

**Zum Faser- und Eigenschaftsabbau
bei Verarbeitung und Recycling
diskontinuierlich faserverstärkter Kunststoffe**

Anwendung des Mikrobiegeversuchs zur Faserfestigkeitsbestimmung am
Beispiel methodischer Untersuchungen des Eigenschaftsabbaus
diskontinuierlich faserverstärkter Kunststoffe

Beim Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gerhard Stelzer
aus Ramsen / Rheinland-Pfalz

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2002

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. D. Eifler

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. R. Renz

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. K. Friedrich

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren von 1997 bis 2002 während meiner Tätigkeit als freier und später wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Recycling-gerechte Produktgestaltung / Entfertigung der Universität Kaiserslautern.

Angeregt wurde diese Arbeit von Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Renz, dem Inhaber des Lehrstuhls. Er bot mir die Möglichkeit, neben der Promotion auch tatkräftig und eigenverantwortlich an interessanten Industrieprojekten des Lehrstuhls mitzuwirken. Im Rahmen einer sehr vertrauensvollen Zusammenarbeit gab er mir den Raum, mich zu entfalten und weiter zu entwickeln. Ihm gilt mein ganz besonderer Dank.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. K. Friedrich, dem Leiter der Abteilung Werkstoffwissen-schaft am IVW - Institut für Verbundwerkstoffe GmbH der Universität Kaiserslautern, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. D. Eifler gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die stete Unterstützung und die angenehme Zusammenarbeit. Ferner möchte ich mich bei allen Studien- und Diplomarbeitern für ihren Beitrag zu dieser Arbeit bedanken und ihnen eine erfolgreiche berufliche Laufbahn wünschen.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation sowie der Paul & Yvonne Gillet-Stiftung finanziert, wofür ich mich an dieser Stelle bedanke.

Gleiches gilt für die Bereitstellung der Versuchsmaterialien durch die BASF AG, Bayer, Sachtleben Chemie, Menzolit Fibron GmbH, Ticona und die Otto Bock Gruppe.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Etzrodt sowie Herrn Liebold für den fachlichen Rat und die stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Meinen verstorbenen Eltern gewidmet.**Der, den ich liebe...**

Der, den ich liebe,
hat mir gesagt,
daß er mich braucht.
Darum gebe ich auf mich acht,
sehe auf meinen Weg
und fürchte jeden Regentropfen,
daß er mich erschlagen könnte.

(Berthold Brecht, 1898 - 1956)

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	X
1 EINLEITUNG	1
2 ZIELE DER ARBEIT	3
3 GRUNDLAGEN ZUR FASERVERSTÄRKUNG, MODELLVORSTELLUNGEN	5
3.1 GRUNDTHEORIEN ZUR MIKROMECHANIK DER FASERVERSTÄRKUNG IN FKV	7
3.2 MODELLE ZUR STEIFIGKEIT, FESTIGKEIT UND ZÄHIGKEIT DISKONTINUIERLICHER FKV	11
3.2.1 <i>Modellvorstellung: Steifigkeit</i>	12
3.2.2 <i>Modellvorstellung: Festigkeit</i>	14
3.2.3 <i>Modellvorstellung: Energieaufnahme, Zähigkeit</i>	16
4 FESTIGKEITSCHARAKTERISIERUNG VON (EINZEL-)FASERN	18
4.1 VORÜBERLEGUNGEN ZUR MESSTECHNIK	18
4.2 EINSATZGRENZEN BEKANNTERER EINZELFASERTESTS	22
4.3 INSTRUMENTIERTER MIKROBIEGEVERSUCH ZUR ERMITTLUNG DER EINZELFASERFESTIGKEIT	24
4.3.1 <i>Grundlagen des Einzelfaserbiegeversuchs, Fehlerbetrachtung</i>	24
4.3.2 <i>Faserdurchmesserbestimmung aus Kraft-Deformationsverlauf</i>	27
4.3.3 <i>Einflussgrößen: Methode und Probenanzahl, Prüfer, Faserpräparation</i>	28
4.4 KENNGRÖßENBESTIMMUNG BEI SPRÖDEN MATERIALIEN	31
4.4.1 <i>Die Weibullverteilung zur Beschreibung spröder Werkstoffe</i>	33
4.4.2 <i>Variierungen der Weibullverteilung</i>	36
4.4.3 <i>Einsatz der Weibullverteilung bei Volumendefekten, effektives Volumen</i>	37
4.4.4 <i>Einsatz der Weibullverteilung bei oberflächengeschädigten Fasern, effektive Oberfläche [97]</i>	38
5 GRUNDLAGEN ZUR EINFÄRBUNG DISKONTINUIERLICHER FKV	45
5.1 BEGRIFFE UND DEFINITIONEN	45
5.2 EINSATZ VON FARBMITTELN BEI DER KUNSTSTOFFEINFÄRBUNG	49
5.3 STABILISIERUNG ANORGANISCHER PIGMENTE – ANORGANISCHES COATING [98]	50
5.4 EINSATZGEBIETE DES COATINGS	51
5.5 VORGEHENSWEISE BEI DER KUNSTSTOFFEINFÄRBUNG [80, 99-101]	52
5.6 KENNTNISSTAND ZUR PIGMENTIERUNG FASERVERSTÄRKTER KUNSTSTOFFE	53
5.7 GRUNDSÄTZLICHES ZUR MOHSSCHEN HÄRTE	58
5.8 KENNTNISSTAND ZUR ABRASIVITÄT DER PIGMENTE	60
6 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM FASER- UND VERBUNDEIGENSCHAFTSABBAU	63
6.1 ANGEWANDTE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	63

6.1.1	<i>Mechanische Prüfverfahren an Vielzweckprobekörpern</i>	63
6.1.2	<i>Mikromechanische und mikroskopische Untersuchungen</i>	64
6.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR PIGMENTIERUNG VON GLASFASERVERSTÄRKTEM SFT	66
6.2.1	<i>Probenmaterialien und Verarbeitungsbedingungen</i>	68
6.2.2	<i>Rutil – Variation Gewichtsanteil</i>	71
6.2.3	<i>„Bunt“-pigmente</i>	86
6.2.4	<i>Weißpigmente</i>	93
6.2.5	<i>Teilchengröße und -form</i>	107
6.3	EINFLUSS PIGMENTBEDINGTER KERBEN AUF DIE STATISTISCHEN FESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN DER GLASFASER.....	116
6.4	PIGMENTIERUNG VON LFT	119
6.5	PIGMENTIERUNG VON KOHLENSTOFFFASERVERSTÄRKTEM SFT	127
6.6	PIGMENTIERUNG VON BMC [154].....	132
6.7	FASERFESTIGKEITSABBAU DURCH HYDROLYSE.....	138
6.8	FASERFESTIGKEITSABBAU BEI SMC-RECYCLING	144
7	ZUSAMMENFASSUNG	150
7.1	PIGMENTIERUNG FASERVERSTÄRKTER KUNSTSTOFFE	150
7.1.1	<i>Einfluss von Farbmitteln beim Spritzgießen von Thermoplasten</i>	151
7.1.2	<i>Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen</i>	152
7.1.3	<i>Einfluss von Farbmitteln bei der Verarbeitung von Duroplasten (BMC)</i>	153
7.2	FASERFESTIGKEITSABBAU DURCH HYDROLYSE.....	154
7.3	FASERFESTIGKEITSABBAU BEI SMC-RECYCLING	154
7.4	ANMERKUNG	154
8	LITERATURVERZEICHNIS	155
	PERSÖNLICHE DATEN.....	169

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Indizes

B	Biegung
3B	Dreipunktbiegeversuch
4B	Vierpunktbiegeversuch
F	Faser
Gr	Grenzfläche
O	Orientierung
M	Matrix
N	anzahlgewichtet
eff	effektiv
krit, c	kritisch, critical
jato	Jahrestonnen
u	Schwelle(nspannung)
i	Klassennummer, Laufvariable
V	Verbundwerkstoff, volumengewichtet
Z	Zug

Abkürzungen

ABS	Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer
AFM	Atomic-Force-Mikroskop (Rasterkraftmikroskop)
B3 WG6	Polyamid 6, Ultramid
BMC	Bulk Moulding Compound
CIC	Continuous Impregnated Compound
C-SFT	kurzkohleverstärkter Thermoplast
DMC	Dough Moulding Compound
DMF	Dimethylformaid (C ₃ H ₇ NO)
DSC	Differenzial-Scanning-Calorimetry
D-Verarb.	Direkt-Spritzgussverarbeitung
E+S- Verarb.	Extrusions- + Spritzgussverarbeitung
FKV	faserverstärkte Kunststoffverbunde

GF	glasfaserverstärkt
HD-PE	Polyethylen hoher Dichte
ILS	interlaminare Scherfestigkeit
KMC	Kneader Moulded Compound
LD-PE	Polyethylen niedriger Dichte
LFG	langfaserverstärktes Granulat
LFT	langfaserverstärkte Thermoplaste (Long Fibre Thermoplastic)
MFI	Mold Flow Index
PA	Polyamid
PA6-GF30	Polyamid 6 mit 30Gew.-% Glasfasern
PA66-GF30	Polyamid 66 mit 30Gew.-% Glasfasern
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur, 23°C
SFT	kurzfaserverstärkte Thermoplaste (Short Fibre Thermoplastic)
SMC	Sheet Moulding Compound
STABW, s	Standardabweichung
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)

Lateinische Zeichen

A	Querschnitt	mm ²
a _T	Schlagzähigkeit	kJ/m ²
D, d	Durchmesser	mm
E	E-Modul, Steifigkeit	MPa
F	Kraft	N
G	Schubmodul	MPa
H _M	Mohssche Härte	
H _V	Vickers-Härte	
l	Länge	mm
l _D	Länge der Faser-Matrix-Ablösung (Debonding)	mm

P	Wahrscheinlichkeit	%
p_H	Hertz'sche Pressung	Pa
R	Fasermittelpunktabstand	mm
r	Radius	mm
S	Oberfläche	mm ²
U	Energie (Bruch)	J
U_D	Energie zur Faser-Matrix-Ablösung	J
u	Faktor	
V	Volumen	mm ³
V_o	charakteristisches Volumen	mm ³
V_F	Glasfasergehalt	mm
w	Durchbiegung	mm
\bar{x}	statistisch sicherer Mittelwert	
x_0	wahrer Wert	

Griechische Zeichen

β	Parameter der Spannungsübertragung entlang der Faser	
ε	Dehnung	
ε_s	Streckdehnung	
η	Wirkungsgrad	
η_l	Faserlängeneffizienzfaktor	
η_o	Orientierungsfaktor	
η_w	Wirkungsfaktor	
λ	Wellenlänge	nm
σ	Spannung	MPa
$\bar{\sigma}$	mittlere Spannung	MPa
σ_o	charakteristische Spannung	MPa
σ_s	Streckspannung	MPa
σ_V	Spannung im Verbundwerkstoff	MPa
τ	Schubspannung	MPa
τ_R	Reibspannung des Faserauszugs (Pull-Out)	MPa
φ	Winkel	rd

Zusammenfassung

Anwendung des Mikrobiegeversuchs zur Faserfestigkeitsbestimmung am Beispiel methodischer Untersuchungen des Eigenschaftsabbaus diskontinuierlich faserverstärkter Kunststoffe

Bei diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffen kann sowohl während des Compoundierens wie auch bei der Verarbeitung zum Fertigteil, durch Wechselwirkung zwischen den Fasern, der Fasern mit Maschinenkomponenten oder auch mit Zusatzstoffen (beispielsweise Farbpigmenten) eine Faserschädigung auftreten. Diese Interaktionen zeigen sich deutlich in der Abnahme der im Bauteil vorhandenen mittleren Faserlänge. Eine Überprüfung der Faserfestigkeit war bisher, auf Grund fehlender geeigneter Prüfmethode bei den geringen Schlankheitsgraden bereits verarbeiteter Fasern, nicht oder nur eingeschränkt möglich. Mit einem am Lehrstuhl RPE entwickelten Mikrofaserbiegeversuch gelingt es, die Einzelfaserfestigkeit experimentell zu bestimmen. Dies bietet somit die Möglichkeit, das Schädigungsverhalten der meist spröden und kerbempfindlichen Fasermaterialien über die Verarbeitung hinweg zu untersuchen und zu quantifizieren. Da die (Rest-)Faserfestigkeit in diskontinuierlich verstärkten Bauteilen nun bestimmt werden kann, ist eine Lücke bei Berechnungen geschlossen, und das Wissen über Wirkzusammenhänge der Faserschädigung wird erweitert.

Aufbau der Arbeit:

In den Vorbetrachtungen zu dieser Arbeit werden zunächst kurz die Grundzusammenhänge zur Steifigkeits- und Festigkeitssteigerung der diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffe angesprochen und anschließend bestehende Modellvorstellungen zur Faserverstärkung bei Kunststoffen vorgestellt. Nachdem der Wissensstand zu bestehenden Messtechniken der mechanischen Fasercharakterisierung aufgezeigt ist, wird die entwickelte Messmethode des Dreipunktbiegeversuchs zur Faserfestigkeitsbestimmung ausführlich vorgestellt und deren Möglichkeiten und Einschränkungen diskutiert. Es folgt die Erläuterung der Notwendigkeit und der Vorgehensweise der statistischen Absicherung von Kennwerten spröder Verstärkungsfasern sowie die Vorgehensweise der Kennwertumrechnung auf reale Belastungen.

Den Hauptteil bilden die einzelnen Untersuchungen mit jeweils anschließender Diskussion und Zusammenfassung. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit in einer ausführlichen Zusammenfassung erläutert.

Durchgeführte Untersuchungen:

Ein Schwerpunkt der Arbeit bildet die Überprüfung des Einflusses von Farbpigmenten, welche zur Einfärbung technischer Kunststoffe verwendet werden, auf die Eigenschaften diskontinuierlich kurz- und langfaserverstärkter Thermoplaste und BMC.

Die Literatur beschreibt diesen Sachverhalt der teilweise drastischen Festigkeits- und Zähigkeitsminderung bei Einfärbung von FKV nur phänomenologisch oder führt die Effekte alleinig auf Wechselwirkungen Pigment/Matrix zurück, wobei dies zu einem unvollständigen und zumindest teilweise auch falschen Bild der Wirkzusammenhänge führt.

Der Schädigungsverlauf der Fasern bei Einfärbung mit Pigmenten, deren Härte über der des Faserwerkstoffs liegt, wird quantitativ über die Verarbeitungsschritte hinweg bis zum Prüfkörper dargestellt. Durch die Kenntnis der Faserschwächung in Verbindung mit dem verarbeitungsbedingt nun verstärkten Faserbruch kann der Verlust an Verbundeigenschaften erklärt werden. Über die Vielzahl der Untersuchungen gelingt es, die Wirkzusammenhänge empirisch zu beschreiben und Erklärungsansätze zu geben. Dabei wurden die Messreihen systematisch aufeinander aufbauend durchgeführt und Zusammenhänge herausgearbeitet. Zwar sind die Untersuchungen oft grundsätzlichen Charakters und dienen eher der Evaluierung einer Vorstellung zum Schädigungsverlauf, dennoch wurde auf die Anwendungsbezogenheit Wert gelegt. Die Kenntnis der grundlegenden Wirkzusammenhänge bietet die Möglichkeit, Regeln und Maßnahmen zur Vermeidung übermäßiger Faserschädigung bei der Kunststoffeinfärbung abzuleiten.

Ergebnisse werden beispielhaft an Rechnungen, die sich an bestehenden Modellen zu Festigkeit und Energieaufnahme der diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffe orientieren, überprüft und diskutiert. Grundlage ist hierbei die Bruchfestigkeit der Faser bei Zugbelastung. Da die an Einzelfasern durchgeführten Biegeversuche „nur“ Biegebruchspannungen ergeben, wird ein Verfahren beschrieben, mit dem es gelingt, von gegebenen Biegefestigkeiten in entsprechende Zugfestigkeiten umzurechnen. Der Zusammenhang wird über die effektiv belastete Faseroberfläche im Mikrobiegeversuch gegenüber der entsprechenden Fläche bei Zugbelastung geliefert. Basis der

statistischen Kennwertberechnung ist hierbei die *Weibullverteilung*. Sie liefert eine exponentielle Verteilungsfunktion der Festigkeiten spröder Werkstoffe und ist auch für die Betrachtung der überwiegend behandelten Glasfilamente gut geeignet. Nach dem Prinzip „des schwächsten Gliedes“ geht demnach das Versagen des beobachteten Volumens vom größten Defekt innerhalb desselben aus. Voraussetzung der Anwendbarkeit ist hierbei, dass der Bruch des Materials von statistisch *homogen* verteilten *Defekten einer Art* ausgeht und nur *Zugversagen* auftritt (die homogene Defektverteilung bietet die Grundlage der Übertragung auf das Bauteil und damit das größere Volumen).

Weitere Untersuchungen liefern Beiträge zum Recycling faserverstärkter Kunststoffe. So wird der hydrolytische Faserfestigkeitsabbau bei Kühlerwasserkästen aus PA6-GF35 betrachtet und eine Untersuchung der Faserfestigkeit nach dem SMC-Recycling (Partikelrecyclingverfahren) vorgestellt.

Abschließend lässt sich feststellen, dass der Mikrobiegeversuch ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, auch kürzeste Faserfragmente mechanisch quantitativ zu charakterisieren. Die angegebene Form der statistischen Absicherung der Kennwerte und Umrechnung zu realitätsbezogener Belastung schließt den Kreis zum Festigkeitskennwert bei Zug und liefert damit die Grundlage weiterführender Berechnungen am Verbund. Die Erkenntnisse der Untersuchungen wiederum liefern eine Modellvorstellung des Schädigungsverlaufs der Fasern über die Verarbeitung hinweg bis zum Bauteil. Hieraus können anwendungsbezogene Hinweise zur Auswahl geeigneter Farbstoffe und des Recyclings abgeleitet werden.

Summary

Application of the micro-bending test for the determination of fibre strength of property degradation of discontinuous fibre reinforced plastics using methodological studies as an example

Fibre damage may occur by discontinuous fibre reinforced plastics during the compounding process as well as during their processing leading up until the finished fabricated part through interaction either between fibres, between fibres and the machine's components or also through additives (e.g. colour pigments). These interactions manifest themselves in the reduction of the average fibre length, which is present in the finished unit. Fibre strength testing has been so far either not possible or is limited due to suitable testing methods with low slenderness ratios of already processed fibres being unavailable. Experimental determination of single fibre strength is now possible with the help of a micro-bending machine developed at the Chair of RPE. This therefore offers the possibility to investigate and quantify the damage behaviour of the mostly brittle fibre material beyond the processing stage. Since the remaining fibre strength can now be determined in discontinuously reinforced parts, a gap in the calculations has been bridged and a broader knowledge about combined effects during the fibre damage has been obtained.

Structure of the work:

The basic relationships for the increase in stiffness and strength of the discontinuous fibre reinforced plastics are addressed in the phase leading up to this work and the existing model ideas for the fibre reinforcement for plastics are subsequently presented. After the knowledge standard for the existing measuring techniques of the mechanical fibre characterization is highlighted, the developed measuring method of the three-point-bending-test is elaborately presented for determining the fibre strength and its possibilities and restrictions are discussed. The explanation of the necessity and approach method of the statistical security of characteristic values of brittle intensification fibres as well as the approach method of the conversion of characteristic values into real loads follows thereafter. The main part describes the individual tests

with a subsequent discussion and summary in each case. The results of the work are explained in a detailed summary as a conclusion.

Conducted tests:

A focal point of the work is the testing of the influence of colour pigments on the characteristics of discontinuous short and long fibre-strengthened thermoplastics and BMC which are used for the colouration of technical synthetics.

These facts of the partially drastic strength and toughness decrease of FKV during dyeing are either only phenomenologically described in literature or exclusively attributed to reciprocal effects pigment/matrix which results in an incomplete or even a partially wrong picture of the correlations.

The damage progression of the fibres during dyeing, whose pigments are harder than the fibre material, is quantitatively shown from the processing steps up to the specimen. The loss of compound qualities can be explained by the fibre weakening in connection with the fibre breakage now enforced during processing. The multiplicity of tests helps to empirically describe the correlations and to give first explanations.

The test series were conducted systematically and correlations were stated to give best results. The tests are often fundamental characters and primarily serve as the evaluation of the damage progression, the importance of the practical use was nevertheless considered. The knowledge of these fundamental facts offers the possibility to deduce rules and actions to avoid the excessive fibre damage during the dyeing process. Results are exemplarily checked by means of calculations which are oriented to existing models of strength and energy induction of the discontinuously fibre-reinforced synthetic materials. The basis for this is the fibre breaking strength under a tension load. Because the bending tests executed on single fibres show only breaking tensions, a procedure is described which helps to convert given flexible strength into corresponding tensile strengths.

The correlation between the effective loaded fibre surface in the micro-bending test and the corresponding area by tensile loading will be shown. The basis of the statistical characteristic value calculation is the "Weibull distribution". It supplies an exponential distribution function for the strength of brittle materials and is also suitable for the

consideration of the predominantly treated glass-filaments. According to the principle "of the weakest link", the failure of the observed volume is provoked by the biggest defect within the observed volume. Prerequisite for the applicability is that the material breakage is only effected by statistically homogeneous distributed defects of one type and only tension failure occurs (the homogeneous defect distribution offers the basis for the transfer to the component and thereby the larger volume).

Further tests contribute to the recycling of fibre-reinforced synthetic materials. For example, the hydrolytic fibre strength decrease is considered with cooling water cases made by PA6-GF35 and a testing of the fibre strength is presented according to the SMC recycling (particle recycling procedure).

Finally, the micro-bending test represents an excellent way to make a mechanically quantitative characterization for even the shortest fibre fragments. The given manner of the statistical calculation of characteristic values and the conversion to realistic loads closes the circle to the characteristic value of strength under tensile loading and is the basis for further calculations of the compound. The knowledge obtained from testing again supplies a model for the damage progression of the fibres from processing to the finished component. Application related indications can be derived for the selection of suitable colour pigments.

1 Einleitung

Seit den 60er Jahren hat der Einsatz von Kunststoffen ständig zugenommen. Nach starkem Verbrauchszuwachs in den 70er Jahren zog die Kunststoffherzeugung um 1980 in der westlichen Welt und 1989 erstmals weltweit volumenmäßig mit dem wichtigsten Werkstoff des Menschen, dem Stahl, gleich (Produktion je ca. 100Mio. m³/Jahr) [1, 2]. Seither ist ein immer noch stetiges Wachstum zu verzeichnen. Kunststoffe besitzen besondere materialspezifische Vorteile, auf Grund derer sie die klassischen Werkstoffe wie Stahl, Glas, Holz und Papier teilweise substituieren und sich darüber hinaus neue Einsatzgebiete erschließen.

Besonders die Gruppe der faserverstärkten **Kunststoffverbunde** (FKV) ist als Konstruktionsmaterial in vielen technischen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Als Verstärkungsfasern, welche im Wesentlichen der Steifigkeits- und Festigkeitserhöhung dienen, finden vorwiegend Glas-, Kohlenstoff- und Aramidfasern Anwendung. Bei der Erst- und Mehrfachverarbeitung und dem Recycling von FKV tritt auf Grund unterschiedlichster Einflüsse eine Faserschädigung auf, zu deren Charakterisierung derzeit einzig die Reduzierung der Faserlänge herangezogen wird. Beim Spritzgießen, der bevorzugten Verarbeitungsweise, erfolgt die Faserverkürzung sowohl im Schneckenaggregat als auch im Spritzgießwerkzeug insbesondere durch die hohe Scherbeanspruchung und die Interaktionen Faser/Faser und Faser/Polymer. Hierzu wurden bereits umfangreiche Untersuchungen [3-12] durchgeführt. Das Maß der Faserlängenreduzierung diente dabei der Optimierung der Verarbeitungsprozesse, lässt allerdings keinerlei Aussage zum Festigkeitsabbau der Verstärkungsfasern selbst zu. Eine direkte Bestimmung der Einzelfaserefestigkeit mittels mechanischer Untersuchungen, beispielsweise im Zugversuch, erfordert eine Mindestlänge auf Grund der notwendigen Einspannung, die nach der Verarbeitung meist nicht mehr gegeben ist. Mit einem am Lehrstuhl RPE entwickelten Mikrobiegeversuch an Einzelfasern gelingt es erstmals, auch an sehr kurzen Faserbruchstücken Festigkeitskennwerte zu ermitteln. Dies ermöglicht es, Grundlagenuntersuchungen zum Faserfestigkeitsabbau durchzuführen, welcher sich nicht alleinig in einer Reduzierung der Ausgangslänge äußert, sondern vielmehr ein Wechselspiel zwischen Faserfestigkeit und -bruch beinhaltet. Hierzu eine einfache Überlegung: Glasfasern, die mengenmäßig am weitaus häufigsten eingesetzten Verstärkungsfasern, verhalten sich auf Grund der fehlenden plastischen

Deformationsmöglichkeit spröde und sind, wie das Grundmaterial selbst, intensiv kerbempfindlich [13]. Oberflächenschädigungen reduzieren somit deren Festigkeit, und in der Folge ist mit einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften des Verbunds zu rechnen. In diesem Zusammenhang ist die Einfärbung von faserverstärkten Kunststoffen von besonderem Interesse, da hier vielfach anorganische Pigmente eingesetzt werden, die zum Teil eine hohe Eigenhärte aufweisen. Diese Pigmente vermögen es, die Fasern anzukratzen, wodurch deren Festigkeit und im Verlauf der Verarbeitung deren Länge reduziert wird. Ein Eigenschaftsverlust des Kunststoffverbunds ist somit unausweichlich. Dennoch, ein steigender Anteil der heute hergestellten faserverstärkten Kunststoffe wird eingefärbt, um das ästhetische Bedürfnis des Kunden zu befriedigen: Farbe verleiht Attraktivität, übt Signalwirkung aus. Aber auch praktische Gründe, z. B. ein verbesserter Schutz und Haltbarkeit (Erhöhung der Witterungs- und/oder Alterungsbeständigkeit), bestimmen die Auswahl der Farbmittel. Aus der industriellen Praxis ist zwar bekannt, dass beim Spritzgießen faserverstärkter Kunststoffe Einfärbungen die mechanischen Eigenschaften des FKV beeinflussen können, detaillierte Untersuchungen zum Einfluss von Farbmitteln, unter besonderer Berücksichtigung deren schädigender Wirkung auf die Faserfestigkeit, sind in der Literatur allerdings nicht ausreichend dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher schwerpunktmäßig der Einfluss von Farbpigmenten auf diskontinuierlich kurz- und langfaserverstärkte Thermoplaste (SFT, LFT) und Bulk Moulding Compound (BMC) dargestellt. Bei beiden Werkstoffgruppen kann sowohl während der Compoundierung wie auch bei der Verarbeitung durch die Wechselwirkung zwischen harten Farbpigmenten und Verstärkungsfasern eine Faserschädigung auftreten. Die ökonomische Bedeutung der Untersuchungen zeigt sich in der Tatsache, dass faserverstärkte Thermoplaste und BMC zu den Massenkunststoffen zählen. Der Markt alleine in Westeuropa betrug 1999 für kurzfaserverstärkte Thermoplaste ca. 700.000 und für BMC etwa 74.000 t.

Weiterhin sind auch andere Schädigungsformen der Fasern denkbar, wie z. B. durch Technoklimate, chemische Reagenzien und sonstige mechanische Angriffe (z. B. der Zerkleinerung beim Recycling). Auch hierzu werden Untersuchungen vorgestellt.

2 Ziele der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen mit Hilfe eines am Lehrstuhl RPE entwickelten Mikrofaserbiegeversuchs Untersuchungen zur Faserschädigung bei diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffen durchgeführt werden.

Dabei lässt sich die Arbeit im Wesentlichen in folgende Bereiche gliedern:

- Darstellung des technischen Standes bezüglich:
 - grundlegender Modellvorstellungen zur Faserverstärkung bei Kunststoffen,
 - Messmethoden zur Faserfestigkeitsbestimmung.

- Stetige Anpassung und Bewertung der Messmethode des Dreipunktbiegeversuchs zur quantitativen Bestimmung von Festigkeitskennwerten für kürzeste Faserfragmente, wie sie nach der Verarbeitung z. B. im Spritzguss vorliegen.

- Statistische Kennwertbeschreibung, Umrechnung von Biege- auf Zugkennwerte:
 - Generierung einer statistisch abgesicherten Auswertemethode für Bruchfestigkeiten von Glasfasern im Dreipunktbiegeversuch,
 - Modellbildung zur Umrechnung von Biege- auf Zugfestigkeiten,
 - Extrapolation der Bruchspannungen hin zu Werten für die kritische Faserlänge und darüber.

- Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Farbpigmenten, welche zur Einfärbung technischer Kunststoffe verwendet werden, auf die Eigenschaften kurz- und langfaserverstärkter Thermoplaste und BMC. Hierzu gehört jeweils die Bestimmung der Faserbruchspannungen und Faserlängenverteilungen sowie die Prüfung von Schulterstäben im Zugversuch und Schlagbiegeversuch nach Charpy. Durch gezielte Verifikation von Einflussparametern sollen der Schädigungsverlauf und die Wechselwirkungen bezüglich der Eigenschaften des Verbunds herausgearbeitet werden. Untersuchte Einflussparameter an einem kurzglasverstärkten Polyamid 6 waren:

- Konzentration der Pigmente,
 - Unterschiede handelsüblicher Pigmentgruppen,
 - Verarbeitungsverfahren (Direkt- und Extrusions + Spritzgussverarbeitung),
 - Teilchengröße und Teilchenform.
-
- Prinzipieller Nachweis der Übertragbarkeit auf andere Werkstoffgruppen:
 - langglasfaserverstärktes Polypropylen PP-GF30,
 - kohlenstofffaserverstärktes Polyamid 6,
 - Bulk Moulding Compound (BMC).
-
- Rechnerische Überprüfung bestehender Modellvorstellungen zu Festigkeit und Energieaufnahme auf Basis der Messergebnisse.
-
- Weitergehende Untersuchungen im Bereich Recycling:
 - hydrolytischer Faserfestigkeitsabbau,
 - Überprüfung des bestehenden SMC-Recyclings (Partikelrecyclingverfahren) auf Faserschädigung.

Weiterhin war es die Aufgabe, die im Laufe der Zeit gewonnenen Erfahrungen in den Prüfstand zur Faserfestigkeitsbestimmung in Form von konstruktiven und/oder messtechnischen Veränderungen einfließen zu lassen und den Anforderungen der Untersuchungen anzupassen.

3 Grundlagen zur Faserverstärkung, Modellvorstellungen

Ein FKV definiert sich als ein Werkstoff, der aus einer oder mehreren diskontinuierlichen Phasen besteht, die in einer kontinuierlichen Phase eingebettet ist/sind. Die Grundbausteine bilden somit die Verstärkungsfasern, eine organische Matrix, sowie die Grenzschicht dieser beiden Komponenten. Hauptaufgabe der Fasern ist es, die Kunststoffmatrix zu verstärken und zu versteifen. Die Matrix fixiert die geometrische Struktur des FKV, gewährleistet die Kraftübertragung von außen und zwischen den Fasern, stützt und schützt die Fasern bei Beanspruchung und nimmt auch eventuelle Zusatzstoffe auf [14-16]. Das Ausmaß dieses eindimensionalen Verstärkungsmechanismus hängt ab von:

- der Faserart und somit deren Eigenfestigkeit, Steifigkeit und Geometrie (Schlankheitsgrad, Form),
- der Matrix (Morphologie, Kristallinität, Molekulargewicht, etc.),
- der Haftung zwischen Faser und Matrix und damit vor allem von der verwendeten Faserschichte (Haftvermittler, Schutz vor mech. Beschädigung) sowie
- dem Fasergehalt, der Faserorientierung/-schichtung im Bauteil und
- dem verwendeten Herstellungsverfahren (Homogenität, Benetzung, etc.) des FKV.

Das Zusammenwirken und die jeweiligen Eigenschaften der Komponenten bestimmen die Verbundeigenschaften. Die Vielzahl der Strukturparameter zeigt die Komplexität der FKV-Struktur und die Notwendigkeit der Parameteroptimierung, bietet aber auch gleichsam die Möglichkeit der gezielten Eigenschaftsgestaltung. Ziele der Faserverstärkung sind hierbei neben der Steifigkeits- und Festigkeitserhöhung vor allem

- die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit und des Langzeitverhaltens,
- die Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten bei geringer Anisotropie und Verzugsneigung,
- hohe Bruchzähigkeit und somit gute Impact- und Crasheigenschaften und
- gute Dämpfungseigenschaften bzw. eine hohe Schallabsorption.

Hierbei können sich die Einflussgrößen ergänzen oder aber auch gegensätzlich wirken. Nachfolgende Abbildung verdeutlicht nochmals die Vielzahl der Einflussgrößen.

Unumstritten ist hierbei die Notwendigkeit ausreichend langer Verstärkungsfasern bzw. die Forderung nach hohen Schlankheitsgraden λ (Längen-/Durchmesser Verhältnis).

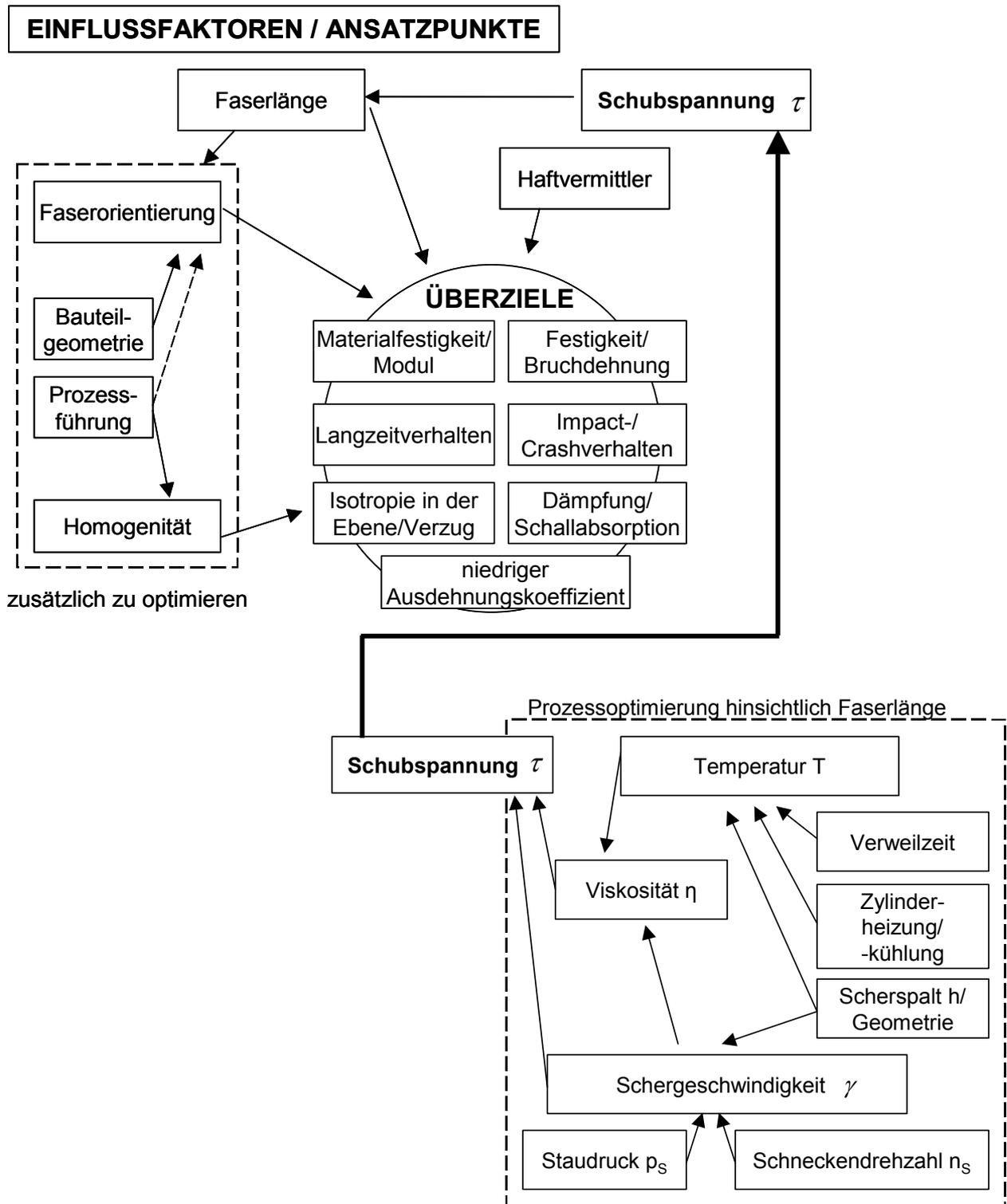


Bild 1: Einflussgrößen auf die Verbundstruktur von FKV nach Haffelner et al. [17]

3.1 Grundtheorien zur Mikromechanik der Faserverstärkung in FKV

Die Grundüberlegung zur Verstärkungswirkung von Faserstoffen höherer Festigkeit und Steifigkeit geht davon aus, dass von außen einwirkende Kräfte über Schubspannungen in der Faser/Matrix-Grenzfläche weitergeleitet werden müssen. Prinzipiell lassen sich zwei grundlegende Modellvorstellungen des Lastaufbaus entlang der Faser unterscheiden.

In der klassischen **Shear-Lag-Theorie** beschreibt Cox [18] die Zusammenhänge erstmals analytisch unter den folgenden Annahmen:

- Faser und Matrix verhalten sich ideal elastisch bei perfekter Haftung (kein Ablösen der Faser von der Matrix),
- die Steifigkeit der Matrix ist sehr viel kleiner als die der Faser ($E_F \gg E_M$), die Bruchdehnung der Matrix liegt über der der Faser,
- die Matrix überträgt nur Schubspannungen und die Faser nimmt nur Normalspannungen auf,
- es erfolgt keine Lastübertragung an den Faserquerschnittsenden (Normalspannung ist null),
- Faser und Matrix werden als Zylinder betrachtet, lokale Spannungsüberhöhungen an den Faserenden und Spannungen in Radial- und Umfangsrichtung werden vernachlässigt (die Poissonkonstanten werden als gleich angenommen).

Bei Betrachtung einer einzelnen Faser mit der Steifigkeit E_F , der Länge l_F und dem Faserdurchmesser $2r_F$ ergeben sich bei äußerer Belastung (Dehnung ε) in Achsrichtung x mit der eingeführten Konstanten β (G_M Matrixschubmodul, R Radius des umgebenden Matrixzylinders bzw. der mittlere Abstand zur Nachbarfaser)

$$\beta = \frac{1}{r} \left[\frac{2G_M}{E_F \ln(R/r)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Parameter der Spannungsübertragung} \quad \text{(Gleichung 1)}$$

die Grenzflächenschubspannung τ_{Gr} zu:

$$\tau_{Gr} = E_F \varepsilon \frac{r_F}{2} \beta \left[\frac{\sinh \beta \left(\frac{l_F}{2} - x \right)}{\cosh \beta \left(\frac{l_F}{2} \right)} \right] \quad \text{Grenzflächenschubspannung} \quad \text{(Gleichung 2)}$$

und die Faserzugspannung σ_F zu:

$$\sigma_F = E_F \varepsilon \left[1 - \frac{\sinh \beta \left(\frac{l_F}{2} - x \right)}{\cosh \beta \left(\frac{l_F}{2} \right)} \right] \quad \text{Faserzugspannung} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Eine weitere grundlegende Modellvorstellung des Faser/Matrix-Verbunds stellt die **elastisch-plastische-Analyse** nach Kelly et al. [19,20] dar. Die Kernabweichung der Betrachtung, entgegen der klassischen Shear-Lag-Analyse, beruht auf der Annahme, dass mit steigender Belastung die an den Faserenden entstehenden Schubspannungsspitzen durch plastisches Matrixfließen abgebaut werden. Somit ist die Grenze der maximalen Schubspannung durch die Fließspannung bei duktilen Matrices gegeben. Unter der Voraussetzung eines wiederum *idealen* elastisch-plastischen Matrixverhaltens führt dies zu einer homogen scherbelaasteten Grenzfläche mit $\tau_{Gr} = \text{konstant}$ zum Zeitpunkt des Versagens. Diese Gleichsetzung der wirkenden Schub- mit der Matrixfließspannung in der Grenzfläche wird als Kelly-Tyson-Näherung bezeichnet. Der Grenzfall des Lastaufbaus durch Reibung, also der Fall des reinen Faserauszugs (Pull-Out), wenn nach der Grenzflächenablösung (Debonding) nur noch eine konstante Reibkraft von der Grenzfläche übertragen werden kann, lässt sich in gleicher Art beschreiben. Bild 2 veranschaulicht den Schub- und Zugspannungsverlauf der Grenzfläche bzw. der Faser nach Cox im Vergleich zur Kelly-Tyson-Näherung.

Der größtmögliche Verstärkungseffekt im Verbund wird erzielt, wenn die Festigkeit der Faser erreicht wird, also bei ausreichender Haftung bzw. mit Überschreitung des durch Kelly et al. eingeführten kritischen Schlankheitsgrades (Gleichung 4). Ausgehend von der Betrachtung des Kräftegleichgewichts zwischen Zug- und Schubkräften an einer einzelnen Faser und unter den vorgenannten Voraussetzungen sowie ideal elastisch-plastischem Matrixverhalten berechnet sich dieser mit:

$$\lambda_{krit} = \left[\frac{l_F}{d_F} \right]_{krit} = \frac{\sigma_F}{2\tau_{Gr}} \quad \text{kritischer Schlankheitsgrad} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

bzw. nach Umformung, die sog. kritische Faserlänge l_{krit} zu:

$$l_{krit} = \frac{\sigma_F d_F}{2\tau_{Gr}} \quad \text{kritische Faserlänge} \quad \text{(Gleichung 5)}$$

Bei angenommenem gleichem Durchmesser werden somit Fasern unterhalb der kritischen Faserlänge l_{krit} im Versagensfall herausgezogen (Pull-Out), während Fasern überkritischer Länge brechen.

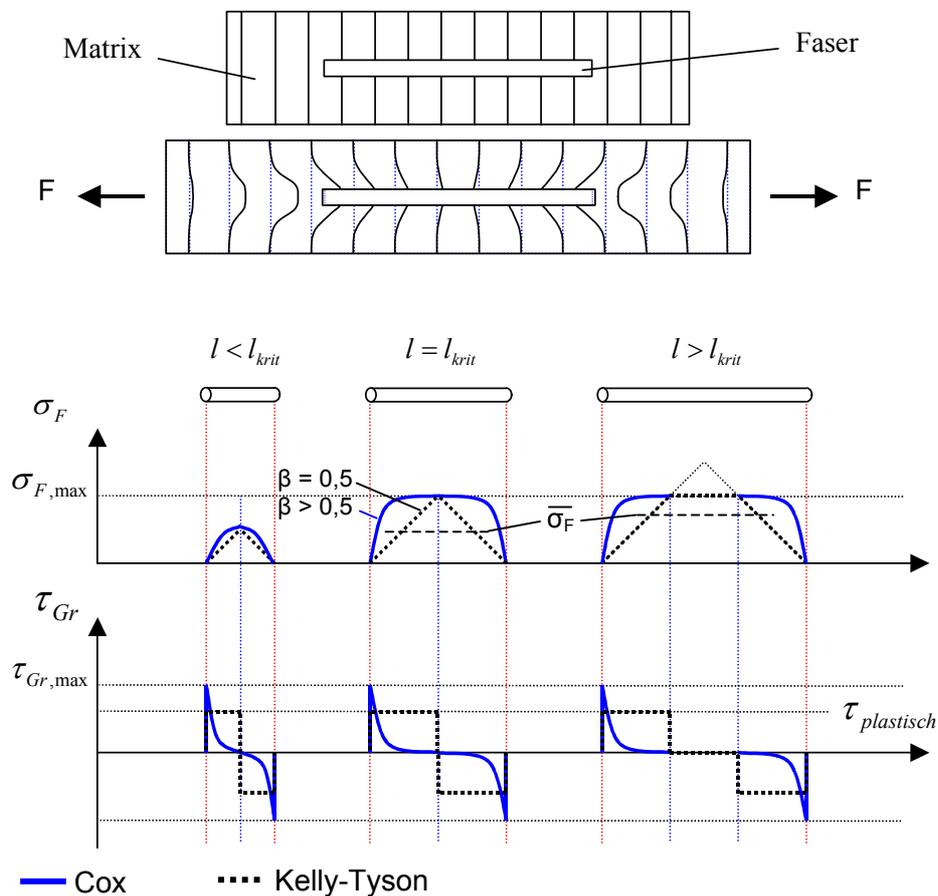


Bild 2: Grenzflächenschub- und Faserzugspannungverlauf bei ideal elastisch (nach Cox) und ideal elastisch-plastisch (nach Kelly-Tyson) angenommener Matrix [18-21]

Entlang der Faser baut sich je nach Art der Matrix ein charakteristischer Schubspannungsverlauf auf. Diese Verläufe sind idealisiert, denn zumindest im elastischen Fall würde ein Mehrfaches der Grenzflächenschubspannung an den Faserenden erreicht werden. Da die einwirkende Schubspannung die Grenzflächen- bzw. Matrixschubfestigkeit nicht überschreiten kann, kommt es bei guter Haftung im Bereich der größten Grenzflächenschubbeanspruchung an den Faserenden zum Matrixfließen, während im Allgemeinen ein Ablösen der Matrix (Debonding) mit reibungsbehaftetem Gleiten beobachtet wird. Somit verringert sich die übertragbare Kraft pro Flächeneinheit, was zu einer längeren benötigten Kraffteinleitungsstrecke führt. Ist die Faser überkritisch lang, so wird sie durch den ausreichenden Kraffteinleitungsweg bis zur Bruchspannung belastet und bricht. Ein so genannter Faserbruch oder Faserauszugsbruch tritt ein, hier

wird die Faserfestigkeit vollständig ausgenutzt. Bei einer Erhöhung der Faserlänge erfolgt keine weitere bzw. nur eine geringe Festigkeitszunahme des Verbunds. Da nach Gleichung 5 die kritische Faserlänge umgekehrt proportional der Grenzflächenschubfestigkeit ist, kann die optimale Ausnutzung der Fasern bereits bei kürzeren Längen erfolgen, wenn die Haftung erhöht wird [21]. Die Verstärkungswirkung ist mit zunehmender Faserlänge oberhalb der kritischen Faserlänge zumindest theoretisch noch nicht ausgereizt. Bei Betrachtung von Bild 2 wird deutlich, dass die mittlere Faserspannung $\bar{\sigma}_F$ bei diskontinuierlicher Faserverstärkung mit zunehmender Faserlänge weiter steigt, obgleich sie das Niveau kontinuierlich verstärkter Verbunde nicht zu erreichen vermag. Aus Gleichung 8 und der Tatsache, dass die Modellvorstellungen von volumenbezogenen mittleren Kenngrößen (siehe hierzu auch die Modellvorstellungen in Kap. 3.2) ausgehen, geht hervor, dass gerade der halbe Verstärkungswirkungsgrad η_W für die konstante Grenzflächenschubspannung ($\beta = 0,5$) nach Kelly et. al. [22] erreicht ist.

$$\bar{\sigma}_F = \eta_W \sigma_F \quad \text{mittlere Faserspannung} \quad \text{(Gleichung 6)}$$

$$\eta_W = 1 - (1 - \beta) \frac{l_{krit.}}{l} \quad \text{Wirkungsfaktor der Faserlänge} \quad \text{(Gleichung 7)}$$

$$\bar{\sigma}_F = \sigma_F \left(1 - \frac{l_{krit.}}{2l}\right) \quad \text{mittlere Faserspannung für } \beta = 0,5 \quad \text{(Gleichung 8)}$$

Somit kann zumindest theoretisch mit steigendem $l/l_{krit.}$ der Wirkungsgrad der Kurzfaserverstärkung erhöht und die Festigkeit von Langfaserverbunden annähernd erreicht werden, wie nachfolgende Darstellung für idealisierte Verbunde (ab $l > l_{krit.}$) verdeutlicht.

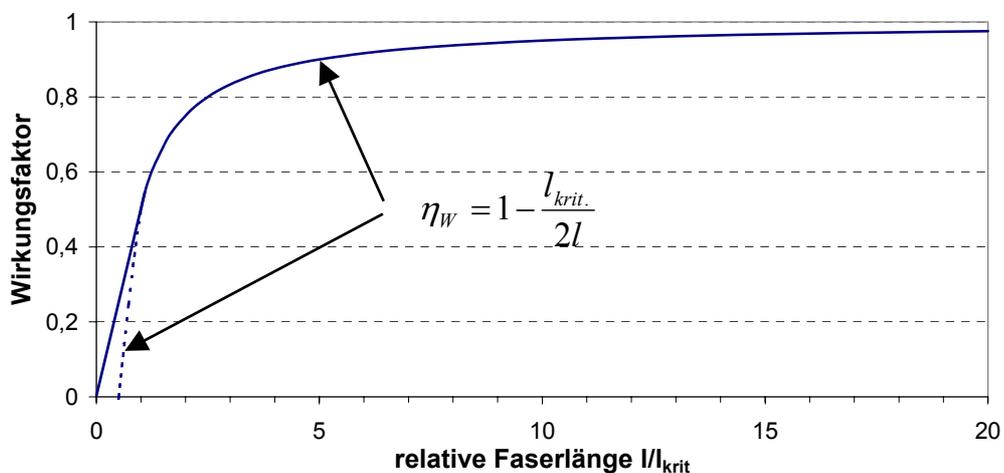


Bild 3: Verstärkungswirkungsgrad η_W über dem Verhältnis $l/l_{krit.}$ nach [23] in [24]

3.2 Modelle zur Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit diskontinuierlicher FKV

Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) bieten auf Grund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Fasern und Matrices sowie deren Verstärkungsaufbau eine Variation des Eigenschaftsspektrums wie keine andere Werkstoffgruppe. Die außergewöhnliche wirtschaftliche Bedeutung der Faserverstärkung wird durch das vergleichsweise niedrige Preis-Leistungs-Verhältnis getragen. Faserfüllungen verbessern das Eigenschaftsspektrum und senken zudem in ihrer Funktion als Extender die Materialkosten [25]. Gerade faserverstärkte Thermoplaste vereinen besondere Vorzüge in sich. Geprägt durch die kostengünstige Halbzeugherstellung – *meist erfolgt die Compoundierung mit Ein- oder Zweischneckenextrudern im Ein- oder Zweistromverfahren* – und die Verarbeitung im Spritzguss – *mit seiner hohen fertigungstechnischen Integrationstiefe, geringen Zykluszeiten und der damit verbundenen Möglichkeit der Großserienfertigung* – sowie die gute Recyclierbarkeit – *Produktionsabfälle und Endprodukt* – ist und bleibt der Werkstoff im Mittelpunkt des technischen Interesses. Hohe Verstärkungseffekte werden durch hohe Faservolumenanteile im Verbund mit hohen Schlankheitsgraden (Längen-/Durchmesser-verhältnis) der Fasern erreicht. Dem entgegen stehen die zur Massenproduktion notwendigen Verarbeitungsverfahren mit ihrer meist unausweichlichen Faserlängenverkürzung und der gegenläufigen Tendenz, mit zunehmendem Faservolumenanteil immer kürzere Fasern im Bauteil zu erhalten. Die Bemühungen zur Weiterentwicklung solcher Verbunde sind somit vor allem durch Verbesserungen der Verarbeitungstechnik unter Berücksichtigung der physikalischen Grundlagen der Faserverstärkung bestimmt. Die materialspezifischen Eigenschaften eines FKV ergeben sich durch die Eigenschaften der einzelnen Verbundpartner und die Verarbeitungsbedingungen. Bei einer modellmäßigen Beschreibung wird somit versucht, den FKV mittels seiner Komponenten und deren Wechselwirkungen zu verstehen. Zur Berechnung der mechanischen Kenngrößen Steifigkeit (E-Modul), Festigkeit und Zähigkeit (Energieaufnahme) sind in der Literatur z. B. [18-20, 24, 26-30] unterschiedlichste Modellvorstellungen beschrieben, die meist auf modifizierten Mischungsregeln beruhen. Allen gemeinsam ist die Annahme einer vollständigen Vereinzelung und Imprägnierung der Fasern, ebener Orientierung sowie einer optimalen Faser/Matrix-Haftung bzw. überkritisch langen Fasern. Nachfolgend wird eine Übersicht grundlegender Modellvorstellungen gegeben.

3.2.1 Modellvorstellung: Steifigkeit

Die Beschreibung der Steifigkeit, charakterisiert durch den Elastizitätsmodul E , geht auf Arbeiten von Cox [18] für kontinuierlich und diskontinuierlich gerichtete Verbunde zurück und wurde nachfolgend durch Krenchel [26] für diskontinuierlich ungerichtete Faserverstärkung erweitert. Ausgehend von der linearen Mischungsregel für unidirektional endlosverstärkte Matrices (Gleichung 9):

$$E_V = V_F E_F + (1 - V_F) E_M \quad \text{kontinuierlich gerichtet} \quad (\text{Gleichung 9})$$

und Übertragung der äußeren Last durch Grenzflächenschubspannungen (maximale Spannung an den Faserenden und Spannungsnullpunkt in Fasermitte) führte Cox einen Faserlängeneffizienzfaktor η_l (Gleichung 10) ein:

$$E_V = \eta_l V_F E_F + (1 - V_F) E_M \quad \text{diskontinuierlich gerichtet} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Dieser berechnet sich in allgemeiner Form mit der Konstanten β nach Gleichung 1 zu:

$$\eta_l = \left[1 - \frac{\tanh(\beta l / 2)}{\beta l / 2} \right] \quad (\text{Gleichung 11})$$

Die Berücksichtigung der Faserorientierung führt im Weiteren zu einem Orientierungsfaktor η_0 . Für regellos angeordnete, diskontinuierliche Faserverstärkung ergibt sich die modifizierte Mischungsregel nach Cox-Krenchel zu:

$$E_V = \eta_l \eta_0 V_F E_F + (1 - V_F) E_M \quad \text{diskontinuierlich ungerichtet} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Für den einfachsten Fall einer zweidimensionalen (ebenen) und bezüglich einer Primärachse (Belastung) symmetrischen Verteilung kann der Orientierungsfaktor mit:

$$\eta_0 = 2 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1 \quad (\text{Gleichung 13})$$

berechnet werden [31]. Der Ausdruck $\langle \cos^2 \phi \rangle$ ist dabei der Mittelwert von $\cos^2 \phi$ und ϕ die Winkelabweichung der Fasern zur betrachteten Primärachse. Bei Faserorientierung in Belastungsrichtung wird $\eta_0 = 1$, mit abnehmender Orientierung reduziert sich der Wirkungsgrad, bis er sich schließlich bei senkrechter Anordnung $\eta_0 = 0$ nähert. Nur leicht quer zur Belastungsrichtung orientierte Fasern bewirken somit eine schnell abnehmende Versteifung [32]. Im realen Fall wird die Verbundsteifigkeit allerdings schon durch geringste Glasfasergehalte V_F auf Grund des großen Steifigkeitsunterschiedes von Faser und Matrix verbessert [33]. Da im Regelfall eine nicht zu vernach-

lässigende, dreidimensionale Faserausrichtung gegeben ist, wird der Orientierungsgrad im Allgemeinen an Schliifproben mittels entsprechenden halb- oder vollautomatisch, bildanalytisch arbeitenden Systemen ermittelt. Hierbei macht man sich das Ellipsenverhältnis der Faserdurchdringung in der Schliifebene zu Nutze. Eine vollständige Beschreibung des Orientierungszustandes liefert z. B. der Orientierungstensor nach Advani und Tucker [34]. Vorteile liegen in der einfachen Schreibweise, der Eindeutigkeit und Vergleichbarkeit sowie der leichten Implementierung bei Berechnungen. Chou [28] gibt für eine Berechnung (Index: 0*) des Orientierungsfaktors η_{0^*} von diskontinuierlich ungerichteten Fasern mit einheitlicher Faserlänge folgende Beziehung an:

$$\eta_{0^*} = \frac{8}{3\pi^3} (2 + \beta^2) \sqrt{1 - \beta^2} \cdot \left[\cos^{-1} \beta - \frac{1}{2} \beta \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \beta^2}}{1 - \sqrt{1 - \beta^2}} \right) \right] \quad (\text{Gleichung 14})$$

(diskontinuierlich ungerichtet bei einheitlicher Faserlänge)

Der Wert β liegt zwischen $0 < \beta \leq 1$ und stellt mit der Länge l die Weite der so genannten kritischen Zone dar. Für LFT, welches im „Papiermacher“-Verfahren hergestellt wurde, geben Thomason et al. [37] zum Beispiel einen Wert von $\eta_{0^*} = 0,2$ an. Da man bei dieser Art der Herstellung von einer nahezu ebenen und quasiisotropen Faserverteilung ausgehen kann, sollte der Wert eher bei 0,375 liegen. Gründe für diese Differenz finden sich hierbei wohl vor allem in Verlusten durch Faserkrümmungen und -bündelungen. In nachfolgendem Bild 4 sind für verschiedene Faservolumenanteile die theoretisch berechneten und auf die maximale Steifigkeit normierten E-Module nach Cox-Krenchel (Gleichung 12) in Abhängigkeit von der Faserlänge dargestellt.

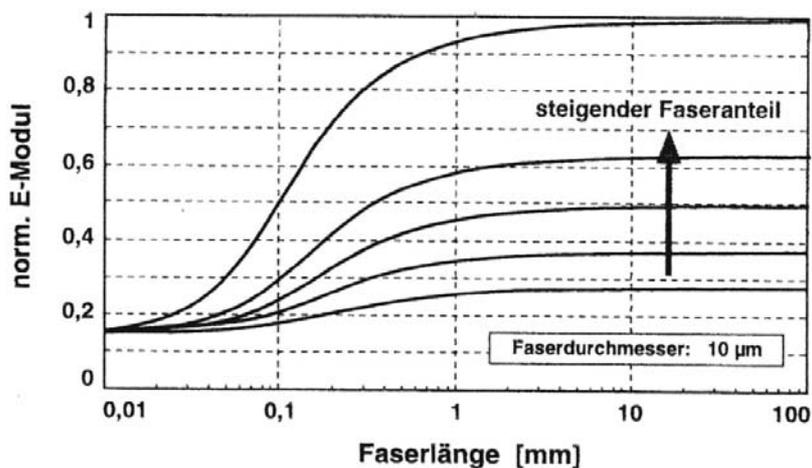


Bild 4: Auf den Maximalwert normierter E-Modul nach Cox-Krenchel in Abhängigkeit von der Faserlänge ($l_{\text{krit}} = 2,6 \text{ mm}$) und dem Faservolumenanteil [35] in [36]

Das Steifigkeitsgrundniveau in Bild 4 ist durch den Matrixanteil gegeben. Die Verbundsteifigkeit steigt mit zunehmender Faserlänge zu Beginn stark an, bis sie ab Faserlängen von 2-3 mm nahezu konstant wird. Mit Fasern um die kritische Faserlänge (Bild 4, $l_{krit} = 2,6$ mm) kann bereits über 90% der Steifigkeit einer Endlosverstärkung erreicht werden. Da der E-Modul bei 0,5% und somit bei geringen Spannungen bestimmt wird, tragen unterkritisch lange Fasern mit zur Gesamtsteifigkeit bei, wodurch auch kurzfaserverstärkte Werkstoffe gute Steifigkeiten erzielen.

Für kurzfaserverstärkte Kunststoffe findet in der Literatur auch oft das semi-empirische Modell nach Halpin-Tsai [29] Verwendung. Neben dem Fasergehalt geht hier das Längen/Durchmesser-Verhältnis mit ein, wobei die Einflüsse der Faserorientierung noch unberücksichtigt bleiben, also eine perfekte, unidirektionale Faseranordnung vorausgesetzt wird. Eine weitere Darstellung soll an dieser Stelle allerdings nicht erfolgen.

3.2.2 Modellvorstellung: Festigkeit

Auf Basis der linearen Mischungsregel

$$\sigma_v = \sigma_F \cdot V_F + (1 - V_F) \sigma_M \quad \text{lineare Mischungsregel} \quad (\text{Gleichung 15})$$

und durch Einführung eines so genannten Wirkungsfaktors η_w nach Kelly [19,20], welcher dem Faserlängeneffizienzfaktor η_l (Gleichung 11) für $l > l_{krit}$ entspricht,

$$\eta_w = 1 - (1 - \beta) \frac{l_{krit}}{l} \quad \text{Wirkungsfaktor} \quad (\text{Gleichung 16})$$

lässt sich, unter Annahme eines ideal elastisch-plastischen Matrixverhaltens (Bild 2, $\beta = 0,5$) die Verbundfestigkeit (diskontinuierlich gerichtet verstärkte FKV, überkritisch lange Fasern) nach Gleichung 17 abschätzen.

$$\sigma_v = \sigma_F V_F \left(1 - \frac{l_{krit}}{2l} \right) + (1 - V_F) \sigma_M \quad \begin{array}{l} \text{überkritische Faserlänge,} \\ \text{diskontinuierlich gerichtet} \end{array} \quad (\text{Gleichung 17})$$

Die Einführung des Wirkungsfaktors ($\eta_w < 1$) zeigt, dass diskontinuierlich gerichtete Fasern den Verbund immer weniger effizient verstärken als kontinuierliche. Das auf dieser rechnerischen Grundlage ermittelte Bild 5 zeigt allerdings, dass im Gegensatz zur Steifigkeit (vgl. Bild 4) mit zumindest mehrfacher kritischer Faserlänge nahezu die Festigkeit einer entsprechend kontinuierlichen Faserverstärkung erreicht werden kann. Bei $l = l_{krit}$, wie dies von z. B. kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten oft nicht einmal erreicht wird, ist somit nur die Hälfte des Verstärkungspotentials ausgeschöpft.

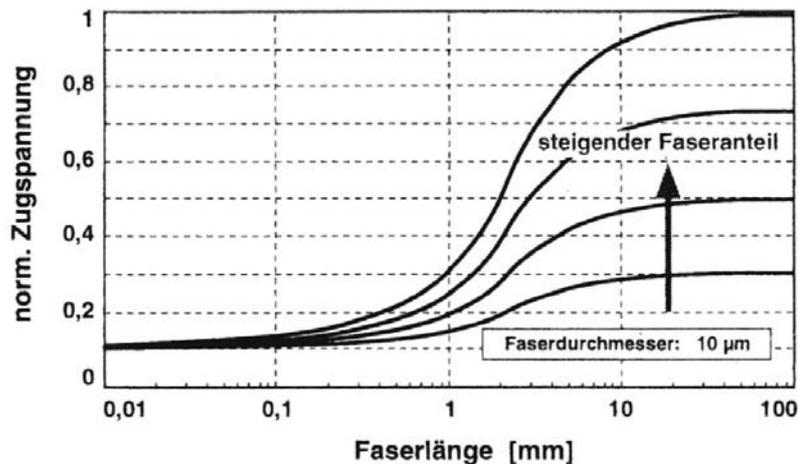


Bild 5: Auf den Maximalwert normierte Zugspannung nach Kelly in Abhängigkeit von Faserlänge ($l_{krit} = 2,6 \text{ mm}$) und Faservolumenanteil [37] in [36]

Für eine Verstärkungswirkung muss in der Realität ein minimaler Faservolumengehalt mit einer Orientierung der Fasern in Belastungsrichtung vorliegen, da es sonst zu einem Verbundfestigkeitsabfall kommt, dessen Begründung in den Kerbwirkungen der Faserenden liegt [39]. Auf Grund der unterschiedlichen Bruchdehnungen ($\epsilon_F < \epsilon_M$) erfährt die Matrix gerade die Spannung σ_M , die bei Erreichen der Faserbruchspannung σ_F gegeben ist. Eine Betrachtung der Normalspannungsübertragung durch die Querschnittsflächen der Faserenden erfolgt in den Modellen nicht.

Basierend auf der durch die technische Herstellung begründeten Faserlängenverteilung und mit Kenntnis der kritischen Faserlänge oder der Grenzflächenschubfestigkeit beschreibt Folkes [24] das Abschätzen der Verbundfestigkeit durch Aufspalten in einen unterkritischen ($l < l_{krit}$) und einen überkritischen ($l > l_{krit}$) Faserverstärkungsanteil. Der Orientierungsgrad η_0 steht für die Faserorientierung bei ungerichteten Fasern (Bild 6).

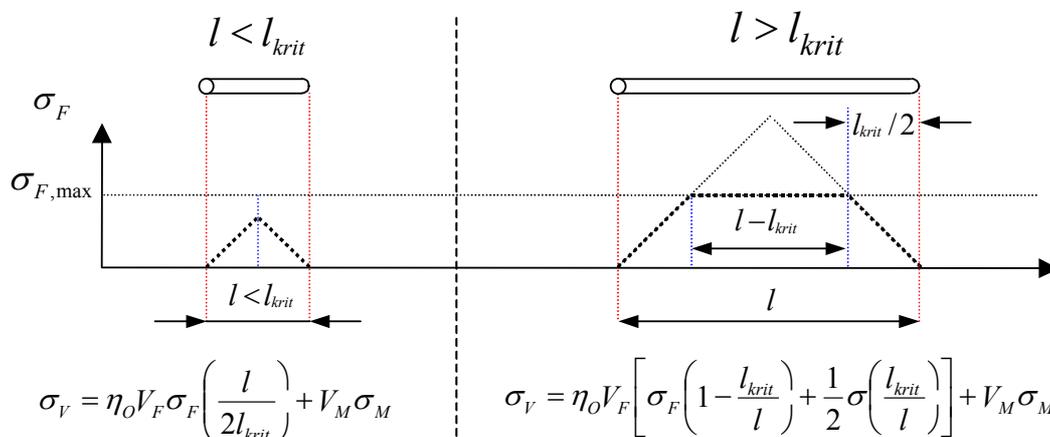


Bild 6: Festigkeitsmodell nach Folkes für diskontinuierlich ungerichtet verstärkte FKV [24,27]

3.2.3 Modellvorstellung: Energieaufnahme, Zähigkeit

Während die Steifigkeit und Festigkeit von diskontinuierlich verstärkten Faserkunststoffverbunden in guter Näherung berechnet werden können, existieren auf Grund der komplexen Versagensformen bei schlagartiger Beanspruchung (Zähigkeit bzw. Energieaufnahmevermögen) keine gängigen Berechnungsgleichungen. Nach Friedrich [30] setzt sich die beim Bruch zu leistende Arbeit je nach Faser-Matrix-System aus unterschiedlichen Energiethermen der Einzelversagensmechanismen zusammen.

Hierzu gehören:

- die Matrixbruchenergie (Crazing, Matrix Fracture),
- die Scher- und Deformationsenergie (Plastic Shear Deformation),
- die Relaxationsenergie,
- die Energie zur Grenzflächenablösung (Debonding),
- die Energie zum Faserauszug (Pull-Out),
- die Faserbruchenergie (Fibre Fracture).

$$U_{\text{Verbund}} = U_{\text{Matrixverformung + -bruch}} + U_{\text{Faser/Matrix-Ablösung}} + U_{\text{Faserauszug}} + U_{\text{Faserbruch}}$$

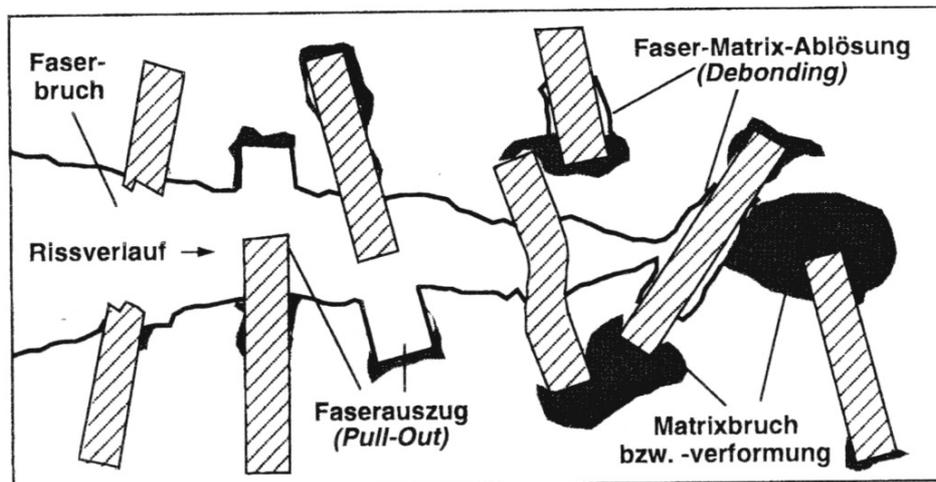


Bild 7: Versagensmechanismen in diskontinuierlich ungerichtet verstärkten FKV [30] in [40]

Eine genaue Kenntnis über Einflüsse und Verteilung der einzelnen Terme an der Gesamtenergieaufnahme des Verbunds besteht allerdings nicht.

Cottrell [41] beschreibt die Berechnung der Verbundbruchenergie U_V für gerichtete

Faserorientierung und überkritische Faserlänge mit:

$$U_V = (1 - V_F) \cdot U_M + V_F \cdot \left(1 - \frac{l_{krit}}{l}\right) \cdot \frac{l_{krit} \sigma_F^2}{2E_F} + V_F \cdot \frac{l_{krit}}{l} \cdot \frac{l_{krit} U_D}{d_F} + V_F \cdot \frac{l_{krit}}{l} \cdot \frac{l_{krit}^2 \tau_R}{6d_F} \quad (\text{Gleichung 18})$$

(U_M = Matrixbruchenergie, U_D = Energie zur Delamination, τ_R = Reibspannung bei Pull-Out)

Hierbei wird, wie auch bei anderen Autoren [22,24,27,42,43], von einer durch Faserauszug dominierten Energiedissipation ausgegangen und einer zu vernachlässigenden Energieaufnahme durch Faserbruch. Courtney [27] gibt beispielsweise eine einfache, rein qualitative Beschreibung an (siehe auch Kapitel 6.2.2). Der Ansatz von Thomason und Vlug [38] wiederum geht von einem durch Faserbruch dominierten Energieaufnahmevermögen aus und beschreibt die Berechnung der Bruchenergie mit folgender Beziehung:

$$U_V = (1 - V_F) \cdot U_M + V_F \cdot \left(\frac{\sigma_f l_D}{2E_F}\right) \cdot \left(\frac{l}{l + l_{krit}}\right) \quad (\text{Gleichung 19})$$

(l_D = Länge der Delamination)

Den Unterschied beider Modellvorstellungen zeigt Bild 8. Nach Cottrell erreicht die Schlagzähigkeit mit der kritischen Faserlänge ihr Maximum und fällt danach wieder ab, nach Thomason und Vlug steigt die Energieaufnahme ebenfalls mit zunehmender Faserlänge, nähert sich dann aber einem Grenzwert. Wie beim Festigkeitsmodell (Gleichung 17) lässt sich auch hier mit mehrfacher kritischer Faserlänge ($l_{krit} = 2,6\text{mm}$) eine der kontinuierlichen Faserverstärkung entsprechende Energieaufnahme erreichen.

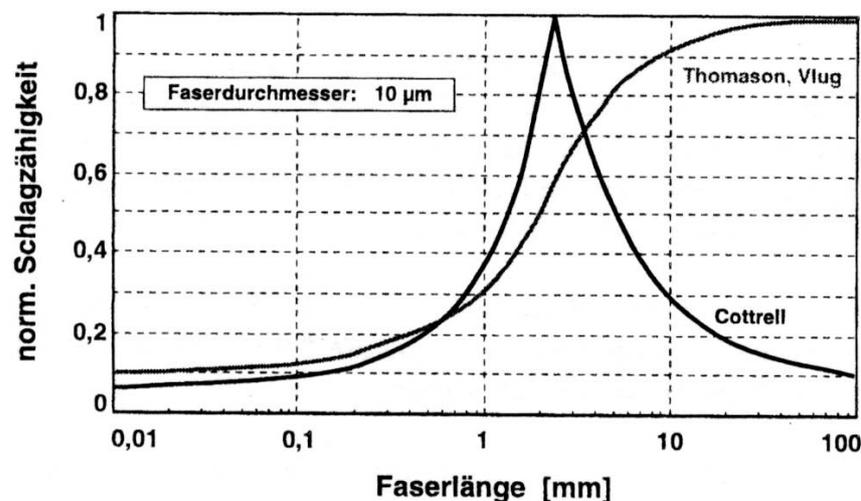


Bild 8: Auf den Maximalwert normierte Schlagzähigkeit nach Cottrell und nach Thomason und Vlug in Abhängigkeit von der Faserlänge ($l_{krit} = 2,6\text{ mm}$) [38] in [36]

4 Festigkeitscharakterisierung von (Einzel-)Fasern

Bei diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffen tritt sowohl während des Compoundierens wie auch bei der Verarbeitung zum Fertigteil eine Faserschädigung auf. Dies zeigt sich deutlich in der Abnahme der im Bauteil vorhandenen mittleren Faserlänge. Eine Überprüfung der Faserfestigkeit war bisher, auf Grund fehlender geeigneter Prüfmethode bei den geringen Schlankheitsgraden bereits verarbeiteter Fasern, nicht oder nur eingeschränkt möglich. Dieses Kapitel stellt einen am Lehrstuhl RPE entwickelten Mikrofaserbiegeversuch vor, mit dem es gelingt, die Festigkeit an Einzelfasern experimentell zu bestimmen und dies bis zu extrem kleinen Schlankheitsgraden.

Nach einem kurzen Überblick zu den Einsatzgrenzen bekannter Einzelfasertests wird der am Lehrstuhl entwickelte Mikrobiegeversuch detailliert vorgestellt, seine Vorteile und Einschränkungen diskutiert. Im Anschluss folgt die Beschreibung der statistischen Auswertung der Daten nach der Weibullverteilung, welche bei spröden Materialien ihre Anwendung findet. Auf Grund der Problematik, im Mikrobiegeversuch Biegebruchspannungen zu ermitteln, diese aber mit Zugspannungen vergleichen zu müssen, ergibt sich die Notwendigkeit der Kennwertumrechnung. Auf Basis des Vergleichs effektiver Oberflächen wird abschließend eine Umrechnungsmöglichkeit aufgezeigt.

4.1 Vorüberlegungen zur Messtechnik

Nach Gleichung 5 ist die kritische Faserlänge, welche zur Festigkeitsoptimierung des Verbunds zumindest erreicht werden sollte, hauptsächlich von der materialspezifischen Grenzfläche, also der Haftung, der Faserfestigkeit und dem Faserdurchmesser, abhängig. Da Faserfestigkeit und -durchmesser vorgegeben sind, gilt es zum einen, eine ausreichende Anbindung der Faser an die Matrix zu gewährleisten, zum anderen, die Ausgangslänge der Fasern über die einzelnen Verarbeitungsschritte hinweg bis hin zum Bauteil möglichst zu erhalten. Somit waren die Hauptuntersuchungsfelder des größtmöglichen Optimierungspotentials der Vergangenheit klar vorgegeben. Während umfangreiche Untersuchungen zum Abbau der Faserlänge bei der Verarbeitung [2-11] und auch eine Reihe von Untersuchungen zur Fasermatrixhaftung (z. B. [44] und darin befindliche Verweise, Literaturangaben in Tabelle 1) vorliegen, wurde ein möglicher Abbau der Faserfestigkeit bislang nicht untersucht, obwohl die teils extreme Empfindlichkeit einzelner Verstärkungswerkstoffe gegenüber Oberflächenschädigungen

durchaus bekannt ist. Der Grund für das Fehlen von Untersuchungen hierzu liegt vor allem in der bisher fehlenden mechanischen Prüfmöglichkeit einzelner Fasern, nachdem sie durch Verarbeitungsverfahren – wie beispielsweise dem Spritzguss – eine immense Verkürzung erfahren haben. Während zur Charakterisierung der Faser/Matrix-Haftung einige Untersuchungsmethoden mit ihren spezifischen Vor- und Nachteilen bekannt sind (ein Überblick gibt hierzu Tabelle 1 mit weiterführenden Literaturangaben), stehen zur Festigkeitscharakterisierung der Fasern nur wenige zur Verfügung. Dies sind zum einen der Faserbündel- oder Rovingzugversuch, der Einzelfaserzugversuch und der Schlaufen- oder auch Schlingen- bzw. Knotenversuch (Loop Test).

Beim **Faserbündelzugversuch** wird eine größere Anzahl von Filamenten, meist ein Roving, mit Aufleimern versehen und in einer Universalprüfmaschine bis zum Bruch belastet. Bei angenommener gleichmäßiger Spannungsverteilung versagen zunächst die schwächsten Fasern, es erfolgt eine Umlagerung auf die Restfasern bei nun entsprechend erhöhter Spannung, wodurch weitere Fasern versagen. Da nun aber die Bruchkraft auf die Querschnittsfläche des Bündels bezogen wird, ist die Bündelfestigkeit immer geringer als die mittlere Einzelfaserfestigkeit. Tsai [45] gibt für die Minderfestigkeit des Faserbündels nach Berechnung und Weibull-statistischer Bruchverteilung in Abhängigkeit des Moduls Werte von 75% ($m = 10$) bis 66% ($m = 5$) an. Die Mittelwerte gemessener Faserbündelbruchfestigkeiten zeigen nur eine geringe Streuung und nahezu keine Prüflängenabhängigkeit bei Belastungslängen von 20 - 100mm [46].

Eine der einfachsten Methoden ist die Biegebelastung einer einzelnen Faser im **Knoten- bzw. Schlaufentest**. Hierbei wird eine einzelne Faser zu einer Schlaufe übereinander gelegt und diese an den freien Enden bis zum Brucheintritt enger gezogen. Alternativ kann auch ein Knoten gebildet werden, der aber den Nachteil aufweist, dass es oft an diesem zum Versagen kommt, hier allerdings nicht die höchstbelastete Stelle vorliegt. Da die Schlaufe nicht kreisförmig, sondern elliptisch ist, berechnet sich nach Sinclair [47] der minimale Biegeradius r_b an der Stelle der höchsten Biegebelastung zu:

$$r_b = b^2 / 2a \quad \text{minimaler Biegeradius} \quad \text{(Gleichung 20)}$$

und die Biegebruchspannung σ_B mit dem E-Modul E_F und dem Radius r_F der Faser zu:

$$\sigma_B = E_F * r_F / r_b \quad \text{Biegebruchspannung} \quad \text{(Gleichung 21)}$$

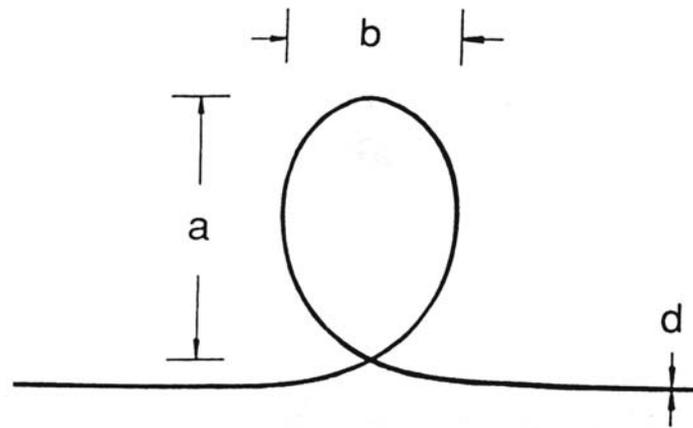


Bild 9: Geometrien beim Schlaufen- bzw. Knotentest (Loop Test) [48]

Fukuda [48] vergleicht Ergebnisse des Schlaufentests an Carbon-Fasern mit Berechnungen nach der elastischen Biegetheorie und kommt zu einer guten Übereinstimmung. Vergleiche mit Einzelfaserzugversuchen bei 25mm Belastungslänge bringen deutlich geringere Bruchspannungen, was mit der Längenabhängigkeit des Kennwerts (volumenabhängige Defektverteilung, siehe auch Kapitel 4.4) begründet wird. Nach Extrapolation der mittleren Zugfestigkeit mittels der Weibull-Verteilung zu etwa der belasteten Länge von 0,5mm im Schlaufentest hin, ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Der **Einzelfaserzugversuch**, wie er in der Norm ASTM D3379-75 beschrieben ist, gehört zu den aussagekräftigsten [49,50]. Zum einen werden einzelne Fasern rein auf Zug belastet, ähnlich dem realen Belastungszustand, zum anderen kann die im späteren Verbund vorliegende Faserlänge überprüft, also der Längeneinfluss eliminiert werden. Aber auch diese Methode, wie die bereits beschriebenen Charakterisierungsmethoden, stößt mit abnehmender Faserlänge an ihre Grenzen. Auf Grund der notwendigen beidseitigen Einspannung zur Krafteinleitung, die zur Vermeidung von Spannungskonzentrationen in der Faser über Klebungen gewährleistet werden muss, ist immer eine Fasermindestlänge notwendig, die bei der größten Verbundwerkstoffgruppe, den kurzfaserverstärkten Thermoplasten (SFT), nach der Verarbeitung nicht mehr gegeben ist. Hier liegen üblicherweise Faserlängenbereiche von 200 bis 600µm vor. Dies entspricht im Allgemeinen gerade der Faser/Matrix-spezifischen kritischen Faserlänge, die es zu überprüfen gilt, so dass die entsprechend notwendige Einspannlänge zur Krafteinleitung, welche wiederum Faser/Klebstoff-spezifisch lang sein muss, für die Festigkeitsprüfung fehlt. Nachfolgend das Beispiel an zweien der

wirtschaftlich interessantesten SFT-Compounds, nämlich dem Polyamid als Vertreter der technischen Thermoplaste und Polypropylen als Standardthermoplast.

Bei glasfaserverstärktem PA und guter Matrixanbindung liegt die kritische Faserlänge bei etwa $200\mu\text{m}$ ($d_F = 10\mu\text{m}$) [1], Ramsteiner et al. [51] fanden dagegen Werte von bis zu $850\mu\text{m}$ ($d_F = 14\mu\text{m}$), was heruntergebrochen auf gleichen Durchmesser etwa $435\mu\text{m}$ bedeutet. Polypropylen zeigt sich gegenüber Schichtenmodifizierung der Fasern besonders empfindlich. Kritische Faserlängen werden hier von $700 - 1800\mu\text{m}$ bei guter und bis zu $4000\mu\text{m}$ bei ungenügender Haftung angegeben [52-54].

Geht man nun von jeweils optimaler Haftung aus, so ergeben sich für Polyamid ($\tau_{Gr} \sim 40\text{MPa}$) Werte für l_{krit} von $200 - 440\mu\text{m}$ und Polypropylen ($\tau_{Gr} \sim 20\text{MPa}$) von $400 - 880\mu\text{m}$ ($d_F = 10\mu\text{m}$, Variation der Faserbruchspannung von $1600 - 3500\text{MPa}$, vergleiche Bild 10). Zieht man weiterhin den Spannungsverlauf der Faser entlang ihrer Länge (null an den Faserenden, Maximum in der Mitte) in Betracht, so muss man entsprechend der längenabhängigen Festigkeit der Faserwerkstoffe von eher höheren Werten und damit tendenziell den höheren Werten für l_{krit} ausgehen.

Es ergeben sich somit grundlegende Erkenntnisse, aber auch Fragestellungen:

In den häufigsten, verarbeitungstechnisch nicht optimierten SFT-Compounds liegt der überwiegende Faseranteil unterkritisch vor. Eine Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung des Verbunds wird über die durch die Grenzfläche übertragbare Spannung bei gegebener Kraffteinleitungsstrecke gewährleistet, ohne dabei die Faserbruchspannung zu erreichen. Optimierungen sind zum einen über den Schlankheitsgrad und damit die Verarbeitung, zum anderen über die Faser/Matrix-Haftung möglich, obgleich hier Grenzen gesetzt sind (Grenzflächenscherfestigkeit \leq Matrixscherfestigkeit). Somit lag die Entwicklung diskontinuierlich langfaserverstärkter Thermoplaste bzw. Granulatsysteme (LFT/LFG, siehe hierzu auch Kapitel 6.4) der letzten 15 Jahre nahe.

Im Vergleich zu den in SFT-Compounds vorliegenden Faserlängen ergeben Einzel-faserzugversuche selbst an weitaus größeren Prüflängen teils wesentlich höhere Festigkeitswerte [37,46] als solche, die durch Ausmessen von l_{krit} an Bruchbildern und Bestimmung der Haftung ermittelt werden können. Wie begründet sich diese Differenz, und in welchem Zusammenhang steht sie mit der verarbeitungsbedingten Faserlängenverkürzung? Es ist zwar nahe liegend, dass lange Fasern auf Grund der volumenabhängigen Defektverteilung zunächst eher geringe Festigkeiten aufweisen, diese sollten aber, ohne angenommene weitere Schädigung z. B. durch Oberflächenver-

letzungen, mit zunehmender Verkürzung eher ansteigen. Wie fest sind also die Fasern noch nach der Verarbeitung, gibt es einen verarbeitungsbedingten Festigkeitsabbau, wie ausgeprägt ist dieser und wie lässt er sich beeinflussen?

Wie kann die Festigkeit kurzer Fasern bis hin zu Faserbruchstücken zugänglich gemacht werden, und wo liegen die Grenzen bestehender Charakterisierungsverfahren?

Orth [46] führte z. B. Einzelfaserzugversuche bis hinunter zu 1mm Prüflänge durch und gibt an, dass kürzere Prüflängen nicht durchführbar sind. Im Allgemeinen wird bei vorliegenden Kennwerten höherer Belastungslängen und statistischer Beschreibung nach Weibull zu kleineren Faserlängen hin extrapoliert. Aber auch hier besteht keine Einigkeit bezüglich der Sicherheit einer solchen Vorgehensweise.

4.2 Einsatzgrenzen bekannterer Einzelfasertests

Der **Schlaufentest** scheidet für Faserlängen kleiner 1mm Prüflänge, wie sie von Orth noch im Zugversuch überprüft wurde, aus. Obgleich sich der Umfang der Schlaufe mit den angegebenen Daten (Filament: E-Glas, Neuware: $\sigma_F = 4690\text{MPa}$, $d_F = 16,5\mu\text{m}$) und einfachen geometrischen Umformungen zu 1,17mm und demnach 0,78mm bei $d_F = 10\mu\text{m}$ ergibt, ist es nicht vorstellbar, eine solch kurze Faser an beiden Enden zu fixieren, sei es über Klebung oder Mikrogreifzeuge eine Schlaufe zu bilden und eine an den Enden momentenfreie Zugbelastung einzubringen, zumal die Fixierung ebenfalls noch eine entsprechende Länge erfordert. Bei einer Faserfestigkeitsreduzierung z. B. durch Verarbeitung bricht die Faser demnach früher, also bei entsprechend größeren Biegeradien und somit Ellipsen. Der Schlaufentest bleibt demzufolge ein mit einfachen Mitteln durchführbarer Festigkeitstest für Fasern handhabbarer Faserlängen.

Die Einsatzgrenze des **Einzelfaserzugversuchs** liegt prinzipiell einzig in der zur Krafteinleitung notwendigen Einspannung. Da mechanische Spannvorrichtungen in solchen Dimensionen weder mit vertretbaren Mitteln herstellbar (ungeachtet der Spannungskonzentration der Übergangsstelle) noch handhabbar wären, ist die einzige Alternative das Kleben und somit die untere Grenze wiederum durch die komponentenspezifische kritische Faserlänge zuzüglich der zumindest theoretisch frei variierbaren und damit minimierbaren Prüflänge. Da nur Versuche gewertet werden können, die innerhalb der Prüflänge brechen (das Versagen an oder in der Klebung beinhaltet eine unbekannte Spannungsverteilung), ist es eine Frage der Klebtechnik und des Aufwandes, der betrieben werden muss, bis statistisch zuverlässige Werte

ermittelt sind. Dieser Aufwand steigt natürlich, da die Wahrscheinlichkeit eines bruchentscheidenden Defektes im Bereich der Klebung mit geringer werdender freier Prüflänge steigt. Die theoretische Grenze (Einspannlänge durch Kleben ohne freie Prüflänge) kann leicht aus Bild 10 ermittelt werden, kürzere Fasern und Bruchstücke sind nicht zugänglich.

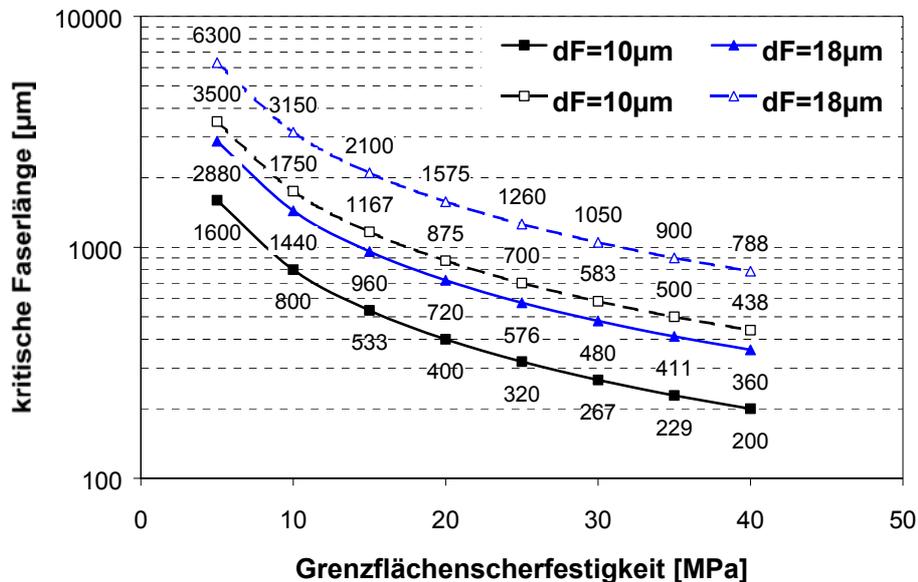


Bild 10: Berechnete kritische Faserlängen nach Kelly (Gleichung 5) über der Grenzflächenscherfestigkeit für unterschiedliche Faserdurchmesser und -festigkeiten (E-Glas, durchgezogen: $\sigma_F = 1600\text{MPa}$, unterbrochen: $\sigma_F = 3500\text{MPa}$)

Tabelle 1: Überblick zu Messmethoden der Faser/Matrix-Haftung

Messmethoden	Literatur
Direkte Messmethoden	
Fragmentationsmethode (Single Fibre Composite Test)	[55],[56],[57],[58],[59]
Einzelfaserauszugsmethoden (Single Fibre Pull-out Test)	
SFP nach Favre und Pigott	[60],[61]
SFP nach Pitkethly	[62]
SFP nach Hampe	[63],[64],[65],[66]
SFP nach Miller (Tröpfchenmethode, Beads Method)	[67],[56],[68]
Faserbündel-Pull-out Test	[69]
Intentionationsmethode (Mikrodebonding Test)	[70]
Push-in Test	[71]
Bending-Jig Test	[72]
Indirekte Messmethoden	
Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach DIN EN 2563	DIN EN 2563

4.3 Instrumentierter Mikrobiegeversuch zur Ermittlung der Einzelfaserfestigkeit

Für die Untersuchung kurzer Einzelfasern ($> 50\mu\text{m}$) wurde nach Vorarbeiten [73] am Lehrstuhl RPE ein instrumentierter Dreipunktmikrobiegeversuch (Index: 3B) entwickelt, bei dem unter konstanter Vorschubgeschwindigkeit der Deformations- und Kraftverlauf ermittelt wird [74-78]. Hieraus können alle im Biegeversuch ermittelbaren Kenngrößen der Einzelfaser, wie z. B. Biegesteifigkeit, Bruchkraft und -spannung bestimmt werden. Das Arbeiten unter atmosphärischen Bedingungen, die Instrumentierung und der Einsatz von Mikromanipulatoren sind dabei Grundvoraussetzung für die hohe Messgenauigkeit und die Durchführung und statistische Absicherung von Feldversuchen.

4.3.1 Grundlagen des Einzelfaserbiegeversuchs, Fehlerbetrachtung

Bei Zugrundelegung der einfachen Balkentheorie und linear-elastischem Materialverhalten zeigt Gleichung 22 die maximale Randfaserspannung für den Dreipunktbiegeversuch bei mittig angreifender Kraft. Der Faserdurchmesser d_F lässt sich hierbei aus der Steigung des Kraft-Deformationsverlaufs bei bekanntem E-Modul (E-Glas 73.000MPa) ermitteln (Gleichung 23) und zur genauen Berechnung der Randfaserspannung heranziehen.

$$\sigma_{3B} = \frac{8F_{3B}l}{\pi d_F^3} \quad \text{maximale Randfaserspannung} \quad (\text{Gleichung 22})$$

$$d_F = \sqrt[4]{\frac{4F_{3B}l^3}{3\pi Ew}} \quad \text{Faserdurchmesser} \quad (\text{Gleichung 23})$$

(σ_{3B} = Biegespannung im Dreipunktbiegeversuch, F_{3B} = angreifende Einzelkraft, l = Abstand der Widerlager, E = E-Modul der Glasfaser, d_F = Faserdurchmesser, w = Durchbiegung)

In Bild 11 ist schematisch der Dreipunktbiegeversuch dargestellt. Das Beispiel eines Kraft-Deformationsdiagramms einer Einzelfaser (Bild 12) lässt ein nahezu linear-elastisches Verhalten bis zum Bruch erkennen. Das Verhältnis von Stützweite l zu Probendicke/-durchmesser d wird beim Dreipunktbiegeversuch durch entsprechende Veränderung der Spaltweite auf den l/d -Wert von 11,5 eingestellt. Die auf > 30 Messwerten beruhende statistische Auswertung erfolgt mittels Weibull-Statistik [79]. Angegeben werden die Bruchkraft (F_{3B}), bzw. die Bruchspannung (σ_{3B}) bei 63,21% Bruchwahrscheinlichkeit und der Modul (m), der ein Maß der Streuung darstellt.

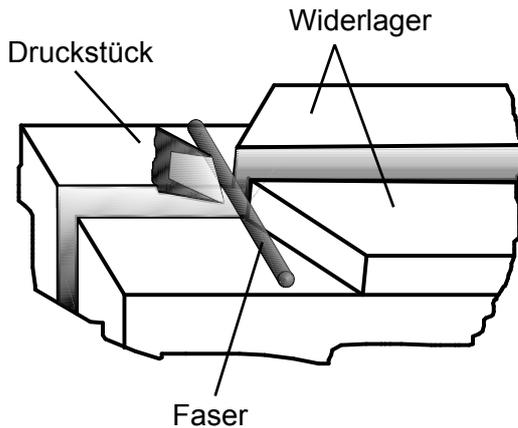
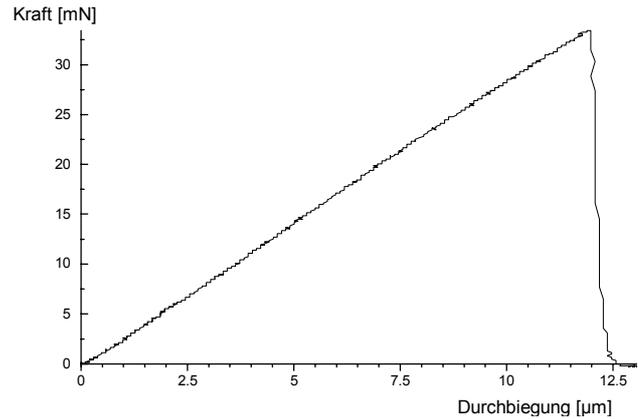


Bild 11: Mikrobiegeversuch, schematisch

Bild 12: Kraft-Deformations-Diagramm einer Einzelglasfaser im Biegeversuch ($l = 120\mu\text{m}$, $d_F = 12,5\mu\text{m}$)

Der mikroskopische Dreipunktbiegeprüfstand für Einzelfasern erfasst online sowohl den Deformations- als auch Kraftverlauf einer Einzelfaser bis zum Bruch. Der Stützweitenabstand der Widerlager ist stufenlos einstellbar, die Druckfinne mittig angeordnet. Die Positionierung der Faser erfolgt unter einem Stereomikroskop mittels eines Manipulators. Unter konstanter Vorschubgeschwindigkeit (Relativgeschwindigkeit zwischen Widerlager und Druckfinne) wird die Faser bis zum Bruch durchgebogen und dabei der Verlauf von Biegekraft und Deformation versuchsbegleitend erfasst. Dies bildet die Grundlage der Kennwertbestimmung. Die nachfolgende Darstellung in Bild 13 zeigt schematisch die prinzipielle Messwerterfassung.

Das Verhältnis von Stützweite l zu Probendicke/-durchmesser d ist bei Dreipunktbiegeversuchen in entsprechenden Normen festgelegt, da bei niedrigem l/d -Wert ein Querkrafteinfluss auftritt, bei großem l/d -Wert eine nichtlineare Deformation vorliegt. In Anlehnung an die Prüfung der Biegefestigkeit für monolithische Keramikwerkstoffe (DIN EN 843-1) $l/d = 10$ bzw. $13,3$ und der Biegeeigenschaften von Kunststoffen (DIN EN ISO 178) $l/d = 16$ wurde bei der Biegeprüfung von Glasfasern das Verhältnis $l/d = 11,5$ gewählt. Nachfolgende Tabelle 2 gibt die wesentlichen Eckdaten des Prüfstandes wieder. Die Berechnung der relativen Maximalfehler beruht auf den Einstellungen für die typischerweise in dieser Arbeit geprüften Schnittglasfasern zur Thermoplastverarbeitung ($d_{F, \text{nominal}} = 10\mu\text{m}$, $F_{3B} > 10\text{mN}$, $l = 115\mu\text{m}$) unter Berücksichtigung der Herstellerdaten.

Tabelle 2: Kenndaten der Prüfstandskomponenten

	Messbereich	Auflösung	rel. Maximalfehler
Kraftmessung	50mN	1 μ N	< 0,05%
Wegmessung	200 μ m	0,01 μ m	< 0,5%
Stützweitenabstand	200 μ m (stufenlos einstellbar)	0,01 μ m	< 0,03%
Mittigkeit des Druckstücks			< 2%
Vorschubgeschwindigkeit	gewählt: 0,85 μ m/s (stufenlos einstellbar)		

Der Stützweitenabstand kann, über den zuvor bildanalytisch referenzgemessenen Widerlagerspalt, mittels kapazitivem Sensor stufenlos eingestellt und fehlerfrei repositioniert werden. Der größte Einzelfehler ergibt sich aus der Positionierung des Druckstückes, welches ebenfalls bildanalytisch eingemessen wird. Die auftretenden relativen Maximalfehler bei der Kennwertermittlung einer Faser im Dreipunktbiegeversuch können nun als Summe der relativen Maximalfehler der einzelnen Komponenten der Messeinrichtung bestimmt werden. Bei den in dieser Arbeit meist dargestellten Vergleichsmessungen ist der Fehler sowohl der Spalteinmessung als auch der Mittigkeit zu vernachlässigen. Der Gesamtfehler liegt somit unter 1%, bei Absolutmessungen immer noch unter 3%. Zu beachten ist, dass es sich bei diesen Angaben um maximal auftretende Fehler handelt, diese aber im Regelfall unterschritten werden.

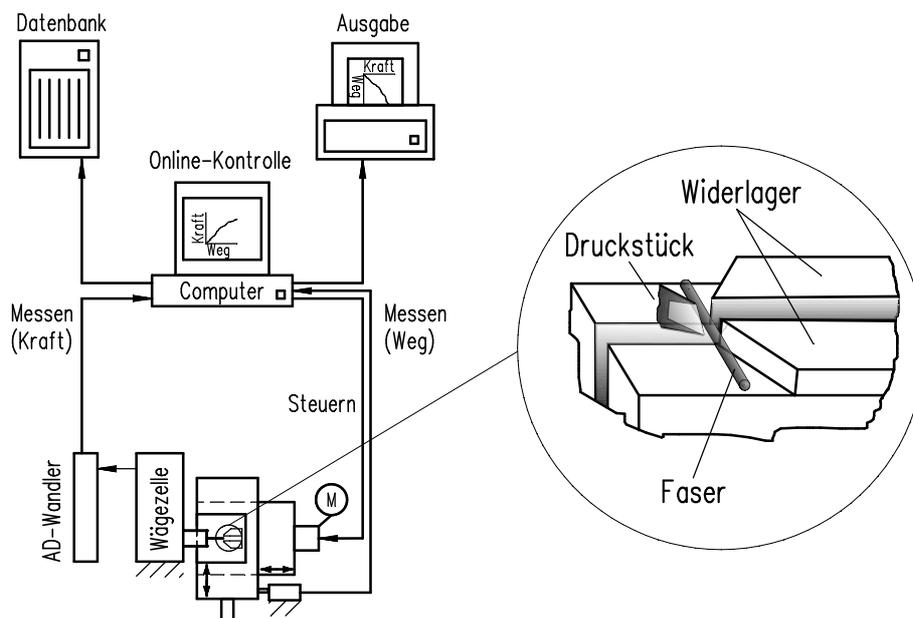


Bild 13: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes mit Messwerterfassung

4.3.2 Faserdurchmesserbestimmung aus Kraft-Deformationsverlauf

Eine besondere Eigenschaft der Glasfasern ist deren Isotropie, d. h. ihre Werkstoffkennwerte in Faserrichtung entsprechen denen quer dazu. Somit ist es möglich, den Faserdurchmesser indirekt über die Steigung der Kraft-Deformationskurve des Dreipunktbiegeversuchs, unter Berücksichtigung des E-Moduls (E-Glas, 73GPa [80]) zu ermitteln (Gleichung 23). Die Überprüfung der rechnerischen Ermittlung der Faserdurchmesser kann durch Vergleichsmessungen im REM erfolgen. Hierzu werden die Fasern zuvor halbiert und nachfolgend die eine Hälfte im Mikrobiegeversuch geprüft, die andere im REM referenzgemessen. Nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse, die maximale Abweichung lag bei 5% [78].

Tabelle 3: Faserdurchmesserbestimmung: REM vs. Dreipunktbiegeversuch

im REM gemessene Durchmesser [μm]	errechnete Durchmesser [μm]	Fehler [%]
12,7	12,6	0,8
12,5	12,5	0,0
13,9	13,2	5,0
12,1	12,2	0,8
12,4	12,9	4,0

Eine Begründung der Abweichung findet sich sowohl im relativen Maximalfehler des Prüfstandes bei Absolutmessungen ($< 3\%$) als auch in der Streuung des Materialkennwerts (E-Modul der untersuchten E-Glasfasern). In weiteren Untersuchungen [81] wurden jeweils die im Biegeversuch ermittelten mittleren Durchmesser mit den Angaben der Hersteller verglichen. Auch hier ergaben sich gute Übereinstimmungen.

Tabelle 4: Faserdurchmesserbestimmung: Herstellerangabe vs. Dreipunktbiegeversuch

Durchmesser [μm] (Herstellerangaben)	Durchmesser [μm] (errechnet)	Fehler [%]
10	10,30	3,0
10	10,04	0,4
14	13,58	3,0
11	10,85	1,4

(Probenmaterial: E-Glas, Roving, geschlichtet, Schlichteentfernung durch Lösen in DMF oder THF bei RT oder Siedetemperatur (Soxhlet), Waschen mit Azeton, Rücktrocknen bei 60°C)

4.3.3 Einflussgrößen: Methode und Probenanzahl, Prüfer, Faserpräparation

Neben den Fehlergrößen des Prüfstandes können weitere Parameter wie die Auswertungsmethode, die Probenanzahl, die jeweilig durchführenden Prüfer oder auch die Art der Faserpräparation einen Einfluss auf das Ergebnis nehmen. Nachfolgende Voruntersuchungen ermöglichen eine Fehlerabschätzung dieser Randparameter.

(Probenmaterial: E-Glas, Schnitffasern, $L_F = 4\text{mm}$, geschlichtet, $d_{F, \text{nominal}} = 14\ \mu\text{m}$, Schlichteentfernung durch Lösen in DMF bei RT und Waschen mit Azeton, Rücktrocknen bei 60°C)

- Einfluss der Auswertungsmethode und der Probenanzahl

Anhand von je 90 Einzelfasermessungen eines Prüfers werden beispielhaft zwei mögliche Auswertungsmethoden [76,79] aufgezeigt. Im Folgenden werden Auswertungen bei unterschiedlicher Probenanzahl für die Bruchkraft (F_{3B}) und die Bruchspannung (σ_{3B}) bei 63,21% Bruchwahrscheinlichkeit (siehe auch Kapitel 4.4.1) dargestellt.

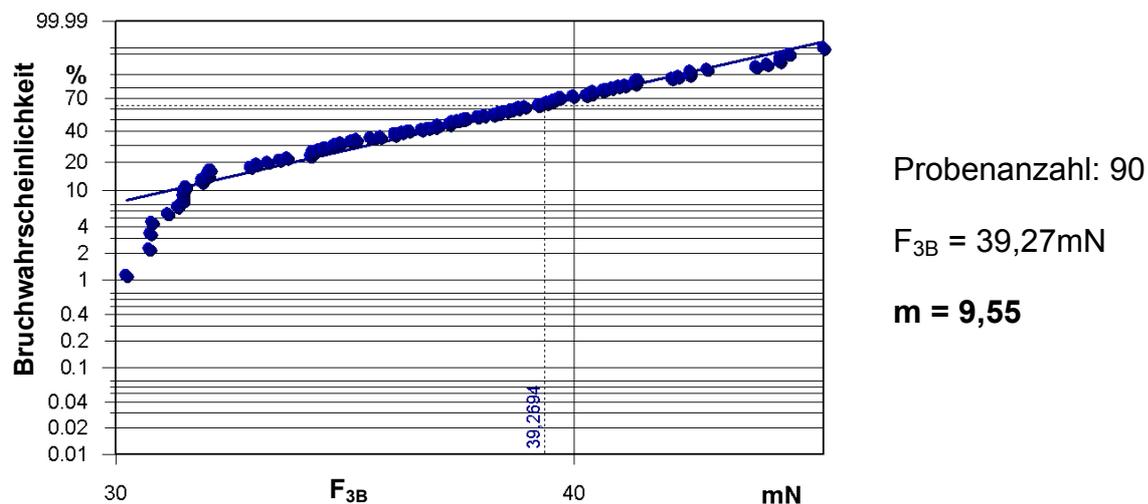


Bild 14: Weibulldiagramm: Bruchwahrscheinlichkeit über der Einzelfaserbruchkraft (F_{3B})

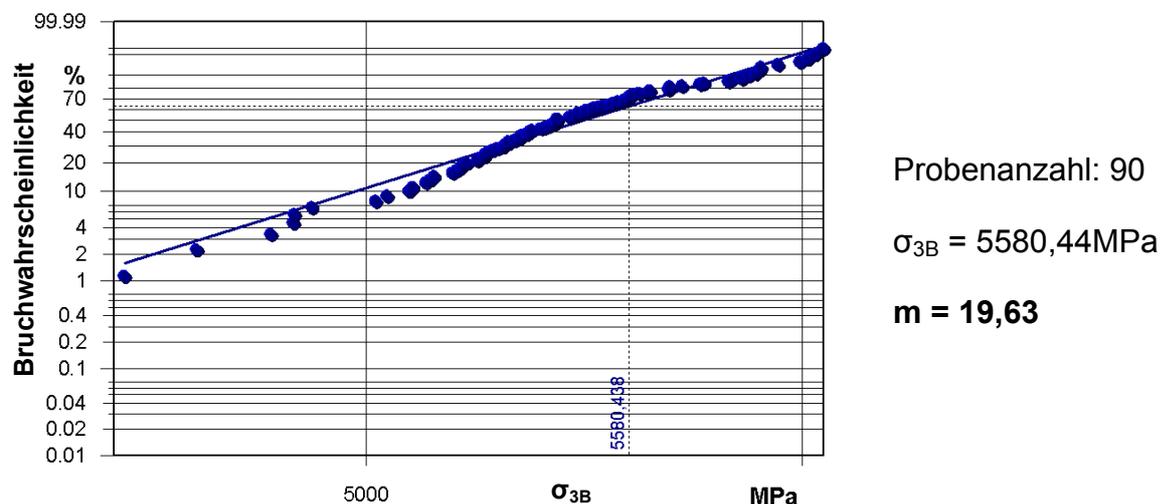


Bild 15: Weibulldiagramm: Bruchwahrscheinlichkeit über der Einzelfaserbruchspannung (σ_{3B})

Am Beispiel der Glasfasern mit ihren isotropen Materialeigenschaften und linear-elastischem Dehnungsverhalten zeigt sich deutlich der Vorteil der Bruchspannungs- gegenüber der Bruchkraftauswertung. Durch die auf den jeweils errechneten Durchmesser bezogenen Spannungswerte kann die Streuung der Faserdurchmesser eliminiert werden, was zu wesentlich höherem Weibullmodul und somit statistisch sichereren Werten führt.

Nach Literaturangaben (siehe Kapitel 4.4) genügen bereits 30 Einzelmessungen zur Charakterisierung der Bruchwahrscheinlichkeit nach Weibull. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse, wenn jeweils 30 Messungen zu einer Weibullauswertung für Bruchkraft und Bruchspannung zusammengefasst werden. Die Angabe der prozentualen Abweichung bezieht sich dabei auf das Ergebnis bei entsprechender Auswertung aller 90 Proben, wie in Bild 14 und Bild 15 dargestellt.

Tabelle 5: Weibullauswertung: 30 Proben vs. 90 Proben

m	F_{3B} [mN]	Abweichung [%]	m	σ_{3B} [mN]	Abweichung, σ_{3B} [%]
10,66	38,36	2,3	19,57	5619,52	0,7
9,51	38,79	1,2	21,19	5522,48	1,0
9,73	40,53	3,2	19,19	5594,83	0,3
9,55	39,27	Referenz	19,63	5580,44	Referenz

Es zeigt sich, dass sich sowohl die Bruchkraft als auch die Bruchspannungen bei 63,21% Bruchwahrscheinlichkeit untereinander nur geringfügig unterscheiden und die Beschränkung auf einen Umfang von 30 Proben, wie in der Literatur empfohlen, gerechtfertigt erscheint. Die Weibullmodule der 3 Serien entsprechen ebenfalls gut dem der Referenzauswertung, zeigen allerdings Abweichungen bis 12% (bei Spannungsauswertung „nur“ 8%). Die Spannungsauswertung bringt insgesamt die besseren im Sinne von sichereren Ergebnissen.

- Einfluss unterschiedlicher Prüfer

Um einen eventuellen Prüferinfluss auszuschließen, wurde die Probencharge durch einen zweiten Prüfer gegengemessen. Probenmaterial und Randbedingungen entsprachen sich. Die Ergebnisse sind, bezogen auf den Wert des ersten Prüfers bei ausgewerteten 90 Einzelfasertests (Referenzwert), dargestellt. Die Abweichungen liegen bei allen betrachteten Probenanzahlen unter 2%. Ein Prüferinfluss ist somit nicht zu erwarten.

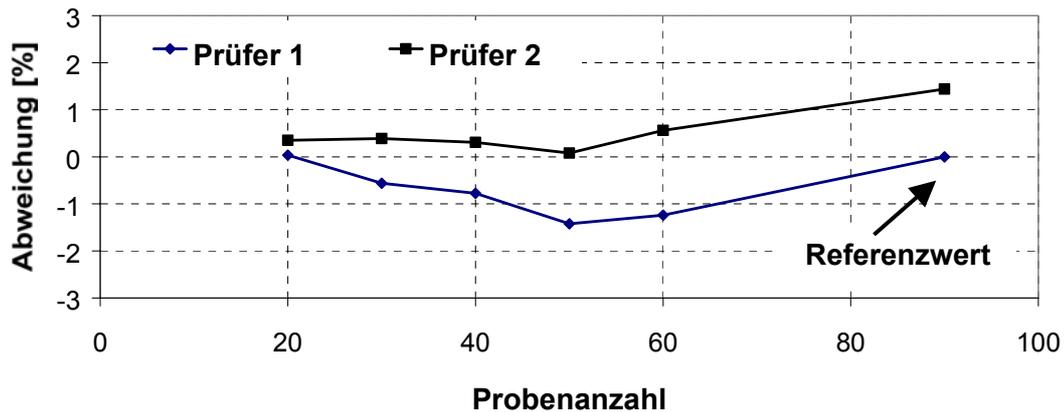


Bild 16: Abweichungen der Bruchspannungsauswertungen über der Probenanzahl bei unterschiedlichen Prüfern

- Einfluss der Faserpräparation

Um Einzelfaseruntersuchungen zu ermöglichen, erfordert dies die Fasern von der sie umgebenden Matrix zu trennen. Dies muss möglichst schonend, also ohne nennenswerte Beeinflussung geschehen. Die Separation kann thermisch, aber auch chemisch vorgenommen werden. Das Veraschen der polymeren Matrix (Pyrolyse) bei Temperaturen zwischen 450 und 550°C zeichnet sich zwar durch eine einfache, matrixunabhängige und schnelle Vorgehensweise aus, führt aber auch zum Ausglühen der Fasern mit Gefügeveränderungen. Eigene Versuche ergaben teils stark gekrümmte Fasern. Senkt man die Temperatur, wie von Sawyer [82] beschrieben, wird zwar die Faser minimal verändert, es ergeben sich allerdings sehr lange Prozesszeiten. Wolf [54] gibt ein Verfahren an, bei dem die Prozesstemperatur unterhalb der Erweichungs- bzw. Kristallitschmelztemperatur der Matrix so lange gehalten wird, bis eine fortgeschrittene thermische Zersetzung vorliegt. Dann erfolgt eine Temperaturanhebung (Prozessbeschleunigung) und nach vollständiger Pyrolyse wird der Vorgang umgehend beendet. Dies zeigt sich faserschonender, benötigt aber immer noch Präparationszeiten von meist über einem Tag.

Für die mikroskopischen Betrachtungen dieser Arbeit werden die Fasern chemisch aus dem Matrixwerkstoff im Heißextraktionsverfahren (Soxhlet-Extraktion nach DIN 53738) herausgelöst. Im Falle des Polyamids geschieht dies mittels Ameisensäure bei einer Temperatur von 100°C, bei Polypropylen bringt Xylol bei 140°C gute Ergebnisse. Anschließend werden die extrahierten Fasern bei 70°C unter Normdruckbedingungen rückgetrocknet. Im Allgemeinen liegen die Präparationszeiten unter 2 Stunden.

Vergleichende Untersuchungen an neuwertigen, im Soxhletverfahren behandelten und unbehandelten Glasfasern, erbrachten im Bereich des Messfehlers der verwendeten Prüftechnik keine nachweisbaren Unterschiede.

Selbst wenn bei dieser Art der Fasergewinnung eine Beeinflussung der Fasern durch Diffusionsvorgänge nicht ganz auszuschließen ist, hätte dies dennoch keinerlei Auswirkungen auf die qualitativen Aussagen der im Verlauf dargestellten vergleichenden Untersuchungen, da alle Proben den gleichen Behandlungsbedingungen unterzogen wurden, auch die Referenzproben.

- Zusammenfassung

Abschließend lässt sich festhalten, dass der Dreipunktmikrobiegeversuch ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, auch kürzeste Faserfragmente mechanisch quantitativ zu charakterisieren. Dabei liegen die relativen Maximalfehler der verwendeten Prüftechnik mit < 1% bei reinen Vergleichs- und < 3% bei Absolutmessungen sehr niedrig. Die Auswertung der Kraft-Deformationskennlinie ermöglicht eine indirekte Faserdurchmesserbestimmung mit Fehlern unter 5%. Die damit gegebene Bruchspannungsauswertung hat den Vorteil deutlich höherer (etwa Faktor 2) Weibullmodule, also statistisch sichererer Ergebnisse. Die Probenanzahl kann auf 30 beschränkt werden, wobei mit einem Fehler gegenüber höherer Probenanzahl von etwa 1% bei Bruchspannungs- und > 3% bei Bruchkraftauswertung gerechnet werden muss. Dem gegenüber zeigen die Weibullmodule mehrerer Chargenmessungen eine höhere Streuung von bis zu 10%, diese scheint aber probenanzahlunabhängig zu sein und sich rein materialbedingt zu begründen. Einflüsse durch unterschiedliche Prüfer und die hier gewählte Art der Faserpräparation sind nicht zu erwarten.

4.4 Kenngrößenbestimmung bei spröden Materialien

Materialkennwerte von **duktilen Werkstoffen** zeigen meist eine geringe Streuung und können durch eine Gauß'sche Normalverteilung beschrieben werden. In der Darstellung der Häufigkeitsverteilung eines betrachteten Kennwerts zeigen sich diese um einen Mittelwert beidseitig, symmetrisch in Form der sog. Gauß'schen Glockenkurve verteilt. Statistisch sichere Werte werden meist schon nach 5 bis 10 Proben erreicht und in Form des Mittelwertes \bar{x} sowie der Standardabweichung s (STABW) angegeben.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Mittelwert} \quad \text{(Gleichung 24)}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}$$

Standardabweichung (Gleichung 25)

Durch ein Vielfaches der STABW lassen sich wiederum Vertrauensbereiche P [%] angeben, mit denen der gesuchte, wahre Wert x_0 innerhalb der Grenzen eines Vielfachen u der STABW liegt ($x_0 = \bar{x} \pm us$). In der Praxis wird häufig die einfache (P = 68,27%), die 1,96 - fache (P = 95%, oder 95%iger Vertrauensbereich) oder die dreifache (P = 99,7%) Standardabweichung angegeben.

Die Kenngrößen **spröder Werkstoffe** wie Keramik, Glas, Hartmetall, usw. hingegen streuen statistisch in Abhängigkeit von der Werkstoffzusammensetzung, der Korngröße der Ausgangs- und Zusatzmaterialien, der Fertigungsbedingungen und des Herstellverfahrens sehr stark [83]. Man findet eine Häufigkeitsverteilung, die beim Wert null einsetzt, streng monoton bis zu einem Maximalwert ansteigt und dann monoton abfällt. Diese Verteilung ist deutlich asymmetrisch. Somit liegt, bedingt durch den Fertigungsprozess aber auch durch äußere Belastungen und Einwirkungen, eine Defektgrößenverteilung vor, die für unterschiedliche Proben zu stark streuenden z. B. Bruchfestigkeitskennwerten führt. Dabei versagen spröde Materialien durch Rissausbreitung, ausgehend vom größten sog. kritischen Defekt [84], die Bruchfestigkeit zeigt sich zudem von geprüften Probenvolumen abhängig. Es ist demnach eine der Sprödigkeit des Werkstoffs angemessene Festigkeitscharakterisierung notwendig, die es zum einen erlaubt, Materialkenngrößen bei gegebener Streuung zu ermitteln, zum andern eine Übertragbarkeit der an Laborproben gewonnenen Festigkeitswerte auf das reale Bauteil (belastetes Volumen) ermöglicht. Bild 17 zeigt beispielhaft im Vergleich die prinzipiellen Häufigkeitsverteilungen einer Festigkeitskenngröße duktiler und spröder Werkstoffe.

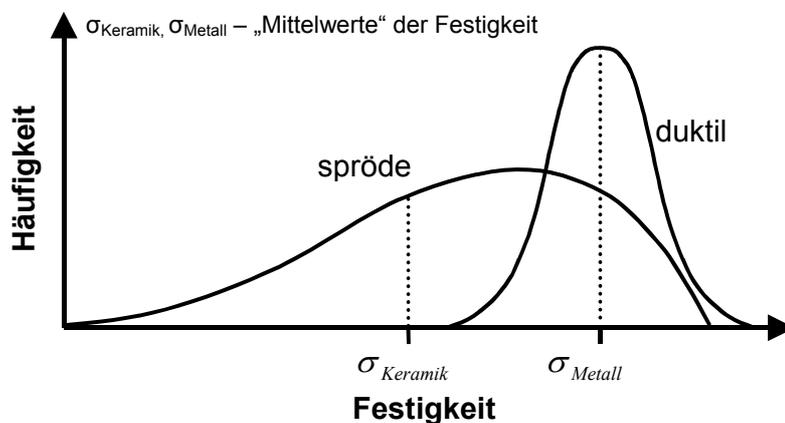


Bild 17: Prinzipielle Häufigkeitsverteilung der Festigkeit am Beispiel duktiler und spröder Werkstoffe nach [83]

4.4.1 Die Weibullverteilung zur Beschreibung spröder Werkstoffe

Bereits 1939 veröffentlichte Weibull [79] eine Arbeit, in der er eine spezielle Verteilungsfunktion angab, durch die die statistische Verteilung der Festigkeit eines Materials beschrieben werden sollte. Die spezielle Form dieser Verteilung

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \text{Dreiparameteransatz} \quad (\text{Gleichung 26})$$

(σ = anliegende Spannung (Festigkeit); V = belastetes Volumen; V_0 = charakteristisches Volumen; P = Wahrscheinlichkeit mit der das Material bei der Belastung σ bricht (Bruchwahrscheinlichkeit); σ_u , σ_0 , m = Weibullparameter: Schwellenspannung; charakteristische Spannung bei der das Material bricht, entspricht dem Mittelwert einer Normalverteilung; Weibullmodul)

wurde darin exakt formuliert, u.a. durch die Annahme des sog. ‘weakest-link-Prinzips’ (Prinzip der schwächsten Stelle). Dieses besagt, dass die Festigkeit eines Materialvolumens durch das Minimum der Festigkeiten aller Teilvolumina bestimmt wird: „Eine Kette ist nur so stark wie ihr schwächstes Glied“ [77,83]. Weiterhin wurde ein isotropes und statistisch homogenes Material angenommen, was wiederum dazu führt, dass die Wahrscheinlichkeit, einen Defekt innerhalb eines beliebig kleinen Volumens zu finden, über das Materialgesamtvolumen gleich ist. Damit ist klar:

- Die Wahrscheinlichkeit, große und damit gefährliche Risse zu finden, wächst mit der Größe des belasteten Volumens. Damit wächst auch die Bruchwahrscheinlichkeit.
- Die Festigkeit wird nicht durch einen Mittelwert charakterisiert, sondern durch eine Verteilung von kleinsten Festigkeitswerten oder größten Rissen bzw. durch eine entsprechende Bruchwahrscheinlichkeit.

Durch die Annahme einer Weibullverteilung bzw. einer statistischen Behandlung des Sprödbruchs wird grundsätzlich das Problem Materialkennwert – Übertragbarkeit gelöst. Der Parameter m stellt so etwas wie eine Materialkonstante dar, die Übertragbarkeit wird durch die Berücksichtigung des belasteten Volumens geliefert.

4.4.1.1 Schwellenspannung σ_u und Modul m

Wird ein diskreter Satz von Messdaten durch eine Verteilung gemäß Gleichung 26 approximiert, so spricht man von einer 3-Parameter-Weibull-Anpassung. In der Praxis

hat sich jedoch die so genannte 2-Parameter-Anpassung durchgesetzt. Diese ergibt sich, wenn die Schwellenspannung σ_u gleich null gesetzt wird.

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \begin{array}{l} \text{Zweiparameteransatz} \\ \text{mit } \sigma_u = 0 \end{array} \quad (\text{Gleichung 27})$$

Der Grund für die Bevorzugung liegt in der Streuung der Festigkeitswerte. Bedingt durch das Nullsetzen der Schwellenspannung σ_u ist diese keiner probenzahlabhängigen Unsicherheit mehr unterworfen und führt zu konservativeren, also sichereren Bruchwahrscheinlichkeitsbeurteilungen. So kann es niemals zu der vielleicht fatalen Aussage für eine Spannung $0 < \sigma \leq \sigma_u$ kommen, dass die Bruchwahrscheinlichkeit für σ gleich null ist. Ein weiterer Grund ist in der Anwendung des so genannten Weibull-Plots zu sehen. Bei Proben, die dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung folgen, ergibt sich in einer Auftragung von $\ln(-\ln(1-P))$ über $\ln\sigma$ eine Gerade mit der Steigung m . Die charakteristische Bruchspannung σ_0 wird aus dem Weibull-Diagramm bei $\ln(-\ln(1-P)) = 0$ abgelesen. Hier ist die Bruchwahrscheinlichkeit $P = 1 - e^{-1} = 0,6321$. Der Modul errechnet sich aus:

$$m = \ln\left(\ln\frac{1}{1-P(\sigma)}\right) - \ln\sigma \quad \text{Modul } m \quad (\text{Gleichung 28})$$

Zur Darstellung in einem Weibull-Diagramm werden die Festigkeitswerte der N Proben der Größe nach geordnet. Die Bruchwahrscheinlichkeit P bei der Spannung σ_i der Einzelwerte lässt sich ermitteln aus [86]:

$$P(\sigma_i) = \frac{i}{N+1} \quad (\text{Gleichung 29})$$

Kamiya und Kamigaito [86] und Khalili und Kromp [87] untersuchen mit Hilfe der Monte Carlo-Simulationstechnik weitere Ansätze zur Berechnung der Versagenswahrscheinlichkeit P bei geringer Probenanzahl und geben zur Erhöhung der Genauigkeit der Auswertung folgende Gleichung an:

$$P(\sigma_i) = \frac{i - \frac{1}{2}}{N} \quad (\text{Gleichung 30})$$

Im Weibull-Plot wird nur dann eine Gerade mit der Steigung m gefunden, wenn $\sigma_u = 0$ gilt. Dies ermöglicht die Extrapolation nach kleinen Bruchwahrscheinlichkeiten (kleine Lasten, hohe Lebensdauer) hin, und nur diese sind für die Praxis relevant. Dabei ist die

Annahme $\sigma_u = 0$ sehr konservativ. Sie bedeutet, dass es immer eine Bruchwahrscheinlichkeit gibt, unabhängig von der (kleinen) Belastung. Vielfach kann die Anpassung an die Messpunkte durch die a priori Wahl $\sigma_u = 0$ nicht geleistet werden. Mit der Schwankung der Schwellenspannung $\sigma_u \neq 0$ geht auf Grund der analytischen Form der Verteilung auch eine Schwankung des Weibullmoduls m einher. Wie die Erfahrung und Computersimulation [88] zeigen, ist das Vertrauen bzw. der Vertrauensbereich bei gleichem Stichprobenumfang für eine 2-Parameter-Anpassung größer als für eine 3-Parameter-Anpassung. Obwohl der 3-Parameter-Ansatz in Einzelfällen eine bessere Übereinstimmung zwischen angepasster Kurve und Daten ergeben kann, wird seine Anwendung im Allgemeinen nicht empfohlen, da die üblichen Verfahren zur Parameterbestimmung zu numerischen Instabilitäten führen können. Für die zweiparametrische Weibullverteilung $\sigma_u = 0$ konnten hingegen Beziehungen bestätigt werden, aus denen sich zu einem gegebenen Datensatz vom Umfang N Vertrauensbereiche für die Parameter berechnen lassen. Diese Vertrauensbereiche sind aus der Sicht des Numerikers – unter Berücksichtigung der statistischen Sicherheit – als exakt zu betrachten [88]. Somit bestimmt der Weibullmodul m im zweiparametrischen Ansatz die Schärfe der Verteilung (m groß = schmale Verteilung, geringe Streuung / m klein = breite Verteilung, große Streuung). Der Modul m gilt daher als Homogenitätsparameter und beschreibt die Art der Defektpopulation.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass formal die Probleme der Volumenabhängigkeit (Übertragbarkeit) und der Streuung durch eine statistische Behandlung gelöst werden. Der 3-Parameter-Weibullansatz ist zur Anpassung an die Messpunkte gut geeignet, besser als ein 2-Parameter-Ansatz. Bei einem 3-Parameter-Ansatz ist m jedoch nur ein Anpassungsparameter ohne jegliche physikalische Bedeutung. Die Bedeutung von m als Homogenitäts- und Streuparameter ist nur dann gegeben, wenn $\sigma_u = 0$ gesetzt wird. Dies ist auch zur Extrapolation zu kleinen Lasten oder niedrigen Bruchwahrscheinlichkeiten hin notwendig. Mit $\sigma_u = 0$ verliert allerdings der Weibullansatz seine Flexibilität bei der Anpassung an die Messpunkte.

4.4.1.2 Probenanzahl, Parameterschätzer

Dass die Zuverlässigkeit der Anpassungsparameter einer 2-parametrischen Weibullverteilung von der Probenzahl bzw. vom Stichprobenumfang abhängt, ist allgemein verständlich. In früheren Arbeiten zur Weibullverteilung wurden Computersimulationen

durchgeführt, wonach zur Bestimmung des Weibullmoduls m ein Probenumfang von $n = 30$ als ausreichend erachtet wird [88]. In der Regel werden allerdings 50 Festigkeitswerte ermittelt, um die Streuung der Probenfestigkeit besser zu erfassen [86]. Der Vollständigkeit wegen sei an dieser Stelle noch auf die Abhängigkeit der Parameterstreuung von der Auswertemethode hingewiesen [88]. Das heißt, es ergeben sich z. B. mit der ‘Methode der kleinsten Fehlerquadrate’ andere Anpassungsparameter als mit der ‘Maximum-Likelihood-Methode’, jedoch sind die Unterschiede nicht gravierend.

Die im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse der Einzelfaserfestigkeitsuntersuchungen wurden mittels dem zweiparametrischen Ansatz der Weibullverteilung nach DIN 51110 für den Fall des Dreipunktbiegeversuchs statistisch abgesichert.

4.4.2 Variierungen der Weibullverteilung

Aus der Literatur sind Abwandlungen der Weibullverteilung bekannt, welche im Folgenden kurz angesprochen werden.

Unter der Annahme, dass Defekte in der Probe eine bestimmte Größe nicht überschreiten, gibt Harlow [89] eine Abwandlung der dreiparametrischen Weibullverteilung an, die bei einer festzulegenden Mindestfestigkeit σ_u abbricht:

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0 - \sigma_u} \right)^m \right] \quad (\text{Gleichung 31})$$

Knoff [90] zeigt am Beispiel von Aramidfasern, unter der Annahme einer endlichen Ausdehnung bruchauslösender Fehlstellen in Faserlängsrichtung, dass mit abnehmender Prüflänge die ermittelten Festigkeiten so lange steigen, bis die Prüflänge die Größenordnung des Einflussbereiches λ der Fehler erreicht. Danach bleibt die Festigkeit konstant. Diese Länge λ muss unter Anpassung der Prüfwerte geschätzt werden und betrug im Falle der Aramidfasern etwa 5mm. Knoff gibt zur Berechnung folgende Form an:

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{l}{\lambda} + 1 \right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (\text{Gleichung 32})$$

Watson und Smith [91] wiederum schlagen vor, durch einen experimentell angepassten Exponenten γ zwischen 0 und 1 die Änderung des Volumens zu gewichten, um eine bessere Beschreibung der Größenabhängigkeit zu ermöglichen:

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{V}{V_0} \right)^\gamma \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (\text{Gleichung 33})$$

Cohen [92] gibt zur Beschreibung von Festigkeitsverteilungen bei Fasern, die auf Grund zweier bruchrelevanter Defektarten einen Knick im Diagramm aufweisen, die Überlagerung zweier Weibullverteilungen wie folgt an:

$$P(\sigma, V) = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left[\left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_2} \right] \right] \quad (\text{Gleichung 34})$$

Sigl [93] zeigt, wie theoretisch unterschiedliche Defektarten zu einem oder auch mehreren Knicken im Weibull-Diagramm führen.

4.4.3 Einsatz der Weibullverteilung bei Volumendefekten, effektives Volumen

Um Festigkeitskennwerte an spröden Materialien zu erhalten, werden in der Praxis zumeist Biegeversuche an Proben durchgeführt. Diese haben den Vorteil, dass sie entgegen dem Zugversuch keine Fixierung oder Einspannung benötigen und somit das Problem einer aufwendigen Versuchsvorbereitung umgehen. Gerade bei spröden Materialien kommt es häufig im Bereich der Kraffteinleitung, auf Grund des mehraxialen Spannungszustandes, zum vorzeitigen Versagen. Da im Biegeversuch eine Kombination aus Druck-, Zug- und Schubbeanspruchung vorliegt, muss sichergestellt werden, dass die Probe durch Zug versagt [94]. Schubversagen kann durch geeignete Wahl des l/d -Verhältnisses der Probe bzw. des Widerlagerabstandes vermieden werden [95], Druck- oder Zugversagen ist materialabhängig. Da in Biegeversuchen auf Grund der inhomogenen Spannungsverteilung das belastete Volumen (sog. effektive Volumen) kleiner dem Probenvolumen und damit dem des entsprechenden Zugversuchs (konstante Zugspannung über dem Probenquerschnitt und der Prüflänge) ist, werden im Allgemeinen höhere Bruchfestigkeiten ermittelt. Um nun volumenbezogene Festigkeitswerte angeben zu können, müssen die im Biegeversuch ermittelten Bruchwerte (bei Zugversagen!) auf das Volumen entsprechender Zugproben umgerechnet werden. Unter effektivem Volumen versteht man also das Volumen, welches im Zugversuch die gleiche Festigkeit erbracht hätte, wie das geprüfte Volumen bei der inhomogenen Spannungsverteilung [96]. Damit ergeben sich auch die Vorteile des Vierpunktbiegeversuchs gegenüber dem Dreipunktbiegeversuch, da hier das überprüfte effektive Volumen auf Grund der Momentenverteilung größer ist. Nach Danzer [96] berechnet

sich das effektive Volumen V_{eff} aus dem geprüften Probenvolumen V_0 und dem Weibullmodul m für den Dreipunktbiegeversuch (3B) zu:

$$V_{\text{eff},3B} = \frac{1}{2(m+1)^2} V_0 \quad \begin{array}{l} \text{effektives Volumen,} \\ \text{Dreipunktbiegeversuch} \end{array} \quad \text{(Gleichung 35)}$$

und dem Vierpunktbiegeversuch (4B) bei aufgelagerter Gesamtlänge l und Druckstempeln bei $0,25l$ und $0,75l$ zu:

$$V_{\text{eff},4B} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{(m+1)^2} + \frac{1}{m+1} \right) V_0 \quad \begin{array}{l} \text{effektives Volumen,} \\ \text{Vierpunktbiegeversuch} \end{array} \quad \text{(Gleichung 36)}$$

Da im Anwendungsfall realer Bauteile die Strukturen im Regelfall größer der geprüften Volumina sind, kann nun mit:

$$\sigma_V = \sigma_{V_{\text{eff}}} \left(\frac{V_{\text{eff}}}{V} \right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{(Gleichung 37)}$$

zu größeren Volumen hin extrapoliert werden. Für das Volumen des Bauteils ist hierbei das unter Beanspruchung stehende Volumen einzusetzen, und die Belastungsart muss identisch sein. Für Druckbelastungen gilt dieser Zusammenhang nicht! Die Symmetrieeigenschaften können bei Betrachtung der Festigkeitsbeschreibung von Verstärkungsfasern genutzt werden. Bei Fasern konstanten Querschnitts A ist das Faservolumen V proportional zur Faserlänge l mit $V = Al$, so dass in diesem Fall an Stelle von V_{eff}/V der Quotient l_{eff}/l treten kann. Die Umrechnung der charakteristischen Bruchspannung auf eine andere Bezugslänge erfolgt dann durch:

$$\sigma_l = \sigma_{l_{\text{eff}}} \left(\frac{l_{\text{eff}}}{l} \right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{(Gleichung 38)}$$

4.4.4 Einsatz der Weibullverteilung bei oberflächengeschädigten Fasern, effektive Oberfläche [97]

Nachdem in Kapitel 4.3 der Dreipunktmikrobiegeversuch zur Festigkeitsbestimmung kleinster Faserfragmente vorgestellt wurde, gilt es nun, eine geeignete Beschreibung der Festigkeitsverteilungen bereitzustellen und nachfolgend den ermittelten charakteristischen Bruchfestigkeitskennwert zu Vergleichszwecken in einen Kennwert unter realen Belastungsbedingungen, also reiner Zugbelastung, umzuwandeln.

Zur Beschreibung der Festigkeitsverteilung wird aus den zuvor beschriebenen Gründen die (abgewandelte) zweiparametrische Weibullverteilung nach DIN 51110 gewählt.

$$P(\sigma_{3B}) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_{3B}}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \begin{array}{l} \text{Zweiparameteransatz} \\ \text{mit } \sigma_u = 0 \end{array} \quad \text{(Gleichung 39)}$$

Somit lässt sich auf Basis von 35 bis 50 Biegeversuchen an einzelnen Fasern eine materialcharakteristische Bruchspannung (σ_{3B}) bei einer Bruchwahrscheinlichkeit von 63,21% und der Weibullmodul (m) bestimmen.

Unter der Annahme, dass die im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Faserschädigungen durch Verarbeitung, Recycling, Pigmentierung oder chemische Angriffe einzig an der Oberfläche stattfinden und gegenüber den (bereits vorhandenen) volumeninternen Defekten dominieren, werden im Folgenden ausschließlich die belasteten Oberflächen betrachtet. Basis der nachfolgenden Überlegungen ist somit die oberflächenabhängige Betrachtung der Bruchfestigkeitsverteilung und nicht wie in Kapitel 4.4.3 die volumenabhängige. Der Begriff der effektiven Oberfläche (S_{eff}) wird eingeführt,

$$P(\sigma_{3B}, S_{eff,3B}) = 1 - \exp\left[-\frac{S_{eff,3B}}{S_0} \left(\frac{\sigma_{3B}}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \begin{array}{l} \text{Bruchwahrscheinlichkeit als} \\ \text{Funktion von } \sigma_{3B}, S_{eff,3B} \end{array} \quad \text{(Gleichung 40)}$$

wobei nun im Gegensatz zu V_0 in Gleichung 27 auch S_0 als die charakteristische Oberfläche betrachtet wird. Die effektive Oberfläche ist somit die Oberfläche, welche im Zugversuch und unter konstanter Spannungsverteilung die gleiche Festigkeit erbracht hätte wie die geprüfte Oberfläche im Biegeversuch und bei inhomogener Spannungsverteilung. Um nun zu Zugversuchen vergleichbare Bruchspannungen angeben zu können, die der realen Beanspruchung der Fasern angemessen sind, müssen zunächst die effektiven Oberflächen für Zug- und Biegebelastung berechnet werden.

Unter der Voraussetzung der Weibullverteilung, dass die Probe einzig auf Grund der Zugbeanspruchung versagt, lässt sich die effektive Oberfläche aus der Integration der Spannung σ über die wirklich auf Zug beanspruchte Oberfläche der Probe in allgemeiner Form mit:

$$S_{eff} = \iint_S \left(\frac{\sigma}{\sigma_R}\right)^m dS \quad \text{(Gleichung 41)}$$

bestimmen, wobei σ_R der Referenz- oder Höchstspannung entspricht. Im Falle der Zugprobe (Index: Z) ist die Spannung in der Rundprobe (Faser) mit dem

Durchmesser d und der Länge l über den Querschnitt konstant und es gilt:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{4F}{\pi d^2} = \sigma_{R,Z} \quad (\text{Gleichung 42})$$

Somit ist nach Gleichung 41 die effektive Oberfläche im Zugversuch ($S_{\text{eff},Z}$) gegeben durch:

$$S_{\text{eff},Z} = \int_0^l \int_0^{\pi d} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{R,Z}} \right)^m dS = \int_{\pi dl} 1^m dS = \pi dl \quad \text{effektive Oberfläche } (S_{\text{eff},Z}) \quad (\text{Gleichung 43})$$

Im Dreipunktbiegeversuch (Index: 3B) mit mittig angreifender Kraft liegt eine symmetrische, von beiden Auflagern zur Kräfteinleitung hin linear ansteigende Momentenverteilung vor. Die Oberfläche wird somit inhomogen und nur einseitig auf Zug belastet. Mit dem maximalen Biegemoment:

$$M_{\text{max}} = \frac{Fl}{4} \quad (\text{Gleichung 44})$$

und der maximalen Biegespannung (ist hier auch Referenzspannung):

$$\sigma_{R,3B} = \frac{M_{\text{max}}}{W} = \frac{32 Fl}{4\pi d^3} = \frac{8Fl}{\pi d^3} \quad (\text{Gleichung 45})$$

ergibt sich in den kartesischen Koordinaten x, y im Bereich $0 \leq x \leq \frac{l}{2}$ und $0 \leq y \leq \frac{d}{2}$ für die Biegespannungsverteilung:

$$\sigma(x, y) = \frac{32F}{\pi d^4} xy \quad (\text{Gleichung 46})$$

Führt man nun die Polarkoordinaten r und φ ein, so folgt für die kartesischen Koordinaten $y = r \cos \varphi$ und $z = r \sin \varphi$. Der Quotient $\sigma(x, y) / \sigma_{R,3B}$ wird somit, in Analogie zu Gleichung 43, für die Dreipunktbiegebelastung zu:

$$\frac{\sigma(x, y)}{\sigma_{R,3B}} = \frac{4}{dl} xy = \frac{2}{l} x \cos \varphi \quad (\text{Gleichung 47})$$

Durch Integration der Bereiche $0 \leq x \leq \frac{l}{2}$ und $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$ nach $d\varphi dx$ (also einem Achtel der Probenoberfläche) und mit $dS = \frac{d}{2} d\varphi dx$ (auf Grund der Polarkoordinaten) erhalten

wir einen Teil der effektiven Oberfläche, hier gekennzeichnet mit *, zu:

$$S_{eff,3B}^* = \int_0^{\frac{l}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{2}{l} x \cos \varphi \right)^m \frac{d}{2} dx d\varphi = \frac{dl}{4(m+1)} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^m(\varphi) d\varphi = \frac{dl}{4(m+1)} I(\varphi) \quad (\text{Gleichung 48})$$

Aus Symmetriegründen der Faser und der Belastungsart (nur die der Kräfteinleitung abgewandte Seite ist auf Zug belastet) ist die wahre effektive Oberfläche gleich dem Vierfachen von $S_{eff,3B}^*$ und somit:

$$S_{eff,3B} = \frac{dl}{(m+1)} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^m(\varphi) d\varphi = \frac{dl}{(m+1)} I(\varphi) \quad (\text{Gleichung 49})$$

Durch die Kenntnis der beiden effektiven Oberflächen sowohl im Zugversuch ($S_{eff,Z}$) als auch im Dreipunktbiegeversuch ($S_{eff,3B}$) kann nun analog zu Gleichung 37 die entsprechende Zugfestigkeit, bei gleicher Prüflänge der im Biegeversuch getesteten Probe, ermittelt werden durch:

$$\sigma_{S,Z} = \sigma_{S,3B} \left(\frac{S_{eff,3B}}{S_{eff,Z}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{Gleichung 50})$$

Die Umrechnung dieser errechneten Bruchspannung auf eine andere, der realen Belastung entsprechende Bezugslänge erfolgt dann in gewohnter Weise durch Gleichung 38.

Als Beispiel der Umrechnung (Tabelle 6) von Biegefestigkeiten in äquivalente Zugfestigkeiten sei hier eine oberflächengeschädigte sowie -ungeschädigte Faser betrachtet.

Tabelle 6: Beispielrechnung der Dreipunktbiegefestigkeit in eine äquivalente Zugfestigkeit

σ_{3B} [MPa]	l [mm]	m	$S_{eff,3B}$	$S_{eff,Z}$	$\left(\frac{S_{eff,3B}}{S_{eff,Z}} \right)^{\frac{1}{m}}$	$\sigma_{S,Z}$ [MPa]	σ_1 [MPa]
5411	0,297	14,88	24,6 E-6	3,84 E-3	0,712	3854	3616
3339	0,197	9,76	44,4 E-6	3,84 E-3	0,633	2114	2001

(Widerlagerspalt = 115µm, $d_F = 10,62\mu\text{m}$, Werte aus SFT-Messreihe in Kapitel 6.2.2)

Nachfolgendes Bild 18 zeigt anhand eines Flussdiagramms den Verlauf der Festigkeitsumrechnung von Biege- in Zugfestigkeiten bei bruchauslösenden Volumen- oder Oberflächendefekten.

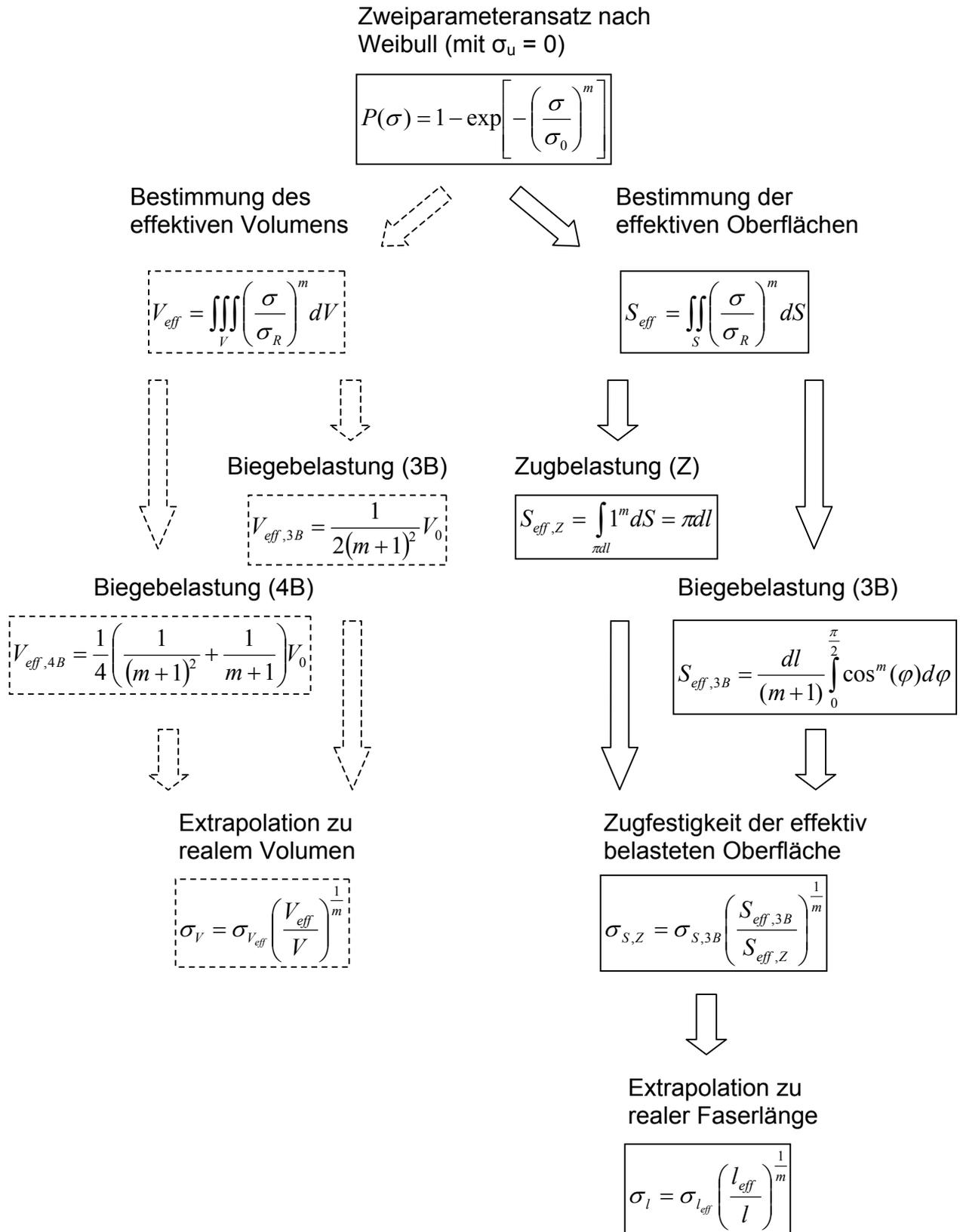


Bild 18: Flussdiagramm als Übersicht der Festigkeitsumrechnung von Biege- in Zugfestigkeiten bei bruchauslösenden Volumen- oder Oberflächendefekten

Nachfolgendes Bild 19 verdeutlicht den Einfluss des Moduls auf die Umrechnung von Biege- in Zugfestigkeiten. Mit fallendem Modul sinken die gerechneten Faserfestigkeiten unter Zugbelastung stark ab. Bild 20 vergleicht die im Biegeversuch gemessenen mit den errechneten Zugfestigkeiten. Je nach Modul ergeben sich unterschiedliche Umrechnungsfaktoren (Steigung der Geraden bei konstantem Modul).

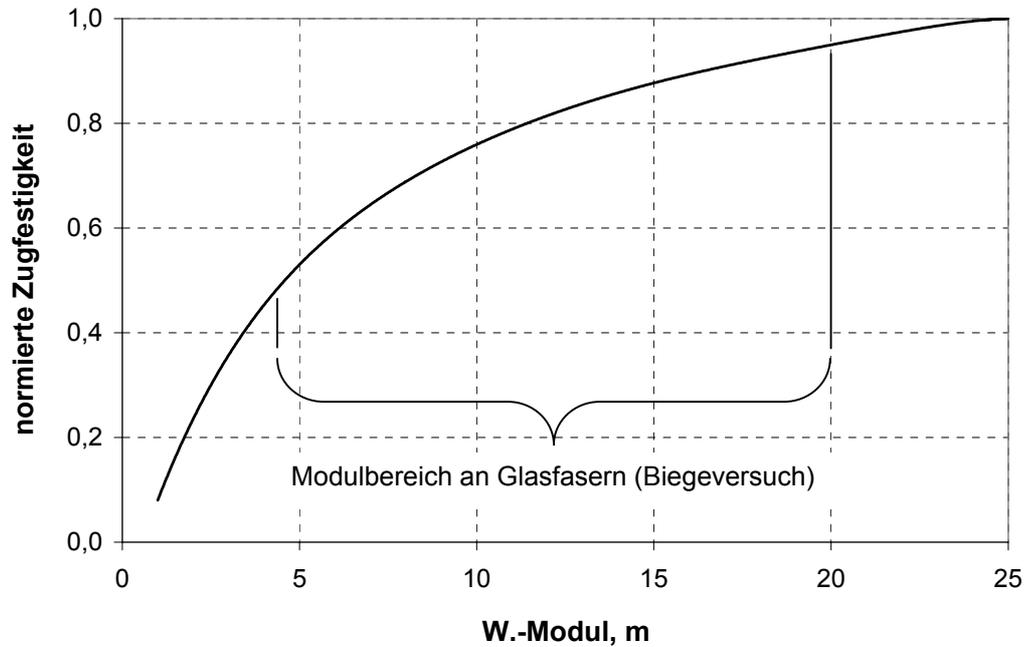


Bild 19: Auf den Maximalwert (m = 25) normierte Zugfestigkeit bei konstanter Biegefestigkeit in Abhängigkeit des Weibullmoduls der Faser

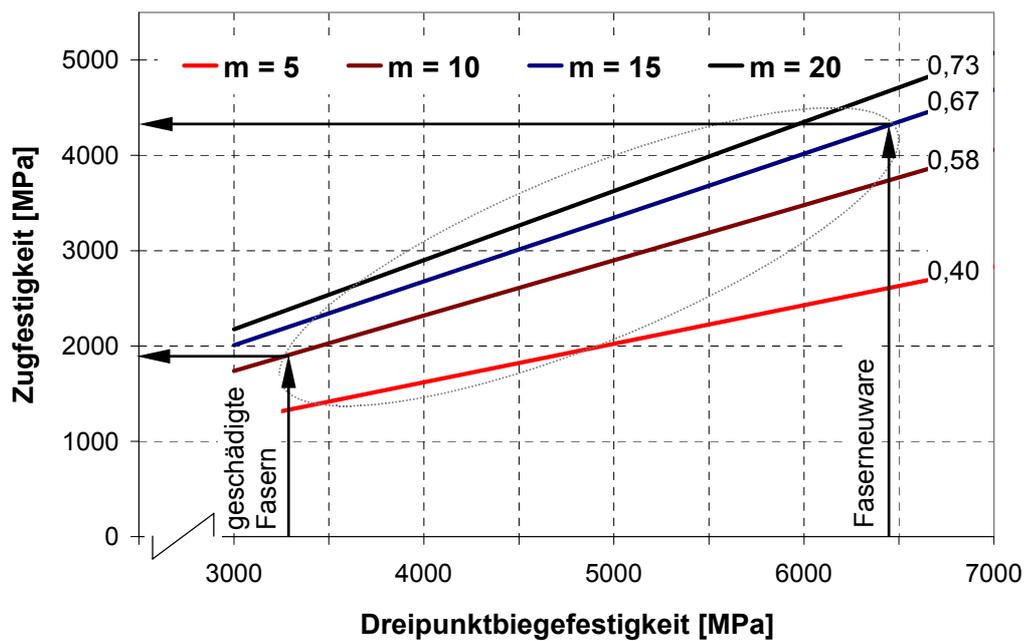


Bild 20: Äquivalente Zug- vs. Biegefestigkeiten (Rechnung: Modul variabel, $I_F = 300\mu\text{m}$, Widerlager spalt = $115\mu\text{m}$, $d_F = 10,62\mu\text{m}$, in Anlehnung an SFT-Messreihe in Kapitel 6.2.2)

Je nach gemessenem Modul lässt sich so die entsprechende Zugfestigkeit abschätzen. Da die Faserfestigkeit weiterhin mit ihrer Länge korreliert, gilt dies allerdings nur bei konstanter Länge, in der dargestellten Rechnung also nur bei 300µm. Andere Extrapolationslängen ergeben andere Faktoren.

Die Abhängigkeit der Rechnung von der Faserlänge, zu der es zu extrapolieren gilt, zeigt Bild 22. Es besteht, wie sich aus der Natur der Weibullverteilung ergibt, ein logarithmischer Zusammenhang unter dem mit zunehmender Faserlänge die Faserfestigkeit schnell abnimmt.

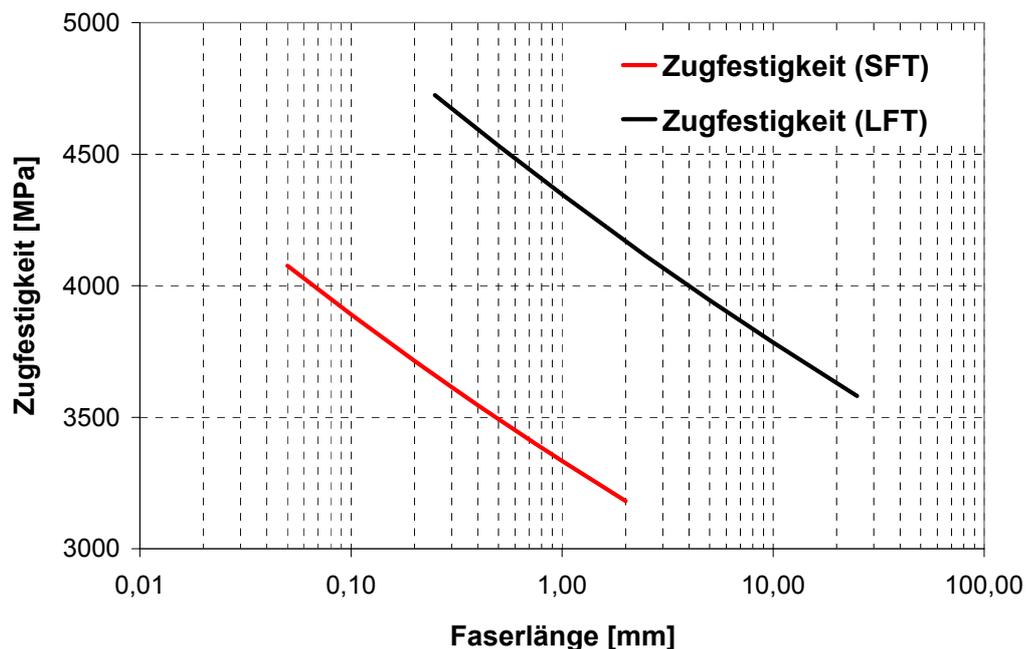


Bild 21: Zugfestigkeiten über der Faserlänge (Rechnung: Faserlänge variabel; **SFT**: $m = 14,9$, $\sigma_{3B} = 5411\text{MPa}$, $d_F = 10,62\mu\text{m}$, Widerlagerspalt = $115\mu\text{m}$, in Anlehnung an Messreihe Kapitel 6.2.2; **LFT**: $\sigma_{3B} = 6647\text{MPa}$, $m = 16,6$, $d_F = 18,17\mu\text{m}$, Widerlagerspalt = $158,25\mu\text{m}$, in Anlehnung an Messreihe Kapitel 6.4)

Hinweis: In der Darstellung bezieht sich die Rechnung auf zwei Messreihen, welche im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher erläutert werden. Hierzu sei nur insoweit angemerkt, dass man nicht generell ableiten kann, die im Durchmesser dickeren Fasern der LFT-Reihe wären bei gleicher Länge generell fester als diejenigen dünneren der SFT-Reihe. Vielmehr wurden auch bei anderen, hier nicht dargestellten, Messreihen ähnliche Ausgangsbiegefestigkeiten der Fasern bei SFT-Compounds festgestellt. Es handelt sich hier also lediglich um Beispielrechnungen zur Verdeutlichung des Zusammenhangs Faserlänge und -festigkeit.

5 Grundlagen zur Einfärbung diskontinuierlicher FKV

Ein Großteil der heute hergestellten Kunststoffe wird eingefärbt. Zunächst gilt es das ästhetische Bedürfnis des Kunden zu befriedigen, weiterhin wird von einer modernen Formgebung auch zunehmend Ausstrahlungskraft verlangt, um auf den Betrachter eine Reizwirkung auszuüben. Diese wird durch die Farbe unterstrichen und das Enderzeugnis gewinnt an Attraktivität, Farbe übt zudem eine Signalwirkung aus.

Gerade im Bereich der Freizeit- und Sportindustrie, aber auch zunehmend in eher technischen Anwendungen wird nach spezifisch eingefärbten Rohstoffen, Halbzeugen oder Produkten verlangt. Vielfach schränkt die Art der Anwendung, der spätere Einsatzbereich aber auch die Gesetzgebung die Vielfalt der zur Verfügung stehenden Farbmittel stark ein. So haben sich gerade die anorganischen Pigmente auf Grund ihrer hohen Echtheitseigenschaften und Systemverträglichkeit bei der Kunststoffeinfärbung seit langem bewährt. Wie Bild 22 zeigt, sind vier Fünftel der verwendeten Farbmittel anorganische Pigmente, der Rest organische Pigmente und Farbstoffe.

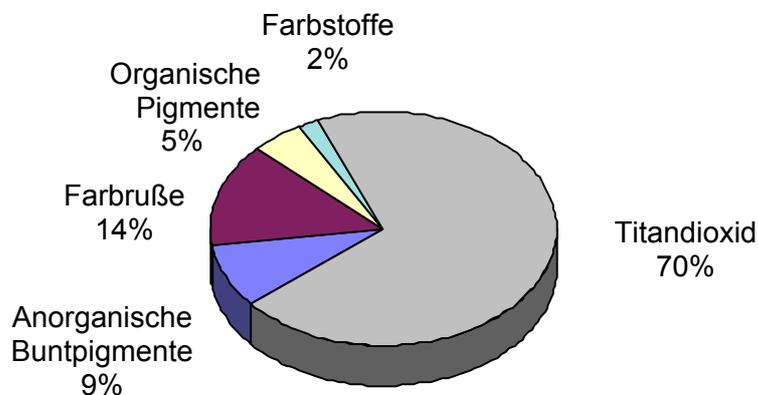


Bild 22: Einsatz von Farbmitteln beim Einfärben von Kunststoffen [98]

5.1 Begriffe und Definitionen

- Einteilung der Farbmittel

Farbmittel ist der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen. Man unterscheidet zwischen **Farbstoffen** und **Pigmenten** (vgl. DIN 55944), wobei Letztere für den Kunststoffbereich die weitaus größere Bedeutung besitzen. Pigmente sind unter den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen in Kunststoffen praktisch unlöslich, während Farbstoffe löslich sind (vgl. DIN 55949). Weiterhin wird nach der chemischen

Zusammensetzung in **anorganische** und **organische Farbmittel** und nach koloristischen Gesichtspunkten in **weiße, schwarze, bunte, glänzende und Licht emittierende (fluoreszierende) Farbmittel** unterschieden. Einen Überblick über die Einteilung der Farbmittel wird in nachfolgendem Bild 23 gegeben.

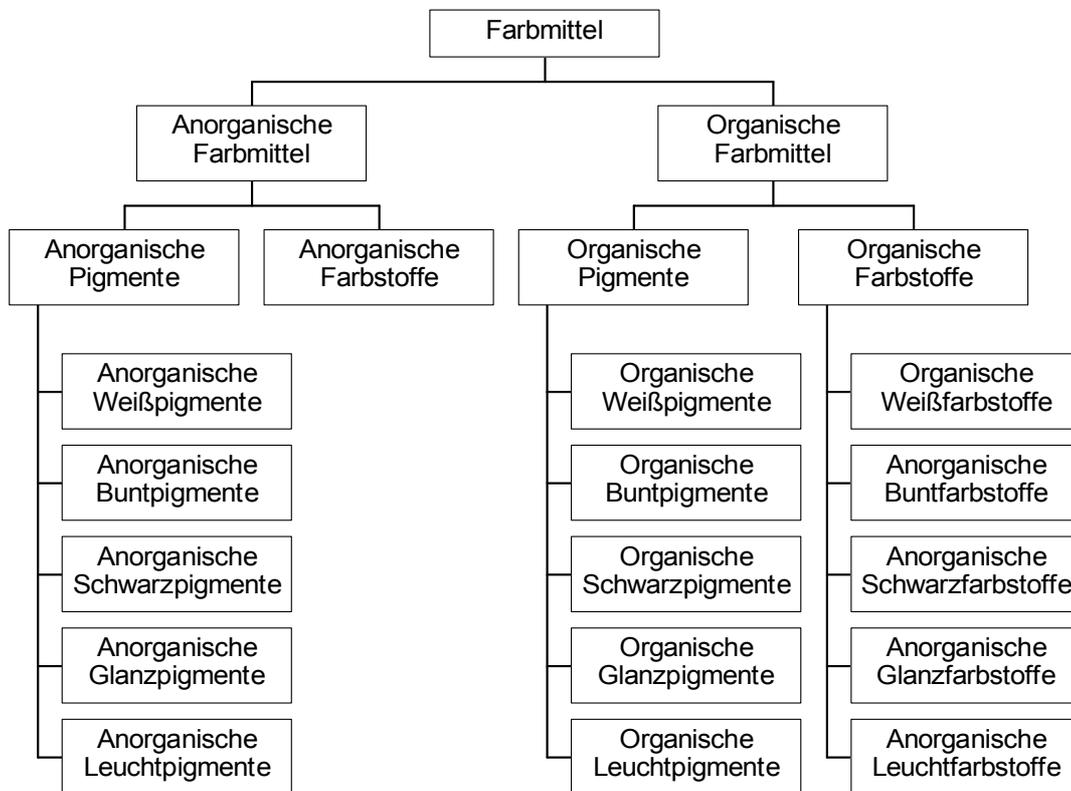


Bild 23: Einteilung der anorganischen und organischen Farbmittel nach koloristischen Gesichtspunkten (vgl. DIN 55944)

Die farbliche Veränderung als Folge der Einfärbung von Kunststoffen findet ihre Begründung in der wellenlängenabhängigen Absorption und/oder Remission (Streuung) des Lichtes. Hierbei ist grundsätzlich zu bemerken:

Farbstoffe können Licht nur absorbieren, nicht streuen, da die physikalische Voraussetzung für Streuung – eine bestimmte Teilchenmindestgröße – bei molekular gelösten Farbstoffen nicht gegeben ist; derartige Einfärbungen sind also transparent, soweit sie durch den Farbstoff bedingt sind, wobei vollständige Absorption des Lichtes zu schwarzen, eine selektive zu bunten Farbtönen führt. Eine nichtselektive Lichtstreuung, also „organische Weißfarbstoffe“, gibt es demnach aus physikalischen Gründen nicht. Die optische Wirkung von **Pigmenten** kann in gleicher Weise auf Lichtabsorption beruhen. Wenn sich allerdings die Brechzahl des Pigments von der des Kunststoffs wesentlich unterscheidet und eine bestimmte Teilchengröße gegeben ist,

erfolgt Remission, also ein Zurückwerfen des Lichtes. Aus dem ursprünglich transparenten Kunststoff wird ein weißer, deckend eingefärbter, jedoch bei gleichzeitig selektiver Lichtabsorption ein bunter, deckend eingefärbter Kunststoff.

Voraussetzung für Lichtstreuung ist eine bestimmte Teilchengröße. Bei sehr kleinen Teilchengrößen erfolgt keine Remission, bei sehr großen ebenfalls keine oder eine sehr geringe. Die optimale Teilchengröße für z. B. Titandioxid – das wirtschaftlich wichtigste Weißpigment – in Kunststoffen liegt bei etwa 0,2 – 0,3 μm . Bild 24 zeigt die Streukurven einiger Weißpigmente in Abhängigkeit von der Teilchengröße.

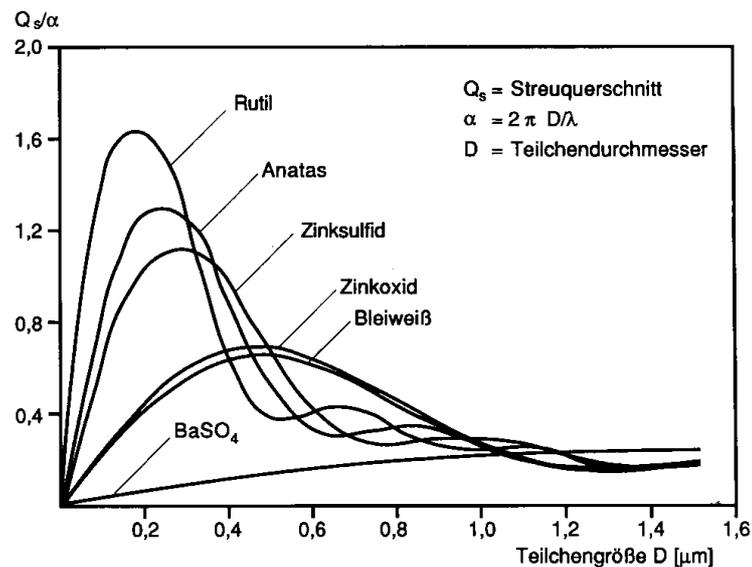


Bild 24: Streukurven einiger Weißpigmente in Abhängigkeit der Teilchengröße ($\lambda = 550\text{nm}$) [2]

Bei allen **Buntpigmenten**, die selektiv absorbieren und remittieren, beeinflusst die Teilchengröße gleichzeitig den Farbton. Nicht remittierende anorganische Buntpigmente sind z. B. transparente rote und gelbe Eisenoxide auf Grund ihrer geringen Teilchengröße und Ultramarinblau wegen seiner mit organischen Kunststoffen weitgehend identischen Brechzahl [80].

Weiterhin wird zum Verständnis zu Bild 23 nach DIN 55944 bemerkt:

Die Gruppe der anorganischen Farbstoffe (Färbemittel z. B. für Email, Glas, Keramiken) wird in der DIN nicht näher unterteilt und hat für die Kunststoffeinfärbung aber auch keine Bedeutung. Auch Produkte der „organischen Weißpigmente“ sind zurzeit ohne praktische Bedeutung. „Organische Glanzfarbstoffe“ gibt es aus physikalischen Gründen nicht (fehlende Remission).

Für eine ausführliche Orientierung wird auf die Literatur [99-109] verwiesen.

- **Pigment, Teilchengröße**

Der Begriff Pigment ist an einen bestimmten Teilchengrößenbereich ($\sim 0,01\mu\text{m}$ bis $\sim 3\mu\text{m}$; maximal $100\mu\text{m}$) gebunden, der von Produkt zu Produkt unterschiedlich und bei der Herstellung in gewissen Grenzen beeinflussbar ist. Bei der Definition der Pigmentteilchen (vgl. DIN 53206) unterscheidet man zwischen Primärteilchen oder Einzelteilchen, Aggregaten, Agglomeraten und Flokulat (siehe Bild 25).



Bild 25: Prinzipdarstellung der Primärteilchen, Aggregate und Agglomerate (nach DIN 53206)

Primärteilchen oder Einzelteilchen, wie sie in der Regel bei der Herstellung entstehen, besitzen auf Grund ihrer außerordentlich geringen Teilchengröße eine ausgeprägte Tendenz sich zusammenzulagern. Durch flächiges Aneinanderlagern der Primärteilchen entstehen Verbände, die **Aggregate**, die eine kleinere Oberfläche aufweisen als die, die der Summe der Oberflächen ihrer Primärteilchen entsprechen. Durch Aneinanderlagerung an Ecken und Kanten von Primärteilchen und/oder Aggregaten bilden sich **Agglomerate**, deren Gesamtoberfläche von der Summe der Einzelflächen nur wenig abweicht. Spricht man – ohne nähere Angaben – von Pigmentteilchengröße, so bezieht man sich auf die Aggregate, wie sie im Wesentlichen nach der Einfärbung vorliegen.

Ihre Größen bzw. Größenverteilung sind für die koloristischen Eigenschaften verantwortlich. Unter **Flokulaten** wiederum versteht man in Suspensionen (z. B. in Pigment-Bindemittel-Systemen) auftretende Agglomerate, die durch geringe Scherkräfte zerteilt werden können.

5.2 Einsatz von Farbmitteln bei der Kunststoffeinfärbung

Ein Großteil der heutzutage hergestellten Kunststoffe wird eingefärbt. Hierbei gilt es, sowohl die Wünsche des Kunden zu erfüllen als auch den praktischen Gesichtspunkten nach einem verbesserten Schutz und Haltbarkeit des eingefärbten Kunststoffes nachzukommen. Bei der Auswahl der Pigmente spielen die hohen Stabilitätsanforderungen insbesondere im Bereich der Einfärbung technischer Kunststoffe eine wichtige Rolle, worin der häufige Einsatz anorganischer Pigmente seine Begründung findet. Deren Echtheitseigenschaften und günstige Verträglichkeiten mit dem einzufärbenden System zeichnen sie gegenüber organischen Pigmenten aus. An die Gruppe der anorganischen Pigmente werden dabei folgende Hauptanforderungen gestellt:

- Thermische Beständigkeit

Ohne die Pigmenteigenschaften negativ zu beeinflussen, müssen sie während der Verarbeitung Temperaturen von mindestens 200°C (LD-PE), häufig jedoch bis zu 300°C (HD-PE, PP, ABS, PA) in Ausnahmefällen (PPS) sogar bis 380°C aushalten.

- Beständigkeit gegen Chemikalien

Das Pigment darf in Kontakt mit dem einzufärbenden Polymer und dessen Additiven auf Grund chemischer Reaktionen deren Wirkungsweise oder die eigene Coloristik nicht verändern.

- Licht- und Wetterbeständigkeit

Gerade bei höherer Pigmentierung soll der Effekt der Kreidung möglichst vermieden werden.

- Migrationsbeständigkeit

Pigmente, die eine gewisse Löslichkeit im Polymer aufweisen, zeigen Transporterscheinungen des Farbmittels an die Oberfläche, das so genannte Ausbluten oder Ausblühen. Gerade anorganische Pigmente gelten als migrationsecht, da sie in ihrer Umgebung unlöslich sind und somit in der Matrix fest gebunden (eingelagert) vorliegen. Trotz der hohen Echtheitseigenschaften sind viele Pigmente nur unter Einschränkungen

zur Einfärbung von Kunststoffen geeignet. Teilweise verfügen sie nur über eine ungenügende thermische Beständigkeit, führen zu Reaktionen mit den Polymeren oder vorhandenen Additiven wie auch zu photokatalytisch initiierten Zersetzungsreaktionen und u. U. zu inakzeptablen koloristischen und mechanischen Veränderungen im Kunststoffsystem [107]. Hierzu ein Beispiel: Orthovanadate vermögen oxidationsempfindliche Polymere wie zum Beispiel Polyamid zu zerstören unter gleichzeitiger Umwandlung in andersfarbige, nichtpigmentäre Vanadiumverbindungen. Beispielfähig sei hier das Wismutvanadat genannt, welches über eine ausgezeichnete Coloristik verfügt und eine Alternative zum kennzeichnungspflichtigen Chromgelb (bleihaltig) darstellt. Zur Behebung eines solchen Problems werden die Pigmente einer Nachbehandlung – dem so genannten Coating – unterzogen, welches den Vorteil hat, wenig pigmentspezifisch und universell auf ganze Pigmentklassen anwendbar zu sein.

5.3 Stabilisierung anorganischer Pigmente – anorganisches Coating [98]

Im Falle der anorganischen Farbpigmente wird heute vielfach ein Coating aufgebracht, welches sich aus einer mehrschichtigen Einkapselung mit einer dichten, glasartigen, aus inerten Metalloxiden bestehenden Hülle zusammensetzt. Dabei kommen vor allem Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere der des Bors, Aluminiums und Siliziums, zur Anwendung. Sie werden in einem Nassphasenprozess sukzessive auf die Pigmentoberfläche gefällt. Dieser Aufbau gewährleistet eine äußerst dichte Hüllstruktur bei gleichzeitig hoher mechanischer Belastbarkeit. Die Schichtdicke und der Aufbau können abhängig von den zu erzielenden anwendungstechnischen Eigenschaften individuell gesteuert werden. Die Echtheitseigenschaften werden verbessert bei gleichzeitig hoher mechanischer Belastbarkeit. Der relative Brechungsindex liegt für Silizium-, Aluminium- und Boroxide (als Kapselmaterialien) zwischen 1,45 und 1,60 – also im Bereich des einzufärbenden Polymersystems – wodurch sich keine Lichtbrechung ergibt, die Pigmenthülle also optisch transparent ist.

5.4 Einsatzgebiete des Coatings

- Redoxempfindliche Farbpigmente (z. B. Wismutvanadat)

Durch die Umhüllung wird eine stark verminderte Kontaktfläche zum Polymer erzielt, wodurch sich, auf Grund der verminderten Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Pigment und Polymer, eine höhere Temperaturstabilität erzielen lässt.

- Thermolabile Farbpigmente (z. B. Eisenoxidgelb)

Wenn in der Pigmentumgebung thermodynamisch gesehen ein entsprechender Zersetzungsdruck erreicht wird, z. B. im Falle von Eisenoxidgelb bei einem äußeren Luftdruck und der Temperatur von 180 bis 200°C, zersetzt sich das Eisenoxidgelb irreversibel zu Eisenoxidrot. Das Einkapseln der Pigmentteilchen mit einer dichten Hülle hat zur Folge, ähnlich einem Autoklaven, dass sich in der Grenzschicht ein erhöhter Druck aufbauen kann. Dieser wirkt dem Zersetzungsdruck entgegen, welcher nur durch eine Erhöhung der Temperatur wieder erreicht werden kann. In der Folge erreicht man eine höhere Hitzestabilität.

- Katalytisch wirkende Farbpigmente

Insbesondere Elemente der 1. Übergangsmetallreihe (Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer) besitzen häufig ein hohes katalytisches Potential und vermögen somit Polymere in ihren ursprünglichen Eigenschaften zu verändern. Bei der Herstellung von Mischphasenpigmenten durch Calcination oxidbildender Metallverbindungen bei hohen Temperaturen entsteht ein neues, hochstabiles, nahezu inertes Kristallgitter. Wie bei allen chemischen Umsetzungen verlaufen auch diese Festkörperreaktionen nie vollständig, so dass ein geringer Anteil der eingesetzten Metallverbindungen in Form ihrer Oxide an der Pigmentoberfläche verbleibt. Im Gegensatz zum Kristallverband des neu gebildeten Farbkörpers, vermögen die oberflächlich anhaftenden Übergangsmetalloxide u. U. direkt mit dem umgebenden Polymer in Wechselwirkung zu treten. Mit Hilfe der Fällung inerte Metalloxide gelingt es auch hier, wie schon beim Wismutvanadat, die Pigmentpartikel weitgehend einzukapseln, so dass die Kontaktfläche zum Polymer auf ein Mindestmaß reduziert wird. Auf der Pigmentoberfläche anhaftende Verunreinigungen nicht umgesetzter Übergangsmetalloxide werden hierbei mit eingeschlossen und stehen für Reaktionen nicht mehr zur Verfügung.

Abschließend kann somit festgehalten werden, dass das Coating zu verbesserten Echtheitseigenschaften gegenüber Hitze, Chemikalien, Licht und Wetter sowie dem einzufärbenden Polymersystem führt. Nachteilig ist eine verminderte Farbstärke beim Einfärben des Polymers, da Gewichtsanteile der Pigmente nun aus transparenten Oxiden des Coatings bestehen. Dies muss durch höhere Pigmentkonzentrationen ausgeglichen werden.

5.5 Vorgehensweise bei der Kunststoffeinfärbung [80, 99-101]

- Polymerhersteller

Bei der Herstellung werden die Pigmente in den Polymeren mittels Extruder oder Knetter homogen in die Schmelze eingebracht, diese dann ausgetragen, abgekühlt und granuliert. Die Grundvoraussetzung für ein gutes Einfärbeergebnis ist die ausreichende **Dispergierung** der Farbpigmente im Polymer und damit die möglichst vollständige **Zerteilung** der Pigmentagglomerate sowie die ausreichende **Benetzung** und statistisch gleichmäßige **Verteilung** der Pigmentteilchen. Das Zerteilen geschieht durch Scherkräfte in der hochviskosen Kunststoffschmelze. Die Benetzung wird verbessert durch Zugabe von niedrigviskosen Additiven, was durch höhere Arbeitstemperaturen erleichtert wird.

- Selbsteinfärbung

Die übliche Vorgehensweise bei der Selbsteinfärbung besteht darin, die Farbmittel bei Raumtemperatur in einem Mischer auf das einzufärbende Kunststoffgranulat aufzutrommeln. Dabei ist die Zugabe eines Haftvermittlers [108] oder eines Dispergiermittels [109] zweckmäßig. Diese Vormischung kann auf Spritzgießmaschinen oder Extrudern direkt verarbeitet werden.

- Pigmentpräparationen

Um beim Selbsteinfärben ein optimales Färbeergebnis zu erhalten, bevorzugt man in jüngster Zeit aus Gründen der leichteren Dosierbarkeit, besseren Einfärbequalität der Fertigerzeugnisse (optimale Pigmentverteilung, Maximum an Farbstärke, Reservefreiheit, Farbtongenauigkeit) sowie der Arbeitshygiene anstelle von Pulverpigmenten meist Pigmentpräparationen. Dies sind Zubereitungen, bei denen ein Pigment – Einzelpigment, Pigment-Mischung, Pigment/Zusatz-Mischung – in einem Trägermaterial, in höherer Konzentration als es der späteren Anwendung entspricht, (vor-)dispergiert ist. Das Trägermaterial ist dabei mit dem vorgesehenen Polymer

identisch, ihm ähnlich oder zumindest damit verträglich. Diese Präparationen werden während der Verarbeitung dann einfach zudosiert.

5.6 Kenntnisstand zur Pigmentierung faserverstärkter Kunststoffe

Die Untersuchungen zur Pigmentierung faserverstärkter Kunststoffe konzentrieren sich hauptsächlich auf den Einfluss der Pigmentierung auf die Viskosität der Schmelze, ihren Beitrag zur Reduzierung der mechanischen Eigenschaften eines FKV und auf die Funktion der Pigmente als Nukleierungsmittel.

Müller [110] beschreibt das Viskositätsverhalten der Schmelzen bei hoher Farbmittelkonzentration. Er gibt in seinen Untersuchungen an, dass Pigmente allgemein eine Schwindung des Kunststoffs (PE-LD, PE-HD, PP) in Abhängigkeit von ihrer Konzentration (0,05 / 0,1 und 0,2Gew.-%) aber auch in Abhängigkeit von Kunststofftyp und Spritzgießbedingungen verursachen. Diese beträgt bei anorganischen Pigmenten bis zu 0,7%, ist jedoch durchgängig gleich (unabhängig vom verwendeten Kunststofftyp und Pigment). Bei organischen Pigmenten verursachen besonders blaue und grüne Phthalocyaninpigmente eine Schwindung von 2-3%. Zusammenhänge zwischen Schwindung und chemischer Konstitution des Farbmittels, Kristallgröße, spezifischer Oberfläche und/oder Molmasse konnten jedoch nicht nachgewiesen werden, so dass andere Faktoren eine Rolle spielen müssen. Weiterhin wird festgestellt, dass sich die Konzentration des Pigments auf die maximale Zugfestigkeit und die Reißdehnung eines Kunststoffs (PE-LD, PE-HD) auswirkt. Die Verringerung der Zugfestigkeit wird mit einem Wert von maximal 10% angegeben, die der Reißdehnung nimmt um 30-40%, bei PP sogar um 50% ab. Er gibt an, dass die Ergebnisse seiner Untersuchungen auch auf andere Kunststoffe übertragbar sind.

Schewe und Lapresa [111] beschreiben das Viskositätsverhalten und die mechanischen Eigenschaften von Einfärbungen an Polyamid 6 (PA 6) und PA 6-Compounds mit 30Gew.-% Glasfasern. Das Polymer selbst ist chemisch aggressiv gegenüber Farbmitteln, muss bei hohen Temperaturen verarbeitet werden und unterliegt einer Abrasion durch Glasfasern. Bei den anorganischen Pigmenten standen Bismutvanadat und Antimon-Chrom-III-Titandioxid (Titanorange) mit einer Pigmentkonzentration zwischen 0 - 3Gew.-% zur Verfügung. Das Viskositätsverhalten der Einfärbungen wurde mittels Hochdruck-Kapillar-Rheometer (HKR) bei einer Temperatur von 260°C untersucht und zeigt im verarbeitungstechnisch relevanten Bereich des Spritzgießens (hohe Scherraten) ein prinzipiell leichtes Ansteigen der Viskosität, beim Übergang von

1 nach 3Gew.-% Pigment ein deutlicheres. Bei geringeren Scherraten (Extrudieren) ist ein Anstieg der Viskosität zwischen 10-15% gegenüber einer uneingefärbten Probe möglich. Unter Verwendung von Glasfasern wird das Viskositätsniveau insgesamt angehoben, wobei mit zunehmenden Scherraten der Viskositätsunterschied zu unverstärktem Material abnimmt, so dass die Viskosität ca. 10% höher liegt. Durch den hohen Einfluss der Glasfasern auf die (Gesamt-)Viskosität des Materials ist die Variation des Pigmentgehaltes nicht mehr ausschlaggebend, besonders bei hohen Scherraten ($>10000/s$). Bei organischen Pigmenten ist der größte Anstieg der Viskosität bereits bei einer Pigmentkonzentration von 0,1Gew.-% sichtbar und insgesamt höher als bei anorganischen Pigmenten. Bei faserverstärktem Compound ist kein Unterschied zu den Ergebnissen mit anorganischen Pigmenten sichtbar. Bild 26 zeigt eine Prinzipdarstellung der Ergebnisse der Untersuchungen.

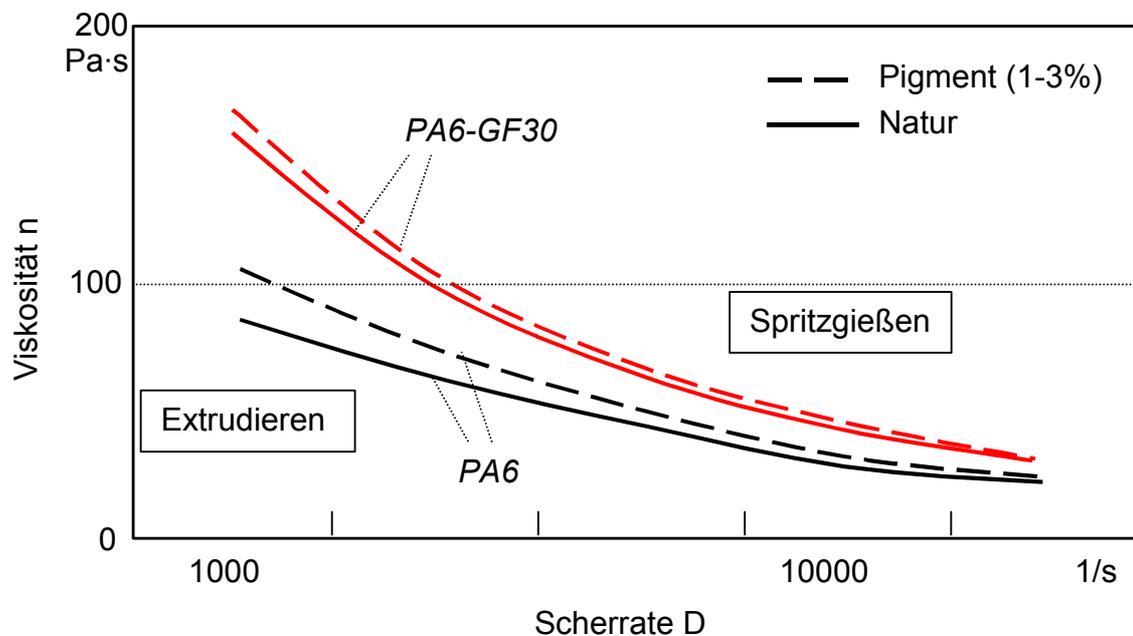


Bild 26: Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate in Abhängigkeit der Pigmentierung bei PA 6 und PA 6-GF30 in Anlehnung an Schewe und Lapresa [111]

Einfärbungen mit Ruß weisen überraschende Ergebnisse auf. Der Einfluss auf die Viskosität ist bei unverstärktem Material gering, bei Glasfaserverstärkung sorgt ein synergetischer Effekt für die Erhöhung der Viskosität bei höheren Anteilen an Ruß und höheren Scherraten. Zusammenfassend ist eine degressive Abnahme der Viskosität mit der Scherrate zu beobachten, der Einfluss von Farbstoffen auf die Viskosität von PA 6 nimmt dabei mit zunehmenden Scherraten immer mehr ab und tritt bei Glasfaserverstärkung völlig in den Hintergrund.

Die weitere Betrachtung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften mit der Pigmentierung zeigt, dass die verwendeten organischen Pigmente und Farbstoffe (Phthalocyanin, Ruß und Phenazin) tendenzielle Abnahmen bei der Kerbschlagzähigkeit und der Reißdehnung, dagegen tendenzielle Zunahmen bei der Zugfestigkeit und dem Zug-E-Modul aufweisen. Diese sind hauptsächlich auf die Pigmente zurückzuführen und werden auch bei einem Faseranteil von 30Gew.-% bestätigt. Jedoch handelt es sich hierbei um organische Pigmente, deren Mohssche Härte im Allgemeinen gering ist, ebenfalls die des Bismutvanadats als anorganisches Pigment. Der Schluss einer nur geringen Einflussnahme der Einfärbung auf die mechanischen Eigenschaften kann so nicht gehalten werden, betrachtet man das verwendete Titanorange als einziges anorganisches Pigment. Bei unverstärktem Material ist der Einfluss gering, bei Faserverstärkung wirkt sich die Einfärbung über die Glasfasern auf die mechanischen Eigenschaften dagegen gravierender aus, wenn auch die Angabe der Kerbschlagzähigkeit mit Verlusten von „deutlich über 10%“ wenig konkret angegeben ist. Eigene Untersuchungen zeigen bei Rutilmischphasenpigmenten Abnahmen von bis zu 50%. Somit wird, bis auf das Titanorange, eine generelle Verwendbarkeit angegeben, ohne die vielfach eingesetzten anorganischen Pigmente näher zu betrachten.

Parikh und Wilson [112, 113] liefern die umfassendsten Artikel zur Einfärbung glasfaserverstärkter Thermoplaste und deren Einfluss auf die mechanischen Kennwerte am Beispiel des Polyethylens und Polyamids mit je 30Gew.-%, bzw. des Polycarbonats mit 10Gew.-%. Bei PE-GF und PP-GF nimmt die Festigkeit mit steigendem anorganischen Pigmentanteil im Allgemeinen stark ab, bei organischen Pigmenten werden hingegen eher geringe Abfälle bis hin zu leichten Zunahmen verzeichnet. Dagegen ist bei den meisten Pigmenten bereits mit sehr geringen Anteilen ein bedeutender Abfall der Izod bzw. Gardner Schlagzähigkeit zu verzeichnen. Das PC-GF zeigt Festigkeitsverluste, Einbußen der Zähigkeit jedoch erst bei höheren Pigmentanteilen. Die hier teilweise stärker ausgeprägten Eigenschaftsänderungen begründen die Autoren mit der höheren Sprödigkeit des PC gegenüber dem PE oder PP. Die teils beobachtete lineare Abnahme der Eigenschaften über dem Grad der Pigmentierung (z. B. Titandioxid) bei PP-GF überrascht, da eigene Untersuchungen meist degressive oder logarithmische Abnahmen zeigen. Begründet wird dies mit der linearen Struktur von PP und damit, dass PP weicher als PC und PE ist. Vernachlässigt wird jedoch, dass harte Pigmente in erster Linie sich über die Glasfasern auf die mechanischen Eigenschaften eines

Werkstoffs auswirken und damit nicht nur die Variation des Kunststoffes, sondern auch der Gehalt an Glasfasern die Ergebnisse beeinflusst.

Knyaginina [114] führt am Beispiel eines Polystyrene und den Pigmenten Ruß und Titandioxid als ausreichende Pigmentkonzentration 0,5 - 0,7Gew.-% bei Verlusten an. Größere Mengen führen bereits zu einer bedeutenden Reduzierung der Festigkeitskennwerte, besonders die Schlagzähigkeit verliert hier um bis zu 40% bei einem Gehalt von 1,5Gew.-%.

Bei Day [115] wird auf die Untersuchungen von Skowronski et al. [116] hingedeutet, der einen leichten Abbau der Zugfestigkeit nach der Pigmentierung von PVC feststellte. Weiterhin wird glasfaserverstärktes PA beschrieben, welches durch Pigmentierung in seiner Festigkeit und Steifigkeit geschwächt wird. „Der negative Einfluss verläuft dabei über die Erhöhung der Faserbrüche durch Pigmente während der Herstellung des Werkstoffs.“

Johnsen und Moos [117] wiesen eine starke Auswirkung von Phthalocyanin auf die Kerbschlagzähigkeit aber auch auf Zugfestigkeit und Reißdehnung von PP nach.

Nagy und White [118] beobachteten bei PE eine Reduktion der Schlagzähigkeit durch verschiedene Pigmente. „Damit ist der Zusammenhang zwischen Pigmentierung und Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften eines Polymers hergestellt.“

Williams und Bevis [119] beziehen, am Beispiel von Phthalocyanin, die Reduzierung der Schlagzähigkeit auf den nukleierenden Charakter organischer Pigmente. Durch die Nukleierung bleibt der Grad der Kristallisation gleich, dieser wird nur durch die Molekularmasse und die Temperatur beeinflusst, die Größe der Sphärolithe ändert sich aber. „Yield strength and impact strenght are improved with decreasing spherulite size“ [120]. Bei der Nukleierung wird einfach durch Zugabe geeigneter Fremdpartikel die Keimbildungsarbeit erniedrigt [121-125]. Vor allem kleinere Partikel ($<1\mu\text{m}$) eignen sich als Keimbildner bei der Nukleierung [126].

Organische Pigmente sind allgemein kleiner als anorganische. Der Anteil dieser Keimbildner sollte effizienterweise für PP bei ca. 0,5Gew.-% liegen, denn oberhalb ändert sich die Kristallisationsgeschwindigkeit kaum noch. „Eine höhere Konzentration eingebrachter Fremdpartikel könnte sogar die mechanischen ... Eigenschaften von Kunststoffteilen ungünstig beeinflussen“ [127].

Zu den Keimbildnern gehören ganz allgemein auch Pigmente, die die Polymere beim Einfärben unbeabsichtigt nukleieren [117].

Die Nukleierung kann nach Asmus und Fleissner [128] bei PETP durch organische Komponenten sowie einige anorganische Salze beeinflusst werden.

Day [115] deutet darauf hin, dass, wenn Pigmente die Kristallinität eines Materials verändern, auch die Materialeigenschaften verändert werden. Als Beispiel werden Polyolefine als Matrixmaterial und Titandioxid als Pigment, welches in der amorphen Phase der Matrix verteilt ist, angegeben.

Müller [110] geht davon aus, dass sich die Schwindung im FKV durch einen gezielten Einbau von Nukleierungsmitteln beeinflussen lässt.

Als häufigste Kombination wird dabei in der Literatur z. B. [117, 118] auf die Nukleierung von PP durch Phthalocyanin Bezug genommen, die über die Verschiebung der Temperatur bei der Kristallisation feststellbar ist. Diese Temperaturdifferenz beträgt ca. 20°C und macht somit Phthalocyanin zu einem „sehr wirksamen Nukleierungsmittel für das PP“ [117]. An Leisten aus PE konnte die Nukleierung durch eine stärkere Schwindung des pigmentierten Materials nachgewiesen [117] werden. „Damit eröffnet sich eine weitere Möglichkeit für die gezielte Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des PP und vermutlich auch anderer teilkristalliner Polymere“ [117].

5.7 Grundsätzliches zur Mohsschen Härte

Die Ritzhärte nach Mohs definiert sich als „**der Widerstand, den die Mineraloberfläche der mechanischen Verletzung durch Ritzen entgegensetzt**“. Man vergleicht bei dieser klassischen Methode die Härte eines unbekanntes Minerals mit der eines bekannten. Als Bezugsgrößen (siehe Bild 27) benutzt man dabei zehn Minerale, deren Ritzhärten erfahrungsgemäß stark unterschiedlich sind. Die Skalierung beinhaltet keine äquidistanten Abstände.

Die Mohssche Härte kann nicht direkt am Pigmentteilchen bestimmt werden und wird somit am chemisch und kristallographisch identischen makroskopischen Kristall ermittelt. Die Eigenhärte ist aber meist auch von der kristallographischen Oberfläche abhängig.

Härte	Härteskala nach Mohs	
1. Talk	mit	leicht
1 ^{1/2} -2. Gips	Fingernagel	mit
2. Halit	ritzbar	Messer
3. Calcit		ritzbar
4. Fluorit		noch mit Messer
5. Apatit		ritzbar
6. Orthoklas		ritzen
7. Quarz		selbst schlagen
8. Topas		mit
9. Korund		Stahl
10. Diamant		Funken

Bild 27: Härteskala nach Mohs [129]

Zur Härtebestimmung finden unterschiedliche Methoden ihre Anwendung. Da die „Angriffsformen“ auf das Mineral sich stark unterscheiden, sind die Werte dabei nicht direkt miteinander vergleichbar (siehe Tabelle 7), zeigen aber dennoch eine gleichartige Tendenz. Bild 28 stellt dar, dass im Gegensatz zur Mohsschen Härte die „absolute“ Härte nach Vickers in etwa exponentiell zunimmt.

Tabelle 7: Vergleich einiger Härtebestimmungsmethoden [129]

Ritzhärte (MOHS)	Eindruckhärte (VICKERS, kp/mm ²)	Schleifhärte (ROSIVAL)	Mittelwerte von 8 Methoden (TRÖGER 1954)
1	47	0,03	1,08
2	60	1,04	2,36
3	136	3,75	6,99
4	200	4,2	12,1
5	659	5,4	25,7
6	714	30,8	49,5
7	1.181	100	100
8	1.648	146	143
9	2.085	833	342
10	6.500	117.000	–

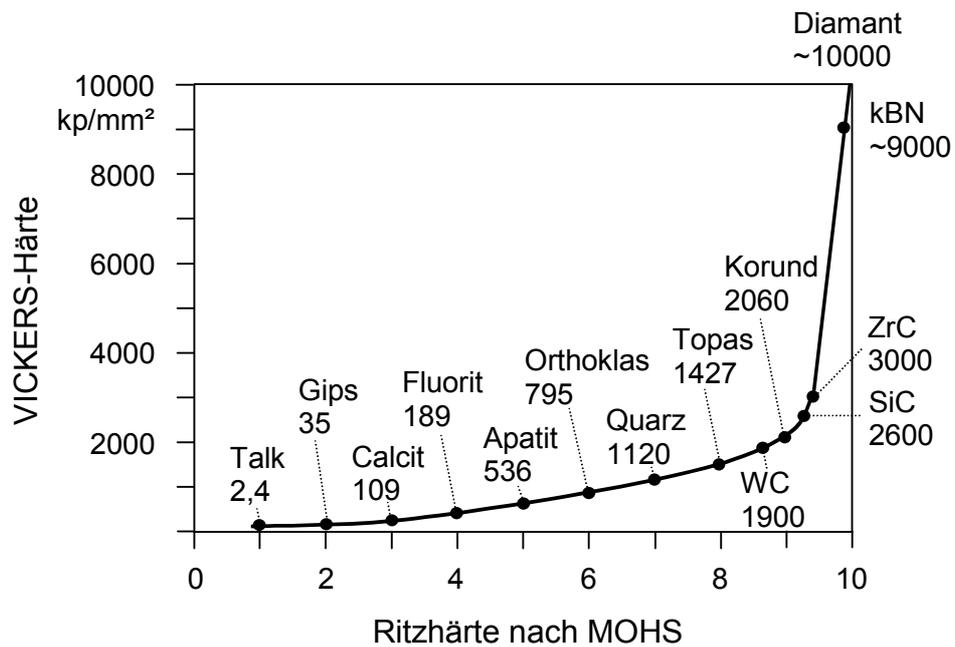


Bild 28: Beziehung zwischen der Mohsschen Härte und der Härte nach Vickers [129]

Eine Umrechnung der Vickers-Härte H_V in die Mohssche Härte H_M (und umgekehrt) ist nach folgender Formel möglich:

$$H_M = 0,7 \cdot \sqrt[3]{H_V} \quad (\text{nach Picot und Johan})$$

5.8 Kenntnisstand zur Abrasivität der Pigmente

Der im weiteren Verlauf der Arbeit dargestellte Schwerpunkt der Untersuchungen ist der Festigkeitsabbau der Verstärkungsfasern und der damit verbundene Bulkeigen-schaftsabbau der FKV bei Einfärbung mit Pigmenten. Hierbei wird von der Grundüberlegung ausgegangen, dass ein Pigment es nur dann vermag, die Faser mechanisch an ihrer Oberfläche zu schädigen, wenn die **Eigenhärte des Teilchens größer oder gleich der Härte des Faserwerkstoffs** ist⁽¹⁾.

Weiterhin kann für den Grad der Festigkeitsminderung der Verstärkungsfasern aus bruchmechanischer Sicht die Art und Form der Schädigung ausschlaggebend sein. In unserem betrachteten Fall, der mechanischen Furchung bzw. Kerbung der Faseroberfläche durch Pigmente, ist somit die erzeugte Kerbtiefe und -form maßgebend. Hierzu sind neben der Eigenhärte der Teilchen sicherlich deren **Form** (kugelig, nadelförmig, plättchenförmig, kantig, usw.), **Oberflächentopographie** und **Größe** weitere Kriterien, die eine signifikante Rolle spielen können.

Die durch Pigmente definierte Erzeugung von Kerben auf Glas in einem einfachen Laborversuch und deren mechanische Bewertung hat sich bisher als nicht durchführbar erwiesen [130], so dass an dieser Stelle auf Angaben aus der Literatur zurückgegriffen werden muss. Da solch direkte Untersuchungen bisher nicht durchgeführt wurden, beschränken sich die folgenden Aussagen auf Versuche, die bezüglich der Abrasion von Farbpigmenten gegenüber Stahl nach der sog. „Stahlkugelmethode“ durchgeführt wurden und ausführlich in [131] dargestellt sind. Zur Ermittlung verbindlicher Kennzahlen zur Abrasivität von Pigmenten wird ein Verfahren beschrieben, welches den relativen Gewichtsverlust von Stahlkugeln beim Schütteln in einer Farbmittelsuspension in Relation zur Abrasivität des verwendeten Pigments bringt. Geräteeinflüsse werden durch die Einführung des relativen Abriebs, bezogen auf ein vorher festgelegtes Bezugspigment, ausgeschlossen.

(1) In diesem Zusammenhang ist auch klar, dass bei geringerer Härte eine Materialschädigung in Form von Abtrag bei ausreichender Zeitdauer denkbar ist, diese aber während der Verarbeitungsdauer z. B. im Spritzguss sicher nicht gegeben ist.

Im Weiteren werden hier nur die wichtigsten Ergebnisse dargestellt, welche sind:

- Der durch ein Pigment erzeugte absolute Abrieb ist linear abhängig von der Zeitdauer (Versuchsdauer) der Interaktion des Pigments mit dem Prüfmittel.
- Aus logischen Gründen ist klar, dass der Abrieb ebenfalls von der Pigmentierungshöhe, also der Anzahl aggressiver Teilchen abhängt. Da nur Pigmentvergleiche von Interesse waren, wurden die Pigmentierungshöhen, die PKV und die Viskosität des Pigmentansatzes gleich gewählt.
- Die vorherrschende Meinung, anorganische Pigmente seien immer härter, d. h. verursachten einen größeren Abrieb als organische, kann als Verallgemeinerung nicht zugelassen werden, wie der Vergleich z. B. der Cadmiumpigmente mit den organischen Pigmenten in nachfolgender Tabelle 8 zeigt.
- Nach dem Chloridverfahren hergestellte TiO_2 -Pigmente zeigen im Allgemeinen keine größere Abrasivität als nach dem Sulfatverfahren hergestellte.
- An Beispielen der Pigmente mit unterschiedlichen Teilchengrößen, aber gleicher Mohsscher Härte (Eisenoxidrot-Pigmenten), zeigt sich, dass mit abnehmendem Teilchendurchmesser die Abrasivität der Pigmente geringer wird.

Tabelle 8: Relativer Abrieb verschiedener Pigmente [131]

	Pigmentart	relativer Abrieb		Pigmentart	relativer Abrieb
	Weißpigmente	Anataspigment, Standard		100	Buntpigmente
Anataspigment, feinteilig		80	Eisenoxidrot, mittel	420	
Rutilpigment, gröber		450	Eisenoxidrot, gröber	610	
Rutilpigment, normal		390	Eisenoxidgelb	80	
Rutilpigment, feinteiliger		320	Eisenoxidschwarz	200	
Rutilpigment, Chlorid		380	Chromoxidgrün	1700	
Zinksulfid-Pigment		40	Nickeltitangelb	650	
			Kobaltblau	740	
		Cadmiumgelb	–		
		Cadmiumrot	10		
		Anilinschwarz	130		
		Phthalocyaninblau	80		

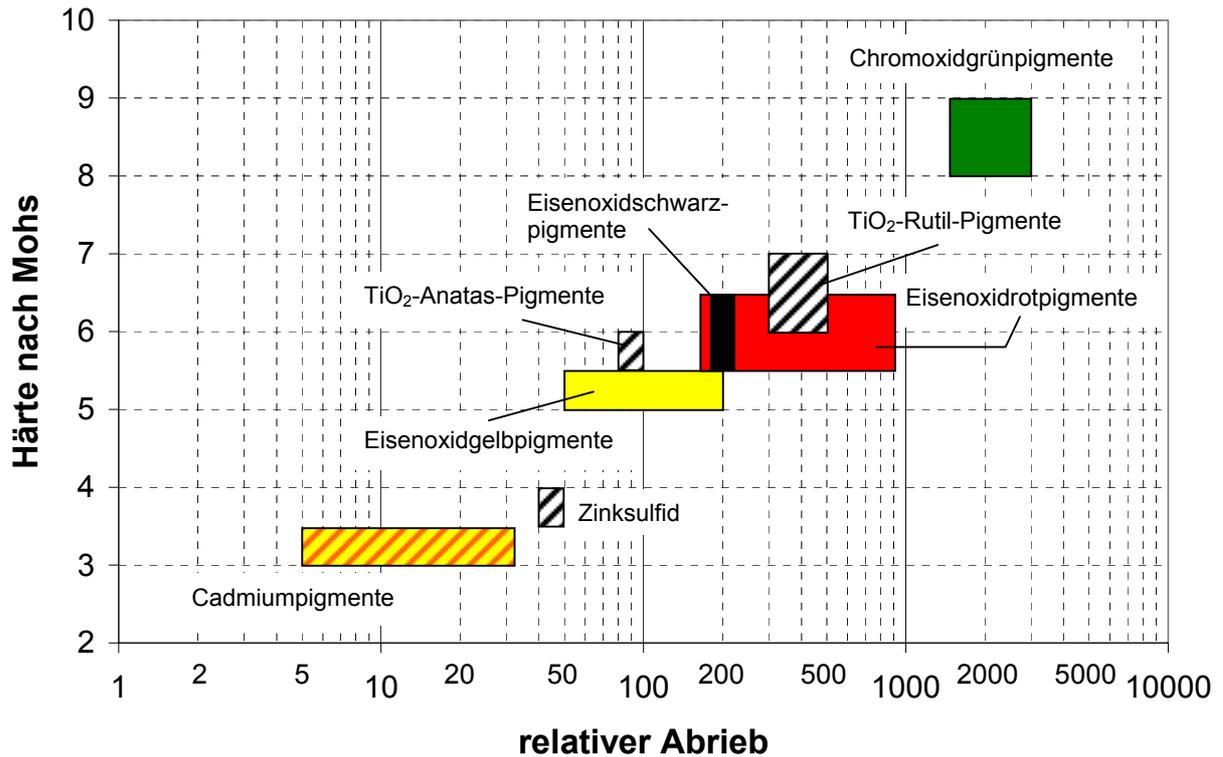


Bild 29: Korrelation der Mohsschen Härte und des relativen Abriebs nach der „Stahlkugelmethode“ nach [131]

In Bild 29 ist der relative Abrieb von Pigmenten, deren Mohssche Härte von chemisch und kristallographisch identischen Mineralien bekannt ist, logarithmisch gegen diese Mohssche Härte aufgetragen. Die Höhe der Rechtecke gibt den Bereich der aus der Literatur entnommenen Mohsschen Härten an, die Breite umfasst alle relativen Abriebe, die mit der betreffenden Pigmentart ermittelt wurden. Darin sind also auch die Einflüsse der Teilchenform und der Teilchengröße enthalten.

An der starken Änderung des Abriebs mit der Teilchengröße wird deutlich, wie wenig aussagekräftig die Angabe nur der Mohsschen Härte für ein Pigment sein kann. Sicher ist die kristallographische Härte, wie sie nach Mohs erfasst wird, die primäre Ursache für die Abrasivität, sie wird jedoch durch Einflüsse, die von der Teilchengröße und der Teilchenform herrühren, überlagert. Ein Hinweis darauf, inwieweit die Teilchenform eines Pigments die Abrasivität beeinflusst, konnte an Eisenoxidgelb-Pigmenten gezeigt werden. Je ausgeprägter die Nadelform des Eisenoxidgelb-Pigments war, desto geringer wurde der Abrieb.

6 Experimentelle Untersuchungen zum Faser- und Verbundeigenschaftsabbau

Sowohl bei der Erst- und Mehrfachverarbeitung als auch dem Recycling von diskontinuierlich faserverstärkten Kunststoffen werden die Verstärkungsfasern beeinflusst, wobei insbesondere die bekannte Längenverkürzung festgestellt wird. Die Mechanismen des Faserbruchs während der Verarbeitung sind in großem Umfang veröffentlicht, wohingegen die begleitende Betrachtung der Faserfestigkeit auf Grund der fehlenden Prüfmöglichkeit nie Gegenstand von Untersuchungen war. Die Entwicklung des instrumentierten Biegeversuchs an Einzelfasern bietet nun die Möglichkeit, ein vertiefendes Verständnis dieser Mechanismen zu entwickeln und die Lücke in der mikromechanischen Betrachtung der FKV, nämlich die Festigkeit der eigenschaftserhöhenden Fasern nach der Verarbeitung, zu schließen.

Hierzu werden im Folgenden mehrere systematisch aufeinander aufbauende Untersuchungen zum Faser- und Verbundeigenschaftsabbau unterschiedlicher Werkstoffgruppen dargestellt. Den Schwerpunkt bildet hierbei die Pigmentierung von glas- und kohlenstofffaserverstärkten Thermoplasten sowie von BMC. Abschließend werden das SMC-Recycling bezüglich der Fasereigenschaften betrachtet und am Beispiel des hydrolytischen Faserfestigkeitsabbaus bei Kühlerwasserkästen die Grenzen der messtechnischen Möglichkeiten aufgezeigt.

6.1 Angewandte Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung des Faser- und Verbundeigenschaftsabbaus werden mikromechanische, bildanalytisch mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen an den zuvor extrahierten Fasern, sowie mechanische Untersuchungen an aus dem FKV hergestellten Normprüfkörpern, durchgeführt.

6.1.1 Mechanische Prüfverfahren an Vielzweckprobekörpern

- *Zugversuch nach ISO 527*

Zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens bei kurzzeitiger, einachsiger und quasistatischer Belastung wurden Zugversuche bei Raumtemperatur (RT, ~23°C) unter Laborbedingungen nach DIN EN ISO 527 mit einer Universalprüfmaschine (Zwick 1554) an Vielzweckprobekörpern nach DIN EN ISO 3167, Typ 1A durchgeführt und als

Spannungs-Dehnungs-Diagramme ausgewertet. Die Kraftermittlung erfolgte mit einer DMS-Kraftmessdose, die der Dehnung mittels zentral im 50 mm Abstand angebrachten induktiv arbeitenden Wegaufnehmern. Die Prüfgeschwindigkeit wurde, nach Bestimmung des E-Moduls zwischen 0,05 und 0,25% Dehnung, von 1 auf 5mm/min erhöht.

- *Biegeversuch, ISO 178*

Die Biegeversuche, welche nur bei BMC-Proben (Kapitel 6.6) Anwendung fanden, wurden extern nach ISO 178 durchgeführt. Die Prüfberichte liegen vor.

- *Schlagbiegeversuch nach Charpy, ISO 179*

Die Kennzeichnung der Schlagzähigkeit bzw. des Energieaufnahmevermögens erfolgte durch Schlagbiegeversuche nach DIN EN ISO 179-2/1eU an ungekerbten Flachstäben (80x10x4)mm³. Verwendet wurde ein Schlagpendel mit einem Arbeitsvermögen von 13J. Der Reibverlust lag mit 0,03J unterhalb des maximal zulässigen Wertes.

Alle Prüfungen erfolgten bei RT unter Laborbedingungen. Die Schlagzähigkeits- und Zugversuche wurden mit spritzfrischen oder rückgetrockneten Proben durchgeführt. Eine eventuell vorgenommene Rücktrocknung erfolgte bei 80°C im Vakuumofen über 24 h, der Feuchtegehalt wurde anschließend überprüft. Somit war eine Feuchte unter 0,2% (trockene Proben) sichergestellt.

6.1.2 Mikromechanische und mikroskopische Untersuchungen

Nach Extraktion der Fasern im Soxhlet-Verfahren (siehe Kapitel 4.3.3) wurden zur Charakterisierung der Fasereigenschaften folgende Untersuchungen durchgeführt:

- *Instrumentierter Dreipunktmikrobiegeversuch an Einzelfasern*

Zur Untersuchung der mechanischen Festigkeit der Einzelfasern wurde der am Lehrstuhl RPE entwickelte instrumentierte Dreipunktmikrobiegeversuch verwendet und jeweils mindestens 35 Einzelmessungen statistisch ausgewertet. Bei der Prüfung wird analog dem „makroskopischen“ Biegeversuch unter konstanter Vorschubgeschwindigkeit der Deformations- und Kraftverlauf ermittelt. Hieraus lässt sich dann, mit Berechnung des Faserdurchmessers, die Biegebruchspannung der Einzelfasern bestimmen.

- *Faserlängenanalyse*

Die Faserlängenanalyse dient der qualitativen und quantitativen Beurteilung der vorherrschenden Faserlängen einer möglichst repräsentativen Probe der Grundgesamtheit. Die Schwierigkeit liegt in der zu wählenden Anzahl der zu vermessenden Fasern

(Stichprobenumfang) im Hinblick auf die hinreichend genaue und reproduzierbare Bestimmung der Faserlängenverteilung. Wie stichprobenartige Kontrollen ergaben, reichen die häufig in der Literatur [132-134] vorgegebenen 500-800 Fasern zur Erlangung eines stabilen Ergebnisses für Kurzfasern nicht aus. Somit wurden im Verlauf der Arbeit bis zu 1500 Einzelfasern manuell, bildanalytisch (Quantimed 500, Leica) vermessen. Der Vorteil der manuellen Vorgehensweise lag in der Möglichkeit der menschlichen Beurteilung durch den Prüfer, um präparative Unzulänglichkeiten wie Kreuzungspunkte und Faseragglomerate auszugleichen.

- *REM-Untersuchungen*

Zur Beurteilung der Oberflächenschädigungen an den Verstärkungsfasern nach Form (Länge, Breite und Tiefe der Furchungen), Häufigkeit und Verteilung wurden Untersuchungen im **Rasterelektronenmikroskop** (REM) durchgeführt. Um eine Korrelation zu den verwendeten Pigmenten, also den mutmaßlichen Verursachern der Schädigungen, zu ermöglichen, wurde deren Topographie herangezogen. Bruchflächenuntersuchungen wiederum gaben Hinweise auf die kritische Faserlänge und Haftungsbedingungen des Systems Faser/Matrix.

6.2 Untersuchungen zur Pigmentierung von glasfaserverstärktem SFT

Bezüglich der Kunststoffeinfärbung findet man in der Literatur zahlreiche Hinweise auf Wechselwirkungen des Systems Kunststoff/Farbmittel. Hierbei reicht die Spanne von unterschiedlichsten Farbmittelreaktionen mit den Polymeren oder vorhandenen Additiven bis hin zu z. B. photokatalytisch initiierten Zersetzungsreaktionen, welche im Allgemeinen zu inakzeptablen koloristischen und/oder mechanischen Veränderungen im Kunststoffsystem führen. Weiterhin wird, besonders bei (teil-)löslichen Farbstoffen und großflächigen Bauteilen, von unerwünschten Verzugerscheinungen oder über ungenügende Migrationsbeständigkeit berichtet. Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften wird dabei nur ungenügend oder rein phänomenologisch berücksichtigt. Bei der Einfärbung von SFT ist von Seiten der Compoundeure zwar eine zum Teil erhebliche Abnahme der mechanischen Eigenschaften bekannt, diese wird jedoch in der Literatur nur ungenügend dargestellt. Beobachtet wird ein erhöhter Faserbruch und dieser in Korrelation mit der Eigenschaftsabnahme des Verbunds gebracht. Eine detailliertere Analyse der Vorgänge findet sich nicht. Eigene Voruntersuchungen an unterschiedlichen Pigmentierungen eines spritzgegossenen kurzglasverstärkten Thermoplasten zeigten teils erhebliche mechanische Eigenschaftseinbußen [77, 81, 135]. Gegenüber nichtpigmentierten Proben konnte sowohl eine Abnahme der Faserlängen als auch der Faserbruchspannungen nachgewiesen werden. REM-Aufnahmen der extrahierten Fasern brachten die erste logisch erscheinende Hypothese. Einige Pigmente erzeugen Verletzungen an den Faseroberflächen, welche die Faserfestigkeit zu reduzieren scheinen und im Verlauf der Verarbeitung zu einer verschärften Faserverkürzung führen. Zieht man einen einfachen Vergleich der Mohsschen Härtewerte z. B. des Rutil: $H_M = 6$ und Glas: $H_M = 5$ heran, so liegt die Härte von Glas demnach unter der des Pigments. Es ist nahe liegend, dass die Glasfasern durch das harte Pigment eine mechanische Schädigung erfahren. Das Rutil wird auf Grund der phänomenologischen Tatsache daher als Pigment für die Weißfärbung von glasfaserverstärkten Thermoplasten zunehmend vermieden und durch das wesentlich weichere Zinksulfid ersetzt. Das Grundproblem, betrachtet man die nachfolgende Tabelle, ist allerdings nicht alleinig auf das Rutil beschränkt und besteht somit nach wie vor für die überwiegende Zahl der eingesetzten anorganischen Pigmente.

Ein weiterer Aspekt wird gerade bei einem der Hauptvorteile der Thermoplasten bei der (auch mehrfachen) Recyclierbarkeit deutlich. Bei der Vermischung nicht sortenreiner

Werkstoffe – z. B. eingefärbte, unverstärkte mit nicht eingefärbten, faserverstärkten Thermoplasten – ist mit einer negativen Beeinflussung der Faser- und damit Verbundeigenschaften zu rechnen. Nähere Untersuchungen sind hierzu in der Literatur nicht beschrieben. Die im Weiteren vorgestellten Untersuchungen sollen zum einen auf die Problematik der Einfärbung von diskontinuierlichen FKV aufmerksam machen und ein Verständnis zu den eigenschaftsabbauenden Mechanismen liefern.

Tabelle 9: Mohssche Härten anorganischer Pigmente und anderer Zusatzstoffe

	Mohssche Härte							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Anorganische Buntpigmente								
Hämatit						■	■	
Magnetit						■		
Chromoxidgrün								■
Sodalith					■	■		
Titandioxid (Rutil)						■		
Nickeltitangelb							■	
Kobaltblau							■	■
Kobaltgrün							■	■
Chromeisenbraun							■	■
Mangantitanbraun							■	
Spinellschwarz							■	■
Cadmiumgelb			■					
Zinksulfid				■				
Zinkoxid				■				
Füllstoffe								
Kreide			■	■	■			
Talkum								
Kaolin								
Asbest			■	■				
Wollastonit					■	■		
Glimmer		■	■					
Anorganische Flammenschutzmittel								
Aluminiumhydroxid			■	■				
Magnesiumhydroxid								

Glas

(Mohssche Härtewerte wurden aus [136] zusammengetragen.)

6.2.1 Probenmaterialien und Verarbeitungsbedingungen

Zunächst sollen in einer Übersicht (siehe Tabelle 10) die verwendeten Probenmaterialien sowie deren Verarbeitungsbedingungen näher charakterisiert werden. Nachfolgende Kapitel zeigen die Ergebnisse der einzelnen Messreihen mit jeweiliger Zusammenfassung und Diskussion.

Es sind mehrere Untersuchungen zur SFT-Pigmentierung zu unterscheiden:

Messreihe		Parametervariation	beteiligte Firmen	in Kapitel
Rutil - Variation Gewichtsanteil		Pigmentanteil	BASF AG Ludwigshafen	6.2.2
„Bunt“-pigmente		Pigmentgruppen	BASF AG Ludwigshafen	0
Weiß- pigmente	direktverspritzt	Verarbeitung	Sachtleben Chemie Duisburg	6.2.3
	extrudiert + verspritzt	Verarbeitung	Sachtleben Chemie Duisburg	
Teilchengröße und -form		Teilchengröße und Teilchenform	Bayer AG Leverkusen	6.2.4

Grundsätzlich wurden alle untersuchten Einfärbungen des Kapitels 6.2 an Polyamid 6 mit 30Gew.-% Glasfasern (PA6-GF30) durchgeführt. Um direkte Vergleiche zu ermöglichen, wurden wiederum alle Ergebnisse denen einer uneingefärbten Referenzprobe (Natur) gegenübergestellt, welche ebenfalls die gleichen Parameter durchlaufen hat.

Wenn nicht anders angegeben, wurden die makroskopischen Untersuchungen an Schulterstäben nach DIN EN ISO 3167, Typ 1A an spritzfrischen oder rückgetrockneten Proben unter Laborbedingungen und Raumtemperatur durchgeführt. Eine eventuelle Rücktrocknung erfolgte bei 80°C über 24h im Vakuumofen. Der Feuchtegehalt wurde jeweils überprüft und lag in allen Fällen unter 0,2%.

Für die mikroskopischen Betrachtungen wurden die Fasern aus dem Matrixwerkstoff mittels Ameisensäure bei einer Temperatur von 100°C im Extraktionsverfahren (Soxhlet-Extraktion nach DIN 53738) herausgelöst (vgl. Kap. 4.3.3).

Zu den Messreihen „*Rutil - Variation Gewichtsanteil*“ und „*Bunt“-pigmente*“ wurde das Ausgangsgranulat, ein Ultramid B3, eigens im Technikum der BASF AG Ludwigshafen sowohl in steigenden Gewichtsprozenten von 0,1% bis 1% in den angegebenen Konzentrationen mit Titandioxid in der Modifikation des Rutils als auch in unter-

schiedlichen Volleinfärbungen als jeweils einzig veränderter Variablen im Extruder compoundiert.

Anteil an Rutil [Gew.-%]	Natur	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
--------------------------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Anschließend erfolgte das Spritzgießen der Probestäbe.

Somit entspricht das pigmentierte Granulat B3 EG6 einem Werkstoff, wie er von einem Massenproduzenten fertig compoundiert angeboten werden würde, mit Ausnahme der Technikumsherstellung entgegen der Produktionsmaschine. Die Spritzgussdurchführung wiederum entspricht der eines potentiellen Kunden.

In den Messreihen „*Weißpigmente – direktverspritzt*“ und „*Weißpigmente – extrudiert + verspritzt*“ wurde als Ausgangsgranulat ein Ultramid B3 WG6 verwendet und mit unterschiedlichen anorganischen Weißpigmenten in Pigmentierungshöhen von 0,5 und 1,0Gew.-% zum einen direkt verarbeitet (direktverspritzt), zum anderen erst extrudiert und dann spritzgegossen (extrudiert + verspritzt). Die Pigmente wurden zuvor auf das Granulat mittels Rollenbock in PE-Flaschen aufgetrommelt. Somit werden hier neben der Untersuchung alternativer, marktverfügbarer Weißpigmente auch die Möglichkeiten der Verarbeitung bei Selbsteinfärbung betrachtet.

In der letzten Messreihe „*Teilchengröße und -form*“ wurde das Ausgangsgranulat, ein Durethan BKV 30 H1, nach Auftrommeln der Pigmente (1,0Gew.-%) im Gegensatz zu den zuvor benannten Reihen zu Flachstäben (80x10x4) mm³ direkt verarbeitet (direktverspritzt). Die Auswahl der Pigmente geschah unter dem Gesichtspunkt unterschiedlicher Teilchengrößen und -formen bei gleichem Kristallgefüge.

Nachfolgende Tabelle gibt bezüglich der einzelnen Messreihen (1. Spalte) die jeweils verwendeten Pigmente sowie deren Kenndaten wieder.

Tabelle 10: Verwendete Pigmente und deren Kenndaten

Messreihe	Pigment- bezeichnung	C-I-Nr.	Chemische Charakterisierung	Konzentration [Gew.-%]	mittlere Teilchengröße [μm]	Form	Coating [%] ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)	
6.2.2 0	Kronos 2220	k.A.	TiO_2 Titandioxid	0,1- 1,0	k.A. (0,3)	Kugel	k.A.	Kronos Titan GmbH Leverkusen
	Sicopalgelb K 1160 FG	PY18 4	BiVO_4 Bismutvanadat	1,0	1,27	Kugel	k.A.	BASF AG Ludwigshafen
	Sicopalgelb K 1011	PY53	$(\text{Ni/Sb/Ti})\text{O}_2$ Nickeltitan	1,0	1,57	Kugel	k.A.	BASF AG Ludwigshafen
	Sicopalgelb K 2001	PBr24	$(\text{Cr/Sb/Ti})\text{O}_2$ Chromtitan	1,0	0,91	Kugel	k.A.	BASF AG Ludwigshafen
	Sicopalgrün K 9610	PG50	$(\text{Co/Ti/Ni/Zn})\text{O}_4$ Spinell	1,0	1,11	Kugel	k.A.	BASF AG Ludwigshafen
	Heliogenblau K 6911 D	PB 15.1	Cu-Phthalo- cyanin alpha stab.	0,3	1,72	k.A.	k.A.	BASF AG Ludwigshafen
	Chromoxidgrün GN-M	Green 17	Cr_2O_3 Chromoxid	1,0	0,66	Kugel	k.A.	Bayer AG Krefeld
	Printex 60	k.A.	Industrieruß, amorph C	0,3	0,021	k.A.	k.A.	Degussa-Hüls AG Frankfurt
6.2.3	Rutil (Hombitan R320)	k.A.	TiO_2 Titandioxid	0,5/ 1,0	0,3	Kugel	u.b. + m.	Sachtleben Chemie Leverkusen
	Anatas (Hombitan LW)	k.A.	TiO_2 Titandioxid	0,5/ 1,0	0,3	Kugel	u.b. + m.	Sachtleben Chemie Leverkusen
	Zinksulfid (Sachtolith HD-S)	k.A.	ZnS Zinksulfid	0,5/ 1,0	0,3	Kugel	k.A.	Sachtleben Chemie Leverkusen
	Blanc fixe micro (BF micro)	k.A.	BaSO_4 Bariumsulfat	0,5/ 1,0	0,7	k.A.	k.A.	Sachtleben Chemie Leverkusen
	Litopone (Li 30% DS)	k.A.	$\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$	0,5/ 1,0	k.A.	k.A.	k.A.	Sachtleben Chemie Leverkusen
6.2.4	Lichtgelb 3R	Brown 24	$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$ Chromrutil	1,0	0,56	Kugel	k.A.	Bayer AG Krefeld
	Lichtgelb 6R	Brown 24	$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$ Chromrutil	1,0	0,85	Kugel	k.A.	Bayer AG Krefeld
	Chromoxidgrün GN-M	Green 17	Cr_2O_3 Chromoxid	1,0	0,66	Kugel	0,1	Bayer AG Krefeld
	Chromoxidgrün IR	Green 17	Cr_2O_3 Chromoxid	1,0	2,58	Kugel	k.A.	Bayer AG Krefeld
	Bayerferrox 110M	Red 101	Fe_2O_3 Eisenoxid	1,0	0,27	Kugel	4	Bayer AG Krefeld
	Bayerferrox 140M	Red 101	Fe_2O_3 Eisenoxid	1,0	0,54	Kugel	3	Bayer AG Krefeld
	Bayerferrox 180M	Red 101	Fe_2O_3 Eisenoxid	1,0	0,98	Kugel	3	Bayer AG Krefeld
	Bayerferrox 720M	Red 101	Fe_2O_3 Eisenoxid	1,0	0,48	Nadel	k.A.	Bayer AG Krefeld

k.A. = keine Angaben

u.b. = unbehandelt

m. = mikronisiert

6.2.2 Rutil – Variation Gewichtsanteil

Die im Folgenden dargestellte Untersuchung zur Pigmentierung eines spritzgegossenen SFT (PA6-GF30), in steigender Konzentration von 0,1Gew.-% bis zur Volleinfärbung bei üblicherweise 1Gew.-% mit einem Standard-Rutil pigmentiert, bildet die Grundlage zur Untersuchung des Faser- und damit Verbundeigenschaftsabbaus unter dem Aspekt Erstverarbeitung (Mehrfachverarbeitung) und Recycling bei Compoundierung und Pigmentierung durch den Kunststofflieferanten und damit der Großserienfertigung. Hier wird der Frage nachgegangen, ab welcher Konzentration eines bereits als faserfestigkeitsreduzierend charakterisierten Pigments der Schädigungsprozess überhaupt einsetzt und in welchem Umfang. Nach Bild 22 lag die Auswahl eines Titandioxids nahe, da es mengenmäßig mit 70% die größte Verbreitung findet und sowohl der Volleinfärbung als auch der Abtönung dient. Bezüglich der Mehrfachverarbeitung und des Recyclings wird es damit auch das am häufigsten vorkommende Pigment in den Werkstoffchargen darstellen. Gerade hier ist ein sortenreines Zusammenführen der Materialströme nur schwer zu garantieren, dennoch muss eine gute und vor allem reproduzierbare Werkstoffqualität gewährleistet werden.

Die Untersuchungen an den Verstärkungsfasern geben erste Hinweise zum Schädigungsverlauf bei der Rutileinfärbung.

- Instrumentierter Dreipunktmikrobiegeversuch an Einzelfasern

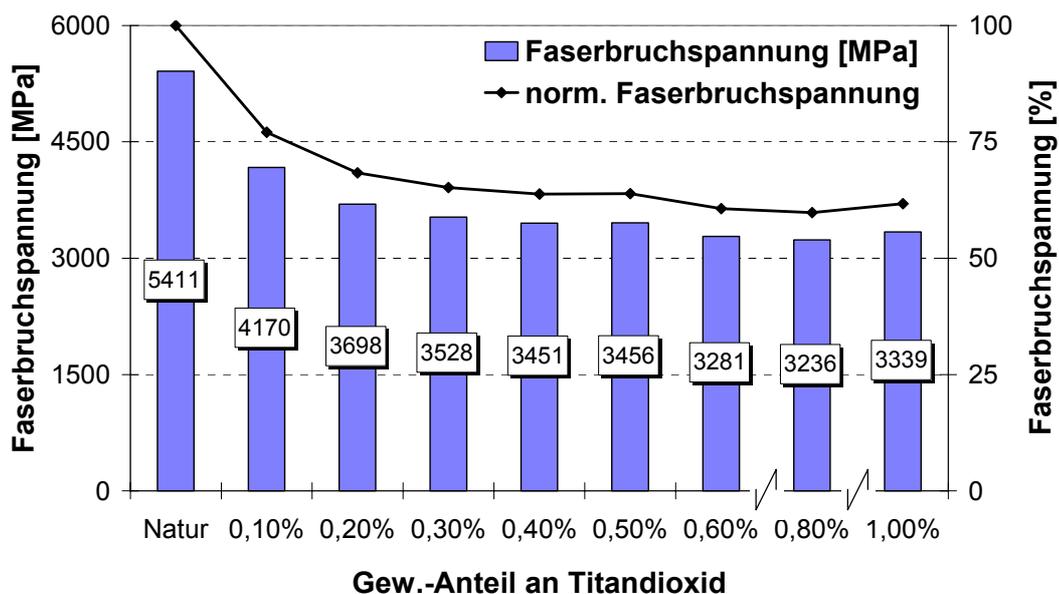


Bild 30: Bruchspannung $\sigma_{3B,B}$ der Einzelfasern (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Es zeigt sich, dass die Einzelfaserfestigkeit durch das Pigment während der Verarbeitung mit zunehmender Konzentration reduziert wird. Bemerkenswert ist, dass bereits die geringe Zugabe von nur 0,1Gew.-% Titandioxid einen Festigkeitsverlust der Einzelfaser um 23%, bei Volleinfärbung (1Gew.-% Titandioxid) um 38-40% bewirkt. Dies ist dadurch zu erklären, dass schon wenige Schädigungen der Faseroberfläche durch das harte Pigment ausreichen, um deren Festigkeit zu reduzieren.

- Faserlängenanalyse

Dieser Schädigungsprozess an der Faseroberfläche spiegelt sich auch in den klassierten Häufigkeitsverteilungen der volumengewichteten Faserlängen wider.

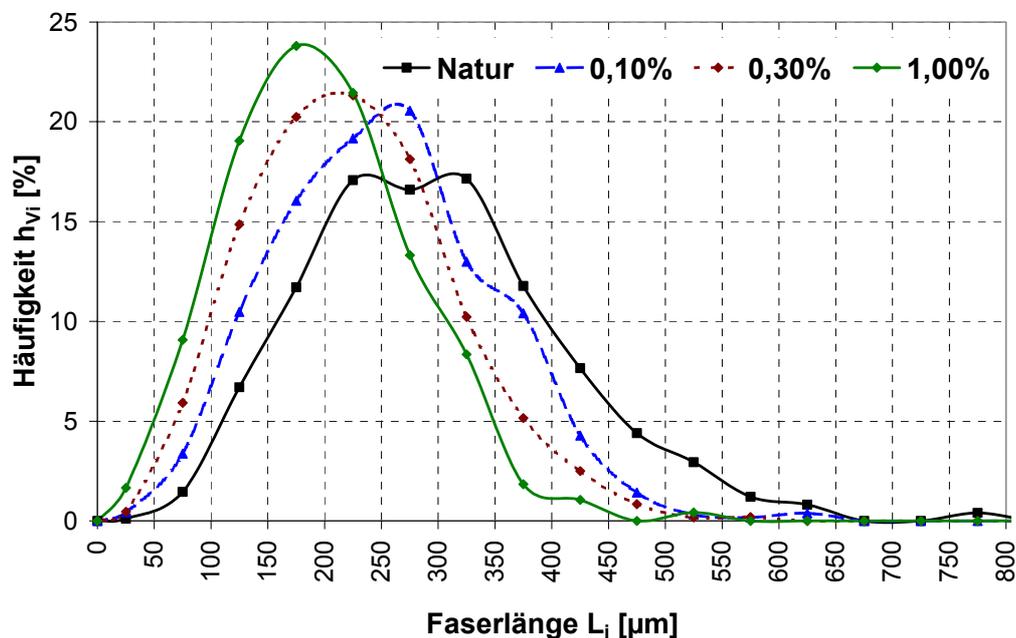


Bild 31: Ausgesuchte volumengewichtete Häufigkeitsverteilungen h_{v_i} (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion)

Mit zunehmender Pigmentierung verschieben sich die Häufigkeitsverteilungen zu kürzeren Längen hin. Betrachtet man die mittleren volumengewichteten Faserlängen über der Pigmentkonzentration, ergibt sich im Verlauf eine Abnahme um 1/3 gegenüber der Referenz. Auffallend ist, dass zwar ähnlich den Einzelfaserfestigkeiten die Faserlängenverteilungen mit zunehmendem Pigmentgehalt zu kurzen Fasern hin tendieren, aber sowohl der spontane Abfall als auch das Endniveau gemäßiger ausfallen. Die bisherige Vorgehensweise der alleinigen Faserlängenbetrachtung zur Parametercharakterisierung scheint etwas weniger aussagekräftig und ist von der Sicherheit der Ergebnisse her schwerer beurteilbar als die Faserfestigkeit. Ausgehend

von unterschiedlichen Faserbruchspannungen errechnet sich eine kritische Faserlänge von $438\mu\text{m}$ bei ungeschädigter Faser ($\sigma_{F, \text{nominal}} = 3500\text{MPa}$) bzw. $250\mu\text{m}$ bei geschädigter Faser ($\sigma_{F, \text{nominal}} = 2000\text{MPa}$, mit: $d_{F, \text{nominal}} = 10\mu\text{m}$, $\tau_{Gr} = 40\text{MPa}$). Somit ergeben sich die beiden Überschreitungshäufigkeiten als Grenzkurven in Bild 32.

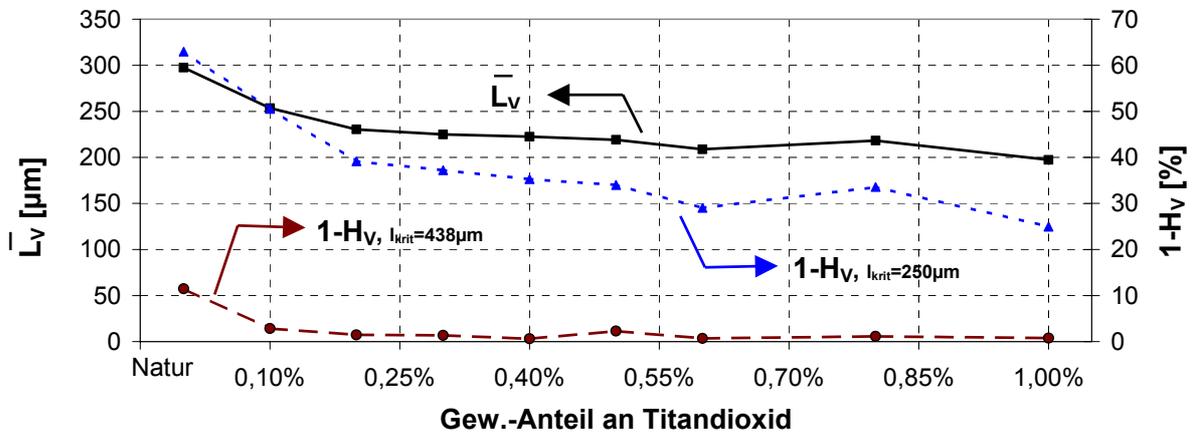


Bild 32: Mittl. volumengew. Faserlängen und Überschreitungshäufigkeiten (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion)

Im Falle ungeschädigter Fasern wäre somit nahezu das gesamte Fasermaterial unterkritisch lang, im Falle geschädigter Fasern würden überkritische Anteile bis 63% vorliegen. Näheres zur Berechnung von σ_F und l_{krit} kann Kapitel 4.4.3 sowie Kapitel 3.1 (Gleichung 5) entnommen werden.

- Zugversuch nach DIN EN ISO 527, Typ 1A

Bild 33 zeigt deutlich eine generelle Abnahme der Verbundeigenschaften über dem linear aufgetragenen Grad der Rutil-Pigmentierung. Schon mit der geringsten Zugabe an Rutil (0,1Gew.-%) sinkt die Streckspannung σ_S von 174MPa um 18% auf 143MPa , bei Volleinfärbung sogar auf 131MPa also um 25%, gegenüber der uneingefärbten Referenz (Natur) ab. Die Streckdehnungswerte verlaufen analog und fallen zunächst von 3,2 auf 2,4% bei Volleinfärbung auf 2,2%. Qualitativ gleich verhalten sich Bruchspannung und -dehnung. Der E-Modul zeigt zwar eine größere Streuung im Verlauf, zeigt aber tendenziell ebenfalls Verluste um die 5%. Wird die Reißenergie als volumenbezogenes Integral unter der mittleren Kraft-Deformations-Kennlinie betrachtet, so nimmt das Arbeitsaufnahmevermögen zunächst um 29% bis hin zu 40% ab, als Folge der verminderten Festigkeit und Dehnung des Werkstoffs.

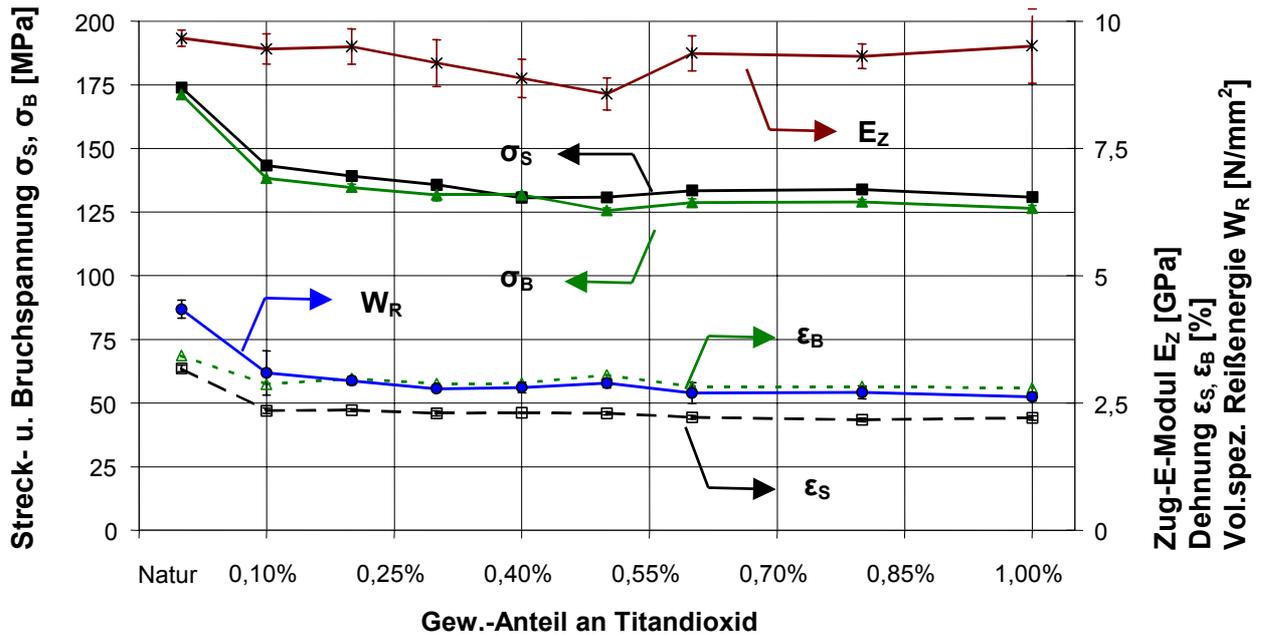


Bild 33: Kennwerte des Zugversuchs nach ISO 527 (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Deutlicher werden die Verluste durch die auf die unpigmentierte Probe normiert-bezogenen Kennwerte in Bild 34. Der Verlauf über der Pigmentkonzentration kann in einer ersten Näherung gut über eine logarithmische Rezessionskurve beschrieben werden.

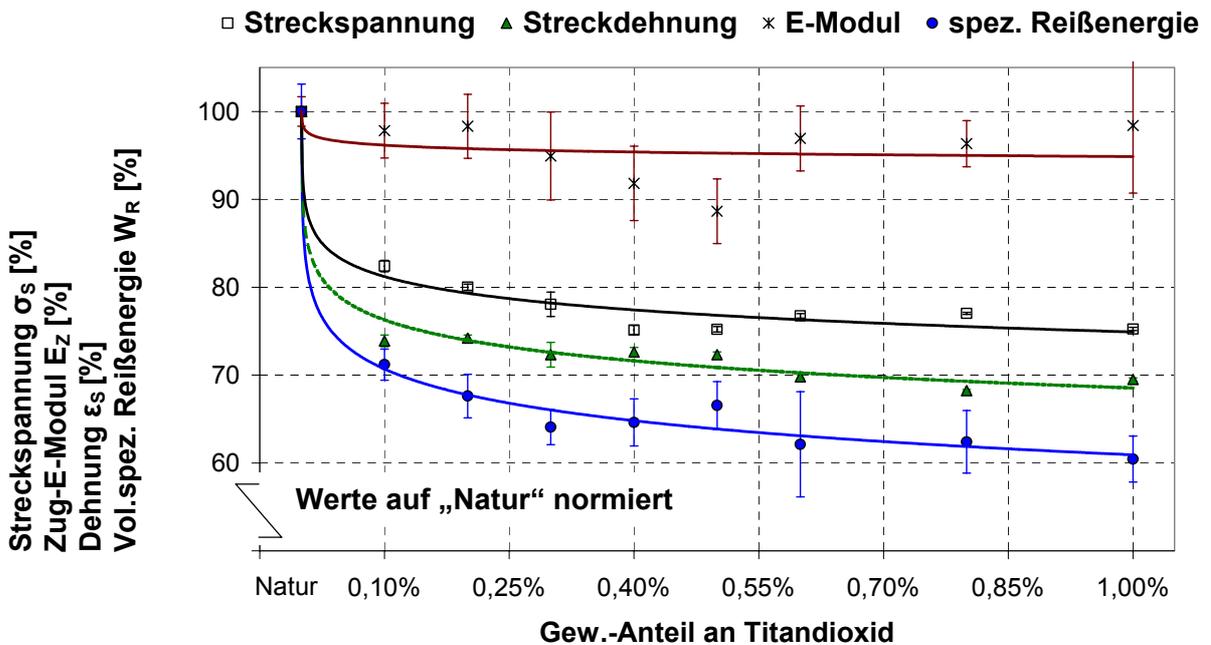


Bild 34: Auf die unpigmentierte Probe normierte Kennwerte des Zugversuchs nach ISO 527 (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die Werte der Bruchdehnung weniger stark abnehmen (19% bei 1Gew.-% Rutil) als die der dargestellten Streckdehnung. Der Verlauf der Bruchspannung ist, bis auf weniger als 2%, gleich dem der Streckspannung.

- Schlagzähigkeit nach Charpy, DIN ISO 179-2/1eU

Die Schlagzähigkeit zeigt gegenüber den Kennwerten des Zugversuchs einen stärkeren Einbruch schon bei minimaler Zugabe von 0,1Gew.-% Titandioxid, danach nimmt sie mit zunehmendem Pigmentgehalt nur noch schwach ab.

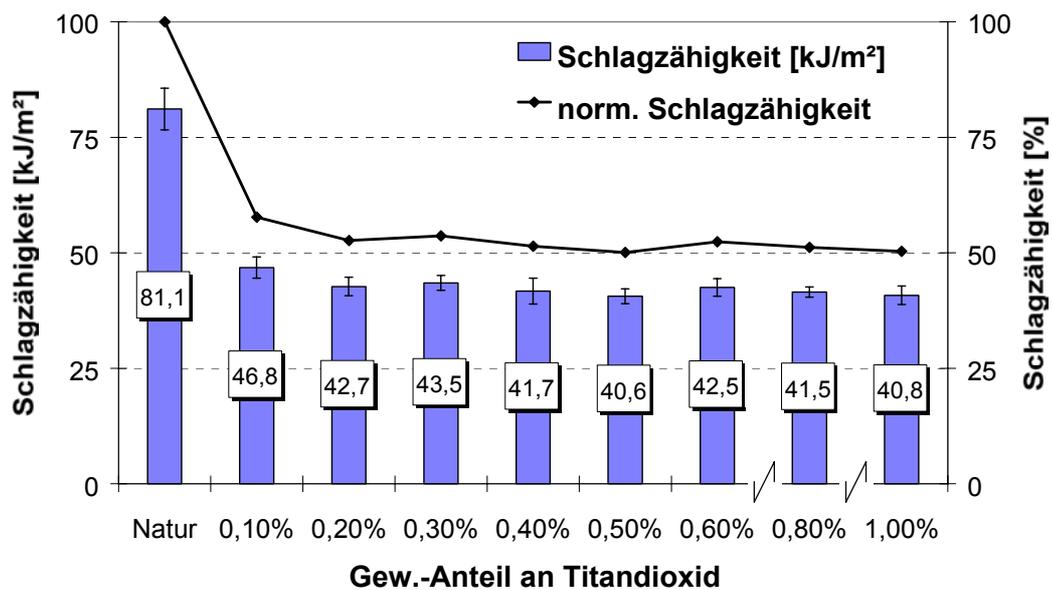


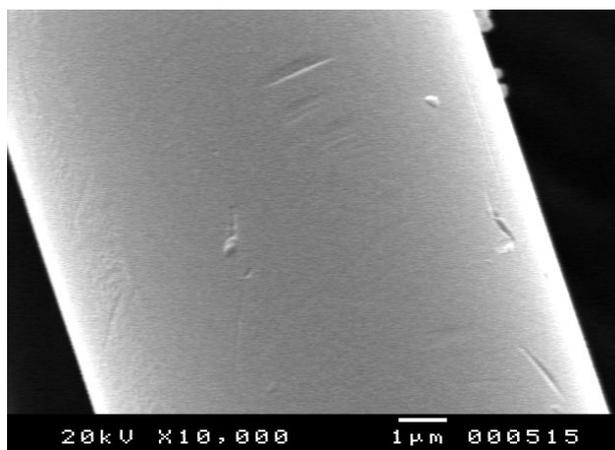
Bild 35: Schlagzähigkeit nach Charpy (DIN ISO 179-2/1eU, PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Wie sich bei Betrachtung der Reißenergie schon abgezeichnet hat, zeigen die Energieaufnahme bei einachsiger, quasistatischer Belastung und hier der Zähigkeitswert bei Schlagbeanspruchung ein besonders drastisches Ansprechen auf die Pigmentierung. Bereits kleinste Mengen eines faserschädigenden Pigments führen hier zu einem Verlust von 42%, der im Verlauf bis zur Volleinfärbung die 50%-Marke erreicht.

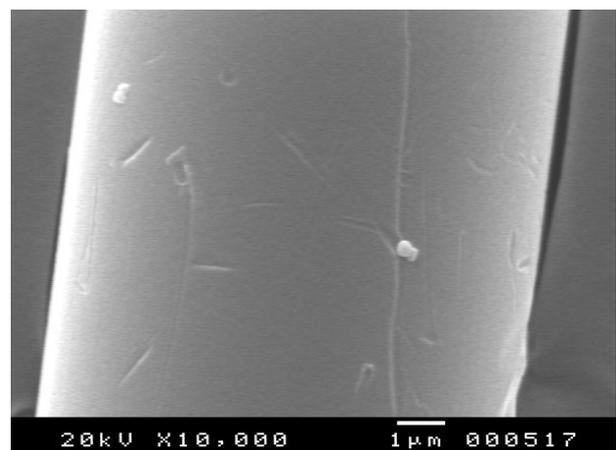
- REM-Untersuchungen

Anhand von hier beispielhaft dargestellten REM-Aufnahmen werden die durch das Rutil erzeugten Oberflächenschädigungen an den Glasfasern erkennbar. Die im Mittel 300nm großen sphärischen Primärteilchen erzeugen kerbartige Furchungen, die denen einer Spanabnahme gleichen. Zwar ist deren absolute Breite und Tiefe gegenüber dem Faserdurchmesser – entsprechend der Größe des Pigmentteilchens – gering, dennoch

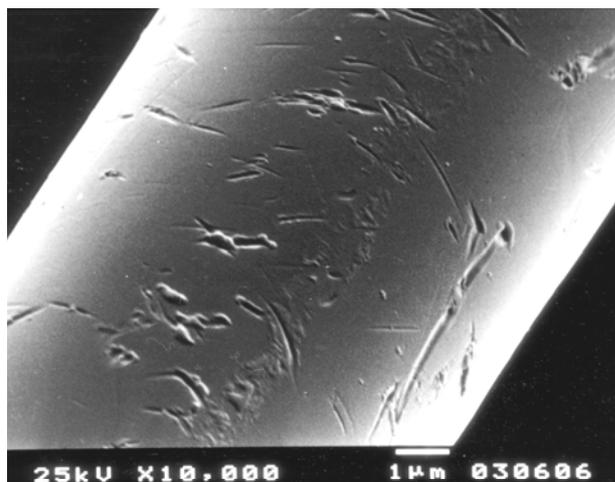
scheinen derartige Fehlstellen an der Faseroberfläche zu genügen, um die Festigkeit der Faser signifikant zu reduzieren. Bezieht man die Größe des Betrachtungsfeldes ($8,5 \times 13,5 \mu\text{m}^2$) bei einer Faserlänge von im Mittel etwa $300 \mu\text{m}$ in die Überlegungen mit ein, so wird klar, warum selbst geringste Pigmentkonzentrationen schon einen über 50%igen Faserbruchspannungsverlust der Volleinfärbung erreichen. Obgleich die Pigmentkonzentration um Faktor 10 geringer ist, befinden sich bereits genügend Schädigungen statistisch verteilt entlang der Oberfläche. Mit zunehmender Pigmentkonzentration steigt zwar die Anzahl der zur Verfügung stehenden aggressiven Teilchen und damit in gleichem Maße die Interaktions- und Schadstellenhäufigkeit, bruchrelevante Fehler nehmen aber weit weniger stark zu bzw. sind bereits ausreichend vorhanden. Die Bruchfestigkeit der Faser nähert sich bei gegebener Pigmentierung und Verarbeitung einem jeweils unteren Grenzwert.



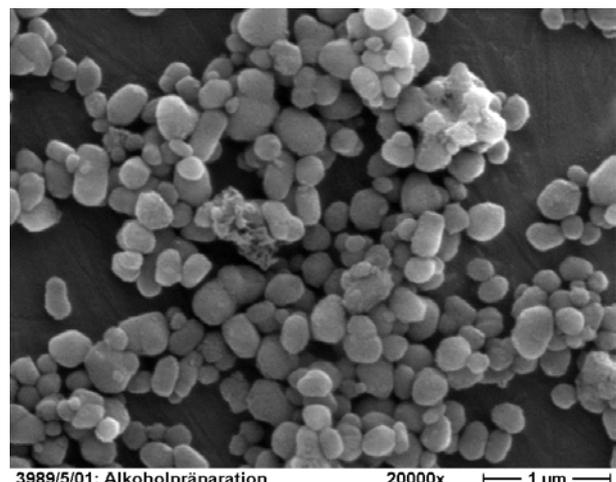
0,1Gew.-% Titandioxid, Rutil



1Gew.-% Titandioxid, Rutil



10Gew.-% Titandioxid, Rutil [77]



Titandioxid, Rutil

Bild 36: Oberflächenschädigung an Glasfasern durch Titandioxid (Rutil, Spritzgussverarbeitung)

Im Falle des Rutil mit 10Gew.-%iger Pigmentierung und Spritzgussverarbeitung, also einer technisch nicht mehr relevanten Pigmentierungshöhe (Einsatzgrenzen liegen im Maximum bei etwa 3Gew.-%), konnte eine „Grenzabnahme“ von 42% gegenüber der Referenz festgestellt werden [77].

- Zusammenfassung und Diskussion

Um die Zusammenhänge der Faserschädigung durch Einfärbung und die Auswirkungen auf die Festigkeitskennwerte des Werkstoffverbunds zu verdeutlichen, sind in Bild 37 die wichtigsten mikroskopischen (oben) und makroskopischen (unten) Ergebnisse auf die Referenz (Natur) normiert zusammengefasst. Man erkennt sehr deutlich die Analogie zwischen Faserschwächung und -verkürzung, den mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs und damit der zu erwartenden Schwächung des faserverstärkten Bauteils bei Einfärbung mit einem nachweisbar faserschädigenden Pigment.

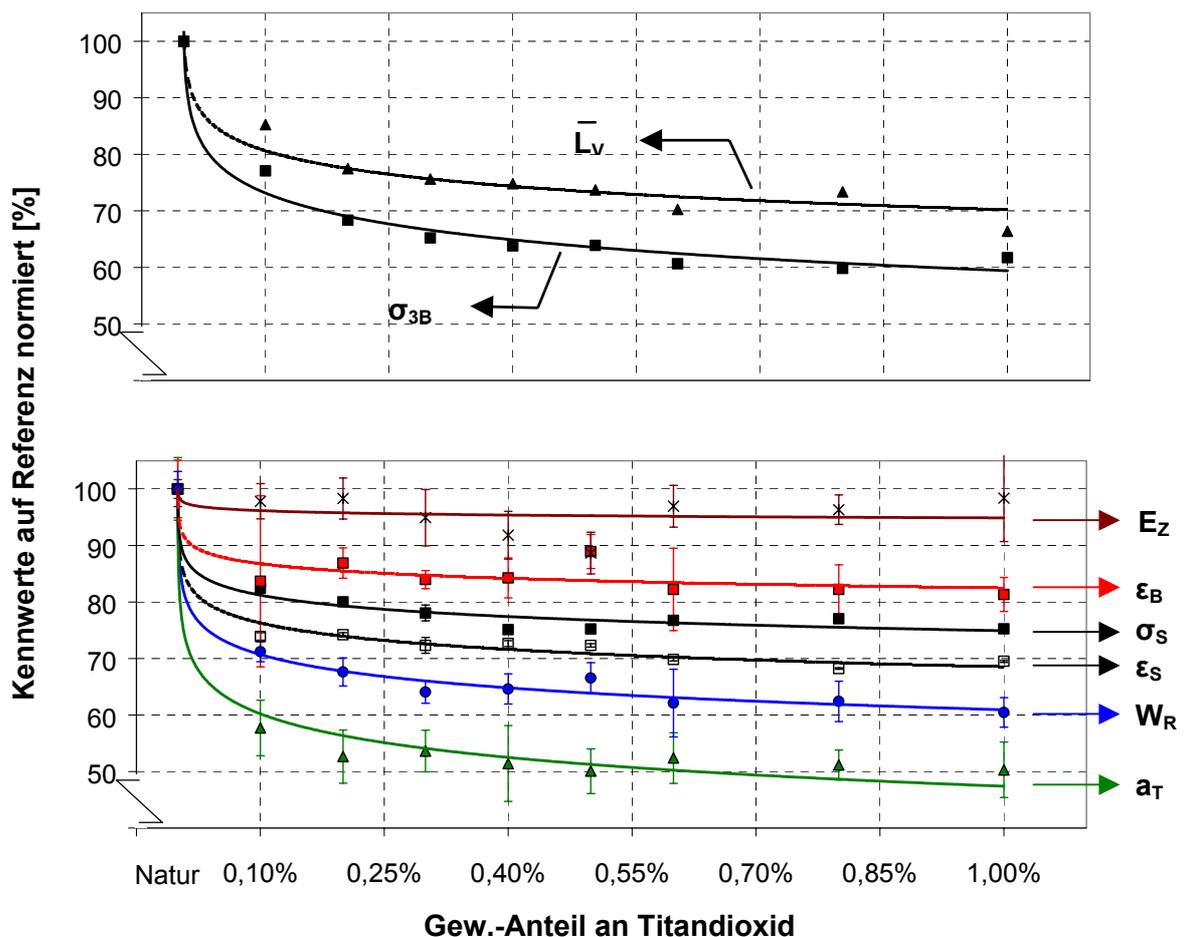


Bild 37: Mikro- und makroskopische Kennwerte im normierten Vergleich (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert)

Die Faserbruchspannungen fallen zunächst um 23% ab. Bei weiterer Konzentrationserhöhung des Pigments bis hin zur Volleinfärbung mit ~40% Festigkeitsabfall ergibt sich ein stetiger Verlauf. Die Faserlängenreduzierung verhält sich weniger deutlich und ist quantitativ weniger ausgeprägt als die Faserfestigkeit. Sie zeigt darüber hinaus eine etwas deutlichere Messwertschwankung.

Tendenziell gleich verhalten sich die makroskopischen Verbundeigenschaften. Die Zugfestigkeit der Probestäbe mit einem Anfangsabfall um 18% erreichen eine Endreduzierung des Kennwerts von 25%. Gleiches gilt für die Streckdehnung mit Endverlusten um 30% und die der Bruchdehnung (hier nicht dargestellt) um 19%. Folglich sinkt die Reißenergie, als Arbeitsaufnahme im Zugversuch, um anfänglich 30% bis zu einem Endwert von 40% ab. Die Schlagzähigkeit wiederum bricht zunächst um über 40% ein und nähert sich anschließend einem 50-prozentigen Verlustpotential.

Zusammenfassend lässt sich also ein deutlicher Zusammenhang zwischen der durch die Rutilpigmentierung erzeugten Faserschwächung, der daraus resultierenden Faserlängenreduzierung und der somit reduzierten Verbundeigenschaften erkennen. Betrachtet man die Kennwertverläufe am geprüften Schulterstab, so lassen sie sich sehr gut durch eine logarithmische Regression mit Bestimmtheitsmaßen > 95% annähern. Einzig die Steifigkeit zeigt starke Schwankungen. Dennoch ist auch hier von einem gleichen Verlauf auszugehen, da alleine die Faserlänge den „Wirkungsgrad“ des Moduls bei sonst unveränderten Parametern bestimmt und deren Verlauf wiederum in guter Näherung (Bestimmtheitsmaß 90%) logarithmisch angeglichen werden kann. Dennoch muss bemerkt werden, dass hier die Variation der Pigmentkonzentration gerade mal über zwei Dekaden hinweg erfolgte und gegen den Nullwert extrapoliert wurde. Weitere Untersuchungen mit auch 0,01Gew.-% (siehe Kapitel 6.4) sowie Voruntersuchungen mit 10Gew.-% Rutilpigmentierung [77] – und somit 4 Dekaden – bestätigen aber in guter Näherung die Annahme der logarithmischen Regression zumindest im technisch relevanten Bereich.

Beachtet man nun, dass das Ausgangsgranulat schon im Compoundierprozess pigmentiert wurde (entsprechend der Großserieneinfärbung durch den Kunststoffhersteller oder Compoundeur), so scheint es interessant, inwieweit bereits das Granulat pigmentbedingte Faserschädigungen aufweist. Bild 38 zeigt die Ergebnisse der Faseruntersuchungen des extrudierten Granulates im Absolutbezug zur Spritzgussverarbeitung. Deutlicher als erwartet zeigt die Extrusion, dass die Faserschwächung bereits nahezu das Niveau der Nachfolgeverarbeitung erreicht hat. Grob kann man die Kurve in

3 Bereiche unterteilen: Der Bereich I zeigt die rein verarbeitungsbedingt zu erwartende Faserschädigung. Der zweite Aufschmelzvorgang verbunden mit den Scherbelastungen und den einzelnen Interaktionen (vor allem Faser/Faser) führt zu einer ersten Faserbruchspannungsreduktion von etwa 5%, die Faserlänge reduziert sich um etwa 12%. Modulwerte von 15 und 16 zeigen sehr sichere Werte geringer Streuung an. Der Bereich II (Bereich geringer Pigmentkonzentration) fällt durch niedrige Module auf, die auf eine größere Streuung hindeuten. Dieser Bereich stellt einen Übergang dar. Im Relativvergleich überwiegen noch die verfahrensbedingten Schädigungen, die pigmentbedingten Absolutreduktionen treten nun hinzu.

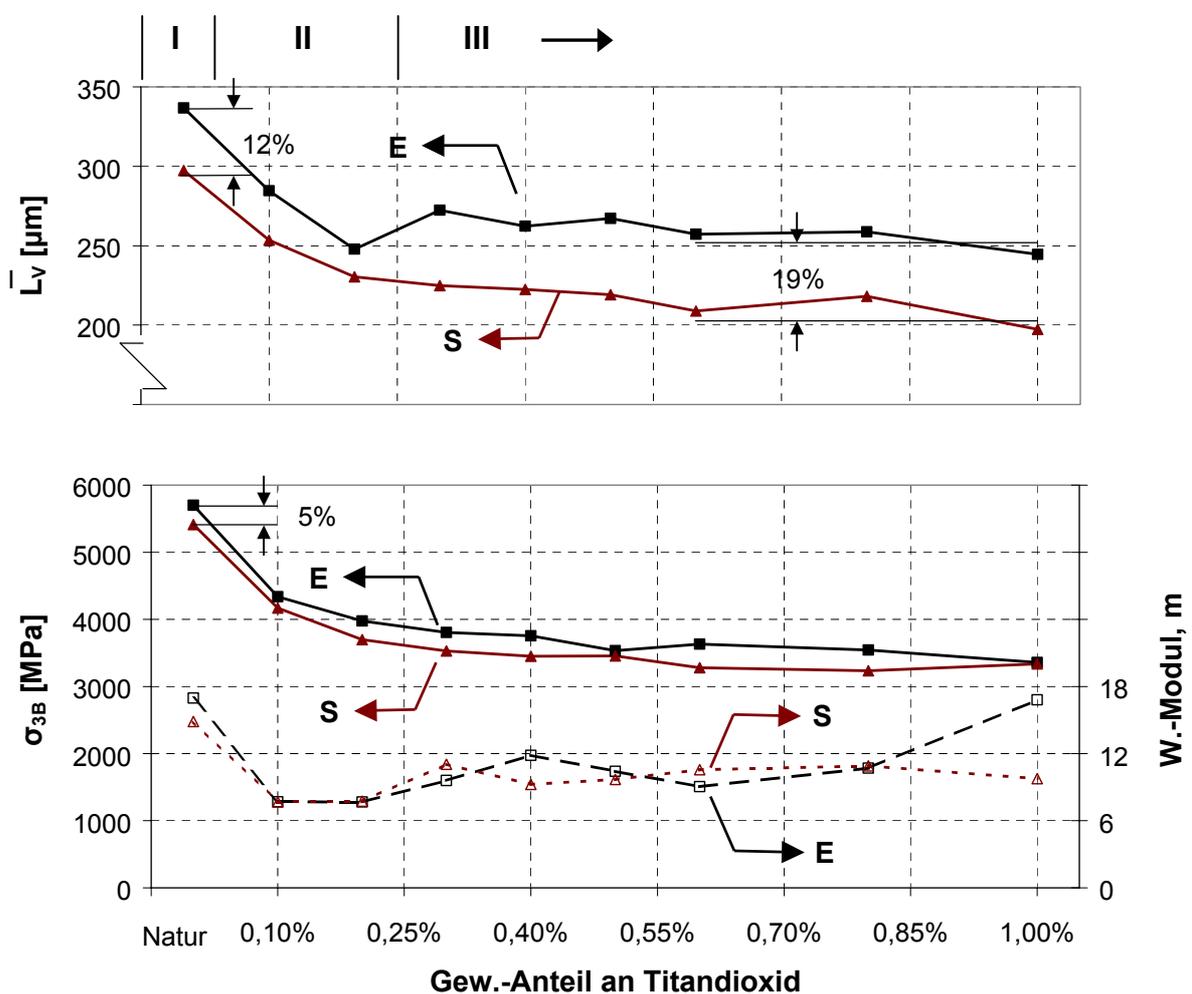


Bild 38: Verlauf der Faserschädigung durch die Verarbeitung (PA6-GF30, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Extrusion (E) und Spritzguss (S))

Der Bereich III zeigt wiederum höhere Module (geringere Streuung) mit steigender Tendenz und somit zunehmend stabileren Werten, die Kennwerte erreichen ihr Endniveau. Hier tritt die verfahrensbedingte Schädigung als relative Differenz eher in den Hintergrund und die pigmentbedingten Reaktionen sind bestimmend. Die in diesem

Bereich während der Extrusion durch das Pigment bereits stark geschwächten Fasern erleben nur noch einen verstärkten Bruch (19% Längenreduktion), die Festigkeitsreduktion der Fasern war im Compoundierprozess schon nahezu abgeschlossen. Es nimmt wohl nur noch die Fehlstellendichte zu, bruchrelevante Kerben waren statistisch gesehen schon ausreichend vorhanden. Die Endfestigkeit bleibt eher unverändert.

Somit scheint zusammenfassend der Schädigungsverlauf der Glasfasern in puncto Bruchfestigkeit und verstärkter Längenreduzierung durch Einfärbung mittels eines ausreichend harten und abrasiven Pigments geklärt. Die Verbundeigenschaften stehen in Analogie zu den Fasereigenschaften, wie die mechanischen Kennwerte der Prüfstäbe zeigen.

Nachfolgende Tabelle listet die Prüfwerte (Spritzgussverarbeitung, ohne Granulat) auf.

Tabelle 11: Übersicht der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (referenzbez.)

	Natur	0,10%	0,20%	0,30%	0,40%	0,50%	0,60%	0,80%	1,00%
σ_{3B} [MPa]	5411	4170	3698	3528	3451	3456	3281	3236	3339
Norm. Diff. [%]	0,0	-22,9	-31,7	-34,8	-36,2	-36,1	-39,4	-40,2	-38,3
W.-Modul, m	14,9	7,7	7,8	11,1	9,3	9,7	10,6	10,9	9,8
\bar{L}_V [μ m]	297,3	253,5	230,4	224,9	222,5	219,1	208,8	218,1	197,4
Norm. Diff. [%]	0,0	-14,7	-22,5	-24,4	-25,2	-26,3	-29,8	-26,6	-33,6
σ_S [MPa]	174,0	143,4	139,2	135,8	130,7	130,8	133,5	134,0	130,9
Norm. Diff. [%]	0,0	-17,6	-20,0	-21,9	-24,9	-24,8	-23,3	-23,0	-24,8
ϵ_S [%]	3,2	2,4	2,4	2,3	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2
Norm. Diff. [%]	0,0	-26,1	-25,8	-27,7	-27,4	-27,7	-30,2	-31,8	-30,5
σ_B [MPa]	171,2	138,3	134,7	131,7	131,8	125,6	128,8	129,1	126,6
Norm. Diff. [%]	0,0	-19,2	-21,3	-23,1	-23,0	-26,6	-24,8	-24,6	-26,0
ϵ_B [%]	3,4	2,9	3,0	2,9	2,9	3,1	2,8	2,8	2,8
Norm. Diff. [%]	0,0	-16,3	-13,1	-16,0	-15,7	-11,1	-17,8	-17,8	-18,7
E_z [GPa]	9,7	9,5	9,5	9,2	8,9	8,6	9,4	9,3	9,5
Norm. Diff. [%]	0,0	-2,2	-1,7	-5,1	-8,2	-11,4	-3,1	-3,7	-1,6
a_T [kJ/m ²]	81,1	46,8	42,7	43,5	41,7	40,6	42,5	41,5	40,8
Norm. Diff. [%]	0,0	-42,3	-47,3	-46,4	-48,6	-49,9	-47,6	-48,8	-49,7

6.2.2.1 Modellrechnung

Im Folgenden werden nun noch anhand von Modellrechnungen die Bruchfestigkeit und Energieaufnahme des Verbunds bei pigmentbedingter Faserschädigung überprüft.

Hierzu werden zunächst die im Biegeversuch ermittelten Faserfestigkeiten, wie in Kapitel 4.4.4 beschrieben, in entsprechende Zugfestigkeiten umgerechnet und um den Längeneinfluss korrigiert. Nachfolgendes Bild 39 stellt die sich ergebenden Werte dar.

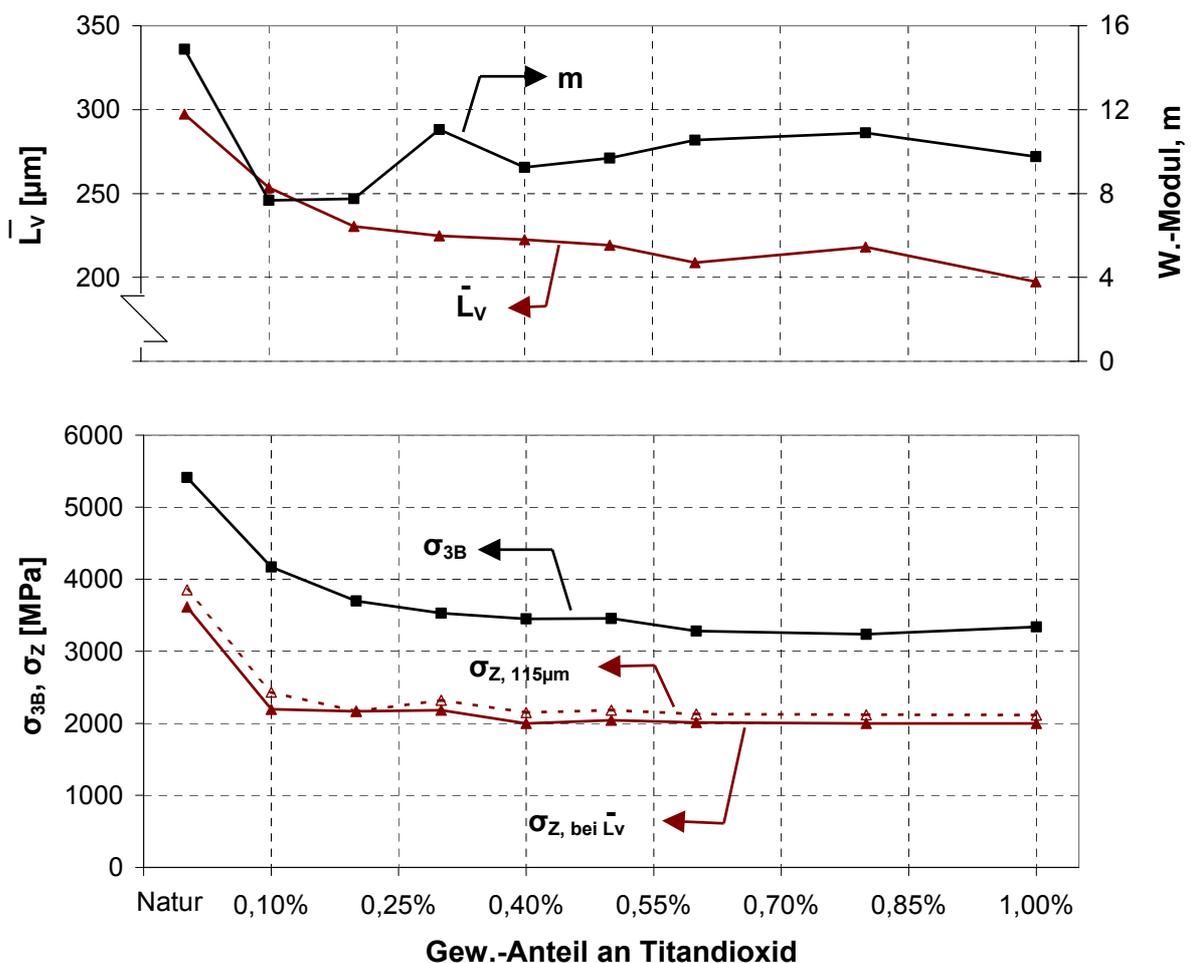


Bild 39: Im Dreipunktbiegeversuch gemessene (σ_{3B}) und in Zugfestigkeiten (σ_Z) umgerechnete Faserfestigkeiten (PA6-GF30, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert)

Die Kurve ($\sigma_Z, 115\mu\text{m}$) zeigt die berechneten Zugfestigkeitswerte bei entsprechend dem im Biegeversuch verwendeten Widerlagerabstand von $115\mu\text{m}$. Man erkennt deutlich den Einfluss des Weibullmoduls. Die Kurve ($\sigma_Z, \text{bei } \bar{L}_V$) stellt die berechneten Faserfestigkeiten bei den gemessenen, also im Versuch vorliegenden, mittleren volumengewichteten Faserlängen dar. Tabelle 12 listet die Zahlenwerte auf.

Tabelle 12: Übersicht der berechneten Faserzugfestigkeiten σ_Z (Berechnung nach Kapitel 4.4.4, mit $\bar{d}_F = 10,62\mu\text{m}$, $\tau_{Gr} = 40\text{MPa}$, Spalt des Widerlagers im Biegeversuch = $115\mu\text{m}$)

	Natur	0,10%	0,20%	0,30%	0,40%	0,50%	0,60%	0,80%	1,00%
σ_{3B} [MPa]	5411	4170	3698	3528	3451	3456	3281	3236	3339
W.-Modul, m	14,9	7,7	7,8	11,1	9,3	9,7	10,6	10,9	9,8
\bar{L}_V [μm]	297,3	253,5	230,4	224,9	222,5	219,1	208,8	218,1	197,4
σ_Z [MPa] bei $115\mu\text{m}$	3853	2434	2166	2320	2148	2184	2128	2119	2114
σ_Z [MPa] bei $l_{krit} = 471\mu\text{m}$	3505	2025	1806	2042	1845	1878	1862	1862	1830
σ_Z [MPa] bei \bar{L}_V	3615	2195	2166	2183	2000	2043	2011	1998	2000

- Verbundfestigkeit

Die Modellrechnung der Verbundfestigkeit wird nach Folkes [24] (siehe Kapitel 3.2.2) durchgeführt und zwischen unterkritisch und überkritisch langen Fasern unterschieden. Da es sich um diskontinuierlich, ungerichtete faserverstärkte Verbunde handelt, wird ein Orientierungsfaktor berücksichtigt.

Nach bisheriger Vorgehensweise wurden Faserfestigkeit und l_{krit} bei Berechnungen als konstant angenommen (berechnete Kurve mit *konstanter* Faserfestigkeit in Bild 40). In der modifizierten Modellrechnung werden nun die im Biegeversuch ermittelten Faserfestigkeiten (σ_{3B}) in entsprechende Zugfestigkeiten (σ_Z , bei \bar{L}_V) umgerechnet und um den Längeneinfluss, wie in Kapitel 4.4.4 beschrieben, korrigiert (berechnete Kurve mit *reduzierter* Faserfestigkeit in Bild 40). Somit ergeben sich auch reduzierte Werte für l_{krit} .

Die Höhe der Grenzflächenschubfestigkeit (Herstellerangabe 35-45MPa) wird für die nicht eingefärbte Referenz so weit abgeschätzt, bis, unter Annahme des nach Gleichung 13 an Schliften bildanalytisch bestimmten Orientierungsfaktors von 0,76 und der Matrixfestigkeit von 73MPa (Spannungs-Dehnungswert des Matrixmaterials bei Bruchdehnung des Verbunds), die gemessene Zugfestigkeit der uneingefärbten Referenzprobe erreicht wird. Die obere Grenzflächenschubfestigkeit von ~45MPa bringt das geforderte Ergebnis. Alle weiteren Verbundfestigkeiten der unterschiedlichen Pigmentkonzentrationen ergeben sich dann in der Folgerechnung bei nunmehr konstant gehaltenen Parametern. Wie Bild 40 zeigt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, sowohl des Verlaufs als auch der Absolutwerte, bei der Rechnung mit reduzierten Faserfestigkeiten. Die bisher praktizierte Variante einer Rechnung mit konstanten

Faserfestigkeiten hingegen unterschätzt die gemessenen Werte leicht, bei ebenfalls guter Übereinstimmung des Verlaufs.

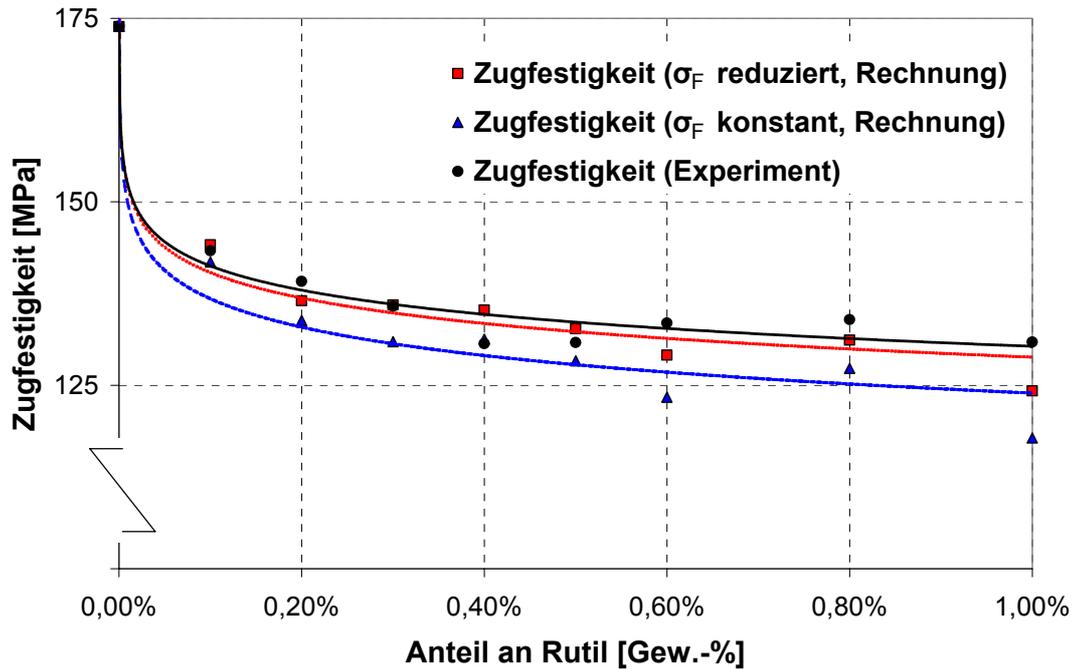


Bild 40: Gemessene Zugfestigkeiten und Modellrechnung nach Folkes im Vergleich

Auf Grund der variablen Faserbruchspannungen und der damit verbundenen kritischen Faserlängen bei konstant angenommener Grenzflächenschubfestigkeit verschiebt sich nun der Anteil an überkritisch langen Fasern zu höheren Werten hin, wie nachfolgendes Bild 41 (linke Darstellung) zeigt. Es kommt im fasergeschädigten Verbund zu erheblich mehr Faserbruch ($l > l_{krit}$), während die bisherige Vorgehensweise der Berechnung (rechte Darstellung) überwiegend Faserauszug ($l < l_{krit}$) zeigt.

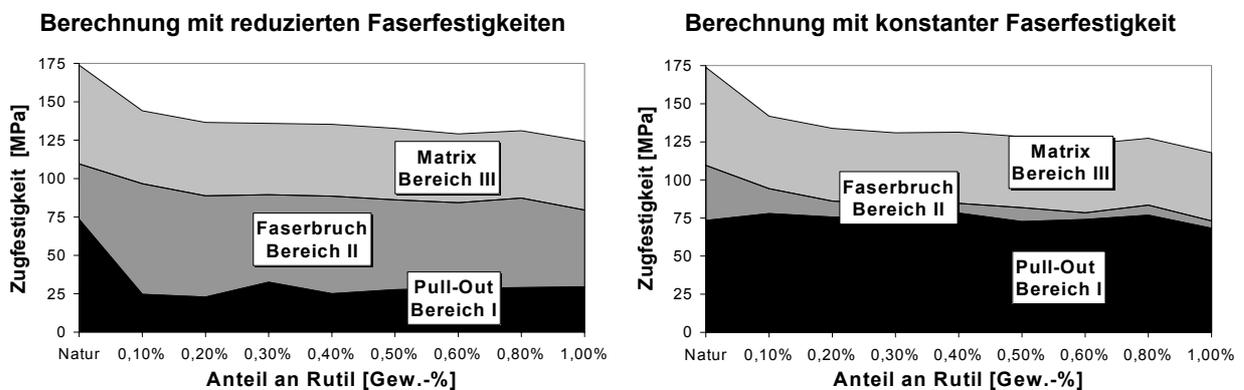


Bild 41: Aufteilung in „festigkeitsspendende“ Bereiche (links: $\sigma_F =$ reduziert, rechts: $\sigma_F =$ konst.)

Gerade für die im Folgenden betrachtete Energieaufnahme sind dies wichtige Aspekte, geht man von einer vorrangigen Energiedissipation durch den Faserauszug aus.

- Energieaufnahme oder Zähigkeit

Eine absolute Berechnung der Energieaufnahme des Verbunds ist auf Grund der komplexen Versagensmechanismen schwierig. Einige energiezehrende Terme wie durch Matrixverformung/-bruch oder Faser/Matrix-Ablösung (siehe Kapitel 3.2.3) sind der Berechnung nur schwer zugänglich, da entsprechende Werte fehlen.

Courtney [27] spaltet, in einem einfachen Modell, den Energieverzehr nach der Faserlänge in einen unter- und einen überkritischen Anteil auf. Er erhält dabei zwei qualitative Energiebeiträge, deren Verlauf über der Faserlänge ähnlich dem Modell nach Cottrell (siehe Kapitel 3.2.3) ist, aber keinen Absolutbezug hat.

$$w_i \sim \frac{V_F l^2}{d_F} \quad (l < l_{\text{krit}}) \quad (\text{Gleichung 51})$$

$$w_i \sim \frac{V_F l_{\text{krit}}^3}{l d_F} \quad (l > l_{\text{krit}}) \quad (\text{Gleichung 52})$$

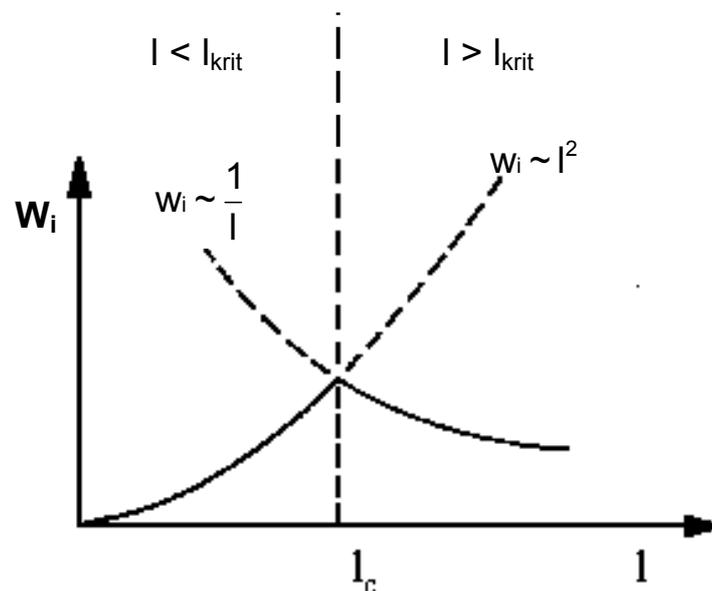


Bild 42: Qualitativer Verlauf der Energieaufnahme nach Courtney [27]

In einem ersten Ansatz wird daher nach Courtney der qualitative Verlauf, mit hier pigmentbedingt geschädigten Faserfestigkeiten, berechnet und im Vergleich zu den gemessenen Energiewerten der Referenzprobe (normiert auf die Referenzprobe) dargestellt. Die Abschätzung der Grenzflächenschubfestigkeit von $\sim 45\text{MPa}$ bei der Festigkeitsberechnung wird zur Berechnung der jeweils kritischen Faserlänge beibehalten.

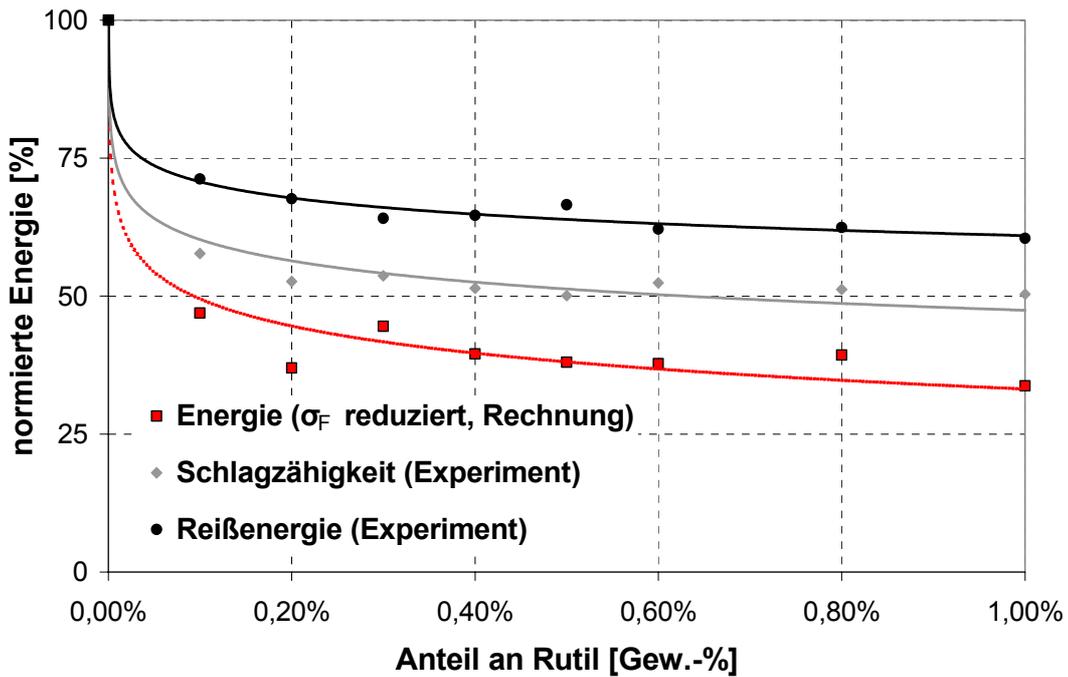


Bild 43: Gemessene Energieaufnahmen und Modellrechnung nach Courtney im Vergleich

Prinzipiell erkennt man eine gute Übereinstimmung des Verlaufs über dem Grad der Pigmentierung, das Niveau der gemessenen Werte wird allerdings stark unterschätzt.

Betrachtet man die einzelnen energieverzehrenden Mechanismen in Bild 44, so erkennt man bei pigmentbedingt reduzierten Faserbruchspannungen, wie schon bei der Festigkeitsberechnung, eine Verschiebung hin zu höheren Anteilen an Faserbrüchen im Verbund. Dies erklärt die Energieabnahme in der Rechnung, auch wenn deren Betrag überschätzt wird.

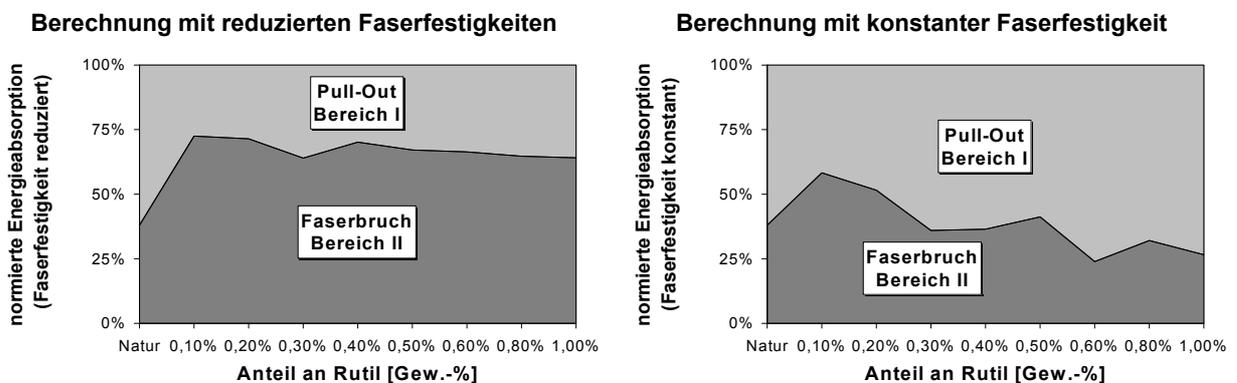


Bild 44: Aufteilung in „zähigkeitsspendende“ Bereiche (links: σ_F = reduziert, rechts: σ_F = konst.)

„Bunt“-pigmente

Im Rahmen der Untersuchungsreihe „*Bunt*“-pigmente soll der Einfluss von typischen Vertretern unterschiedlicher Pigmentgruppen auf einen spritzgegossenen, faserverstärkten Thermoplasten (PA6-GF30) ermittelt werden. Bei der Verarbeitung, die der Messreihe „*Rutil - Variation Gewichtsanteil*“ (Kapitel 6.2.2) entspricht, wurde lediglich die Pigmentierung variiert. Schwerpunkte der Untersuchung liegen in der Fragestellung, welche der verwendeten Weiß-, Schwarz- und Buntpigmente die Faser- und Werkstoffeigenschaften deutlich ändern. Die Auswahl erfolgt nach dem Gesichtspunkt, möglichst Vertreter der wirtschaftlich interessantesten Pigmentgruppen (unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit) aufzunehmen, um so einen ersten Überblick zur Situation der Kunststoffpigmentierung zu erhalten. Hierbei sind vor allem die Unterschiede der drei Gelbvarianten, darunter ein Bismutvanadat, ein Nickeltitan(gelb) und ein Chromtitan(gelb), die beiden Letzteren sind Rutilmischphasenpigmente, gerade auch im Vergleich zum eigentlichen Rutil, von Interesse. Weiterhin befinden sich ein Vertreter der Spinelle, ein Chromoxid(grün) und mit Ruß und einem Cu-Phthalocyanin(blau) zwei organische Pigmente darunter. Das Chromoxid ist für dessen Kornhärte ($H_M = 8,5$) und Abrasivität bekannt, ebenso das Spinell(grün) ($H_M = 7-8$). Das Furnaceruß – benannt nach dem Furnaceruß-Verfahren, dem Herstellverfahren mit der größten Bedeutung in der Rußproduktion – vertritt die Gruppe der Industrieruße, die den Großteil der Schwarzpigmentierungen und Grautönungen ausmacht.

In der Ergebnisdarstellung wird zunächst auf den Abbau der Fasereigenschaften, danach auf die Verbundeigenschaftsänderungen eingegangen. REM-Untersuchungen, verbunden mit Diskussion und Zusammenfassung, bilden den Abschluss.

- Mikroskopische Kennwerte an den Fasern

Bei den im Biegeversuch gemessenen Einzelfaserbruchspannungen (σ_{3B}) sowie den ermittelten mittleren Faserlängen ($\overline{L_V}$) zeigen die beiden organischen Pigmente (Ruß und Cu-Phthalocyanin) und das anorganische Bismutvanadat im Bereich der zu erwartenden Messgenauigkeit zunächst keine signifikante Reduzierung der Kennwerte (Differenzwerte zur Referenz: $\Delta\sigma_{3B} = -5,3$ bis $-8,6\%$ / $\Delta\overline{L_V} = +2,9$ bis $-5,7\%$). Bei den Biegeversuchen, ausgehend von einem Fehler von $\pm 2\%$ (Vergleichsmessungen), scheint gerade das Bismutvanadat mit $m = 14,4$ faserunschädigend zu sein. Allerdings zeigt sich hier ein leichter Abfall der Faserlängen um etwa 6%. Die organischen

Pigmente zeigen Module um 10, also eine etwas höhere Streuung. Im Falle des Rußes gibt es einen Bruchspannungsabfall von 8,6%, aber keinerlei Faserlängenreduktion gegenüber der Referenz.

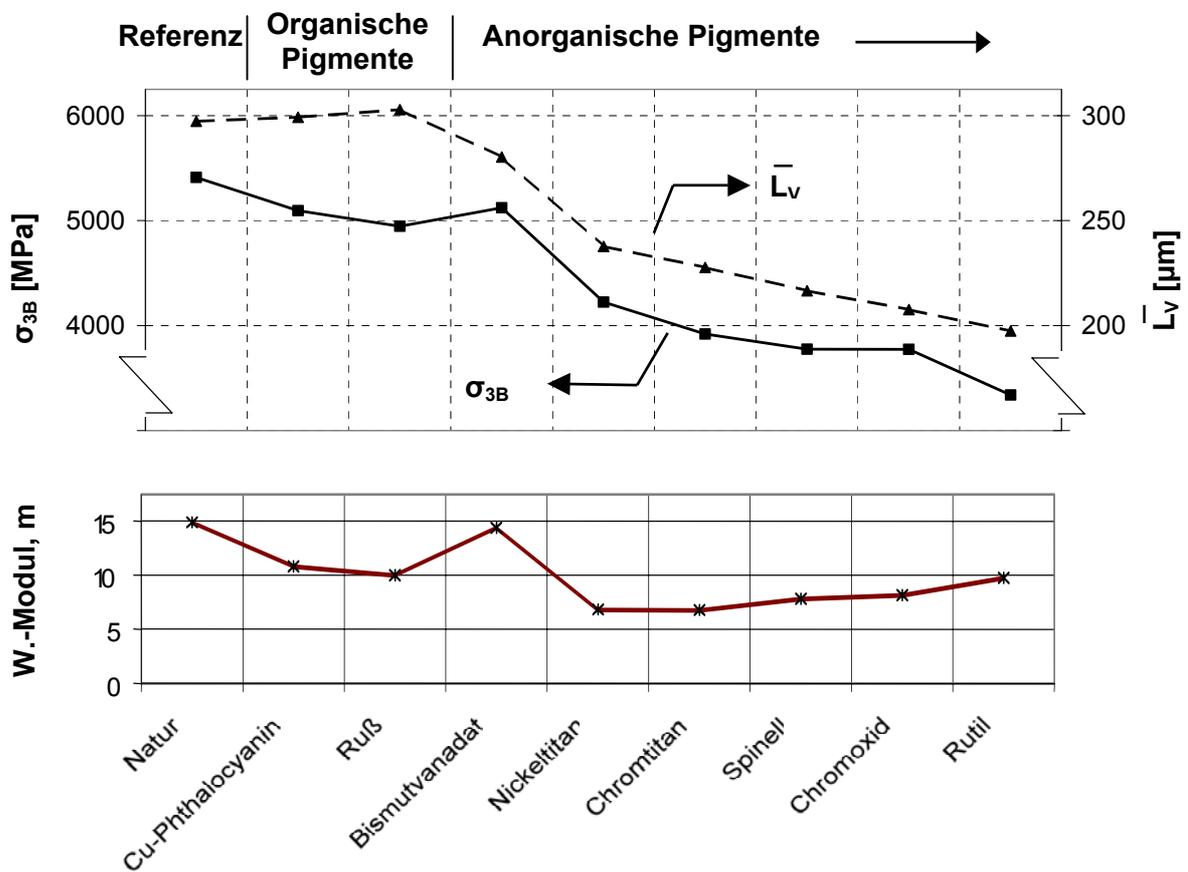


Bild 45: Mittl. volumengew. Faserlängen, Bruchspannung σ_{3B} und Modul der Einzelfasern (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, Volleinfärbung mit Unbunt- / Buntpigmenten, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Somit scheint im ersten Ansatz keine eindeutige Faserschwächung vorzuliegen. Eine Überprüfung der Fasern auf Oberflächenschädigungen im REM war ebenfalls negativ. Alle drei Pigmente verfügen scheinbar über keine ausreichende Härte, die Filamente an ihrer Oberfläche zu verletzen. Sowohl die beiden Rutilmischphasenpigmente als auch das Spinell und das Chromoxid führen hingegen zu einer deutlichen Reduktion der Faserfestigkeiten ($\Delta\sigma_{3B} = -22$ bis -30%) und Faserlängen ($\Delta\bar{L}_v = -20$ bis -30%) gegenüber der nicht eingefärbten Referenz. Das bereits bekannte Rutil bildet auch hier das „Schlusslicht“ mit nahezu 40% Festigkeitsabfall und 34% Längenreduzierung der Fasern. Die Begründung findet sich ebenfalls in den Oberflächenschädigungen, deren Darstellung Teil der abschließenden Diskussion ist.

- Makroskopische Kennwerte am Schulterstab

Zunächst wird bei den Ergebnissen der Zug- und Schlagbiegeversuche die Gruppe der deutlich faserschädigenden anorganischen Pigmente betrachtet. Während die mikroskopischen Faseruntersuchungen noch Differenzierungen zulassen, relativieren sich die Kennwerte am Schulterstab. Alle Pigmentierungen liegen in etwa einem Streuband von 5% auf gleich bleibend niedrigem Niveau. Dabei nehmen die Streckspannungen um 20-25%, die Streck- und Bruchdehnungen um 29-31% bzw. 21-27% ab. Der E-Modul reduziert sich um im Mittel 5%. Die höchsten Verluste zeigt die Energieaufnahme mit Werten von 46-51%.

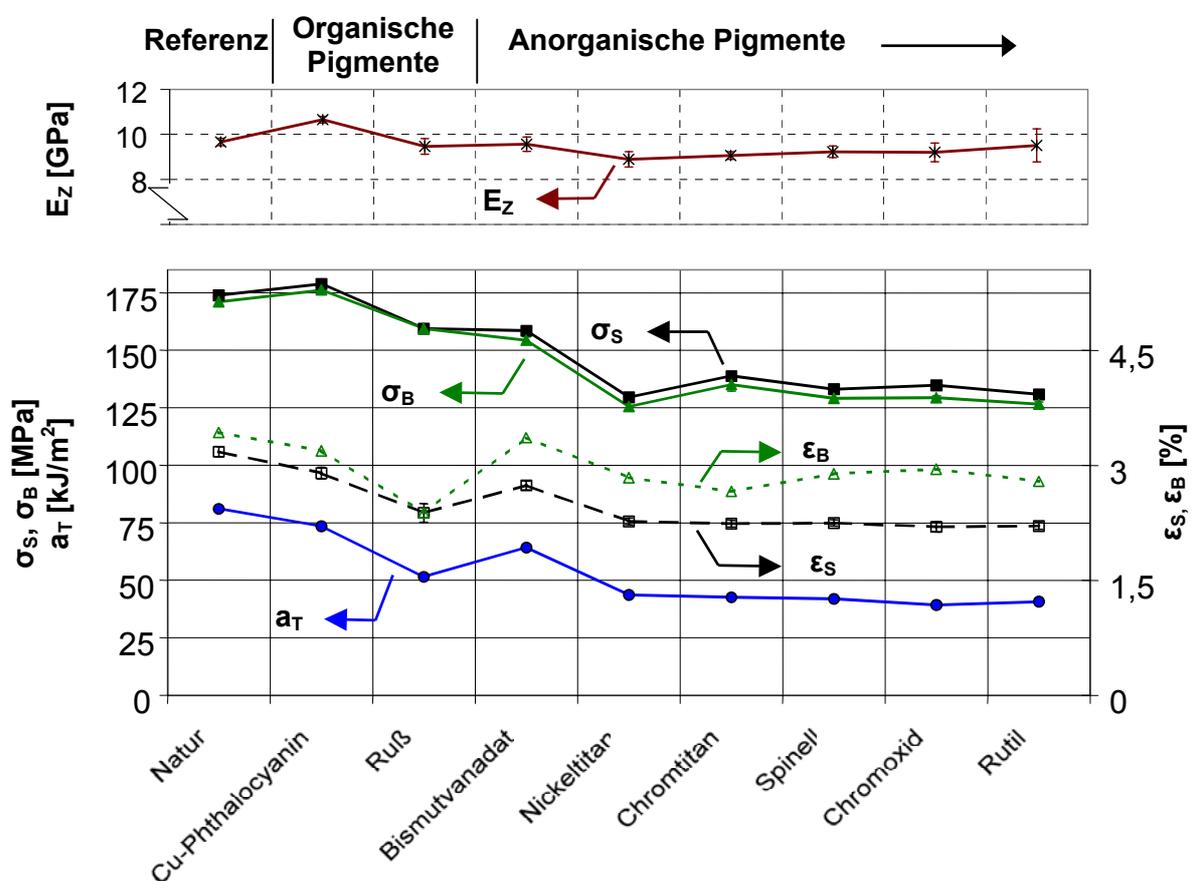


Bild 46: Gegenüberstellung der makroskopischen Kennwerte (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, Volleinfärbung mit Unbunt- / Buntpigmenten, Proben trocken, 23°C)

Etwas differenzierter müssen die Ergebnisse der organischen Pigmente und die des anorganischen Bismutvanadats betrachtet werden. Gerade das Bismutvanadat, welches am wenigsten auf eine Faserschädigung schließen lässt aber einen Faserlängenabfall um 6% zeigt, führt bei einer um 14% verringerten Streckdehnung zu einem Streckspannungsverlust von 9%. Die Bruchdehnung zeigt sich nahezu unberührt. Die Schlagzähigkeit geht sogar um 21% zurück. Wie sich der Faserlängenabfall begründet

und ob er statistisch repräsentativ ist, lässt sich an dieser Stelle allerdings nicht sagen. Das organische Cu-Phthalocyanin, welches, zumindest im Bereich der Messsicherheit, keine nachzuweisende Faserschädigung oder Faserlängenreduzierung zeigt, führt sogar zu leicht höheren Kennwerten. Dies scheint im um 10% gestiegenen E-Modul begründet zu liegen. Somit ist die leichte Anhebung der Zugfestigkeit (+3%) bei gleichzeitiger Verringerung der Streckdehnung um 9% mit der Erhöhung der Steifigkeit des Werkstoffs nachvollziehbar. Diese Versteifung wirkt sich dann wiederum negativ auf die Schlagzähigkeit aus und führt zu einem Abfall dieses Kennwerts um etwa 9%. Eine Begründung kann hierfür nur in Reaktionen des Pigments mit der Matrix zu suchen sein. Letztlich bleibt die Rußpigmentierung, welche mit 8,6% Faserfestigkeitsabfall zwar auf eine leichte Faserschwächung hindeutet, allerdings keine Längenreduzierung aufweist. Hier zeigt sich, bei stark reduzierter Streck- und Bruchdehnung um 25 bzw. 31%, eine Verringerung der Streckspannung um 8% und der Schlagzähigkeit um sogar 36%. Durch die Fasereigenschaften lässt sich dies allerdings nicht nachvollziehen. Aus der Literatur (siehe Kapitel 5.6) ist bekannt, dass Pigmentierungen mit Phthalocyanin und Ruß auf Grund der geringen Teilchengröße einen Nukleierungseffekt bei teilkristallinen Kunststoffen hervorrufen können. Die Kristallisation der Matrix verstärkt sich, wobei das Gefüge auch feinteiliger wird. Dies wiederum könnte zumindest teilweise die Abnahme der Dehnungswerte und der Zähigkeit erklären.

- Zusammenfassung und Diskussion

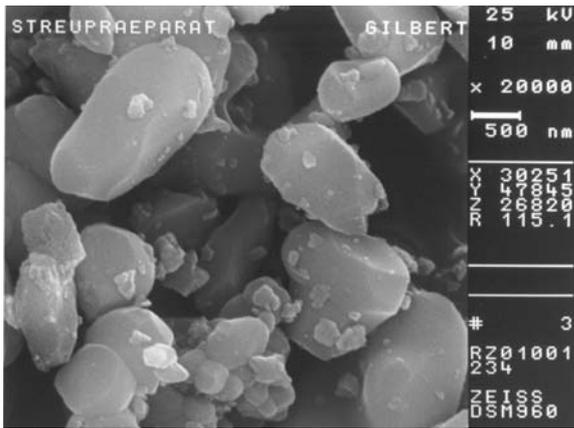
Wichtige Einflussgrößen auf die Werkstofffestigkeit von SFT sind, neben dem Grad der Orientierung und der Faser/Matrix-Haftung, die Faserfestigkeit und -länge sowie die Eigenschaften der Matrix selbst. In der hier dargestellten Untersuchung der Vollein-färbung im Spritzgussverfahren eines PA6-GF30 mit typischen Vertretern unbunter und bunter Pigmentgruppen wird die Komplexität der Wirkzusammenhänge erkennbar.

In den Fällen der teils harten und abrasiv wirkenden anorganischen Pigmente kommt es zu einer starken Verbundeigenschaftsreduzierung, die ihre Begründung im Faser-eigenschaftsabbau findet. Die Fasern werden durch die Partikel an ihren Oberflächen während der Verarbeitung durch das Erzeugen von Kerben und Furchen verletzt, die Festigkeit reduziert sich. Dies führt im Verlauf der Verarbeitung wiederum zu einer stärkeren Reduzierung der Faserlängen. Somit ist der Verstärkungseffekt, den die Fasern im Verbund bringen sollen, reduziert, die mechanischen Kennwerte sinken. Besonders deutlich zeigt sich dies in einem bis zu 25%igen Abfall der Zugfestigkeit und bis zu 50%igen Abfall der Schlagzähigkeit.

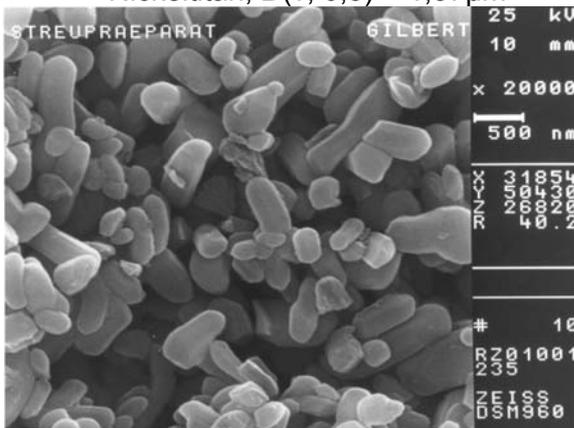
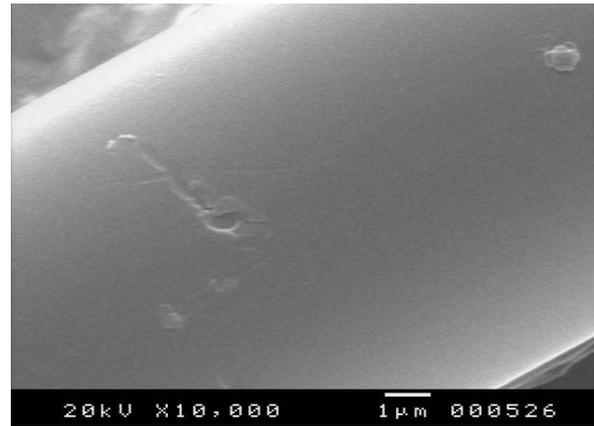
Tabelle 13 listet die Prüfwerte auf, REM-Aufnahmen der Pigmente (Bild 47) zeigen in einer Gegenüberstellung die hierdurch erzeugten Faseroberflächenverletzungen. Die Schädigungsformen und Pigmentaufnahme des Titandioxids (Rutil) können Kapitel 6.2.2 Messreihe „Rutil - Variation Gewichtsanteil“ entnommen werden, Pigmente, die sich als faserunschädigend zeigten, sind nicht dargestellt.

Tabelle 13: Übersicht der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (referenzbez.)

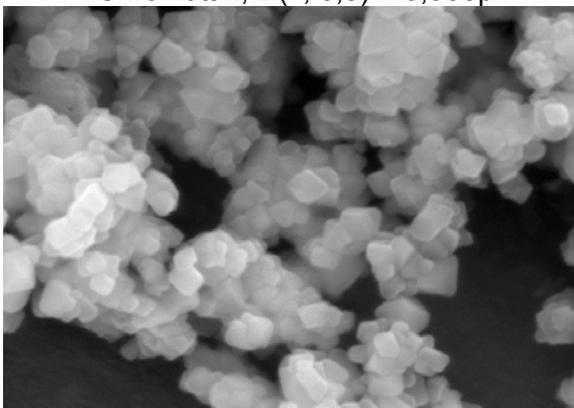
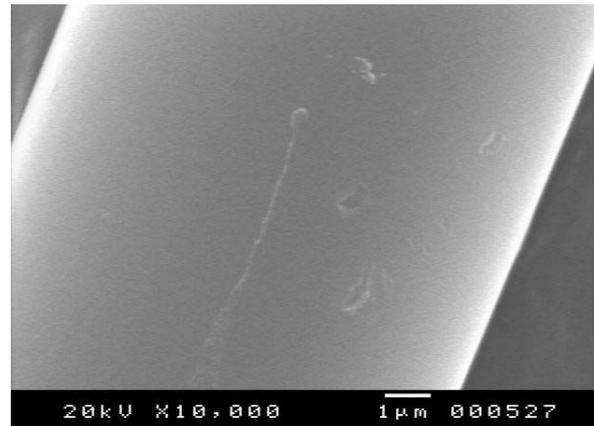
	Natur	Cu-Phthalocyanin	Ruß	Bismutvanadat	Nickeltitan	Chromtitan	Spinell	Chromoxid	Rutil
σ_{3B} [MPa]	5411	5095	4946	5122	4223	3920	3774	3773	3339
Norm. Diff. [%]	0	-5,8	-8,6	-5,3	-22	-27,6	-30,2	-30,3	-38,3
W.-Modul, m	14,9	10,8	10	14,4	6,8	6,8	7,8	8,2	9,8
\bar{L}_V [μm]	297,3	299,2	302,9	280,3	237,7	227,7	216,6	207,6	197,4
Norm. Diff. [%]	0	0,6	1,9	-5,7	-20	-23,4	-27,2	-30,2	-33,6
σ_S [MPa]	174	178,9	159,4	158,6	129,6	138,9	133,1	134,9	130,9
Norm. Diff. [%]	0	2,8	-8,4	-8,8	-25,5	-20,2	-23,5	-22,4	-24,8
ϵ_S [%]	3,2	2,9	2,4	2,7	2,3	2,2	2,3	2,2	2,2
Norm. Diff. [%]	0	-8,8	-25,2	-13,8	-28,6	-29,6	-29,2	-30,8	-30,5
σ_B [MPa]	171,2	176,3	159,4	154,5	125,6	135,2	129,2	129,5	126,6
Norm. Diff. [%]	0	3	-6,9	-9,8	-26,6	-21	-24,5	-24,4	-26
ϵ_B [%]	3,4	3,2	2,4	3,4	2,8	2,7	2,9	3	2,8
Norm. Diff. [%]	0	-7	-30,6	-2	-17,2	-22,4	-15,7	-14	-18,7
E_Z [GPa]	9,7	10,7	9,5	9,6	8,9	9,1	9,2	9,2	9,5
Norm. Diff. [%]	0	10,2	-2	-1	-8	-6,3	-4,5	-4,8	-1,6
a_T [kJ/m ²]	81,1	73,6	51,6	64,3	43,7	42,7	42	39,4	40,8
Norm. Diff. [%]	0	-9,2	-36,4	-20,7	-46,1	-47,3	-48,2	-51,4	-49,7



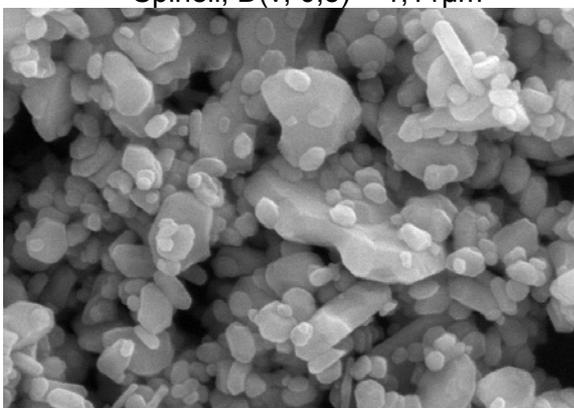
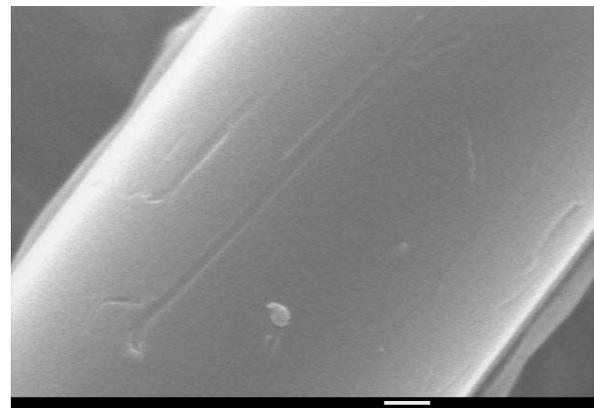
Nickeltitan, $D(v, 0,5) = 1,57\mu\text{m}$



Chromtitan, $D(v, 0,5) = 0,906\mu\text{m}$



Spinell, $D(v, 0,5) = 1,11\mu\text{m}$



Chromoxid, $D(v, 0,5) = 0,66\mu\text{m}$

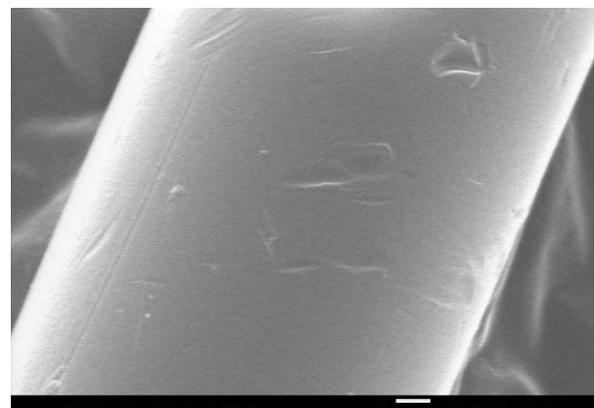


Bild 47: Gegenüberstellung von Pigmenten und Oberflächenschädigungen an Glasfasern

Beim organischen Cu-Phthalocyanin und Ruß sowie dem anorganischen Bismutvanadat ist eine direkte faserschädigende Wirkung nicht zweifelsfrei auszuschließen, sie werden aber in einem ersten Schritt als faserunschädigend eingeordnet. Diese Pigmente führen in der Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit zu nur geringem oder keinem Kennwertabfall. Die starke Zähigkeitsreduzierung der Rußpigmentierung (36%) ist zunächst nur durch einen Nukleierungseffekt in der Matrix zu erklären.

Auf Grund der Literaturhinweise kann von einem Nukleierungseffekt durch sehr feinteilige Pigmente bei teilkristallinen Kunststoffen ausgegangen werden. Gerade für Ruß und Cu-Phthalocyanin liegen hier verstärkt Untersuchungen vor, so dass von einer Änderung des Kristallgefüges hin zu einer feinteiligeren Struktur, wie in Kapitel 5.6 beschrieben, auszugehen ist. Diese führt dann zu einer Versprödung der Matrix mit dem damit verbundenen Zähigkeitsabfall. Ein Nachweis der Strukturänderung wurde hier allerdings nicht verfolgt.

Am unkritischsten zeigen sich zusammenfassend das Bismutvanadat, welches wohl über keine ausreichende Härte verfügt, um die Glasfasern mechanisch anzugreifen, und das Cu-Phthalocyanin. Bei organischen Pigmenten ist allerdings die schlechtere Migrationsbeständigkeit auf Grund der teilweisen Löslichkeit zu beachten, welche bei Bedarfsgegenständen, vor allem wenn sie in Kontakt mit Lebensmitteln kommen, Kompromisse erfordert. Darüber hinaus kann auch die Verzugsneigung bei flächigen Bauteilen Probleme bereiten, wobei dies bei den unlöslichen anorganischen Pigmenten unkritisch ist. Im Allgemeinen ist es erforderlich, das System Werkstoff/Farbmittel genauestens auf seine Eigenschaften hin zu überprüfen. Hierbei muss festgehalten werden, dass es das „Universalpigment“ nicht gibt und Vorteile auf der einen Seite Kompromisse auf der anderen Seite erfordern. Der Wunsch des Kunden nach brillanter Coloristik steht dabei an erster Stelle. Die Gesetzgebung, vor allem im Lebensmittelbereich und bei Bedarfsgegenständen, schränkt oft die Auswahl ein. Gerade das Bismutvanadat zeigt hier eine Alternative für Cd- und Pb-freie Einfärbungen auf.

6.2.3 Weißpigmente

Nach den Darstellungen in Kapitel 5 werden 70% der Kunststoffeinfärbungen mit Titandioxid vorgenommen, sei es zur Volleinfärbung, Abtönung oder zur Nuancierung. Aus Kapitel 6.2.2 „Rutil – Gewichtsanteil“ ist erkennbar, dass schon geringste Konzentrationen eines faserschädigenden Pigments hohe Werkstoffeinbußen verursachen. In der im Folgenden dargestellten Messreihe der „Weißpigmente“ werden zum einen unterschiedliche marktgängige Weißpigmente auf ihren Systemeinfluss hin überprüft, zum anderen die Form der Verarbeitung bei Selbsteinfärbung, also der Einfärbung bei Bauteilherstellung, untersucht. Ziel ist es, Alternativen der Weißpigmentierung zu finden und einander gegenüberzustellen. Das verwendete Ausgangsgranulat war ein Ultramid B3 WG6, aus Vergleichsgründen wiederum ein PA6-GF30. Bei der Verarbeitung wurden sowohl die Pigmentzugabe (0,5 und 1Gew.-%) als auch das Verfahren variiert. Im Falle der „Weißpigmente – direktverspritzt“ wurden die Pigmente vor der Direktspritzgussverarbeitung aufgetrommelt, im zweiten Fall der „Weißpigmente – extrudiert + verspritzt“ wurde das Pigment zunächst in einem Extrusionsprozess in der Matrix dispergiert und in einem anschließenden Verarbeitungsschritt spritzgegossen. Fragestellungen sind, welche der Pigmente die Faser- und Werkstoffeigenschaften deutlich ändern, wie sich die unterschiedlichen Verarbeitungsverfahren auswirken und ob die Pigmentierungshöhe eine ausschlaggebende Rolle spielt. Interessant sind vor allem die Unterschiede der Standardweißpigmente, also dem Titandioxid in seinen Modifikationen des Rutils und des Anatas im Vergleich zu den alternativen Weißpigmenten wie Zinksulfid, Bariumsulfat oder Litopone. Das bekannte Bleiweiß wurde nicht aufgenommen, da es im Zuge der Schwermetалldiskussion nicht mehr zeitgemäß erscheint. Mit Bariumsulfat ist ein Füllstoff in der Messreihe, der aber auch Pigmenteigenschaften besitzt. Wie bereits in den Messreihen zuvor, findet sich eine unpigmentierte Referenz („Natur“) gleicher Verfahrensparameter zur Gegenüberstellung. Die Untersuchungen sind der Übersicht wegen nach der Verarbeitung, also direktverspritzt und extrudiert + verspritzt, unterteilt.

(Hinweis: Die hier betrachtete Messreihe der Weißpigmente ist in ihren Absolutwerten nicht direkt mit den zuvor dargestellten Untersuchungen vergleichbar, da sich Herstellung und Ausgangsstoffe unterscheiden.)

6.2.3.1 Weißpigmente – direktverspritzt

- Mikroskopische Kennwerte an den Fasern

Die im Mikrobiegeversuch gemessenen Einzelfaserbruchspannungen (σ_{3B}) und die volumengewichteten mittleren Faserlängen (\bar{L}_V) zeigen bei den Weißpigmentierungen Zinksulfid, Bariumsulfat und Litopone im Vertrauensbereich der zu erwartenden Messgenauigkeit keine signifikante Reduzierung der Kennwerte (Differenzwerte zur Referenz: $\Delta\sigma_{3B} = +1,1$ bis $-6,9\%$ / $\Delta\bar{L}_V = +2,5$ bis $-0,1\%$). Auch die Module liegen mit 11,7 - 19 auf sehr hohem und damit sicherem Niveau. Zwar liegt die Faserfestigkeit im maximalen Falle der BaS-Pigmentierung mit nahezu 7% unter der Referenz, sie zeigt allerdings keinerlei Faserlängenreduzierung. Somit scheint unter Beachtung beider Untersuchungen bei den alternativen Weißpigmentierungen nahezu keine direkte Faserschädigung vorzuliegen.

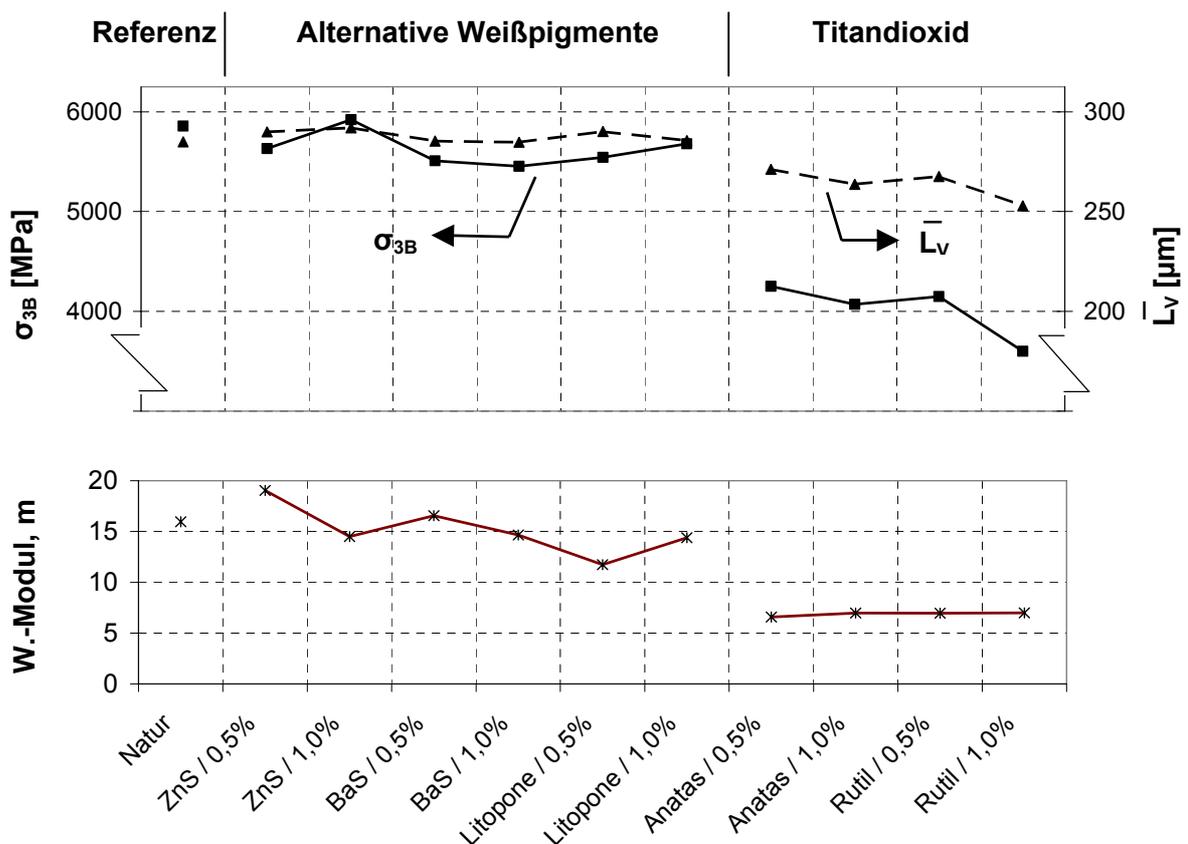


Bild 48: Mittlere volumengew. Faserlängen, Bruchspannung (σ_{3B}) und Modul der Einzelfasern (PA6-GF30, Direkt-Spritzgussverarbeitung, Weißpigmentierungen (0,5 / 1,0Gew.-%), Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Eine Überprüfung der Fasern auf Oberflächenschädigungen im REM zeigte sich ebenfalls negativ. Verständlich wird diese Annahme, wenn man die Mohsschen Härten der Pigmente näher betrachtet. Zinksulfid wird in der Literatur mit $H_M = 3$ angegeben, Bariumsulfat mit $H_M = 2,5 - 3,5$. Somit liegen die Härten weit unter der von Glas mit etwa $H_M = 5,5$, woraus folgt, dass diese Mineralien es nicht vermögen, Glas zu ritzen. Da die Litopone ein Gemisch aus Zinksulfid und Bariumsulfat sind, gilt für dieses Pigment das Gleiche. Ganz anders zeigen sich die Verhältnisse bei den beiden Modifikationen des Titandioxids. Wie aus den bereits gewonnenen Ergebnissen (Kapitel 6.2.2) zu erwarten war, weisen beide Pigmentierungen erhebliche Abbauerscheinungen auf. Das Rutil ($H_M = 6,5$) schneidet hierbei mit einem Faserfestigkeitsverlust von 38,5% (1Gew.-%) am schlechtesten ab, bei einer Pigmentierungshöhe von 0,5Gew.% immer noch um 29%. Das etwas weichere Anatas ($H_M = 6$) erzeugt Reduzierungen im Bereich von 27 bis 30,5%. Die Module liegen auf einem gleichmäßigen aber niedrigen Niveau von 7. Bemerkenswert ist der noch relativ hohe Unterschied (10%) der Bruchspannungen zwischen den Pigmentierungsgraden bei Rutil. Dieser war eigentlich in einer solchen Ausprägtheit nicht zu erwarten. Vergleicht man allerdings das Ergebnis mit der Anataspigmentierung und bezieht die Erkenntnisse aus Kapitel 6.2.2 mit ein, so ist einzig von einer etwas höheren Messwertstreuung auszugehen. Die mittleren Faserlängen der faserschädigenden Titandioxidpigmentierungen reduzieren sich gegenüber der Referenz um 5 - 11%. Hier scheint sich der Effekt der Direktverarbeitung auszuwirken. Während die Faserfestigkeiten bereits ein sehr tiefes Niveau erreicht haben, sind die Auswirkungen auf die Faserlängen noch sehr moderat. Eine abschließende Beurteilung wird aber erst durch den späteren Vergleich mit der Extrusions- + Spritzgussverarbeitung möglich. Gut zu erkennen ist der tendenzielle Zusammenhang zwischen Faserfestigkeit und -länge. Gerade am Beispiel der Direktverarbeitung wird deutlich, dass eine alleinige Betrachtung der mittleren Faserlängen die Bestimmung des Schädigungsgrads der Pigmentierung wesentlich weniger differenziert darstellt (selbst bei maximaler Längenreduzierung werden Werte bis 10% erreicht, bei der Faserfestigkeitsreduktion Werte bis 38%). Ein tieferes Verständnis der Schädigungsvorgänge und Wirkspiele wird nur durch die Kenntnis beider Kennwerte möglich.

- Makroskopische Kennwerte am Schulterstab

Die Gegenüberstellung der Kennwerte des Zug- und Schlagbiegeversuchs an den Probestäben gibt deutlich die Tendenzen der Fasereigenschaftsuntersuchungen wieder. Die Pigmentierungen mit Zinksulfid, Bariumsulfat und Litopone verursachen innerhalb der Streubereiche keinerlei Einbußen. Die Streck- und Bruchspannungen schwanken zwischen +/-2,5% um den Wert der Referenzprobe, und die Schlagzähigkeit zeigt maximale Verluste um 5% bei den Zinksulfidpigmentierungen. Bis auf die etwas stärker streuenden Steifigkeiten sind somit keine nennenswerten Veränderungen zu verzeichnen. Die Pigmentierungen mit den Modifikationen des Titandioxids zeigen bei Anatas um die 10% und bei Rutil zwischen 12 und 17% Festigkeitsverlust (bei 0,5 und 1Gew.-% Pigmentgehalt). Die Schlagzähigkeit reduziert sich bei der Anataspigmentierung um im Mittel 18%, das Rutil erreicht Verluste von bis zu 27%. Auch hier scheint sich der Einfluss der Direktverarbeitung abzuzeichnen.

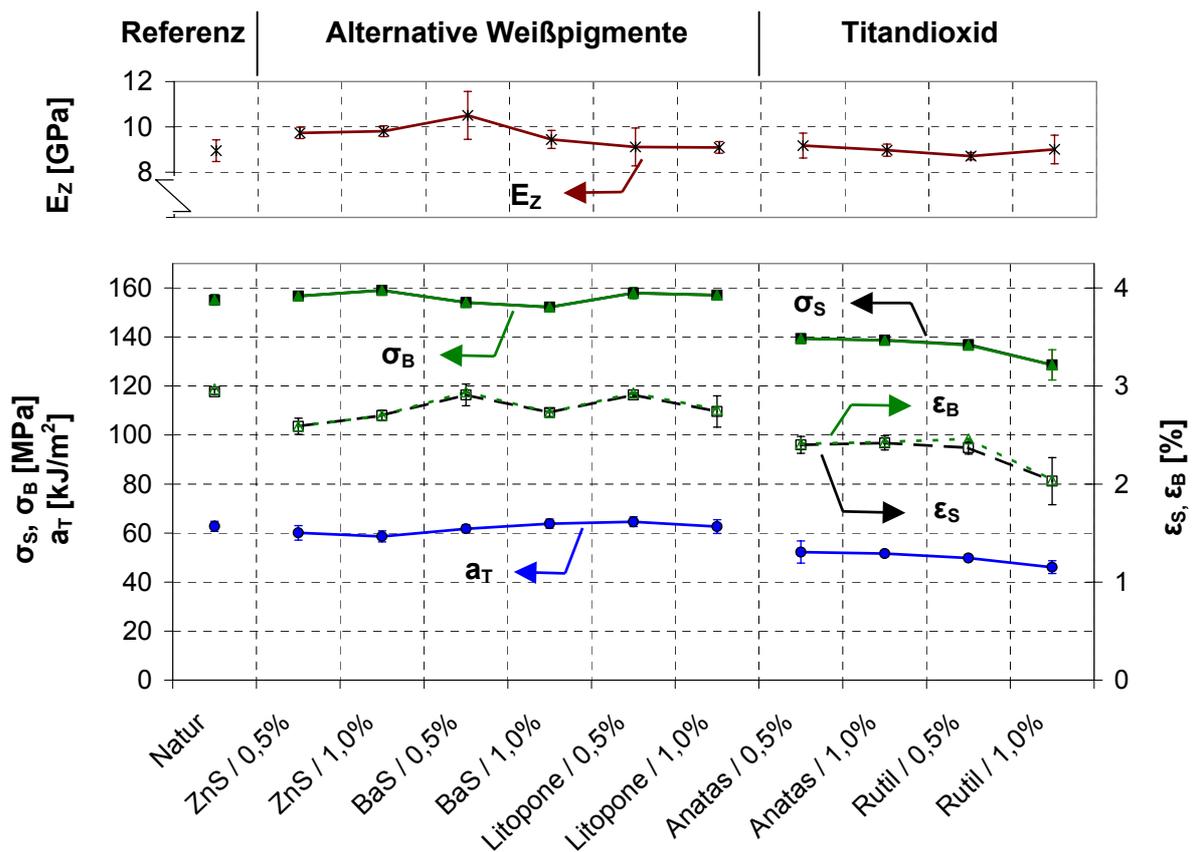


Bild 49: Gegenüberstellung der makroskopischen Kennwerte (PA6-GF30, Direkt-Spritzgussverarbeitung, Weißpigmentierungen (0,5 / 1,0Gew.-%), Proben trocken, 23°C)

Durch das schonendere Verfahren reduziert sich der Faserbruch, so dass die Zugfestigkeitskennwerte und Energieaufnahmen nicht so stark absinken, wie es bei

Dispergierung der Farbmittel in einem vorgeschalteten Extrusionsprozess mit nachfolgender Spritzgussverarbeitung zu erwarten wäre. Konkrete Aussagen hierzu werden in der Zusammenfassung am Ende dieses Kapitels gegeben. Nachfolgende Tabelle listet zur Übersicht die Prüfergebnisse der Direktverarbeitung mit Angabe der referenzbezogenen Kennwertreduzierungen auf.

Tabelle 14: Übersicht der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (Direkt-Spritzgussverarbeitung, referenzbezogen)

	Natur	ZnS / 0,5%	ZnS / 1,0%	BaS / 0,5%	BaS / 1,0%	Litopone / 0,5%	Litopone / 1,0%	Anatas / 0,5%	Anatas / 1,0%	Rutil / 0,5%	Rutil / 1,0%
σ_{3B} [MPa]	5856	5631	5921	5509	5453	5543	5679	4250	4070	4149	3600
Norm. Diff. [%]	0,0	-3,8	1,1	-5,9	-6,9	-5,3	-3,0	-27,4	-30,5	-29,1	-38,5
W.-Modul, m	16,0	19,0	14,5	16,6	14,7	11,7	14,4	6,6	7,0	7,0	7,0
\bar{L}_V [μm]	284,9	290,0	291,9	285,3	284,8	290,1	285,6	271,2	263,6	267,6	252,8
Norm. Diff. [%]	0,0	1,8	2,5	0,2	-0,1	1,8	0,2	-4,8	-7,5	-6,1	-11,3
σ_S [MPa]	155,1	156,7	159,1	154,1	152,3	157,9	157,1	139,4	138,7	136,9	128,6
Norm. Diff. [%]	0,0	1,0	2,6	-0,6	-1,8	1,8	1,3	-10,1	-10,6	-11,7	-17,1
ϵ_S [%]	2,9	2,6	2,7	2,9	2,7	2,9	2,7	2,4	2,4	2,4	2,0
Norm. Diff. [%]	0,0	-11,9	-8,2	-1,0	-7,1	-1,0	-6,8	-18,4	-17,7	-19,4	-31,0
σ_B [MPa]	155,2	156,7	159,1	154,1	152,3	157,9	157,1	139,4	138,6	136,6	128,6
Norm. Diff. [%]	0,0	1,0	2,5	-0,7	-1,9	1,8	1,3	-10,2	-10,7	-12,0	-17,1
ϵ_B [%]	3,0	2,6	2,7	2,9	2,7	2,9	2,8	2,4	2,4	2,5	2,0
Norm. Diff. [%]	0,0	-12,8	-9,1	-1,0	-8,1	-1,3	-7,1	-18,9	-18,2	-17,2	-31,3
E_Z [GPa]	8,9	9,7	9,8	10,5	9,4	9,1	9,1	9,2	9,0	8,7	9,0
Norm. Diff. [%]	0,0	8,8	9,6	17,4	5,5	1,8	1,6	2,5	0,2	-2,7	0,6
a_T [kJ/m ²]	62,8	60,1	58,7	61,8	63,9	64,6	62,7	52,3	51,6	49,8	46,1
Norm. Diff. [%]	0,0	-4,3	-6,6	-1,6	1,7	2,9	-0,2	-16,8	-17,8	-20,6	-26,6

6.2.3.2 Weißpigmente – extrudiert + verspritzt

- Mikroskopische Kennwerte an den Fasern

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Direktverarbeitung werden im Folgenden die Ergebnisse der Extrusions- + Spritzgussverarbeitung betrachtet. Auf den ersten Blick fällt der tendenziell zu erwartende gleiche Verlauf der Kennwerte auf. Wiederum zeigen sowohl Einzelfaserbruchspannungen (σ_{3B}) als auch die Faserlängen (\bar{L}_V), bezogen auf die Referenz bei den Weißpigmentierungen Zinksulfid, Bariumsulfat und Litopone, innerhalb der zu erwartenden Messgenauigkeit keine signifikante Reduzierung (Differenzwerte zur Referenz: $\Delta\sigma_{3B} = +3,1$ bis $-3,6\%$ / $\Delta\bar{L}_V = +1,1$ bis $-1,7\%$) der Kennwerte. Selbst mit der zusätzlichen Belastung des vorangegangenen Extrusionsprozesses führen sie zu keinem Faserfestigkeitsabbau. Auch die Module sind mit 12,2 - 17 auf stabil hohem Niveau. Somit scheint die Annahme keiner direkten faserschädigenden Wirkung der alternativen Weißpigmentierungen berechtigt.

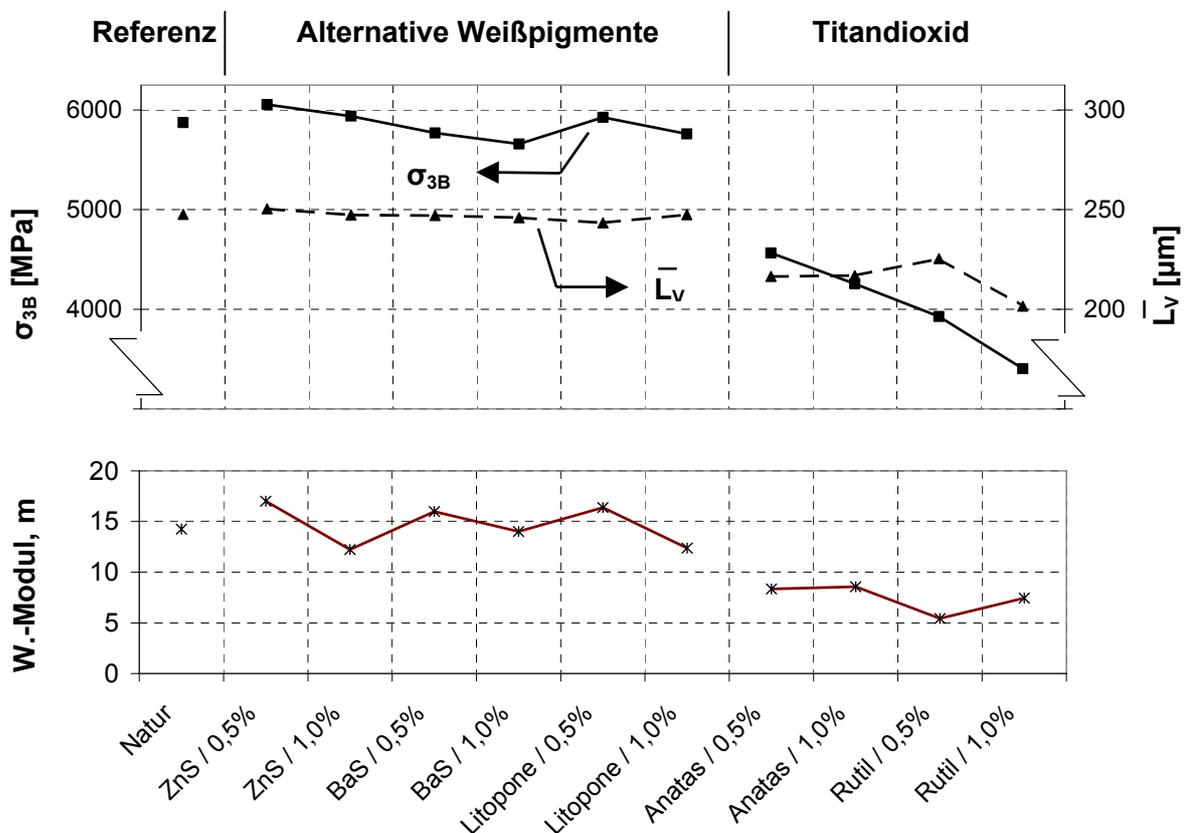


Bild 50: Mittlere volumengewichtete Faserlängen, Bruchspannung (σ_{3B}) und Modul der Einzelfasern (PA6-GF30, Weißpigmentierungen (0,5 / 1,0 Gew.-%), Extrusions- + Spritzgussverarbeitung, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Die Titandioxidpigmentierungen weisen wiederum ein deutliches Schädigungspotential auf. Bei gegenüber der Direktverarbeitung tendenziell gleichem Verlauf, liegen die Faserbruchspannungen der Anataspigmentierung auf im Mittel gleichem Niveau, Rutil verzeichnet eine leichte Abnahme um weitere 4%, so dass im Minimum nun 42% Faserfestigkeitsreduktion bei der Pigmentierung mit 1Gew.-% erreicht wird. Die Faserlängen zeigen hingegen deutlichere Einbußen. Gegenüber der Referenz erzeugt das Anatas Verluste um 12%, das Rutil erreicht nahezu 19%. Auffallend ist das allgemein niedrigere Niveau der Faserlängen, selbst bei der Referenzprobe.

- Makroskopische Kennwerte am Schulterstab

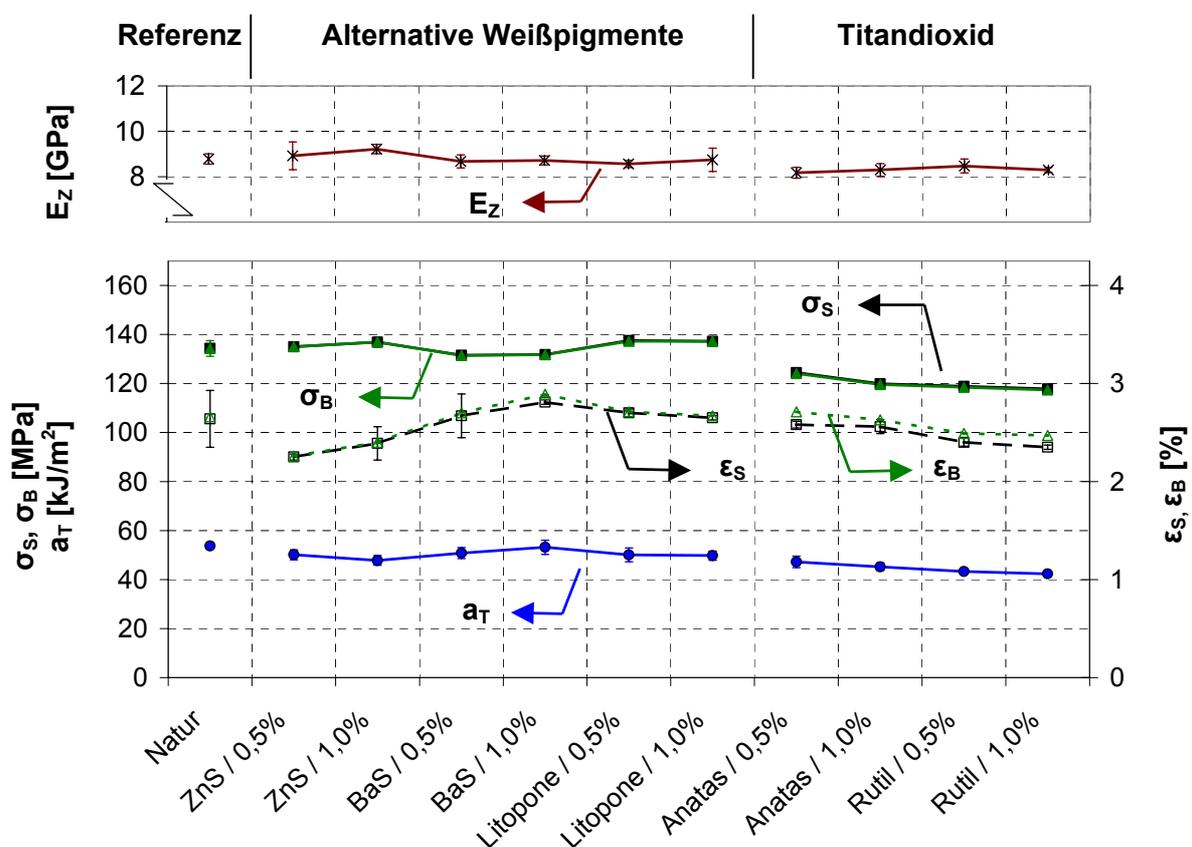


Bild 51: Gegenüberstellung der makroskopischen Kennwerte (PA6-GF30, Extrusions- + Spritzgussverarbeitung, Weißpigmentierungen (0,5 / 1,0Gew.-%), Proben trocken, 23°C)

Der Zug- und Schlagbiegeversuch an den Probestäben gibt deutlich die Tendenzen der Fasereigenschaftsuntersuchungen wieder. Wie schon bei der Direktverarbeitung zeigen die Pigmentierungen des Zinksulfids, Bariumsulfats und der Litopone innerhalb eines Streubereichs von +/-2,5% keine Verluste bei Streck- und Bruchspannungen gegenüber der Referenzprobe. Die Schlagzähigkeit nimmt im maximalen Falle um 11% bei der 1Gew.-%igen Zinksulfidpigmentierung ab und zeigt somit eine leichte Verschärfung. Bis auf das insgesamt niedrigere Eigenschaftsbild, bedingt durch die vorgeschaltete

Extrusion (Faserlängenniveau 13% im Vergleich mit der Direktverarbeitung tiefer), sind somit keine nennenswerten Unterschiede gegenüber der Referenz zu verzeichnen. Die Anataspigmentierung weist Abfälle um 7-10% bei der Zugfestigkeit, das Rutil von etwa 12% auf. Die Schlagzähigkeit reduziert sich bei Anatas nun um 12-16%, das Rutil erreicht Verluste von 19-21%. Allgemein sind somit die Abweichungen zur Referenz, trotz der prozentual höheren Faserlängenreduzierung bei der Extrusions- + Spritzgussverarbeitung gegenüber der Direktverarbeitung, tendenziell leicht geringer. Das Niveau der Referenz scheint verfahrensbedingt bereits soweit reduziert, dass sich die hierauf bezogenen Eigenschaftsverluste der unterschiedlichen Pigmentierungen etwas relativieren. Näheres hierzu findet sich in der anschließenden Diskussion. Zunächst noch die abschließende Übersicht der Prüfergebnisse der Extrusions- + Spritzgussverarbeitung.

Tabelle 15: Übersicht der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (Extrusions- + Spritzgussverarbeitung, referenzbezogen)

	Natur	ZnS / 0,5%	ZnS / 1,0%	BaS / 0,5%	BaS / 1,0%	Litopone / 0,5%	Litopone / 1,0%	Anatas / 0,5%	Anatas / 1,0%	Rutil / 0,5%	Rutil / 1,0%
σ_{3B} [MPa]	5873	6053	5939	5770	5658	5926	5759	4565	4256	3926	3405
Norm. Diff. [%]	0,0	3,1	1,1	-1,7	-3,6	0,9	-1,9	-22,3	-27,5	-33,1	-42,0
W.-Modul, m	14,3	17,0	12,2	16,0	14,0	16,4	12,4	8,4	8,6	5,4	7,5
\bar{L}_V [μm]	247,6	250,4	247,3	247,1	245,9	243,4	247,4	216,4	216,9	225,4	201,6
Norm. Diff. [%]	0,0	1,1	-0,1	-0,2	-0,7	-1,7	-0,1	-12,6	-12,4	-9,0	-18,6
σ_S [MPa]	134,3	135,0	136,9	131,5	131,8	137,5	137,2	124,5	119,9	118,8	117,8
Norm. Diff. [%]	0,0	0,5	1,9	-2,1	-1,9	2,4	2,2	-7,3	-10,7	-11,5	-12,3
ϵ_S [%]	2,6	2,3	2,4	2,7	2,8	2,7	2,7	2,6	2,6	2,4	2,4
Norm. Diff. [%]	0,0	-14,8	-9,5	1,1	6,4	2,3	0,4	-2,3	-3,0	-9,1	-11,0
σ_B [MPa]	134,2	135,0	136,9	131,4	131,7	137,3	137,2	124,0	119,5	118,5	117,3
Norm. Diff. [%]	0,0	0,6	2,0	-2,1	-1,8	2,3	2,2	-7,6	-11,0	-11,7	-12,6
ϵ_B [%]	2,7	2,3	2,4	2,7	2,9	2,7	2,7	2,7	2,6	2,5	2,5
Norm. Diff. [%]	0,0	-15,0	-9,8	1,5	8,6	1,9	0,4	1,9	-1,1	-6,4	-7,1
E_z [GPa]	8,8	8,9	9,2	8,7	8,7	8,6	8,7	8,2	8,3	8,5	8,3
Norm. Diff. [%]	0,0	1,6	5,0	-1,3	-0,7	-2,5	-0,4	-6,9	-5,5	-3,5	-5,6
a_T [kJ/m ²]	53,7	50,1	47,8	50,8	53,2	50,1	49,8	47,2	45,2	43,3	42,3
Norm. Diff. [%]	0,0	-6,8	-11,1	-5,5	-1,1	-6,8	-7,4	-12,1	-15,9	-19,4	-21,3

- Zusammenfassung und Diskussion

In der zu Grunde liegenden Messreihe „*Weißpigmente*“ wurde das Ausgangsgranulat Ultramid B3 WG6 mit 0,5 und 1Gew.-% Pigmentierungshöhe mit unterschiedlichen marktverfügbaren anorganischen Weißpigmenten zum einen im Spritzguss direktverarbeitet (D-Verarbeitung), zum anderen in einer vorgeschalteten Extrusion das Pigment zunächst eingearbeitet und anschließend verspritzt (E+S-Verarbeitung). Somit können Einflüsse des Pigmentierungsgrads, der Verarbeitung wie auch der Pigmenttypen vergleichend gegenübergestellt werden. In Einzelfällen werden aus Gründen eines tieferen Verständnisses die Ergebnisse in Bezug zu anderen, bereits vorgestellten Untersuchungen gebracht.

Die Pigmentgruppe mit den hier so genannten „alternativen“ Weißpigmenten, also dem Zinksulfid, Bariumsulfat und den Litoponen hat sich, zumindest im Bereich einer nicht nachweisbaren Beeinflussung, als faserunschädigend qualifiziert. Sowohl in den direkten Untersuchungen der Einzelfasern im Mikrobiegeversuch, als auch nach Analyse der Faserlängen konnte im Bereich der zu erwartenden Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Pigmentierung als solcher, der Pigmentierungshöhe oder der Art der Verarbeitung festgestellt werden. Selbst die verschärfte Extrusions- + Spritzgussverarbeitung mit ihrer zweifachen Möglichkeit der Interaktion Pigment/Faser brachte keine Hinweise auf eine direkte Eigenschaftsreduzierung. Die REM-Untersuchungen zeigten ebenfalls keine Schädigungen an den Faseroberflächen. Einzig ein grundsätzliches Absinken der Faserlängen um etwa 13%, bedingt durch den zweiten Aufschmelzvorgang der E+S- gegenüber der D-Verarbeitung mit seinem notwendigen Schereintrag, wurde beobachtet. Dies ist allerdings rein verfahrensbedingt und somit auch bei der Referenzprobe nachgewiesen. Grundsätzlich stellt man eine gute qualitative Übereinstimmung der gewonnenen Faserfestigkeiten und Faserlängenverteilungen, hier durch die Gegenüberstellung der gemittelten volumenbezogenen Faserlängen, fest. Zwar fallen bei faserschädigender Pigmentierung die Faserbruchspannungen quantitativ höher und damit signifikanter aus, dennoch zeigt sich die Faserlänge ähnlich sensibel und kann somit unterstützend und/oder bestätigend betrachtet werden. Dies ist wiederum nachvollziehbar, wenn man sich den Schädigungsverlauf der Fasern vergegenwärtigt. Es kann zwischen verfahrensbedingter und pigmentbedingter Faserschädigung und -bruch unterschieden werden, wie an nachfolgendem Bild 52 in der Verfahrensgegenüberstellung gezeigt wird. Am Beispiel der Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil finden Aussagen, die schon in

der Messreihe „Rutil – Variation Gewichtsanteil“ (Kapitel 6.2.2) getroffen wurden, eine Bestätigung und können nun erweitert werden. Bereits die Darstellung der Faserbruchspannungen zeigt deutlich, dass bezüglich der Verarbeitung nahezu gleiche Schädigungsgrade erreicht werden. Selbst das erste Aufschmelzen, Dispergieren und Homogenisieren sowie die Belastungen in der Spritzeinheit bei der Direktverarbeitung reichen aus, um den Schädigungsgrad der kombinierten Extrusions- + Spritzgussverarbeitung zu erreichen.

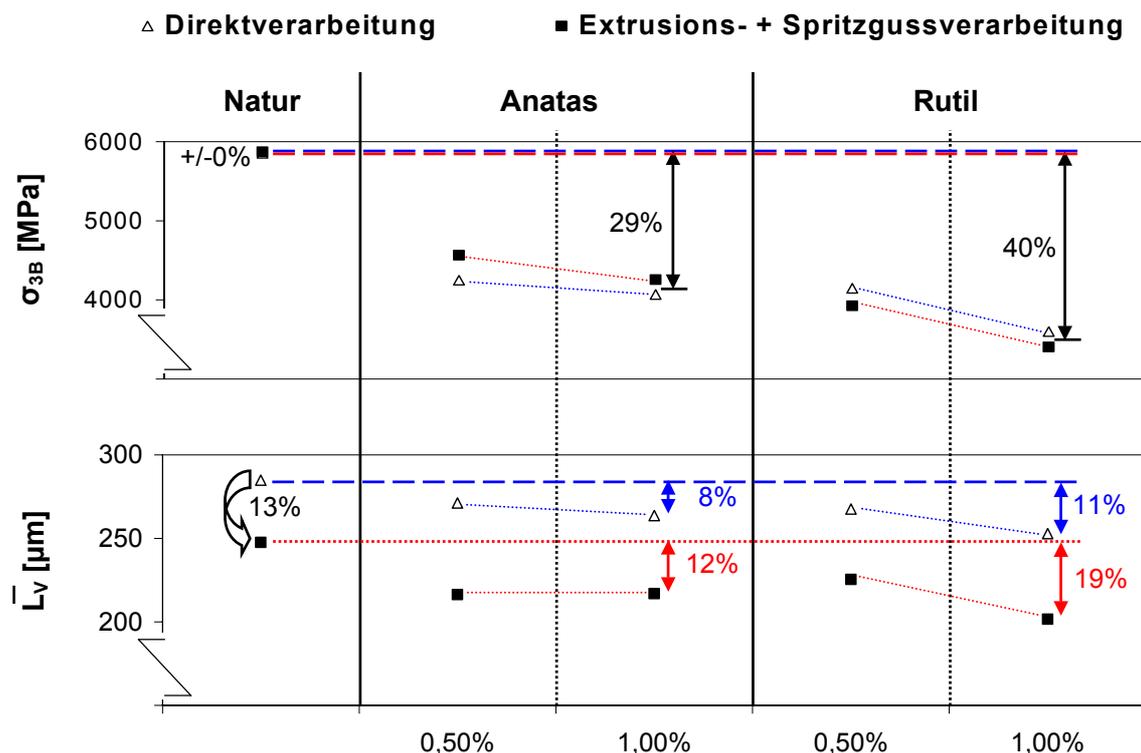


Bild 52: Faserfestigkeitsverluste und Abbau der volumenbezogenen mittleren Faserlängen bei Anatas- und Rutilpigmentierung in unterschiedlichen Konzentrationen (PA6-GF30, direktverspritzt und extrudiert + spritzgegossen)

Dies deckt sich mit den Aussagen in Bild 38, nachdem bereits die Fasern der Compoundierung/Pigmentierung während der Extrusion die nahezu gleichen Bruchspannungen zeigen, wie nach der anschließenden Spritzgussverarbeitung.

Die in Bild 38 beobachtete rein verfahrensbedingte Faserfestigkeitsreduktion (< 5%) nach der Compoundierung (Glas-/Pigmenteinarbeitung) durch die nachfolgende Spritzgussverarbeitung kann hier nicht bestätigt werden. Ein mehrfachverarbeitungsbedingter Faserfestigkeitsabfall ist nicht nachweisbar, lediglich ein verfahrensbedingt fortschreitender Faserbruch ist zu verzeichnen. Dies ist zumindest im Zuge des Recyclings

interessant, da die Fasern durch die Mehrfachverarbeitung in ihrer Festigkeit wohl nicht zunehmend geschwächt werden.

Der Faserbruch als solcher zeigt sich zum einen verfahrensabhängig, weist zudem aber auch eine enge Verknüpfung mit der Faserfestigkeit auf. Trotz gleich bleibender Faserfestigkeit ergibt die Referenzprobe der E+S-Verarbeitung gegenüber der D-Verarbeitung eine um 13% verringerte mittlere Faserlänge. Dies ist rein verfahrensbedingt. In Kombination mit den durch eine entsprechende Pigmentierung im Verlauf der Verarbeitung zunehmend geschwächten Fasern, stellt sich ein verstärkter Faserbruch ein. Dieser ist wiederum rein pigmentbedingt und überlagert bzw. addiert sich dem verfahrensbedingten Bruch. Der Vorgang zeigt zwei weitere Grundsätze auf. Zum Ersten verläuft der Faserbruch „parallel“, zum Zweiten zeigt er im Ausmaß eine Abhängigkeit von der Ausgangsfaserlänge.

- Paralleler Verlauf der Faserschwächung und -verkürzung

Unter parallelem Verlauf ist der zeitliche Zusammenhang zu verstehen. Der größte Anteil der Faserlängenverkürzung vollzieht sich bereits während der Einarbeitung des Pigments, egal in welcher Verarbeitungsform - sei es Extrusion oder Spritzguss -, also zeitlich parallel. Dies zeigte auch schon Bild 38, nachdem die Compoundierung des Granulats mit Glas-/Pigmenteinarbeitung einen Faserbruch um 26% aufweist, der nachfolgende Spritzgussprozess dagegen, nach Bereinigung der verfahrensbedingten Verluste, einen Längenverlust von 32%, also gerade mal ein Fünftel mehr. Die hier gewonnenen Ergebnisse bestätigen dies. Die Direktverarbeitung mit der Pigmenteinarbeitung zeigt Faserlängenreduktionen von 8 und 11%, die Einarbeitung durch Extrusion mit nachfolgender Spritzgussverarbeitung 12 und 19% (Anatas und Rutil, 1Gew.-% Pigment). Man kann davon ausgehen, dass ein Großteil der Längenreduktion nach der E+S-Verarbeitung bereits im extrudierten Granulat vorlag.

- Faserlängenreduktion in Abhängigkeit von der Ausgangsfaserlänge

Betrachtet man die Absolutwerte der Faserlängenverluste der vorliegenden Messreihe im Vergleich zur Messreihe aus Kapitel 6.2.2, so fällt auf, dass die hohen Werte bei weitem hier nicht erreicht werden. Erklären lässt sich dies, wenn man die jeweiligen Ausgangsfaserlängen berücksichtigt. Im Falle der Granulatcompoundierung in Kapitel 6.2.2 steht der Spritzgussverarbeitung ein Ausgangsgranulat mit mittleren Faserlängen um 340µm (Natur) zur Verfügung, welches sich durch die zweite Verarbeitung auf 300µm (Natur) und pigmentierungsbedingt auf gar 200µm (Rutil,

1Gew.-%) verkürzt. Hier (Bild 52) fallen die Faserlängen des Ausgangsgranulats nach der E+S-Verarbeitung auf 250µm (Natur) und pigmentbedingt ebenfalls auf 200µm (Rutil, 1Gew.-%) ab. Der untersuchten Pigmentierung im Extrusions- + Spritzgussprozess war eine Compoundierung des Kunststoffherstellers vorgeschaltet. Auch wenn das Granulat zur Faserlängenanalyse nicht zur Verfügung stand, so ist davon auszugehen, dass vor den Verfahrensschritten die Fasern vom Niveau her bereits deutlich kürzer vorlagen als dies in der „Konzentrationsreihe an Rutil“ der Fall war. Somit scheint sich mit zunehmend kürzerer Ausgangsfaserlänge der pigmentbedingte Faserbruch zu reduzieren und einem Minimum zu nähern. Lange Fasern brechen eher im Verlauf der Verarbeitung bei angenommenem gleichen Schädigungsgrad als kurze. Die Verluste an Faserlänge sind somit bei faserschädigender Pigmentierung umso größer, je optimierter das Granulat- bzw. Verarbeitungssystem ist. Seine ganze Tragweite zeigt diese Aussage bei der in Kapitel 6.4 dargestellten Untersuchung der Pigmentierung von LFT.

Als Zwischenergebnis kann festgehalten werden, dass es sich bei der pigmentbedingten Faserschädigung und -längenreduzierung um zwei eng verknüpfte, aufeinander aufbauende und zeitlich nahezu parallel – also äußerst schnell – ablaufende Schädigungsmechanismen handelt, deren Auswirkungen auf den Verbundwerkstoff um so gravierender sind, je optimierter das System ausgelegt ist.

Die Effekte der Verbundeigenschaftsänderungen lassen sich nun in direkter Analogie zu den mikroskopischen Faserabbauerscheinungen, wie Bild 53 zeigt, verstehen. Die nachgewiesenen Reduzierungen der mechanischen Kennwerte werden hier am Beispiel der Titandioxidpigmentierungen dargestellt und können wiederum in verfahrens- und pigmentbedingte Verluste aufgespalten werden. Schon auf den ersten Blick lassen sich die deutlichen Zusammenhänge der Analogie Faser-/Verbundeigenschaftsabbau erkennen. Rein verfahrensbedingt liegen die Werte der Zugfestigkeit um 14% und die der Schlagzähigkeit um 15% beim Vergleich der Verarbeitungsverfahren, also der E+S-Verarbeitung gegenüber der Direktverarbeitung und unpigmentierter Probe, tiefer. Die zweifache Verarbeitung zeigt so ihre Auswirkungen und verdeutlicht die bekannte Bedeutung für die Mehrfachverarbeitung faserverstärkter Kunststoffe bezüglich des Faserlängenabbaus. Kommt nun die pigmentbedingte Faserschädigung

und -längenreduzierung hinzu, so zeigen sich die deutlicheren Eigenschaftsverluste bei der Direktverarbeitung. Im Falle der Rutilpigmentierung bei 1Gew.-% werden Reduzierungen um 17% (Zugfestigkeit) und 27% (Schlagzähigkeit) gegenüber der Referenz verzeichnet. Die Auswirkungen der E+S-Verarbeitung fallen mit referenzbezogenen 12 und 21% vermeintlich geringer aus. Dies steht zunächst im Widerspruch mit den referenzbezogenen Längenreduzierungen aus Bild 49, macht aber wieder Sinn, bezieht man die Ausgangssituationen in die Überlegungen mit ein. Die Verbundeigenschaften einer Probe, welche aus einem noch guten Ausgangsgranulat hergestellt wird und im Verlauf ein bestimmtes Maß an Faserlängenreduktion erfährt, reagieren relativ gesehen empfindlicher als solche, denen ein bereits vorgeschädigtes Granulat zu Grunde liegt. Somit führt die zwar geringere Faserlängenreduktion der Direktverarbeitung referenzbezogen aber zu höheren relativen Verlusten, als dies bei der E+S-Verarbeitung der Fall ist.

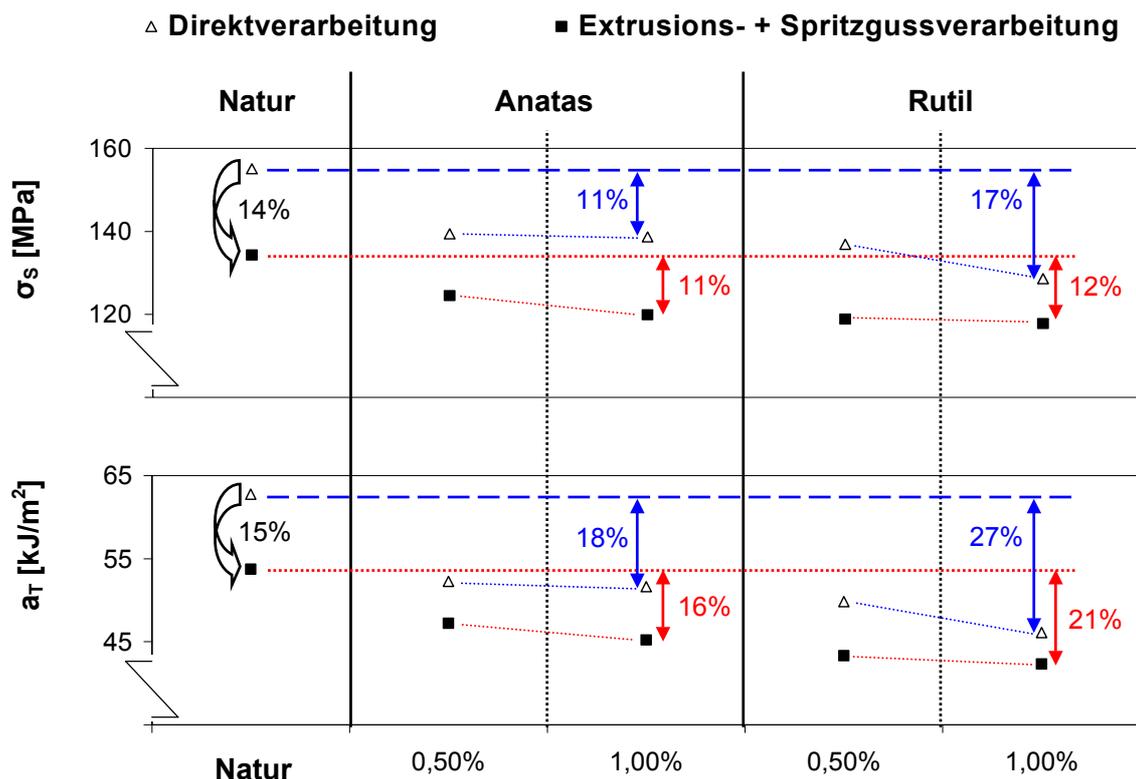


Bild 53: Abbau der Zugfestigkeit und der Schlagzähigkeit bei Anatas und Rutilpigmentierung in unterschiedlichen Konzentrationen (PA6-GF30, Ausgangsgranulat direktverspritzt und extrudiert + spritzgegossen)

Als Kernaussagen des Verbundeigenschaftsabbaus lassen sich somit zusammenfassen:

- Bezüglich des pigmentbedingten Eigenschaftsabbaus liegt das Rutil, wohl auf Grund seiner etwas höheren Mohsschen Härte, über dem des Anatas.
- Der Einfluss der Pigmentierungshöhe zeigt zwar noch Unterschiede auf, dennoch kann man von nur geringer Verschärfung durch zunehmenden Pigmentierungsgrad ausgehen.
- Die verfahrensbedingten Unterschiede sind deutlich erkennbar und finden ihre Begründung in der ebenfalls rein verfahrensbedingten Faserlängenreduktion.
- Die Extrusions- + Spritzgussverarbeitung zeigt zwar referenzbezogen höhere Faserlängenreduktionen gegenüber der Direktverarbeitung, die Auswirkungen auf den Verbund stellen sich allerdings bei der Direktverarbeitung, auf Grund des höheren Ausgangsniveaus, gravierender dar. Somit ist absolut gesehen zwar ein Vorteil der Direktverarbeitung gegeben, dieser schmälert sich aber mit zunehmend schädigender Pigmentierung, da dann die pigmentbedingten Abbauerscheinungen deutlich überwiegen.

(Unterschied Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit: $D \leftrightarrow E+S$, 1Gew.-% Rutil: <10%)

- Die Schlagzähigkeit zeigt sich bei Abbauerscheinungen immer stärker betroffen als die Zugfestigkeit.

(Kennwertverluste: Schlagzähigkeit/Zugfestigkeit → Faktor: 1,45 – 1,75

in Kapitel 6.2.2 „Rutil – Variation Gewichtsanteil“ sogar Faktor 2)

6.2.4 Teilchengröße und -form

Im Rahmen dieser Untersuchungsreihe soll der Einfluss von unterschiedlichen typischen Teilchengrößen und Pigmentformen bei Pigmentgruppen auf einen spritzgegossenen, faserverstärkten Thermoplasten (PA6-GF30) ermittelt werden. Bei der Verarbeitung wurde lediglich die Farbpigmentierung variiert. Schwerpunkte der Untersuchung lagen auf der Fragestellung, inwiefern sich vor allem die Teilchengröße der Pigmente auf die Faser- und Werkstoffeigenschaften auswirkt. Die Auswahl der zu untersuchenden Pigmente ergab sich zum einen nach dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit (eine Modifikation der Teilchengröße ist zwar im Labor möglich, aber aufwendig), zum anderen kamen nur Pigmente in Frage, die zumindest vermutlich faserschädigend sind, da unterschiedliche Einflüsse nur dann nachgewiesen werden können. Die Bayer AG in Krefeld hat in ihrem Verkaufsbereich „Farbmittel“ standardmäßig Pigmente im Programm, deren Teilchengrößen sich bei gleichem Grundpigment unterscheiden. Ein typischer Vertreter hierbei ist das Eisenoxidrot, welches in Teilchengrößen von 0,1 bis 1,0µm angeboten wird. Bedingt durch die unterschiedliche Größe und Form (Bayferrox 110M, 140M, 180M sind kugelförmig, Bayferrox 720M ist nadelförmig) der Primärteilchen ändert sich das Absorptions- und Streuverhalten und somit der Farbton. Da die Eisenoxidrotpigmente sich abrasiv gegenüber den Verarbeitungswerkzeugen verhalten, ist auch mit einem Faserschädigungspotential zu rechnen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen der Bayer AG (siehe Kapitel 5.8) ist davon auszugehen, dass sich gröbere Teilchen abrasiver verhalten als feinere. Bezüglich der Kerb- bzw. Furchungswirkung auf Glasfasern ist daher zu vermuten, dass ein gröberes Korn wohl eher in der Lage ist, eine tiefere Kerbe/Furche zu schlagen als ein feineres und dies somit zu einem stärkeren Faserfestigkeits-/Faserlängenabbau führen würde. Dieser sollte sich dann auch in den Werkstoffeigenschaften widerspiegeln. Mit Lichtgelb 3R und 6R stehen aus der Gruppe der Rutilmischphasenpigmente zwei Chromrutilite mit ebenfalls unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße zur Verfügung, gleiches gilt für die Chromoxide GN-M und IR. Die fasereigenschaftsschädigende Wirkung der beiden letztgenannten Pigmentgruppen, Chromoxide und Chromrutilite, konnte bereits in den vorangegangenen Messreihen aufgezeigt werden. Die Pigmentierungshöhen richteten sich nach dem Standard der Volleinfärbung und betragen in allen Fällen 1Gew.-%. Näheres zur Charakterisierung der Pigmente ist Tabelle 10 zu entnehmen.

- Mikroskopische Kennwerte an den Fasern

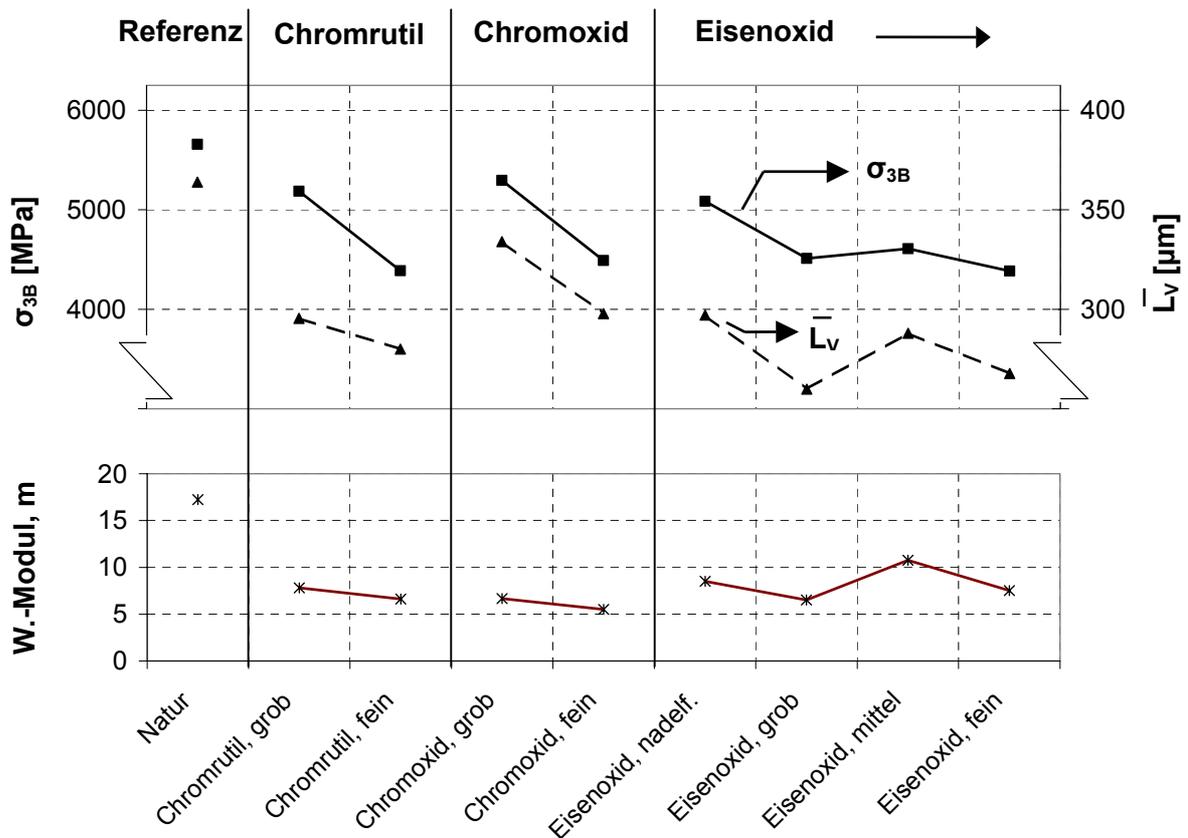


Bild 54: Mittlere volumengewichtete Faserlängen, Bruchspannung (σ_{3B}) und Modul der Einzelfasern (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, Volleinfärbung (1Gew.-%) mit Buntpigmenten unterschiedlicher Teilchengröße und -form, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Zunächst ist zu erkennen, dass alle ausgewählten Pigmentierungen wie erwartet zu einer Reduzierung der Einzelfaserbruchspannungen (σ_{3B}) führen. Betrachtet man die Unterschiede innerhalb der einzelnen Pigmentgruppen, so zeigt sich allerdings, dass die Vorstellung, ein gröberes Teilchen führe zu einer stärkeren Faserschädigung, so nicht bestätigt werden kann. Die Tendenz verhält sich gegenteilig, wie die Chromoxide und Chromrutil deutlich zeigen. In beiden Fällen stellen sich die feineren Teilchen faserschädigender dar als die gröberen (Chromrutil: $0,56\mu\text{m} / -22\%$, $0,85\mu\text{m} / -8\%$; Chromoxid: $0,66\mu\text{m} / -21\%$, $2,58\mu\text{m} / -6\%$). Erklärungsansätze hierzu finden sich in der abschließenden Diskussion. Die mittleren volumengewichteten Faserlängen (\bar{L}_v) spiegeln die Faserfestigkeiten deutlich wider, wenn auch der Wert des groben Eisenoxids etwas zu tief liegt. Die Module der geschädigten Fasern liegen etwa zwischen 5,5 und 11, wobei die feineren Eisenoxide die leicht höheren und damit besseren Werte zeigen.

- Makroskopische Kennwerte am Schulterstab

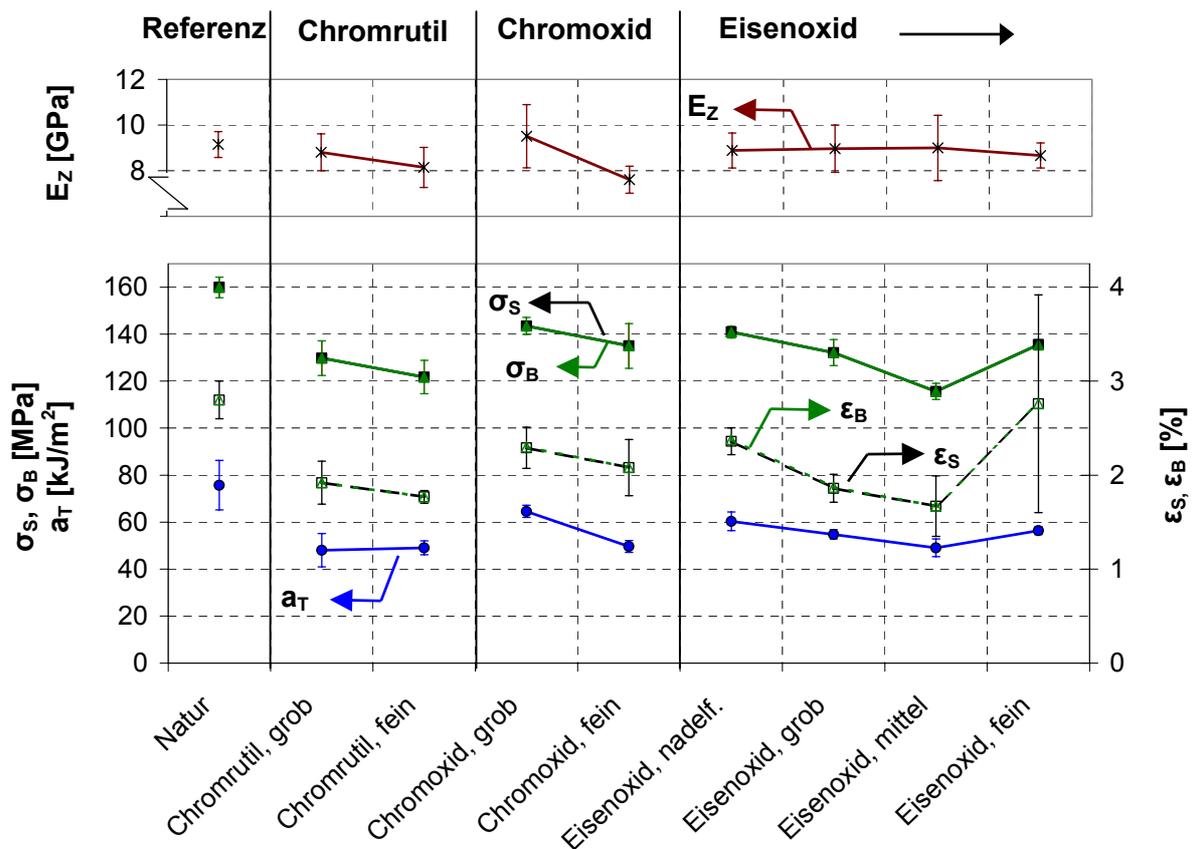


Bild 55: Gegenüberstellung der makroskopischen Kennwerte (PA6-GF30, Spritzgussverarbeitung, Volleinfärbung (1Gew.-%) mit Buntpigmenten unterschiedlicher Teilchengröße und -form, Proben trocken, 23°C)

Die Ergebnisse der Zug- und Schlagbiegeversuche decken sich sehr gut mit den mikroskopischen Faseruntersuchungen. Durch die Pigmentierungen nehmen die Streckspannungen um 10-28%, die Streck- und Bruchdehnungen um 15-40% ab. Der E-Modul reduziert sich um 2-5%, Ausnahmen bilden das feine Chromrutil und Chromoxid mit Verlusten von über 10%. Die Energieaufnahme zeigt Einbußen mit Werten von 15-37%.

- Zusammenfassung und Diskussion

Der Einfluss der Teilchengröße bei chemisch gleichen Pigmenten auf die Schädigungsmechanismen der Fasern sowie die Reduzierung der Werkstoffeigenschaften scheint erheblich, so dass mit abnehmender Teilchengröße signifikantere Verluste vorliegen. Gerade bei Chromoxid mit 2,58µm mittlerer Teilchengröße (grob) liegen alle Kennwerte über denen des Chromoxids mit 0,66µm (fein), ebenso bei Chromrutil mit 0,85µm gegenüber dem feineren mit 0,56µm. Hierbei liegt das Eigenschaftsniveau der

Rutilmischphasenpigmentierungen wiederum unter denen der Chromoxide, welche zwar die höhere Kornhärte aufweisen aber auch insgesamt gröber sind. Bei den sphärischen Eisenoxiden kann kein einheitliches Bild festgestellt werden, da gerade die feinste Pigmentausrprägung bei den Prüfstabeigenschaften wieder anzieht.

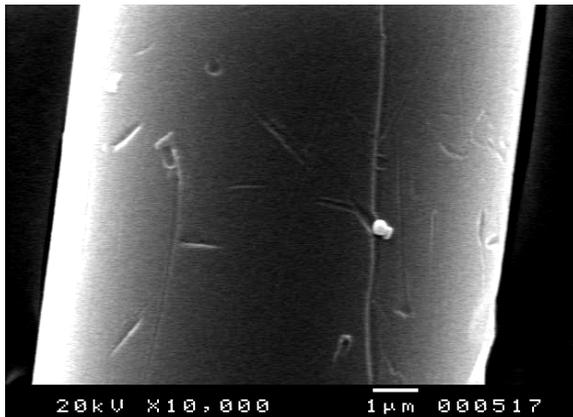
Nachfolgende Tabelle listet die Prüfwerte als Basis der Diskussion zum Teilchengrößeneffekt bei faserschädigender Pigmentierung auf.

Tabelle 16: Übersicht der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (referenzbez.)

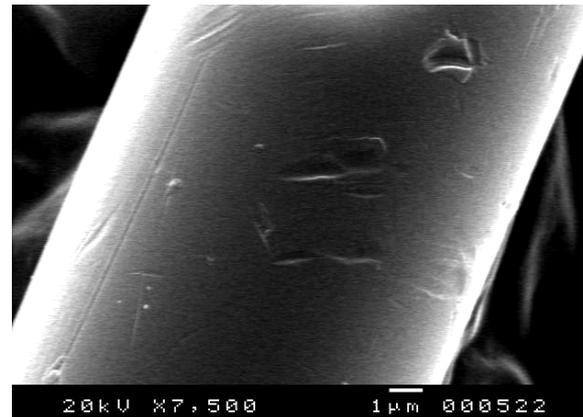
	Natur	Chromrutil, grob	Chromrutil, fein	Chromoxid, grob	Chromoxid, fein	Eisenoxid, nadelf.	Eisenoxid, grob	Eisenoxid, mittel	Eisenoxid, fein
D (v,0,5) [µm]	-	0,85	0,56	2,58	0,66	0,48	0,98	0,54	0,27
σ_{3B} [MPa]	5658	5185	4387	5296	4491	5083	4510	4609	4384
Norm. Diff. [%]	0,0	-8,4	-22,5	-6,4	-20,6	-10,2	-20,3	-18,5	-22,5
W.-Modul, m	17,3	7,8	6,6	6,7	5,5	8,5	6,5	10,8	7,5
L_v [µm]	363,8	295,4	280,0	334,0	297,8	297,0	259,8	287,9	267,7
Norm. Diff. [%]	0,0	-18,8	-23,1	-8,2	-18,1	-18,4	-28,6	-20,9	-26,4
σ_S [MPa]	160,0	129,8	121,8	143,5	135,1	141,0	132,2	115,6	135,6
Norm. Diff. [%]	0,0	-18,9	-23,9	-10,3	-15,6	-11,9	-17,4	-27,7	-15,3
ε_S [%]	2,8	1,9	1,8	2,3	2,1	2,4	1,9	1,7	2,8
Norm. Diff. [%]	0,0	-31,4	-36,8	-18,2	-25,7	-15,7	-33,6	-40,4	-1,4
σ_B [MPa]	159,9	129,8	121,8	143,5	135,0	140,8	132,2	115,6	135,4
Norm. Diff. [%]	0,0	-18,8	-23,9	-10,3	-15,6	-11,9	-17,4	-27,7	-15,3
ε_B [%]	2,8	1,9	1,8	2,3	2,1	2,4	1,9	1,7	2,8
Norm. Diff. [%]	0,0	-31,4	-36,8	-17,9	-25,7	-15,0	-33,2	-40,4	-1,4
E_Z [GPa]	9,1	8,8	8,1	9,5	7,6	8,9	9,0	9,0	8,7
Norm. Diff. [%]	0,0	-3,7	-11,0	3,9	-16,9	-2,9	-2,0	-1,6	-5,3
a_T [kJ/m²]	75,7	48,0	49,0	64,6	49,7	60,3	54,8	49,0	56,4
Norm. Diff. [%]	0,0	-36,6	-35,2	-14,8	-34,4	-20,3	-27,7	-35,3	-25,6

Die ursprüngliche Überlegung, die sich an der Abrasivität der Pigmente orientierte – ein größeres Korn führe zu einem höheren Abrasionsabtrag und somit höherer Faserschädigung –, kann ohne weitere Spezifizierung so nicht übernommen werden.

Zwar zeigt nachfolgender Schadensbildvergleich den flächigeren und vermeintlich höheren Abtrag des Chromoxids gegenüber den schmalen, tiefen Furchen des Rutil, die ausschlaggebende Rolle bezüglich der Festigkeitsreduzierung der Fasern spielt aber eher die Tiefe und Form der erzeugten Kerben. Weiterhin ist gegenüber der Masse des Abtrages vielmehr die Häufigkeit und die statistische Verteilung der Schadstellen von Relevanz.



Titandioxid (Rutil)
(Pigmentierung: 1,0%)
Mohssche Härte: 6,5
Teilchengröße: 0,3µm



Chromoxid
(Pigmentierung: 1,0%)
Mohssche Härte: 8,5
Teilchengröße: 0,66µm

Bild 56: Faserschädigungen durch Pigmente unterschiedlicher Teilchengröße

Bezieht man noch die Reihe der Eisenoxide in die Überlegungen mit ein, so befindet sich ein nadelförmiges Pigment darunter, dessen erzeugter Fasereigenschaftsabbau unter der der sphärischen Pigmente liegt. Hier wird der Einfluss der Kornform deutlich.

Somit ergeben sich die folgenden Erklärungsansätze:

1. Hertz'sche Pressung erzeugt bei kleineren Teilchen einen höheren Flächendruck und damit tiefere und schärfere Kerben,
2. die Kornform und damit auch deren Oberflächentopographie (Kantenschärfe) spielen eine entscheidende Rolle,
3. bei gleicher gewichtsbezogener Pigmentierung stehen mit geringer werdendem mittleren Teilchendurchmesser zunehmend mehr abrasive und damit aggressive Partikel zu Interaktionen zur Verfügung (Anzahl der Defekte) und
4. mit Punkt 3 eng verknüpft, ergibt sich auch die zunehmende Wahrscheinlichkeit statistisch gleichmäßig verteilter Schadstellen pro Bezugslänge (Verteilung der Defekte).

Zu 1: Nach dem Modell der Hertz'schen Pressung vermag ein kleineres Korn auf Grund der geringeren Berührfläche und dem damit verbundenen höheren Flächendruck tiefer in das Material einzudringen als ein größeres.

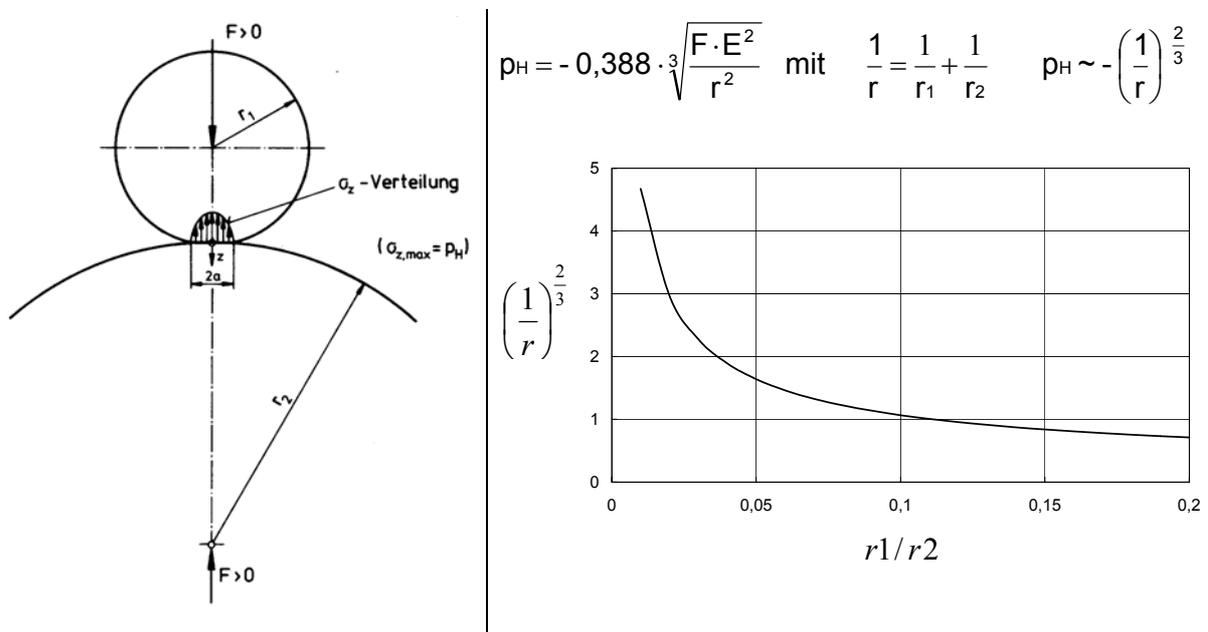


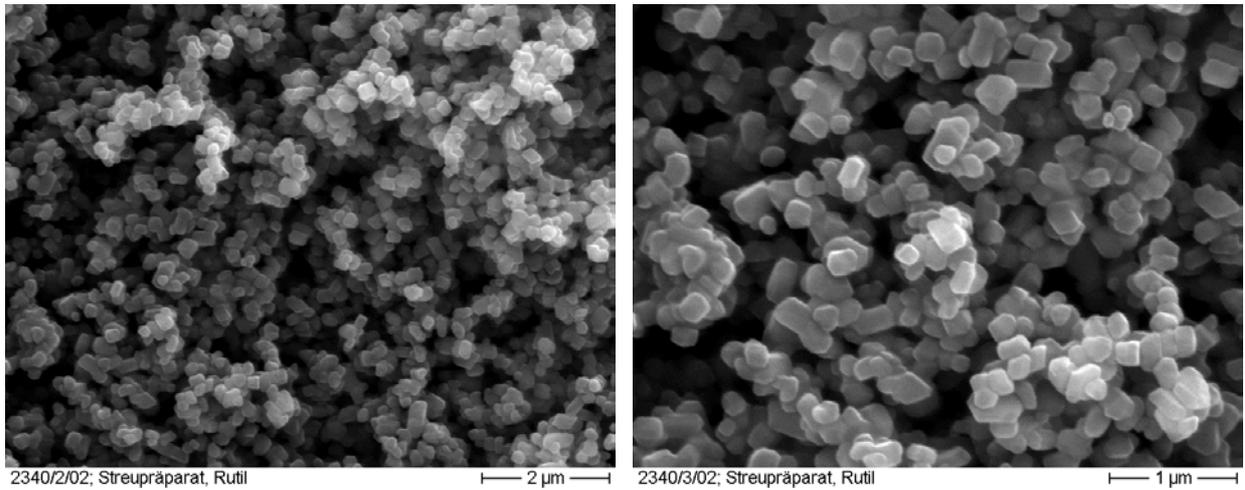
Bild 57: Modell der Hertz'schen Pressung [137]

Diese Annahme gilt allerdings nur unter der Bedingung einer vergleichbaren Anpresskraft, welche sich hier aus der Masse der Teilchen und den Geschwindigkeitsdifferenzen ergibt. Da die Massen der betrachteten, verschieden großen Pigmente aber unterschiedlich sind, kommt dieser Effekt nur bei Klemmungen des Pigments zwischen der betrachteten Faser und den Wandungen der Verarbeitungsmaschine oder der Schnecke beziehungsweise einer anderen Faser oder noch unaufgeschmolzenen Granulatkörnern zum Tragen. Hier gehen die Kräfte von den „Klemmpartnern“ aus.

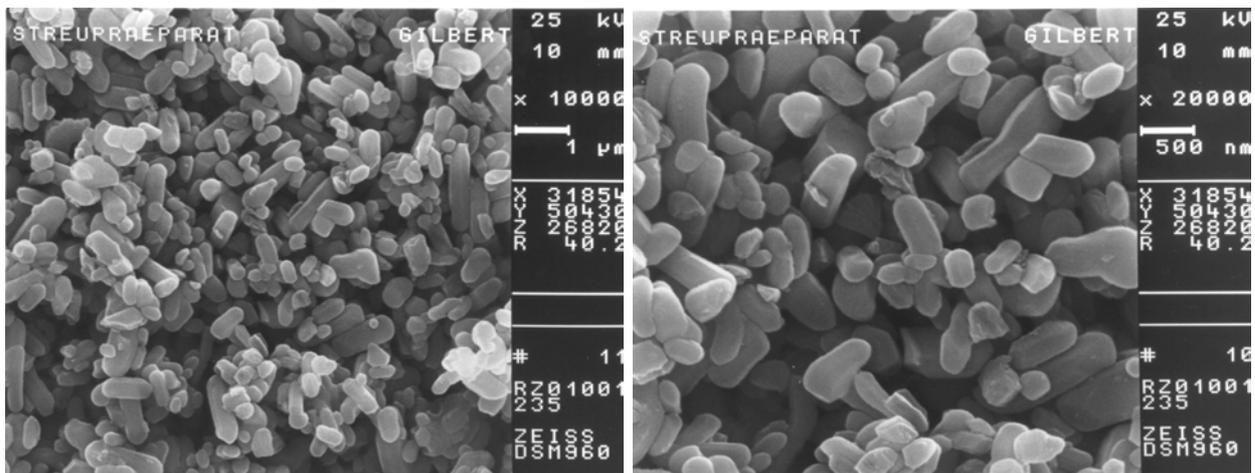
Zu 2: Die Kornform, vielmehr die Oberflächentopographie, spielt sicherlich eine entscheidende, wenn hier auch nur qualitativ erfassbare Rolle. Ein Teilchen, das über scharfe Kanten verfügt, ist sicherlich abrasiver und vermag es somit auch eher, in eine Faser einzudringen als ein ideal verrundetes Teilchen, da diese Kante wiederum einen wesentlich kleineren Radius besitzt als der entsprechende pigmentspezifische Teilchendurchmesser. Im Detail kommt die Hertz'sche Pressung doch zum Tragen. Dass die als sphärisch bezeichneten Farbpartikel über solche Kanten verfügen, zeigen nachfolgende REM-Aufnahmen zweier Rutilmischphasenpigmente in Bild 58.

Es ist eher eine kartoffelartige, kantige Form gegenüber der als sphärisch angegebenen zu sehen, wobei man diese Kanten, gepaart mit der hohen Eigenhärte, durchaus mit Schleifpartikeln vergleichen kann. Über den Radius dieser Teilchenkanten und zu der

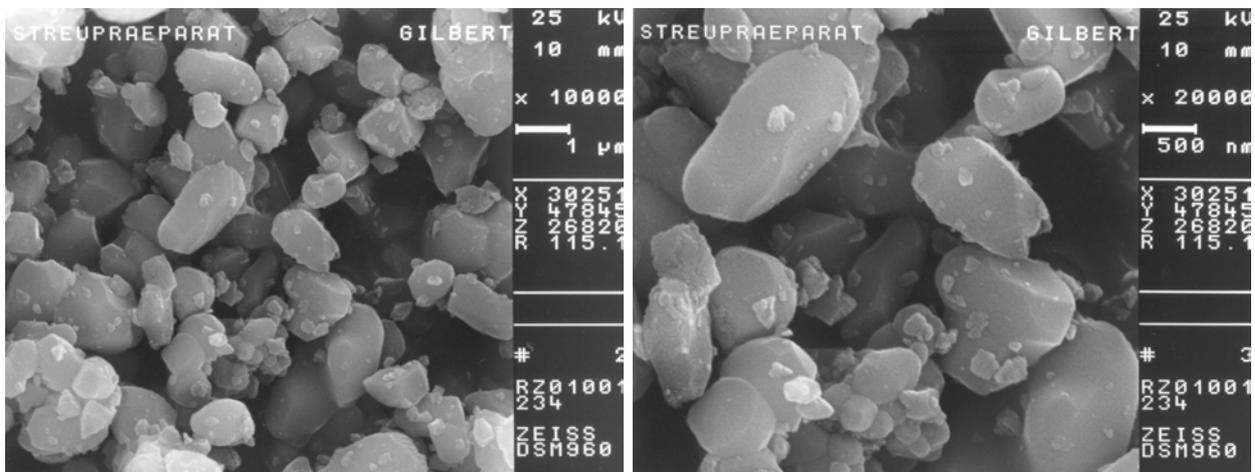
Frage, ob dieser Radius im Kerbgrund der Faserverletzung vorliegt, kann an dieser Stelle allerdings keine nähere Aussage getroffen werden.



Rutil (mittlere Teilchengröße: $D = 0,30\mu\text{m}$)



Chromtitan (mittlere Teilchengröße: $D = 0,906\mu\text{m}$)



Nickeltitan (mittlere Teilchengröße: $D = 1,57\mu\text{m}$)

Bild 58: Topographische Aufnahmen von Rutil, Chrom- und Nickeltitan (REM)

Zu 3 und 4: Unter der Voraussetzung gleicher Massenanteile und Dichten der unterschiedlich großen Farbpartikel lässt sich leicht der Zusammenhang, dass die Teilchenanzahl in der dritten Potenz mit dem Verhältnis der Teilchendurchmesser steigt ($n_2 = n_1(D_1/D_2)^3$), folgern. Ein halbiertes Durchmesser entspricht also der achtfachen Teilchenzahl bei gleicher Masse bzw. Volumen. Am Beispiel der beiden Chromoxide mit Teilchengrößen von 2,58µm zu 0,66µm ergibt sich demnach eine um Faktor 60 höhere Teilchenanzahl. In gleichem Maße erhöhen sich natürlich auch die Interaktionsmöglichkeiten von Pigment und Faser mit der Folge einer deutlich höheren Anzahl von Oberflächendefekten pro Bezugslänge. Die Schadstellen erreichen somit eine höhere Dichte bei gleichzeitig besserer Verteilung, wodurch die Wahrscheinlichkeit, einen bruchrelevanten Defekt innerhalb der Bezugslänge zu finden, steigt. Wird die kritische Faserlänge des Systems Faser/Matrix als Bezugslänge genommen, so steigt mit dritter Potenz des Durchmesserungsverhältnisses ebenfalls die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Defekt in etwa mittig liegt. Die Folge ist eine Abnahme der Faserfestigkeit und damit der Verbundfestigkeit bis zu genau der Festigkeit, bei der alle Fasern mittig, also im Bereich der höchsten Zugspannung, bruchrelevant gekerbt sind.

Zwei Dinge müssen berücksichtigt werden: Zum einen werden die Kerben mit abnehmendem Teilchendurchmesser im Kerbgrund nicht schärfer (die Grenze ist hierbei die Kantenschärfe des Teilchens), zum anderen nimmt natürlich auch die Kerbtiefe mit sinkendem Durchmesser (außer im Falle des ersten Erklärungsansatzes bei Klemmung) ab. Beides sind bruchrelevante Kriterien, zieht man die Überlegungen der Kerbspannungslehre heran. Würde man den Gedanken zu Ende spielen, befände man sich schließlich bei dem Vorgang des Polierens.

Somit können wir aus den Erklärungsansätzen folgern:

- Selbst bei großen Pigmentteilchen und geringsten Konzentrationen befinden sich ausreichend und gleichmäßig verteilte Defekte auf der Faseroberfläche pro Bezugslänge.
- Mit steigender Konzentration und/oder abnehmendem Durchmesser erhöht sich nur noch die Defekthäufigkeit und die Wahrscheinlichkeit – bruchrelevant gesehen –, schwere Defekte entlang der Bezugslänge mittig zu finden.

Dies erklärt auch den Effekt der hohen Einbußen bei nur geringsten Konzentrationen und die nachfolgend nur noch geringe Eigenschaftsabnahme, also der logarithmische

Regressionsverlauf bei der Konzentrationsreihe (z. B. „*Rutil – Variation Gewichtsanteil*“ in Kapitel 6.2.2).

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die unter dem Gesichtspunkt der Kornhärte ausgewählten Pigmentierungen zeigen sich erwartungsgemäß faser- und verbundeigenschaftsschädigend. Eine ausreichende Härte bleibt also nach wie vor das grundlegend notwendige Kriterium.
- Die Faserfestigkeits-, die Faserlängen- und die späteren Werkstoffeigenschaften weisen mit Abnahme der Pigmentteilchengröße auch verstärkt abnehmende Eigenschaften auf.
- Die schon in der Messreihe „*Bunt-pigmente* (Kapitel 0) getroffene Feststellung, die Kornhärte stelle zwar eine unabdingbare Forderung dar, ihre Zunahme führe allerdings nicht zu einer Verschärfung des Schädigungsmechanismus, findet hier eine Bestätigung, zumindest überwiegt der Teilchengrößeneffekt.
- Die ursprüngliche Überlegung, die sich an der Abrasivität der Pigmente orientierte – ein gröberes Korn führe zu einem höheren Abrasionsabtrag und somit höherer Faserschädigung –, kann ohne Spezifizierung so nicht übernommen werden. Es ergibt sich vielmehr ein Wirkzusammenhang zwischen Kantenradius der Partikel und der Anzahl vorhandener aggressiver Teilchen.

Im Grunde gesehen ist die Variation der Teilchendurchmesser eine abgewandelte Variante der Konzentrationsuntersuchung, abgesehen von den Überlegungen zur Hertz'schen Pressung.

Als faserschädigend haben sich vor allem Pigmente herauskristallisiert, deren Härte größer oder gleich der des Fasermaterials ist. Nimmt die Härte zu, ist dies nicht mit einer Zunahme der Faserschädigung verbunden, während die Teilchengröße und Kornform eine ausschlaggebende Rolle einnehmen, da mit abnehmendem Teilchendurchmesser die Faserbruchspannung sinkt. In Bild 59 werden abschließend die referenzbezogenen (Rest-)Faserfestigkeiten nach Einfärbung über der Mohsschen Härte aufgetragen. Hierbei wird nicht nach der Art der Verarbeitung unterschieden, so dass mit einem Streubereich gerechnet werden muss. Angaben zu den verwendeten Pigmenten sowie der Verarbeitung, die zu der Einstufung führten, finden sich in den einzelnen vorgenannten Messreihen. Das anorganische Bismutvanadat und die

Litopone sowie das organische Cu-Phthalocyanin und Furnaceruß sind als faserunschädigend zu betrachten und hier nicht dargestellt.

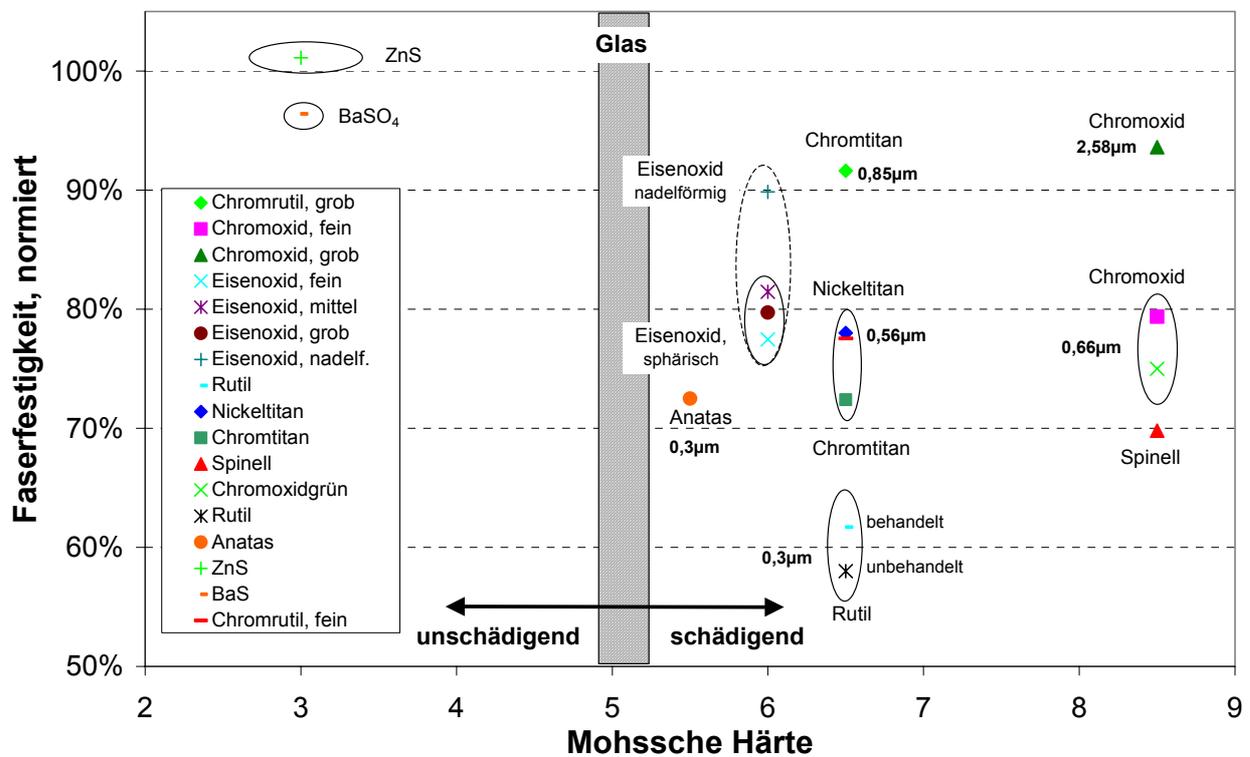


Bild 59: Normierte Faserfestigkeiten (referenzbezogen) von E-Glasfasern nach Volleinfärbung (1Gew.-%) und Verarbeitung durch Extrusion und/oder Spritzguss (PA6-GF30)

6.3 Einfluss pigmentbedingter Kerben auf die statistischen Festigkeitseigenschaften der Glasfaser

Bei der Zugfestigkeitsbetrachtung einer einzelnen Glasfaser kann man bei ungeschädigter Ware von einer homogenen Normalspannungsverteilung (σ_n) [138] mit:

$$\sigma_n = \frac{4F}{\pi d_F^2} \quad \text{Normalspannung bei Zugbelastung} \quad (\text{Gleichung 53})$$

über dem Querschnitt ausgehen (Spannungsüberhöhungen durch Volumendefekte werden hier vernachlässigt). Entstehen nun Verletzungen an der Faseroberfläche in Form von Furchungen und Kerben (keine Risse), so stellen sich Kerbspannungszustände mit ausgeprägten Spannungsspitzen ein. Unter Berücksichtigung eines linear-elastischen Materialverhaltens können diese Spannungsspitzen im Kerbgrund mit Formzahlen (α_k) beschrieben werden. Die (Spannungs-)Formzahl stellt hierbei das Verhältnis der maximal auftretenden Spannungsspitze (σ_{max}) zur Normalspannung (σ_n) dar.

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_n} \quad \text{Kerbformzahl} \quad (\text{Gleichung 54})$$

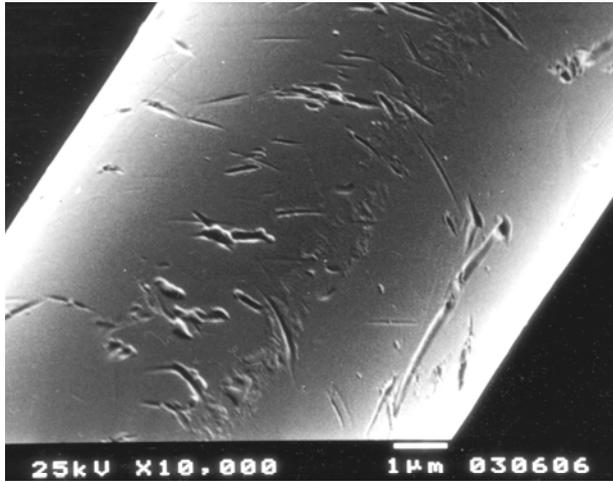
Formzahlen für unterschiedlichste Kerbspannungs- und Belastungszustände können Tabellenwerken der Literatur z. B. [139] als Formzahldiagramme entnommen werden.

In der Anwendung unterscheidet man nach duktilem und sprödem Werkstoffverhalten, da sich bei duktilen Werkstoffen ein Fließen im Kerbgrund (plastische Zone) einstellt und somit die Tragfähigkeit steigt. Bei spröden Werkstoffen ergibt sich kein Fließen, sondern eine Bruchbedingung mit:

$$R_{mk} = \sigma_n = \frac{\sigma_{\max}}{\alpha_k} \quad \text{Bruchbedingung spröder Werkstoffe} \quad (\text{Gleichung 55})$$

In einer orientierenden Abschätzung soll anhand der Kerbspannungslehre der durch pigmentbedingte Kerben an der Faseroberfläche erzeugte Faserfestigkeitsverlust betrachtet werden. Die Kerben und deren Orientierung zur Belastungsrichtung werden dabei als statistisch homogen verteilt angenommen. Die geometrischen Daten zur Bestimmung der Formzahl lassen sich im ersten Schritt aus REM-Aufnahmen ermitteln. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der Abschätzung des Radiuses im Kerbgrund. Da die Tiefe der Kerben, relativ zum Faserdurchmesser, gering sind, bestimmt vor allem der Kerbgrundradius die Formzahl. Im Falle eines ideal sphärischen Teilchens läge dieser bei der Hälfte des Teilchendurchmessers. Bei dem in Bild 60 betrachteten Rutil, mit einer mittleren Teilchengröße von $0,3\mu\text{m}$, würde man bei angenommener halber Eindringtiefe somit Formzahlen um 2,4 aus Bild 62 ablesen. Unter Beachtung der Teilchenform und Topographie – die Primärteilchen sind eher kartoffelförmig und weisen scharfe Kanten auf, deren Radien wesentlich kleiner sind als der halbe Teilchendurchmesser (siehe Bild 58 in Kapitel 6.2.4) – kann man aber auch weit höhere Formzahlen annehmen, wenn man von einer Kerbgeometrie als Negativform des Teilchens bzw. dessen Kante ausgeht. Diese Formzahlen gelten unter der Annahme einer umlaufenden Kerbe die allerdings nicht gegeben ist. Im Betrachtungsfall der Faserschädigung durch Rutil werden Minderfestigkeitsfaktoren bis 1,7 im Biegeversuch gemessen und Faktoren um 2 bei entsprechender Zugbelastung berechnet (siehe hierzu Kapitel 4.4.4). Es ist daher davon auszugehen, dass zum einen lokal auf die Kerbe beschränkt hohe Formzahlen vorliegen, diese dann aber nur lokal begrenzt

(Kerblänge) zu einer Spannungsüberhöhung führen. Beide Effekte zusammen können dennoch die Minderfestigkeit der Faser erklären.



Charakterisierung der Kerben:

Kerblänge:		0,4 bis 3μm
Kerbbreite:		0,1 bis 0,7μm
Faser-		
durchmesser:	$D_{(F)}$	10μm
reduzierter		
Durchmesser:	d	
Kerbtiefe:	$(D_{(F)}-d)/2$	0,1 bis 0,3μm
Kerbradius:	ρ	0,1 bis 0,35μm

Bild 60: Oberflächengeschädigte Glasfaser (REM, Pigmentierung: 10Gew.-% Rutil) [77]

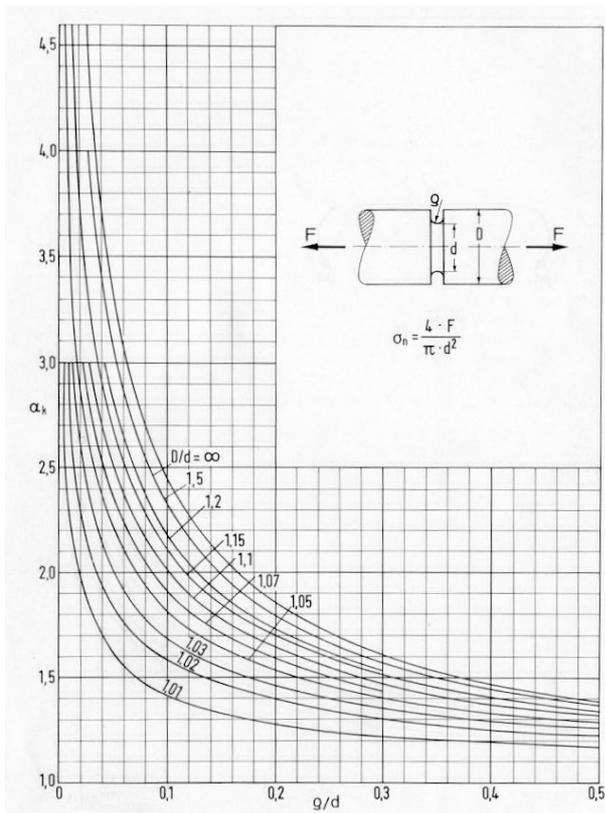


Bild 61: Formzahldiagramm, gekerbter Rundstab, Zugbelastung [139]

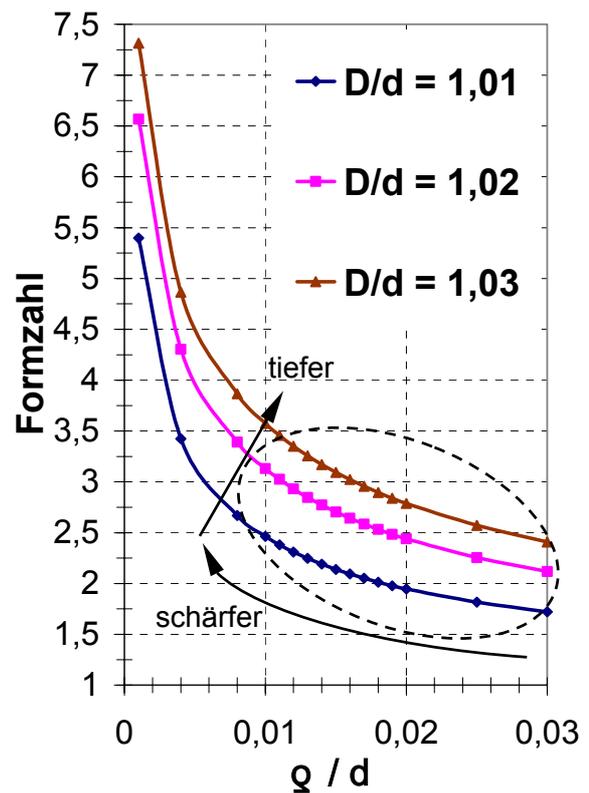


Bild 62: Ausschnitt aus Formzahldiagramm, gerechnet nach [138]

Bei diesen Betrachtungen wurde ein eventueller, herstellungsbedingter Eigenspannungszustand der Fasern nicht berücksichtigt. Die Meinungen über das Vorhandensein von Druckeigenspannungen an der Faseroberfläche differieren. Gupta fasst in einer Literaturrecherche den Kenntnisstand über Glasfasern zusammen. Demnach gibt es

„...keinen experimentellen Beweis für die Anwesenheit verbleibender Spannungen in dünnen Glasfasern (Durchmesser $< 20\mu\text{m}$). Darüber hinaus zeigen alle theoretischen Schätzungen, dass diese Spannungen in Fasern wegen den äußerst kleinen Durchmessern vernachlässigbar sind, trotz der hohen Abkühlrate“ [140].

6.4 Pigmentierung von LFT

Im Jahr 1998 wurden europaweit 35.000 t langfaserverstärkte Thermoplaste (LFT)⁽²⁾ mit einer jährlichen Wachstumsrate von 15% (Zeitraum 1995-99) vorwiegend im Fahrzeugbau eingesetzt. Deutschland dominiert im europäischen LFT - Markt mit ~45%.

Grundsätzlich kann man LFT - Werkstoffe, neben der Einteilung nach Herstellverfahren, anhand der jeweils im Bauteil erreichbaren Faserlänge (Bild 63) einordnen. Die erreichbaren Faserlängenverteilungen im Bauteil hängen dabei in hohem Maße von den eingesetzten Verarbeitungsparametern sowie den geometrischen Randbedingungen (z. B. Werkzeuggeometrie) ab.

	Kurzfaserverstärkte Thermoplaste		Langfaserverstärkte Thermoplaste		
Faserlänge im Bauteil [mm]	< 1	1 - 5	5 - 25	5 - 25	> 10 - ∞ (einstellbar)
Halbzeug/Rohmaterial	Kurzfasergarnulat	LFT-Halbzeug (Granulat)	LFT-Halbzeug (Granulat)	Direkt-LFT (Direktverfahren)	GMT (Matten-/Papier- technologie)
Verarbeitungsverfahren	Spritzgießen		Fließpressen		
Faserorientierung im Bauteil	3 - D 		2 - D 		
Neigung zur Anisotropie	sehr hoch	gering	sehr hoch	sehr hoch	gering

neue Werkstoffgruppen

Bild 63: Vorschlag zur Klassifizierung thermoplast. Faserverbund-Kunststoff-Systeme [141]

Die Langfaserverstärkung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Zähigkeit gegenüber kurzfaserverstärkten Spritzgusstypen. Zur mikromechanischen Beschreibung der Schlagzähigkeit bestehen unterschiedliche Modellvorstellungen, die die Energiedissipation beim Faserauszug berücksichtigen, bzw. den Vorgängen beim Faserbruch die

⁽²⁾ Die Europäische Norm [142] verwendet die Bezeichnung „Verstärkte Thermoplast-Formmassen – GMT“. Parallel wird für die Werkstoffgruppe der Begriff „Langfaserverstärkte Thermoplaste – LFT“ eingesetzt. Letzterer wird im Rahmen dieser Arbeit verwandt.

wesentliche Energiedissipation zuordnen [22, 24, 38, 42, 43].

Zum Recycling und Recyklateinsatz bei LFT liegen eine Reihe von qualifizierten Untersuchungen vor [143-147]. Eine umfassende Darstellung des gesamten Gebiets findet sich in den Arbeiten von Mattus [148, 149].

In Kapitel 6.2.2 konnten an kurzglasverstärktem Polyamid (PA6-GF30, SFT), in unterschiedlichen Rutilkonzentrationen eingefärbt, der signifikante Faserfestigkeitsabbau sowie die Veränderung der Werkstoffkennwerte nachgewiesen werden. In Analogie wird im Folgenden die Pigmentierung eines langfaserverstärkten Polypropylen (PP-GF30, LFT) mit Rutil des gleichen Herstellers und 10mm Ausgangsfaserlänge – entspricht der Länge des pultrudierten Granulats – vorgestellt.

In der Vergangenheit wurde vor allem der Einfluss der Verarbeitung z. B. von Oelgarth [150, 151] und der Faser/Matrix-Haftung auf das mechanische Verhalten von LFT beschrieben. Eine Reduktion der Faserfestigkeit und -länge durch Pigmentierung ist nicht dargestellt, würde sich aber intensiv auf den Abbau der LFT – Werkstoffeigenschaften auswirken. Der aktuelle Kenntnisstand auf dem Gebiet LFT wurde z. B. auf der Tagung „Langfaserverstärkte Thermoplaste im Automobilbau“ präsentiert [152].

- Probenmaterialien und Verarbeitungsbedingungen

Das Polypropylen wurde in steigenden Gewichtsprozenten von 0,01 bis 1Gew.-% mit Rutil als einzig veränderter Variablen während der Pultrusion in den angegebenen Konzentrationen additiviert und Proben nach DIN EN ISO 527, Typ 1A spritzgegossen.

Anteil an Titandioxid	Natur	0,01%	0,10%	0,25%	0,5%	0,75%	1,00%
-----------------------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------

Zum Vergleich werden alle Ergebnisse einer uneingefärbten Referenzprobe (Natur) gegenübergestellt. Für die Fasereigenschaftsuntersuchungen wurden die Fasern aus dem Matrixwerkstoff Polypropylen mittels Xylol bei einer Temperatur von 140°C im Extraktionsverfahren (Soxhlet-Extraktion) herausgelöst und anschließend bei 70°C unter Normdruckbedingungen rückgetrocknet. Bei Kontrolluntersuchungen am Roving waren keine Faserschädigungen durch die Präparation nachweisbar.

Die durchgeführten Untersuchungen und deren Bedingungen entsprechen denen der Messreihe „Rutil – Variation Gewichtsanteil“ (Kapitel 6.2.2). Zunächst werden die Kennwerte der Verstärkungsfasern, dann die der Probestäbe dargestellt.

- Instrumentierter Dreipunktmikrobiegeversuch an Einzelfasern

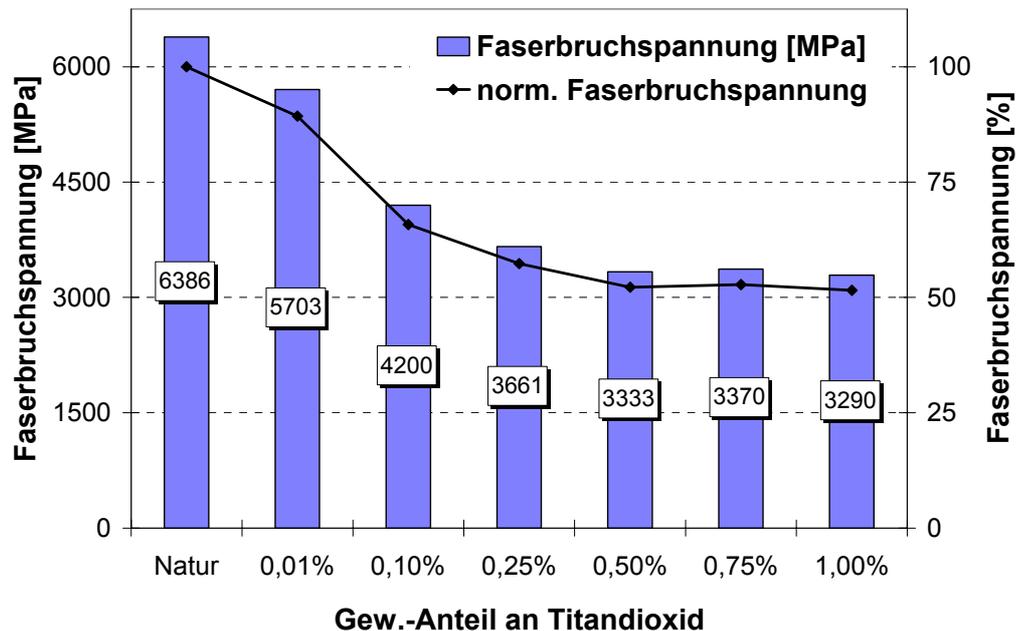


Bild 64: Bruchspannung σ_{3B} der Einzelfasern (PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Xylol)

Es zeigt sich, dass die Einzelfaserfestigkeit durch das Farbpigment mit zunehmender Konzentration stark reduziert wird. Schon die geringe Zugabe von nur 0,01Gew.-% Rutil erzeugt einen Festigkeitsverlust der Einzelfaser um 11%, bei 0,1Gew.-% um 34%. Im Bereich von 0,25Gew.-% bis zur Volleinfärbung mit 1Gew.-% Rutil, ergibt sich eine weitere Reduzierung auf dann nur noch die Hälfte des Ausgangswertes der Referenz. Somit wird bei der Zugabe von nur 0,1Gew.-% Rutil bereits etwa 2/3 des Schädigungspotentials der Volleinfärbung erreicht.

- Faserlängenanalyse

Dieser Schädigungsprozess an den Faseroberflächen findet sich dann auch in den Faserlängenverteilungen. Hierbei werden aus Übersichtsgründen zunächst nur die Faserlängenverteilungen der Proben in dekadischen Sprüngen gegenübergestellt. Die durch Zugabe des Pigments geschwächten Fasern brechen früher und häufiger, wodurch bereits bei der geringsten Konzentration von 0,01Gew.-% der Anteil der langen Fasern schon nahezu vollständig verloren ist. Mit zunehmender Konzentration steigt dann der volumengewichtete Kurzfaserteil immer mehr an und die Verteilung wird schlanker. Schon nach 0,1Gew.-% wurden nur noch wenige Fasern über 2mm gefunden. Die Faserlängenverteilung bei 0,1Gew.-% gleicht der bei 1Gew.-%, somit ist

mit nur einem Zehntel der Volleinfärbung nahezu der Endschädigungsgrad bezüglich des Faserbruchs erreicht.

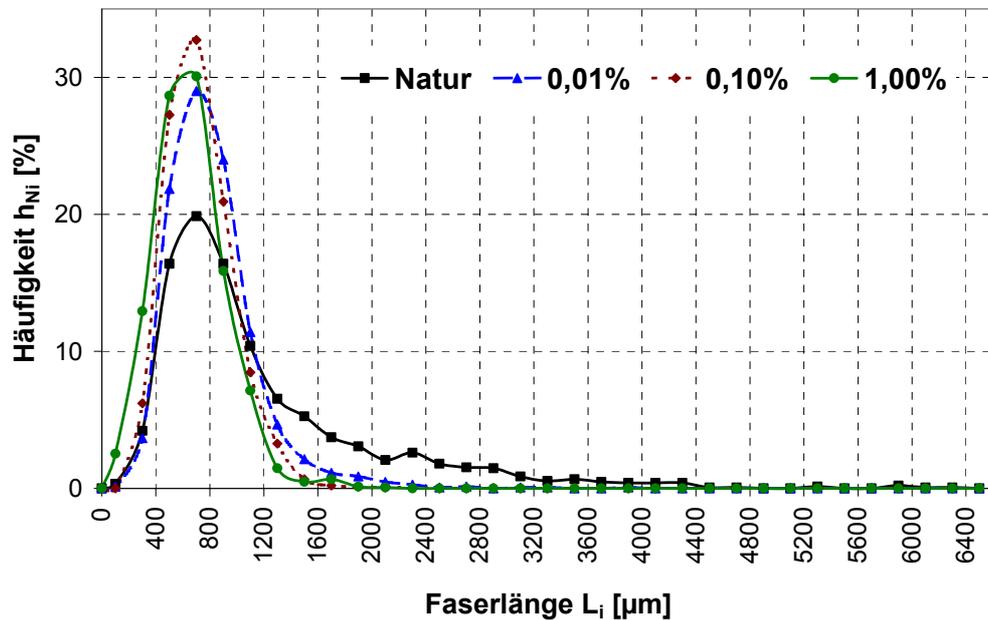


Bild 65: Volumengewichtete Häufigkeitsverteilungen h_{Vi} (PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Xylol)

Ausgehend von unterschiedlichen Faserbruchspannungen errechnet sich eine kritische Faserlänge von 1,5mm bei ungeschädigter Faser ($\sigma_{F, \text{nominal}} = 3000\text{MPa}$) bzw. 0,76mm und geschädigter Faser ($\sigma_{F, \text{nominal}} = 1500\text{MPa}$, mit: $d_{F, \text{nominal}} = 18 \mu\text{m}$, $\tau_{Gr} = 18\text{MPa}$). Somit ergeben sich die beiden Überschreitungshäufigkeiten als Grenzkurven in Bild 66.

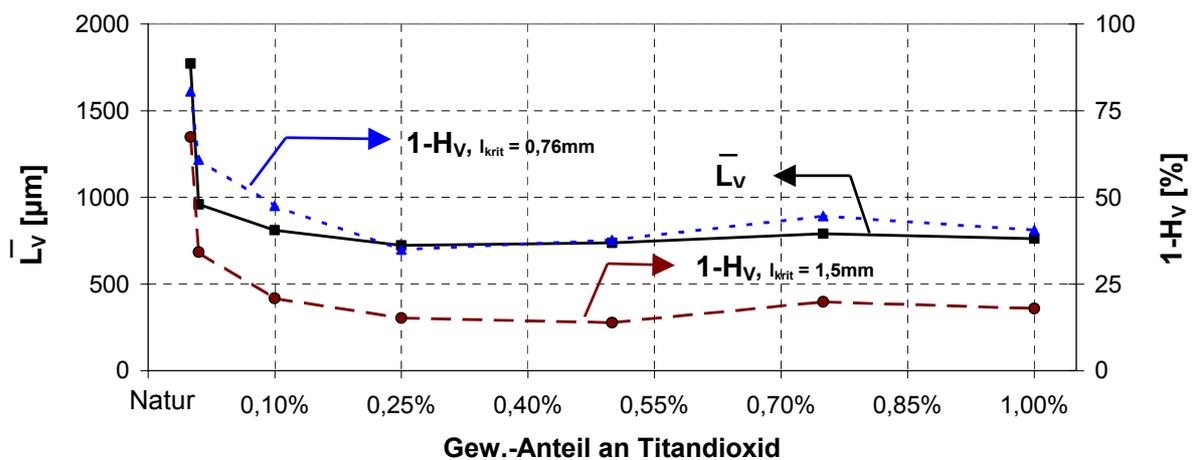


Bild 66: Mittlere volumengew. Faserlängen und Überschreitungshäufigkeiten (PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Xylol)

Je nach betrachtetem Schädigungsgrad würden sich die Überschreitungshäufigkeiten absolut um 25% aber relativ betrachtet sogar um die Hälfte unterscheiden. Während bei der Referenz, also uneingefärbtem Werkstoff mit einer mittleren volumengewichteten Faserlänge von 1,77mm, noch nahezu 70% der Fasern eine Länge über 1mm aufweisen, ist bereits bei 0,1Gew.-% Rutilbeimischung die mittlere Faserlänge auf 0,81mm und der Volumenanteil der Überschreitungshäufigkeit (ungeschädigte Faser) über 1,5mm auf nur noch 21% abgesunken. Höhere Pigmentierungsgrade zeigen nur noch geringe Veränderungen.

- Zugversuch nach DIN EN ISO 527, Typ 1A

Der Verbundwerkstoff spiegelt den Fasereigenschaftsabbau wider. Die spritzgegossenen Schulterstäbe verlieren bereits bei 0,01Gew.-% Anteil an Titandioxid 16,5%, bei 0,1% nahezu 22% der Zugfestigkeit gegenüber dem uneingefärbten Material, bei Volleinfärbung sogar bis zu 27%. Die Festigkeit des Werkstoffs verliert durch Rutilpigmentierung also etwa ein Viertel ihres eigentlichen Potentials. Die Streck- und Bruchdehnungen verlaufen analog und zeigen 10% Sofortabfall, der im Verlauf nur noch wenig abnimmt. Der E-Modul weist tendenziell Verluste um die 4% auf, die Reißenergie, und damit das Arbeitsaufnahmevermögen, fällt zunächst um 22% bis hin zu 45% als Folge der verminderten Festigkeit und Dehnung des Werkstoffs ab.

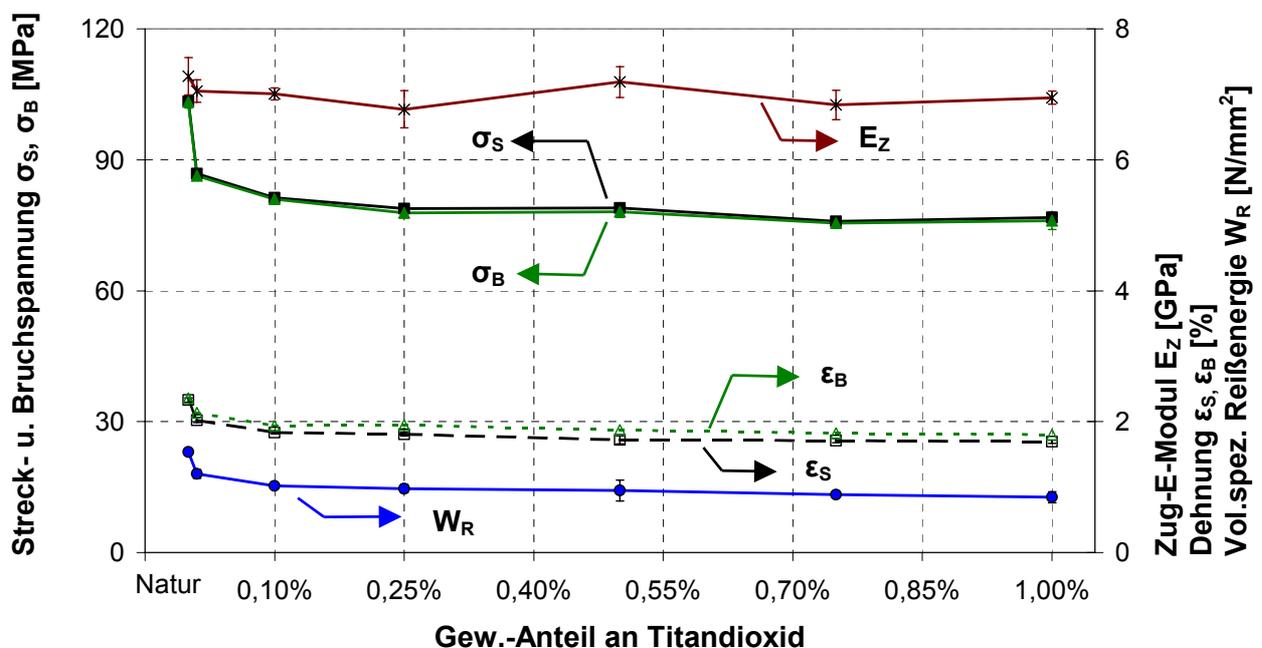


Bild 67: Kennwerte des Zugversuchs nach ISO 527 (PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Deutlicher werden die Verluste durch die auf die unpigmentierte Probe normierten Kennwerte in Bild 68. Der Verlauf über der Pigmentkonzentration kann sehr gut über eine logarithmische Funktion beschrieben werden.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die Werte der Bruchdehnung im Trend 5% weniger stark abnehmen als die der dargestellten Streckdehnung. Der Verlauf der Bruchspannung ist, bis auf weniger als 2%, gleich dem der Streckspannung.

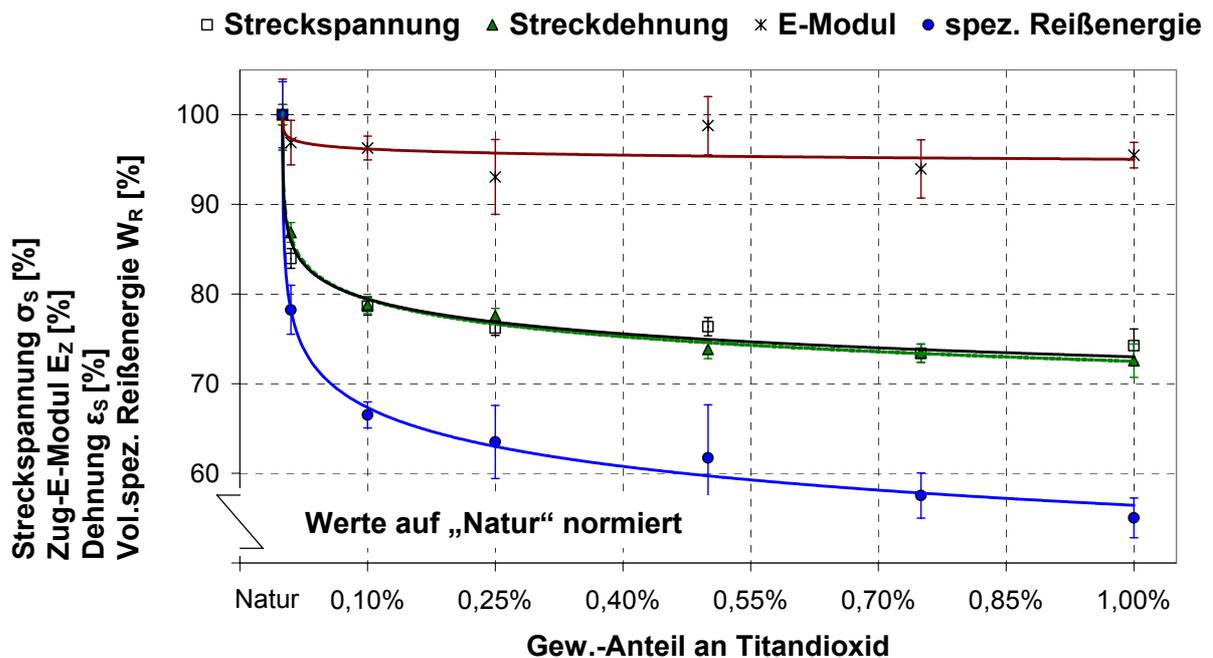


Bild 68: Auf die unpigmentierte Probe normierte Kennwerte des Zugversuchs nach ISO 527 (PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

- Schlagzähigkeit nach Charpy, DIN ISO 179-2,1eU

Die Schlagzähigkeit (Bild 69) zeigt gegenüber den Kennwerten des Zugversuchs einen stärkeren Einbruch schon bei minimaler Zugabe von 0,01Gew.-% Titandioxid, danach nimmt sie mit zunehmendem Pigmentgehalt nur noch schwach ab. Wie sich bei Betrachtung der Reißenergie schon abgezeichnet hat, zeigen also die Energieaufnahme bei einachsiger, quasistatischer Belastung und hier der Zähigkeitswert bei Schlagbeanspruchung ein besonders drastisches Ansprechen auf die Pigmentierung. Bereits kleinste Mengen eines faserschädigenden Pigments führen zu einem Verlust von 41% als Folge der Faserverkürzung und -schwächung. Dieser erreicht im Verlauf bis zur Volleinfärbung die 50%-Marke.

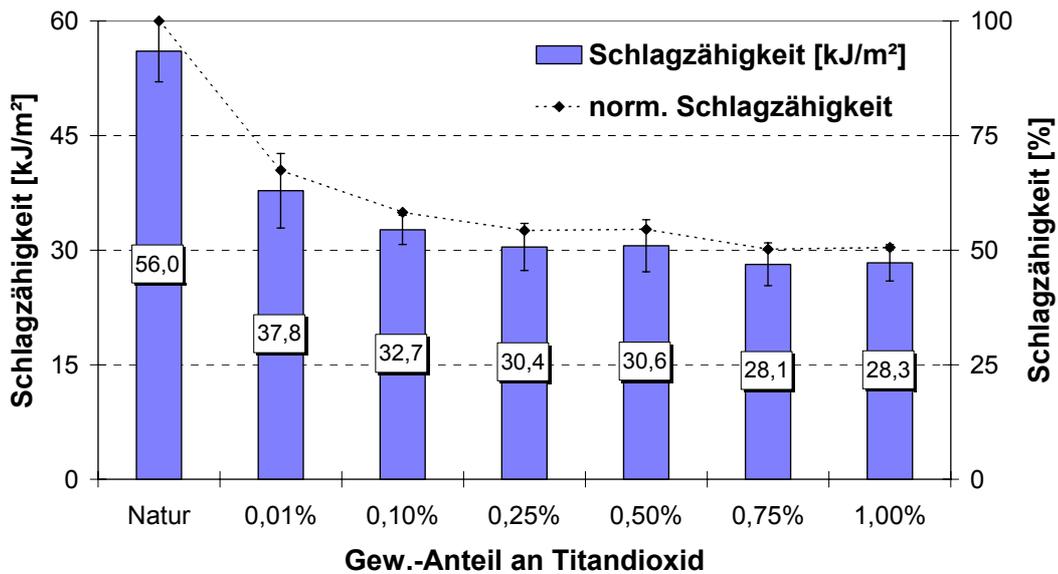


Bild 69: Schlagzähigkeit nach Charpy (DIN ISO 179-2/1eU, PP-GF30, LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

- Zusammenfassung und Diskussion

In Bild 70 sind die wichtigsten mikroskopischen (oben) und makroskopischen (unten) Ergebnisse auf die Referenz (Natur) normiert zusammengefasst. Man erkennt sehr deutlich die Analogie zwischen Faserschwächung und -verkürzung, sowie den mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs. Ein nahezu gleiches Ergebnis brachte bereits die Untersuchung an pigmentiertem Kurzfaserspritzguss in Kapitel 6.2.2, Bild 37 bei gleichem Pigment und leicht unterschiedlicher Konzentrationsabstufung. Das hier untersuchte langfaserverstärkte Polypropylen verzeichnet stärkere Einbußen in den einzelnen Bereichen. Sowohl die Faserbruchspannungen als auch die Energiewerte gehen im Vergleich noch stärker zurück. Die Kennwerte im Zugversuch verlieren etwa ein Viertel, die der Reißenergie und Schlagzähigkeitsuntersuchung die Hälfte ihres ursprünglichen Potentials. Bedenkt man nun, dass die nicht optimierte Verarbeitung auf der Laborspritzgussmaschine den Referenzwert drückt, ist von höheren relativen Verlusten gerade bei der Zähigkeit und optimaler Verarbeitung auszugehen.

Langfaserverstärkte Granulate verbinden die Vorteile der rationellen Verarbeitung im Spritzguss mit den Eigenschaftsverbesserungen durch die langen Verstärkungsfasern. Dies führt vor allem zu schadenstoleranterem Verhalten des Bauteils bei Stoß und dynamischer Beanspruchung. Gerade bei LFT sind genügend lange Fasern die Grundvoraussetzung für die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen. Diese über die

Verarbeitung hinweg möglichst zu erhalten, war in den letzten Jahren das vorwiegende Ziel. Wird nun die Faserfestigkeit während des Verarbeitungsprozesses signifikant reduziert, wie dies hier bei der Rutilpigmentierung geschieht, kommt es zu übermäßigem Faserbruch, so dass die Grundvoraussetzung der mehrfach überkritisch langen Fasern nicht mehr erfüllt werden kann. Der hochwertige Werkstoff fällt auf die Werte eines mehr oder minder besseren kurzglasverstärkten Verbunds ab.

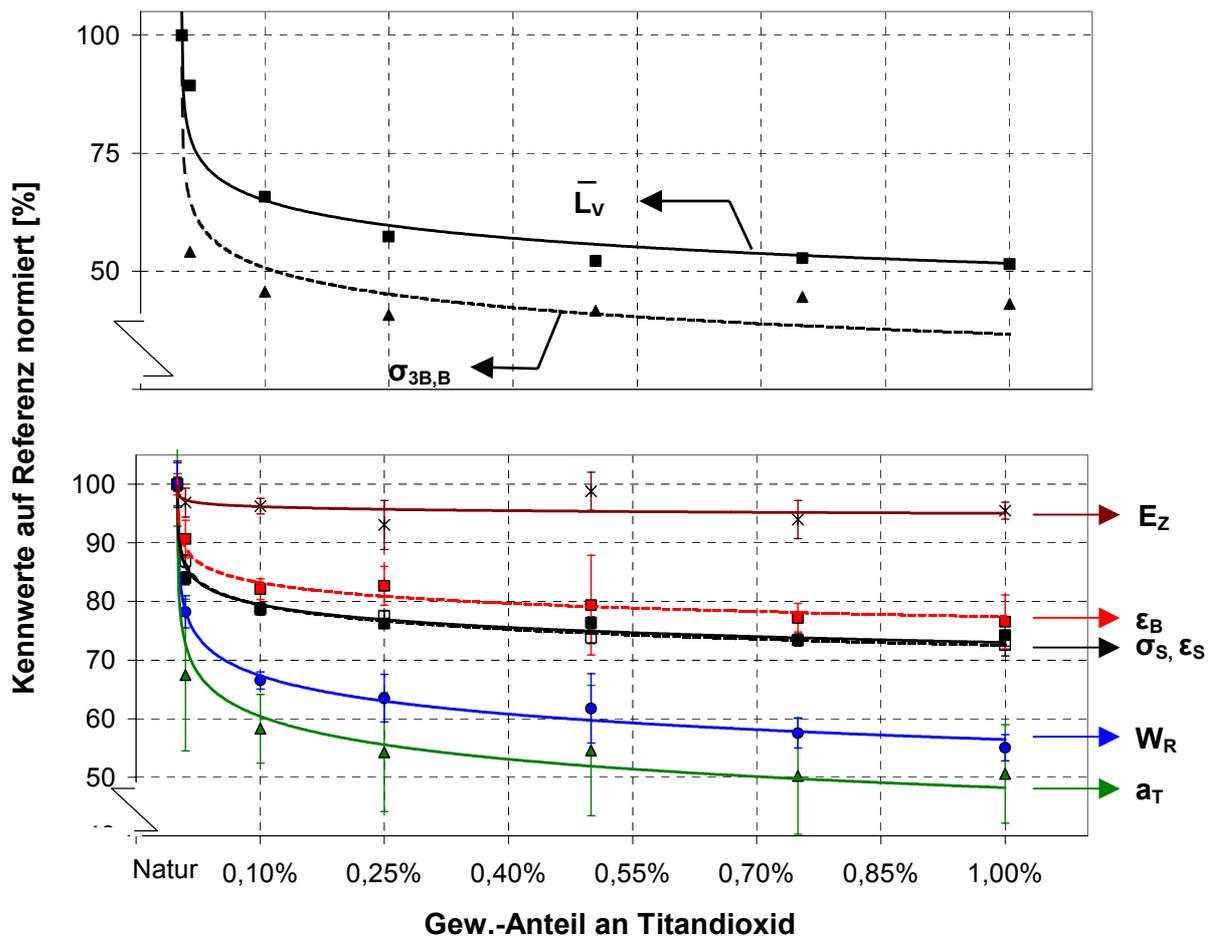


Bild 70: Mikro- und makroskopische Kennwerte im normierten Vergleich (PP-GF30 (LFT), Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert)

Da faserschonende Verarbeitungsparameter nur noch schwer optimiert werden können und zudem eine genügend gute Dispergierung bei der Einfärbung gefordert ist, gilt es, die Zusammenhänge zu erfassen und an geeigneter Stelle zu verbessern. Das größte Potential liegt hier kurzfristig nur in der richtigen Auswahl geeigneter Farbmittel. Hierfür ist es wiederum notwendig, ein Verständnis der Zusammenhänge aufzubauen und dieses Wissen umzusetzen. Kompromisse werden bei der Farbmittelauswahl unumgänglich, aber der lange Weg der Einsicht, dass es eben so nicht geht, und die Suche nach den Gründen und Ursachen, können reduziert werden.

6.5 Pigmentierung von kohlenstofffaserverstärktem SFT

Die Kohlenstofffasern gehören wegen ihrer hohen Steifigkeit und Festigkeit bei vergleichsweise niedrigem spezifischen Gewicht zu den herausragendsten Verstärkungsfasern. Das elementare Strukturelement ist die Graphitschicht mit ihren starken kovalenten Bindungen in Faserrichtung und den schwächeren van der Waals'schen Bindungen quer hierzu. Die Steifigkeiten stehen dabei in einem anisotropen Verhältnis von 28 (Bild 71). In Faserrichtung weisen sie also eine hohe Steifigkeit und Festigkeit auf, sind aber quer dazu sehr scherempfindlich.

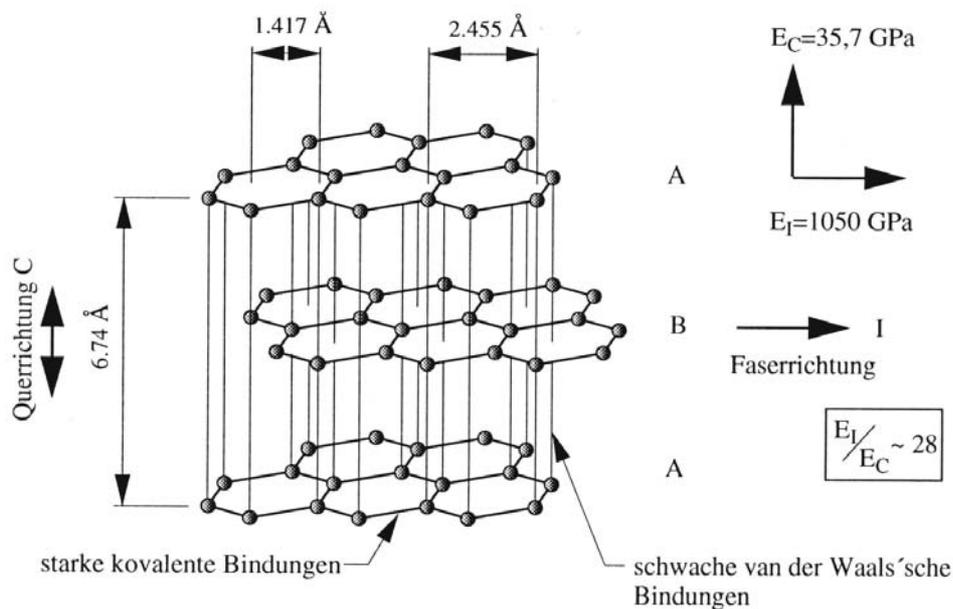


Bild 71: Gitteraufbau des Kohlenstoffeinkristalls [153]

Ausgangsmaterial heutiger Kohlenstofffasern sind überwiegend **Polyacrylnitrilfasern** (PAN), die einen Stabilisierungs- und anschließenden Karbonisierungsprozess durchlaufen und zu HT- (High-Tensile) und IM- (Intermediate-Modulus) Typen werden. Durch eine zusätzliche Graphitisierung erhält man den HM-Typ (High-Modulus). Ersetzt man die zur Faserverstärkung (auf Grund des Kosten-Nutzen-Verhältnisses) hauptsächlich eingesetzten Glas- durch Kohlenstofffasern, so gehen natürlich die überragenden Eigenschaften dieses Werkstoffs in den Verbund mit ein. Einen Kohlenstofffaserverbund einzufärben steht wohl kaum zur Diskussion, aber mit den Grundlagen der Untersuchungen an Glasfasern bietet sich die Möglichkeit der vergleichenden Beurteilung des Schädigungsverhaltens gerade in Bezug auf die anisotropen Eigenschaften der Kohlenstofffasern.

- Probenmaterialien und Verarbeitungsbedingungen

Um Vergleichsuntersuchungen zu dem kurzglasverstärkten PA6-GF30, sowie dem langglasfaserverstärkten PP-GF30 und deren Schädigungsprozessen an den unterschiedlichen Verstärkungsfasern zu ermöglichen, wurde als Basis ein kohlenstofffaserverstärkter Thermoplast hergestellt und dabei auf gleiches Matrixmaterial, gute Anbindung und hohe Ausgangsfaserlänge geachtet. Probenform sowie Grad der Pigmentierung entsprachen sich ebenfalls. Da als Matrixmaterial bei spritzgegossenem CFK vorzugsweise Polyamid Anwendung findet, lag die Herstellung eines möglichst langfaserverstärkten PA6-CF20 nahe. Alle übrigen Parameter wie Pigmentwahl (Rutil), Probekörper und Pigmentkonzentration wurden, mit Ausnahme einer anderen Abstufung, beibehalten. Das Ausgangsgranulat PA6-CF20 wurde in steigenden Gewichtsprozenten von 0,01 bis 2% mit Titandioxid (Rutil) als einzig veränderter Variablen in den angegebenen Konzentrationen während der Compoundierung additiviert und anschließend Probestäbe nach DIN EN ISO 527, Typ 1A spritzgegossen.

Anteil an Titandioxid	Natur	0,01%	0,10%	0,25%	0,5%	0,75%	1,00%	2,00%
-----------------------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------

Die Fasern wurden aus dem Matrixwerkstoff mittels Ameisensäure im Extraktionsverfahren herausgelöst. Bei Kontrolluntersuchungen am Roving waren keine Faserschädigungen durch die Präparation nachweisbar. Trotz organischen Materials scheint die Kohlenstofffaser inert gegenüber dem organischen Lösemittel, zumindest im Rahmen dieser Belastungsparameter, zu sein.

Die durchgeführten Untersuchungen und deren Bedingungen entsprechen denen der Messreihe „*Rutil – Variation Gewichtsanteil*“ (Kapitel 6.2.2).

- Instrumentierter Dreipunktmikrobiegeversuch an Einzelfasern

Bild 72 zeigt, dass die Einzelfaserfestigkeit durch das Farbpigment mit zunehmender Konzentration reduziert wird. Der Abfall verläuft aber eher linear bis zu einer Konzentration von 0,75Gew.-% Titandioxid und 35% Spannungsabfall und bleibt dann tendenziell konstant. Eine Faserschädigung ist also nachweisbar, auch wenn sie nicht, wie an den Glasfasern beobachtet, über die Konzentration logarithmisch beschrieben werden kann.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Bruchspannungen in Bild 72 auf der Grundlage des Zugmoduls von 230,5GPa berechnet wurden. Auf Grund des anisotropen Schichtaufbaus sowie inhomogener Kernschicht- und Randstruktur (Schichtenaufbau) der Fasern

ist allerdings von einem wesentlich geringeren Biegemodul auszugehen. Die Absolutfestigkeiten sind im ersten Ansatz hier jedoch nicht von Interesse. Im Folgenden werden daher nur noch referenzbezogene Bruchspannungen der Fasern betrachtet.

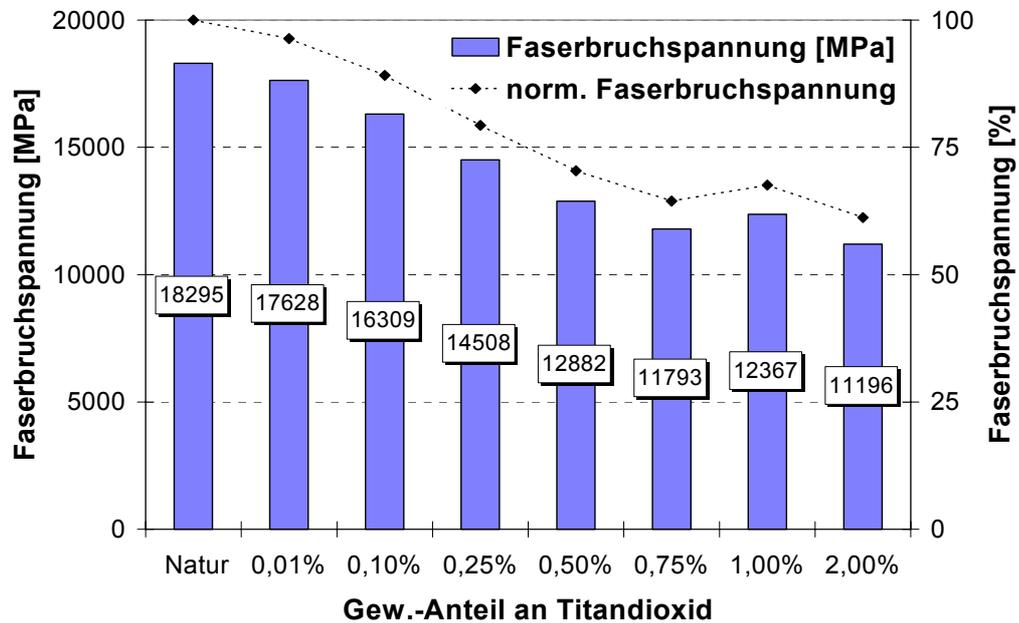


Bild 72: Bruchspannung (σ_{3B}) der Einzelfasern (PA6-CF20, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

- Faserlängenanalyse

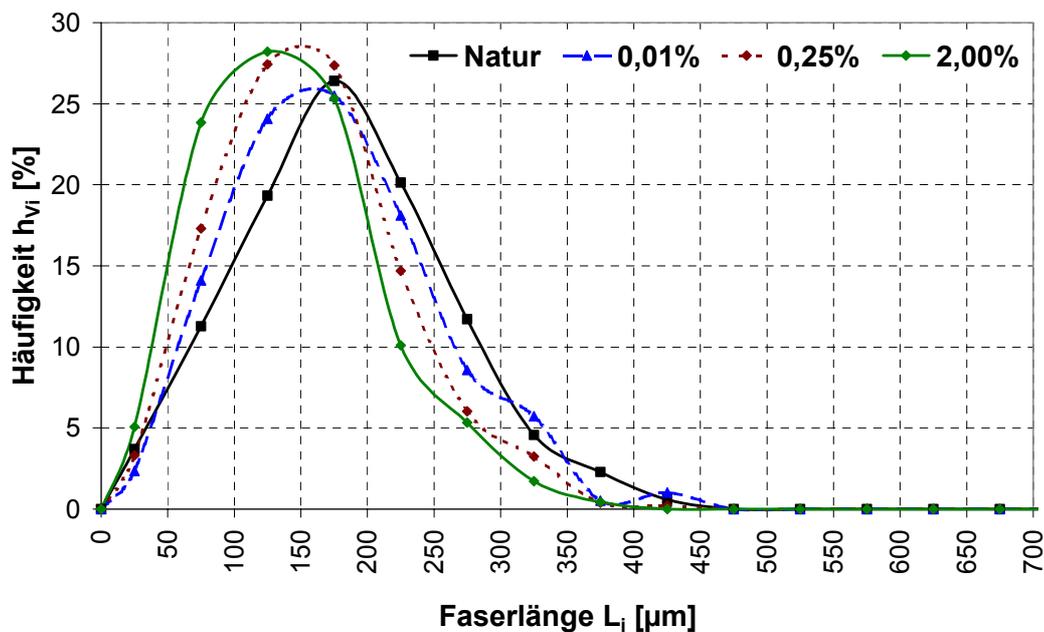


Bild 73: Volumengewichtete Häufigkeitsverteilungen h_{vi} (PA6-CF20, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Soxhlet-Extraktion: Ameisensäure)

Die Faserlängenanalyse zeigt auch mit steigender Pigmentkonzentration abnehmende Faserlängenverteilungen (FLV). Aus Übersichtsgründen werden nur vier FLV dekadischer Sprünge gegenübergestellt. Durch die Zugabe des Pigments verschieben sich mit steigender Konzentration die Längenverteilungen zu kürzeren Fasern hin, der volumengewichtete Kurzfaserteil steigt.

Ausgehend von einer Faserzugfestigkeit von 5GPa und einer sehr guten Haftung von $\tau_{Gr} = 48\text{MPa}$, nahe der Matrixscherfestigkeit, errechnet sich eine kritische Faserlänge von $365\mu\text{m}$ bei $d_{F,nominal} = 7\mu\text{m}$. Somit liegen über 90% der Fasern der unpigmentierten Referenzprobe unter der kritischen Faserlänge, bei Pigmentierung ab 0,25Gew.-% liegt eine Unterschreitung von nahezu 97% vor (konstant bis 2Gew.-%). Die mittlere volumengewichtete Faserlänge der Referenz beträgt $180\mu\text{m}$, so dass selbst das Naturmaterial nicht den Anforderungen entspricht. Dennoch können die Veränderungen vergleichend gegenübergestellt werden.

- Zugversuch nach DIN EN ISO 527, Typ 1A

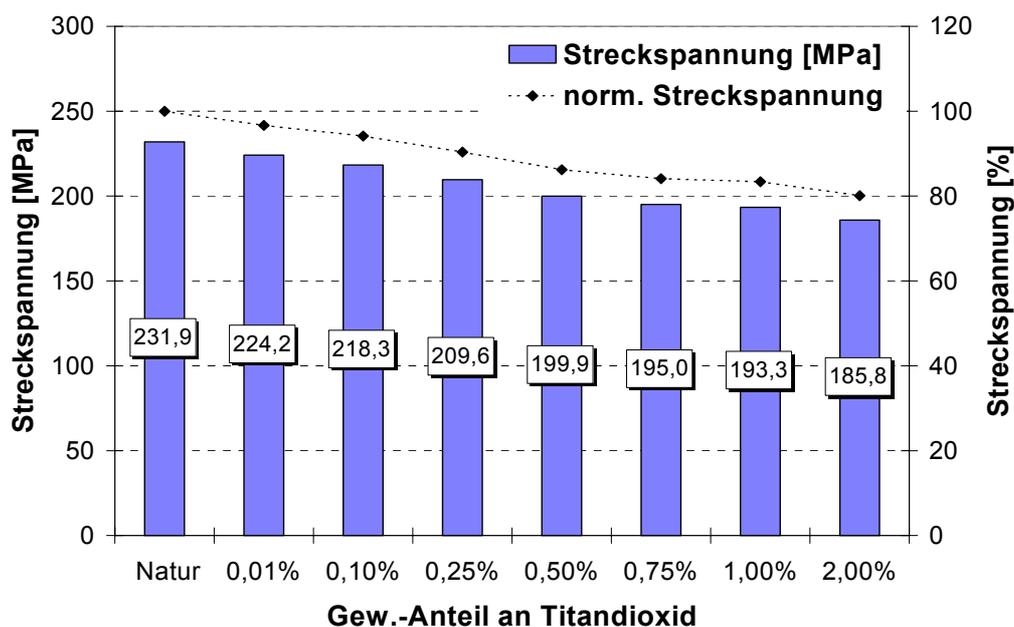


Bild 74: Zugfestigkeit nach ISO 527 (PA6-CF20, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Die Zugfestigkeiten nehmen mit steigendem Anteil an Titandioxid ab. Bei 0,10Gew.-% beträgt der Verlust der Zugfestigkeit gegenüber dem uneingefärbten Material 6%, bei Volleinfärbung (1-2Gew.-%) sogar bis zu 20%. Die Streckdehnungen zeigen ein analoges Verhalten mit Verlusten bis 13%. Der E-Modul streut in einem Feld von 10% sehr stark, zeigt aber tendenziell auch eine Abnahme bis 5% (siehe auch Bild 76).

- Schlagzähigkeit nach Charpy, DIN ISO 179-2,1eU

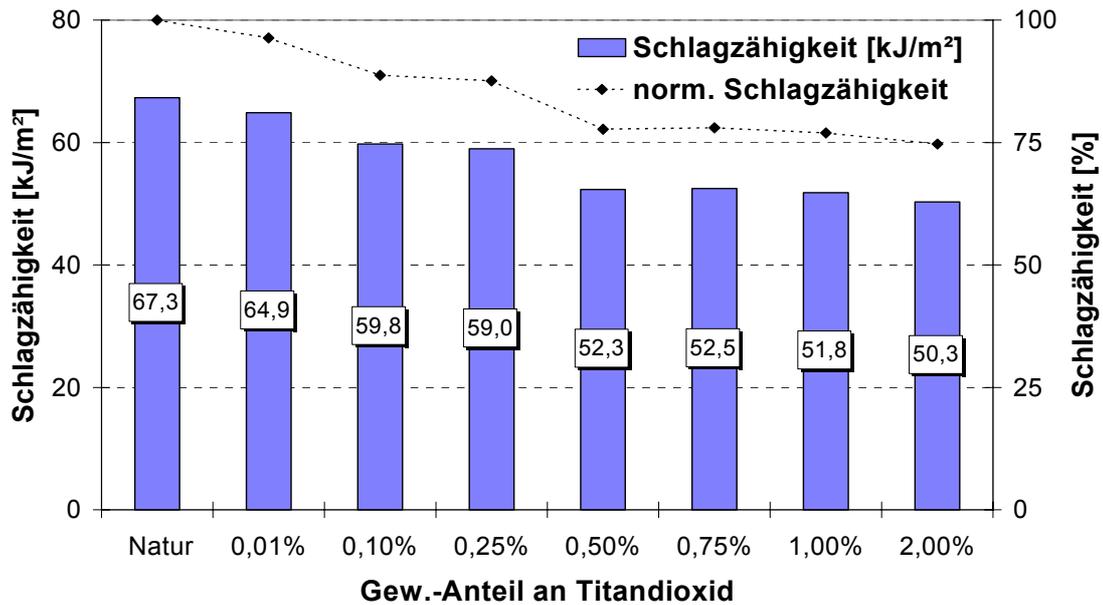


Bild 75: Schlagzähigkeit nach Charpy (DIN ISO 179-2/1eU, PA6-CF20, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert, Proben trocken, 23°C)

Die Schlagzähigkeit zeigt gegenüber den Kennwerten des Zugversuchs etwas deutlichere Verluste, die sich im Bereich ab 0,5Gew.-% Rutil auf 22-25% einpendeln.

- Zusammenfassung und Diskussion

Aus der Problematik der Einfärbung von glasfaserverstärkten Verbunden mit harten Farbpigmenten kam die Frage auf, ob sich andere Verstärkungsfasermaterialien (z. B. Kohlenstofffasern) ähnlich verhalten würden. Zwar wird man keine Farbpigmente zusetzen, aber vielleicht Füllstoffe, um bessere Oberflächen zu erhalten. Daher ist es sinnvoll, mehr über Schädigungsvorgänge zu erfahren.

In Analogie zu den Untersuchungen an glasfaserverstärktem SFT und LFT wurde die Auswirkung unterschiedlicher Konzentrationen eines harten Pigments (Rutil) beim Spritzgießen von kohlenstofffaserverstärktem Thermoplast auf die Festigkeit und die Länge der Einzelfasern hin überprüft. Es zeigt sich, dass die Einzelfaserfestigkeit durch die Partikel beeinflusst wird und deutlich absinkt. Selbst geringe Konzentrationen vermögen es, den Schädigungsprozess der Fasern und der daraus resultierenden verstärkten Faserlängenverkürzung in Gang zu setzen, auch wenn die Abfälle das Niveau des Eigenschaftsabbaus der Pigmentierung bei Glasfaserverstärkung nicht erreichen. Auffallend ist die nur langsame Abnahme der Eigenschaften über der Konzentration, die hier nicht logarithmisch beschrieben werden kann. Die Kennwerte im

Zugversuch verlieren dabei etwa ein Fünftel, die der Schlagzähigkeitsuntersuchung etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Potentials der uneingefärbten Referenzprobe bei der Endkonzentration von 2Gew.-% Rutil.

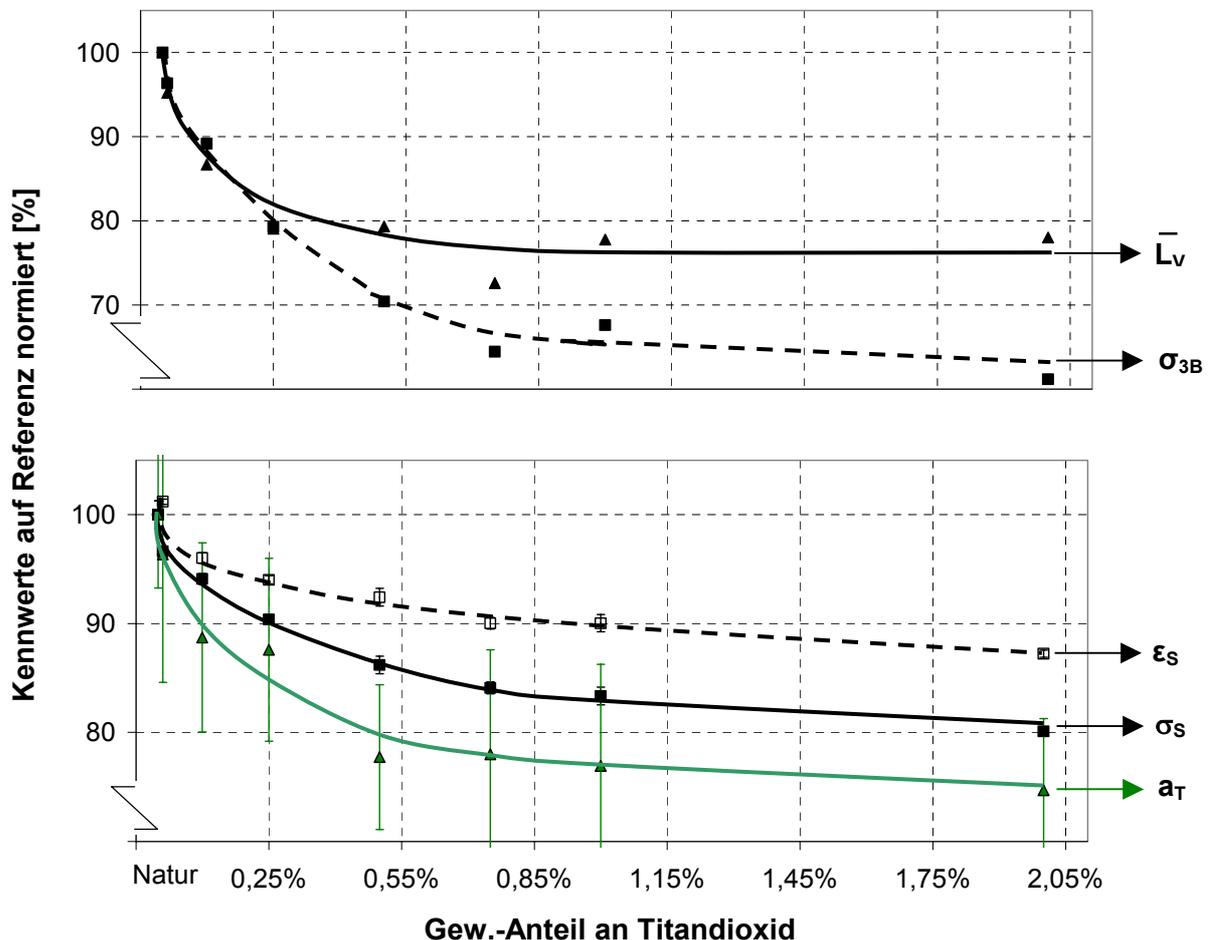


Bild 76: Mikro- und makroskopische Kennwerte im normierten Vergleich (PA6-CF20, Spritzgussverarbeitung, mit Rutil in steigender Konzentration pigmentiert)

6.6 Pigmentierung von BMC [154]

Auch bei Bulk Moulding Compound (BMC), einem bei der Verarbeitung noch am höchsten belasteten faserverstärkten Duroplaste, ist zu vermuten, dass die Glasfasern durch harte Farbpigmente während der Verarbeitung eine mechanische Schädigung erfahren können und somit deren Festigkeit reduziert wird. Der BMC-Verarbeitungsprozess unterscheidet sich allerdings vom Spritzgussprozess glasfaserverstärkter Thermoplaste derart, dass die Dispergierung der Farbmittel vor dem Spritzgussprozess erfolgt (Farbpaste) und der Eintrag von Friktionswärme durch Scherung in der Spritzgussmaschine entfällt. Somit ist die Verarbeitung bei BMC sehr viel schonender als beim Spritzgießen von Thermoplasten.

Die stoffliche Zusammensetzung von (BMC) und Sheet Moulding Compound (SMC) ist ähnlich. Zur BMC-Herstellung werden allerdings Rohpaste, Eindickmittel und die bis zu 25mm langen Schnittglasfasern einem langsam laufenden Mischer zugesetzt (Rezepturbeispiel siehe Tabelle 17). Beim Mischen können höhere Scherkräfte eingebracht und mit höheren Viskositäten gearbeitet werden. Somit ergeben sich bei BMC Rezepturmöglichkeiten, die bei SMC ausscheiden. Nachteilig wirkt sich die Scherung bei der Compoundierung dahingehend aus, dass hier gegenüber der SMC-Herstellung in der Regel geringere Faserlängen erreicht werden [16,150,155].

Zur Reduzierung der Faserschädigung und Erhöhung der Produktionsmengen wurden Verfahrenstechniken zur Herstellung von Continuous Impregnated Compound (CIC) und Kneader Moulded Compound (KMC) entwickelt. Hierzu wird eine aus einem Walzenpaar bestehende Imprägnierstation verwendet. Ein Rakelsystem verteilt die Paste gleichmäßig auf den Walzen, Stapelfasern fallen aus einem Schneidwerk auf die Paste und werden im Spalt zwischen den rotierenden Walzen imprägniert. Hinter dem Walzenspalt wird die Formmasse mit Messern von den Walzen abgestreift, verdichtet und verpackt. BMC-Formmassen werden mit hoher Wirtschaftlichkeit vorwiegend als „Stopfmassen“ durch Spritzgießen, aber auch im Pressverfahren, verarbeitet. Anwendungsbeispiele liegen hauptsächlich im Elektrobereich (z. B. Sicherungsschalter) und im Automobilbereich (Scheinwerferreflektoren und Heckklappen).

Die BMC-Normung ist in der DIN 16911 festgelegt, welche vier Typen definiert:

- Typ 801 und 803: feucht-klebrige oder halbtrockene Massen
- Typ 802 und 804: rieselfähige Pressmassen

Seit 1990 existiert die ISO 8606 für Bulk Moulding Compound (BMC) und Dough Moulding Compound (DMC).

Tabelle 17: Rezepturbeispiel für BMC (Standardtype 801)

Komponenten	Gew.-%
UP-Harz	30
Härter	1
Stabilisator	0,02
Trennmittel	2
Calciumcarbonat	42
Schnittglasfasern	25

- Probenmaterial und Untersuchungen

Für die Untersuchungen wurde eine übliche BMC-Rezeptur (Typ 801) mit 20% Glasfasern gewählt und die Formmasse mit 5% Farbpaste (übliche Konzentration bei Volleinfärbung, anorganische Pigmente) eingefärbt. Aus Mustern ohne Härter, die die gleichen Fertigungsschritte wie die Muster mit Härter durchlaufen hatten, konnten die Fasern auf einfache Art mit Aceton herausgewaschen werden. Alle Muster wurden in einem Plastographen unter üblichen Verarbeitungsbedingungen hergestellt und hieraus Probepplatten gepresst. Zu Vergleichszwecken ist eine nicht eingefärbte Referenz aufgenommen, die in den Diagrammen mit „Natur“ gekennzeichnet ist. Tabelle 13 zeigt die verarbeiteten Farbpasten.

Tabelle 18: Eingesetzte Farbpasten (mit anorganischen Pigmenten)

Pigment	Pigmentanteil in der Farbpaste [%]
Zinksulfid	k. A.
Titandioxid, Modifikation: Anatas	70
Titandioxid, Modifikation: Rutil	70
Ultramarinblau	50
Chromoxidgrün	k. A.

An den Probestäben wurden die Biegefestigkeit (DIN EN ISO 178), die Schlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179-2/1eU) und an den extrahierten Fasern die Faserbruchspannung ermittelt. Auf Grund der relativ großen Faserlänge bei BMC wurde die Faserlängenverteilung nicht bestimmt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Einzelfaseruntersuchungen sowie die an Probestäben (aus den gepressten Platten) gewonnenen Verbundeigenschaften dargestellt.

- Abbau der Einzelfaserbruchspannung

Die Einfärbungen mit den relativ weichen Pigmenten Zinksulfid und Ultramarinblau führen zu keiner nennenswerten Reduzierung der Einzelfaserbruchfestigkeit.

Titandioxid in seiner Form als Anatas bewirkt bei geringerer Mohsscher Härte ($H_M = 5,5$) gegenüber dem Titandioxid in seiner Form als Rutil ($H_M = 6,5$) einen messbaren Festigkeitsabfall von „nur“ 13%. Die sehr harten Farbpigmente Rutil und Chromoxid ($H_M = 8,5$) hingegen erzeugen eine deutlichere Reduktion bis nahezu 30% gegenüber der Referenz.

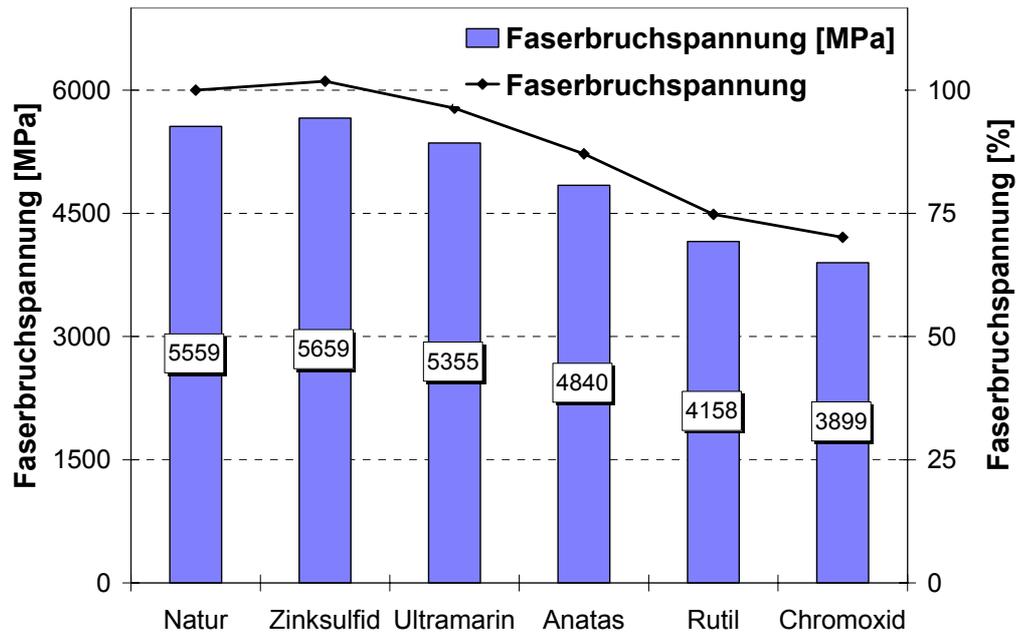


Bild 77: Bruchspannung (σ_{3B}) der Einzelfasern (BMC-Verarbeitung, 20% Glas, mit unterschiedlichen anorganischen Farbpasten eingefärbt)

- Vergleichende Gegenüberstellung der Kennwertveränderungen

Um die Zusammenhänge der Faserschädigung durch Einfärbung und deren Auswirkungen auf die Kennwerte des Werkstoffs (Probestab) zu verdeutlichen, sind in Bild 78 die Einzelfasereigenschaften, die Biegefestigkeiten und die Schlagzähigkeit der gepressten Probestäbe vergleichend gegenübergestellt (es erfolgt eine Normierung auf die Kennwerte des uneingefärbten Referenzstabs).

Man erkennt deutlich die Analogie zwischen der mikroskopischen Faserschädigung und dem makroskopischen Abbau der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs durch Einfärbung mit den unterschiedlich harten Pigmenten.

Die Biegefestigkeiten des Probestabs korrelieren sehr gut mit den Faserfestigkeiten. Sowohl die beiden Einfärbungen mit den Titandioxidpigmenten als auch das Chromoxid führen zu einer deutlichen Reduktion zwischen 22% und 47% der Biegefestigkeit gegenüber der nicht eingefärbten Referenzprobe (Natur). Die hier nicht dargestellte Randfaserdehnung steht dazu in guter Korrelation. Die Referenzprobe zeigt die höchsten Festigkeiten, die Zinksulfideinfärbung wie auch die Einfärbung mit dem Ultramarinblau liegen nur mit 9-12% darunter. Bei der Schlagzähigkeit ist zu bemerken, dass die Streuungen sehr hoch sind (18-36%). Die als stark faserschädigend charakterisierten Pigmente des Titandioxids und des Chromoxids bewirken eine

14-49%ige Reduzierung der Schlagzähigkeit. Die faserunkritischen Pigmente des Zinksulfids wie auch des Ultramarins führen zu um etwa 10% geringeren Kennwerten gegenüber der Referenz. Weiterhin ist zu bemerken, dass der Biegemodul (hier nicht dargestellt) bei allen Pigmentierungen um ca. 4-15% abnimmt.

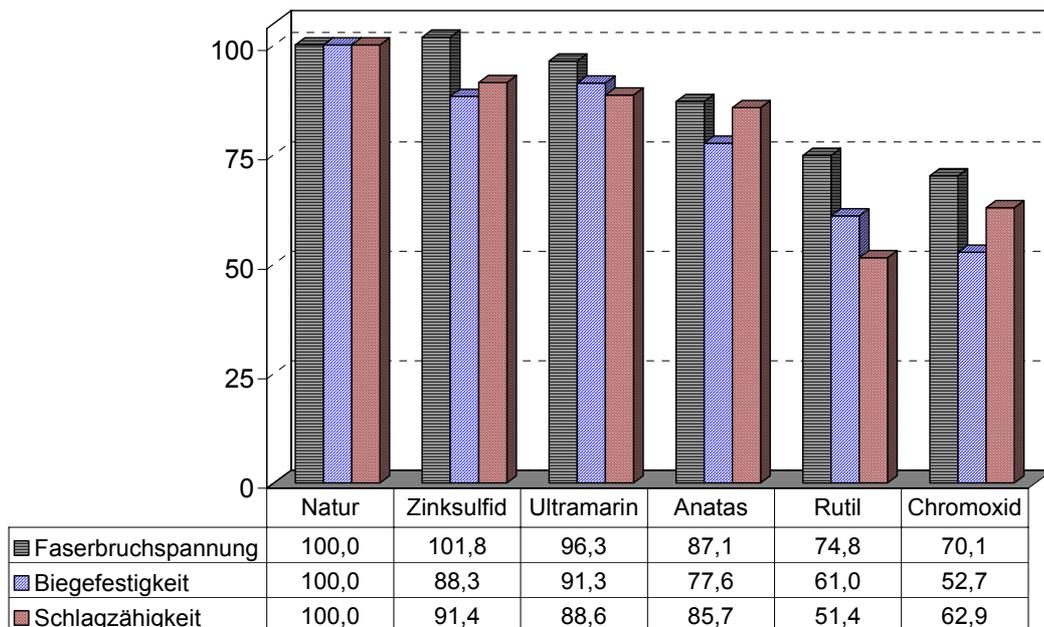


Bild 78: Abbau der Einzelfaserbruchspannung (σ_{3B}), der Biegefestigkeit und der Schlagzähigkeit von Probestäben durch Farbpasten (anorganische Pigmenteinfärbungen) bei BMC im auf die Referenzprobe normierten Vergleich

- Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Messreihe wurde im Vergleich zur nicht eingefärbten Probe der Einfluss von unterschiedlich harten anorganischen Pigmenten auf den Abbau der Fasereigenschaften an gepressten Probeplatten dargestellt. BMC-Formmassen können ebenfalls mit einer Spritzgussmaschine möglichst schonend verarbeitet werden. Gerade in diesem Fall wären dann auf Grund der gegebenen Interaktionen verstärkt Faserschädigungen zu erwarten.

Tendenziell zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Verarbeitung von Thermoplasten, d. h. die Farbmittel mit einer größeren Härte als Glas tragen zu einer nachweislichen Faserschädigung bei und reduzieren die Faserbruchspannung um bis zu 40%.

Ebenfalls wird ein starker Abfall der Schlagzähigkeit wie auch der Biegefestigkeit, die sich durch die Einfärbung nahezu halbieren, festgestellt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass eine deutliche Faserfestigkeitsreduzierung auch bei der Einfärbung mit ausreichend harten Pigmenten bei BMC gegeben ist und diese sich in den Kennwerten des Bulkmaterials widerspiegelt.

Tabelle 19: Zusammenstellung der Prüfwerte mit Angabe der prozentualen Abfälle (referenzbezogen)

	Natur	Zinksulfid	Ultramarin	Anatas	Rutil	Chromoxid
σ_{3B} [MPa]	5559	5659	5355	4840	4158	3899
Norm. Diff. [%]	0,0	1,8	-3,7	-12,9	-25,2	-29,9
W.-Modul, m	5,3	6,4	17,7	3,9	5,7	5,5
σ_B [MPa]	130,6	115,3	119,2	101,3	79,6	68,8
Norm. Diff. [%]	0,0	-11,7	-8,7	-22,4	-39,0	-47,3
STABW [MPa]	18,3	26,5	9,8	7,3	9,3	9,3
STABW [%]	14,0	23,0	8,2	7,2	11,6	13,5
E_B [%]	1,7	1,8	1,8	1,3	1,0	1,0
Norm. Diff. [%]	0,0	1,7	1,7	-25,9	-42,0	-42,0
E_B [GPa]	11,3	10,0	10,2	10,8	10,7	9,7
Norm. Diff. [%]	0,0	-11,9	-10,0	-4,4	-5,9	-14,8
STABW [GPa]	0,8	0,8	0,6	0,4	0,5	0,2
STABW [%]	7,5	8,0	6,3	4,1	4,5	2,2
a_T [kJ/m²]	35,0	32,0	31,0	30,0	18,0	22,0
Norm. Diff. [%]	0,0	-8,6	-11,4	-14,3	-48,6	-37,1
STABW [kJ/m²]	7,0	10,0	11,0	9,0	4,0	4,0
STABW [%]	20,0	31,3	35,5	30,0	22,2	18,2

6.7 Faserfestigkeitsabbau durch Hydrolyse

Kühlerwasserkästen gehören zu den ältesten Anwendungen von Polyamid im Motorraum von Kfz. Bezüglich der Druckwechselbelastung, der Wärmealterung und der chemischen Alterung durch das Kühlmedium (Wasser-Ethylenglycol-Gemisch) sind sie überaus hochbelastete Formteile [156, 157]. Zum Einsatz kommt meist ein PA66-GF30 mit spezieller Wärme- und Hydrolysestabilisierung. Der Einfluss dieser Additive auf das Eigenschaftsniveau lässt sich durch den Vergleich mit Neuware eindeutig ermitteln. Im Rahmen von zumeist firmeninternen Werkstoff- und Bauteiluntersuchungen wurde der Werkstoffabbau anhand von mechanischen Prüfungen an Probekörpern (Probestab bzw. Probe aus Bauteil) und chemischen Untersuchungen des Polymers (z. B. Viskositätszahl) ermittelt.

Da Glasfasern durch Medieneinflüsse geschädigt werden können [158, 159], schien es nahe liegend, einen möglichen Faserabbau auf Grund der Betriebsbelastung zu untersuchen. Dies ist von prinzipiellem Interesse im Hinblick auf die Auswahl von Werkstoffen für das Neuteil und auch bezüglich der Frage des Recyclings von Alteilen.

- Probenmaterial und Verarbeitungsbedingungen

Als Probenmaterial standen präparierte Teile sowohl neuer als auch unter Betriebsbedingungen getesteter Kühlerwasserkästen aus PA66-GF35 zur Verfügung. Die Probekörper wurden jeweils aus dem Bereich des Zulauf- oder Rücklaufstutzens entnommen, da hier im Betrieb die höchste bzw. die niedrigste Temperatur des Kühlflüssigkeitsmediums herrscht. Im Bereich des Zulaufs liegen die Temperaturen etwa bei 132°C, während am Rücklauf ca. 100°C vorliegen. Da chemische Reaktionen immer auch temperaturabhängig sind, erwartet man bei höheren Temperaturen deutlichere Effekte. Zusätzlich wurden die Proben noch nach Innen- und Außenseite unterschieden, so dass Proben, die an der Innenseite entnommen wurden, während der Betriebszeit in direktem Kontakt mit dem Kühlmedium standen. Proben der Außenseite dagegen erfahren eventuell nur die Temperaturbelastung. Voruntersuchungen ergaben, dass bei mittlerer Trennung der Proben die Fasern der Innenseite zwar einen schlechteren Weibullmodul zeigen, aber ein signifikanter Festigkeitsverlust nicht nachweisbar ist. Daraufhin wurden die Proben getrennt und die jeweiligen Hälften bis auf eine Stärke von (0,2 +/- 0,1) mm abgetragen, so dass nur aus diesen randnahen Bereichen Fasern extrahiert wurden. Die nachfolgende Tabelle 20 gibt Auskunft über Werkstoff, Laufzeit und Entnahmeort der untersuchten Proben.

Tabelle 20: Werkstoff, Belastungsdauer und Orte der Probenentnahme der Kühlerwasserkästen

Werkstoff	Prüfstandszeit	Ort der Probenentnahme
Ultramid A3WG6 schwarz	Neuteil	
Ultramid A3WG6 schwarz	264h	Zulaufseite (ZL)
Ultramid A3WG6 schwarz	264h	Rücklaufseite (RL)
Ultramid A3HG6 schwarz	Neuteil	
Ultramid A3HG6 schwarz	556h	Zulaufseite (ZL)
Ultramid A3HG6 schwarz	556h	Rücklaufseite (RL)
Ultramid A3HG4 schwarz	Neuteil	
Ultramid A3HG4 schwarz	534h	Zulaufseite (ZL)
Ultramid A3HG4 schwarz	534h	Rücklaufseite (RL)
Ultramid A3HG3 schwarz	Neuteil	
Ultramid A3HG3 schwarz	438h	Zulaufseite (ZL)
Ultramid A3HG3 schwarz	438h	Rücklaufseite (RL)

Die firmeninternen Prüfbedingungen der Langzeitprüfung waren:

Prüfmedium: 50 Vol.-% Wasser, 50 Vol.-% Monoethylenglycol

Prüfmitteltemperatur (Zulauf): 132°C

Prüfmitteltemperatur (Rücklauf): 100°C

Prüfüberdruck: 1,3 bar

Die zu untersuchenden Fasern wurden, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, mittels Soxhlet-Extraktion präpariert. Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Faserbruchspannungsbestimmung im Dreipunktmikrobiegeversuch.

Im Folgenden wird der Einfluss eines Wasser-Ethylenglycol-Gemischs (50/50) bei hoher Temperatur und Betriebszeit auf die Fasereigenschaften von Kühlerwasserkästen dargestellt.

- Abbau der Einzelfaserbruchspannung

Der Abbau der Faserbruchspannung durch die hydrolytisch-thermische Belastung ist nur schwach nachweisbar. Betrachtet man beispielsweise die beiden Proben der längsten Testdauer, zeigt sich, dass es zwar zu einer Reduzierung der Einzelfaserbruchfestigkeit an den Innenseiten kommt, diese aber maximal 10% beträgt und somit

nicht nennenswert erscheint. An den Rücklaufinnenseiten sind wiederum weniger Schädigungen als an den Zulaufinnenseiten nachweisbar (Temperaturdifferenz).

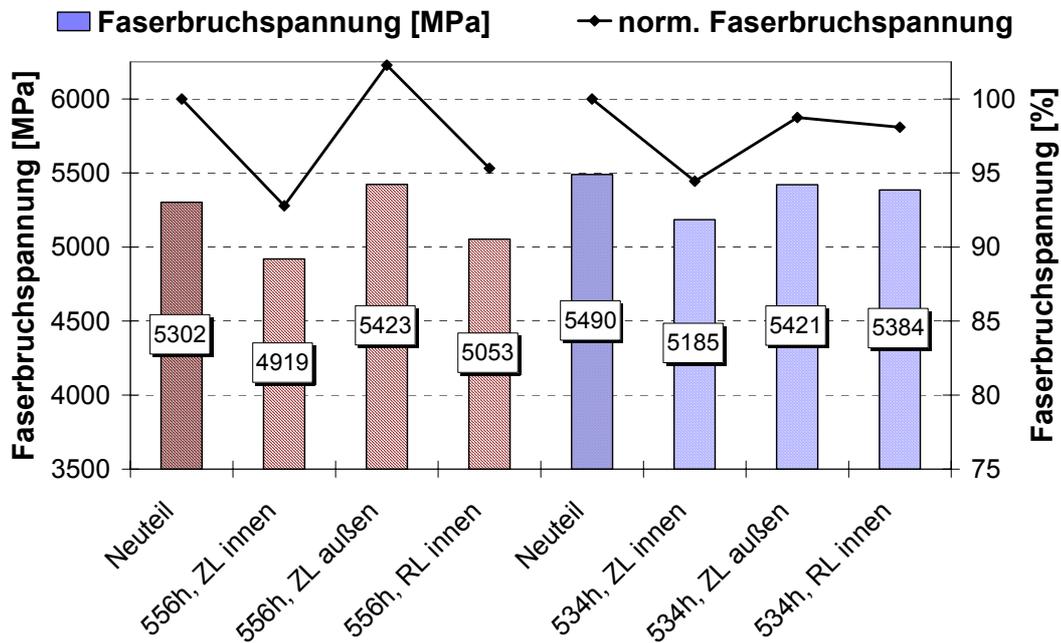


Bild 79: Bruchspannung (σ_{3B}) der Einzelfasern (Kühlerwasserkästen, hydrolytischer Abbau)

Da an der Außenseite der Bauteile nur an der thermisch höchstbelasteten Stelle, also der Zulaufseite, Proben entnommen wurden und diese im Bereich der Messunsicherheit des Prüfaufbaus keine signifikanten Faserbruchspannungsverluste zeigen, wird die Zulaufaußenseite in Bild 80 als „ungeschädigte“ Referenz herangezogen.

Die Absolutwerte der Neuteile sind nunmehr im Zusammenhang der Untersuchung weniger von Relevanz bzw. entsprechen den Werten der Außenseiten.

Weiterhin sind die Kühlerkästen untereinander nicht direkt vergleichbar (andere Additive, eventuell andere Rohstofflieferanten, etc.) und werden daher im Folgenden auch vernachlässigt. So kann ein direkter, aufeinander bezogener Vergleich der jeweiligen Zulaufinnen- und Außenseiten stattfinden (Bild 80).

Der unter diesen Bedingungen, also bei angenommen ungeschädigter Außenseite, nachgewiesene Bereich der Faserbruchspannungsverluste bewegt sich zwischen 5 und 10% und wird im Maximum an der Zulaufinnenseite der Probe mit 556 absolvierten Teststunden beobachtet.

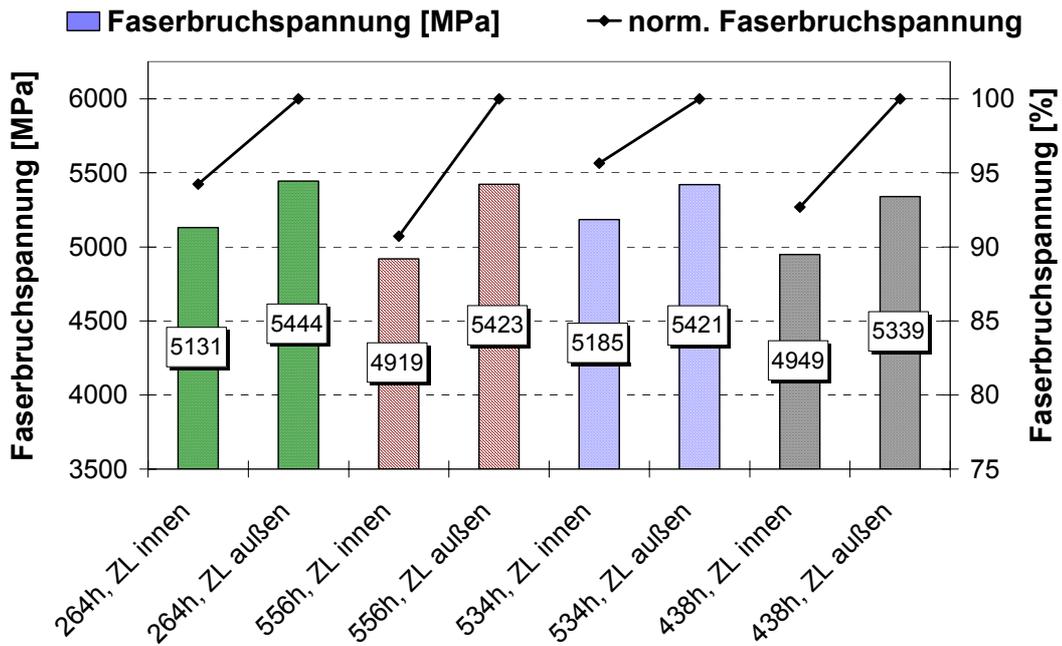


Bild 80: Bruchspannung (σ_{3B}) der Einzelfasern (Kühlerwasserkästen, hydrolytischer Abbau)

Dieser niedrige Faserfestigkeitsverlustwert relativiert sich allerdings bei der Betrachtung der Weibullmodule. Der Modul, der als Streuwert die Breite der Häufigkeitsverteilung beschreibt, zeigt deutliche Unterschiede zwischen Proben der Außen- und der Innenseite des jeweils betrachteten Kühlerwasserkastens (Bild 81).

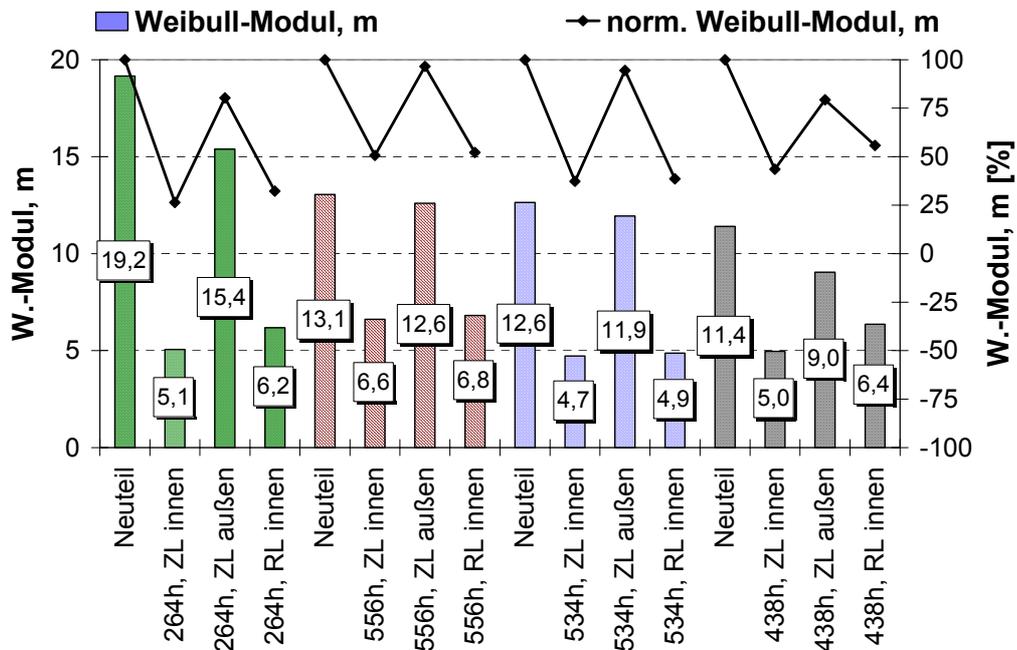


Bild 81: Weibullmodul der Einzelfasern (Kühlerwasserkästen, hydrolytischer Abbau)

Ein niedriger Modulwert deutet hierbei auf eine hohe Streuung der Messergebnisse hin, während hohe Werte stabile Ergebnisse, also niedrige Bruchspannungsschwankungen,

kennzeichnen. Somit wird klar, dass die Bruchspannungen der Innenseite gegenüber denen der Außenseite, also der dem Wasser-Glycol-Gemisch abgewandten Seite, sehr viel mehr streuen. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass ein hoher Wirkgradient über die Materialstärke vorliegt, also eine hydrolytische Faserschädigung vor allem in unmittelbarer Wandnähe zum Belastungsmedium stattfindet. Da die präparierte Probe eine endliche Dicke aufwies, kann man also von weitaus stärkerer Faserschädigung in den randnahen Bereichen ausgehen.

- Zusammenfassung und Diskussion

Gegenstand der Untersuchung war die Beurteilung des Einflusses eines einsatztypischen Wasser-Ethylenglycol-Gemischs (50/50) unter Betriebstemperatur und-druck und unterschiedlichen Belastungszeiten auf die Fasereigenschaften von Kühlerwasserkästen aus unterschiedlich modifizierten Ausgangswerkstoffen (PA6-GF35). In allen Fällen konnte der Einfluss des Wirkmediums in randnahen Bereichen der Innenseiten des betrachteten Zu- und Rücklaufes nachgewiesen werden, während die dem Medium abgewandte Seite keine diesem nachweislich zuzuordnende Veränderung zeigt. Die messbaren Faserbruchspannungsverluste bewegen sich dabei in einem Bereich bis 10%, der allerdings präparationsabhängig zu sein scheint. Auf Grund der (wenn auch nur geringen) Dicke der zur Faserextraktion dienenden Proben und des vermutlich hohen Wirkgradienten über die Materialstärke des Bauteils klingt der Einfluss der thermisch-hydrolytischen Belastung des Wasser-Ethylenglycol-Gemischs sehr schnell ab. Die sehr geringen Module der dem Medium zugewandten Proben deuten damit auf eine weitaus stärkere Faserschädigung in unmittelbarer Wandnähe hin. Da ein niedriger Modul eine breite Messwertstreuung bedeutet, ergeben sich hohe aber auch wenige sehr niedrige Werte, die der randnahen Zone zuzuordnen sind. Die Module der Innen- und Außenseiten unterscheiden sich hierbei um mehr als Faktor 2. Wie hoch die Faserschädigung in unmittelbarer Wandnähe zum Medium anzusetzen ist, lässt sich an dieser Stelle allerdings nicht beantworten. Hierzu müssten gezielt die randnahen Schichten präpariert werden, was zum einen sehr aufwendig wäre, zum anderen rein akademische Aspekte verfolgen würde.

Unterschiede zwischen den Materialien und hier vor allem der Additivierung lassen sich weniger herausarbeiten, da zum einen zu viele Parameter vorhanden sind, zum anderen die nachweisbaren Festigkeitsreduktionen bzw. deren Differenzen zu gering für statistisch gesicherte Aussagen sind. Dennoch zeigt die Untersuchung unter anderem, wie leistungsfähig der Mikrobiegeversuch bezüglich der mechanischen Charakteri-

sierung der Fasern ist, wenn man bedenkt, dass solche Untersuchungen bisher nicht möglich waren und somit auch keine Erkenntnisse vorlagen.

Bezüglich des Recyclings solcher medienbelasteter Bauteile bleibt festzuhalten, dass für das Gesamtbauteil von einer geringen Schädigung der Faserfestigkeit auszugehen ist. Dies stellt eine wesentliche Voraussetzung für ein hochwertiges stoffliches Recycling dar.

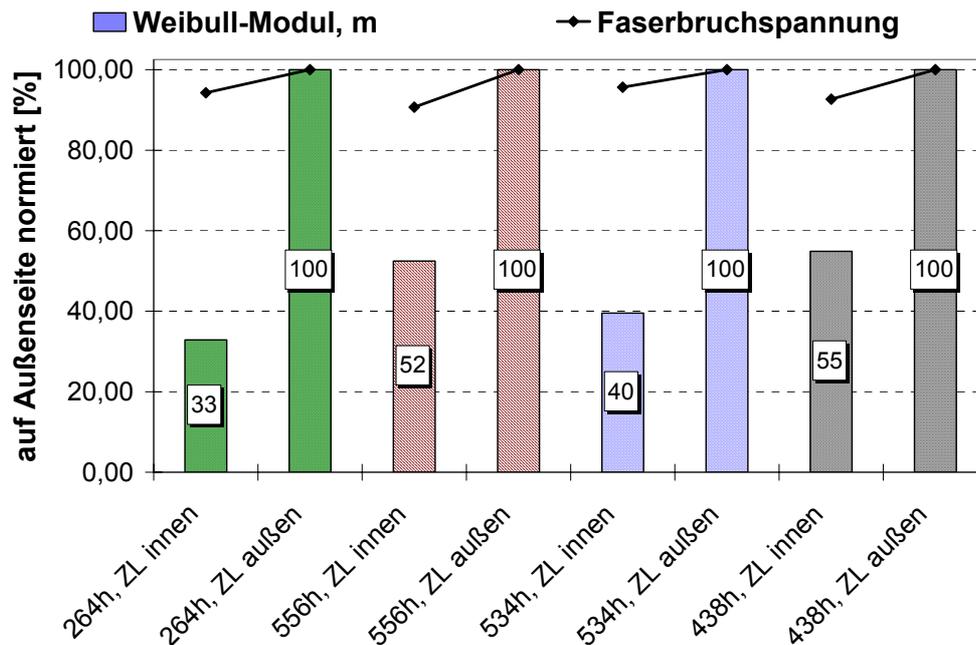


Bild 82: Auf die Zulaufaußenseite normierte Werte der Faserbruchspannung (σ_{3B}) und des Weibullmoduls (Kühlerwasserkästen, hydrolytischer Abbau)

6.8 Faserfestigkeitsabbau bei SMC-Recycling

Sheet Moulding Compounds (SMC) setzen sich in der Regel aus in Styrol gelösten ungesättigten Polyesterharzen, einem Härter, Verstärkungsfasern, Füllstoffen sowie einigen Hilfs- und Zuschlagstoffen zusammen. Als Faserverstärkung dienen meist Glasfasern zwischen 12 und 50mm Länge mit einem Anteil von 25-35Gew.-% am Gesamtcompound (Tabelle 21). Rezepturen für mechanisch besonders hoch belastbare Bauteile werden mit bis zu 60Gew.-% Fasern verstärkt. Glasfasern für die SMC-Herstellung sind heute mit speziellen Schichten versehen, die aus einem Haftvermittler und einem Filmbildner bestehen. Letzterer verhindert eine Schädigung der Filamentbündel bis zur Ablage im SMC, wird aber anschließend durch das Styrol gelöst, so dass beim Verpressen ein Aufplatzen der Rovings in Einzelfilamente und damit ein homogener Verbund möglich ist.

SMC-Halbzeuge werden auf so genannten Harzmattenanlagen hergestellt. Zunächst wird eine dünne SMC-Pastenschicht auf eine 1,2 bis 1,5m breite Polyethylen- bzw. Polyamidfolienbahn aufgerakelt. Aus einem dahinter angeordneten Breitschneidwerk fallen die aus Endlosrovings geschnittenen Glasfasern in regelloser Anordnung auf die Paste. Je nach Anforderungen können hier zusätzlich Endlosfasern für eine unidirektionale Verstärkung zugeführt werden. Eine weitere Folienbahn wird ebenfalls mit SMC-Paste berakelt und umgekehrt auf die untere Bahn gelegt. In der nachfolgenden Imprägnierstation erfolgt die optimale Benetzung der Fasern beim Durchlaufen einer Walkstrecke.

Wie aus der Beschreibung der Rezeptur (Tabelle 21) und der Herstellung der Harzmatten ersichtlich ist, handelt es sich um einen aus rheologischer Sicht recht inhomogenen Werkstoff. SMC ist ein Gemisch aus verschiedenen Flüssigkeiten und Feststoffen. Vereinfacht lässt sich das Material in die Paste und die Fasern unterteilen. Die Fasern liegen auf Grund des Herstellungsprozesses der Matte mit quasi regelloser Orientierung in der Mattenebene vor. Orientierungen senkrecht zur Mattenebene sind zu vernachlässigen. Nach Durchlaufen der Imprägnierstrecke existiert eine mehr oder weniger gute Durchmischung zwischen Fasern und SMC-Paste. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in den Randschichten eine höhere Konzentration an Matrix vorliegt. Der Compoundierung schließt sich eine Lagerung des Halbzeugs zur „Reifung“ über mehrere Tage bis Wochen an. Danach erfolgt die Verarbeitung zu Formteilen in Presswerkzeugen, die auf etwa 150°C beheizt werden [16, 150, 160-166].

Tabelle 21: Rezepturbeispiel für SMC

Komponenten	Standard-SMC (Gew.-%)
UP-Harz	37,1
Füllstoffe (Glasfasern (30%) und mineralische Füllstoffe)	55,6
Reaktionsmittel	0,4
Stabilisator	0,02
Polyethylenpulver	2,0
Pigmentdispersion	3
Verdickungsmittel	0,4
Trennmittel	1,5

- Partikelrecyclingverfahren für SMC, Fa. ERCOM [164, 166]

Für eine flächendeckende Entsorgung und Wiederverwertung auch großformatiger SMC/BMC-Bauteile wurde von der ERCOM GmbH, Raststatt, das Partikelrecyclingverfahren nach Bild 83 großtechnisch umgesetzt. Die Anlage ist auf eine Kapazität von bis zu 5000 jato ausgelegt. Die Zerkleinerung verläuft in mehreren Stufen.

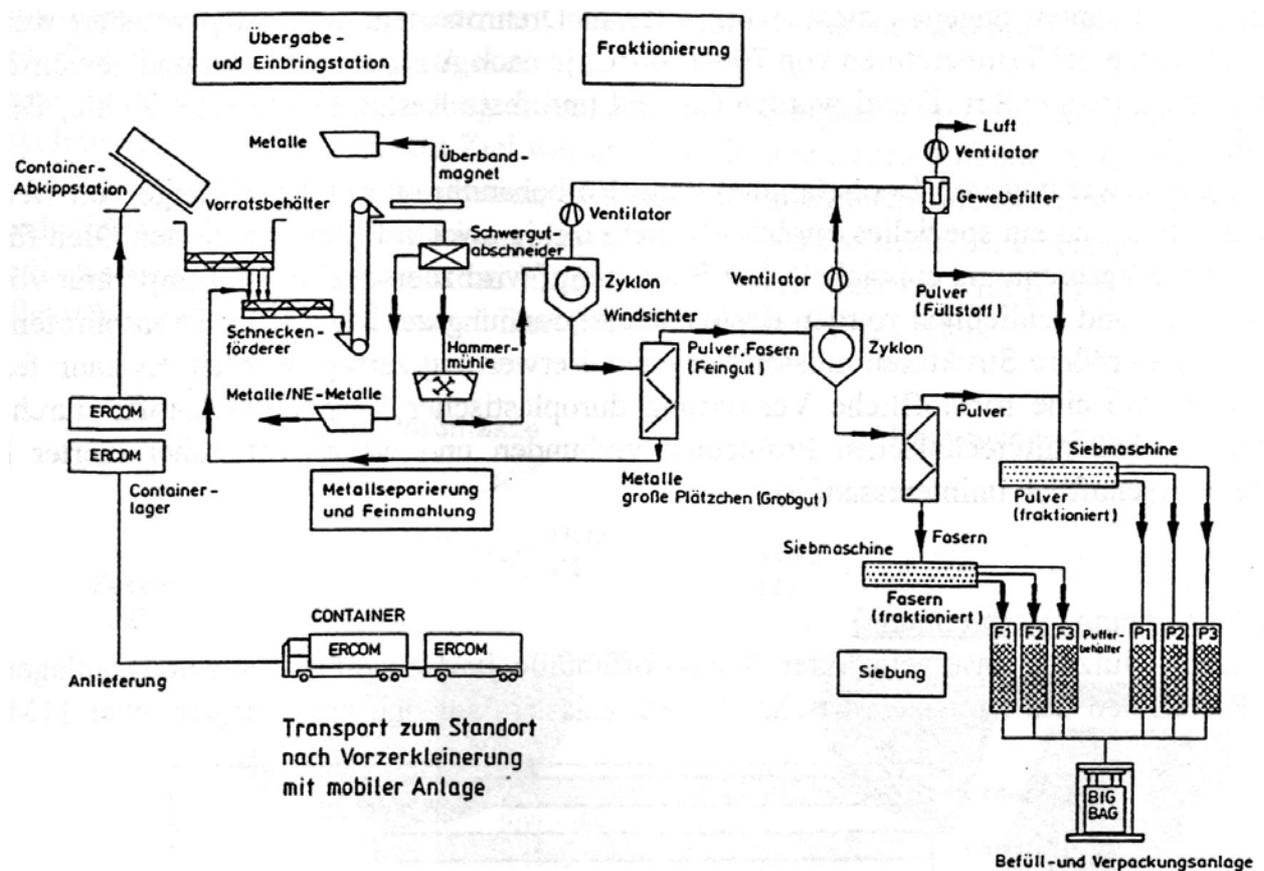


Bild 83: Schematische Darstellung der Partikelrecyclinganlage, ERCOM GmbH, Raststatt [166]

Die so genannte Vorzerkleinerung wird vor Ort beim Kunden in einem Zweiwellenzerkleinerer, der auf einem LKW installiert ist, vorgenommen. Die weiteren Verfahrensschritte werden in der ERCOM-Anlage durchgeführt. Vor der Hauptzerkleinerung in einer Hammermühle erfolgt eine Metall- und Schwergutseparation. Das zerkleinerte Material durchläuft anschließend eine zweistufige Windsicht/Trennstation, in der das Material in eine faserige und eine pulverige Fraktion aufgetrennt wird, die wiederum auf Taumelsiebmaschinen in je drei Größenbereiche klassifiziert werden. ERCOM bietet insgesamt sechs qualitätsgesicherte Recykatqualitäten, Pulver- und Faserfraktionen mit unterschiedlicher Partikelgröße bzw. Faserlänge, an.

Untersuchungen der Universität (GH) Kassel haben gezeigt, dass eine Zugabe von bis zu 30Gew.-% der Recyklate in eine neue BMC- oder SMC-Formmasse keine wesentliche Verminderung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den üblichen Füllstoffen verursacht [166]. Einige Eigenschaften wie z. B. die Schlagbiegefestigkeit werden sogar verbessert, in bestimmten Fällen auch die Zugfestigkeit. Der Schwund bei der Verarbeitung wird vermindert und das Gewicht der Teile reduziert sich um 8-12%.

- Probenmaterial und Verarbeitungsbedingungen

Als Probenmaterial standen verschiedene Faserfraktionen (rg10, rg11, rm31 und rm46) zur Verfügung. Da die Proben in der Großanlage der ERCOM nur durch einen Mix aus Altprodukten gewonnen werden, ist ein Vergleich mit entsprechender (Faser-) Neuware nicht möglich.

Tabelle 22: Proben zur Untersuchung des SMC-Recyclings bezügl. der Fasereigenschaften

Probenmaterial	Beschreibung
rg10	Faserfraktion (Produktionsreststoff)
rg11	
rm31	Mischrecykat in unterschiedlichen Anteilen
rm46	

Eine Präparation der Fasern war nicht nötig, da sie aus Verfahrensgründen hinreichend aufgeschlossen waren.

- Ergebnisse zur Untersuchung der Einzelfaserbruchspannung

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte der Einfluss des SMC-Recyclings auf die Fasereigenschaften ermittelt werden. Zu Vergleichszwecken stand aus Verfahrensgründen keine Neuware zur Verfügung. Die Faserproben aus Produktionsreststoffen (rg) und Mischrecyklaten (rm) bedurften keiner weiteren Präparation. Nachfolgende Darstellungen zeigen zunächst die Bruchspannungen, dann die Weibullmodule der Einzelfaseruntersuchungen.

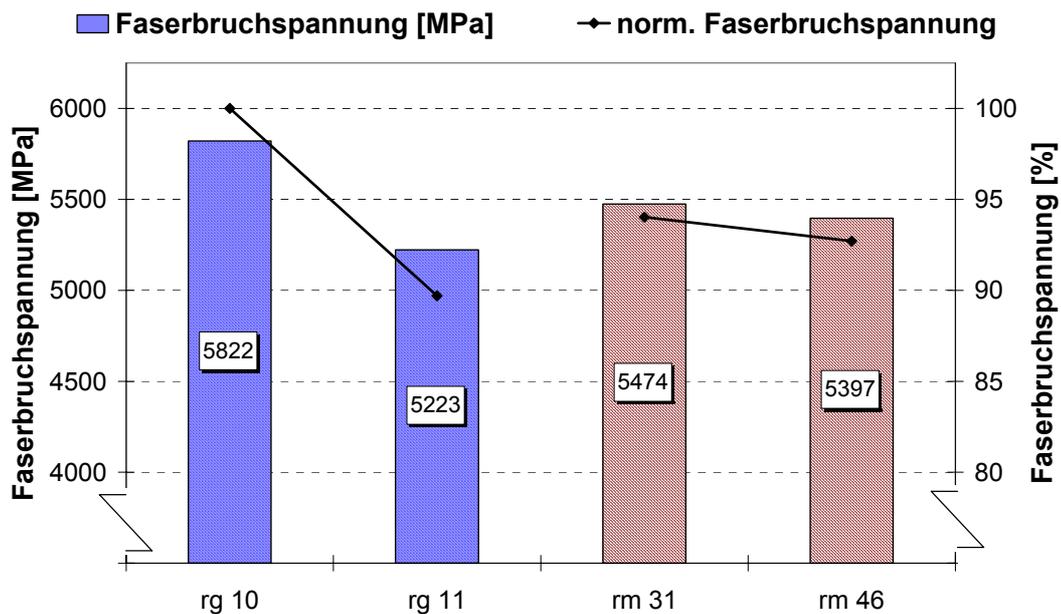


Bild 84: Bruchspannung (σ_{3B}) der Einzelfasern von SMC-Recyklaten

Bezogen auf die höchstgemessenen Faserbruchspannungen bei rg10 bewegen sich alle Probenchargen in einem Verlustfeld bis maximal 10%. Dabei zeigen die Mischrecyklate rm31 und rm46 nur etwa 6-7% Unterschied zur Maximalbruchspannung auf. Würde man nun von den getesteten Produktionsreststoffen, die einer Neuware vergleichbar sind, den Mittelwert bilden, so läge man mit ihnen nahezu auf vergleichbarem Niveau. Zwar ist ein direkter Vergleich nicht möglich, da das Ausgangsmaterial der Mischrecyklate nicht dem der Produktionsreststoffe entspricht, dennoch ist eine Schädigung der Fasern durch das Partikelrecyclingverfahren anhand der Bruchspannungsergebnisse eher auszuschließen.

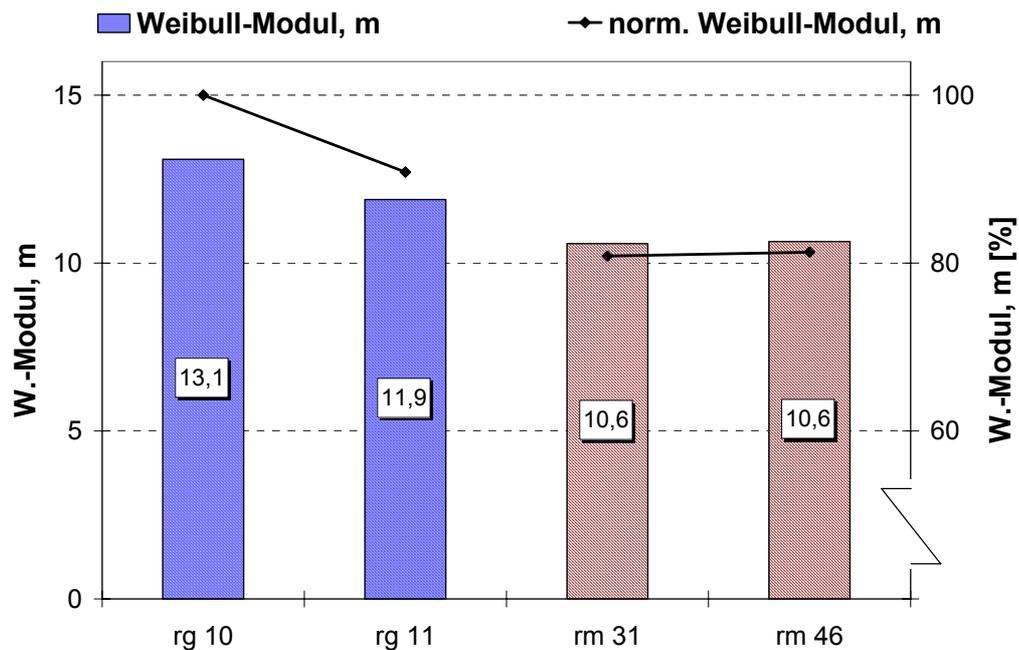


Bild 85: Weibullmodul (m) der Einzelfasern von SMC-Recyclaten

Bei Berücksichtigung der Weibullmodule erkennt man zwar ein etwas höheres mittleres Niveau von $\sim 12,5$ bei den Produktionsreststoffen gegenüber $10,6$ der Mischrecyklate, aber diese nur leicht breitere Bruchspannungsverteilung der Recyklate bestätigt eher die Vermutung nahezu keiner Schädigungseinflüsse des Recyclingverfahrens. Dieser leichte Abfall könnte auch schon verarbeitungsbedingt in der Erstverarbeitung, also der SMC-Formmassenherstellung und Bauteilpressung, seine Begründung finden. Dieser Verarbeitungsprozess wurde zwar nicht verfolgt, aber aus den bereits vorliegenden Untersuchungen und Erfahrungen kann festgehalten werden, dass nahezu jede Art der Verarbeitung zumindest leicht die Weibullmodule beeinflusst.

- Zusammenfassung und Diskussion

Beim Recycling von Duroplasten werden diese mechanisch aufgeschlossen und dabei verfahrenstechnisch bedingt auch zerkleinert. So lassen sich verschiedene Fraktionen, u.a. Faserfraktionen, gewinnen, die wiederum Faserneeware bei der Formmassenproduktion substituieren können.

Die Untersuchungen an den unterschiedlichen Faserfraktionen zeigen, dass von einer Faserschädigung durch die Aufbereitung in nur geringem Umfang ausgegangen werden kann. Da verfahrensbedingt keine entsprechende Neeware geprüft werden konnte, lässt sich die Aussage nur durch den Vergleich der Mischrecyklate mit den Faserfraktionen aus Produktionsreststoffen treffen.

Betrachtet man die gemessenen Einzelfaserbruchspannungen, so liegen die beiden rm-Typen (Mischrecyklate) von ihrem Niveau her zwischen den beiden Faserfraktionen aus Produktionsreststoffen (rg-Typen). Der Weibullmodul der Mischrecyklate ist nur unwesentlich geringer als der der rg-Typen, liegt aber mit Werten um 10-11 niedriger, als er bei reiner Neuware zu erwarten wäre. Hier werden durchaus Module bis 20 erreicht.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen an den recycelten Faserfraktionen nur einen wohl zu vernachlässigenden Abbau der Faserfestigkeit. Es ist somit davon auszugehen, dass sie gut wiederverwertet werden können. Nachteilig ist allerdings eine verfahrensbedingt deutliche Reduzierung der Faserlänge.

7 Zusammenfassung

Einfärbungen bestehen meist aus einer Vielzahl unterschiedlicher organischer und anorganischer Farbmittel, um dem Kundenwunsch gerecht zu werden. Da viele Farbpigmente Härtewerte oberhalb der des Glases aufweisen, ergibt sich somit oft, dass der eingefärbte Werkstoff die Kennwerte des uneingefärbten Grundmaterials nicht erreicht, ja sogar erheblich darunter liegt. Selbst geringste Anteile eines faserschädigenden Pigments, z. B. zur Einstellung einer Farbnuance oder einer Aufhellung, können ausreichen, den FKV zu schwächen. In vielen Fällen sind Alternativen zu den anorganischen Pigmenten nicht verfügbar oder führen zu anderen Problemen wie z. B. Verzugerscheinungen, Ausbluten oder unerwünschten Reaktionen mit der umgebenden Matrix, wie es im Falle von Farbstoffen auf Grund der Löslichkeit vorkommen kann. Nicht umsonst wird bei technischen Kunststoffen in überwiegendem Maße mit Pigmenten eingefärbt. Weiterhin schränkt die Schwermetalldiskussion die verfügbaren Pigmentgruppen ohnehin ein, so dass schwermetallhaltige Pigmente in den Untersuchungen gar nicht erst berücksichtigt wurden. Dennoch ist im Sinne einer optimalen Werkstoffausnutzung die oftmals gewählte Erhöhung des Faseranteils sicherlich nicht die beste Lösung und eher als Kampf gegen die Symptome anzusehen. Ziel ist es hingegen, die Ursachen der Kennwertverluste zu kennen und Lösungen zu erarbeiten.

Der schon bei geringem Farbmittelgehalt teilweise auftretende Eigenschaftsabbau ist auch für das Recycling von Bedeutung. Hier wird vielfach angestrebt, sortenreine Werkstoffe zusammenzuführen und zu einer Recyclattype zu verarbeiten. Dabei kann die Vermischung z. B. von eingefärbten, unverstärkten Werkstoffen mit nicht eingefärbten, faserverstärkten Werkstoffen auftreten. Harte Farbpigmente, die in unverstärktem Material ohne Auswirkung auf das mechanische Verhalten eingesetzt werden können, führen dann beim faserverstärkten Recyclat zu einer unerwünschten Reduzierung der mechanischen Eigenschaften.

7.1 Pigmentierung faserverstärkter Kunststoffe

Zur Charakterisierung des Einflusses von Farbmitteln bei der Verarbeitung von faserverstärkten Thermo- und Duroplasten (SFT, LFT, BMC) wurden auf Faserebene die Faserfestigkeit und Faserlängenverteilung und für das Bulkmaterial die Zugfestigkeit und die Schlagzähigkeit herangezogen. Die Faserfestigkeit wurde mit einem am

Lehrstuhl entwickelten Mikrobiegeversuch für Einzelfasern ermittelt, der es ermöglicht, den Kraft-Deformations-Verlauf herausgelöster Einzelfasern bis zum Bruch kontinuierlich zu verfolgen und die dabei relevanten Kennwerte zu ermitteln.

Die Untersuchungen betreffen schwerpunktmäßig den Einfluss von Farbmitteln auf die Schädigung der Glasfasern und des Bulkmaterials bei der Verarbeitung, da ein Großteil der heute hergestellten Kunststoffe eingefärbt wird. Die Schädigungen erfolgen auf Grund der abrasiven Wirkung von harten Farbpigmenten, welche die Glasfasern anritzen, wodurch deren Festigkeit reduziert wird. Glas verhält sich wegen der fehlenden plastischen Deformationsmöglichkeit spröde und ist intensiv kerbempfindlich. Oberflächenschädigungen an Glasfasern reduzieren somit deren Festigkeit. Im Verbund ergibt sich dann eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften.

7.1.1 Einfluss von Farbmitteln beim Spritzgießen von Thermoplasten

Bei der Untersuchung der Farbmittel (Matrixmaterial PA6-GF30) wurden systematisch folgende Aspekte berücksichtigt:

- Für das mengenmäßig am meisten eingesetzte Farbmittel (Weißpigment, TiO_2 in der Modifikation Rutil) wurde der Einfluss des Pigmentanteils von 0,1% bis 1,0% (Voll-einfärbung) geprüft.
- Da für die Weißeinfärbung unterschiedliche Farbmittel eingesetzt werden können, wurde bei einer Reihe von Weißpigmenten beim Mengenanteil von 0,5% bis 1,0% der Einfluss auf die Werkstoffschädigung ermittelt, insbesondere um weniger schädigende Farbpigmente zu identifizieren.
- Für die unterschiedliche Farbgebung werden verschiedene farbgebende anorganische Pigmente eingesetzt. Die technisch und wissenschaftlich interessantesten wurden ausgesucht und deren Einfluss ermittelt.
- Zum vertieften Verständnis der mikromechanischen Schädigungsmechanismen wurden Farbpigmente mit unterschiedlicher Partikelgröße bei verschiedenen Grundhärten untersucht.

7.1.2 Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen

- Einfluss des Mengenanteils auf die Faserschädigung (Rutilpigmentierung)

Bemerkenswert ist, dass bereits die geringe Zugabe von nur 0,1Gew.-% Titandioxid einen Festigkeitsverlust der Einzelfaser um 23% bewirkt, der dann bei Volleinfärbung (1,0Gew.-% Titandioxid) auf 38-40% ansteigt. Der starke Festigkeitsabfall schon bei dem geringen Anteil von 0,1Gew.-% ist dadurch zu erklären, dass schon wenige Schädigungen der Faser durch das harte Farbpigment ausreichen, um deren Festigkeit signifikant zu reduzieren.

Der Schädigungsprozess der Faseroberfläche spiegelt sich auch in den Faserlängenverteilungen der untersuchten Proben wider. Auffallend ist, dass zwar ähnlich den Einzelfaserfestigkeiten die Faserlängen mit zunehmendem Pigmentgehalt kürzer werden, der intensive Abfall, wie er bei den Faserbruchkräften schon bei 0,1Gew.-% Pigmentanteil zu beobachten war, jedoch ausbleibt. Somit scheint die bisherige Vorgehensweise der alleinigen Faserlängenbetrachtung zur Parametercharakterisierung nicht ausreichend zu sein, zumindest kann die Faserfestigkeitscharakterisierung unterstützend wirken und/oder weitere Hinweise liefern.

Auch an den spritzgegossenen Schulterstäben lässt sich der Faserschädigungsverlauf nachvollziehen: Die Zugfestigkeit sinkt bereits bei 0,1Gew.-% Anteil an Titandioxid um 18% gegenüber dem uneingefärbten Material, bei Volleinfärbung sogar bis zu 25% ab.

Die Schlagzähigkeit zeigt gegenüber der Zugfestigkeit einen noch stärkeren Einbruch. Schon bei minimaler Zugabe von 0,1Gew.-% Titandioxid sinkt diese um ca. 42% ab und nimmt mit zunehmendem Pigmentgehalt (1%) bis zu 50% ab.

- Einfluss unterschiedlicher Weißpigmente auf die Faserschädigung

Neben TiO_2 in seiner härtesten Modifikation (Rutil) wurden das Farbpigment in der weicheren Modifikation (Anatas) sowie die weicheren Farbpigmente Zinksulfid und Bariumsulfat und eine Mischung dieser beiden Letztgenannten (Litopone) untersucht. Es wird deutlich erkennbar, dass die Farbpigmente mit einer größeren Härte als Glas zu einer Schädigung führen, wobei die Schädigung durch das harte Rutil deutlicher ist als die durch das etwas weichere Anatas. Pigmente, die eine geringere Härte als Glas aufweisen, führen zu einer geringen bis verschwindenden Schädigung der Kennwerte.

In dieser Versuchsreihe wurden Mengenanteile von 0,5% und 1% zugegeben; erwartungsgemäß liegt die Schädigung bei Zugabe von 1% nur leicht über der von 0,5%.

- Einfluss unterschiedlicher Farbpigmente auf die Faserschädigung

Es wurde – bei Volleinfärbung – der Einfluss von unterschiedlichen anorganischen Buntpigmenten untersucht, die zum einen unterschiedliche Härten, zum anderen unterschiedliche Partikelgrößen aufwiesen. Ergänzend wurde der Einfluss der organischen Farbpigmente Ruß und Cu-Phthalocyanin betrachtet.

Bei Zugabe von Farbpigmenten mit einer geringeren Härte als die von Glas werden keine Faserschädigungen beobachtet und zumeist die mechanischen Eigenschaften des Probestabs nicht beeinflusst. Eine Ausnahme stellt das an sich weiche Pigment Ruß dar, das wohl zu einer feinkörnigeren Kristallisation des Polyamids führt (wurde hier aber nicht näher betrachtet), wodurch die Zähigkeit des Probestabs reduziert wird.

Für Pigmente mit einer größeren Härte als Glas kann insgesamt, unter Heranziehen der Partikelgröße, folgende Aussage gemacht werden: Der Einfluss der Härte auf den Abbau der Faserfestigkeit ist nur schwach ausgeprägt oder vernachlässigbar. Dagegen hat die Pigmentgröße einen deutlichen Einfluss: Große Pigmente schädigen bei gleichen Gewichtsanteilen weniger stark als kleine.

- Modellvorstellungen

Mit den ermittelten Kennwerten der Faserlänge und der Faserfestigkeit können Modellvorstellungen hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Schlagzähigkeit verifiziert werden. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Faserfestigkeit führt bei der Zugfestigkeit zu einer sehr guten Übereinstimmung, bei der Schlagzähigkeit kann der qualitative Verlauf zwischen Modell und realen Kennwerten gut abgebildet werden.

7.1.3 Einfluss von Farbmitteln bei der Verarbeitung von Duroplasten (BMC)

BMC-Formmassen werden ebenfalls mit einer Spritzgießmaschine verarbeitet, und es sind auf Grund der gegebenen Interaktion ebenfalls Faserschädigungen zu erwarten. Es wurde im Vergleich zur nicht eingefärbten Probe der Einfluss von sechs unterschiedlich harten Farbmitteln auf den Abbau der Fasereigenschaften untersucht. Die Verarbeitung der Proben erfolgte hierbei im Messknetter, die Probepplatten wurden gepresst.

Tendenziell ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Verarbeitung von Thermoplasten, d. h. die Farbmittel mit einer größeren Härte als Glas tragen zu einer extremen Faserschädigung bei und reduzieren die Faserbruchspannung um bis zu 40%. Dies

führt ebenfalls zu einem extremen Abfall der Schlagzähigkeit, die durch harte Farbmittel nahezu halbiert wird.

7.2 Faserfestigkeitsabbau durch Hydrolyse

Die Untersuchungen an einseitig hydrolytisch belasteten Kühlerwasserkästen (PA66-GF35) zeigen, dass eine Faserschädigung nur in oberflächennahen Schichten stattfindet und daher davon auszugehen ist, dass das Festigkeitsverhalten des Recyklats nicht beeinträchtigt wird.

7.3 Faserfestigkeitsabbau bei SMC-Recycling

Beim Recycling von Duroplasten werden diese mechanisch-verfahrenstechnisch zerkleinert. Hierbei gewinnt man verschiedene Fraktionen, u. a. Faserfraktionen, die bei der anschließenden Verarbeitung neue Fasern substituieren können. Die Untersuchungen an den recycelten Faserfraktionen zeigen einen nur mäßigen Abbau der Faserfestigkeit. Die Faserfraktion kann somit ohne nennenswerte Einbußen bezüglich deren Festigkeit wiederverwertet werden. Nachteilig bleibt die deutliche Reduzierung der Faserlänge.

7.4 Anmerkung

Prinzipiell muss festgehalten werden, dass das Potential der in der Arbeit vorgestellten Eigenschaftsverluste bei den diskontinuierlich faserverstärkten Thermoplasten nicht in seinem möglichen Ausmaß untersucht und dargestellt ist. Sowohl bei den SFT-Compounds als auch bei den Untersuchungen zu LFT waren die Ausgangswerkstoffe, und damit die Referenz auf die die Aussagen bezogen sind, nicht optimiert verarbeitet. Gerade das pultrudierte Ausgangsgranulat der LFT-Untersuchung lag selbst bei der Referenz, also nicht eingefärbt, weit unter dem verarbeitungstechnisch heute üblicherweise Machbaren. Die mittlere Faserlänge lag bei nur 1,7mm nach der Verarbeitung (Referenz), bei einem 10mm Ausgangsgranulat, während hier 3-5mm durchaus realisierbar sind. Da sich an dem prinzipiellen Schädigungsmechanismus, über die Faserschwächung zum Faserbruch, nichts ändert, liegt demnach der Eigenschaftsverlust eines optimierten Systems erwartungsgemäß ungleich höher. Die Untersuchungen befassten sich bisher mit Werkstoffen die selbst uneingefärbt unterkritisch vorlagen, interessant scheinen aber vor allem die optimierten Systeme mit überkritisch langen Fasern.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1999), S. 2, 112, 123, 157, 230.
- [2] Kämpf, G.: Industrielle Methoden der Kunststoffcharakterisierung, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1996), S. 1, 271.
- [3] Thieltges, H.-P.: Faserschädigung beim Spritzgießen verstärkter Kunststoffe, Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1991).
- [4] Bayer, R. K.; Ehrenstein, G. W.: Einfluss der Verarbeitung auf die mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenem GF-PA. *Plastverarbeiter*, 32. Jahrgang (1981) Nr. 10, S. 1387-1392.
- [5] Schweizer, R. A.: Glass-fibre length degradation in thermoplastics processing, *Plastics in compounding*, (November/December 1981), S. 58-62.
- [6] Shortall, J. B.; Pennington, D.: The characterization of fibre length distribution in injection moulded plastics, *Plastics and rubber processing and applications*, 2(1982), S. 33-40.
- [7] Wölfel, U.: Verarbeitung faserverstärkter Formmassen im Spritzgießprozess, Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1987).
- [8] Franzen, B.; Klason, C.; Kubat, J.; Kitano, T.: Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics, *Composites Vol. 20*, Nr. 1, (January 1989), S. 65-76.
- [9] Truckenmüller, F.; Fritz, H.-G.: Direktverarbeitung von Endlosfasern auf Spritzgießmaschinen, *Kunststoffe*, 82(1992)2, S. 98-101.
- [10] Wolf, H. J.: Faserverkürzung beim Verarbeiten langfasergefüllter Thermoplaste, *Kunststoffe*, 83(1993)1, S. 69-72.
- [11] Ehrenstein, G. W.; Kuhmann, K. : Recycling von Thermoplasten, *Literaturrecherche*, Herausgeber: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg (1993).
- [12] Wieser, J.; Greiner, D.; Rothe, J.: Wiederverarbeitung von Kunststoffen in technischen Teilen, *Forschungskuratorium Maschinenbau*, Abschlußbericht zu Vorhaben Nr. 178, (1996).

- [13] Schatt, W. (Hrsg.): Einführung in die Werkstoffwissenschaft, 5. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983).
- [14] Berthelot, J.-M.: Composite materials, Mechanical behavior and structural analysis, Springer-Verlag, New York (1999), S. 3-15.
- [15] Michaeli, W.; Wegener, M.: Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1990), S. 31-85.
- [16] Neitzel, M.; Breuer, U.: Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1997), Kapitel 2.
- [17] Haffelner, R.; Pichler, M.; Wörndle, R.; Steinbichler, G.; Egger, P.: Lange Fasern spritzgießen, Kunststoffe 90(2000), S. 44-48.
- [18] Cox, H. L.: The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, British Journal of Applied Physics 3(1952), S. 72-79.
- [19] Kelly, A.; Tyson, W. R.: Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum, Journal of Mechanics and Physics of Solids 13(1965), S. 329-350.
- [20] Kelly, A.: Strong solids–fibre reinforcement, Oxford University Press (1966).
- [21] Ehrenstein, G. W.: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1992), S. 67.
- [22] Kelly, A.: Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite, Proceedings of Royal Society (1970), A 319, S. 95-116.
- [23] Bader, M. G.; Bowyer, W. H.: An improved method of production for high strength fibre reinforced thermoplastics, Composites, (July 1973), S. 150-156.
- [24] Folkes, M. J.: Short fibre reinforced thermoplastics, Chichester: Research Studies Press (1982), S. 16, 18-27.
- [25] Domininghaus, H.: Füllen und Verstärken – ein wirtschaftlicher Weg zu technisch hochwertigen Kunststoffen, GAK 37(1984)7, S. 326-386.
- [26] Krenchel, H.: Fibre Reinforcement, Akademisk Forlag, Copenhagen (1964).
- [27] Courtney, T. H.: Mechanical behaviour of materials, McGraw Hill series in materials science and engineering (1990), S. 231-238.

- [28] Chou, T. W.: Microstructural design of fibre composites, Cambridge University Press (1992).
- [29] Halpin, J.: Stiffness and expansions estimates for oriented short fiber composites, Journal of Composite Materials, Vol. 3 (1969), S. 732–734.
- [30] Friedrich, K.: Fracture mechanical behaviour of short fibre reinforced thermoplastics, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 18, Nr.18, Düsseldorf: VDI-Verlag (1984).
- [31] Rau, S.; McGee, S.; McCullough, R. L.: Center for Composite Materials Report No. 80-11, University of Delaware, Newark, Delaware (1980).
- [32] Ehrenstein, G. W.; Bayer, R. W.: Mechanisches Verhalten von glasfaserverstärkten Thermoplasten bei variierten Glasfaserkonzentrationen, Institut für Werkstofftechnik, Kassel (1982).
- [33] Ehrenstein, G. W.: Glasfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffe - Grenzen und Anwendungsmöglichkeiten, Kunststoffe 60 (1970) 12, S. 917-924.
- [34] Advani, S.; Tucker, C.: The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites, Journal of Rheology 31 (1987) 8, S. 751–784.
- [35] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.; Schipper, G.; Krikor, H. G. L. T.: Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus, Composites, Part A 27 A (1996), S. 447–484.
- [36] Mattus, V.: Zur werkstofflichen Verwertung lang- und endlosfaserverstärkter Thermoplaste, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1999).
- [37] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.; Schipper, G.; Krikor, H. G. L. T.: Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 3. Strength and strain at failure, Composites, Part A 27 A (1996), S. 1075–1084.
- [38] Thomason, J. L.; Vlug, M. A.: Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties, Composites, Part A 28 A (1997), S. 227-288.
- [39] Schlichting, J. et al.: Verbundwerkstoffe, Grafenau / Württ., Lexika-Verlag (1979), S. 29–36.

- [40] Karger-Kocsis, J.: Polypropylene, structure, blends and composites, Volume 3, Composites, Chapman and Hall (1995).
- [41] Cottrell, A. H.: Strong solids, Proceedings of Royal Society (1964), A 282, S. 2-9.
- [42] Lhymm, C.; Schulz, J. M.: Fracture behaviour of collimated thermoplastics reinforced with short glass fibre, Journal of Materials Science 18(1983) 2, S. 2029–2046.
- [43] Voelker, M. J.: Low temperature impact properties of long fiber thermoplastic composite Moulding materials, Polymer Composites, Vol. 12(1991) 4, S. 119-121.
- [44] Hoecker, F.: Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymeren Matrices, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).
- [45] Tsai, S.: Composites Design (1986), Think Composites, Dayton, Paris, Tokyo.
- [46] Orth, F.; Ehrenstein, G. W.: Statische und dynamische Eigenschaften von Hochleistungsverbundwerkstoffen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1992), S. 41-44 und S. 66-70.
- [47] Sinclair, J.: Young Modulus of glas fibres, British Journal of Applied Physics 21(1950), S. 380-386.
- [48] Fukuda, H.; Wada, A.: Loop test for the strength of monofilaments, Proceedings of ICCM-11, Volume V, Austria (1997), S. 886-893.
- [49] Whitney, J. M.; Daniel, I. M.; Pipes, R. B.: Experimental mechanics of fibre reinforced composite materials, Society for experimental stress analysis monograph, Nr. 4, Brookfield Center, Connecticut (1982).
- [50] Krönert, W.; Raith, A.: Festigkeitsuntersuchungen an einzelnen Fasern im REM, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 20(1989), S. 142-148.
- [51] Ramsteiner, F.; Theysohn, R.: The influence of fibre diameter on the tensile behaviour of short-glass-fibre reinforced polymers, Comp. Sci. Techn., 24 (1985) 3, S. 231-240.
- [52] Harmia, T.: Aufbau, mechanische Eigenschaften und Bruchverhalten von unverstärkten, kurzfaserver- und diskontinuierlich langfaserverstärkten Polymeren und Blends, Dissertation, Universität Kaiserslautern, VDI Verlag (1996), S. 66.

- [53] Pavsek, V.: Zur Ermüdungsrißausbreitung bei kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1996), S. 68.
- [54] Wolf, H. J.: Zum Einfluß der Schneckenplastifizierung auf die Faserstruktur diskontinuierlich langglasfasergefüllter Thermoplaste, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1996), S. 2.
- [55] Mullin, J. V.: Influence of fibre property variation on composite failure mechanisms, Analysis of the test methods for high modulus fibres and composites, ASTM STP 521, American Society for Testing and Materials (1973), S. 349-366.
- [56] Herrera-Franco, P. J.; Drzal, L. T.: Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites, *Composites* 23(1992), S. 1-27.
- [57] Lacroix, T.; Tilmans, R.; Keunings, R.; Desaegeer, M.; Verpoest, I.: Modelling of critical fibre length and interfacial debonding in the fragmentation testing of polymer composites, *Comp. Sci. Techn.* 43(1992), S. 379-387.
- [58] Marotzke, Ch.: Influence of the fiber length on the stress transfer from glass and carbon fibers into a thermoplastic matrix in the pull-out test, *Composites Interfaces* Vol. 1, Nr. 2, (1993), S. 153-166.
- [59] Favre, J. P.: Review of test methods and testing for assessment of fiber-matrix-adhesion, *Interfacial phenomena in composite materials*, Sheffield (Sept. 1989), S. 7-12.
- [60] Favre, J. P.; Perrin, J.: Carbon fibre adhesion to organic matrices, *J. Mat. Sci.* 7(1972), S. 1113ff.
- [61] Piggott, M. R.: Debonding and friction at fibre-polymer interfaces, *Composite Sci. and Techn.* 30(1987), S. 295-306.
- [62] Pitkethly, M. J.; Doble, J. B.: Characterising the fibre/matrix interface of carbon fibre-reinforced composites using a single fibre pull-out test, *Composites* 21(5) (1990), S. 389-395.
- [63] Hampe, A.: Grundlegende Untersuchungen an faserverstärkten Polymeren, *Amts- und Mitteilungsblatt der BAM* 18(1988) 1, S. 3-7.
- [64] Marotzke, Ch.: Determination of the stress field in the single fibre pull-out test with the aid of the finite element method, *Proc. IPCM 1991*, Leuven, Belgium (1991), S. 69-72.

- [65] Meretz, S.; Nowak, H.; Hampe, A.; Hinrichsen, G.; Schumacher, K.; Sernow, R.: Investigations of interfacial shear strength between reinforcing fibres and polymer matrix with the single fibre pull-out test, Proc. IPCM 1991, Leuven, Belgien (1991), S. 73-76.
- [66] Hampe, A.: Faser/Matrix-Haftung. Weiterentwicklung der Einzelfaserauszugsmethode, Materialprüfung 35, Carl Hanser Verlag, München (1993) 9, S. 269-275.
- [67] Miller, B.; Muri, P.; Rebenfeld, L.: A microbond method for determining of the shear strength of a fibre/resin interface, Comp. Sci. Techn. 28(1987), S. 17-32.
- [68] Marotzke, Ch.: Problems of the determination of the interface strength with the aid of the single fiber pull-out test, Proc. of the ECCM 6(1993), in Vorbereitung.
- [69] Michaeli, W.; Fölster, T.; Klink, R.; Kocker, K.: Faserbündel-Pull-Out-Versuch, Kunststoffe 83(1993) 1, Carl Hanser Verlag, München (1993), S: 65-68.
- [70] Mandell, J. F.; Grande, D. H.; Tsiang, T. H.; McGarry, F. J.: Modified microdebonding test for direct in situ fibre/matrix bond strength determination in fibre composites, Material und Technik 3(1986), S. 125-135.
- [71] Verpoest, I.; Desaegeer, M.; Keunings, R.: Critical review of direct micromechanical test methods for interfacial strength measurement in composites, 4th International Composite Materials Workshop, K.V. Leuven (June 1990).
- [72] Narkis, M.; Chen, E. J.: Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions, Polymer Composites, Vol. 9, Nr.4., S. 245-251 /NASA80/ N.N.: Behaviour of damaged graphite/epoxy laminates under compression loading, Final Report (Jan 1978-1979), Contract NASA 15107 8, (1980).
- [73] Thiemann, K.-H.; Fleischer, H.; Weinert, H.-J.; Biedermann, M.: Verfahren zur Bestimmung der Festigkeit von Fasern, insbesondere Keramikfasern, Offenlegungsschrift DE 41 12 498 A1, Anmeldetag 17.4.91.
- [74] Deutsche Patentanmeldung, Aktenz. 197 33 323.0-52, "Mikrobiegeversuch", Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Festigkeit von Fasern, insbesondere von Keramikfasern, Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung/Entfertigung, Universität Kaiserslautern (1998).

- [75] Deutsche Gebrauchsmusteranmeldung, Aktenz. 297 23 261.4, entsprechend Deutsche Patentanmeldung "Mikrobiegeversuch", Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung/Entfertigung, Universität Kaiserslautern (1998).
- [76] Stelzer, G.: Entwicklung und Inbetriebnahme einer Prüfeinrichtung zur Untersuchung der Faserfestigkeit im instrumentierten Mikrobiegeversuch, Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung/Entfertigung, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1997).
- [77] Renz, R.: Abbau der Fasereigenschaften bei Verarbeitung und Recycling von faserverstärkten Kunststoffen, In: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Vortragstexte der gleichnamigen Tagung vom 17.-19.09.1997 in Kaiserslautern, S. 117ff., DGM Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt (1997).
- [78] Renz, R., Stelzer, G.: Mikrobiegeversuch zur Ermittlung der Einzelfaserfestigkeit faserverstärkter Kunststoffe, 1.Internationale AVK-TV-Tagung, Baden-Baden (Sept. 1998), Tagungsband.
- [79] Weibull W.: A statistical theory of the strength of materials, Ing.Vatenskaps. Akad.Handl., Stockholm (1939), S. 151-153.
- [80] Gächter, R.; Müller, H.: Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1989).
- [81] Hinz, M.: Mikrobiegeversuch an Kurzglasfasern, Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung / Entfertigung, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern (1998).
- [82] Sawyer, L. C.: Determination of fiberglass length: Sample preparation and automatic image analysis Proceedings of the Annual Conference, Composite Institute, Society of the Plastic Industry, 33(1978).
- [83] Verband der Keramischen Industrie e.V.: Brevier Technische Keramik, Fahner Verlag, Lauf a.d. Pegnitz, ISBN 3-924158-36-3
www unter: <http://www.keramverband.de/brevier/eigenschaften/index.html>
- [84] Griffith, A. A.: The phenomena of rupture and flow in solids, Phil.Trans. Royal Soc., London 221(1921), S. 163-198.
- [85] Weibull, W.: A statistical distribution function of wide application, J. Appl. Mech. 18(1951), S 293-296.

- [86] Kamiya, N.; Kamigaito, O.: Estimation of Weibull parameters by omission of some data in a sample, J. Mater. Sci. 19(1984), S. 4021-4025.
- [87] Khalili, A.; Kromp, K.: Statistical properties of Weibull estimators, J. Mater. Sci. 26(1991), S. 6741-6752.
- [88] Schweiger, G.; Erben, W.; Heckel, K.: Anpassung der Weibull Verteilung an Versuchsgrößen, Materialprüf. 26(1984), Nr.10 (Oktober), S. 340-343.
- [89] Harlow, D. G.: The effect of proof-testing on the Weibull distribution, J. Mater. Sci. 24(1989), S. 1467-1473.
- [90] Knoff, W. F.: A modified weakest-link model for describing strength variability of Kevlar aramid fibres, J. Mater. Sci. 22(1987), S. 1024-1030.
- [91] Watson, A. S.; Smith, R. L.: An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data, J. Mater. Sci. 20(1985), S. 3260-3270.
- [92] Cohen, D.: Application of reliability and fiber probability strength distribution concepts to composite vessel burst strength design, J. Comp. Mater. 26(1992), S. 1984-2014.
- [93] Sigl, L. S.: Effects of the flaw distribution function on the failure probability of brittle materials, Z.Metallkd. 83(1992), S. 518-523.
- [94] Wisnom, M. R.: The relationship between tensile and flexural strength of unidirectional composites, J. Comp. Mater. 26(1992), S. 1173-1180.
- [95] Hull, D.: An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [96] Danzer, R.: A general strength distribution function for brittle materials, J. Europ. Ceram. Soc. 10(1992), S. 461-472.
- [97] Iancu, O.: Festigkeitsverhalten von Einzelfasern infolge Farbpigmentierung, interner Bericht, (2002) Karlsruhe.
- [98] Brychcy, K.: Kunststoffe einfärben, Kunststoffe 85(1995) 7, S. 924-930.
- [99] Hayer, D.: Einfärben von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München (1962).
- [100] Herrmann, E.: Handbuch für den Pigmentverbraucher, Curt R. Vincentz-Verlag, Hannover (1962), 2. Aufl. Stuttgart (1982).

- [101] Herrmann, E.: Kunststoffeinfärbung, Zechner und Huttig Verlag, Speyer am Rhein (1976).
- [102] Hertel, E.: Farbproben zur Prüfung des Farbsinnes, Stilling'sche Tafeln, G.Thieme Verlag, Leipzig (1939).
- [103] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: Einfärben von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf (1975).
- [104] Gall, L.: Kunststoffe, Rundschreiben 17(1970), S. 282.
- [105] Lenz, H. J.: Farbenlehre und Farbmessung, in [99].
- [106] Lenz, H. J.: Licht und Farbe, in [99].
- [107] Herrmann, E.: Probleme bei der Auswahl von Pigmenten für verschiedene Kunststoffe, Plastverarbeiter 18(1967) 12, S. 897-904.
- [108] Einfärben von Kunststoffen mit Sicoplast-Farben, Anwendung, technische Hinweise, Firmenschrift BASF Lacke+Fasern AG. TI/ S. 1023/4.79.
- [109] Paschke, E.; Ulrich, E.: Spritzgießen von Polyolefinen, In: Kunststoff-Handbuch, Band 4 Polyolefine, Carl Hanser Verlag, München (1969), S. 475
- [110] Müller, A.: Farbpräparationen beeinflussen Verarbeitungsparameter und Fertigteileigenschaften, In: Kunststoffe, Jg. 82, (1992) , Heft 9, S. 767-770.
Müller, A.: Farbpräparationen zum Selbsteinfärben, In: Kunststoffe, Jahrg. 82, (1992), Heft 7, S. 582-585.
- [111] Schewe, R.; Lapresa, G.: Fast ohne Einfluss – Einfärben von Polyamid 6, In: Kunststoffe , Jg.90, (2000), Heft 7, S. 95-98.
- [112] Parikh, S. S.; Wilson, J. R.: A guide to selected resin/pigment matchups , Plastics Engineering, (Feb 1981), S. 44-48.
- [113] Parikh, S. S.; Wilson, J. R.: How pigments affect reinforced thermoplastics, Mechanical Engineering, (Sept. 1981), S. 74-79.
- [114] Knyaginina, I. P.: Colouring of polystyrene with mineral pigments, Plasticskie Massy, engl., Sovietplastics, Mosku, London (1967), S. 75-76.
- [115] Day, R. E.: The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilisation of polymers in the plastic industry, Polymer Degradation and Stability 29(1990), S. 73-92.

- [116] Skowronski, T. A.; Rabek, J. F.; Ranby, B.: Poly. Deg. And Stab., 8(1984) 37.
- [117] Johnson U.; Moos K.-H.: Farbpigmente als Nukleierungsmittel für teilkristalline Polymere, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 74 (1978), (Nr. 1146), S. 1-15.
- [118] Nagy, T.; White, J. L.: The effect of colorants an the properties of rotomoulded polyethylene parts, Polymer Engineering and science, Vol.36, Nr.7, MID-April(1996), S. 1010-1018.
- [119] Williams, D.; Bevis, M.: Effect of recycled plastic and compound additives on the properties of an injection – moulded polypropylene co-polymer, Part 4: Pigments and an ultra-violet stabilizer, Journal of Materials Science 17(1982), S. 1915-1924.
- [120] Avella, M.; dell’Erba, R.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.: Influence of molecular mass, thermal treatment and nucleating agent on structure and fracture toughness of isotactic polypropylene, Polymer, Vol.34, Nr.14, (1993).
- [121] Last, A. G. M.: J. Polymer Sci. 39, 543(1959).
- [122] Beck, H. N.; Ledbetter, H. D.: J. Appl. Polymer Sci. 9, 2131(1965).
- [123] Beck, H. N.: J. Appl. Polymer Sci. 11, 673(1967).
- [124] Inoue, M.: J. Polymer Sci. A1, 2013(1963).
- [125] Price, F. P., In: Zettelmoyer, A. C. (Hrsg.) : Nucleation, New York (1969), S. 405.
- [126] Maiti, S. N.; Mahapatro, P. K.: Mechanical properties of nickel-powder-filled Polypropylene Composites, Polymer Composites, Vol.13, Nr.1, Feb(1992), S. 47-52.
- [127] Johnson U.; Spilgies, G.: Keimbildung und Kristallisation von nukleiertem und nicht nukleiertem Polypropylen bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit; Kolloid-Z. u. Z, Polymere 250, (1972), S. 1174-1181.
- [128] Asmus, K. D.; Fleissner, M.: A new plastics material for engineering applications based polyethylene terephthalate, Br. Polym. J., Vol. 2, (Nov. 1970), S. 295-300.
- [129] Scholz, W.; Hiese, W.: Baustoffkenntnis, 13. Aufl. (1995), Werner-Verlag GmbH Düsseldorf.

- [130] Elwart, F.: Entwicklung und Inbetriebnahme einer Prüfeinrichtung zur Untersuchung der Mikrofurchungswirkung von Farbmitteln und Füllstoffen auf Glas, Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung / Entfertigung, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern (1998).
- [131] Keifer, S.; Wingen, A.: Bestimmung der Abrasivität von Pigmenten nach einer neuen Stahlkugelmethode, Sonderdruck aus "Farbe+Lack", 79. Jahrg. (9/1973), S. 866-873.
- [132] Tukovich, R.; v. Erwin, L.: Fiber breakage in extrusion, Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers 28 (1982) 5, S. 439-440.
- [133] Mittal, R. K.; Gupta, V. B.: The strength of the fibre-polymer interface in short glass fibre-reinforced polypropylene, Journal of materials science 17 (1982), S. 3179-3188.
- [134] Franzen, B.; Klason, C.; Kubat, J.; Kitano, T.: Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics, Composites 20 (1989) 1, S. 65-76.
- [135] Beusen, S.: Festigkeitsanalyse an Glasfasern im instrumentierten Biegeversuch, Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung /Entfertigung, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern (1999).
- [136] Falbe, J.; Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl. (1995), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- [137] Steinhilper, W.; Röper, R.: Maschinen- und Konstruktionselemente, Band 1, Springer-Verlag (1990), S. 192.
- [138] Beitz, W.; Küttner, K.-H.: Taschenbuch für den Maschinenbau /Dubbel, 17., neubearb. Aufl., Springer-Verlag (1990), S. E12/13
- [139] Welliger, K.; Dietmann, H.: Festigkeitsberechnung: Grundlagen und techn. Anwendung 3., erw. Aufl., Kröner-Verlag Stuttgart (1976), S. 281.
- [140] Gupta, P. K.: Glass fibers for composite materials, In: Bunsell, A. R.: Fibre reinforcements for composite materials, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988), S. 50-51.
- [141] Oelgarth, A.; Dittmar, H.; Stockreiter, W.; Wald, H. H.: GMT oder LFT?, Eine vergleichende Betrachtung langfaserverstärkter Thermoplaste, Kunststoffe 88 (1998) 4, Carl Hanser Verlag, München.

- [142] DIN EN 13677-1: Verstärkte Thermoplast-Formmassen – Spezifikation für GMT – Teil1: Bezeichnung, Europäischer Norm-Entwurf (Juli 1999).
- [143] Schlarb, A. K.; Altstädt, V.; Baumgartl, H.; Drumm, R.; Brentrup, K.: Glasmattenverstärktes Polypropylen – ein recyclingfähiger Werkstoff, In: Kunststoffe 83 (1993) 5, Carl Hanser Verlag, München.
- [144] Mattus, V.; Neitzel, M.; Dittmann, R.; Hoberg, H.; Wallentowitz, H.: Verwertung von GMT, Kunststoffe 88 (1998) 1, Carl Hanser Verlag, München.
- [145] Schremme, M.; Ehrenstein, G. W.: Langfaser- und glasmattenverstärkte Thermoplaste. Eigenschaften, Qualitätssicherung, Anwendung und Recycling, Polnisches Polymer-Symposium, Stettin (1994), S. 85-103.
- [146] Schiebisch, J.; Ehrenstein, G. W.: Recycling von Faserverbundkunststoffen, Symposium Demonstrationszentren für Faserverbundkunststoffe, Braunschweig (1994), S. 71-84.
- [147] Zogg, M.: Neue Wege zum Recycling von faserverstärkten Kunststoffen, Dissertation ETH Zürich Nr. 11946, Zürich (1996).
- [148] Mattus, V.: Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung langfaserverstärkter Thermoplaste, In: Langfaserverstärkte Thermoplaste im Automobilbau. Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg (09./10. Nov. 1999), Tagungsband zur gleichnamigen Fachtagung.
- [149] Mattus, V.: Zur werkstofflichen Verwertung lang- und endlosfaserverstärkter Thermoplaste, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1999).
- [150] Oelgarth, A. M.: Analyse und Charakterisierung des Fließverhaltens langfaserverstärkter Pressmassen, Dissertation, RWTH Aachen (1997).
- [151] Oelgarth, A.; Wulf, B. U.; Wehrli, U.: Höhere Festigkeiten durch maßgeschneiderte GMT-Halbzeuge – Eine neue Technologie zur Grenzflächenoptimierung, Vortrag 1, Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden (Sept. 1998), Tagungsband.
- [152] Langfaserverstärkte Thermoplaste im Automobilbau, Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg (09./10. Nov. 1999), Tagungsband zur gleichnamigen Fachtagung.
- [153] McGuire, C.; Vollerin, B.: Thermal Management of Space Structures, SAMPE-European Chapter (1990).

- [154] Renz, R.; Stelzer, G.: Faserschädigung durch Einfärben bei Thermoplasten und BMC, Vortrag 4.AVK-TV Tagung, Baden-Baden (Okt. 2001).
- [155] Burns, R.: Polyester Moulding Compound, Marcel Decker Inc. (1982).
- [156] Walter, G.: Kunststoffe und Elastomere in Kraftfahrzeugen, Verlag W. Kohlhammer (1985).
- [157] Baierweck, P.; Fritzsche, T.; Schmiemann, A.; Willenberg, B.: Betriebsmittelkontaminierte Kfz-Teile wiederverwerten, Kunststoffe 82(1992) 10, S. 915-920.
- [158] Spaude, R.: Korrosion und Alterung von Glasfasern und glasfaserverstärkten Kunststoffen, Dissertation, Universität (GH) Kassel (1984).
- [159] Shanker, K.; Singh, P. N.: Hygrothermal effects on chopped fibre/woven fabric reinforced epoxy composites, Part B: Degradation studies: Journal for reinforced plastics and composites, Vol. 10, (Sept. 1991), S. 457-462.
- [160] Renz, R.; Altstädt, V.; Ehrenstein, G. W.: Schwingfestigkeitsverhalten von faserverstärkten Kunststoffen (SMC), BMFT Vorhaben 01 ZA 121 in Buchreihe "Faserverbundwerkstoffe", Band 3, Springer Verlag (1986), S. 441–518.
- [161] Altstädt, V.: Hysteresis-Messungen zur Charakterisierung der mechanischdynamischen Eigenschaften von R-SMC, Dissertation, Universität (GH) Kassel (1987).
- [162] Renz, R.; Altstädt, V.; Ehrenstein, G. W.: Hysteresis measurements for characterizing the dynamic fatigue of R-SMC, Journal of reinforced plastics and composites, 7(1988), S. 413-433.
- [163] Kia, H. G. (Hrsg.) : Sheet Moulding compounds science and technology, Carl Hanser Verlag (1993), München.
- [164] Schiebisch, J.; Ehrenstein, G. W.: Eigenschaften von SMC mit Recyklatanteil, 25. AVK-Tagung, Berlin (1993), S. B15/1 – B15/7.
- [165] Ehrenstein, G. W.; Hoffmann, L.; Kabelka, J.: Damage process modelling on SMC, Journal of applied polymer science, 62(1996), S. 181–198.
- [166] Bledzki, A. K.; Goracy, K.; Barth, Ch.: Recycling duroplastischer Verbundwerkstoffe, In: Leonhardt, G.; Wielage, B. (Hrsg.): Recycling von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden, DGM Informationsgesellschaft mbH (1997).

Liste der betreuten Diplom- und Studienarbeiten

- Hinz, D.: Mikrobiegeversuch an Kurzglasfasern. (Studienarbeit)
- Beusen, S.: Festigkeitsanalyse an Glasfasern im instrumentierten Biegeversuch. (Studienarbeit)
- Otte, W.: Festigkeitsanalyse an Glasfasern zur Charakterisierung von Farbmitteln im instrumentierten Mikrobiegeversuch. (Studienarbeit)
- Schmitt, M.: Festigkeitsanalyse an Glasfasern zur Charakterisierung von Farbmitteln im instrumentierten Mikrobiegeversuch bei BMC-Proben. (Studienarbeit)
- Hoffmann, D.: Aufbau und Inbetriebnahme eines Messkneters zur Untersuchung der Faserschädigung bei Laborverarbeitung. (Studienarbeit)
- Elwart, F.: Entwicklung und Inbetriebnahme einer Prüfeinrichtung zur Untersuchung der Mikrofurchungswirkung von Farbmitteln und Füllstoffen auf Glas. (Studienarbeit)
- Ferrando Marlés H.: Faserfestigkeits- und Eigenschaftsabbau bei glasfaserverstärktem Polyamid durch Einfärbung mit anorganischen Farbpigmenten. (Diplomarbeit)
- Podlesny, M.: Faserfestigkeits- und Eigenschaftsabbau bei langglasfaserverstärktem Polypropylen (LFT) durch Einfärbung mit anorganischen Farbpigmenten. (Studienarbeit)
- Langner, M.: Faserfestigkeits- und Eigenschaftsabbau bei kohlenstofffaserverstärktem Polyamid durch Einfärbung mit anorganischen Farbpigmenten. (Studienarbeit)
- Ebersohl, J.: Entwicklung und Inbetriebnahme einer Prüfeinrichtung zur Untersuchung der Faserfestigkeit im instrumentierten Mikrozugversuch. (Studienarbeit)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Gerhard Stelzer
Geburtsdatum/-ort	17. Mai 1969 in Ramsen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1976 – 1980	Grundschule, Ramsen
1980 – 1986	Realschule, Eisenberg
1986 – 1989	Gymnasium, Weierhof
1989	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

1989 – 1997	Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Universität Kaiserslautern Vertiefungsrichtung: Konstruktiver Maschinenbau
1997	Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeiten

1989 – 1997	Industriepraktika in verschiedenen Unternehmen des Maschinenbaus
1997 – 1998	Freier Mitarbeiter am Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung / Entfertigung der Universität Kaiserslautern
Seit 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Recyclinggerechte Produktgestaltung / Entfertigung der Universität Kaiserslautern