Avoiding defects in manufacturing processes: A review for automated CFRP production. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 38 (2016), S. 82–92.
- [7] F. Krebs, L. Larsen, G. Braun und W. Dudenhausen. „Design of a Multifunctional Cell for Aerospace CFRP Production“. In: *Advances in Sustainable and Competitive Manufacturing Systems: 23rd International Conference on Flexible Automation & Intelligent Manufacturing*. Hrsg. von A. Azevedo. Heidelberg: Springer International Publishing, 2013, S. 515–524.
- [8] S. C. Joshi und S. K. Bhudolia. Microwave–thermal technique for energy and time efficient curing of carbon fiber reinforced polymer prepreg composites. In: *Journal of Composite Materials* 48.24 (2014), S. 3035–3048.
- [9] M. Atif, R. Bongiovanni und J. Yang. Cationically UV-Cured Epoxy Composites. In: *Polymer Reviews* 55.1 (2015), S. 90–106.
- [10] M. Biron. *Thermoplastics and thermoplastic composites*. 2nd ed. PDL handbook series. Amsterdam u. a.: Elsevier, 2013.
- [11] W. J. Unger und J. S. Hansen. The Effect of Thermal Processing on Residual Strain Development in Unidirectional Graphite Fibre Reinforced PEEK. In: *Journal of Composite Materials* 27.1 (1993), S. 59–82.

- [12] C.-C. Jeng und M. Chen. Flexural failure mechanisms in injection-moulded carbon fibre/PEEK composites. In: *Composites Science and Technology* 60.9 (2000), S. 1863–1872.
- [13] B. H. Stuart und B. J. Briscoe. Scratch hardness studies of poly(ether ether ketone). In: *Polymer* 37.17 (1996), S. 3819–3824.
- [14] T. Guglhoer, M. Korkisch und M. G. Sause. Influence of carbon fibres on the crystallinity of Polyamide-6. In: *20th International Conference on Composite Materials*. 2015.
- [15] M. D. Lechner. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 4. Aufl. Basel: Birkhäuser, 2010.
- [16] H. Domininghaus. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 1. Aufl. VDI-Buch. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [17] Y. P. Khanna und W. P. Kuhn. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35.14 (1997), S. 2219–2231.
- [18] D. R. Holmes, C. W. Bunn und D. J. Smith. The crystal structure of polycapromide: Nylon 6. In: *Journal of Polymer Science* 17.84 (1955), S. 159–177.
- [19] H. Arimoto, M. Ishibashi und M. Hirai. Crystal structure of the g-form of nylon 6. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 3.1 (1965), S. 317–326.
- [20] T. Fornes und D. Paul. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. In: *Polymer* 44.14 (2003), S. 3945–3961.
- [21] N. S. Murthy. Metastable crystalline phases in nylon 6. In: *Polymer Communications* 32.10 (1991), S. 301–305.
- [22] T. D. Fornes. „Polyamide - Layered Silicate Nanocomposites by Melt Processing“. Diss. Austin: University of Texas, 2003.
- [23] L. Shen, I. Y. Phang und T. Liu. Nanoindentation studies on polymorphism of nylon 6. In: *Polymer Testing* 25.2 (2006), S. 249–253.
- [24] M. Ito, K. Mizuochi und T. Kanamoto. Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon-6. In: *Polymer* 39.19 (1998), S. 4593–4598.
- [25] BASF SE. *Produkt Information Ultramid B3S*. 2016.
- [26] N. Abacha, M. Kubouchi und T. Sakai. Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites. In: *Express Polymer Letters* 3.4 (2009), S. 245–255.
- [27] F. L. Matthews und R. D. Rawlings. *Composite materials: Engineering and science*. Boca Raton u. a.: CRC Press u. a., 1999.

-
- [28] P. Morgan. *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [29] A. Manski. „Untersuchung des Kriechverhaltens von carbonfaserverstärkten Thermoplasten durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips an CF / PA6“. Masterarbeit. Augsburg: Universität Augsburg, 2015.
- [30] M. Müller. „Charakterisierung des Langzeitverhaltens des Faser-Kunststoff-Verbundes aus Kohlenstofffasern und Polyamid 6“. Masterarbeit. Augsburg: Universität Augsburg, 2015.
- [31] S. Pillay, U. K. Vaidya und G. M. Janowski. Liquid Molding of Carbon Fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 18.6 (2005), S. 509–527.
- [32] F. Henning, K. Drechsler und L. Chatzigeorgiou. „Faserverstärkte Kunststoffe“. In: *Handbuch Leichtbau*. Hrsg. von F. Henning und E. Moeller. München: Hanser, 2011, S. 337–392.
- [33] C. Ageorges, L. Ye, Y.-W. Mai und M. Hou. Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.8 (1998), S. 911–919.
- [34] T. Guglhör, S. Horn und M. G. Sause. *MAI Plast - Entwicklung kosteneffizienter Verarbeitungstechnologie zur automatisierten Prozessierung von thermoplastischen Hochleistungsverbundwerkstoffen für Großserienanwendungen : Abschlussbericht : Berichtszeitraum: 01.07.2012-31.06.2015*. Hannover: Technische Informationsbibliothek Hannover, 2015.
- [35] H. Zeininger, U. Krauter, M. Ochsenkühn und K. Oberndorfer. *MAIplast : Entwicklung ressourceneffizienter CFK-Recyclingverfahren und Prozessketten für die künftige Bereitstellung qualitativ hochwertiger CF Halbzeuge : Laufzeit des Vorhabens: 1.7.2012 - 30.6.2015 : Schlussbericht Siemens AG*. Hannover: Technische Informationsbibliothek Hannover, 2015.
- [36] F. O. Sonmez und M. Akbulut. Process optimization of tape placement for thermoplastic composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38.9 (2007), S. 2013–2023.
- [37] D. H.-J. Lukaszewicz, C. Ward und K. D. Potter. The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future. In: *Composites Part B: Engineering* 43.3 (2012), S. 997–1009.
- [38] F. O. Sonmez und H. T. Hahn. Analysis of the On-Line Consolidation Process in Thermoplastic Composite Tape Placement. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 10.6 (1997), S. 543–572.
- [39] M. A. Khan, P. Mitschang und R. Schledjewski. Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process. In: *Advances in Polymer Technology* 29.2 (2010), S. 98–111.

- [40] M. A. Khan, P. Mitschang und R. Schledjewski. Parametric study on processing parameters and resulting part quality through thermoplastic tape placement process. In: *Journal of Composite Materials* 47.4 (2013), S. 485–499.
- [41] C. M. Stokes-Griffin und P. Compston. Investigation of sub-melt temperature bonding of carbon-fibre/PEEK in an automated laser tape placement process. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 84 (2016), S. 17–25.
- [42] M. Narnhofer, R. Schledjewski, P. Mitschang und L. Perko. Simulation of the Tape-Laying Process for Thermoplastic Matrix Composites. In: *Advances in Polymer Technology* 32.(S1) (2013), E705–E713.
- [43] S. C. Mantell, Q. Wang und G. S. Springer. Processing Thermoplastic Composites in a Press and by Tape Laying—Experimental Results. In: *Journal of Composite Materials* 26.16 (1992), S. 2378–2401.
- [44] V. Brucato, Z. Kiflie, V. La Carrubba und S. Piccarolo. The continuous cooling transformation (CCT) as a flexible tool to investigate polymer crystallization under processing conditions. In: *Advances in Polymer Technology* 28.2 (2009), S. 86–119.
- [45] J. Tierney. Modeling of In Situ Strength Development for the Thermoplastic Composite Tow Placement Process. In: *Journal of Composite Materials* 40.16 (2006), S. 1487–1506.
- [46] C. M. Stokes-Griffin, P. Compston, T. I. Matuszyk und M. J. Cardew-Hall. Thermal modelling of the laser-assisted thermoplastic tape placement process. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 28.10 (2015), S. 1445–1462.
- [47] G. J. Sweeney, P. F. Monaghan, M. T. Brogan und S. F. Cassidy. Reduction of infra-red heating cycle time in processing of thermoplastic composites using computer modelling. In: *Composites Manufacturing* 6.(3-4) (1995), S. 255–262.
- [48] C. H. Park und W. I. Lee. Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes: A survey and review. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30.11 (2011), S. 957–977.
- [49] D. Grewell und A. Benatar. Semi-empirical, squeeze flow and intermolecular diffusion model. I. Determination of model parameters. In: *Polymer Engineering & Science* 48.5 (2008), S. 860–867.
- [50] W. R. Jong, T. H. Kuo, S. W. Ho, H. H. Chiu und S. H. Peng. Flows in rectangular microchannels driven by capillary force and gravity. In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 34.2 (2007), S. 186–196.
- [51] J. P. Anderson und M. C. Altan. Formation of voids in composite laminates: Coupled effect of moisture content and processing pressure. In: *Polymer Composites* 36.2 (2015), S. 376–384.
- [52] C. Gröschel und D. Drummer. The Influence of Moisture and Laminate Setup on the De-Consolidation Behavior of PA6/GF Thermoplastic Matrix Composites. In: *International Polymer Processing* 29.5 (2014), S. 660–668.

-
- [53] T. J. Chapman, J. W. Gillespie, R. B. Pipes, J.-A. Manson und J. C. Seferis. Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites. In: *Journal of Composite Materials* 24.6 (1990), S. 616–643.
- [54] M. Schlottermuller, H. Lu, Y. Roth, N. Himmel, R. Schledjewski und P. Mitschang. Thermal Residual Stress Simulation in Thermoplastic Filament Winding Process. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 16.6 (2003), S. 497–519.
- [55] R. Schledjewski und M. Latrille. Processing of unidirectional fiber reinforced tapes—fundamentals on the way to a process simulation tool (ProSimFRT). In: *Composites Science and Technology* 63.14 (2003), S. 2111–2118.
- [56] R. Pitchumani, J. W. Gillespie und M. A. Lamontia. Design and Optimization of a Thermoplastic Tow-Placement Process with In-Situ Consolidation. In: *Journal of Composite Materials* 31.3 (1997), S. 244–275.
- [57] F. Henninger, L. Ye und K. Friedrich. Deconsolidation behaviour of glass fibre-polyamide 12 composite sheet material during post-processing. In: *Plastics rubber and composites processing and applications* 27.6 (1998), S. 287–292.
- [58] M. D. Wakeman, P. Blanchard und J.-A. E. Manson. Void evolution during stamp-forming of thermoplastic composites. In: *15th International Conference on Composite Materials*. 2005.
- [59] L. Ye, M. Lu und Y.-W. Mai. Thermal de-consolidation of thermoplastic matrix composites—I. Growth of voids. In: *Composites Science and Technology* 62.16 (2002), S. 2121–2130.
- [60] M. Lu, L. Ye und Y.-W. Mai. Thermal de-consolidation of thermoplastic matrix composites—II. “Migration” of voids and “re-consolidation”. In: *Composites Science and Technology* 64.2 (2004), S. 191–202.
- [61] H. Shi, I. F. Villegas und H. E. Bersee. A study of process induced voids in resistance welding of thermoplastic composites. In: *20th International Conference on Composite Materials*. 2015.
- [62] J. Wolfrath, V. Michaud und J.-A. Manson. Deconsolidation in glass mat thermoplastic composites: Analysis of the mechanisms. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.12 (2005), S. 1608–1616.
- [63] L. Ye, Z.-R. Chen, M. Lu und M. Hou. De-consolidation and re-consolidation in CF/PPS thermoplastic matrix composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.7 (2005), S. 915–922.
- [64] Y. Wan und J. Takahashi. Deconsolidation behavior of carbon fiber reinforced thermoplastics. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33.17 (2014), S. 1613–1624.
- [65] C. M. van Wyk. 20—Note on the compressibility of wool. In: *Journal of the Textile Institute Transactions* 37.12 (1946), T285–T292.

- [66] F. Robitaille und R. Gauvin. Compaction of textile reinforcements for composites manufacturing. I: Review of experimental results. In: *Polymer Composites* 19.2 (1998), S. 198–216.
- [67] M. Brzeski und P. Mitschang. Deconsolidation and its Interdependent Mechanisms of Fibre Reinforced Polypropylene. In: *Polymers & Polymer Composites* 23.8 (2015), S. 515.
- [68] L. K. Grunenfelder und S. R. Nutt. Void formation in composite prepregs – Effect of dissolved moisture. In: *Composites Science and Technology* 70.16 (2010), S. 2304–2309.
- [69] Y. Gu, M. Li, Z. Zhang und Z. Sun. Void formation model and measuring method of void formation condition during hot pressing process. In: *Polymer Composites* 31.9 (2010), S. 1562–1571.
- [70] T. Lundström. Measurement of void collapse during resin transfer moulding. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 28.3 (1997), S. 201–214.
- [71] F. Boey und S. W. Lye. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. In: *Composites* 23.4 (1992), S. 261–265.
- [72] A. C. Loos und G. S. Springer. Curing of Epoxy Matrix Composites. In: *Journal of Composite Materials* 17.2 (1983), S. 135–169.
- [73] J. L. Kardos, M. P. Duduković und R. Dave. „Void growth and resin transport during processing of thermosetting — Matrix composites“. In: *Epoxy Resins and Composites 4*. Hrsg. von K. Dusek. Bd. 80. Advances in Polymer Science. Berlin u. a.: Springer, 1986, S. 101–123.
- [74] S. Toll. Packing mechanics of fiber reinforcements. In: *Polymer Engineering & Science* 38.8 (1998), S. 1337–1350.
- [75] L. E. Scriven. On the dynamics of phase growth. In: *Chemical Engineering Science* 50.24 (1995), S. 3907–3917.
- [76] R. Dave, J. L. Kardos und M. P. Duduković. A model for resin flow during composite processing: Part 1—general mathematical development. In: *Polymer Composites* 8.1 (1987), S. 29–38.
- [77] R. Dave, J. L. Kardos und M. P. Duduković. A model for resin flow during composite processing part 2: Numerical analysis for unidirectional graphite/epoxy laminates. In: *Polymer Composites* 8.2 (1987), S. 123–132.
- [78] R. Dave. A Unified Approach to Modeling Resin Flow During Composite Processing. In: *Journal of Composite Materials* 24.1 (1990), S. 22–41.
- [79] P. H. Dara und A. C. Loos. Thermoplastic matrix composite processing model: Interim Report 57. In: (1985).
- [80] W. I. Lee und G. S. Springer. A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites. In: *Journal of Composite Materials* 21.11 (1987), S. 1017–1055.

-
- [81] S. C. Mantell und G. S. Springer. Manufacturing Process Models for Thermoplastic Composites. In: *Journal of Composite Materials* 26.16 (1992), S. 2348–2377.
- [82] C. A. Butler, R. L. Mccullough, R. Pitchumani und J. W. Gillespie. An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bonding of Thermoplastic Composites. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 11.4 (1998), S. 338–363.
- [83] F. Yang und R. Pitchumani. Interlaminar contact development during thermoplastic fusion bonding. In: *Polymer Engineering & Science* 42.2 (2002), S. 424–438.
- [84] W. J. B. Grouve, L. L. Warnet, B. Rietman, H. A. Visser und R. Akkerman. Optimization of the tape placement process parameters for carbon–PPS composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 50 (2013), S. 44–53.
- [85] C. Ageorges, L. Ye und M. Hou. Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.6 (2001), S. 839–857.
- [86] P. M. Schaefer, T. Guglhoer, M. G. Sause und K. Drechsler. Development of intimate contact during processing of carbon fiber reinforced Polyamide-6 tapes. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* Prepublished 01-09-2017 (2017).
- [87] P. M. Schaefer, M. von Staden, S. Zaremba und K. Drechsler. Material characterization for determining the consolidation properties of carbon fiber tapes with PA 6 matrix. In: *20th International Conference on Composite Materials*. 2015.
- [88] F. Yang und R. Pitchumani. A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing. In: *Journal of Materials Science* 36.19 (2001), S. 4661–4671.
- [89] F. Durst. *Grundlagen der Strömungsmechanik: Eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden*. Berlin: Springer, 2006.
- [90] J. C. Russ. *Fractal surfaces*. New York: Plenum Press, 1994.
- [91] T. L. Warren, A. Majumdar und D. Krajcinovic. A fractal model for the rigid-perfectly plastic contact of rough surfaces. In: *Journal of Applied Mechanics* 63.1 (1996), S. 47–54.
- [92] P.-E. Bourban, N. Bernet, J.-E. Zanetto und J.-A. E. Månson. Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.8 (2001), S. 1045–1057.
- [93] R. Pitchumani, S. Ranganathan, R. C. Don, J. W. Gillespie und M. A. Lamontia. Analysis of transport phenomena governing interfacial bonding and void dynamics during thermoplastic tow-placement. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39.9 (1996), S. 1883–1897.

- [94] M. Backholm, M. Benzaquen, T. Salez, E. Raphael und K. Dalnoki-Veress. Capillary levelling of a cylindrical hole in a viscous film. In: *Soft Matter* 10.15 (2014), S. 2550–2558.
- [95] J. D. McGraw, T. Salez, O. Bäumchen, É. Raphaël und K. Dalnoki-Veress. Capillary leveling of stepped films with inhomogeneous molecular mobility. In: *Soft Matter* 9.34 (2013), S. 8297.
- [96] T. Kerle, Z. Lin, H.-C. Kim und T. P. Russell. Mobility of Polymers at the Air/Polymer Interface. In: *Macromolecules* 34.10 (2001), S. 3484–3492.
- [97] E. Pérez und J. Lang. Flattening of Latex Film Surface: Theory and Experiments by Atomic Force Microscopy. In: *Macromolecules* 32.5 (1999), S. 1626–1636.
- [98] R. A. Pethrick. *Polymer structure characterization: From nano to macro organization*. Cambridge, U.K.: RSC Publishing, 2007.
- [99] M. Kyotani und S. Mitsuhashi. Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from the melt. In: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 10.8 (1972), S. 1497–1508.
- [100] A. Włochowicz und M. Eder. The effect of TiO₂ on the kinetics of polyamide 6 crystallization. In: *Colloid & Polymer Science* 261.8 (1983), S. 621–625.
- [101] D. Cavallo, L. Gardella, G. Alfonso, G. Portale, L. Balzano und R. Androsch. Effect of cooling rate on the crystal/mesophase polymorphism of polyamide 6. In: *Colloid and Polymer Science* 289.9 (2011), S. 1073–1079.
- [102] I. Kolesov, D. Mileva, R. Androsch und C. Schick. Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. In: *Polymer* 52.22 (2011), S. 5156–5165.
- [103] V. Brucato, G. Crippa, S. Piccarolo und G. Titomanlio. Crystallization of polymer melts under fast cooling. I: Nucleated polyamide 6. In: *Polymer Engineering and Science* 31.19 (1991), S. 1411–1416.
- [104] V. La Carrubba, V. Brucato und S. Piccarolo. Phenomenological approach to compare the crystallization kinetics of isotactic polypropylene and polyamide-6 under pressure. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40.1 (2002), S. 153–175.
- [105] N. S. Murthy, V. A. Kagan und R. G. Bray. Effect of melt temperature and skin-core morphology on the mechanical performance of nylon 6. In: *Polymer Engineering & Science* 42.5 (2002), S. 940–950.
- [106] S. Sinha Ray und M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. In: *Progress in Polymer Science* 28.11 (2003), S. 1539–1641.
- [107] A. Grozdanov, G. Bogoeva-Gaceva und M. Avella. Quantitative evaluation of iPP nucleation in the presence of carbon fibres: Induction time approach. In: *Journal of the Serbian Chemical Society* 67.12 (2002), S. 843–859.

-
- [108] G. P. Desio und L. Rebenfeld. Crystallization of fiber-reinforced poly(phenylene sulfide) composites. I. Experimental studies of crystallization rates and morphology. In: *Journal of Applied Polymer Science* 44.11 (1992), S. 1989–2001.
- [109] B. D. Hachmi und T. Vu-Khanh. Crystallization Mechanism in PEEK/Carbon Fiber Composites. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 10.5 (1997), S. 488–501.
- [110] J. Liang, Y. Xu, Z. Wei, P. Song, G. Chen und W. Zhang. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115.1 (2014), S. 209–218.
- [111] Chen, Eric J. H. und B. S. Hsiao. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites. In: *Polymer Engineering and Science* 32.4 (1992), S. 280–286.
- [112] J. L. Thomason und A. A. van Rooyen. Transcrystallized interphase in thermoplastic composites. In: *Journal of Materials Science* 27.4 (1992), S. 889–896.
- [113] T. Bessell und J. B. Shortall. The crystallization and interfacial bond strength of nylon 6 at carbon and glass fibre surfaces. In: *Journal of Materials Science* 10.12 (1975), S. 2035–2043.
- [114] T. Ozawa. Kinetics of non-isothermal crystallization. In: *Polymer* 12.3 (1971), S. 150–158.
- [115] K. Nakamura, K. Katayama und T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. In: *Journal of Applied Polymer Science* 17.4 (1973), S. 1031–1041.
- [116] M. R. Kamal und E. Chu. Isothermal and nonisothermal crystallization of polyethylene. In: *Polymer Engineering and Science* 23.1 (1983), S. 27–31.
- [117] A. Ziabicki. *Fundamentals of fibre formation: The science of fibre spinning and drawing*. London u. a.: Wiley, 1976.
- [118] R. M. Patel, J. H. Bheda und J. E. Spruiell. Dynamics and structure development during high-speed melt spinning of nylon 6. II. Mathematical modeling. In: *Journal of Applied Polymer Science* 42.6 (1991), S. 1671–1682.
- [119] G. A. Cervantes. „X-ray tubes“. In: *Technical fundamentals of radiology and CT*. Hrsg. von G. A. Cervantes. IOP expanding physics. Bristol: IOP Publishing, 2016.
- [120] G. A. Cervantes, Hrsg. *Technical fundamentals of radiology and CT*. Version: 20160501. IOP expanding physics. Bristol: IOP Publishing, 2016.
- [121] L. A. Feldkamp, L. C. Davis und J. W. Kress. Practical cone-beam algorithm. In: *Journal of the Optical Society of America A* 1.6 (1984), S. 612.
- [122] M. G. Sause. *In Situ Monitoring of Fiber-Reinforced Composites: Theory, Basic Concepts, Methods, and Applications*. Springer Series in Materials Science. Cham: Springer International Publishing, 2016.

- [123] N. Otsu. Threshold selection method from gray-level histograms. In: *IEEE Transactions on systems man and cybernetics* 9.1 (1979), S. 62–66.
- [124] H.-F. Ng. Automatic thresholding for defect detection. In: *Pattern Recognition Letters* 27.14 (2006), S. 1644–1649.
- [125] K. Y. Kim, T. S. Yun, J. Choo, D. H. Kang und H. S. Shin. Determination of air-void parameters of hardened cement-based materials using X-ray computed tomography. In: *Construction and Building Materials* 37 (2012), S. 93–101.
- [126] J. Kastner, B. Plank und J. Sekelja. Defect and porosity determination of fibre reinforced polymers by x-ray Computed Tomography. In: *17th European conference on composite materials*. 2016.
- [127] A. Stamopoulos, K. Tserpes, P. Prucha und D. Vavrik. Evaluation of porosity effects on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced plastic unidirectional laminates by X-ray computed tomography and mechanical testing. In: *Journal of Composite Materials* 50.15 (2016), S. 2087–2098.
- [128] B. Plank, G. Rao und J. Kastner. Evaluation of cfrp-reference samples for porosity made by drilling and comparison with industrial porosity samples by means of qualitative XCT. In: *7th International Symposium on NDT in Aerospace*. 2015.
- [129] J. Wang, J. Zhao, Y. Zhang, D. Wang, Y. Li und Y. Song. Analysis of the effect of particle size on permeability in hydrate-bearing porous media using pore network models combined with CT. In: *Fuel* 163 (2016), S. 34–40.
- [130] Volume Graphics GmbH, Hrsg. *VGStudio MAX Reference Manual v2.2*. 1998-2014.
- [131] L. O. Lindgren. Medical CAT-scanning: X-ray absorption coefficients, CT-numbers and their relation to wood density. In: *Wood Science and Technology* 25.5 (1991).
- [132] M. Sezgin und B. Sankur. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. In: *Journal of Electronic Imaging* 13.1 (2004), S. 146.
- [133] P. Sahoo, S. Soltani und A. Wong. A survey of thresholding techniques. In: *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 41.2 (1988), S. 233–260.
- [134] S. U. Lee, S. Yoon Chung und R. H. Park. A comparative performance study of several global thresholding techniques for segmentation. In: *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 52.2 (1990), S. 171–190.
- [135] A. P. Sheppard, R. M. Sok und H. Averdunk. Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339.(1-2) (2004), S. 145–151.
- [136] N. R. Pal und S. K. Pal. A review on image segmentation techniques. In: *Pattern Recognition* 26.9 (1993), S. 1277–1294.

- [137] P. Iassonov, T. Gebrenegus und M. Tuller. Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. In: *Water Resources Research* 45.9 (2009).
- [138] Y. Nikishkov, L. Airoidi und A. Makeev. Measurement of voids in composites by X-ray Computed Tomography. In: *Composites Science and Technology* 89 (2013), S. 89–97.
- [139] P. Yang und R. Elhajjar. Porosity Content Evaluation in Carbon-Fiber/Epoxy Composites Using X-ray Computed Tomography. In: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 53.3 (2014), S. 217–222.
- [140] T. Guglhoer, F. Manger und M. G. R. Sause. Quantification of local fiber distribution for optimization of tape laying techniques. In: *16th European conference on composite materials*. 2014.
- [141] Z. Mo und H. Zhang. The Degree of Crystallinity in Polymers by Wide-Angle X-Ray Diffraction (Waxd). In: *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 35.4 (1995), S. 555–580.
- [142] M. v. Laue. Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. In: *Annalen der Physik* 346.10 (1913), S. 989–1002.
- [143] W. H. Bragg und W. L. Bragg. The reflection of X-rays by crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88.605 (1913), S. 428–438.
- [144] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer und G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [145] J. E. Spruiell und C. J. Janke. *A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat Poly (phenylen sulfide) and its fiber reinforced composites*. 2004.
- [146] N. S. Murthy und H. Minor. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. In: *Polymer* 31.6 (1990), S. 996–1002.
- [147] A. M. Hindeleh und D. J. Johnson. Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. In: *Polymer* 19.1 (1978), S. 27–32.
- [148] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918), S. 98–100.
- [149] U. Holzwarth und N. Gibson. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. In: *Nature nanotechnology* 6.9 (2011), S. 534.

- [150] M. Korkisch. „Bestimmung der Kristallinität von carbonfaserverstärktem Polyamide-6 mittels XRD und DSC“. Bachelorarbeit. Augsburg: Universität Augsburg, 2014.
- [151] A. Levy, D. Heider, J. Tierney und J. W. Gillespie. Inter-layer thermal contact resistance evolution with the degree of intimate contact in the processing of thermoplastic composite laminates. In: *Journal of Composite Materials* 48.4 (2014), S. 491–503.
- [152] J. M. Elson und J. M. Bennett. Calculation of the power spectral density from surface profile data. In: *Applied Optics* 34.1 (1995), S. 201–208.
- [153] P. Welch. The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: A method based on time averaging over short, modified periodograms. In: *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics* 15.2 (1967), S. 70–73.
- [154] A. Duparré, J. Ferre-Borrull, S. Glied, G. Notni, J. Steinert und J. M. Bennett. Surface Characterization Techniques for Determining the Root-Mean-Square Roughness and Power Spectral Densities of Optical Components. In: *Applied Optics* 41.1 (2002), S. 154.
- [155] M. H. F. Wilkinson. „Rapid Automatic Segmentation of Fluorescent and Phase-Contrast Images of Bacteria“. In: *Fluorescence Microscopy and Fluorescent Probes*. Hrsg. von J. Slavík. Boston: Springer US, 1996, S. 261–266.
- [156] T. Guglhoer und M. G. R. Sause. The influence of moisture on the de-consolidation behaviour of carbon fiber reinforced PA-6 laminates. In: *17th European conference on composite materials*. 2016.
- [157] KraussMaffei Technologies GmbH. *MAI Plast - Entwicklung kosteneffizienter Verarbeitungstechnologien zur automatisierten Prozessierung von thermoplastischen Hochleistungsverbundwerkstoffen für Großserienanwendungen : Schlussbericht : Berichtszeitraum: 1.7.2012 bis 30.6.2015*. Hannover: Technische Informationsbibliothek Hannover, 2015.
- [158] T. Loos. *MAI plast - Entwicklung kosteneffizienter Verarbeitungstechnologien zur automatisierten Prozessierung von thermoplastischen Hochleistungsverbundwerkstoffen für Großserienanwendungen : Abschlussbericht : Berichtszeitraum: 01.07.2012 - 30.06.2015*. Hannover: Technische Informationsbibliothek Hannover, 2015.
- [159] F. Yang und R. Pitchumani. Nonisothermal healing and interlaminar bond strength evolution during thermoplastic matrix composites processing. In: *Polymer Composites* 24.2 (2003), S. 263–278.
- [160] B. B. Sauer und G. T. Dee. Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts Including High Melting and High Glass Transition Polymers. In: *Macromolecules* 35.18 (2002), S. 7024–7030.
- [161] G. L. Gaines. Surface and interfacial tension of polymer liquids -a review. In: *Polymer Engineering and Science* 12.1 (1972), S. 1–11.

- [162] N. Feng, X. Wang und D. Wu. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. In: *Current Applied Physics* 13.9 (2013), S. 2038–2050.

A. Anhang

A.1. Details der Auswertung der Diffraktogramme

Für die Auswertung der Diagramme wird zum einen das gemessene Diffraktogramm der Probe sowie der Referenzprobe (siehe Abschnitt 4.2.4.1) benötigt. Für die Auswertung werden beide Messdaten als Spalten in Origin eingelesen. Die Winkelpositionen sind für beide Messungen identisch. Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung der Skalierungsgeraden.

1. Bilden des Verhältniss Intensität der Messung / Intensität der Referenz
2. Linearer Fit des Verhältnisses im Winkelbereich $34 - 44^\circ$
3. Skalieren der Intensität der Messung mit der angefitzten Geraden in den Winkelbereichen mit einem Skalierungsfaktor >1
4. Glätten der skalierten Intensitäten mit einem Savitzky-Golay Filter (Fenstergröße: 312 Punkte)
5. Bilden der 1. Ableitung und Winkelpositionen suchen, an denen die Ableitung einen Vorzeichenwechsel vollführt (Finden der lokalen Minima in der skalierten Intensität)
6. Subtraktion einer Geraden durch die zwei gefundenen Minima von der skalierten Intensität
7. Nicht-linearer Fit mit Levenberg-Marquardt-Algorithmus unter Verwendung einer Summe von fünf Pearson-VII Funktionen

A.2. Berechnung der offenen und geschlossenen Porosität

Ausgangspunkt zur Berechnung der Entwicklung von offener und geschlossener Porosität sind die Größenverteilungen der Poren innerhalb einer dekonsolidierten Probe im Bereich der Porensättigung. Hierzu wurde mit Hilfe der Software VGStudio MAX eine Porenanalyse durchgeführt und die Größenverteilung berechnet. Die kumulierte Häufigkeit der größten Dimension der Poren ist in Abbildung A.1 zu sehen.

Die Daten konnten durch einen Splinefit mit ausreichender Genauigkeit angepasst werden, so dass eine streng monotone Beziehung zwischen größter Porendimension und kumulierter Häufigkeit besteht. Die Berechnung der Porenverteilung, geschlossenen Porosität und offenen Porosität erfolgt anschließend in MATLAB mittels folgender Routine:

```
1 % verteilung beinhaltet Porengrößenstatistik
2 % [Kum. Anzahl, Größe in Pixel]
3 vFkt(:,1) = verteilung(:,1);
4 vFkt(:,2) = verteilung(:,2);
5 vFktInt = fit(vFkt(:,1),vFkt(:,2),'smoothingspline');
6 vFktIntInv = fit(vFkt(:,2),vFkt(:,1),'smoothingspline');
7
8 % Bildhöhe und Bildbreite legen Probendimension fest
9 % Entspricht hier der Probengröße (etwa 20 x 16 mm)
10 imgHeight = 797;
11 imgWidth = 635;
12
13 % Array zum Festlegen der Porenanzahl (Schleife)
14 porenAnzahlArray = [10 100 500 750 1000 1500 2000 2500 3000 3500
15 4000 4500 5000];
16 % Anzahl der Zufallskonfigurationen
17 maxNoOfSamples = 500;
18 % results als Ergebnistabelle zur Statistik vorbereiten
19 results = zeros(length(porenAnzahlArray),maxNoOfSamples,2);
20 % erste Schleife läuft durch die Porenanzahl
21 for xyRunner = 1:length(porenAnzahlArray)
22     maxCountVoids = porenAnzahlArray(xyRunner);
23     % zweite Schleife läuft durch die Anzahl an Konfigurationen
24     for noOfSamples = 1:maxNoOfSamples
25         % leeres Bild erzeugen
26         img = zeros(imgHeight,imgWidth);
27         % die Poren im Raum zufällig verteilen
28         for vNo=1:maxCountVoids
29             % zufallsparameter bestimmen posX, posY, dimX, dimY
30             posX = ceil(rand()*imgWidth);
31             posY = ceil(rand()*imgHeight);
32             dimX = floor( feval(vFktIntInv,rand()) );
33             % Im Mittel beträgt Breite zu Länge 0.08
34             dimY = 0.08 * dimX;
35             if nullNeunzig
36                 if posX-dimX<0 && posX+dimX < imgWidth
37                     for i=1:floor(posX+dimX/2)
38                         if posY>dimY && posY+dimY<imgHeight
39                             for j=ceil(posY
40                                 -dimY/2):floor(posY+dimY/2)
41                                 if i<=imgWidth
42                                     img(j,i) = 1;
43                                 end
44                             end
45                         end
46                     end
47                 else
48                     for i=floor(posX-dimX/2):floor(posX+dimX/2)
49                         if posY>dimY && posY+dimY<imgHeight
50                             for j=ceil(posY
51                                 -dimY/2):floor(posY+dimY/2)
52                                 if i<=imgWidth && i>0
53                                     img(j,i) = 1;
54                                 end
55                             end
56                         end
57                     end
58                 end
59             end
60         end
61     end
62 end
```

```

57         end;
58     else
59         if posY<dimX && posY+dimX < imgHeight
60             for i=1:floor(posY+dimX/2)
61                 if posX>dimY && posX+dimY<imgWidth
62                     for j=ceil(posX
63                         -dimY/2):floor(posX+dimY/2)
64                         if i<=imgHeight
65                             img(i,j) = 1;
66                         end
67                     end
68                 end
69             end
70         else
71             for i=ceil(posY-dimX/2):floor(posY+dimX/2)
72                 if posX>dimY && posX+dimY<imgWidth
73                     for j=ceil(posX
74                         -dimY/2):floor(posX+dimY/2)
75                         if i<=imgHeight
76                             img(i,j) = 1;
77                         end
78                     end
79                 end
80             end
81         end;
82         nullNeunzig = 1;
83     end
84 end
85 %% Jetzt füllen wir alle Löcher mit Berührungspunkt zur
86 %% Wand, dazu neues Bild erzeugen
87 img2 = ~logical(img);
88 % Alle Kanten durchrastern und notfalls füllen
89 for i=1:imgHeight
90     % Links
91     if ~img2(i,1)
92         img2 = imfill(img2,[i 1]);
93     end
94     % Rechts
95     if ~img2(i,imgWidth)
96         img2 = imfill(img2,[i imgWidth]);
97     end
98 end
99 for i=1:imgWidth
100     % Oben
101     if ~img2(1,i)
102         img2 = imfill(img2,[1 i]);
103     end
104     % Unten
105     if ~img2(imgHeight,i)
106         img2 = imfill(img2,[imgHeight i]);
107     end
108 end
109 img2 = ~img2;
110 % Porositätsauswertung aus mittlerem Grauwert
111 results(xyRunner,noOfSamples,1) = mean(mean(img));
112 results(xyRunner,noOfSamples,2) = mean(mean(img2));
113 end

```

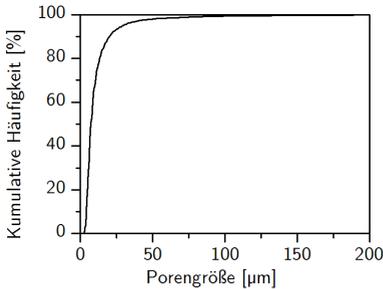


Abbildung A.1.: Gemessener (Größenverteilung der größten Porendimension)

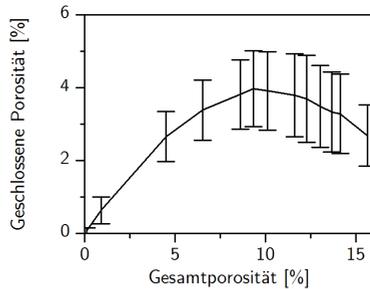


Abbildung A.2.: Geschlossene Porosität und Gesamtporosität von bidirektionalen Proben mit unterschiedlicher Porenanzahl

```

114 end
115
116 %% Statistische Auswertung
117 statResults = zeros(length(porenAnzahlArray),4);
118 for i=1:length(porenAnzahlArray)
119     statResults(i,1) = mean(results(i, :, 1));
120     statResults(i,2) = mean(results(i, :, 2));
121     statResults(i,3) = std(results(i, :, 1));
122     statResults(i,4) = std(results(i, :, 2));
123 end
    
```

Die Routine liefert im Array `statResults` die mittlere offene und geschlossene Porosität für eine unterschiedliche Anzahl an Poren. Die Ergebnisse sind für die Verteilung aus Abbildung A.1 in Abbildung A.2 aufgetragen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die offene Porosität ein Maximum bei etwa 4% aufweist.

Einen Eindruck über die Porenverteilung für eine unterschiedliche Anzahl an Poren liefern Abbildung A.3 und Abbildung A.4. Es ist gut zu erkennen wie einzelne große Poren den Hauptanteil der Porosität ausmachen und diese maßgeblich zur Netzwerkbildung beitragen. Speziell Abbildung A.4 zeigt, dass bei einer hohen Anzahl von Poren bei bidirektionalen Proben durch die senkrechte zueinanderstehende Ausbildung der Poren rasch ein offenes Netzwerk entsteht.

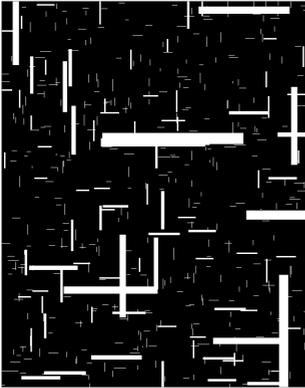


Abbildung A.3.: Zufällige Konfiguration von Poren (weiß) geringer Anzahl

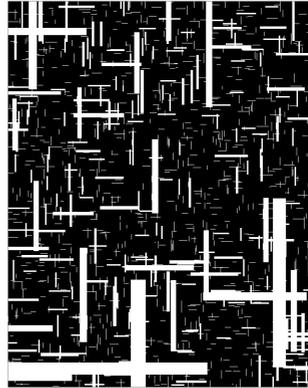


Abbildung A.4.: Zufällige Konfiguration von Poren großer Anzahl mit Ausbildung einer Netzwerkstruktur

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken. Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Markus Sause für die fachliche Betreuung und die Übernahme des Erstgutachtens
- Prof. Dr. Siegfried Horn für die Möglichkeit meine Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik II durchführen zu können
- Prof. Dr. Michael Kupke für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Dr. Günter Obermeier, Dr. Wolfgang Müller und M.Sc. Michael Greisel für die zahlreichen Diskussionen, die guten Ratschläge und die Wohlfühlatmosphäre im Büro
- dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung des Forschungsprojektes MAI Plast innerhalb des Spitzenclusters MAI Carbon
- Stefan Schierl (KraussMaffei), Dr. Steffen Janetzko (SGL Carbon), Dr. Heinz Zeininger (Siemens) und Wojciech Brymerski (Audi) für die gute Zusammenarbeit im Projekt MAI Plast
- Dipl.-Ing. Philipp Schäfer für die Zusammenarbeit im Bereich der Kontaktentwicklung
- B.Sc. Marco Korkisch, M.Sc. Thomas Schlech, B.Sc. Christian Dörnen und B.Sc. Stefan Strobl, die meine Arbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten begleitet haben. Speziell hervorheben möchte ich dabei B.Sc. Marco Korkisch für seinen Einsatz und die fruchtbaren Diskussionen
- Dr. Ray Frenzel, M.Sc. Simon Haug, M.Sc. Sinan Kalafat, M.Sc. Michael Greisel für das Korrekturlesen der schriftlichen Arbeit
- allen Kollegen am Lehrstuhl für Experimentalphysik II für Hilfe in Form von Rat und Tat und für die angenehme Arbeitsatmosphäre
- meiner Partnerin Elena Riester, die mich stets verständnisvoll und geduldig durch meine Arbeit begleitet hat