

**Untersuchung der Anbindung von
Thermoplasten an ein Aluminiumhalbzeug
im additiven Fertigungsprozess**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Stephan Bechtel

Saarbrücken, 2022

Tag des Kolloquiums: 01.07.2022

Dekan: Prof. Dr. Jörn Erik Walter

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Georg Herrmann

Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Akad. Mitglied: Dr.-Ing. Florian Schäfer

Kurzzusammenfassung

Die Anbindung zwischen technisch relevanten Aluminiumsubstraten der Legierung EN AW 6082 und den extrudierten Polymerwerkstoffen ABS, PETG und PLA wurde untersucht. Unter Berücksichtigung der Prozesscharakteristik der Werkstoffextrusion wurden die Zusammenhänge zwischen thermischer Prozessführung, Benetzung und Haftfestigkeit betrachtet. Die Thermographie ermöglicht eine Prozesskontrolle des thermischen Fügeprozesses. Benetzung und Adhäsion verbessern sich mit zunehmender Substrattemperatur. Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen werden mit der chemischen Struktur und den Eigenschaften der Polymere korreliert. Ein werkstoffübergreifendes empirisches Modell zur Abschätzung der Haftfestigkeit basierend auf dem Benetzungsverhalten und den Polymereigenschaften wird vorgestellt. PETG-Aluminium-Verbunde mit geeigneter thermischer Prozessführung weisen die höchste Kurzzeithaftfestigkeit und Alterungsbeständigkeit auf und genügen den Anforderungen an eine strukturelle Klebung.

Abstract

Technical relevant joints between aluminum substrates (EN AW 6082) and the extruded polymers ABS, PETG and PLA are investigated. Thermal processing, wetting and adhesion are correlated with each other, while considering the material extrusion process characteristics. Thermography enables process control of the thermal joining process. Wetting and adhesion are improved for increased substrate temperatures. Polymer specific differences in wetting and adhesion are correlated with the polymers chemical structure and properties. Based on wetting and polymer properties, an empirical model to estimate adhesion is presented. Proper processed PETG-Aluminum-joints offer the highest bond strength and aging resistance, sufficing the demands of a structural adhesive joint.

Danksagung

Diese Dissertation ist das Ergebnis meiner Arbeit am Lehrstuhl für Leichtbausysteme von Prof. Dr.-Ing. Hans-Georg Herrmann an der Universität des Saarlandes. Mein besonderer Dank gilt dir, Hans-Georg. Als mein Doktorvater hast du mir die Bearbeitung dieses sehr interessanten Themas ermöglicht. Sowohl fachlich als auch menschlich bedanke ich mich vielmals bei dir für die Betreuung.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls für Leichtbausysteme danke ich für die fantastische Arbeitsatmosphäre und den besonderen Teamgeist. Ich konnte mich immer auf eure Unterstützung verlassen. Sowohl in der experimentellen Umsetzung als auch in der fachlichen Diskussion und Interpretation der Ergebnisse habt ihr mir sehr geholfen. Mein Dank gilt ebenfalls den Kolleginnen und Kollegen des Fraunhofer IZFP, insbesondere der Abteilung für Zustandsüberwachung und Lebensdauermanagement, für die gute Zusammenarbeit.

Bei Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre, Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber, Prof. Dr.-Ing. Jürgen Griebisch, Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart, Prof. Dr. rer. nat. Karen Lienkamp, Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch und den jeweiligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Lehrstühle möchte mich für die Nutzung von Laborequipment bzw. die erfolgreiche Zusammenarbeit in Forschungsprojekten bedanken.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mich in der sehr intensiven Zeit immer unterstützt und motiviert hat. Besonderer Dank gilt meiner Frau Jennifer. Vielen Dank, dass du immer an mich geglaubt hast.

Saarbrücken, 2022

Stephan Bechtel

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Stephan Bechtel
Geburtsdatum, -ort: 28.06.1992 in Quierschied
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Beruflicher Werdegang

Sept. 2017 - Apr. 2022 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Leichtbausysteme von Prof. Dr.-Ing. Hans-Georg Herrmann an der Universität des Saarlandes
Dez. 2015 - Aug. 2017 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren von Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart an der Universität des Saarlandes
Jan. 2015 - Dez. 2015 Wissenschaftliche Hilfskraft im Programmbereich Energiewerkstoffe von Prof. Dr. rer. nat. Volker Presser am Leibniz Institut für Neue Materialien INM
März 2012 - Dez. 2012 Studentische Hilfskraft in der Abteilung für Werkstoffprüfung der SGS-TÜV Saar GmbH

Studium und Schule

Okt. 2014 - März 2017 Studium in Materialwissenschaft an der Universität des Saarlandes, Master-Thesis: Alterung dünner Epoxidschichten auf Aluminium
Sept. 2013 - Jun. 2014 Studium in Maschinenbau an der Oregon State University (USA), Bachelor-Thesis: Impact Attenuator for Formula SAE Vehicle (Aufpralldämpfer für ein Formula Student Fahrzeug)
Okt. 2010 - Sept. 2013 Studium in Materialwissenschaft und Maschinenbau an der Universität des Saarlandes
Aug. 2002 - Jun. 2010 Schulausbildung am Geschwister-Scholl-Gymnasium in Lebach, Allgemeine Hochschulreife

Publikationen und Konferenzbeiträge

Bechtel, S., Schweitzer, R., Frey, M., Busch, R., Herrmann, H.-G.: Material Extrusion of Structural Polymer-Aluminum Joints – Examining Shear Strength, Wetting, Polymer Melt Rheology and Aging. *Materials (Basel, Switzerland)* 2022, 15(9).

Bechtel, S., Meisberger, M., Klein, S., Heib, T., Quirin, S., Herrmann, H.-G.: Estimation of the Adhesion Interface Performance in Aluminum-PLA Joints by Thermographic Monitoring of the Material Extrusion Process. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(15).

Bechtel, S., Nies, C., Fug, F., Grandthyll, S., Müller, F., Possart, W.: Thin epoxy layers on native aluminium oxide: Specific ageing processes in mild conditions. *Thin Solid Films*, 2020, 695, 137756.

Bechtel, S., Klein, S., Herrmann, H.-G.: Material extrusion of thermoplastics onto metal substrates: Effects of process parameters and surface condition on adhesion interface performance. Stockholm, *Euromat* 2019.

Kaspar, J., Bechtel, S., Häfele, T., Herter, F., Schneberger, J., Bähre, D., Griebisch, J., Herrmann, H.-G., Vielhaber, M.: Integrated Additive Product Development for Multi-Material Parts. *Procedia Manufacturing*, 2019, 33, 3-10.

Bechtel, S., Becker, M., Herrmann, H.-G.: Intelligentes Lebensdauermanagement durch Verfügbarkeit von ZfP-Daten über den Produktlebenszyklus. Leipzig, *DGZfP-Jahrestagung* 2018.

Zeiger, M., Fleischmann, S., Krüner, B., Tolosa, A., Bechtel, S., Baltes, M., Schreiber, A., Moroni, R., Vierrath, S., Thiele, S., Presser, V.: Influence of carbon substrate on the electrochemical performance of carbon/manganese oxide hybrids in aqueous and organic electrolytes. *RSC Advances*, 2016, 6(109), 107163-107179.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A, A_0, A_F	Fläche, Querschnittsfläche (Zugprobe), Fügefläche (Zugscherprobe) in m^2
AB, MB, KB, FB	Adhäsions-, Misch-, Kohäsions- und Fügeteilbruch
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AM	Additive Fertigung – engl.: additive manufacturing
a_T, b_T	Verschiebungsfaktoren horizontal, vertikal (Masterkurve Rheologie)
$b(x_K, y_K)$	Koeffizient lineare pixelweise Kamerakalibrierung in $W/(sr\ m^2)$
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum: $3 \cdot 10^8$ m/s
C_1	Fit-Parameter WLF-Gleichung (Masterkurve Rheologie)
C_2	Fit-Parameter WLF-Gleichung (Masterkurve Rheologie) in K
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CF-PA6	kohlefaserverstärktes Polyamid 6
C_p, C_r	thermische Kapazität Sensorgehäuse Probe, Referenz (DSC) in J/K
d_{p_0}	Spurhöhe in mm
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie – engl.: dynamic scanning calorimetry
E	Elastizitätsmodul in GPa
f, f_{Kamera}	Frequenz, Aufnahmezeit Kamera in Hz
F, F_{max}	Kraft, Maximalkraft in N
FDM	engl.: fused deposition modeling
FFC	interne Kamerakalibrierung – engl.: flat field correction
FFF	engl.: fused filament fabrication
f_s	Kontaktfunktion (Cassie-Baxter Modell)
$G, G^*, G', G'', G_r^*, G_r', G_r'', G_e, G_g, G_N^0$	Schub-/Schermodul, komplexer Modul, Speichermodul, Verlustmodul, Masterkurve komplexer Modul, Masterkurve Speichermodul, Masterkurve Verlustmodul, Gleichgewichtsmodul, Glasmodul, Plateaumodul in GPa
h	Kugelhöhenhöhe in m
h_p	Plancksches Wirkungsquantum: $6.626 \cdot 10^{-34}$ J s
IR	Infrarot
k	Spreizungsfaktor in m/s^n
k_B	Boltzmann-Konstante: $1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K
L, L_{λ_s}, L_D	Strahldichte, spezifische Strahldichte schwarzer Strahler, detektierte Strahldichte in $W/(sr\ m^2)$
l_0	Messlänge (Zugprüfung) in m
$m(x_K, y_K)$	Koeffizient lineare pixelweise Kamerakalibrierung in $W/(sr\ m^2\ DL)$
MatEx	Werkstoffextrusion – engl.: material extrusion

n	Spreizungsexponent
PA	Polyamid
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PETG	Glykol modifiziertes Polyethylenterephthalat
PLA	Polymilchsäure
PP	Polypropylene
q	Extrusionsrate in mm ³ /s
$\dot{Q}_p, \dot{Q}_r, \dot{Q}$	Wärmestrom in Probe, Referenz, Wärmestrom zwischen Probe und Referenz (DSC) in W
\dot{Q}_n	Auf Heiz-/ Kühlrate und Probenmasse normierter Wärmestrom zwischen Probe und Referenz (DSC) in J/(g K)
R	Tropfenradius, Kugelhappenbasisradius in m
r	Kugelradius in m
r. F.	relative Luftfeuchte
R_a, R_z	Mittenrauwert, Rautiefe in μm
ROI	Auswertbereich - engl.: region of interest
R_p, R_r	thermischer Widerstand Sensorgehäuse Probe, Referenz (DSC) in K/W
r_w	Rauheitsfaktor (Wenzel Modell)
S_{RAW}	Kamerarohdaten in DL
SLJ	einschnittig überlappte Zugscherprobe – engl.: single lap joint
t	Zeit in s
t_i, t_d, t_{ro}	Relaxationszeiten, Reptations-/ Loslösungszeit – engl.: disengagement time, Rouse-Umorientierungszeit in s
T	Temperatur in °C
T_0	Referenztemperatur (Masterkurve Rheologie) in °C
T_e	Extrusionstemperatur in °C
T_{ei}, T_{ef}	extra- bzw. interpolierte Anfangstemperatur, Endtemperatur einer Phasenumwandlung (DSC) in °C
T_g, T_k, T_m	Glasübergangs-, Kristallisations-, Schmelztemperatur in °C
$T_{IR}, T_{IR, \text{Plateau}}$	Thermographisch ermittelte Temperatur, Plateau-/Gleichgewichtstemperatur in °C
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	Minimal-, Maximaltemperatur (DSC-, Rheometrie-Messprogramm) in °C
T_p, T_r, T_b	Temperatur Probe, Referenz und Basis-/Regeltemperatur (DSC) in °C
$T_s, T_{s0}, T_{s, i}$	Substrattemperatur, Standardsubstrattemperatur, Substrattemperatur bei der Lage i in °C

$T_{\text{sur}}, T_{\text{BB}}$	Umgebungstemperatur – engl.: surrounding, Temperatur schwarzer Strahler – engl.: black body (Kalibrierung Thermographie) in °C
$\tan(\delta), \tan(\delta) _{\text{max}}$	Verlustfaktor, Maximum des Verlustfaktors
u	Verschiebung in mm
V	Volumen in m ³
v, v_e	Geschwindigkeit, Extruderverfahrensgeschwindigkeit in mm/s
w_{po}	Spurbreite/ Düsendurchmesser in mm
W_{A}	Adhäsionsarbeit in J/m ²
x, y, z	Koordinatensystem Probe
$x_{\text{K}}, y_{\text{K}}, z_{\text{K}}$	Koordinatensystem Kamera
γ, γ_0	Scherung/ Deformation, Scheramplitude
$\dot{\gamma}, \dot{\gamma}_a$	Schergeschwindigkeit / -rate, Oberflächenscherrate (Polymer im MatEx-Prozess) in 1/s
$\Gamma, \Gamma_{\text{PA}}, \Gamma_{\text{PS}}, \Gamma_{\text{SA}}$	Grenzflächenenergie, Polymer-Atmosphäre, Polymer-Substrat, Substrat-Atmosphäre in J/m ²
δ	Phasenverschiebung
Δl	Probenverlängerung (Zugprüfung) in m
ΔT_{σ}	Temperaturspanne des Eigenspannungsaufbaus in K
$\Delta x, \Delta x_{\text{nominell}}$	tatsächlicher, nomineller x -Offset zwischen Proben- und Kamerakoordinatensystem in mm
$\varepsilon, \varepsilon_b, \varepsilon_s$	Dehnung, Bruchdehnung, Streckdehnung in %
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrate in %/s
$\varepsilon_{\lambda}, \varepsilon$	spektraler Emissionsgrad, Bandemissionsgrad/Emissionsgrad/Emissivität
$\eta, \eta^*, \eta', \eta'', \eta_f^*, \eta_0$	Scherviskosität/Viskosität/dynamische Viskosität, komplexe Viskosität, Wirkviskosität, Blindviskosität, Masterkurve komplexe Viskosität, Nullscherviskosität in Pa s
θ	Ausstrahlungsrichtung in °
λ	Wellenlänge in μm
$\sigma, \sigma_b, \sigma_s, \sigma_y$	Normalspannung, Bruchspannung, Streckfestigkeit, Zugfestigkeit in MPa
$\tau, \tau_{\text{Bm}}, \tau_{\text{Bmax}}$	Schub-/ Scherspannung, mittlere, maximale Bruchzugscherspannung in MPa
$\Phi_{\text{PS}}, \Phi_{\text{PS, CB}}, \Phi_{\text{PS, W}}$	Benetzungswinkel, Cassie-Baxter, Wenzel in °
$\varphi_{\text{PS}}, \varphi_{\text{PS}} _{\text{eq}}$	scheinbarer makroskopischer Kontaktwinkel, Gleichgewichtskontaktwinkel in °
ω, ω_f	Winkelfrequenz, verschobene Winkelfrequenz (Masterkurve Rheologie) in Hz

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Vorgehensweise	1
2	Grundlagen und Stand der Wissenschaft.....	4
2.1	Additive Fertigung.....	4
2.1.1	Werkstoffextrusion	5
2.1.2	Struktur und Eigenschaften von Thermoplasten	6
2.1.3	Struktur und Eigenschaften additiv gefertigter Polymerkomponenten	12
2.1.4	Verwendete Polymerwerkstoffe	13
2.1.5	Zusammenfassung	17
2.2	Polymer-Metall-Verbindungen.....	18
2.2.1	Spezifische Adhäsion	21
2.2.2	Benetzung von Oberflächen	24
2.2.3	Aluminium als Substrat	28
2.2.4	Polymer-Metall-Anbindung im additiven Fertigungsprozess	31
2.2.5	Alterung von Polymeren im Kontakt zu Metallen	35
2.2.6	Zusammenfassung	38
2.3	Prozessüberwachung und -bewertung in der Werkstoffextrusion.....	40
2.4	Forschungsfragestellungen	44
3	Messmethoden.....	46
3.1	Kalorimetrie.....	46
3.2	Rheometrie	48
3.3	Zug- und Zugscherversuch	52
3.4	Thermographie.....	55
4	Versuchsaufbau und -durchführung	58
4.1	Werkstoffextrusionsanlage	58
4.2	Charakterisierung der Polymereigenschaften.....	61
4.2.1	Kalorimetrie.....	61
4.2.2	Rheometrie	62
4.2.3	Zugversuch	63
4.3	Charakterisierung der Polymer-Metall-Anbindung.....	65
4.3.1	Oberflächenvorbehandlung Aluminiumsubstrat.....	65
4.3.2	Benetzung	66
4.3.3	Zugscherversuch.....	70
4.3.4	Alterung	73
4.4	Thermographische Prozessüberwachung	74

5	Ergebnisse und Diskussion	80
5.1	Polymereigenschaften.....	80
5.1.1	Phasenübergänge	80
5.1.2	Viskoelastizität der Polymerschmelze.....	84
5.1.3	Zugeigenschaften.....	89
5.1.4	Zusammenfassung	91
5.2	Polymer-Metall-Anbindung	92
5.2.1	Substratbenetzung durch die Polymerschmelze	92
5.2.2	Zugscherfestigkeit	96
5.2.3	Alterungsbeständigkeit	99
5.2.4	Zusammenfassung	103
5.3	Korrelation von Zugscherfestigkeit, Benetzung und Polymereigenschaften	105
5.4	Thermographische Prozessüberwachung und -bewertung	110
5.4.1	Radiometrische Kalibrierung.....	111
5.4.2	Emissivitätsabschätzung und thermische Extrusionsstabilität	112
5.4.3	Polymer-Metall-Fügeprozess	115
5.4.4	Zusammenfassung	119
5.5	Diskussion der Forschungsfragestellungen	119
5.6	Anwendungsbeispiel.....	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
7	Literaturverzeichnis	130
8	Anhang - Ergänzende Messdaten.....	139
8.1	Zugversuche.....	139
8.2	Zugscherversuche	140
8.3	Emissivitätsabschätzung und thermische Extrusionsstabilität	147

1 Motivation und Vorgehensweise

Die revolutionäre, zukunftsweisende Technologie der additiven Fertigung bietet branchenübergreifend neue Möglichkeiten im Hinblick auf Design, Fertigung und Service [1]. In den 1980er und 1990er Jahren wurden die wesentlichen kunststoffbasierten additiven Fertigungsverfahren Stereolithographie, selektives Lasersintern und Werkstoffextrusion entwickelt und patentiert [2^{S. 3-8}]. Erst mit Auslaufen der Patente in den 2010er Jahren hat die Verbreitung und Anwendung der Werkstoffextrusion im Bereich der Prototypen- und Produktionstechnik erheblich zugenommen. Limitierungen der additiven Fertigung in Bezug auf Bauraumgröße und Aufbaurate erfordern geeignete Fügekonzepte [3, 4^{S. 284}]. Mit der universell einsetzbaren Füge-technik Kleben lassen sich praktisch alle technisch nutzbaren Werkstoffe miteinander verbinden [5^{S. 1}]. Im Vergleich zur Technologie der additiven Fertigung ist die Klebtechnik seit langer Zeit Gegenstand der Forschung und industriellen Anwendung [5^{S. 1-10}]. Die Historie des Klebens geht auf bis ca. 4000 v. Chr. zurück. Die moderne Klebtechnik basiert meist auf synthetischen Klebstoffen. Die entsprechenden Entwicklungen in der Polymerchemie begannen in den 1910er Jahren.

Insbesondere im Leichtbau ist das Verbinden unterschiedlicher Bauelemente und Werkstoffe oftmals erforderlich [4^{S. 284}]. Die Notwendigkeit von Verbindungsstellen resultiert aus produktionsbedingten Größenlimitierungen einzelner Komponenten sowie aus lokal unterschiedlichen Anforderungen an Funktionalität und Werkstoffeigenschaften [3, 6, 7]. Frascio et al. [3] erläutern in einem Übersichtsartikel die Bedeutung und Notwendigkeit geeigneter adhäsiver bzw. klebtechnischer Fügekonzepte im Bereich der additiven Fertigung und zeigen folgende Ansätze zur Umsetzung auf:

1. Die additiv aufgebauten Füge-teile erhalten eine gezielte Strukturierung bzw. Graduierung des Oberflächenbereichs. Der Klebprozess erfolgt nachgelagert.
2. Das Adhäsiv wird additiv auf ein Füge-teil aufgebracht. Die Anbindung zum zweiten Füge-teil sowie die Aushärtung des Adhäsives erfolgt in einem nachgelagerten Prozess.
3. Das Adhäsiv wird additiv auf das Füge-teil aufgebracht. Der verwendete Werkstoff für das Adhäsiv entspricht dem Polymerwerkstoff, der im additiven Fertigungsprozess auch zum Aufbau des Bauteils verwendet wird.

Vorteil des dritten Ansatzes ist, dass die gesamte Fertigung (Fügen und Aufbau des Polymerteils) in einem Prozess abläuft und nur 2 Werkstoffe (Metallfügeteil und Polymer) beteiligt sind. Zur Verarbeitung der Polymerkomponente bietet sich der additive Fertigungsprozess der Werkstoffextrusion an. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Verarbeitung von Polymerwerkstoffen mit Kurz- und Endlosfaserverstärkung [8], was perspektivisch für hochfeste und -steife, multimateriale Leichtbausysteme von Interesse ist.

In dieser Arbeit wird die Anbindung von Thermoplasten an ein Aluminiumhalbzeug im additiven Fertigungsprozess untersucht. Hierzu wird schmelzflüssiges, thermoplastisches Polymer im Prozess der Werkstoffextrusion auf einem Aluminiumhalbzeug aufgebaut. Der Fügeprozess ist in den additiven Fertigungsprozess integriert. Prinzipiell ist dieser Ansatz vergleichbar mit dem dosierten Aufbringen eines Schmelzklebstoffes. Es lassen sich daher viele Grundlagen aus der Klebtechnik übertragen [9]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bewegen sich folglich im Schnittstellenbereich der Werkstoffextrusion und Klebtechnik. Besondere Herausforderungen liegen nach Frascio et al. [3] noch in der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit. Für industrielle Anwendungen fehlt insbesondere Wissen über die Degradation und Langzeitstabilität der additiv hergestellten Verbindungen. Ausgehend von der relevanten Literatur [10–15] ist unklar, ob und unter welchen Bedingungen eine strukturelle Anbindung erzeugt werden kann. Eine strukturelle Verbindung zeichnet sich durch eine hohe Haftfestigkeit (Scherfestigkeit > 7 MPa) und signifikante Alterungsbeständigkeit aus [9^{S.4}, 16^{S.1}].

Die durchgeführten Untersuchungen haben eine hohe Praxisrelevanz. Technisch relevante Aluminiumsubstrate der Legierung EN AW-6082 und Polymerwerkstoffformulierungen für die Werkstoffextrusion basierend auf ABS, PETG und PLA werden betrachtet. Zudem erfolgt die Oberflächenvorbehandlung der Aluminiumsubstrate unter der Verwendung des weitverbreiteten Sandstrahlverfahrens. Unter Berücksichtigung der Prozesscharakteristik der Werkstoffextrusion geht es im Kern der Arbeit um die Zusammenhänge zwischen thermischer Prozessführung, Benetzung und Haftfestigkeit in Abhängigkeit der Polymereigenschaften. Im Hinblick auf die Herausforderungen der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit wird ergänzend die Alterungsbeständigkeit der Verbindungen und die thermographische Prozessüberwachung betrachtet.

In Kapitel 2 werden die relevanten Grundlagen und der derzeitige Stand der Wissenschaft vorgestellt. Zunächst wird das additive Fertigungsverfahren der Werkstoffextrusion beschrieben (vgl. Kap. 2.1.1). Grundlagen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der resultierenden Bauteileigenschaften ergeben sich aus der Struktur und den Eigenschaften von Thermoplasten (vgl. Kap. 2.1.2 und 2.1.3). Polymer-Metall-Verbindungen werden hinsichtlich der klebtechnischen Grundlagen Adhäsion, Benetzung, Oberflächenzustand des Substrates und Alterung sowie im Hinblick auf den Stand der Forschung zu additiv gefertigten Polymer-Metall-Verbindungen beschrieben (vgl. Kap. 2.2). Im Anschluss folgt der Stand der Forschung zur Prozessüberwachung und -bewertung in der Werkstoffextrusion (vgl. Kap. 2.3). Aus dem Stand der Wissenschaft werden die Forschungsfragestellungen für diese Arbeit abgeleitet (vgl. Kap. 2.4). In Kapitel 3 werden die Grundlagen der Messmethoden Kalorimetrie, Rheometrie, Zug- und Zugscherversuch sowie Thermographie beschrieben. Die Versuchsaufbauten und -durchführungen folgen in Kap. 4. Die vorgenommenen Modifikationen an der Werkstoffextrusionsanlage werden aufgezeigt (vgl. Kap. 4.1). Neben der Aufnahme und Temperierung von Metallsubstraten ermöglicht die Anlage eine in-situ Kontaktwinkelmessung (vgl. Kap. 4.3.2) und permanente thermographische Prozessüberwachung (vgl. Kap. 4.4). Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die Polymerwerkstoffe werden hinsichtlich der Phasenübergänge, der Viskoelastizität der Polymerschmelze und der Zugeigenschaften beleuchtet (vgl. Kap. 5.1). Die Polymer-Metall-Anbindung wird hinsichtlich der Substratbenetzung durch die Polymerschmelze, der Zugscherfestigkeit und der Alterungsbeständigkeit charakterisiert (vgl. Kap. 5.2). Anschließend werden die Zusammenhänge zwischen Zugscherfestigkeit, Benetzung und Polymereigenschaften herausgearbeitet (vgl. Kap. 5.3). Danach folgen die Ergebnisse der thermographischen Prozessüberwachung zur Bewertung des additiven Polymer-Metall-Fügeprozesses (vgl. Kap. 5.4). Abschließend werden die Ergebnisse in Bezug auf die Forschungsfragestellungen diskutiert (vgl. Kap. 5.5) und die gewonnen Erkenntnisse auf ein Anwendungsbeispiel übertragen (vgl. Kap. 5.6). In Kapitel 6 endet die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft

2.1 Additive Fertigung

In dem Prozess der additiven Fertigung (AM, engl.: additive manufacturing) [17] werden Bauteile basierend auf 3-D-Modelldaten aufgebaut. In einem sogenannten Slicer werden die Prozessparameter festgelegt und das 3-D-Modell in Maschinencode überführt. Der Aufbauprozess erfolgt sukzessive, in der Regel Schicht für Schicht, was das Verfahren klar von „klassischen“ subtraktiven (z.B. spanenden) und umformenden Fertigungstechnologien abgrenzt. Medial hat die AM in den letzten Jahren unter der umgangssprachlichen Bezeichnung „3D-Druck“ große Beachtung erlangt.

Neben dem Prototypenbau findet die AM zunehmend Anwendung in der Herstellung von Ersatzteilen und Kleinserien. Durch die kurze Zeit vom Modell zum Bauteil lassen sich Designänderungen schnell umsetzen und Entwicklungszeiten verkürzen. Ein weiterer Vorteil der AM liegt in der hohen Geometriefreiheit, was zur Individualisierung von Produkten, Funktionsintegration und Gewichtsreduktion genutzt werden kann. Im Vergleich zu klassischen Fertigungstechnologien sind AM-Prozesse flexibler und ermöglichen fortgeschrittenen Formleichtbau. Die AM ermöglicht zudem eine resiliente, lokale Produktion nahezu ohne Lagerhaltung und mit hoher Materialeffizienz. Die Technologie der additiven Fertigung bietet demnach enorme Potentiale sowohl aus technischer Sicht als auch im Hinblick auf eine nachhaltige, resiliente und maßgeschneiderte Produktion. [1 S. 59-61]

Die AM birgt aber auch Herausforderungen. Fehlende Designrichtlinien, hohe Produktionskosten, limitierte Skalierbarkeit und Unsicherheiten hinsichtlich der Bauteileigenschaften stellen derzeit die größten Hindernisse dar [1 S. 61-62]. Letzteres liegt größtenteils im Verfahren selbst begründet. Die sukzessive Werkstoffzugabe bedingt eine hohe Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften im Bauteil von Maschinentyp und Prozessparametern. Weiterhin führt der sukzessive Aufbau zu richtungsabhängigen Werkstoffeigenschaften. Die Bauteileigenschaften hängen demnach in der Regel von der Ausrichtung und der Position des Bauteils im Bauraum der Maschine ab. Zudem generieren AM-Verfahren in den wenigsten Fällen fertige Bauteile. Der Vor- und Nachbearbeitungsaufwand ist stark abhängig von Verfahren und Bauteilgeometrie. [17]

2.1.1 Werkstoffextrusion

Additive Fertigungsprinzipien können nach Art des Werkstoffes, des Verschmelzungszustandes und der Werkstoffverteilung eingeteilt werden [17]. In dieser Arbeit kommt das additive Fertigungsverfahren der Werkstoffextrusion (MatEx, engl.: material extrusion) zum Einsatz. In diesem Verfahren wird Polymer als Faserwerkstoff bzw. Filament zugeführt. Über eine Absetzdüse wird der Werkstoff gezielt dosiert und geht eine thermische Reaktionsverbindung¹ mit der vorherigen Schicht bzw. Spur ein. Wie in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt, wird bei dem Prozess das Bauteil sukzessive Spur für Spur und Lage für Lage aufgebaut.

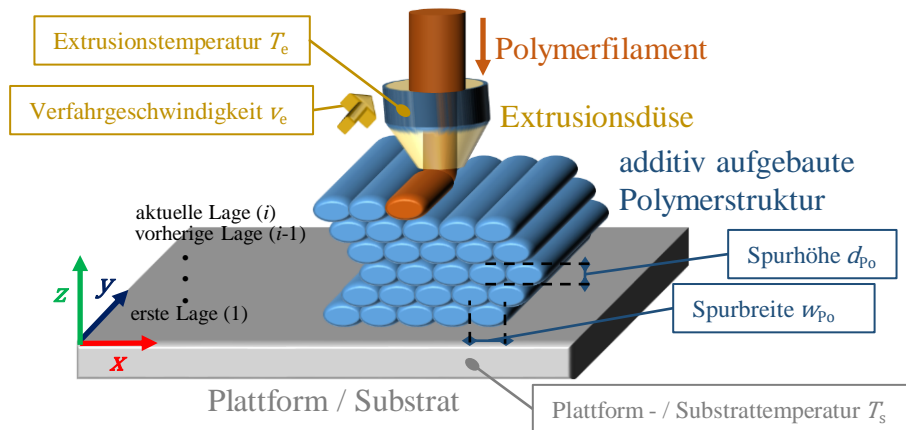


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des additiven Fertigungsprozesses der Werkstoffextrusion sowie Definition wesentlicher Prozessparameter.

In der englischsprachigen Literatur ist das Verfahren auch als FDM[®] (fused deposition modeling) oder FFF (fused filament fabrication) bekannt. MatEx-Anlagen gibt es kommerziell in einer breiten Variantenvielfalt von Industrieanlagen bis hin zu kostengünstigen „Desktop-3D-Druckern“ für Hobbyanwendungen. Unter geeigneten Prozessbedingungen lassen sich thermoplastische Polymere mittels MatEx verarbeiten. Die Verarbeitbarkeit sowie die resultierenden Bauteileigenschaften werden, neben der Prozessführung selbst, maßgeblich durch die Struktur-Eigenschaftskorrelation der Polymere bestimmt.

¹ Dies ist nicht mit der chemischen Reaktionsverbindung zu verwechseln. Bei der MatEx bleibt das Polymer aus chemischer Sicht unverändert. Es findet also keine chemische Reaktion statt. Der thermisch aktivierte Fügeprozess ist physikalischer Natur.

2.1.2 Struktur und Eigenschaften von Thermoplasten

Polymere bestehen aus sehr großen Molekülen, die wiederum aus einer oder mehreren sich ständig wiederholenden Struktureinheiten aufgebaut sind. Die Atome innerhalb der Kette eines Makromoleküls sind über starke Wechselwirkungen (kovalente Bindungen) verbunden. Die inter- bzw. intramolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Makromolekülen bzw. verschiedenen Bereichen eines Makromoleküls stellen hingegen deutlich schwächere Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte) dar. Aus diesen unterschiedlich starken Wechselwirkungen resultieren die charakteristischen Strukturen und Eigenschaften der Polymere. Polymerwerkstoffe werden nach ihrer molekularen Struktur in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere eingeteilt. Ein Thermoplast besteht aus linearen Makromolekülen mit einer Dicke von etwa 0.3 nm und einer Länge von 3 nm bis 100 μm in der vollständig gestreckten Konformation. Im Gegensatz zu Duroplasten und Elastomeren gibt es in Thermoplasten keine chemischen Vernetzungspunkte, wodurch sie schmelzbar sind und mittels Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden können. In teilkristallinen Thermoplasten liegen kristalline Gebiete vor, während amorphe Thermoplasten keine Bereiche mit Fernordnung besitzen. Die Neigung zur Kristallisation nimmt mit zunehmender Symmetrie des Grundmoleküls und zunehmender Stärke der inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen zu. [18^{S. 2-3, 75-76}]

Die Eigenschaften von Polymeren werden maßgeblich durch ihre hierarchische Struktur bestimmt, welche neben der chemischen Grundstruktur bzw. Konfiguration auch vom Herstellungsprozess im Sinne der thermomechanischen Vorgeschichte abhängt. Die Konformation beschreibt die räumliche Anordnung der drehbaren C-C Einfachbindungen der Hauptkette. Übermolekulare Strukturen wie Knäule oder Faltkristalle resultieren aus bestimmten Konformationen innerhalb eines bzw. mehrerer Makromoleküle. Das Gefüge ergibt sich letztlich durch das Zusammenwirken unterschiedlicher übermolekularer Strukturen. [19^{S. 1-2}]

Die thermische Energie führt kontinuierlich zu Gestalts- bzw. Konformationsänderungen im Makromolekül durch Drehungen um die C-C Einfachbindungen der Hauptkette. Durch das Zusammenwirken vieler Konformationsänderungen kommt es zur Änderung übermolekularer Strukturen. Für kurzreichweitige Gestaltsänderungen im Makromolekül bedarf es nur weniger Konformationsänderungen, während langreichweitigere Gestaltsänderungen viele aufeinander abgestimmte lokale Konformationsänderungen erfordern. Die Relaxationszeiten t_i beschreiben die Zeitabhängigkeit der entsprechenden Relaxationsmoden. Mit abnehmender Temperatur

nehmen die thermisch induzierten Konformationsänderungen ab. Langreichweitige Gestaltsänderungen werden dadurch immer langsamer bzw. unwahrscheinlicher. In den amorphen Bereichen kommen sie im Glasübergang weitestgehend zum Erliegen. Aufgrund der stärkeren inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen im Kristallverbund sind die langreichweitigen Gestaltsänderungen in diesen Bereichen schon bei einer höheren Temperatur weitestgehend unterdrückt. [18^{S. 23}, 20^{S. 1-3}]

Zur vereinfachten Beschreibung der Relaxationsmoden in einem Polymer hat sich das Schlauchmodell (engl.: tube model) etabliert. Der Pfad und Durchmesser des Schlauches ist durch die Verschlaufungen eines Makromoleküls mit anderen Makromolekülen definiert. Das Makromolekül bewegt sich gleitend und schlängelnd in diesem Schlauch. In dem Modell existieren die Relaxationsmoden Reptation und einfache Pfadfluktuationen (engl.: primitive path fluctuations). Die charakteristische Reptations- bzw. Loslösungszeit (engl.: disengagement time) t_a gibt an, wie lange das Makromolekül benötigt, um sich vollständig aus diesem Schlauch herauszuwinden. Der Relaxationsmode der einfachen Pfadfluktuation ist primär für die Kettenenden der Makromoleküle relevant. Er beschreibt die Gestaltsänderung des Schlauches durch Zusammenwinden und wieder Ausstrecken eines Makromoleküls. Die längste benötigte Zeit für einfache Pfadfluktuationen im Bereich der Kettenenden entspricht der charakteristischen Rouse-Umorientierungszeit t_{r0} . [21^{S. 197-228}]

2.1.2.1 Viskoelastizität

Polymere verhalten sich bei Deformation weder rein elastisch noch rein viskos. Im Falle eines rein elastischen Materialverhaltens ist die Normalspannung σ bzw. die Scherspannung τ nach dem Hook'schen Gesetz direkt proportional zur Dehnung ε bzw. Scherung γ und unabhängig von der Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ bzw. Scherrates $\dot{\gamma}$ (vgl. Gleichung 2-1 bzw. 2-2). Die entsprechende Proportionalitätskonstante ist der Elastizitätsmodul E bzw. Schermodul G . Für kleine Deformationen trifft dies sehr gut auf harte Festkörper wie z.B. Diamant zu. Die Belastung führt zur reversiblen Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition. Das relevante Kraftfeld sowie die Auslenkung sind lokal und die elastische Konstante lässt sich aus den interatomaren Potentialen ableiten. Bei rein viskosem Materialverhalten ist die Scherspannung τ nach dem Newton'schen Gesetz direkt proportional zur Scherrates $\dot{\gamma}$ und unabhängig von der absoluten Scherung γ (vgl. Gleichung 2-3). Die Proportionalitätskonstante entspricht in diesem Fall der Viskosität η . Nach Entlastung verbleibt die (irreversible) Verformung. Dieses Modell trifft gut auf eine Flüssigkeit mit kleinen Molekülen zu. Die relevanten Kräfte und

Umordnungs- bzw. Bewegungsprozesse sind hier ebenfalls von lokalem Charakter. Im Gegensatz dazu resultiert die makroskopische Verformung eines Polymerwerkstoffes unter Belastung aus vielen Umordnungsprozessen mit unterschiedlicher Reichweite. Während die kurzreichweitigen Umordnungen relativ schnell passieren, benötigen die langreichweitigen Umordnungen deutlich mehr Zeit. Das resultierende viskoelastische Materialverhalten hängt demnach von der Dehnung ε bzw. Scherung γ und der Dehnrates¹ $\dot{\varepsilon}$ bzw. Scherrates¹ $\dot{\gamma}$ ab und ergibt sich aus einem breiten zeitabhängigen Spektrum an Umordnungs- bzw. Relaxationsprozessen. [20^{S. 1-3}]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2-1)$$

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2-2)$$

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2-3)$$

Das viskoelastische Materialverhalten von Polymeren hängt demnach von der Segmentbeweglichkeit in den Makromolekülen ab und äußert sich in einer Raten- und Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, die je nach Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Linear viskoelastisches Materialverhalten² lässt sich mittels der Differentialgleichung 2-4 allgemein beschreiben. Die Sonderfälle des Hook'schen- bzw. Newton'schen Gesetzes ergeben sich für $\beta_0 = G$ bzw. $\beta_1 = \eta$, wobei die anderen α_i und β_i jeweils Null sind. Zur mathematischen Beschreibung viskoelastischen Materialverhaltens können verschiedene rheologische Modelle herangezogen werden. Diese entsprechen einer parallelen und/oder seriellen Anordnung der mechanischen Grundelemente Feder (Hook'scher Körper, G) und Dämpfer (Newton'scher Körper, η). Die einfachsten Kombinationen stellen die Modelle nach Kelvin-Voigt und Maxwell dar. Beim Kelvin-Voigt-Modell sind eine Feder und ein Dämpfer parallel angeordnet, während sie sich beim Maxwell-Modell in Serie befinden. Für diese beiden Modelle sind zwei der Koeffizienten aus Gleichung 2-4 ungleich Null. Im Falle des Kelvin-Voigt-Modelles ist $\beta_0 = G$ und $\beta_1 = \eta$. Für das Maxwell-Modell ist $\alpha_1 = \eta/G$ die Relaxationszeit des Systems und

¹Im Allgemeinen besteht auch eine Abhängigkeit von Ableitungen höherer Ordnung.

²Zur Beschreibung verschiedener Deformationsarten ist eine tensorielle Darstellung des Materialmodelles erforderlich.

$\beta_1 = \eta$. Während das Kelvin-Voigt-Modell nur Kriechprozesse abbilden kann, ist das Maxwell-Modell nur zur Beschreibung von Relaxationsphänomenen geeignet. [22 S. 37–43]

$$\left(1 + \sum_i \alpha_i \cdot \frac{\delta^i}{\delta^i t}\right) \tau = \left(\beta_0 + \sum_j \beta_j \cdot \frac{\delta^j}{\delta^j t}\right) \gamma \quad (2-4)$$

Zur umfangreichen Beschreibung des linear viskoelastischen Materialverhaltens der Polymere wird ein Modell aus vielen Grundelementen wie das verallgemeinerte Wiechert- oder Zener-Modell benötigt. Wird dennoch, wie auch in dieser Arbeit, das Hook'sche-Gesetz (Gleichung 2-1) verwendet, so ist dessen Gültigkeitsbereich zusätzlich begrenzt. Neben der Beschränkung auf den linearen Bereich im Spannungsdehnungsdiagramm beschreibt der ermittelte Zugmodul E nur das mechanische Verhalten des Polymers bei der im Experiment vorliegenden Dehnrates $\dot{\epsilon}$ und Temperatur T .

Das temperaturabhängige rheologische Verhalten von Thermoplasten lässt sich in mehrere Bereiche einteilen. Bei niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g überwiegt die Energieelastizität. Für kleine Verformungen zeigt der Elastizitätsmodul E in diesem Bereich nur eine geringfügige Abhängigkeit von Temperatur und Dehnrates. In dem Temperaturbereich $T_g - 30 \text{ °C} < T < T_g$ weisen Thermoplasten eine ausgeprägte Viskoelastizität auf. Der Elastizitätsmodul und das Verformungsverhalten hängen stark von Temperatur und Dehnrates ab. Oberhalb von T_g hängt das weitere Verhalten vom Gefüge bzw. den übermolekularen Strukturen ab. Ist die Molmasse der Makromoleküle in einem amorphen Thermoplast groß genug, um Verschlaufungen auszubilden, überwiegt oberhalb von T_g zunächst die Entropieelastizität. In diesem Bereich zeigt der Elastizitätsmodul wieder eine geringe Abhängigkeit von Temperatur und Dehnrates. Aufgrund der physikalischen Vernetzungsstellen verhält sich das Material wie ein Elastomer. Nimmt die Temperatur weiter zu, verhält sich der amorphe Thermoplast zunächst wie eine hochzähe gummiartige Flüssigkeit und schließlich wie eine viskose Flüssigkeit. In teilkristallinen Thermoplasten stellen die kristallinen Bereiche große physikalische Vernetzungsstellen dar, weshalb sich der Elastizitätsmodul im Glasübergang nicht so stark ändert wie bei den amorphen Thermoplasten. Bei Annäherung an die Schmelztemperatur T_m beginnen bereits einige Kristallbereiche zu schmelzen, was sich in einer kontinuierlichen Abnahme des Elastizitätsmoduls äußert. Die verbleibenden Kristallbereiche schmelzen schließlich bei T_m , was den Übergang zur viskosen Flüssigkeit darstellt. [18 S. 125–130, 23 S. 529–532]

2.1.2.2 Fließverhalten von Polymerschmelzen

Die Viskosität ist ein Maß für den inneren Widerstand des Fluides gegen eine während des Fließens kontinuierlich wirkende Kraft [23^{S. 494}, 24^{S. 20}]. Sie entscheidet maßgeblich über die Verarbeitbarkeit von Polymeren im schmelzflüssigen Zustand. In Abhängigkeit des vorliegenden Spannungszustandes wird zwischen Scher-, Dehn- und Volumenviskositäten unterschieden [23^{S. 494}]. Bei der Verarbeitung durch Extrudieren und Spritzgießen ist die Scherviskosität η von Relevanz, da die Polymerschmelze hauptsächlich geschert wird [23^{S. 494}, 24^{S. 20}]. Weiterhin wird zwischen der dynamischen Viskosität η und der auf die Dichte normierten kinematischen Viskosität unterschieden. In dieser Arbeit werden die Begriffe Viskosität, dynamische Viskosität und Scherviskosität synonym verwendet.

Im Falle eines Newton'schen Fluides ist die Viskosität nur von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck abhängig [25^{S. 85}]. Für gegebene Bedingungen lässt sich das Fließverhalten der Flüssigkeit mit einer Viskositätszahl beschreiben. Die Viskosität η ist unabhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$. Für die meisten Fluide – insbesondere auch Kunststoffschmelzen – reicht die Angabe eines einzigen Viskositätswertes zur Charakterisierung nicht aus. Das Fließverhalten der Polymerschmelzen wird daher in Fließkurven $\eta(\dot{\gamma})$ angegeben [24^{S. 22}]. Bei strukturviskosen/scherverdünnenden Flüssigkeiten nimmt die Scherviskosität η mit zunehmender Scherrate $\dot{\gamma}$ ab. Im Falle der Dilatanz/Scherverdickung¹ ist der Zusammenhang umgekehrt. Kunststoffschmelzen und -lösungen zeigen in der Regel ein strukturviskoses Fließverhalten [25^{S. 91}]. Ursache für das strukturviskose Verhalten von Kunststoffschmelzen ist die Ausrichtung von starren Teilchen und Segmenten sowie die Deformation flexibler Knäule durch das Geschwindigkeitsgefälle. Eine erhöhte Molmasse bzw. Polymerkettenlänge begünstigt diese Prozesse und damit die Strukturviskosität [23^{S. 505}]. Davon abgesehen nimmt die Viskosität η mit steigender Molmasse bei gleichbleibender Molekülkonstitution und -konfiguration zu [22^{S. 102}, 23^{S. 497}]. Verantwortlich dafür ist die zunehmende Anzahl an Verschlaufungen zwischen Molekülen, die im Gegensatz zu Überlappungen, welche bei niedrigen Molmassen dominieren, wie Vernetzungspunkte wirken. Während eine größere Molmasse, mehr langkettige Verzweigungen, steigender Verarbeitungsdruck und ein erhöhter Füllstoffanteil die Viskosität von Kunststoffschmelzen erhöhen, führt eine höhere Temperatur, die

¹ Die Scherviskosität von Dispersionen und die Dehnviskosität von Kunststoffschmelzen verhält sich häufig dilatant [23]. Nimmt die Scherviskosität η bei konstanter Scherrate $\dot{\gamma}$ mit der Zeit zu bzw. ab, wird dies als rheopex bzw. thixotrop bezeichnet.

Zugabe von Weichmachern, höhere Scherraten und Degradation in Form von Kettenspaltungen zu einer Viskositätsabnahme [26^{S. 75}].

2.1.2.3 Bruchverhalten

Der Bruch von Thermoplasten bzw. von Polymeren im Allgemeinen kann ganz unterschiedlich in Erscheinung treten. Generell lässt sich zwischen den beiden Grenzfällen des Spröd- und Zähbruchs unterscheiden. Beim Sprödbruch reißt das Material ohne Fließprozesse senkrecht zur Spannungsrichtung. Mikrorisse sind entweder bereits im Material vorhanden oder entstehen unter Dehnung durch Hohlrumbildung in amorphen Bereichen oder durch Lamellenseparation in kristallinen Bereichen. Bei weiterer Belastung wachsen diese Mikrorisse, bis es zum abrupten Versagen (Gewaltbruch) kommt. Im Gegensatz dazu bildet sich der Zähbruch in Richtung der Scherspannung aus. Durch viskoses Fließen gleiten Kettensegmente und, falls vorhanden, auch ganze Kristallbereiche voneinander ab. Weiterhin kann es zur Entschlafung von Kettenverhakungen kommen. Auf molekularer Ebene basiert der Zähbruch demnach auf langreichweitigen Umordnungsprozessen, die eine gewisse Segmentbeweglichkeit in den Makromolekülen erfordern. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dehnrate verschiebt sich daher das Bruchverhalten in Richtung Zähbruch. Der Übergang von sprödem zu zähem Bruchverhalten liegt je nach Definition bei 10 oder 20 % Bruchdehnung. [23^{S. 611}]

Im Vergleich zu den physikalischen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen weisen die kovalenten Bindungen in der Polymerkette eine deutlich höhere Bindungsenergie auf. Im Polymerbulk¹ liegen die Kettenachsen der Segmente im Allgemeinen nur zu einem geringen Teil in Zugrichtung. Dies führt zu einer ungleichmäßigen Beanspruchung², wobei die kovalenten Bindungen der in Zugrichtung ausgerichteten Kettensegmente am stärksten belastet sind. In duktilen Polymeren werden diese Spannungsspitzen durch Fließprozesse abgebaut, während in steifen Polymeren die am stärksten belasteten kovalenten Kettenbindungen brechen. Diese Betrachtung verdeutlicht auch, dass Vorzugsorientierungen der Polymerketten das Bruchverhalten auf molekularer Ebene und damit auch die Zugfestigkeit maßgeblich beeinflussen. Mit zunehmendem Orientierungsgrad nimmt die Zugfestigkeit der Polymere zu, da die Belastung auf mehr in Zugrichtung ausgerichtete Kettensegmente verteilt wird.

¹ Als Bulk (dt.: Hauptteil, Masse) wird der Teil des Materials bezeichnet, der nicht durch die Grenzflächen beeinflusst ist.

² Daraus ergibt sich eine weitere Spannungsüberhöhung auf molekularer Ebene. Diese überlagert sich mit defekt-basierten (Risse, Kerben, etc.) Spannungsüberhöhungen.

Besonders offensichtlich wird dies bei verstreckten Fasern, deren Zugfestigkeiten meist um ein Vielfaches höher ist als die des Bulkmaterials. Aber auch bei spritzgegossenen Bauteilen tritt dieser Effekt auf. Hier werden Molekülsegmente in Spitzrichtung ausgerichtet, was die Zugfestigkeit in dieser Richtung erhöht. [23^{S. 613–619}]

2.1.3 Struktur und Eigenschaften additiv gefertigter Polymerkomponenten

Besonderheiten hinsichtlich Struktur und Eigenschaften additiv gefertigter Polymerkomponenten ergeben sich im Wesentlichen aus dem sukzessiven Aufbau. Bei der MatEx wird das Polymer über die Extrusions- bzw. Absetzdüse Spur für Spur und Lage für Lage aufgebracht. Nach dem Austritt aus der Düse tritt das Polymer in Kontakt mit zuvor abgelegten Spuren, welche sich unterhalb und, falls vorhanden, in gleicher Ebene befinden. Diese angrenzenden Spuren sowie die umgebende Atmosphäre weisen eine deutlich niedrigere Temperatur als das Polymer nach Düsenaustritt auf. Begünstigt durch ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Spur erfährt das Polymer eine sehr hohe Abkühlrate. Makroskopisch führt dies zu einer guten Formstabilität bzw. -genauigkeit, da das Polymer schnell erstarrt und somit an der abgeschiedenen Position verbleibt und nicht wegfließt. Durch das schnelle Abkühlen nimmt die Segmentbeweglichkeit rasch ab und es wird ein Nichtgleichgewichtszustand eingefroren. Der schnelle Abkühlprozess beeinflusst die Anbindung an die angrenzenden Polymerspuren. Die bereits vorhandenen Polymerspuren werden unvollständig benetzt und es verbleiben Hohlräume zwischen den Spuren. Auf molekularer Ebene führt die schnell abnehmende Segmentbeweglichkeit zu einer reduzierten Interdiffusion im Grenzflächenbereich, was die Grenzflächenfestigkeit zwischen den Spuren herabsetzt. Diese charakteristische Struktur beeinflusst maßgeblich das makroskopische mechanische Verhalten, insbesondere das Bruchverhalten. Anisotrope mechanische Eigenschaften sind die Folge. Die Zugfestigkeit ist in Extrusionsrichtung am höchsten. Spannungsüberhöhungen an den Hohlräumen sowie die reduzierte Interdiffusion zwischen den Spuren resultieren in einer verringerten Zugfestigkeit senkrecht zur Extrusionsrichtung. [27]

Die hohen Abkühlraten nach der Extrusion führen zu einem Nichtgleichgewichtszustand mit hohem freien Volumen. Im weiteren Prozessverlauf erfahren die Polymerschichten eine periodische Wiedererwärmung durch die darüber aufgebrachten Schichten. Dabei wird die Oberseite der Schicht stärker erwärmt, was Relaxations- und Schrumpfungsprozesse in diesem Bereich begünstigt. Diese wiederum resultiert in Eigenspannungen, welche zu Verzug, Lagen-delamination oder Ablösung von der Bauplattform führen können. [28, 29]

Bis zur Glasübergangstemperatur T_g laufen Relaxationsprozesse ab, welche strukturelle Nichtgleichgewichtszustände im Grenzflächenbereich zwischen den Spuren abbauen und damit die Grenzflächenfestigkeit erhöhen. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse nimmt exponentiell mit der Temperatur T zu ($\sim e^T$), was die Bedeutung der lokalen thermischen Historie verdeutlicht. In teilkristallinen Thermoplasten stellen die Kristallite Hindernisse für die Interdiffusion dar. Für den MatEx-Prozess sind daher primär amorphe Thermoplasten und Thermoplasten mit einer geringen Kristallisationsneigung geeignet. Das Zeitfenster, in der das Polymer bzw. die Grenzfläche zur angrenzenden Spur oberhalb von T_g ist, lässt sich durch eine erhöhte Extrusions- und Plattformtemperatur sowie über eine höhere Spurbhöhe und -breite erhöhen. [27]

In Bezug auf die Zugfestigkeit hat sich die Spurbbreite als positiver und die Spurbhöhe als negativer Einfluss herausgestellt, obwohl eine Erhöhung beider Parameter das Zeitfenster für die Interdiffusion vergrößert. Der negative Effekt der Spurbhöhe wird in der Literatur auf größere Hohlräume zwischen den Spuren mit steigender Spurbhöhe zurückgeführt. Aufgrund der anisotropen Werkstoffeigenschaften beeinflussen auch sämtliche Parameter, die in Bezug zur Aufbaurichtung und Strategie stehen, die Bauteileigenschaften. Weiterhin haben sich die Extrusions- und Plattformtemperatur als positive Einflussgrößen auf die Zugfestigkeit herausgestellt, was in der verbesserten Benetzung und Interdiffusion begründet liegt. Der positive Effekt der Extrusionstemperatur ist jedoch begrenzt. Bei zu hohen Temperaturen treten Degradationsprozesse auf, die zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Zudem führen hohe Extrusionstemperaturen auch zu einer Verschlechterung der Formgenauigkeit und Oberflächenrauheit. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann zudem über ein lokales Vorwärmen der vorherigen Lage im Prozess, beispielsweise über einen Laser oder eine Infrarotlampe, sowie über eine nachträgliche thermische Behandlung des gesamten Bauteils erreicht werden. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Benetzung und Reduktion der Hohlräume zwischen den Spuren ist das Durchführen des Prozesses im Vakuum. [28, 30, 31]

2.1.4 Verwendete Polymerwerkstoffe

In dieser Arbeit werden drei, in der MatEx gängige [28], technische Polymerwerkstoffe untersucht, welche auf Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Glykol modifiziertem Polyethylenterephthalat (PETG) und Polymilchsäure (PLA) basieren. Zusätzlich zu diesen Grundkomponenten enthalten die technischen Werkstoffformulierungen Additive, welche neben den Eigenschaften auch die Verarbeitbarkeit verbessern oder erst zufriedenstellend

ermöglichen [19^{S. 111}]. Tabelle 2-1 zeigt eine Übersicht der wesentlichen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe. Die Zusammensetzung der Werkstoffformulierungen variiert von Hersteller zu Hersteller. Dies führt zu Abweichungen in den Werkstoffeigenschaften und muss bei einem Vergleich mit Literaturdaten berücksichtigt werden. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere hängen die aufgeführten Eigenschaften zudem von den Messbedingungen wie beispielsweise der Heiz- oder Dehnrates ab. Insbesondere die mechanischen Eigenschaften sind darüber hinaus noch von den Herstellparametern der Prüfkörper abhängig.

Tabelle 2-1: Übersicht ausgewählter mechanischer und physikalischer Eigenschaften der verwendeten Polymerwerkstoffe, sowie empfohlener MatEx-Verarbeitungsparameter. Die mit * markierten Werte sind Herstellerangaben zu den verwendeten Werkstoffformulierungen. Die anderen Angaben entsprechen typischen Werten für die Polymere ABS, PETG und PLA.

	ABS	PETG	PLA
Zugfestigkeit σ_y in MPa	39 ^{*[32]}	32 ^{*[33]}	40 ^{*[34]}
Bruchdehnung ε_b in %	20 ^{*[32]}	6.8 ^{*[33]}	4-7 ^[35]
Elastizitätsmodul E in GPa	2-2.9 ^[36]	1.47 ^{*[33]}	2.86 ^{*[34]}
Dichte in g/cm ³	1.04 ^{*[32]}	1.25 ^{*[33]}	1.22 ^{*[34]}
Spezifische Wärmekapazität in kJ/kg K	1.4 ^[36]	1.5 ^[36]	1.2 ^[36]
Wärmeleitfähigkeit in W/m K	0.23-0.24 ^[36]	0.26-0.27 ^[36]	0.13-0.16 ^[36]
Wärmeausdehnungskoeffizient in 10 ⁻⁵ /K	10.8-23.4 ^[36]	12.0-12.3 ^[36]	12.6-14.5 ^[36]
Glasübergangstemperatur T_g in °C	88-120 ^[36]	81 ^{*[33]}	55-60 ^{*[34]}
Schmelztemperatur T_m in °C	(amorph)	(amorph)	165-180 ^{*[34]}
Extrusionstemperatur T_e in °C	220-240 ^{*[32]}	230-240 ^{*[33]}	190-230 ^{*[34]}
Plattformtemperatur T_{s0} in °C	80-105 ^{*[32]}	80 ^{*[33]}	50-70 ^{*[34]}

Während das verwendete ABS und PETG eine amorphe Struktur aufweisen, kann sich im untersuchten PLA auch eine teilkristalline Struktur ausbilden. Bei Raumtemperatur befinden sich alle Werkstoffe im Glaszustand, wobei PLA die niedrigste und ABS die höchste Glasübergangstemperatur aufweisen. Für den MatEx-Prozess liegt die empfohlene Extrusionstemperatur zwischen 190 und 240 °C und die empfohlene Plattformtemperatur zwischen 50 und 105 °C. Die verwendeten Polymerwerkstoffe weisen demnach relativ geringe Anforderungen an die Verarbeitbarkeit auf. Im Gegensatz zu beispielsweise Polyamid (PA) und Polyetheretherketon (PEEK) lassen sie sich mit den meisten handelsüblichen MatEx-Anlagen verarbeiten.

Die untersuchten Werkstoffe haben einen Elastizitätsmodul E zwischen 1.5 und 3 GPa und eine Zugfestigkeit zwischen 30 und 40 MPa. Die mechanischen Eigenschaften hängen stark von den Herstell- und Testbedingungen der additiv gefertigten Prüfkörper ab. Da diese Bedingungen zwischen den Datenblättern bzw. Herstellern variieren, ist ein direkter Vergleich zwischen den Werkstoffen schwierig. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, erfolgt in dieser Arbeit zunächst eine Grundcharakterisierung der Werkstoffe unter definierten, vergleichbaren Herstell- und Testbedingungen (vgl. Kap. 5.1).

2.1.4.1 Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS)

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) ist ein weitverbreiteter technischer Kunststoff, der unter anderem in Fahrzeugen, Haushaltswaren und Spielzeug zum Einsatz kommt [37 S. 416]. Das thermoplastische Terpolymer ist aus Acrylnitril, Butadien und Styrol Monomeren aufgebaut. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

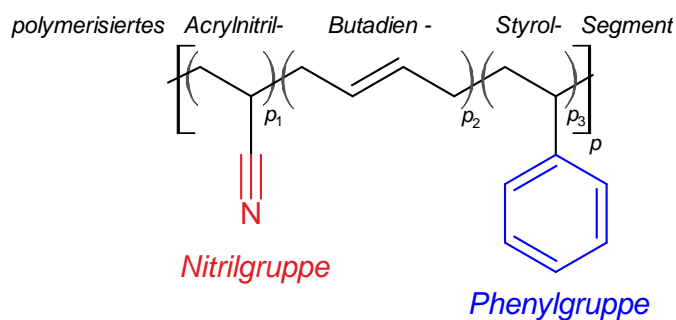


Abbildung 2-2: Chemische Strukturformel von ABS mit Bezeichnung der wesentlichen funktionellen Gruppen. Bei der Synthese entsteht eine Mischung aus Acrylnitril-Styrol-Copolymer ($p_2 = 0$) und gepfropftem Polybutadien ($p_1 = p_3 = p = 1$).

Bei den technisch relevanten Syntheseverfahren entsteht eine Polymermischung aus Acrylnitril-Styrol-Copolymer und gepfropftem Polybutadien. Das Resultat ist ein mehrphasiges System, in dem die harte Matrix aus Acrylnitril-Styrol-Copolymer besteht. Darin sind weiche Partikel aus Polybutadien eingelagert, welches mit Acrylnitril und Styrol gepfropft ist. Übliche Zusammensetzungen liegen im Bereich 15 - 35 % Acrylnitril, 5 - 30 % Butadien und 40 - 60 % Styrol. [37 S. 415]

In dieser Arbeit wird gelbes ABS Extrafill™ von Filamentum® verwendet. Neben der Grundkomponente enthält dieser technische Polymerwerkstoff noch Additive, deren Anteil nach Herstellerangaben unter 2 % liegt. [38]

2.1.4.2 Glykol modifiziertes Polyethylterephthalat (PETG)

Die Polykondensation von Terephthalsäure und Ethylenglykol führt zu Polyethylterephthalat (PET). PET ist einer der technisch bedeutendsten Polyester und findet in kristalliner Form vor allem Anwendung in der Elektrotechnik und dem Maschinenbau. In amorpher Form ist es bis zu einer Wandstärke von 5 mm transparent und kommt aufgrund der guten Barriereigenschaften bezüglich Sauerstoff und CO₂ als Verpackungsmaterial und Trägermaterial in Klebstreifen zum Einsatz. [37 S. 195–196]

Im Falle von glykolmodifiziertem Polyethylterephthalat (PETG) wird ein Teil des Ethylenglykols durch ein anderes Glykol ersetzt, wodurch die Periodizität des Polymers gestört wird (vgl. Abbildung 2-3). Dies führt zu einer reduzierten Kristallisationsneigung, Glasübergangstemperatur, Verarbeitungstemperatur und Viskosität. Als substituierendes Glykol kommt häufig Cyclohexane-1-4-Dimethanol zum Einsatz. Die Eigenschaften des resultierenden PETG sind abhängig von der Art und dem Verhältnis der Glykolkomponenten. Die Eigenschaften des PETG lassen sich dadurch für die Verarbeitung mittels MatEx einstellen. PETG-Werkstoffformulierungen für den MatEx-Prozess weisen üblicherweise eine amorphe Struktur auf [39].

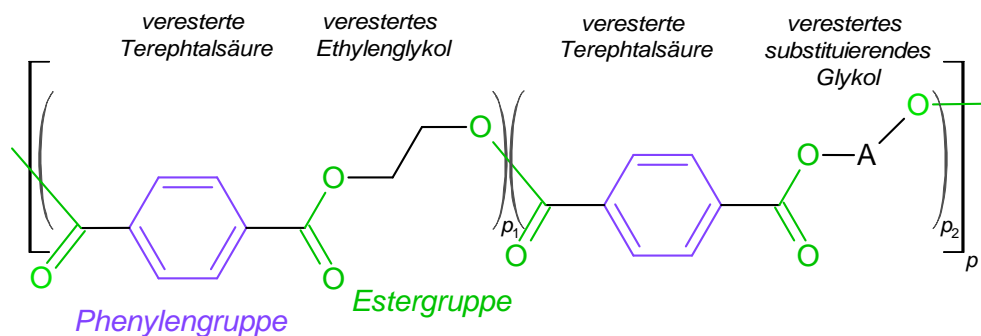


Abbildung 2-3: Chemische Strukturformel von PETG mit Bezeichnung der wesentlichen funktionellen Gruppen. Der linke Teil (p_1) entspricht PET. Im rechten Teil (p_2) ist Ethylenglykol durch ein anderes Glykol (HO-A-OH) substituiert.

In dieser Arbeit wird transparentes PETG PolyLite™ von Polymaker® mit der ChargenNr. 180811301 verwendet. Neben der Grundkomponente enthält dieser technische Polymerwerkstoff noch Additive, deren Anteil nach Herstellerangaben unter 10 % liegt. Angaben zu der Glykolmodifizierung sind in den Datenblättern des Herstellers nicht zu finden. [33, 40]

2.1.4.3 Polymilchsäure (PLA)

Polymilchsäure (PLA, engl.: polylactic acid) ist ein aliphatischer Polyester (vgl. Abbildung 2-4), der aus nachwachsenden Ressourcen wie Milchsäure oder Maisstärke synthetisiert wird.

Zudem ist PLA unter industriellen Bedingungen biologisch abbaubar, was es zu einem nachhaltigen Polymerwerkstoff macht. Aufgrund seiner Biokompatibilität findet PLA Anwendung in der Medizintechnik beispielsweise für Implantate. Weitere Einsatzfelder liegen in nachhaltigen Verpackungsmaterialien und Textilfasern. [35]

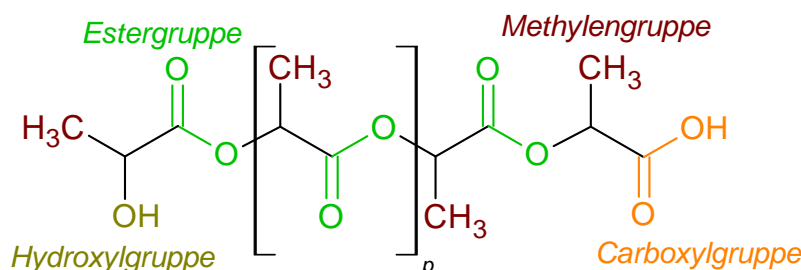


Abbildung 2-4: Chemische Strukturformel von PLA mit Bezeichnung der wesentlichen funktionellen Gruppen.

Milchsäure ist ein chirales Molekül, das in zwei enantiomeren Zuständen, der D- und L-Milchsäure, vorliegen kann. Je nach Zusammensetzung variieren die Eigenschaften des Polymers. Insbesondere die Kristallisationsneigung lässt sich somit einstellen. [35]

In dieser Arbeit wird schwarzes PLA PLUS von Filamentworld mit der ChargenNr. P20008072020 verwendet. Es handelt sich hierbei um das PLA Ingeo™ 3D870 von NatureWorks®. Neben der Grundkomponente enthält dieser technische Polymerwerkstoff noch Additive, deren Anteil nach Herstellerangaben unter 15 % liegt.

2.1.5 Zusammenfassung

In der additiven Fertigung (AM) werden Bauteile basierend auf 3-D-Modelldaten sukzessive aufgebaut. Der Prozess bietet enorme technische, ökonomische und ökologische Potentiale. In dieser Arbeit kommt das AM-Verfahren der Werkstoffextrusion (MatEx) zum Einsatz. Die thermoplastische Polymerschmelze wird über eine Absetzdüse gezielt dosiert und geht anschließend eine thermische Reaktionsverbindung mit angrenzenden Spuren ein. Die Verarbeitbarkeit sowie die resultierenden Bauteileigenschaften werden maßgeblich durch die Struktur-Eigenschaftskorrelation der Polymere bestimmt.

Das viskoelastische Materialverhalten von Polymeren hängt von der Segmentbeweglichkeit in den Makromolekülen ab und ergibt sich aus einem breiten zeitabhängigen Spektrum an Relaxationsprozessen. Die Relaxationszeiten t_i beschreiben die Zeitabhängigkeit der entsprechenden Relaxationsmoden. Charakteristische Relaxationszeiten sind die Reptationszeit t_d (Bewegung des ganzen Makromoleküls) und die Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} (Bewegung im Bereich der Kettenenden). Die Viskosität entscheidet maßgeblich über die Verarbeitbarkeit

von Polymerwerkstoffen im schmelzflüssigen Zustand. Für das Extrudieren ist die Scherviskosität η relevant, da die Polymerschmelze hauptsächlich geschert wird.

Struktur und Eigenschaften additiv gefertigter Polymerkomponenten resultieren maßgeblich aus dem sukzessiven Aufbau. Durch den schnellen Abkühlprozess ist die Benetzung vorhandener Polymerspuren und die Interdiffusion im Grenzflächenbereich unvollständig. Anisotrope mechanische Eigenschaften sind die Folge. Die Zugfestigkeit ist in Extrusionsrichtung am höchsten. Spannungsüberhöhungen an den Hohlräumen sowie die reduzierte Interdiffusion zwischen den Spuren führt zu einer verringerten Zugfestigkeit senkrecht zur Extrusionsrichtung. Bis zur Glasübergangstemperatur T_g werden diese strukturellen Nichtgleichgewichtszustände im Grenzflächenbereich durch Relaxationsprozesse abgebaut. Dies verdeutlicht die Bedeutung der lokalen thermischen Historie. In teilkristallinen Thermoplasten wird die Interdiffusion zusätzlich durch Kristallite behindert.

In dieser Arbeit werden die drei technischen Polymerwerkstoffe Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Glykol modifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG) und Polymilchsäure (PLA) betrachtet. Zusätzlich zu diesen Grundkomponenten enthalten die technischen Werkstoffformulierungen Additive, welche neben den Eigenschaften auch die Verarbeitbarkeit verbessern oder erst zufriedenstellend ermöglichen. Da die Eigenschaften von der exakten Werkstoffformulierung, den Herstell- und Prüfbedingungen abhängen, bietet die Literatur nur eine bedingt belastbare Datengrundlage. Die für diese Arbeit relevanten Werkstoffeigenschaften werden daher zunächst unter genau definierten, vergleichbaren Herstell- und Testbedingungen ermittelt.

2.2 Polymer-Metall-Verbindungen

Insbesondere im Leichtbau ist das Verbinden unterschiedlicher Bauelemente und Werkstoffe oftmals erforderlich [4 S. 284]. Die Notwendigkeit von Verbindungsstellen resultiert aus produktionsbedingten Größenlimitierungen einzelner Komponenten sowie aus lokal unterschiedlichen Anforderungen an Funktionalität und Werkstoffeigenschaften [3, 6, 7]. Das Verbinden der einzelnen Komponenten lässt sich nach dem Wirkprinzip in formschlüssiges, kraftschlüssiges und stoffschlüssiges Fügen einteilen [41 S.522]. Entsprechende Beispiele hierfür sind die Niet-, die Schraub- und die Klebverbindung. Neben einer Gewichtszunahme durch die Schrauben bzw. Nieten bedingen die ersten beiden Verbindungsarten eine Modifikation (Bohrloch) der Fügeteile und führen zu Spannungskonzentrationen um die Verbindungsstelle.

Zum stoffschlüssigen Fügen von Thermoplasten bzw. thermoplastbasierten Werkstoffen mit einem (Metall-) Halbzeug müssen die Polymermoleküle im Grenzflächenbereich eine hinreichende Beweglichkeit besitzen [9 S. 208]. Die dafür notwendige Energie kann beispielsweise über Reibung [42, 43], Lasereinstrahlung [44–47] oder Vorwärmung von Polymerschmelze und Fügepart [9 S. 206–215, 10–15, 48–51] bereitgestellt werden. Durch das externe Aufbringen von Druck kann die Anbindung zusätzlich forciert werden [9 S. 175]. Dies kann in einer geschlossenen Kavität [48–51] sowie durch eine gleichzeitige oder nachgelagerte Konsolidierung über eine Walze oder einen Stempel erfolgen [13, 14, 45]. Eine Übersicht verschiedener Technologien zur Herstellung stoffschlüssiger Aluminium-Thermoplast-Verbindungen ist beispielsweise in der Veröffentlichung von Temesi et al. [52] zu finden. Zur Herstellung von Thermoplast-Metall-Hybriden mittels additiver Fertigungsverfahren sind in der Literatur im Wesentlichen zwei Verfahrensansätze zu finden. Bei dem ersten Ansatz wird Polymerpulver in Kontakt zur Metalloberfläche gebracht und per Laser im selektiven Lasersinterverfahren aufgeschmolzen [47, 53]. Chueh et al. [47] stellt weiterhin einen Ansatz vor, in dem der Polymer- und Metallteil parallel aufgebaut werden. In diesem Fall wird ein Metall- und ein Polymerpulver nebeneinander aufgebracht und mittels Laser nacheinander aufgeschmolzen. Neben der Durchmischung der Pulver im Prozess stellt insbesondere die thermische Degradation des Polymers beim Aufschmelzen des Metallpulvers ein Problem dar. Bei dem zweiten Ansatz, welcher auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, wird das Polymer in schmelzflüssiger Form im MatEx-Prozess auf ein beheiztes Metallhalbzeug aufgebracht (vgl. Kap. 2.2.4) [10–15]. Vom Prinzip her ist dieser Ansatz vergleichbar mit dem dosierten Aufbringen eines Schmelzklebstoffes. Es lassen sich daher viele Grundlagen aus der Klebtechnik übertragen [9]. Das Metallsubstrat bzw. -adhärent stellt einen Fügepartner dar. Der andere Fügepartner entspricht dem additiv aufgebauten Polymerteil. Der Übergang zwischen Klebschicht und Fügepart verläuft auf dieser Seite fließend.

Beim Kleben ist die Temperaturbelastung der Fügepartner im Vergleich zum Schweißen und Löten gering. Weitere Vorteile der Klebverbindung liegen beispielsweise in der gleichmäßigen Spannungsverteilung, der isolierenden und schwingungsdämpfenden Wirkung sowie der hohen Automatisierbarkeit. Dem gegenüber stehen unter anderem die hohen Anforderungen an die Oberflächen sowie den Applikationsprozess, welche eine sorgfältige Prozesskontrolle erfordern. Zudem bedarf die bedingte Alterungsbeständigkeit der Klebung, die hohe Anfälligkeit für Schälbelastungen sowie die vergleichsweise geringe Klebschichtfestigkeit besonderer

Sorgfalt im Konstruktions- und Auslegungsprozess. Einen weiteren Nachteil stellt die aufwändige Prüfung und schwierige Bewertung¹ geklebter Verbindungsstellen dar. [9^{S. 353–361}]

Die meisten Nachteile von Klebungen lassen sich durch ein klebgerechtes Design oder durch ein hybrides Anbindungskonzept kompensieren [9^{S. 606–617}]. Neben dem Stoffschluss stellt dann beispielsweise der Formschluss einen alternativen bzw. parallelen Lastpfad dar. Diese Konzepte kommen insbesondere bei sicherheitskritischen Anwendungen zum Einsatz. Beispiel hierfür sind geklebte und genietete Verbindungen in der Luftfahrt² [55^{S. 583}]. Ein weiteres Beispiel stellt das Umspritzen im Spritzguss dar [6, 56]. Der Formschluss erfolgt hier über makroskopische Hinterschneidungen oder Durchgänge im Metallteil, welche durch die einströmende Polymerschmelze ausgefüllt werden³. Hybride Verbindungen mit formschlüssigen Anteilen lassen sich ebenfalls im additiven Fertigungsprozess realisieren [3, 14, 15, 57, 58].

Die Adhäsion bzw. Oberflächenhaftung beruht auf den Wechselwirkungskräften in der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substrat. Der Klebstoff bzw. das Adhäsiv ist ein nichtmetallischer Werkstoff, der durch Adhäsion und Kohäsion (innere Festigkeit) Fügepartner verbinden kann [9^{S. 3}]. Aufgrund der schweren messtechnischen Zugänglichkeit der Grenzschicht zwischen Adhäsiv und Substrat ist eine direkte „Adhäsionsmessung“ nicht möglich. Eine universelle Adhäsionstheorie, die alle Adhäsionserscheinungen erklären kann, gibt es wegen der Komplexität der zugrundeliegenden Grenzflächenphänomene nicht. Im Laufe der Jahre sind eine Vielzahl von Theorien entstanden mit dem Ziel, die beobachteten Adhäsionserscheinungen zu erklären. Im Wesentlichen versuchen diese, häufig auch als Adhäsionsmechanismen⁴ bezeichneten Theorien, die Adhäsion basierend auf einem chemischen, physikalischen oder mechanischen Wechselwirkungseffekt zu begründen. Eine konkrete Aussage hinsichtlich der Adhäsionsfestigkeit ermöglichen diese, auf idealisierten Bedingungen basierende Theorien, in der Regel nicht. Die vorherrschenden chemischen,

¹ Zerstörungsfreie Prüfverfahren wie die Ultraschallprüfung ermöglichen die Detektion makroskopischer Defekte. Die festigkeitsmindernde Wirkung aufgrund molekularer Effekte im Bereich der Grenzschicht ist jedoch kaum erfassbar [9^{S. 360}].

² Zur Anbindung von CFK (kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff) an Metall gibt es weitere hybride Anbindungskonzepte auf mesoskopischer und makroskopischer Ebene. Der Formschluss erfolgt hier beispielsweise über Pinstrukturen [7] bzw. über einen umspritzten und einlamierten Metalleinleger [54].

³ Aus der englisch sprachigen Literatur sind hier die Konzepte „Polymer to metal direct adhesion“ und „injection overmolding“ zu nennen.

⁴ Hier sind beispielsweise die mikromechanische Adhäsion, die Chemisorption, die Säure-Base-Theorie, die Polarisationstheorie, die Diffusionstheorie sowie die elektrochemische Doppelschicht zu nennen [9^{S. 326–331}].

physikalischen und mechanischen Wechselwirkungseffekte überlagern und beeinflussen sich gegenseitig und lassen sich daher in ihrer spezifischen Wirkung nicht trennen. [9^{S. 325–332}]

Habenicht [9^{S. 325}] unterscheidet zwischen mechanischer und spezifischer Adhäsion. Das Modell der mechanischen Adhäsion beruht auf formschlüssigen Verankerungen des Klebstoffes in Poren, Kapillaren sowie Hinterschneidungen der Fügeiteiloberfläche. Das formschlüssige Fügen durch Einbetten oder Umspritzen entspricht demnach einer makroskopischen Variante der mechanischen Adhäsion [41^{S. 522}, 56]. Adhäsionserscheinungen mit einem Wirkungsbereich bis 1 nm, die auf thermodynamischen, physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten basieren, werden als spezifische Adhäsion zusammengefasst. Die sehr geringe Reichweite dieser Wechselwirkungseffekte verdeutlicht die Bedeutung einer intensiven Benetzung der Substratoberfläche durch das Adhäsiv. Sie ist Voraussetzung, dass sich die relevanten Gruppen der Moleküle des Klebstoffes den Oberflächenatomen des Substrates hinreichend nähern, um die kurzreichweitigen Wechselwirkungen auszubilden. [9^{S. 325–332}]

Die Eigenschaften einer adhäsiven Polymer-Metall-Verbindung hängen von dem Oberflächenzustand des Substrates, dem Applikationsprozess und der chemischen Struktur des Polymers ab. Letztere ist in Kombination mit der chemischen Struktur der Metalloberfläche für die Art der Wechselwirkungen in der Grenzschicht entscheidend. Im Folgenden wird auf die spezifische Adhäsion, die Benetzung von Oberflächen sowie die Oberflächenbeschaffenheit des Aluminiumsubstrates eingegangen. Basierend auf diesen Grundlagen wird anschließend der Stand der Forschung in Bezug auf die Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Prozess diskutiert.

2.2.1 Spezifische Adhäsion

Die Grundlage für die spezifische Adhäsion bilden im Wesentlichen physikalische und chemische Adsorptionsvorgänge¹. Die physikalische Adsorption ist im Gegensatz zur chemischen Adsorption ein reversibler Prozess, der auf Van-der-Waals-Bindungen beruht. Es findet kein Elektronenaustausch statt und die chemische Struktur der Bindungspartner bleibt erhalten. Diese Bindungen weisen Bindungsenergien von bis zu 50 kJ/Mol auf und basieren auf Dipol-, Dispersions- und Induktionskräften. Grundlage ist die Wechselwirkung zwischen

¹ Adsorption ist die Anreicherung von Stoffen an den Grenzflächen zwischen zwei Körpern im Rahmen vieler molekularer Einzelprozesse. In Abhängigkeit der Art der Bindungskräfte wird zwischen physikalischer und chemischer Adsorption unterschieden [9^{S. 322}].

positiven und negativen Ladungen. Aufgrund unterschiedlicher Elektronegativität der Atome eines Moleküls besitzen die Bindungen polaren Charakter. Fallen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte im Molekül nicht zusammen, liegt ein permanentes Dipolmoment vor. In Molekülen ohne permanentes Dipolmoment kommt es aufgrund innerer Elektronenbewegungen zur Ausbildung fluktuierender Dipole. Gelangen Dipole in unmittelbare Nähe der metallischen Substratoberfläche, kommt es zu Ladungsverschiebungen im Metall und zur Ausbildung eines Spiegeldipols. Das resultierende elektrische Feld bewirkt eine Anziehungskraft zwischen Substratoberfläche und Molekül, welche mit erhöhter Polarität zunimmt. Polare Substanzen werden daher besonders gut an Metalloberflächen gebunden. Bei größeren Molekülen sind neben der Polarität der einzelnen Dipole auch die sterische Anordnung der polaren Gruppen sowie anderer Seitenketten entscheidend für die Anziehungskraft zwischen Molekül und Substratoberfläche. Durch den Einbau polarer Hydroxyl- (-OH) oder Carboxylgruppen (-COOH) in Klebstoffe kann die Adhäsionsfestigkeit erhöht werden [9 S. 330]. Bei unedlen Metallen ist für das Adhäsiv jedoch nicht das sehr gut polarisierbare Metall, sondern dessen Reaktionsschicht auf der Oberfläche zugänglich. Die Anziehungskraft hängt dann von der Polarität der Gruppen auf der Oberfläche der Reaktionsschicht ab. Eine Oberflächenbehandlung hat daher häufig das Ziel, die Polarität wenig polarer Fügeiteiloberflächen durch chemische Veränderungen zu steigern. Wasserstoffbrückenbindungen stellen einen Sonderfall der zwischenmolekularen Wechselwirkungen dar und führen zu den höchsten Bindungsenergien. Gruppen wie -OH oder -NH besitzen einen stark polaren Charakter. Die geringe Größe des Wasserstoffatoms ermöglicht zudem eine besonders gute Annäherung der Dipole, wodurch die Bindungsenergie noch erhöht wird. Wasserstoffbrückenbindungen können auch zu Sauerstoffatomen in oxidierten Metalloberflächen ausgebildet werden. Mit zunehmender Temperatur nehmen Dipolkräfte aufgrund zunehmender Molekülbewegungen und -schwingungen stark ab. [9 S. 317–325]

Die chemische Adsorption ist ein irreversibler Prozess und führt mit Bindungsenergien von bis zu 500 kJ/mol zu deutlich höheren Bindungskräften als die physikalische Adsorption. Grundlage ist eine chemische Reaktion zwischen den Molekülen des Adhäsives und der Fügeiteiloberfläche. Damit sich diese hochenergetischen chemischen Bindungen ausbilden, bedarf es sehr reaktiver Gruppen in den Klebstoffmolekülen. Relevant ist diese Art der Adsorption daher primär bei reaktiven Klebstoffsystemen. Die reaktiven Gruppen, die zu einer Vernetzung bzw. Aushärtung des Klebstoffes führen, können auch mit der Fügeiteiloberfläche

chemisch reagieren. Aufgrund der hohen Bindungskräfte verbleiben bei einer durch Temperatur oder Druckänderung bedingten Desorption monomolekulare Schichten auf der Oberfläche. Für die in dieser Arbeit untersuchten Thermoplasten ist die chemische Adsorption aufgrund des Fehlens hinreichend reaktiver Gruppen nicht von Bedeutung. [9 S. 317–325]

Die Anordnung und Orientierung der Moleküle des Adhäsives im Kontakt zum Metall lässt sich mithilfe thermodynamischer und kinetischer Aspekte erläutern. Das System strebt ein Minimum der freien Enthalpie an. Entscheidend sind demnach energetische und entropische Triebkräfte. Energetisch ist ausschlaggebend, wie groß die Wechselwirkung zwischen einer funktionellen Gruppe im Molekül und den Atomen der Metalloberfläche im Vergleich zu den intermolekularen Wechselwirkungen ist. Daraus ergibt sich, welche funktionellen Gruppen der Moleküle bevorzugt mit der Metalloberfläche in Kontakt treten. Enthält das Adhäsiv mehrere Komponenten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, wird aus energetischer Sicht immer eine Komponente bevorzugt an der Grenzfläche zum Metall vorliegen. Entropische Triebkräfte wirken einer Entmischung entgegen, führen aber auch dazu, dass bevorzugt größere Moleküle in direktem Kontakt mit der Metalloberfläche stehen [59 S. 403]. Dadurch wird die Anzahl an translatorischen Freiheitsgraden erhöht. Dem entgegen wirken wiederum kinetische Gesichtspunkte, wonach kleine Moleküle beweglicher sind und somit die Oberfläche des Metalls schneller besetzen können. Die Situation im Kontakt zum Metall ist komplex und wird von energetischen, entropischen und kinetischen Aspekten bestimmt, deren Effekte teilweise gegenläufig sind. In jedem Fall kommt es im Grenzbereich zum Metall zu einer Vorzugsorientierung der Moleküle und bei mehrkomponentigen Systemen zu einer Segregation. Der Grenzbereich, in dem die Struktur und lokale Zusammensetzung von der im Bulk abweicht, wird als Interphase bezeichnet. Das Konzept des „weak boundary layer“ stellt diesen Bereich als potentielle Schwachstelle heraus [9 S. 327–328]. Dies ist insbesondere bei reaktiven Klebstoffsystemen plausibel, da es aufgrund der lokalen Entmischung zu einer unvollständigen Vernetzung kommt [9 S. 555]. Aber auch in nicht reaktiven Adhäsiven kann die Vorzugsanordnung und -ausrichtung der Moleküle eine Schwachstelle darstellen, da es beispielsweise weniger Verschlaufungen der Moleküle als im Bulk des Polymeres gibt.

2.2.2 Benetzung von Oberflächen

Kommt eine Flüssigkeit mit einem Festkörper in Kontakt, so beschreibt die Benetzung das Verhalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche. In Abhängigkeit der Eigenschaften der Festkörperoberfläche, der Flüssigkeit und der umgebenden Atmosphäre kann es von einer Filmbildung bis zur Bildung fast kugelförmiger Tropfen kommen. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand entspricht dem Minimum in freier Enthalpie und ergibt sich aus den Grenzflächenenergien¹ zwischen den beteiligten Medien. Die Grenzflächenenergie Γ entspricht der mechanischen Arbeit, die zur Vergrößerung der Grenzfläche benötigt wird. Diese Energie resultiert aus dem Unterschied der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen bzw. Molekülen im Inneren der Phasen und an der Phasengrenze. Die Benetzung der Substratoberfläche durch das Adhäsiv wird durch die Grenzflächenenergie Polymer-Substrat Γ_{PS} , Polymer-Atmosphäre Γ_{PA} und Substrat-Atmosphäre Γ_{SA} bestimmt. Eine vereinfachte² Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts in Form eines Kräftegleichgewichts im Tripelpunkt (vgl. Abbildung 2-5) ist in der Young-Gleichung (2-5) zu finden. [9 S. 335–351, 59 S. 347–355]

$$\cos(\phi_{PS}) = \frac{\Gamma_{SA} - \Gamma_{PS}}{\Gamma_{PA}} \quad (2-5)$$

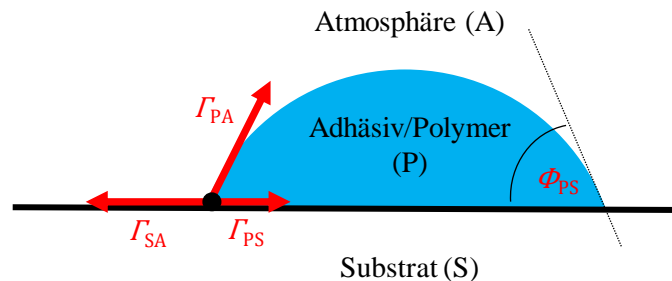


Abbildung 2-5: Grenzflächenenergien bzw. -spannungen sowie resultierender Benetzungswinkel für einen Adhäsivtropfen auf einem Substrat im Gleichgewichtszustand.

Die Benetzung der Substratoberfläche mit dem Polymer während des Applikationsprozesses ist eine unverzichtbare Voraussetzung für eine strukturelle Polymer-Metall-Anbindung [60 S. 59]. Das Resultat einer guten Benetzung ist ein geringer Benetzungswinkel ϕ_{PS} und eine hohe

¹ Die Grenzflächenspannung (N/m) wird analog zur Grenzflächenenergie (J/m²) verwendet [59 S. 4–6]. Für die Grenzflächen fest-gasförmig und flüssig-gasförmig werden zudem meist die Begriffe Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie verwendet [9 S. 340].

² Der Einfluss der Schwerkraft sowie das Tripelgebiet, in dem alle 3 Phasen in Kontakt stehen, werden nicht berücksichtigt.

Kontaktfläche¹ zwischen Adhäsiv und Adhärenz auf molekularer Ebene, die schließlich im festen Zustand zur Kraftübertragung zur Verfügung steht [16^{S. 5}]. Im Gegensatz dazu führt eine schlechte Benetzung zu einem großen Benetzungswinkel und auf mikroskopischer Ebene zu einer reduzierten Kontaktfläche, da das Adhäsiv nur unzureichend in die Täler des Rauheitsprofils eindringt [16^{S. 10}]. In der Klebtechnik werden daher Benetzungswinkel von weniger als 30 ° empfohlen [9^{S. 342}]. Zur Verringerung des Benetzungswinkels ϕ_{PS} nach Gleichung 2-5 kann für ein gegebenes System aus Adhäsiv und Substrat die Oberflächenenergie des Substrates Γ_{SA} im Rahmen einer Oberflächenbehandlung erhöht werden. Eine hohe Oberflächenenergie Γ_{SA} entspricht einer großen Anzahl hochenergetischer Gruppen auf der Metalloberfläche. Sie ist also die Grundlage für eine gute Benetzung sowie für hochenergetische physikalische und chemische Bindungen zum Adhäsiv. Grundsätzlich besitzen metallische und oxidische Substratoberflächen eine hohe Oberflächenenergie Γ_{SA} und werden durch Flüssigkeiten mit einer geringen Oberflächenenergie wie Polymerschmelzen (Γ_{PA}) gut benetzt. Die hohe Oberflächenenergie metallischer bzw. oxidischer Substratoberflächen begünstigt allerdings auch die spontane Ablagerung von Kohlenwasserstoffkontaminationen aus der Atmosphäre zur Reduktion der freien Oberflächenenergie des Systems [16^{S. 24}]. Daher ist neben der Art der Oberflächenvorbehandlung auch die Zeit und Art der Lagerung bis zum Applikationsprozess von entscheidender Bedeutung.

Werden die zwei Phasen, Adhäsiv und Substrat, voneinander getrennt, muss hierfür die Adhäsionsarbeit W_A , welche sich nach der Dupré-Gleichung (Gleichung 2-6) berechnen lässt, aufgebracht werden. Im Kontaktbereich wird die Energie der Grenzfläche Polymer-Substrat Γ_{PS} frei. Für die Bildung der neuen Grenzflächen Polymer-Atmosphäre Γ_{PA} und Substrat-Atmosphäre Γ_{SA} muss hingegen die entsprechende Grenzflächenenergie aufgebracht werden. [9^{S. 340}]

$$W_A = \Gamma_{PA} + \Gamma_{SA} - \Gamma_{PS} \quad (2-6)$$

Der Zusammenhang zwischen Benetzung und Adhäsionsarbeit ergibt sich entsprechend der Young-Dupré-Gleichung (Gleichung 2-7). In der Literatur gibt es jedoch keine Hinweise, dass die Grenzflächenfestigkeit einer Klebung aus den grenzflächenenergetischen Größen berechnet

¹ Die wirksame Kontaktfläche hängt neben der wahren Oberfläche des Substrates auch von der Zugänglichkeit der Oberflächenplätze des Substrates für die Polymerelemente ab.

werden kann. Über die Energiebilanz während der Benetzung können lediglich die Benetzungsverhältnisse, nicht aber die sich anschließend ausbildenden Haupt- und Nebenvalenzkräfte beschrieben werden [9 S. 345–349].

$$W_A = \Gamma_{PA} \cdot [1 + \cos(\Phi_{PS})] \quad (2-7)$$

Die Young-Gleichung (Gleichung 2-5) gibt den Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht unter idealisierten Bedingungen einer homogenen und perfekt glatten Oberfläche an. In dieser Arbeit wird der scheinbare makroskopische Kontaktwinkel φ_{PS} auf einer rauen Oberfläche betrachtet. Dieser kann von dem Benetzungswinkel Φ_{PS} , der sich im Größenordnungsbereich der Rauheit ausbildet, abweichen. Für den makroskopischen Kontaktwinkel wird meist eine Kontaktwinkelhysterese beobachtet. Der vor- und rückschreitende Kontaktwinkel weicht voneinander ab. Dies wird in der Literatur auf physikalische und chemische Oberflächenheterogenitäten zurückgeführt, sodass die Oberflächenneigung und -energie lokal variieren. Nicht die Kontaktwinkelhysterese, aber der Einfluss der Oberflächenrauheit kann über die Modelle nach Wenzel (Gleichung 2-8) und Cassie-Baxter (Gleichung 2-9) berücksichtigt werden. Im Wenzel-Modell benetzt die Flüssigkeit die raue Oberfläche vollständig. Der Rauheitsfaktor r_W gibt das Verhältnis der wahren zur geometrischen Oberfläche an. Bei sehr rauen und schlecht benetzbaren Oberflächen dringt die Flüssigkeit nicht in die Täler der Topographie ein und der Flüssigkeitstropfen sitzt auf den Rauheitsspitzen. In diesem Modell nach Cassie-Baxter liegt eine Kompositgrenzfläche vor, da der Tropfen teils mit dem Substrat und teils mit der, in den Rauheitstälern eingeschlossenen Atmosphäre in Kontakt ist. Gleichung 2-9 gilt unter der Annahme, dass der Kontaktwinkel zwischen der eingeschlossenen Atmosphäre und der Flüssigkeit 180° beträgt. Die Kontaktfunktion f_s entspricht dem Flächenanteil, in dem die Flüssigkeit mit dem Substrat in Kontakt ist. [61]

$$\cos(\Phi_{PS,W}) = r_W \cdot \cos(\Phi_{PS}) \quad (2-8)$$

$$\cos(\Phi_{PS,CB}) = f_s \cdot \cos(\Phi_{PS}) - 1 + f_s \quad (2-9)$$

Das Benetzungsverhalten wird ebenfalls durch die Fließfähigkeit des Adhäsives bzw. Polymers beeinflusst. Wird der Tropfen auf die Substratoberfläche aufgebracht, wirkt der benetzenden Triebkraft zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts (Gleichung 2-5) eine Reibkraft entgegen. Diese resultiert aus viskoser Reibung im Bulk des Tropfens und aus

molekularen Adsorptions- und Desorptionsprozessen im Bereich der Kontaktlinie [61, 62]. Das Resultat ist ein zeitabhängiger bzw. dynamischer Benetzungsprozess [61–64]. In der Literatur wird die dynamische Benetzung entweder über den Kontaktwinkel als Funktion der Kontaktliniengeschwindigkeit oder über den Tropfenradius als Funktion der Zeit (Gleichung 2-10) beschrieben [62]. Die Kontaktliniengeschwindigkeit $\dot{R}(t)$ entspricht der zeitlichen Ableitung des Tropfenradius (Gleichung 2-11).

$$R(t) = k \cdot t^n \quad (2-10)$$

$$\dot{R}(t) = \frac{\partial R(t)}{\partial t} = n \cdot k \cdot t^{n-1} \quad (2-11)$$

Über das Spreizungsgesetz (engl.: spreading law) lässt sich die Zeitabhängigkeit des Tropfenradius $R(t)$ über den Spreizungsexponenten n und den Spreizungsfaktor k beschreiben (Gleichung 2-10). Für Newton'sche Flüssigkeiten und homogene glatte Oberflächen liefert das hydrodynamische Modell $n = 1/10$ und die molekularkinetische Theorie $n = 1/7$. Die Abhängigkeit mit $n = 1/10$ ist auch als Tanners Gesetz bekannt und liefert eine gute Übereinstimmung mit vielen Experimenten. [61, 62, 65]

Für nichtnewtonsche Fluide wurde eine Abhängigkeit des Spreizungsexponenten n von der Scherratenabhängigkeit der Viskosität beobachtet [62]. Der Spreizungsexponent n nimmt mit zunehmender Scherverdünnung ab und mit zunehmender Scherverdickung zu. Darüber hinaus wurde eine Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit beobachtet [66]. Eine Herleitung des Spreizungsgesetzes für Newton'sche Flüssigkeiten nach dem hydrodynamischen Modell liefert einen Spreizungsexponenten von $n = 1/4$ für das Wenzel-Modell [67].

Dieser kinetische Aspekt führt dazu, dass das thermodynamische Benetzungsgleichgewicht (Gleichung 2-5) mit abnehmender Temperatur und damit ansteigender Viskosität in endlicher Zeit nicht mehr erreicht wird. Neben diesem makroskopischen Phänomen führt eine erhöhte Viskosität zu einer geringeren Beweglichkeit der Klebstoffmoleküle, was notwendige Molekülorientierungen zur Ausbildung adhäsiver Kräfte verhindern kann [9^{S. 336}]. Bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen wird aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Metallen ein Vorheizen der verwendeten Metalladhärente auf die Temperatur der applizierten Polymer-schmelze empfohlen, um das Benetzungsverhalten zu verbessern [60^{S. 46}]. Werden die Substrate nicht vorgeheizt, führt die hohe Wärmeleitfähigkeit zu einer sehr schnellen Abkühlung der Polymerschmelze im Polymer-Metall-Kontakt. Die Fließfähigkeit des

Adhäsives nimmt in der Folge ab und weniger aktive Oberflächenplätze werden von den Polymermolekülen besetzt. Das Resultat ist eine verringerte wirksame Kontaktfläche, die zu einer reduzierten Haftfestigkeit führt. Abgesehen von diesem kinetischen Aspekt, nimmt die Oberflächenspannung von Fluiden mit der Temperatur ab [59 S. 50], sodass mit zunehmender Temperatur die Benetzung begünstigt wird [63, 65] (Gleichung 2-5). Demnach ist aus thermodynamischer und kinetischer Sicht mit zunehmender Temperatur eine verbesserte Benetzung zu erwarten.

2.2.3 Aluminium als Substrat

Aluminium ist aufgrund der geringen Dichte von 2.7 g/cm^3 einer der meist verwendeten metallischen Leichtbauwerkstoffe. Als unedles Metall weist Aluminium dennoch eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Grund hierfür ist eine fest anhaftende passivierende Oxidschicht, welche im PH-Bereich von 4.3 bis 8.5 stabil ist [5 S. 167]. Durch Legieren werden die Eigenschaften technischer Aluminiumwerkstoffe modifiziert. Als Substrate werden in dieser Arbeit Bleche der Legierung EN AW-6082 T6¹ verwendet. Anwendung findet diese Legierung beispielsweise in Strukturteilen im Fahrzeugbau [68 S. 31-44]. Die Legierungselemente bzw. deren Reaktionsprodukte mit der Raumluft liegen ebenfalls an der Oberfläche der Substrate vor. Folglich können sie die Wechselwirkung mit dem Polymer und damit die spezifische Adhäsion beeinflussen. Die relevanten Eigenschaften der Legierung EN AW-6082 T6 sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Übersicht ausgewählter physikalischer und mechanischer Eigenschaften der Legierung EN AW-6082 T6 [68 S. 767-774].

	Aluminium
Elastizitätsmodul E in GPa	70
Streckgrenze in MPa	280
Zugfestigkeit σ_y in MPa	340
Bruchdehnung ϵ_b in %	14
Spezifische Wärmekapazität in kJ/(kg K)	894
Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)	172
Wärmeausdehnungskoeffizient in $10^{-5}/\text{K}$	2.3

¹ Neben Aluminium enthält diese Legierung im Wesentlichen Silizium (0.7 - 1.3 Gew.-%), Magnesium (0.6 - 1.2 Gew.-%) und Mangan (0.4 - 1.0 Gew.-%) [68 S. 759]. Der Zustand T6 beschreibt die Wärmebehandlung. Das Material wurde lösungsgeglüht, abgeschreckt und warm ausgelagert [68 S. 193].

Der allgemeine Oberflächenzustand eines technischen Aluminiumhalbzeuges ist schematisch in Abbildung 2-6 dargestellt. Der Aluminiumbulk wird von einer mechanisch verformten Oberflächenschicht bedeckt. Da Aluminium unter Raumluft sofort mit Sauerstoff reagiert, bildet sich darüber eine Reaktionsschicht. Die Reaktionsschicht wird noch von einer Kontaminations- (Kohlenwasserstoffverunreinigungen aus dem Bearbeitungsprozess und der Raumluft) und Adsorbatschicht (Wasser-, Sauerstoff-, Stickstoffmoleküle, etc.) bedeckt. [9 S. 295–296]

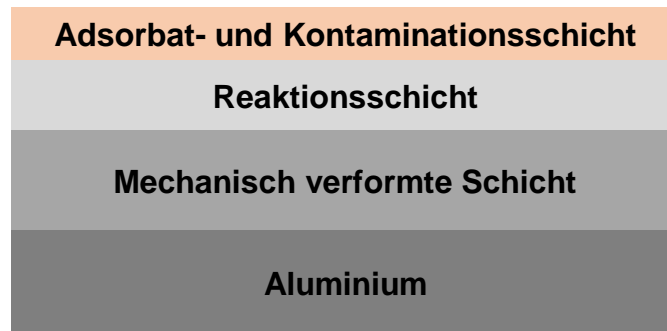


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des Oberflächenzustandes technischer Aluminiumhalbzeuge in Raumluft.

Wird das Adhäsiv auf die Aluminiumoberfläche aufgetragen, muss es zunächst die Adsorbat- und Kontaminationsschicht verdrängen, um anschließend mit der Reaktionsschicht adhäsive Wechselwirkungen einzugehen. Mit dem Aluminiumbulk kann das Adhäsiv nicht in Kontakt kommen, da die Ausbildung der Reaktionsschicht in der Praxis nicht verhindert werden kann. Im Rahmen einer Oberflächenbehandlung können die einzelnen Schichten modifiziert werden. Es wird zwischen der Oberflächenvorbereitung, -vorbehandlung und -nachbehandlung unterschieden [9 S. 543].

Neben dem Passendmachen der Füge­teile beispielsweise durch Entgraten werden die Substrate im Rahmen der Oberflächenvorbereitung gesäubert und entfettet. Beim Entfetten werden mittels geeigneter Lösemittel die löslichen Teile der Kontaminationsschicht weitestgehend entfernt. Fest anhaftende Verunreinigungen können mittels mechanisch abrasiver Verfahren wie Sandstrahlen entfernt werden. [9 S. 543–547]

Bei der Oberflächenvorbehandlung wird die Topographie oder chemische Struktur der Oberfläche verändert. Es kann zwischen mechanischen, physikalischen, chemischen und elektrochemischen Verfahren unterschieden werden. Neben dem Reinigungseffekt durch Werkstoffabtrag ist die Steigerung der Haftfestigkeit bei den mechanischen Verfahren im

Wesentlichen auf eine Vergrößerung der wahren Oberfläche¹ zurückzuführen. Beim Sandstrahlen nimmt die Rauheit der bearbeiteten Oberfläche mit zunehmender Korngröße des Strahlmittels zu, während der Werkstoffabtrag abnimmt. Sandstrahlen liefert zudem meist eine zerklüftete Oberfläche mit Hinterschneidungen, welche zu mechanischen Adhäsionsanteilen führen. Physikalische (z.B. Plasmabehandlung), chemische (z.B. Beizen) und elektrochemische Verfahren haben den Vorteil, dass neben einer Veränderung der Topographie der Oberfläche auch deren chemische Struktur verändert wird. Es werden aktive bzw. energiereiche Zonen auf der Metalloberfläche erzeugt bzw. freigelegt, welche hochenergetische Bindungen zu den Molekülen des Adhäsives ausbilden können. Nachteil dieser Verfahren ist der hohe Aufwand für Prozesskontrolle und Entsorgung. [9^{S. 547-554}]

Im Rahmen einer Oberflächennachbehandlung können noch Haftvermittler oder Primer aufgetragen werden. Weiterhin ist die Klimatisierung der Fügeiteile bis zur Applikation des Adhäsives von entscheidender Bedeutung. Der Fügeprozess sollte möglichst zeitnah stattfinden, sodass sich nur eine leicht zu verdrängende Kontaminations- und Adsorbatschicht ausbildet. Durch die zunehmende Ablagerung von Kontaminationen auf der Fügeiteiloberfläche wird dessen Oberflächenenergie reduziert und damit die Benetzung durch das Adhäsiv nach Gleichung 2-5 verschlechtert [9^{S. 548}]. Zudem kann sich die Reaktionsschicht unter Einwirkung der Atmosphäre kontinuierlich verändern, was zu energieärmeren Gruppen auf der Metalloberfläche führt. [9^{S. 555}]

Bei höchsten Anforderungen an Haftfestigkeit und Alterungsbeständigkeit ist in der Regel eine aufwändige und anspruchsvolle Oberflächenbehandlung erforderlich. Insbesondere die strengen Kriterien der Luftfahrtindustrie erfordern den Einsatz chemischer und elektrochemischer Verfahren. Ausreichende Kurzzeitfestigkeiten können meist schon mit deutlich geringerem Aufwand erzielt werden. In der Praxis können durch Strahlen mit vorheriger und nachträglicher Entfettung in der Regel zufriedenstellende Haftfestigkeiten erreicht werden. [9^{S. 548-554}]

¹ Es wird zwischen geometrischer, wahrer und wirksamer Oberfläche unterschieden. Erstere ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen der Fügefläche. Die wahre Oberfläche schließt die Oberflächenvergrößerung durch Rauheit mit ein und ist messtechnisch nur schwer zu bestimmen. Die wirksame Oberfläche ist wiederum der Anteil der wahren Oberfläche, der durch adhäsive Wechselwirkungen zur Festigkeit der Verbindung beiträgt [9^{S. 304}].

2.2.4 Polymer-Metall-Anbindung im additiven Fertigungsverfahren

In dem additiven Fertigungsverfahren der Werkstoffextrusion wird das Polymerbauteil sukzessive Spur für Spur und Lage für Lage aufgebaut. Die unterste Lage wird dabei auf die sogenannte Bauplattform aufgebracht. Die Anbindung des Polymers an diese Plattform muss so gut sein, dass sich das Bauteil während des gesamten, teilweise mehrstündigen, Prozesses nicht ablöst. Um dies zu gewährleisten, kann die Plattform bei den meisten kommerziellen Anlagen auf bis zu 100 - 150 °C beheizt werden¹. Zusätzlich kann die Plattform vorab noch mit einem Haftvermittler präpariert werden. Die Anbindung an die Plattform darf aber auch nicht zu gut sein, da das Bauteil nach dem Prozess von der Plattform abgelöst wird. Wird die unterste Polymerlage nicht auf die Bauplattform, sondern auf ein Metallsubstrat bzw. -halbzeug aufgebracht, ermöglicht dies die Generierung eines Polymer-Metall-Hybridbauteils. Hier ist aber im Gegensatz zum „Standardprozess“ eine besonders hohe Haftfestigkeit und Dauerbeständigkeit der Anbindung das Ziel.

Falck und Amancio-Filho [10] gehen in der Patentanmeldung „Verfahren zum Herstellen eines schichtförmigen Bauteils“ analog zu Habenicht et al. [60^{S. 46}] auf die Bedeutung der Substraterwärmung ein. Für eine optimierte Anhaftung teilkristalliner Thermoplasten empfehlen sie eine Metallsubstrattemperatur zwischen der Rekristallisations- und der Extrusionstemperatur [10]. Die veröffentlichten wissenschaftlichen Untersuchungen [11, 12] zu dem AddJoining®-Prozess beschränken sich jedoch auf einen zweistufigen Polymer-Metall-Fügeprozess, was vergleichbar mit dem vorherigen Aufbringen eines Haftvermittlers ist. In einem ersten Schritt wurde eine erste Lage thermisch, bzw. mit Hilfe von Lösemittel, extern auf die sandgestrahlten Aluminiumsubstrate aufgetragen. Das additive Aufbringen des Polymers im MatEx-Prozess erfolgt schließlich auf das beschichtete Aluminiumsubstrat. In den veröffentlichten Untersuchungen ist die Substrattemperatur im MatEx-Prozess deutlich unterhalb der in der Patentanmeldung [10] empfohlenen Temperaturen von ca. 220 °C. In der ersten Veröffentlichung [12] wurde die Anbindung von ABS und kohlefaserverstärktem Polyamid 6 (CF-PA6) an die beschichteten Aluminiumsubstrate untersucht. Die Scherfestigkeit der SLJ (einschnittig überlappte Zugscherproben, engl.: single lap joints) beträgt bis zu 5.3 MPa für ABS und 21.9 MPa für CF-PA6. Angaben zur Substrattemperatur sind in der Veröffentlichung

¹ Die Anbindung an Plattformen aus Glas und Kunststoff wurde beispielsweise von Spoerk et al. [69, 70] und Maier et al. [71] untersucht. Sowohl für PLA als auch für ABS steigt die Adhäsion für Plattformtemperaturen oberhalb des Glasübergangs des extrudierten Polymers sprunghaft an.

nicht zu finden. Da die verwendete Anlage zur Verarbeitung des CF-PA6 standardmäßig nicht über eine Plattformheizung verfügt, ist davon auszugehen, dass die Aluminiumsubstrate in diesem Fall unbeheizt waren. In der zweiten Veröffentlichung [11] wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Anbindung von ABS an beschichtete, auf 115 °C beheizte Aluminiumsubstrate untersucht. Die Scherfestigkeit der SLJ nimmt mit zunehmender Extrusionsrate und Haftvermittlerdicke, sowie mit verringerter Spurbhöhe zu. Die Extrusionstemperatur hat hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Scherfestigkeit.

Hertle et al. [13] untersuchten additiv gefertigte Aluminium-Polypropylen (PP) SLJ. Die Temperierung der Substrate erfolgte lokal im Bereich der Fügezone durch ein Heizgebläse. Die Kontakttemperatur schätzen die Autoren als Mittelwert zwischen Extrusions- und Substrattemperatur ab. Zur Validierung führten sie eine Temperaturmessung mit einem Thermoelement auf der Metalloberfläche während des Prozesses durch. Die gemessene Peaktemperatur während der Extrusion entspricht in guter Näherung der Abschätzung. Mit zunehmender Substrat- und Extrusionstemperatur nimmt die Kontakttemperatur und Haftfestigkeit zu. Zudem verbleiben mehr Polymerrückstände auf der Metalloberfläche nach dem Versagen. Die Autoren führen dies auf eine verbesserte Füllung der Mikrostrukturen der elektrochemisch behandelten Aluminiumoberfläche zurück. In rheologischen Untersuchungen mit einer Scherrate von 1 Hz bestimmen die Autoren den Übergang von vorwiegend viskosem zu vorwiegend elastischem Werkstoffverhalten. Die gemessenen Kontakttemperaturen werden in Relation zu diesem Übergang bei 163 °C gesetzt. Die Scherratenabhängigkeit des Werkstoffverhaltens wird jedoch nicht berücksichtigt. Zudem ist davon auszugehen, dass die lokale Temperierung der Fügezone zu einer schnellen Reduktion der Kontakttemperatur führt, nachdem das Polymer lokal aufgebracht wurde. Da die Benetzung durch Polymerschmelzen ein zeitabhängiger Prozess ist (vgl. Kap. 2.2.2), entscheidet auch die Viskosität der Polymerschmelze nach dem Beschichtungsvorgang über das Benetzungs- und Anbindungsverhalten. Die höchste Scherfestigkeit wurde mit 5.5 MPa für eine Substrattemperatur von 180 °C und eine Extrusionstemperatur von 250 °C erreicht. Durch eine nachträgliche Konsolidierung des Polymerteils konnte die Scherfestigkeit auf 6.7 MPa gesteigert werden. Da diese Proben durchweg im Polymerfügeteil versagten, ist die tatsächliche Scherfestigkeit der Anbindung noch höher.

Dröder et al. [15] stellen eine roboterbasierte Prozesskette zur Herstellung von Metall-Kunststoff-Verbunden vor. In einem ersten Strukturierungsprozess werden Hinterschneidungen auf der Metalloberfläche erzeugt. Im nächsten Schritt wird das Polymer im MatEx-Prozess auf

die vorgeheizte Metalloberfläche aufgebracht. Abschließend kann die Oberfläche der additiv aufgebauten Polymerstruktur noch in einem Fräsprozess nachbearbeitet werden. Die Scherfestigkeit von Aluminium-ABS-SLJ konnte durch höhere Oberflächenstrukturen sowie durch eine erhöhte Substrat- und Extrusionstemperatur gesteigert werden. Die Autoren führen dies auf einen verbesserten Formschluss zurück. Dies wird zum einen durch eine größere Hinterschneidungsfläche erreicht, zum anderen führt die erhöhte Kontakttemperatur zu einer verbesserten Fließfähigkeit des Polymers, was die Ausfüllung der Hinterschneidungen begünstigt. Mit 5.4 MPa wurde die maximale Scherfestigkeit für eine Strukturhöhe von 3.5 mm, eine Substrattemperatur von 200 °C und eine Extrusionstemperatur von 220 °C erreicht. Im Vergleich dazu führt eine Strukturhöhe von 1.5 mm bei gleicher thermischer Prozessführung lediglich zu einer Scherfestigkeit von 1 MPa. Daraus lässt sich schließen, dass die Festigkeit der Verbindung maßgeblich auf die formschlüssigen Anteile zurückzuführen ist. Die spezifische Adhäsion spielt demnach nur eine untergeordnete Rolle. Eine Oberflächenbehandlung im Sinne einer Reinigung oder Aktivierung der Metalloberfläche für adhäsive Wechselwirkungen wird in der Arbeit nicht erwähnt.

Im Gegensatz zu Falck et al. [11] berichten Hertle et al. [13] und Dröder et al. [15] von einem sehr starken Temperatureinfluss. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass Falck et al. einen Haftvermittler vor dem additiven Fügeprozess applizierten, während in den anderen beiden Arbeiten unbeschichtete Substrate verwendet wurden. Die deutlich geringere thermische Leitfähigkeit des Haftvermittlers im Vergleich zum Aluminium reduziert den Temperatureinfluss [9^{S. 211–212}].

Chueh et al. [14] untersuchten additiv gefertigte PET-Stahl-Verbindungen in Bezug auf die Scher- und Zugfestigkeit der Anbindung. Die Charakterisierung erfolgte durch Abscheren bzw. Abziehen von Polymerblöcken von den Substraten. Die Oberflächenstrukturierung der Stahlsubstrate wurde mittels SLM (Selektives Laserschmelzen, engl.: selective laser melting) additiv aufgebaut¹. Die strukturierte Metalloberfläche weist Hinterschneidungen im Größenbereich um 1 mm auf, was eine formschlüssige Anbindung bzw. mechanische Adhäsionsanteile ermöglicht. Das PET wurde mittels Werkstoffextrusion auf die auf 180 °C beheizten Stahlsubstrate aufgebracht. Nach dem Füllen der Oberflächenstrukturen und vor dem

¹ Eine Übersicht weiterer Arbeiten zur additiven Strukturierung und Graduierung von Fügeanteilen für verbesserte Klebverbindungen gibt Frascio et al. [3].

Aufbringen weiterer Polymerlagen wurde der PET-Stahl-Verbund konsolidiert. Eine Laserbehandlung während des Zusammenpressens soll laut den Autoren die Polymer-Metall-Grenzfläche lokal aufheizen, um die Benetzung und Anbindung zu verbessern. Für eine optimierte Oberflächenstrukturierung der Stahlsubstrate wurden Scherfestigkeiten von bis zu 18 MPa und Zugfestigkeiten von bis zu 24 MPa erreicht. Die Proben versagten entweder im Polymerteil oder im Grenzflächenbereich, sodass Polymer in den Hinterschneidungen der Metalloberfläche verblieb. Der von Chueh et al. vorgestellte Ansatz ist komplex und aufwändig, da er viele Prozessschritte mit unterschiedlichen Verfahren enthält. Zudem ist unklar, welcher der Prozessschritte maßgeblich für die resultierende Haftfestigkeit verantwortlich ist. Die Einflüsse der strukturierten Metalloberfläche der lokalen Temperaturführung während des MatEx-Prozesses und der anschließenden Konsolidierung wurden nicht isoliert betrachtet.

In den relevanten Arbeiten werden hauptsächlich einschnittig überlappte Zugescherproben (SLJ) zur Bewertung der Scherfestigkeit der Anbindung untersucht. Die ermittelten Scherfestigkeiten sind zwischen den Arbeiten aufgrund des ausgeprägten Geometrie- und Steifigkeitseinflusses nur bedingt vergleichbar (vgl. Kap. 3.3). Als Trend zeichnet sich ab, dass mit PET und PA im Vergleich zu ABS und PP höhere Scherfestigkeiten erzielt werden können. Ein belastbarer Vergleich zwischen unterschiedlichen Polymerwerkstoffen ist jedoch nicht möglich. Es bleibt also unklar, welcher der für die Werkstoffextrusion üblichen Polymerwerkstoffe unter gleichen Rahmenbedingungen besonders für die Generierung von Metall-Polymer-Hybriden geeignet ist. In Bezug auf eine breite Anwendung ist zudem unklar, ob eine zufriedenstellende Haftfestigkeit bereits durch eine wenig komplexe und praxisübliche Oberflächenvorbehandlung wie Sandstrahlen erreicht werden kann. Entweder kommen Haftvermittler [11, 12] oder aufwändige [13, 15] bis sehr komplexe [14] Oberflächenstrukturierungen zum Einsatz. Zudem wurde die Beständigkeit additiv hergestellter Polymer-Metall-Verbindungen bislang nicht systematisch untersucht. Eine hinreichende Alterungsbeständigkeit ist jedoch Grundvoraussetzung für die Anwendung der Technologie. Bei dem Fügen von unbeschichteten Substraten hat sich die thermische Prozessführung als kritisch herausgestellt. Dies ist in Einklang mit den Grundlagen der Schmelzklebstofftechnik [60^{S. 46}]. Inwiefern die thermische Prozessführung in Kombination mit den Eigenschaften der Polymer-schmelze das Benetzungs- und Anbindungsverhalten bestimmt, wurde in den relevanten Arbeiten nicht hinreichend untersucht. Aufgrund des starken Einflusses der thermischen

Prozessführung auf die Anbindungseigenschaften werden in Kapitel 2.3 Möglichkeiten der thermischen Überwachung des MatEx-Prozesses vorgestellt.

2.2.5 Alterung von Polymeren im Kontakt zu Metallen

Eigenschaftsänderungen eines Werkstoffs unter den Einsatzbedingungen wird als Alterung bezeichnet. Sie begrenzt letztlich die Lebensdauer des Materials bzw. Bauteils. Das Alterungsverhalten von Polymeren wird maßgeblich durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Strahlung, anliegende mechanische Spannungen und das Umgebungsmedium beeinflusst. Neben diversen Chemikalien oder biologisch aktiven Stoffen sind auch Wasser und Sauerstoff aus der Atmosphäre an diversen Alterungsprozessen beteiligt. Bei technischen Polymerwerkstoffen wird das Alterungsverhalten zudem durch die enthaltenen Additive beeinflusst. Es kann zwischen physikalischen und chemischen Alterungseffekten unterschieden werden. Veränderungen des Gefüges, des molekularen Ordnungszustandes und des Konzentrationsverhältnisses werden als physikalische Alterung bezeichnet und lassen sich durch eine Temperaturerhöhung wieder umkehren. Chemische Alterungsprozesse sind irreversibel und bewirken eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, der Molekülstruktur oder der Molekülgröße. [72 S. 25-27]

Chemische Alterungsvorgänge umfassen den thermischen Abbau sowie chemische Reaktionen mit dem Alterungsmedium wie Oxidation (Sauerstoff) und Hydrolyse (Wasser). Neben Kettenspaltungen können die chemischen Alterungsvorgänge auch zu Kettenvernetzungen und -verzweigungen führen. Die Aktivierungsenergie für die rein thermische Kettenspaltung ist eine Größenordnung größer als die Aktivierungsenergie für den oxidativen Abbau. Die thermische Degradation ist daher nur bei sehr hohen Temperaturen (ab ca. 250 °C) von Relevanz. In den meisten Fällen wird durch eine Temperaturerhöhung vielmehr der oxidative Abbau beschleunigt, was einer thermo-oxidativen Degradation entspricht. Die Hydrolyse ist insbesondere für Kunststoffe mit hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Ester) relevant, wie sie in der Hauptkette von PETG und PLA vorliegen (vgl. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4). Die Hydrolyse entspricht meist einer Umkehrung der Polykondensation. Häufig führt erst die Kombination mit katalytisch wirkenden Säuren oder Basen zu einer signifikanten Schädigung. Neben der hydrolytischen Wirkung kann Wasser auch oxidative Prozesse beschleunigen sowie chemische Reaktionsgleichgewichte durch den Transport von wasserlöslichen Reaktionsprodukten und -produkten beeinflussen. [72 S. 34-54]

Physikalische Alterungsvorgänge sind die Folge thermodynamischer Ungleichgewichtszustände, die aus der thermo-mechanischen Historie (Herstellung des Bauteils) resultieren oder durch Umgebungseinflüsse hervorgerufen werden. Physikalische Alterungsvorgänge umfassen die Nachkristallisation, den Abbau von Eigenspannungen, die Relaxation von Vorzugsorientierungen, die Entmischung, die Agglomeration und den Weichmacherverlust. Die Änderungen der physikalischen Struktur sind in der Regel mit einer Reduktion des freien Volumens verbunden, was zu einer Schrumpfung führt. Ist das Material lokal in diesem Dehnungs- bzw. Schrumpfungsverhalten behindert, führt es zu mechanischen Spannungen, die wiederum zu Rissen oder dem Bruch führen können. Mit zunehmender Temperatur werden die physikalischen Alterungsvorgänge beschleunigt. Wasser hat in Kunststoffen eine plastifizierende und quellende Wirkung. Zudem kann es die Kristallinität beeinflussen und niedermolekulare Additive extrahieren. Durch die plastifizierende bzw. weichmachende Wirkung des Wassers werden die Relaxationsprozesse und damit auch der Eigenspannungsabbau beschleunigt. Die Quellung kann dem jedoch entgegenwirken, da sie aufgrund von Konzentrationsgradienten während der Befeuchtung und Rücktrocknung neue Eigenspannungen hervorruft. [72 S. 31-54]

Befindet sich das Polymer im Kontakt zu einer Metalloberfläche, bildet sich eine substratseitige Interphase mit abweichender Struktur und Eigenschaften aus. In der Literatur wird häufig von einem Übergang von kohäsivem zu makroskopisch adhäsivem Versagen im Laufe der Alterung berichtet [73]. Die Schwachstelle im Klebverbund verschiebt sich demnach vom Bulk in die Interphase. Dies deutet auf ein beschleunigtes Ablaufen der Alterungsvorgänge in der Interphase hin, wobei sowohl eine Veränderung des Polymers als auch der Metalloberfläche¹ als Ursache in Frage kommen. Da die substratseitige Interphase in Klebungen und Beschichtungen vom Bulk bedeckt ist, ist der Zugang des Alterungsmediums in die Interphase von entscheidender Bedeutung. Einige Arbeiten [74, 75] berichten von einem deutlich schnelleren Transport von Wasser und Sauerstoff in der Interphase im Vergleich zum Bulk. Ursachen dafür liegen in der Polymerstruktur der Interphase, der substratspezifischen Alterung, einer mechanisch vorgeschädigten Grenzschicht und der Oberflächenspannung der Substrat-Polymer-Grenzfläche, welche eine thermodynamische Triebkraft für den Wassertransport darstellt [9 S. 381, 74, 76]. Die chemischen Alterungsreaktionen können durch die katalytisch

¹ Die Hydratationsbeständigkeit der Aluminiumoxidschicht kann durch eine Alkalität im Polymer drastisch gesenkt werden. Ab einem PH-Wert von 8.5 wird die Aluminiumoxidschicht destabilisiert [5 S. 167].

wirkende Metalloberfläche beschleunigt werden. Die Polymermoleküle sind durch adhäsive Wechselwirkungen an der Grenzfläche fixiert. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Polymer und Metall kommt es zum Aufbau thermischer Eigenspannungen in der Interphase. Nur oberhalb der Glasübergangstemperatur¹ können diese unmittelbar durch Relaxationsprozesse abgebaut werden. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten thermischen Fügeprozess kommt es demnach unterhalb der Glasübergangstemperatur² T_g mit zunehmender Abkühlung des Systems zum kontinuierlichen Aufbau von Eigenspannungen in der Interphase. Während und nach dem Prozess können diese Eigenspannungen zu einer Vorschädigung der Interphase in Form von Rissen führen [72 S. 32]. Im Rahmen einer physikalischen Alterung können die Eigenspannungen abgebaut werden. Neben einer Temperaturerhöhung kann insbesondere die plastifizierende Wirkung von Wasser die physikalischen Alterungsprozesse beschleunigen. Durch die wasserbedingte Quellung wird zudem der Eigenspannungszustand des Polymers im Bereich der Grenzfläche beeinflusst [9 S. 372]. Die quellbedingten Eigenspannungen wirken den thermischen Eigenspannungen entgegen, da das Polymer in der Regel einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als das Metall hat (vgl. Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2). Die Feuchtigkeitsaufnahme kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Verbundfestigkeit auswirken [9 S. 380–384]. Der positive Effekt resultiert aus der Reduktion von Eigenspannungen in der Interphase aufgrund der plastifizierenden Wirkung und der Quellung. Letzteres wirkt sich nur positiv aus, insofern dadurch die thermischen Eigenspannungen kompensiert werden. Der negative Effekt lässt sich auf eine Versprödung des Polymers (Weichmacherverlust), eine Korrosion der Fügeteiloberfläche, eine Konkurrenzadsorption der polaren Wassermoleküle gegenüber den polaren Gruppen der Polymermoleküle und Delaminationen aufgrund von Quellvorgängen zurückführen.

Die Auswirkungen der chemischen und physikalischen Alterungsvorgänge auf die makroskopischen Eigenschaften lassen sich in der Regel nicht differenzieren, da diese im Anwendungsfall gemeinsam auftreten und wechselwirken [72 S. 29]. In dieser Arbeit ist es auch nicht das Ziel, die Mechanismen der Alterung aufzuklären und zu quantifizieren. Vielmehr ist der Einfluss der Alterung auf das mechanische Verhalten der Polymer-Metall-Hybride von Interesse. Sowohl die chemischen als auch die physikalischen Alterungsvorgänge hängen von der Temperatur und

¹ Die Glasübergangstemperatur des Polymers in der Interphase kann aufgrund einer abweichenden Polymerstruktur und -beweglichkeit von der Glasübergangstemperatur des Polymerbulks abweichen.

² In teilkristallinen Polymeren ist dies bereits ab der Kristallisationstemperatur der Fall.

den vorhandenen Alterungsmedien ab. Beschleunigte Alterungstests unter verschärften Bedingungen sind nur bedingt aussagefähig [9^{S. 796}, 74]. Eine Bewertung des Alterungsverhaltens unter moderaten Umgebungsbedingungen, wie sie die Bauteile auch im Einsatz erfahren, ist daher vorzuziehen.

Zur Unterscheidung werden in dieser Arbeit Alterungserscheinungen während der Polymerverarbeitung als Degradation und Alterungserscheinungen der Polymere bzw. Polymer-Metall-Hybride unter Einsatzbedingungen als Alterung bezeichnet.

2.2.6 Zusammenfassung

Durch Polymer-Metall-Verbindungen kann der Werkstoff in einem Hybridbauteil entsprechend den lokalen Anforderungen angepasst werden. In dem additiven Fertigungsverfahren MatEx wird das Polymerbauteil sukzessive Spur für Spur und Lage für Lage aufgebaut. Wird die unterste Polymerlage nicht auf eine Bauplattform, sondern auf ein Metallsubstrat bzw. -halbzeug aufgebracht, ermöglicht dies die Generierung eines multimaterialen Polymer-Metall-Bauteils. Vom Prinzip her ist dieser thermische Fügeprozess vergleichbar mit dem dosierten Aufbringen eines Schmelzklebstoffes. Es lassen sich daher viele Grundlagen aus der Klebtechnik übertragen.

Die Adhäsion beruht auf den Wechselwirkungskräften in der Grenzschicht zwischen Polymer und Metallsubstrat und wird durch die Substratoberfläche und deren Vorbehandlung, die chemische Struktur des Polymers und den Applikationsprozess bestimmt. Die Anbindung von Thermoplasten an ein Aluminiumsubstrat basiert im Wesentlichen auf mechanischer Adhäsion (Verhakung in Hinterschneidungen) und physikalischer Adsorption. Die Stärke der physikalischen Bindungen hängt von der Polarität der beteiligten Gruppen in den Makromolekülen und auf der Metalloberfläche ab. Wasserstoffbrückenbindungen führen zu den höchsten Bindungsenergien und können zu den Sauerstoffatomen der oxidierten Aluminiumoberfläche ausgebildet werden. Die mechanische und spezifische (physikalische Adsorption) Adhäsion erfordern eine gute Benetzung des Metallsubstrates durch die Polymerschmelze während des Fügeprozesses. Das Resultat einer guten Benetzung ist ein geringer Kontaktwinkel φ_{PS} und eine hohe Kontaktfläche zwischen Polymerschmelze und Metallsubstrat auf molekularer Ebene, die schließlich im festen Zustand zur Kraftübertragung zur Verfügung steht. In der Klebtechnik werden daher Kontaktwinkel φ_{PS} von weniger als 30 ° empfohlen.

Neben den Grenzflächenenergien zwischen den beteiligten Medien wird das Benetzungsverhalten durch die Fließfähigkeit der Polymerschmelze beeinflusst. Aufgrund dieses kinetischen Aspektes wird das thermodynamische Benetzungsgleichgewicht mit abnehmender Temperatur und damit ansteigender Viskosität in endlicher Zeit nicht mehr erreicht. Neben diesem makroskopischen Phänomen werden Molekülorientierungen zur Ausbildung adhäsiver Kräfte und das Eindringen der Schmelze in die Rauheitstäler durch die reduzierte makromolekulare Beweglichkeit verhindert. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität und Oberflächenspannung von Fluiden verbessert sich mit zunehmender Temperatur die Benetzung.

Aluminium ist einer der meist verwendeten metallischen Leichtbauwerkstoffe. Im Rahmen einer Oberflächenvorbehandlung kann die Topographie und chemische Struktur der Oberfläche verändert werden. In der Praxis können durch Strahlen mit vorheriger und nachträglicher Entfettung in der Regel zufriedenstellende Haftfestigkeiten erreicht werden. Neben dem Reinigungseffekt durch Werkstoffabtrag ist die Steigerung der Haftfestigkeit im Wesentlichen auf eine Vergrößerung der wahren Oberfläche zurückzuführen. Wird das Adhäsiv auf die Aluminiumoberfläche aufgetragen, muss es zunächst die Adsorbat- und Kontaminationsschicht verdrängen, um anschließend mit der Reaktionsschicht adhäsive Wechselwirkungen einzugehen. Der Fügeprozess sollte möglichst zeitnah nach der Oberflächenvorbehandlung stattfinden. Durch die zunehmende Ablagerung von Kontaminationen und Veränderung der Reaktionsschicht unter Einwirkung der Atmosphäre wird die Oberflächenenergie reduziert. Dies führt zu einer verschlechterten Benetzung durch die Polymerschmelze sowie einer reduzierten Stärke und Anzahl der physikalischen Bindungen zwischen Polymer und Metall.

In der Literatur finden sich wenige Arbeiten zu MatEx-Polymer-Metall-Hybriden. MatEx geeignete Polymerwerkstoffe werden überwiegend im Verbund mit Aluminiumsubstraten betrachtet. Die Bewertung der Anbindung erfolgt anhand einschnittig überlappter Zugescherproben (SLJ). Die ermittelten Scherfestigkeiten sind zwischen den Arbeiten aufgrund des ausgeprägten Geometrie- und Steifigkeitseinflusses und unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen nur bedingt vergleichbar. Ein belastbarer Vergleich zwischen den unterschiedlichen Polymerwerkstoffen ist daher nicht möglich. Bei dem Fügen von unbeschichteten Aluminiumsubstraten hat sich die thermische Prozessführung als kritisch herausgestellt. Geeignete Substrattemperaturen liegen im Bereich der Schmelz- bzw. Extrusionstemperaturen der verarbeiteten Thermoplasten, was den Empfehlungen aus der

Schmelzklebstofftechnik entspricht. Das Alterungsverhalten von Polymeren im Bulk und im Kontakt zu Metallen wird maßgeblich durch die Temperatur und das Umgebungsmedium beeinflusst. Beschleunigte Alterungstests unter verschärften Prüfbedingungen sind nur bedingt aussagefähig. Moderate Umgebungsbedingungen, wie sie die Bauteile auch im Einsatz erfahren, sind daher besonders gut zur Bewertung des Alterungsverhaltens geeignet.

2.3 Prozessüberwachung und -bewertung in der Werkstoffextrusion

Eine Echtzeit- bzw. In-situ-Überwachung ermöglicht die Steigerung der Produktqualität und Prozesseffizienz. Es existieren verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Methoden und Sensoriken zur kontinuierlichen Erfassung von Informationen über den Anlagenzustand oder über den Extrusionsprozess [77]. Das lokale Temperaturmanagement entscheidet maßgeblich über die Anbindung des extrudierten Polymers an das verwendete Substrat bzw. an die vorherige Polymerlage. Eine gezielte Temperaturführung kann daher zur Verbesserung der adhäsiven (Polymer-Substrat) und kohäsiven (Polymer-Polymer) Eigenschaften beitragen [10, 13, 15, 70, 77–79]. Im Folgenden werden Ansätze aus der Literatur zur Überwachung und Bewertung der lokalen Temperaturführung in der Werkstoffextrusion vorgestellt.

Zur Bewertung der lokalen Temperaturverteilung im Prozess eignet sich insbesondere die Thermographie [78–92]. Für diesen Anwendungsfall liegen die Vorteile des, auf thermischer Strahlung basierenden Messverfahrens in

- der berührungslosen und damit nahezu rückwirkungsfreien Messung,
- der Messung an Objekten mit geringer Wärmekapazität und/oder Wärmeleitfähigkeit,
- der Messung an bewegten Objekten sowie
- der Möglichkeit, schnell veränderliche Temperaturen und Temperaturverteilungen zu messen [93 S. 1164].

Um eine Temperaturmessung mittels Thermographie zu ermöglichen, sind Vorabinformationen über die Emissionseigenschaften des Polymers erforderlich (vgl. Kap. 3.4). In den vorgestellten Arbeiten erfolgt die Emissivitätsabschätzung durch einen Abgleich mit einem Thermoelement [78, 80–82] oder durch Referenzierung auf eine definierte Temperatur im Prozess (Extrusionstemperatur) [92]. Im Allgemeinen hängt die Emissivität vom Betrachtungswinkel und der Temperatur ab. Die Betrachtungswinkelabhängigkeit ist für Polymere erst ab ca. 45 ° signifikant [94 S. 297–301]. Sepalla et al. [81] und Prajapati et al. [80] berichten von einer vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit der Emissivität im relevanten Temperaturbereich.

Einen weiteren Störeinfluss stellt die Semitransparenz der Polymere [93^{S. 1380}, 95] dar (vgl. Kap. 3.4).

Prajapati et al. [80] untersuchen die Temperaturverteilung in der Polymerschmelze (ABS) unmittelbar nach Verlassen der Extrusionsdüse. Ausgehend von mehreren Messreihen für unterschiedliche Prozessparameter wird die Temperatur in der Region zwischen Düse und Substrat mithilfe eines analytischen Modells beschrieben. Eine verbesserte Anbindung des extrudierten Polymers kann durch eine Reduktion des Temperaturabfalls in dem Spalt zwischen der Düse und der vorherigen Lage bzw. dem Substrat erreicht werden. Hierzu empfehlen die Autoren einen größeren Düsendurchmesser, eine erhöhte Extrusionsrate, ein Polymer mit erhöhter Wärmekapazität sowie eine reduzierte Spurhöhe und keine aktive Kühlung per Luftstrom. Bei optimierter Wahl der Prozessparameter ist die Temperatur des abgeschiedenen Polymers ungefähr gleich der Temperatur des Polymers beim Austritt aus der Extrusionsdüse. In einer weiteren Arbeit charakterisieren Prajapati et al. [90] die Polymertemperatur im Kontakt zum Substrat. Das Polymer wird dazu im Prozess auf ein IR-transparentes Substrat aufgebracht. Die Thermographiekamera misst die Unterseite der Polymerspuren durch das IR-transparente Substrat.

Ferraris et al. [82] bewerten den MatEx-Prozess (PLA) in einem kombinierten experimentellen und numerischen Ansatz. Variationen in der Emissivität in Abhängigkeit des Betrachtungswinkels werden über eine Referenzierung korrigiert. Der Abgleich der thermographisch ermittelten Daten mit einer Simulation nach dem Modell von Zhang et al. [96] liefert eine gute qualitative Übereinstimmung der zeitlichen Verläufe. Quantitativ liegt die thermographisch ermittelte Temperatur, insbesondere unmittelbar nach der Extrusion, deutlich unterhalb des numerisch ermittelten Vergleichswertes. Diese Abweichungen resultieren laut den Autoren aus Messunsicherheiten sowie Vereinfachungen in der Simulation. Die Messunsicherheiten ergeben sich aus den hohen Abkühlraten der Polymerschmelze (bis 640 °C/s) im Vergleich zur Aufnahmezeit der Kamera (32 Hz), störender Umgebungsstrahlung sowie der Temperatur- und Winkelabhängigkeit der Emissivität.

Costa et al. [78] präsentieren einen analytischen Ansatz zur Beschreibung der zeitabhängigen Polymertemperatur (ABS). Wärmeleitung in Längsrichtung der Polymerspuren wird aufgrund des geringen Spurdurchmessers und der geringen Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt. Aufgrund

einer geringen Biot-Zahl¹ (< 0.1) werden Temperaturgradienten über den Querschnitt der Polymerspuren ebenfalls vernachlässigt. Die Randbedingungen für den Wärmetransport werden durch den Kontakt zu angrenzenden Spuren bzw. Lagen, den Kontakt zur Unterlage und die Umgebungsbedingungen beeinflusst. Sie können entsprechend der Bauteilgeometrie, der Prozessparameter und der Aufbaustrategie aktiviert bzw. angepasst werden. Das Modell wird durch einen Abgleich des simulierten Temperaturverlaufes an die thermographisch gemessene Polymeroberflächentemperatur angepasst. Die Adhäsion angrenzender Polymerspuren schätzen die Autoren, ausgehend von dem zeitlichen Temperaturverlauf, ab. Die Adhäsionsvorhersage ist jedoch für den eingesetzten Schälversuch mit einer sehr großen Unsicherheit belastet.

Mithilfe eines thermographischen Prozessmonitorings charakterisieren Sepalla et al. [81] die Ausbildung der Schweißnaht zweier übereinanderliegender extrudierter Polymerspuren (ABS). Unter Berücksichtigung von Reflexionen der heißen Extrusionsdüse wird der zeitliche Temperaturverlauf in mehreren übereinanderliegenden Lagen bestimmt. Aufgrund der geringen Dicke der eigentlichen Schweißnaht sowie der Neigung der angrenzenden Polymerspuren wird die Schweißnahttemperatur nicht gemessen, sondern als Mittelwert der angrenzenden Lagen angenähert. Die Schweißnaht weist Abkühlraten im Bereich von 100 °C/s auf und verbleibt ca. 1 Sekunde oberhalb der Glasübergangstemperatur. In einer weiteren Arbeit korrelieren Sepalla et al. [79] die lokale Temperaturführung mit der mechanischen Lagenanbindung. Maximal werden 70 % der Bulkfestigkeit erreicht. Gründe für die reduzierte Festigkeit liegen nach den Autoren in einer thermischen Degradation, einer prozessbedingten Vorzugsausrichtung der Polymermoleküle sowie Spannungskonzentrationen.

In einigen der Arbeiten [78, 79, 89] wird der thermographisch ermittelte Temperaturverlauf unter Einbeziehung der viskoelastischen Polymereigenschaften mit der Anbindung zwischen den Polymerspuren verknüpft. Relaxationsprozesse im Bereich der Grenzfläche laufen während der Abkühlphase ab und führen zu einer Erhöhung der Grenzflächenfestigkeit. Diese Prozesse verlieren mit abnehmender Temperatur an Geschwindigkeit und kommen bei der Glasübergangstemperatur T_g zum Erliegen. Durch eine zeitliche Integration entsprechend des thermographisch ermittelten Abkühlverlaufs bestimmen die Autoren eine effektive Schweißzeit [79]

¹ Die Biot-Zahl gibt das Verhältnis des Wärmewiderstandes des Körpers zum Wärmeübergangswiderstand des umgebenden Mediums an.

bzw. einen Polymerheilungsgrad [78, 89] und verknüpfen diese mit der mechanischen Lagenanbindung. In die Modelle fließen unter anderem die mittels Rheometrie ermittelte Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften und die Reptationszeit t_a ein.

Meisberger [92] bewertet die Benetzung von Aluminiumsubstraten mit Polymerspuren (PLA) in Abhängigkeit der Substrattemperatur und Spurbhöhe. Abkühlkurven des aufgetragenen Polymers werden mittels Thermographie ermittelt. Das Maximum entspricht in guter Näherung der eingestellten Extrusionstemperatur, während das Plateau etwas unterhalb der eingestellten Substrattemperatur liegt. Mit zunehmender Spurbhöhe nimmt die Abkühlrate und die Plateaustemperatur ab. Die Benetzung des Substrats lässt sich durch eine erhöhte Substrattemperatur und eine verringerte Spurbhöhe verbessern. In einer weiterführenden eigenen Arbeit [84] wurde mittels einschnittig überlappter Zugscherproben gezeigt, dass dies ebenfalls zu einer Erhöhung der Haftfestigkeit führt. Die Benetzung und Adhäsion zum Metallsubstrat wurden basierend auf den thermographischen Messdaten abgeschätzt.

Eine weitere Methode zur Bewertung der thermischen Prozessführung ist das Anbringen eines Thermoelements zur kontaktbasierten Temperaturmessung [13, 97–99]. Vanaie et al. [97] vergleichen die Temperaturmessung mit Thermographie und Thermoelement während des MatEx-Prozesses. Die Thermoelemente befinden sich zwischen den Lagen und geben nach den Autoren die korrekte Grenzflächentemperatur an. Im Abkühlverlauf kommt es zu erheblichen Unterschieden zwischen kontaktbasierter und thermographischer Temperaturmessung. Die sich einstellende Plateau- bzw. Gleichgewichtstemperatur ist hingegen bei beiden Methoden vergleichbar. Die Methode zur kontaktbasierten Temperaturmessung liefert demnach eine genauere Temperaturbestimmung während des Abkühlverlaufs. Sie ermöglicht jedoch lediglich eine Temperaturmessung an vordefinierten Stellen in Referenzproben. Zur Prozessüberwachung von tatsächlichen Bauteilen ist sie ungeeignet. Durch das Einbringen des Thermoelements wird der Prozess zudem lokal gestört, da das Thermoelement und dessen Oberfläche andere Eigenschaften aufweisen als die vorherige Polymerlage oder das Substrat. Diese kontaktbasierte Messmethode ist also nicht rückwirkungsfrei.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das lokale Temperaturmanagement maßgeblich über die Adhäsion zwischen den Polymerspuren sowie zwischen Polymer und Substrat entscheidet. Zur Überwachung und Bewertung der lokalen Temperaturverteilung im Prozess eignet sich insbesondere die Thermographie. Die Genauigkeit der Messung kann durch eine

Kalibrierung, definierte Mess- bzw. Umgebungsbedingungen und Vorabinformationen über das zu messende Objekt bzw. dessen Oberfläche erhöht werden.

2.4 Forschungsfragestellungen

Ein belastbarer Vergleich verschiedener Polymerwerkstoffe hinsichtlich der Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Prozess ist anhand der Literatur aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen in den Untersuchungen nicht möglich. Zudem ist unklar, ob eine zufriedenstellende Haftfestigkeit bereits durch eine wenig komplexe und praxisübliche Oberflächenvorbehandlung wie Sandstrahlen erreicht werden kann. Inwiefern die thermische Prozessführung in Kombination mit den Eigenschaften des Polymers bzw. der Polymerschmelze das Benetzungs- und Anbindungsverhalten bestimmt, wurde nicht betrachtet. Zudem wurde die Beständigkeit additiv hergestellter Polymer-Metall-Verbindungen bislang nicht systematisch untersucht. Eine hinreichende Alterungsbeständigkeit ist neben einer zuverlässigen Prozesskontrolle jedoch Grundvoraussetzung für die Anwendung der Technologie.

Aus dem Stand der Forschung ergeben sich folgende Forschungsfragestellungen für diese Arbeit:

1. *Ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle, praxisrelevante Thermoplast-Aluminium-Verbindung?*
2. *Wie wird das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit durch den verwendeten Polymerwerkstoff beeinflusst?*
3. *Ermöglicht das thermographische Prozessmonitoring eine Vorhersage über die Belastbarkeit der Verbindung?*

Die Anforderungen an eine strukturelle Klebung sind eine Scherfestigkeit von mindestens 7 MPa und eine signifikante Alterungsbeständigkeit. Praxisrelevant bezieht sich in diesem Kontext auf die technisch relevanten Aluminiumsubstrate der Legierung EN AW-6082, die praxisrelevante Oberflächenvorbehandlung Sandstrahlen und die für die MatEx relevanten Polymerwerkstoffformulierungen basierend auf ABS, PETG und PLA. Die Polymerwerkstoffe werden hinsichtlich der Phasenübergänge, der Viskoelastizität der Polymerschmelze und der Zugeigenschaften charakterisiert. Basierend auf diesen Eigenschaften wird das Benetzungsverhalten und die Haftfestigkeit zwischen den Polymerwerkstoffen verglichen und bewertet.

Abbildung 2-7 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche und der daraus abgeleiteten Eigenschaften im Kontext der Forschungsfragestellungen.

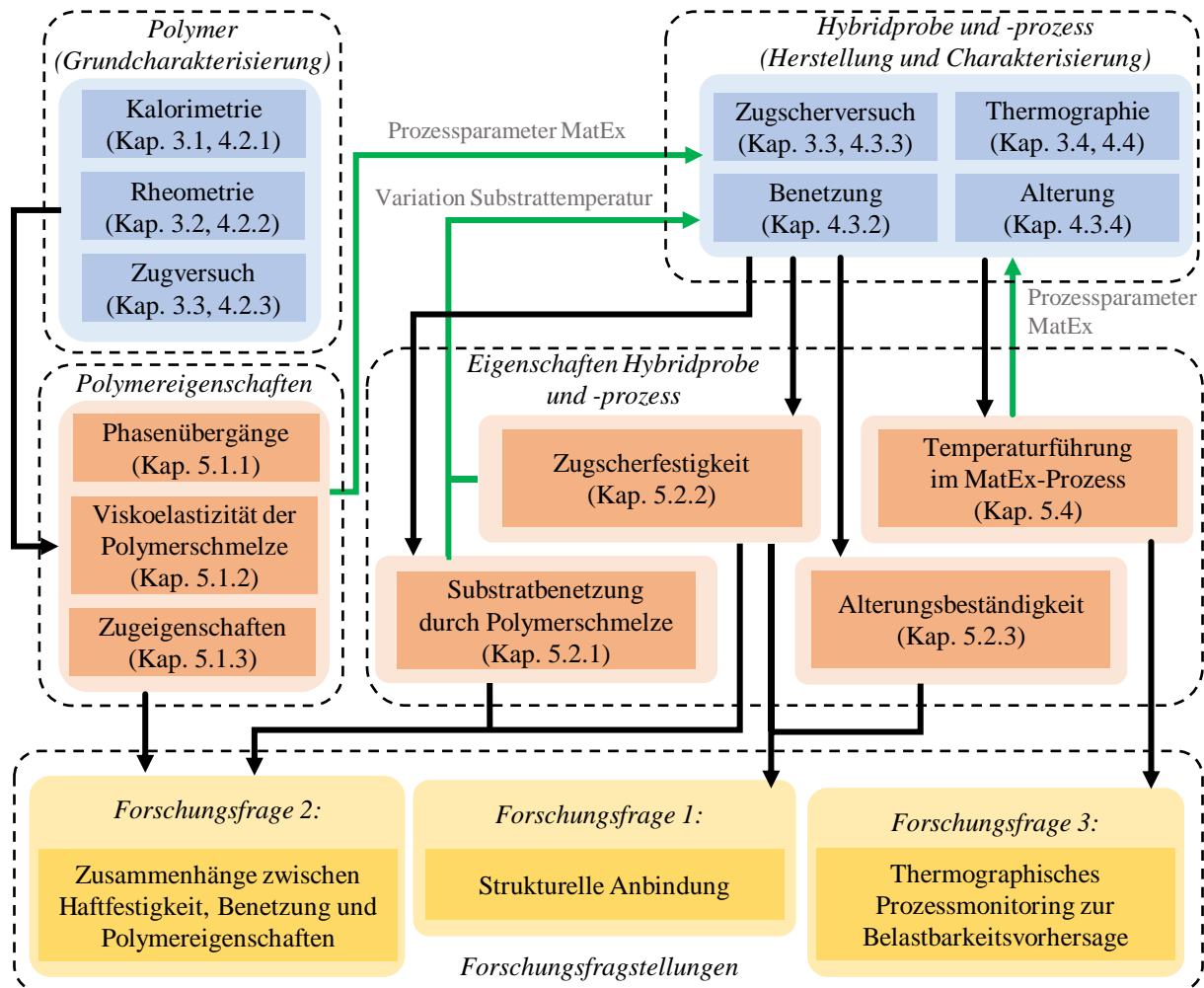


Abbildung 2-7: Übersicht der durchgeführten Versuche (blau) und der daraus abgeleiteten Eigenschaften (rot) im Kontext der Forschungsfragestellungen (gelb).

3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Messmethoden vorgestellt. Die dynamische Differenzkalorimetrie, Oszillationsrheometrie und Zugprüfung ermöglichen die Bestimmung grundlegender Materialeigenschaften. Mit diesen Methoden werden die Phasenübergänge, die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelze und die Zugeigenschaften bestimmt. Die Versuchsaufbauten zur Benetzung und thermographischen Prozessüberwachung sind individuelle Eigenbauten. Sie werden ausführlich in Kapitel 4 vorgestellt. In diesem Kapitel wird lediglich die grundsätzliche Funktionsweise der Thermographie erläutert.

3.1 Kalorimetrie

Die Messung der Wärmemenge während biologischer, chemischer oder physikalischer Vorgänge wird als Kalorimetrie bezeichnet. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry – DSC) wird die Differenz des Wärmestromes in einen Tiegel mit Probe zu einem gleichen Referenztiegel ohne Probe ermittelt. Die Messung erfolgt als Funktion der Temperatur oder Zeit. Durch ein symmetrisches Messsystem werden dabei der Proben Tiegel und der Referenztiegel dem gleichen Temperaturprogramm unter kontrollierter Atmosphäre ausgesetzt. Die Charakterisierung von Polymeren mittels DSC ist weit verbreitet in Forschung und Industrie. Grund hierfür ist insbesondere die relativ einfache Charakterisierung der Phasenübergänge, welche maßgeblich den Einsatz- und Verarbeitungsbereich der Werkstoffe bestimmen. Aufgrund thermodynamischer Nichtgleichgewichtszustände hängen die Phasenübergänge von der thermischen Vorgeschichte und den Messbedingungen ab. Die Heiz- bzw. Kühlrate während der Messung ist daher von entscheidender Bedeutung. Die DSC findet darüber hinaus Anwendung in der Bestimmung des Kristallisationsgrades, der Reaktionskinetik, der thermischen Degradation und der Wärmekapazität. [100, 101 S. 7–18]

Der Aufbau eines dynamischen Differenzkalorimeters ist schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt. Der Wärmestrom bzw. -fluss \dot{Q} zwischen Referenz und Probe ergibt sich nach Gleichung 3-1 als Differenz des Wärmestromes in die Probe \dot{Q}_p und des Wärmestromes in die Referenz \dot{Q}_r . Die Berechnung erfolgt anhand der gemessenen Temperaturen der Probe T_p , der Referenz T_r sowie der Basis- und Regeltemperatur T_b . Die thermischen Widerstände und Kapazitäten der Sensorgehäuse von Probe (R_p, C_p) und Referenz (R_r, C_r) werden durch eine Kalibrierung des Messgerätes berücksichtigt. [101 S. 23–25, 102 S. 14–15]

Messzelle – temperiert und mit Prozessgas gespült

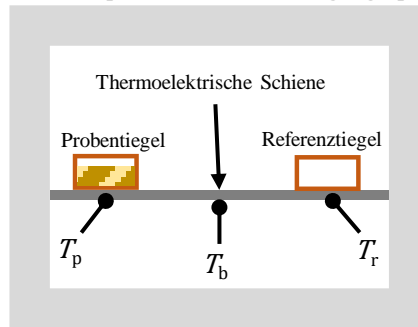


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines dynamischen Differenzkalorimeters.

$$\dot{Q} = \dot{Q}_p - \dot{Q}_r = \left(\frac{T_b - T_p}{R_p} - C_p \frac{dT_p}{dt} \right) - \left(\frac{T_b - T_r}{R_r} - C_r \frac{dT_r}{dt} \right) \quad (3-1)$$

Abbildung 3-2 zeigt den auf die Rate und Probenmasse normierten Wärmefluss \dot{Q}_n für eine Probe aus PLA während des Aufheizens und Abkühlens mit einer Rate von 10 K/min.

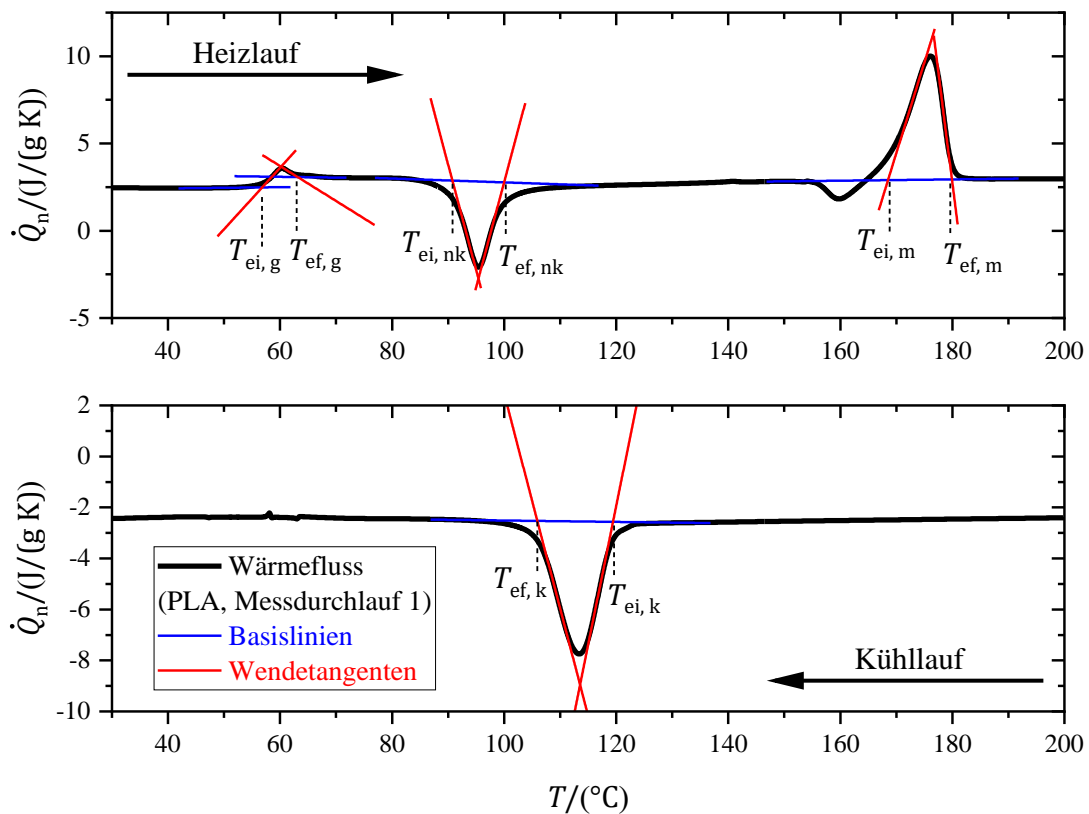


Abbildung 3-2: Auf die Rate und Probenmasse normierter Wärmefluss \dot{Q}_n als Funktion der Temperatur T mit Darstellung der Auswertung der extra- bzw. interpolierten Anfangs- und Endtemperaturen des Glasübergangs $T_{ei,g}$ und $T_{ef,g}$, der Nachkristallisation $T_{ei,nk}$ und $T_{ef,nk}$, des Schmelzens $T_{ei,m}$ und $T_{ef,m}$ und der Kristallisation $T_{ei,k}$ und $T_{ef,k}$. Die Kristallisationstemperaturen werden anhand der Kühlläufe bestimmt, die restlichen Temperaturen anhand der Heizläufe. Die charakteristischen Temperaturen ergeben sich aus dem Schnittpunkt der Wendetangente mit der extrapolierten (Glasübergang) bzw. interpolierten (Nachkristallisation, Schmelzen und Kristallisation) Basislinie [100]. Die Auswertung erfolgt in dieser Arbeit mittels MATLAB.

Die Wärmekapazität¹ der Probe führt dazu, dass die Probe langsamer aufheizt und abkühlt als die Referenz. Beim Aufheizen führt dies zu einem Wärmestrom von Referenz zu Probe – der Wärmestrom \dot{Q} ist positiv. Beim Abkühlen ist es umgekehrt. Exotherme Ereignisse wie die Kristallisation oder Nachkristallisation führen zu einer intrinsischen Erwärmung der Probe und verringern den Wärmefluss \dot{Q} . Für endotherme Ereignisse wie das Schmelzen muss der Probe zusätzliche Energie zugeführt werden, was den Wärmestrom \dot{Q} erhöht. Die charakteristischen Temperaturen der Phasenübergänge lassen sich, wie in Abbildung 3-2 dargestellt, aus den DSC-Wärmeflusskurven bestimmen. Die Auswertung der interpolierten bzw. extrapolierten Anfangs- T_{ei} und Endtemperaturen T_{ef} der Phasenübergänge ist in DIN EN ISO 11357-1 definiert.

3.2 Rheometrie

Die Rheologie befasst sich mit der zeitabhängigen Deformation von Materie jeglichen Aggregatzustandes (fest, flüssig, gasförmig). Das Teilgebiet der Viskosimetrie umfasst das Fließverhalten von fluiden Phasen bei angelegter Spannung. Die Viskosität ist ein Maß für den inneren Widerstand des Fluides gegen eine während des Fließens kontinuierlich wirkende Kraft [23 S. 494, 24 S. 20]. Die Viskosität entscheidet maßgeblich über die Verarbeitbarkeit von Polymerwerkstoffen im schmelzflüssigen Zustand und beeinflusst das Benetzungsverhalten auf einem Substrat [60 S. 60, 103 S. 40]. Da die Benetzung eine notwendige Voraussetzung für Adhäsion ist [60 S. 59], sind die rheologischen Eigenschaften der Polymere während des Prozesses von besonderem Interesse in dieser Arbeit.

Die rheologische Charakterisierung der Polymerschmelzen erfolgt in dieser Arbeit mittels Oszillationsrheologie im Betriebsmodus der Deformationsvorgabe. Das Funktionsprinzip und der Aufbau ist in Abbildung 3-3 für die Platte-Platte-Konfiguration dargestellt. Die Probe wird mit konstanter Anregungsfrequenz ω und -amplitude γ_0 sinusförmig verformt. Im eingeschwungenen Zustand erfolgt eine ebenso harmonische, phasenverschobene (δ) Spannungsantwort τ . Für die viskoelastischen Polymerschmelzen liegt die Phasenverschiebung zwischen 0° (rein elastisch) und 90° (rein viskos). [104, 105]

¹ Zur Bestimmung der Wärmekapazität müssen die Gerätebasislinie sowie die isotherme Anfangs- und Endbasislinie berücksichtigt werden. Die Anfangs- und Endbasislinie ergeben sich unter isothermen Bedingungen am Anfang bzw. am Ende der Messung. Die Gerätebasislinie wird im Rahmen einer Kalibrierung mit zwei identischen Tiegeln an Proben- und Referenzposition ermittelt [100].

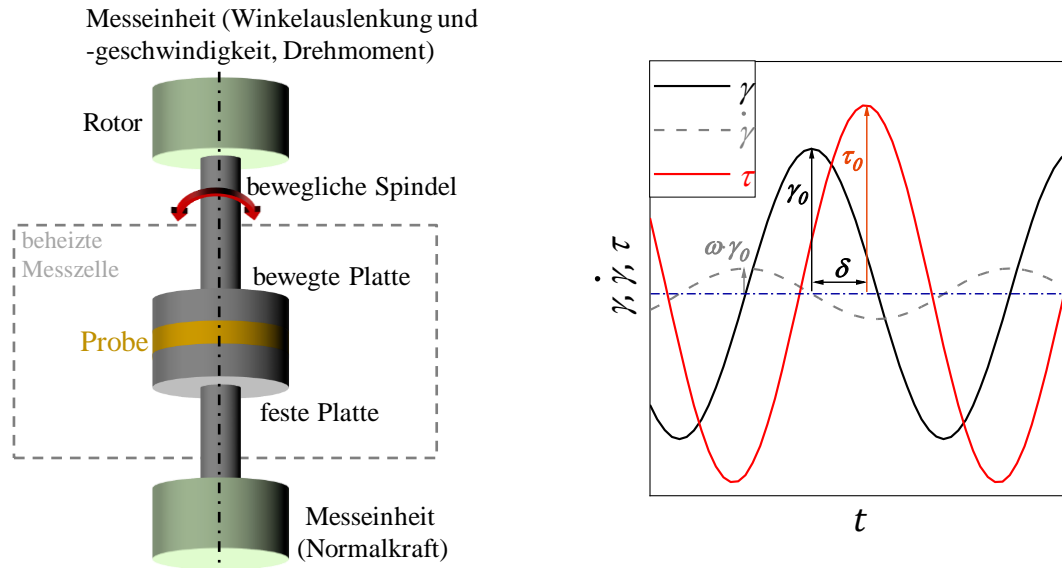


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau des verwendeten Rheometers in der Platte-Platte Konfiguration (links) sowie zeitliche Änderung der relevanten rheologischen Größen Scherung γ , Scherrate $\dot{\gamma}$ und Scherspannung τ im eingeschwungenen Zustand (rechts). Die Berechnung der rheologischen Größen aus den mechanischen Messgrößen (Drehmoment, Winkelauslenkung und -geschwindigkeit) erfolgt mittels Messsystem- und Geometriefaktoren [104 S. 99, 105].

Die Oszillationsrheologie liefert den komplexen Modul G^* bzw. die komplexe Viskosität η^* des Werkstoffes. Die Größen berechnen sich gemäß Gleichung 3-2 bzw. 3-3 und setzen sich aus einem Realteil (Speichermodul G' bzw. Wirkviskosität η') und einem Imaginärteil (Verlustmodul G'' bzw. Blindviskosität η'') zusammen.

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (3-2)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (3-3)$$

Der Zusammenhang zwischen der mittels Oszillation ermittelten komplexen Viskosität η^* und der dynamischen Viskosität η bei stationärem Fließen wird häufig über die Cox-Merz-Regel nach Gleichung 3-4 beschrieben. [21 S. 421, 106]

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}), \quad \text{für } \omega = \dot{\gamma} \quad (3-4)$$

Obwohl dieser Zusammenhang für viele Polymerschmelzen in Näherung zutrifft [22 S. 72], wird er in der Literatur auch kritisch diskutiert [107]. Bei Kunststoffschmelzen wurde vermehrt eine erhöhte Abweichung zwischen $|\eta^*(\omega)|$ und $\eta(\dot{\gamma})$ mit zunehmender Molmasse und Scherrate beobachtet [21 S. 421–422]. Dennoch findet die Oszillationsrheologie aufgrund einer relativ

einfachen Versuchsumsetzung, einer hohen Präzision sowie eines großen Messbereichs in Bezug auf Anregungsfrequenz ω und komplexer Viskosität $|\eta^*|$ häufig Anwendung und liefert auch eine gute Abschätzung für die Fließkurve $\eta(\dot{\gamma})$ [21, 22^{S. 72}, 107]. Für diese Arbeit ist insbesondere die Temperatur- und Ratenabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von Interesse, um die Benetzung und Anbindung der Polymerschmelze auf bzw. an dem Substrat im MatEx-Prozess zu diskutieren. Hier bietet die Oszillationsrheologie einen deutlichen Vorteil, da mittels Temperatur-Frequenz-Sweeps mehrere Fließkurven bei unterschiedlichen Temperaturen an einer Probe ermittelt werden können [104].

Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ entspricht dem Verhältnis aus Verlust- G'' und Speichermodul G' (Gleichung 3-5). Mit zunehmendem Verlustfaktor wird die in das Polymer eingebrachte Energie vermehrt dissipiert und nicht mehr gespeichert. Für $\tan(\delta)$ kleiner als eins dominiert das elastische Verhalten und für $\tan(\delta)$ größer als eins das viskose Verhalten. In Bezug auf den additiven Fertigungsprozess begünstigt ein dominant viskoses Verhalten ($\tan(\delta) > 1$) einen zuverlässigen Extrusionsprozess. Zudem führt ein großer Verlustfaktor zu einer verbesserten Interdiffusion zwischen den Polymerlagen bzw. -spuren und einer verbesserten Orientier- und Anordbarkeit der Polymermoleküle im Kontakt zur Substratoberfläche. Ein kleiner Verlustfaktor hingegen verbessert die Formbeständigkeit der bereits aufgetragenen Polymerstruktur. [27]

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (3-5)$$

Der Frequenzbereich der mittels Oszillationsrheometrie bestimmten Größen $G^*(\omega)$ und $\eta^*(\omega)$ kann nach dem Prinzip der Temperatur-Zeit-Superposition bzw. -Äquivalenz erweitert werden. Grundlage dafür ist, dass alle relevanten Relaxationsphänomene¹ die gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten t_i ist über den (horizontalen) Verschiebungsfaktor a_T nach Gleichung 3-6 gegeben.

$$t_i(T) = a_T(T, T_0) \cdot t_i(T_0) \quad (3-6)$$

Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Kurven des komplexen Moduls $G^*(T, \omega)$ bzw. der komplexen Viskosität $\eta^*(T, \omega)$ werden nach Gleichung 3-9 und 3-7 bzw. 3-8 zu einer Masterkurve $G_r^*(T_0, \omega_r)$ bzw. $\eta_r^*(T_0, \omega_r)$ zusammengeschieben. [21^{S. 130-134}]

¹ Insbesondere im Bereich der Phasenübergänge (Glasübergang, Kristallisation) ist dies nicht gegeben, da hier die langreichweitigen Gestaltsänderungen zum Erliegen kommen.

$$G_r^*(T_0, \omega_r) = b_T(T, T_0) \cdot G^*(T, \omega) \quad (3-7)$$

$$\eta_r^*(T_0, \omega_r) = \frac{b_T(T, T_0)}{a_T(T, T_0)} \cdot \eta^*(T, \omega) \quad (3-8)$$

$$\omega_r(T_0) = a_T(T, T_0) \cdot \omega(T) \quad (3-9)$$

Der (vertikale) Verschiebungsfaktor b_T hängt bei konstantem Druck nur von dem Verhältnis der Temperatur T zur Referenztemperatur T_0 der Masterkurve ab (Gleichung 3-10). Der (horizontale) Verschiebungsfaktor a_T wird so gewählt, dass die Kurven von G' und G'' bestmöglich übereinanderliegen, wie in Abbildung 3-4 dargestellt.

$$b_T(T, T_0) = \frac{T_0}{T} \quad (3-10)$$

Die Temperaturabhängigkeit von a_T kann über die Fitparameter C_1 und C_2 in der WLF-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 3-11). [21 S. 130-134]

$$\log[a_T(T, T_0)] = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (3-11)$$

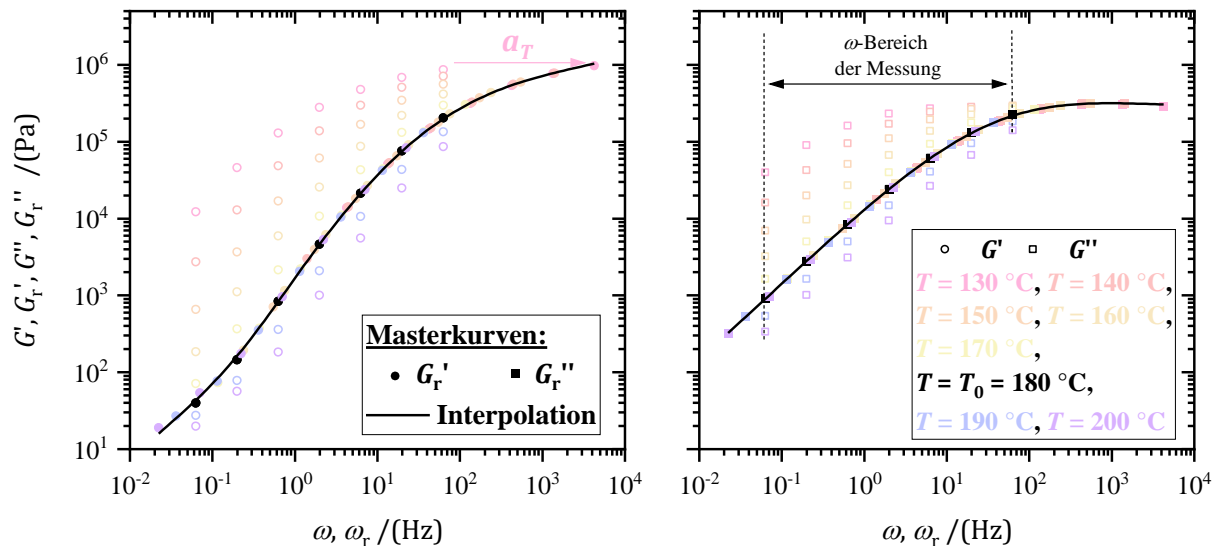


Abbildung 3-4: Exemplarische Masterkurven des Speicher- G' und Verlustmoduls G'' (PETG, erster Messdurchlauf - Tabelle 4-2). Durch die Verschiebung der Kurven auf eine Referenztemperatur ($T_0 = 180^\circ\text{C}$) wird der Frequenzbereich im Vergleich zum Frequenzmessbereich erweitert.

Die viskoelastischen Eigenschaften ergeben sich aus zeitabhängigen Relaxationsprozessen in dem Polymer. Die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Relaxationszeiten t_i lässt sich

über den Verschiebungsfaktor a_T angeben (Gleichung 3-6). Sowohl die Reptations- t_d als auch die Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} können anhand rheologischer Größen abgeschätzt werden. Die Reptationszeit t_d lässt sich nach Gleichung 3-12 anhand des Plateaumoduls¹ G_N^0 und der Null-Scherviskosität (engl.: zero shear viscosity) η_0 bestimmen. [21^{S. 224–225}]

$$t_d = \frac{12}{\pi^2} \cdot \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad (3-12)$$

Der Plateaumodul G_N^0 lässt sich nach Gleichung 3-13 bestimmen. Wenn in dem vorhandenen Datenbereich kein Minimum in G'' oder $\tan(\delta)$ vorhanden ist, kann auch Gleichung 3-14 für die Abschätzung herangezogen werden. [21^{S. 162–163}]

$$G_N^0 = G'(\omega)|_{G''|_{min} \vee \tan(\delta)|_{min}} \quad (3-13)$$

$$G_N^0 \approx 4.83 \cdot G''|_{max} \quad (3-14)$$

Die Null-Scherviskosität η_0 ergibt sich nach Gleichung 3-15 als der Grenzwert der Viskosität für niedrige Scherraten.

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} |\eta^*| \quad (3-15)$$

Eine Abschätzung der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} ist anhand des Schnittpunktes (engl.: cross over) von Speicher- G' und Verlustmodul G'' möglich (Gleichung 3-16) [21^{S. 228}].

$$t_{ro} \approx \frac{2\pi}{\omega_{ro}|_{G'=G''}} \quad (3-16)$$

3.3 Zug- und Zugscherversuch

Im Zugversuch lassen sich wesentliche mechanische Werkstoffkennwerte wie der Zugmodul E , die Zugfestigkeit σ_y und die Bruchdehnung ϵ_b bestimmen, welche beispielsweise in der

¹ Thermoplasten weisen in der Regel einen Frequenz- bzw. Zeitbereich auf, in dem nur sehr wenig Relaxationen ablaufen. Dies führt zu einem Plateau im Modul, dem sog. Plateaumodul G_N^0 . Der Übergang vom instantanen ($t \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow \infty$) Glasmodul G_g zum Plateaumodul resultiert aus kurzreichweitigen Rouse-Relaxationen. Nach dem Plateau fällt der Modul G durch langreichweitige Relaxationen weiter ab, sodass schließlich $G \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$ bzw. $\omega \rightarrow 0$ beobachtet wird. Der Plateaumodul G_N^0 hängt direkt mit der molekularen Masse zwischen den Verschlaufungen zusammen und ist bei monodispersen Polymeren stärker ausgeprägt als bei polydispersen Polymeren. Fluide ohne Verschlaufungen zeigen dieses Plateau nicht. In vernetzten Polymeren (Duromeren) erstreckt sich das Plateau bis $t \rightarrow \infty$ bzw. $\omega \rightarrow 0$ und wird daher als Gleichgewichtsmodul G_e bezeichnet [21^{S. 152–153}].

Konstruktion und Auslegung von Bauteilen Anwendung finden. Im Falle eines gefügten Verbundes sind zudem die Verbundeigenschaften von Interesse. Klebverbindungen werden konstruktiv meist auf Scherbelastung ausgelegt, weshalb der Zugscherversuch häufig zur Beurteilung und Qualitätskontrolle herangezogen wird [9^{S. 535}].

Der Aufbau der Zugprüfmaschine ist schematisch in Abbildung 3-5 gezeigt. Die Probenenden der Prüfkörper werden mittels Keilspannklemmen fixiert. Die untere Klemme ist mit einer Kraftmessdose verbunden, welche die anliegende Kraft F misst. Die obere Klemme wird mit der vorgegeben Prüfgeschwindigkeit verfahren, was in einer Verschiebung u resultiert. Mittels Videoextensometrie kann die Verlängerung der Probe Δl in einer definierten Messlänge l_0 anhand optischer Messmarken auf der Probenoberfläche gemessen werden.

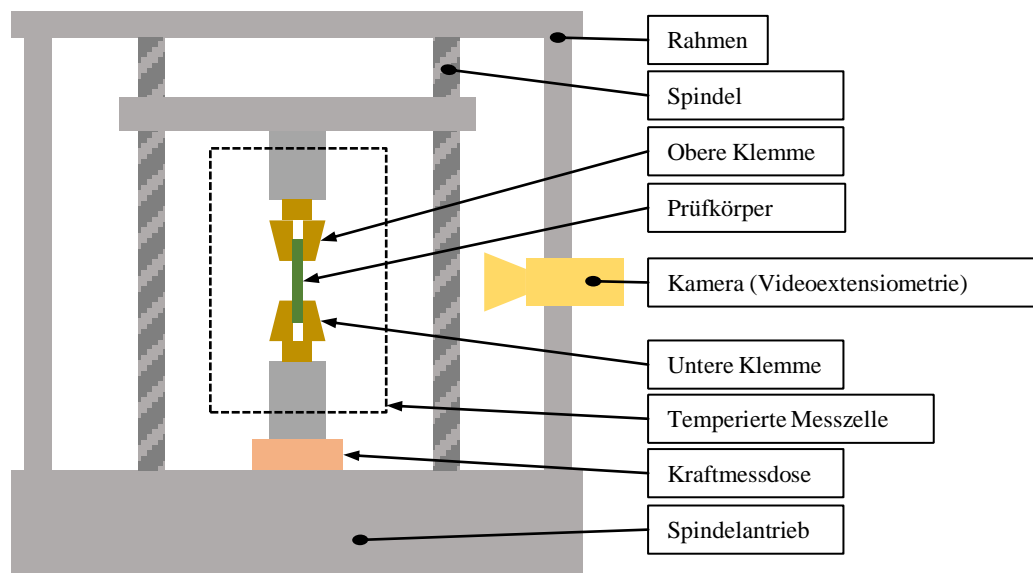


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau der verwendeten Zugprüfmaschine.

Für eine Zugprobe mit der Ausgangsquerschnittsfläche A_0 ergeben sich die technische Spannung σ und Dehnung ε nach Gleichung 3-17. Der Zugmodul E ergibt sich nach dem Hook'schen Gesetz (Gleichung 2-1) definitionsgemäß als Steigung des $\sigma(\varepsilon)$ -Verlaufs im Bereich $0.05 \% < \varepsilon < 0.25 \%$. Zugversuche werden nach DIN EN ISO 527-2:2012 an Vielzweckprobekörpern des Typs 1A durchgeführt [108].

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3-17)$$

Das Kraft-Verschiebungsverhalten $F(u)$ ist abhängig von der Geometrie des Prüfkörpers und daher nur für einen direkten Vergleich zwischen gleichen Prüfkörpern geeignet. Im Gegensatz

dazu ermöglicht das Spannungs-Dehnungsverhalten $\sigma(\varepsilon)$ eine geometrieunabhängige Betrachtung der Werkstoffeigenschaften.

Zur Beurteilung der Haftfestigkeit werden Zugscherversuche in Anlehnung an ISO 19095 (Type B, ohne Haltebügel) durchgeführt [109]. Für die einschnittig überlappten Zugscherproben mit einer Fügefläche A_F wird die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} nach Gleichung 3-18 bestimmt, wobei F_{max} die Höchstkraft ist.

$$\tau_{Bm} = \frac{F_{max}}{A_F} \quad (3-18)$$

Trotz einer Normierung auf die Fügefläche ist dieser Kennwert geometrieabhängig¹. Der exzentrische Lastpfad führt zu einer Verbiegung der einschnittig überlappten Proben entlang der Längsachse. Dies führt zu einer inhomogenen Spannungsverteilung entlang der Längsachse der Fügezone. Die Scherspannung sowie zusätzlich auftretende Zug- bzw. Schälspannungen nehmen an den Rändern der Fügezone (in Längsrichtung) zu. Aus einer Überlagerung der Spannungsarten resultiert der Begriff der Zugscherspannung [9^{S. 418}]. Die Probe versagt, wenn an den Rändern die maximale Bruchzugscherspannung τ_{Bmax} der Anbindung erreicht wird. Mit zunehmender Überlappungslänge nehmen diese Spannungsüberhöhungen zu und führen zu einer reduzierten mittleren Bruchzugscherspannung τ_{Bm} [9^{S. 417–420}, 110–112]. Gültekin et al. [112] berichten zusätzlich von einem Einfluss der Breite der Fügezone auf τ_{Bm} . Aufgrund einer antiklastischen² Biegung fällt die Scherspannung an den Rändern der Fügezone (in Quer- richtung) ab. Mit zunehmender Breite wird dieser Effekt und damit die Inhomogenität der Spannungsverteilung verstärkt. Besser definierte Schubspannungszustände lassen sich beispielsweise mit zweischnittig überlappten Zugscherproben oder im Druck- und Torsions- scherversuch erzielen [9^{S. 355, 785}]. Dennoch kommt dem Zugscherversuch an einschnittig überlappten Proben in der Praxis eine große Bedeutung im Rahmen vergleichender Untersuchungen zu. Die Ergebnisse dienen dann als Ausgangsbasis für anwendungsspezifische Festigkeitsuntersuchungen [9^{S. 420}]. Die tatsächliche bzw. maximale Bruchzugscherspannung τ_{Bmax} an den Überlappungsenden der Fügezone, wo letztlich das Probenversagen eintritt, ist höher als die ermittelte mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} [9^{S. 417–420}]. Die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} stellt demnach eine konservative Abschätzung für die maximale

¹ Neben der Fügefläche hängt die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} zudem von der Steifigkeit der Fügeteile und der Einspannlänge ab [9^{S. 414–421}].

² Die antiklastische bzw. gegensinnige Biegung führt zu einer Krümmung entlang der Querachse.

Bruchzugspannung τ_{Bmax} der Anbindung dar. Für die Bewertung der Polymer-Metall-Anbindung im additiven Fertigungsprozess bieten die einschnittig überlappten Zugscherproben nach ISO 19095 (Type B) eine gute Zugänglichkeit. Sie ermöglichen insbesondere eine Bewertung des Temperatur- und Polymerwerkstoffeinflusses. Komplexere Prüfkörper wie sie beispielsweise für die zweischnittig überlappte Zugscherprüfung oder den Druck- und Torsionsscherversuch benötigt werden, sind aufgrund des schichtweisen Aufbaus im MatEx-Verfahren nicht oder nur sehr schwer realisierbar¹.

3.4 Thermographie

Die Thermographie ermöglicht die Messung von örtlichen Verteilungen der Oberflächentemperatur bzw. der thermischen Abstrahlung² eines Messobjektes [113 S. 1396]. In der Thermographie kommen Photonen- bzw. Quantendetektoren und thermische Detektoren zum Einsatz. Bei erstgenannten ist die Ausgangsgröße proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen. Bei ungekühlten thermischen Detektoren ist die gemessene Detektortemperatur proportional zu der, aus dem Photonenstrom absorbierten Energie. Sie bieten den Vorteil einer ständigen Einsatzbereitschaft sowie einfachen Handhabung und kommen daher insbesondere in vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Thermographiesystemen zum Einsatz. Im Vergleich zu den gekühlten Photonendetektoren bieten die ungekühlten Detektoren eine geringere thermische Empfindlichkeit und Aufnahmezeit. Die in dieser Arbeit verwendete Thermographiekamera enthält einen ungekühlten Mikro-Bolometer-Array und detektiert Strahlung im langwelligen Infrarot (von $\lambda_1 = 8 \mu\text{m}$ bis $\lambda_2 = 14 \mu\text{m}$). [113 S. 1408–1415]

Bei der Thermographie erfolgt eine optische Abbildung des Messobjektes auf den Detektor. Für die Messung ist daher die Strahldichte L relevant [114 S. 12–13]. Die lokale spezifische

¹ Im Falle der zweischnittig überlappten Zugscherprobe, müsste das Polymer entweder beidseitig auf das Metallhalbzeug aufgebracht werden oder ein zweites Metallhalbzeug mit der Oberseite des Polymerteils gefügt werden. Bei der ersten Option befindet sich nach dem Umdrehen des Metallhalbzeuges Polymer auf dessen Unterseite, was die Erwärmung des Metallhalbzeuges erschwert und die bereits vorhandene Fügezone auf der Unterseite modifiziert. Wird ein Metallhalbzeug mit der Oberseite des Polymerteils thermisch gefügt, beeinflusst dies ebenfalls die bereits vorhandene Fügezone auf der Unterseite des Polymerteils. Zudem müsste diese Fügung als separater Schritt nach dem MatEx-Prozess erfolgen und die Eigenschaften dieser Fügezone würden nicht in Relation zur Prozessführung des MatEx-Prozesses stehen.

² Die von einem Körper emittierte Strahlung hängt von dessen Temperatur ab und liegt für Oberflächentemperaturen bis ca. 700 °C maßgeblich im infraroten Wellenlängenbereich (780 nm - 1 mm) [93 S. 1173]. Strahlungsbasierte Temperaturmesssysteme arbeiten meist in den begrenzten Wellenlängenbereich 1 - 3 μm , 3 - 5 μm und 8 - 14 μm . Diese Wellenlängenbereiche werden auch als atmosphärische Fenster bezeichnet, da hier die Absorption durch Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid in der Luft minimal ist ([93 S. 1368]).

Strahldichte $L_{\lambda,s}(x,y)$ eines schwarzen Strahlers hängt nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz (Gleichung 3-19) von der lokalen Oberflächentemperatur $T(x,y)$ und der betrachteten Wellenlänge λ sowie von den Naturkonstanten Lichtgeschwindigkeit c_0 , Plancksches Wirkungsquantum h_P und Boltzmann-Konstante k_B ab [93 S. 1165–1172].

$$L_{\lambda,s}(T) = \frac{2 \cdot c_0^2 \cdot h_P}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{c_0 \cdot h_P}{k_B \cdot \lambda \cdot T(x,y)}\right] - 1} \quad (3-19)$$

Reale Objekte bzw. Oberflächen besitzen die Emissionseigenschaften¹ eines schwarzen Strahlers höchstens in kleinen Wellenlängenbereichen. In Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften ist die emittierte Strahlung eines realen Objektes um den Faktor des spektralen Emissionsgrades ϵ_λ reduziert. Je nachdem ob ϵ_λ im betrachteten Wellenlängenbereich von der Wellenlänge λ abhängt oder nicht, wird der Strahler als grau oder selektiv bezeichnet. Bei realen Objekten handelt es sich meist um selektive Strahler und ϵ_λ ist eine Funktion der Ausstrahlungsrichtung θ , der Wellenlänge λ , der Temperatur T und der lokalen (x,y) Oberflächenbeschaffenheit. [93 S. 1176–1183]

Die am Messsystem ankommende Strahlung hängt neben der vom Messobjekt emittierten Strahlung auch von reflektierter, gestreuter und durch das Messobjekt transmittierter Umgebungsstrahlung ab [113 S. 1397]. Für intransparente Objekte lässt sich die von der Thermographiekamera detektierte Intensität L_D mit Gleichung 3-20 approximieren [113 S. 1404, 114 S. 16]. Sie hängt noch von der Umgebungstemperatur T_{Sur} , der Oberflächentemperatur des Objektes T und dessen Bandemissionsgrad² ϵ ab. Lokale Variationen in Bandemissionsgrad $\epsilon(x,y)$ und Temperatur $T(x,y)$ führen zu einer lokalen Variation der detektierten Intensität $L_D(x,y)$. Der erste Term in Gleichung 3-20 entspricht der emittierten und der zweite Term der reflektierten Strahldichte.

$$L_D(T, T_{\text{Sur}}, \epsilon) = \epsilon(T, \theta) \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,s}(T) d\lambda + (1 - \epsilon(T, \theta)) \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,s}(T_{\text{Sur}}) d\lambda \quad (3-20)$$

¹ Zur exakten experimentellen Bestimmung des Emissionsgrades bieten sich die kalorimetrische Methode und die Reflexionsmethode an [93 S. 1234–1238]. Beide sind jedoch in ihrer experimentellen Umsetzung sehr aufwändig, weshalb der Emissionsgrad meistens „abgeschätzt“ wird.

² Der Bandemissionsgrad ϵ entspricht einem gemittelten spektralen Emissionsgrad ϵ_λ im begrenzten Wellenlängenbereich des Messsystems [93 S. 1171]. Er hängt weiterhin von der Objekttemperatur T und der Ausstrahlungsrichtung θ ab. Bis zu einem Betrachtungswinkel von 45° ist die Winkelabhängigkeit insbesondere für nichtmetallische Werkstoffe vernachlässigbar [94 S. 297–301]. Die Begriffe Bandemissionsgrad, Emissionsgrad und Emissivität werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

Die detektierte Intensität L_D hängt weiterhin vom Transmissionsgrad der Übertragungstrecke (Zwischenatmosphäre und Abbildungsoptik) ab [113 S. 1397]. Im Falle semitransparenter Werkstoffe wie Polymere sind auch tieferliegende Schichten an der vom Objekt emittierten Strahlung beteiligt [93 S. 1163]. Der Emissionsgrad von Filmen oder Schichten aus semitransparentem Material nimmt daher mit zunehmender Schichtdicke zu [93 S. 1380, 95]. Ab einer gewissen Dicke erscheint das Objekt bzw. der Film als intransparent. Die von diesem Objekt emittierte Strahlung hängt neben der Oberflächentemperatur aber weiterhin von der Temperatur in tieferen Schichten ab, wobei der Einfluss mit zunehmender Tiefe abnimmt.

Der Transmissionsgrad der Übertragungstrecke wird in dieser Arbeit durch eine radiometrische Kalibrierung des Messsystems unter den gegebenen Messbedingungen (Arbeitsabstand, verwendetes Objektiv, Fokus) berücksichtigt. Trotz der Semitransparenz der Polymere wird Gleichung 3-20 zur Temperaturbestimmung¹ verwendet. Dies erfordert es jedoch, eine „effektive“ Emissivität nach Gleichung 3-20 unter den gegebenen Messbedingungen der Prozessüberwachung (Umgebungsbedingungen und optische Situation) für den relevanten Temperaturbereich vorab zu bestimmen. Neben den Emissionseigenschaften der Oberfläche hängt dieser „effektive“ Emissionsgrad von der Semitransparenz des Polymers, der Polymer-schichtdicke und den Hintergrundeigenschaften ab.

¹ Gleichung 3-19 lässt sich analytisch nicht nach der Temperatur lösen. Die Temperaturbestimmung erfolgt entsprechend der Arbeit von Quirin [114].

4 Versuchsaufbau und -durchführung

In Kapitel 4.1 wird zunächst die verwendete MatEx-Anlage sowie die an ihr vorgenommenen Modifikationen zur Erzeugung von Polymer-Metall-Hybriden vorgestellt. Die anschließend beschriebenen Versuche tragen wie folgt zur Beantwortung der Forschungsfragestellungen bei:

1. *Ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle, praxisrelevante Thermoplast-Aluminium-Verbindung?*

Die Aluminiumsubstrate werden, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, mittels Sandstrahlen und Reinigen bzw. Entfetten praxisrelevant vorbereitet. Eine strukturelle Verbindung definiert sich über ihre Haftfestigkeit und Alterungsbeständigkeit. In Kapitel 4.3.3 wird die Zugscherfestigkeit der Anbindung in Abhängigkeit der thermischen Prozessführung und in Kapitel 4.3.4 die Alterungsbeständigkeit der Thermoplast-Metall-Anbindung untersucht.

2. *Wie wird das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit durch den verwendeten Polymerwerkstoff beeinflusst?*

Das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit werden in Kapitel 4.3.2 und 4.3.3 untersucht. Die betrachteten Polymerwerkstoffe werden in Kapitel 4.2 mittels Kalorimetrie, Rheometrie und Zugversuch hinsichtlich der Phasenübergänge, der Viskoelastizität der Polymerschmelze und der Zugeigenschaften charakterisiert. Basierend auf diesen Eigenschaften wird das Benetzungsverhalten und die Haftfestigkeit zwischen den Polymerwerkstoffen verglichen und bewertet.

3. *Ermöglicht das thermographische Prozessmonitoring eine Vorhersage über die Belastbarkeit der Verbindung?*

Der MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess wird, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, thermographisch überwacht.

4.1 Werkstoffextrusionsanlage

Die in dieser Arbeit verwendete MatEx-Anlage basiert auf einem Ender 3 von Creality 3D Technology Co., Ltd. (Shenzhen, China). Um hinreichende Substrattemperaturen für die Polymer-Metall-Anbindung zu erreichen und eine Bewertung des Prozesses zu ermöglichen wurden einige Modifikationen an der Anlage vorgenommen (vgl. Abbildung 4-1).

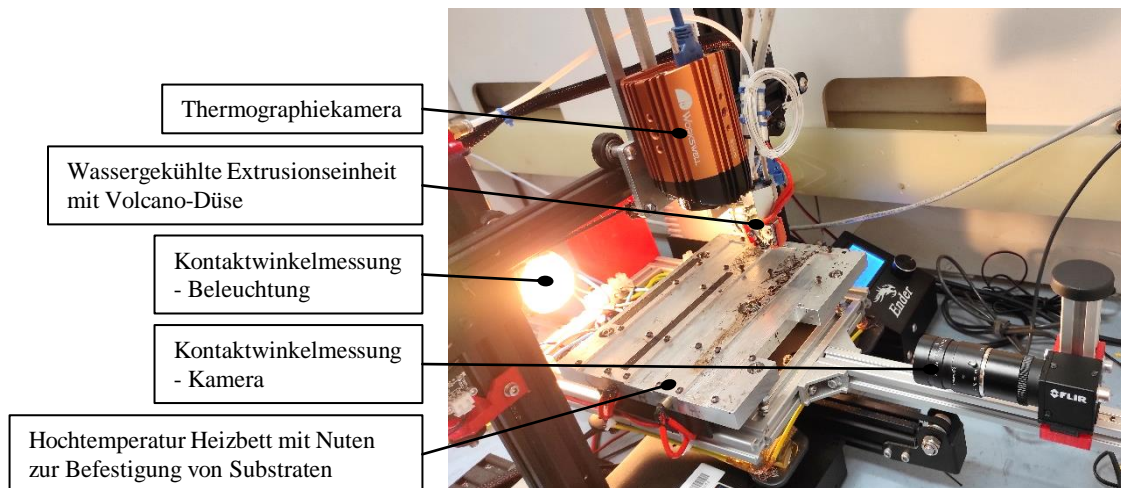


Abbildung 4-1: Verwendete MatEx-Anlage Ender-3 mit Modifikationen, die zur Realisierung des thermischen Polymer-Metall-Fügeprozesses und der Prozessbewertung vorgenommen wurden.

Die Änderungen an Hardware und Software wurden mit der Unterstützung von Samuel Klein, M. Sc.; Tobias Heib, M. Sc. und Rouven Schweitzer, M. Sc. des Lehrstuhls für Leichtbausysteme der Universität des Saarlandes durchgeführt. Im Wesentlichen wurden folgende Komponenten verändert bzw. hinzugefügt:

- Eigenkonstruiertes Heizbett, das
 - Substrattemperaturen bis 250 °C ermöglicht und
 - Nuten zur Befestigung von Substraten aufweist.
- Wassergekühlte Extrudereinheit mit Volcano-Düse¹ von E3D Online (Oxfordshire, UK), die
 - den Extrusionsprozess stabilisiert und
 - störende kühlende Luftströmungen, wie sie bei einer luftgekühlten Extrudereinheit auftreten, verhindert.
- Vorrichtung zur in-situ Kontaktwinkelmessung.
- Vorrichtung zur permanenten thermographischen Prozessüberwachung.

Die wesentlichen Prozessparameter sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Sofern keine abweichenden Angaben gemacht werden, wurde der MatEx-Prozess mit diesen Parametern durchgeführt.

¹ Volcano-Düsen sind deutlich länger als herkömmliche Düsen und weisen daher eine längere beheizte Schmelzzone auf, was höhere Durchflussraten bzw. eine gleichmäßigere Temperierung der Polymerschmelze ermöglicht.

Tabelle 4-1: Werte der wesentlichen MatEx-Prozessparameter Extrusionstemperatur T_e , Standardsubstrattemperatur T_{s0} , Extrusionsrate q , Spürhöhe d_{p0} und Spurweite bzw. Düsendurchmesser w_{p0} für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA.

	$\frac{T_e}{(^{\circ}\text{C})}$	$\frac{T_{s0}}{(^{\circ}\text{C})}$	$\frac{q}{(\text{mm}^3/\text{s})}$	$\frac{d_{p0}}{(\text{mm})}$	$\frac{w_{p0}}{(\text{mm})}$
ABS	240	100	2.4	0.3	0.8
PETG	220	80	2.4	0.3	0.8
PLA	200	60	2.4	0.3	0.8

Bei der gewählten Extrusionstemperatur T_e weisen die Polymerschmelzen eine vergleichbare Viskosität im Extrusionsprozess auf (Kap. 5.1.2). Die Standardsubstrattemperatur T_{s0} wurde ausgehend von den Datenblättern der Hersteller festgelegt [32–34]. In den Versuchen zur Polymer-Metall-Anbindung wird die Substrattemperatur T_s lagenspezifisch eingestellt und für jede Lage i angegeben ($T_{s,i}$), sofern sie von T_{s0} abweicht. Die Extrusionsrate¹ q ergibt sich aus den Vorversuchen zur thermischen Extrusionsstabilität (vgl. Kap. 5.4.2) und resultiert bei einer Lagenhöhe d_{p0} von 0.3 mm und einer Spurweite bzw. einem Düsendurchmesser w_{p0} von 0.8 mm in einer Extruderverfahrensgeschwindigkeit v_e von 10 mm/s. Die Erzeugung des Maschinencodes erfolgte mit dem Slicer Cura 4.0 und 4.6 (Ultimaker). Informationen zur Aufbaustrategie der Proben sind an den entsprechenden Stellen in den Kapiteln 4.2 und 4.3 zu finden. Der Einfluss einer aktiven Kühlung der Polymerschmelze nach Düsenaustritt wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Der für diesen zusätzlichen Lüfter vorgesehene Kanal in der Steuereinheit der Anlage wurde stattdessen zur Triggerung im Rahmen der in-situ Prozessüberwachung genutzt. Über das Kommando M106 im Maschinencode kann der Kanal auf ein bestimmtes Niveau eingestellt werden, welches von einem Mikrokontroller (Arduino Uno R3) ausgelesen wird und an einen Messrechner mit LabVIEW (National Instruments) übergeben wird. Die Steuerung der Kameras zur Kontaktwinkelmessung und thermischen Prozessüberwachung kann somit zu definierten Stadien im MatEx-Prozess erfolgen. Angaben zum genauen Ablauf sind in den entsprechenden Kapiteln 4.3.2 und 4.3.4 zu finden.

¹ Die Extrusionsrate bzw. der Volumenstrom bezieht sich auf das Filamentvolumen bei Raumtemperatur. Durch die thermische Ausdehnung des Polymers vergrößert sich dessen Volumen in der heißen Düse und damit auch die tatsächliche Extrusionsrate.

4.2 Charakterisierung der Polymereigenschaften

4.2.1 Kalorimetrie

Die DSC-Messungen wurden an der DSC3 von Mettler-Toledo (Columbus, OH, USA) am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe der Universität des Saarlandes von Maximilian Frey, M. Sc. durchgeführt. Das Polymerprobenmaterial für die DSC-Messungen wurde vorab im MatEx-Prozess verarbeitet, um eine definierte, für den MatEx-Prozess charakteristische, thermische Historie zu erlangen. Hierzu wurde das Polymer frei (ohne Bauplatte bzw. Substrat) extrudiert. Für das Einwiegen wurde der extrudierte Polymerstrang mit einer Schere zerkleinert. Die DSC-Messung erfolgte in Aluminiumtiegel von Perkin Elmer, welche aus einer 40 μ l großen Pfanne und einem 0.1 mm dicken Deckel bestehen. Die Probenvorbereitung und das Einwiegen erfolgten in folgenden Schritten:

1. Deckel mit einer feinen Nadel lochen, um das Ausströmen von Gas während der Messung zu ermöglichen.
2. Deckel und Pfanne wiegen.
3. Trieren und 5-10 mg des Polymerprobenmaterials in der Pfanne einwiegen.
4. Pfanne mit Deckel schließen und verkapseln.
5. Stanzring wiegen und Masse des Tiegels bestimmen.

Für den Referenztiegel erfolgte die Vorbereitung analog, wobei hier kein Probenmaterial in die Pfanne gelegt wurde (Schritt 3 entfällt). Für jeden Polymerwerkstoff wurden DSC-Messungen an 3 Proben mit folgendem Temperatur-Zeit-Programm durchgeführt:

1. Temperaturequilibration: Temperatur halten bei T_{\min} für 3 min.
2. Heizlauf: Heizen mit einer Rate von 10 K/min bis T_{\max} .
3. Temperaturequilibration: Temperatur halten bei T_{\max} für 1 min.
4. Kühllauf: Kühlen mit einer Rate von 10 K/min bis T_{\min} .

Dieses Temperatur-Zeit-Programm wurde 3-mal wiederholt, sodass an jeder Probe 3 Heiz- und 3 Kühlläufe gemessen wurden. T_{\min} beträgt für alle Werkstoffe 5 °C, während T_{\max} an die Extrusionstemperatur T_e angepasst wurde. T_{\max} beträgt für ABS 250 °C, für PETG 240 °C und für PLA 210 °C. Durch einen Vergleich zwischen dem ersten und dem zweiten Heizlauf lässt sich der Einfluss der thermischen Historie auf die Polymerstruktur herausarbeiten. Eigenschaftsveränderungen durch die thermische Belastung während der Messung können durch einen Vergleich von dem zweiten mit dem dritten Durchlauf bewertet werden.

4.2.2 Rheometrie

Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelzen wurden mittels des Rotationsrheometers AR2000ex von TA-Instrument (New Castle, DE, USA) charakterisiert. Die zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 1 mm wurden mittels MatEx erzeugt. Jede Lage der Proben besteht aus mehreren direkt angrenzenden kreisförmigen Spuren (vgl. Abbildung 4-2).

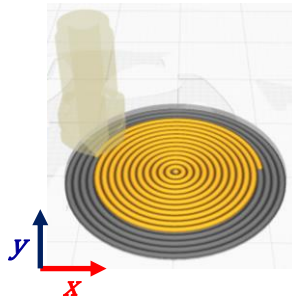


Abbildung 4-2: MatEx Aufbaustrategie der Rheologieproben als Vorschau im Slicer.

Für jede Messung wurden folgende vorbereitenden Schritte durchgeführt:

1. Lagerreibungskorrektur und Kalibrierung der Geräteträgheit.
2. Einbau der Messgeometrie (Platte-Platte-Konfiguration) und Kalibrierung der Geometrietragheit sowie Durchführung des Rotationsabgleichs.
3. Temperierung des Gerätes auf die Starttemperatur T_{\max} .
4. Nullen des Spaltes und der Normalkraft.
5. Einlegen der Probe und Einstellung des Messspaltes entsprechend der Probendicke.

Für jeden Polymerwerkstoff wurden Temperatur-Frequenz-Sweeps im deformationskontrollierten (5 %) Oszillationsmodus gemäß folgendem Messprogramm an 5 Proben durchgeführt:

1. Temperaturequilibration: Temperatur halten bei T_{\max} für 2 min.
2. Temperatur-Frequenz-Sweeps:
 - a. Frequenz-Sweep: Messung bei mehreren Oszillationsfrequenzen zwischen $\omega = 2\pi \cdot 10$ Hz und $\omega = 2\pi \cdot 0.01$ Hz.
 - b. Equilibration nächster Temperaturschritt: Temperatur um 10 °C reduzieren und 1 min warten.
 - c. Punkte a und b wiederholen, bis die Endtemperatur T_{\min} erreicht ist.

In jeder Messung wurden 3 Temperatur-Frequenz-Sweeps nacheinander durchgeführt. Die Temperaturmessbereiche unterscheiden sich zwischen den Polymerwerkstoffen und Messdurchläufen. Die entsprechenden Werte für T_{\max} und T_{\min} sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. Der geeignete Temperaturbereich wurde in Vorversuchen bestimmt. Er ist am unteren Ende durch eine zu hohe Probensteifigkeit limitiert, die zum Ablösen der Probe von den Platten oder zum Lösen der Verschraubung der Geometrie führen kann. Bei zu hohen Temperaturen kann es hingegen zur Degradation kommen, welche die Eigenschaften der Polymerschmelze modifiziert. Ein Vergleich zwischen den nacheinander durchgeführten Temperatur-Frequenz-Sweeps ermöglicht eine Bewertung der Eigenschaftsveränderungen durch das Messprogramm.

Tabelle 4-2: Temperaturmessbereiche der 3 nacheinander durchgeführten Temperatur-Frequenz-Sweeps für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA.

	<u>ABS</u>			<u>PETG</u>			<u>PLA</u>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$T_{\max}/(^{\circ}\text{C})$	200	250	200	200	240	200	200	220	200
$T_{\min}/(^{\circ}\text{C})$	130	130	130	130	130	130	130	130	130

4.2.3 Zugversuch

Die mechanischen Zugeigenschaften der Polymerwerkstoffe wurden an der Kappa 100 DS von Zwick Roell (Ulm, Deutschland) des Lehrstuhls für Polymerwerkstoffe der Universität des Saarlandes nach DIN EN ISO 527-2:2012 [108] bestimmt. Die Vielzweckprobekörper des Typs 1A mit einer Gesamtlänge von 170 mm, einer maximalen Breite von 20 mm und einer Höhe von 4 mm wurden mittels MatEx erzeugt. Jede Lage der Proben besteht aus mehreren direkt angrenzenden Spuren, welche entlang der Längsachse des Prüfkörpers orientiert sind (vgl. Abbildung 4-3).

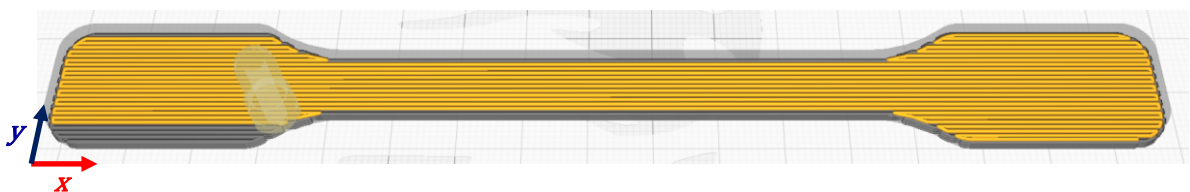


Abbildung 4-3: MatEx-Aufbaustrategie der Vielzweckprobekörper des Typs 1A als Vorschau im Slicer.

Der sequentielle Aufbau im MatEx-Prozess führt zu anisotropen Materialeigenschaften. Durch die gewählte Aufbaustrategie werden die Zugeigenschaften in Extrusionsrichtung bestimmt. Für diese Ausrichtung ist die Zugfestigkeit am höchsten [27]. Der sequentielle spurweise

Aufbau führt jedoch auch zu Kerben und Spannungsüberhöhungen im Bereich der Verjüngungen. Diese können zum Versagen außerhalb des eigentlichen Messbereichs, welcher im engen parallelen Teil des Prüfkörpers liegt, führen [115, 116]. Die verjüngten Bereiche wurden daher zusätzlich mit einem Epoxidklebstoff (Loctite EA3430 von Henkel) verstärkt (vgl. Abbildung 4-4). Die gemessenen Materialeigenschaften in dem engen parallelen Teil werden dadurch nicht beeinflusst. Für die Dehnungsmessung mittels Videoextensometrie wurden die Proben gespeckelt. Hierzu wurde zunächst eine weiße Grundierung (Dupli-Color Deco Mat) und anschließend ein schwarzes Speckelmuster (Tetenal Kameralack Spray) auf eine Probenoberfläche aufgebracht. Die Farbpunkte dienen als Messmarken für die Videoextensometrie (vgl. Abbildung 4-4).

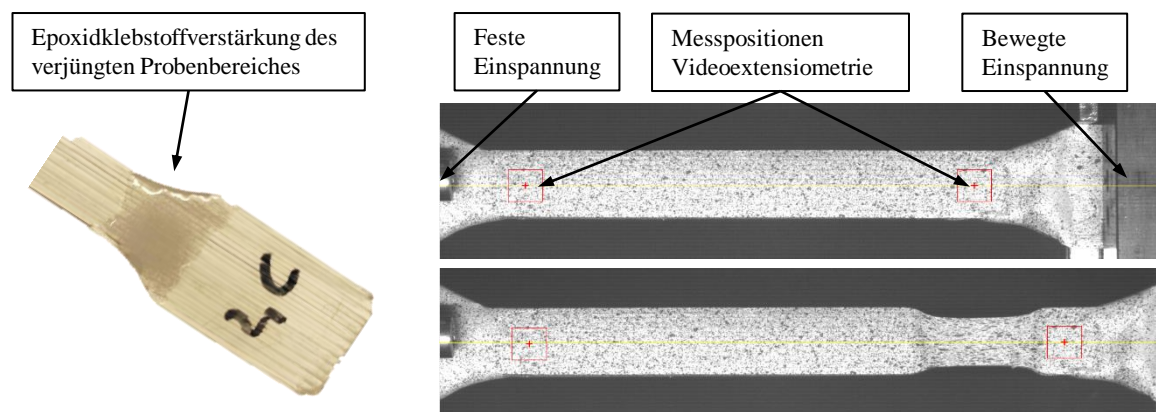


Abbildung 4-4: Verjüngter Probenbereich mit Epoxidklebstoffverstärkung (links) und Dehnungsmessung per Videoextensometrie auf der gespeckelten Probenoberfläche zu zwei verschiedenen Stadien eines Zugversuches (rechts).

Die quasistatische Zugprüfung erfolgte bei $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Traversenverfahrensgeschwindigkeit von 1 mm/min. Für jeden Polymerwerkstoff wurden 6 Proben gemessen. Insbesondere bei Polymeren erfordert das viskoelastische Materialverhalten die Prüfbedingungen entsprechend der späteren Einsatzbedingungen anzupassen. Aufgrund variierender Herstellbedingungen ermöglichen die Werkstoffdatenblätter [32–34] nur eine bedingte Vergleichbarkeit zwischen den Werkstoffen. Ermittelt werden grundlegende mechanische Eigenschaften bzw. Zugeigenschaften der Polymerwerkstoffe für vergleichbare Herstell- und Prüfbedingungen. Für die Auslegung der Zugscherproben ist insbesondere die Streckspannung σ_s relevant. In Vorversuchen wurde die Überlappungslänge so angepasst, dass die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} des Überlappungsbereichs vor der Streckspannung σ_s des Polymerfügeteils erreicht wird. Weiterhin wird in Zugversuchen der Einfluss der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des Bulkmaterials untersucht.

4.3 Charakterisierung der Polymer-Metall-Anbindung

4.3.1 Oberflächenvorbehandlung Aluminiumsubstrat

Die 2 mm dicken entgrateten Aluminiumsubstrate der Legierung EN AW-6082 T6 wurden in den Abmessungen $115 \cdot 25 \text{ mm}^2$ von dem Wasserstrahlschneidunternehmen RS Evolution (Saarwellingen, Deutschland) bezogen. Die Oberflächenvorbehandlung erfolgte in folgenden Schritten:

1. Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad für 15 min.
2. Sandstrahlen unter senkrechtem Einfall mit Edelmetallkorund FEPA 150 bei einem Druck von 6 bar und einem Arbeitsabstand von 10 cm.
3. Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad für 15 min.
4. Lagerung in Aceton bis zur zeitnahen Weiterverarbeitung.

Die Vorgehensweise orientiert sich an dem in der DIN EN 13887 [117] aufgeführten Verfahren 1 zur Oberflächenvorbehandlung von Aluminium. Die Korngröße des Edelmetallkorunds liegt mit ca. $75 \mu\text{m}$ in dem in der Norm vorgeschlagenen Bereich ($45 - 106 \mu\text{m}$) [117]. In dem Sandstrahler ST 800-J Auer Strahltechnik (68309 Mannheim, Germany) des Lehrstuhls für Polymerwerkstoffe der Universität des Saarlandes wurde der zu strahlende Bereich des Bleches 6-mal langsam durch den Strahl geführt, sodass die Oberfläche gleichmäßig aufgeraut ist. Bei einer großflächigen Oberflächenbearbeitung wurde zusätzlich die Rückseite des Bleches gestrahlt, um ein Durchbiegen des Bleches zu verhindern. Die gestrahlten Aluminiumsubstrate weisen einen Mittenrauwert R_a von ca. $2 \mu\text{m}$ und eine mittlere Rautiefe R_z von ca. $15 \mu\text{m}$ auf [118^{S. 38}]. Neben dem Aufrauen führt das Sandstrahlen auch zu einem Abtrag von fest anhaftenden Kontaminationen und Teilen der Reaktionsschicht [9^{S. 543–547}].

Diese Oberflächenvorbehandlung ist von geringem Komplexitätsgrad und wird in DIN EN 13887 als Mindest-Vorbereitung bezeichnet [117]. In der Regel werden in der Praxis mit diesem Verfahren bereits zufriedenstellende Haftfestigkeiten erreicht [9^{S. 548–554}]. Vorteile des Verfahrens liegen insbesondere in der vergleichsweise geringen Komplexität und ökologischen Belastung sowie der hohen Praxisrelevanz.

4.3.2 Benetzung

Die Benetzung während des Applikationsprozesses ist Grundvoraussetzung für die Adhäsionsausbildung [60^{S. 59}]. Zur Bewertung des Benetzungsverhaltens im MatEx Polymer-Metall-Fügeprozess wurden in-situ Kontaktwinkelmessungen an Polymertropfen auf Aluminiumsubstraten durchgeführt. Hierzu wurde die verwendete MatEx-Anlage um eine Vorrichtung zur Kontaktwinkelmessung erweitert¹ (vgl. Kap. 4.1 und Abbildung 4-5).

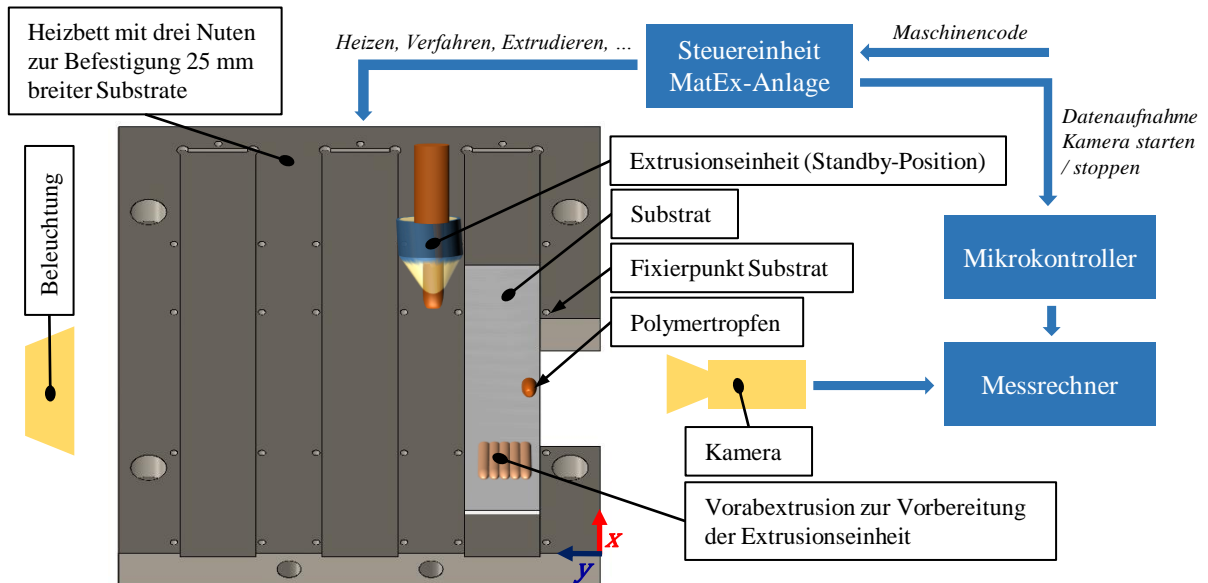


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung des Aufbaus und Ablaufs der in-situ Kontaktwinkelmessung im MatEx-Prozess.

Der Benetzungswinkel ϕ_{PS} beschreibt das Kräftegleichgewicht im Tripelpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht für ideale Bedingungen (vgl. Kap. 2.2.2). Oberflächenheterogenitäten sowie ein dynamischer Benetzungsprozess führen zu Abweichungen von diesem Benetzungswinkel. Im Experiment ist daher nur der scheinbare makroskopische Kontaktwinkel φ_{PS} und ggf. dessen Gleichgewichtswert $\varphi_{PS|eq}$ zugänglich.

¹ Diese besteht aus einer optischen Kamera und einer Beleuchtungsquelle. (Kamera: Flir BFS-U3-04S2M (Gain: 1, Beleuchtungszeit: 400 μ s), Objektiv: Kowa LM50JC 2/3" 50mm/F2.0 manual (Blende: 11, Fokus: 0.5, Abstandsring: 20 mm), Beleuchtungsquelle: 7W LED GU10 Strahler mit Diffusor aus Pergamentpapier.)

Der Versuch zur Kontaktwinkelmessung wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

1. Oberflächenvorbehandeltes Substrat in die vorderste Nut des Heizbettes einlegen und fixieren (vgl. Abbildung 4-5).
2. Kameramessung in LabVIEW vorbereiten.
 - a. Verbindung mit dem Mikrokontroller zur maschinencodebasierten Triggerung der Messung.
 - b. Kameraeinstellungen anhand Bildvorschau prüfen und zu speichernden Bildbereich festlegen.
 - c. Kamera im Standby-Modus.
3. MatEx-Maschinencode ausführen, welcher in folgenden Schritten abläuft (vgl. Abbildung 4-5):
 - a. Temperierung Substrat auf $T_{s,1}$ und Extruder auf T_e .
 - b. Vorabextrusion zur Vorbereitung der Extrusionseinheit¹.
 - c. Position zur Tropfenextrusion anfahren². Die Extrusionsdüse wird 1 mm oberhalb und ca. 2 mm hinter der vorderen Kante des Substrates positioniert.
 - d. Polymertropfen mit ca. 5 μl extrudieren³ und Datenaufnahme Kamera starten (Befehl: M106 S80).
 - e. Extrudereinheit auf die Standby-Position verfahren und abkühlen.
 - f. Vorgegebene Messzeit⁴, welche bis zu 2 Stunden beträgt, warten.
 - g. Heizbett abschalten und Datenaufnahme Kamera beenden (Befehl M106 S0).

Die Auswertung der Kontaktwinkel erfolgte in MATLAB. Hierzu wurde die Auswerteprozedur von Andersen et al. [120, 121] an das vorliegende Problem angepasst. Die aufgenommenen Bilder wurden nacheinander, wie in Abbildung 4-6 visualisiert, ausgewertet. Ergebnis der

¹ Durch die Extrusion von ca. 50 mm des 1.75 mm dicken Filaments vor der eigentlichen Messung wird ein definierter und reproduzierbarer Zustand sichergestellt. Es befindet sich frische Polymerschmelze direkt am Düsenaustritt.

² Die Position zur Tropfenextrusion wird (aus Sicht der Kamera) von hinten angefahren und verlassen, damit keine Polymerfäden im aufgenommenen Bild sind. Durch vorheriges und nachträgliches Zurückziehen des Filaments (engl.: Retraction) kann das unkontrollierte Auslaufen von Polymerschmelze, was zur Bildung von Polymerfäden führt, weitestgehend, aber nicht vollständig verhindert werden. Polymerfäden in den aufgenommenen Bildern würden die Kantendetektion und Segmentierung im Rahmen der Kontaktwinkelauswertung verfälschen.

³ Das angegebene Volumen entspricht dem extrudierten Filamentvolumen bei Raumtemperatur. Durch die thermische Ausdehnung des Polymers vergrößert sich dessen Volumen in der heißen Düse und damit auch das tatsächliche Tropfenvolumen. Das Tropfenvolumen wurde entsprechend der Norm DIN 55660-2 gewählt [119].

⁴ Die Messzeit wurde an die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels angepasst.

Messauswertung ist die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels. Viskoelastische Effekte, die zu einem zeitabhängigen Benetzungsvorgang führen, werden somit ebenfalls erfasst.

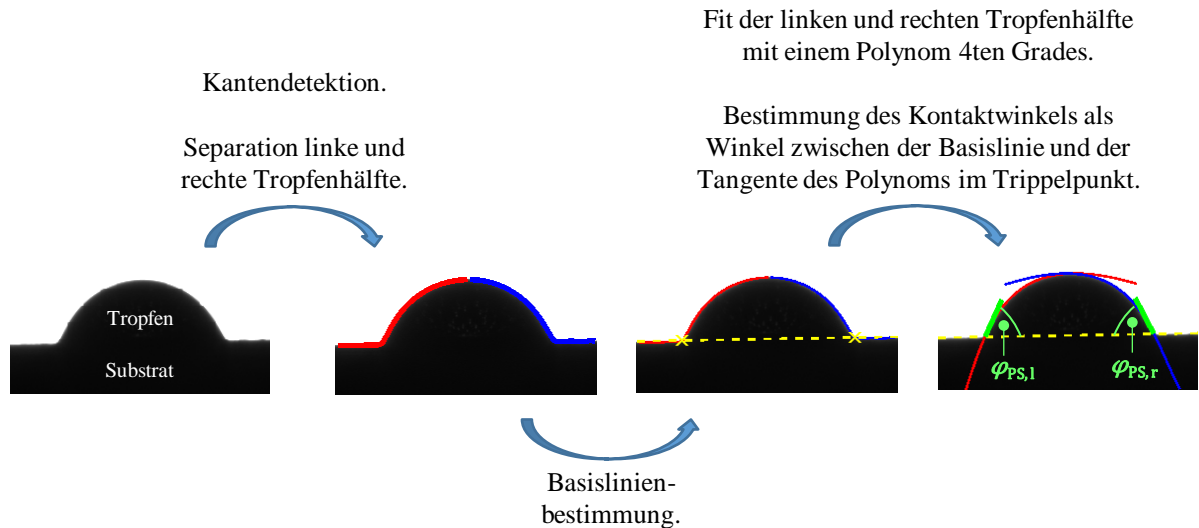


Abbildung 4-6: Schritte der Auswertung in MATLAB zur Bestimmung des rechten $\varphi_{PS,r}$ und linken $\varphi_{PS,l}$ Kontaktwinkels zwischen Polymertropfen und Aluminiumsubstrat. Der Kontaktwinkel φ_{PS} entspricht dem Mittelwert aus $\varphi_{PS,r}$ und $\varphi_{PS,l}$.

Die in-situ Kontaktwinkelmessungen wurden für die untersuchten Polymerwerkstoffe bei verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$ durchgeführt. Die höchste betrachtete Substrattemperatur $T_{s,1}$ ist gleich der, für den Polymerwerkstoff eingestellten Extrusionstemperatur T_e . Um den Temperatureinfluss auf das Benetzungsverhalten zu untersuchen, wurde $T_{s,1}$ in 20 °C-Schritten reduziert, bis keine Veränderung im Benetzungsverhalten mehr beobachtet wurde oder der Versuch aufgrund zu schlechter Tropfenanhaftung nicht mehr durchführbar war.

In dieser Arbeit wird das dynamische Benetzungsverhalten anhand des zeitlichen Verlaufs des Tropfenradius $R(t)$ charakterisiert. Der Zusammenhang zwischen Tropfenradius R und Kontaktwinkel φ_{PS} lässt sich für einen Tropfen in Form einer Kugelkappe (vgl. Abbildung 4-7) herleiten.

Für eine Kugel mit dem Radius r ergibt sich der Kugelkappenbasis- bzw. Tropfenradius R als Funktion der Kappenhöhe h nach Gleichung 4-1. Der Zusammenhang zwischen dem Kugelradius r und der Kappenhöhe h lässt sich nach Gleichung 4-2 in Abhängigkeit des Kontaktwinkels φ_{PS} beschreiben. Das Volumen V der Kugelkappe ergibt sich nach Gleichung 4-3. Es ist durch das Tropfenvolumen vorgegeben und konstant.

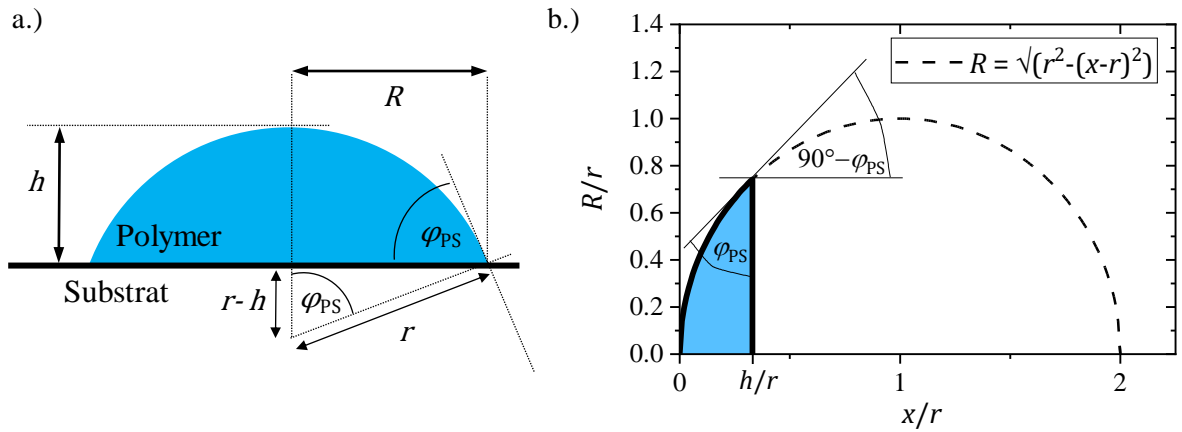


Abbildung 4-7: a.) 2D-Schnittdarstellung des Polymertropfens in Form einer Kugelkappe. b.) Zusammenhang zwischen Kugelkappenbasisradius R , Kugelradius r , und Kugelkappenhöhe h .

$$R(h, r) = \sqrt{r^2 - (h - r)^2}, \quad \text{für } 0 < h < 2r \quad (4-1)$$

$$r = \frac{h}{1 - \cos(\varphi_{PS})}, \quad \text{für } 0 < h < 2r \text{ bzw. } 0^\circ < \varphi_{PS} < 180^\circ \quad (4-2)$$

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3r - h), \quad \text{für } 0 < h < 2r \quad (4-3)$$

Gleichung 4-2 und 4-3 lassen sich zu Gleichung 4-4 zusammenfassen.

$$h = \sqrt[3]{\frac{V}{\pi}} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1}{1 - \cos(\varphi_{PS})} - \frac{1}{3}\right)^{-1}}, \quad \text{für } 0^\circ < \varphi_{PS} < 180^\circ \quad (4-4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4-2 und 4-4 in Gleichung 4-1 lässt sich der Tropfenradius R nur noch als Funktion des Kontaktwinkels φ_{PS} beschreiben (Gleichung 4-5). In Abbildung 4-8 ist der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel φ_{PS} und Tropfenradius $R(\varphi_{PS})$ dargestellt.

$$R(\varphi_{PS}) = \sqrt[3]{\frac{V}{\pi}} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1}{1 - \cos(\varphi_{PS})} - \frac{1}{3}\right)^{-1}} \cdot \sqrt[2]{\frac{2}{1 - \cos(\varphi_{PS})} - 1}, \quad \text{für } 0^\circ < \varphi_{PS} < 180^\circ \quad (4-5)$$

Der Tropfenradius wird in dieser Arbeit entsprechend Gleichung 4-5 aus dem gemessenen Kontaktwinkel (vgl. Abbildung 4-6) berechnet.

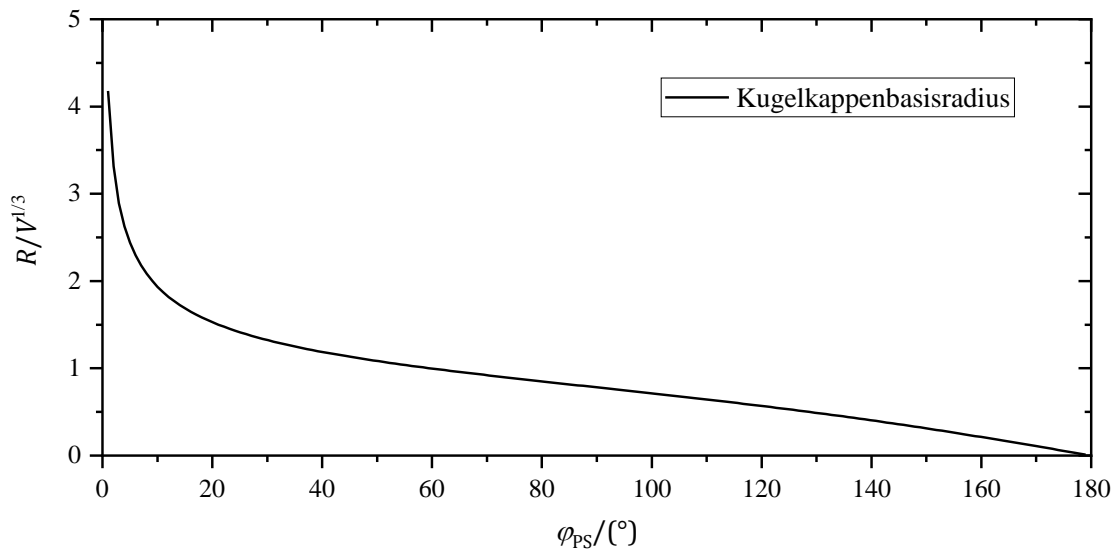


Abbildung 4-8: Zusammenhang zwischen Tropfenradius R und Kontaktwinkel φ_{PS} für eine Kugelkappen-geometrie.

4.3.3 Zugscherversuch

Die Adhäsion bzw. Haftfestigkeit der mittels MatEx erzeugten Polymer-Metall-Verbunde wurde in Zugscherversuchen an der Kappa 100 DS von Zwick Roell (Ulm, Deutschland) des Lehrstuhls für Polymerwerkstoffe der Universität des Saarlandes in Anlehnung an die ISO 19095-2 (Type B) [109] bewertet. Die einschnittig überlappten Zugscherproben bestehen aus einem Aluminiumfügeteil ($115 \cdot 25 \cdot 2 \text{ mm}^3$) und einem Polymerfügeteil ($55 \cdot 20 \cdot 3 \text{ mm}^3$) (vgl. Abbildung 4-9). Der Überlappungsbereich ist 5 mm lang und 20 mm breit. Für Zugscherversuche sind Überlappungslängen zwischen 5 und 25 mm üblich [11, 13, 15, 109, 122, 123]. Spannungsüberhöhungen an den Überlappungsrändern nehmen mit zunehmender Überlappungslänge zu und reduzieren die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} . Habenicht [9 S. 498] empfiehlt daher – bei einer vorgegebenen Klebfläche – die Überlappungsbreite zu Lasten der Überlappungslänge zu erhöhen, da dies „spannungsneutraler“ wirkt. Die Überlappungsbreite ist in der ISO 19095-2 (Type B) mit 10 mm angegeben. Um auch eine zuverlässige Prüfung von Proben mit geringer Haftfestigkeit zu ermöglichen und das Probenhandling zu erleichtern, wurde die Überlappungsbreite auf 20 mm erhöht. Jede Lage des mittels MatEx erzeugten Polymerfügeteils besteht aus mehreren direkt angrenzenden Spuren, welche entlang der Längsachse des Prüfkörpers orientiert sind (vgl. Abbildung 4-9).

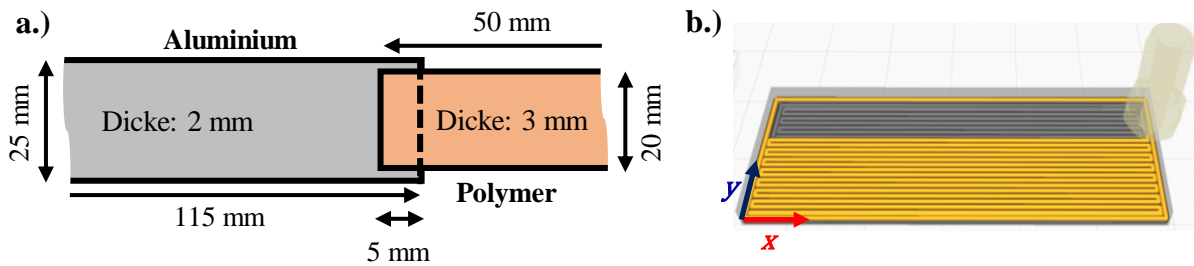


Abbildung 4-9: Abmessungen der Zugscherprobe (a) und MatEx-Aufbaustrategie des Polymerteils als Vorschau im Slicer (b).

Die Herstellung der Zugscherproben erfolgte in Chargen mit 3 Proben in folgenden Schritten:

1. Unterlagen und oberflächenvorbehandelte Substrate in die Nuten des Heizbettes einlegen und fixieren (vgl. Abbildung 4-10).
2. MatEx-Maschinencode ausführen, welcher in folgenden Schritten abläuft (vgl. Abbildung 4-10):
 - a. Temperierung Substrat auf $T_{s,1}$ und Extruder auf T_e .
 - b. Vorabextrusion zur Vorbereitung der Extrusionseinheit.
 - c. MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess (erste Lage der Polymerfügeteile).
 - i. Polymerspuren werden abwechselnd in positiver und negativer x -Richtung abgelegt.
 - d. Aufbau der restlichen Lagen der Polymerfügeteile.
3. Entfernen der Unterlagen

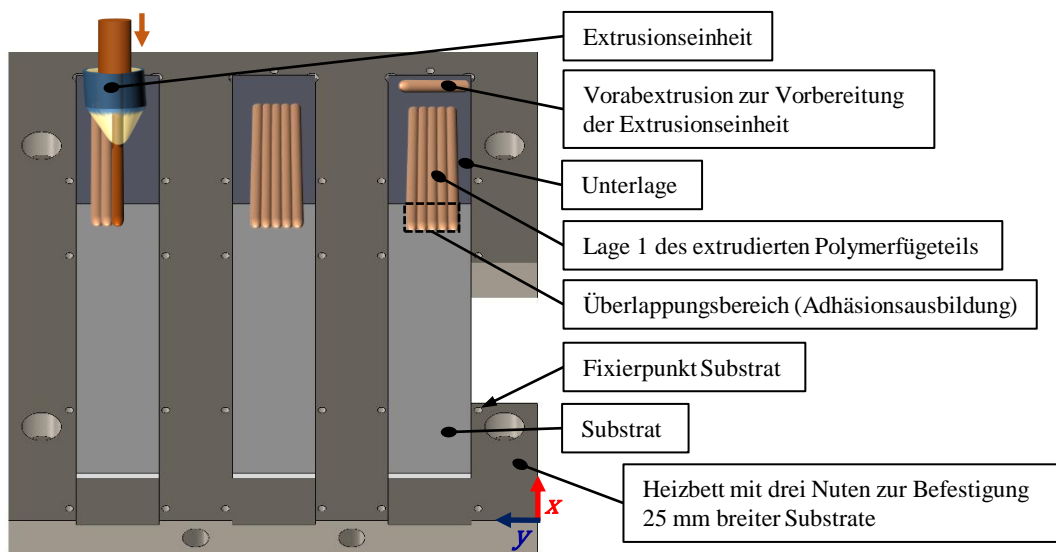


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung des Aufbaus und Ablaufs des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses zur Herstellung der Zugscherproben.

Die Unterlage ist ein 2 mm dickes glattes Aluminiumblech mit den Abmessungen $55 \cdot 25 \text{ mm}^2$. Auf ihr wird der Teil des Polymerfügeteils aufgebaut, der nicht mit dem Aluminiumfügeteil überlappt. Zur besseren Entfernung der Unterlage nach dem MatEx-Prozess und vor der mechanischen Prüfung ist diese teilweise mit Kaptontape beklebt.

Die Zugscherversuche wurden für Proben (jeweils 6) mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$ durchgeführt. Die höchste betrachtete Substrattemperatur $T_{s,1}$ ist gleich der für den Polymerwerkstoff eingestellten Extrusionstemperatur T_e . Um den Temperatureinfluss auf die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} zu untersuchen wurde $T_{s,1}$ in $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten reduziert, bis keine Veränderung in der Haftfestigkeit mehr beobachtet wurde oder der MatEx-Fügeprozess aufgrund zu schlechter Anhaftung des Polymers an das Substrat nicht mehr durchführbar war. Der MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess und der restliche lagenweise Aufbau des Polymerfügeteils erfolgten mit fließendem Übergang in einem Prozess. Der Übergang von $T_{s,1}$ zu T_{s0} wurde graduell gestaltet, was in der lagenweisen Substrattemperatureinstellung gemäß Tabelle 4-3 resultierte.

Tabelle 4-3: Lagenweise Substrattemperatureinstellungen für die untersuchten Probenkonfigurationen. Die Substrattemperatur wird stufenweise von dem untersuchten Parameter $T_{s,1}$ bis zu der polymerwerkstoffspezifischen Substrattemperatur T_{s0} (ABS: $100 \text{ }^\circ\text{C}$, PETG: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, PLA: $60 \text{ }^\circ\text{C}$) angepasst.

Probenkonfiguration	$T_{s,1}/(^\circ\text{C})$	$T_{s,2}/(^\circ\text{C})$	$T_{s,3}/(^\circ\text{C})$	$T_{s,4}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$	240	150	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$	220	150	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	200	150	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$	180	150	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$	160	150	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$
$T_{s,1} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$	140	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$	
$T_{s,1} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$	120	100	$T_{s0}/(^\circ\text{C})$	

Ein zeitliches Temperaturprofil des Extruders und des Substrates während der Probenherstellung ist exemplarisch in Abbildung 4-11 gezeigt.

Bei der Einspannung der Zugscherproben in die Keilspannklemmen der Zugprüfmaschine wurden entsprechende Abstandshalter eingelegt, sodass die Fügefläche in der Mittelebene der Prüfmaschine liegt. Die freie Einspannlänge wurde mit 20 mm für das Polymerfügeteil und

45 mm für das Aluminiumfügeteil so gewählt, dass die Biegesteifigkeit¹ der beiden Fügeteile im Bereich der freien Einspannlänge vergleichbar ist. Die quasistatischen Zugscherversuche wurden mit einer Traversenverfahrensgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt.

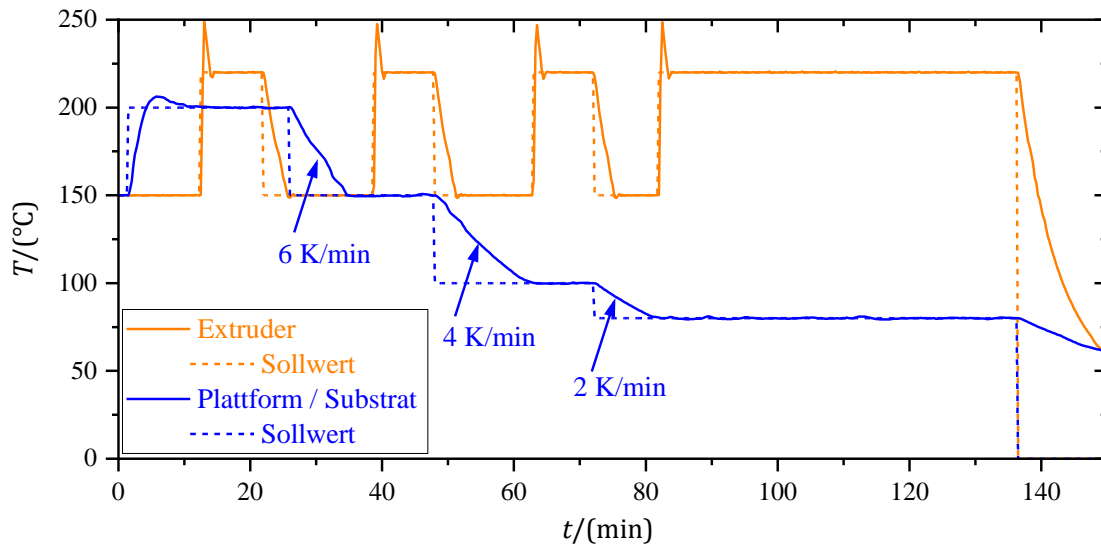


Abbildung 4-11: Zeitliches Temperaturprofil von Extruder und Substrat für die Herstellung von Zugscherversuchen mit $T_{s,1} = 200 \text{ °C}$ und $T_e = 220 \text{ °C}$. Während der Substrattemperierung wird der Extruder auf eine Standby-Temperatur von 150 °C eingestellt. Die mittlere Abkühlrate der Plattform zwischen den Temperaturniveaus beträgt 2 bis 6 K/min.

4.3.4 Alterung

Eine der wesentlichen Hürden für den industriellen Einsatz additiv gefertigter Polymer-Metall-Verbunde liegt derzeit in dem fehlenden Wissen über die Degradation und Langzeitstabilität der Verbindungen [3]. Die Kinetik, Hierarchie und Art der ablaufenden chemischen und physikalischen Alterungseffekte hängen von den Umgebungsbedingungen ab (vgl. Kap. 2.2.5). Da neben der Temperatur auch die Präsenz von Wasser und Sauerstoff die Alterungseffekte beeinflusst, wurde eine hygrothermische Umgebung und eine moderate Temperatur für die Alterung gewählt. Die Proben werden in einem Exsikkator, wie in Abbildung 4-12 dargestellt, gealtert. Der Exsikkator befindet sich in einem geschlossenen Laborofen, der auf 40 °C temperiert ist. Die gesättigte NaCl-Lösung im Exsikkator führt bei dieser Temperatur zu einer relativen Luftfeuchte von ca. 75 % [124]. Ein kontinuierliches Rühren (Magnetrührer) der Salzlösung beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtes Salz-Lösung und Lösung-Dampfphase.

¹ Die Biegesteifigkeit hängt von dem E -Modul des Fügeteilwerkstoffes E , dem Flächenträgheitsmoment I (ergibt sich aus der Breite b und Höhe h der Fügeteile) und der freien Einspannlänge l_e ab und errechnet sich als $\frac{3E \cdot I}{l_e^3} = \frac{3}{12} \cdot \frac{E \cdot b \cdot h^3}{l_e^3}$.

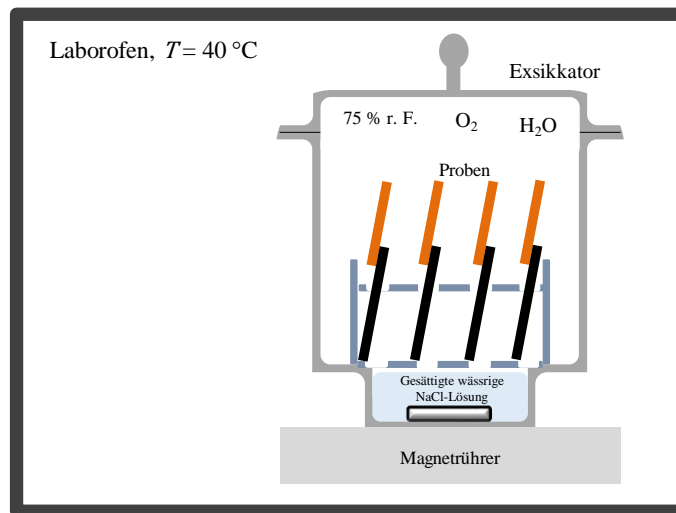


Abbildung 4-12: Versuchsaufbau der Alterung.

Um den Einfluss der Alterung auf die Polymer-Metall-Adhäsion zu untersuchen, wurden für jeden Polymerwerkstoff 6 Zugscherproben (pro Alterungszeit) für 5, 15, 50 und 100 Tage gealtert. Zudem wurden 6 Vielzweckprüfkörper je Werkstoff für 100 Tage gealtert, um den Einfluss der hygrothermischen Alterung auf die Zugeigenschaften des Bulkmaterials zu bewerten. Vor der mechanischen Prüfung wurden alle gealterten Proben für mindestens eine Stunde an das Prüfklima (23 °C) akklimatisiert.

Der MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess kann prozessbedingt zu thermischen Eigenspannungen, insbesondere im Bereich der Fügezone, führen. Um den Einfluss dieser Eigenspannungen von der hygrothermischen Alterung zu separieren, wurden zudem für jeden Polymerwerkstoff 6 Zugscherproben für 5, 15, 50 und 100 Tage gelagert. Für diese Referenzlagerung ist der Exsikkator mit Trockenperlen befüllt und in einem Schrank in einem klimatisierten Labor aufgestellt. Die Lagerung findet demnach bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von weniger als 8 % statt.

4.4 Thermographische Prozessüberwachung

Zur Bewertung der thermischen Prozessführung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses wurde die Bolometerkamera WIC 640 von Workswell (Prag, Tschechien) verwendet. Vorteile dieser kompakten Thermographiekamera liegen insbesondere in dem geringen Gewicht (360 g), das eine Montage am Extrusionskopf der MatEx-Anlage erleichtert (vgl. Abbildung 4-1 und Abbildung 4-13). Die Fixierung der IR-Kamera an der Extrusionseinheit hat folgende Vorteile für die thermographische Prozessüberwachung:

- Überwachung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses an jeder Stelle auf dem Substrat bzw. Heizbett.
- Keine Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Emissivität erforderlich, da die Polymerlagen normal von oben betrachtet werden.
- Hohe Reproduzierbarkeit und Automatisierbarkeit von Datenaufnahme und Auswertung aufgrund genau definierter Positionierung der IR-Kamera zur Extrusionsdüse und damit auch zum aufgetragenen Polymer.

Der geringstmögliche Arbeitsabstand des verwendeten Weitwinkelobjektivs (Brennweite: 9 mm) ist 7 cm. Für den eingestellten Arbeitsabstand von 9 cm ist die Auflösung $200\ \mu\text{m}$ und das Sichtfeld $12.4 \cdot 9.6\ \text{cm}^2$ [125]. Diese Konfiguration ermöglicht eine Positionierung der Extrusionsdüse im Sichtfeld der Kamera bei senkrechter Positionierung der Kamera über dem Substrat (vgl. Abbildung 4-13). Die Kamera weist eine maximale Aufnahmezeit von 30 Hz und einen maximalen Temperaturmessbereich von -40 bis $550\ ^\circ\text{C}$ auf. Um eine quantitative thermische Prozessbewertung zu ermöglichen, wurde vorab eine Verzeichnungskorrektur, eine radiometrische Kalibrierung und eine Emissivitätskorrektur mit der Unterstützung von Dr.-Ing. Steven Quirin und Rouven Schweitzer, M. Sc. des Lehrstuhls für Leichtbausysteme der Universität des Saarlandes durchgeführt.

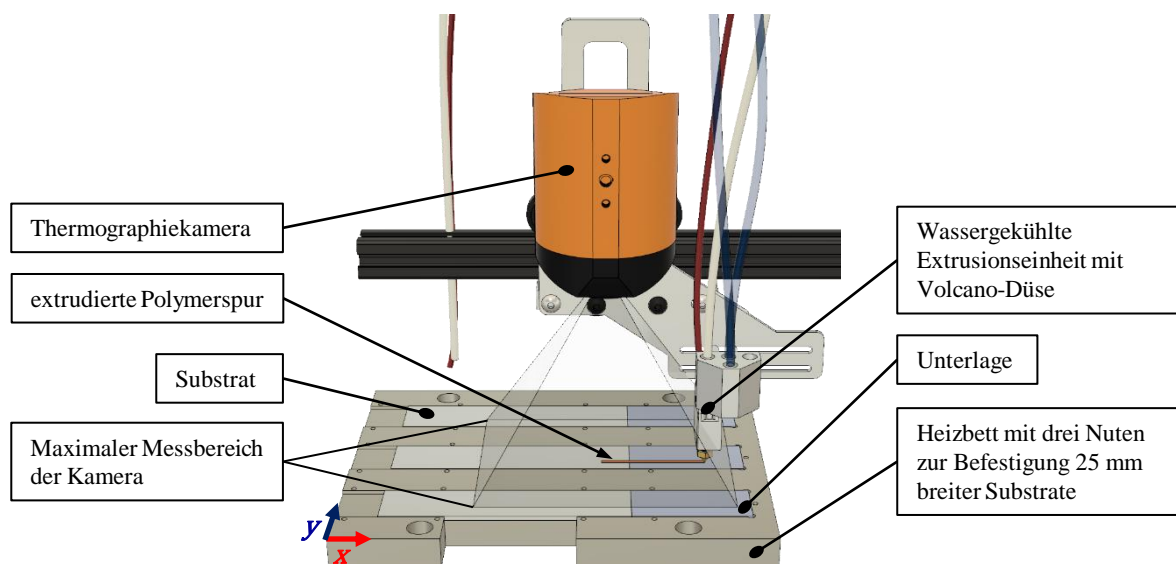


Abbildung 4-13: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur thermographischen Prozessüberwachung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses. (CAD-Modell: Rouven Schweitzer, M. Sc.)

Im Rahmen der radiometrischen Kalibrierung wurde die Kamerakennlinie durch Messungen am schwarzen Strahler Mikron M315HT des Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP ermittelt. Hierzu wurde die Kamera in einem Abstand von 9 cm oberhalb

des schwarzen Strahlers, welcher auf Temperaturen zwischen 100 und 240 °C eingestellt wurde, positioniert (vgl. Abbildung 4-14). Vor der Messung wurde eine interne Kamera- kalibrierung (FFC, engl.: flat field correction) durchgeführt. Dadurch werden interne Strahlungsanteile, wie beispielsweise des Kameragehäuses, die sich mit der Kamertemperatur ändern, berücksichtigt. Die FFC wird in dieser Arbeit unmittelbar vor jeder Messung durchgeführt, um einen Referenzzustand herzustellen.

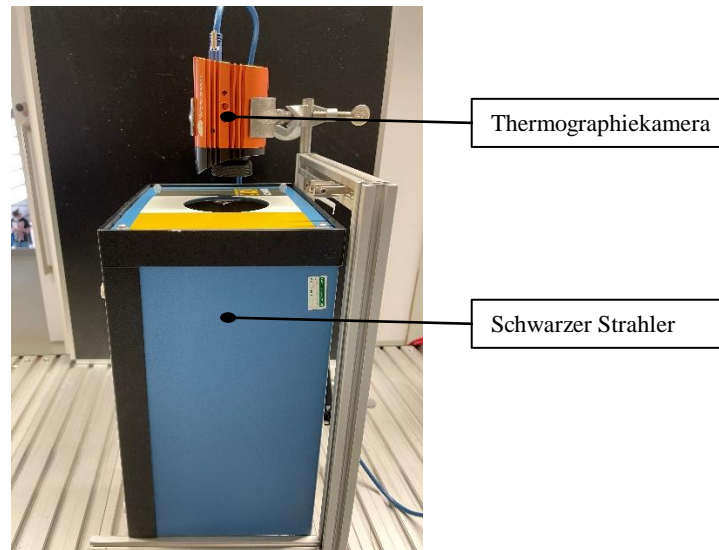


Abbildung 4-14: Messaufbau der radiometrischen Kalibrierung am schwarzen Strahler. (Bild: Rouven Schweitzer, M. Sc.)

Die Messung am schwarzen Strahler wurde mehrmals durchgeführt, sodass sie neben einer Umrechnung der Kamerarohdaten $S_{RAW}(x_K, y_K)$ in Strahlungsintensitäten $L_D(x_K, y_K)$ auch eine Aussage über die Unsicherheit der thermographischen Temperaturmessung ermöglicht. Die Kalibrierung erfolgte pixelweise nach dem linearen Modell in Gleichung 4-6 mit den Koeffizienten $m(x_K, y_K)$ und $b(x_K, y_K)$. Das Kamerakoordinatensystem (x_K, y_K) ist durch den Index K gekennzeichnet. Durch die Befestigung der Kamera an der Extrusionseinheit bewegt sich das Kamerakoordinatensystem während des Extrusionsprozesses relativ zum globalen bzw. Probenkoordinatensystem (x, y) .

$$L_D(x_K, y_K) = m(x_K, y_K) \cdot S_{RAW}(x_K, y_K) + b(x_K, y_K) \quad (4-6)$$

Neben der Objekttemperatur hängt die thermographisch gemessene Strahlungsintensität nach Gleichung 3-20 auch maßgeblich von den optischen Eigenschaften des Objektes ab. Kenntnisse über die Emissivität sind demnach für eine Temperaturbestimmung zwingend erforderlich. Die Abschätzung der Polymeremissivität erfolgt nach zwei verschiedenen Ansätzen, welche

schematisch in Abbildung 4-15 dargestellt sind. Voraussetzung ist jeweils, dass die Polymer-temperatur bekannt ist. Unter der Annahme einer konstanten Umgebungstemperatur ($T_{\text{sur}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) lässt sich nach Gleichung 3-20 von der detektierten Strahlungsintensität auf die Polymeremissivität schließen. Der erste Ansatz entspricht der Vorgehensweise von Meisberger [92]. Die Thermographiekamera wurde vor der Extrusionsdüse positioniert und das Polymer bei verschiedenen Extrusionsraten und -temperaturen extrudiert. Die Polymertemperatur wurde gleich der eingestellten Extrusionstemperatur angenommen. Durch die Variation der Extrusionsrate lassen sich thermische Nichtgleichgewichtszustände abschätzen, die zu einer Abweichung der Temperatur der extrudierten Polymerschmelze von der eingestellten Extrusionstemperatur führen [84, 92]. Der zweite Ansatz entspricht im Grundsatz der Vorgehensweise von Costa et al. [78], Prajapati et al. [80], Sepalla et al. [81] und Ferraris et al. [82], wobei sich das Thermoelement im Heizblock und nicht im Polymer befindet. Polymerspuren mit einer Höhe d_{p_0} zwischen 0.2 und 0.9 mm wurden mittels MatEx auf einem Aluminiumsubstrat aufgebracht. Das Substrat wurde auf dem Heizbett fixiert und die Thermographiekamera darüber positioniert. In diesem Fall wurde angenommen, dass die Polymertemperatur gleich der eingestellten Substrattemperatur ist. Durch die Variation der Lagenhöhe d_{p_0} lässt sich der Einfluss der Semitransparenz und von Temperaturgradienten in den Polymerspuren auf die Emissivitätsabschätzung herausarbeiten.

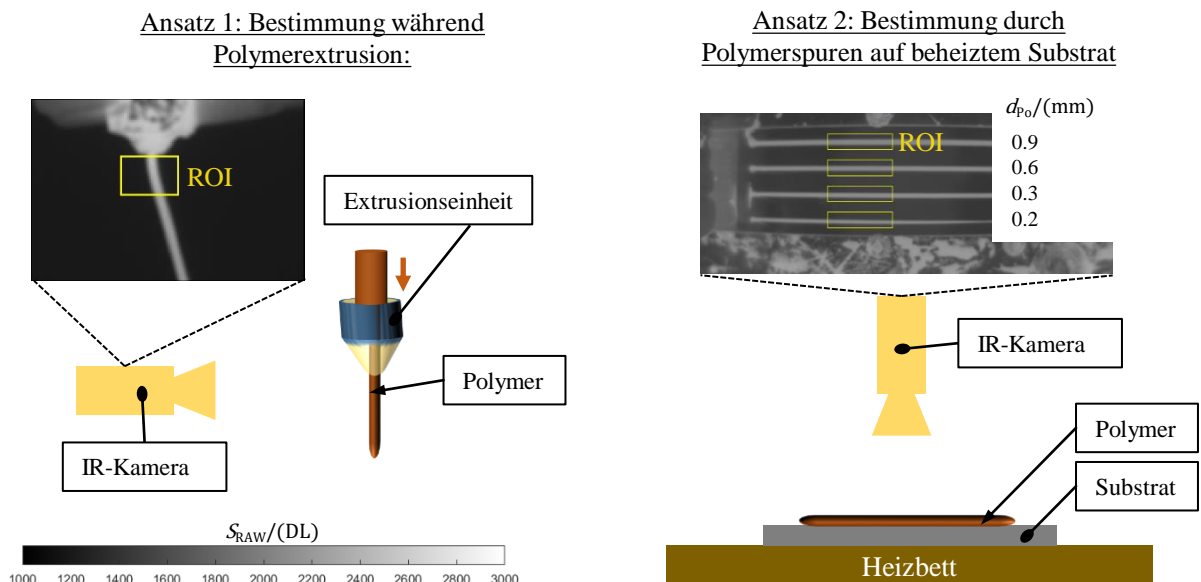


Abbildung 4-15: Schematische Darstellung der Ansätze zur Abschätzung der Polymeremissivität. Für die Berechnung nach Gleichung 3-20 wird die maximale Strahlungsintensität im Auswertbereich (ROI, engl.: region of interest) herangezogen. Die Polymertemperatur wird als Extrusionstemperatur (Ansatz 1) bzw. als Substrattemperatur (Ansatz 2) angenommen.

Die thermographische Prozessüberwachung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses erfolgte während der Herstellung der ersten Lage der Zugscherproben (vgl. Kap. 4.3.3). Dies ermöglicht eine Korrelation zwischen thermographischer Prozessüberwachung und resultierender Adhäsion. Der Versuch zur thermographischen Prozessüberwachung wurde wie folgt in die Herstellung der Zugscherproben integriert:

1. Unterlagen und oberflächenvorbehandelte Substrate in die Nuten des Heizbettes einlegen und fixieren.
2. IR-Kameramessung in LabVIEW vorbereiten.
 - a. Verbindung mit dem Mikrokontroller zur maschinencodebasierten Triggerung der Messung.
 - b. Kameraeinstellungen anhand Bildvorschau prüfen und zu speichernden Bildbereich festlegen.
3. MatEx-Maschinencode ausführen, welcher in folgenden Schritten abläuft (vgl. Abbildung 4-5):
 - a. Temperierung Substrat auf $T_{s,1}$ und Extruder auf T_e .
 - b. IR-Kamera in Standby Modus (Befehl: M106 S20).
 - c. Vorabextrusion zur Vorbereitung der Extrusionseinheit.
 - d. MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess mit thermographischer Prozessüberwachung.
 - i. Polymerspuren werden abwechselnd in positiver und negativer x -Richtung abgelegt.
 - ii. Interne Kamerakalibrierung (FFC) beim Verfahren in negativer¹ x -Richtung (Befehl M106 S80).
 - iii. Datenaufnahme beim Verfahren in positiver x -Richtung (Befehl M106 S40).
 - e. IR-Kamera ausschalten (Befehl M106 S0).
 - f. Aufbau der restlichen Lagen der Polymerfügeteile.
4. Entfernen der Unterlagen.

¹ Da sich die Kamera in x -Richtung vor der Extrusionseinheit befindet (vgl. Abbildung 4-13), ist die Polymerspuren beim Verfahren in negativer x -Richtung durch die Extrusionseinheit verdeckt und daher messtechnisch nicht zugänglich.

Zur thermischen Prozessbewertung wurden Temperatur-Zeitprofile $T_{\text{IR}}(x, y, t)$ mittels MATLAB in folgenden Schritten aus den thermographischen Rohdaten extrahiert:

1. Kamerarohdaten einlesen und Verzeichnungskorrektur durchführen: $S_{\text{RAW}}(x_{\text{K}}, y_{\text{K}}, t)$
2. Radiometrische Kalibrierung: $S_{\text{RAW}}(x_{\text{K}}, y_{\text{K}}, t) \rightarrow L_{\text{D}}(x_{\text{K}}, y_{\text{K}}, t)$
3. Bildregistrierung: $L_{\text{D}}(x_{\text{K}}, y_{\text{K}}, t) \rightarrow L_{\text{D}}(x, y, t)$
4. Emissivitätskorrektur und Temperaturbestimmung: $L_{\text{D}}(x, y, t) \rightarrow T_{\text{IR}}(x, y, t)$

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche aus Kapitel 4 werden vorgestellt und in Bezug auf die Forschungsfragestellungen diskutiert:

1. *Ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle, praxisrelevante Thermoplast-Aluminium-Verbindung?*

Eine strukturelle Verbindung definiert sich über ihre Haftfestigkeit und Alterungsbeständigkeit. In Kapitel 5.2.2 wird die Zugscherfestigkeit der Anbindung in Abhängigkeit der thermischen Prozessführung und in Kapitel 5.2.3 die Alterungsbeständigkeit der Thermoplast-Metall-Anbindung vorgestellt.

2. *Wie wird das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit durch den verwendeten Polymerwerkstoff beeinflusst?*

Die Phasenübergänge, die Viskoelastizität der Polymerschmelze und die Zugeigenschaften der betrachteten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA werden in Kapitel 5.1 betrachtet. Das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit werden in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 vorgestellt. In Kapitel 5.3 werden Zusammenhänge zwischen Zugscherfestigkeit, Benetzung und Polymereigenschaften herausgestellt.

3. *Ermöglicht das thermographische Prozessmonitoring eine Vorhersage über die Belastbarkeit der Verbindung?*

Die thermographische Prozessüberwachung und -bewertung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses wird in Kapitel 5.4 vorgestellt.

In Kapitel 5.5 erfolgt eine abschließende, zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse in Bezug auf die Forschungsfragestellungen. In Kapitel 5.6 werden die gewonnenen Erkenntnisse auf ein Anwendungsbeispiel übertragen.

5.1 Polymereigenschaften

5.1.1 Phasenübergänge

In Abbildung 5-1 sind die Heizläufe und Kühlläufe von drei nacheinander durchgeführten DSC-Messdurchläufen für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA dargestellt.

Die Phasenübergänge der Nachkristallisation, des Schmelzens und der Kristallisation treten nur im PLA auf. Unter den gegebenen thermischen Randbedingungen weisen ABS und PETG demnach eine amorphe Struktur auf, während PLA auch als teilkristalliner Thermoplast vorliegen kann.

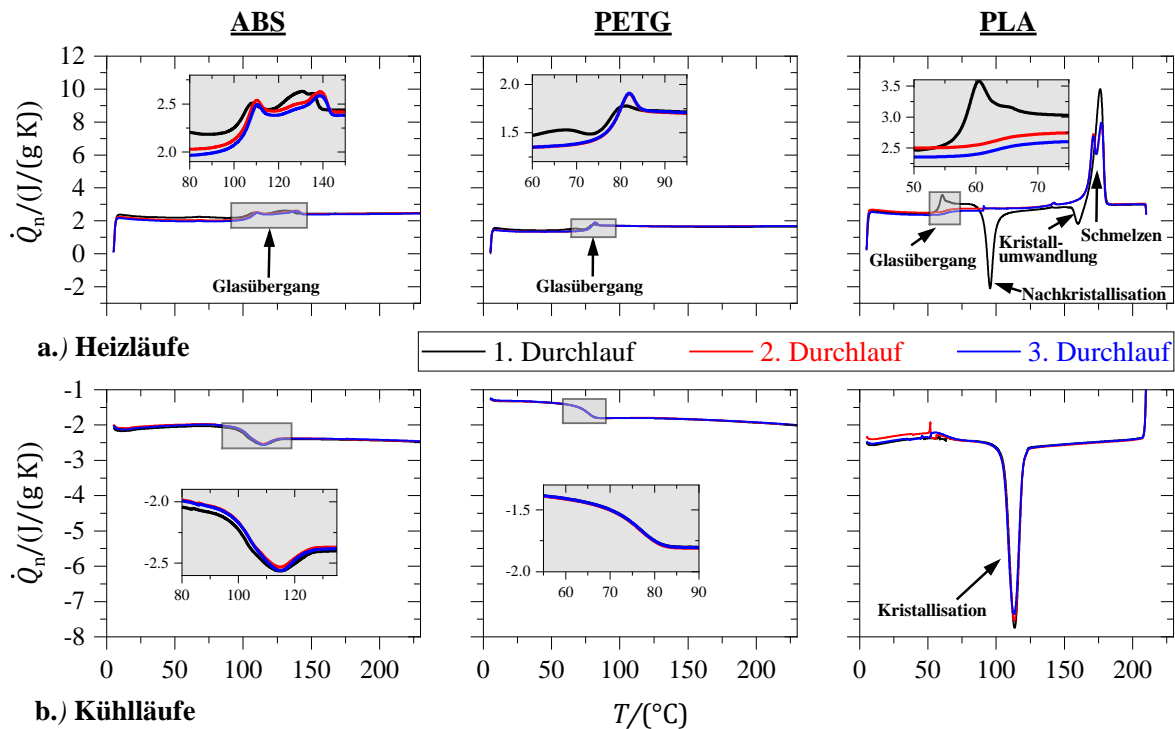


Abbildung 5-1: Heizläufe (a) und Kühlläufe (b) von drei nacheinander durchgeführten DSC-Messdurchläufen. Exotherme Prozesse führen zu einem negativen Wärmefluss.

Die Abkühlrate in der DSC von 10 K/min liegt in derselben Größenordnung¹ wie die Abkühlrate der Substrate und damit auch des Polymers im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess (vgl. Abbildung 4-11). Die Heizläufe 2 und 3 sowie die Kühlläufe 1 bis 3 charakterisieren demnach eine Polymerstruktur mit einer vergleichbaren thermischen Historie, wie sie das Polymer nach dem MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess an der Grenzfläche zum Substrat aufweist. Der erste Heizlauf hingegen bezieht sich auf ein Polymer, das eine sehr hohe Abkühlrate von mehreren 10 K/s erfahren hat [81]. Diese thermische Historie ist charakteristisch für den MatEx-Prozess auf einem wenig- bzw. unbeheizten Substrat. Tabelle 5-1 zeigt die, nach Abbildung 3-2 ausgewerteten, charakteristischen Temperaturen der Phasenübergänge.

¹ Die Abkühlrate des Polymers im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess ist mit 2 - 6 K/min etwas geringer (vgl. Abbildung 4-11). Da 10 K/min jedoch eine Art „Standardrate“ ist und das Messgerät mit dieser Rate kalibriert wurde, wurde diese etwas höhere Rate verwendet.

Der Glasübergang¹, die Nachkristallisation und das Schmelzen ergeben sich aus den Heizläufen, während die Kristallisation anhand der Kühlläufe charakterisiert wird.

Tabelle 5-1: Kalorimetrisch bestimmte extra- bzw. interpolierte Anfangs- und Endtemperaturen des Glasübergangs $T_{ei,g}$ und $T_{ef,g}$, der Nachkristallisation $T_{ei,nk}$ und $T_{ef,nk}$, des Schmelzens $T_{ei,m}$ und $T_{ef,m}$ und der Kristallisation $T_{ei,k}$ und $T_{ef,k}$ (vgl. Abbildung 3-2). Die Phasenübergänge der Nachkristallisation, des Schmelzens und der Kristallisation treten nur im teilkristallinen PLA auf (vgl. Abbildung 5-1). Für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA wurden 3 DSC-Messdurchläufe nacheinander durchgeführt.

	<u>ABS</u>			<u>PETG</u>			<u>PLA</u>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$T_{ei,g}/(^{\circ}\text{C})$	98.8 ± 0.7	101.8 ± 0.1	102.4 ± 0.1	75.5 ± 0.4	76.1 ± 0.1	76.7 ± 0.7	58.4 ± 1.9	58.5 ± 0.6	58.7 ± 0.2
$T_{ef,g}/(^{\circ}\text{C})$	138.4 ± 0.2	143.0 ± 0.0	143.6 ± 0.0	85.6 ± 0.7	84.7 ± 0.3	84.7 ± 0.4	66.1 ± 3.1	66.3 ± 0.1	66.5 ± 0.3
$T_{ei,nk}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	90.9 ± 0.1	-	-
$T_{ef,nk}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	100.1 ± 0.2	-	-
$T_{ei,m}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	168.6 ± 0.0	166.6 ± 0.1	166.5 ± 0.2
$T_{ef,m}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	180.0 ± 0.2	180.0 ± 0.2	179.9 ± 0.1
$T_{ei,k}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	119.3 ± 0.1	119.3 ± 0.2	119.3 ± 0.2
$T_{ef,k}/(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-	-	105.8 ± 0.2	105.2 ± 0.4	104.7 ± 0.7

Das untersuchte ABS weist eine amorphe Struktur mit einem breiten mehrstufigen Glasübergangsbereich auf (vgl. Abbildung 5-1). Dieser mehrstufige Glasübergang resultiert aus dem zweiphasigen System, bestehend aus einer harten Matrix aus Acrylnitril-Styrol-Copolymer, in der weiche Partikel aus gefropftem Polybutadien mit einer niedrigeren Glasübergangstemperatur eingelagert sind [126]. Der Glasübergang erstreckt sich von ca. 99 bis 144 °C. Im Vergleich zum ersten Durchlauf erhöht sich im zweiten Messdurchlauf die Anfangstemperatur $T_{ei,g}$ um 3 K und die Endtemperatur $T_{ef,g}$ um ca. 4.5 K (vgl. Tabelle 5-1). Dies lässt sich auf die Abhängigkeit des Glaszustandes von der thermischen Historie zurückführen [101^{S. 67-68}]. Von Messdurchlauf zwei zu Messdurchlauf drei kommt es zu einer

¹ Die endothermen Hysteresepaks, die zu einer Abweichung der reinen Stufenform des Glasübergangs führen, sind auf physikalische Alterungsprozesse im Glas während der Aufheizphase zurückzuführen. [101^{S. 67}]

weiteren geringfügigen Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen, obwohl das Polymer in beiden Fällen die gleiche thermische Historie aufweist. Gründe für diese Veränderung können in einer thermischen Degradation des Polymers während der Messung liegen. Aufgrund der geringen Temperaturverschiebung wird dieser Effekt jedoch als geringfügig eingeordnet.

Das eingesetzte PETG weist eine amorphe Struktur mit einem Glasübergangsbereich von ca. 76 bis 86 °C auf, was im Bereich der Herstellerangaben liegt [33]. Der Glasübergang deutet auf ein einphasiges System hin. Der exotherme Peak vor dem Glasübergang im ersten Heizlauf (vgl. Abbildung 5-1) lässt sich durch eine deutlich niedrigere Heizrate während der Messung im Vergleich zur Kühlrate bei der Glasbildung begründen [101^{S. 62}]. Die Gestaltänderung des Glasübergangs vom ersten zum zweiten Messdurchlauf kann auf die unterschiedliche thermische Historie zurückgeführt werden. Eine signifikante Veränderung der Anfangstemperatur $T_{ei,g}$ und Endtemperatur $T_{ef,g}$ tritt nicht auf (vgl. Tabelle 5-1). Die Gestalt und der Temperaturbereich des Glasübergangs im dritten Messdurchlauf sind unverändert zum zweiten Durchlauf.

Der Glasübergangsbereich des verwendeten PLA liegt zwischen 58 und 67 °C, was im Bereich der Herstellerangaben liegt [34]. Im zweiten und dritten Messdurchlauf ist der Glasübergang im Vergleich zum ersten Durchlauf deutlich schwächer ausgeprägt (vgl. Abbildung 5-1). Dies korreliert mit der thermischen Historie. Durch die hohe Abkühlrate vor dem ersten Heizlauf wird die Kristallisation weitestgehend unterdrückt, was zu einem hohen amorphen Anteil und einem ausgeprägten Glasübergang führt. Im Bereich von 91 bis 100 °C kommt es im ersten Heizlauf zur Nachkristallisation. In diesem Temperaturbereich ist die Polymerbeweglichkeit ausreichend für die Bildung der thermodynamisch stabileren Kristalle. Im zweiten und dritten Messdurchlauf treten keine Nachkristallisationsprozesse auf, da die Kristallbildung bereits beim vorherigen Abkühlen stattgefunden hat. Das Schmelzereignis erstreckt sich von ca. 166 bis 180 °C. Das endotherme Schmelzereignis ist von einer exothermen Kristallphasenumwandlung [127] überlagert. Der Temperaturbereich dieser Kristallumwandlung hängt ebenfalls von der Ausgangsstruktur bzw. der thermischen Historie ab und erschwert die Auswertung der Schmelzanfangstemperatur $T_{ei,m}$ (vgl. Abbildung 3-2). Die Schmelztemperatur $T_{ef,m}$ gibt an, bei welcher Temperatur die stabilsten Kristalle aufschmelzen. Sie ist in allen drei Messdurchläufen gleich (vgl. Tabelle 5-1). Im Kühllauf treten Kristallisationsprozesse zwischen 119 und 105 °C auf. Nach dem MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess weist das PLA demnach eine teilkristalline Struktur im Grenzbereich zum Metallsubstrat auf.

Signifikante Veränderungen in den charakteristischen Temperaturen zwischen dem zweiten und dritten Messdurchlauf liegen nicht vor.

5.1.2 Viskoelastizität der Polymerschmelze

Die viskoelastischen Eigenschaften entscheiden maßgeblich über die Verarbeitbarkeit von Polymerschmelzen. Aufgrund der hohen Abhängigkeit der Viskoelastizität von Temperatur und Zeit gilt es zunächst, geeignete Prozessparameter für die Polymerwerkstoffe festzulegen. Damit alle Polymerwerkstoffe eine vergleichbare Viskosität während der Extrusion aufweisen, wird die Extrusionstemperatur T_e entsprechend angepasst. In Kapitel 5.3 wird untersucht, inwiefern die viskoelastischen Eigenschaften mit dem Benetzungsverhalten und der Anbindung im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess korreliert werden können.

Für den Speicher- G' und Verlustmodul G'' sowie für den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ sind exemplarische Masterkurven des ersten Messdurchlaufs in Abbildung 5-2 dargestellt. Abbildung 5-3 zeigt die Verschiebungsfaktoren a_T für den ersten Messdurchlauf mit dazugehörigem WLF-Fit.

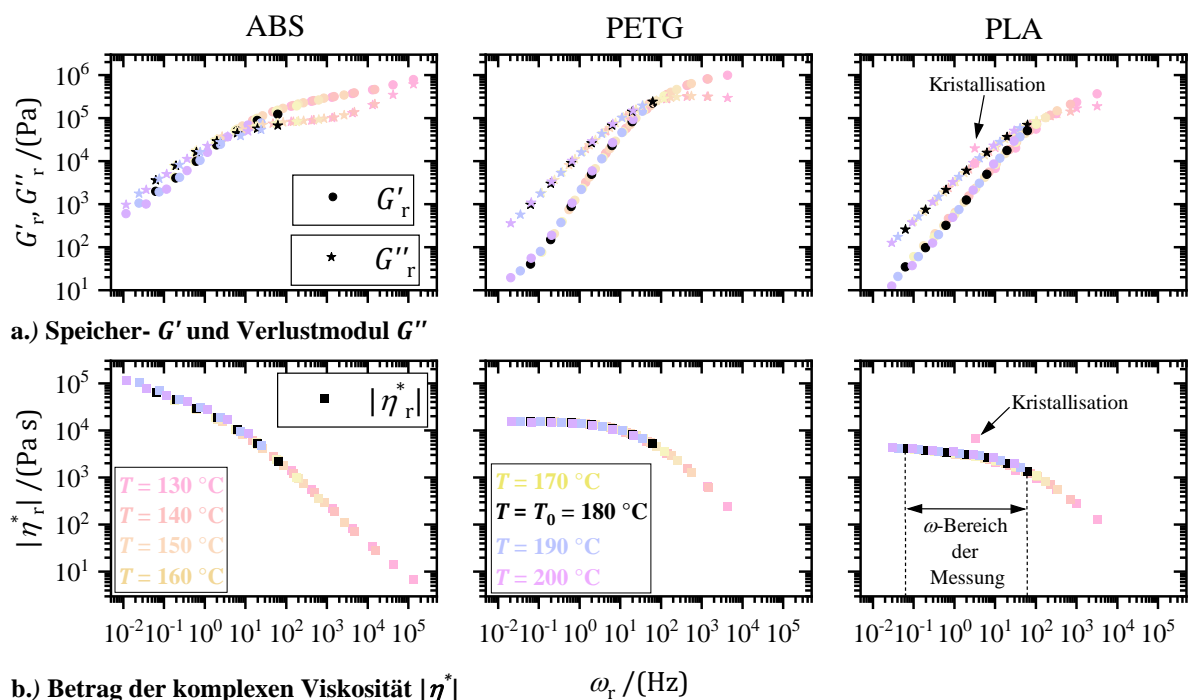


Abbildung 5-2: Exemplarische Masterkurven des Speicher- G' und Verlustmoduls G'' (a) sowie des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ (b) für den ersten Messdurchlauf (vgl. Tabelle 4-2) bei einer Referenztemperatur T_0 von 180°C . Die entsprechenden temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren a_T sind in Abbildung 5-3 dargestellt.

Der kontinuierliche Verlauf der Masterkurven ist in Einklang mit der zugrundeliegenden Annahme der Temperatur-Zeit Äquivalenz. Die Ausreißer in den Masterkurven bei PLA für die

Messwerte bei 130 °C lassen sich durch Kristallisationsprozesse erklären. Die Temperatur im Rheometer liegt ca. 10 °C oberhalb der kalorimetrisch bestimmten Kristallisationsanfangstemperatur $T_{ei,k}$ (vgl. Tabelle 5-1). Aufgrund von Unterschieden in der Abkühlrate und dem mechanischen Belastungszustand im Vergleich zur DSC-Messung ist das Einsetzen der Kristallisation bei dieser Temperatur jedoch plausibel.

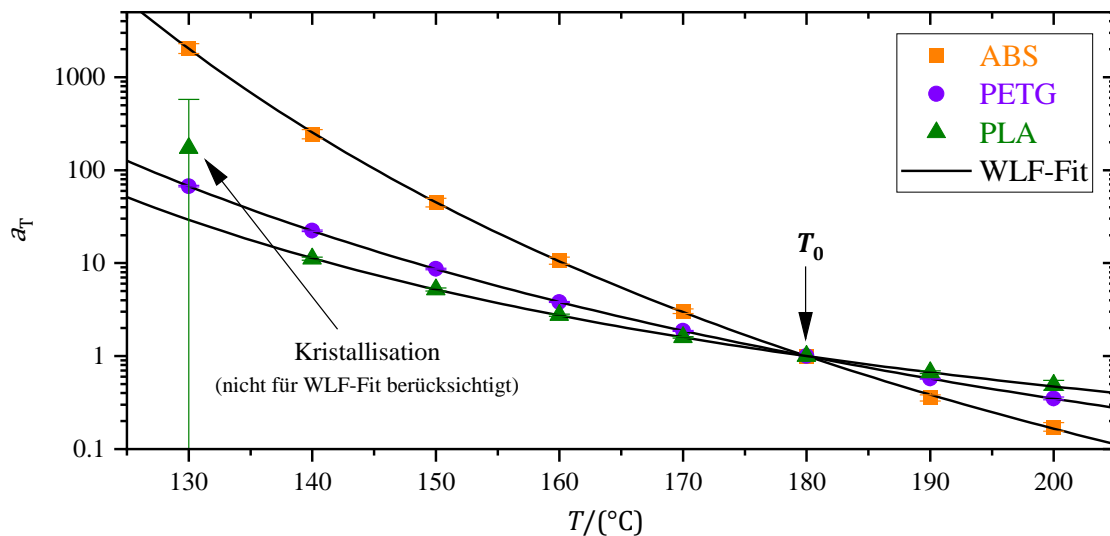


Abbildung 5-3: Temperaturabhängige Verschiebungsfaktoren a_T für den ersten Messdurchlauf mit WLF-Fit (Gleichung 3-11).

Die viskoelastischen Kenngrößen zeigen eine starke Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur (vgl. Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3). Die Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Kennwerte wird über a_T und b_T beschrieben und ist für ABS deutlich größer als für PLA und PETG.

Die Oberflächenscherrate $\dot{\gamma}_a$, die das Polymer im MatEx-Prozess erfährt, lässt sich nach Gleichung 5-1, basierend auf dem Düsendurchmesser w_{p_0} und dem Volumenstrom q berechnen [128]. Für die Prozessparameter (vgl. Tabelle 4-1) beträgt die Oberflächenscherrate $\dot{\gamma}_a$ ca. 48 1/s. Durch Anwendung der Cox-Merz Regel ($|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$) auf die untersuchten Polymere [79, 129 ^{s. 27}, 130], kann aus den Daten der Oszillationsrheometrie die Verarbeitungviskosität der Polymerschmelze abgeschätzt werden.

$$\dot{\gamma}_a = \frac{32}{\pi} \cdot \frac{q}{w_{p_0}^3} \quad (5-1)$$

Abbildung 5-4 zeigt die Viskositätsmasterkurven $|\eta_r^*(T_0, \omega_r)|$ für die untersuchten Polymerschmelzen von ABS, PETG und PLA bei einer Referenztemperatur T_0 von 240, 220 bzw.

200 °C. Bei diesen Temperaturen resultiert die Oberflächenscherrate $\dot{\gamma}_a = \omega = 48$ Hz in einer Viskosität zwischen $2 \cdot 10^2$ Pa s und $2 \cdot 10^3$ Pa s. Die Verarbeitungviskosität ist demnach für die Werkstoffe vergleichbar und liegt in einem geeigneten Bereich für Extrusionsprozesse und zur Verarbeitung von Schmelzklebstoffen ($1 \cdot 10^0 - 1 \cdot 10^4$ Pa s) [9 S. 210, 103 S. 40]. Für den MatEx-Prozess wurde daher eine Extrusionstemperatur T_e von 240, 220 bzw. 200 °C für ABS, PETG bzw. PLA gewählt. Im Falle von ABS kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der Viskosität vom 1. zum 3. Messdurchlauf, insbesondere für niedrige Frequenzen. Bei PETG ist es umgekehrt, hier nimmt die Viskosität im Verlauf der Messung ab. Für PLA lässt sich eine Änderung der Form der Fließkurve vom ersten zum zweiten Messdurchlauf beobachten.

Für ABS ist eine Bestimmung der Null-Scherviskosität η_0 nach Gleichung 3-15 anhand der vorhandenen Messdaten nicht möglich, da die Viskosität auch für kleine Scherraten noch signifikant ansteigt (vgl. Abbildung 5-4). Bei PLA lässt sich ein ähnliches Verhalten für den 2. und 3. Messdurchlauf beobachten. Dieser zunehmende Viskositätsanstieg für sehr kleine Scherraten ist charakteristisch für viskoplastische Fluide, die eine Streckgrenze aufweisen [103 S. 37].

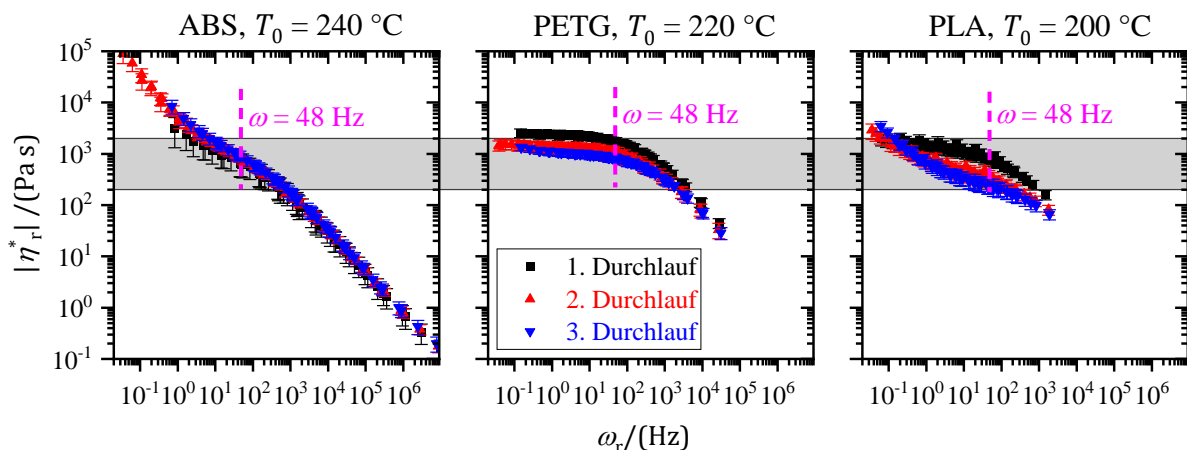


Abbildung 5-4: Viskositätsmasterkurven $|\eta_r^*|$ für ABS, PETG und PLA bei einer Referenztemperatur T_0 von 240, 220 bzw. 200 °C. Im Falle von PETG und ABS handelt es sich bei dem 1. und 3. Durchlauf um extrapolierte Masterkurven, da die Referenztemperatur außerhalb des Temperaturmessbereichs ($T_{max} = 200$ °C, vgl. Tabelle 4-2) liegt. Bei PLA sind die Messwerte bei 130 °C aufgrund einsetzender Kristallisationsprozesse nicht enthalten. Die Oberflächenscherrate im MatEx-Prozess (48 Hz) sowie der angestrebte Verarbeitungviskositätsbereich (200 - 2000 Pa s) sind markiert.

In Abbildung 5-5 sind die Masterkurven des Speicher- G_r' und Verlustmoduls G_r'' sowie des Verlustfaktors $\tan(\delta_r)$ für ABS, PETG und PLA in den 3 Messdurchläufen dargestellt. Auffällig sind insbesondere die Unterschiede im Verlustfaktor $\tan(\delta_r)$, welcher ein Maß für den viskosen Anteil am Materialverhalten ist. Insbesondere für niedrige Scherraten ist dieser für PETG deutlich größer als für PLA und ABS.

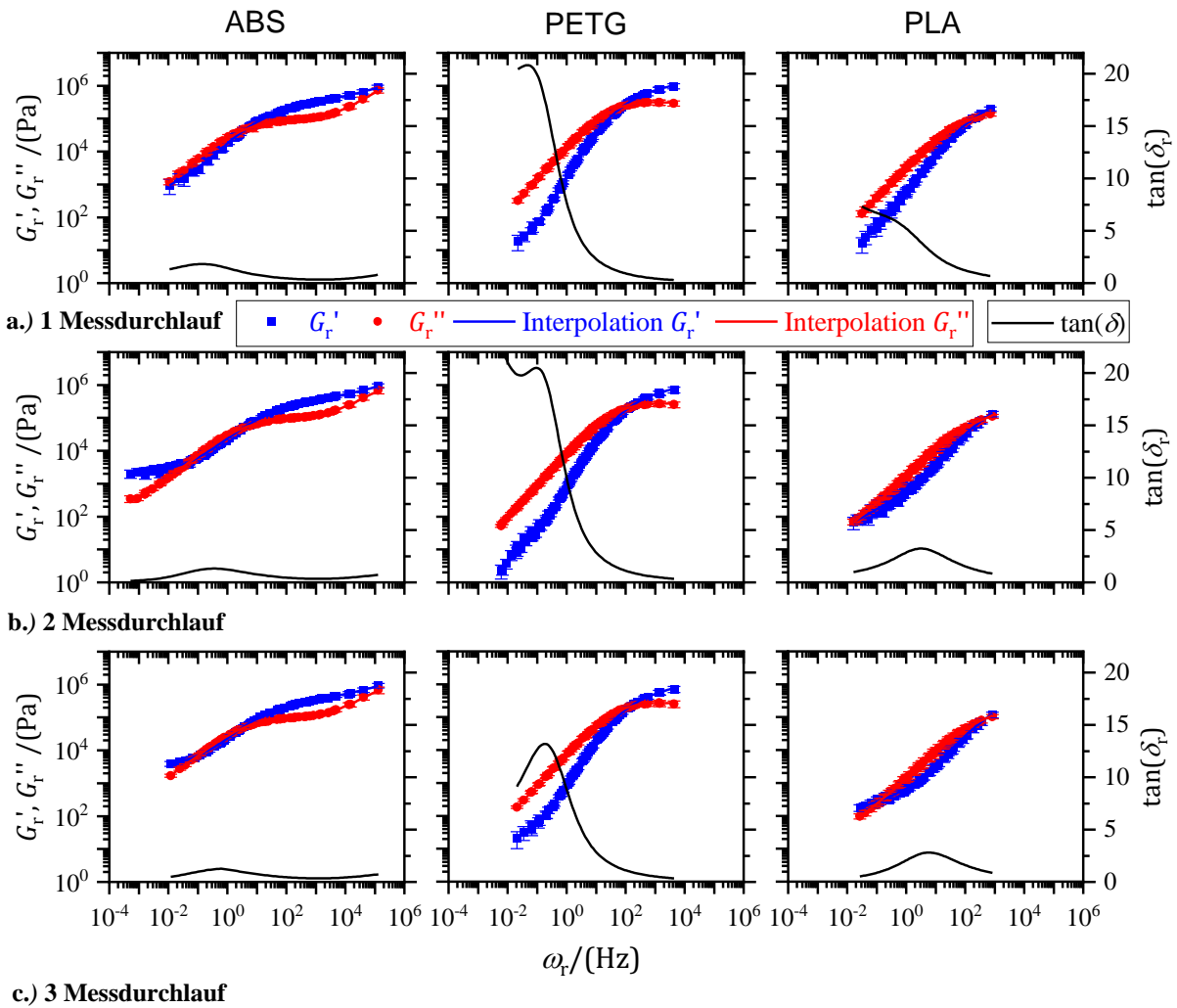


Abbildung 5-5: Masterkurven des Speicher- G_r' und Verlustmoduls G_r'' für ABS, PETG und PLA in den 3 Messdurchläufen bei einer Referenztemperatur T_0 von 180 °C. Der Verlustfaktor $\tan(\delta_r)$ ergibt sich als Quotient aus den interpolierten Masterkurven G_r'' und G_r' .

Der Plateaumodul G_N^0 kann für PLA weder nach Gleichung 3-13 noch nach Gleichung 3-14 bestimmt werden, da in dem untersuchten Messbereich weder ein Minimum in G_r' bzw. $\tan(\delta_r)$ noch ein Maximum in G_r'' vorliegt (vgl. Abbildung 5-2). Die Reptationszeit t_a ergibt sich nach Gleichung 3-12 aus dem Plateaumodul G_N^0 und der Nullscherviskosität η_0 . Mit den vorhandenen Daten kann sie für ABS und PLA nicht bestimmt werden. Als charakteristische Relaxationszeit wird daher nur die Rouse-Umorientierungszeit t_{r0} betrachtet, welche sich nach Gleichung 3-16 für alle Polymere bestimmen lässt. Als Kenngröße für den viskosen Anteil am Materialverhalten wird zusätzlich das Maximum des Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$ betrachtet. In Tabelle 5-2 ist der maximale Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{\max}$ und die Rouse-Umorientierungszeit t_{r0} für die untersuchten Polymerwerkstoffe in den 3 Messdurchläufen zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Maximaler Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{\max}$ und Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} für ABS, PETG und PLA in den 3 Messdurchläufen bei einer Referenztemperatur T_0 von 180 °C. (*: Das Maximum des Verlustfaktors liegt nicht in dem betrachteten Frequenzbereich. Das tatsächliche Maximum ist demnach etwas größer.)

	<u>ABS</u>			<u>PETG</u>			<u>PLA</u>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\tan(\delta) _{\max}$	1.9 ±0.1	1.3 ±0.0	1.3 ±0.0	23 ±5	25 ±6	14 ±3	8.0* ±1.8	3.3 ±0.3	2.8 ±0.2
$\frac{t_{ro}(T_0)}{\text{(ms)}}$	1500 ±100	2020 ±180	2440 ±190	80 ±5	48 ±5	47 ±6	33 ±3	15 ±5	13 ±4

Das Maximum des Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$ ist für PETG am höchsten und ABS am niedrigsten. Abgesehen vom zweiten Messdurchlauf bei PETG nimmt der maximale Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{\max}$ im Laufe des Messprogramms ab. Bei der Referenztemperatur $T_0 = 180$ °C ist die Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} in ABS am größten und in PLA am geringsten. Bei gleicher Temperatur laufen die Relaxationsprozesse demnach in ABS deutlich langsamer ab als in PETG und PLA. Im Laufe des Messprogramms nimmt die Relaxationszeit t_{ro} in PLA und PETG ab, während sie in ABS zunimmt.

Im Vergleich zur DSC-Messung, in der keine signifikanten Veränderungen der betrachteten Eigenschaften durch das Messprogramm beobachtet wurden, kommt es zu deutlichen Veränderungen der rheometrischen Messgrößen $|\eta_r^*(\omega_r)|$, $G_r'(\omega_r)$ und $G_r''(\omega_r)$ (vgl. Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5) sowie der daraus abgeleiteten Größen $\tan(\delta)|_{\max}$ und t_{ro} (vgl. Tabelle 5-2). Diese Veränderungen lassen sich auf eine Degradation (thermisch, oxidativ, hydrolytisch) der Polymere während der Messung zurückführen. Im Vergleich zur DSC-Messung ist das Polymer im Rheometer den hohen Temperaturen für eine deutlich längere Zeit ausgesetzt und steht zudem in Kontakt mit der Raumluft. Für die Eigenschaften der Polymerschmelze im MatEx-Prozess ist daher der erste Messdurchlauf am aussagekräftigsten. Im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess ist das Polymer den hohen Temperaturen ebenfalls für längere Zeit ausgesetzt und weist zudem eine große Grenzfläche zur Raumluft auf. Die hier beobachteten Degradationserscheinungen sind folglich auch für den Polymer-Metall-Fügeprozess relevant.

PETG und PLA enthalten im Gegensatz zu ABS Estergruppen in ihrer Hauptkette (vgl. Kap. 2.1.4), was sie anfällig für eine thermisch aktivierte, hydrolytische Kettenspaltung [72 S. 52–53] macht. Die Verkürzung der Makromoleküle führt zu einer Abnahme der Relaxationszeit t_{ro} und Viskosität η (vgl. Tabelle 5-2 und Abbildung 5-4). Produkt der Hydrolyse sind Carboxylendgruppen [72 S. 367], die autokatalytisch für die hydrolytische Spaltung wirken. Im ABS ist die

Acrylnitril-Styrol-Phase deutlich stabiler als die Butadienphase. Thermo-oxidative Prozesse führen zu einer Spaltung von Doppelbindungen in der Butadienphase [72^{S. 358–361}]. Das Resultat ist jedoch keine Kettenspaltung. Vielmehr kommt es in Folgeprozessen zur Bildung funktionaler Gruppen oder zur Vernetzung, womit sich der Anstieg der Relaxationszeit t_{r0} und die zunehmende Viskoplastizität erklären lässt (vgl. Tabelle 5-2 und Abbildung 5-4). ABS sowie degradiertes PLA zeigen einen viskoplastischen Charakter. Demnach ist eine gewisse Scherspannung für das Fließen der Schmelze erforderlich. Diese Tatsache ist von besonderer Relevanz für den MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess, da die Polymerschmelze nach dem Düsenaustritt keine externe Scherbelastung mehr erfährt.

5.1.3 Zugeigenschaften

Exemplarische Spannungs-Dehnungsdiagramme der untersuchten Werkstoffe sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Die Werkstoffkennwerte Zugmodul E , Streckdehnung ε_s und -spannung σ_s sowie Bruchdehnung ε_b und -spannung σ_b sind am Beispiel von ABS markiert.

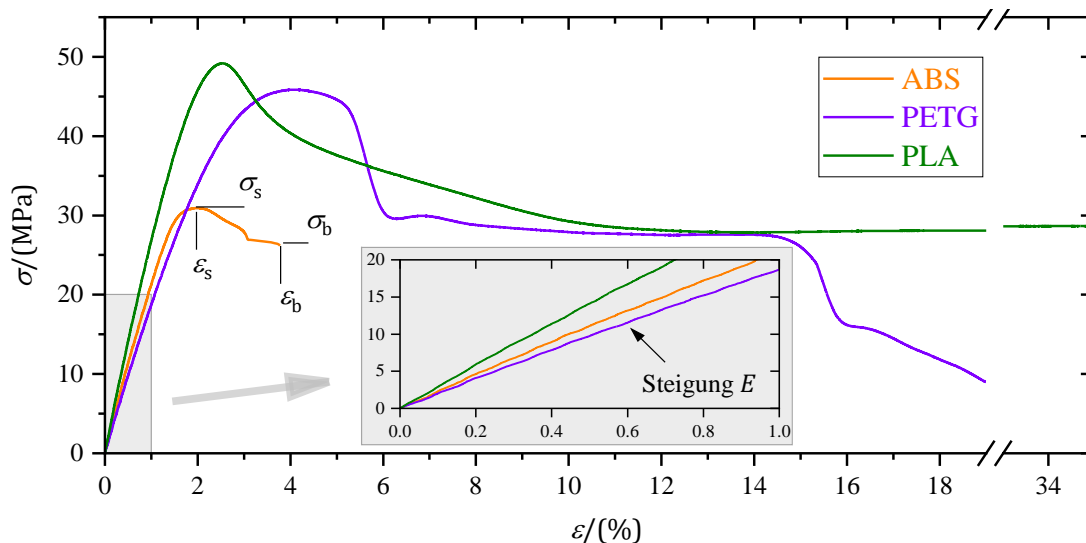


Abbildung 5-6: Exemplarische Spannungs-Dehnungsdiagramme $\sigma(\varepsilon)$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA bei Raumtemperatur. Die charakteristischen Werkstoffkennwerte Zugmodul E , Streckdehnung ε_s und -spannung σ_s sowie Bruchdehnung ε_b und -spannung σ_b sind am Beispiel von ABS markiert. Die Graphen in der Vergrößerungsansicht sind parallelverschoben in (0/0).

Trotz der Verstärkung der verjüngten Probenbereiche der Vielzweckprüfkörper mit einem Epoxidklebstoff versagten einige Proben außerhalb des engen parallelen Teils und damit außerhalb des vorgesehenen Messbereichs. Ab der Streckdehnung ε_s ist für diese Proben die Dehnungsmessung mittels Videoextensometrie nicht mehr korrekt, da die fortschreitende Einschnürung nicht zwischen den Messmarken liegt. Abbildung 5-7 zeigt die Kraft-Verschiebungsdiagramme aller geprüfter Proben. Bis zum Kraftmaximum zeigen die Proben

eines Werkstoffes ein sehr reproduzierbares Verhalten, das auch nicht vom späteren Versagensort abhängt. Das weitere Bruchverhalten zeigt eine starke Variation und Abhängigkeit vom Versagensort. Zudem ist die Bruchdehnung bei einigen Proben größer als 35 %, sodass sie während des Experiments nicht erreicht wird (vgl. Abbildung 5-6).

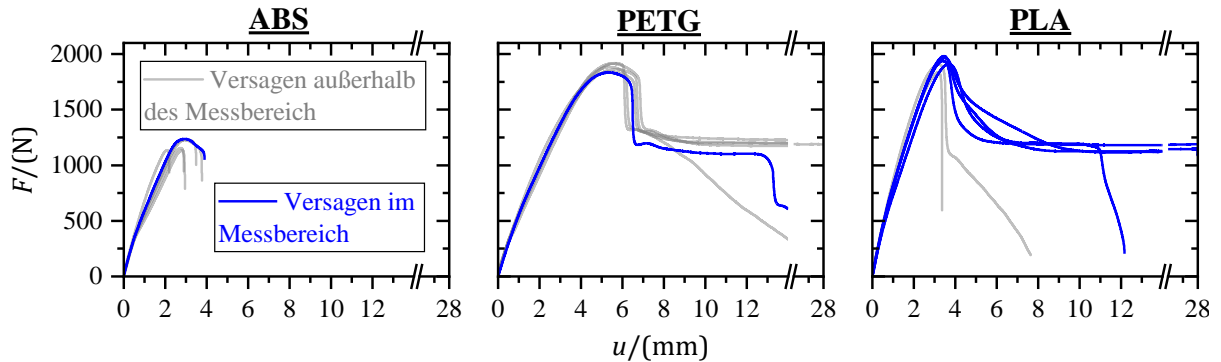


Abbildung 5-7: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften Vielzweckprüfkörper aus ABS, PETG und PLA mit Angabe des Versagensortes.

Eine zuverlässige Bestimmung der Werkstoffkennwerte Bruchdehnung ε_b und -spannung σ_b ist daher nicht möglich. Der Zugmodul E sowie die Streckdehnung ε_s und -spannung σ_s lassen sich hingegen zuverlässig und reproduzierbar bestimmen, da das Probenverhalten in diesem Dehnungs- bzw. Verschiebungsbereich nicht vom späteren Versagensort abhängt (vgl. Abbildung 5-7). In Tabelle 5-3 sind die ermittelten Werkstoffkennwerte Zugmodul E sowie Streckdehnung ε_s und -spannung σ_s für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Werkstoffkennwerte Zugmodul E , Streckdehnung ε_s und -spannung σ_s für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 mm/min.

	ABS	PETG	PLA
E /(MPa)	2260 ± 50	2100 ± 80	2880 ± 70
ε_s /(%)	1.8 ± 0.2	4.1 ± 0.1	2.5 ± 0.2
σ_s /(MPa)	29.6 ± 1.3	46.9 ± 0.9	48.1 ± 1.3

Während alle ABS-Proben ein sprödes Bruchverhalten zeigen ($\varepsilon_b < 10\%$), weisen die Proben aus PLA und PETG in den meisten Fällen ein zähes Bruchverhalten ($\varepsilon_b > 10\%$) auf (vgl. Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7). Die dem Zähbruch zugrundeliegende Kaltverstreckung findet üblicherweise erst für Temperaturen in der Nähe des Glasübergangsbereichs ($T_g - 30\text{ °C}$) statt [18^{S. 125–130}]. Der kalorimetrisch bestimmte Glasübergangsbereich fängt für ABS bei ca. 100 °C, für PETG bei ca. 75 °C und für PLA bei ca. 60 °C an (vgl. Tabelle 5-1). Er liegt damit

für alle Polymere mehr als 30 °C oberhalb der Prüftemperatur (23 °C) des mechanischen Versuches. Die kalorimetrisch bestimmte T_g gibt jedoch nur einen Anhaltspunkt für die mechanische T_g , welche eine deutliche Abhängigkeit von der Dehnrates aufweist. Es ist daher plausibel, dass lediglich ABS mit der höchsten T_g ein reproduzierbares sprödes Bruchverhalten zeigt. Im Falle von PLA gilt es zudem zu beachten, dass die mechanischen Eigenschaften vom Kristallisationsgrad abhängen. Aufgrund der hohen Abkühlraten im MatEx-Prozess weisen die untersuchten Proben eine überwiegend amorphe Struktur auf (vgl. Abbildung 5-1, Heizlauf 1).

Die ermittelten mechanischen Werkstoffkennwerte weichen teilweise erheblich von den Herstellerangaben ab (vgl. Tabelle 2-2 und Tabelle 5-3). Lediglich im Falle von PLA stimmt der Elastizitätsmodul E mit den Angaben des Datenblattes überein. Während die ermittelten Werte für PETG und PLA größer sind als die Angaben in den Datenblättern [32–34], sind sie bei ABS geringer. Diese Abweichungen verdeutlichen die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Prüf- und Herstellbedingungen der Proben.

5.1.4 Zusammenfassung

Der Glasübergangsbereich liegt für ABS (99 - 144 °C) bei einer höheren Temperatur als für PETG (76 - 86 °C) und PLA (58 - 67 °C). Während PETG und ABS amorph sind, weist PLA bei einer Abkühlrate von 10 K/min eine teilkristalline Struktur auf. Da die Abkühlrate der Substrate nach dem MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess kleiner als 10 K/min ist, weist PLA damit auch im Grenzbereich zum Metallsubstrat eine teilkristalline Struktur auf. Die Kristallbildung findet beim Abkühlen aus der Schmelze zwischen 119 und 105 °C statt. Beim Aufheizen schmelzen die Kristalle zwischen 166 und 180 °C. Bei Raumtemperatur liegen alle Polymere im Glaszustand vor. Es wurde keine merkliche thermische Degradation der Polymere während der DSC-Messung beobachtet.

Bei einer Extrusionstemperatur von 240, 220 bzw. 200 °C ist die Verarbeitungviskosität für ABS, PETG bzw. PLA für die gegebene Extrusionsrate im MatEx-Prozess vergleichbar und liegt in einem geeigneten Bereich für Extrusionsprozesse und für die Verarbeitung von Schmelzklebstoffen. Die Temperaturabhängigkeit a_T der viskoelastischen Kenngrößen ist bei ABS deutlich und bei PETG etwas größer als bei PLA. Der Verlustfaktor ist insbesondere bei niedrigen Frequenzen für PETG deutlich und für PLA etwas größer als für ABS. Das Maximum des Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$ wird als Kenngröße für den viskosen Anteil am Materialverhalten herangezogen. Die Reptationszeit t_d lässt sich anhand der vorhandenen Messdaten nicht

bestimmen. Als charakteristische Relaxationszeit wird daher nur die Rouse-Umorientierungszeit t_{r_0} betrachtet.

Während des Rheometriemessprogramms treten signifikante Veränderungen der betrachteten Polymereigenschaften auf. Das lässt sich auf eine, im Vergleich zur DSC-Messung, längere thermische Belastung und den Kontakt zur Raumluft zurückführen. Da das Polymer im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess den hohen Temperaturen ebenfalls für längere Zeit ausgesetzt ist und eine große Grenzfläche zur Raumluft aufweist, sind hier vergleichbare Degradationserscheinungen zu erwarten. Die Relaxationszeit t_{r_0} nimmt mit fortschreitender Degradation in ABS zu, während sie in PETG und PLA abnimmt. Der maximale Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{\max}$ nimmt für alle Werkstoffe im Laufe des Messprogramms ab. ABS und thermisch degradiertes PLA zeigen ein viskoplastisches Verhalten. Die Polymerschmelze weist demnach eine Streckgrenze auf und die Verformung beginnt erst, wenn eine gewisse Scherspannung erreicht ist. Dies ist für den MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess von Relevanz, da die Polymerschmelze nach dem Düsenaustritt keine äußere Scherbelastung mehr erfährt.

Der Zugmodul liegt zwischen 2 und 3 GPa. ABS ist etwas und PLA deutlich steifer als PETG. Die Streckfestigkeit von PLA und PETG ist mit knapp 50 MPa deutlich höher als die von ABS mit ca. 30 MPa. Die Streckdehnung liegt zwischen 2 und 4 % und ist für PETG deutlich und für PLA etwas höher als für ABS. PLA und PETG zeigen überwiegend zähes Bruchverhalten während ABS im quasistatischen Zugversuch spröde bricht. Die ermittelten Kennwerte weichen teilweise erheblich von den Angaben in den Datenblättern ab. Das verdeutlicht die starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Prüf- und Herstellbedingungen.

5.2 Polymer-Metall-Anbindung

5.2.1 Substratbenetzung durch die Polymerschmelze

Zur Bewertung der Benetzung des Substrates durch die Polymerschmelze werden Polymerschmelztropfen auf beheizten Substraten betrachtet. Die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels $\varphi_{PS}(t)$ zwischen Tropfen und Substrat ist für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA für verschiedene Substrattemperaturen $T_{s,1}$ in Abbildung 5-8 dargestellt. Der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels zeigt eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Polymer. Der Kontaktwinkel liegt zwischen 15 und 140 °. In Bezug auf die Empfehlungen aus der Klebtechnik liegen je nach Polymer, Substrattemperatur und Benetzungszeit optimale ($\varphi_{PS} < 30^\circ$) bis unzureichende ($\varphi_{PS} > 90^\circ$) Benetzungsverhältnisse

vor [9 S. 342]. Die Gleichgewichtseinstellung dauert zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden.

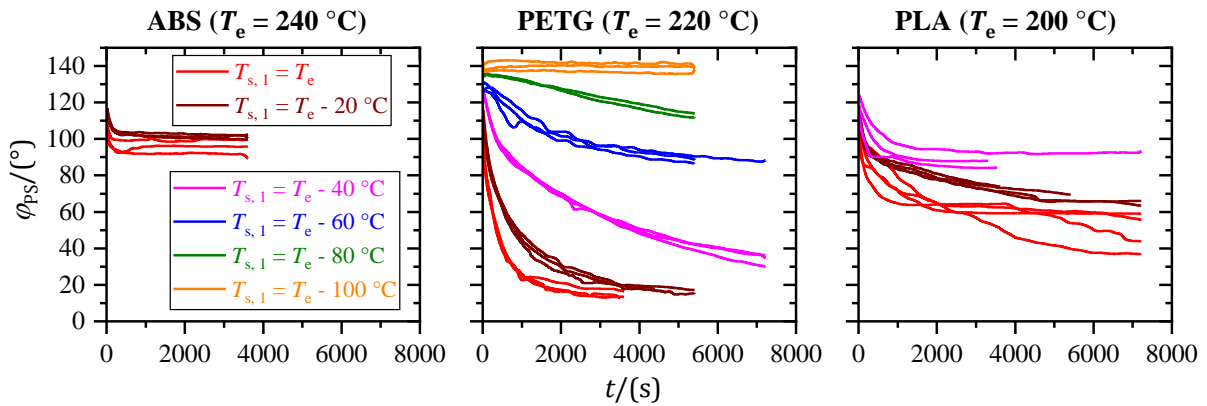


Abbildung 5-8: Zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels $\varphi_{PS}(t)$ zwischen Polymerschmelztropfen und Substrat für verschiedene Substrattemperaturen $T_{s,1}$ und Polymerwerkstoffe. Mit abnehmendem Kontaktwinkel φ_{PS} verbessern sich die Voraussetzungen für eine hohe Haftfestigkeit. Die höchste untersuchte Substrattemperatur $T_{s,1}$ entspricht der polymerwerkstoffspezifischen Extrusionstemperatur T_e .

Die Gleichgewichtskontaktwinkel sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. In einigen Fällen wird in der Messzeit noch kein Gleichgewicht erreicht.

Tabelle 5-4: Gleichgewichtskontaktwinkel $\varphi_{PS|eq}$ als Funktion der Substrattemperatur $T_{s,1}$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA. Die Kennzeichnung mit einem Sternchen (*) weist darauf hin, dass der Gleichgewichtskontaktwinkel geringer als der angegebene Messwert ist, da sich in der Messzeit von bis zu 2 Stunden noch kein Gleichgewicht eingestellt hat.

$T_{s,1}/(^{\circ}\text{C})$	$\varphi_{PS eq}/(^{\circ})$		
	ABS	PETG	PLA
240	95 ± 4	-	-
220	101 ± 1	14 ± 2	-
200	-	16 ± 1	46 ± 8
180	-	$34 \pm 3^*$	67 ± 3
160	-	87 ± 1	88 ± 3
140	-	$113 \pm 1^*$	-
120	-	139 ± 1	-

Ursachen für das werkstoffspezifische Benetzungsverhalten können zum einen in unterschiedlichen Grenzflächenenergien (vgl. Gleichung 2-5) liegen. Darüber hinaus liefert auch das Fließverhalten der Polymerwerkstoffe eine Erklärung. Von PETG über PLA zu ABS nimmt der Verlustfaktor und damit der viskose Charakter der Polymerschmelzen ab (vgl. Tabelle 5-2). Zudem weisen ABS und degradiertes PLA ein viskoplastisches Fließverhalten auf. Da der

Polymertropfen sich auf dem Substrat nahezu in Ruhe befindet, wird das Fließverhalten maßgeblich durch die Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten bestimmt. Bei den viskoplastischen Fluiden konvergiert die Viskosität für sehr kleine Scherraten nicht zu einer Null-Scherviskosität η_0 , sondern sie steigt kontinuierlich an, da für die Verformung der Polymer-schmelze eine Fließspannung bzw. -grenze überschritten werden muss. Die Degradation des PLA führt zu einer reduzierten Relaxationszeit t_{ro} und Viskosität bei hohen Scherraten, aber auch zu einer zunehmenden Viskoplastizität. Während ersteres den Benetzungsprozess begünstigt, bewirkt letzteres das Gegenteil. Dies korreliert mit der hohen Streuung im zeitlichen Kontaktwinkelverlauf $\varphi_{ps}(t)$ von PLA für hohe Substrattemperaturen (vgl. Abbildung 5-8). Im Rahmen der Degradation kommt es in ABS zu einer Zunahme der Relaxationszeit und Verstärkung der Viskoplastizität. Beides ist ungünstig für den Benetzungsprozess. In PETG führt die Degradation hingegen zu einer Abnahme der Viskosität und Relaxationszeit, was den Benetzungsprozess begünstigt.

Zur Beschreibung der Dynamik der Benetzung wird der zeitliche Verlauf des Tropfenradius $R(t)$ über das Spreizungsgesetz (Gleichung 2-10) beschrieben. Der Zusammenhang zwischen Tropfenradius R und Kontaktwinkel φ_{ps} ergibt sich nach Gleichung 4-5. In Abbildung 5-9 ist der zeitliche Verlauf des Tropfenradius $R(t)$ für verschiedene Substrattemperaturen $T_{s,1}$ für die untersuchten Polymere ABS, PETG und PLA in doppellogarithmischer Darstellung aufgetragen.

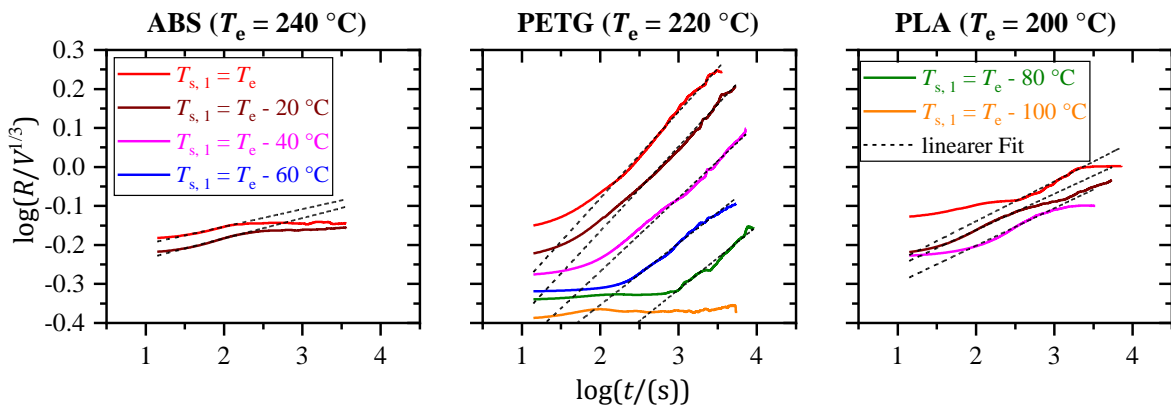


Abbildung 5-9: Auf das Tropfenvolumen V normierter Tropfenradius R als Funktion der Zeit t in doppellogarithmischer Darstellung. Die Steigung der Fitgeraden entspricht dem Spreizungsexponent n und der y-Achsenabschnitt dem Spreizungsfaktor k (vgl. Gleichung 2-10).

$R(t)$ weist in Abbildung 5-9 mehrere Bereiche auf. Nach einem Anfangsbereich folgt ein nahezu linearer Bereich, in dem die Benetzung durch das Spreizungsgesetz beschrieben werden kann. In der doppellogarithmischen Darstellung entspricht der Spreizungsexponent n aus Gleichung

2-10 der Steigung der Fitgeraden und der Spreizungsfaktor k dem y-Achsenabschnitt. Wenn der Betrachtungszeitraum bzw. die Messzeit lang genug ist, folgt noch ein Endbereich, in dem der Benetzungsprozess zum Erliegen kommt.

In Abbildung 5-10 sind der Spreizungsexponent n , der Spreizungsfaktor k und die Proportionalitätskonstante der Spreizungsgeschwindigkeit bzw. der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ (Gleichung 2-11) für die untersuchten Polymerwerkstoffe in Abhängigkeit der Substrattemperatur dargestellt.

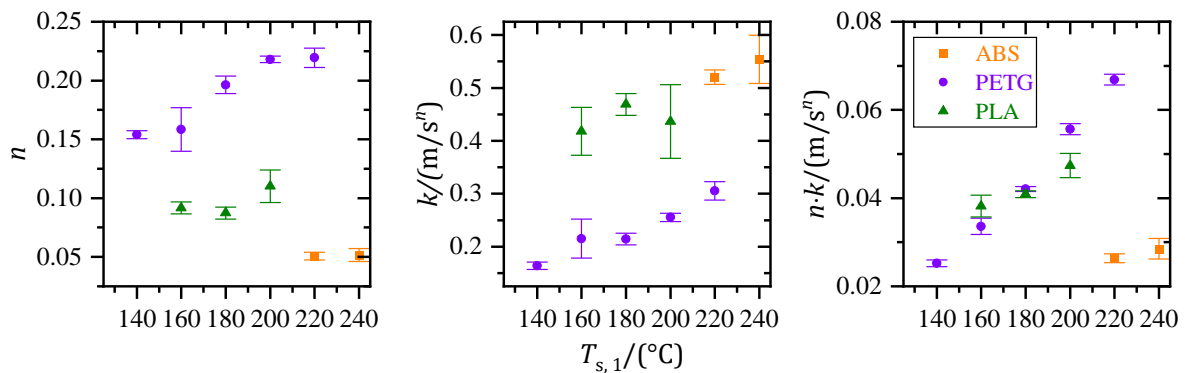


Abbildung 5-10: Spreizungsexponent n , Spreizungsfaktor k und Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ als Funktion der Substrattemperatur $T_{s,1}$.

Der Spreizungsexponent n liegt zwischen 0,05 und 0,23 und ist für ABS am geringsten und für PETG am größten. Für PETG ist er größer als 0,1 und damit größer als die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit nach Tanners Gesetz [61, 62]. Diese Abweichung ist auf die Oberflächenrauheit zurückzuführen. Auf rauen Oberflächen wird in der Literatur von Spreizungsexponenten n bis zu 0,25 berichtet [66, 67]. Die geringeren Spreizungsexponenten n für PLA und ABS lassen sich durch den scherverdünnenden Charakter bei kleinen Scherraten erklären (vgl. Abbildung 5-4 und [62]). Dieses viskoplastische Verhalten ist bei ABS stärker ausgeprägt als bei PLA, was in Einklang mit den geringeren Spreizungsexponent für ABS ist. Im Falle von PETG nimmt der Spreizungsexponent n mit abnehmender Temperatur ab. Das ist in Einklang mit der Viskositätsmasterkurve in Abbildung 5-2. Mit abnehmender Temperatur wird die Viskositätsmasterkurve nach oben und gemäß der Verschiebungsfaktoren a_T (vgl. Abbildung 5-3) nach links verschoben. Bei geringeren Temperaturen setzt die scherverdünnende Wirkung demnach bei niedrigeren Frequenzen ω bzw. höheren Betrachtungszeiten ein und wird damit relevanter für den Benetzungsprozess. Der Spreizungsfaktor k ist für ABS und PLA deutlich größer als für PETG. Diese werkstoffspezifischen Unterschiede hängen jedoch auch mit den unterschiedlichen Spreizungsexponenten n zusammen, was eine Interpretation erschwert.

Daher wird zusätzlich der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ betrachtet, der sowohl den Spreizungsexponenten n als auch den Spreizungsfaktor k berücksichtigt. Da sowohl n als auch k eine ansteigende Tendenz mit zunehmender Substrattemperatur aufweisen, zeigt $n \cdot k$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ ist für ABS deutlich geringer als für PETG und PLA, was in Einklang mit den Gleichgewichtskontaktwinkeln ist (vgl. Tabelle 5-4).

5.2.2 Zugscherfestigkeit

Die Polymer-Metall-Adhäsion wird anhand der mittleren Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} einschnittig überlappter Zugscherproben bewertet. Weiterhin wird die Bruchart betrachtet. Die Bruchbilder werden in Anlehnung an DIN EN ISO 10365 [131] klassifiziert. Entsprechend Abbildung 5-11 wird zwischen Fügeteil-, Kohäsions-¹, Misch- und Adhäsionsbruch unterschieden. Die Kraft-Verschiebungsdiagramme und Bruchbilder der Proben sind in Anhang 8.2 aufgeführt.

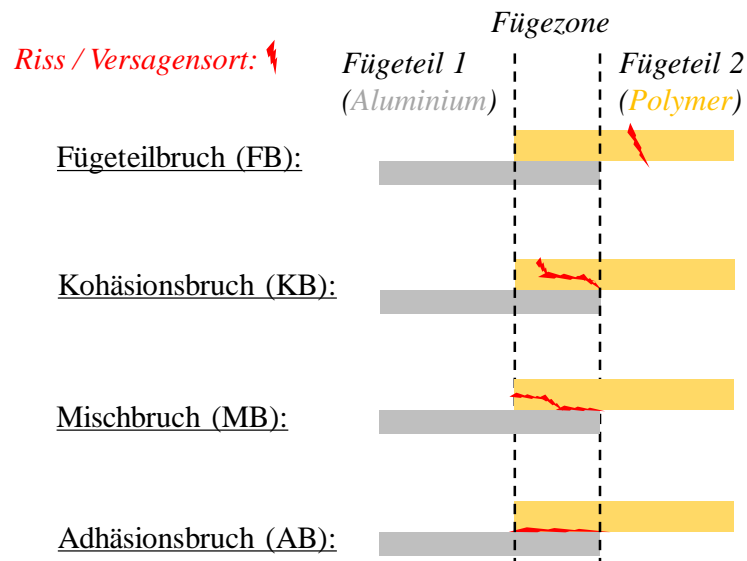


Abbildung 5-11: Einteilung der Bruchart in Fügeteil-, Kohäsions-, Misch- und Adhäsionsbruch. Der Bruch wird als Mischbruch eingestuft, wenn ein signifikanter ($\geq 20\%$) adhäsiver und kohäsiver Bruchanteil vorliegen.

Die Benetzung der Aluminiumsubstrate durch das Polymer im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess zeigt eine starke Zeitabhängigkeit (vgl. Abbildung 5-8 und Abbildung 5-9). Ein Gleichgewichtszustand wird zum Teil erst nach einigen Stunden erreicht. Es stellt sich also

¹ In Bezug auf DIN EN ISO 10365 umfasst der Kohäsionsbruch den „klassischen“ Kohäsionsbruch, den speziellen substratnahen Kohäsionsbruch sowie das kohäsive Fügeteilversagen (Polymerfügeteil). Der Bruch wird auch als Kohäsionsbruch klassifiziert, wenn sich der Riss im Bereich der Fügezone durch die gesamte Dicke des Polymerfügeteils erstreckt.

zunächst die Frage, welchen Einfluss die Benetzungszeitspanne auf die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} hat. Dies wurde exemplarisch für PETG und $T_{s,1} = 200\text{ °C}$ untersucht. Abbildung 5-12 zeigt den Einfluss einer ca. einstündigen Pause nach der ersten Lage auf die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} . In Abbildung 5-12a sind die Substrattemperaturzeitprofile und in Abbildung 5-12b die dazugehörigen Kraft-Verschiebungsdiagramme der Al-PETG Zugscherproben dargestellt.

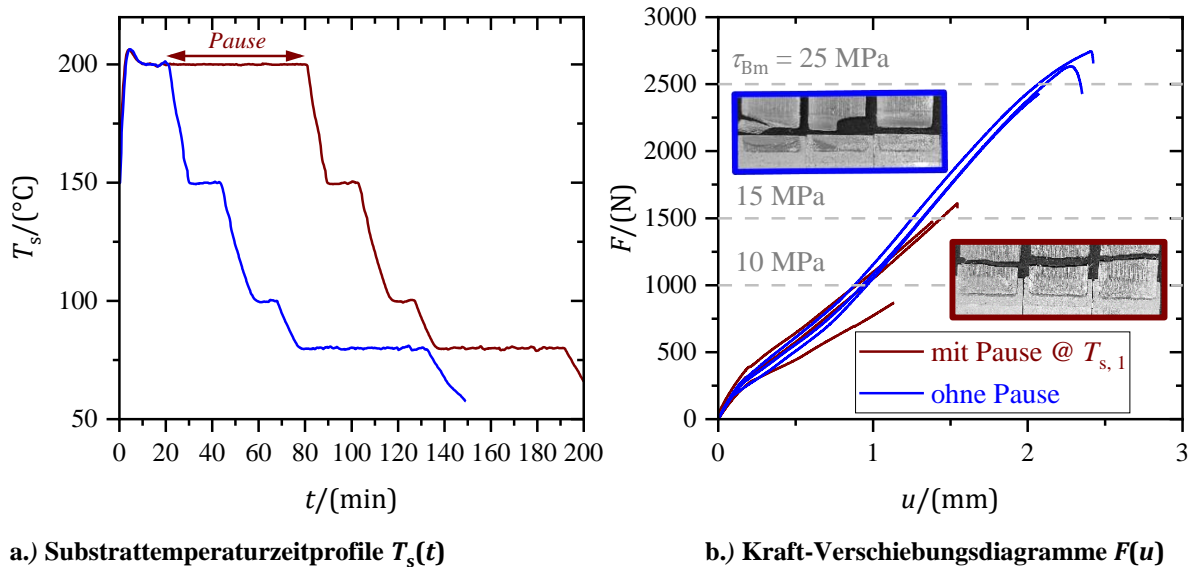


Abbildung 5-12: Einfluss einer ca. einstündigen Pause bei konstanter Substrattemperatur $T_{s,1}$ nach der ersten Lage auf die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} . Substrattemperaturzeitprofile (a) und entsprechende Kraft-verschiebungsdiagramme mit Bruchbildern (b) von PETG-Aluminium-Zugscherproben mit und ohne Pause.

Im Gegensatz zur Benetzung (vgl. Abbildung 5-8) nimmt durch die zusätzliche Benetzungszeit die resultierende mittlere Bruchzugspannung bei der hohen Temperatur nicht zu. Das Gegenteil ist sogar der Fall und τ_{Bm} nimmt um ca. 10 MPa ab. Ein Vergleich der Brucharten gibt Aufschluss über die Ursache. Während die Proben ohne Pause im Misch- und Kohäsionsbruch versagen, tritt bei den Proben mit Pause ein Fügeiteilbruch auf. Der Einfluss der Pause auf die Polymer-Metall-Adhäsion lässt sich demnach nicht bewerten, da die Proben mit Pause frühzeitig außerhalb des Fügebereiches versagen. Obwohl nur die Prozessführung der ersten Lage geändert wurde, hat die Pause einen erheblichen Einfluss auf die Festigkeit des Polymerfügeteils im Zugscherversuch. Diese Beobachtung lässt sich durch eine verstärkte Degradation des Polymers während der Verarbeitung erklären, die zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften führt [72 S. 367]. Aufgrund der exzentrischen Belastung im Zugscherversuch wird das Fügeiteil durchgebogen und es entstehen Zugspannungsüberhöhungen auf dessen Unterseite. Die Degradation in der ersten bzw. untersten Lage erhöht

die Kerbempfindlichkeit, was in Kombination mit der Spannungsüberhöhung zu einem frühzeitigen Probenversagen führt. Da die Pause zu einer Reduktion der Fügeiteilfestigkeit führt, werden im folgenden Proben ohne eine zusätzliche Pause betrachtet.

Abbildung 5-13 zeigt den Einfluss der Substrattemperatur $T_{s,1}$ auf die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Haftfestigkeit zu. Das stimmt mit der besseren Benetzung bei erhöhter Temperatur überein (vgl. Abbildung 5-8 und Abbildung 5-9).

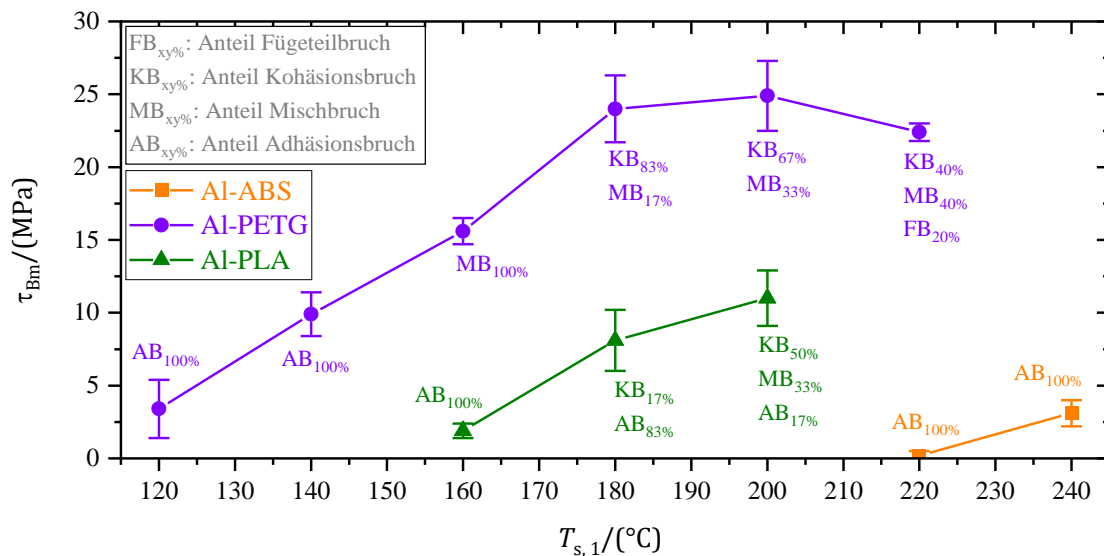


Abbildung 5-13: Mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion der Substrattemperatur $T_{s,1}$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA.

Die qualitativen Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen sind ebenfalls in Einklang mit dem unterschiedlichen Benetzungsverhalten. ABS, das auch bei hohen Temperaturen nur zu einem unzureichenden Benetzungszustand ($\varphi_{PS|eq} > 90^\circ$) führt, weist eine sehr niedrige Haftfestigkeit auf. Im Gegensatz dazu zeigt das gut benetzende PETG die höchsten Haftfestigkeiten im Verbund mit dem Aluminiumsubstrat. PLA, dessen Benetzungsverhalten zwischen dem von ABS und PETG liegt, weist auch mittlere Haftfestigkeiten im Verbund mit Aluminium auf. Mit zunehmender Substrattemperatur und damit einhergehender Haftfestigkeitssteigerung verändert sich die Bruchart vom Adhäsionsbruch über den Misch- und Kohäsionsbruch hin zum Fügeiteilbruch. Im Falle von PETG wird ab einer Substrattemperatur $T_{s,1}$ von 180 °C ein Plateau bei ca. 25 MPa erreicht. Durch eine weitere Temperaturerhöhung wird die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} nicht weiter erhöht. Das ist in Einklang mit dem Gleichgewichtskontaktwinkel, der ab 180 °C nur noch geringfügig sinkt (vgl. Tabelle 5-4). Bei $T_{s,1} = 220$ °C nimmt die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} sogar etwas ab. Ein Vergleich der

Brucharten liefert die Erklärung. Ab 180 °C dominiert der Kohäsionsbruch. Die Schwachstelle liegt demnach nicht mehr im Polymer-Metall-Grenzbereich sondern im Polymerfügeteil. Die Abnahme von τ_{Bm} bei 220 °C lässt sich, wie der Pauseneinfluss (vgl. Abbildung 5-12), durch eine verstärkte Degradation des Polymers erklären. Dies ist in Einklang mit dem zunehmenden Anteil an Fügeteilbrüchen für $T_{s,1} = 220$ °C (vgl. Abbildung 5-13).

Bei PETG nimmt die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} für hohe Substrattemperaturen $T_{s,1}$ und lange Benetzungszeiten wieder ab (vgl. Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13). Im thermischen MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess laufen demnach zwei, in Bezug auf τ_{Bm} , gegenläufige Prozesse ab. Auf der einen Seite verbessert sich mit zunehmender Zeit und Temperatur die Benetzung (vgl. Abbildung 5-8), auf der anderen Seite führt die thermische Belastung zu einer Degradation der Polymereigenschaften (vgl. Kap. 5.1.2). Die Benetzungszeit im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess beträgt nur wenige Minuten (vgl. Abbildung 5-12a) und ist damit deutlich kürzer als die benötigte Zeit zur Einstellung des Benetzungsgleichgewichts (vgl. Abbildung 5-8). Dennoch findet eine ausreichende Adhäsionsausbildung im Polymer-Metall-Kontakt statt, sodass insbesondere für PETG und hohe Substrattemperaturen $T_{s,1}$ sehr hohe Haftfestigkeiten mit Kohäsionsbrüchen beobachtet werden. Demnach läuft die lokale Anordnung und Orientierung der Polymermoleküle zur Adhäsionsausbildung in dem bereits benetzten Bereich deutlich schneller als die makroskopische Benetzung ab.

5.2.3 Alterungsbeständigkeit

Die Beständigkeit der Polymer-Metall-Anbindung wurde unter milden hygrothermischen Bedingungen (Alterung) und unter trockenen Laborbedingungen (Lagerung) untersucht. Um die Veränderungen in der Haftfestigkeit besser bewerten zu können, wird zunächst der Einfluss der hygrothermischen Alterung auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere im Bulk diskutiert. Exemplarische Spannungsdehnungsdiagramme im frischen und im gealterten Zustand sind in Abbildung 5-14 dargestellt. Die Kraft-Verschiebungs-Diagramme aller Proben sind in Anhang 8.1 aufgeführt.

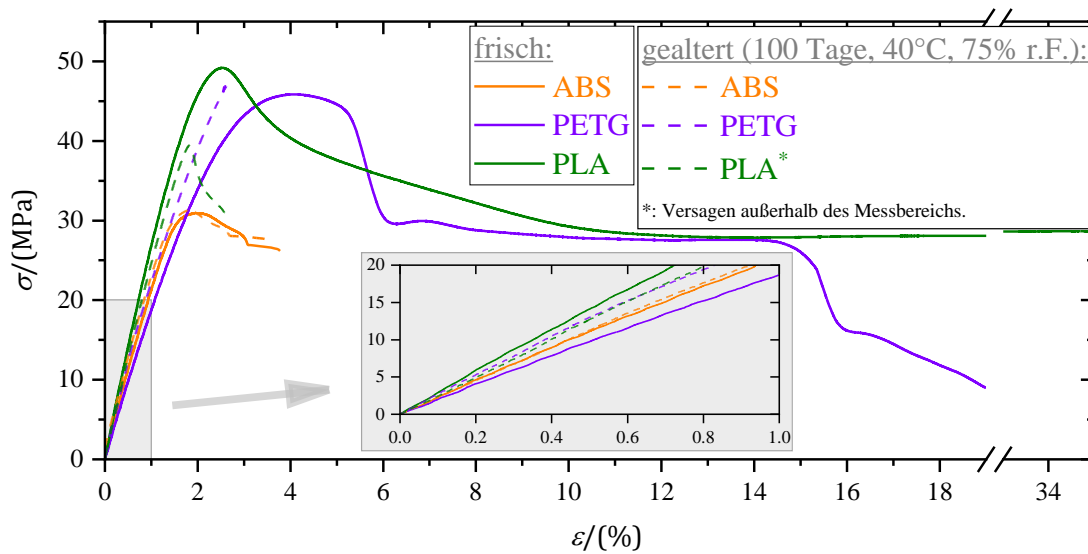


Abbildung 5-14: Exemplarische Spannungs-Dehnungsdiagramme $\sigma(\epsilon)$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA im frischen und im gealterten Zustand (100 Tage, 40 °C, 75 % r. F.). Die Graphen in der Vergrößerungsansicht sind parallelverschoben in (0/0).

Tabelle 5-5 zeigt einen Vergleich der Werkstoffkennwerte Zugmodul E sowie Streckdehnung ϵ_s und -spannung σ_s im frischen und im gealterten Zustand.

Tabelle 5-5: Werkstoffkennwerte Zugmodul E , Streckdehnung ϵ_s und -spannung σ_s für die untersuchten Polymerwerkstoffe ABS, PETG und PLA im frischen und im gealterten (100 Tage, 40 °C, 75 % r. F.) Zustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Verfahrgeschwindigkeit von 1 mm/min.

	<u>ABS</u>		<u>PETG</u>		<u>PLA</u>	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert	frisch	gealtert
$E/(MPa)$	2260 ± 50	2320 ± 40	2100 ± 80	2210 ± 80	2880 ± 70	2640 ± 120
$\epsilon_s/(\%)$	1.8 ± 0.2	1.7 ± 0.1	4.1 ± 0.1	2.5 ± 0.3	2.5 ± 0.2	1.8 ± 0.0
$\sigma_s/(MPa)$	29.6 ± 1.3	30.3 ± 1.0	46.9 ± 0.9	46.2 ± 3.4	48.1 ± 1.3	41.4 ± 2.0

Das mechanische Verhalten von PLA und PETG wird durch die Alterung deutlich stärker beeinflusst als das von ABS. Während der Zugmodul E bei ABS und PETG leicht zunimmt, fällt er bei PLA etwas ab. Die Streckspannung σ_s bleibt bei ABS und PETG nahezu unverändert, wohingegen sie bei PLA abnimmt. Die stärksten Veränderungen lassen sich jedoch in Bezug auf die Streckdehnung und das Bruchverhalten bei den Werkstoffen PLA und PETG beobachten. Die Streckdehnung ϵ_s nimmt in beiden Fällen durch die Alterung signifikant ab. Während PLA und PETG im frischen Zustand überwiegend im Zähbruch versagen, tritt im gealterten Zustand durchweg ein Sprödbrech auf. Die beiden Werkstoffe werden durch die Alterung also deutlich spröder und damit auch empfindlicher für Kerben und lokale Spannungsüberhöhungen.

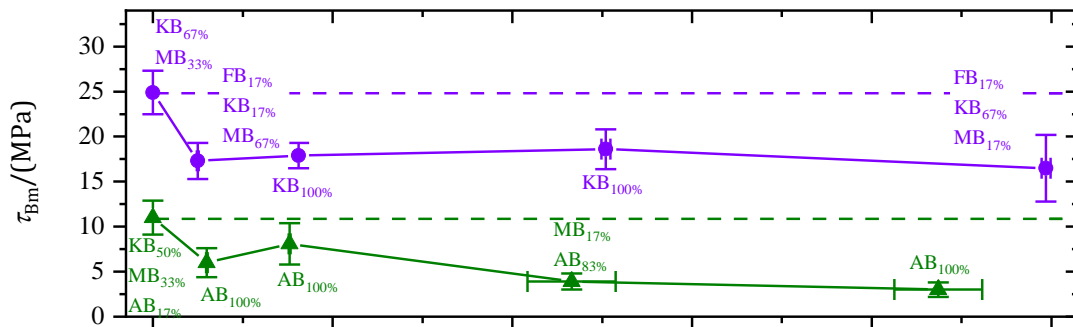
Ursachen für die Versprödung können in einem Entzug von Weichmachern liegen, der durch die plastifizierende Wirkung des Wassers ermöglicht bzw. verstärkt wird. Eine unvollständige Rücktrocknung führt zudem zu Konzentrationsgradienten des Wassers in den Polymerproben. Das Resultat ist eine lokale Variation der Quellung, welche zu Eigenspannungen führt. PETG und PLA, in denen die Alterungseffekte am stärksten ausgeprägt sind, weisen zudem hydrolyseempfindliche Estergruppen auf. Die Hydrolyse führt zu Kettenspaltungen und einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. [72^{S. 31–54}]

Der Einfluss der hygrothermischen Alterung sowie der Lagerung auf die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} einschneidlich überlappter Zugscherproben aus PETG und ABS im Verbund mit Aluminium ist in Abbildung 5-15 dargestellt. Die Kraft-Verschiebungsdiagramme und Bruchbilder der Proben sind in Anhang 8.2 aufgeführt. Das Alterungs- und Lagerungsverhalten der Hybridproben aus ABS und Aluminium wurde aufgrund der sehr geringen Haftfestigkeit im frischen Zustand (vgl. Abbildung 5-13) nicht untersucht. Für PETG und PLA wurden jeweils Proben mit einer Substrattemperatur von $T_{s,1} = 200$ °C betrachtet, da mit dieser Prozessführung die höchsten Kurzzeitfestigkeiten erreicht wurden (vgl. Abbildung 5-13). Der Betrachtungszeitraum beträgt bis zu 100 Tage. Die Haftfestigkeit gelagerter Al-PLA Proben fällt bereits nach einigen Tagen deutlich ab, so dass diese Versuchsreihe frühzeitig beendet wurde.

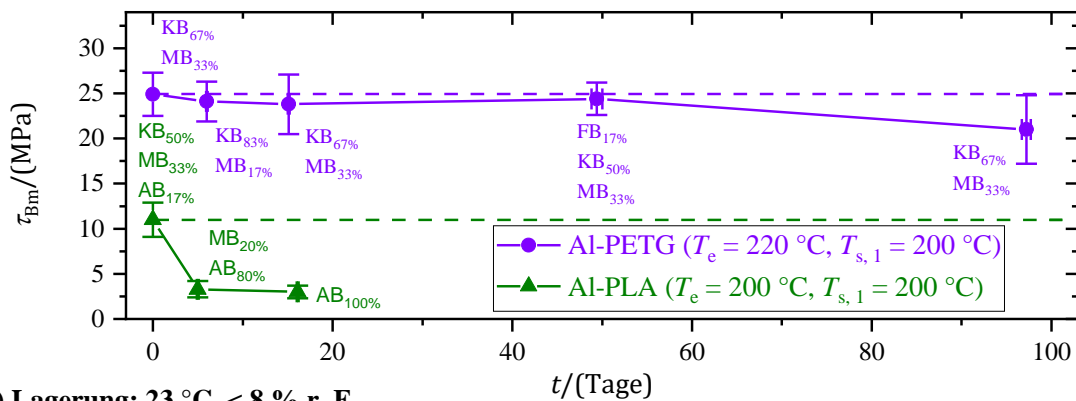
Durch die Alterung nimmt die mittlere Bruchzugspannung τ_{Bm} im Aluminium-PETG-Verbund nach 5 Tagen von ca. 25 MPa auf ca. 17 MPa ab (vgl. Abbildung 5-15a). Im weiteren Verlauf der Alterung bleibt sie nahezu konstant. Nach einer Alterungsdauer von 100 Tagen beträgt τ_{Bm} noch ca. 16 MPa. Auch im gealterten Zustand treten keine Adhäsionsbrüche auf. Ein Einfluss der Alterung auf die PETG-Aluminium-Adhäsion liegt demnach nicht vor bzw. ist so geringfügig, dass er in diesem Experiment nicht nachgewiesen werden kann. Die Lagerung des Aluminium-PETG-Verbundes führt zu keiner signifikanten Abnahme der mittleren Bruchzugspannung τ_{Bm} (vgl. Abbildung 5-15b). Lediglich bei 100 Tagen ist ein leichter Abfall zu erkennen. Dieser Datenpunkt weist allerdings eine relativ große Standardabweichung auf, sodass dieser Effekt als nichteindeutig eingeordnet wird.

Im Aluminium-PLA-Verbund fällt τ_{Bm} nach 5 Tagen Alterung von ca. 11 MPa auf ca. 6 MPa (vgl. Abbildung 5-15a). Abgesehen von dem Datenpunkt bei 15 Tagen, nimmt τ_{Bm} im Gegensatz zu PETG im weiteren Verlauf der Alterung kontinuierlich ab und beträgt nach 100 Tagen noch ca. 3 MPa. Bei PLA verändert sich zudem das Bruchverhalten durch die Alterung und es treten zunehmend Adhäsionsbrüche auf. Die Haftfestigkeitsabnahme im Aluminium-

PLA-Verbund ist während der Lagerung stärker ausgeprägt als während der Alterung (vgl. Abbildung 5-15). Die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} beträgt nach 5 Tagen Lagerung nur noch ca. 3 MPa.



a.) Alterung: 40 °C, 75 % r. F.



b.) Lagerung: 23 °C, < 8 % r. F.

Abbildung 5-15: Einfluss der hygrothermischen Alterungsdauer (a) und Lagerungsdauer (b) auf die mittlere Bruchzugscherspannung $\tau_{Bm}(t)$ einschnittig überlappter Zugscherproben aus PETG und ABS im Verbund mit Aluminium.

Im PLA-Aluminium-Verbund nimmt die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} im gealterten und gelagerten Zustand signifikant ab. Zudem treten zunehmend Adhäsionsbrüche auf. Es findet in dem Verbund also eine Schwächung der Grenzfläche bzw. der Adhäsion im Grenzbereich statt. Da die Haftfestigkeitsabnahme durch Lagerung schneller ist als durch Alterung, liegt die Ursache für die Festigkeitsabnahme in prozessbedingten Eigenspannungen. Aufgrund der relativ geringen Abkühlraten im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess kommt es zur Kristallisation im PLA im Bereich der Grenzfläche (vgl. Abbildung 5-1). Die Beweglichkeit der Makromoleküle ist hier also deutlich reduziert, was ihre Fähigkeit zum Eigenspannungsabbau durch Relaxationsprozesse einschränkt. Zudem kommt es im Abkühlvorgang bereits ab dem Unterschreiten der Kristallisationstemperatur zum Aufbau von thermischen Eigenspannungen. Im Vergleich zur Lagerung findet die Alterung bei erhöhter Temperatur statt. Neben

diesem thermischen Effekt kann die Beweglichkeit der Makromoleküle durch eine plastifizierende Wirkung des Wassers erhöht werden. Zudem wirkt die Quellung durch das Wasser den prozessbedingten Eigenspannungen entgegen. Das erklärt die schnellere Abnahme der Haftfestigkeit unter kühlen trockenen Bedingungen (Lagerung) als unter feucht warmen Bedingungen (Alterung). Die prozessbedingten thermischen Eigenspannungen beeinflussen auch die Kurzzeithaftfestigkeit des Aluminium-PLA-Verbundes negativ.

Da bei PETG die Haftfestigkeit durch die Lagerung nicht signifikant abnimmt, wird hier der Einfluss von prozessbedingten Eigenspannungen als gering eingeordnet. Das ist in Einklang mit der relativ niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_{ei,g} \approx 76 \text{ °C}$) von PETG (vgl. Tabelle 5-1) und dem zähen Bruchverhalten im frischen Zustand (vgl. Abbildung 5-14). Die Alterung reduziert zwar die mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} im Al-PETG-Verbund, führt allerdings nicht zu Adhäsionsbrüchen. Die Ursache für die reduzierte Festigkeit liegt daher in einer Modifikation der Polymerkomponente im Bulk. Entsprechend Abbildung 5-14 und Tabelle 5-5 führt die Alterung des Polymerbulks zu einer Reduktion der Streckgrenze und zu einem spröderen Bruchverhalten. Demnach nimmt die Kerbempfindlichkeit des Polymers zu, was in Kombination mit den geometriebedingten Spannungsüberhöhungen zu einem frühzeitigen Probenversagen führt. Nach 5 Tagen Alterung lässt sich keine weitere Veränderung der mittleren Bruchzugscherspannung mehr feststellen. Für das Bruchverhalten ist insbesondere die Kerbempfindlichkeit des Materials im Oberflächenbereich entscheidend, welcher relativ schnell mit dem Alterungsmedium gesättigt ist.

5.2.4 Zusammenfassung

Für alle untersuchten Polymerwerkstoffe verbessert sich die Benetzung mit zunehmender Benetzungszeit und Substrattemperatur $T_{s,1}$. Für die untersuchten Substrattemperaturen $T_{s,1}$ zwischen 120 und 240 °C liegt der Kontaktwinkel φ_{PS} zwischen 15 und 140 °. In Bezug auf die Empfehlungen aus der Klebtechnik liegen je nach Polymer, Substrattemperatur und Benetzungszeit optimale ($\varphi_{PS} < 30 \text{ °}$) bis unzureichende ($\varphi_{PS} > 90 \text{ °}$) Benetzungsverhältnisse vor. Die Gleichgewichtseinstellung dauert zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden. Zwischen den Polymerwerkstoffen zeigen sich jedoch erhebliche Unterschiede. PETG weist auch noch für eine Substrattemperatur 40 °C unterhalb der Extrusionstemperatur ein sehr gutes Benetzungsverhalten auf. Im Gegensatz dazu ist die Benetzung durch ABS bereits bei einer

Substrattemperatur gleich der Extrusionstemperatur schlecht. Der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ zeigt ebenfalls eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und ist für ABS deutlich geringer als für PETG und PLA.

Die Haftfestigkeit zeigt qualitativ die gleiche Substrattemperatur- und Polymerwerkstoffabhängigkeit wie das Benetzungsverhalten. ABS, das auch bei hohen Temperaturen nur zu einem unzureichenden Benetzungszustand führt, weist eine sehr niedrige Haftfestigkeit auf. Im Gegensatz dazu zeigt das gut benetzende PETG die höchsten Bruchzugscherfestigkeiten im Verbund mit dem Aluminiumsubstrat. Mit zunehmender Substrattemperatur und damit einhergehender Haftfestigkeitssteigerung verändert sich die Bruchart vom Adhäsionsbruch über den Misch- und Kohäsionsbruch hin zum Fügeteilbruch. Bei PETG nimmt die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} für hohe Substrattemperaturen $T_{s,1}$ und lange Benetzungszeiten wieder ab. In Bezug auf τ_{Bm} laufen demnach zwei gegenläufige Prozesse ab. Neben der Verbesserung der Benetzung mit zunehmender Zeit und Temperatur führt die thermische Belastung zu einer Degradation der mechanischen Eigenschaften des Polymers.

Die Bulkzugeigenschaften von PLA und PETG werden durch die Alterung deutlich stärker beeinflusst als die von ABS. Die stärksten Veränderungen lassen sich in Bezug auf die Streckgrenze und das Bruchverhalten beobachten. Die Streckgrenze von PLA und PETG nimmt durch die Alterung signifikant ab. Zudem verändert sich das Bruchverhalten der beiden Werkstoffe vom Zähbruch im frischen Zustand zum Sprödbbruch im gealterten Zustand. Die beiden Werkstoffe werden durch die Alterung also deutlich spröder und damit auch empfindlicher für Kerben und lokale Spannungsüberhöhungen.

Das Alterungs- und Lagerungsverhalten des ABS-Aluminium-Verbundes wurde aufgrund der sehr geringen Kurzzeithaftfestigkeit nicht untersucht. Prozessbedingte thermische Eigenspannungen führen zu einer geringen Alterungs- und Lagerungsstabilität des Aluminium-PLA-Verbundes. Diese Eigenspannungen beeinflussen auch die Kurzzeithaftfestigkeit negativ. Im Gegensatz dazu weist der Aluminium-PETG-Verbund eine sehr gute Langzeitstabilität auf. Die anfängliche Abnahme der mittleren Bruchzugscherspannung τ_{Bm} in feuchtwarmer Umgebung ist auf eine Versprödung der Polymerkomponente im Rahmen der Polymerbulkalterung zurückzuführen.

5.3 Korrelation von Zugscherfestigkeit, Benetzung und Polymereigenschaften

Zunächst werden die Benetzungseigenschaften mit den Charakteristika der Polymerschmelze in Zusammenhang gebracht. Als nächstes wird die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} mit den Benetzungs- und Polymereigenschaften verknüpft. Aufgrund von Degradationserscheinungen während der rheometrischen Messung werden die rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze aus dem ersten Messdurchlauf verwendet (vgl. Kap. 5.1.2).

Abbildung 5-16 zeigt den Spreizungsexponent n , den Spreizungsfaktor k und den Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe in Abhängigkeit der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} . Die Temperaturabhängigkeit von t_{ro} ist über die Verschiebungsfaktoren a_T gegeben (vgl. Abbildung 5-3).

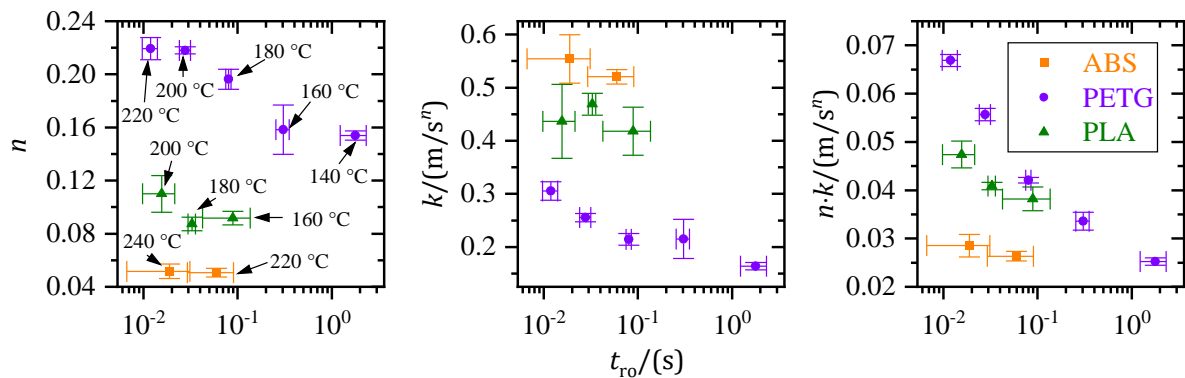


Abbildung 5-16: Spreizungsexponent n , Spreizungsfaktor k und Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ als Funktion der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} . Angaben zur Substrattemperatur $T_{s,1}$ befinden sich an den entsprechenden Datenpunkten.

Analog zur Substrattemperaturabhängigkeit (vgl. Abbildung 5-10) zeigt der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ die deutlichste Abhängigkeit von der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} . Zwischen den Werkstoffen existieren jedoch signifikante Unterschiede. In Abbildung 5-17 ist der Zusammenhang zwischen $n \cdot k$ und t_{ro} um den maximalen Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$ (vgl. Tabelle 5-2) erweitert, was die Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen deutlich reduziert.

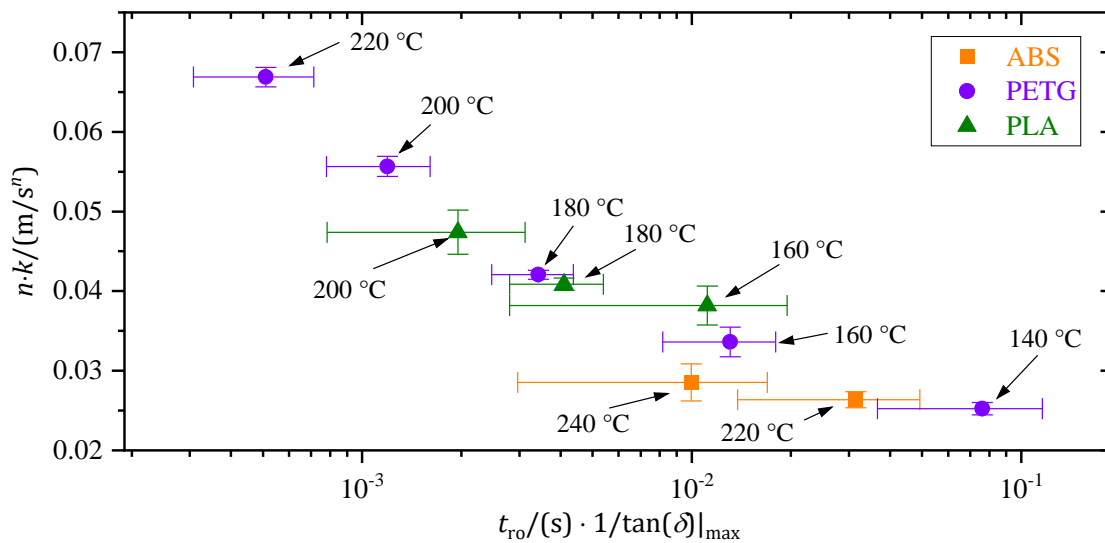


Abbildung 5-17: Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ als Funktion der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} und des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{max}$ mit Substrattemperaturangabe ($T_{s,1}$) an den entsprechenden Datenpunkten.

Abbildung 5-18a zeigt die Abhängigkeit des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{ps|eq}$ von der Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} . Anstelle des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{ps|eq}$ wird der Term $\cos(\varphi_{ps|eq}) + 1$ betrachtet, welcher proportional zur Adhäsionsarbeit¹ ist (Gleichung 2-7). Auch hier wird durch die Berücksichtigung des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{max}$ der Unterschied zwischen den untersuchten Polymerwerkstoffen erheblich reduziert (vgl. Abbildung 5-18b).

Der Benetzungsgeschwindigkeitsfaktor $n \cdot k$ und der Gleichgewichtskontaktwinkel $\varphi_{ps|eq}$ nehmen demnach mit abnehmender Rouse-Umorientierungszeit t_{ro} und zunehmendem maximalen Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$ zu (vgl. Abbildung 5-17 und Abbildung 5-18b). Dieser Zusammenhang ist auch plausibel, da t_{ro} die Zeitabhängigkeit der polymerdynamischen Prozesse und $\tan(\delta)|_{max}$ den viskosen Charakter und damit die Fließfähigkeit der Polymerschmelze beschreibt. Verbleibende Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen sind unter anderem auf die polymerwerkstoffspezifische temperaturabhängige Grenzflächenenergie zurückzuführen, welche mit der chemischen Struktur des Polymers zusammenhängt und aus der sich die Treibkraft für die Benetzung ergibt (Gleichung 2-5). Da das Gleichgewicht des Kontaktwinkels und das Maximum des Verlustfaktors in einigen Fällen im Experiment

¹ Der Term $\cos(\varphi_{ps|eq}) + 1$ wird anstelle der Adhäsionsarbeit betrachtet, welche noch von der temperaturabhängigen Grenzflächenenergie Γ_{PA} abhängt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit beschreibt die Grenzflächenenergie Γ_{PA} der Polymere im festen Zustand bei Raumtemperatur nicht die Benetzungsverhältnisse des schmelzflüssigen Polymers während des Fügeprozesses. Die temperaturabhängigen Grenzflächenenergien Γ_{PA} der Polymerschmelzen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich.

nicht vollständig erreicht werden, sind die Zusammenhänge in Abbildung 5-17 und Abbildung 5-18b mit einer zusätzlichen Unsicherheit belastet, welche jedoch basierend auf Abbildung 5-5 und Abbildung 5-8 als gering eingestuft wird.

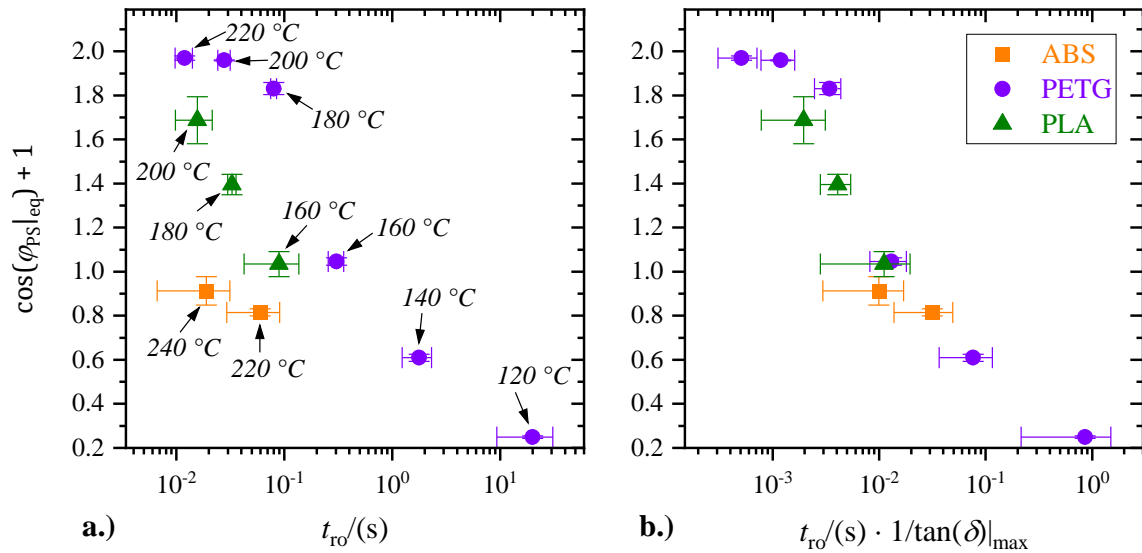


Abbildung 5-18: Gleichgewichtskontaktwinkel $\varphi_{PS|eq}$ als Funktion der Rouse-Relaxationszeit t_{ro} (a) und als Funktion der Rouse-Relaxationszeit t_{ro} sowie des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{max}$ (b). Angaben zur Substrattemperatur $T_{s,1}$ befinden sich an den entsprechenden Datenpunkten.

In Abbildung 5-19 ist die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{PS|eq}$ dargestellt. Auch hier wird der Term $\cos(\varphi_{PS|eq}) + 1$ betrachtet, welcher proportional zur Adhäsionsarbeit ist. Die Polymerwerkstoffe weisen jeweils einen in erster Näherung linearen Zusammenhang zwischen τ_{Bm} und $\cos(\varphi_{PS|eq}) + 1$ auf.

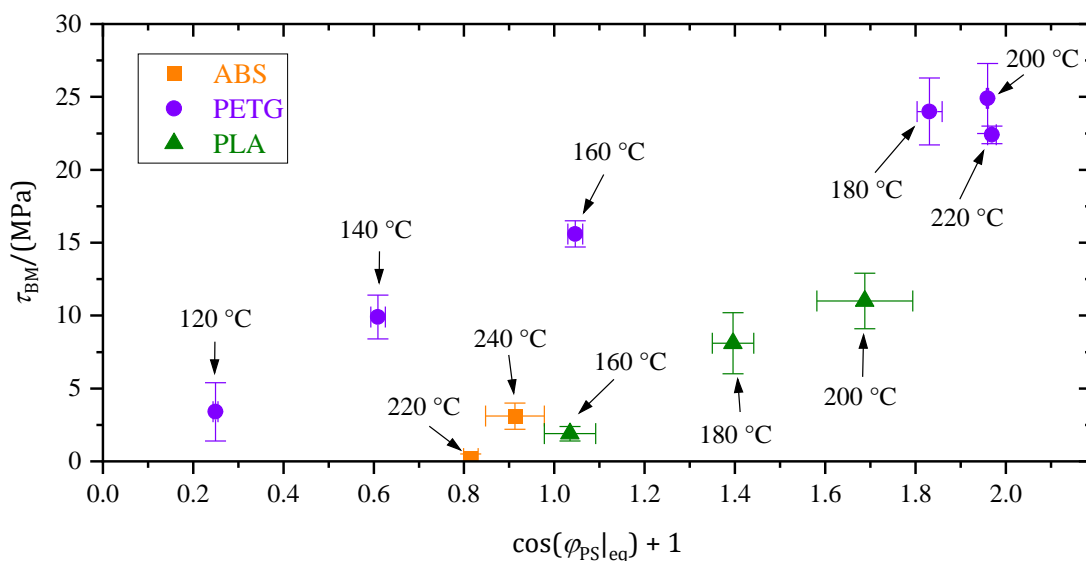


Abbildung 5-19: Mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{PS|eq}$. Angaben zur Substrattemperatur $T_{s,1}$ befinden sich an den entsprechenden Datenpunkten.

Zwischen den Polymerwerkstoffen gibt es aber erneut signifikante Unterschiede. Für PETG ist die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} bei gleichem Gleichgewichtskontaktwinkel $\varphi_{PS}|_{eq}$ deutlich größer als für ABS und PLA (vgl. Abbildung 5-19). Um die Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen zu berücksichtigen, werden im Folgenden drei empirische Modelle, basierend auf $\cos(\varphi_{PS}|_{eq}) + 1$ und einer weiteren charakteristischen Polymereigenschaft, zur Abschätzung der mittleren Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} verglichen. Um die Komplexität der Abschätzung gering zu halten, werden nur Modelle mit einem zusätzlichen Parameter und lineare Zusammenhänge betrachtet.

Als erste charakteristische Polymereigenschaft wird der maximale Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$, welcher ein Maß für den viskosen Anteil am Materialverhalten ist, betrachtet. Mit zunehmendem Verlustfaktor können sich die Polymermoleküle während des Applikationsprozesses besser an die Oberfläche anpassen und damit adhäsive Wechselwirkungen eingehen.

Als zweite charakteristische Polymereigenschaft wird die Streckdehnung ε_s (vgl. Tabelle 5-3), welche ein Maß für die linear elastische Verformbarkeit des Polymers ist [18 S. 126], herangezogen.

Im Gegensatz zur Benetzung wird die Haftfestigkeit zudem durch Eigenspannungen, die sich während des Abkühlens ausbilden, beeinflusst. Eigenspannungen entstehen in der Polymer-Metall-Interphase aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Polymer. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Polymere ist um eine Größenordnung größer als der des Aluminiums (vgl. Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2). Unterhalb des Glasübergangs ($T_{ei,g}$, Tabelle 5-1) werden Eigenspannungen nur noch bedingt abgebaut. Da die geringen Abkühlraten im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess zu einer Kristallisation im PLA führen (vgl. Abbildung 4-11 und Abbildung 5-1), können im PLA die Eigenspannungen bereits ab Erreichen der Kristallisationstemperatur ($T_{ef,k}$, Tabelle 5-1) nur noch eingeschränkt abgebaut werden. Da die Polymere einen vergleichbaren Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen (vgl. Tabelle 2-1), wird als dritter charakteristischer Parameter die Temperaturspanne ΔT_σ betrachtet, in der es zum Eigenspannungsaufbau kommt. Sie entspricht der Differenz aus Glasübergangs- $T_{ei,g}$ bzw. Kristallisationstemperatur $T_{ef,k}$ und Prüftemperatur (23 ± 2 °C).

In Abbildung 5-20 ist der Zusammenhang zwischen τ_{Bm} und $\cos(\varphi_{PS}|_{eq}) + 1$ um den maximalen Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$, die Streckdehnung ε_s bzw. die Temperaturspanne des Eigenspannungsaufbaus ΔT_σ erweitert. Die drei Modelle werden anhand einer linearen Regression durch den Ursprung verglichen. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression R^2 und damit die Qualität

der linearen Approximation ist für das Modell mit $\tan(\delta)|_{\max}$ am größten und für das Modell mit ΔT_σ am geringsten. Anhand des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$ und des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{\text{PS}}|_{\text{eq}}$ lässt sich demnach eine werkstoffunabhängige Abschätzung der mittleren Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} mit der geringsten Unsicherheit erreichen.

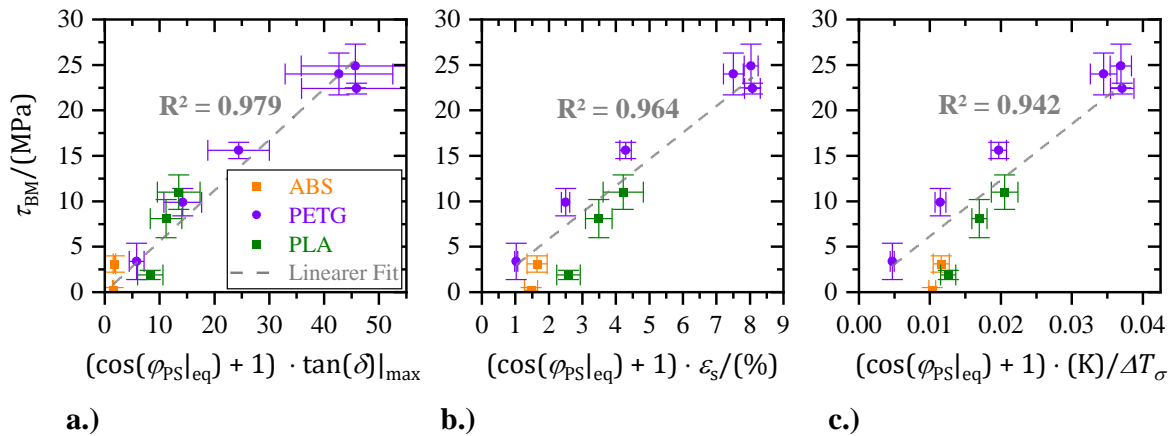


Abbildung 5-20: Mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion des Gleichgewichtskontaktwinkels $\varphi_{\text{PS}}|_{\text{eq}}$ und des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$ (a), der Streckdehnung ε_s (b) bzw. der Temperaturspanne des Eigenspannungsaufbaus ΔT_σ (c).

Unter Berücksichtigung der Zusammenhänge aus Abbildung 5-18b und Abbildung 5-20a lässt sich die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion der rheologischen Größen Rouse-Relaxationszeit t_{ro} und maximaler Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{\max}$ darstellen. Die resultierende Abschätzung für die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} (vgl. Abbildung 5-21) ist jedoch mit einer etwas größeren Unsicherheit belastet (geringeres R^2).

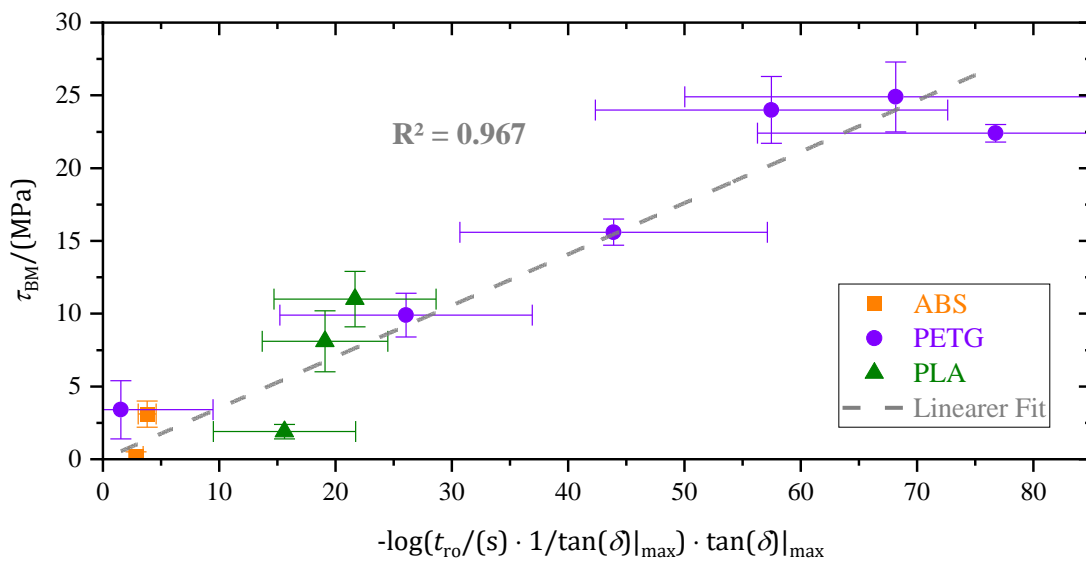


Abbildung 5-21: Mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion der Rouse-Relaxationszeit t_{ro} und des maximalen Verlustfaktors $\tan(\delta)|_{\max}$.

In Bezug auf eine Anwendung der Technologie deuten die vorliegenden Untersuchungen auf Folgendes hin:

- Eine erste Einschätzung hinsichtlich der Eignung eines Polymerwerkstoffes und einer Temperaturführung zur Erzeugung von MatEx-Polymer-Metall-Hybriden lässt sich durch eine rheologische Charakterisierung der Polymerschmelze (vgl. Kap. 3.2, 4.2.2 und 5.1.2) erreichen (vgl. Abbildung 5-21).
- Werden zusätzlich Benetzungsversuche (vgl. Kap. 4.3.2 und 5.2.1) bei den entsprechenden Temperaturen durchgeführt, lässt sich die Qualität der Abschätzung noch verbessern (vgl. Abbildung 5-20).

Den Gültigkeitsbereich der Modelle in Bezug auf die Prozessparameter und Werkstoffkombinationen gilt es in zukünftigen Arbeiten zu ermitteln.

5.4 Thermographische Prozessüberwachung und -bewertung

Die Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Fügeprozess wird maßgeblich durch die lokale Temperaturführung während der Applikation des schmelzflüssigen Polymers auf dem beheizten Metallsubstrat bestimmt (vgl. Abbildung 5-8 und Abbildung 5-13). Kenntnisse über die lokale Temperaturführung im Prozess sind daher erforderlich, um eine zuverlässige Anbindung sicherzustellen. Dazu wird im Folgenden die thermographische Überwachung zur In-situ- Bewertung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses betrachtet. Insbesondere beim Fügen von metallischen Halbzeugen mit komplexerer Geometrie oder geringerer Wärmeleitfähigkeit als Aluminium gewinnt dieser Aspekt an Relevanz, da die eingestellte Temperatur des Heizblocks erheblich von der Oberflächentemperatur des Halbzeuges in der Fügezone abweichen kann.

Zur quantitativen Bewertung bzw. zur Temperaturmessung ist zunächst eine radiometrische Kalibrierung des Thermographiemesssystems im vorgesehenen Temperaturmessbereich und unter den gegebenen Messbedingungen notwendig. Für eine thermographische Temperaturbestimmung wird zudem die Oberflächenemissivität des zu messenden Objektes benötigt (vgl. Gleichung 3-20). Vor der thermographischen Prozessüberwachung wird daher zunächst die Kalibrierung des Messsystems und die Abschätzung der Emissivität der Polymere diskutiert.

5.4.1 Radiometrische Kalibrierung

Die radiometrische Kalibrierung erfolgt gemäß Gleichung 4-6 durch eine lineare Kennlinie. Die Koeffizienten $m(x_k, y_k)$ und $b(x_k, y_k)$ werden pixelweise anhand der Kamerarohdaten $S_{\text{RAW}}(x_k, y_k)$ und der Strahlungsintensität $L_D(x_k, y_k)$ des Kalibrierstrahlers ($\epsilon = 1$), welche sich nach Gleichung 3-20 aus der eingestellten Temperatur des Strahlers T_{BB} ergibt, bestimmt. Als Stützstellen für die Kalibrierung werden 150 und 200 °C verwendet. Ausgehend von Abbildung 5-22 lässt sich die Unsicherheit des verwendeten Thermographiemesssystems für den im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess relevanten Temperaturbereich mit ± 4 °C abschätzen.

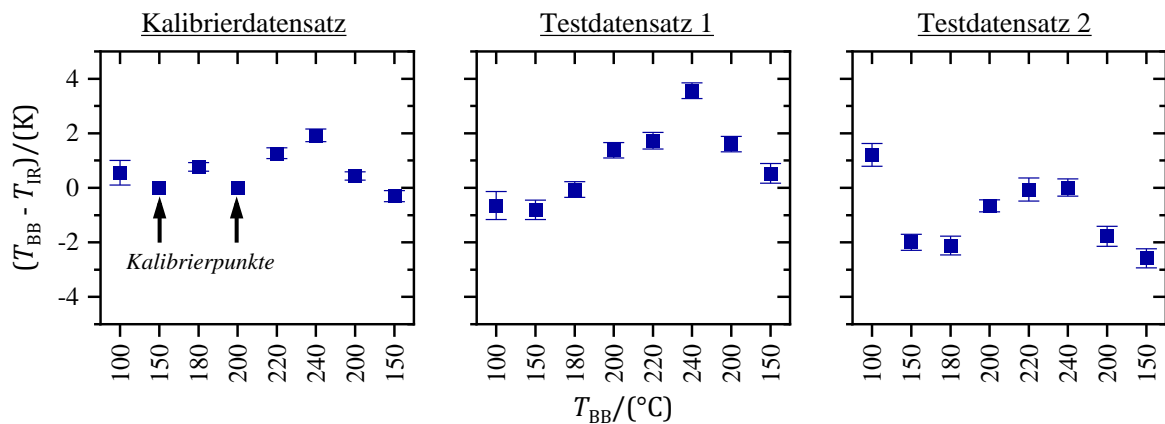


Abbildung 5-22: Temperaturabweichung zwischen eingestellter Temperatur am schwarzen Strahler T_{BB} und thermographisch gemessener Temperatur T_{IR} nach radiometrischer Kalibrierung. Die lineare Kalibrierung der Thermographiekamera basiert auf den zwei Stützstellen bei 150 und 200 °C des Kalibrierdatensatzes (links). Anhand des Kalibrierdatensatzes sowie zwei weiterer Testdatensätze lässt sich die Unsicherheit der thermographischen Temperaturmessung mit ± 4 °C abschätzen.

Neben einer Temperaturabweichung des schwarzen Strahlers, welche nach Herstellerangaben in dem betrachteten Temperaturbereich kleiner als 1.5 °C ist [132], resultiert die Messunsicherheit der Thermographiekamera aus

- einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen L_D und S_{RAW} und damit einer Abweichung von der linearen Kennlinie und
- einem thermischen Drift des Messsystems.

Letzteres resultiert aus einer Erwärmung des Detektors und des Kameragehäuses während der Messung. Die Intensität der „internen“ Strahlung, also der Strahlung, die vom Kameragehäuse auf den Detektor trifft, nimmt zu. Dieser thermische Drift wird über eine „interne“ Kalibrierung (FFC) der Kamera vor jeder Messung bzw. Messsequenz korrigiert. Da sich die Kamera jedoch nur ca. 9 cm über dem heißen Objekt (Strahler oder Heizbett) befindet, kommt es zu einer

starken Erwärmung der Kamera, welche durch die interne Kalibrierung nicht vollständig korrigiert wird.

5.4.2 Emissivitätsabschätzung und thermische Extrusionsstabilität

Als Option 1 ist die Abschätzung der Emissivität basierend auf dem Extrusionsprozess anhand repräsentativer Datensätze in Abbildung 5-23 dargestellt. Messdaten zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit sind in Anhang 8.3 aufgeführt. Die untersuchten Polymere ABS, PETG und PLA wurden bei der polymerwerkstoffspezifischen Extrusionstemperatur (vgl. Abbildung 5-23b) sowie bei einer um 10 bzw. 20 °C niedrigeren Temperatur (vgl. Abbildung 5-23a) extrudiert. Die dargestellten Emissivitätszeitprofile ergeben sich aus Gleichung 3-20 unter der Annahme eines intransparenten Mediums, einer Umgebungstemperatur T_{sur} von 20 °C und einer Polymeroberflächentemperatur gleich der eingestellten Extrusionstemperatur T_e . Aufgrund der Annahme einer konstanten Polymeroberflächentemperatur werden zeitliche Temperaturveränderungen der Polymerschmelze während der Extrusion in eine „scheinbare“ zeitliche Veränderung der Emissivität übertragen. Bei zu niedrigen Extrusionsraten kühlt die Polymerschmelze im Bereich der Düsenöffnung ab, bevor sie von der thermographischen Messung erfasst wird. Die Polymeroberflächentemperatur ist dann geringer als die eingestellte Extrusionstemperatur und die Emissivität wird folglich unterschätzt. Bei zu hohen Extrusionsraten befindet sich die Polymerschmelze in der Düse aufgrund einer zu kurzen Verweilzeit nicht im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall ist die Polymeroberflächentemperatur ebenfalls geringer als die eingestellte Extrusionstemperatur und die Emissivität wird unterschätzt. Durch die verschiedenen Extrusionsraten lassen sich diese Nichtgleichgewichtszustände berücksichtigen. Die Abschätzung der Emissivität erfolgt daher anhand der höchsten Werte in Abbildung 5-23b und liefert für ABS $\epsilon \approx 0.73$ und für PETG sowie PLA $\epsilon \approx 0.75$. Auch bei einer Temperatur um 10 bzw. 20 °C unterhalb der polymerwerkstoffspezifischen Extrusionstemperatur T_e , ist die Emissivität noch in dem gleichen Bereich (vgl. Abbildung 5-23a). Insbesondere bei einer Extrusionsrate von $q = 9.6 \text{ mm}^3/\text{s}$, aber auch noch bei $q = 4.8 \text{ mm}^3/\text{s}$ ist ein „scheinbarer“ Emissivitätsabfall nach einigen Sekunden zu erkennen. Bei diesen Extrusionsraten reicht die Verweilzeit der Polymerschmelze in der Düse demnach nicht zur Einstellung einer zeitlich konstanten Oberflächentemperatur aus. In dieser Arbeit wurde der MatEx-Prozess daher mit einer Extrusionsrate von $q = 2.4 \text{ mm}^3/\text{s}$ durchgeführt.

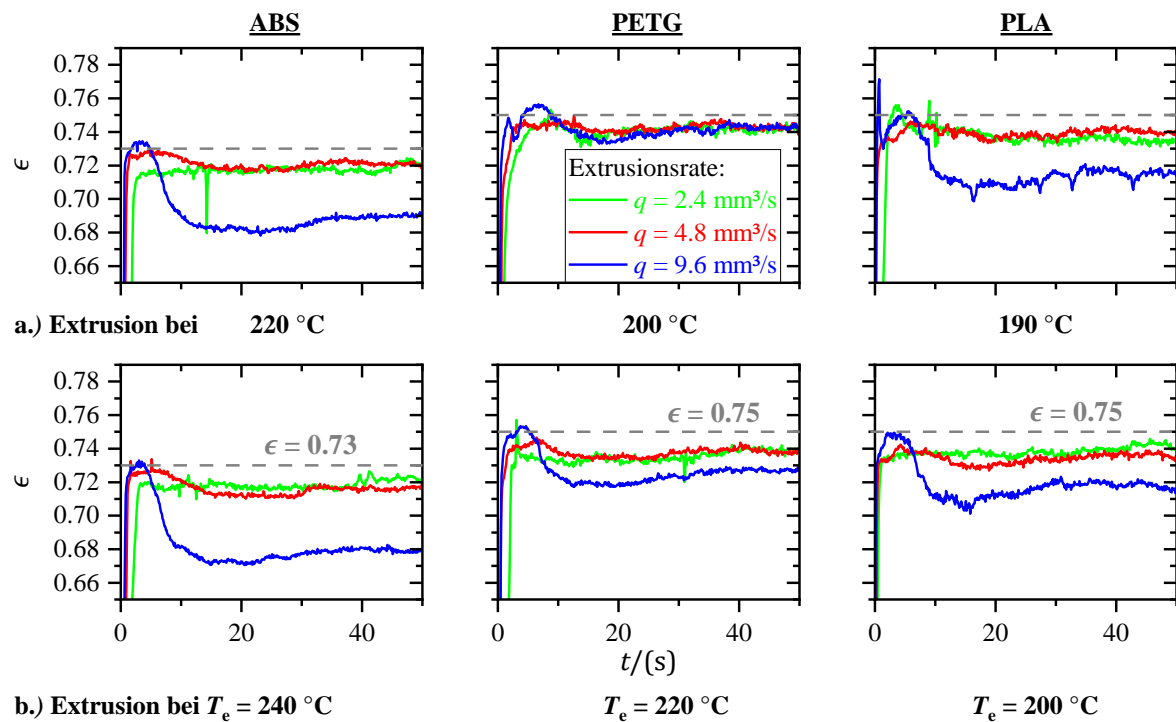


Abbildung 5-23: Option 1 der Abschätzung der Polymeremissivität ϵ . Extrusion der ABS, PETG und PLA Polymerschmelzen bei verschiedenen Extrusionsraten q und Temperaturen (a, b).

Als Option 2 ist die Abschätzung der Emissivität anhand von Polymerspuren auf beheizten Substraten in Abbildung 5-24 dargestellt. Für die untersuchten Polymere ABS, PETG und PLA ist die Emissivität in Abhängigkeit der Polymerspürhöhe d_{p_0} und der Substrattemperatur $T_{s,1}$ gezeigt. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 3-20 unter der Annahme eines intransparenten Mediums, einer Umgebungstemperatur T_{sur} von 20 °C und einer Polymeroberflächentemperatur gleich der eingestellten Substrattemperatur¹ $T_{s,1}$. Die Abschätzung der Emissivität liefert für alle Werkstoffe $\epsilon \approx 0.86$, was deutlich höher ist als die Abschätzung basierend auf dem Extrusionsprozess (Option 1). Der Unterschied lässt sich durch eine Semitransparenz der untersuchten Polymere erklären. Im Gegensatz zu der getroffenen Annahme (intransparentes Medium) hängt die detektierte Strahlungsintensität nicht nur von emittierter und reflektierter Strahlung von der Oberfläche ab. Zusätzlich enthält sie durch das Polymer transmittierte Strahlung. Demnach wird die Messung auch durch die Hintergrundstrahlung sowie durch die Temperatur tieferliegender Schichten in dem Polymer beeinflusst. In Folge der Semitransparenz nimmt der Einfluss des Hintergrundes mit abnehmender Dicke bzw. Höhe der Polymerspür

¹ Abweichungen der Substratoberflächentemperatur von der eingestellten Temperatur des Heizblockes betragen aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums lediglich wenige Grad Celsius [84] und werden vernachlässigt.

zu. Bei Option 2 (Spuren auf Substrat) ist die Hintergrundstrahlung auch bei geringer Emissivität der Metallsubstratoberfläche hoch, da Strahlung von der bedeckenden Polymerspür reflektiert wird. Bei Option 1 (Extrusionsprozess) hingegen ist die Hintergrundstrahlung gering, da sich keine heißen emittierenden Objekte oder reflektierenden Oberflächen hinter dem extrudierten Polymerstrang befinden. Bei gleicher Polymertemperatur ist daher die detektierte Strahlungsintensität und damit auch die abgeschätzte Emissivität bei Option 2 (Spuren auf Substrat) höher als bei Option 1 (Extrusionsprozess).

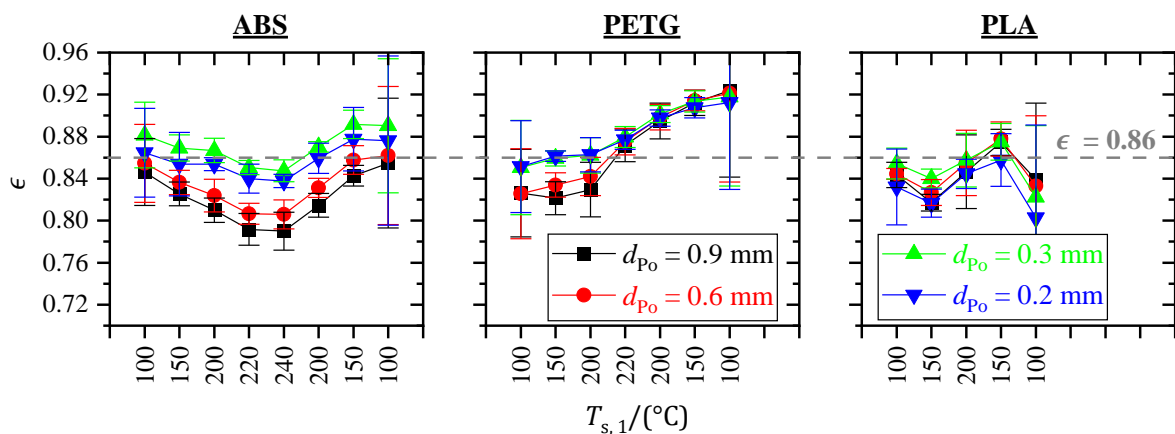


Abbildung 5-24: Option 2 der Abschätzung der Polymeremissivität: Polymerspuren verschiedener Höhe d_{po} aus ABS, PETG und PLA auf einem Substrat bei unterschiedlichen Substrattemperaturen $T_{s,1}$. In den Messreihen wurden die Substrattemperaturen $T_{s,1}$ in der angegebenen Reihenfolge (x-Achse) nacheinander eingestellt.

In Bezug auf die Spurbhöhe d_{po} beeinflussen zwei gegenläufige Effekte die Emissivitätsabschätzung. Mit zunehmender Spurbhöhe sinkt die Oberflächentemperatur des Polymers aufgrund der geringen thermischen Leitfähigkeit. Mit abnehmender Spurbhöhe nimmt die Transparenz der Polymerschicht zu. Das führt dazu, dass die Emissivität für die 0.3 mm hohen Spuren in der Regel am höchsten ist und sowohl mit steigender als auch mit abnehmender Spurbhöhe d_{po} sinkt (vgl. Abbildung 5-24).

Neben einer tatsächlichen Temperaturabhängigkeit der Emissivität können die Variationen in Abbildung 5-24 auch aus

- einem thermischen Drift des Messsystems, welcher nicht vollständig über die interne Kalibrierung korrigiert wird (vgl. Abbildung 5-22),
- einer Veränderung der Spurbhöhe d_{po} , bedingt durch zeitabhängige Benetzungsprozesse (vgl. Abbildung 5-8) oder
- einer Veränderung der optischen Eigenschaften aufgrund von Degradationsprozessen resultieren.

Im Falle von PLA kann sich die Emissivität beim Abkühlen auf 100 °C zusätzlich aufgrund der bei ca. 110 °C ablaufenden Kristallisation (vgl. Tabelle 5-1) verändern.

Da die Emissivität unter der Annahme eines intransparenten Mediums abgeschätzt wurde, hängt sie von den Umgebungsbedingungen und der optischen Situation ab. Da diese bei Option 2 und während des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses vergleichbar sind, wird im Folgenden $\epsilon = 0.86$ für alle untersuchten Polymere verwendet. Weiterhin wird die Emissivität im relevanten Temperaturbereich (120 - 240 °C) als temperaturunabhängig angenommen. Die Unsicherheit der Emissivitätsabschätzung beträgt ca. ± 0.04 , was beispielsweise bei einer Temperatur von 200 °C zu einer Temperaturunsicherheit von ca. ± 6 °C führt.

Für die thermographische Überwachung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses beträgt die Messunsicherheit demnach bis zu ± 10 °C.

5.4.3 Polymer-Metall-Fügeprozess

Für die thermische Prozessbewertung werden Temperatur-Zeitprofile $T_{IR}(x, y, t)$ für definierte Messpunkte auf den Polymerspuren mittels MATLAB aus den thermographischen Rohdaten extrahiert. Nach der Korrektur der optischen Verzerrung wird die radiometrische Kalibrierung auf die thermographischen Rohdaten angewendet (vgl. Abbildung 5-25).

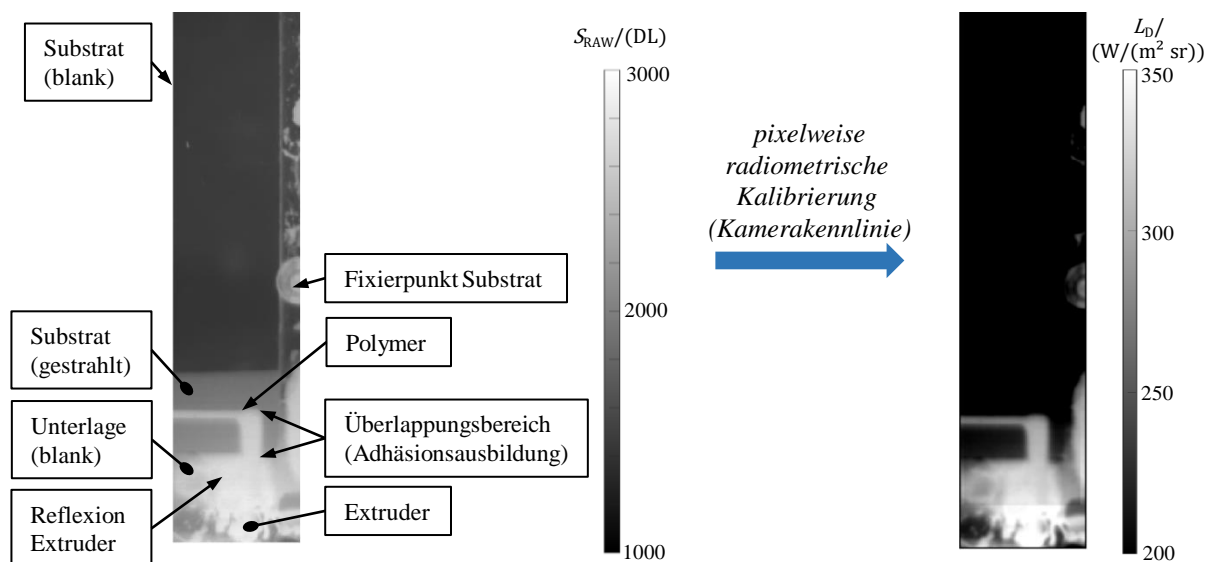


Abbildung 5-25: Thermographieaufnahme vor und nach der pixelweisen radiometrischen Kalibrierung mit Zuordnung der wesentlichen Komponenten (vgl. Abbildung 4-10 und Abbildung 4-13).

Im nächsten Schritt erfolgt eine Bildregistrierung (vgl. Abbildung 5-26). Das Kamerakoordinatensystem (x_k, y_k) bewegt sich während der Prozessüberwachung relativ zum Probenkoordinatensystem (x, y) . Ein Messpunkt auf der abgelegten Polymerspura verschiebt sich demnach mit der Zeit in den Aufnahmen einer Messesequenz.

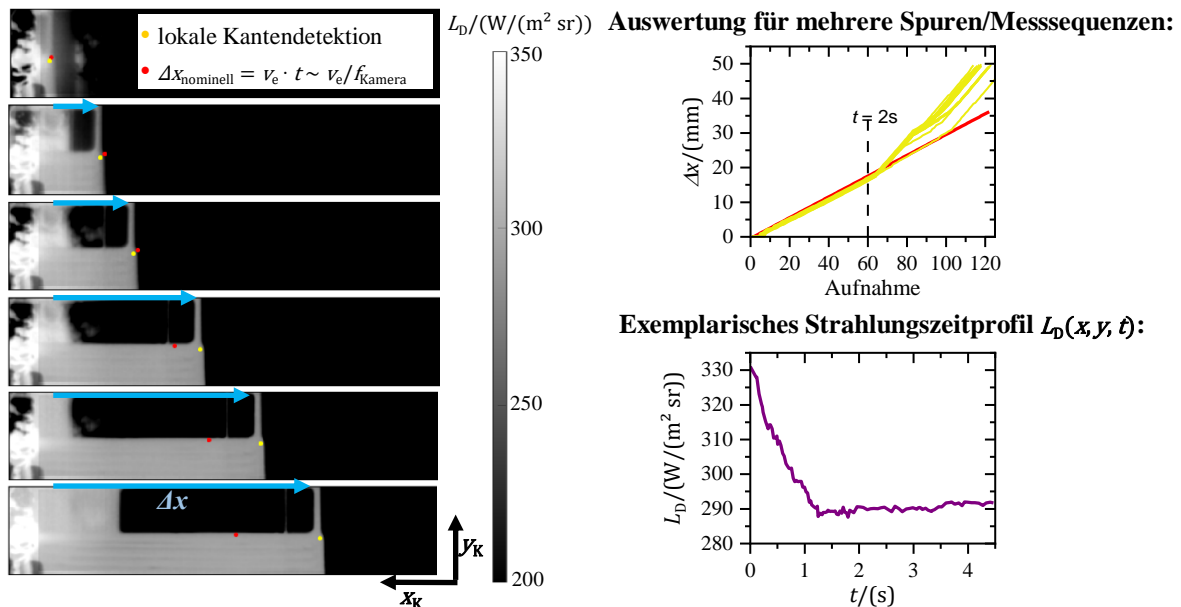


Abbildung 5-26: Bildregistrierung zur Bestimmung des Offsets Δx zwischen den Aufnahmen einer Messesequenz. Der nominelle Offset $\Delta x_{\text{nominell}}$ ergibt sich aus der Extruderverfahrensgeschwindigkeit v_e und der Aufnahmezeit der Kamera f_{kamera} . Die Strahlungszeitprofile $L_D(x, y, t)$ werden aus den registrierten Aufnahmen für definierte Messpunkte auf den Polymerspuren extrahiert.

Die Bestimmung des Offsets Δx zwischen den Aufnahmen basiert auf einer lokalen Kantendetektion in den Bildern. Nach einer Messzeit von ca. 2 s kommt es zur Abweichung vom nominellen Offset $\Delta x_{\text{nominell}}$, der sich aus der Extruderverfahrensgeschwindigkeit v_e und der Aufnahmezeit der Kamera f_{kamera} ergibt. Ursache hierfür ist eine Überlastung des Messsystems, sodass die tatsächliche Aufnahmezeit¹ nach einer gewissen Zeit niedriger ist als die eingestellte Aufnahmezeit von 30 Hz.

Aus den zueinander registrierten Aufnahmen werden Strahlungszeitprofile $L_D(x, y, t)$ für definierte Messpunkte auf den Polymerspuren extrahiert. Unter Berücksichtigung der Emissivität werden abschließend die Temperaturzeitprofile $T_{\text{IR}}(x, y, t)$ aus den Strahlungszeitprofilen $L_D(x, y, t)$ berechnet. In Abbildung 5-27 sind exemplarische Temperaturzeitprofile $T_{\text{IR}}(x, y, t)$ für Messpunkte auf der Polymeroberfläche im Überlappungsbereich (vgl. Abbildung

¹ Zur Berücksichtigung der Variation in der Aufnahmezeit wurde die Messsoftware nachträglich optimiert. Bei zukünftigen Messungen ist jede Aufnahme einer Sequenz mit einem Zeitstempel versehen. Dies ermöglicht es, den Offset Δx zu berechnen, was den Auswert- bzw. Rechenaufwand erheblich reduziert.

5-25) für die untersuchten Werkstoffe ABS, PETG und PLA bei verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$ dargestellt.

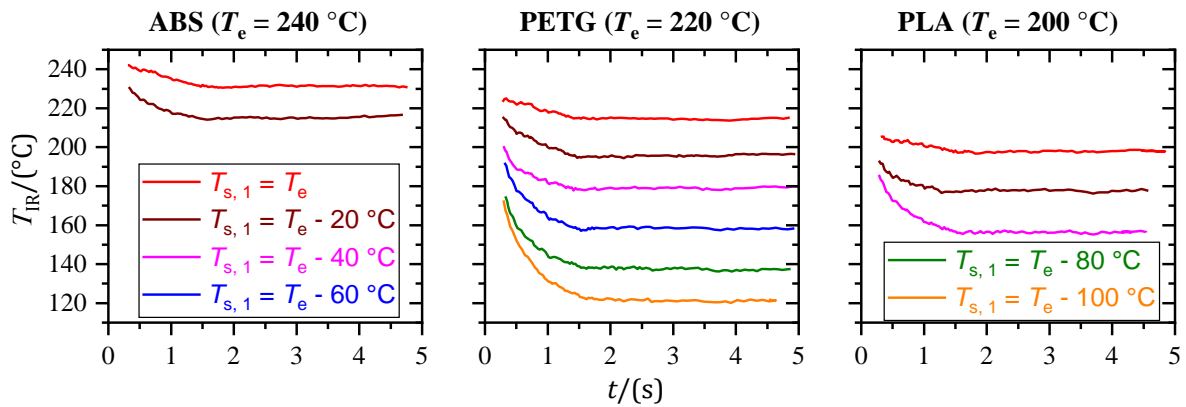


Abbildung 5-27: Exemplarische Temperaturzeitprofile $T_{IR}(t)$ für die untersuchten Polymerwerkstoffe und Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

Nach dem Kontakt mit der Substratoberfläche kühlt das Polymer sehr schnell ab und erreicht nach ca. 1 - 2 s ein thermisches Gleichgewicht. Die Plateautemperaturen $T_{IR, \text{plateau}}$ entsprechen im Rahmen der Messunsicherheit der eingestellten Substrattemperatur $T_{s,1}$. Insbesondere bei den niedrigen Substrattemperaturen ist die Temperatur am Anfang deutlich geringer als die eingestellte Extrusionstemperatur T_e . Ausgehend von der Literatur ist insbesondere der Abkühlverlauf mit einer hohen Messunsicherheit belegt [82, 97], was unter anderem an der hohen Abkühlrate im Vergleich zur Aufnahmezeit der Kamera liegt. Für den vorliegenden Messaufbau ist die Polymerspür anfangs durch die Extrusionsdüse verdeckt und daher nicht unmittelbar nach dem Düsenaustritt messtechnisch erfassbar. Kombiniert mit der hohen Abkühlrate führt dies zu einer reduzierten Anfangstemperatur, welche mit abnehmender Substrattemperatur $T_{s,1}$ fällt. Darüber hinaus bedingt die Semitransparenz der Polymere eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur, da die gemessene Temperatur T_{IR} eine Kombination aus Polymer- und Hintergrundtemperatur bzw. -eigenschaften darstellt. Bei den hohen Substrattemperaturen $T_{s,1}$ liegt die Anfangstemperatur sogar etwas oberhalb der Extrusionstemperatur T_e . Dies lässt sich durch die Strahlung der Extrusionseinheit, die das tatsächliche Abkühlverhalten der Polymerspür beeinflusst und von der Polymerspür reflektiert wird [81], erklären. Der beobachtete Abkühlverlauf ist also eine Kombination aus dem tatsächlichen Abkühlverhalten der Polymerspür, der Substrat- bzw. Hintergrundtemperatur und dessen Eigenschaften sowie der zeitlichen Veränderung der Strahlung von der heißen Extrusionseinheit. Aufgrund der Variation in der Aufnahmezeit (vgl. Abbildung 5-26) ist der zeitliche Verlauf mit einer

zusätzliche Unsicherheit belastet. Auf eine quantitative Auswertung des Abkühlverlaufs, wie beispielsweise von Ferraris et al. [84] durchgeführt, wird daher an dieser Stelle verzichtet.

In der Literatur [78, 79, 89] existieren Ansätze zur Adhäsionsbewertung zwischen den Polymerlagen, basierend auf den viskoelastischen Polymereigenschaften. Hierfür wird der Abkühlverlauf bis zur Glasübergangstemperatur herangezogen. Abgesehen von der hohen Messunsicherheit des Abkühlverlaufs sind diese Ansätze nicht direkt auf die Bewertung der Polymer-Metall-Anbindung übertragbar, da hier die Substrattemperatur $T_{s,1}$ und damit auch die Polymergleichgewichtstemperatur deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g liegen.

Im Vergleich zur Auswertung des Abkühlverlaufes ist die Auswertung der Plateautemperatur $T_{IR, Plateau}$ nur mit einem geringen Rechenaufwand verbunden und daher besonders gut für die online Prozesskontrolle und -korrektur geeignet. Die Plateautemperatur $T_{IR, Plateau}$ ermöglicht Rückschlüsse auf die tatsächliche Substratoberflächentemperatur. Abweichungen zwischen $T_{IR, Plateau}$ und der eingestellten Substrattemperatur $T_{s,1}$ resultieren aus der Messunsicherheit (± 10 °C) und aus tatsächlichen Temperaturunterschieden aufgrund von Temperaturgradienten. Im Rahmen der thermographischen Überwachung ermöglicht die Plateautemperatur $T_{IR, Plateau}$ demnach eine Abschätzung der resultierenden Haftfestigkeit für die untersuchten Polymerwerkstoffe (vgl. Abbildung 5-28). In der Praxis ist dies insbesondere von Vorteil, wenn sich die tatsächliche Substratoberflächentemperatur signifikant von der eingestellten Temperatur des Heizbettes $T_{s,1}$ unterscheidet. Die Temperaturabweichung hängt von der Geometrie und Wärmeleitfähigkeit des Substrates ab.

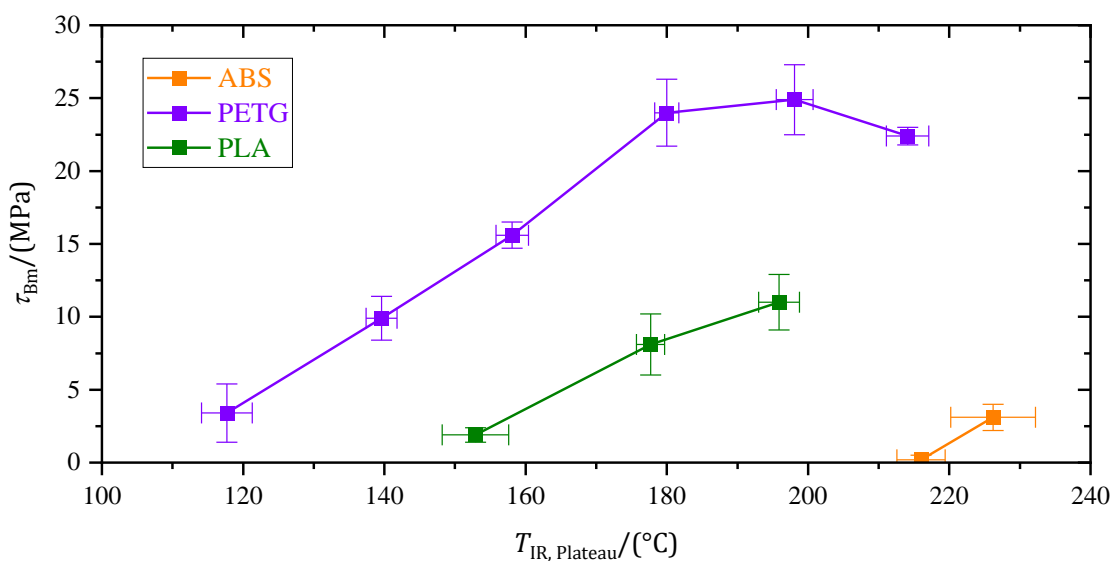


Abbildung 5-28: Mittlere Bruchzugscherspannung τ_{Bm} als Funktion der thermographisch ermittelten Plateautemperatur $T_{IR, Plateau}$.

5.4.4 Zusammenfassung

Die Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Fügeprozess wird maßgeblich durch die Temperaturführung während der Applikation des schmelzflüssigen Polymers auf dem beheizten Metallsubstrat bestimmt. Kenntnisse über die Temperaturführung beim Aufbringen der ersten Polymerlage ermöglichen die Sicherstellung einer zuverlässigen Anbindung. Zur Temperaturmessung ist eine radiometrische Kalibrierung des Thermographiemesssystems sowie eine Abschätzung der Emissivität des zu messenden Objektes im vorgesehenen Temperaturmessbereich und unter den gegebenen Messbedingungen erforderlich. Die untersuchten Polymere zeigen eine Semitransparenz. Für die vorliegende optische Situation wurde eine effektive, temperatur- und werkstoffunabhängige Emissivität $\epsilon \approx 0.86$ abgeschätzt. Für die thermographische Überwachung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses beträgt die Messunsicherheit bis zu ± 10 °C.

Nach dem Kontakt mit der Substratoberfläche kühlt das Polymer sehr schnell ab und erreicht nach ca. 1 - 2 s ein thermisches Gleichgewicht. Die Plateautemperaturen $T_{\text{IR, Plateau}}$ geben die Polymeroberflächentemperatur der ersten Lage im thermischen Gleichgewicht an und entsprechen im Rahmen der Messunsicherheit der eingestellten Substrattemperatur $T_{s,1}$. Der Abkühlverlauf ist aufgrund der Semitransparenz der Polymere, der geringen Aufnahmezeit der Kamera, der Strahlung von der heißen Extrudereinheit und der anfänglichen Verdeckung der extrudierten Polymerschmelze durch die Extrusionsdüse verfälscht. Im Vergleich dazu kann die Plateautemperatur $T_{\text{IR, Plateau}}$ deutlich zuverlässiger bestimmt werden, da die zuvor genannten Effekte im thermischen Gleichgewicht vernachlässigbar sind. Zudem ist die Auswertung nur mit einem geringen Rechenaufwand verbunden und daher besonders gut für die online Prozesskontrolle und -korrektur geeignet. Im Rahmen der thermographischen Überwachung ermöglicht die Plateautemperatur $T_{\text{IR, Plateau}}$ eine Abschätzung der resultierenden Haftfestigkeit.

5.5 Diskussion der Forschungsfragestellungen

Fehlerquellen in Bezug auf den MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess ergeben sich aus Variationen in den Prozessparametern. Insbesondere Abweichungen in der z -Position werden als kritisch eingestuft, da dies darüber entscheidet, ob die Polymerschmelze nur abgelegt oder an die Oberfläche angepresst wird. Der Prozess wird zudem durch eine Variation der Raumtemperatur und Luftfeuchte sowie der Feuchte in den Polymerfilamenten beeinflusst. Letzteres wird durch eine Lagerung der Filamente in einer Trockenbox reduziert. Aus diesen

Fehlerquellen resultieren insbesondere die Variationen in den experimentell ermittelten Größen. Dennoch ermöglichen die vorgestellten Ergebnisse folgende abschließende Diskussion in Bezug auf die Forschungsfragestellungen:

1. Ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle, praxisrelevante Thermoplast-Aluminium-Verbindung?

Die praxisrelevanten Thermoplast-Aluminium-Verbindungen bestehen aus sandgestrahlten technischen Aluminiumsubstraten der Legierung EN AW-6082 und den für die MatEx relevanten Polymerwerkstoffformulierungen ABS, PETG und PLA. Eine strukturelle Verbindung erfordert eine Scherfestigkeit von mindestens 7 MPa und eine signifikante Alterungsbeständigkeit. Die anhand der einschnittig überlappten Zugscherproben ermittelte mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} hängt von der Probengeometrie und Steifigkeit ab und ist daher primär für eine vergleichende Bewertung geeignet. Spannungsüberhöhungen an den Überlappungsenden führen zu einem frühzeitigen Probenversagen, weshalb die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} eine konservative Abschätzung für die Scherfestigkeit bietet. Im Rahmen der thermischen Prozessführung wurde nur die Substrattemperatur $T_{s,1}$ variiert. Die polymerwerkstoffspezifische Extrusionstemperatur wurde entsprechend einer geeigneten Verarbeitungviskosität eingestellt.

Je nach Polymerwerkstoff und Temperaturführung werden mittlere Bruchzugscherfestigkeiten τ_{Bm} von bis zu 25 MPa erreicht. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Haftfestigkeit zu und die Bruchart verändert sich vom Adhäsionsbruch über den Misch- und Kohäsionsbruch hin zum Fügeteilbruch. Die höchsten Kurzzeitfestigkeiten werden mit PETG (25 MPa) erreicht, gefolgt von PLA (11 MPa) und ABS (3 MPa). Im Rahmen der untersuchten Prozessparameter (vgl. Tabelle 4-1) konnte demnach mit PETG und PLA im Verbund mit Aluminium eine hinreichende Kurzzeitfestigkeit für eine strukturelle Verbindung erreicht werden.

Die mittlere Bruchzugscherfestigkeit der Aluminium-PETG-Anbindung fällt nach 5 Tagen feuchtwarmer Alterung auf 17 MPa, bleibt dann aber nahezu konstant und beträgt nach 100 Tagen noch 16 MPa. Die trockene Lagerung führt zu keiner signifikanten Veränderung. Die anfängliche Abnahme der mittleren Bruchzugscherspannung τ_{Bm} in feuchtwarmer Umgebung ist auf eine Versprödung der Polymerkomponente im Rahmen der Polymerbulkalterung zurückzuführen. Eine Abnahme der mittleren Bruchzugscherfestigkeit der Aluminium-PLA-Anbindung auf 3 MPa wird nach 100 Tagen feuchtwarmer Alterung sowie nach 5 Tagen trockener Lagerung beobachtet. Die geringe Alterungs- und Lagerungsstabilität des

Aluminium-PLA-Verbundes lässt sich maßgeblich auf prozessbedingte thermische Eigenspannungen zurückführen.

Die Kurzzeithaftfestigkeit des ABS-Aluminium-Verbundes und die Alterungs- bzw. Lagerungsbeständigkeit des PLA-Aluminium-Verbundes genügen nicht den Anforderungen an eine strukturelle Verbindung. Mit ABS und PLA kann demnach keine strukturelle Anbindung zum Aluminiumsubstrat im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess mit den untersuchten Prozessführungen erzeugt werden. Aufgrund einer sehr hohen Haftfestigkeit sowie Alterungs- und Lagerungsbeständigkeit ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle praxisrelevante PETG-Aluminium-Verbindung. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Haftfestigkeit zu. Für sehr hohe Substrattemperaturen ($T_{s,1} > 200\text{ °C}$) und eine verlängerte thermische Belastung nimmt die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} jedoch wieder ab. Neben einer Begünstigung der adhäsiven Wechselwirkungen im Grenzflächenbereich mit zunehmender Zeit und Temperatur führt die thermische Belastung zu einer Degradation der mechanischen Eigenschaften des Polymers. In Bezug auf die Anwendung des MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses ist diese Beobachtung insbesondere für große Fügeflächen mit langen Prozesszeiten relevant. Geeignete MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozessparameter zur Erzeugung einer strukturellen PETG-Aluminium-Verbindung sind eine Extrusionstemperatur T_e von 220 °C und eine Substrattemperatur $T_{s,1}$ von 200 °C .

2. Wie wird das temperaturabhängige Benetzungsverhalten und die resultierende Haftfestigkeit durch den verwendeten Polymerwerkstoff beeinflusst?

Sowohl die Haftfestigkeit als auch die Benetzung verbessern sich mit zunehmender Substrattemperatur. Zwischen den Polymerwerkstoffen zeigen sich jedoch erhebliche Unterschiede. PETG weist auch noch für eine Substrattemperatur 40 °C unterhalb der Extrusionstemperatur ein sehr gutes Benetzungsverhalten ($\varphi_{PS|eq} < 30\text{ °}$) und eine hohe Haftfestigkeit ($\tau_{Bm} > 20\text{ MPa}$) zum Aluminiumsubstrat auf. Im Gegensatz dazu ist die Benetzung ($\varphi_{PS|eq} > 90\text{ °}$) durch ABS und die resultierende Haftfestigkeit ($\tau_{Bm} < 5\text{ MPa}$) bereits bei einer Substrattemperatur gleich der Extrusionstemperatur schlecht. Die Unterschiede zwischen den Polymerwerkstoffen resultieren aus der chemischen Struktur und den Polymerbulkeigenschaften.

Die Anbindung von Thermoplasten an ein Aluminiumsubstrat basiert im Wesentlichen auf mechanischer Adhäsion und physikalischer Adsorption. Die Stärke der physikalischen

Bindungen hängt von der Polarität der beteiligten Gruppen in den Makromolekülen und auf der oxidierten Aluminiumoberfläche ab. Neben der Stärke der Wechselwirkungen ist auch ihre Anzahl bzw. Flächendichte von Relevanz. Sie wird maßgeblich durch die Orientierung und Anordnung der Makromoleküle im Kontaktbereich bestimmt, welche vom Molekülaufbau abhängt. Die polaren Nitrilgruppen in den Polymerketten des ABS kommen nur im polymerisierten Acrylnitrilsegment vor. Zudem ist mit einer sterischen Behinderung der Nitrilgruppen durch die Phenylringe zu rechnen. Neben den polaren Estergruppen besitzen die Makromoleküle im PLA und PETG gut zugängliche bzw. bewegliche Hydroxyl- und Carboxylgruppen an den Kettenenden, welche besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen mit der oxidierten Aluminiumoberfläche eingehen können. Zudem führt die thermisch aktivierte hydrolytische Kettenspaltung des PLA und PETG zu zusätzlichen Hydroxyl- und Carboxylendgruppen. Die thermische Belastung im Prozess kann also nicht nur zu einer Degradation der mechanischen Polymerbulkeigenschaften, sondern auch zu verstärkten adhäsiven Wechselwirkungen führen. Ausgehend von der chemischen Struktur sind demnach für PETG und PLA mehr und stärkere physikalische Bindungen als für ABS zu erwarten. Die technischen Polymerwerkstoffe enthalten neben den Grundkomponenten noch Additive unbekannter chemischer Struktur, deren Einfluss auf die Benetzung und Adhäsion schwer zu bewerten ist.

Sowohl die physikalische Adsorption als auch die mechanische Adhäsion erfordern eine gewisse Orientierung und Anordnung der Makromoleküle im Kontaktbereich und werden daher durch die Beweglichkeit der Polymermoleküle während des Applikationsprozesses beeinflusst. Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelze entscheiden daher auch maßgeblich über Benetzung und resultierende Haftfestigkeit. Im Extrusionsprozess weisen die Polymerwerkstoffe eine vergleichbare Viskosität auf. Diese hängt jedoch von der Temperatur und Scherrate ab. Die Temperaturabhängigkeit a_T der viskoelastischen Kenngrößen ist für ABS deutlich größer als für PETG und PLA. ABS und thermisch degradiertes PLA zeigen ein viskoplastisches Fließverhalten. Da sich die Polymerschmelze nach der Extrusion nahezu in Ruhe befindet, wird das Fließverhalten auf der Substratoberfläche durch die Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten bestimmt. Bei den viskoplastischen Fluiden konvergiert die Viskosität für sehr kleine Scherraten nicht zu einer Null-Scherviskosität, sondern sie steigt kontinuierlich an. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$, als Maß für den viskosen Anteil am Materialverhalten, ist insbesondere bei niedrigen Frequenzen für PETG deutlich und für PLA etwas größer als für

ABS. Die Unterschiede in den viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelzen sind in Einklang mit der schlechten Benetzung durch ABS und der besonders guten Benetzung durch PETG.

Im Gegensatz zur Benetzung wird die Haftfestigkeit zudem durch prozessbedingte thermische Eigenspannungen beeinflusst. Diese entstehen in der Polymer-Metall-Interphase aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall und Polymer. Nach der Verglasung bzw. Kristallisation können die Eigenspannungen nur noch eingeschränkt abgebaut werden. Die Polymere weisen vergleichbare thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. Die aufgebauten Eigenspannungen korrelieren für das amorphe ABS (99 - 144 °C) und PETG (76 - 86 °C) maßgeblich mit der Glasübergangstemperatur T_g . Da die Prozessführung zu einer Kristallisation des PLA (105 - 119 °C) im Kontakt zum Metall führt, ist hier die Kristallisationstemperatur T_k relevant. Die festigkeitsmindernde Wirkung von Eigenspannungen ist demnach in ABS und PLA größer als in PETG. Dies korreliert mit der deutlich schlechteren Alterungs- und Lagerungsbeständigkeit der PLA-Aluminium-Verbindung im Vergleich zur PETG-Aluminium-Verbindung.

Abgesehen von der chemischen Struktur wird die Thermoplast-Aluminium-Anbindung im MatEx-Prozess begünstigt durch

- eine geringe Relaxationszeit t_{r0} , einen hohen Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und keine Viskoelastizität der Polymerschmelze im Applikationsprozess,
- eine geringe Temperaturspanne zum Eigenspannungsaufbau ΔT_{σ} , wie sie für amorphe Polymere mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur T_g gegeben ist, und
- ein zähes Bruchverhalten.

Im Rahmen eines werkstoffübergreifenden empirischen Modells wurde die mittlere Bruchzug-scherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion der rheologischen Größen Rouse-Relaxationszeit t_{r0} und maximaler Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$ abgebildet. Anhand einer rheologischen Grundcharakterisierung lässt sich mit diesem Modell die Eignung eines Polymerwerkstoffes und einer thermischen Prozessführung für den MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess abschätzen. Werden zusätzlich Benetzungsversuche bei den entsprechenden Temperaturen durchgeführt, lässt sich die Qualität der Abschätzung noch verbessern. Den Gültigkeitsbereich des Modells in Bezug auf weitere Prozessparameter und Werkstoffkombinationen gilt es in zukünftigen Arbeiten zu ermitteln.

3. Ermöglicht das thermographische Prozessmonitoring eine Vorhersage über die Belastbarkeit der Verbindung?

Die Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Fügeprozess wird maßgeblich durch die lokale Temperaturführung während der Applikation des schmelzflüssigen Polymers auf dem beheizten Metallsubstrat bestimmt. Nach dem Kontakt mit der Substratoberfläche kühlt das Polymer sehr schnell ab und erreicht nach ca. 1 - 2 s ein thermisches Gleichgewicht. Die Ansätze aus der Literatur zur Adhäsionsbewertung zwischen zwei Polymerspuren, basierend auf den viskoelastischen Polymereigenschaften und dem Abkühlverlauf bis zur Glasübergangstemperatur T_g , sind für die Bewertung des vorgestellten MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozesses nicht geeignet, da

- der ermittelte Abkühlverlauf aufgrund der Semitransparenz der Polymere, der geringen Aufnahmezeit der Kamera im Vergleich zur Abkühlrate, der Strahlung von der heißen Extrudereinheit und der anfänglichen Verdeckung der extrudierten Polymerschmelze durch die Extrusionsdüse mit einer hohen Unsicherheit belastet ist und
- die untersuchten Substrattemperaturen $T_{s,1}$ und damit auch die Polymergleichgewichtstemperaturen deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g liegen.

Die Plateautemperaturen $T_{IR, Plateau}$ können zuverlässig bestimmt werden und entsprechen im Rahmen der Messunsicherheit der eingestellten Substrattemperatur $T_{s,1}$. Zudem ist die Auswertung nur mit einem geringen Rechenaufwand verbunden und daher besonders gut für die online Prozesskontrolle und -korrektur geeignet. Im Rahmen der thermographischen Überwachung ermöglicht die Plateautemperatur $T_{IR, Plateau}$ eine Abschätzung der resultierenden Haftfestigkeit. Von Vorteil ist dies insbesondere, wenn Geometrie oder Wärmeleitfähigkeit des Substrates zu einer signifikanten Abweichung der tatsächlichen Substratoberflächentemperatur von der eingestellten Heizbetttemperatur führen.

Die thermographische Temperaturmessung erfordert eine radiometrische Kalibrierung des Thermographiemesssystems sowie eine Abschätzung der Emissivität des zu messenden Objektes im vorgesehenen Temperaturmessbereich und unter den gegebenen Messbedingungen. Die untersuchten Polymere zeigen eine Semitransparenz. Für die vorliegende optische Situation wurde eine effektive, temperatur- und werkstoffunabhängige Emissivität $\epsilon \approx 0.86$ abgeschätzt.

5.6 Anwendungsbeispiel

In Zusammenarbeit mit den Lehrstühlen für Konstruktionstechnik (Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber; Jerome Kasper, M. Sc.; Jan-Henrik Schneberger, M. Sc.) und Fertigungstechnik (Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre; Franziska Herter, M. Sc.) der Universität des Saarlandes und dem Labor für Industrielle Produktion (Prof. Dr.-Ing. Jürgen Griebisch; Tobias Häfele, M. Eng.) der Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes wurde ein additiv gefertigtes Multimaterialbauteil konzipiert und umgesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Rotorblatt im Leichtbaudesign, bei dem der Werkstoff an die lokalen Anforderungen angepasst ist (vgl. Abbildung 5-29).

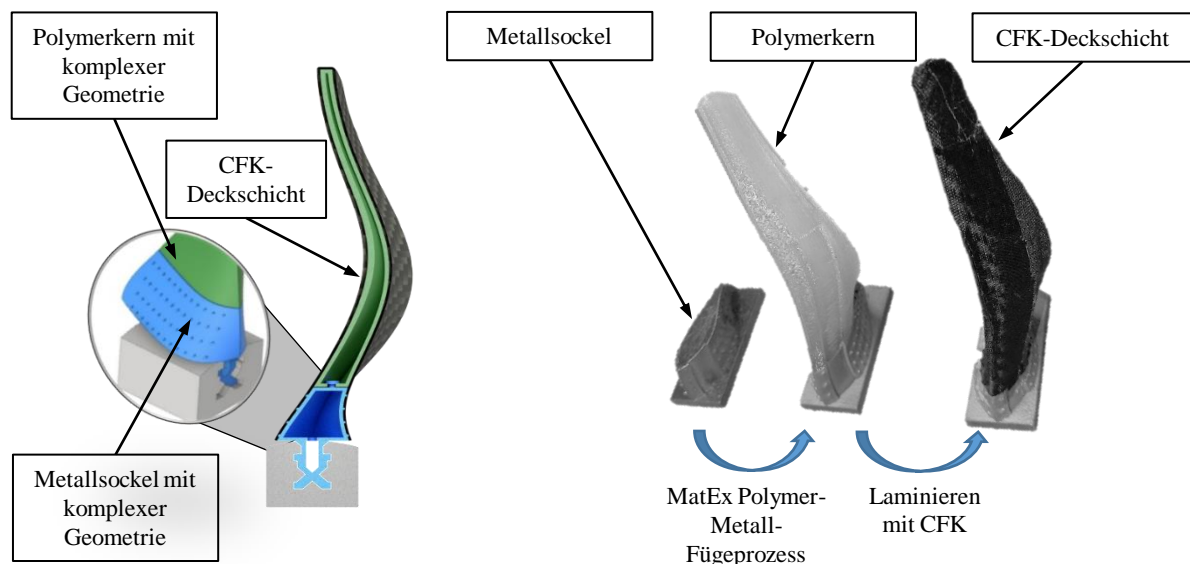


Abbildung 5-29: Schematische Darstellung (links, CAD-Modell: Jan-Henrik Schneberger, M. Sc.) des Anwendungsbeispiels sowie Darstellung des Bauteils nach verschiedenen Fertigungsschritten (rechts).

Der Metallsockel, welcher zur Fixierung des Rotorblattes an einer Rotorwelle dient, wird mittels selektivem Laserschmelzen (SLM) aus der Legierung AlSi10Mg additiv gefertigt. Auf diesem Metallsockel wird im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess ein Polymerkern aufgebaut, der die Form des Rotorblattes vorgibt. Zur Verstärkung der Struktur wird eine Deckschicht aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK) auf den Metallsockel und den Polymerkern laminiert. CFK zeichnet sich durch eine sehr hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit aus und dient zur Aufnahme von auftretenden Zugkräften auf der Oberfläche des Rotorblattes. Durch die Nadelstrukturen auf dem Metallsockel wird ein Formschluss und damit eine zuverlässige Kraftübertragung zwischen Metallsockel und CFK-Deckschicht gewährleistet.

Der Einsatz der additiven Fertigungsverfahren SLM und MatEx ermöglicht ein hohes Maß an Gestaltungsspielraum und damit ein individuell optimierbares Rotorblattdesign.

Der Polymerkern aus PETG wird mit optimierten MatEx-Fügeprozessparametern auf den sandgestrahlten Aluminiumsockel aufgebaut. Durch die thermographische Prozessüberwachung lässt sich die resultierende Haftfestigkeit entsprechend Abbildung 5-28 abschätzen. Der Fügeprozess und das Thermogramm zur Adhäsionsabschätzung sind in Abbildung 5-30 dargestellt.

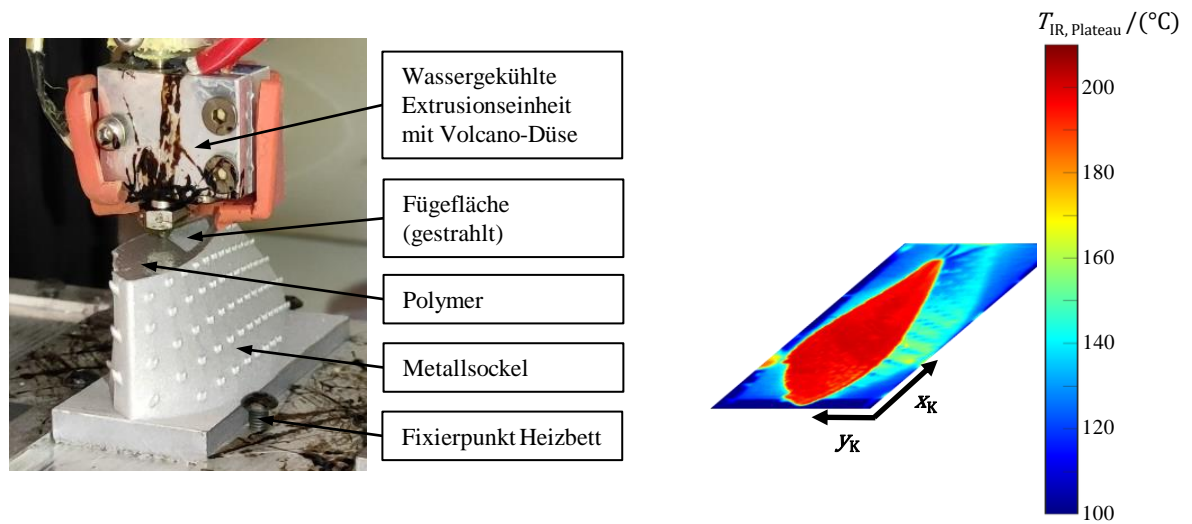


Abbildung 5-30: Aufbau des Polymerkerns auf dem Metallsockel im MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozess (links). Thermogramm nach der ersten Polymerlage zur Abschätzung der resultierenden Haftfestigkeit (rechts).

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Anbindung von drei Thermoplasten an Metallsubstrate im additiven Fertigungsprozess der Werkstoffextrusion (MatEx) untersucht. Vor dem Hintergrund einer geeigneten Prozessführung für eine strukturelle Polymer-Metall-Anbindung standen die Zusammenhänge zwischen thermischer Prozessführung, Benetzung und Haftfestigkeit im Fokus der Arbeit. Unter Berücksichtigung der Prozesscharakteristik und Polymereigenschaften wurde die Anbindung zwischen technisch relevanten Aluminiumsubstraten (EN AW-6082) und MatEx geeigneten Polymerwerkstoffformulierungen (ABS, PETG, PLA) bewertet.

Sowohl die Benetzung als auch die Haftfestigkeit verbessern sich mit zunehmender Substrattemperatur. Zwischen den Polymerwerkstoffen zeigen sich jedoch erhebliche Unterschiede, welche aus der chemischen Struktur und den Polymerbulkeigenschaften resultieren. Die Kurzzeithaftfestigkeit des ABS-Aluminium-Verbundes und die Beständigkeit des PLA-Aluminium-Verbundes genügen – nach Erkenntnissen dieser Arbeit – nicht den Anforderungen an eine strukturelle Verbindung. Aufgrund einer sehr hohen Haftfestigkeit sowie einer guten Alterungsbeständigkeit unter realistischen Einsatzbedingungen ermöglicht eine geeignete thermische MatEx-Prozessführung eine strukturelle praxisrelevante PETG-Aluminium-Verbindung. Die experimentellen Untersuchungen weisen auf eine Extrusionstemperatur von 220 °C und eine Substrattemperatur von 200 °C als geeignete MatEx-Polymer-Metall-Fügeprozessparameter hin. Abgesehen von dem Einfluss der chemischen Struktur begünstigen folgende Polymereigenschaften die Thermoplast-Aluminium-Anbindung im hier dargestellten MatEx-Prozess:

- geringe Relaxationszeit t_{r0} , hoher Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und keine Viskoplastizität der Polymerschmelze im Applikationsprozess.
- geringe Temperaturspanne zum Eigenspannungsaufbau ΔT_e .
- zähes Bruchverhalten.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in einem werkstoffübergreifenden empirischen Modell die mittlere Bruchzugscherfestigkeit τ_{Bm} als Funktion der rheologischen Größen Rouse-Relaxationszeit t_{r0} und maximaler Verlustfaktor $\tan(\delta)|_{max}$ abgebildet. Anhand einer rheologischen Grundcharakterisierung lässt sich mit diesem Modell die Eignung eines Polymerwerkstoffes und einer thermischen Prozessführung für den MatEx-Polymer-Metall-

Fügeprozess abschätzen. Werden zusätzlich Benetzungsversuche bei den entsprechenden Temperaturen durchgeführt, lässt sich die Qualität der Abschätzung noch verbessern.

Die Polymer-Metall-Anbindung im MatEx-Fügeprozess wird maßgeblich durch die lokale Temperaturführung während der Applikation des schmelzflüssigen Polymers auf dem beheizten Metallsubstrat bestimmt. Insbesondere aufgrund der Semitransparenz der Polymere im relevanten Infrarotbereich erfordert die thermographische Temperaturmessung eine radiometrische Kalibrierung, sowie eine Abschätzung der Emissivität im vorgesehenen Temperaturmessbereich und unter den gegebenen Messbedingungen. Die thermographisch ermittelte Plateautemperatur $T_{IR, \text{plateau}}$ ist gut für die Prozesskontrolle und -korrektur geeignet, insbesondere wenn keine Kontakttemperaturmessung nahe der Fügeteiloberfläche verfügbar ist.

Aus Sicht des Autors empfehlen sich zur Fortführung der vorliegenden Arbeit folgende Ansätze:

Modelle zur Abschätzung der Haftfestigkeit: Neben der Ermittlung des Gültigkeitsbereichs der vorgestellten empirischen Modelle wäre auch die Berücksichtigung mehrerer Werkstoff- und ggf. Prozesscharakteristika zur Verbesserung der Abschätzung denkbar. Weitere relevante Prozessparameter sind zum Beispiel die Extrusionstemperatur, die Spurhöhe und der Düsendurchmesser. In Bezug auf die Werkstoffe bzw. Werkstoffkombinationen wäre die Untersuchung von Stahlsubstraten und faserverstärkten Polymeren interessant. Aufgrund der Vielzahl an Parametern und Kombinationsmöglichkeiten bietet sich ein Vorgehen nach der statistischen Versuchsplanung an.

Halbzeuge mit komplexer Geometrie: Ein wesentlicher Vorteil der additiven Fertigung liegt in der Realisierung von komplexen Geometrien. Wie in dem Anwendungsbeispiel aufgezeigt, kann neben der mittels MatEx aufgetragenen Polymerkomponente auch das Metallhalbzeug eine komplexe Geometrie aufweisen. Als Weiterführung könnte der Prozess insofern angepasst werden, dass die Polymerkomponente auf ein Metallhalbzeug mit einer gekrümmten Oberfläche aufgebracht wird. Mit zunehmender geometrischer Komplexität des zu fügenden Halbzeuges gewinnt die thermographische Prozessüberwachung an Bedeutung, da die Verteilung der Oberflächentemperatur inhomogener wird. Zur Fixierung und Temperierung von Substraten komplexer Geometrie bietet sich ein Heizbett mit Vakuumspannplatte an.

Einfluss der Benetzungszeit: Die Benetzung verbessert sich mit zunehmender Substrattemperatur und Benetzungszeit. Für den PETG-Aluminium-Verbund und eine Substrattemperatur von 200 °C hat eine zusätzliche Benetzungszeit von einer Stunde die Verbundfestigkeit jedoch erheblich herabgesetzt, was sich auf eine Degradation des Polymers zurückführen lässt. Anknüpfend an diese Beobachtung wäre es interessant, die Verbundfestigkeit als Funktion der Benetzungszeit für verschiedene Substrattemperaturen zu untersuchen. Neben der Bestimmung einer optimalen Benetzungszeit für eine gegebene Substrattemperatur ließe sich somit ermitteln, ob eine längere Benetzungszeit bei reduzierter Substrattemperatur zu einer vergleichbaren Haftfestigkeit führt.

Einfluss des Kristallisationsgrades: Die schnelle Haftfestigkeitsabnahme der PLA-Aluminium-Anbindung unter trockenen, kühlen Bedingungen lässt sich auf prozessbedingte Eigenspannungen in der Interphase zurückführen. Es ist davon auszugehen, dass der Eigenspannungsaufbau maßgeblich mit dem Kristallisationsgrad des Polymers zusammenhängt. Vor diesem Hintergrund wäre es interessant, PLA-Werkstoffformulierungen mit unterschiedlicher Kristallisationsneigung zu vergleichen sowie den Einfluss der Prozessführung und einer (thermischen) Nachbehandlung auf die Eigenspannungen bzw. den Kristallisationsgrad zu untersuchen.

Betrachtung der Oberflächenenergien: Die Oberflächenenergie von Polymerschmelzen nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Über die Young- und Young-Dupré-Gleichung hängt die Oberflächenenergie mit dem Benetzungswinkel und der Adhäsionsarbeit zusammen. Kenntnisse über die polymerwerkstoffspezifischen, temperaturabhängigen Grenzflächenenergien würden eine verbesserte Beschreibung der beobachteten Phänomene erlauben. Zudem könnten die empirischen Modelle zur Haftfestigkeitsabschätzung um diese Materialeigenschaft erweitert werden. Zur Ermittlung der Oberflächenenergie bietet sich die Wilhelmy-Platten-Methode an.

Berücksichtigung der Semitransparenz: Im Rahmen der thermographischen Prozessüberwachung wurden die Polymere als intransparent angenommen und die effektive Polymeremissivität wurde unter den gegebenen Messbedingungen abgeschätzt. Durch eine Quantifizierung und Berücksichtigung der Semitransparenz der Polymere ließe sich die thermographische Prozessüberwachung im Hinblick auf eine Spürhöhen- und verbesserte Temperaturbestimmung weiterentwickeln. Das Transmissionsspektrum der Polymere ließe sich mittels Infrarotspektroskopie ermitteln.

7 Literaturverzeichnis

1. Bromberger, J., Kelly, R.: Additive manufacturing: a long-term game changer for manufacturers. In: *The great re-make: manufacturing for modern times*. New York, 2017, S. 59-66.
2. Khorram Niaki, M., Nonino, F.: *The Management of Additive Manufacturing*. Cham: Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-56308-4.
3. Frascio, M., Marques, E.A.d.S., Carbas, R.J.C., da Silva, L.F.M., Monti, M., Avasse, M.: Review of Tailoring Methods for Joints with Additively Manufactured Adherends and Adhesives. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(18). doi: 10.3390/ma13183949.
4. Klein, B.: Fügetechniken. In: B. Klein, Hg. *Leichtbau-Konstruktion. Berechnungsgrundlagen und Gestaltung*. 10., überarb. u. erw. Aufl. 2013. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, S. 284-317. ISBN 978-3-658-02271-6.
5. Brockmann, W., Geiß, P.L., Klingen, J., Schröder, B.: *Klebtechnik*: Wiley, 2005. ISBN 9783527310913.
6. Amancio-Filho, S.T., dos Santos, J.F.: Joining of polymers and polymer-metal hybrid structures: Recent developments and trends. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(8), 1461-1476. doi: 10.1002/pen.21424.
7. Bodjona, K., Lessard, L.: Hybrid bonded-fastened joints and their application in composite structures: A general review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016, 35(9), 764-781. doi: 10.1177/0731684415627296.
8. Frketic, J., Dickens, T., Ramakrishnan, S.: Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2017, 14(4), 69-86. doi: 10.1016/j.addma.2017.01.003.
9. Habenicht, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 5., erweiterte und aktualisierte Auflage. Berlin: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-26273-2.
10. Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH Verfahren zum Herstellen eines schichtförmigen Bauteils. Erfinder: Amancio-Filho, S. T., Falck, R. Anmeldung: 7. November 2016. Deutschland. DE 10 2016 121 267 A1.
11. Falck, R., Dos Santos, J.F., Amancio-Filho, S.T.: Microstructure and Mechanical Performance of Additively Manufactured Aluminum 2024-T3/Acrylonitrile Butadiene Styrene Hybrid Joints Using an AddJoining Technique. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 12(6). doi: 10.3390/ma12060864.
12. Falck, R., Goushegir, S.M., dos Santos, J.F., Amancio-Filho, S.T.: AddJoining: A novel additive manufacturing approach for layered metal-polymer hybrid structures. *Materials Letters*, 2018, 217, 211-214. doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.021.
13. Hertle, S., Kleffel, T., Wörz, A., Drummer, D.: Production of polymer-metal hybrids using extrusion-based additive manufacturing and electrochemically treated aluminum. *Additive Manufacturing*, 2020, 33, 101135. doi: 10.1016/j.addma.2020.101135.

14. Chueh, Y.-H., Wei, C., Zhang, X., Li, L.: Integrated laser-based powder bed fusion and fused filament fabrication for three-dimensional printing of hybrid metal/polymer objects. *Additive Manufacturing*, 2020, 31, 100928. doi: 10.1016/j.addma.2019.100928.
15. Dröder, K., Reichler, A.-K., Mahlfeld, G., Droß, M., Gerbers, R.: Scalable Process Chain for Flexible Production of Metal-Plastic Lightweight Structures. In: *2nd CIRP Conference on Composite Material Parts Manufacturing (CIRP-CCMPM 2019)*.
16. Ebnesajjad, S.: *Adhesives technology handbook*. 2nd edition. Norwich NY: William Andrew Pub, 2008. ISBN 0815515332.
17. *DIN EN ISO / ASTM 52900 Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie* (2017). Berlin: Beuth.
18. Schwarzl, F.R.: *Polymermechanik. Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. ISBN 9783642615061.
19. Bonnet, M.: *Kunststofftechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. ISBN 978-3-658-13827-1.
20. Ferry, J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1980. ISBN 0-471-04894-1.
21. Dealy, J.M., Read, D.J., Larson, R.G.: *Structure and Rheology of Molten Polymers. From Structure to Flow Behavior and Back Again*. 2nd edition. Cincinnati, OH: Hanser Publications, 2018. ISBN 9781569906118.
22. Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K.: *An introduction to rheology*. Amsterdam: Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada Elsevier Science Pub. Co, 1989. Rheology series. vol. 3.
23. Elias, H.-G.: *Makromoleküle. Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. 15. Viskosität von Schmelzen. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 9783527626502.
24. Schüle, H., Eyerer, P.: *Polymer Engineering 2. Verarbeitung, Oberflächentechnologie, Gestaltung*. 1.2.2 Verarbeitung von Kunststoffschmelzen, Rheologie. 2. Auflage, 2020. ISBN 9783662598412.
25. Elias, H.-G.: *Makromoleküle. Band 4; Anwendungen von Polymeren*. 4. Verarbeitung. Hoboken: Wiley-VCH, 2009. ISBN 9783527626540.
26. Peter Eyerer: Einführung in Polymer Engineering. In: H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, Hg. *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin: Springer, 2012. ISBN 9783642161735.
27. Das, A., Gilmer, E.L., Biria, S., Bortner, M.J.: Importance of Polymer Rheology on Material Extrusion Additive Manufacturing: Correlating Process Physics to Print Properties. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(3), 1218-1249. doi: 10.1021/acsapm.0c01228.
28. Wickramasinghe, S., Do, T., Tran, P.: FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*, 2020, 12(7). doi: 10.3390/polym12071529.
29. Sreejith, P., Kannan, K., Rajagopal, K.R.: A thermodynamic framework for additive manufacturing, using amorphous polymers, capable of predicting residual stress, warpage and shrinkage. *International Journal of Engineering Science*, 2021, 159(12), 103412. doi: 10.1016/j.ijengsci.2020.103412.

30. Syrlybayev, D., Zharylkassyn, B., Seisekulova, A., Akhmetov, M., Perveen, A., Talamona, D.: Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts-A Critical Review. *Polymers*, 2021, 13(10). doi: 10.3390/polym13101587.
31. Dey, A., Yodo, N.: A Systematic Survey of FDM Process Parameter Optimization and Their Influence on Part Characteristics. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019, 3(3), 64. doi: 10.3390/jmmp3030064.
32. Fillamentum: *ABS Extrafill - Technical Data Sheet*. Hulin, Czech Republic, 2019.
33. Polymaker: *PolyLite (TM) PETG - Technical Data Sheet*. Shanghai, China, 2017.
34. NatureWorks: *Ingeo Biopolymer 3D870 Technical Data Sheet*. Minnetonka, MN 55345, USA, 2017.
35. Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R.: Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 2016, 107, 367-392. doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
36. Ansys GRANTA EduPack [Software], 2021. Verfügbar unter: www.ansys.com/materials
37. Koltzenburg, S., Maskos, M., Nuyken, O.: *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 978-3-642-34772-6.
38. Fillamentum: *ABS Extrafill - Safety Data Sheet*. Hulin, Czech Republic, 2019.
39. Kováčová, M., Kozakovičová, J., Procházka, M., Janigová, I., Vysopal, M., Černíčková, I., Krajčovič, J., Špitalský, Z.: Novel Hybrid PETG Composites for 3D Printing. *Applied Sciences*, 2020, 10(9), 3062. doi: 10.3390/app10093062.
40. Polymaker: *PolyLite (TM) PETG - Safety Data Sheet*. Shanghai, China, 2017.
41. Kalweit, A., C. Paul und S. Peters, Hg.: *Handbuch für Technisches Produktdesign*. Dordrecht: Springer, 2012. VDI-Buch. ISBN 978-3-642-02641-6.
42. Esteves, J.V., Goushegir, S.M., dos Santos, J.F., Canto, L.B., Hage, E., Amancio-Filho, S.T.: Friction spot joining of aluminum AA6181-T4 and carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulfide): Effects of process parameters on the microstructure and mechanical strength. *Materials & Design*, 2015, 66(8), 437-445. doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.070.
43. Sandeep, R., Arivazhagan, N.: Innovation of thermoplastic polymers and metals hybrid structure using friction stir welding technique: challenges and future perspectives. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2021, 43(1), 103. doi: 10.1007/s40430-020-02750-3.
44. Katayama, S., Kawahito, Y.: Laser direct joining of metal and plastic. *Scripta Materialia*, 2008, 59(12), 1247-1250. doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.08.026.
45. Stokes-Griffin, C.M., Ehard, S., Kollmannsberger, A., Compston, P., Drechsler, K.: A laser tape placement process for selective reinforcement of steel with CF/PA6 composites: Effects of surface preparation and laser angle. *Materials & Design*, 2017, 116(4), 545-553. doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.013.
46. Jung, K.W., Kawahito, Y., Takahashi, M., Katayama, S.: Laser direct joining of carbon fiber reinforced plastic to zinc-coated steel. *Materials & Design*, 2013, 47, 179-188. doi: 10.1016/j.matdes.2012.12.015.

47. Chueh, Y.-H., Zhang, X., Ke, J.C.-R., Li, Q., Wei, C., Li, L.: Additive manufacturing of hybrid metal/polymer objects via multiple-material laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*, 2020, 36(1), 101465. doi: 10.1016/j.addma.2020.101465.
48. Kajihara, Y., Tamura, Y., Kimura, F., Suzuki, G., Nakura, N., Yamaguchi, E.: Joining strength dependence on molding conditions and surface textures in blast-assisted metal-polymer direct joining. *CIRP Annals*, 2018, 67(1), 591-594. doi: 10.1016/j.cirp.2018.04.112.
49. Li, X., Liu, F., Gong, N., Huang, P., Yang, C.: Enhancing the joining strength of injection-molded polymer-metal hybrids by rapid heating and cooling. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 249, 386-393. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.06.034.
50. Ramani, K., Moriarty, B.: Thermoplastic bonding to metals via injection molding for macro-composite manufacture. *Polymer Engineering & Science*, 1998, 38(5), 870-877. doi: 10.1002/pen.10253.
51. Bonpain, B., Stommel, M.: Influence of surface roughness on the shear strength of direct injection molded plastic-aluminum hybrid-parts. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018, 82, 290-298. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.02.003.
52. Temesi, T., Czigany, T.: Integrated Structures from Dissimilar Materials: The Future Belongs to Aluminum-Polymer Joints. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(8), 2000007. doi: 10.1002/adem.202000007.
53. Goetzendorfer, B., Mohr, T., Hellmann, R.: Hybrid Approaches for Selective Laser Sintering by Building on Dissimilar Materials. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(22). doi: 10.3390/ma13225285.
54. Summa, J., Becker, M., Grossmann, F., Pohl, M., Stommel, M., Herrmann, H.G.: Fracture analysis of a metal to CFRP hybrid with thermoplastic interlayers for interfacial stress relaxation using in situ thermography. *Composite Structures*, 2018, 193, 19-28. doi: 10.1016/j.compstruct.2018.03.013.
55. Prasad, N.E., Wanhill, R.J.H.: *Aerospace Materials and Material Technologies*. Singapore: Springer Singapore, 2017. ISBN 978-981-10-2133-6.
56. Grujicic, M., Sellappan, V., Omar, M.A., Seyr, N., Obieglo, A., Erdmann, M., Holzleitner, J.: An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1-3), 363-373. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.06.058.
57. Ozlati, A., Movahedi, M., Tamizi, M., Tartifzadeh, Z., Alipour, S.: An alternative additive manufacturing-based joining method to make Metal/Polymer hybrid structures. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 45, 217-226. doi: 10.1016/j.jmapro.2019.07.002.
58. Weflen, E., Frank, M.C.: Hybrid additive and subtractive manufacturing of multi-material objects. *Rapid Prototyping Journal*, 2021, 27(10), 1860-1871. doi: 10.1108/RPJ-06-2020-0142.
59. Adamson, A.W., Gast, A.P.: *Physical chemistry of surfaces*. 6. edition. New York: Wiley, 1997. A Wiley-Interscience publication. ISBN 0471148733.
60. Habenicht, G., Ahner, C.: *Applied adhesive bonding. A practical guide for flawless results*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-32014-1.

61. Ramiasa, M., Ralston, J., Fetzer, R., Sedev, R.: The influence of topography on dynamic wetting. *Advances in colloid and interface science*, 2014, 206, 275-293. doi: 10.1016/j.cis.2013.04.005.
62. Lu, G., Wang, X.-D., Duan, Y.-Y.: A Critical Review of Dynamic Wetting by Complex Fluids: From Newtonian Fluids to Non-Newtonian Fluids and Nanofluids. *Advances in colloid and interface science*, 2016, 236, 43-62. doi: 10.1016/j.cis.2016.07.004.
63. G. Zitzenbacher, M. Längauer, C. Holzer: Modeling Temperature and Time Dependence of the Wetting of Tool Steel Surfaces by Polymer Melts.
64. Welygan, D.G., Burns, C.M.: Dynamic Contact Angles of Viscous Liquids. *The Journal of Adhesion*, 1980, 11(1), 41-55. doi: 10.1080/00218468008078903.
65. Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., Rolley, E.: Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2), 739-805. doi: 10.1103/RevModPhys.81.739.
66. Apel-Paz, M., Marmur, A.: Spreading of liquids on rough surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 146(1-3), 273-279. doi: 10.1016/S0927-7757(98)00778-X.
67. Iwamatsu, M.: Topography- and topology-driven spreading of non-Newtonian power-law liquids on a flat and a spherical substrate. *Physical review. E*, 2017, 96(4-1), 42803. doi: 10.1103/PhysRevE.96.042803.
68. Ostermann, F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 978-3-662-43806-0.
69. Spoerk, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Lichal, C., Cajner, H., Berger, G., Schuschnigg, S., Cardon, L., Holzer, C.: Optimisation of the Adhesion of Polypropylene-Based Materials during Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymers*, 2018, 10(5), 490. doi: 10.3390/polym10050490.
70. Spoerk, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Sapkota, J., Schuschnigg, S., Holzer, C.: Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*, 2017, 47(1), 17-24. doi: 10.1080/14658011.2017.1399531.
71. Maier, J., Vogel, C., Lebelt, T., Geske, V., Behnisch, T., Modler, N., Gude, M.: Adhesion Studies during Generative Hybridization of Textile-Reinforced Thermoplastic Composites via Additive Manufacturing. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2021, 14(14). doi: 10.3390/ma14143888.
72. Ehrenstein, G.W., Pongratz, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen*. München: Hanser Verlag, 2007. Edition Kunststoffe. ISBN 978-3-446-21851-2.
73. Raveh, A., Marouani, D., Ydgar, R., Klemberg-sapieha, J.E., Bettelheim, A.: Aging Effects of Epoxy Resin on Joining of Aluminum Plates. *The Journal of Adhesion*, 1991, 36(2-3), 109-124. doi: 10.1080/00218469108027066.
74. Meiser, A.: *Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*. Dissertation. Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2009.
75. Wapner, K., Stratmann, M., Grundmeier, G.: In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(16), 3303-3315. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.09.024.

76. Zanni-Deffarges, M.P., Shanahan, M.E.R.: Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1995, 15(3), 137-142. doi: 10.1016/0143-7496(95)91624-F.
77. Fu, Y., Downey, A., Yuan, L., Pratt, A., Balogun, Y.: In situ monitoring for fused filament fabrication process: A review. *Additive Manufacturing*, 2021, 38(5–8), 101749. doi: 10.1016/j.addma.2020.101749.
78. Costa, S.F., Duarte, F.M., Covas, J.A.: Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 245, 167-179. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026.
79. Seppala, J.E., Hoon Han, S., Hillgartner, K.E., Davis, C.S., Migler, K.B.: Weld formation during material extrusion additive manufacturing. *Soft matter*, 2017, 13(38), 6761-6769. doi: 10.1039/c7sm00950j.
80. Prajapati, H., Ravoori, D., Jain, A.: Measurement and modeling of filament temperature distribution in the standoff gap between nozzle and bed in polymer-based additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2018, 24, 224-231. doi: 10.1016/j.addma.2018.09.030.
81. Seppala, J.E., Migler, K.D.: Infrared thermography of welding zones produced by polymer extrusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2016, 12(Pt A), 71-76. doi: 10.1016/j.addma.2016.06.007.
82. Ferraris, E., Zhang, J., van Hooreweder, B.: Thermography based in-process monitoring of Fused Filament Fabrication of polymeric parts. *CIRP Annals*, 2019. doi: 10.1016/j.cirp.2019.04.123.
83. Malekipour, E., Attoye, S., El-Mounayri, H.: Investigation of Layer Based Thermal Behavior in Fused Deposition Modeling Process by Infrared Thermography. *Procedia Manufacturing*, 2018, 26, 1014-1022. doi: 10.1016/j.promfg.2018.07.133.
84. Bechtel, S., Meisberger, M., Klein, S., Heib, T., Quirin, S., Herrmann, H.-G.: Estimation of the Adhesion Interface Performance in Aluminum-PLA Joints by Thermographic Monitoring of the Material Extrusion Process. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(15). doi: 10.3390/ma13153371.
85. Lu, Y., Wang, Y.: Monitoring temperature in additive manufacturing with physics-based compressive sensing. *Journal of Manufacturing Systems*, 2018, 48(12), 60-70. doi: 10.1016/j.jmsy.2018.05.010.
86. Lu, Y., Wang, Y.: An efficient transient temperature monitoring of fused filament fabrication process with physics-based compressive sensing. *IISE Transactions*, 2019, 51(2), 168-180. doi: 10.1080/24725854.2018.1499054.
87. Kim, Y., Alcantara, D., Zohdi, T.I.: Thermal state estimation of fused deposition modeling in additive manufacturing processes using Kalman filters. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2020, 171(3), 15. doi: 10.1002/nme.6490.
88. Dinwiddie, R.B., Love, L.J., Rowe, J.C.: Real-time process monitoring and temperature mapping of a 3D polymer printing process. In: G.R. Stockton und F.P. Colbert, Hg. *Thermosense: Thermal Infrared Applications XXXV*: SPIE, 2013, 87050L.

89. Bartolai, J., Simpson, T.W., Xie, R.: Predicting strength of additively manufactured thermoplastic polymer parts produced using material extrusion. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 24(2), 321-332. doi: 10.1108/RPJ-02-2017-0026.
90. Prajapati, H., Salvi, S.S., Ravoori, D., Jain, A.: Measurement of the in-plane temperature field on the build plate during polymer extrusion additive manufacturing using infrared thermometry. *Polymer Testing*, 2020, 92(38), 106866. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106866.
91. Ravoori, D., Lowery, C., Prajapati, H., Jain, A.: Experimental and theoretical investigation of heat transfer in platform bed during polymer extrusion based additive manufacturing. *Polymer Testing*, 2019, 73, 439-446. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.025.
92. Meisberger, M.: *Untersuchungen zum Anbindungsverhalten von PLA auf Aluminium im additiven Fertigungsverfahren*. Masterarbeit. Saarbrücken, 2019.
93. Hartmann, J., Bernhard, F.: Strahlungstemperaturmessung. In: F. Bernhard, Hg. *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 1161-1393. ISBN 978-3-642-24505-3.
94. Maldague, X.P.: *Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing*. New York, NY: Wiley, 2001. Wiley series in microwave and optical engineering. ISBN 978-0-471-18190-3.
95. Adamov, D.B., Savinieh, V.S.: Temperature dependence of polymer film emissivity. *Journal of Engineering Physics*, 1979, 37(2), 941-943. doi: 10.1007/BF00861449.
96. Zhang, J., Wang, X.Z., Yu, W.W., Deng, Y.H.: Numerical investigation of the influence of process conditions on the temperature variation in fused deposition modeling. *Materials & Design*, 2017, 130(1), 59-68. doi: 10.1016/j.matdes.2017.05.040.
97. Vanaei, H.R., Deligant, M., Shirinbayan, M., Raissi, K., Fitoussi, J., Khelladi, S., Tcharkhtchi, A.: A comparative in-process monitoring of temperature profile in fused filament fabrication. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(1), 68-76. doi: 10.1002/pen.25555.
98. Kousiatza, C., Karalekas, D.: In-situ monitoring of strain and temperature distributions during fused deposition modeling process. *Materials & Design*, 2016, 97, 400-406. doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.099.
99. Sun, Q., Rizvi, G.M., Bellehumeur, C.T., Gu, P.: Experimental Study of the Cooling Characteristics of Polymer Filaments in FDM and Impact on the Mesostructures and Properties of Prototypes. In: *2003 International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2003.
100. *DIN EN ISO 11357-1 Kunststoffe- Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) (2017)*. Berlin: Beuth.
101. Menczel, J.D., Prime, R.B.: *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. Hoboken N.J.: John Wiley, 2009. ISBN 0471769177.
102. TA Instruments - Waters LLC: *DSC Differential Scanning Calorimeter. Q Series(TM) Getting Started Guide*, 2007.

103. Hepperle Jens: Rheological properties of polymer melts. In: K. Kohlgrüber und M. Bierdel, Hg. *Co-rotating twin-screw extruder. Fundamentals, technology, and applications*. Munich: Hanser; Hanser Gardner, 2008. ISBN 9781569904220.
104. TA Instruments - Waters LLC: *AR-G2/AR 2000ex/AR 1500ex Rheometer Anwenderhandbuch*.
105. *DIN 53019-4 Rheometrie- Messung von Fließeigenschaften mit Rotationsrheometern Teil 4: Oszillationsrheologie* (2016). Berlin: Beuth.
106. Cox, W.P., Merz, E.H.: Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 1958, 28(118), 619-622. doi: 10.1002/pol.1958.1202811812.
107. Khanna, Y.P.: Dynamic melt rheology. I: Re-examining dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity. *Polymer Engineering & Science*, 1991, 31(6), 440-444. doi: 10.1002/pen.760310610.
108. *DIN EN ISO 527-2 Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen* (2012). Berlin: Beuth.
109. *ISO 19095 Kunststoffe - Bewertung des Adhäsionsverhaltens an der Schnittstelle in Kunststoff-Metall-Baugruppen* (2015).
110. Seo, D.W., Yoon, H.C., Jeon, Y.B., Kim, H.J., Lim, J.K.: Effect of Overlap Length and Adhesive Thickness on Stress Distribution in Adhesive Bonded Single-Lap Joints. *Key Engineering Materials*, 2004, 270-273, 64-69. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.270-273.64.
111. *Adhesives Toolkit* [online]. Verfügbar unter: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docs/test/MECHANICAL%20TEST%20METHOD%201%20-%20Shear%20Tests.xtp> [Zugriff am: 9. Februar 2021].
112. Gültekin, K., Akpınar, S., Özel, A.: The effect of the adherend width on the strength of adhesively bonded single-lap joint: Experimental and numerical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 60, 736-745. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.01.022.
113. Bernhard, F.: Thermografie. In: F. Bernhard, Hg. *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 1395-1463. ISBN 978-3-642-24505-3.
114. Quirin, S.: *Multispektraler Ansatz zur Verbesserung der thermografischen Prüfbarkeit von Werkstoffverbunden*. Dissertation. Saarbrücken, 2020.
115. Gordelier, T.J., Thies, P.R., Turner, L., Johanning, L.: Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review. *Rapid Prototyping Journal*, 2019, 25(6), 953-971. doi: 10.1108/RPJ-07-2018-0183.
116. Weiß, J.: *Charakterisierung des Schädigungsverhaltens additiv gefertigter PLA-Prüfkörper mittels In-situ-Thermografie*. Masterarbeit. Saarbrücken, 2020.
117. *DIN EN 13887 Strukturklebstoffe-Leitlinien für die Oberflächenvorbehandlung von Metallen und Kunststoffen vor dem Kleben* (2003). Berlin: Beuth.
118. Erdogan, E.: *Ultrasound Monitoring of CFRP-Aluminum Hybrid Joints*. Masterarbeit. Saarbrücken, 2019.
119. *DIN 55660-2 Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels* (2011). Berlin: Beuth.

120. Andersen, N.K., Taboryski, R.: Drop shape analysis for determination of dynamic contact angles by double sided elliptical fitting method. *Measurement Science and Technology*, 2017, 28(4), 47003. doi: 10.1088/1361-6501/aa5dcf.
121. MATLAB Central File Exchange. *Drop shape analysis - Fit contact angle by double ellipses or polynomials* [online]. Verfügbar unter: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/57919-drop-shape-analysis-fit-contact-angle-by-double-ellipses-or-polynomials> [Zugriff am: 24. August 2021].
122. *ASTM D3163 Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading* (2014). West Conshohocken: ASTM International.
123. *DIN EN 1465 Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen* (2009). Berlin: Beuth.
124. Wexler, A., Hasegawa, S.: Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50° C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1954, (53), 19-26.
125. Workswell. *Field of View Calculator* [online]. Verfügbar unter: <https://workswell-thermal-camera.com/field-of-view-calculator/> [Zugriff am: 24. August 2021].
126. Bair, H.E., Boyle, D.J., Twombly, B.: Evaluation of four ABS resins by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, 46(3-4), 955-963. doi: 10.1007/BF01983613.
127. Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., Domb, A.J.: Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(1-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, 2008, 41(4), 1352-1357. doi: 10.1021/ma0706071.
128. Michael E. Mackay, Zachary R. Swain, Colby R. Banbury, David D. Phan, David A. Edwards: The performance of the hot end in a plasticating 3D printer. *Journal of Rheology*, 2017, 61(2), 229-236. doi: 10.1122/1.4973852.
129. Jorge Quintans: *Rheological characterization of unmodified and chemically modified poly(ethylene terephthalate) resins*. master thesis. Newark, 1998.
130. Bagheriasl, D., Carreau, P.J., Riedl, B., Dubois, C., Hamad, W.Y.: Shear rheology of polylactide (PLA)–cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites. *Cellulose*, 2016, 23(3), 1885-1897. doi: 10.1007/s10570-016-0914-1.
131. *DIN EN ISO 10365 Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder* (1995). Berlin: Beuth.
132. Mikron instrument company: *Instruction manual for model M315HT Blackbody Calibration Source*. Oakland, NJ07436, USA, 1997.

8 Anhang - Ergänzende Messdaten

8.1 Zugversuche

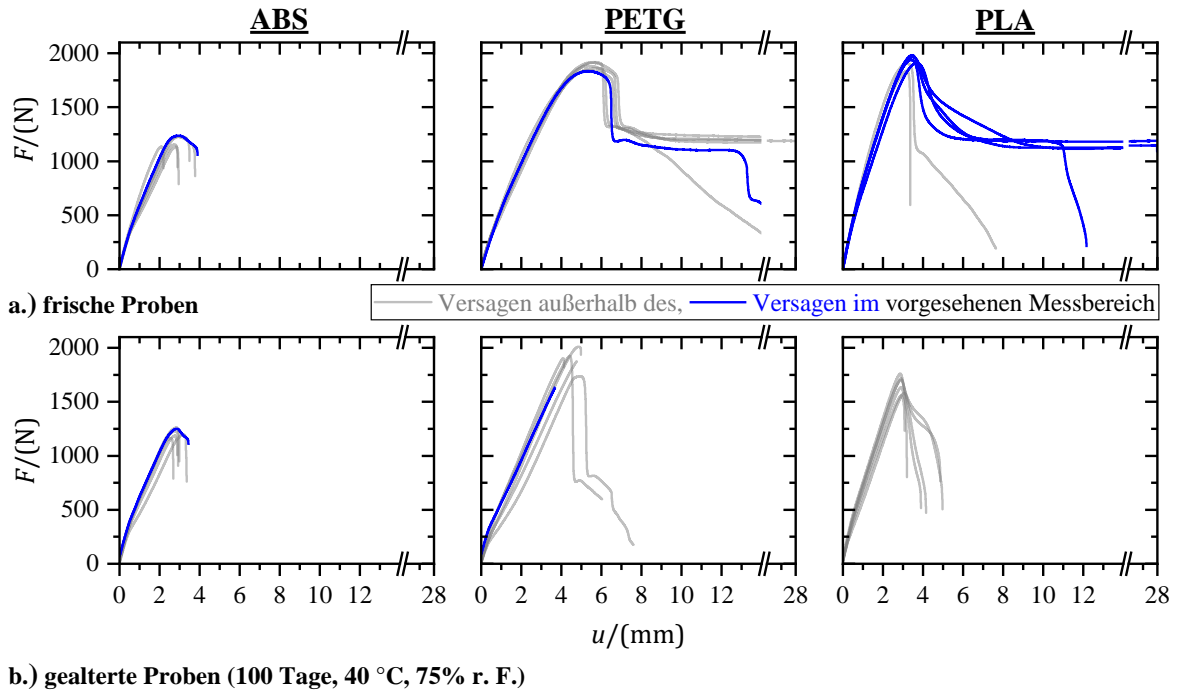


Abbildung 8-1: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften Vielweckprüfkörper aus ABS, PETG und PLA im frischen und gealterten Zustand mit Angabe des Versagensortes. (Die Epoxidverstärkung haftet im gealterten Zustand nicht mehr so gut an den Proben. Die aufgezeichnete Verschiebung und das Bruchverhalten werden dadurch beeinflusst.)

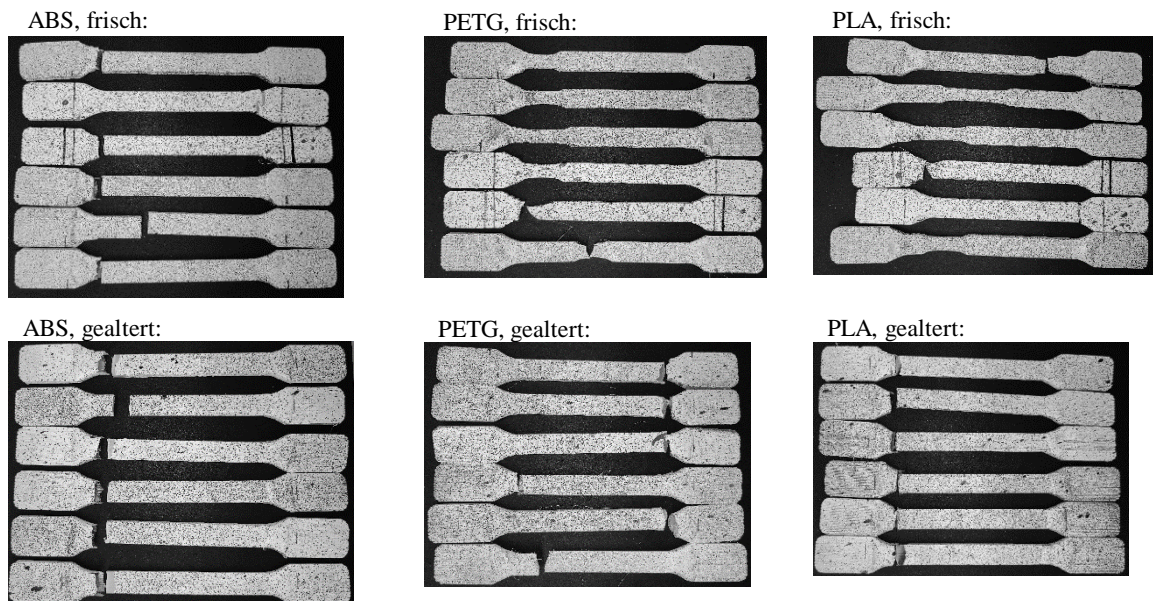


Abbildung 8-2: Bruchbilder der geprüften Vielweckprüfkörper aus ABS, PETG und PLA im frischen und gealterten (100 Tage, 40 °C, 75 % r. F.) Zustand.

8.2 Zugscherversuche

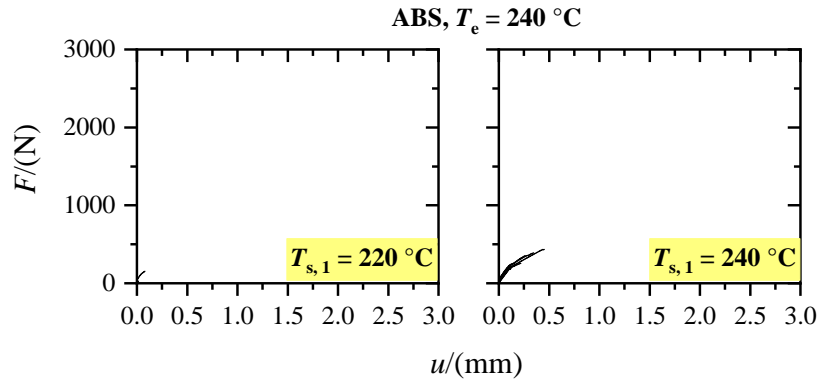


Abbildung 8-3: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften ABS-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.



Abbildung 8-4: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften ABS-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

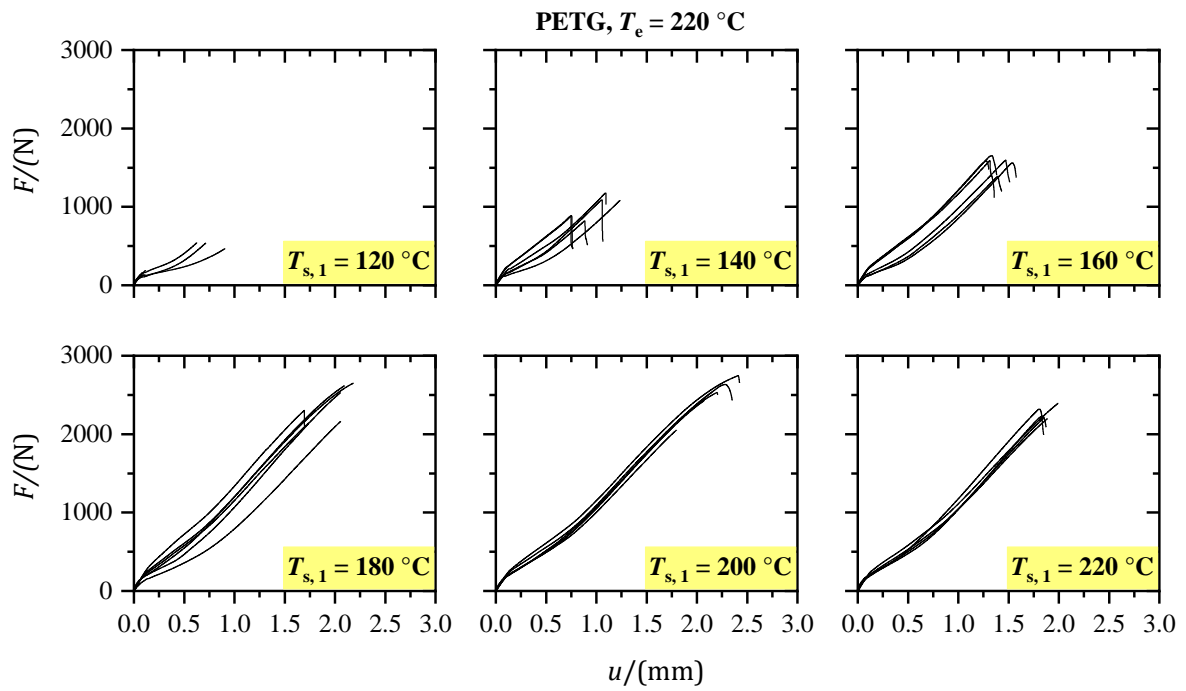


Abbildung 8-5: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

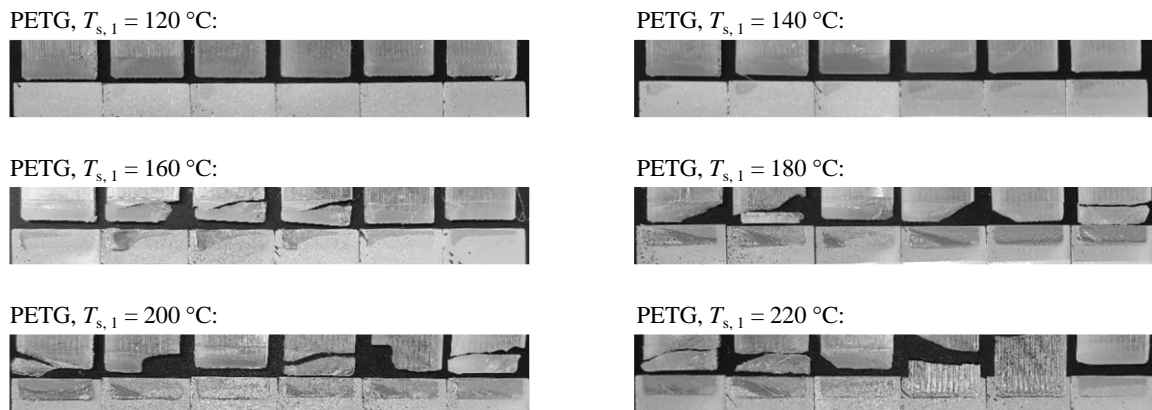


Abbildung 8-6: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

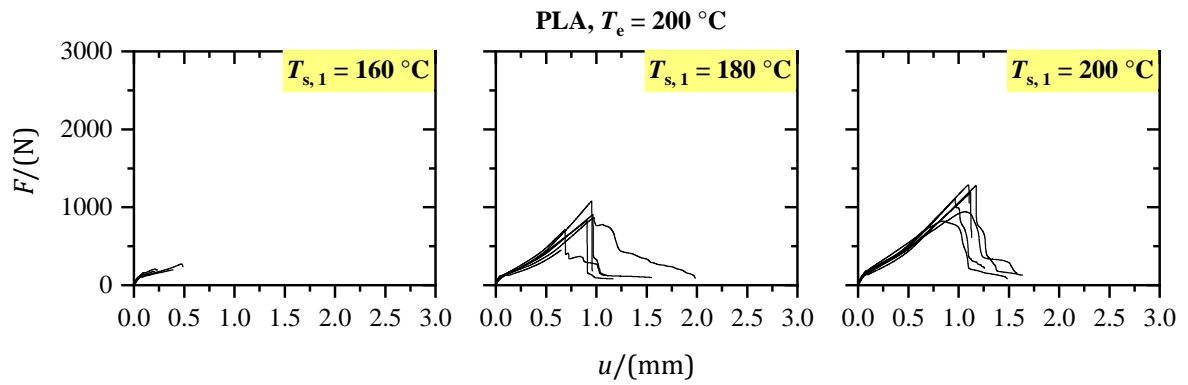


Abbildung 8-7: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

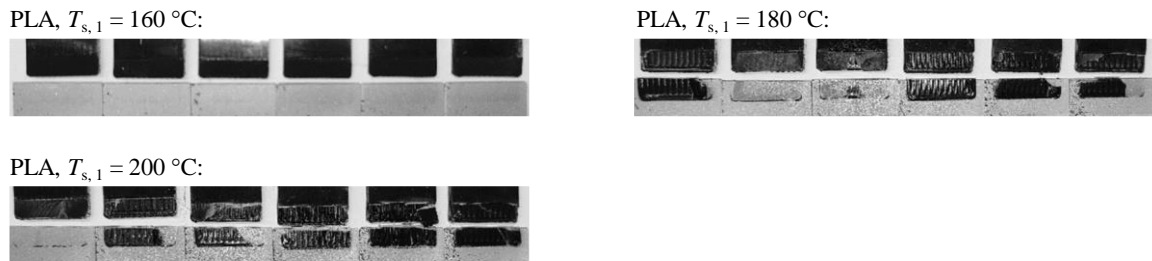


Abbildung 8-8: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben mit verschiedenen Substrattemperaturen $T_{s,1}$.

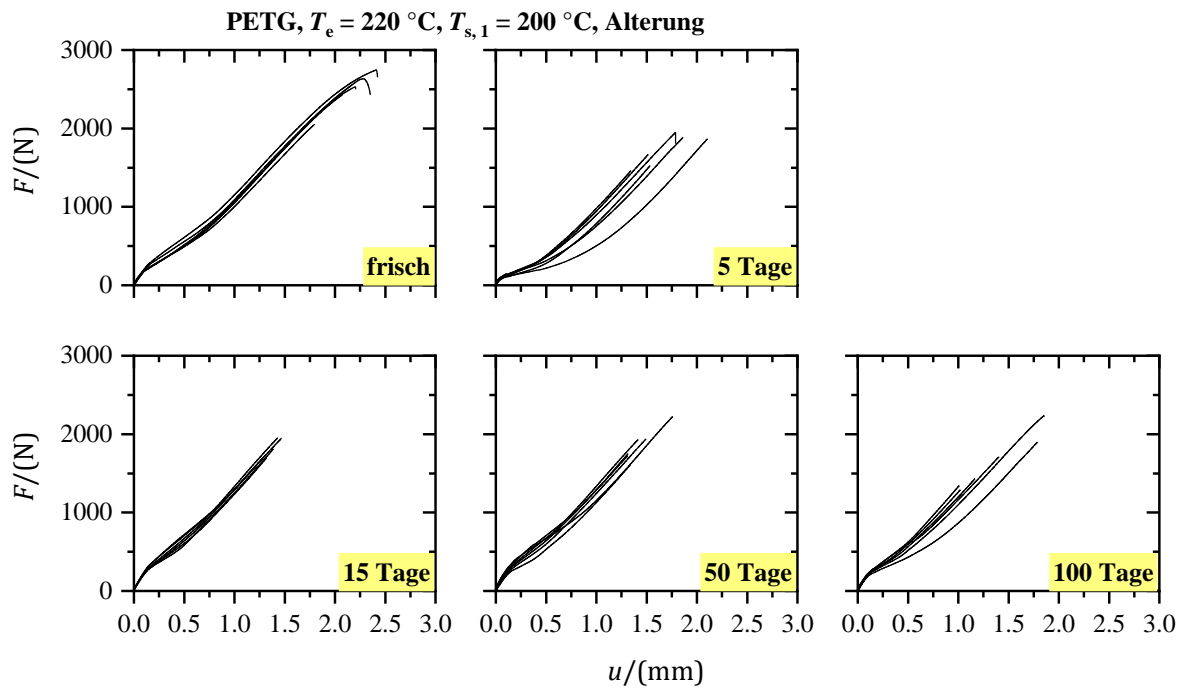


Abbildung 8-9: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Alterungszeiten (40 °C, 75 % r. F.).

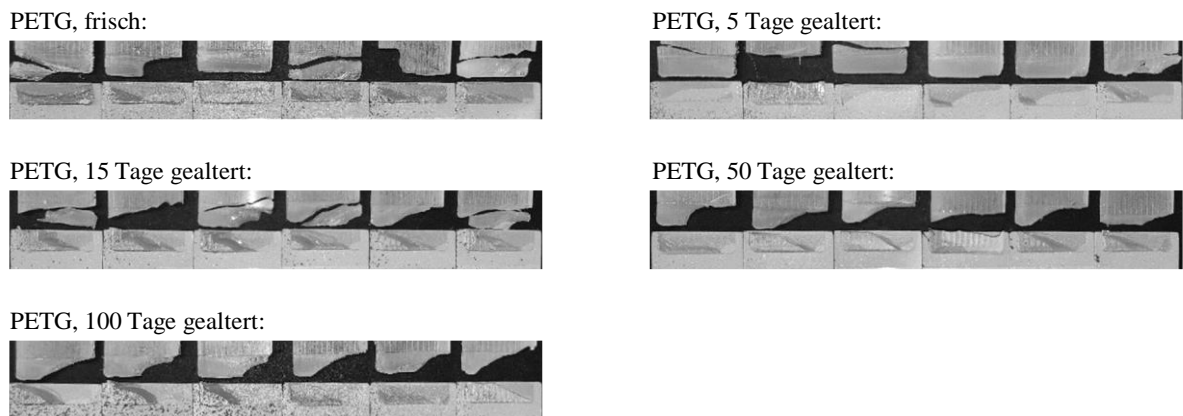


Abbildung 8-10: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Alterungszeiten (40 °C, 75 % r. F.).

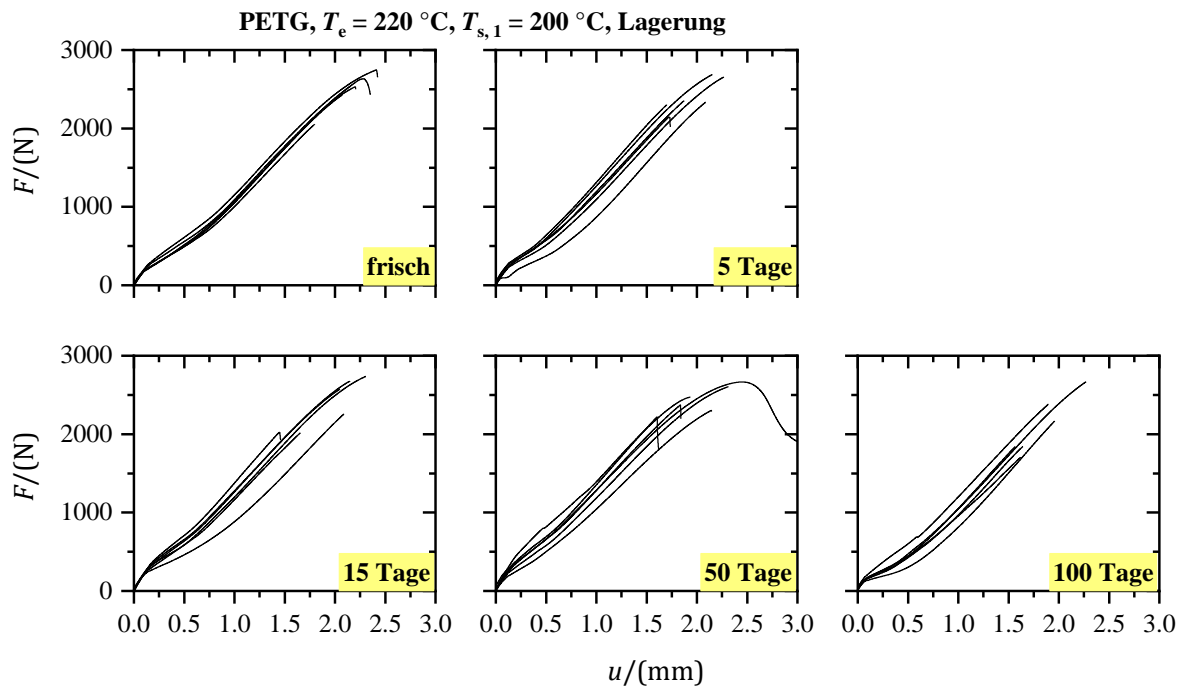


Abbildung 8-11: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Lagerungszeiten (23 °C , $< 8\%$ r. F.).

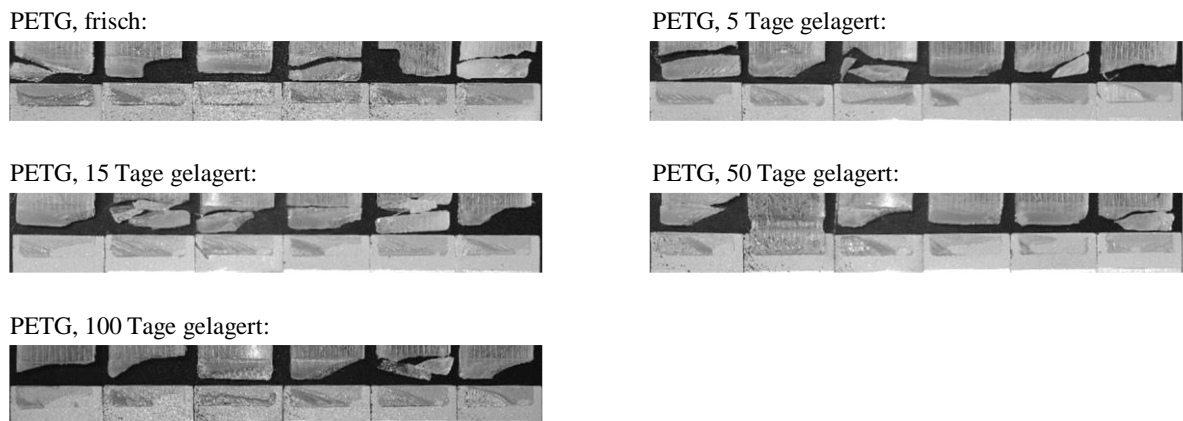


Abbildung 8-12: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PETG-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Lagerungszeiten (23 °C , $< 8\%$ r. F.).

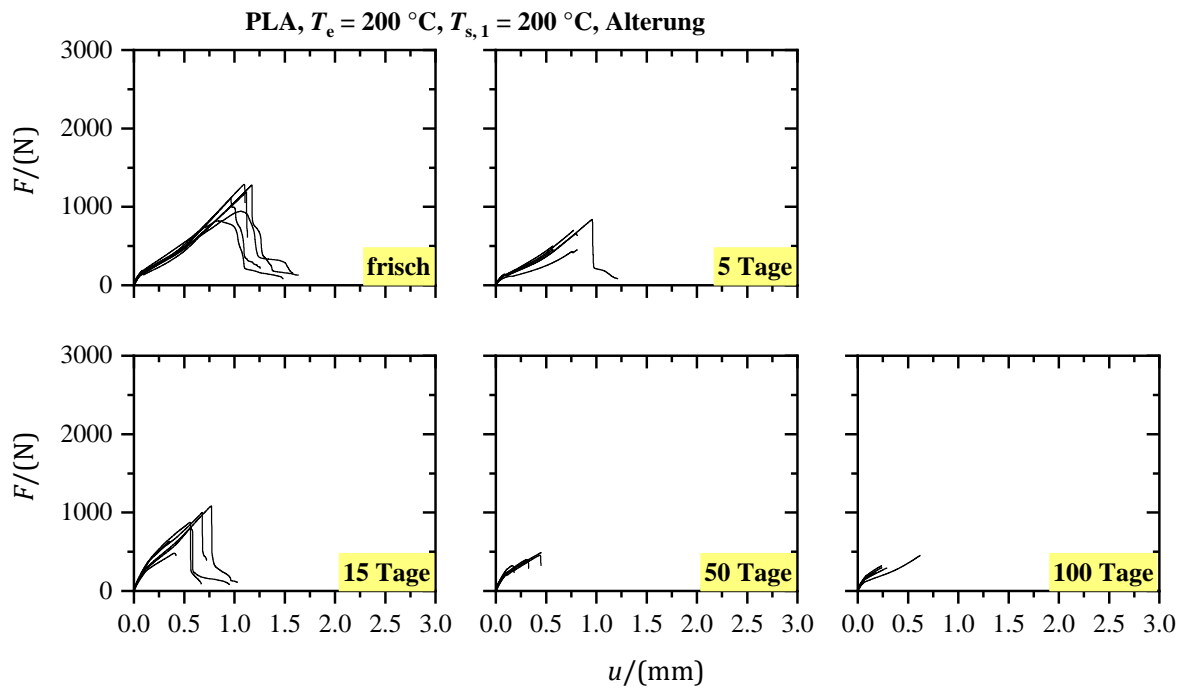


Abbildung 8-13: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Alterungszeiten (40 °C, 75 % r. F.).

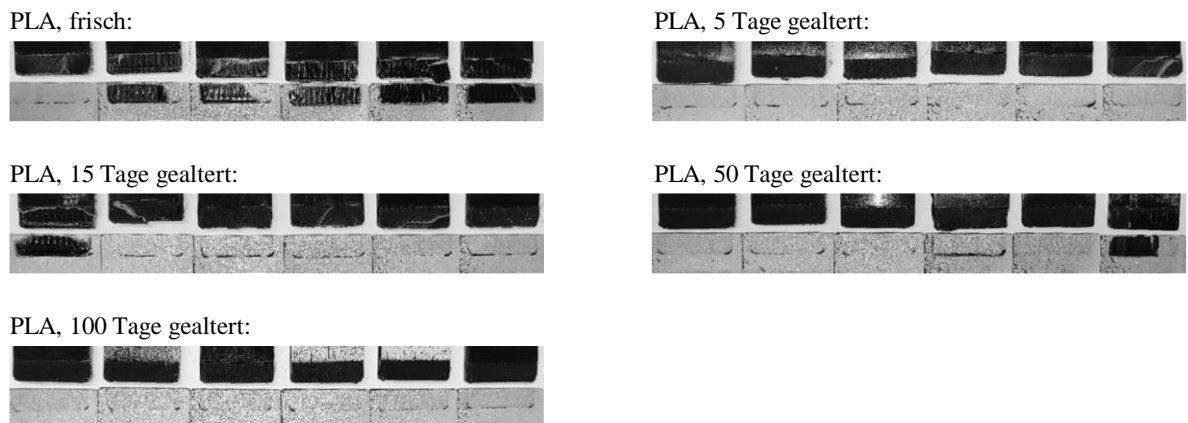


Abbildung 8-14: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Alterungszeiten (40 °C, 75 % r. F.).

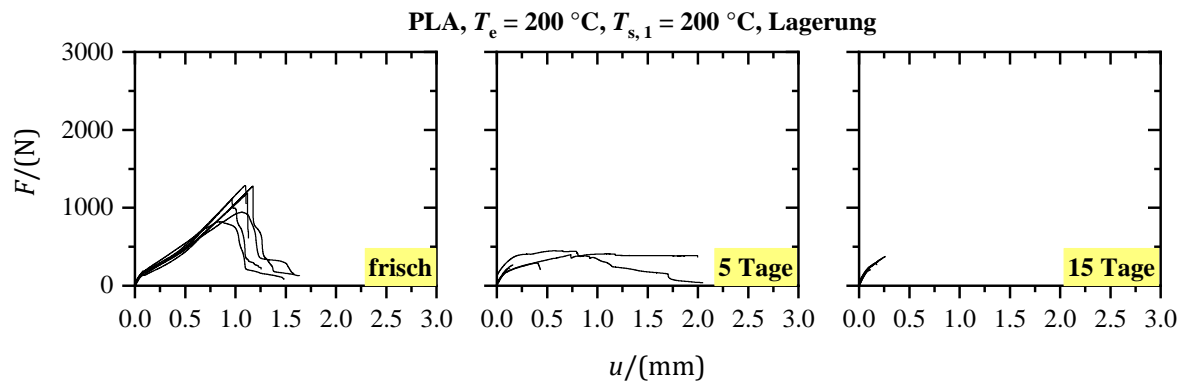


Abbildung 8-15: Kraft-Verschiebungsdiagramme $F(u)$ der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Lagerungszeiten (23 °C , $< 8\text{ % r. F.}$).

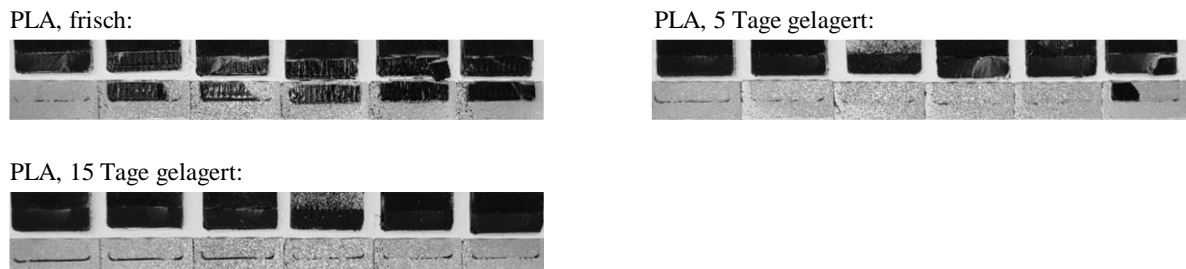


Abbildung 8-16: Bruchbilder (oben: Polymer-Fügeteil, unten: Aluminium-Fügeteil) der geprüften PLA-Aluminium-Zugscherproben nach verschiedenen (nominellen) Lagerungszeiten (23 °C , $< 8\text{ % r. F.}$).

8.3 Emissivitätsabschätzung und thermische Extrusionsstabilität

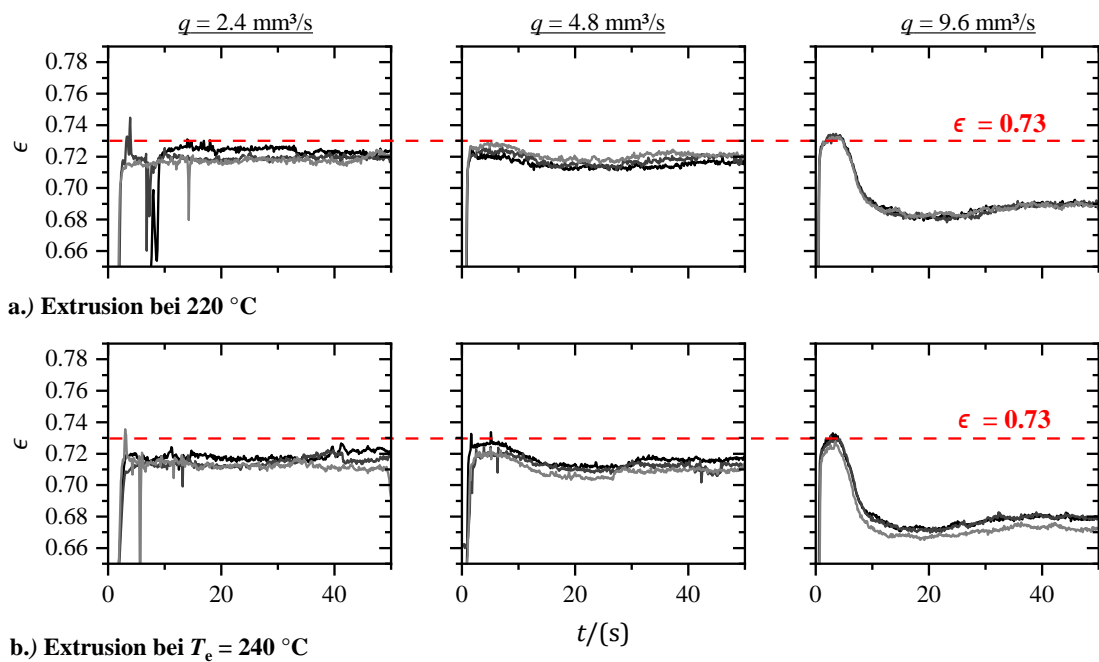


Abbildung 8-17: Abschätzung der Polymeremissivität ϵ nach Option 1. Extrusion der ABS Polymerschmelze bei verschiedenen Extrusionsraten q und Temperaturen (a, b).

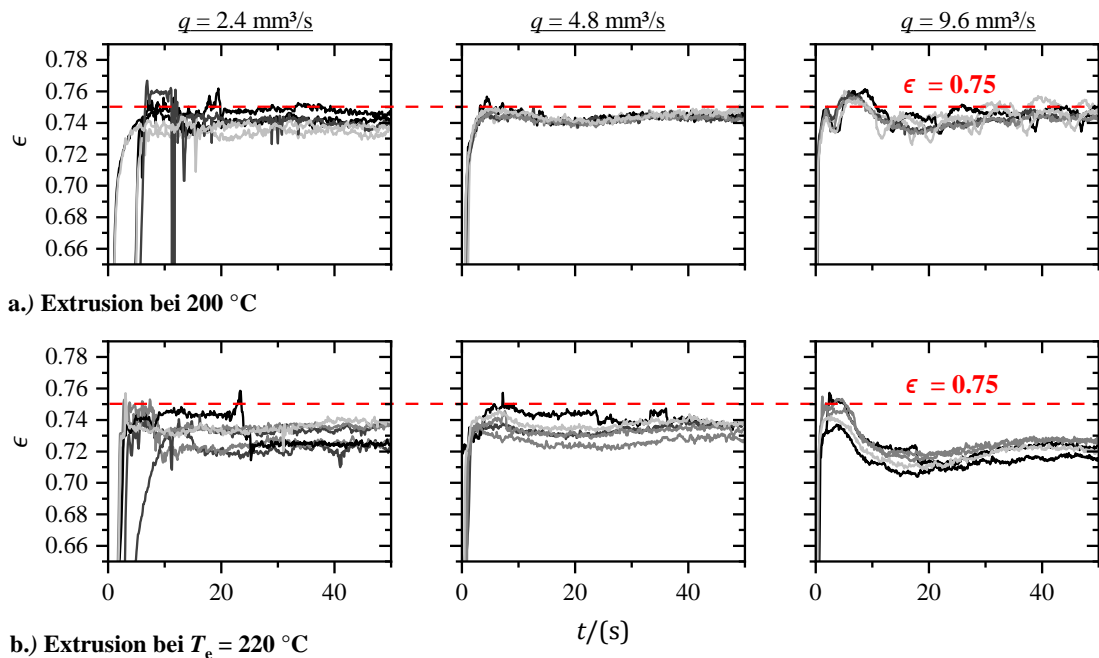


Abbildung 8-18: Abschätzung der Polymeremissivität ϵ nach Option 1. Extrusion der PETG Polymerschmelze bei verschiedenen Extrusionsraten q und Temperaturen (a, b).

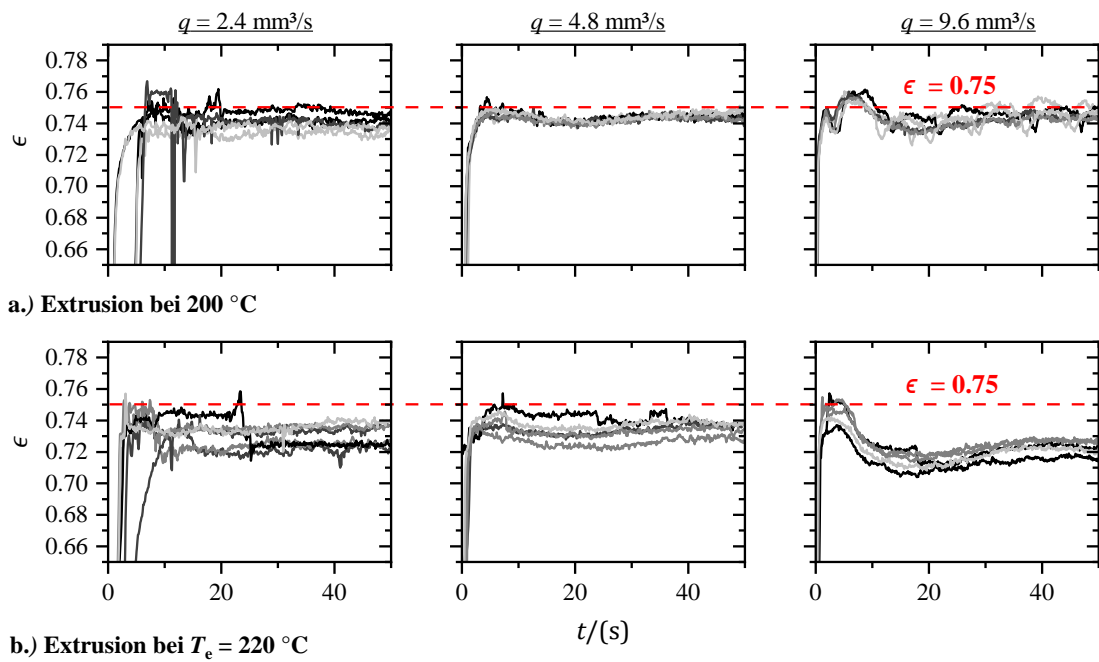


Abbildung 8-19: Abschätzung der Polymeremissivität ϵ nach Option 1. Extrusion der PLA Polymerschmelze bei verschiedenen Extrusionsraten q und Temperaturen (a, b).