1 Lichtmikroskopie

1.1 Mikroskopie

Mikroskopische Untersuchungsmethoden stellen häufig die direkteste und beste Möglichkeit dar, die inneren strukturellen Merkmale von Kunststoffen zu erfassen und zu beurteilen. Da einzelne Moleküle lichtmikroskopisch nicht auflösbar sind, können nur übergeordnete Strukturen oder Beeinflussungen von größeren Bereichen identifiziert und beurteilt werden. Aufgrund des Aufbaus der Kunststoffe sind mehrphasige Systeme, wie teilkristalline Thermoplaste, Polymermischungen sowie gefüllte und verstärkte Kunststoffe leichter mikroskopisch zu beurteilen als amorphe ungefüllte Kunststoffe.

Durch geeignete Präparation und Eingriffe in die Beleuchtungsanordnung bzw. durch geeignete Wahl eines Detektors kann das unterschiedliche Reflexions- und Absorptionsvermögen des Materials zur Darstellung genutzt werden. Es können die verschiedensten Aufgabenstellungen untersucht werden.

Die häufigsten Verarbeitungs- und Beanspruchungsschäden von Formteilen, die mit Dünnschnitt- und Dünnschliffverfahren erkennbar sind, sind in Tabelle 1.1 dem im Normalfall geeignetsten Mikroskopieverfahren zugeordnet.

Tabelle 1.1 Mikroskopieverfahren für die Schadensanalyse

Al-Interferenzkontrast	DL, polarisiert	DL-Phasenkontrast	AL-Dunkelfeld	Durchlicht (DL)	Auflicht (AL)	Mit Mikroskop erkennbar bei Dünnschnitt und Dünnschliff	Untersuchung (Verarbeitungs- und Beanspruchungs-fehler)
	•					Scherorientierung, teilkristalline Thermoplaste	
•		•				Scherorientierung, amorphe Thermoplaste	
				•		Scherorientierung, Füll- u. Verstärkungsstoffe	

Tabelle 1.1 Mikroskopieverfahren für die Schadensanalyse *(Fortsetzung)*

AI-Interferenzkontrast	DL, polarisiert	DL-Phasenkontrast	AL-Dunkelfeld	Durchlicht (DL)	Auflicht (AL)	Mit Mikroskop erkennbar bei Dünnschnitt und Dünnschliff	Untersuchung (Verarbeitungs- und Beanspruchungs-fehler)
•					•	Scherorientierung, treibmittelh. Kunststoffe	
			•		•	Pigmentfarben (Regranulat)	
	•					Sphärolithgröße	
				•	•	Faserlängen, Pigmentgröße	
			•	•	•	Fremdmaterial	
•			•			Prägefolien mit Lackaufbau	
	•			•		Lunker	
	•	•				Mikro- und Gefügerisse	
	•					Druckzeitlinien	
	•					Spärolitharme Randzonen	
•	•	•			•	Medienangriffe	
				•		Inhomogene Formmasse	
	•					Kerb- und Spannungszustände	
	•	•	•	•	•	Kalte Masseteilchen	
	•			•	•	Bindenähte	
•	•			•		Schweißnähte	
	•				•	Dickenmessung	

Die physikalischen Eigenschaften, wie sie an genormten Probekörpern bestimmt werden und von den Rohstoffherstellern vermittelt werden, differieren oft mit den im Bauteil realisierten, zumal das Verarbeitungsverfahren und die konstruktive Gestaltung einen erheblichen Einfluss auf die Strukturen und Eigenschaften haben. Mittels der Mikroskopieverfahren sind beispielsweise spezielle Aussagen zu folgenden damit verbundenen Effekten möglich:

- Sphärolithstrukturen (Struktur und Abweichungen vom idealen Zustand durch Verarbeitungsunregelmäßigkeiten und unsachgemäße Verarbeitungsparameter bzw. Mehrfachverarbeitung
- Lunker, Fehlstellen, Bindenähte, Delaminationen
- Anisotropien, Molekülorientierungen und Eigenspannungen
- Verunreinigungen, nicht aufgeschmolzenes Material, kalte Pfropfen, ungleiche Strukturen
- Verteilung und Orientierung von Füll- und Verstärkungsstoffen, Pigmenten

- Verbindung zu Einlegeteilen und anderen Komponenten
- übergeordnete Molekülorientierungen, Eigenspannungen durch innere und äußere Kräfte; Deformationen durch Schadensablauf
- chemische Angriffe, Crazes und übergeordnete Sphärolithstrukturen
- keine Feinstrukturen (Lamellen) oder einzelne Makromoleküle oder direkte Molekülorientierungen
- indirekte Hinweise auf Fehler im Werkzeugaufbau oder Bauteilkonstruktion, Gestalten von Ecken, Radien und Wanddicken, Auswerfermarkierungen
- Schichtaufbauten und -dicken

1.1.1 Einleitung

In der optischen Dokumentation stehen vielfältige Ausrüstungen und Möglichkeiten zur Verfügung, um Objekte von der Übersicht, beispielsweise eines Schadens, bis hin zur detaillierten Aufnahme ihrer Struktur zu erfassen und zu beurteilen. Je nach geforderter Vergrößerung kann die Fotografie, die Makrofotografie, die Makro- oder Mikroskopie angewandt werden, Bild 1.1.

Die Makro- und Mikroskopie siedeln sich dabei in Vergrößerungsbereichen von etwa 5- bis 1000-fach an. Sie dienen dem Menschen im einfachsten Fall als Sehhilfe, um in einem Objekt Details zu erkennen, die mit bloßem Auge nicht mehr „aufgelöst“/erkannt werden können. In der Kunststoffanalyse werden so strukturelle Merkmale erfasst und beurteilt. Meist sind Kunststoffe bei einer lichtmikroskopischen Untersuchung kontrastlos. Durch geeignete Präparation und Eingriffe in den Strahlengang des Mikroskops können das unterschiedliche Reflexions- und Absorptionsvermögen sowie die optische Dichte und die Doppelberechnung von Kunststoffen zur Kontrastentstehung genutzt werden. So können die verschiedensten Themen untersucht werden.

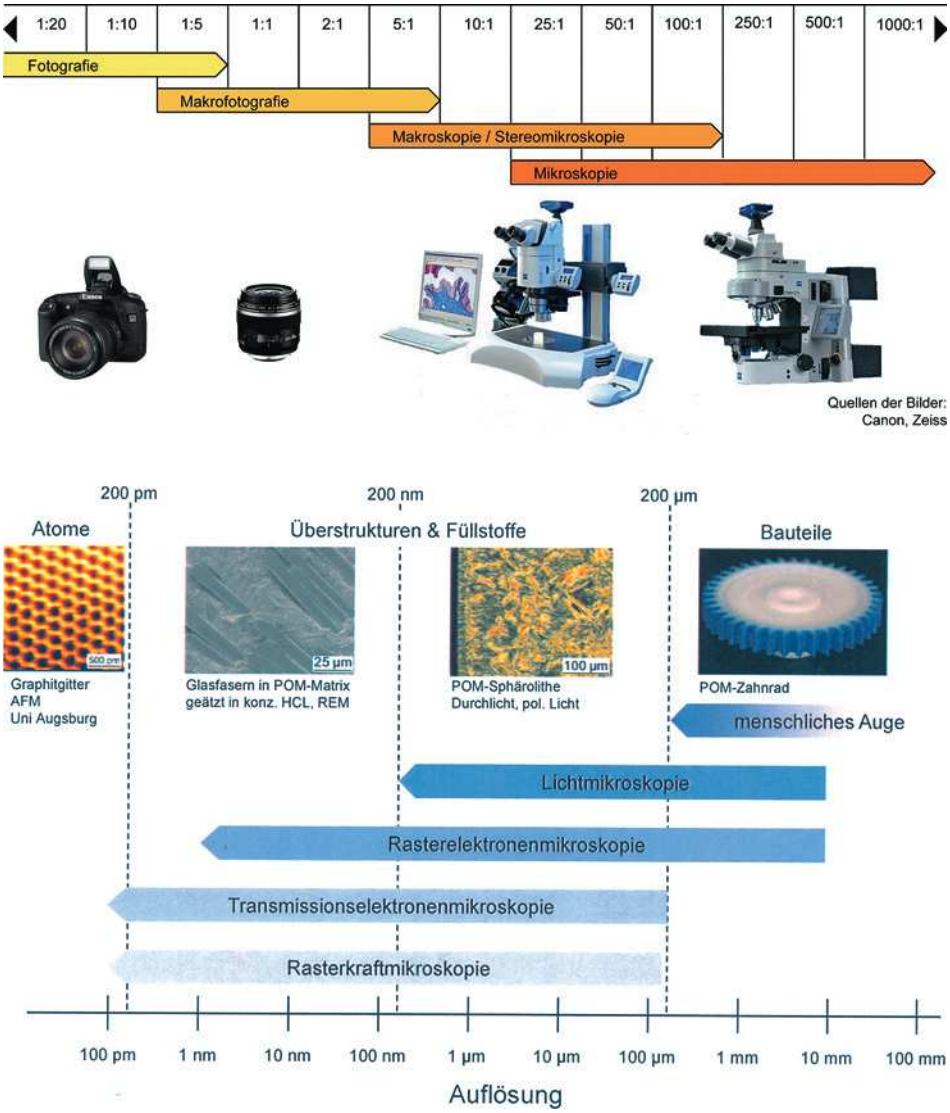

Bild 1.1 Vergrößerungsbereiche der Fotografie, Makro- und Mikroskopie

1.1.2 Grundlagen der Lichtmikroskopie

Um dem Anwender die verschiedenen Kontrastierungsverfahren der Lichtmikroskopie nahezubringen, soll im Folgenden die prinzipielle Funktionsweise eines Mikroskops anhand der dafür erforderlichen Geräte erklärt und durch Beispielaufnahmen illustriert werden. In Bild 1.2 ist ein Lichtmikroskop, wie es sowohl im Durch- als auch im Auflichtverfahren eingesetzt wird, abgebildet.

Eigenspannungen und eingefrorene Orientierungen unterscheiden sich in ihrer Entstehung im Prinzip dadurch, dass eingefrorene Orientierungen im schmelzflüssigen und gummi-elastischen Zustand entstehen und im Einfrierbereich fest fixiert sind. Eigenspannungen entstehen durch unterschiedliche Kontraktionen bei der Abkühlung oder auch durch Krafteinwirkungen. Im normalen Gebrauchszustand sind Eigenspannungen und Orientierungen im polarisierten Licht nur dadurch zu unterscheiden, indem man die Eigenspannungen, die die Kräfte hervorrufen, entspannt oder beseitigt.

Flache Plättchen 35 × 35 × 0,5 mm werden aus PC gespritzt. Bei einer Schmelztemperatur von 300 °C und einer Werkzeugtemperatur von 100 °C ergeben sich gleichmäßige Orientierungen in Fließrichtungen, Bild 2.11 links und mitte. Wird eine identische Probe in einer maximalen, 5 s dauernden Werkzeugtemperatur von 180 °C gespritzt werden diese Orientierungen noch während des Fertigungsprozesses wieder aufgehoben, Bild 2.11 rechts.

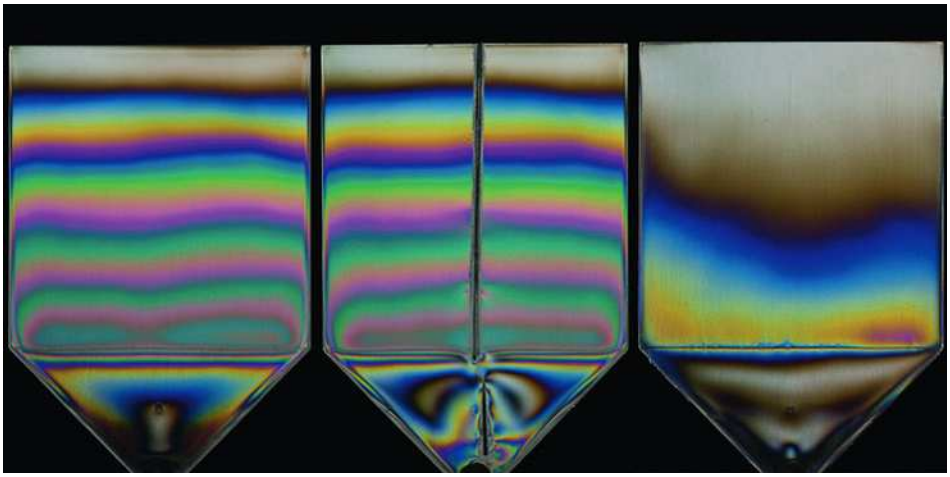

Bild 2.11 Plättchen 35 × 35 × 0,5 mm mit unterschiedlicher Werkzeugtemperatur [Meister]
links: 100 °C
mitte: 100 °C + (5 s)
rechts: 180 °C mit Entlastungsschnitt

Um festzustellen, ob es sich um Orientierungen oder Eigenspannungen handelt, bringt man einen mechanischen Schnitt an. Da sich keinerlei Änderung im Isochromatenbild ergibt, sind deren Ursache eingefrorene Orientierungen.

Im polarisierten Licht zeigen unterschiedliche 18 mm dicke zylindrische Scheiben aus PC unterschiedliche Isochromaten im polarisierten Licht, Bild 2.12. Die Ursache liegt in den ganz unterschiedlichen Fertigungsverfahren. Eine Probe ist druckverfestigt (links), eine normal im konventionellen Spritzguss verfestigt durch Abkühlung (rechts).

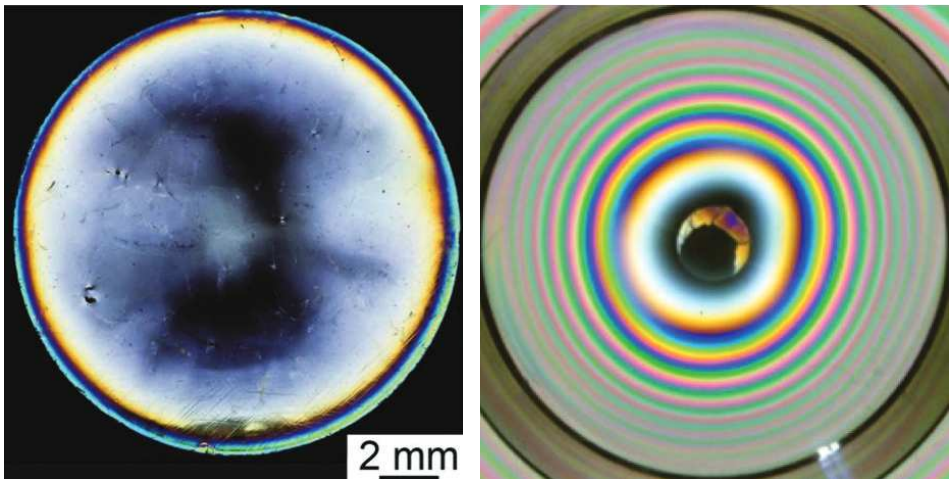

Bild 2.12 Dicke Scheiben (18 mm) aus PC druckverfestigt *(links)* und konventionell *(rechts)* gefertigt [Wildner]

Beide Proben hatten eine Messetemperatur von 270 °C in einem 170 °C warmen Werkzeug. Die druckverfestigte Probe wird mit 800 bar belastet und über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verfestigt und danach isobar abgekühlt. Es besteht also nie eine gefertigte Zweiphasigkeit (fest-flüssig). Die normal abgekühlte Probe wird unter 300 bar gleichmäßig abgekühlt mit klarer Zweiphasigkeit mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die zu Eigenspannungen und eingefrorenen Orientierungen führen, Bild 2.13. Bei der Druckverfestigung erfolgt eine Trennung von Verfestigung und Abkühlung. Die Schmelze wird bis zur Verfestigung komprimiert, anschließend erfolgt die Abkühlung im bereits festen Zustand. Dadurch werden die Eigenspannungen fast vollständig reduziert, die Dimensionsstabiltät mit kontrollierter Schwindung erhöht. Es erfolgt eine genauere Abformung der Werkzeugkontur. Wanddickenunterschiede wirken sich nicht aus.

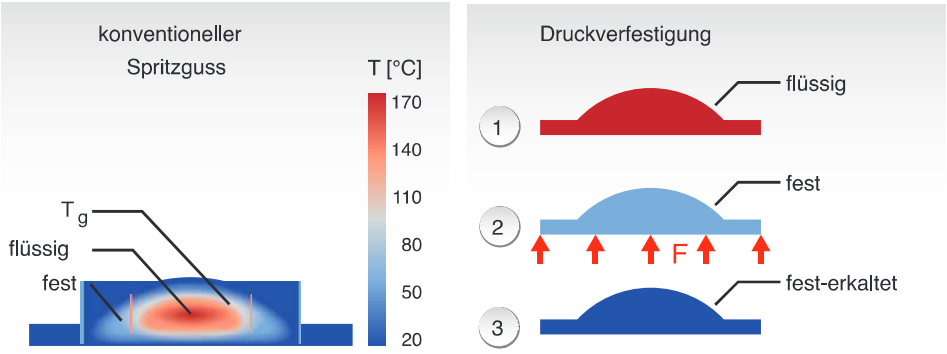

Bild 2.13 Konventioneller Spritzguss *(links)* und Druckverfestigung *(rechts)* [Wildner]

Wegen der unterschiedlichen Ursachen, die zu Isochromaten führen können, kann man zu Bild 2.14 sagen, dass vom Anspritzbereich oben eine Reihe Störungen erkennbar sind, vermutlich starke Orientierungen, hervorgerufen durch die einströmende Schmelze beim Spritzgießen. Rund um das Loch in der Mitte, sind ebenfalls Störungen erkennbar.

Die symmetrischen Farben oberhalb von dem Loch könnten auf eine Bindenaht hindeuten, was bei Kenntnis der Anspritzstelle abgeschätzt werden könnte.

Bei qualitativen Beurteilungen, also wenn keine konkreten Zahlenwerte bestimmt werden sollen, sind solche Verdrehungen durchaus geboten.

Bild 2.14 Spannungsoptische Darstellung eines fehlerhaften Spritzgussteils

Die schwarzen Isoklinen behalten ihre Lage bei, obwohl das Bauteil gedreht wurde, weil die Richtung von Polarisator und Analysator beibehalten wurde.

Die Spannungsoptik ist die einzige Möglichkeit, Orientierungen und Eigen- oder Lastspannungen in durchsichtigen oder zumindest durchscheinenden Kunststoffen sichtbar zu machen, wenn auch durchaus schwierig.

2.1.1.6 Polarisation in der Durchlichtmikroskopie

In der Durchlichtmikroskopie wird die Doppelbrechung gezielt genutzt, um mit Hilfe von polarisiertem Licht ansonsten kontrastarme Kunststoffproben zu untersuchen. Dadurch werden kristalline Strukturen sowie Molekülorientierungen (und ggf. vorhandene Spannungen) sichtbar.

Die Erfahrungen in der Praxis haben gezeigt, dass das Messgerät und die Messelektronik sehr empfindlich auf Änderungen in der Umgebung reagieren und es deshalb notwendig ist, die Messungen in einer gleichbleibend klimatisierten Umgebung durchzuführen. Weiterhin ist es erforderlich, die Kalibrierung mehrmals täglich zu kontrollieren.

Konstant klimatisierte und erschütterungsfreie Umgebung notwendig, Kalibrierung mehrmals täglich.

3.2.2.5 Praktische Vorgehensweise

Tabelle 3.2 Praktische Vorgehensweise Rasterkraftmikroskopie

Probenvorbereitung	Die Stelle der Probenentnahme wird problemspezifisch gewählt. Die Probenoberfläche muss glatt (10 µm), möglichst poliert und planparallel sein.
Probenpositionierung	Der größtmögliche Scanbereich beträgt 100 × 100 µm. Dieser Bereich kann maximal während eines Scans abgebildet werden. Die Punkte für die lokale thermische Analyse werden nach dem Oberflächenscan gewählt
	Planparallele und glatte (max. 10 µm) Proben
Sensorvorbereitung	Der Sensor muss vor der Messung gereinigt sein. Anhaftende Probenreste verfälschen das Ergebnis. Der Sensor wird mit einer geeigneten Belastung (Andruckkraft) auf die Probenoberfläche aufgebracht. Die dadurch verursachte Ablenkung des Lasers muss überprüft werden. Die Qualität einer Messung hängt auch von der Form und des Winkels der jeweiligen Messspitze ab.
Belastung (Andruckkraft)	Die Belastung auf den Sensor wird in nA gewählt und liegt bei der Messung von Kunststoffen zwischen 10 und 50 nA Auslenkung auf dem Fotodetektor.
Scanparameter	Der Sensor hat während des Scanvorgangs eine bestimmte konstante Temperatur; diese liegt meist um 50 °C. Zur gezielten Hervorhebung bestimmter Effekte kann diese erhöht werden. Die Aufnahme des Scans liefert Informationen über die Topografie der Probe und über qualitative Wärmeleitfähigkeitsunterschiede. Anhand dieser Bilder werden bestimmte Punkte für die nachfolgende lokale thermische Analyse ausgewählt.
Messprogramm	Das Messprogramm muss material- und probenspezifisch mit geeigneten Parametern für Start-/Endtemperatur und Heizrate gewählt werden.
Heizrate	Die Heizraten liegen im Vergleich zu den anderen Methoden der Thermischen Analyse sehr hoch. Aufgrund der geringen Probenmenge (Oberflächenbereich) und des kleinen Sensordurchmessers (5 µm) können Heizraten bis zu 100 °C/s erzielt werden. Für die Untersuchung von Kunststoffen sind Heizraten von 5 bis 10 °C/s günstig.
	Heizraten von 5 bis 10 °C/s
Starttemperatur	Die Starttemperatur sollte min. 50 °C unterhalb des ersten erwarteten Effekts liegen. Meist beginnt die Messung bei Raumtemperatur. Es sind aber auch tiefe Starttemperaturen möglich; diese erfordern einen Zusatz, mit Hilfe dessen die komplette Probe gekühlt wird.

Endtemperatur	Um eine sichere Auswertung zu ermöglichen, sollte die Endtemperatur ca. 30 °C oberhalb des zu messenden Effekts liegen. Eine beginnende Zersetzung ist bei dieser Methode nicht so kritisch zu sehen, da in der Regel bei µTA-Messungen kein definiertes Abkühlen und anschließendes 2. Aufheizen erfolgt.
Auswertung/ Interpretation	Nach Durchführung des Scans wird zunächst die Topografie und das Wärmeleitfähigkeitsbild beurteilt. Die Messung der lokalen thermischen Analyse an verschiedenen Stellen wird meist hinsichtlich der Temperaturen ausgewertet.

3.2.2.6 Spritzgussoberflächen PUR

Die Ether bzw. Ester basierten TPU-Platten zeigen an der Oberfläche (Tabelle links in Bild 3.6) weder in verschiedenen Shorehärte-Messungen noch in Vertiefung oder Härte Unterschiede. Zug-Dehnung oder Dynamisch-Mechanische-Analyse hingegen (Tabelle rechts in Bild 3.6) zeigen deutliche Unterschiede in den Bulkeigenschaften beider Proben. Mechanische (Indenter = Härteprüfungen) Messungen am Querschnitt (Diagramm Mitte in Bild 3.6) zeigen einen Anstieg im Modul der Ester basierten Proben von der Oberfläche in das Bulk der Spritzgussplatte.

Die Rasterkraftmikroskopie (Materialkontrastbilder) an entsprechenden Stellen des Querschnitts (Bild 3.6 unten) erklärt diese vermeintliche Diskrepanz und zeigt eine deutliche Zunahme in der Kristallinität der Esterprobe im Bulk im Vergleich zur amorphen Oberfläche auf. In der lamellar kristallinen Struktur mit Dimension im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, liegt nicht nur die verbesserte Makromechanik der Bulkprobe, sondern auch deren milchige Trübung begründet.

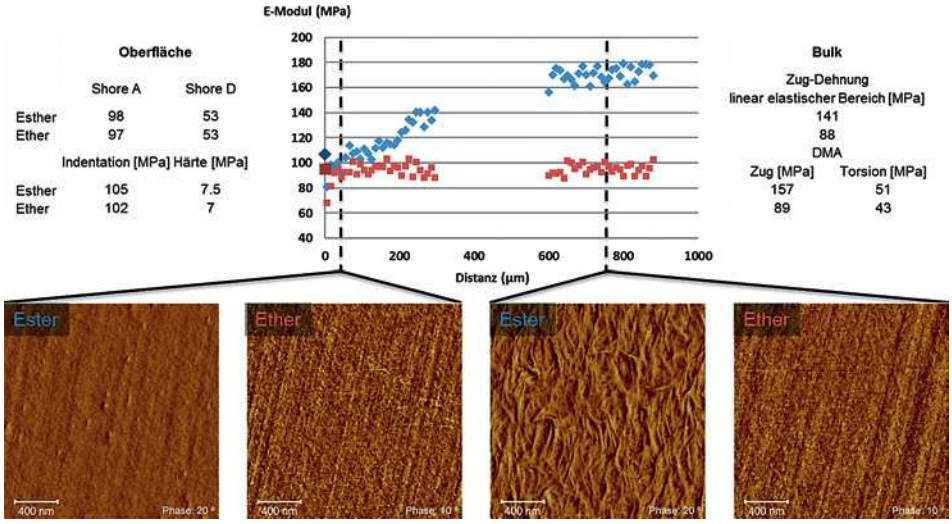

Bild 3.6 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zweier via Spritzguss hergestellter Polyurethan-Platten

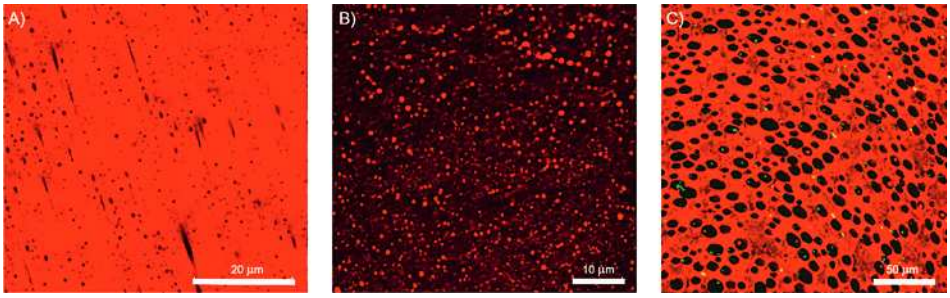

Bild 4.3 Angefärbte Polymerblends von ecovio® und Polyamid/Polyethylen.
A) Selektive Anfärbung der ecoflex®-Phase eines ecovio®-Blends durch Lumogen Rot, gelöst in Ethanol.
B) Selektive Anfärbung der Polymilchsäure eines ecovio®-Blends durch Fluorol Yellow, gelöst in Ethanol
C) Selektive Anfärbung der Polyamidphase in einem Blend mit Polyethylen durch eine Neocarmin®-Lösung

Bild 4.4 zeigt eine weitere Anwendung der PA-Färbung von Polyamid mit Neocarmin®. In einer 90 : 10 PP/PA-Mischung wurde die Oberfläche mit Neocarmin®-Fluoreszenzfarbstoff gefärbt, der nur mit der PA-Komponente wechselwirkt. Die Anregung wurde durch Bestrahlung mit grünem Licht (568 nm) durchgeführt und auf der Emissionsseite eines Langwellenpassfilters (LP590) durchgeführt. Bild 4.4 zeigt das grün fluoreszierende PA in grün und die PP-Matrix in schwarz.

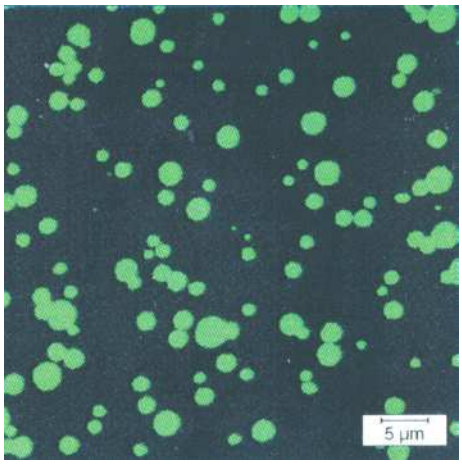

Bild 4.4
CLSM-Fluoreszenzbilder einer Anschnittfläche eines PP/PA-Blends nach Einfärbung mit Neocarmin®

Eine andere Anwendung für Neocarmin®-Fluoreszenz ist die Mischung von glasfaserverstärktem PES und PA. Kleine Stücke spritzgegossener Pellets wurden vor dem Anfärben mit Neocarmin® angeschliffen und poliert. Im Bild 4.5 sind die PES-Phase und die Glasfasern in grün und die PA-Phase in rot dargestellt. Es wird eine

cokontinuierliche Netzwerkstruktur mit einer Anreicherung von PA um die Glasfasern beobachtet.

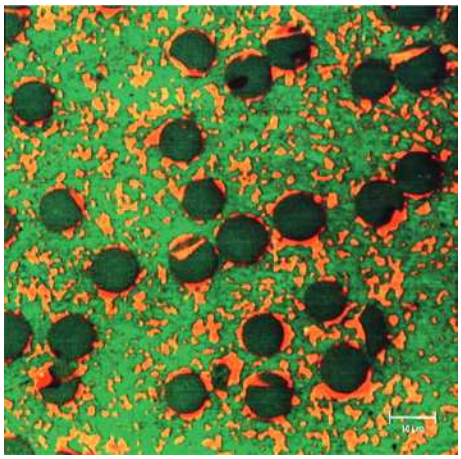

Bild 4.5
Affinität von Polyamid zu Glasfasern nach dem Anfärben mit Neocarmin®; Fluoreszenzbild; rot: Polyamid; grün: PES mit Glasfasern

Noch deutlich stärker zeigt sich die Affinität vom PA zu den Glasfasern bei einer Mischung von Polyamid mit PPS auf Bild 4.6.

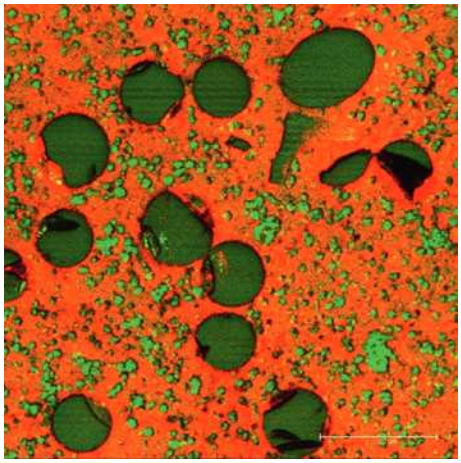

Bild 4.6
Affinität von Polyamid zu Glasfasern
Kombinationsbild Reflexion – Fluoreszenz
rot: Polyamid mittels Neocarmin®
grün: PPS

Als Vergleich mit der Hellfeldmikroskopie zeigt Bild 4.7 den Einschluss eines sogenannten Fischauges aus PE in PA mit dem Vorteil, dass die Materialien in der Fluoreszenzmikroskopie klar erkennbar sind, die Strukturen allerdings weniger deutlich.

Bei nicht oder nur gering leitenden Kunststoffoberflächen akkumulieren die Elektronen an der Oberfläche und können nicht abfließen. Dadurch bilden sich lokale Ladungen, die ihrerseits den Elektronenstrahl negativ im Sinne der Bildbildung beeinflussen.

5.4 Schäden und Artefakte

Kunststoffe erfahren im Rasterelektronenmikroskop nach längerer Belastung mit dem Elektronenstrahl eine thermische Schädigung. Man sollte deshalb versuchen, die Probe nur so kurz wie unbedingt nötig dieser Belastung auszusetzen. Ein Absenken der Beschleunigungsspannung kann auch einen positiven Einfluss haben. Bild 5.6 zeigt durch den Elektronenstrahl hervorgerufene Schädigungen.

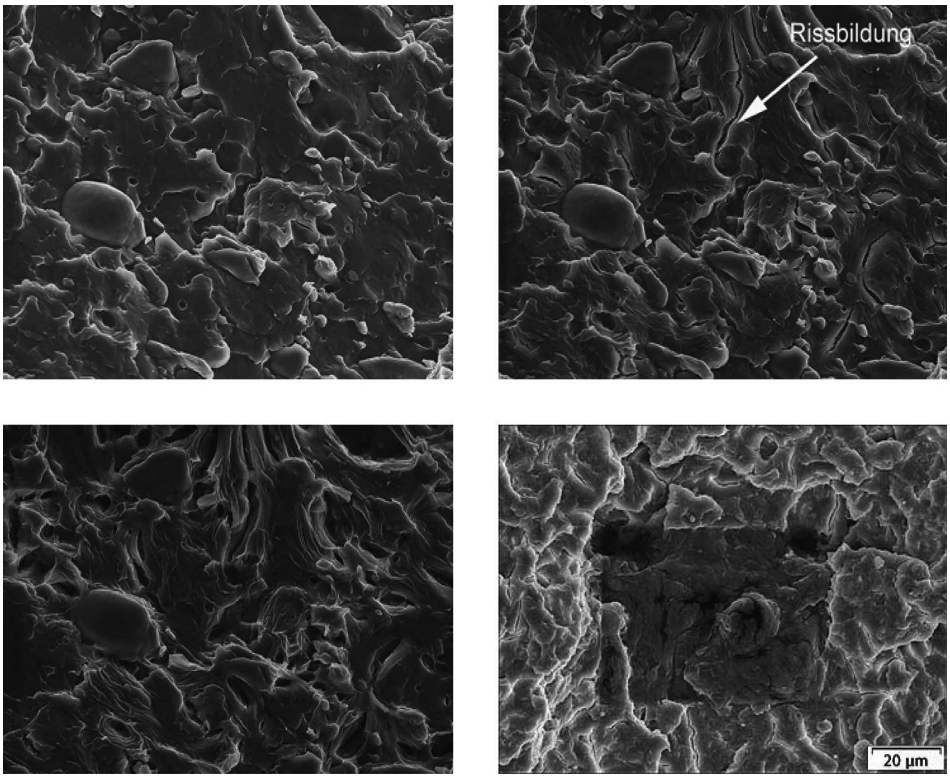

Bild 5.6 POM mit 18 % PTFE und 2 % Silikon Rasterelektronenmikroskop SE, 10 kV [Mörl]
oben links: 2 min belastet
oben rechts: 10 min belastet
unten links: 30 min belastet
unten rechts: Einbrennen der Messfläche

5.4.1 Aufladungen

Bruchflächen von faserverstärkten Kunststoffen oder poröse Proben wie z. B. Schäume lassen sich oft nur unzureichend besputtern und neigen dann während der Abbildung zu starken Aufladungen. Verbesserung bringen hier eine dickere Sputterschicht, ein Absenken der Beschleunigungsspannung und das Arbeiten mit dem Robinsondetektor. Bei Nutzung des Robinsondetektors kommen die RE-Elektronen nicht direkt aus der Oberfläche, somit wird diese weniger von den Aufladungen beeinflusst.

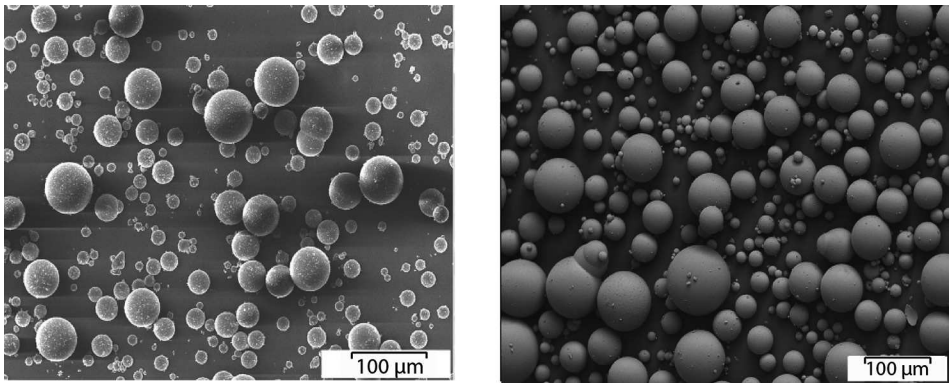

Bild 5.7 Glaskugeln
links: SE-Detektor
rechts: RE-Detektor

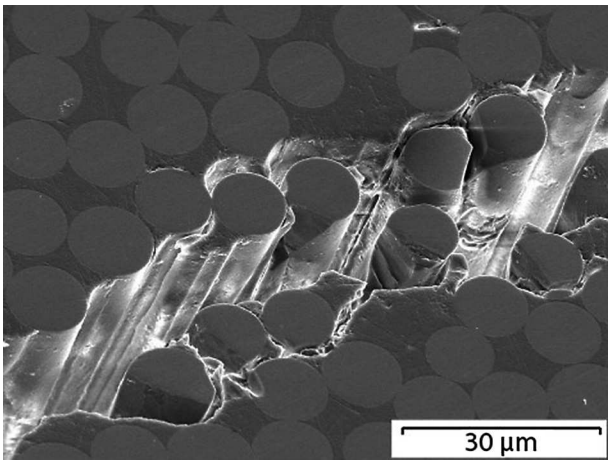

Bild 5.8 VE-Harz+GF, Anschliff, SE-Detektor

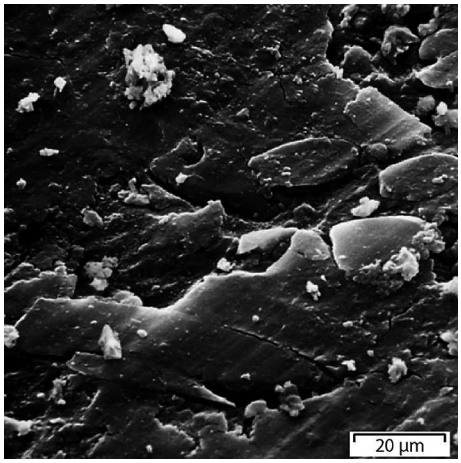

Bild 5.75
Gleitverschleiß von EP-CF gegenüber Kobalt-Basis-Legierung einer Hüftgelenkprothese mit physiologischer NaCl-Lösung. Verschleißminderung durch C-Fasern, bei denen eine tiefe Verankerung im EP notwendig ist. Parallel zur Verschleißfläche liegende Fasern lösen sich nach kurzer Zeit aus der Oberfläche.

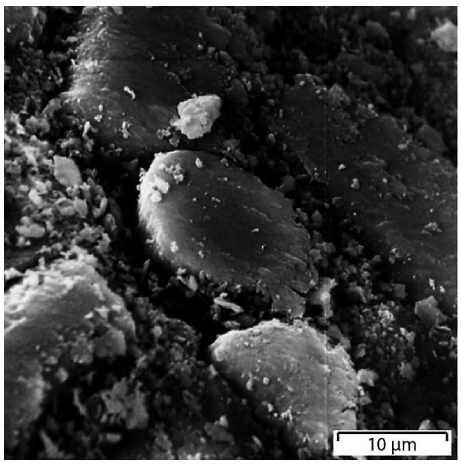

Bild 5.76
Verschleiß an der Tasche eines Lagerkäfigs aus PTFE-GF. Verschleiß betrifft Glasoberflächen mit gut anhaftenden PTFE

5.8.2.2.4 Örtlicher Gleitverschleiß (Pittings)

Eine häufige Art der Verschleißform ist die Pitting-Bildung an geschmierten Zahnflanken. Die kleinen Pfeile in Bild 5.78 geben die Richtung der Gleitverschiebung eines getriebenen und eines treibenden Zahnes an. In Richtung dieser Pfeile wird der Werkstoff der Zahnflankenoberfläche verstreckt. Dabei bilden sich stellenweise verstreckte Fahnen von einigen Millimetern Länge und darunter flachliegenden Spalten. Von derartigen Spalten können unter der Wechselbelastung Schwingungsbrüche ausgehen, deren Ausbreitungsrichtung in Bild 5.78 durch Schlangenlinien angedeutet ist. Die Hauptrichtung der Bruchausbreitung deckt sich mit der Wanderrichtung W der belasteten Punkte auf den Zahnflanken. Schließlich brechen Teile der vom Schwingungsbruch unterwanderten Schuppen ab und hinterlassen Pittings (Grübchen).