



ceramic solutions



Antragstitel: Gering-adhäsive keramische Beschichtungen

Kennzeichnender Kurztitel: KeraCoat

Aktenzeichen: 30128-21/0

Bearbeitungszeitraum: KeraCoat

Abschlussbericht

122 Seiten

für

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Herr Dr. Jörg Lefèvre

Auftrag vom 11.06.2012

Rheinbach, den 29.01.2015

Dr. Dieter Nikolay (WZR)

Dipl.-Ing. Frank Mumme (KIMW)

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
2	Planung der Arbeiten lt. Projektantrag	3
2.1	AP1: Anforderung.....	4
2.2	AP2: Sol-Gel-Entwicklung und Voruntersuchungen	4
2.3	AP3: Prüffeld	4
2.4	AP4: Praxistests	5
3	Ergebnisse.....	5
3.1	AP1: Anforderung.....	5
3.2	AP2: Sol-Gel-Entwicklung und Voruntersuchungen	6
3.3	AP3: Prüffeld	59
3.4	AP4: Praxistests	98
4	Zusammenfassung und Bewertung	117
4.1	Bewertung der hergestellten Sol-Gel-Beschichtungen.....	117
4.2	Vergleich mit dem Stand der Technik	119
4.3	Ausblick.....	121

1 Aufgabenstellung

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen, insbesondere beim Spritzguss, wird heute Trennmittel auf Silikonbasis eingesetzt, um einige Beläge an der Werkzeugoberfläche zu vermeiden. Derartige Trennmittel stellen eine mittelbare und unmittelbare Belastung für die Umwelt dar.

Im Rahmen des Entwicklungsprojekts sollen neuartige Sol-Gel Schichten entwickelt werden, die zu möglichst geringen Entformungskräften beim Spritzgießen führen, damit Zykluszeiten minimiert werden können ohne den Einsatz von Trennmitteln. Die entwickelten Beschichtungen sollen die notwendige Haftung an der Werkzeugoberfläche, die Beständigkeit bei hohen Temperaturen und die hinreichende mechanische Beständigkeit aufweisen.

Folgende Verbesserungen lassen sich durch den planvollen Einsatz von Oberflächen- und Schichttechnologien erzielen:

- Erhöhung der Verschleißbeständigkeit
- Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit
- Reduzierung von Entformungskräften
- Reduzierung von Formbelägen
- Verbesserung von Gleiteigenschaften
- Schutz von polierten und strukturierten Flächen
- Erzeugung von gezielten Glanzgraden
- Verbesserung der Formteilqualität
- Zykluszeitoptimierung
- Reduzierung von Ausschussteilen

2 Planung der Arbeiten lt. Projektantrag

Die Arbeiten sind in fünf Arbeitspakete gegliedert.

2.1 AP1: Anforderung

Dieses Arbeitspaket umfasst eine Literatur- und Patentrecherche zu antiadhäsiven Sol-Gel-Systemen, eine Recherche nach einer Messvorrichtung für einen späteren Konstruktionsbau (**AP1.1** und **AP1.2**).

Nach Abschluss aller Recherchen sollen Kunststoffe festgelegt (**AP1.3**) und eine Vorauswahl von Sol-Gel-Systemen durchgeführt werden (**AP1.4**). Aus all diesen Punkten resultiert das Pflichtenheft mit dem Anforderungsprofil für die Sol-Gel-Systeme (**AP1.5**).

2.2 AP2: Sol-Gel-Entwicklung und Voruntersuchungen

Die Arbeiten im zweiten Arbeitspaket werden überwiegend parallel durchgeführt, da die Weiterentwicklung der Solen auf Untersuchungsergebnissen an Schichten basieren. Erste Beschichtungsversuche werden auf Stahlplättchen aus einem typischen Werkzeugstahl (1.2343 ESU) durchgeführt.

Hier werden, ein Sol-Gel-Verfahren favorisiert und optimiert, geeignete Sol-Gel-Schichten weiterentwickelt und Temperprogramme angepasst (**AP2.1-AP2.3**). Für die Charakterisierung der Schichten werden Oberflächenenergien ermittelt (**AP2.4-2.6**). Die Messung der Haft- und Gleitkräfte bei der Entformung der gespritzten Kunststoffteile ist das zentrale Bewertungskriterium für die Praxis. Hierzu wird eine Messtechnik entwickelt, um für diese Parameter messbare Werte zu erhalten (**AP2.7**).

Die Sol-Gel-Schichten sollen klassifiziert werden, d. h. die Auswertung aller Untersuchungsergebnisse und die Korrelation mit den Herstellungsparametern erfolgt (**AP2.8**).

Das Arbeitspaket endet mit der Konzeption einer Messvorrichtung in **AP2.9**.

2.3 AP3: Prüffeld

Im dritten Arbeitspaket werden die weiteren Arbeiten mit den entwickelten Solen und optimierten Parametern durchgeführt. Hierzu werden Probekörper beschichtet, die in ein Spritzgießwerkzeug eingesetzt und getestet werden können. Dafür wird die konzipierte Messvorrichtung hergestellt (**AP3.1** und **AP3.2**). Die beschichteten Werkzeuge sollen geprüft und die Entformungskraft gemessen werden (**AP3.3** und **AP3.4**).

Die Oberflächenenergien sollen mit den Haftkräften korreliert werden, um dann bereits bei der Messung der Oberflächenenergie von beschichteten Proben eine Aussage über die spätere Haftung gegenüber einer Kunststoffschmelze machen zu können(**AP3.5**).

2.4 AP4: Praxistests

In diesem Arbeitspaket sollen Versuche in der Praxis durchgeführt werden, wo sich die entwickelten Schichtsysteme an realen Bauteilen bewähren müssen.

In **AP4.1** wird ein praxisnahes Spritzgießwerkzeug hergestellt und in **AP4.2** eine Dünnschichtsensorik zur Ermittlung der Haftkräfte installiert.

AP4.3 umfasst die Entwicklung des Beschichtungsverfahrens mit Roboterunterstützung, wobei eine optimale Reproduzierbarkeit der Beschichtungseigenschaften, vor allem der Dicke, erreicht werden soll.

Weiter erfolgt die Beschichtung der Formeinsätze (**AP4.4**) und die Praxiserprobung im Dauereinsatz (**AP4.5**)

In **AP4.6** werden die im AP1 definierten Kunststoffe getestet und die Eignung der Beschichtung gegenüber diesen Kunststoffen bewertet.

Abschließend werden in **AP4.7** die ermittelten Haftkräfte mit den Vorversuchen korreliert, um auch hier eine Aussage über die Verwertbarkeit der Untersuchungsergebnisse im Labor zu erhalten.

3 Ergebnisse

Erste Ergebnisse wurden bereits im Zwischenbericht vom 07.12.2012 zusammengefasst. Hierauf wird nachfolgend verwiesen.

3.1 AP1: Anforderung

Siehe Zwischenbericht vom 07.12.2012.

3.2 AP2: Sol-Gel-Entwicklung und Voruntersuchungen

Die Vorversuche mit Sol-Gel-Systemen auf SiO₂-Basis zeigten (siehe Zwischenbericht vom 07.12.2012), dass nur Sol-Gel-Schichten mit funktionalen –CH₃-Gruppen, für deren Herstellung ein Methylethoxysilan als Precursor verwendet wurde, einen Kontaktwinkel über 90°erreicht haben. Das spricht für hydrophobe Eigenschaften.

Beim MTES ist im Vergleich zu dem TEOS eine Methylgruppe direkt an das Siliziumatom gebunden. Da die Methylgruppe chemisch nicht reagiert, verbleibt sie als organischer Rest im Polymernetzwerk, hierdurch wird der Vernetzungsgrad reduziert und bringt den Sol-Gel-Schichten hydrophobe Eigenschaften.

Aus diesen Gründen wurde sich bei weiterer Sol-Gel-Entwicklung auf diese Route konzentriert.

Außerdem sollen die entwickelten Sole auf Produktionsanforderungen ausgerichtet werden:

- Stabilität über mindestens einen Monat
- Applikationsverfahren wie Dip-Coating, als auch Sprühbeschichten. Es soll auf geometrisch komplizierte Oberflächengeometrien aufgebracht werden.

Nachfolgend wird exemplarisch die Synthese eines Sols mit anschließender Schichterzeugung beschrieben, um zu verdeutlichen, welche Arbeitsschritte notwendig sind und dass der Aufwand zur Herstellung eines Sols beträchtlich ist.

• Sol-Gel-Synthese

Das Sol wird aus einem Silan, Ethanol und Wasser und einem Katalysator in einem bestimmten Molarverhältnis hergestellt. Im ersten Schritt wird ein Precursor in Ethanol gelöst und unter kräftigem Rühren durch Zugabe von H₂O und dem Katalysator hydrolysiert. Hierzu werden HNO₃ für die Hydrolyse unter sauren Bedingungen und NH₄OH für die basenkatalysierte Hydrolyse verwendet. Diese Mischung wird bei Raumtemperatur, bzw. bei 60°C, je nach Rezeptur, weiter gerührt. Die Rührdauer beträgt von 1 bis 10 Stunden, je nach Rezeptur. Ziel ist ein vollständiger Ablauf der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen.

Im zweiten Schritt (für gefüllte Sole) wird eine Pulvermischung aus mikro- und nano-Partikeln zur Sol-Lösung beim Rühren zugegeben und anschließend im Ultraschallbad innerhalb von 2 Stunden dispergiert.

So hergestelltes Sol wird zwischen 1 und 3 Tagen zur Stabilisierung stehen gelassen.

- **Dip-Coating**

Die Beschichtung im Dip-Coating-Verfahren wurde mit einer Lineareinheit durchgeführt. Mit dieser war es möglich, Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen 0,1mm/sek und 10mm/sek zu realisieren. Die Lineareinheit inklusive Steuerprogramm wurde durch WZR entwickelt. Die handpolierten Plättchen wurden erst mit Aceton gereinigt. Die gereinigte Probe wird mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10,0mm/sek in das Sol getaucht, kurz dort gehalten und mit der Geschwindigkeit von 1,0mm/sek wieder herausgezogen (siehe Abbildung 1). Hierdurch bildet sich eine Schicht, die durch Trocknung bei 110°C und anschließendem Trocknen bei 250°C für 2 Stunden verfestigt wird.



Abbildung 1: Lineareinheit zur Beschichten

3.2.1 Entwicklung der funktionellen Sol-Gele mit MTES (Methyltriethoxysilan), MTMS (Methyltrimethoxysilan) und TMES (Trimethoxysilan)

Bei der Entwicklung der funktionalen Sol-Gele für die Sol-Herstellung wurden MTMS, MTES und TMES als Precursor (Rez.5 und Rez.15) oder co-Precursor verwendet.

Bei der co-Precursor-Route gibt es folgende Variationen für die Sol-Gel-Herstellung:

- Vorhydrolyse von Precursor (TEOS) und Substitution mit MTES, bzw. TMES (Rez1. und Rez.4)
- Gemeinsame Hydrolyse von Precursor (TEOS) und co-Precursor (MTES) (Rez.2 und Rez.3)

Die Auswahl der Sol-Rezepturen erfolgte auf Basis von wissenschaftlichen Artikeln.

Im Rahmen einer Sol-Entwicklung wurde ein Sol nach bestimmter Rezeptur hergestellt und damit handpolierte Plättchen (40x15mm) beschichtet und visuell bewertet.

Für das Erzielen einer besseren Haftung und alternativ einer Strukturierung wurde auch versucht, das Substrat erst mit einem Untergrund und anschließend mit einem funktionalen Sol-Gel zu beschichten. TEOS-Sol wurde für die bessere Haftung verwendet und diente als Haftgrund und um eine erhöhte Härte zu erreichen, wurde eine Strukturierung in die Oberfläche gebracht.

Es wurde auch die Lagenzahl variiert, um eine Auswirkung auf die Eigenschaften zu ermitteln.

Die Einbrenntemperatur wurde von 250°C bis zu 350°C variiert, dabei blieb die Aufheizrate von 200 K/h und Haltezeit von 2 h konstant.

Um eine erste Aussage über hydrophobe Eigenschaften zu bekommen, wurde ein Tropfentest mit Wasser an den meisten beschichteten Proben durchgeführt. Es wurden für die Tropfen zwei verschiedene Pipetten-Arten, mit Tropfenvolumen 20 µl und 50 µl verwendet. Ein exemplarisches Bild ist in Abbildung 2 zu sehen. Die Messwerte des Kontaktwinkels (KW) und Bilder vom Projektpartner Kunststoffinstitut (KIMW) sind hierzu dargestellt.

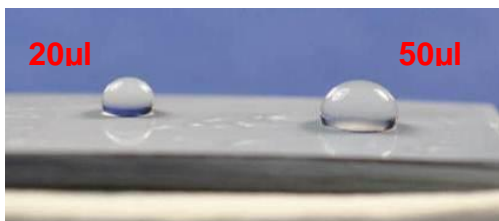


Abbildung 2: Tropfentest an einer beschichteten Probe

3.2.1.1 Sol-Gele mit TEOS als Precursor, MTES, bzw. TMES als co-Precursor

- **Vorhydrolyse von TEOS und Substitution mit MTES, bzw. TMES (Rez1. und Rez.4)**
 - TEOS-MTES-Sol (Rez.1)

Das Sol ist über einen Monat stabil. Die Beschichtung ist leider fleckig.

Die beschichteten Proben mit Tropfentest und ermittelten Kontaktwinkelmessungen sind in Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 5, Abbildung 6, Abbildung 7 dargestellt.

Nach visueller Bewertung der Proben, beschichtet mit TEOS-MTES-Sol nach Rezeptur 1, Probe S 63 (ein TEOS-Sol mit keramischem Feststoff, Menge 1, wird fortan abgekürzt mit TEOS-FS1) als Untergrund für Mikrostruktur der Oberfläche, gebrannt bei 250°C) hat eine schlechtere Benetzung mit Wasser. Siehe Abbildung 7.

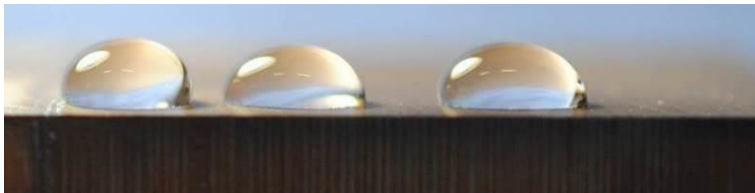


Abbildung 3: Tropfentest, TEOS-MTES-Sol (Rez.1), 4 Lagen (5min), 350°C, 2h (Probe S26)

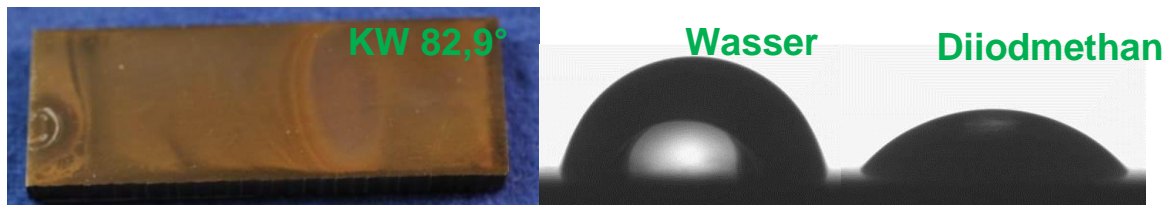


Abbildung 4: TEOS-MTES-Sol (Rez.1), 1 Lage (16h), 250°C, 2h (Probe S40)

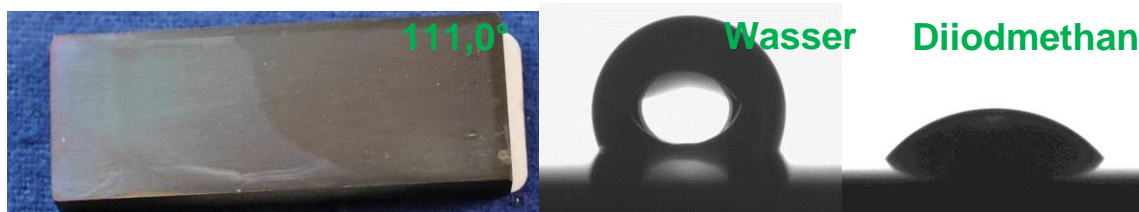


Abbildung 5: TEOS-MTES-Sol (Rez.1), 1 Lage (16h), 350°C, 2h (Probe S41)

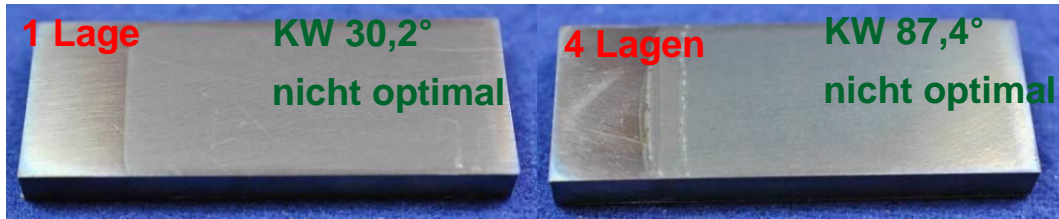


Abbildung 6: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage); TEOS-MTES-Sol (Rez.1), 1 Lage (5 min), 350°C, 2h (Probe S61) und 4 Lagen (5 min), 350°C, 2h (Probe S62)

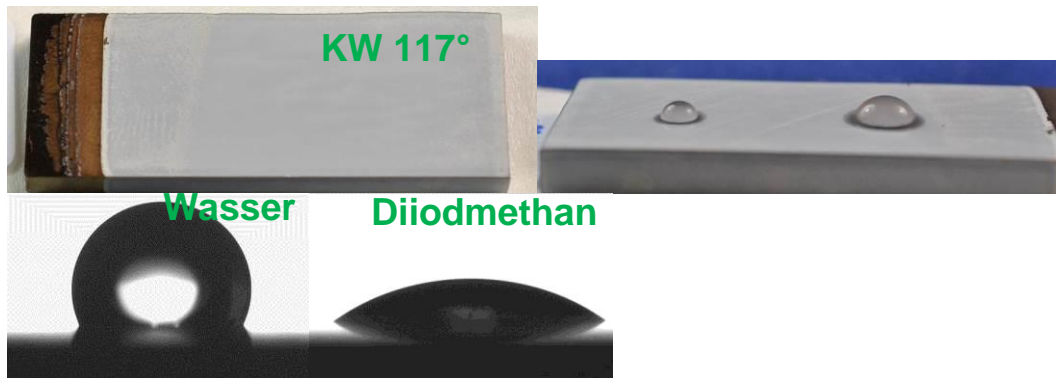


Abbildung 7: TEOS-FS1 (1. Lage) als Haftgrund und Mikrostruktur; TEOS-MTES-Sol (Rez.1), 4 Lagen (5 min), 250°C, 2 h (Probe S63)

- TEOS-TMES-Sol (Rez.4)

Das Sol hat eine kurze Gelzeit, d. h. dass das Sol nicht stabil ist und in einigen Tagen geliert. Die Beschichtung sieht visuell gut aus. Hier wurde die Zeit der Vorhydrolyse vom TEOS variiert: für Rez.4-1 ist sie kurz und für Rez.4 ist sie lang. Die beschichteten Proben sind in Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 zu sehen.

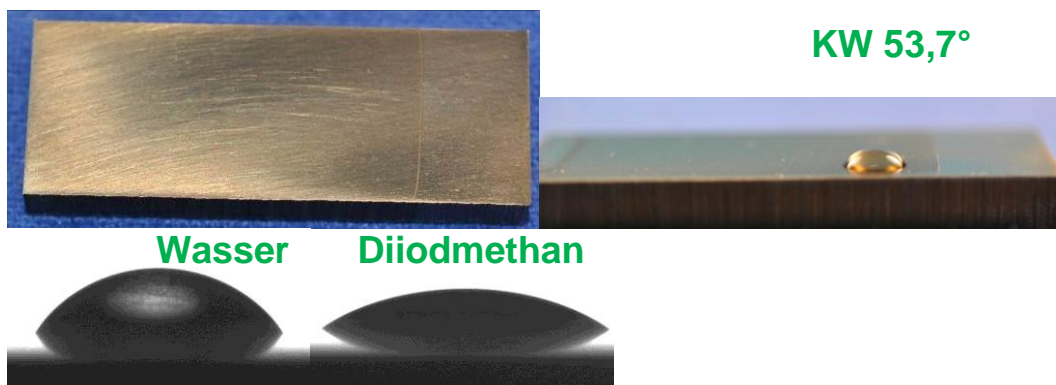


Abbildung 8: TEOS-TMES-Sol (Rez.4-I), 1 Lage (5min), 250°C, 2h (Probe S47)

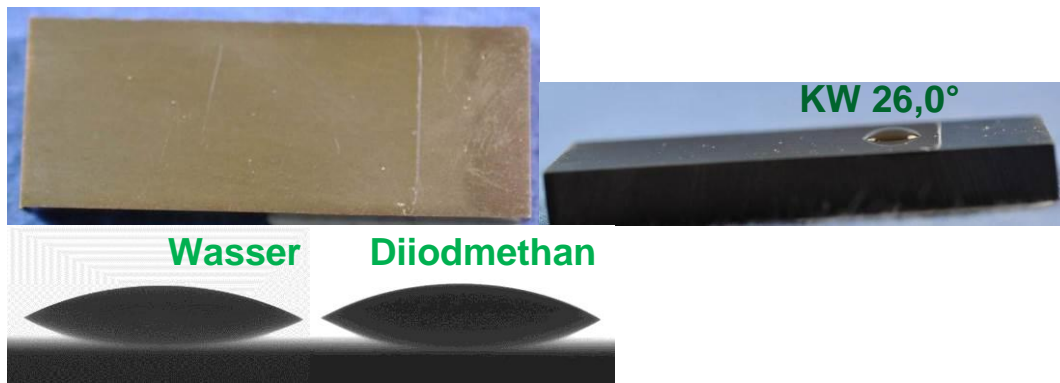


Abbildung 9: TEOS-TMES-Sol (Rez.4-I), 1 Lage (5min), 350°C, 2 h (Probe S48)



Abbildung 10: TEOS-Sol (1. Lage) als Haftgrund, TEOS-TMES-Sol (Rez. 4), 1 Lage (5min), 250°C, 2h (Probe S55)

- **Gemeinsame Hydrolyse von TEOS und MTES (Rez.2 und Rez.3)**
 - TEOS-MTES-Sol (Rez.2)

Da die Sol-Gel-Beschichtung, hergestellt nach Rezeptur 2, in Vorversuchen vielversprechend abgeschnitten hatte, und vor allem ein Kontaktwinkel mit Wasser von **110°**, (Abbildung 11) gemessen wurde, aber die Rezeptur nicht optimal ist, sollen verschiedene Variationen dieses Rezeptes getestet werden:

- Konzentration des Katalysators geringer (Rez.2) und höher (Rez.2a)
- Test mit Additiv: es wurden zwei Variationen der Rezeptur 2a getestet: 2a-1 und 2a-2. Die Rezeptur 2a-1 ohne Additiv, 2a-2 mit der Zugabe von Additiv

Das Sol ist milchig und hat eine kurze Gelzeit von ca. einer Woche. Das macht es für die Produktion wirtschaftlich uninteressant. Die Beschichtung ist fleckig. Die Probe, beschichtet nach Rezeptur 2, ist in Abbildung 11 zu sehen.

Hohe Kontaktwinkel mit Wasser weisen die Proben S64 (4 Lagen) und S65 (1 Lage) auf, die mit einer TEOS-FS1-Schicht als Untergrund für eine Strukturierung versehen sind. Außerdem hat die obere Schicht, bzw. Schichten, über eine Zeit von ca. 20 Minuten keine Wechselwirkung mit Wasser. Das ist in Abbildung 13 und in Abbildung 14 dargestellt.

Die beschichteten Proben mit unterschiedlichem Untergrund und Lagenzahl sind in Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt. Hierzu wurden die Oberflächenenergien ermittelt.

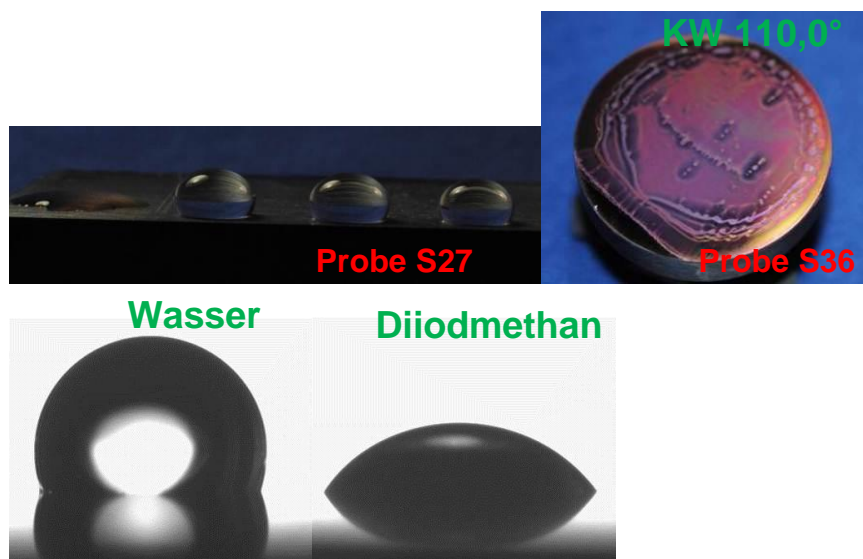


Abbildung 11: TEOS-MTES-Sol (Rez.2), 4 Lagen (5 min), 350°C, 2h (Proben S27, S36)



Abbildung 12: TEOS-Sol (1 Lage) als Haftgrund, TEOS-MTES-Sol (Rez.2), 3 Lagen (5 min), 350°C, 2h (Probe S60)

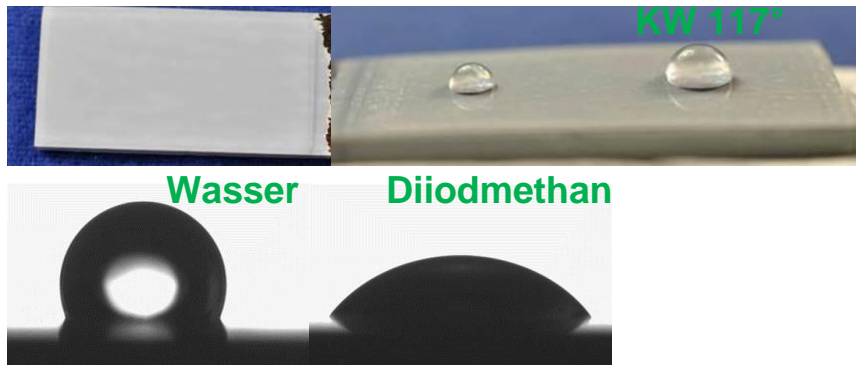


Abbildung 13: TEOS-FS1 (1. Lage) als Haftgrund und Mikrostruktur, TEOS-MTES-Sol (Rez.2), 4 Lagen (5 min), 250°C, 2h (Probe S64)

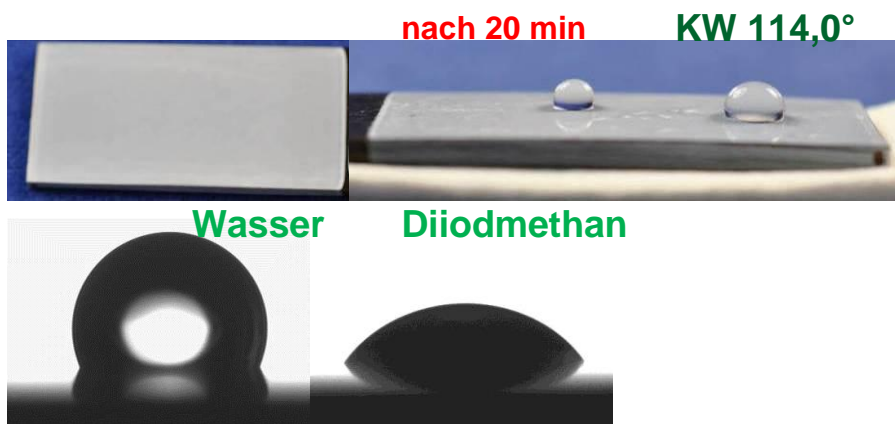


Abbildung 14: TEOS-FS1 (1. Lage) als Haftgrund und Mikrostruktur, TEOS-MTES-Sol (Rez.2), 1 Lage (16h), 250°C, 2h (Probe S65)

Sol-Herstellung Rez.2a:

Hier wurde versucht die Stabilität des Sols zu verlängern.

Das Sol Rez.2a-1, ohne Additiv ist ein klares Sol, ohne Rückstand, aber die Gelzeit ist etwas länger als 1 Woche. Die Beschichtung ist homogen und durchsichtig. Der Kontaktwinkel wurde an dieser Probe nicht gemessen (siehe in Abbildung 15).

Das Sol Rez.2a-2, mit Additiv, ist ein leicht milchiges Sol, kaum Rückstand. Das Sol weist eine Stabilität von nur 1-2 Tagen auf. Also verkürzt das Additiv die Tropfzeit auf bis zu einen Tag. Die Beschichtung ist nicht homogen und milchig. Der Kontaktwinkel dieser Probe wurde ebenfalls nicht gemessen. Siehe in Abbildung 16.

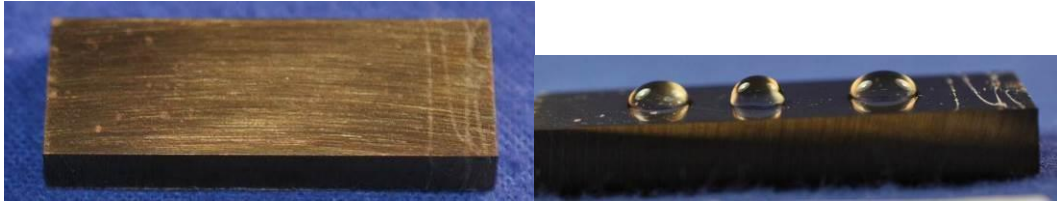


Abbildung 15: TEOS-MTES-Sol (Rez.2a-1), 4 Lagen (5 min), 250°C, 2h (Probe S37)

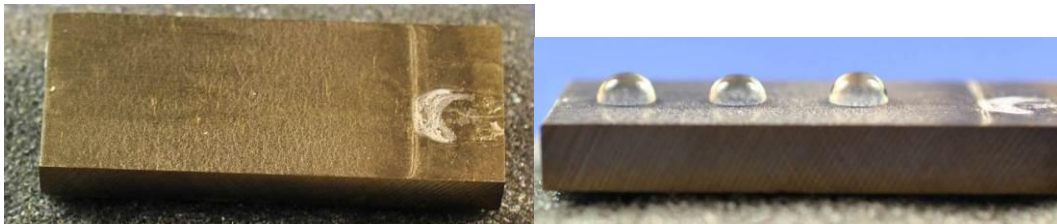


Abbildung 16: TEOS-MTES-Sol (Rez.2a-2), 4 Lagen (5 min), 250°C, 2h (Probe S38)

- TEOS-MTES-Sol, (Rez.3)

Das Sol ist milchig und nicht stabil, die Tropfzeit beträgt ca. eine Woche. Die Beschichtung sieht fleckig aus.

Die beschichtete Probe mit dem Tropfentest ist in Abbildung 17 zu sehen.

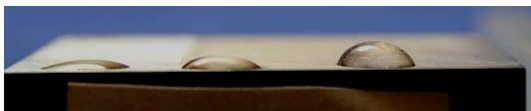


Abbildung 17: TEOS-MTES-Sol (Rez.3), 4 Lagen (5min), 350°C, 2 h (Probe S28)

3.2.1.2 Sol-Gele mit MTMS und MTES als Precursor

In diesem Abschnitt wurden für die Herstellung der Sol-Gele MTMS und MTES als Ausgangsstoffe eingesetzt.

- MTMS als Precursor (Rez.5)
 - MTMS-Sol, (Rez.5)

Dieses Sol ist trüb und bildet bereits während der Herstellung einen Rückstand. Das Sol hat eine Gelzeit von mehreren Monaten (was eigentlich gut ist), jedoch ist die Trübung und die Rückstandbildung für eine Applikation nicht optimal.

Die beschichteten Proben mit unterschiedlichem Untergrund und Lagenzahl sind unten dargestellt.

In Abbildung 18 und Abbildung 19, ist zu sehen, dass bei dieser Rezeptur die Brenntemperatur auf die hydrophoben Eigenschaften keinen Einfluss hat. Die Werte der Kontaktwinkel für Brenntemperatur 250°C (79,4°) und 350°C (81,8°) kann man als gleichwertig einstufen.

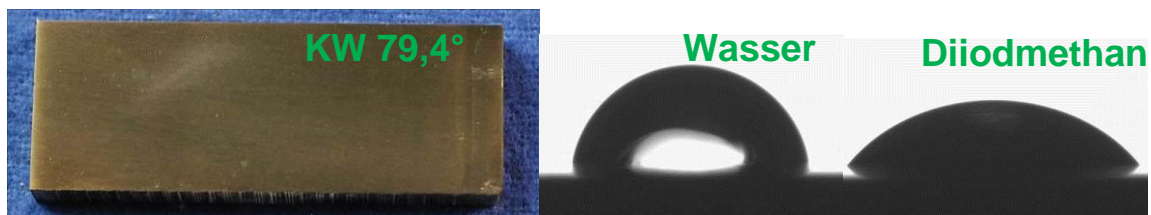


Abbildung 18: MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 250°C, 2 h (Probe S42)

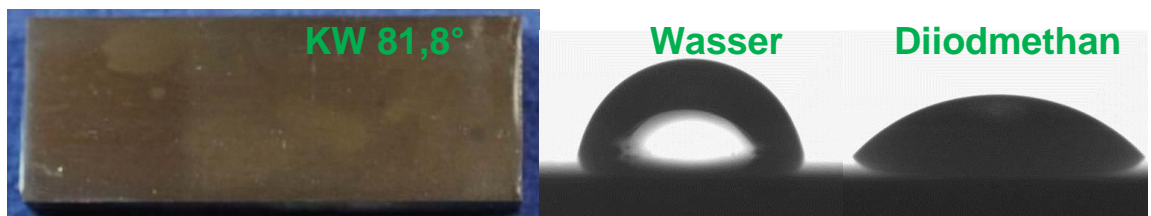


Abbildung 19: MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 350°C, 2 h (Probe S43)

Die Proben, die mit einem TEOS-Sol-Untergrund versehen sind, haben einen höheren Kontaktwinkel bei der Brenntemperatur von 250°C als bei 350°C, die ermittelten Werte der Kontaktwinkel betragen 65,5° und 55,9°. Siehe Abbildung 20 und Abbildung 21.

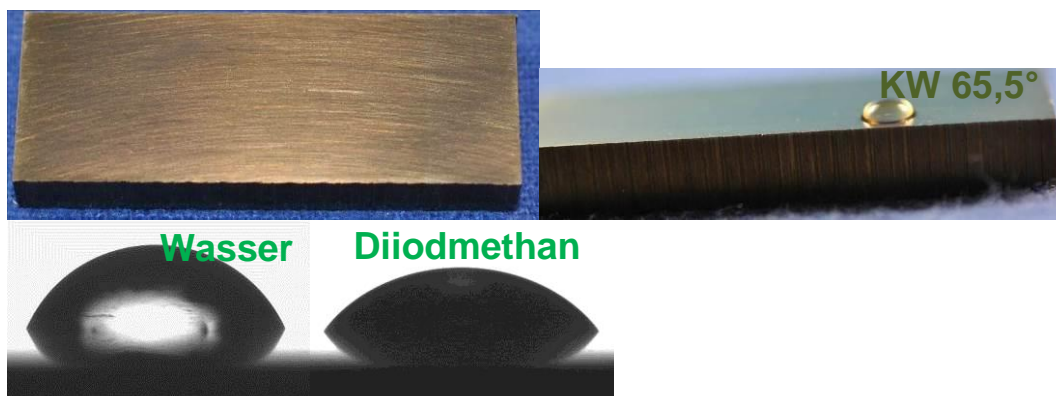


Abbildung 20: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage), MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 250°C, 2 h (Probe S50)

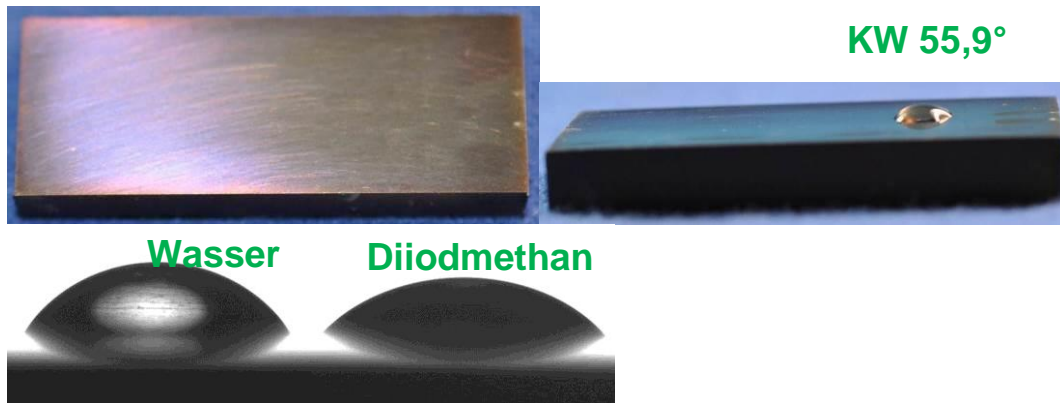


Abbildung 21: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage), MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 350°C, 2 h (Probe S49)

TEOS-FS1, als Untergrund für eine Strukturierung, hat eine Gegenwirkung, d. h. die Wassertropfen verlaufen und der Kontaktwinkel beträgt 25,6° (Abbildung 22). Eine Erklärung könnte darin bestehen, dass beim Eintauchen der TEOS-FS1-Schicht in das MTMS-Sol eine Reaktion beginnt, wodurch die obere Schicht hydrophile Eigenschaften annimmt.

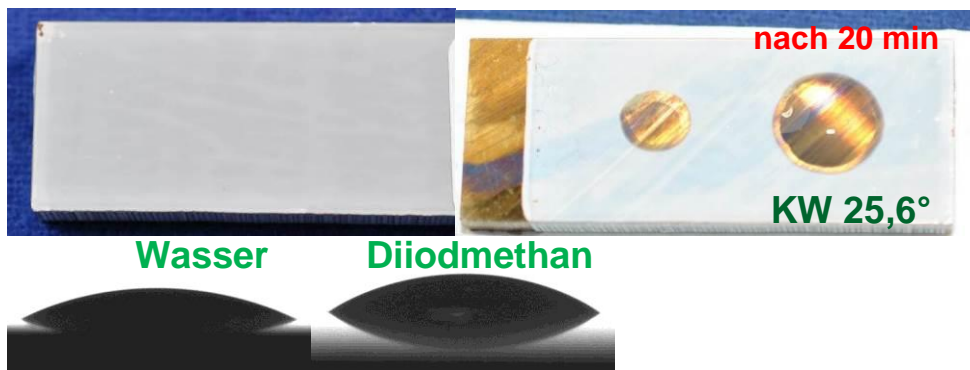


Abbildung 22: TEOS-FS1 (1. Lage) als Haftgrund und Mikrostruktur, MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 250°C, 2h (Probe S66)

Es wurden auch Versuche zur Reproduzierung der Sol-Herstellung und Beschichtung gemacht. Die Proben wurden erst mit dem TEOS-Sol als Haftgrund und anschließend mit dem funktionalen Sol beschichtet und anschließend bei verschiedenen Temperaturen 250°C, 300°C und 350°C getempert. Die ermittelten Werte für die Oberflächenenergien unterscheiden sich von früheren Versuchen: z.B. Kontaktwinkel für die Proben getempert bei 250°C beträgt 65,5° und 41,6° (Abbildung 20 und Abbildung 23); getempert bei 350°C beträgt 55,9° und 35,3° (Abbildung 21 und Abbildung 25). Hieraus kann man schließen, dass diese Rezeptur und das

Beschichtungsverfahren nicht reproduzierbar sind. Es könnte sein, dass die Ursache dafür ein zu großer Anteil des Lösungsmittels im Solsystem ist. Die weitere Verfolgung dieser Rezeptur wurde unterbrochen. Reproduktionss-Versuch siehe in Abbildung 23, Abbildung 24, Abbildung 25.



Abbildung 23: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage), MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 250°C, 2h (Probe S57)

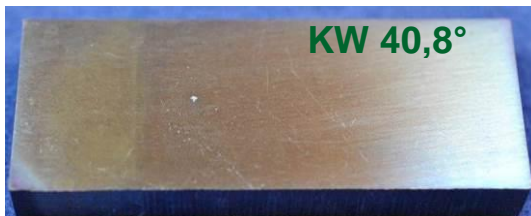


Abbildung 24: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage), MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 300°C, 2h (Probe S58)

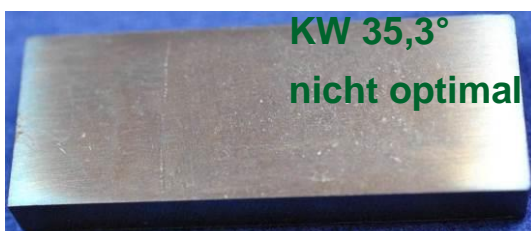


Abbildung 25: TEOS-Sol als Haftgrund (1. Lage), MTMS-Sol (Rez.5), 1 Lage (16h), 350°C, 2h (Probe S59)

- MTES Methyltriethoxysilan als Precursor (Rez.15)
 - MTES-Sol, (Rez.15)

Das Sol ist nach dem Herstellen klar und bleibt über Monate stabil. Die Beschichtung sieht optisch gut aus.

Die beschichteten Proben mit Tropfentest und ermittelten Werten der Kontaktwinkel sind in Abbildung 26 dargestellt.

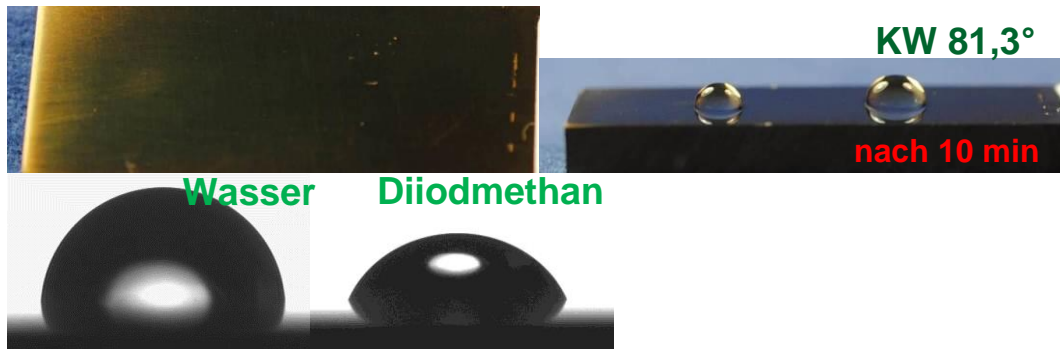


Abbildung 26: MTES-Sol (Rez.15-0 ohne Partikel), 1 Lage, 250°C, 2 h (Probe S81)

Zwischenfazit

Die getesteten Sol-Rezepturen basieren grundsätzlich auf wissenschaftlichen Veröffentlichungen, jedoch mussten immer einige Details der Synthese eigenständig erarbeitet werden, da nie alle Details in den Veröffentlichungen beschrieben sind.

Z. B. das Sol auf Basis TEOS-MTES (Rez.2), zeigte schon in Vorversuchen bessere hydrophobe Eigenschaften, aber bei der nachhergestellten Rezeptur war das Sol nicht optimal. Das Sol hat eine kurze Haltbarkeit von etwa einigen Tagen, die Beschichtung ist fleckig. Einige vorgenommene Variationen an der Rezeptur waren nicht erfolgreich.

Einen höheren Kontaktwinkel mit Wasser (114°) haben die Proben (S64 und S65). An dieser Stelle soll betont werden, dass solche Werte ansonsten nur durch Zugabe von fluorhaltigen Additiven erreicht werden können. Hier ist es gelungen durch eine Kombination von 2 Solen:

- TEOS-FS1-Lage als Untergrund: durch gefülltes TEOS-Sol mit SiO₂-Mikropartikeln eine Mikrorauigkeit auf die Oberfläche zu bringen
- TEOS-MTES-Sol-Schichten (Rez.2), bzw. mehrere Schichten: der Einsatz der funktionalen hydrophoben Gruppen (-CH₃)

Die Kombination der nano-mikro-binären Struktur und hydrophoben CH₃-Gruppen verleihen den Sol-Gel-Schichten sehr gute hydrophobe Eigenschaften. Eine weitere Reduzierung der Oberflächenenergie (einhergehend mit noch höherem Kontaktwinkel gegen Wasser) ist sonst nur durch Fluormodifizierung der Sol-Gele möglich, was

umwelttechnisch bedenklich ist. Damit beschichtete Proben weisen superhydrophobe Eigenschaften auf, mit einem Kontaktwinkel von ca. 150°.

Diese Art der Herstellung führt zu zusätzlichem Aufwand, wie Rohstoffkosten und Zeitaufwand, da mindestens zwei Arten der Sol-Systeme hergestellt werden müssen.

Das MTES-Sol, (Rez.15-0) hat als vielversprechendes organisch modifiziertes Sol-System abgeschnitten und wird weiter entwickelt. Weiterführend wird versucht dieses Sol mit Partikeln zu füllen und damit Proben zu beschichten.

3.2.2 Weiterentwicklung und Abscheidung von MTES-Sol (Rez.15-0) mit keramischen Partikeln

Nachdem in den Vorversuchen eine Vielzahl an Solen hergestellt und bewertet wurde, wird sich jetzt auf eine Basisrezeptur (Rez.15-0) festgelegt, die weiter optimiert wird.

In diesem Abschnitt des Arbeitspaketes wurde MTES-Sol weiterentwickelt. Das Sol wurde mit Partikeln gefüllt und so versucht eine dickere und vermutlich härtere Schicht und gleichzeitig eine Strukturierung der Oberfläche zu erzeugen.

Um eine optimale Struktur der Oberfläche zu erhalten, wurde MTES-Sol mit unterschiedlichem mikro-/nano-Partikeln-Verhältnis in der Mischung gefüllt. Durch eine Variation des Verhältnisses von mikro- und nano- Partikeln, sowie des Füllgrades, wurde versucht, Einfluss auf die Faktoren der hydrophoben Eigenschaften zu nehmen.

Details zu Pulvereigenschaften und Pulvermischungen wurden aus dem Abschlussbericht entfernt.

Die Schichtabscheidung erfolgte durch Dip-Coating. Die Proben wurden mit einer Lage beschichtet, bei 250°C getempert und anschließend geprüft, visuell bewertet und charakterisiert. Auf die Schicht wurde ein Wassertropfen platziert und ca. 20 min einwirken gelassen, um eine Wechselwirkung von Wasser-Beschichtung zu beobachten. Bei allen Proben ist zu betrachten, dass das Wasser die Beschichtung innerhalb von 20 Minuten, unabhängig von Pulvermischung und Füllgrad, nicht beeinträchtigt.

- MTES-Sol, gefüllt mit nano-Partikeln (Pulvermischung Nr.1): Die Beschichtung sieht gleichmäßig aus, das ist in Abbildung 27 veranschaulicht. Der Kontaktwinkel beträgt $94,8^\circ$.
 - MTES-Sol, gefüllt mit einer Mischung von mikro- und nano-Partikeln (Pulvermischung Nr.3, 4 und 5): Es wurden Partikelsorte und Füllgrad variiert. Die Beschichtung ist nicht optimal homogen. Es ist ersichtlich, dass eine ungleichmäßig handpolierte Oberfläche der Probe die Ursache dafür ist. Die ermittelten Werte der Kontaktwinkel sind gleichwertig und liegen im Bereich von $94,8^\circ$ bis $100,0^\circ$. Ein höherer Kontaktwinkel von $100,0^\circ$ wurde bei erhöhtem Feststoffgehalt der Sole erreicht. Das ist in Abbildung 30, Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 33 und in Abbildung 34 zu sehen.
 - MTES-Sol, gefüllt mit einer Mischung von mikro- und nano-Partikeln (Pulvermischung Nr.2): Die beschichteten Proben (Sol Rez.15-0-2-10) weisen eine gleichmäßige und homogene Schicht auf. Der Feststoffgehalt wurde variiert. Siehe Abbildung 28, Abbildung 29.
-
- Nano-Pulver-Mischung Nr. 1: Rez.15-0-1

Geringer Feststoffanteil:

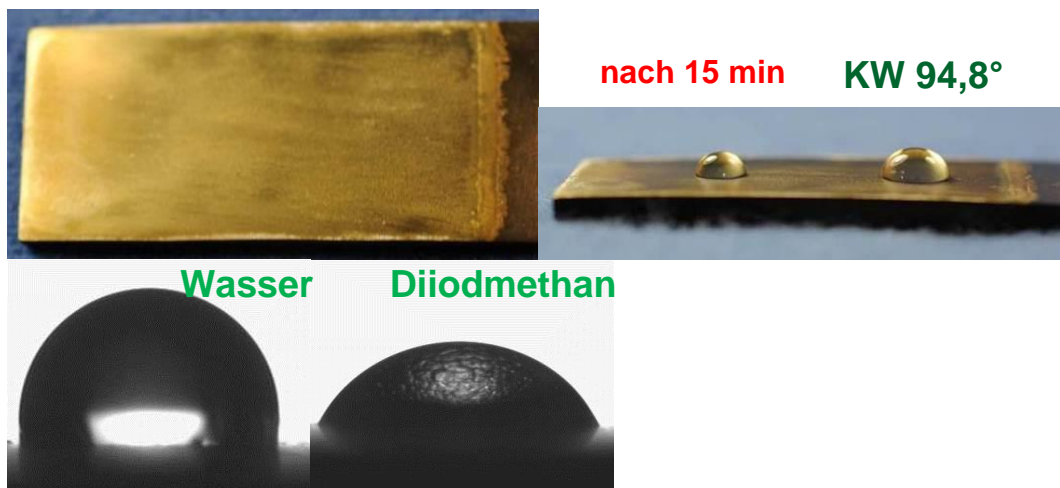


Abbildung 27: MTES-Sol (Rez.15-0-1 mit Nano-Partikeln Mischung Nr.1, geringer Feststoffanteil), 2 Lagen, 250°C , 2h (ProbeS83)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 2: Rez.15-0-2-1

Geringer Feststoffanteil

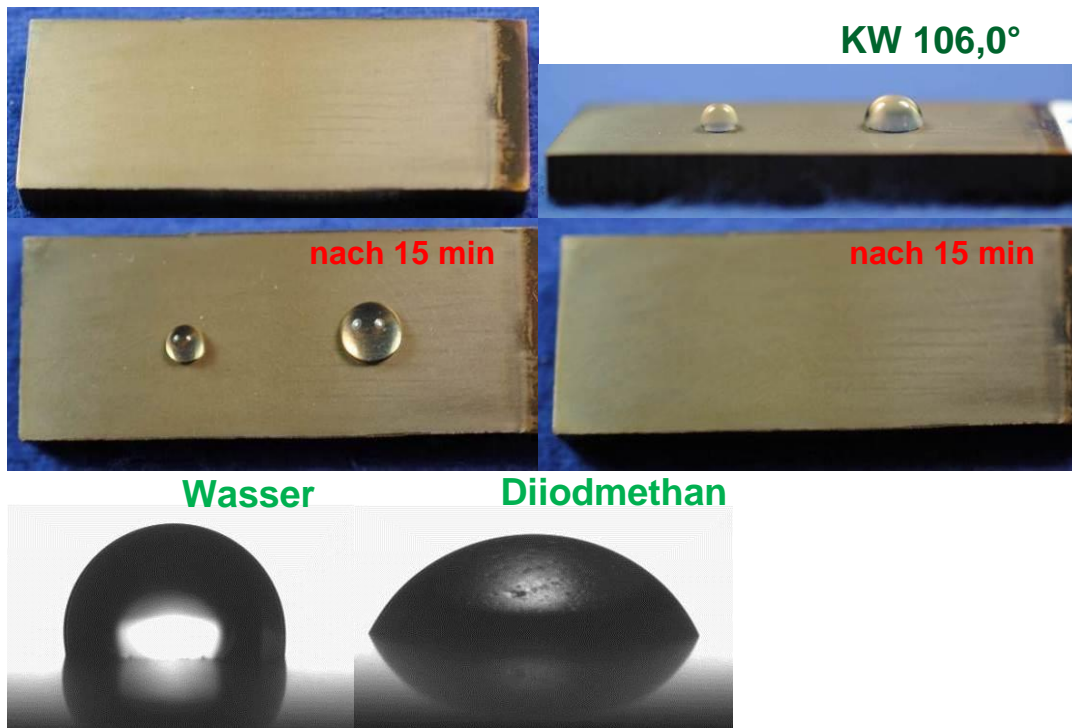


Abbildung 28: MTES-Sol (Rez.15-0-2-1 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.2, geringer Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S84)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 2: Rez.15-0-2-2

Höherer Feststoffanteil

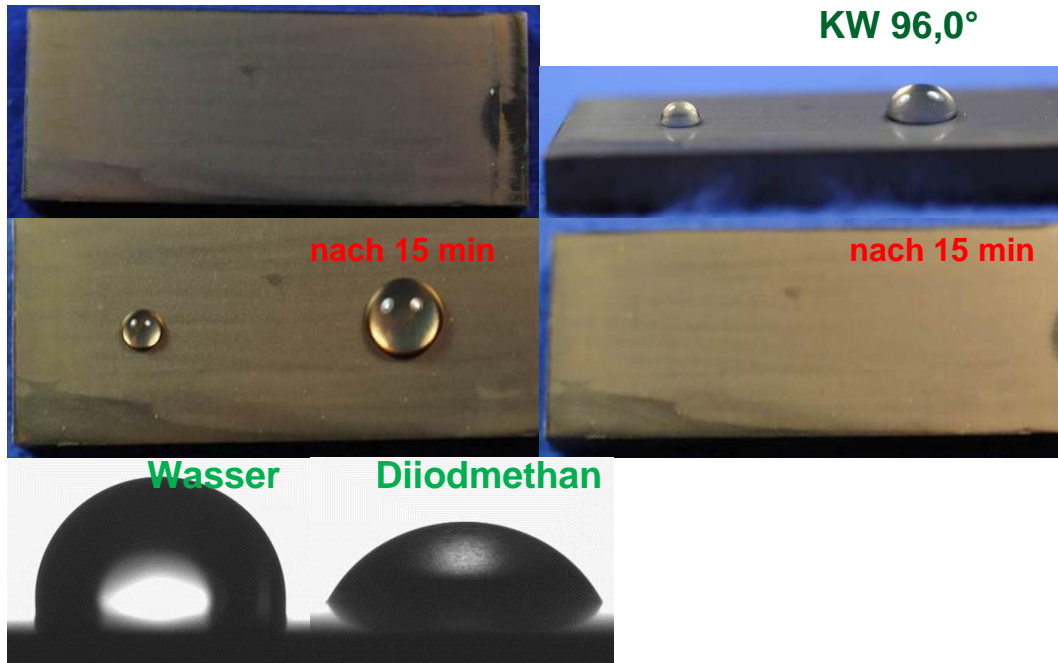


Abbildung 29: MTES-Sol (Rez.15-0-2-2 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.2 höherer Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S85)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 3: Rez.15-0-3-1

Mittlerer Feststoffanteil

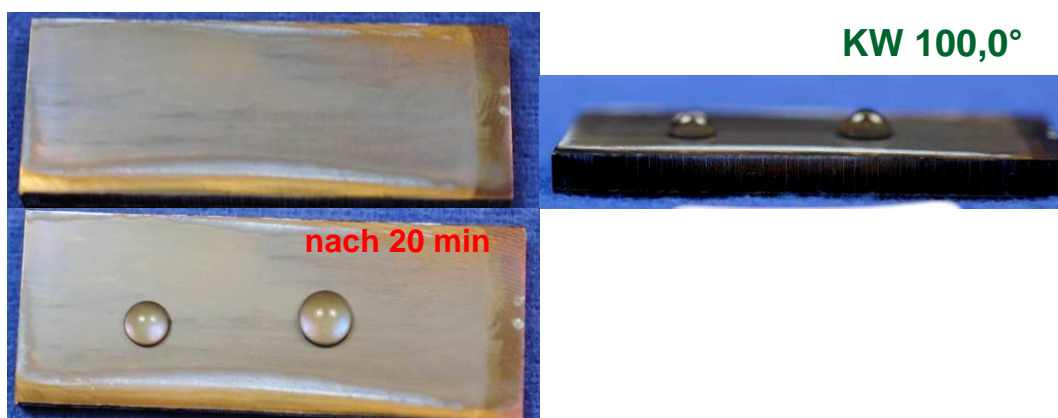


Abbildung 30: MTES-Sol (Rez.15-0-3-1 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.3 mittlerer Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S93)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 3: Rez.15-0-3-2

Geringer Feststoffanteil

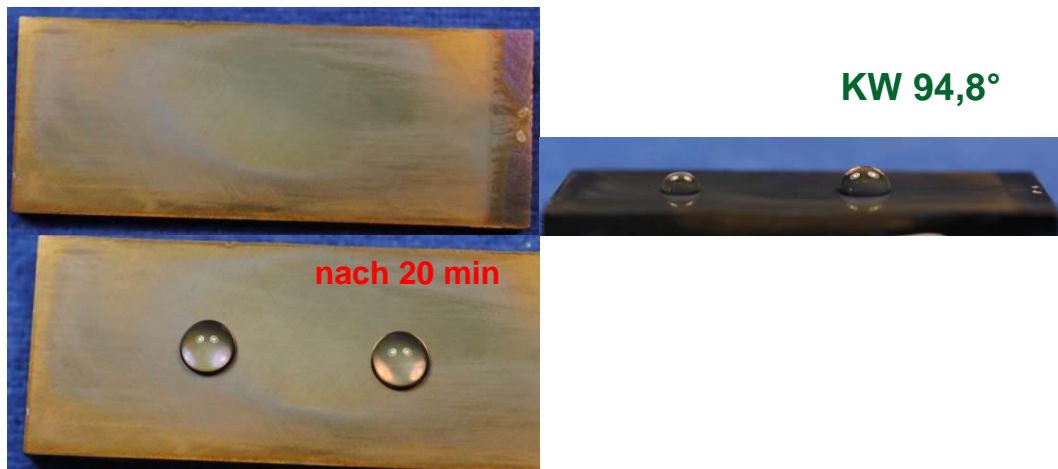


Abbildung 31: MTES-Sol (Rez.15-0-3-2 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.3 geringer Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S94)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 3: Rez.15-0-3-3

Hoher Feststoffanteil

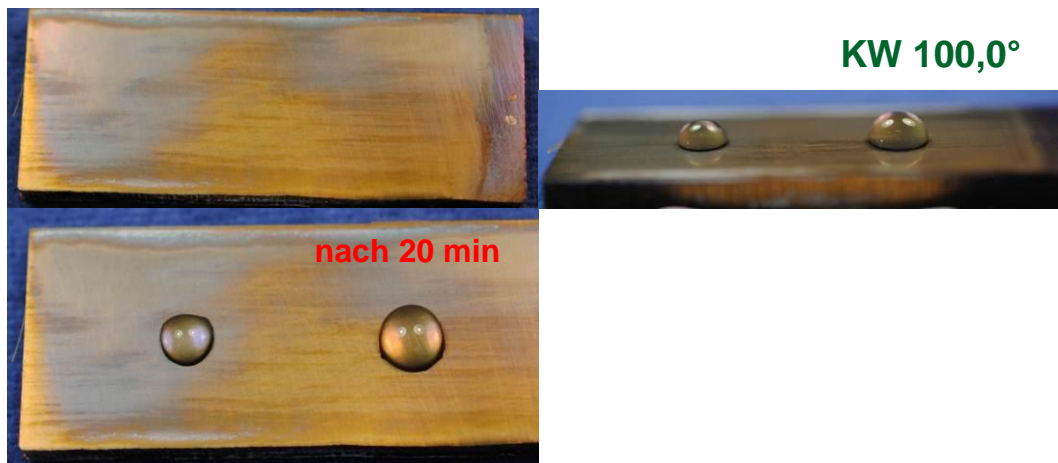


Abbildung 32: MTES-Sol (Rez.15-0-3-3 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.3, hoher Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S96)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 4: Rez.15-0-4-1

Hoher Feststoffanteil

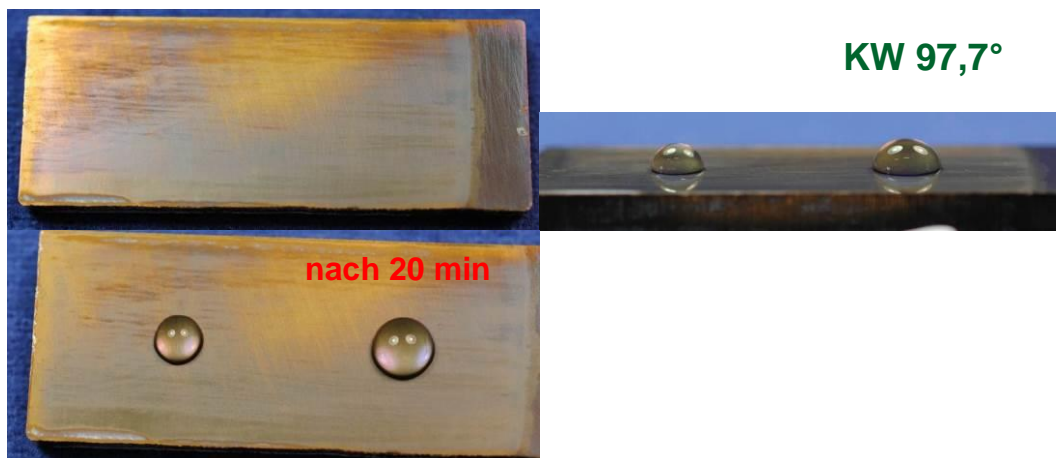


Abbildung 33: MTES-Sol (Rez.15-0-4-1 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.4, hoher Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S97)

- Mikro/Nano-Pulver-Mischung Nr. 5: Rez.15-0-5-1

Geringer Feststoffanteil

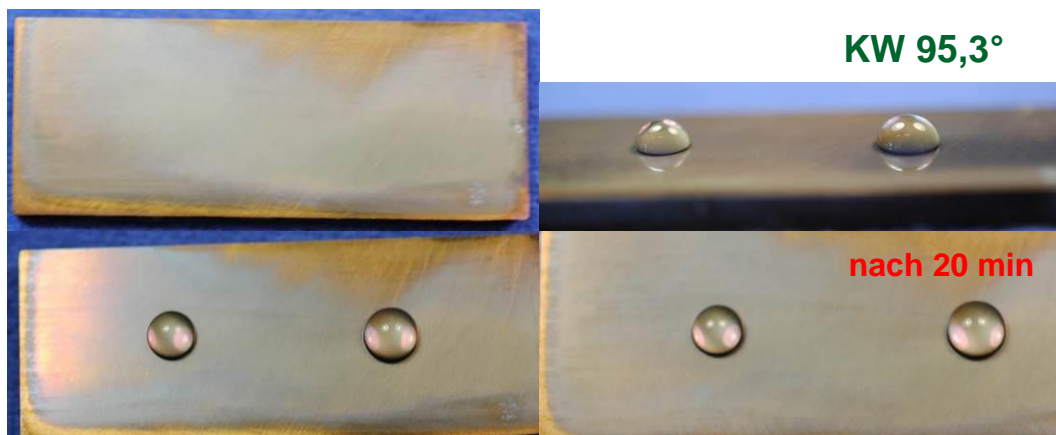


Abbildung 34: MTES-Sol (Rez.15-0-5-1 mit mikro-/nano-Partikeln Mischung Nr.5, geringer Feststoffanteil), 1 Lage, 250°C, 2h (Probe S98)

3.2.3 Entwicklung eines Temperprogrammes

Zur Erreichung der Stabilität der Sol-Gel-Schichten müssen die Proben wärmebehandelt werden. Da die Hydrophobie der Schichten vom Tempermaximum abhängig ist, muss ein Temperprogramm für jede Rezeptur angepasst werden.

Als Beispiel ist unten eine Grafik des Hydrophob-Hydrophil-Überganges für eine hydrophobe Sol-Gel-Beschichtung aus der Veröffentlichung¹ dargestellt

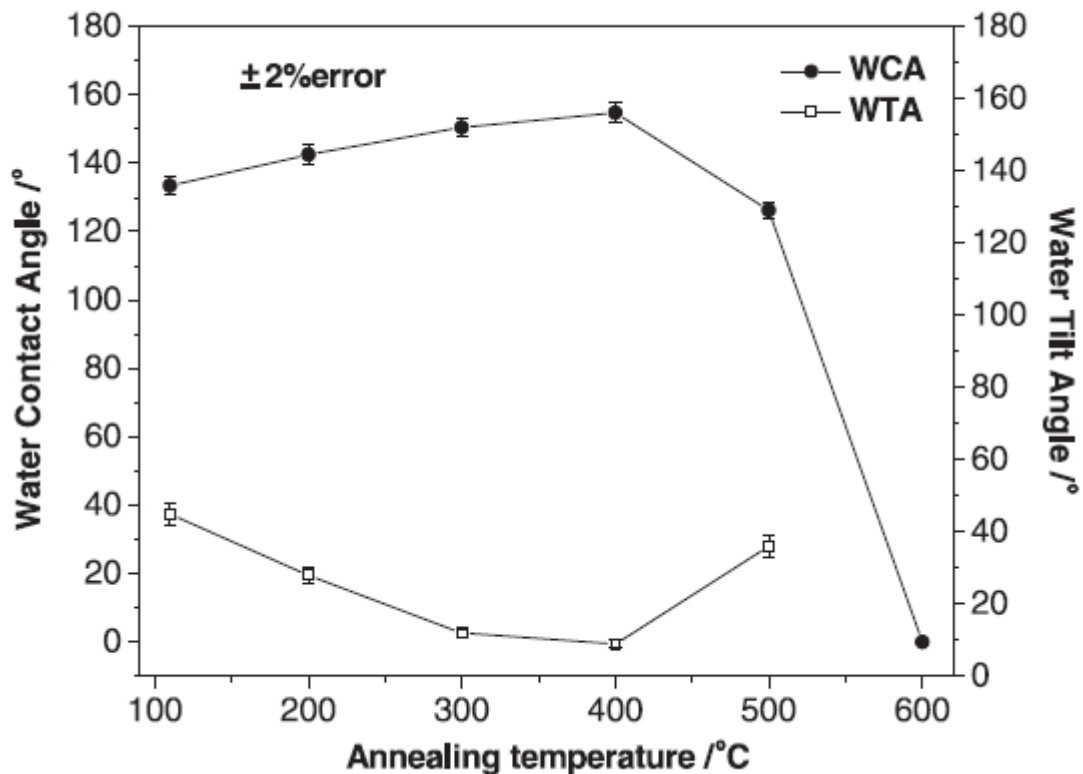


Abbildung 35: Relationship between the WCA and WTA of the mesh and its annealing temperature

Die ersten Versuche der Brenntemperaturvariation wurden mit Rezeptur 5 durchgeführt. Die beschichteten Proben wurden bei 250°C, 300°C und 350°C gebrannt, wobei Aufheizrate und Haltezeit unverändert blieben. Als Kriterium wurde der Kontaktwinkel gegen Wasser und Diiodmethan ermittelt. Mit Steigerung der Temperatur von 250°C auf 350°C ist der Kontaktwinkel von 41° auf 35° leicht gesunken (Abbildung 23, Abbildung 24, Abbildung 25). T_{\max} wurde bei dieser Rezeptur nicht bestimmt.

Nachfolgend wurde ein Temperprogramm für organisch modifizierte Sol-Gel-Systeme optimiert. Dafür wurden zwei Sole nach MTES-Sol Basisrezeptur hergestellt, ohne

¹Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issues 23–24, 25 September 2011, Pages 5387–5393: Hao Yang, Xingjuan Zhang, Zhi-Qi Cai, Pihui Pi, Dafeng Zheng, Xiufang Wen, Jiang Cheng, Zhuo-ru Yang „Functional silica film on stainless steel mesh with tunable wettability“

(Rez.15-0) als auch mit keramischen Partikeln, Mischung Nr.2 Füllgrad 10 Ms.-% (Rez.15-0-2-1).

Die handgeschliffenen, beschichteten Plättchen wurden bei 200°C, 250°C, 300°C und 350°C gebrannt und charakterisiert. Für die Charakterisierung wurden folgende Verfahren benutzt:

- Kontaktwinkelmessung
- IR-Spektroskopie an gebrannten Proben
- Topographie mittels Weißlichtinterferometer
- Entformungskraftmessung mittels manueller Vorrichtung

Ziel der IR-Spektroskopie-Untersuchung ist es, die Charakterisierung der Beschichtungen und Einfluss der Brenntemperaturen auf die Intensitätspeaks der Methylgruppen zu erkennen, was einen Einfluss auf die hydrophoben Eigenschaften haben sollte.

Ziel der Weißlichtinterferometer-Untersuchung ist es, Topografien der beschichteten Oberflächen darzustellen. In Abhängigkeit von der nano- und mikro-Partikelgröße, und auch Nano-Mikro-Verhältnis resultieren indirekt unterschiedliche hydrophobe Eigenschaften.

In Abbildung 36 sind IR-Spektren der MTES-Sol-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen behandelt wurden, dargestellt.

Betrachtet man nur die IR-Spektren der Proben, welche bei verschiedenen Temperaturen gebrannt wurden, so sind die Intensitäten der Peaks für die Alkyl-, Si-C-, Si-O- Schwingungen identisch. Der CH₃-Peak ist bei der Probe, welche bis 300°C gebrannt wurde, etwas intensiver, ab 300°C sinkt auch die Intensität der breit ausgeprägten OH-Schwingung. Die ermittelten Werte der Kontaktwinkel unterscheiden sich nur minimal. Ein Unterschied der Brenntemperatur von 150°C hat keinen deutlichen Einfluss auf hydrophobe Eigenschaften der Schicht.

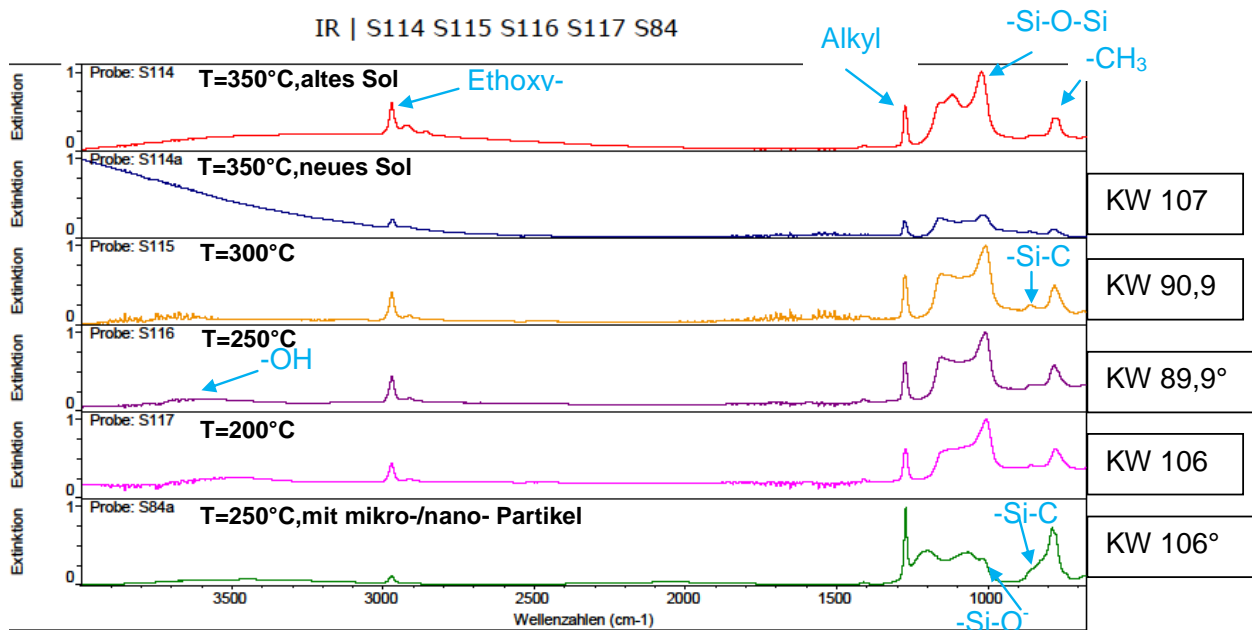


Abbildung 36: Probe S114, S115, S116, S117 und S84, Rez.15-0 und 15-1-2

Es wurde auch an vier mit MTES-Sol beschichteten und bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Proben, die Entformungskraft gemessen und mit einer unbeschichteten Probe, als Referenz, verglichen. Die Entformungskraftmessung gilt als praxisnaher Test und spielt eine entscheidende Rolle bei der Auswahl des Temperaturmaximums.

Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Entformungskraft- und Kontaktwinkelmessungen für die Proben, gebrannt bei den verschiedenen Temperaturen

Probe	Rezeptur	Oberfläche	Moment a [N/m]	Moment b [N/m]	Moment c [N/m]	KW [°]
S114a neu	15-0 350°C	WZR geschliffen	1,5	2,0	2,0	107
S115	15-0 300°C	WZR geschliffen	0,9	1,0	0,8	90,9
S116	15-0 250°C	WZR geschliffen	2,6	2,8		89,9
S117	15-0 200°C	WZR geschliffen	2,3	1,6	2,0	106
Stahl 1.2343		WZR geschliffen	1,6	1,7	2,0	Nicht gemessen

Eine deutliche Reduzierung des Drehmomentes zeigt die Probe, die bei 300°C gebrannt (S115) wurde.

Es bestätigt die Vermutung aus der Bewertung der IR-Messungen, dass ein Übergangspunkt „Hydrophyl →Hydrophob“ ca. bei 300°C liegt.

Zwischenfazit

Nach der Sol-Gel-Entwicklung und einer Vielzahl durchgeführter Untersuchungen an den beschichteten Proben, hinsichtlich ihrer Antihafteigenschaften, haben folgende Sol-Gel-Beschichtungen (Proben) als beste und schlechteste abgeschnitten.

- Als „gute“ Proben:
 - MTES-Sol-Systeme, hergestellt nach Rezeptur 15-0 ohne Zugabe der keramischen Partikeln **Probe S115**
 - MTES-Sol-Systeme, hergestellt nach Rezeptur 15-0-2-1 mit der Zugabe von mikro-/nano- Partikeln, die Mischung Nr.2 **Probe S118**
- Als „schlechte“ Proben:
 - TEOS-Sol-Systeme, hergestellt nach Rezeptur 16, mit der Zugabe von Mikropartikeln **Probe S113**

Weitere Tests und Prüfungen der Schichteigenschaften wurden an diesen Sol-Gel-Beschichtungen durchgeführt. Die schlechte Probe (S113) sollte als Negativ-Muster mitgeprüft werden.

3.2.4 Anpassung der Ritzhärteprüfung

In der Ritzhärteprüfmaschine sind 3 Motoren entlang der 3 Raumachsen angeordnet, die über spezielle Platinen computergestützt angesteuert werden. Das Probestück befindet sich dabei im Ursprung des Koordinatensystems. Die Z Achse endet in einer Rockwell-C Prüfspitze und ist in der Lage eine Belastung von bis zu 200 N aufzubringen. Zwischengeschaltet ist eine Kraftmessdose, welche eine Spannung erzeugt und somit ein Messen der anliegenden Kraft ermöglicht. Durch die lineare Regression während des Kalibrationsvorganges (es wird Kraft gegen Spannung

aufgetragen) ist eine präzise Ritzung des Materials mit einer bestimmten Kraft möglich. Die Ritzhärte an sich ist eine Materialkenngröße die vor allem bei Beschichtungsmaterialien von Bedeutung ist, sie wird ermittelt indem man die Oberfläche mit Kräften bestimmter Kraftintervalle belastet.

Anschließend wird durch mikroskopische Betrachtung festgestellt, wann das totale Schichtversagen auftritt. Das Intervall in dem dieses Versagen auftrat wird dann erneut mit kleineren Kraftstufen betrachtet. So ist eine theoretisch beliebig genaue Ermittlung der Ritzhärte möglich.

Hierzu sind verschiedene Methoden vorhanden, in den folgenden Versuchen wurde ein CLST Test durchgeführt. Dies steht für Constant Load Scratch Test, was bedeutet, dass jeder Ritz mit einer konstanten, vorher festgelegten Kraft durchgeführt wird. Bezug genommen wird hierbei auf die vorher festgelegten Kraftstufen und die eingegebene Endkraft. Hierbei steigt die anliegende Kraft von 0 N ausgehend stets um den gleichen prozentualen Anteil der Endkraft, bis diese erreicht wird.

Die Prüfung der Ritzhärte ist als Testkriterium vorgesehen, um eine Aussage über die Belastbarkeit der Beschichtung zu treffen. Dafür wurden die drei zuletzt genannten Beschichtungssysteme ausgewählt.

Die beschichteten Proben wurden auf ihre Ritzhärte geprüft und die Art des Schichtversagens unter dem Lichtmikroskop begutachtet. Interessant ist hier der Kraftbereich eines vollständigen Schichtversagens. Anschließend erfolgte eine Betrachtung der Rissquerschnitte mittels Rasterelektronenmikroskop (REM).

Nach erfolgreichem Kalibrieren erfolgte eine präzise Ritzung des Materials, wobei jede Probe mit Kräften von 2,5N, 5,0N, 7,5N und 10N belastet wurde. Diese Kräfte wurden in Vorversuchen als sinnvoll herausgearbeitet.

Der Ritztest wurde mit einer Diamantspitze mit Rockwell-C-Geometrie (Radius = 200 µm) durchgeführt.

Unten ist in Abbildung 37 die Ritzhärteprüfmaschine zu sehen.

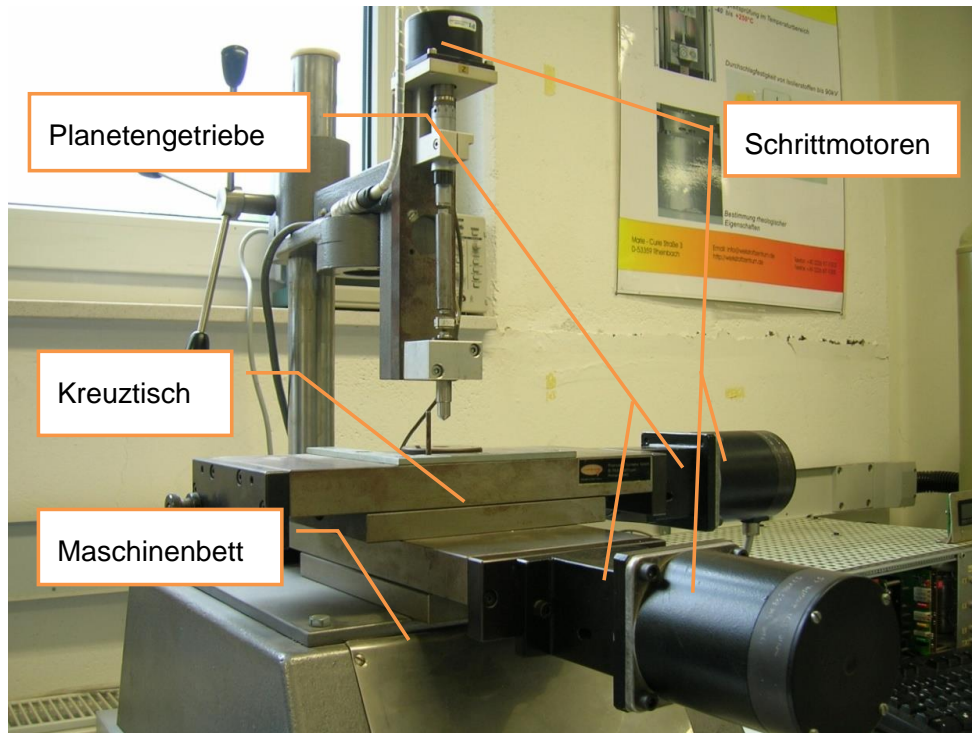


Abbildung 37: Die Ritzhärteprüfmaschine

Die Untersuchung erfolgte unter dem Lichtmikroskop. Eine Betrachtung der Proben war gut möglich.

Aus der Fokussierung der Ritze lassen sich folgende Ritztiefen folgern, hervorzuheben ist, dass die Fokussierung letztlich auf dem menschlichen Auge beruht und somit kein sonderlich genaues Messverfahren ist. Die Werte dienen nur als Anhaltspunkte. Die Werte der Ritztiefe sind in Tabelle 2, Tabelle 3, Tabelle 4, Tabelle 5 dargestellt. Die Bilder vom Lichtmikroskop finden sich in Abbildung 38, Abbildung 39, Abbildung 40, Abbildung 41.

- **MTES-Sol-Systeme, Rez.15-0 Probe S115-1**

Die vorliegende Beschichtung erscheint unter dem Lichtmikroskop sehr bunt, dies macht eine Unterscheidung vom Substrat schwieriger als bei den anderen Proben. Bei 2,5 N sind blaugraue Abschnitte am Rand der Ritz-Spur zu erkennen, diese weisen auf ein beginnendes Schichtversagen hin. In der eigentlichen Ritze ist jedoch kein Stahl erkennbar, die Beschichtung wurde nicht durchdrungen.

Die Beschichtung widersteht also einer Kraft von 2,5N. Bei einer Kraft von 5 N setzt das Versagen bereits ein, am Rand der Ritze sind deutlich stellen freiliegenden Stahls

erkennbar. Dennoch befinden sich auch am Boden der Ritze noch Beschichtungsreste die mehr als 50% der Fläche bedecken. Das totale Schichtversagen ist erst bei 7,5N zu beobachten, hier ist eine Ritze deutlich erkennbar.

Diese geht auch in der Mitte bis in den Stahl und zeigt kaum Reste der Beschichtung. Ebenfalls ist kein Splintern der Beschichtung zu beobachten, was auf eine geringe Sprödigkeit des Werkstoffes hinweist. Der Punkt des totalen Schichtversagens liegt also zwischen 5 und 7,5 N. (Abbildung 38)

Tabelle 2: Ritzhärteprüfung Probe S115-1

Ritzkraft	Vermutliche Tiefe der Ritze [μm]
2,5N	0-10
5,0N	5-15
7,5N	10-15
10,0N	20-25

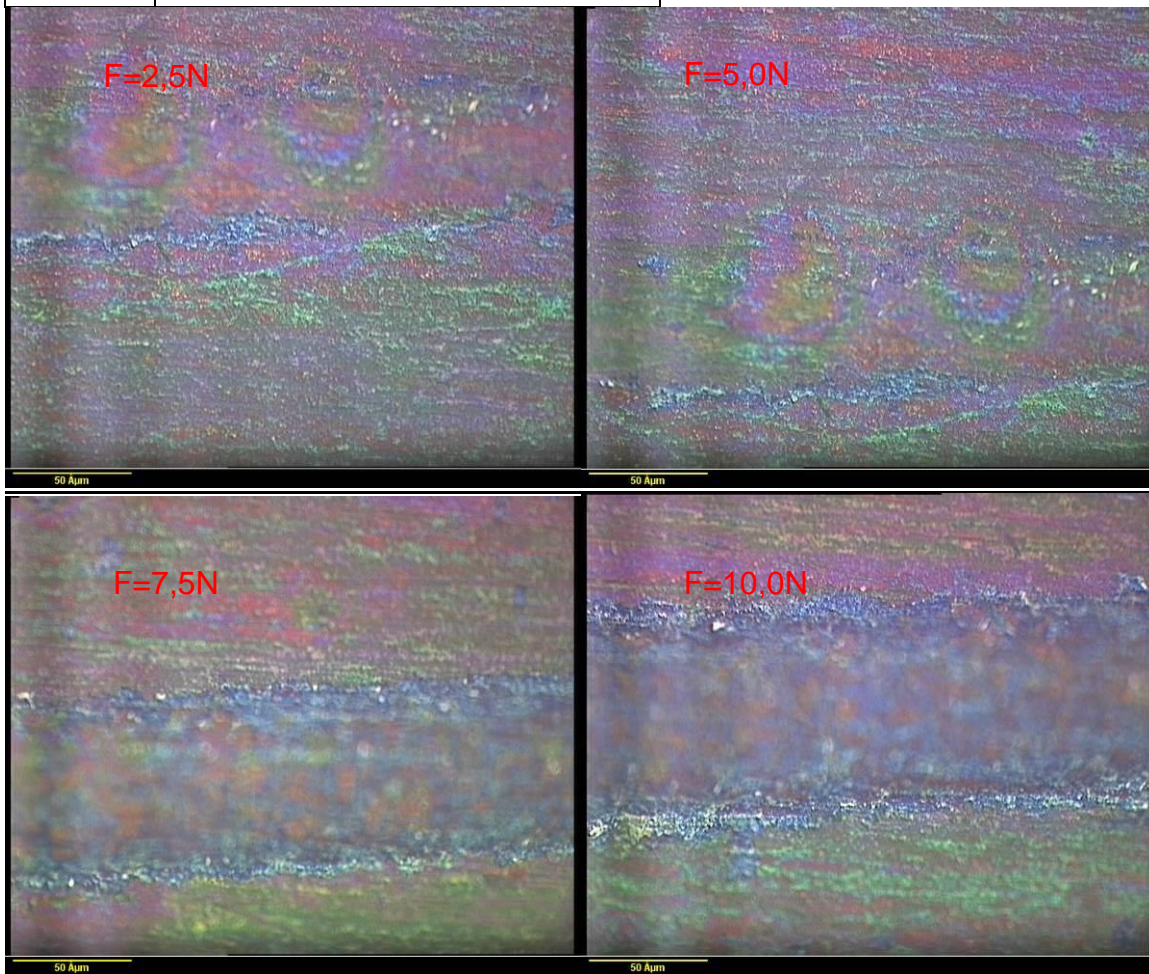


Abbildung 38: Ritzhärteprüfung am Lichtmikroskop, Probe S115-1 Sprühbeschichtung, 15-0

- MTES-Sol-Systeme, Rez.15-0-2-1, mikro-/nano- Partikeln Mischung Nr.2

Probe S118

- Probe S118-1, durch Sprühen beschichtet

In diesem System verhält sich die Beschichtung ungemein spröde. Es kommt schon bei 2,5N zum Absplittern der Beschichtung, dies ist jedoch nur vereinzelt der Fall. Die frei liegenden Stellen sind statistisch verteilt und befinden sich nicht häufiger in der Mitte der Ritz-Spur als außerhalb.

Dies lässt vermuten, dass die Beschichtung diese Belastung aushält, sofern keine Mikrorisse oder Inhomogenitäten in ihr vorliegen, welche die eigentliche Ursache für die Schäden an der Beschichtung sind. Anders sieht dies bei einer Kraft von 5N aus, hier gibt es auch außen liegende Flächen, welche sich durch große Abplatzungen der Beschichtung auszeichnen.

Jedoch ist hier eindeutig eine Ritze zu sehen, welche bis ins Metall vordringt. Somit ist festzuhalten, dass die kritische Belastungsgrenze der Beschichtung zwischen 2,5 und 5 Newton liegt. Eine nähere Eingrenzung wäre mit kleineren Kraftschritten möglich (Abbildung 39).

Tabelle 3: Ritzhärteprüfung Probe S118-1

Ritzkraft	Vermutliche Tiefe der Ritze [μm]
2,5N	5-10
5,0N	10-20
7,5N	30
10,0N	30-40

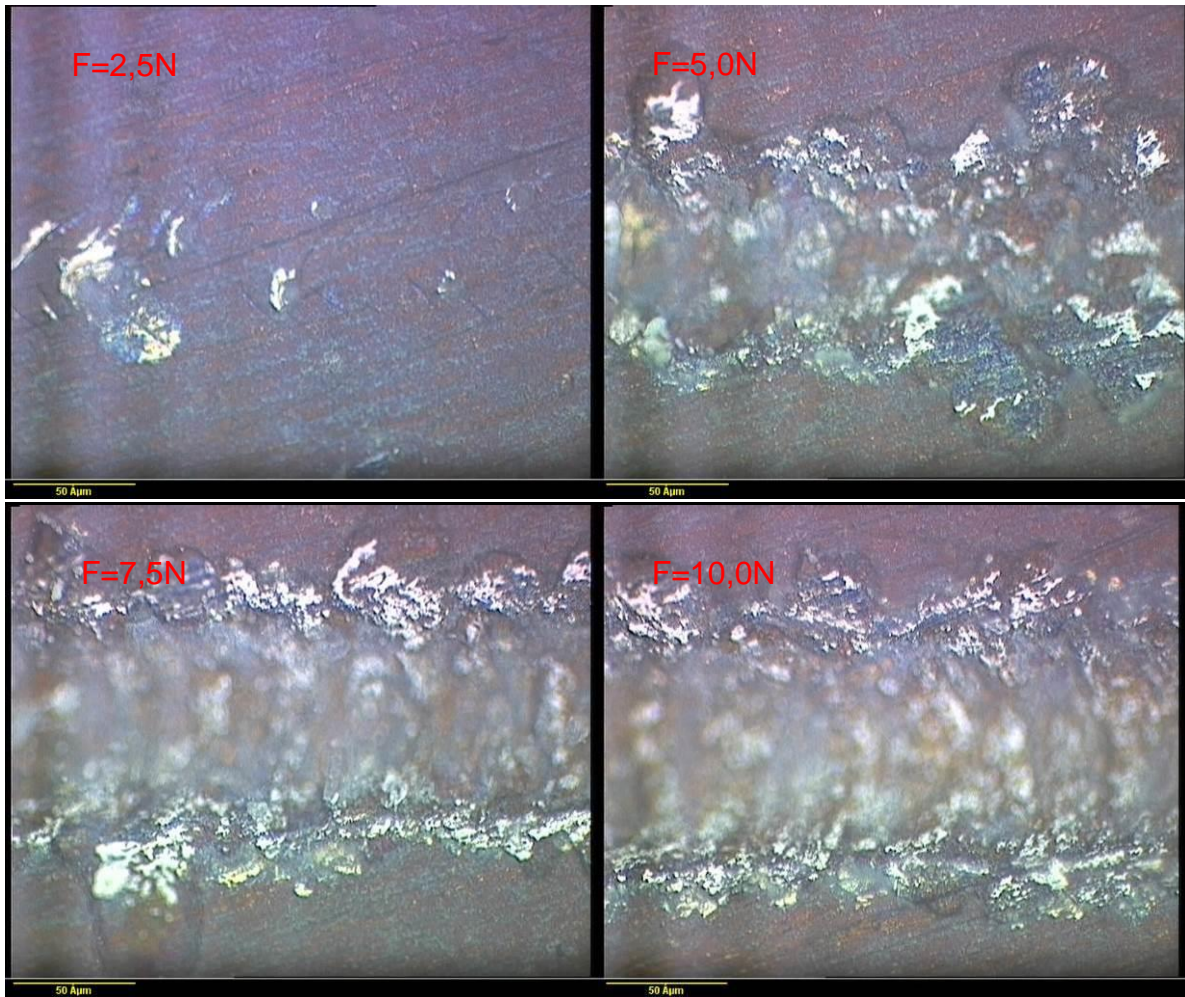


Abbildung 39: Ritzhärteprüfung am Lichtmikroskop, Probe S118-1 Sprühbeschichtung, 15-0-2-1

- Probe S118-2, durch Dip-Coating beschichtet

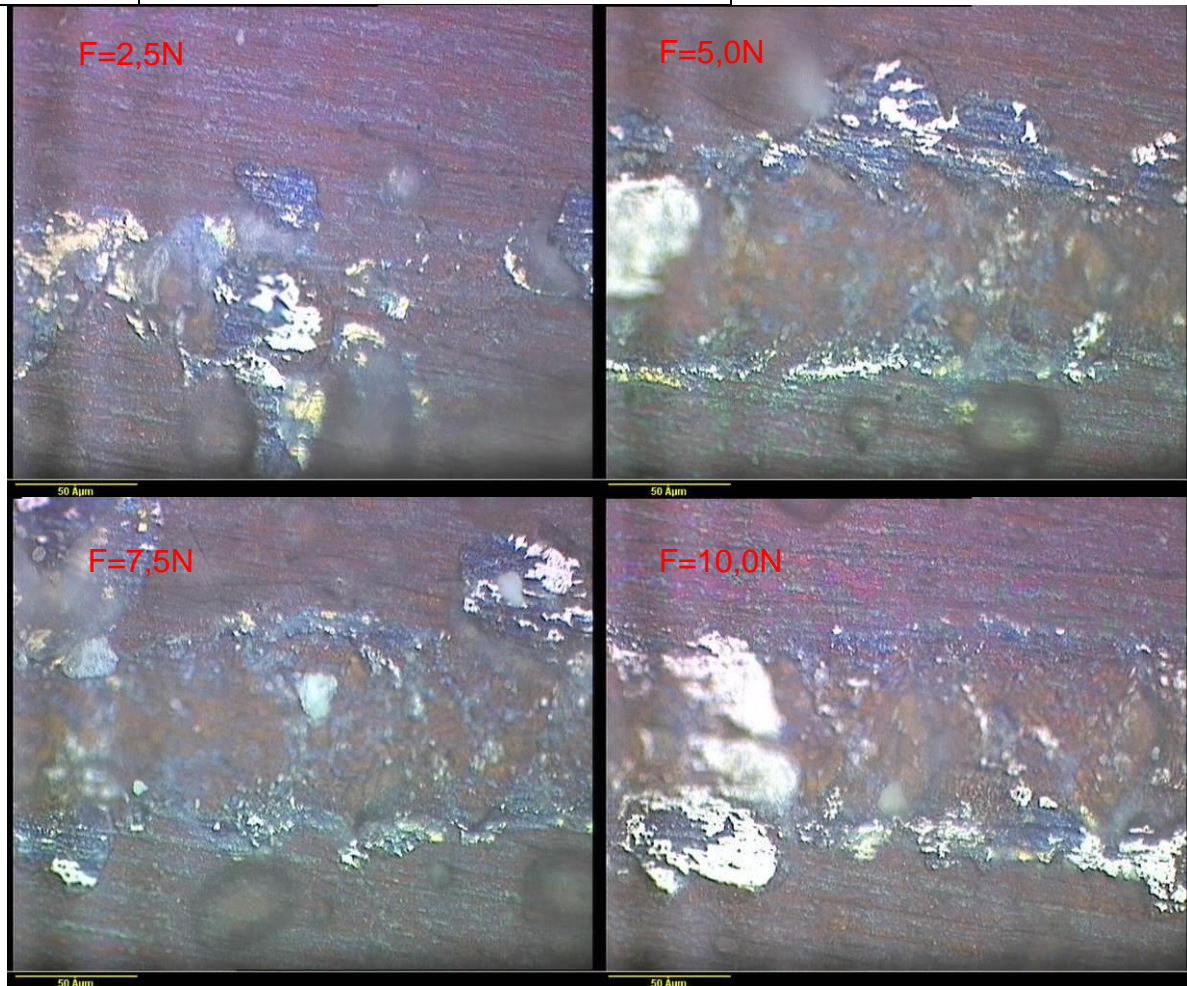
Die Beschichtung weist bei allen Ritzkräften bis auf das Metall gehende Beschädigungen auf. Den Stahl kann man auf den Bildern als silbrig-blaue Bereiche erkennen. Schon ab 2,5N versagt die Beschichtung.

Man kann sehen, dass sie an bestimmten Stellen vollständig abplatzt, was auf eine große Spannung zwischen Beschichtung und Substrat hinweist. Durch Adhäsion ist das Interface offensichtlich gerade in der Lage das System zusammenzuhalten; sobald eine Druckbelastung auftritt versagt das System. Dementsprechend nimmt die Eindringtiefe mit wachsender Kraft zu.

Leicht erkennbar ist, dass trotz hoher Sprödigkeit der Beschichtung kein vollständiges Schichtversagen auftritt, da auch bei einer Belastung von 10N noch Reste der Beschichtung in der Ritz-Spur vorzufinden sind (Abbildung 40).

Tabelle 4: Ritzhärteprüfung Probe S118-2

Ritzkraft	Vermutliche Tiefe der Ritze [μm]
2,5N	10-15
5,0N	15-20
7,5N	30-40
10,0N	40-50

**Abbildung 40: Ritzhärteprüfung am Lichtmikroskop, Probe S118-2 Dip-Coating, 15-0-2-1**

- TEOS-Sol-Systeme, Rez.16-1-3-1,5, mit Mikropartikeln **Probe S113-3**

Die Beschichtung zeigt schon bei 2,5N eine deutliche Ritz-Spur an deren Rand man abgeblätterte Beschichtungsreste erkennen kann. Der freiliegende Stahl ist hier braun, was vermutlich vom Brennen des Materials herrührt.

Die anderen Ritzen zeigen ebenfalls eindeutige Ritzspuren. Die Belastungsgrenze des totalen Schichtversagens liegt also unter 2,5 N. Anzumerken ist, dass die Beschichtung

nicht unter großer Spannung zu stehen scheint, da keine größeren Absplitterungen außerhalb der Ritz-Spur zu erkennen sind.

Dieses Verhalten der Beschichtung ist auf jeden Fall interessant, erinnert es doch fast an ein Metall (Abbildung 41).

Tabelle 5: Ritzhärteprüfung Probe S118-2

Ritzkraft	Vermutliche Tiefe der Ritze [μm]
2,5N	5-10
5,0N	10-20
7,5N	30-40
10,0N	50-60

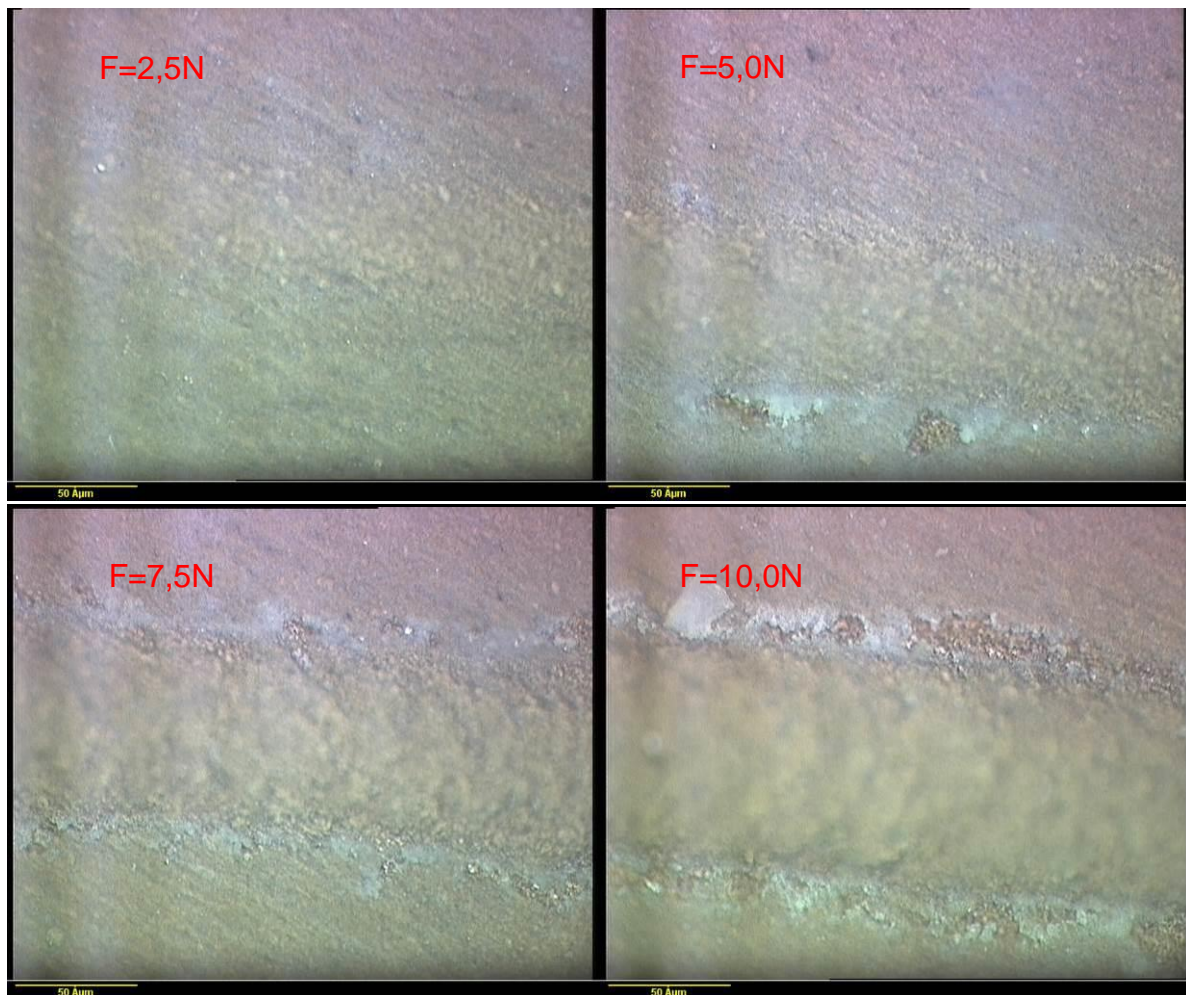


Abbildung 41: Ritzhärteprüfung am Lichtmikroskop, Probe S113-3 Dip-Coating, 16-1-3-1,5-QG 40%

- Betrachtung der Rissquerschnitte mittels REM

Für die REM-Untersuchung am Querschliff wurden Anschliffe präpariert. Ziel der Untersuchung war es, die Tiefe der Ritze zu vermessen. Bei der REM-Untersuchung waren jedoch noch nicht einmal die Positionen der Ritzlinien der Proben erkennbar. Trotz mehrmaliger wiederholter Präparation der Proben und mehrfacher Untersuchung konnte kein Ritz gefunden werden. Erst nach dem Zerstören eines Anschliffes (Probe S118-2) und Untersuchung der vorher eingebetteten Seite sind die Ritze makroskopisch zu erkennen und konnten anschließend auch mittels REM dargestellt werden (siehe Abbildung 42). Die erwartete Vertiefung im Metall konnte trotzdem nicht eindeutig identifiziert werden. Es kann also zusammengefasst werden, dass die Bewertung der Ritzhärte mittels Rasterelektronenmikroskop nicht funktioniert, was im Vorfeld nicht erwartet wurde.

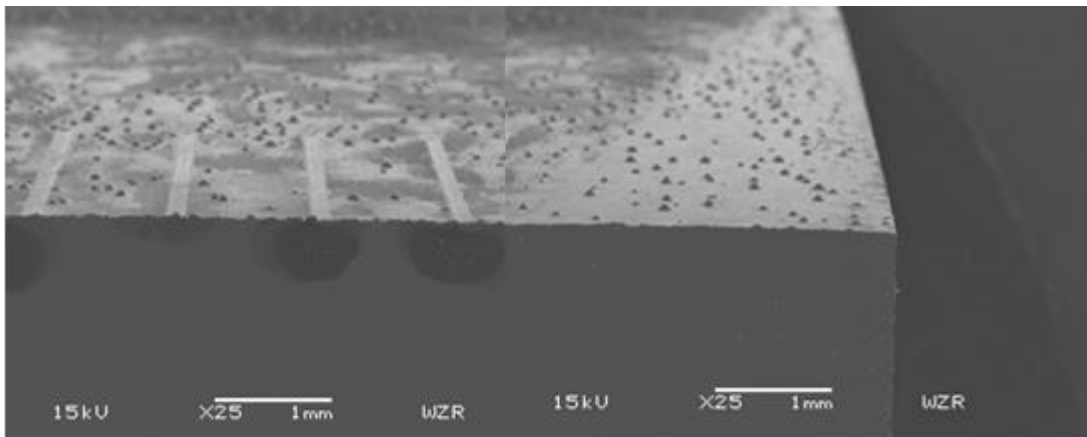


Abbildung 42: REM-Untersuchung der Ritzhärteprüfung, Probe S118-2 Dip-Coating, 15-0-2-1

Zwischenfazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass keine der Beschichtungen einer Kraft von mehr als 2,5 N widerstehen kann.

Die Beschichtungen der Proben S118-1 und S118-2 verhalten sich wie typische keramische Werkstoffe und platzen unter Belastung ab. Sie versagen ebenfalls bei 2,5N, allerdings liegt die Grenze ihres totalen Versagens höher. Ihr Verhalten ähnelt sich stark, die Probe S118-1 weist jedoch ein weniger extremes Abplatzverhalten auf.

Die Adhäsion zwischen Beschichtung und Substrat ist somit nicht sonderlich gut. Die Beschichtung von S113-3 versagt bei einer Belastung von weniger als 2,5N total und

scheint somit nicht sonderlich hart zu sein, allerdings reagiert sie fast duktil. Dies lässt auf einen guten, fast spannungsfreien Zusammenhalt des Systems schließen.

Als stabilste Beschichtung erweist sich Probe S115-1, welche eine Belastung von 2,5N aushält, damit jedoch den Beginn ihres Versagens erreicht. Ein totales Versagen der Beschichtung tritt dann jedoch recht schnell auf, er liegt zwischen 5 und 7,5 N. Die Beschichtung platzt nicht ab, sondern verhält sich geradezu metallisch. Die Spannung zwischen Substrat und Beschichtung ist also vermutlich nicht sehr groß, die Adhäsion zwischen den Schichten die größte der untersuchten Proben.

3.2.5 Charakterisierung der Schichten

Die Charakterisierung der beschichteten Proben erfolgte zuerst als visuelle Bewertung auf eine Homogenität der Beschichtung. Dies gilt vor allem für die gefüllten Sole mit Keramikpartikeln.

Im Kunststoffinstitut wurden einige ausgewählte Schichten mittels IR-Spektroskop und Weißlichtinterferometer auf deren Zusammensetzung und Topographie untersucht. Zusätzlich wurden erste Entformungskraftmessungen an diesen Proben durchgeführt, die als Vorversuch zur fundierten Charakterisierung in AP3 zu verstehen sind. In diesem Vorversuch wurde das Drehmoment zum Ablösen eines Stempels von einer TPE-Probe gemessen.

3.2.5.1 IR-spektroskopische-Untersuchung

Ziel der IR-spektroskopischen-Untersuchung ist die Charakterisierung der Beschichtungen und das Erkennen möglicher Einflüssen von verschiedenen Faktoren, wie co-Precursor, Molarverhältnis Precursor:co-Precursor, Hydrolyse-Verlauf, sowie Lagenanzahl und die Unterschiede der Brenntemperaturen auf die hydrophoben Eigenschaften.

Da die Messungen und die Interpretation der Ergebnisse das interne Know-How des gesamten Entwicklungsprojektes betreffen, wird auf die Veröffentlichung dieser Ergebnisse verzichtet.

Zwischenfazit

Es wurde eine Vielzahl der Proben, die mit verschiedenen Sol-Gel-Arten beschichtet worden sind, mittels IR-Mikroskop vermessen und der Einfluss der verschiedenen Faktoren untersucht. Dazu gehören die Sole, die sich nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und nach der Anwendung der verschiedenen Precursoren unterscheiden.

In allen Fällen wurden die charakteristischen Intensitäten der Si-O-Si-, Si-O-, Si-C-Bindungen, OH-, Alkyl-, Ethoxy- Gruppen detektiert. Je nach Precursor, bzw. co-Precursor, MTES oder MTMS, wurden auch CH₃-Gruppen, die für die hydrophoben Eigenschaften verantwortlich sind, identifiziert.

Da die Intensitäten im Bereich bis 1500 cm⁻¹ liegen ist eine quantitative Aussage nicht zu machen. Die Ergebnisse sollten deshalb eher als Hinweise gewertet werden.

Die Intensitäten der Si-O-Si-, Si-O- und SiC-Schwingungen der Proben, die bei den unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden, sind von der T_{max} abhängig (Bestimmung vom Punkt des Überganges „Hydrophil → Hydrophob“). Grundsätzlich gilt, dass für jede Sol-Rezeptur dieser T_{max} separat optimiert werden muss.

3.2.5.2 Weißlichtmikroskop-Untersuchung

Ziel der Weißlichtinterferometer-Untersuchung der Sol-Gel-Schichten mit eingeschlossenen nano-mikro-Partikeln ist die Topographiemessung der Oberfläche. Es ist schon bekannt, dass ein Benetzungsverhalten nicht nur von der Chemie des Sols, sondern auch von der Rauigkeit der Oberfläche abhängig ist. Es wurden die Proben untersucht, bei denen eine gewisse Rauigkeit durch mit mikro-/ nano-Partikeln gefüllte Solen erreicht wurde. Durch die Topographiemessungen der unterschiedlichen Schichten wurde versucht einen Einfluss der nano- und mikro-Partikelgröße, und auch des nano-mikro-Verhältnisses auf die hydrophoben Eigenschaften zu erkennen.

- TEOS-FS1 als Untergrund für eine Mikrostrukturierung

In Abbildung 43 ist ein Vergleich schematisch dargestellt, wobei die beschichteten Proben S111, S63, S64, S65 und S66 den gleichen Untergrund haben.

Die oberen Schichten, bzw. Schicht, dienen als funktionelle Schichten, die durch CH₃-Gruppen hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Der reine Untergrund wurde auch untersucht und als TEOS-FS1 bezeichnet.

- Vergleich der Proben S63 und S64, die gleicherweise beschichtet wurden, d. h. mit 4 funktionellen Lagen (von 2. bis 5. Lage).
 - Probe S63: TEOS-MTES-Sol, Molarverhältnis 1
 - Probe S64: TEOS-MTES-Sol, Molarverhältnis 2

Es ist zu sehen, dass das Molarverhältnis TEOS:MTES und das Solherstellverfahren, eine große Rolle für die Topographie der beschichteten Oberfläche spielen. Trotzdem bleibt der Kontaktwinkel dabei gleich.

- Vergleich der Proben S65 und S66, die gleicherweise beschichtet, d. h. mit einer funktionellen Lage (2. Lage) und Haltezeit im Sol 16 h.
 - Probe S65: TEOS-MTES-Sol,
 - Probe S66: MTMS-Sol

In Abbildung 43 ist auch veranschaulicht, dass die Schichten, die nach unterschiedlichen Solherstellungs-Verfahren in Kombination mit der Untergrund-Strukturierung hergestellt wurden, eine vergleichbare Rauigkeit haben: R_a 0,03 µm (Probe S65) und R_a 0,02 µm (Probe S66). Das Benetzungsverhalten ist aber deutlich unterschiedlich, z. B. Kontaktwinkel mit Wasser der Probe S65 114° im Vergleich zur Probe S66 KW 25,6°.

Im Fall der Probe S66 führt die Untergrund-Mikrostrukturierung zu einer Gegenwirkung auf die Benetzung. Z. B. die Probe S42 (MTMS-Sol, 1 Lage) hat einen Kontaktwinkel von 79,4° die Probe S66 (TEOS-FS1 1. Lage, MTMS-Sol, 2. Lage) hat einen Kontaktwinkel von 25,6°. Es stellt sich die Frage, ob die funktionale Schicht (2. Lage) überhaupt vorhanden ist. Der Kontaktwinkel der unteren Lage (analog zu Probe S111, TEOS-FS1) beträgt 24,3°.

- Vergleich der Proben S64 und S65, die mit gleichem Sol beschichtet wurden.
 - Probe S64: 4 Lagen
 - Probe S65: 1 Lage (2. Lage)

Bei diesem Vergleich ist zu betrachten, dass die Lagenzahl und die Einwirkungsdauer im Sol auf Schichtaufbau, bzw. Topographie der Oberfläche wirken. Die Probe S65 weist deutlichere Riefen auf, als die Probe S64. Es könnte sein, dass diese Riefen während des Eintauchens ins Sol gebildet wurden. Der Kontaktwinkel der beiden Proben bleibt aber ähnlich.

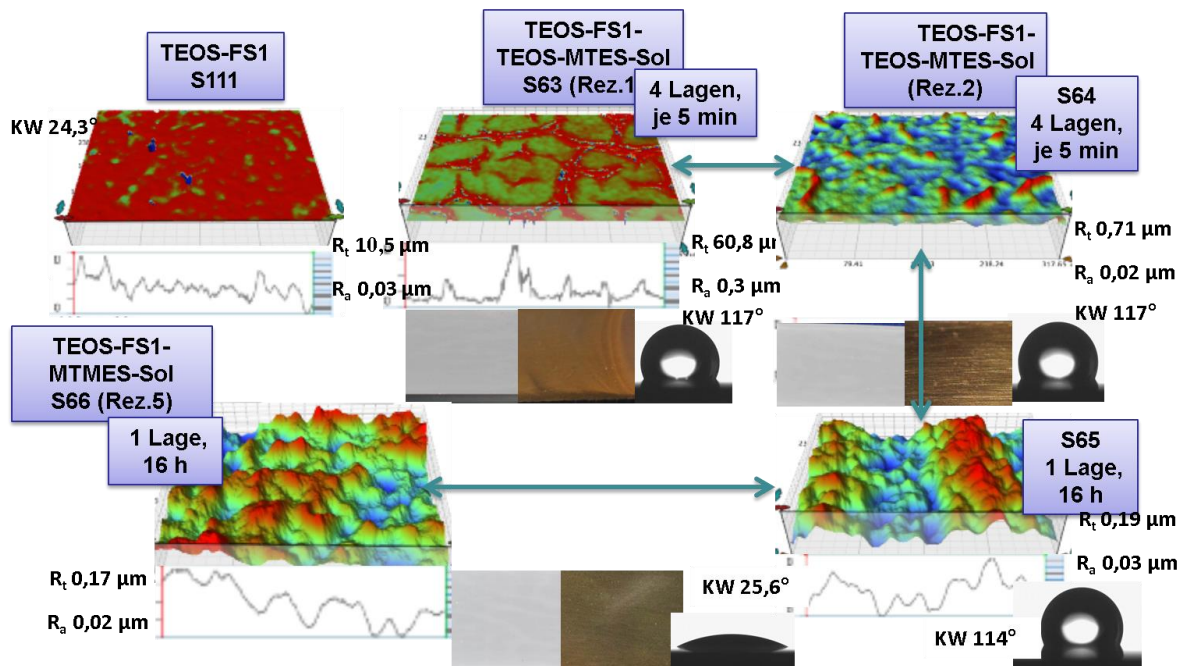


Abbildung 43: Vergleich-Schema der Topographie-Messungen der beschichteten Proben mit gleichem Untergrund TEOS-QG60%, Proben S111, S63, S64, S65 und S66

- MTES-Sol, gefüllt mit mikro-/nano-Partikel

In diesem Abschnitt wurden die Proben näher untersucht, die mit einem funktionalen gefüllten MTES-Sol beschichtet wurden. Das Sol wurde mit verschiedenen nano-/mikro-Pulvermischungen gefüllt, wobei auch der Füllgrad variiert. Alle Proben wurden mit einer Lage versehen.

Die Proben S83 (Abbildung 45), S84 (Abbildung 46), S93, S94, S95, S96 (Abbildung 47), S97 (Abbildung 48) und S98 (Abbildung 49), die mit gefüllten Solen mit verschiedenen Pulvermischungen und Füllgrad beschichtet sind, weisen einen höheren Kontaktwinkel im Vergleich zur Probe S81 (Abbildung 44) auf, die keine Partikel im Sol hat.

Am Beispiel der Pulvermischung Nr.3, Proben S93, S94 und S96, ist eine Tendenz zu sehen: mit der Erhöhung des Partikel-Füllgrades erhöht sich auch der KW entsprechend von 94,8° auf 100° (siehe Abbildung 47).

Als Ergänzung wurde ein Test durchgeführt: der pH-Wert des MTES-Sols wurde erst niedrig eingestellt, mit der Pulvermischung Nr. 3 gefüllt, wie gehabt (Probe S95). Ziel war es, die Kratzfestigkeit zu erhöhen. Der KW bei der Probe S95 war etwas höher als bei der Probe S94 mit vergleichbarem Füllgrad, 97,7° und 94,8°.

Ein deutlich höherer KW von 106° wurde bei der Probe S84 erreicht, Pulvermischung Nr. 2.

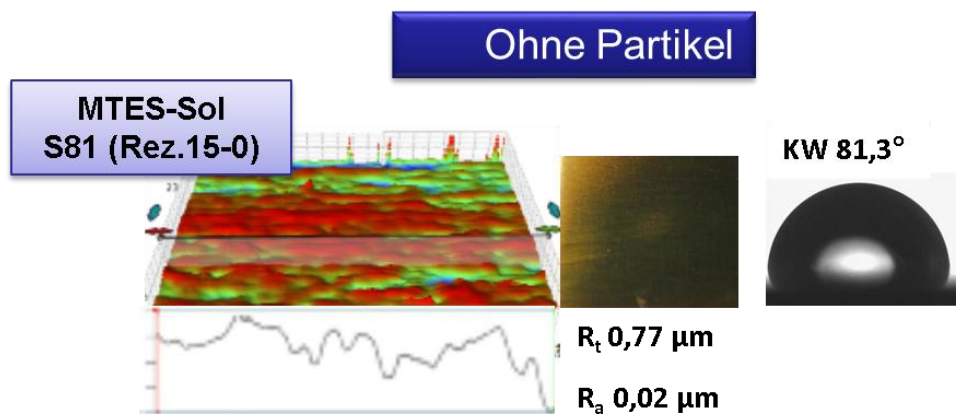


Abbildung 44: Topographie-Messungen beschichteter Probe mit MTES-Sol ohne Partikel, Probe S81

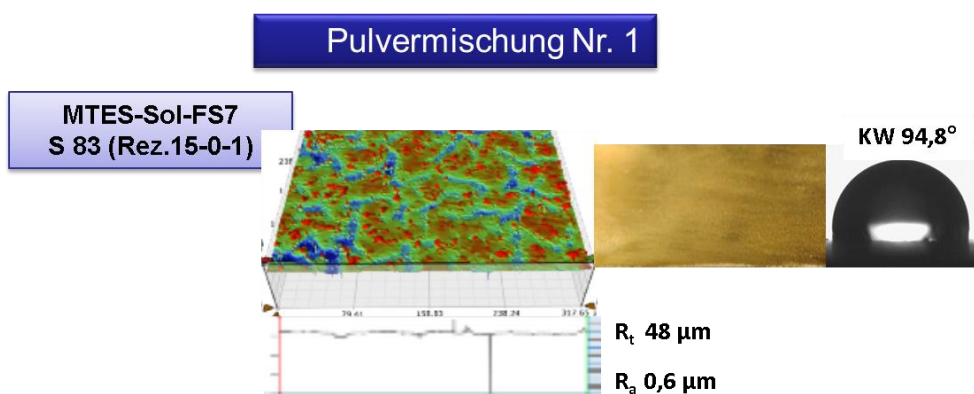
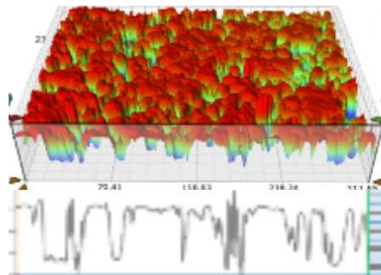


Abbildung 45: Topographie beschichteter Probe mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.1, Probe S83

Pulvermischung Nr. 2

**MTES-Sol-FS9
S84 (Rez.15-0-2-1)**



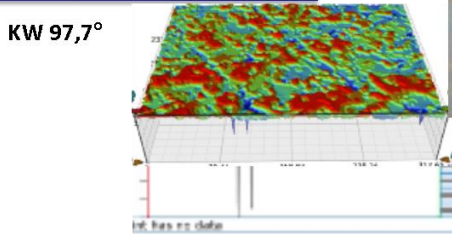
R_t 9,3 μm

R_a 1,0 μm

Abbildung 46: Topographie beschichteter Probe mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.2, Probe S84

Pulvermischung Nr. 3

**MTES-Sol-FS6
S95 (Rez.15-0-3-2-2,57)**



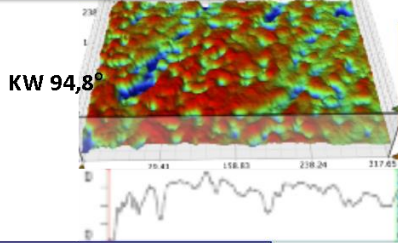
KW 97,7°



R_t 13,5 μm

R_a 0,3 μm

**MTES-Sol-FS6
S94 (Rez.15-0-3-2-1)**



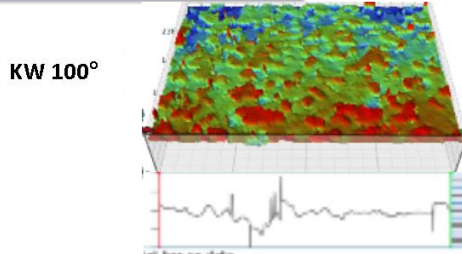
KW 94,8°



R_t 0,4 μm

R_a 0,01 μm

**MTES-Sol-FS10
S93 (Rez.15-0-3-1)**



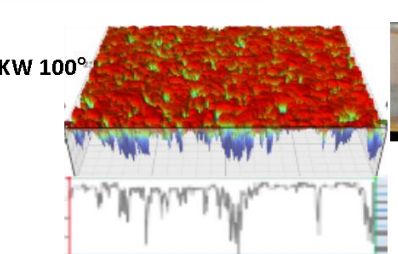
KW 100°



R_t 2,7 μm

R_a 0,09 μm

**MTES-Sol-FS13
S96 (Rez.15-0-3-3)**



KW 100°



R_t 20 μm

R_a 1,2 μm

Abbildung 47: Topographie der beschichteten Proben mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.1 mit verschiedenem Füllgrad, Proben S93, S94, S95 und S96

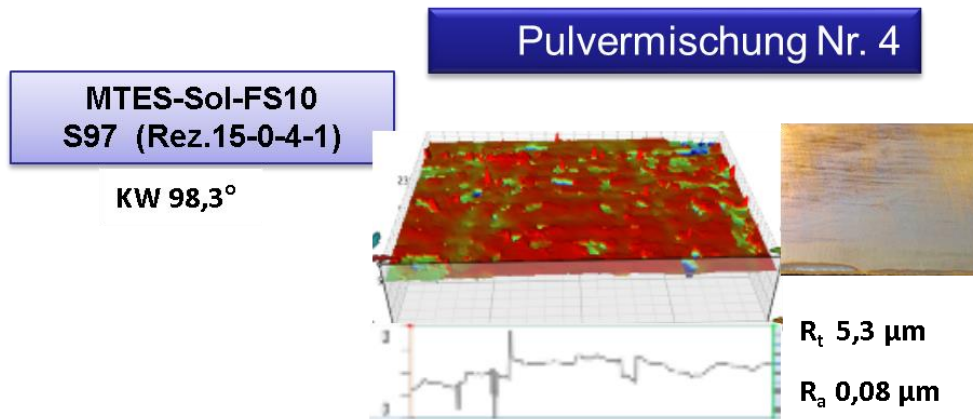


Abbildung 48: Topographie beschichteter Probe mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.4, Probe S97

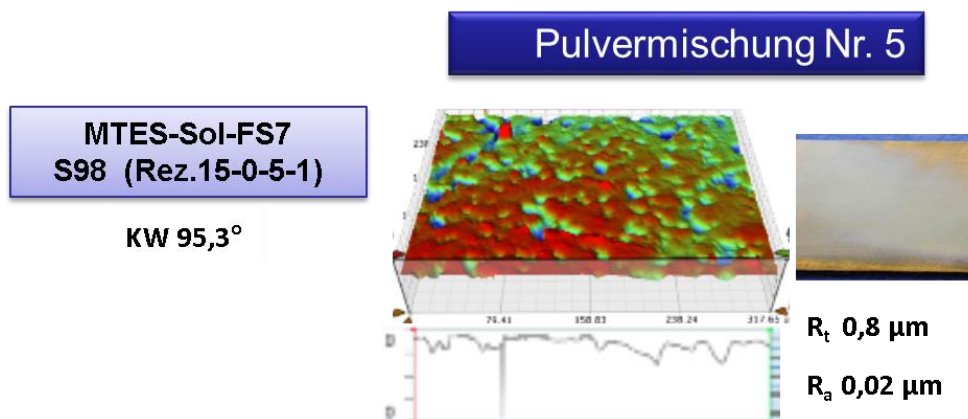


Abbildung 49: Topographie beschichteter Probe mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.5, Probe S98

- TEOS-MTES-Sol, mit mikro-/nano-Partikeln

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss der Chemie von Solen auf MTES-Basis untersucht. Hierbei wurden die Sole mit der Pulvermischung Nr.2 gefüllt. Der Vergleich der Topographie-Messungen ist in Abbildung 50 dargestellt.

Die Proben S99 und S100 unterscheiden sich in Details der Herstellung. In diesem Fall sind deutliche Unterschiede an der Topographie zu beobachten: bei Probe S100 ist die Oberfläche mehr strukturiert, d. h. wesentlich mehr Spitzen strecken sich nach oben, im

Vergleich zur Probe S99, bei der die Oberfläche mehr mit dem Pulver abgedeckt ist. Der KW von Probe S100 ist mit $81,1^\circ$ deutlich höher als der von Probe S99 mit $70,7^\circ$.

S101 und S102 sind zwei Proben, die sich in der Lagenzahl unterscheiden. Es ist zu sehen, dass es sinnvoll ist, eine Probe mit einer Lage zu beschichten, da die Rauigkeit, die mit der ersten Lage erzielt wurde, mit der zweiten Lage wieder etwas ausgeglichen wird. Entsprechend wird der Kontaktwinkel kleiner (Probe S101 1 Lage KW $95,6^\circ$, Probe S102 2 Lagen KW $89,8^\circ$).

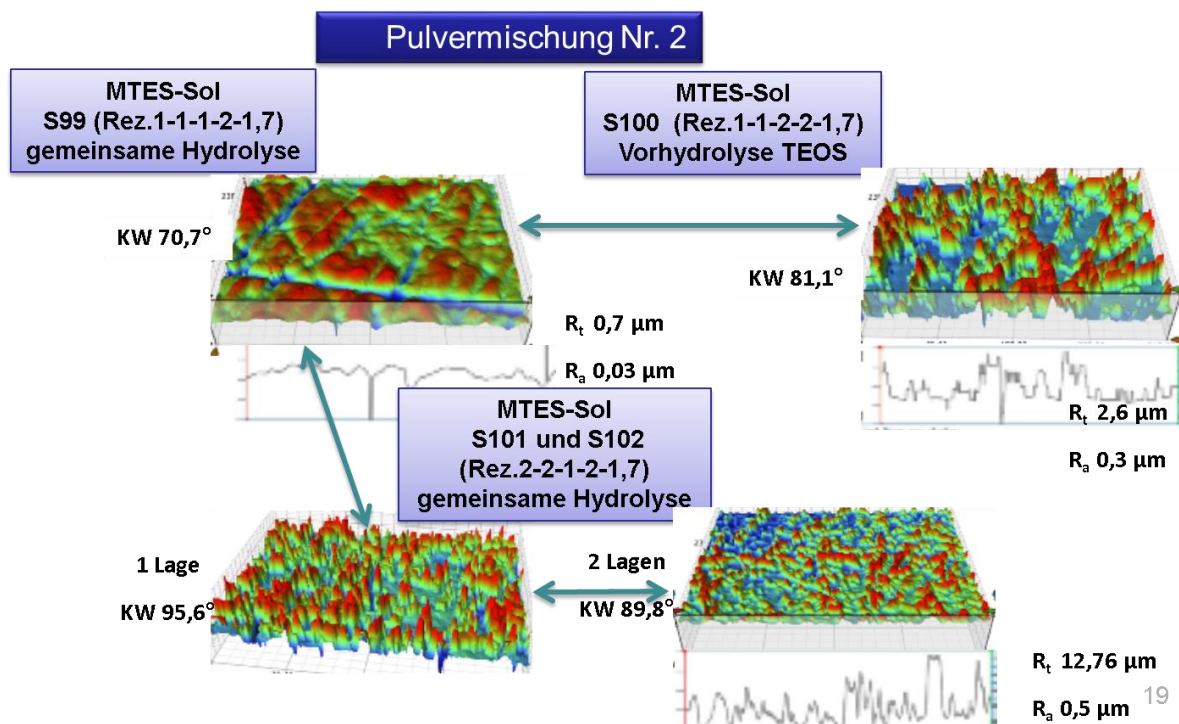


Abbildung 50: Topographie beschichteter Probe mit MTES-Sol, gefüllt mit Pulvermischung Nr.10, Proben S99, S100, S101 und S102

- Untersuchung des Untergrundes: TEOS-Sol mit variiertem Feststoffgehalt

In Abbildung 51 sind die Proben dargestellt, die mit dem Silica-Sol ohne Partikel (Probe S112) und gefüllt mit mikro-Partikeln (Probe S113) beschichtet sind. Durch mikro-Partikel im Sol ist es möglich, eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche zu erreichen.

Die beiden Sole unterscheiden sich nach dem Herstellungsverfahren des Basis-Sols. Es ist veranschaulicht, dass die Probe S111 eine vollständig abgedeckte Oberfläche

hat, der R_a -Wert liegt bei $0,03\mu\text{m}$. Im Vergleich dazu liegt der R_a -Wert von Probe S113 (Silica-Sol-16-1-3-1,7-QG 50 Ms.-%) bei $0,9\mu\text{m}$.

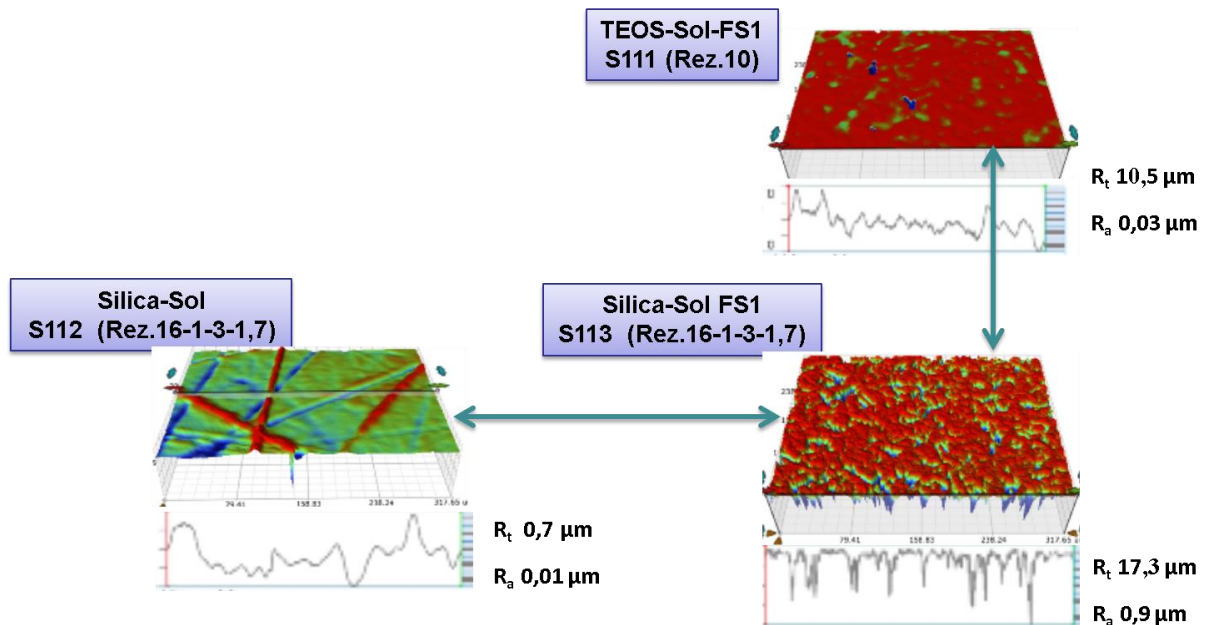


Abbildung 51: Topographie beschichteter Probe mit TEOS-Solen, gefüllt mit Feststoff, als Untergrund Proben S111, S112, und S113

Zwischenfazit

Es ist möglich einen höheren Kontaktwinkel, durch zusätzliche Mikrostrukturierung der Oberfläche, zu erreichen. Um eine Mikrostrukturierung auf der Oberfläche aufzubringen, wurden die Versuche nach zwei Methoden durchgeführt:

- Lage als Untergrund: ein Partikel-gefülltes TEOS-Sol. 2. Lage, als obere Schicht – ein Sol mit funktionalen CH_3 -Gruppen, z.B. ein Sol auf Basis MTES
- Ein Sol mit funktionalen CH_3 -Gruppen, gefüllt mit mikro-/nano- Partikeln. Hierbei gibt es ein ganz breites Spektrum für Untersuchungen, wie Variation des Mischverhältnisses von mikro- und nano-Partikeln, als auch Variation des Füllgrades.

Die Topographie der beschichteten Oberfläche mit ermitteltem R_a -Wert ist von mehreren Faktoren abhängig, wie der Chemie des Sols und dem Herstellverfahren.

Eine wichtige Rolle spielt dabei auch, wie schon oben genannt, der Füllgrad der mikro-/nano-Partikel und deren Mischverhältnis.

Alle diese Faktoren haben Einfluss auf die Antihafteigenschaften.

3.2.5.3 Entformungskraftmessung

Zur Messung der Haftneigung elastischer Kunststoffe ist zu berücksichtigen, dass neben der durch den heißen Kunststoff wirksamen Oberflächenenergie auch Verformungseffekte der Prüfkörper Einfluss ausüben. Der Ansatz der Haftkraftmessung beruht daher auf einer kontraktionsfreien Kraftübertragung der Prüfflächen (Struktur und Beschichtung) auf den Kunststoff (Abbildung 52).

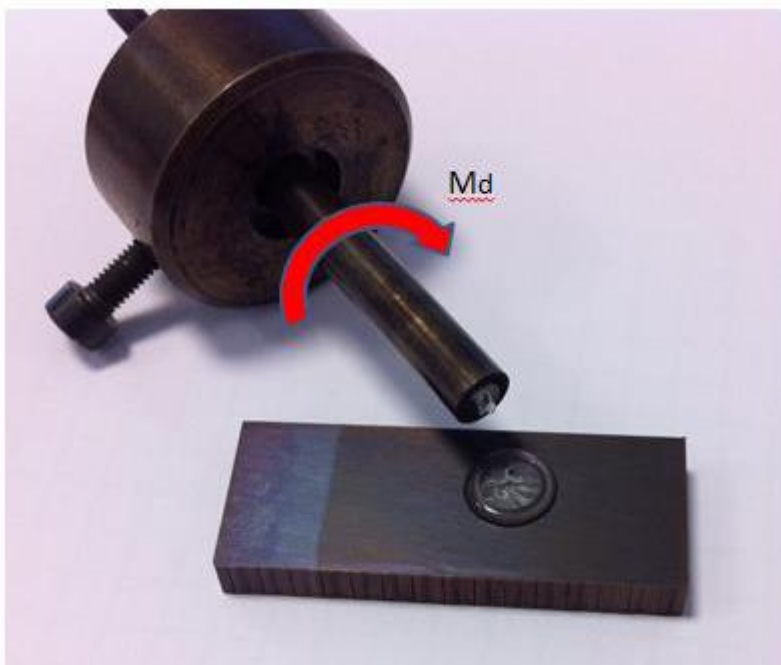


Abbildung 52: Manuelle Vorrichtung zur Messung von Haftkräften elastischer Kunststoffe

Zur Gewährleistung einer möglichst guten Vergleichbarkeit mit dem zu optimierenden Spritzgießprozeß wurde die folgende Prüfprozedur angewendet: Die zu prüfenden Werkzeugoberflächen wurden auf einer Wärmplatte bei ca. 30°C temperiert. Der Kunststoff (EVA oder TPE) wurde als Granulat Korn zusammen mit dem Prüf-Dorn in einen Wärmeschrank auf 200 bzw. 240°C temperiert. Nach dem Aufschmelzen des Granulat Korns wurde der Prüfstift auf die temperierte Werkzeugoberfläche gepresst.

Mittels Präzisionsdrehmomentschlüssel wurden die Haftdrehmomente aufgenommen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Entformungskraftmessungen von ELVAX 240 mittels manueller Vorrichtung

Probe #	Drehmoment [Nm]	Rauigkeit Sa [μm]
poliert, 1.2344	2,35	0,030
poliert, TiN	2,23	0,058
poliert, s115-2	1,3	0,080
poliert, S113-1	2,15	0,842
poliert, s118-7	1,6	0,203
poliert, s118-7_2	1,9	0,203
strichpoliert, 1.2344	2	0,317
strichpoliert, Dylyn	2,1	0,256
strichpoliert, TiN	2,1	0,263
geschliffen Rz 0.5, 1.2344	2,5	0,089
geschliffen Rz 0.5, TiN	2	0,147
geschliffen Rz 2, 1.2344	1,8	0,372
geschliffen Rz 2, TiN	2,1	0,390
geschliffen Rz 5, 1.2344	1,8	0,972
geschliffen Rz 5, TiN	2,1	1,015
geschliffen WZR, s 114a neu	1,8	
geschliffen WZR, s 115	0,9	
geschliffen WZR, s 116	2,7	
geschliffen WZR, s 117	2	
geschliffen WZR, 1.2343	1,8	
erodiert VDI 12, 1.2344	1,6	0,424
erodiert VDI 12, TiN	1,2	0,441
erodiert VDI 12, s118-8-2	1,8	0,705
erodiert VDI 12, s118-8	1,9	0,705
erodiert VDI 12, s113-2	2,3	0,863
erodiert VDI 12, s115-3_2	1,8	0,226

Zu erkennen ist, dass Beschichtungen und Strukturen der Oberfläche die Haftmomente gleichermaßen beeinflussen. So ist die Reduktion des Haftmomentes einer jeweils unbeschichtet polierten Oberfläche im Vergleich zu einer erodierten Oberfläche um gut 30% reduziert. Der Einfluss der Beschichtung S115 auf gleichen Oberflächen

reduziert das Haftmoment auf polierten Oberflächen um 45% und auf erodierten Oberflächen um 45%.

3.2.6 Ermittlung von Oberflächenenergien

Am KIMW erfolgte die Vermessung der Sol-Gel beschichteten Proben mittels eines KRÜSS Kontaktwinkelmessgerätes am ruhenden Tropfen. Hierzu wurden die jeweiligen Proben jeweils mit 6 Tropfen Wasser (polar) und 6 Tropfen Diiodmetan (dispers) getestet. Aus den sich ergebenden Kontaktwinkeln lassen sich die für die jeweilige Oberfläche resultierenden Oberflächenspannungen, Adhäsionsarbeiten, der Spreitdruck und die Grenzflächenspannung errechnen.

Diese Methode dient u.a. der Abschätzung der Benetzbarkeit von zu lackierenden Oberflächen. In der Regel haften Stoffe aneinander, die gleiche Polaritäten aufweisen. Stoffe unterschiedlicher Polaritäten stoßen sich ab. Die Höhe der Haftung bestimmt sich aus der Höhe der Adhäsionsarbeit („Trennkraft“) der Stoffe und einer möglichst gleichen Oberflächenspannung (Benetzbarkeit). Ergo müssen antiadhäsive Oberflächen eine geringe Adhäsionsarbeit und gegenteilige Gesamtoberflächenspannungen aufweisen. Die Werte von Kontaktwinkel, Oberflächenspannung und Adhäsionsarbeit sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ergebnisse der Benetzungsversuche

Messstelle	Kontaktwinkel [°]		Oberflächenspannung [mN/m]			[mN/m]		
	Wasser	Diodmethan	σ -total	σ -polar	σ -dispers	Adhäsionsarbeit Grenzfläche	Spreaddruck	Grenzflächen spannung
Teos SolL400*10min	90,00	44,60	41,19	3,97	37,23	90,57	-9,43	0,62
Teos SolL400*10min unbesch	78,20	43,30	42,41	4,48	37,93	91,98	-8,02	0,43
Teos SolL2400*10min	90,70	47,20	39,84	4,03	35,81	89,11	-10,89	0,73
Teos SolL2400*10min unbesch	77,10	50,40	39,93	5,88	34,05	89,38	-10,64	0,57
Teos SolL2300*30min	66,80	57,10	41,39	11,17	30,22	89,78	-10,24	1,63
Teos SolL2300*30min unbesch	61,80	45,10	49,41	12,48	36,95	98,38	-1,62	1,03
Teos SolL300*30min	76,70	46,50	41,64	5,44	36,21	91,26	-8,74	0,38
Teos SolL300*30min unbesch	73,7	46,60	42,91	6,75	36,16	92,61	-7,39	0,30
Teos SolL2L250*60min	86,4	49,10	37,23	2,43	34,80	85,63	-14,37	1,60
Teos SolL250*60min unbesch	85	51,10	36,72	3,07	33,65	85,38	-14,64	1,36
Teos SolL250*60min	80,6	49,20	39,03	4,30	34,73	88,27	-11,73	0,76
Teos SolL250*60min unbesch	77,9	47,30	40,86	5,09	35,76	90,37	-9,63	0,49
AL2O3 SiO21L350*30min	78,2	30,80	47,16	3,28	43,87	96,46	-3,54	0,70
AL2O3 SiO21L350*30min unbesch	60,3	60,40	45,47	17,11	28,36	91,70	-8,30	3,77
AL2O3 SiO21L250*30min	103	57,80	29,96	0,10	29,86	73,37	-26,63	6,99
ZrO2-SolL300*30min	94,5	53,3	33,38	0,95	32,43	79,87	-20,13	3,51
ZrO2-SolL300*30min unbesch	94,10	56,30	34,69	3,99	30,71	83,25	-16,75	1,44
ZrO2-SolL300*30min	97,60	62,60	28,12	1,05	27,07	73,68	-26,32	4,44
ZrO2-SolL2L300*30min unbesch	92,70	55,80	32,46	1,48	30,97	79,44	-20,56	3,02
Oms ol55%250° 30min	111,00	37,40	41,72	0,85	40,87	88,75	-11,25	2,97
MTE S_TEOS_Sol_350°_2StD	110,00	53,00	32,78	0,20	32,59	77,27	-22,73	5,51
ZrO2_Sol_1L_350°	36,70	39,90	66,34	25,70	39,64	109,35	9,35	5,99
TEOS_2L_Teos-SiO2_5%_350°	49,90	36,00	58,93	17,37	41,57	106,58	6,58	2,35
TEOS_Sol_3L_350°	52,60	35,00	57,67	15,66	42,02	105,93	5,93	1,74
TEOS2L_5% SiC350	36,60	44,50	64,30	27,01	37,29	107,54	7,54	6,76
S42_R5_1L_250°	79,40	46,20	40,74	4,35	36,39	90,16	-9,84	0,88
S40_r1_1L_250°	82,90	48,30	38,62	3,42	35,21	87,62	-12,38	1,00
S44	55,70	39,80	54,52	14,81	39,70	102,98	2,98	1,54
S45	82,70	62,00	32,81	5,37	27,45	80,97	-19,03	1,84
S49	55,90	41,00	54,08	14,97	39,11	102,47	2,47	1,61
S51	90,4	54,30	33,72	1,88	31,84	81,27	-18,73	2,46
S52	88,9	63,00	30,14	3,27	26,87	77,56	-22,44	2,58
S53	95,90	22,70	46,93	0,01	46,93	90,42	-9,58	6,51
S55	46,60	36,50	60,67	19,35	41,31	107,54	7,54	3,13
s69	35,30	30,70	68,15	24,24	43,91	112,92	12,92	5,23
s62	87,4	44,60	39,01	1,79	37,22	87,11	-12,89	1,90
s63	117,00	41,70	40,59	1,85	38,74	88,85	-11,15	1,74
s64	117,00	48,80	36,16	1,21	34,96	83,39	-16,61	2,77
s65	114,00	53,40	32,91	0,56	32,36	78,59	-21,41	4,32
S66	25,60	33,10	72,17	29,29	42,88	114,47	14,47	7,70
S72	43,00	43,20	60,98	23,04	37,94	106,14	6,14	4,84
S73	40,00	43,00	62,75	24,67	38,08	107,17	7,17	5,58
S81	81,30	57,60	35,19	5,24	29,95	83,88	-16,12	1,31
S83	94,80	61,50	29,22	1,50	27,72	75,55	-24,45	3,67
S84	106,00	60,00	28,62	0,02	28,60	70,92	-29,08	7,70
S84b grau-metallisch	103,00	74,40	21,42	0,97	20,46	64,55	-35,45	6,87
S84c grau-ähnlich zu S84 a	107,00	74,30	20,87	0,38	20,49	62,65	-37,35	8,22
S84a grau	97,50	65,80	26,55	1,31	25,24	71,96	-28,04	4,59
S85	96,00	59,10	30,17	1,07	29,09	76,23	-23,77	3,94
S90 R1673-1 AMEO	68,90	52,20	48,83	15,77	33,06	96,39	-3,61	2,44
S93 R15-3-1	100,00	59,10	29,48	0,40	29,08	74,10	-25,90	5,38
S94 R15-3-2-1 pH 2,57	94,8	65,20	27,45	1,87	25,58	73,58	-26,42	3,87
S95 R15-3-2-2	97,70	58,50	30,17	0,78	29,41	75,78	-24,24	4,41
S96 R15-3-3	100	60,60	28,88	0,47	28,21	73,31	-26,69	5,37
S97 R15-4-1	96,30	61,40	28,60	0,85	27,76	74,00	-26,00	4,60
S98 R15-5-1	95,30	64,40	27,74	1,66	26,07	73,79	-26,21	3,95
S99 Rez 1-1-2	70,70	55,40	41,00	9,78	31,23	89,82	-10,18	1,18
S100 Rez 1-2-2	81,10	54,40	36,65	4,85	31,79	85,60	-14,40	1,05
S101	95,60	61,70	28,95	1,38	27,59	75,07	-24,93	3,88
S102	89,8	58,60	31,85	2,48	29,37	79,42	-20,58	2,43
2344 poliert	77,30	49,90	40,01	5,69	34,32	89,45	-10,55	0,56
2344 erodiert_vdi12	85,20	41,20	41,09	2,07	39,02	89,55	-10,45	1,54
2344_geschliffen_Rz0,5	83,20	42,30	41,14	2,70	38,44	90,02	-9,98	1,12

Zwischenfazit

Die ermittelten Kontaktwinkel der zu entwickelten Beschichtungen wurden mit den im Formenbau üblicherweise geforderten Oberflächen (poliert, strichpoliert und erodiert) verglichen. Zu erkennen ist, dass die aus Stahl 1.2344 angefertigten Prüfplatten abhängig ihrer Oberfläche eine geringe Streuung der Kontaktwinkel aufweisen. Die polierte Oberfläche weist einen etwas geringeren Wasser-Kontaktwinkel (polare Phase) im Vergleich zu den aufgerauten Oberflächen auf. Der Kontaktwinkel für Diiodmethan (disperse Phase) wiederum zeigt in die entgegengesetzte Richtung. Hier liegt eine geringere Benetzbarkeit vor.

Probe S84 zeigte ein deutlich geändertes Benetzungsverhalten. Die Kontaktwinkel weisen alle einen höheren Wert für die polare und disperse Phase auf (Tabelle 8). Dies wird verdeutlicht bei der Auswertung der aus den Kontaktwinkeln abgeleiteten weiteren Oberflächenkennwerte:

Tabelle 8: Vergleich der Oberflächenkennwerte für eine unbeschichtete und beschichtete Probe

Messstelle	Kontaktwinkel [°]		Oberflächenspannung [mN/m]			[mN/m]		
	Wasser	Diiodmethan	σ -total	σ -polar	σ -dispers	Adhäsionsarbeit Grenzfläche	Spreaddruck	Grenzflächen spannung
S84c grau ähnlich zu S84 a	107,00	74,30	20,67	0,38	20,49	62,65	-37,35	8,22
2344 geschliffen Rz0,5	83,20	42,30	41,14	2,70	38,44	90,02	-9,98	1,12

3.2.7 Entwicklung von Messtechniken zur Entformungsmessung

Aus der durchgeführten Literaturrecherche sind Messvorrichtungen für die Erfassung von Haft- und Gleitkräften in der Kunststoffverarbeitung bekannt. So wird an der Universität Stuttgart ein Versuchswerkzeug betrieben, wo hülsenförmige Kunststoffbauteile aus nichtelastischen Kunststoffen im Spritzgießprozess hergestellt werden können. Die Firma Bayer-Science unterhält ein Tribometer in dem scheibenförmige Bauteile hergestellt werden, die auch aus elastischen Kunststoffen bestehen können.

Im ersten Fall wird das gefertigte Bauteil heruntergestoßen und die axialen Entformungskräfte ermittelt. Die Vorrichtung der Firma Bayer misst ein entstehendes radiales Lösemoment des Kunststoffes. Elastische Kunststoffe weisen ein, im Vergleich

zu Standard-Thermoplasten, deutlich geringeren E-Modul auf. Aus diesem Grund ist die Entformung von einer Kernoberfläche der ungünstigste Fall Haft- und Gleitkräfte von elastischen Kunststoffen zu ermitteln, da hier die notwendige Auswerf-Kraft über die Entformungsweglänge zu einer Deformation des Bauteiles (Stülpen) führen kann. Günstiger stellt sich hier die Krafteinleitung der Entformungsbewegung über eine Verdrehung (Torsion) der Werkzeugoberfläche zur Kunststoffoberfläche dar. Hierbei ist die Wanddicke der Scheibe im Vergleich zum Entformungsweg deutlich größer und somit der geringere E-Modul des elastischen Kunststoffes von geringer Bedeutung. Als hinderlich für den Einsatz dieses Werkzeugkonzeptes stellt sich der komplexe Aufbau des Werkzeuges und einzelner Werkzeugkomponenten dar. So ist die Herstellung eines Formeinsatzes sehr teuer (ca. 1200€) und der Wechsel eines Einsatzes im Prüfbetrieb sehr aufwendig. Da für die Entwicklung geeigneter Formoberflächen verschiedene Strukturen und Beschichtungen geplant wurden war absehbar, dass die Anschaffung einer Vielzahl von Formeinsätzen und die lange Prüfdauer bei der Bemusterung der Oberflächen ein neuartiges Entformungskonzept notwendig machte.

3.2.8 Klassifizierung der Sol-Gel-Schichten

Die Klassifizierung der Sol-Gel-Schichten in AP2.8 bedeutet die Auswertung aller Untersuchungsergebnisse und Korrelation mit den Herstellungsparametern.

In diesem Abschnitt des Projektes werden die Beschichtungen, die in den Vorversuchen als Favoriten abgeschnitten hatten, näher untersucht. Zusätzlich wurde eine Probe untersucht, die in den Vorversuchen schlechte Eigenschaften zeigte, hier also als „Negative-Probe“ mitlaufen sollte.

- Entformungskraftmessung im Spritzgussprozess mittels Versuchswerkzeug, das vom Kunststoff Institut entwickelt wurde.
- Weißlichtinterferometer-Untersuchung

Es wird auch versucht, eine mögliche Abhängigkeit der Entformungskraft von der Art der beschichteten Oberflächen festzustellen; die Rauigkeit des Substrates auf der einen Seite und die Chemie der Sol-Gel-Beschichtung auf der anderen Seite

Parallel wurden auch Beschichtungsversuche durch Sprühen durchgeführt. Hiermit wurde die Frage geklärt, ob dieses Verfahren für die ausgewählten drei Sol-Gel-

Systeme geeignet ist und ggf. eine Einwirkung des Applikationsverfahrens auf die Schichteigenschaften festzustellen ist. Hierzu zählen die Ritzhärteprüfung bei WZR und Versuche mit Kunststoffschmelzen beim Kunststoffinstitut.

3.2.8.1 Probenauswahl

Für die Sol-Gel Klassifizierung wurden folgende Proben untersucht:

- •S113: es handelt sich um TEOS-Sol, mit Mikropartikelfüllung. Die Beschichtung sollte zu einer höheren Kraft führen (als Negativ-Versuch geplant). Beschichtungsverfahren ist nur Dip-Coating
- •S115 - Rez.15-0: MTES-Sol ohne Partikel. Die Beschichtung sollte zur Reduktion der Kraft führen und ist für glatte Kunststoffteile gedacht. Beschichtungsverfahren ist nur Dip-Coating
- •S118: MTES-Sol mit Partikelfüllung (Mischung Nr.2) gefüllt. Die Beschichtung sollte zur Reduktion der Kraft führen (wie bei S115 – Rez.15-0), aber wegen seiner Rauigkeit ist es für raue Kunststoffteile gedacht. Beschichtungsverfahren ist Dip-Coating wie auch Sprühen. Durch Sprühen wird eine gleichmäßige Verteilung der Partikel auf der Oberfläche erzielt. Dabei kann die Schichtdicke durch Lagenanzahl variiert werden. Vermutlich hat das Beschichtungsverfahren einen Einfluss auf die Rauigkeit.

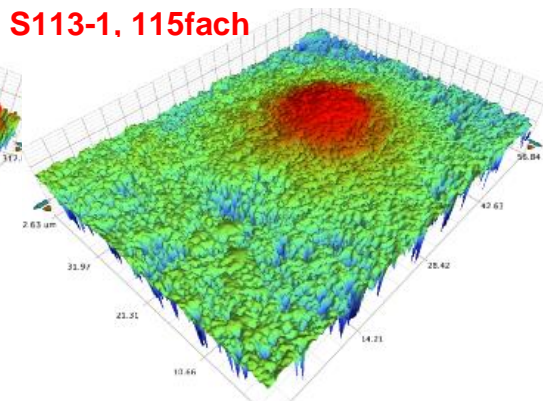
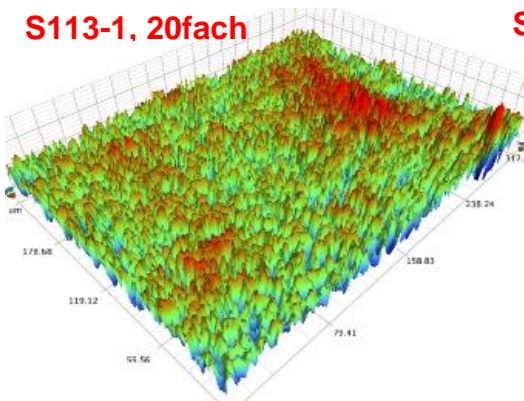
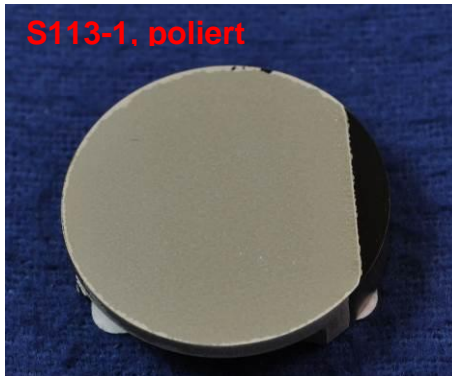
3.2.8.2 Beschichtete Proben und detaillierte Untersuchungen

Um eine Abhängigkeit der Entformungseigenschaften von der resultierenden Rauigkeit der beschichteten Oberfläche feststellen zu können, wurden jeweils polierte und erodierte Ronden mit ausgewählten Solen beschichtet. Das ist wichtig, weil nicht nur das Sol-Gel-System (Chemie), sondern auch die Rauigkeit des Werkzeuges einen eigenen Einfluss haben. Die Proben sind unten dargestellt.

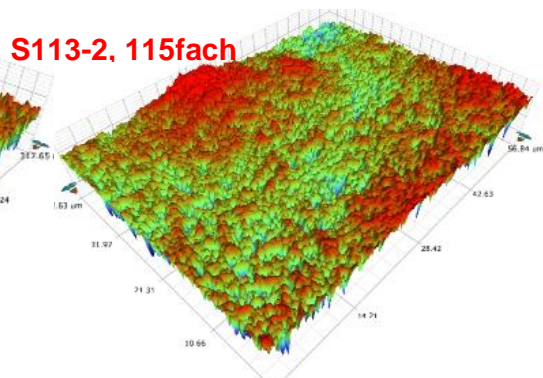
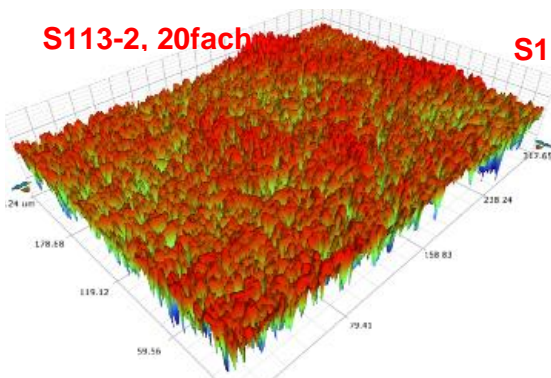
- Weißlichtmikroskop-Untersuchung, incl. Topographiemessung
 - Proben S113

Im Fall, wenn die Ronde mit dem hochgefüllten Sol beschichtet sind, spielt die Rauigkeit des Werkzeuges keine Rolle. D.h. die Strukturierung wird durch Partikel erzeugt. Diese

Aussage wird auch mit den R_a -Werten von $0,84\mu\text{m}$ für die polierte und $0,86\mu\text{m}$ für die erodierte Oberfläche belegt (siehe Abbildung 53).



R_t 30,06 μm
 R_a 0,84 μm

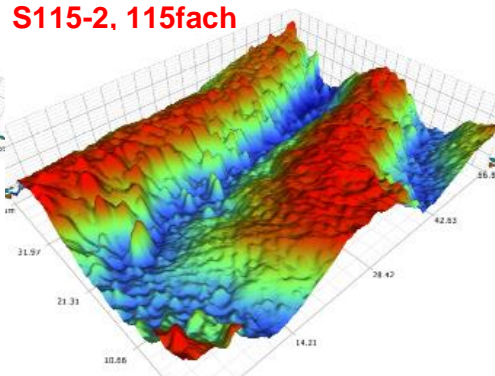
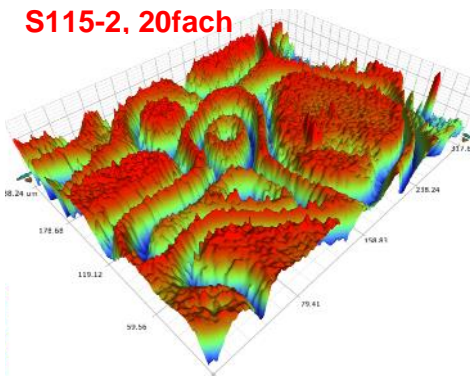
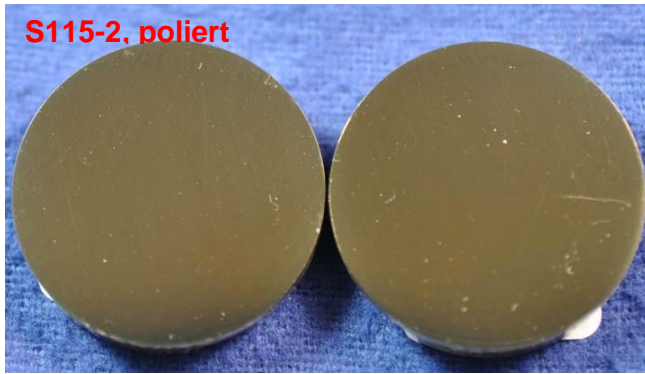


R_t 50,91 μm
 R_a 0,86 μm

Abbildung 53: Proben S113-1 und S113-2, Silica-Sol-FS1 (16-1-3-1,7) Dip-Coating

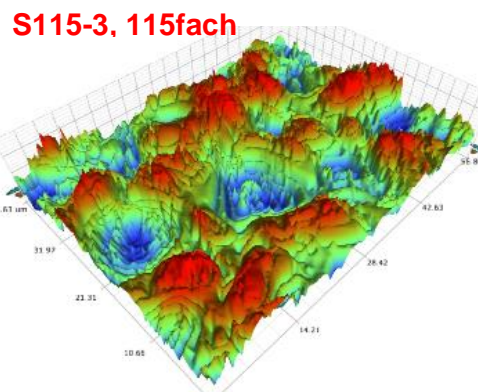
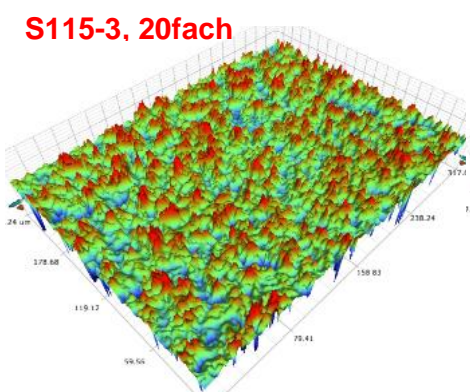
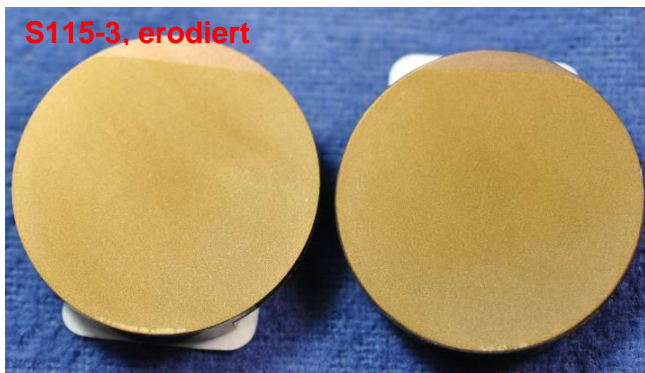
- Proben S115

Wenn Proben unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit mit Sol 15-0 ohne Partikel beschichtet sind, beeinflusst die Ausgangsrauigkeit die Rauigkeit nach dem Beschichten. Die beschichteten Proben zeigen einen R_a -Wert von $0,08\mu\text{m}$ für die polierte und $0,23\mu\text{m}$ für die erodierte Ronde. Siehe Abbildung 54.



R_t 3,65 μm

R_a 0,08 μm



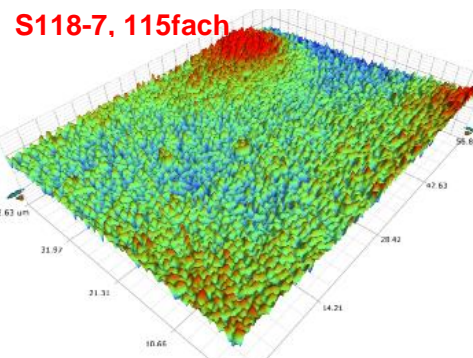
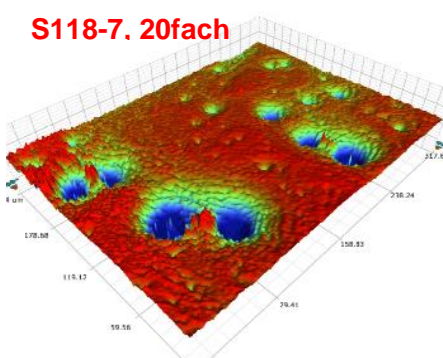
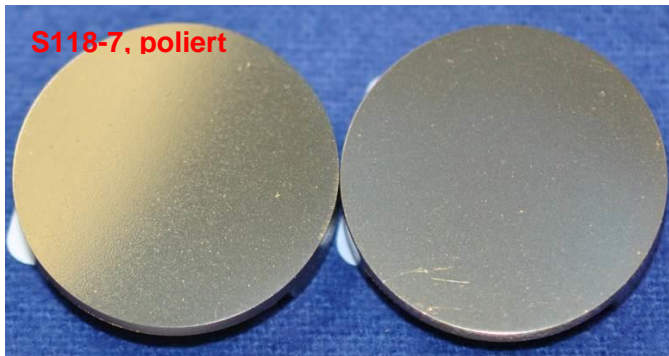
R_t 31,37 μm

R_a 0,23 μm

Abbildung 54: Proben S115-2 und S115-3, Sol 15-0, Dip-Coating

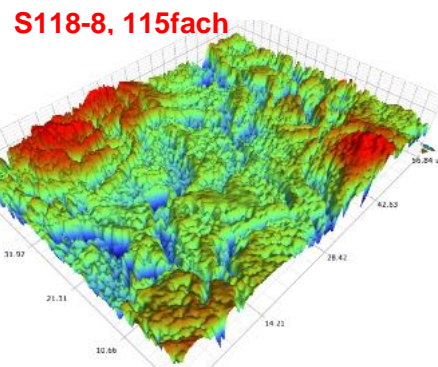
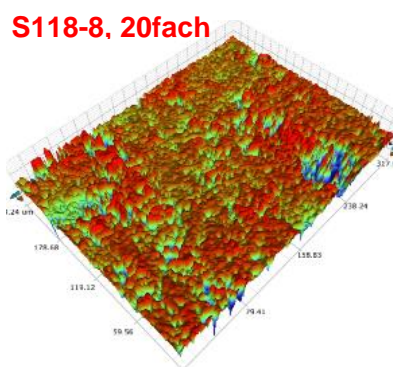
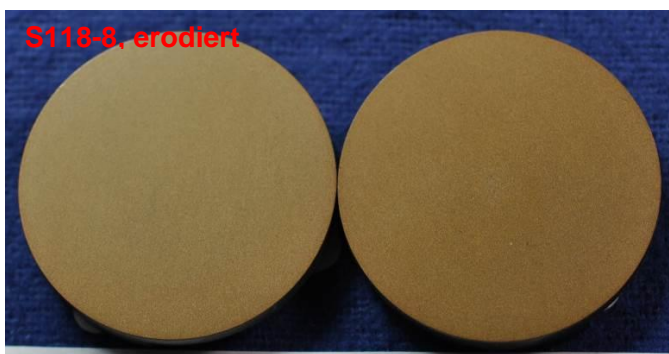
○ Proben S118

Durch die Partikel resultiert ein R_a von $0,20\mu\text{m}$ für polierte und $0,71\mu\text{m}$ für erodierte Ronde (siehe in Abbildung 55).



R_t 57,98 μm

R_a 0,20 μm



R_t 31,21 μm

R_a 0,71 μm

Abbildung 55: Proben S118-7 und S118-8, sprühbeschichtet, 2 Lagen

Zwischenfazit

Die jeweils auf polierte und erodierte Oberflächen abgeschiedenen Schichten verändern in fast allen Varianten die Topographie wesentlich. Alle Oberflächen wurden entweder aufgeraut oder eingeebnet (115-3).

Da die Aufrauung der polierten Oberflächen durch das Sol 15-0 (Probe S115-2) am geringsten ausgeprägt ist, sollte dieses für polierte Oberflächen angewendet werden.

Für die Beschichtung von strukturierten Oberflächen wäre hingegen Sol 15-0-2-10 (Probe S118-8) zu wählen, da die manuellen Haftungstests (Tabelle 6) bei kleiner 0,400µm aufgerauter Oberfläche erfahrungsgemäß höhere Entformungskräfte zeigen.

Tabelle 9: Flächenrauigkeitswerte der Proben

Probe #	Oberflächenbeschaffenheit	Rauigkeit Sa [µm]
113-1	poliert	0,842
113-2	erodiert VDI 12	0,863
115-2	poliert	0,080
115-3	erodiert VDI 12	0,226
118-7	poliert	0,203
118-8	erodiert VDI 12	0,705
unbeschichtet	poliert	0,030
unbeschichtet	erodiert VDI 12	0,424

3.2.9 Konzeption einer Messvorrichtung

In Anlehnung an das unter 3.2.5.3 skizzierte Messprinzip wurde eine Vorrichtung konzipiert und umgesetzt, die unter der Bedingung des Spritzgießens Haftwerte der strukturierten und beschichteten Werkzeugoberflächen reproduzierbar liefern konnte (Abbildung 56).

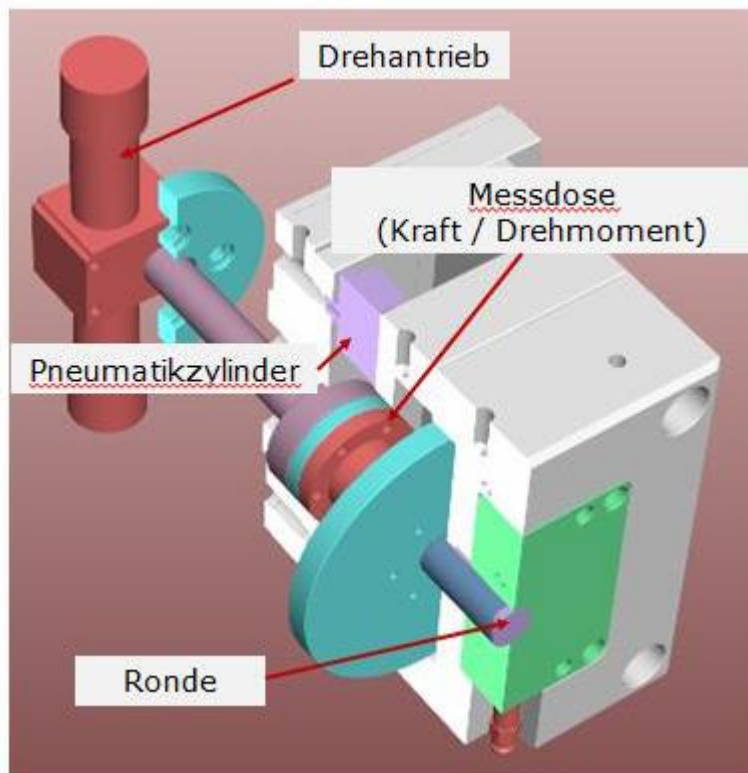


Abbildung 56: Prinzipieller Ausbau des Torsionsmeter für das KeraCoat Projekt

Besonderer Wert wurde, neben der Integration von Messzellen, auf die Auslegung der zu messenden Formoberflächen gelegt. Unter den im Projekt benannten Randbedingungen wurde eine Formgeometrie entwickelt, die eine kostengünstige Herstellung der Probenträger sowie einen schnellen und unkomplizierten Wechsel im Prüfbetrieb erlaubte (Abbildung 57).

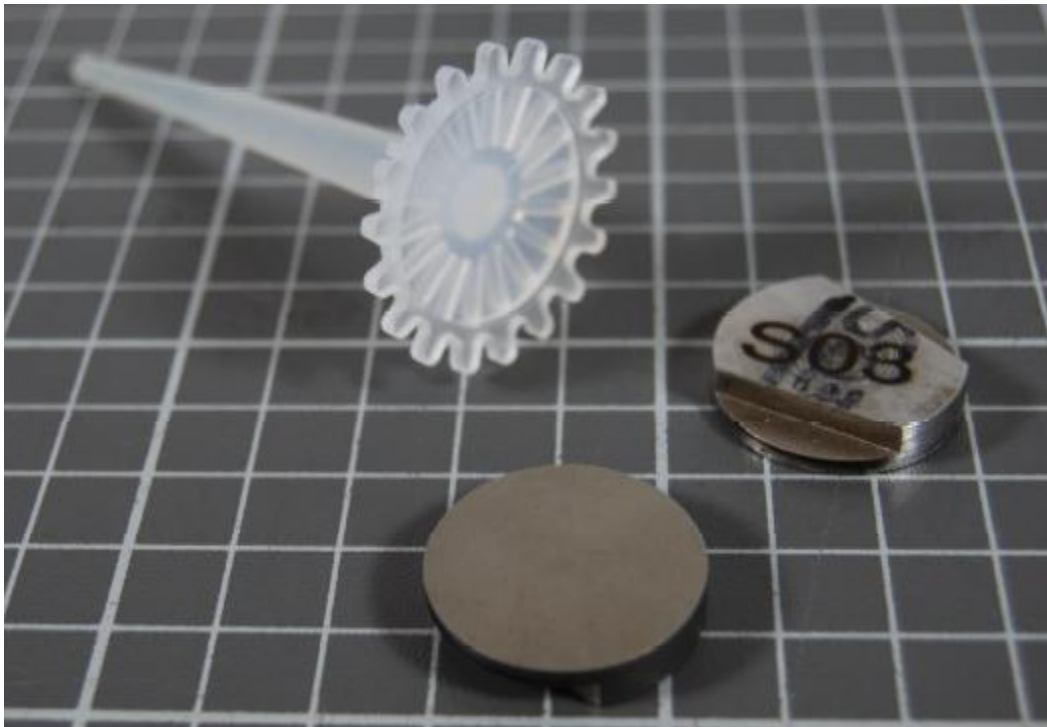


Abbildung 57: Probengeometrie und Spritzteil des KeraCoat Tribometers

3.3 AP3: Prüffeld

3.3.1 Herstellung der Messvorrichtung

Das unter 3.1.6. dargestellte Konzept wurde unter dem Gesichtspunkt eines dauerhaften Betriebs im Spritzgießprozeß umgesetzt. Hierzu wurde das Konzept in eine Werkzeugkonstruktion übertragen, die folgende Kriterien zu erfüllen hatte;

- Integration einer „kraftfreien“ Sensorik zur Ermittlung sehr kleiner Haftkräfte
- Entwicklung eines Werkzeugkonzeptes, das den schnellen Austausch der zu prüfenden Oberflächen (Struktur und, oder Beschichtung) ermöglicht.
- Gewährleistung der Abmusterung verschiedenartiger Schicht-Struktur Kombinationen mit einer Kunststoffeinstellung.
- Optionale Beaufschlagung der hergestellten Formteile mit einer axialen Last zur Simulation von Schrumpfkraften.
- Variable Auslegung der Drehzahl (Winkelbeschleunigung) des Verdrehungsmechanismus zur Nachstellung verschiedenartiger Entformungssituationen

Die Konstruktion wurde anschließend an verschiedene Formenbauer zur Herstellung ausgeschrieben. Die Bewertung der Angebote erfolgte dann aufgrund der folgenden Kriterien;

- Konzeptionelle Umsetzung der Konstruktion
- Einzusetzender Fertigungstechnologien
- Liefertreue
- Preis

Unter vier verschiedenen Werkzeugbauern wurde das Angebot der Firma Heynes für die finale Umsetzung ausgewählt. Hier wurde die Kombination aus dem aufgeführten Preis mit den Kompetenzen und der Liefertreue des Formenbauers als passendste angesehen.

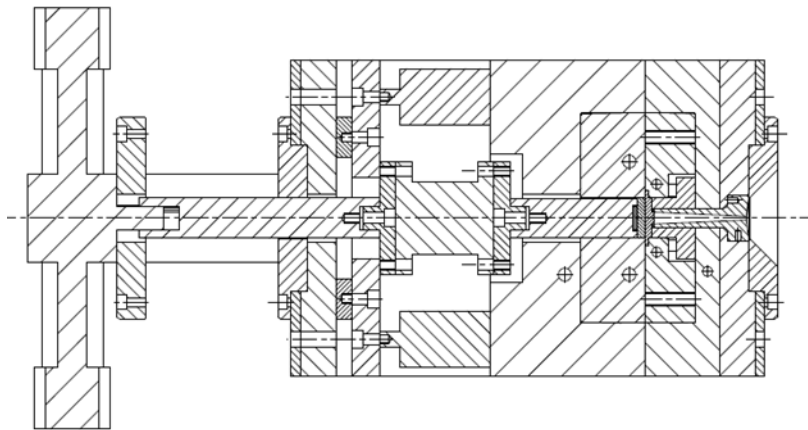


Abbildung 58: Querschnitt durch die Werkzeugkonstruktion des Entformungskraftwerkzeugs

Besondere Beachtung verdiente die Integration der Kraftmessdose, die zwischen Drehantrieb und Aufnahmedorn angebracht ist. Die Messzelle kann axiale wie auch radiale Kräfte aufnehmen. Bei der konstruktiven Auslegung wurde auf geringste Reibflächen der sich bewegenden Komponenten Wert gelegt. Die Kraftmessdose wurde hinsichtlich einer ausreichenden Sensitivität und maximalen Kraftaufnahme ausgelegt. Somit sollte eine hohe Messgenauigkeit gewährleistet werden und gleichzeitig kleine Messsignale mit hoher Reproduzierbarkeit gewährleistet werden.

Während der ersten Inbetriebnahme stellte sich aufgrund einer unzureichenden Fertigungsgenauigkeit zwischen Messdose und Werkzeug ein extremes Drehmoment ein, das zur Zerstörung (Deformation) der Sensorik führte. Aufgrund der hierdurch entstandenen Kosten und Zeitverluste wurde neben der notwendigen

Werkzeugänderungen auch eine hydraulische Drehmomentbegrenzung in den Antriebsstrang integriert. Hierdurch konnte eine Überlastung im Projektverlauf ausgeschlossen werden.

Zur Messung von Haftmomenten wurde eine Vielzahl von Werkzeugträgern (Ronden) hergestellt und an das Werkzeug eingepasst. Von besonderer Bedeutung stellte sich die genaue Ausführung der Geometrie und der Außenmaße der Ronden dar. Zum schnellen wechseln der Ronden wurde die Kraftübertragung mittels eines keilförmigen Sitzes ausgelegt. Der Durchmesser der Ronde stellte gleichzeitig die Passung zum umliegenden Formenaufbau dar. Die gefertigte Toleranz für die Lage der Keilfläche und den äußeren Durchmesser der Ronde bestimmte die Funktionssicherheit des Entformungskonzeptes.

Tatsächlich mussten die im Projekt verwendeten Ronden auf einen zusätzlich angefertigten Werkzeugträger hinsichtlich Form- und Lagetoleranz eingeschliffen werden. Hierdurch kam es zu Verzögerungen im Projektverlauf, da bereits gefertigte Ronden im Projektverlauf zu nicht reproduzierbaren Haftkräften neigten (Spritzgrate aufgrund zu großer Toleranzen, bzw. exzentrische Geometrie). Nach Behebung der Fertigungsungenauigkeiten ließ sich eine hohe Wiedergabetreue der Ergebnisse erzielen.

Für zukünftige Untersuchungen soll das Konzept der keilförmigen Werkzeugaufnahme durch ein genaueres Konzept ersetzt werden.

3.3.2 Sol-Gel-Beschichtung der Probenkörper

Aus der Vielzahl der beschichteten Proben wurden einige Beschichtungen favorisiert und in Abschnitt 3.2.8 klassifiziert.

Es wurde beschlossen diese Sol-Gel-Beschichtung zu prüfen. Hier handelt es sich um einige praxisnahe Tests, wie Reinigungsbeständigkeit gegen basische Reinigungsmittel (wie sie in der Praxis mit Spritzgusswerkzeuge durchgeführt werden), Test auf Stabilität, bzw. Alterung des Sols und Beschichtung (um eine Aussage über die Lagerfähigkeit des Sols und die Veränderung der Beschichtungseigenschaften zu machen).

3.3.2.1 Test auf Reinigungsmittelbeständigkeit

Es wurden handpolierte Plättchen mit partikelgefülltem MTES-Sol sprühbeschichtet und getempert, wie in vorherigen Versuchen ausführlich beschrieben. Die Proben wurden in einem basischen Reinigungsmittel (Mucosal-Lösung, pH von ca.12) im Ultraschallbad wie folgt behandelt:

- bei 60°C 20min (Probe S118-9)
- bei 80°C 40min (Probe S118-10)

Bei der visuellen Bewertung, nach der Reinigung im Ultraschallbad, zeigen beide Proben keine Mängel, d. h. die Beschichtung ist nicht aufgelöst, nicht beschädigt und vom Reinigungsmittel nicht angegriffen (siehe Abbildung 59 und Abbildung 60). Das bedeutet, dass diese Schicht gegen alkalische Reinigungsmittel beständig ist.

In Abbildung 61 ist die Topographie der handpolierten, beschichteten Proben dargestellt: S118 getaucht, S118-9 und 118-10 gesprüht. Bei der Probe S118-10 wurde eine Vertiefung aufgenommen, was im Fall des Sprühbeschichtens eine Leerstelle, bzw. unvollständige Abdeckung sein könnte.

Gegenüberstellung der Entformungskraft: 118-4 zu 118-9 und -10 und Rauigkeit R_a -Wert ist in Tabelle 10 dargestellt

Die Ergebnisse der Entformungskraft haben sich nach der Prüfung verschlechtert: die Rauigkeiten sind auf gleichem Niveau, die Entformungskräfte sind jedoch erhöht. Ob das Reinigungsmittel (stark alkalisch) die Beschichtung beeinflusst hat, oder Beschichtungsfehler als Ursache dafür in Frage kommen, kann man nicht genau beurteilen. Einschränkend ist zu sagen, dass das hier verwendete Reinigungsmittel als sehr aggressiv eingestuft werden kann, beispielsweise werden hiermit Glasbehälter im Chemielabor gereinigt. Für die Praxis sollte die Prüfung mit einem Reinigungsmittel aus der Produktion wiederholt werden. Zudem ist je nach Geometrie des Werkzeugsatzes die Schichtdicke, bzw. Lagenzahl in der Praxis anders. Die Schichtdicke spielt dabei eine wichtige Rolle. Die geprüften Proben wurden mit 2 Lagen gesprüht, was sich im Nachhinein als nicht optimal herausgestellt hat, da manchmal während der Messung eine Gratbildung aufgefallen ist.

Tabelle 10: Entformungskraftmessung und Rauigkeit der Proben vor und nach der Prüfung

Probe		Test	
S118-4		nicht getestet	
S118-9		Ultraschallbad 60°C 20 min	
S118-10		Ultraschallbad 80°C 40 min	

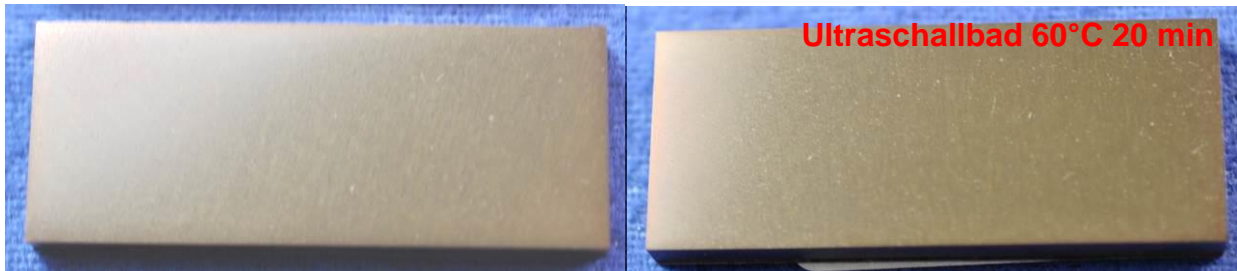


Abbildung 59: Probe S118-9, Sprühbeschichtet, 2 Lagen, vor und nach dem Test

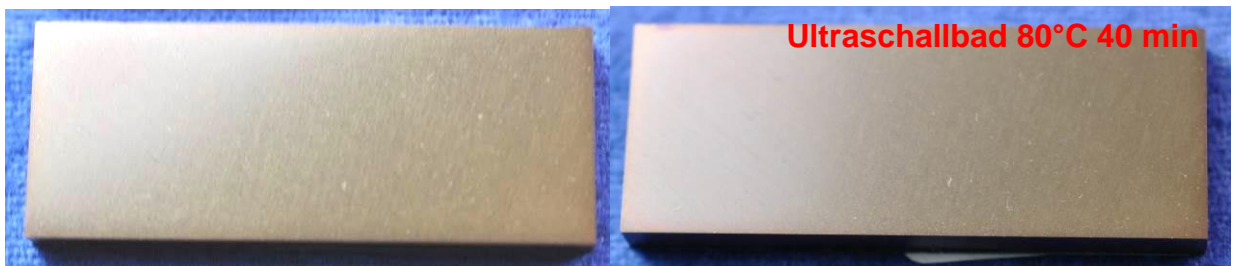


Abbildung 60: Probe S118-10, Sprühbeschichtet, 2 Lagen, vor und nach dem Test

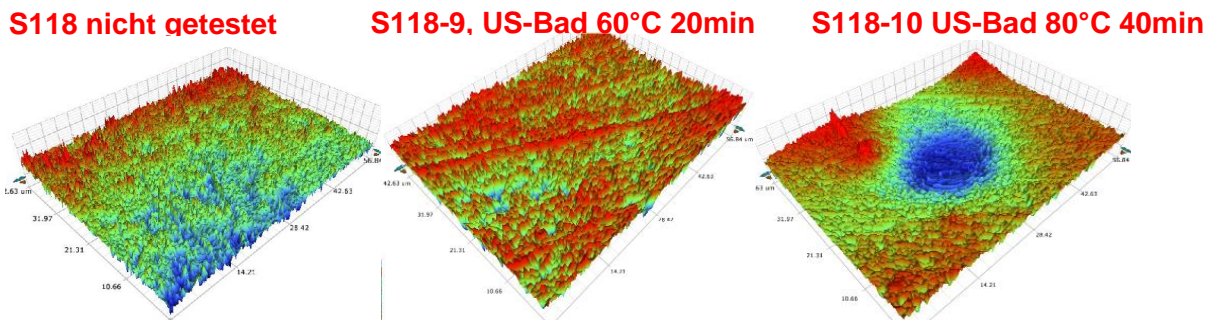


Abbildung 61: Topographie der Probe S118 getaucht, nicht getestet, S118-9 und S118-10, Sprühbeschichtet, 2 Lagen, nach dem Test, Sol 15-0-2-10

3.3.2.2 Stabilität des Sols

Ziel dieser Prüfung ist es, den Zeitraum zu bestimmen, innerhalb dessen ein Beschichtungsprozess möglich ist. Dafür wurde das Sol innerhalb von 2 Monaten untersucht und parallel jeweils eine Probe beschichtet:

- **Soluntersuchung:** Bei Solen ist es grundsätzlich so, dass die Reaktionen nicht am Ende der Solherstellung abbrechen. Weitere Polykondensation führt zum Wachstum von Clustern, die sich letztendlich zu einem Gel verbinden. Die wichtigste Charakteristik für diesen Prozess ist der sogenannte Gelpunkt, bei dessen Erreichung die Viskosität abrupt ansteigt. Diese plötzliche Änderung im rheologischen Verhalten wird im Allgemeinen verwendet, um einen Gelpunkt grob zu definieren. Es wurde die Viskosität des Sols innerhalb von zwei Monaten gemessen. In Abbildung 62 ist eine Grafik über Viskositätsmessungen dargestellt: es kann ein starker Anstieg der Viskosität innerhalb der ersten Tage nach Herstellung des Sols ausgemacht werden. In den folgenden Wochen bleibt die Viskosität des Sols auf diesem Niveau.

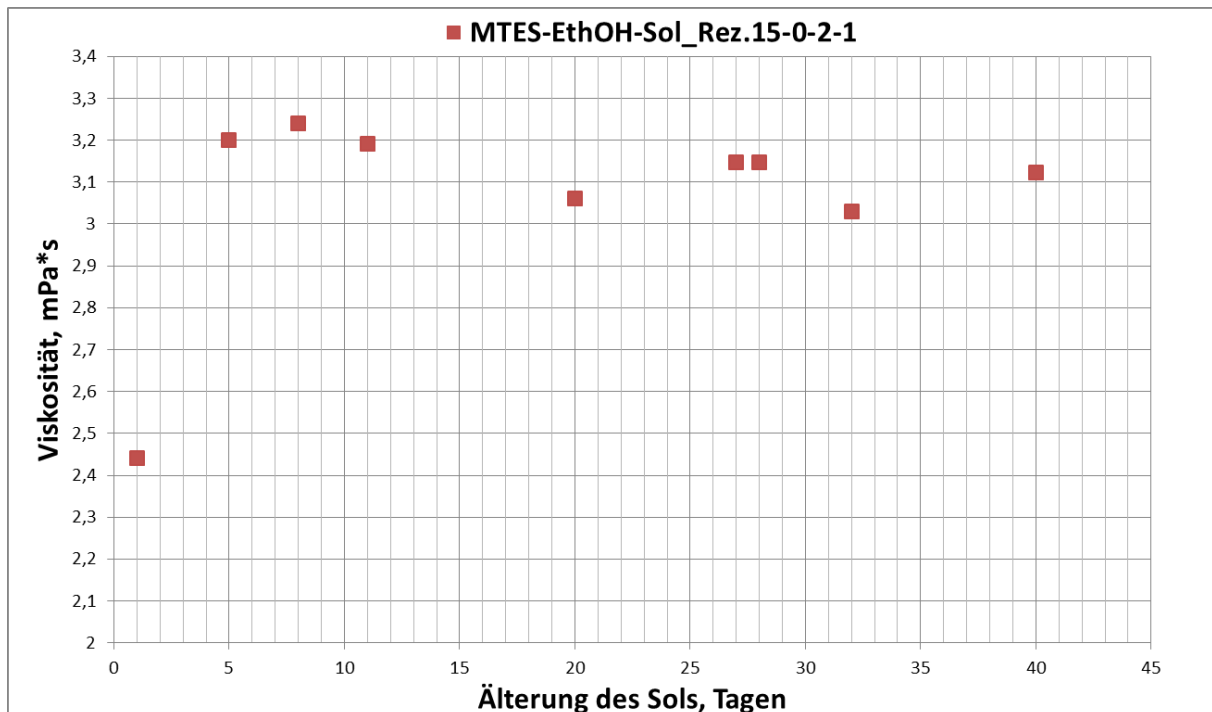


Abbildung 62: Rheologisches Verhalten des Sols 15-0-2-10 im Zeitraum von zwei Monaten

Es wurde je eine Probe mit neuem Sol (S118-7) und mit ca. zwei Monaten altem Sol (S118-11) beschichtet und bewertet. Die Beschichtung sieht nach visueller Bewertung gleich aus, d.h. das Sol bleibt innerhalb von 2 Monaten für optische Eigenschaften stabil. Es wurde Sol 15-0-2-1 verwendet (Abbildung 63).

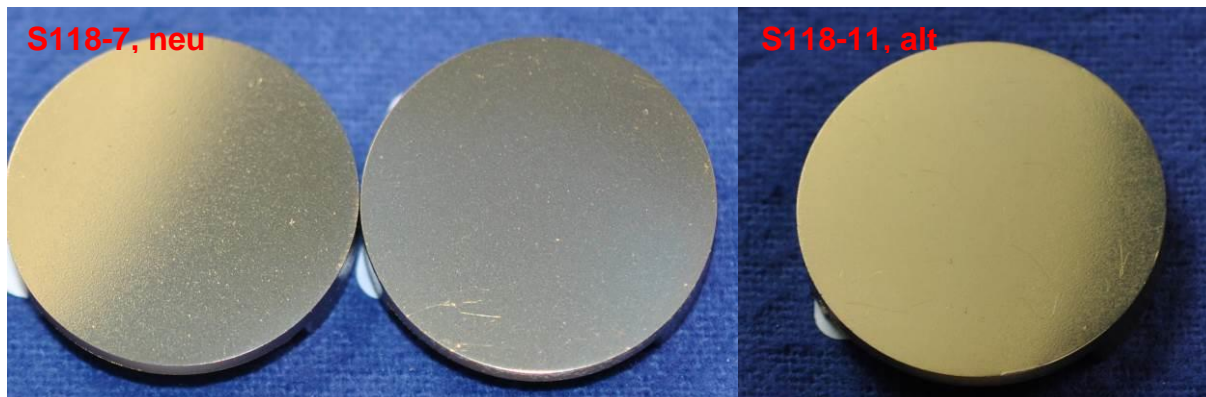


Abbildung 63: Probe S118-7 und S118-11, Sol 15-0-2-1, Sprühbeschichtet, 2 Lagen

Die Bilder beider Proben sind auf deren Topographie mittels Weißlichtmikroskop untersucht und in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt.

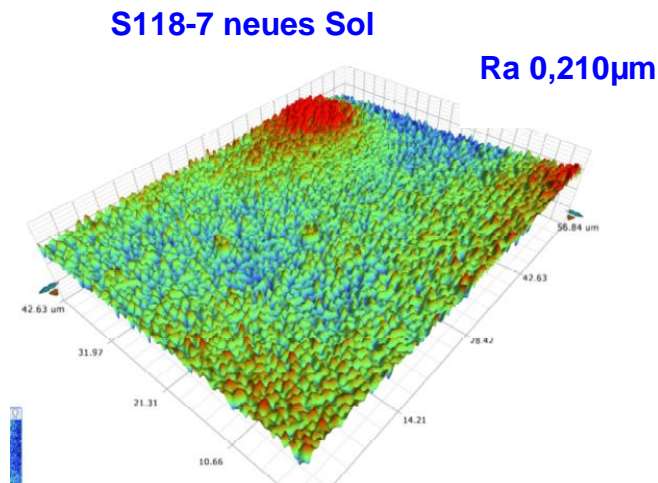


Abbildung 64: Weißlichtmikroskop-Untersuchung der Probe S118-7

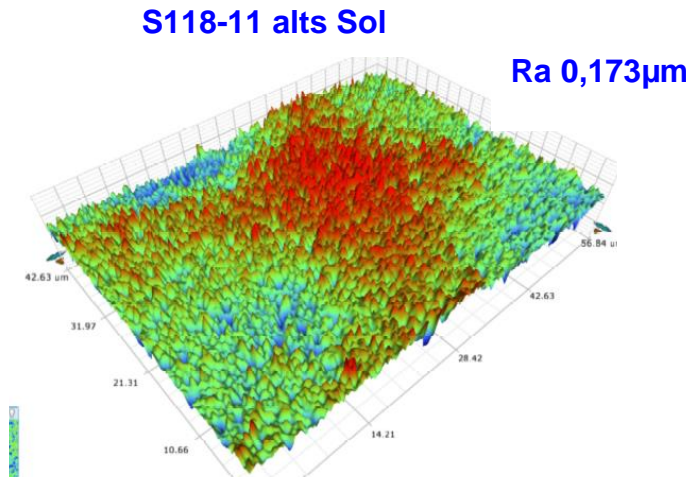


Abbildung 65: Weißlichtmikroskop-Untersuchung der Probe S118-11

Zwischenfazit - Bewertung

Die rheologischen Untersuchungen zeigen, dass das Sol 15-0-2-10 innerhalb von ca. 2 Monaten stabil bleibt, d. h. keine abrupte Steigerung der Viskosität auftritt.

Die Auswirkung unterschiedlich alter Sole auf die Topographie beschichteter Oberflächen ist mit R_a von 0,210µm (S118-7) und 0,173µm (S118-11) minimal.

3.3.3 Prüfung der Schichteigenschaften

3.3.3.1 Prüfung der Proben S113, S115 und S118

- **Proben S113, als „Negative“ Beschichtung**

Die Metallprobe wurde handpoliert und mit einem partikelgefüllten TEOS-Sol durch Dip-Coating beschichtet. Bei einem früheren Entformungstest mit manueller Entformungskraftmessung wurde diese Beschichtung als schlecht charakterisiert. Das Abschermoment betrug 2,8Nm, es wurde eine Schichtablösung festgestellt. Zum Vergleich wurde damals eine Probe mit einer VDI12-Rauigkeit mit einer TiN-Beschichtung getestet. Hier betrug das Abschermoment 1,2Nm.

Im nächsten Schritt wurden 2 Ronden: S113-1 mit polierter und S113-2 mit erodierter Oberfläche vorbereitet und mit dem gleichen Sol beschichtet. Die Proben sind in Abbildung 66 dargestellt.

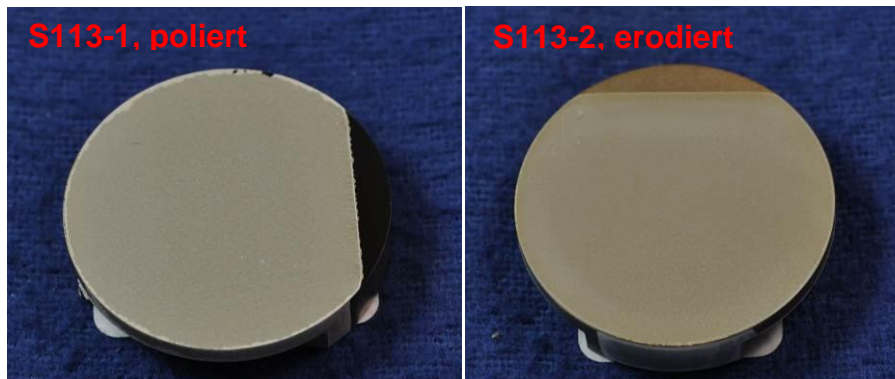


Abbildung 66: Proben S113-1 (poliert) und S113-2 (erodiert), Dip-Coating

Die Topographie der beiden Proben mit ermittelten Rauigkeit-Werten ist in Abbildung 67 dargestellt.

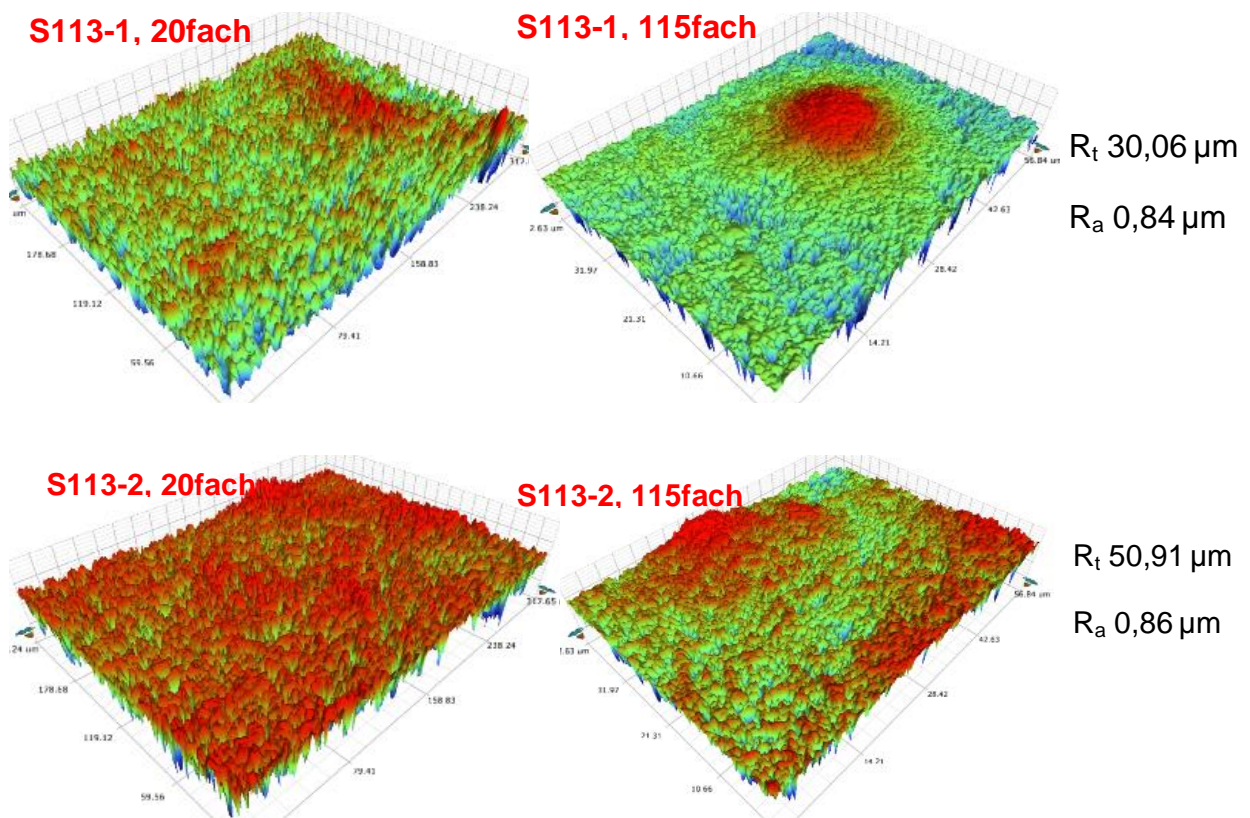


Abbildung 67: Topographie der Proben S113-1 (poliert) und S113-2 (erodiert), Dip-Coating

Es zeigten sich folgende Ergebnisse der Entformungskraftmessung mittels Tribometer (Abbildung 72)

- S113-1: die polierte Oberfläche wird durch Mikropartikel strukturiert, d.h. wird rauer, was zur Verbesserung von Antihafteigenschaften führt, Das Drehmoment beträgt 4,69Nm. Als Vergleich. TiN-beschichtete polierte Probe hat eine Entformungskraft von 5,4Nm
- S113-2: die erodierte Oberfläche zeigt keine Unterschiede in der Entformungskraftmessung gegenüber der polierten Probe. Die Textur der Oberfläche wird von Mikropartikeln gebildet. Die erodierte Oberfläche führt aber zu einer besseren Haftung der Schicht zum Substrat.

Die Haftung des gefüllten Sols ist von der Oberflächenart, bzw. von der Rauigkeit abhängig. Die Beschichtung hat, im Vergleich zur polierten Oberfläche, auf erodierter Oberfläche eine bessere Haftung . Darauf weisen auch die Weißlichtmikroskop-Bilder (Abbildung 67) hin, obwohl die Werte der Rauigkeit der beschichteten Werkzeuge ähnlich sind: Sa 0,842µm für die polierte Ronde und Sa 0,863µm. Auch die Entformungskräfte in sind beiden Fällen ähnlich und betragen entsprechend 4,69Nm und 4,72Nm.

- **Proben S115 (als Favorit der Vorversuche) für glatte Kunststoffteile**

Im Vorversuch wurden die WZR-handpolierten Stahlplättchen beschichtet. Die Beschichtung vom MTES-Sol ohne Partikel hat früher im manuellen Entformungstest (Tabelle 6) gut abgeschnitten. Das Abschermoment betrug 0,9Nm. Die Beschichtung sollte zur Reduktion der Kraft führen und ist für hochglanzpolierte Kunststoffteile gedacht. Beschichtungsverfahren ist nur Dip-Coating. Die beschichteten Proben sind in Abbildung 68 zu sehen.

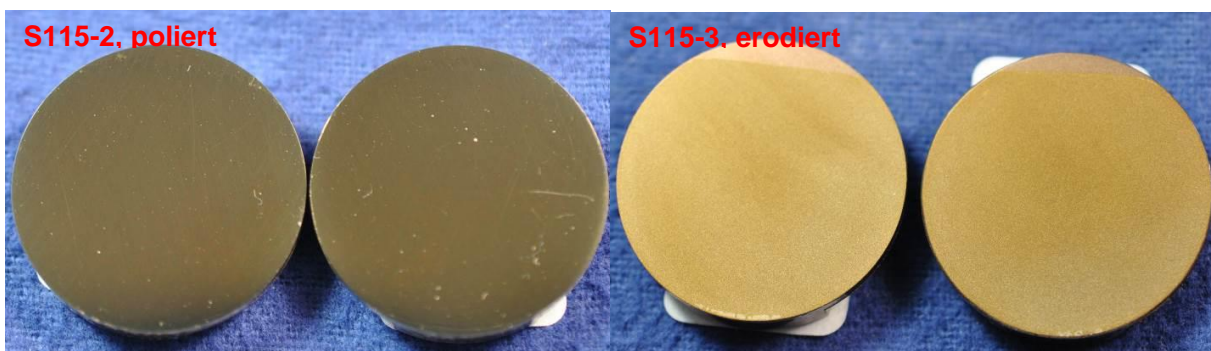


Abbildung 68: Proben S115-2 (poliert) und S115-3 (erodiert), Sol 15-0 Dip-Coating

Die Topographie der beiden Proben mit ermittelten Rauigkeits-Werten ist in Abbildung 69 dargestellt.

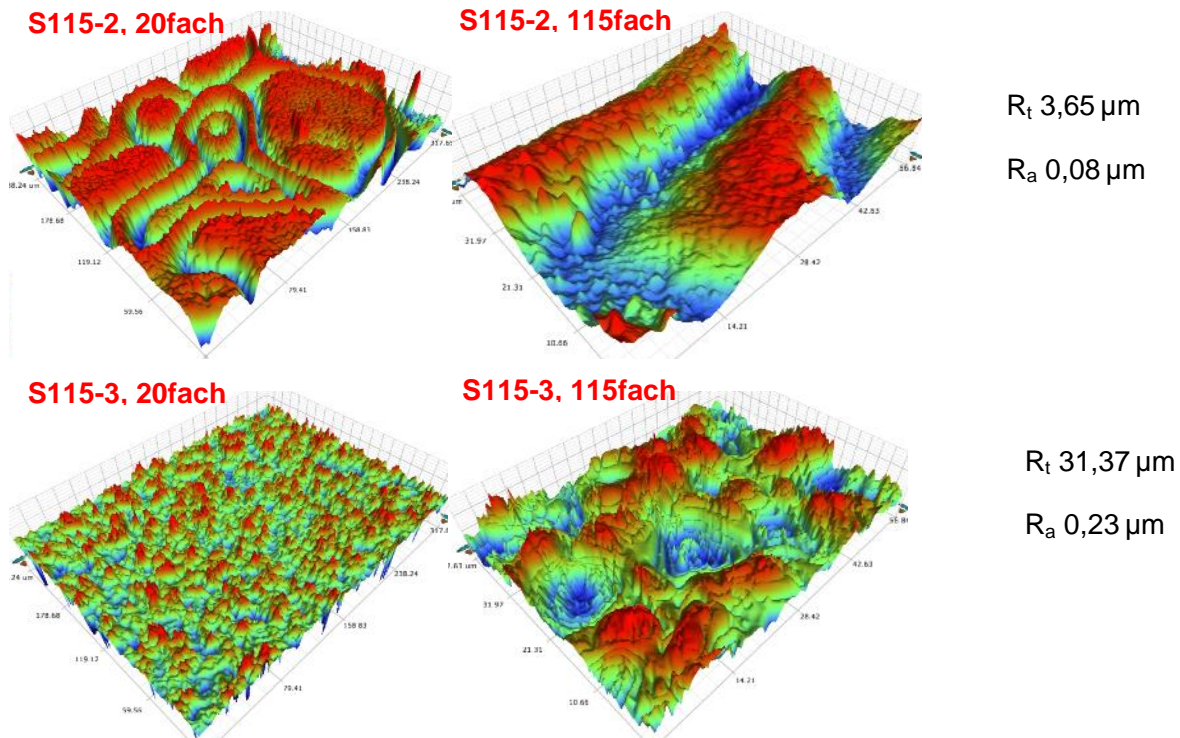


Abbildung 69: Topographie der Proben S115-2(poliert) und S115-3 (erodiert), Sol 15-0 Dip-Coating

Die Ergebnisse der Tribometermessungen (siehe Abbildung 72) der polierten und erodierten beschichteten Ronden unterscheiden sich:

- S115-2: Die Beschichtung bringt der polierten Ronde keine Strukturierung. Das Drehmoment bei Entformung der Elvax Resin 240A ist viel höher, als das der unbeschichteten polierten Probe und auch von anderen Proben. Es beträgt 8,19Nm. Das Drehmoment für die polierte, unbeschichtete Probe beträgt 6,06Nm Dies ist vor allem mit der sehr glatten Oberfläche und der starken Adhäsion zu begründen.
- S115-3: Die erodierte Oberfläche mit S_a 0,410 μm , wird durch die Beschichtung geglättet und hat anschließend einen S_a von 0,226 μm (Abbildung 69). Das führt zur Reduzierung der Entformungskraft: als Doppelmessung von 5,21Nm und 6,81Nm, im Vergleich zur polierten Ronde mit 8,19Nm, als Einzelmessung. Im Vergleich mit der

unbeschichteten VDI12-Probe, das Drehmoment mit Elvax Resin 240A beträgt 5,34Nm. Man kann daraus schließen, dass die Beschichtung keine Verbesserung bei der Entformung des Kunststoffes vom Substrat bringt.

- Proben S118, als Favorit für raue Kunststoffteile

Im Vorversuch wurden WZR-handpolierte Stahlplättchen beschichtet. Die Beschichtung mit partikelgefülltem MTES-Sol hat früher beim manuellen Entformungstest genauso gut abgeschnitten. Das Abschermoment betrug zwischen 0,8Nm und 1,2Nm. Die Beschichtung sollte zur Reduktion der Kraft führen (wie bei S115 – Rez.15-0), aber es ist wegen seiner Rauigkeit für raue Kunststoffteile gedacht. Die Beschichtungsverfahren sind Dip-Coating sowie Sprühen.

Die beschichteten Ronden sind in Abbildung 70 veranschaulicht.

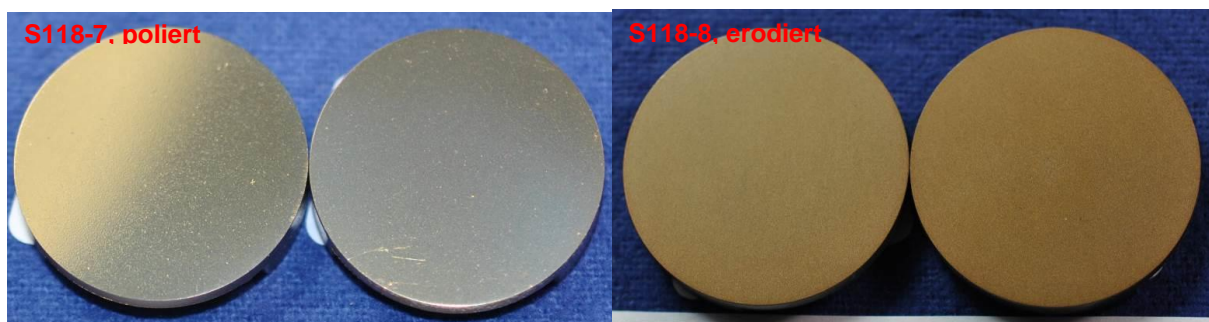


Abbildung 70: Proben S118-7 und S118-8, Sol 15-0-2-10, Sprühbeschichtung

Die Topographie der beiden Proben mit ermittelten Rauigkeit-Werten ist in Abbildung 71 dargestellt.

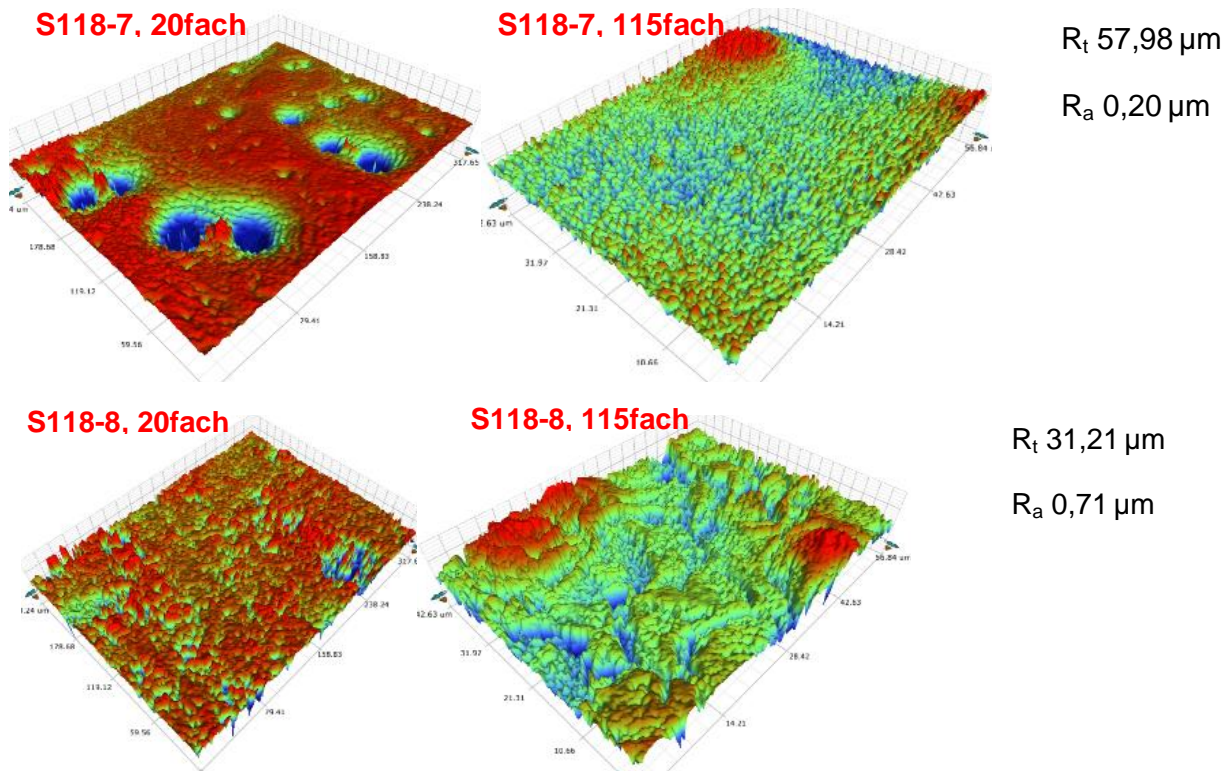


Abbildung 71: Topographie der Proben S118-7 (poliert) und S118-8 (erodiert), Sol 15-0-2-10, Sprühbeschichtung

Die Ergebnisse der Tribometermessung der polierten und erodierten beschichteten Ronden unterscheiden sich:

- S118-7: Die Beschichtung bringt der polierten Ronde eine raue Textur. Im Vergleich zur polierten und unbeschichteten Stahlprobe (siehe Abbildung 97 Diagramm Elvax 240 Shore A, 6,06Nm) ist das Haftmoment höher angesiedelt. Die Entformungskraft der Probe S118-7 ähnelt der von der Probe S115-2. Drehmoment der zwei Proben S118-7 beträgt 7,37Nm und 8,61Nm. Wobei die Proben S115-2 und S118-7 unterschiedliche resultierende Rauigkeiten haben: S_a beträgt 0,080 μm und 0,203 μm entsprechend. Das bedeutet, dass nicht nur die Rauigkeit eine entscheidende Rolle auf die Entformungskraft hat, sondern auch mikro-/nano-Partikel-MTES-Sol-System.
- S118-8: Die zwei Proben S118-8 mit der erodierten Oberfläche haben Entformungskraftwerte von 5,09Nm und 5,21Nm. Vergleich der Proben S118-8 und S115-3: beide Beschichtungen weisen eine ähnliche

Entformungskraft auf. Wobei deren resultierende Rauigkeit sich unterscheidet: Sa 0,226µm für die Probe S115-3 und 0,705µm für die Probe S118-8. Also für die erodierte Oberfläche hat die Rauigkeit minimalen Einfluss auf eine Entformungskraft. Im Vergleich zur erodierten und unbeschichteten Stahlprobe (Siehe Abbildung 97 Diagramm Elvax 240 Shore A, 5,34Nm) ist das Haftmoment etwas niedriger angesiedelt.

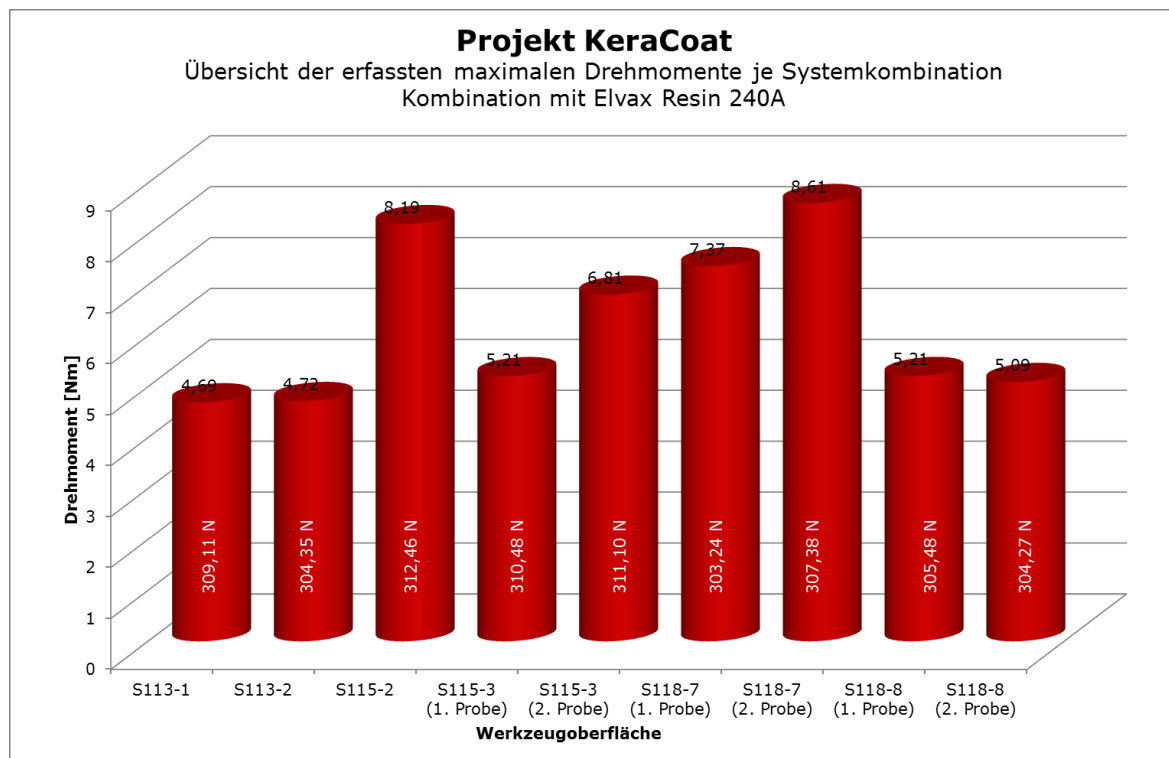


Abbildung 72: Übersicht der erfassten maximalen Drehmomente je Systemkombination mit Elvax Resin 240A

Zwischenfazit

Zusammenfassend kann man nicht zu einer eindeutigen Feststellung kommen. Die Entformungskraft hängt von mehreren Faktoren, wie Werkzeugoberfläche (poliert, erodiert), Typ der Sol-Gel-Beschichtung (TEOS-Sol und MTES-Sol) und von der Textur, durch die Sol-Applikation, bzw. Beschichtungsverfahren ab. Diese Effekte werden nachfolgend noch detailliert untersucht (siehe Punkt 3.3.3.2) Dafür werden die Ronden gleicher Oberfläche, z.B. erodierte, mit einem MTES-Sol (15-0), gefüllt mit Partikeln, wobei der Füllgrad variiert.

In den bisherigen Versuchen wurden, die mittels Dip-Coating beschichteten, Proben durch Klemmen befestigt, wodurch an der oberen Kante ein unbeschichteter Saum verblieb. Beim nächsten Vorgang wird eine komplette Schichtbedeckung der Ronde angestrebt, um eine Anhaftung im unbeschichteten Bereich zu vermeiden, was zur Erhöhung der Entformungskraft führt. Dies konnte durch Optimierung der Aufhängung erreicht werden. Als Beispiel sind in Abbildung 73 zwei beschichteten Ronden dargestellt: die Probe S115-3 hat oben einen unbeschichteten Bereich an dem die Probe beim Tauchen fixiert war, Probe S118-8 mit vollständig beschichteter Oberfläche durch Optimierung der Fixierung beim Tauchen.

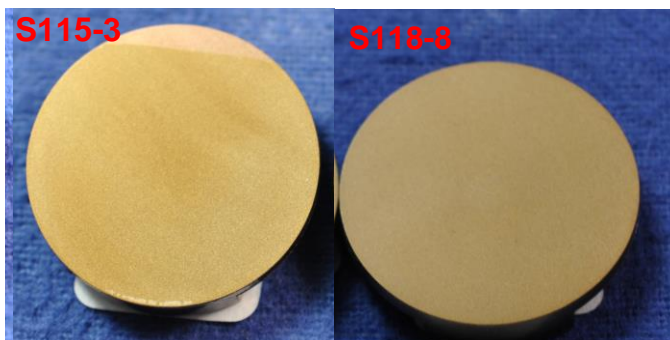


Abbildung 73: Probe S115-3 mit unbeschichtetem Bereich (links), Probe S118-8 mit vollständig beschichteter Oberfläche

3.3.3.2 Prüfung der Proben S118 mit variiertem Füllgrad, Pulvermischung Nr.2

Da das System MTES-Sol, gefüllt mit Partikeln in Vorversuchen gut abgeschnitten hat, wurde der Füllgrad weiter optimiert und detailliert der Einfluss des Füllgrades auf die Entformungseigenschaften für unterschiedlichen Oberflächen untersucht. Dieses schließt die Topographie-, Rauigkeits- und Entformungskraft-Messungen ein.

Hierfür wurden MTES-Sole, gefüllt mit 5 unterschiedlichen Füllgraden hergestellt. Die Füllgrade werden mit 1-5 durchnummeriert, wobei Füllgrad 1 der geringste und Füllgrad 5 der höchste ist. Als Substrat wurden jeweils polierte und erodierte Ronden parallel mit 2 Lagen sprühbeschichtet. Die beschichteten Proben sind in Abbildung 74, Abbildung 75, Abbildung 76, Abbildung 77 und Abbildung 78 dargestellt.

Die Proben bezüglich der Messungen von Haftkräften sind in Abschnitt 3.3.4 näher untersucht.

Abhängigkeit des Drehmomentes von der Rauigkeit (Topographie) ist auch im Abschnitt 3.3.4 näher untersucht.

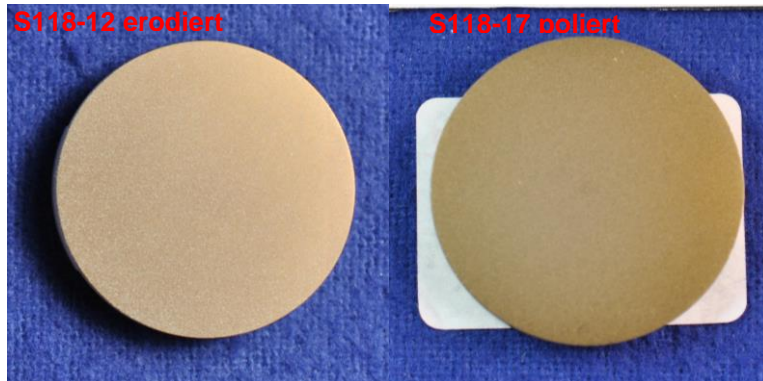


Abbildung 74: Proben S118-12-erodiert und S118-17-poliert, beschichtet mit Füllgrad 1

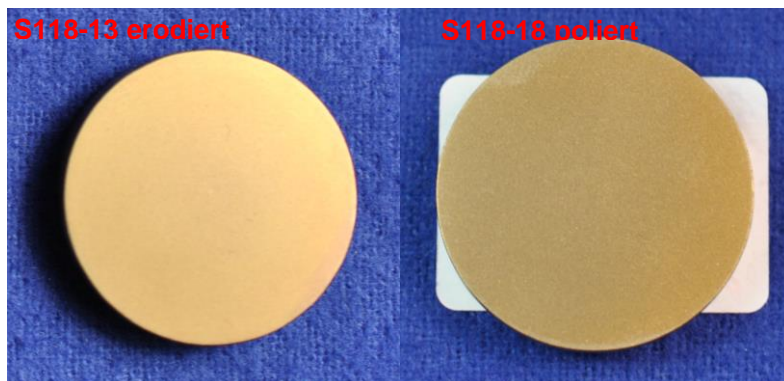


Abbildung 75: Proben S118-13-erodiert und S118-18-poliert, beschichtet mit Füllgrad 2

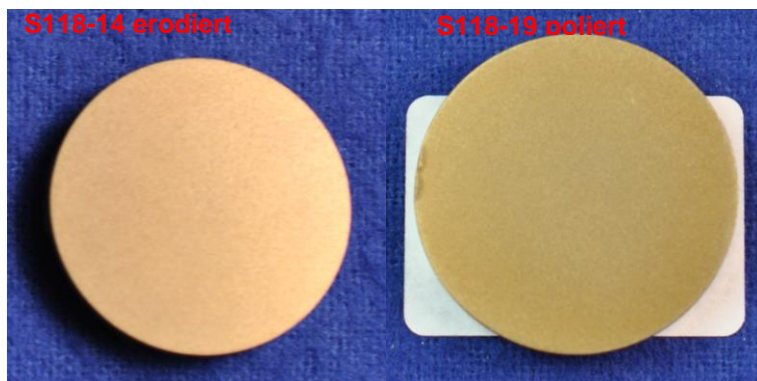


Abbildung 76: Proben S118-14-erodiert und S118-19-poliert, beschichtet mit Füllgrad 3

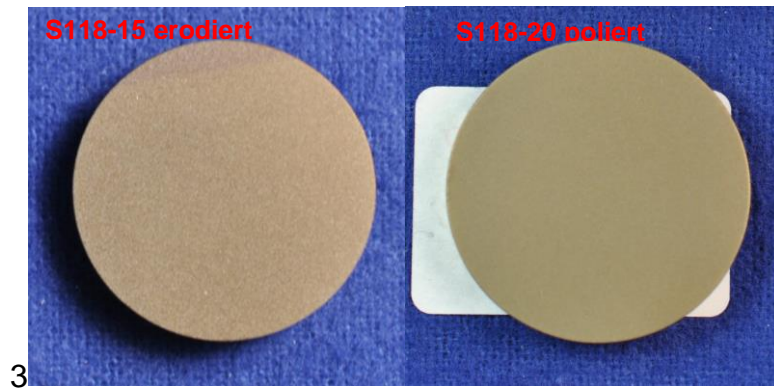


Abbildung 77: Proben S118-15-erodiert und S118-20-poliert, beschichtet mit Füllgrad 4

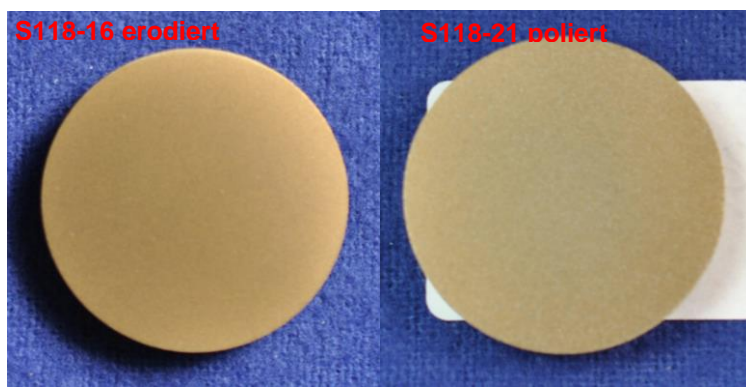


Abbildung 78: Proben S118-16-erodiert und S118-21-poliert, beschichtet mit Füllgrad 5

Die Topographiebilder sind nachfolgend dargestellt:

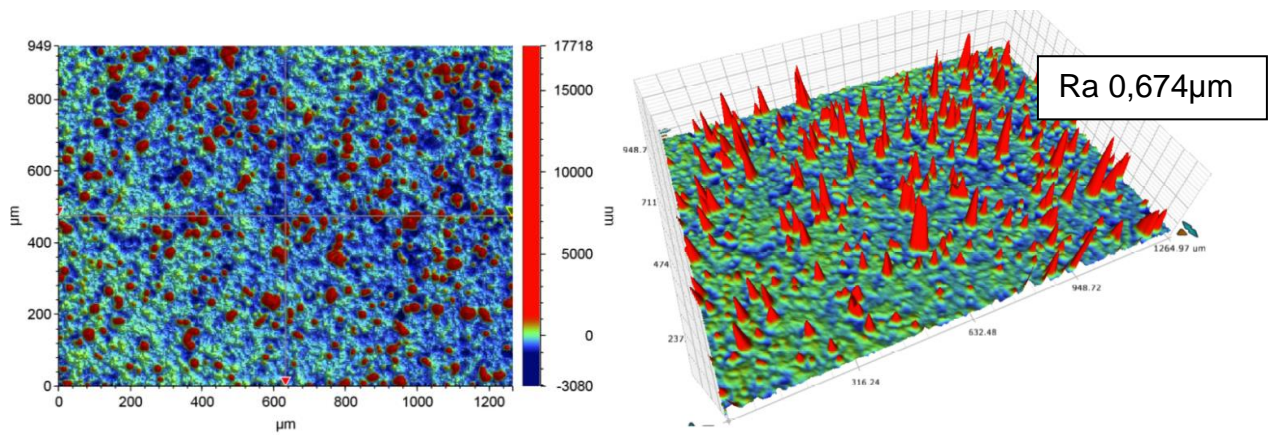


Abbildung 79: Proben S118-12-erodiert, beschichtet mit Füllgrad 1

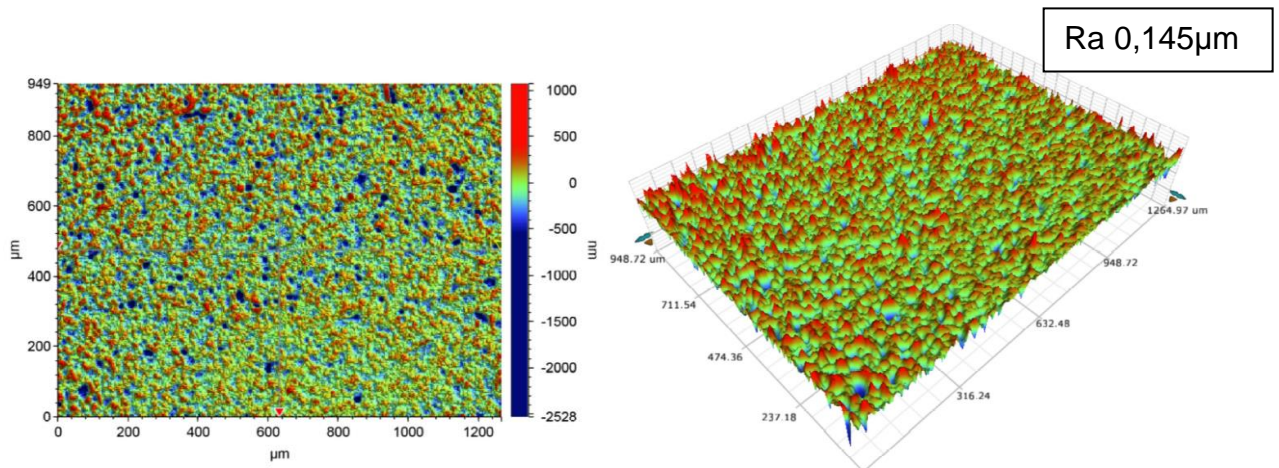


Abbildung 80: Proben S118-17-poliert, beschichtet mit Füllgrad 1

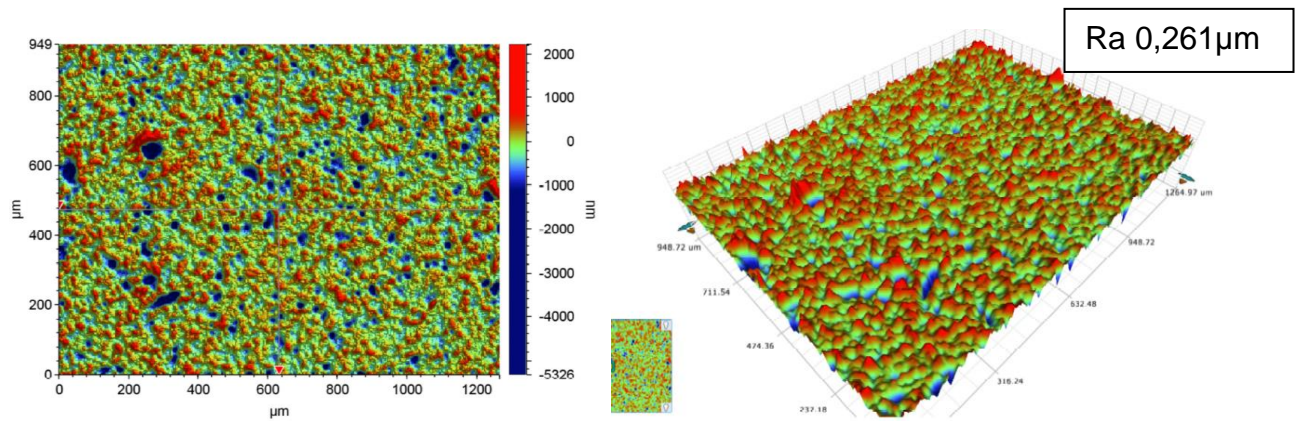


Abbildung 81: Proben S118-13-erodiert, beschichtet mit Füllgrad 2

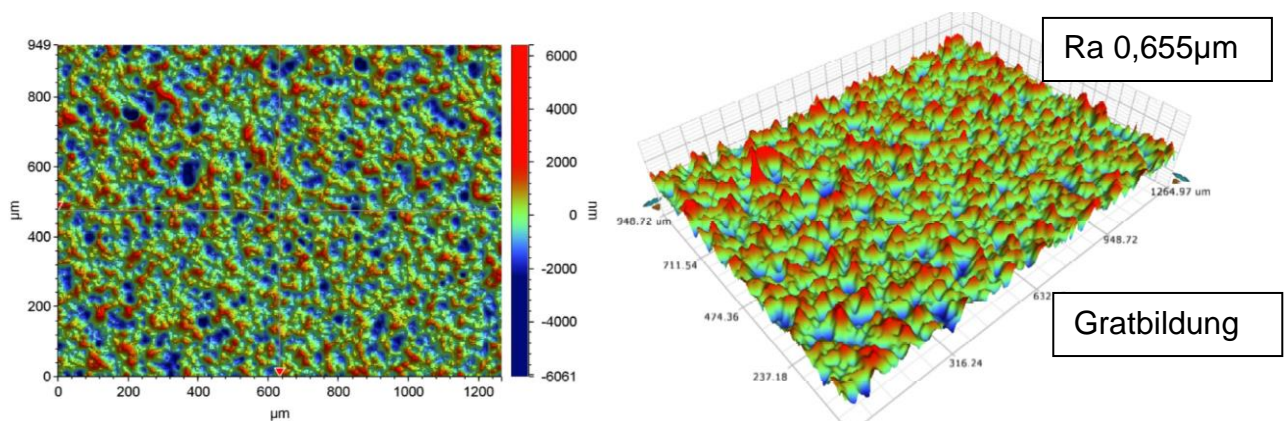


Abbildung 82: Proben S118-18-polieret, beschichtet mit Füllgrad 2

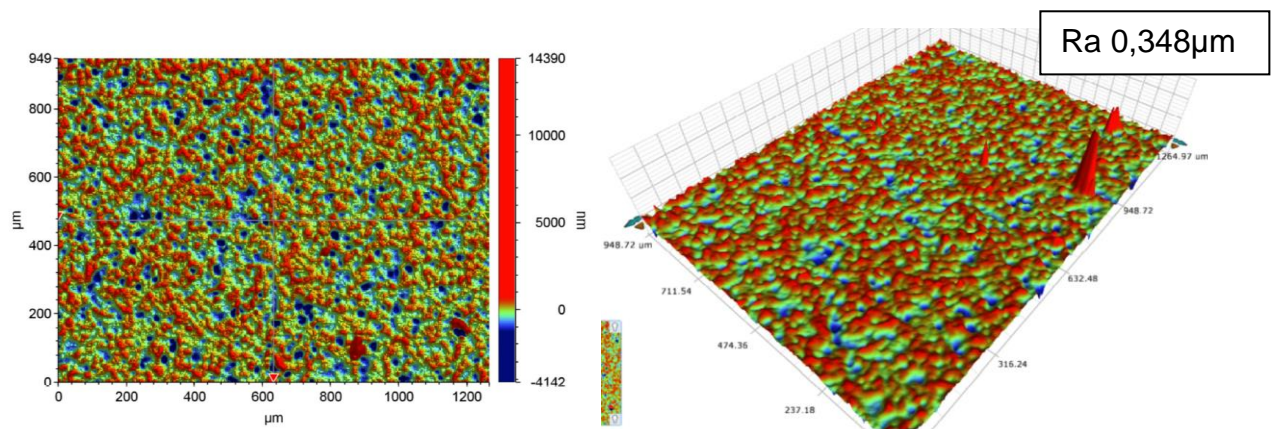


Abbildung 83: Proben S118-14-erodiert, beschichtet mit Füllgrad 3

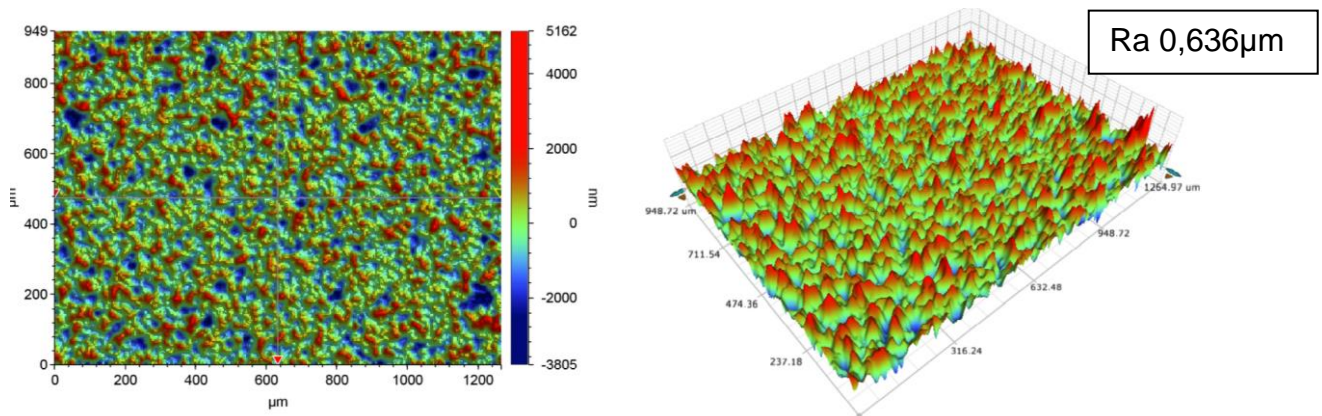


Abbildung 84: Proben S118-19-poliert, beschichtet mit Füllgrad 3

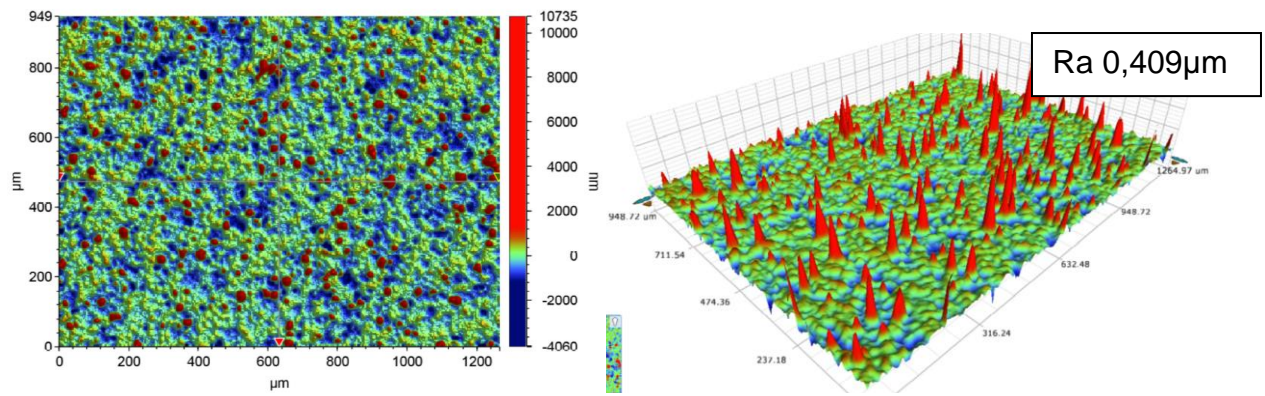


Abbildung 85: Proben S118-15-erodiert, beschichtet mit Füllgrad 4

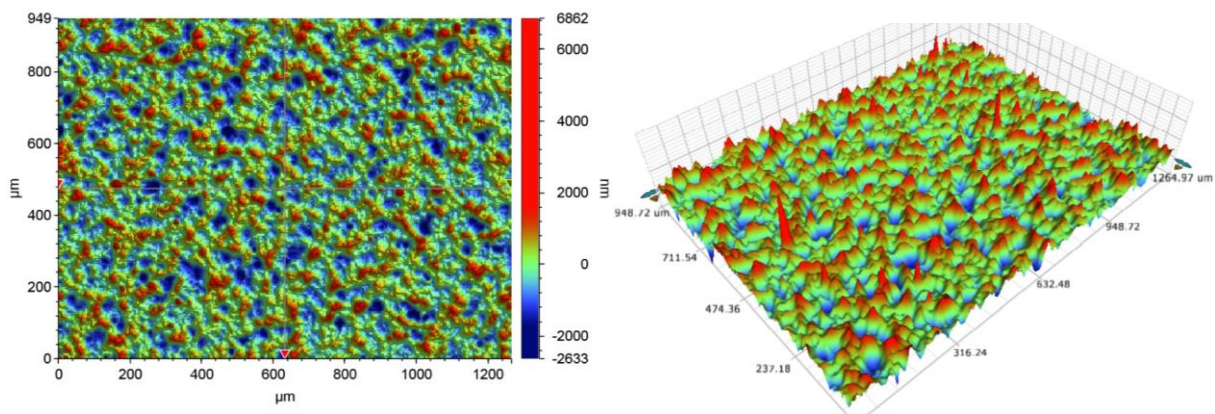


Abbildung 86: Proben S118-20-poliert, beschichtet mit Füllgrad 4

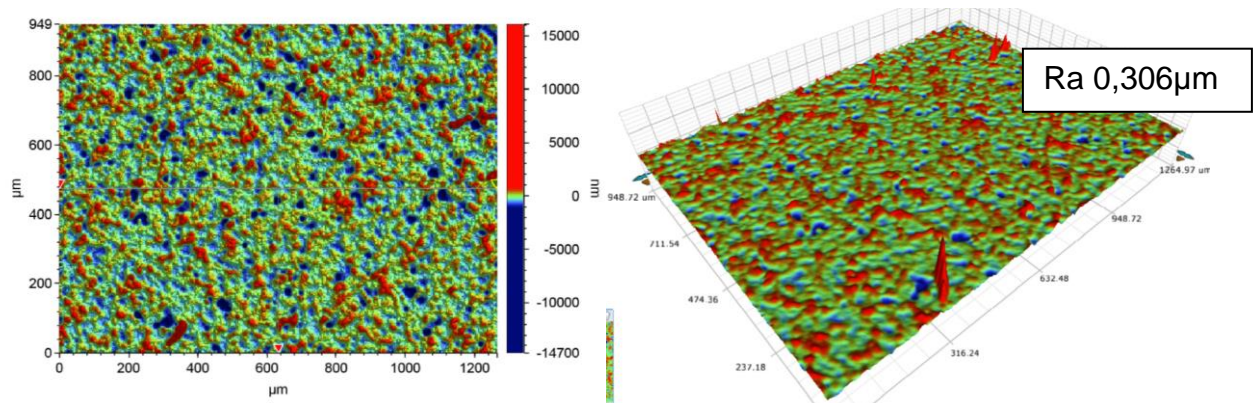


Abbildung 87: Proben S118-16-erodiert, beschichtet mit Füllgrad 5

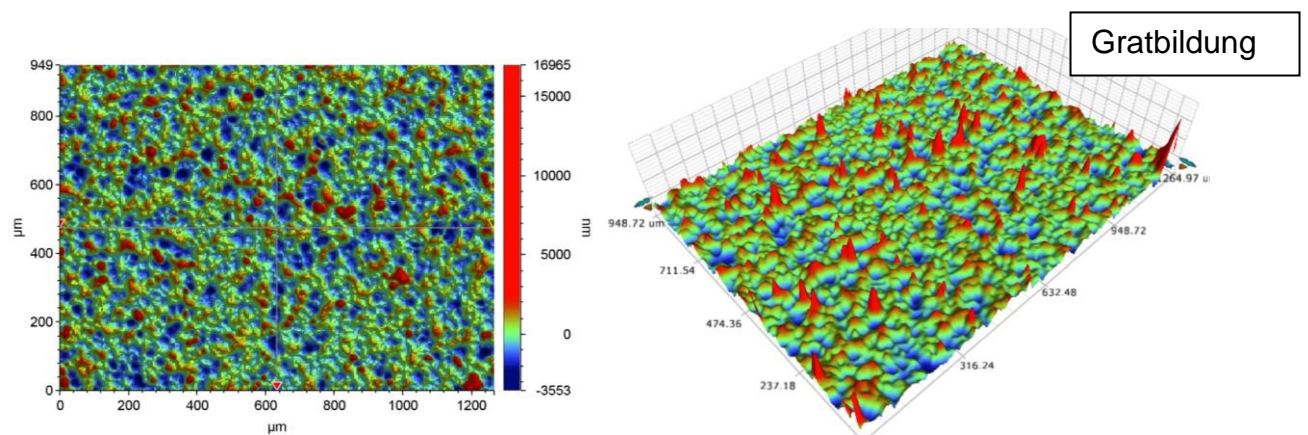


Abbildung 88: Proben S118-21-poliert, beschichtet mit Füllgrad 5

Die gemessenen Drehmomente mit zwei Kunststoffen, Elvax Resin 240A und SOLPLAST TH 30A 9000 B1, sind in Abbildung 89 und in Abbildung 90 dargestellt. Mit beiden Kunststoffen ist eine Reduzierung des Drehmomentes beim Füllgrad3 für erodierte Oberfläche (Probe S118-14) und beim Füllgrad1 für polierte Oberfläche (Probe S118-17) zu betrachten. Die Messwerte für Drehmoment und Rauigkeit sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

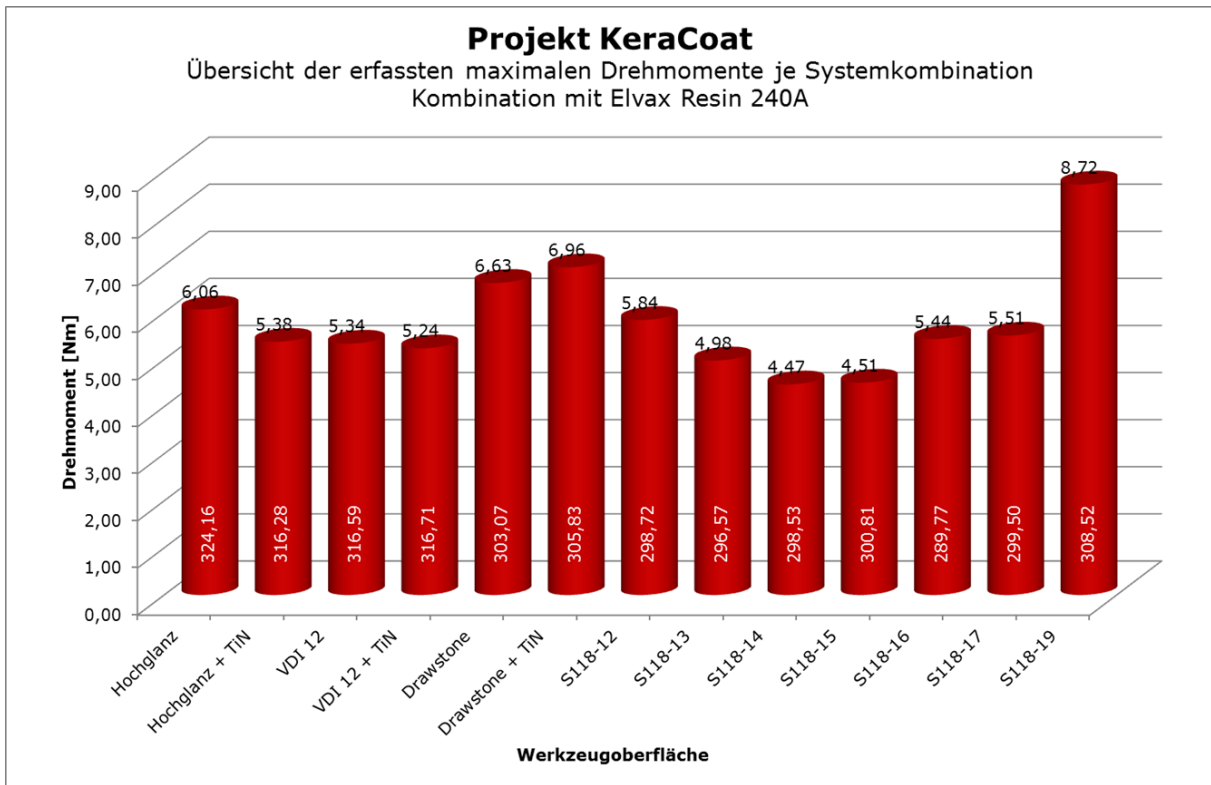


Abbildung 89: Übersicht der erfassten maximalen Drehmomente der Proben S118 mit Füllgrad1 bis 5, erodiert und poliert mit Elvax Resin 240A

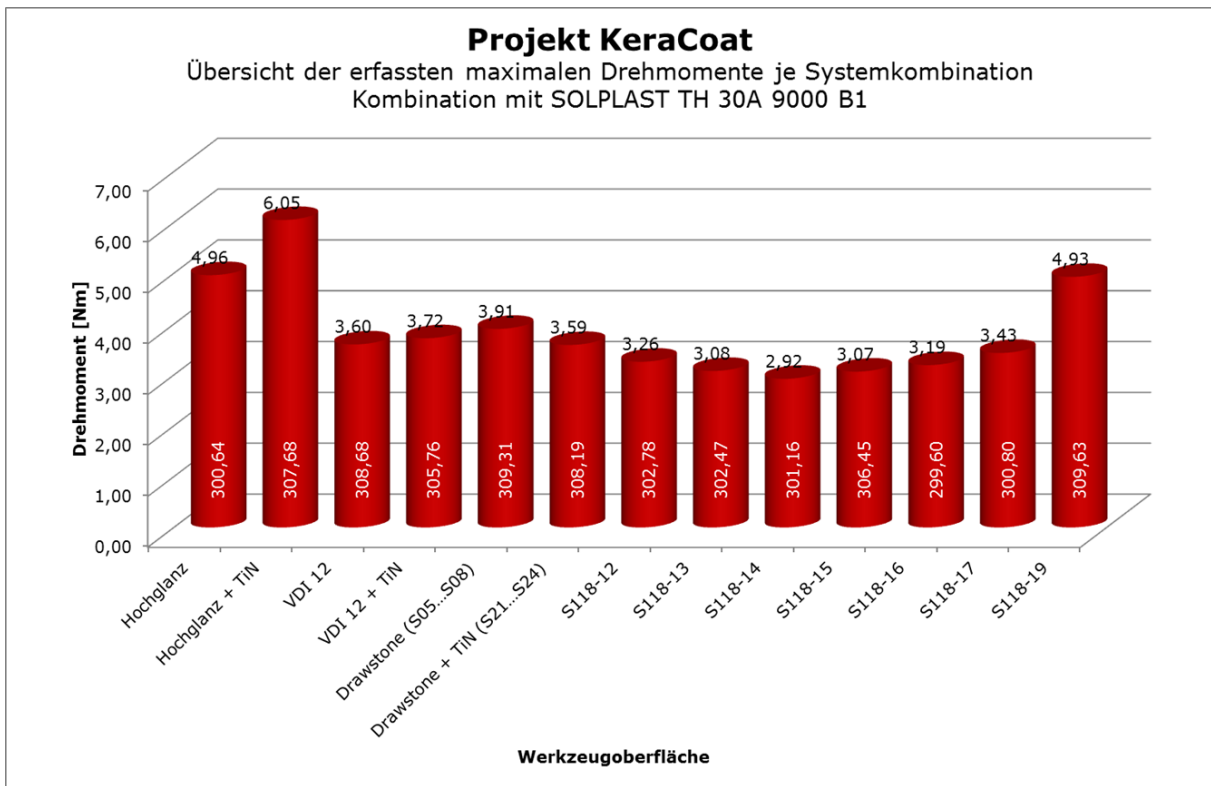


Abbildung 90: Übersicht der erfassten maximalen Drehmomente der Proben S118 mit Füllgrad1 bis 5, erodiert und poliert mit SOLOPLAST TH 30A 9000 B1

Zusätzlich ist der Einfluss der Probenrauigkeit auf das Drehmoment der unbeschichteten Proben unten graphisch dargestellt. (Abbildung 91)

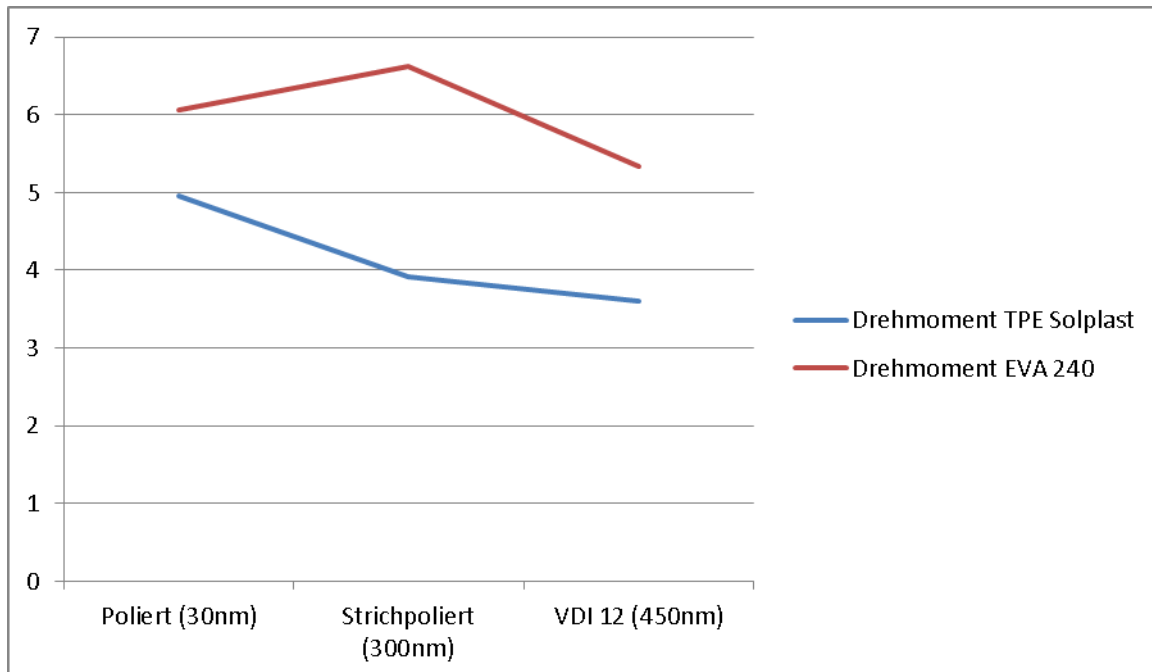


Abbildung 91: Übersicht der erfassten maximalen Drehmomente der unbeschichteten Proben, poliert, strichpoliert und VDI 12 mit TPE SOLOPLAST und EVA 240

3.3.3.3 Messung der Schichtdicke mittels Kalottenschliff

Um eine Schichtdicke zu bestimmen, wurde ein poliertes Plättchen mit vier ausgewählten Solen beschichtet. Das sind:

- (S113-1), Dip-Coating
- altes Sol (S118-11), Sprühbeschichtet
- neues Sol (S118-7), Sprühbeschichtet
- (S115-2), Dip-Coating

Das beschichtete Plättchen mit vier Feldern ist in Abbildung 92 zu sehen.

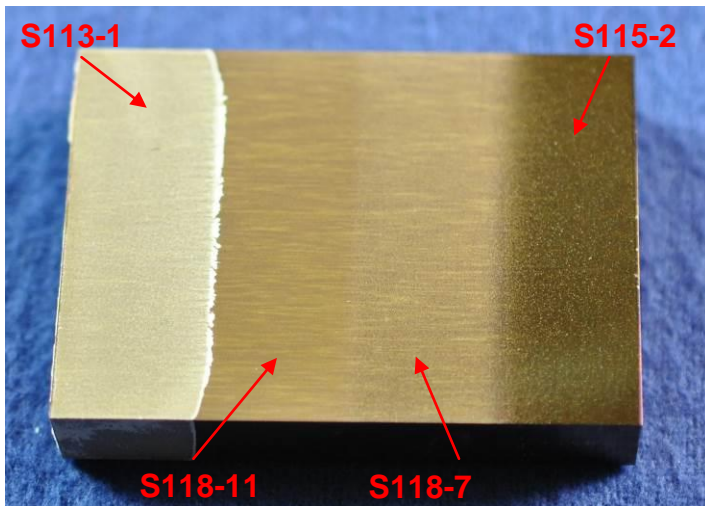


Abbildung 92: Poliertes Plättchen mit vier Feldern für Schichtdickenbestimmung mittels Kalottenschliff

Die Schichtdicke wurde mittels Kalottenschliff-Verfahren vom KIMW gemessen. Die ermittelten Messwerte sind in Tabelle 11 dargestellt. Probe 113-1 zeigt eine Schichtdicke im erwarteten Bereich von ca. 2µm. Die Lagerdauer des Sols von Probe S118 beeinflusst die Schichtdicke etwas: mit zunehmender Lagerdauer erhöht sich die Viskosität des Sols, wodurch bei gleichen Beschichtungsparametern eine dickere Schicht abgeschieden wird. Probe S115 zeigt eine erwartungsgemäß dünne Beschichtung, da hier ein reines Sol, also ohne Partikelfüllung, verwendet wurde.

Tabelle 11: Ermittlung der Schichtdicke durch das Kalottenschliffverfahren

Probennummer	R_{Innen}	R_{Außen}	Schichtdicke [µm]
S113-1	190	295	1,70
S118 alt	153	373	3,86
S118 neu	249	405	3,40
S115	162	186	0,28

3.3.4 Messung der Haftkräfte

Die Messung der Haftkräfte erfolgte mittels des im Projektverlauf erstellten Torsionsmeters. Hierbei wurden die Kunststoffe Elvax 240 und 450 (EVA, Shore A 40) und das TPE mit einer Shore Härte A von 30 bzw. 40 verarbeitet. Zur Darstellung einer guten Reproduzierbarkeit wurden mehrere Prüfdurchläufe abgearbeitet. Hier war es notwendig den idealen Betriebszustand der Prüfvorrichtung zu ermitteln. Besondere Beachtung fand hierbei:

- Die Verweildauer der Schmelze im Schneckenzyylinder
- Spritz- und Nachhaldedruck der Spritzgießmaschine
- Der Einfluss von Betriebsparametern des Werkzeuges (Anpresskraft Kunststoff, Drehgeschwindigkeit der zu prüfenden Oberflächen und Kühlzeit)

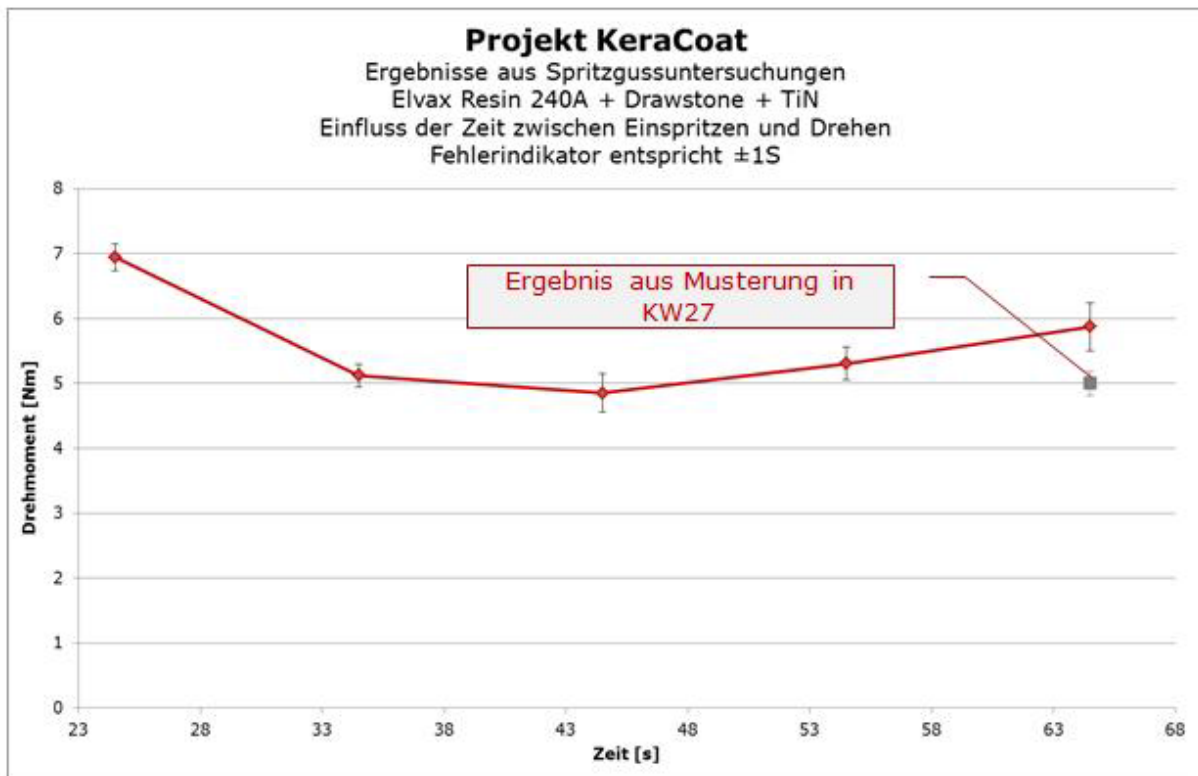


Abbildung 93: Analyse der Kühlzeit auf das Lösemoment einer exemplarisch beschichteten Werkzeugoberfläche

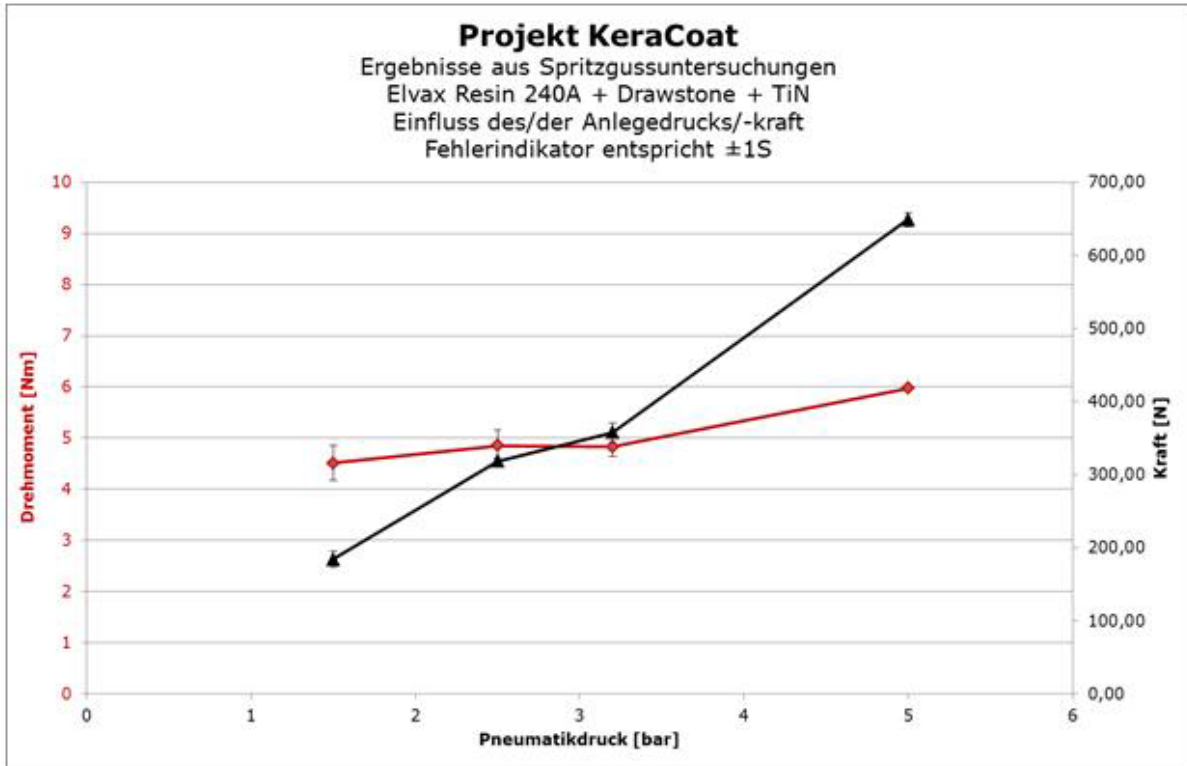


Abbildung 94: Analyse der Anpresskraft auf das Lösemoment einer exemplarisch beschichteten Werkzeugoberfläche

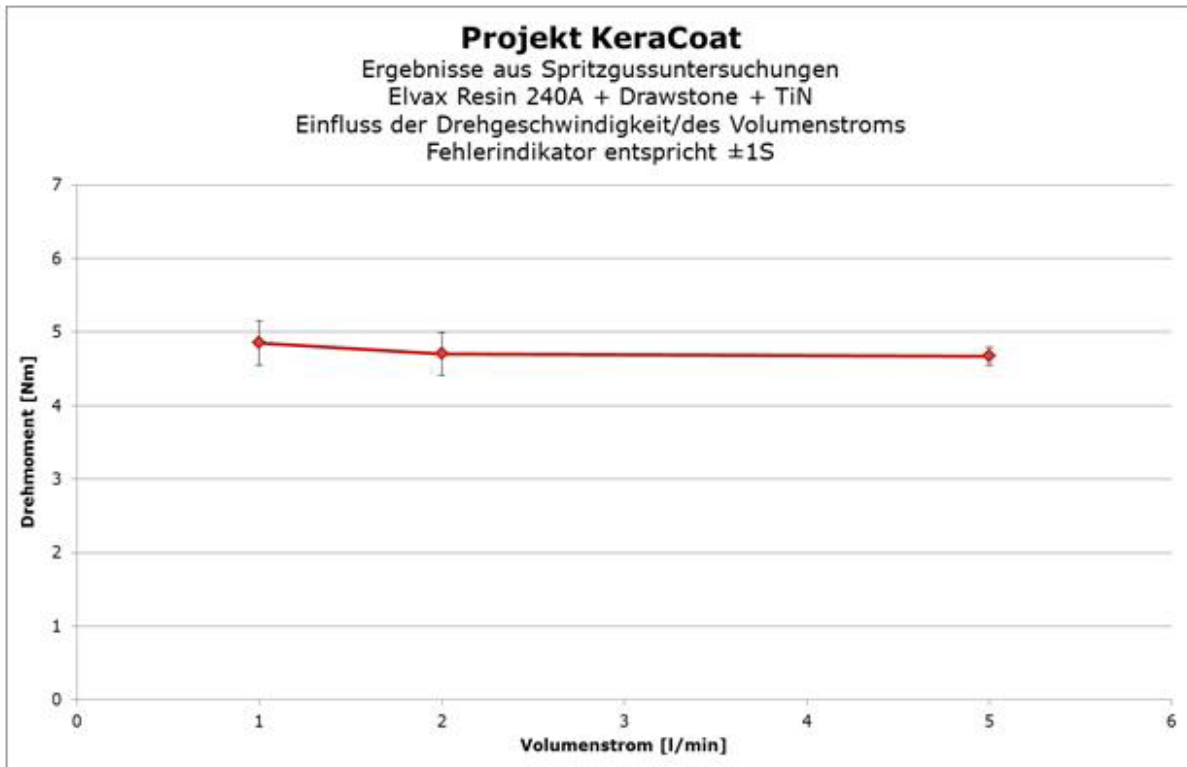


Abbildung 95: Analyse der Drehgeschwindigkeit (Volumenstrom Hydraulikmotor) auf das Lösemoment einer exemplarisch beschichteten Werkzeugoberfläche

Die in Abbildung 93, Abbildung 94 und Abbildung 95 dargestellten Diagramme zeigen ein gleichmäßiges Loslösen der Kunststoffschmelze von den verwendeten Werkzeugparametern. Hierbei ist klar zu erkennen, dass weder die Drehgeschwindigkeit der Werkzeugoberflächen, die Anpresskraft noch die Kühlzeit zu einer wesentlich geänderten Loslösung der erstarrten Kunststoffschmelze führt. Die Parameter wurden für die weitergehenden Untersuchungen daher auf ein jeweils mittleres Niveau eingestellt. Zu lange Verweildauer eines Kunststoffes in der beheizten Zone der Plastifiziereinheit kann zu dessen Zersetzung und der Änderung seiner Eigenschaften führen. Im Projektverlauf zeigte sich, dass thermisch kritische Kunststoffe, wie die eingesetzten TPE-Materialien, in einer kurzen Zykluszeit von ca. 30 Sekunden verarbeitet werden konnten. Die thermisch unkritischen EVA Materialien benötigte eine wesentlich längere Zykluszeit von ca. 120 Sekunden. Insgesamt ließen sich die untersuchten Materialien ohne Degradationserscheinungen verarbeiten.

Der Einspritzvorgang und die Nachdruckphase beeinflussen die Benetzung und die Füllung des Kavitätshohlraumes. Als zykluszeitbeeinflussend stellte sich die Vermeidung einer Einfallstelle im Zentrum des Formteiles heraus. Da zur reproduzierbaren Messung eine planebene Abformung der Werkzeugoberfläche durch den Kunststoff zwingend erforderlich ist, wurde zu deren Beseitigung der Nachdruck über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten. Mit 2 Minuten Zykluszeit verhielten sich die eingesetzten EVA Materialien am zeitintensivsten.

Diagramm Soloplast 30 Shore A ist in Abbildung 96, Diagramm Elavax 240 A ist in Abbildung 97 dargestellt:

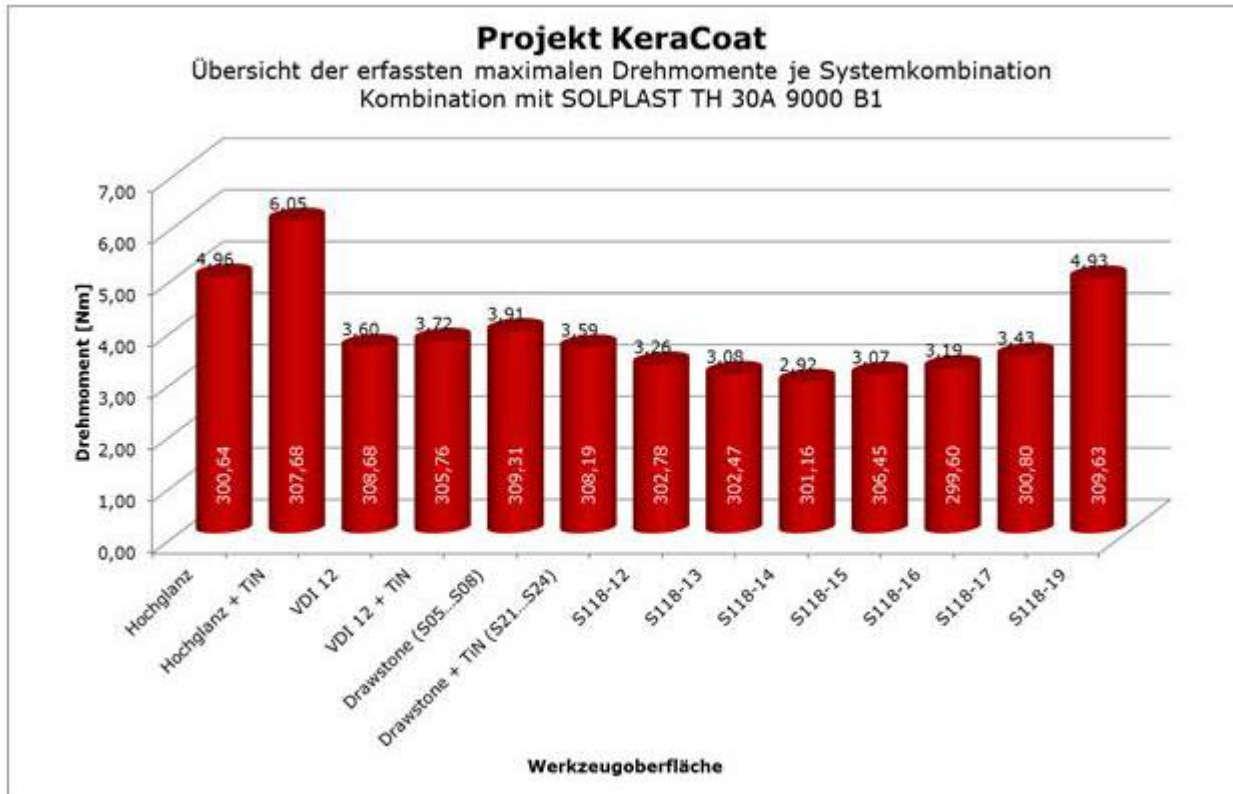


Abbildung 96: Diagramm der erfassten max. Drehmomente mit Soloplast 30 Shore A

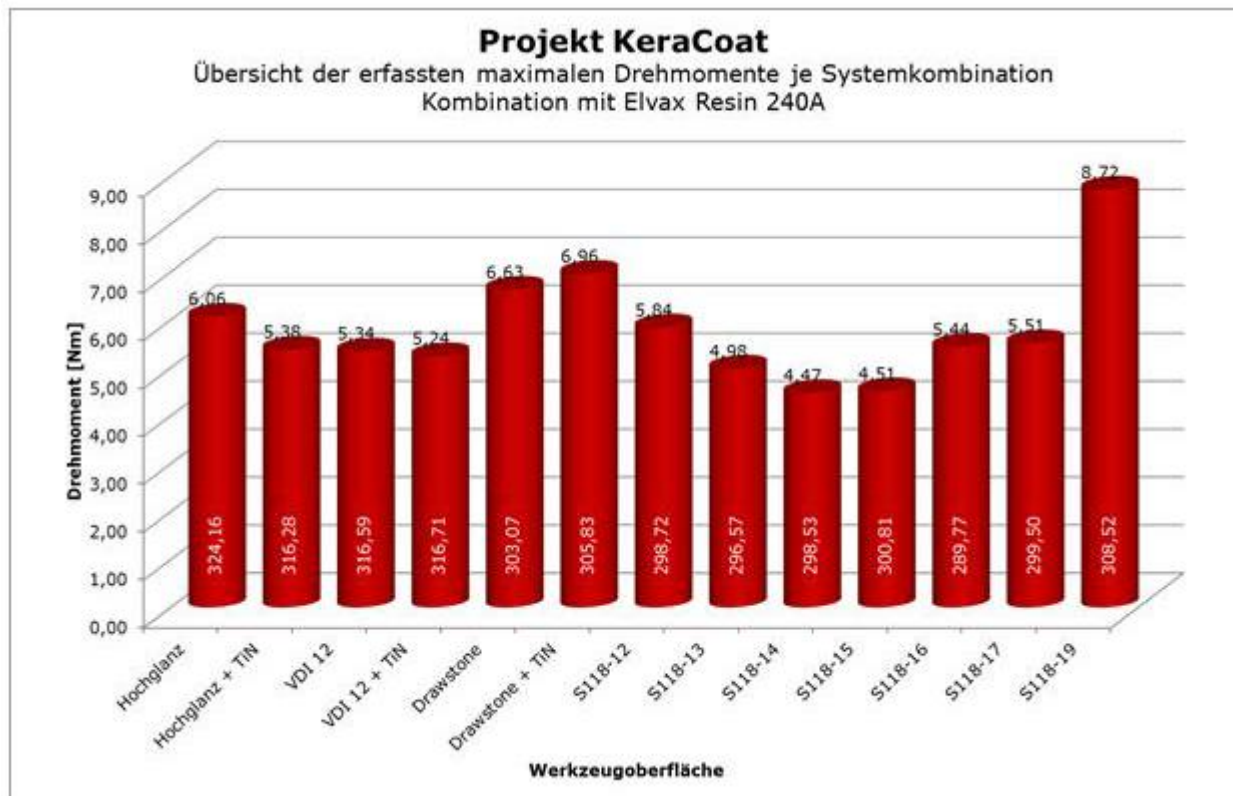


Abbildung 97: Diagramm der erfassten max. Drehmomente mit Elvax Resin 240A

Die zu verarbeitenden Materialien EVA und TPE wurden mit verschiedenartigen Oberflächen bemustert. Bei der Auswahl der Oberflächen wurde auf eine möglichst große Praxisrelevanz geachtet. Für die Bewertung geeigneter Oberflächentopographien wurden hochglanzpolierte, erodierte und strichpolierte („Drawstone“) Strukturen eingesetzt. Diese wurden dann jeweils unbeschichtet geprüft und mit einer bekannten PVD TiN Beschichtung sowie der entwickelten Sol-Beschichtungen (S118) ausgestattet.

Tabelle 12: Übersichtstabelle der geprüften Oberflächen, OberflächenRauigkeit und Entformungskraftmessung

Probe	Oberfläche	Beschichtung		Entformungskraftmessung , [Nm]		Rauigkeit Sa, [µm]
			Elvax Resin 240A	SOLPLAST TH 30A 9000 B1		
12.344	poliert	-	6,06	4,96	0,030	
12.344	poliert	TIN	6,38	6,05	0,058	
12.344	drawstone	-	6,63	3,91	0,317	
12.344	drawstone	TIN	6,96	3,59	-	
12.344	erodiert VDI 12	-	5,34	3,60	0,424	
12.344	erodiert VDI 12	TIN	5,24	3,72	0,441	
S118-12	erodiert VDI 12	15-0-2-5%	5,84	3,26	0,674	
S118-13	erodiert VDI 12	15-0-2-10%	4,98	3,08	0,261	
S118-14	erodiert VDI 12	15-0-2-20%	4,47	2,92	0,348	
S118-15	erodiert VDI 12	15-0-2-30%	4,51	3,07	0,409	
S118-16	erodiert VDI 12	15-0-2-40%	5,44	3,19	0,306	
S118-17	poliert	15-0-2-5%	5,51	3,43	0,145	
S118-18	poliert	15-0-2-10%		Gratbildung	0,655	
S118-19	poliert	15-0-2-20%	8,72	4,93	0,636	
S118-20	poliert	15-0-2-30%		Erhebliche Probleme beim Einziehen der Ronde	-	
S118-21	poliert	15-0-2-40%		Gratbildung	-	

Die resultierenden Oberflächenrauigkeiten sind in Tabelle 12 dargestellt.

Die Probenreihe 118-12 bis -16 waren ursprünglich aus Stahl 1.2344 und mit einer Erodieroberfläche ausgestattet. Hier ist kein eindeutiges Verhalten feststellbar. Ein sehr geringer Füllgrad führt zum deutlichen Aufrauen der Oberfläche (Probe S118-12). Weitere Füllung der Pulvermischung ins Sol wirkt unterschiedlich auf die Rauigkeit ein.

Vermutlich sind hier zwei Effekte zu beobachten: einerseits ebnet die Schicht die Struktur ein, andererseits raut sie sie auf.

Die Proben 118-17 bis 118-19 waren ursprünglich aus Stahl 1.2344 und mit einer Politur ausgestattet. Aufgrund der gemessenen Rauigkeitswerte lässt sich hier feststellen, dass die Rauigkeit vom Füllgrad abhängt. Zur Beurteilung des Ablöseverhaltens wurde zwischen den im Markt bekannten Schichtsystemen und den neu entwickelten Oberflächen-Schichtkombinationen unterschieden..

Untersuchung des Ablöseverhaltens von thermoplastischen Elastomeren am Beispiel TPE und EVA.

Die Analyse des Ablöseverhaltens wurde im unter 3.3.1 beschriebenen Werkzeug durchgeführt. Die eingesetzten Formmassen wurden entsprechend der Herstellerangaben in einem mittleren Verarbeitungsfenster verarbeitet. Die vom WZR entwickelten Sol-Gel Schichten wurden auf die zum Werkzeug zugehörigen Versuchsträger (Ronden) planeben abgeschieden. Zum Vergleich der Praxisauglichkeit wurde den entwickelten Schichten handelsübliche Strukturen und Schichten beigelegt. Somit konnte der Einfluss von geeigneten Strukturen auf das Ablöseverhalten der untersuchten Kunststoffe unabhängig von den eingesetzten Schichten untersucht werden.

Generell wurden die üblicherweise in der Praxis eingesetzten Oberflächenqualitäten „Poliert“, „Strichpoliert“ und „Erodiert“ eingesetzt. Als Referenz der jeweiligen Messung diente die unbeschichtete Struktur. Hinzu gesellte sich jeweils eine TIN Beschichtung der Firma Oerlikon (BALINIT A) sowie die entwickelten Schichten des WZR.

In Abbildung 96 und Abbildung 97 sind die Ergebnisse für den Kunststoff TPE und EVA aufgeführt. Zu erkennen ist ein, den unterschiedlichen Oberflächen eigenes Lösemoment. Zur Unterscheidung der Schichteigenschaften und der Wirkung der Strukturen ist in den Abbildungen A und B das resultierende Drehmoment über der Rauigkeit der Werkzeugoberfläche aufgeführt.

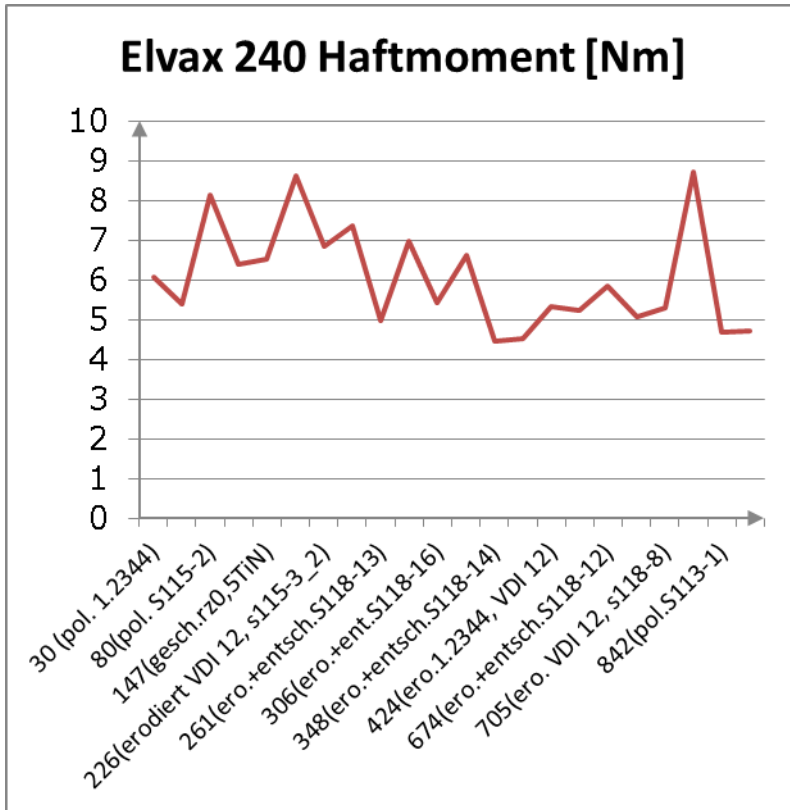


Abbildung 98: zusammengefasste Haftkräfte mit Elvax 240 nommiert nach der Rauigkeit (links geringste Rauigkeit des Substrates, rechts höchste Rauigkeit)

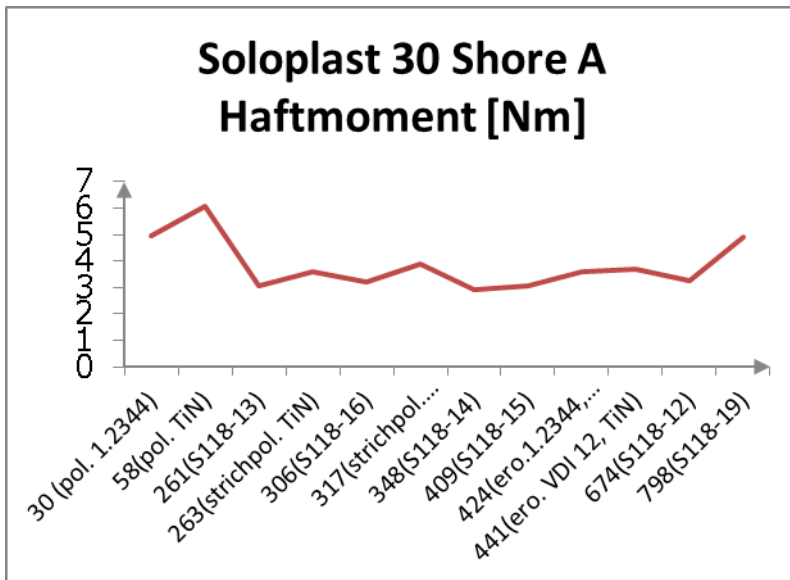


Abbildung 99: zusammengefasste Haftkräfte mit Soloplast 30 Shore A nommiert nach der Rauigkeit (links geringste Rauigkeit des Substrates, rechts höchste Rauigkeit)

Die gemessenen Haftmomente der Diagramme a und b zeigen signifikante Unterschiede auf. Tendenziell ist eine erhöhte Haftung in den Rauigkeitsbereichen $< 100\text{nm}$ und $> 600\text{nm}$ festzustellen. Geringste Haftung stellt sich bei Rauigkeiten um ca. 300nm ein.

Um die Wirkung von Beschichtung und Struktur besser trennen zu können sind in den folgenden Abbildung 100 und Abbildung 101 die Haftkräfte für beide Kunststoffe über der Art der Struktur und deren Rauigkeit getrennt dargestellt.

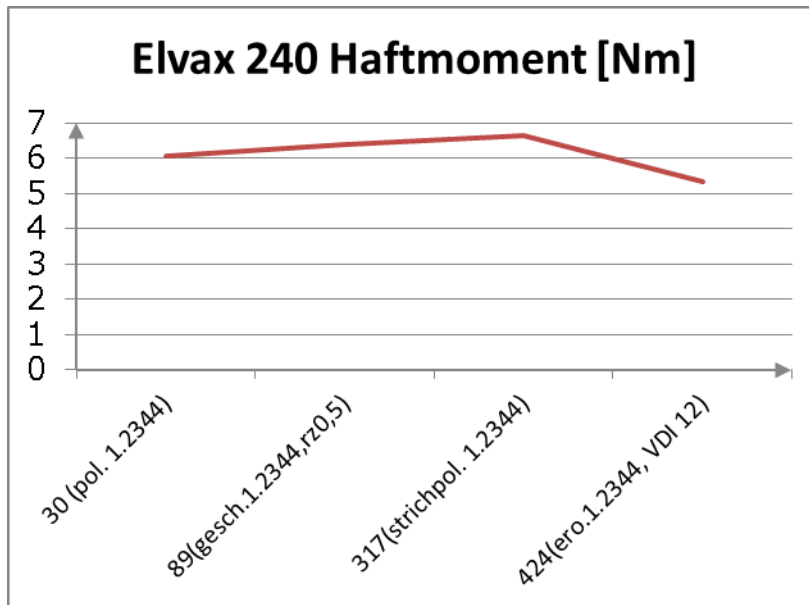


Abbildung 100: zusammengefasste Haftkräfte der unbeschichteten Oberfläche mit Elvax 240 normiert nach der Rauigkeit (links geringste Rauigkeit des Substrates, rechts höchste Rauigkeit)

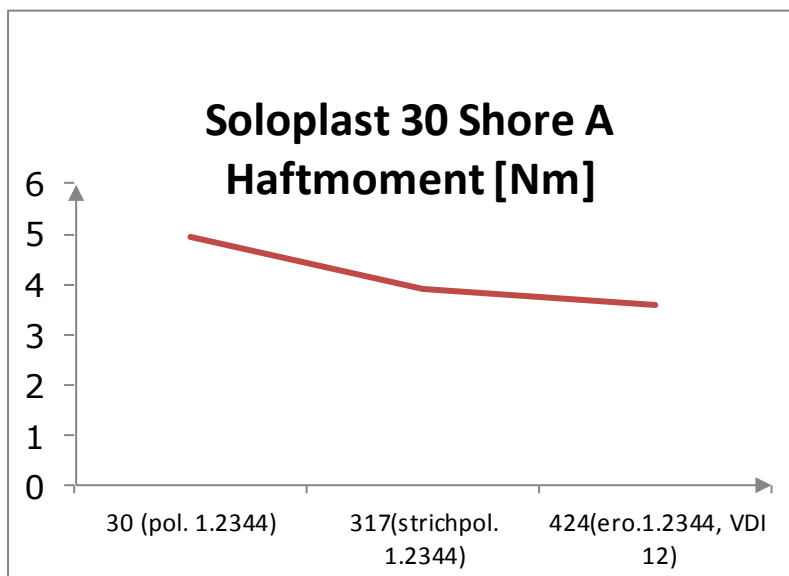


Abbildung 101: zusammengefasste Haftkräfte der unbeschichteten Oberfläche mit Soloplast 30 Shore A normiert nach der Rauigkeit (links geringste Rauigkeit des Substrates, rechts höchste Rauigkeit)

Die dargestellten Haftmomente in Abbildung 100 und Abbildung 101 zeigen den positiven Einfluss einer höheren Rauigkeit auf die Haftkraft. Insbesondere die Rauigkeit der Erodieroberfläche zeigt für beide Kunststoffe die geringsten Haftkräfte auf. Unterschiedlich zeigt sich das Haftverhalten bei geringeren Rauigkeiten der untersuchten Kunststoffe. Ist bei dem untersuchten TPE das Haftmoment bei steigenden Rauigkeiten fast linear abfallend so steigt es bei dem untersuchten EVA Kunststoff zuerst an um dann bei der erodierten Oberfläche abrupt abzufallen. Diese Messwerte decken sich gut mit den aus der Praxis bekannten Erfahrungen. Die Art der Struktur einer erodierten Oberfläche scheint neben der Rauigkeit einen wesentlichen Einfluss auf das Haftmoment zu haben.

Da die Rauigkeit und Struktur wesentlich das Haftvermögen beeinflusst, werden nun die Haftmomente der Beschichtungen abhängig von der Oberflächenstruktur betrachtet (Abbildung 102, Abbildung 103, Abbildung 104 und Abbildung 105)

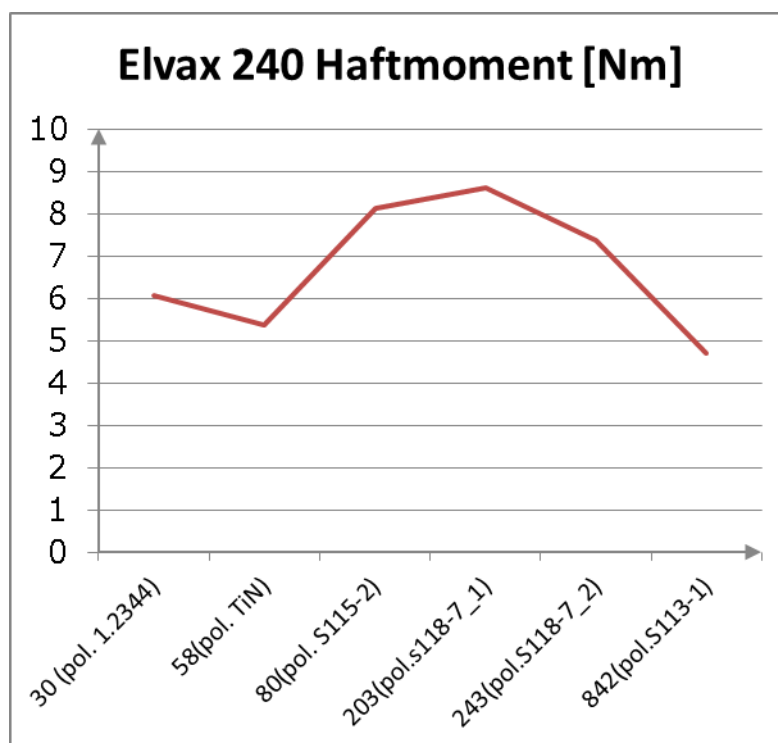


Abbildung 102: Haftmoment für Elvax 240 für polierte Oberflächen

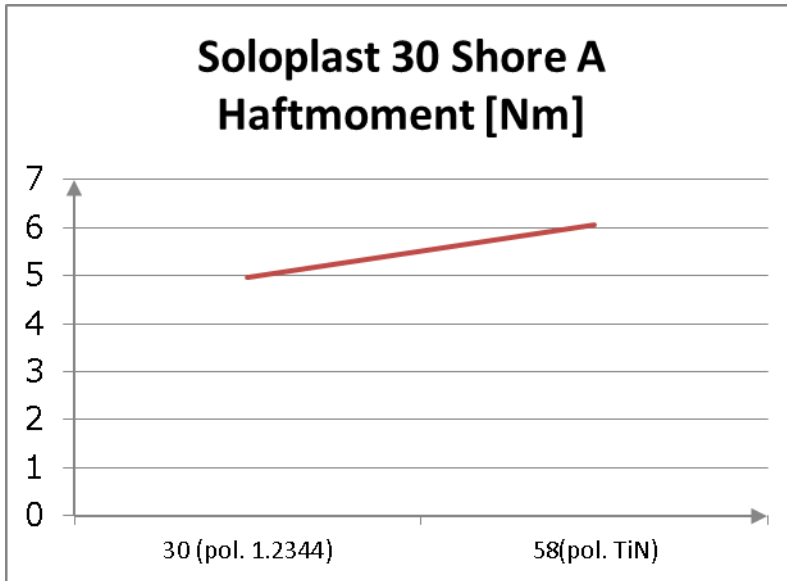


Abbildung 103: Haftmoment für TPE für polierte Oberflächen

Für polierte Oberflächen ergibt sich mit TiN eine geeignete Beschichtung um Haftkräfte zu reduzieren. Alle getesteten Sol-Gel Schichten heben die Rauigkeit bedeutend an. Eine Haftkraftreduzierung zeigt sich erst bei deutlich hohen Rauigkeiten.

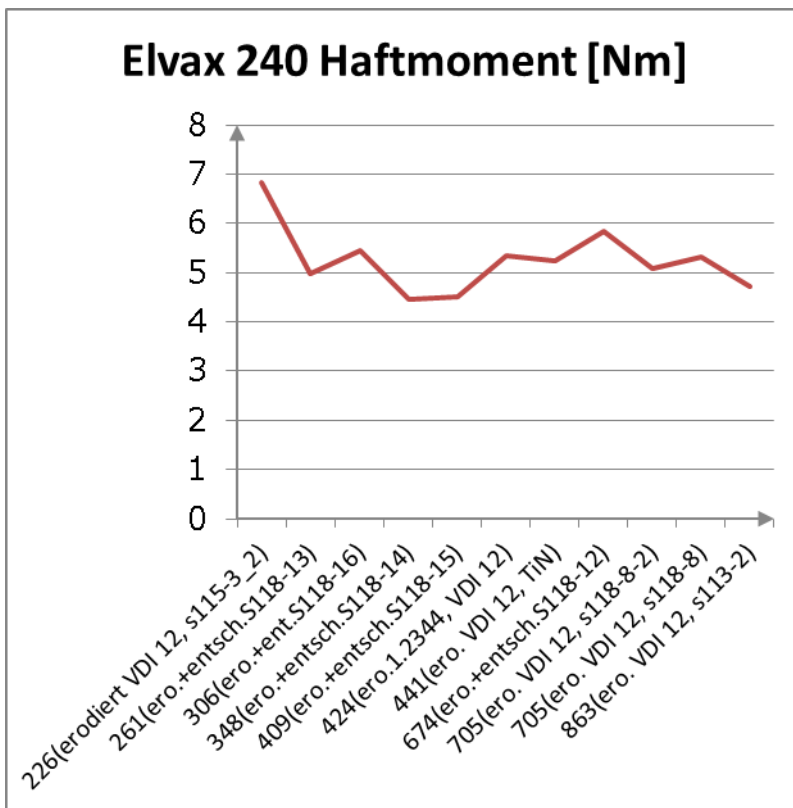


Abbildung 104: Haftmoment für EVA für erodierte Oberflächen

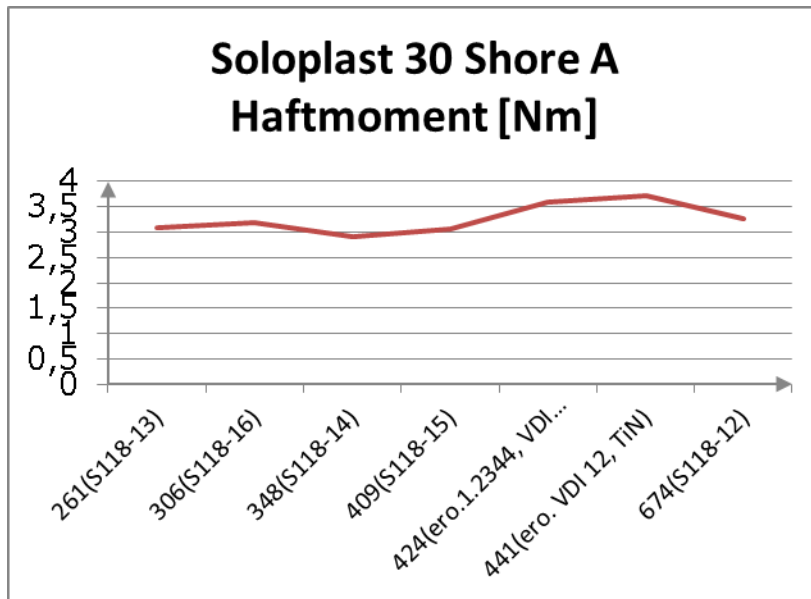


Abbildung 105: Haftmoment für TPE für erodierte Oberflächen

Die erodierten und beschichteten Oberflächen zeigen für beide Kunststoffe ein ähnliches Verhalten.

Die unbeschichtete erodierte Oberfläche zeigt bei einer Rauigkeit von ca. 420nm eine mittlere Haftkraft. Die Variante S118-14 zeigt für beide Kunststoffe eine signifikant geringere Haftkraft auf.

Mit der Variante S118_14 auf erodierter Grundlage sollen die abschließenden Messungen durchgeführt werden.

3.3.5 Korrelation Oberflächenenergien / Haftkräfte

Um eine einfache Vorhersage der Trennwirkung von Oberflächen zu ermöglichen, wurden im Projektverlauf alle untersuchten Proben hinsichtlich Ihrer Oberflächenenergien untersucht (Tabelle 7, Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15). Hierzu wurden die Proben mittels der „ruhenden Tropfen“-Kontaktwinkelanalyse untersucht und die folgenden spezifischen Kennwerte ermittelt;

- **Kontaktwinkel Wasser:** Kontaktwinkel der polare Testflüssigkeit
- **Kontaktwinkel Diiodmethan:** Kontaktwinkel der dispersen Testflüssigkeit

- **Oberflächenspannung polar/dispers:** die resultierenden polar dispersen Anteile aus den ermittelten Kontaktwinkeln der Prüfflüssigkeiten nach der OWRK-Methode
- **Summe der Oberflächenspannung:** Summe der polar/dispersen Energieanteile Stoffe mit geringer Polarität wirken einer Haftung entgegen: Bsp. PP/Wasser, Stoffe mit hoher Polarität fördern Haftung: Bsp. Stahl/Wasser
- **Adhäsionsarbeit:** Durch den Kontakt der Komponenten miteinander stellt sich eine Haftung ein. Diese Haftung wird thermodynamisch über Adhäsionsarbeit (Wad) gekennzeichnet, die aufgewendet werden muss, um die beiden Materialien, z.B. Fügepartner, voneinander zu trennen. Je höher die Adhäsionsarbeit ist, umso größer sollte die Haftung sein.
- **Spreitdruck:** die Eigenschaft eine Oberfläche zu benetzen wird durch den berechneten Kennwert ausgedrückt: positive Kennwerte zeigen eine zunehmende Benetzung, negative eine schlechtere Benetzbarkeit
- **Grenzflächenenergie:** Die Grenzflächenspannung bezeichnet Kräfte, die in der Grenze zwischen zwei verschiedenen Phasen auftreten, die miteinander in Kontakt stehen. Sie bilden eine gemeinsame Grenzfläche. Starke Adhäsion setzt kleinstmögliche Grenzflächen voraus.

Tabelle 13: Oberflächenenergien der abgemusterten Probenträger und der Proben, beschichtet mit einem gefüllten Sol auf Basis Rez.15-0; Füllgrad-Variation (Proben von S118-12 bis S118-21)

Vorbehandlung	Messstelle	Kontaktwinkel [°]				Oberflächenspannung [mN/m]			[mN/m]		
		Wasser	±	Diiodmethan	±	σ-total	σ-polar	σ-dispers	Adhäsionsarbeit Grenzfläche	Spreitdruck	Grenzflächen spannung
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 1	S118-12	84,40		50,40		37,20	3,17	34,03	85,94	-14,06	1,26
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 2	S118-13	94,9		57,50		31,19	1,17	30,02	77,60	-22,40	3,59
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 3	S118-14	76,7		49,60		40,38	5,90	34,48	89,86	-10,14	0,52
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 4	S118-15	85,10		51,70		36,40	3,09	33,31	85,00	-15,00	1,40
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 5	S118-16	99,00		54,20		32,25	0,37	31,88	77,30	-22,70	4,95
poliert Rez.15-0-2-FS 4	S118-20	59,70		47,00		49,99	14,03	35,96	98,44	-1,56	1,55
poliert Rez.15-0-2-FS 5	S118-21	64,70		48,60		46,61	11,58	35,03	95,61	-4,39	1,00
Drawstone		83,40		51,60		37,02	3,65	33,37	85,88	-14,12	1,14
DrawstoneTiN		67,30		42,90		47,27	9,16	38,11	96,97	-3,03	0,30
VDI 12 TiN		75,50		43,70		43,25	5,55	37,70	92,99	-7,01	0,26
VDI12		85,20		41,20		41,09	2,07	39,02	89,55	-10,45	1,54
1.2344 poliert		77,3		49,90		40,01	5,69	34,32	89,45	-10,55	0,56
1.2344 poliert TiN		71,20		50,20		42,67	8,49	34,18	92,08	-7,92	0,59

Tabelle 14: Oberflächenenergien der Proben (S118-14), beschichtet mit dem gefüllten Sol Rez.15-0-2-FS3; Lagen-Variation

Vorbehandlung	Messstelle	Kontaktwinkel [°]			Oberflächenspannung [mN/m]			[mN/m]			
		Wasser	±	Diiodmethan	±	σ -total	σ -polar	σ -dispers	Adhäsionsarbeit Grenzfläche	Spreitdruck	Grenzflächen spannung
erodiert VDI 12 Rez.15-0-2-FS 3	5 Schichten	123,00		85,60		14,77	0,05	14,72	51,52	-48,48	13,25
	10 Schichten	92,4		62,70		29,24	2,19	27,05	76,05	-23,95	3,19
	15 Schichten	101		70,30		23,59	0,86	22,73	67,45	-32,55	6,14
	20 Schichten	114,00		77,10		19,05	0,02	19,03	57,99	-42,01	11,06

Tabelle 15: Oberflächenenergien der untersuchten Kunststoffe Elvax 240 und Solplast 30TH

Vorbehandlung	Messstelle	Kontaktwinkel [°]			Oberflächenspannung [mN/m]			[mN/m]			
		Wasser	±	Diiodmethan	±	σ -total	σ -polar	σ -dispers	Adhäsionsarbeit Grenzfläche	Spreitdruck	Grenzflächen spannung
	EVA Elvax	87,30		42,20		40,13	1,64	38,49	88,16	-11,84	1,97
	TPE Solplast	88,5		52,90		34,89	2,23	32,66	82,87	-17,13	2,02

In Abbildung 96 und Abbildung 97 sind die mittels dem Spritzgießwerkzeug (Abbildung 56) ermittelten Haftmomente aufgeführt. Zu erkennen ist, dass für beide Kunststoffe mit den entwickelten Sol-Gel-Schichten auf den Proben S118-14 und S118-15 die absolut geringsten Haftmomente ermittelt werden konnten. Für die Vergleichsoberflächen mit Hochglanzpolitur, Strichpolitur (Drawstone) mit und ohne TiN Beschichtung ergaben sich, in den durchgeführten Versuchen, die durchschnittlich höchsten Drehmomente.

In Tabelle 16 und Tabelle 17 werden die gemessenen Haftmomente mit den Oberflächenkennwerten abgeglichen.

Tabelle 16: Kennwerte für den untersuchten Kunststoffe EVA

Probe	Haftmoment EVA	Oberflächene nergie	Polarer Anteil	Disperser Anteil	Adhäsions arbeit	Grenzflächen spannung
Drawstone	6,63	37,02	3,65	33,37	85,88	1,14
Drawstone (TiN)	6,96	47,27	9,16	38,11	96,97	0,3
Poliert	6,06	40,01	5,69	34,32	89,45	0,56
Poliert (TiN)	5,38	42,67	8,49	34,18	92,08	0,59
VDI 12	5,34	41,09	2,07	39,02	89,55	1,54
VDI 12 TiN	5,24	43,25	5,55	37,7	92,99	0,26
S118-14	4,47	40,38	5,9	34,48	89,86	0,52
S118-15	4,51	36,4	3,09	33,31	85	1,4
EVA 240		40,13	1,64	38,49	88,16	1,97

In **Tabelle 16** sind die relevanten Werte des Kunststoffes Elvax den unterschiedlichen gemessenen Haftmomente gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass die extrem gegensätzlichen haftenden Oberflächen (Drawstone TiN versus der Sol-Gel-Variante S118-15) hinsichtlich ihrer Oberflächenkennwerte eine Korrelation zu der Adhäsionsarbeit und Grenzflächenspannung zulassen. Leider gilt dieses nicht für die weiter zu betrachtenden Oberflächen die abhängig ihrer gemessenen Haftmomente keine Linearität zu keinen der ermittelten Oberflächenwerte zulässt.

Tabelle 17: Kennwerte für den untersuchten Kunststoffe Solplast 30

Probe	Haftmoment TPE	Oberflächen energie	Polarer Anteil	Disperser Anteil	Adhäsions arbeit	Grenzflächen spannung
Drawstone	3,91	37,02	3,65	33,37	85,88	1,14
Drawstone (TiN)	3,59	47,27	9,16	38,11	96,97	0,3
Poliert	4,96	40,01	5,69	34,32	89,45	0,56
Poliert (TiN)	6,05	42,67	8,49	34,18	92,08	0,59
VDI 12	3,6	41,09	2,07	39,02	89,55	1,54
VDI 12 TiN	3,72	43,25	5,55	37,7	92,99	0,26
S118-14	2,92	40,38	5,9	34,48	89,86	0,52
S118-15	3,07	36,4	3,09	33,31	85	1,4
Solplast 30		34,89	2,23	32,66	82,87	2,02

In Tabelle 17 sind die relevanten Werte des Kunststoffes Solplast den unterschiedlichen gemessenen Haftmomente gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass nur eine Korrelation der Oberflächenkennwerte zu den Haftkräften für das Sol-Gel-System S118-15 darstellen lässt.

Korrelation der Oberflächenkennwerte und Haftkräfte der untersuchten Probenoberflächen mit mehrlagiger Schichtapplikation ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Kennwerte für die untersuchten Proben mit mehrlagiger Schichtapplikation

Probe	Haftmoment EVA	Oberflächen energie	Polarer Anteil	Disperse r Anteil	Adhäsions arbeit	Grenzflächen spannung
S118-14, 10 Lagen	7,75	29,24	2,19	27,06	76,05	3,19
S118-14, 15 Lagen	4,78	23,59	0,86	22,73	67,45	6,14
S118-14, 20 Lagen	4,51	19,05	0,02	19,03	57,99	11,06
EVA 240	5,08	40,13	1,64	38,49	88,16	1,97

Im Gegensatz zu den zuvor durchgeführten Korrelationen ist für die mehrlagigen Schichtsysteme eine eindeutige Übereinstimmung der gemessenen Haftkräfte mit den Oberflächenenergien darstellbar. Auch ist eine lineare Abstufung der Haftkräfte mit sämtlichen Oberflächenkennwerte erreicht worden.

Vermutlich ist die Eingrenzung auf eine einheitliche Oberfläche sowie des Schichtsystems S118-14 für diese gute Übereinstimmung verantwortlich.

3.4 AP4: Praxistests

Wie im Projektantrag beschrieben, wird an dieser Stelle eines der entwickelten Sol-Gel-Systeme ausgewählt und damit ein Produktionswerkzeug beschichtet, um im Produktionsprozess die Praxistauglichkeit zu bewerten.

3.4.1 Fertigung von praxisnahen Spritzgießwerkzeug

Die Prüfung der Entformungseigenschaft ist sinnvollerweise nur in einem Serienwerkzeug möglich. Die Firma Procter & Gamble, Standort Marktheidenfeld hat sich bereit erklärt, für die Herstellung von Zahnbürstenköpfen (Abbildung 106) ein Werkzeug (Abbildung 107) mit den im Projekt entwickelten Schichten auszurüsten.



Abbildung 106: Zahnbürstenkopf Firma Procter & Gamble

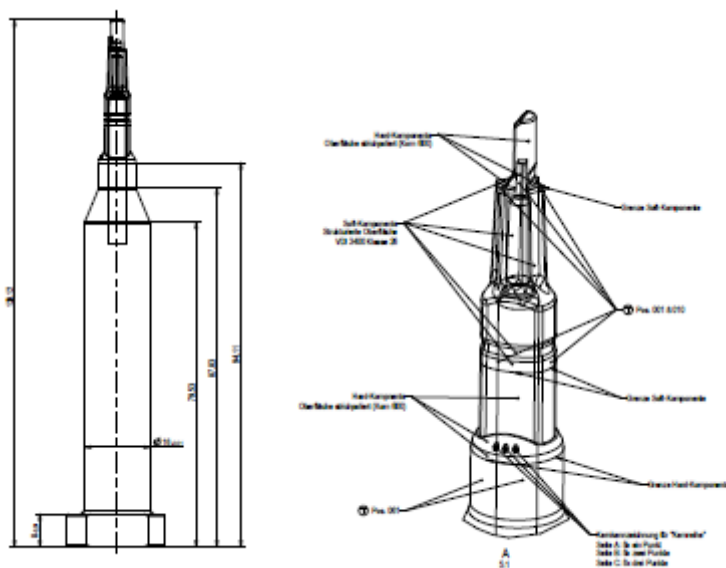


Abbildung 107: Werkzeug für den Zahnbürstenkopf Firma Procter & Gamble

Das Werkzeug ist aus Stahl 1.2344 und die formgebenden Oberflächen des Formeinsatzes sind mittels Erodier- und Schleifverfahren hergestellt worden.

3.4.2 Integration von Dünnschichtsensorik zur Ermittlung der Haftkräfte

Der geplante Einbau eines Dünnschichtsenors konnte im Projektverlauf leider nicht umgesetzt werden. Als nicht realisierbar stellte sich die zu raue Oberflächengüte der optimalen Werkzeugoberfläche heraus. Kommerziell erhältliche Dünnschichtsensoren werden üblicherweise auf polierten Oberflächen abgeschieden die sich im Projektverlauf jedoch als nicht entformungsgünstig darstellen ließen.

3.4.3 Verfahrensentwicklung „robotergesteuertes Beschichten von Formeinsätzen“

Als Grundlage für das robotergestützte Beschichten von Formeneinsätzen wurden Beschichtungsversuche durchgeführt; mittels Sprühtechnik Sole zu verarbeiten um damit Proben zu beschichten. Erste Versuche wurden bei der Firma Walther Pilot durchgeführt, die sich intensiv mit dem Sprühbeschichten beschäftigen.

3.4.3.1 Sprühbeschichtungsversuche bei der Firma Walther Pilot

Ziel des Versuches war, ausgewählte Beschichtungssysteme, vor allem die gefüllten Sole, mittels Sprühbeschichten auf die Substrate aufzubringen und zu prüfen, ob eine homogene, harte und gut auf dem Substrat haftende Beschichtung erzeugt werden kann.

Hierzu wurden 3 verschiedene Sole verwendet.

- MTES-Sol, partikelgefüllt
- MTES-Sol ohne Partikel
- TEOS-FS1

Als Substrate wurden V2A-Stahlplättchen verwendet. Es kamen 2 verschiedene Oberflächen zum Einsatz: Eine glatte Oberfläche und eine gebürstete Oberfläche. Siehe Abbildung 108.



Abbildung 108: V2A-Plättchen: glatte Oberfläche-links, gebürstete Oberfläche- rechts

Alle Sole wurden mit einer Sprühpistole mit einem Düsendurchmesser von 0,5 mm aufgetragen (siehe Abbildung 109).



Abbildung 109: Sprühpistole von Walther Pilot

Es wurde je nach Sol mit verschiedenen Luftdrücken experimentiert, um eine möglichst gute Beschichtung zu erzeugen.

Anschließend wurden alle Substrate mit der Beschichtung ca. 10 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann bei 190 °C für 60 Minuten im Trockenschrank ausgehärtet.

Die Qualität der Beschichtung wurde zunächst optisch bewertet. Auch wurde die Haftfestigkeit mit dem Finger getestet (ist die Beschichtung abwischbar?). Als weiteres Kriterium vor Ort wurde mit dem Fingernagel die Härte der Beschichtung geprüft.

- MTES-Sol, partikelgefüllt

Der erste Beschichtungsversuch wurde bei einem Druck von 3 bar durchgeführt. Die restlichen Parameter wie Düsendurchmesser blieben unverändert.

Im ersten Versuch wurde eine Schicht aufgetragen. Die Schicht sah nach dem Trocknen und auch nach dem Tempern sehr homogen aus und löste sich nicht vom Substrat ab. Auch ließ sie sich nicht mit dem Finger abreiben, was auf eine gute Haftung auf dem Substrat hindeutet. Allerdings war die Beschichtung noch nicht besonders hart, daher konnte man mit dem Fingernagel sichtbare Spuren auf der Oberfläche erzeugen (siehe Abbildung 110).

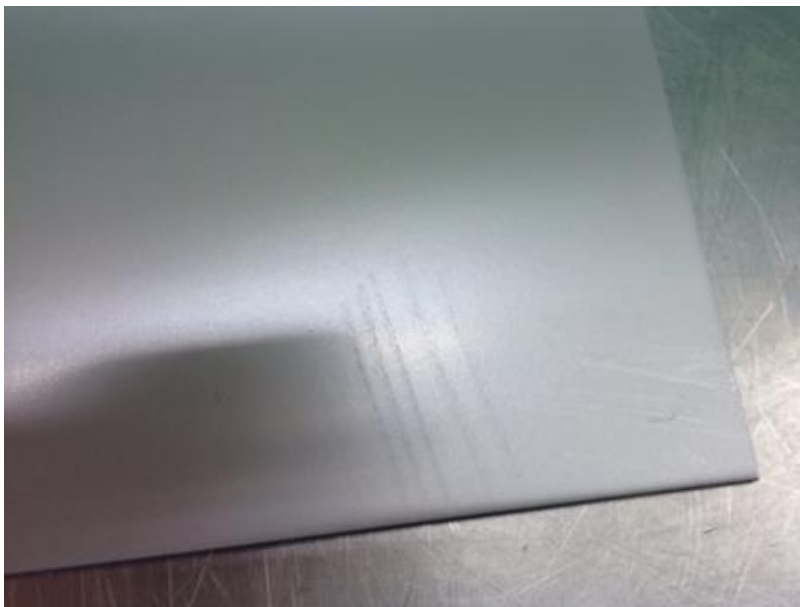


Abbildung 110: MTES-Sol, partikelgefüllt / 1 Schicht / 3 bar / nach 60 min bei 190 °C tempern / mit Fingernagel geritzt

Um eine dichtere Schicht und damit eine eventuell bessere Härte zu erzeugen, wurde der Druck auf 1,5 bar gesenkt und wieder eine Schicht aufgetragen. Die Beschichtung sah ebenfalls sehr gleichmäßig aus und platzte nicht ab. Sie wirkte auch optisch etwas dicker als die mit 3 bar aufgetragene Schicht. Ein Ritztest mit dem Fingernagel ergab eine nicht ganz so deutliche Ritz-Spur wie beim Vorgänger (siehe Abbildung 55).



Abbildung 111: MTES-Sol, partikelgefüllt/ 1 Schicht / 1,5 bar / nach 60 min bei 190 °C tempern mit Fingernagel geritzt

Da der Versuch mit der dickeren Schicht in die richtige Richtung zu gehen schien, wurden im nächsten Versuch nun zwei Schichten mit einem Druck von 1,5 bar aufgetragen. Die einzelnen Schichten wurden mit einer Unterbrechung von ca. 15-20 sec. aufgetragen, sodass die untere Schicht noch feucht war, um sich mit der 2. Schicht zu verbinden. Es konnte eine sehr homogen und hart wirkende Beschichtung erzeugt werden. Auch Ritzspuren mit dem Fingernagel waren kaum bis gar nicht mehr zu erkennen (siehe Abbildung 112).

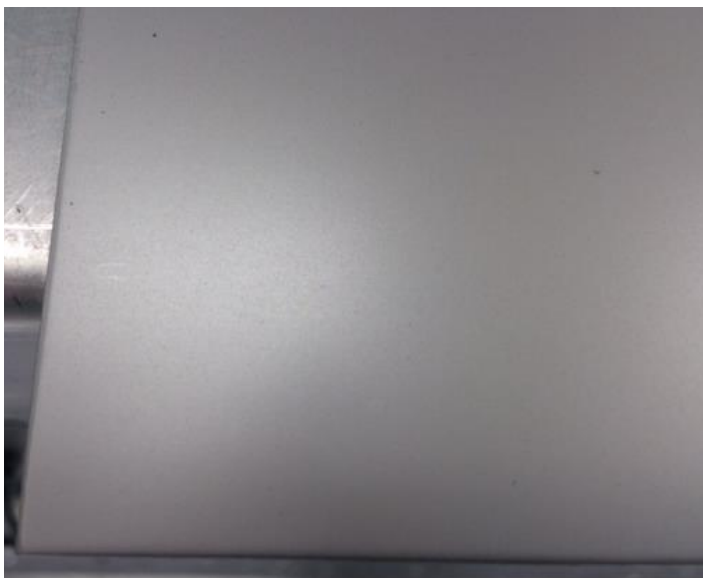


Abbildung 112: MTES-Sol, partikelgefüllt/ 2 Schichten / 1,5 bar / nach 60 min bei 190 °C tempern / mit Fingernagel geritzt

Im Folgenden wurde dann versucht, die Beschichtungsdicke auf drei und vier Schichten zu erhöhen, um zu prüfen, ob eine noch bessere Härte erreicht werden kann.

Bei beiden Dicken konnten wieder sehr homogen aussehende, gut haftende und harte Beschichtungen erzeugt werden.



Abbildung 113: MTES-Sol, partikelgefüllt / 3 und 4 Schichten / 1,5 bar / nach 60 min bei 190 °C tempern / mit Fingernagel geritzt

Es wurden die Versuche anschließend bei WZR wiederholt: eine Probe mit der polierten Oberfläche, sprühbeschichtet mit einem Druck von 1,5 bar mit zwei Lagen, bei 300°C getempert. Die Schicht ist der visuellen Bewertung nach homogen und weist eine hinreichende Haftung zum Substrat und Härte auf. Siehe Abbildung 114.



Abbildung 114: MTES-Sol, partikelgefüllt / 2 Schichten / 1,5 bar / nach 120 min bei 300 °C tempern

- MTES-Sol ohne Partikel

Beschichtungsversuche bei WZR: hier wurden die Beschichtungsversuche reduziert. Es wurde das Sol nur mit einem Druck von 1,5 bar und mit einer Lage auf das Substrat aufgebracht. Die Beschichtung weist eine hinreichende Haftung zum Substrat auf, leider konnte eine homogene Schicht mit diesem Verfahren nicht erreicht werden. Es ist in Abbildung 115 zu sehen.

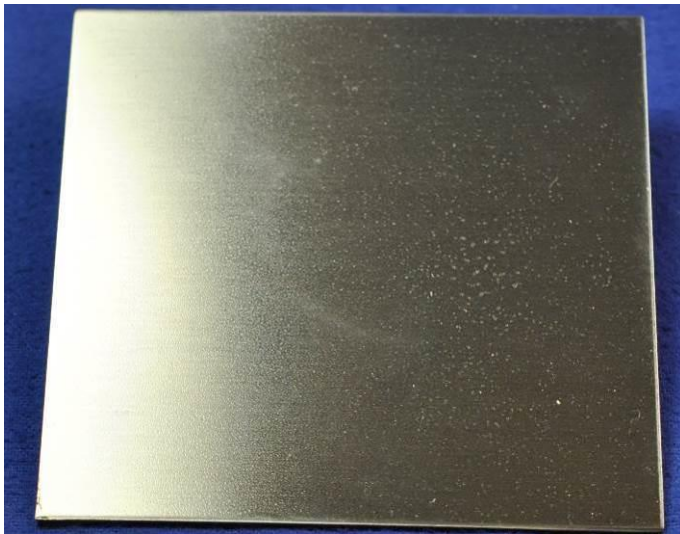


Abbildung 115: MTES-Sol 15-0 1 Schicht / 1,5 bar / nach 60 min bei 190 °C tempern

- TEOS-Sol-FS1

Im ersten Versuch wurde das Sol mit einem Druck von 1 bar und einer Schichtstärke von einer Schicht auf das Substrat aufgebracht.

Die Beschichtung weist keine Haftung zum Substrat auf und konnte nach dem Trocknen und Tempern sehr einfach mit dem Finger abgerieben werden (siehe Abbildung 116).



Abbildung 116: TEOS-Sol FS1 / 1 Schicht / 1,0 bar / nach 60 min bei 190 °C / mit Finger abgerieben

Aufgrund des negativen Ergebnisses wurde auf weitere Versuche verzichtet, da nicht zu erwarten war, eine gute Beschichtung mit diesem Sol zu erzeugen.

Zwischenfazit

- MTES-Sol, partikelgefüllt
- MTES-Sol ohne Partikel
- TEOS-FS1

Das Beschichtungssystem „MTES-Sol, partikelgefüllt“ ist geeignet für das Sprühbeschichtungsverfahren. Die Härte der Beschichtung scheint ausreichend, wird aber in weiteren Versuchen noch näher untersucht. Mit diesem Sol kann eine sehr homogene Beschichtung erzeugt werden.

Mit dem Beschichtungssystem „MTES-Sol ohne Partikel“ ist es durch Sprühen nicht gelungen eine homogene Schicht zu erreichen, obwohl die Haftung der Schicht zum Substrat ausreichend ist.

Das Beschichtungssystem TEOS-FS1 ist für das Sprühbeschichten absolut ungeeignet. Hier ist auch von weiteren Versuchen abzusehen.

Entgegen der Planung zum Zeitpunkt des Projektantrages wurden an dieser Stelle keine Versuche zur Roboterbeschichtung durchgeführt. Grundlage für eine robotergestützte Beschichtung ist die Verarbeitungsfähigkeit eines Soles mit einer Sprühpistole, was erfolgreich entwickelt wurde.

Eine Roboterbeschichtung bedeutet, dass ein Roboter den Sprühbeschichtungsvorgang durchführt. Dieser Prozess muss mit dem Roboter trainiert werden, das Training bezieht sich dabei immer auf die Geometrie des zu beschichtenden Produktes. Ziel des hier zusammengefassten Entwicklungsprojektes ist es, Beschichtungen für Spritzgießformen zu entwickeln. D.h. in der industriellen Umsetzung werden Formen beschichtet, die Stückzahl pro Form liegt in den überwiegenden Fällen bei 1, jedoch nie über 10. Zum jetzigen Stand des Wissens wäre es also nicht zielführend, für diese Aufgabe einen Roboter einzusetzen, da der Aufwand des Trainings den Nutzen bei weitem übersteigt.

Sollte die Notwendigkeit jedoch zu einem späteren Zeitpunkt bestehen, ist die Grundlage, nämlich die Entwicklung eines sprühfähigen Sols, gelegt.

3.4.4 Beschichtung der Formeinsätzen

Ausgehend von der Vielzahl der Untersuchungen wurde entschieden, ein gefülltes Sol entsprechend Probe S118-14 (MTES-Sol, Füllgrad 3) für den Praxistest einzusetzen.

Ein Formeinsatz, der zur Herstellung von Teilen einer Zahnbürste, der von der Fa. Oral B / Procter & Gamble zur Verfügung gestellt wurde, wurde durch Sprühen mit dem Sol beschichtet. Hierfür wurde eine drehbare Einspannvorrichtung eingesetzt. Diese Vorrichtung ist mit einem Motor gekoppelt, was eine definierte Drehgeschwindigkeit gewährleistet. In Abbildung 117 ist der Aufbau zu sehen: Die Bereiche des Formeinsatzes, die nicht beschichtet werden sollen, wurden im Vorfeld abgeklebt.



Abbildung 117: Sprühbeschichten des Formeinsatzes mit dem Einsatz der drehbaren Einspannvorrichtung

Der beschichtete Formeinsatz wurde erst bei Raumtemperatur getrocknet (Abbildung 118) und anschließend bei 300°C, Haltezeit 2h, Aufheizrate 200K/h getempert. In Abbildung 119 ist der fertig beschichtete Formeinsatz zu sehen, der in diesem Zustand zu Procter & Gamble geschickt wurde.

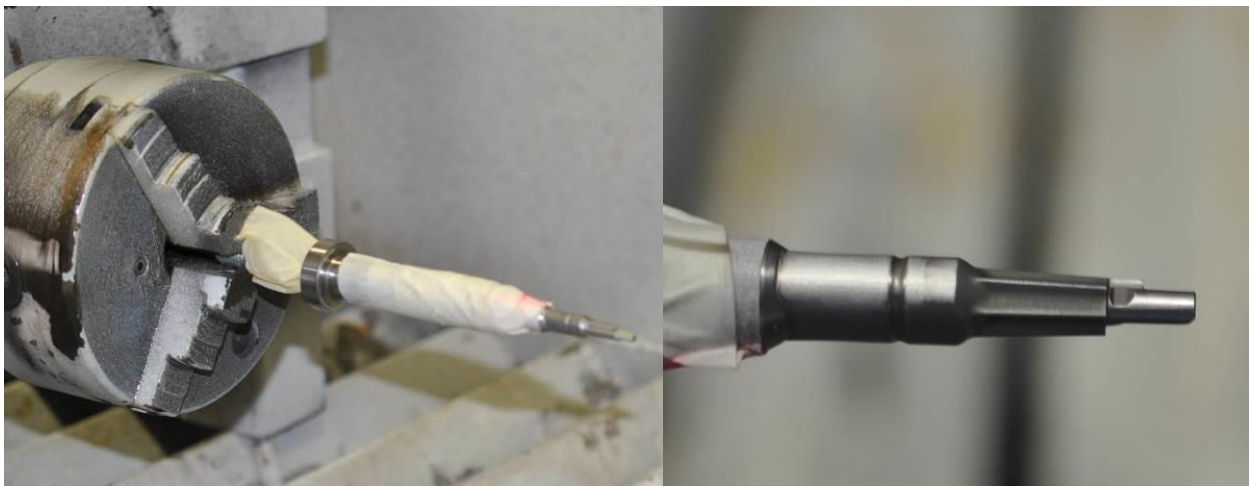


Abbildung 118: Sprühbeschichteter Formeinsatz nach dem Trocknen bei RT



Abbildung 119: Sprühbeschichteter Formeisatz nach dem Tempern bei 300°C, 2h, Rampe 200K/h

3.4.5 Praxiserprobung im Dauereinsatz

Zum 26.01.2015 wurden noch keine Bemusterungsergebnisse durch Procter&Gamble mitgeteilt. Sobald diese vorliegen, wird der Abschlussbericht in diesem Punkt ergänzt.

3.4.6 Variation der Kunststoffe

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, wurde die Verarbeitung der beiden Kunststoffe Elvax 240 und 450 (EVA, Shore A 40) und das TPE mit einer Shore Härte A von 30 bzw. 40 festgelegt.

3.4.7 Korrelation der Haftkräfte mit Vorversuchen / Herstellung der Referenzproben

Beim Aufbringen der Beschichtung für das Serienwerkzeug wurde noch einmal klar, dass die Lagendicke bei komplexen Teilen sehr schnell unterschiedlich werden kann. Deshalb wurden nachträglich Referenzproben hergestellt, um die Lagendicke in Abhängigkeit von der Lagenanzahl zu überprüfen.

Bisher wurden die flachen Ronden mit zwei Lagen beesprüht. Da die Spritzgießformen unterschiedliche Geometrie haben, werden diese beim Drehen mit einer definierten Geschwindigkeit sprühbeschichtet. Um die Entformungskraft und Schichtdicke für eine definierte Lagenanzahl zu bestimmen, wurden Referenzproben hergestellt. Dafür wurden gleich erodierte Ronden (VDI 12) mit 5, 10, 15 und 20 Lagen Sol beschichtet. Parallel wurde für die Schichtdickenbestimmung mittels Kalottenschliff eine polierte Ronde gleicherweise beschichtet, d.h. mit 5, 10, 15 und 20 Lagen je ein Viertel. Siehe Abbildung 121. Die beschichteten Ronden sind in Abbildung 124 veranschaulicht.

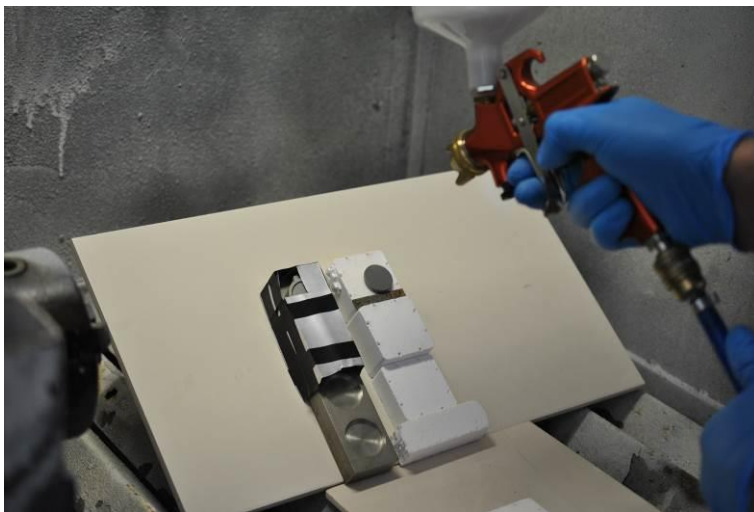


Abbildung 120: Sprühbeschichten der Ronden, poliert (links) und erodiert (rechts), Referenzproben

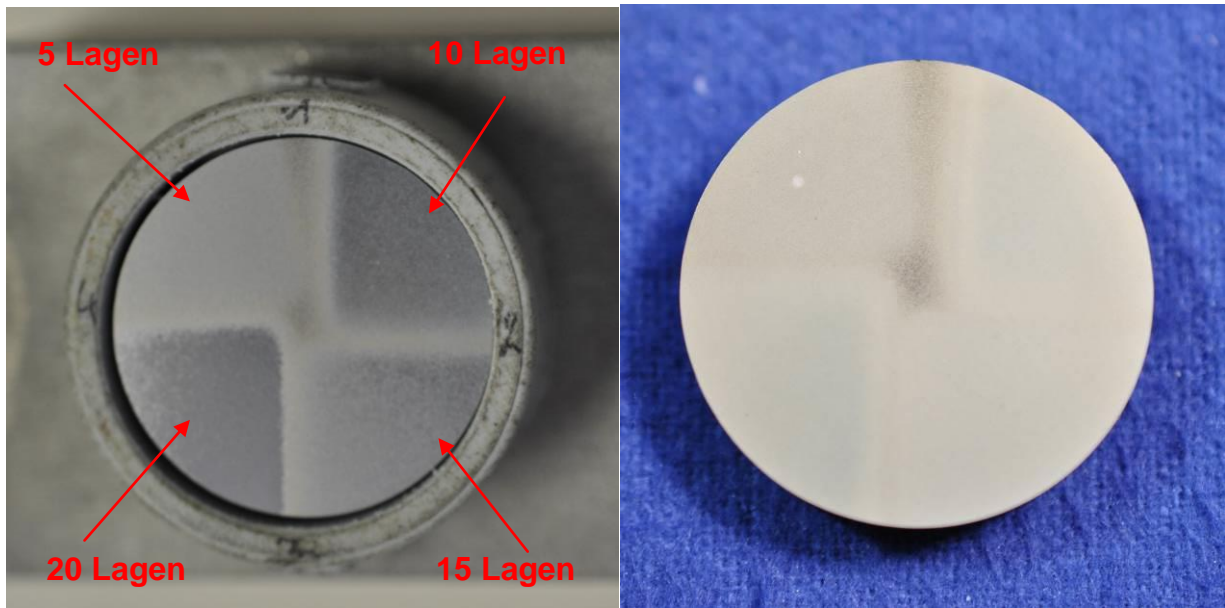


Abbildung 121: Polierte Ronde, sprühbeschichtet mit 5, 10, 15 und 20 Lagen Referenzprobe nach dem Beschichten (links) und nach dem Tempern (rechts), für Schichtdickenbestimmung

Es wurden vier Zonen auf Topographie untersucht (siehe Abbildung 122). Es könnte sein, dass hier auch der gleiche Effekt, wie bei der Füllgraderhöhung auftritt: Mit 5 Lagen wird die Oberfläche aufgeraut und mit weiter steigender Lagenzahl bleibt die Rauigkeit fast unverändert.

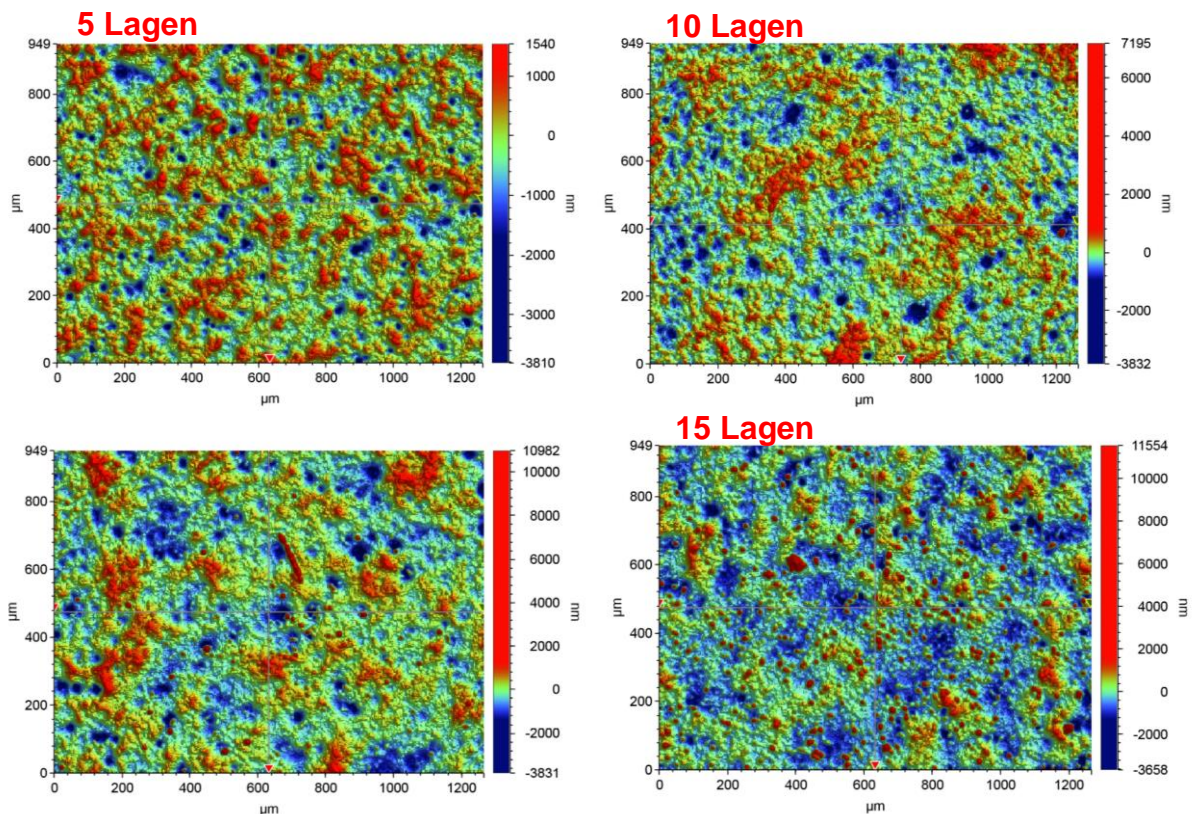


Abbildung 122: Topographie der polierten Ronde, Sprühbeschichtet mit 5, 10, 15 und 20 Lagen

Die durch das Kalottenschliff-Verfahren gemessene Schichtdicke ist mit den Rauigkeitswerten R_a in der Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Schichtdickenmessungen der Referenzprobe, beschichtet mit dem Sol mit 5, 10, 15 und 20 Lagen

Probennummer	Rauigkeit R_a [μm]	RInnen	RAußen	Schichtdicke [μm]
5 Lagen	0,40	177	387	3,95
10 Lagen	0,30	457	686	8,73
15 Lagen	0,46	219	602	10,49
20 Lagen	0,40	202	668	13,52

Die grafische Auftragung der Messwerte in Abbildung 123 zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der aufgetragenen Lagenzahl:

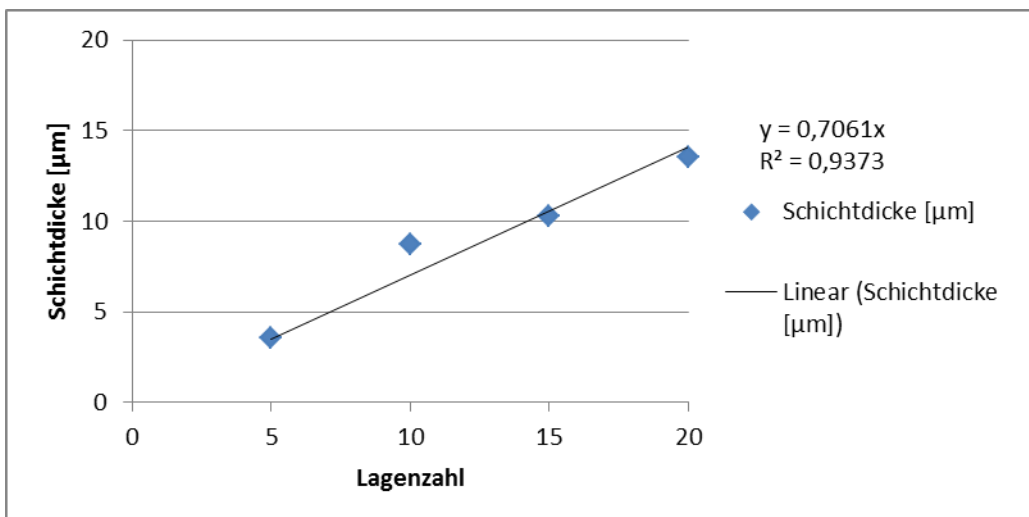


Abbildung 123: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Lagenzahl

Für Entformungskraftmessungen wurden erodierte Ronden gleicherweise beschichtet, d.h. mit 5, 10, 15 und 20 Lagen beesprüht. Die beschichteten Proben sind in Abbildung 124 dargestellt.

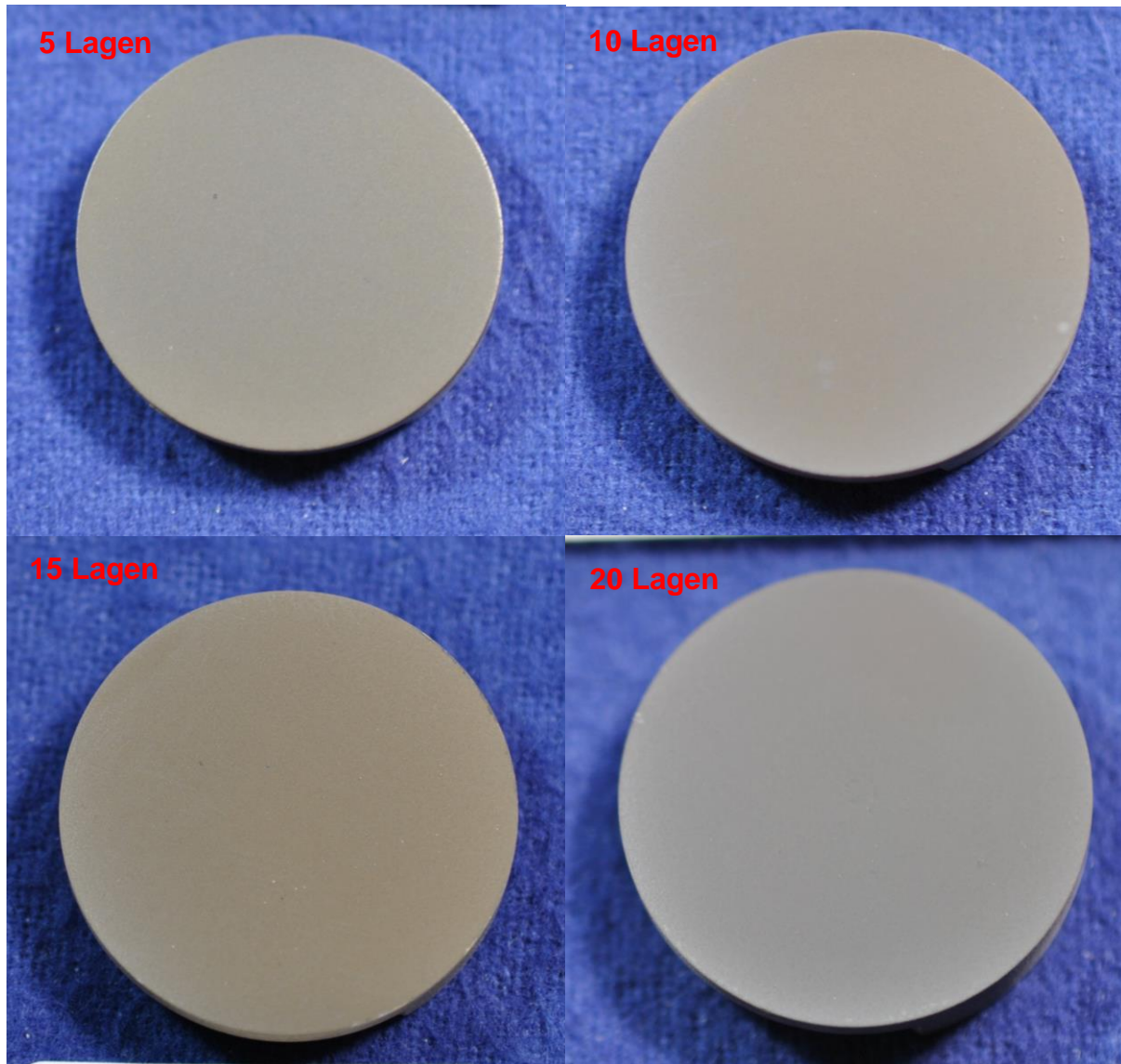


Abbildung 124: Erosierte Ronde, Sprühbeschichtet mit 5, 10, 15 und 20 Lagen Referenzproben nach dem Tempern, für Entformungskraftmessungen

Diese wurden auch unter dem Weißlichtmikroskop auf ihre Topographie untersucht. Die Interferrometrie-Bilder sind mit gleicher Skalierung (Z-Achse) unten zu sehen. In Abbildung 125 ist eine Probe mit einer Oberflächenstruktur von VDI 12 vor dem Beschichten exemplarisch dargestellt. Interferromessungen an Proben mit 5, 10, 15 und 20 Lagen sind in Abbildung 126 zu sehen. Die Rauigkeitswerte sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Auf der erodierten Oberfläche beeinflusst die Lagenzahl offensichtlich die Rauigkeit bis zur 10. Lage, d.h. die Oberfläche wird aufgeraut. Bei weiterer Auftragung des Sols von 10 bis 20 Lagen bleibt die Rauigkeit unverändert. Es erfolgt gleichzeitig eine Füllung der Krater/Riefen.

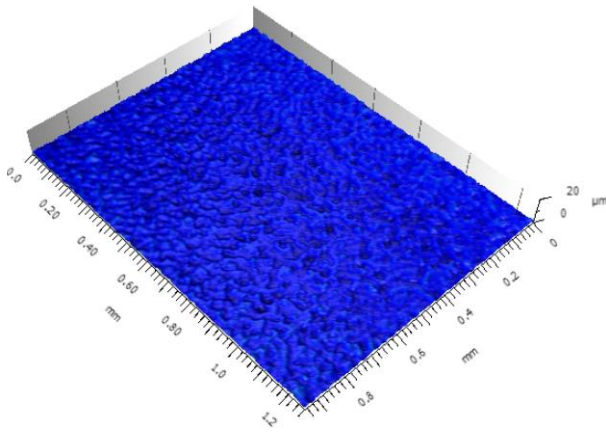


Abbildung 125: Topographie der Ausgangsprobe mit VDI-12

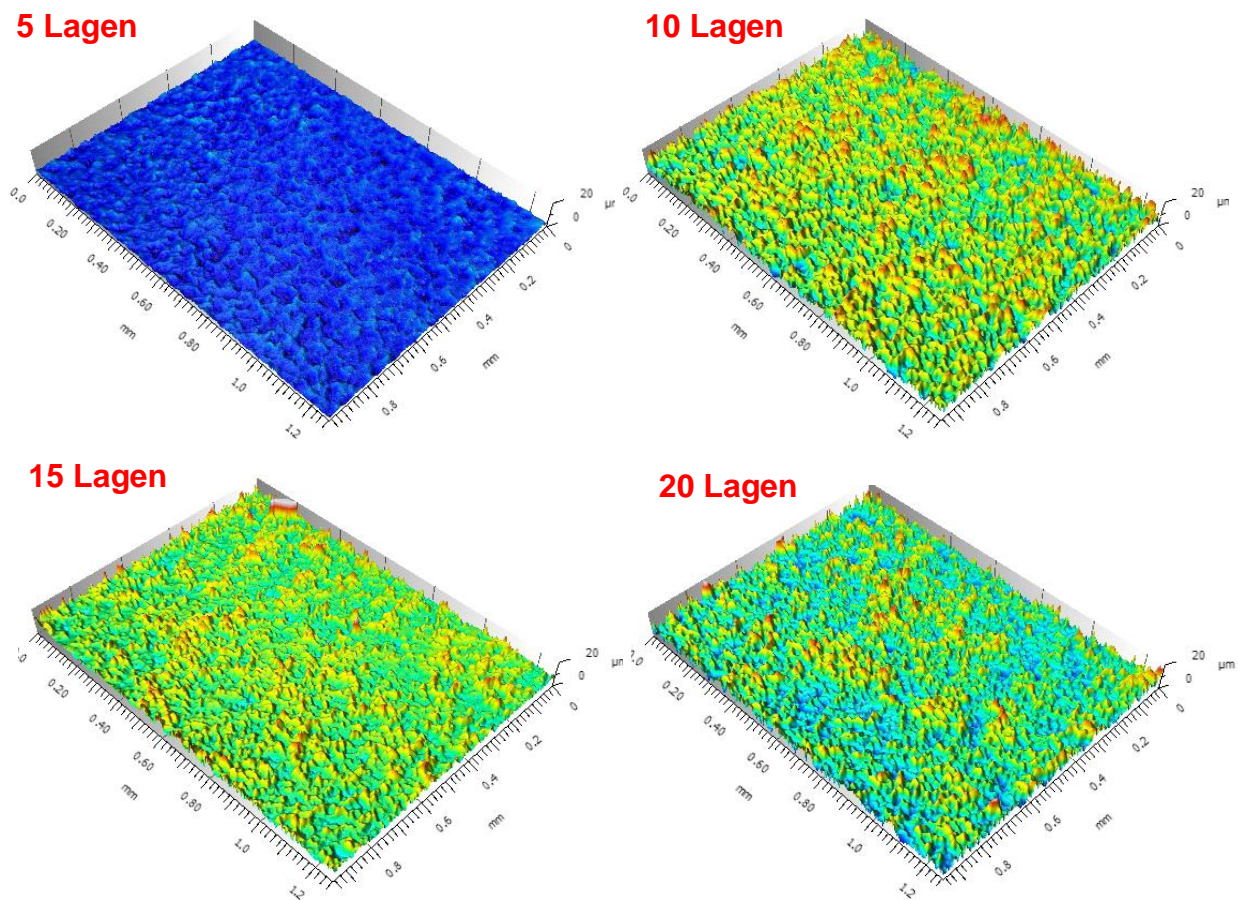


Abbildung 126: Topographie der VDI-gestrahnten Ronden, Sprühbeschichtet mit 5, 10, 15 und 20 Lagen, mit gleicher Skalierung

Tabelle 20: Rauigkeit der Referenzproben erodiert, sprühbeschichtete mit 5, 10, 15 und 20 Lagen

Proben erodiert	Rauigkeit R_a [μm]
5 Lagen	0,46
10 Lagen	1,79
15 Lagen	1,15
20 Lagen	1,71

Die ermittelten Drehmoment-Werte sind in Abbildung 127 dargestellt. Die Probe mit 5 Lagen produzierte im Spritzversuch Spritzgrate und sollte nicht bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Probe mit 10 Lagen hatte anfänglich ein etwas höheres Drehmoment, lieferte dann aber auch gleichmäßig geringere Drehmomente. Die Proben mit 15 und 20 Lagen liefen problemlos durch die Messungen.

Die Messwerte sind auf dem Niveau der zuletzt durchgeführten Messungen der Probe, die mit 2 Lagen beschichtet wurde, Probe S118-14. Siehe Abbildung 76 und Abbildung 97.

Es wird vermutet, dass die Auftragung der Beschichtung mit mehreren Lagen eine vollständigere Bedeckung der Oberfläche und somit reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet.

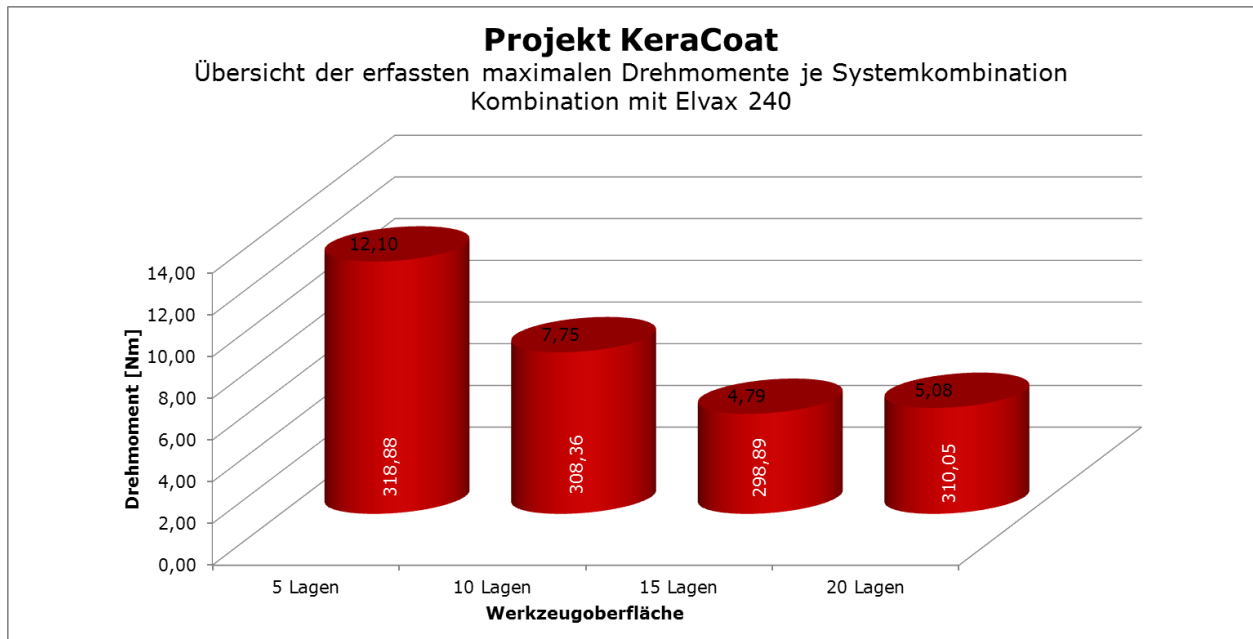


Abbildung 127: Drehmomente der Referenzproben, sprühbeschichtet mit dem Sol 15-0-2-FS3 mit 5, 10, 15 und 20 Lagen

4 Zusammenfassung und Bewertung

4.1 Bewertung der hergestellten Sol-Gel-Beschichtungen

Im Rahmen dieses Projektes wurden 16 Routen entwickelt, die in jeweils mehreren Variationen zu Sol-Gel-Systemen weiterentwickelt wurden. Hieraus resultieren deutlich über 100 unterschiedlich beschichtete Proben. Durch die unterschiedlichen Bewertungen wurde die überwiegende Anzahl der Rezepturen verworfen, übrig blieben einige wenige Systeme. So wurde ein organisch modifiziertes Sol-Gel-System entwickelt, das mit einem ermittelten Kontaktwinkel über 100° Wasser gegenüber hydrophobe Eigenschaften aufweist Und dies **ohne Fluormodifizierung.** Eine weitere Reduzierung der Oberflächenenergie ist sonst nur durch Fluormodifizierung der Sol-Gele möglich, was umwelttechnisch bedenklich ist.

Die besten Eigenschaften wurden in einem System erreicht, wo eine nano-mikro-binären Struktur mit hydrophoben CH₃-Gruppen kombiniert wurde, wodurch die Sol-Gel-Schichten gute hydrophobe Eigenschaften aufwiesen. Die Beschichtung sieht optisch gut aus: es wurde eine homogene Schicht ohne Flecken abgeschieden. Der Kontaktwinkel gegen Wasser betrug 106° (wobei einzelne Messwerte bei über 130° lagen). Diese Rezeptur lässt sich am besten mittels Sprühen aufbringen. Probe S118-14 wurde mit diesem System versehen.

Die rheologischen Untersuchungen dieses Sols zeigen, dass es innerhalb von ca. 2 Monaten stabil bleibt, d. h. keine abrupte Steigerung der Viskosität auftritt. Die Beschichtungseigenschaften sind über diesen Zeitraum also konstant.

Es wurde ein Temperprogramm für die organisch modifizierten Sol-Gel-Systeme optimiert. Dafür wurde ein Punkt des „Überganges Hydrophob → Hydrophil“ bestimmt. Ab 300°C wurden hydrophobe Eigenschaften erhalten. Da das Ziel darin bestand, eine hydrophobe Beschichtung zu erhalten, aber eine möglichst geringe Einbrenntemperatur zu wählen, wurden alle weiteren Proben bei dieser Temperatur eingebrannt..

Durch die Weißlichtinterferometer-Untersuchung konnten wichtige Aussagen zum Einsatz von Partikeln und deren Wirkung auf die Topographie der Proben erhalten werden. Sowohl die Menge der Partikel, wie auch das Verhältnis von größeren zu

feineren Partikeln spielt hier eine essenzielle Rolle für die Entformungseigenschaften. An dieser Stelle soll festgehalten werden, dass durch den Einsatz der feinen keramischen Partikel eine polierte Oberfläche rauer wird, d.h. Kunststoffteile mit Hochglanzoberflächen können durch Einsatz des hier favorisierten Sol-Gel-Systems nicht erhalten werden. Diese zusätzliche Rauigkeit ist jedoch sehr definiert, was wiederum als Vorteil gesehen werden kann: die Oberfläche einer Werkzeugform muss also ggf. nicht zwingend poliert werden.

Ziel des Projektes war es, komplexe Geometrien wie Auswerfer von Spritzgießwerkzeugen zu beschichten. Die Applikation des Sols auf eine komplexe Geometrie ist nur durch Sprühen möglich. Im Projektverlauf wurden Sole so weiterentwickelt, dass sie mittels Sprühen zu einer gleichmäßigen Schicht verarbeitet werden können.

Umfangreiche Untersuchungen zum Zusammenhang von Lagenanzahl, Rauigkeit und Entformungskraftmessung zeigen den Trend, dass zwischen 10 und 20 Lagen ein Optimum hinsichtlich der Entformungskraft gefunden wird. Es wird davon ausgegangen, dass eine vollständige Bedeckung der Oberfläche und aller Strukturdetails erreicht werden muss. Dieser Zustand ist offensichtlich ab 10 Lagen erreicht, womit dieses Plateau zu erklären ist. Die Schichtdicke dieser Proben liegt zwischen 9µm (10 Lagen) und 14µm (20 Lagen).

Auf Basis der Entwicklungsergebnisse hat WZR die Marke CerCoat[®] angemeldet. Unter dieser Marke sollen Sol-Gel-Beschichtungen für den Einsatz in Spritzgießwerkzeugen vertrieben werden.

4.2 Vergleich mit dem Stand der Technik

Die Verarbeitung von Kunststoffen unter einer Shore Härte A von 60 ist in der Anwendung problematisch und einhergehend mit schlechten Entformungseigenschaften. Unter Einsatz von aufgerauten Oberflächen und Werkzeugbeschichtungen wie z.B. TiN ist eine reproduzierbare und effiziente Entformung nicht darstellbar. Der Einsatz von silikon-oder wachsbasierten Trennmitteln bietet beste Entformungseigenschaften, jedoch auch Nachteile, in der weiteren Fertigung z.B. für Dekorationstechniken wie Metallisierung oder Lackierung, in der Kontaminierung der Arbeitsumgebung und der Schädigung der Gesundheit des Arbeitspersonals. Im Projektverlauf wurde für die Verarbeitung von sehr weichen thermoplastischen Kunststoffen auf Basis von Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) und thermoplastischen Elastomer (TPE) das Entformungsverhalten für strukturierte Oberflächen deutlich verbessert. So konnte, für eine feinerodierte Oberfläche, mit einem Sol-Gel auf Basis Methyltriethoxysilan (MTES) das Haftmoment für EVA und TPE um ca.20% reduziert werden.

Auch konnte die Haftung an polierten Oberflächen reduziert werden, aber nur unter der Einschränkung der verlorengegangenen Brillanz der Formoberfläche.

Das Auftragen der Sol-Gel-Schichten ist durch Tauch- oder Sprühapplikationen durchführbar. Geschlossene Kammern sind nicht notwendig und reduzieren das Investment für aufwendige Anlagenkomponenten. Das Beschichten großflächiger Werkzeugkomponenten sollte somit zu konkurrenzfähigen Preisen möglich sein. Die notwendige thermische Auslagerung der Schichten kann durch externe Wärmebehandlungsdienstleister durchgeführt werden. Ebenso ist die externe Beschichtung mit den Sol-Systemen von WZR denkbar, da beide Prozessschritte in einem möglichst kurzen zeitlichen und räumlichen Abstand stattfinden müssen.

Neben der Entwicklung haftungsreduzierender Sol-Gel-Beschichtungen ergibt die Anwendung der Sprühapplikation eine interessante Möglichkeit der Oberflächengestaltung für Formwerkzeuge.

Wie nachgewiesen, ist eine strukturierte und rauigkeitsoptimierte Bauteiloberfläche ein Schlüssel zur Reduktion von Haftkräften. Hierzu müssen in der Werkzeugentstehung

Schleif- oder Erodierprozesse angewendet werden, die nicht immer reproduzierbar durchgeführt werden können. Durch mehrmaliges Sprühen der Sol-Gel-Schichten können Rauigkeiten und Strukturen von unterschiedlich ausgearbeiteten Oberflächen generiert werden und mit den antiadhäsiven Eigenschaften der Beschichtung elegant kombiniert werden.

4.3 Ausblick

Im Rahmen dieses Entwicklungsprojektes wurden Sol-Gel-Systeme entwickelt und speziell für TPEs und EVAs optimiert. Diese Entwicklung kann als erfolgreich gewertet werden.

Für den industriellen Einsatz wird es immer notwendig sein, die Beschichtungsparameter wie Abstand, Lagenzahl, Geschwindigkeit usw. anzupassen. Die Oberflächenrauigkeit wie auch die Geometrie eines realen Werkzeuges ist immer ausschlaggebend für die exakte Einstellung der Parameter.

Die Verarbeitung anderer Kunststoffe mit ähnlichen Eigenschaften erfordert höchst wahrscheinlich die Anpassung der Sol-Gel-Systeme. Durch die Vielzahl entwickelter Sol-Gel-Systeme und die gemessenen Eigenschaften ist WZR jetzt schneller in der Lage, Kunden Anpassungen vorzuschlagen und durchzuführen. Neben den konkreten Entwicklungen wurden grundlegende Zusammenhänge verstanden. WZR hat seine Kompetenz im Bereich der Sol-Gel-Technik in der Projektlaufzeit also sehr deutlich weiterentwickelt. Beschichtungen werden unter der Produktbezeichnung CerCoat® verkauft.

Die im Projekt gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse ermöglichen es den Projektpartnern zukünftige Aufgabenstellungen für das Entformen von flexiblen Formmassen effizient abzarbeiten. So besteht die Chance am Kunststoffinstitut Lüdenscheid schwierig zu entformende Kunststoffe in dem hergestellten Entformungswerkzeug mit einer Vielzahl von Oberflächenstrukturen und Beschichtungen (u.a. Sol-gel-Schichten) zu testen. Das KIMW plant hierzu aktuell die Durchführung eines Verbundprojektes an dem sich Rohstoffherzeuger oder produzierende Unternehmen beteiligen um Entformungsfragestellungen zu klären.

Aus den korrelierten Ergebnissen der mehrlagigen Schichtsysteme konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Oberflächenkennwerten und festgestellten Haftkräften hergestellt werden. Da leider die vorhergehenden Messungen der einlagigen Schichten dieses Verhalten nicht zeigten werden weitere Untersuchungen dieser Fragestellung notwendig sein. Eventuell sind die zu ermittelnden

Oberflächenkennwerte bei größeren Schichtdicken mit größerer Sicherheit anwendbar (bessere Oberflächenbedeckung der Sol-Gel-Schichten). Dies könnte die Applikation der Schichten erfolgreicher gestalten und die Vorhersagekraft der Kontaktwinkelmessung dramatisch erhöhen.

Die Projektergebnisse werden im März 2015 auf der alljährlichen Werkzeugbautagung am Kunststoffinstitut in Lüdenscheid einem breiten Publikum vorgestellt. Hier erwarten wir eine breite Resonanz für zukünftige Anwendungen der entwickelten Sol-Gel-Schichtsysteme.

Auch sind die abschließenden Untersuchungen bei der Firma Procter & Gamble zu bewerten. Sollten sich die signifikant reduzierten Haftmomente in der Fertigung wiederholt darstellen lassen, könnte sich eine erste Serienanwendung der entwickelten Sol-Gel Schichten ergeben. Für die Umwelt ließe sich der Einsatz von Energie durch kürzere Zykluszeiten reduzieren, die Ressourceneffizienz durch geringere Ausschussquoten erhöhen und der Einsatz von internen und externen Formtrennmittel reduzieren.