

Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die mikro-mechanischen Versagensmechanismen metallisierter Faserverbundkunststoffe

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Ing. (FH) Edin Njuhovic

aus

Bielefeld

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer
Tag der mündlichen Prüfung:	18.12.2017

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2018

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt, meinen Dank aussprechen für die Möglichkeit, meine Arbeit in solch einer exzellenten Umgebung durchführen zu können. Die Diskussionen und Ideen zu dieser Arbeit haben mir stets weitergeholfen. Auch für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen zu präsentieren möchte ich mich bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer, Inhaber des Lehrstuhls für Kunststofftechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein weiterer Dank gilt allen Partnern, die in dem ZIM-Projekt KF2116705MF9 „Entwicklung von Metallisierungsverfahren für kryogene Speicher- und Leitungssysteme für Luft- und Raumfahrtanwendungen“ involviert waren. Insbesondere danke ich Oliver Drescher der Firma Magna Steyr Aerospace, Stefan Glöde und Krzysztof Starzynski der Firma Lüberg Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG und Dr. Volker Strubel der Firma innovationgreen für die Unterstützung und die inhaltlich wertvollen Diskussionen. Für die finanzielle Unterstützung des Projektes bedanke ich mich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.

Für die vielen wissenschaftlichen und erfolgreichen Diskussionen gilt mein besonderer Dank Dr. Felipe Wolff-Fabris, Dr. Manuel Kempf, Dr. Thomas Neumeyer und Dr. Martin Kothmann.

Ich danke Christian Bauer, Anneliese Lang, Ute Kuhn, Alexander Brückner, Andreas Mainz und Marko Weniger für die sehr gute Unterstützung bei der experimentellen Arbeit im Labor und bei den Versuchen. Darüber hinaus danke ich allen ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe für die kollegiale und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Meinen Diplomanden Alexandra Witt und Markus Bräu sei ebenfalls ganz herzlich für sehr gute Unterstützung und Zusammenarbeit gedankt.

Mein besonderer Dank richtet sich an meine Freundin Sabrina und meine Familie, die mich auch in schweren und anstrengenden Zeiten immer unterstützt und motiviert haben.

Kurzfassung

Die Entwicklung von Speichersystemen für z. B. flüssigen Wasserstoff für zukünftige energie- und kosteneffiziente Transportsysteme gewinnt zunehmend an Bedeutung. Aufgrund der hohen gewichtsbezogenen Steifigkeit und Festigkeit von Faserverbundkunststoffen (FVK) sind diese Werkstoffe hierfür von besonderem Interesse. Allerdings zeigen Faserverbundkunststoffe im Vergleich zu Metallen eine sehr hohe Gaspermeation und Leckrate gegenüber Wasserstoff. Durch eine Kupferbeschichtung kann eine hochfunktionale Permeationssperrschicht erzeugt und so eine ausreichend hohe Dichtheit erreicht werden. Der Einsatz kupferbeschichteter FVK für Speichersysteme stellt für einen beständigen Polymer-Metall-Verbund jedoch eine besondere materialwissenschaftliche Herausforderung an die Grenzschicht bzw. die Interphase zwischen dem FVK und der Beschichtung dar. Das Versagen der Interphase durch mechanische Belastungen ist sehr stark von der Adhäsion zwischen abgeschiedener Kupferschicht und Substratoberfläche abhängig. Somit spielen erstens grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen der Oberflächenstruktur der FVK-Substrate und der Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht und zweitens die mikro-mechanischen Versagensmechanismen der beschichteten Substrate unter mechanischen Lasten eine zentrale Rolle der vorliegenden Arbeit. Daher war das Ziel der Arbeit die Haftfestigkeit zwischen duromeren Faserverbundkunststoffen und abgeschiedener Kupferschichten durch eine gezielte Oberflächenbehandlung zu verbessern und mit Hilfe der Schallemissionsanalyse auftretende Versagensmechanismen insbesondere in der Grenzschicht quantitativ zu untersuchen.

Dazu wurden kohlenstofffaser- und glasfaserverstärkte Epoxidharzsubstrate durch mechanische, chemische oder elektrische Oberflächenbehandlungsverfahren vorbehandelt und durch einen stromlosen und galvanischen Abscheideprozess beschichtet. Die Oberflächenstruktur der FVK-Substrate hat je nach Adhäsionsmechanismus einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht. Durch eine nasschemische Behandlung mit Essigsäure von polyestervliesmodifizierten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten konnte die Schälfestigkeit von 0,8 N/mm übertroffen und somit eine alternative schonendere Vorbehandlungsmethode zu der klassischen mit Chromschwefelsäure entwickelt werden. Mit Hilfe der Schallemissionsanalyse konnten die Versagensmechanismen im Schälversuch in adhäsives und kohäsives Versagen in der Grenzschicht klassifiziert werden. Weiterhin war eine Quantifizierung der Anteile der einzelnen Grenzschichtversagensmechanismen möglich. In quasistatischen Zugversuchen konnten die Signale bei den metallisierten Proben durch die Anwendung von Mustererkennungsverfahren in die Versagensmechanismen Matrixrisse, Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen, Faserbrüche und Grenzschichtversagen Substrat-Beschichtung klassifiziert werden.

Abstract

The development of storage systems for i.e. liquid hydrogen for future energy and cost efficient transport systems is becoming increasingly more important. The use of fibre-reinforced plastics for lightweight vessels are of special interest due to their high stiffness and strength to weight ratio. However, fiber reinforced plastics have very high permeability and leakage rates for hydrogen compared to metal. To meet these high leak-tightness requirements a copper coating can be used as a highly functional permeation barrier. But the use of copper coated fibre reinforced plastics for storage systems presents a specific challenge for a stable polymer metal composite regarding the interphase between the composite substrate and the coating. Failure of the interphase due to mechanical loadings strongly depends on the adhesion between the deposited copper and the substrate surface. Therefore, fundamental structure-property relationships between the surface structure of the composite substrate and the adhesion of the copper coating and secondly the micro-mechanical failure mechanisms of the coated substrate under mechanical loadings play a major role in this work. Thus, the goal of the work was to improve the adhesion between thermoset fibre-reinforced plastics and electroplated copper coatings by a specific surface treatment and to quantitatively investigate occurring failure mechanisms particularly within the interphase by means of acoustic emission analysis.

For this purpose carbon and glass fibre-reinforced epoxy substrates were pre-treated with a mechanical, chemical or electrical pre-treatment method and coated by an electroless/electrolytical plating process. As a result the surface structure of the composite substrate significantly influences the resulting peel strength depending on the existing adhesion mechanism. The peel strength of 0,8 N/mm could be exceeded by chemical treatment of a polyester fleece modified GFRP-Substrate with acetic acid and hence an alternative more gentle pre-treatment method to chromic acid could be developed. Two different failure mechanisms within the interphase could be correlated with the results from acoustic emission signal analysis during peel testing, namely adhesive and cohesive failure. Furthermore, a quantification of the amount of each interphase failure mechanism was possible. During quasistatic tensile testing, differences in peak frequency, frequency distribution and the use of pattern recognition techniques allowed classifying the signal into three failure mechanisms for the uncoated samples and four failure mechanisms for the coated samples, namely matrix cracking, fibre-matrix interface failure, fibre breakage and substrate-coating interface failure.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand der Technik	6
2.1	Barriereigenschaften von Faserverbundkunststoffen	6
2.2	Metallisierung von Faserverbundkunststoffen	11
2.2.1	Metallische Beschichtungsprozesse	13
2.2.1.1	Überblick	13
2.2.1.2	Stromlose und elektrochemische Metallabscheidung	14
2.2.2	Adhäsionsmechanismen	17
2.2.2.1	Mechanische Adhäsion	19
2.2.2.2	Elektrostatische Theorie	20
2.2.2.3	Diffusionstheorie	21
2.2.2.4	Adsorptionstheorie	21
2.2.3	Oberflächenbehandlungsverfahren für Faserverbundkunststoffe	22
2.2.3.1	Mechanische Verfahren	23
2.2.3.2	Chemische Verfahren	28
2.2.3.3	Elektrische Verfahren	30
2.3	Charakterisierung der Interphase metallisierter Faserverbundkunststoffe	35
2.3.1	Messverfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit	35
2.3.2	Schallemissionsanalyse bei metallisierten Faserverbundkunststoffen	37
3	Gegenstand und Zielsetzung der Arbeit	42
4	Materialien	45
4.1	Duomere Matrix	45
4.2	Verstärkungsfaser	46
4.3	Oberflächenmodifikatoren	47
4.4	Kupferbeschichtung	47

5	Experimentelle Durchführung	48
5.1	Herstellung der Substrate	48
5.2	Oberflächenvorbehandlung	50
5.2.1	Sandstrahlen	50
5.2.2	Chemisches Ätzen	51
5.2.3	Atmosphärendruckplasma (AD-Plasma)	52
5.3	Stromlose und elektrochemische Metallabscheidung	53
5.4	Charakterisierung der Materialien	56
5.4.1	Charakterisierung der Faserverbundkunststoffe	56
5.4.2	Charakterisierung der metallisierten Faserverbundkunststoffe	61
6	Ergebnisse und Diskussion	68
6.1	Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Haftfestigkeit metallisierter Faserverbundkunststoffe	68
6.1.1	Sandstrahlen	69
6.1.2	Chemisches Ätzen	79
6.1.2.1	Unmodifizierte FVK-Substrate	80
6.1.2.2	Polyestervliesmodifizierte FVK-Substrate	85
6.1.2.3	Polycarbonatmodifizierte FVK-Substrate	92
6.1.3	Atmosphärendruckplasma	102
6.2	Identifikation der Grenzschicht-Versagensmechanismen anhand der Schallemissionsanalyse	113
6.3	Identifikation der Versagensmechanismen unter Zugbelastung anhand der Schallemissionsanalyse	125
7	Zusammenfassung und Ausblick	144
7.1	Zusammenfassung	144
7.2	Ausblick	147
	Literaturverzeichnis	148

Nomenklatur

Liste der verwendeten Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AD	Atmosphärendruck
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CrO ₃	Chromtrioxid
Cu	Kupfer
CVD	chemical vapor deposition
DIM	Diiodmethan
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEM	Feldemissionsmikroskop
FVK	Faserverbundkunststoff
GFEP	glasfaserverstärktes Epoxidharz
GFK	glasfaserverstärkter Kunststoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HDPE	High Density Polyethylen
HDT	Hit Definition Time
HLT	Hit Lockout Time
LCM	Liquid Composite Moulding
LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
LH ₂	Flüssigwasserstoff
ND	Niederdruck
Ni	Nickel

OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Verfahren
PAN	Polyacrylnitril
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
Pd(hfa) ₂	Pd(II)-hexafluoroacetylacetonate
Pd	Palladium
PDT	Peak Definition Time
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PES	Polyester
PET	Polyethylenterephthalat
TiO ₂	Titandioxid
PI	Polyimid
PGDS	Pulsed-Gas-Dynamic-Spraying
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	physical vapor deposition
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAN	Styrol-Acrylnitril
SEA	Schallemissionsanalyse
SE	Schallemission
Sn	Zinn
SVHC	Substances of Very High Concern
VARTM	Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding
WBL	Weak Boundary Layer
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Zfb	Zwischenfaserbrüche

Liste der verwendeten Symbole

A	Amplitude
A_g	geometrische Oberfläche
α	Abzugswinkel
A_w	wahre Oberfläche
b	Breite der abgezogenen Fläche
C	Klassenanzahl
C_f	Konzentration an der Feedseite
C_p	Konzentration an der Permeatseite
D	Korngröße
D_i, D_j	mittlere Abstände aller Klasselemente
D_{ij}	Abstand der Klassenmittelpunkte
d_P	Strahlmitteldurchmesser
d_s	Plasmastrahldurchmesser
e^-	Elementarladung
E_{abs}	Absolute Energie
E_{ad}	freigesetzte elastische Energie aus adhäsivem Versagen
E_F	freigesetzte elastische Energie aus Faserbrüchen
E_{FM}	freigesetzte elastische Energie aus Faser-Matrix-Interface-Versagen
E_{ges}	gesamte freigesetzte elastische Energie
E_{ko}	freigesetzte elastische Energie aus kohäsivem Versagen
e_{ko}	relativer Anteil an kohäsivem Versagen
E_M	freigesetzte elastische Energie aus Matrixrissen
E_P	kinetische Energie eines Sandstrahlpartikels
ε	Dehnung
E_{SB}	freigesetzte elastische Energie aus Grenzschichtversagen
e_{SB}	relativer Anteil des Grenzschichtversagens zwischen Substrat und Beschichtung
F	Faraday-Konstante
F_a	flächenbezogene Kraft
F_c	Abzugskraft

f_c	Frequenzschwerpunkt
F_i	Haftkraft
f_p	Peak Frequenz
γ_l	Oberflächenspannung der jeweiligen Flüssigkeit
γ^d	disperse Anteil der Oberflächenspannung
γ^p	polare Anteil der Oberflächenspannung
γ_s	Oberflächenspannung des Festkörpers
G_c	Bruchenergie bzw. kritische Energiefreisetzungsrate
I	Stromstärke
l_n	Messstrecke
$Z(x)$	Profilwerte des Rauheitsprofils
M	molare Masse
m	Masse des elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes
Me	Metallatom
Me^{z+}	Metallionen
n	Anzahl der Plasmascans
P	Permeationszahl
p_f	Druck an der Feedseite
p_l	Luftdruck
p_p	Druck an der Permeatseite
Q	Ladung
R	Davies-Bouldin-Index
R_a	Mittenrauwert
ϱ_P	Strahlmitteldichte
R^{z+}	Reduktionsmittel, oxidiert
R_z	Rautiefe
SiC	Siliciumkarbid
σ_H	Haftfestigkeit
σ_P	Schälfestigkeit
σ_V	Verbundfestigkeit
σ	Zugspannung

t_s	Plasmaeinwirkzeit
t	Elektrolysezeit
τ	Tou-Index
θ	Kontaktwinkel
$U(t)$	Spannung
v_d	Düsengeschwindigkeit
v_P	Strahlmittelgeschwindigkeit
z	Ladungszahl

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Der Einsatz von Faserverbundkunststoffen in der Automobil- sowie in der Luft- und Raumfahrt-industrie ist in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gewachsen und zählt mit zu den wichtigsten Maßnahmen für die Entwicklung von zukünftigen energie- und kosteneffizienten Transportsyste-men. Dabei ist die Gewichtsreduktion einer der bedeutendsten Faktoren. Derzeitige Forschungs-schwerpunkte für den Einsatz von FVK beziehen sich nicht nur auf Strukturbauteile, sondern auch auf Speichersysteme für z. B. flüssigen Wasserstoff.

Wasserstoff ist ein effizienter und sauberer Treibstoff, der die Speicherung und den Transport von erneuerbaren Energien ermöglicht [1]. Als Energieträger tritt Wasserstoff in Konkurrenz zu den konventionellen Energieträgern wie Erdgas, Propan, Benzin oder Diesel [2]. Aufgrund der im Vergleich zu konventionellen Treibstoffen relativ geringen volumetrischen Energiedichte von gasförmigen Wasserstoff sind neuartige Speicherformen in der Entwicklung (Abb. 1.1). Die Ener-giedichte von Energiespeichern bestimmen die Betriebs- und Nutzungsdauer der Systeme und bezieht sich auf die Energiemenge bezogen auf das Volumen (volumetrisch) und das Gewicht (gravimetrisch) des Speichersystems. Beide Energiedichten sollten möglichst hoch sein, damit das Speichersystem wenig Platz einnimmt bzw. wenig wiegt. Flüssiger Wasserstoff (LH₂) ist hierbei von besonderem Interesse, da er eine mit Erdgas vergleichbare massenspezifische Energiedichte hat. Zudem ist die Speicherung von flüssigem Wasserstoff effizienter als in einem Metallhydrid-speicher, da das Gesamtsystem eines Metallhydridspeichers bei halber Menge an Wasserstoff doppelt so schwer ist wie das Gesamtsystem eines Flüssigspeichers [3, 4].

Kryogene Tanksysteme speichern Wasserstoff in flüssiger Form bei sehr tiefen Temperaturen (20 K, ca. -253 °C) und relativ niedrigen Drücken (bis max. 10 bar). Heutige LH₂-Speichersysteme für automobiler Anwendungen bestehen aus doppelwandigen zylindrischen Edelstahlbehältern und einer Nebensystemkapsel, in der sich Ventile, Sensoren und Wärmeübertrager befinden. Das weltweit erste im Serieneinsatz erprobte LH₂-Speichersystem wurde von Magna Steyr hergestellt (Abb. 1.2). Das Tanksystem wird im BMW Hydrogen 7 eingesetzt, mit dem die Reichweite der Limousine um 200 km erweitert wird [5]. Die Isolation des Tanks entsteht durch ein im Zwischen-raum erzeugtes Vakuum mit mehreren Aluminium- und Glasfaserschichten zur Reduktion der Wärmeeinstrahlung und entspricht der Isolationswirkung einer 17 Meter dicken Styroporschicht.

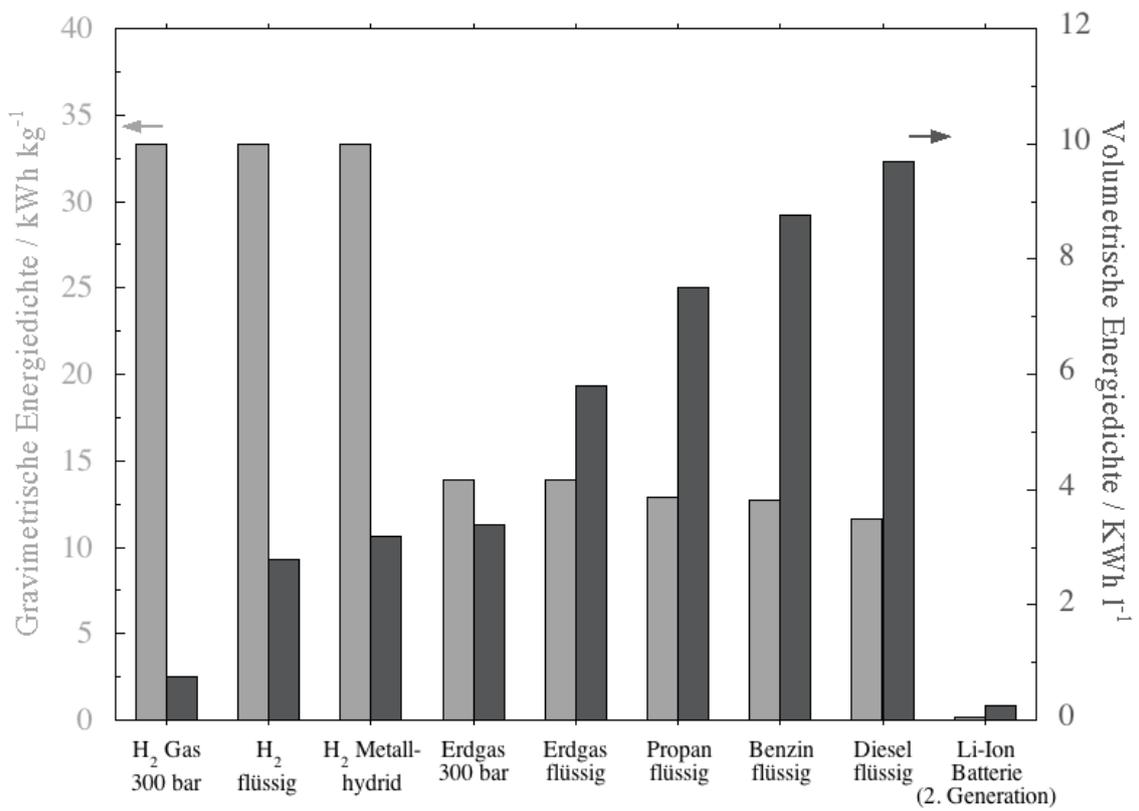


Abb. 1.1: Energiedichten verschiedener Energieträger und Speicherformen

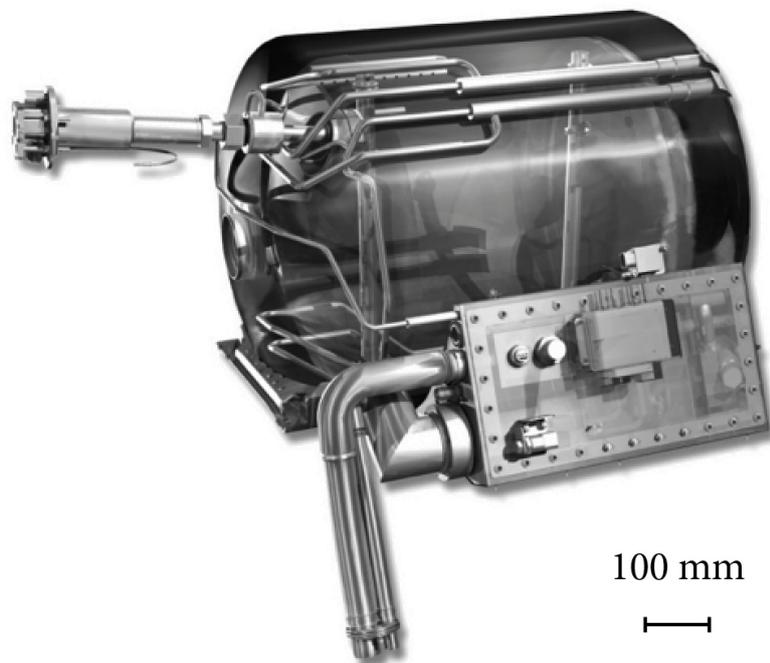


Abb. 1.2: Röntgenansicht eines Flüssigwasserstoff-Speichersystems mit doppelwandigem Edelstahlzylinder des BMW Hydrogen 7 (Quelle: Magna Steyr)

Dennoch ist ein geringer Wärmeeintrag physikalisch nicht zu vermeiden. Das bedeutet, dass ein geringer Teil des flüssigen Wasserstoffs mit der Zeit verdampft. Jedoch treten erste Abdampfungen, die sehr gering sind, nach einer Parkzeit von mehr als 17 Stunden auf. Die als Standzeit bezeichnete Phase bis zur kontrollierten Entleerung eines zur Hälfte gefüllten Wasserstofftanks beträgt ca. 9 Tage. Danach ist es möglich im Wasserstoff-Modus noch etwa 20 km zurückzulegen. Für die Speicherung von ca. 9 kg flüssigen Wasserstoff ergibt sich ein Tankgewicht von über 160 kg (ohne Wasserstoff). Ein Speichersystem aus Edelstahl ist somit fast 20-mal schwerer als die maximal speicherbare Menge an LH_2 [6].

Um das Gewicht des Speichersystems zu reduzieren und gleichzeitig den thermischen Belastungen stand zu halten, wird sowohl in der Automobil- als auch in der Luft- und Raumfahrtindustrie an kryogenen Speichertanks aus FVK geforscht [7–19]. Durch den Einsatz von duromeren FVK kann eine Gewichtsersparnis von etwa 60 % gegenüber Stahltanks erreicht werden [6].

Allerdings zeigen Faserverbundkunststoffe eine sehr hohe Gaspermeation und Leckrate gegenüber Wasserstoff. Deshalb müssen FVK-Behälter für kryogenen Wasserstoff mit hochfunktionalen Permeationssperrschichten ausgestattet werden, welche die Dichtheit des Gesamtsystems sicherstellen und das Hochvakuum zwischen Innen- und Außentank (10^{-5} - 10^{-6} mbar) schützen. Metallische Beschichtungen können diese hohen Anforderungen an die Dichtheit erfüllen (Abb. 1.3) und halten gleichzeitig das Gesamtgewicht im Vergleich zu den neuartigen Typ-III-Tankstrukturen (Metall-Liner mit FVK-Längs- und -Umfangswicklungen, ECE R 110 / ISO 11439) gering.

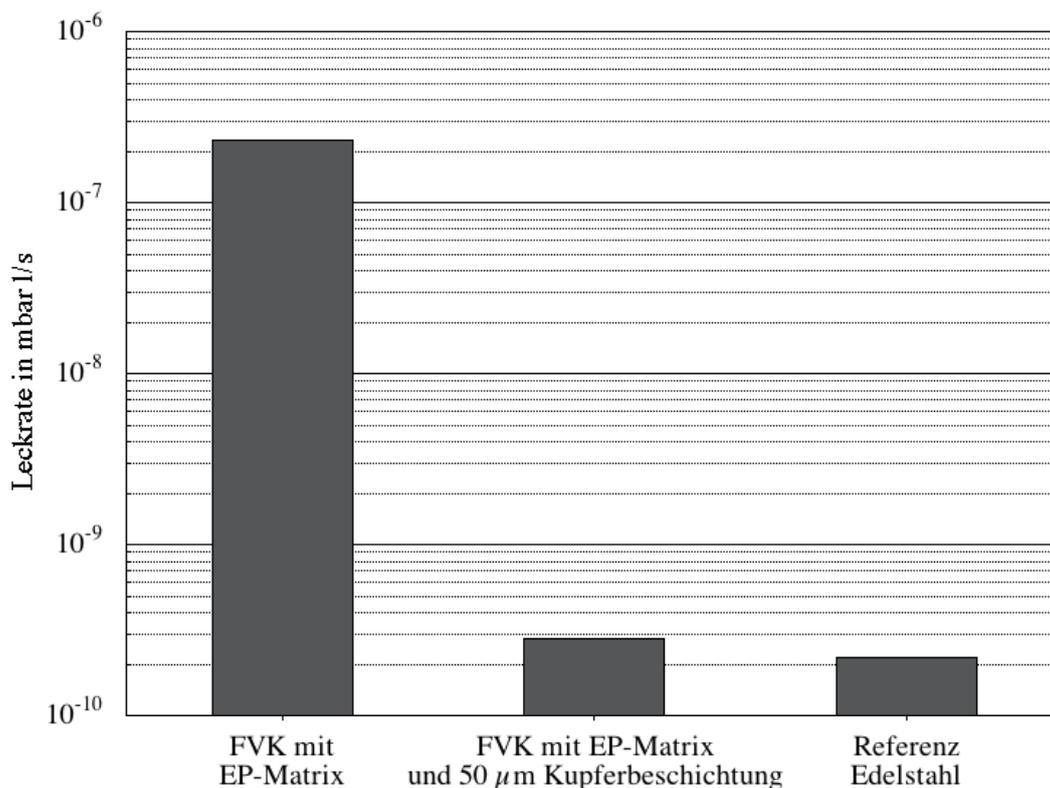


Abb. 1.3: Helium Leckrate verschiedener Materialien [20]

Die komplexe dreidimensionale Geometrie der Tankstrukturen, eine geforderte Bruchdehnung der

metallischen Beschichtung von mehr als 3 % und eine Helium-Leckrate von weniger als 3×10^{-10} mbar l/s schließen den Großteil an Beschichtungsprozessen und -materialien aus. Schultheiss [6] hat gezeigt, dass die Dichtheit des Systems gewährleistet ist, wenn eine Kupferschicht mit einer Dicke von mindestens 50 μm aufgebracht wird. Dies wird durch einen stromlosen und galvanischen Abscheideprozess realisiert. Ein zuvor aufgebrachtener Aktivator sorgt für eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit auf der Polymeroberfläche. Somit konnte in [6] erstmals die Funktionalität eines kupferbeschichteten duromeren FVK-Tanks in Bezug auf Vakuumstabilität bestätigt und ein Demonstrator gefertigt werden (Abb. 1.4). Vor dem Hintergrund einer potenziellen Wasserstoffversprödung des Komposites sehen zukünftige Tankkonzepte aus Sicherheitsgründen eine beidseitige Innen- als auch Außentankbeschichtung vor.



Abb. 1.4: *Kupferbeschichteter Demonstrator aus faserverstärktem Epoxidharz [6]*

Jedoch wurden bisher keine ausreichenden Untersuchungen hinsichtlich der Adhäsion der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht und der Versagensmechanismen der Grenzschicht (*Interphase*) zwischen dem Faserverbundssubstrat und der Beschichtung unter mechanischer Last durchgeführt. Insbesondere der Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die mikro-mechanischen Versagensmechanismen der kupferbeschichteten FVK-Substrate ist bis heute weitestgehend unerforscht. Der hybride Werkstoffverbund wird im Betriebszustand extrem heruntergekühlt. Der Schichtaufbau führt aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser, Matrix und Kupferbeschichtung zu thermisch induzierten interlaminaren Scherkräften, die bei einer zu geringen Haftfestigkeit der Beschichtung zu Delaminationen und Rissen in der Grenzschicht führen können. Der kryogene Speichertank im BMW Hydrogen 7 beispielsweise durchläuft im Einstz mehrere hundert Temperaturzyklen, in denen der Tank durch den Verbrauch und das Abdampfen des Wasserstoffs erwärmt und durch das Befüllen wieder auf extrem niedrige Temperatur abgekühlt wird. Weiterhin kommt es durch den herrschenden Innendruck (max. 10 bar) im Fall einer zylindrischen Tankstruktur zu einem biaxialen Spannungszustand, der Zugspannungen in axialer und radialer Richtung induziert. Diese Betriebslasten beanspruchen verstärkt die Grenzphase und können ebenfalls bei einer unzureichenden Adhäsion zu Delaminationen der

metallischen Beschichtung führen und damit die Funktionalität des Systems stören.

Obwohl bereits einige Studien zur Metallisierung von duromeren Faserverbundkunststoffen existieren, sind aufgrund der neuartigen Technologie und Anwendungsgebiete wenig detaillierte Arbeiten zum Einfluss verschiedener Vorbehandlungsverfahren und deren Prozessparameter auf die Oberflächenstruktur der FVK-Substrate und die Haftfestigkeit galvanisch abgeschiedener Kupferschichten vorhanden. Vor allem liegen unzureichende Informationen über den Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die Schadensentwicklung und -mechanismen in der Grenzschicht der beschichteten FVK-Substrate unter mechanischer Belastung vor. Hierdurch lassen sich entsprechende Designkonzepte für die Entwicklung und Herstellung von z. B. sehr leichten und widerstandsfähigen Speichersystemen ableiten. Auf diese Weise kann das Gesamtgewicht zukünftiger Transportsysteme und somit auch deren CO₂- Ausstoß signifikant reduziert werden. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BMWi geförderten Projektes (ZIM KF2116705MF9) „Entwicklung von Metallisierungsverfahren für kryogene Speicher- und Leitungssysteme für Luft- und Raumfahrtanwendungen“. Das ZIM-Projekt wurde zusammen mit MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG & Co KG Space Technology und der Firma Lüberg Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG durchgeführt.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Barriereigenschaften von Faserverbundkunststoffen

Der Grund für Gasaustritt in FVK-Strukturen ist hauptsächlich auf zwei Phänomene zurückzuführen: die natürliche Gaspermeation in Polymeren und das Auftreten von Mikrorissen, die wie Pfade in dem FVK wirken, durch die das Medium diffundieren kann [21]. Gaspermeation und Gasaustritt sind unbeabsichtigte Effekte, die zu bedeutenden Fehlern führen können. In doppelwandigen kryogenen Speichertanks zum Beispiel würde es zu einem Systemausfall kommen, wenn der Wasserstoff durch die Wand des Innentanks durchdringen und damit das Hochvakuum zur Isolation zerstören würde. Dies war der Grund für das Versagen des Wasserstofftanks der X-33 Raumfähre der NASA aus dem Venture-Star-Programm [22]. Zudem verringert Matrixversagen die Isolationsfähigkeit der Lamine. Der Temperaturanstieg infolge der kleiner werdenden Isolationsgüte führt zu höheren Verdampfungsraten. Dadurch wird die Verwendung eines hoch durchlässigen Tanksystems aufgrund der erhöhten Nachfüllrate unwirtschaftlich. Jedoch wird in Schenk et al. [23] postuliert, dass die Permeation nicht vollständig verhindert werden kann. Das bedeutet, dass in jeder Tankentwicklung eine zulässige Permeationsrate definiert werden muss.

Generell beschreibt die Gaspermeation den Vorgang, bei dem ein Stoff einen Festkörper durchdringt oder durchwandert, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Triebkraft ist hierbei ein Druck- oder Konzentrationsgradient. Der Vorgang kann in drei Teilprozesse unterteilt werden [24]:

1. Adsorption - das Gas wird an der Oberfläche des Festkörpers aufgenommen und in der Oberflächenschicht gelöst
2. Diffusion - das gelöste Gas diffundiert durch den Festkörper durch Poren bzw. molekulare Zwischenräume in Richtung der abnehmenden Gaskonzentration
3. Desorption - das diffundierte Gas wird an der anderen Oberflächenseite des Festkörpers wieder abgegeben

Die Ad- und Desorption verlaufen bei kompakten Materialien sehr schnell gegenüber der Diffusion, sodass dieser Teilprozess der zeitbestimmende Vorgang der Permeation ist. Die Permeation ist

ein temperaturabhängiger Vorgang und lässt sich anhand der Arrhenius-Gleichung beschreiben und nimmt folglich mit sinkender Temperatur ab [25].

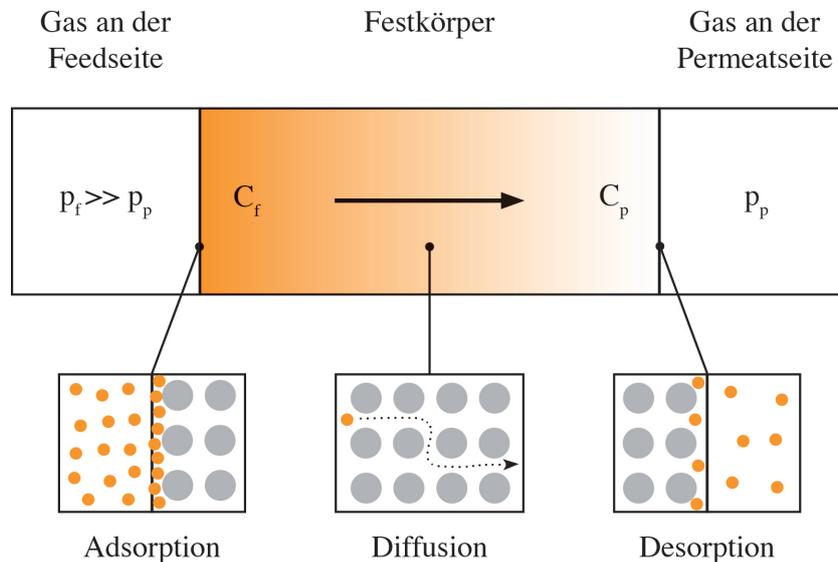


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des eindimensionalen Permeationsvorgangs mit den Teilprozessen Adsorption, Diffusion und Desorption [6]

Faserverbundwerkstoffe mit polymerer Matrix haben im Vergleich zu metallischen Werkstoffen eine signifikant höhere Gaspermeation und folglich auch eine höhere Leckrate. Dies liegt vor allem an der unterschiedlichen Molekül- bzw. Atomstruktur der Werkstoffklassen. In Polymeren haben materialspezifische Eigenschaften wie mittlerer Moleküldurchmesser, Kristallinität oder Packungsdichte einen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsverhalten und damit auf die Gaspermeation [25]. So wird die Diffusion von Gasen mit wachsendem mittlerem Moleküldurchmesser kleiner. Weiterhin sind kristalline Bereiche von Polymeren für Gasmoleküle nahezu undurchdringbar. Auch mit zunehmender Dichte der Matrix vergrößern sich die Barriereigenschaften. Dabei werden die Abstände der einzelnen Polymerketten, zwischen denen Diffusion von Gasmolekülen möglich ist, kleiner [25]. Abbildung 2.2 zeigt die Permeabilität verschiedener thermoplastischer Kunststoffe für Wasserstoff und Helium in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Zunächst einmal wird deutlich, dass zwischen Helium und Wasserstoff nur leichte Unterschiede in der Permeabilität der Polymere vorhanden sind. Daraus ergibt sich die Annahme, dass die Helium- und Wasserstoffpermeation gleichwertig betrachtet werden können. Für das teilkristalline Polyamid (PA) werden die geringsten Permeationswerte erreicht, die ca. eine Größenordnung niedriger sind als bei Polycarbonat (PC). Mit sinkender Temperatur jedoch nimmt die Permeation linear ab.

In faserverstärkten Kunststoffen mit Epoxidharzmatrix zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der Permeation von der Temperatur (Abb. 2.3). Die Permeation nimmt mit sinkender Temperatur ab. Weiterhin wird der signifikante Einfluss der Faserverstärkung auf die Permeation deutlich, die zudem durch Faserart und Faservolumengehalt beeinflusst werden kann. In Abbildung 2.4 ist die Heliumpermeabilität glasfaserverstärkter Epoxidharze (GFEP) in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt bei Raumtemperatur dargestellt. Die Permeation von reinem Epoxidharz ist um etwa

eine Größenordnung höher als die der gemessenen GFEP. Daher ergibt sich, dass die Permeationskonstante der Epoxidharzmatrix wesentlich größer sein muss als die von Glasfasern. In [6] zeigen sich bei Raumtemperatur für Epoxidharze Permeationswerte von $5,7 \cdot 10^{-16}$ mol/m s Pa und für Glasfasern $2,79 \cdot 10^{-22}$ mol/m s Pa. Somit findet die Diffusion in faserverstärkten Epoxidharzen hauptsächlich durch das freie Volumen der Matrix, durch Luft einschlüsse oder andere Hohlräume und entlang der Faser-Matrix-Grenzfläche statt.

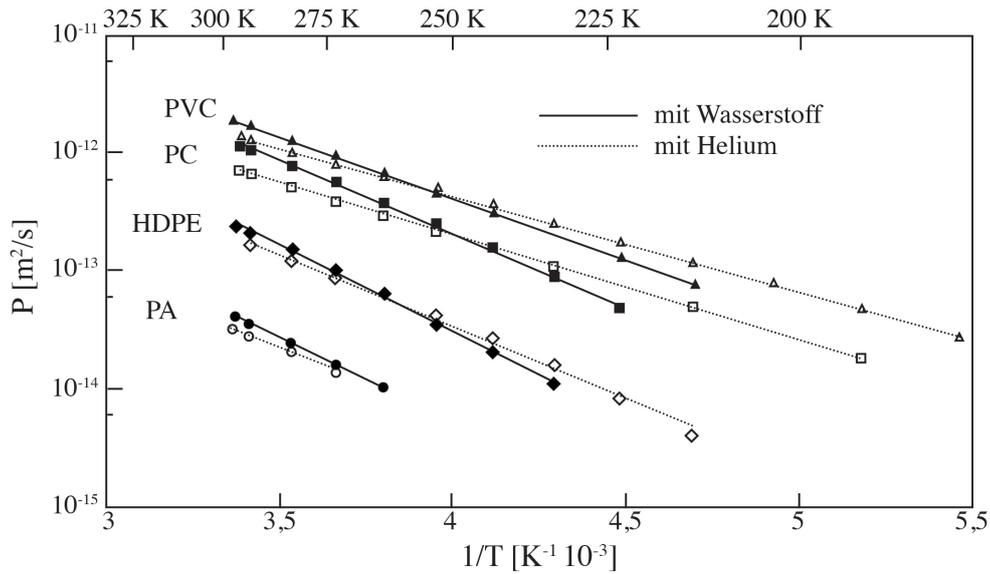


Abb. 2.2: Wasserstoff- und Heliumpermeabilität verschiedener thermoplastischer Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur [25]

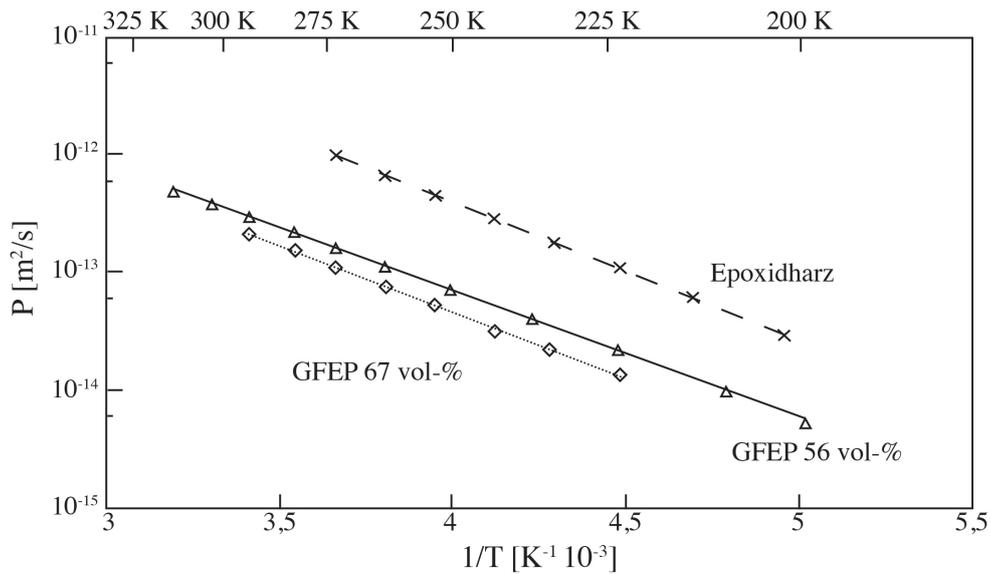


Abb. 2.3: Heliumpermeabilität von GFEP mit unterschiedlichem Faservolumengehalt und reinem Epoxidharz in Abhängigkeit von der Temperatur [25]

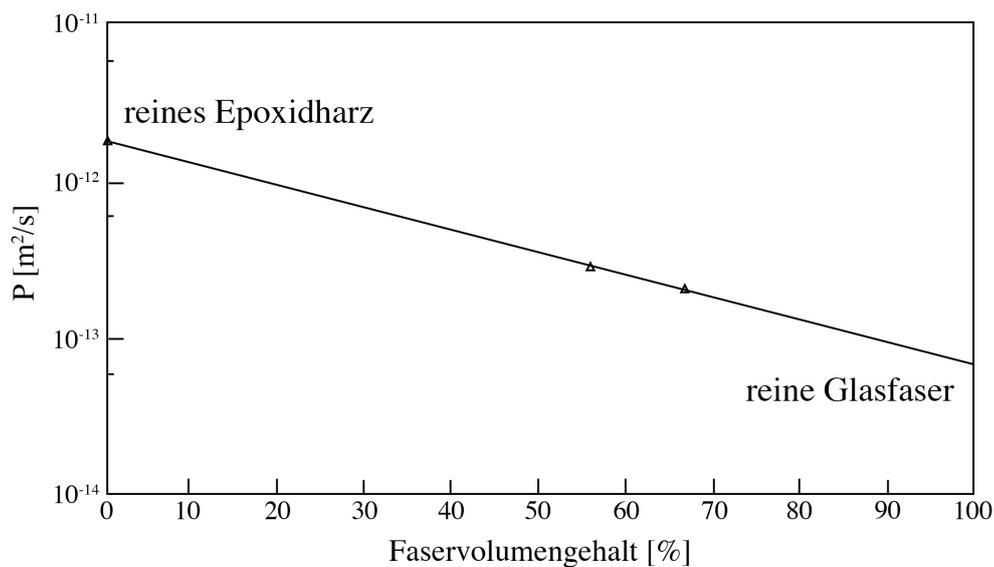


Abb. 2.4: Heliumpermeabilität von GFEP in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt bei Raumtemperatur [25]

Schultheiss [6] untersuchte die Barriereigenschaften kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze (CFEP) in Kombination mit potenziellen Permeationssperrschichten für Leichtbautanks zur Speicherung von flüssigem Wasserstoff. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die gemessenen Helium-Permeationswerte sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die Permeation nimmt mit sinkender Temperatur linear ab und lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung berechnen. Es wurden Werte zwischen $3,73 \cdot 10^{-17}$ und $3,62 \cdot 10^{-16}$ mol/m s Pa^{0,5} erreicht (zum Vergleich Kupfer bei 298 K: $P_{Cu} \approx 10^{-20}$ mol/m s Pa^{0,5}). Es hat sich aber auch herausgestellt, dass - nach der Untersuchung verschiedener metallischer Folien und Beschichtungen und nach Evaluation aller Rahmenbedingungen - stromlos und elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer eine geeignete Permeationssperre für die erforderliche Vakuumstabilität darstellt.

Das zweite Phänomen, durch das der Gasaustritt beschleunigt wird, sind Mikrorisse, die z. B. beim Einsatz in kryogenen Speichertanks durch eine Überlagerung von thermischer und mechanischer Spannung eintreten können [26]. Zu den frühzeitig einsetzenden Schadensmechanismen in einem Faserverbundkunststoff zählen neben dem Faser-Matrix-Versagen auch Mikrorisse in der Polymermatrix. Derartige Mikrorisse haben zwar zunächst keinen signifikanten negativen Einfluss auf die Festigkeit und das mechanische Verhalten in faserdominierenden Laminaten, jedoch auf die Gaspermeation mit steigender Rissdichte. Mikrorisse entstehen typischerweise in Lagen, die senkrecht zu der Belastungsrichtung ausgerichtet sind [27]. Abbildung 2.5 zeigt ein Beispiel für einen typischen Mikroriss in einem kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff-Laminat (CFK-Laminat). Die für die Entstehung der Mikrorisse verantwortlichen thermischen und mechanischen Spannungen resultieren zum einen aus der starken Temperaturdifferenz bei dem Einsatz der FVK unter kryogenen Bedingungen und zum anderen aus den externen Betriebslasten. Abhängig von der Härtungstemperatur bei duromeren Matrices kann der Effekt der thermischen Spannungen auf die Entstehung von Mikrorissen in der Matrix durch vorherrschende Eigenspannungen noch

verstärkt werden. Zudem haben thermische Wechselbeanspruchungen einen signifikanten Effekt auf den Rissfortschritt. Dadurch können größere Risse entstehen, die sich über den gesamten Querschnitt des Laminats ausbreiten [28].

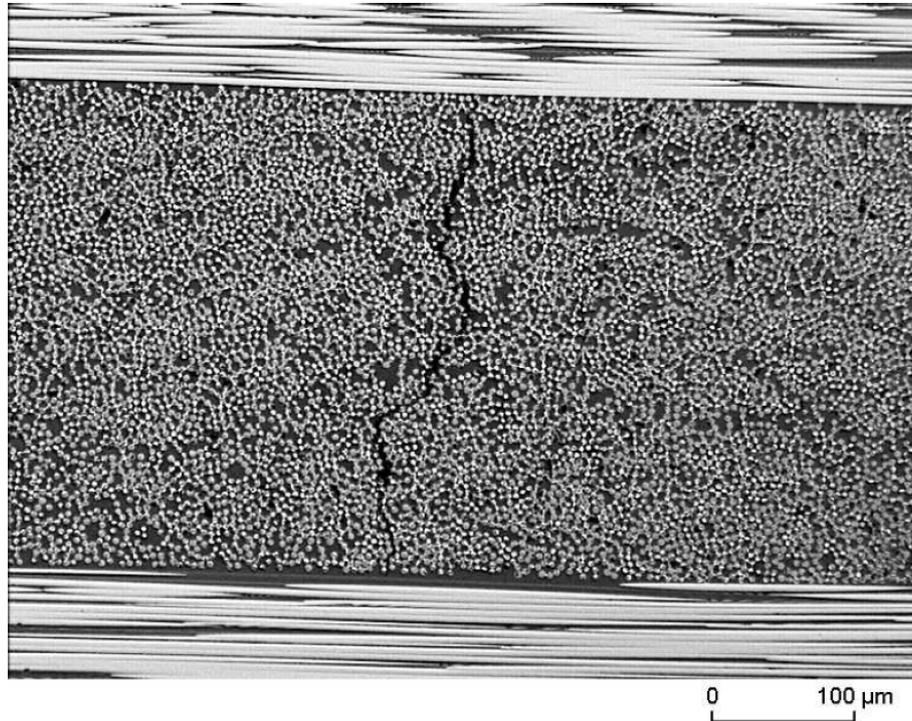


Abb. 2.5: *Mikroskopische Aufnahme eines typischen Mikrorisses in einem orthotropen CFK-Laminat [21]*

Die mechanischen Spannungen in dem FVK-Laminat werden vorrangig durch „äußere“ Lasten hervorgerufen. Im Fall eines kryogenen FVK-Speichertanks mit einer zylindrischen Tankstruktur kommt es z. B. infolge des Innendrucks zu einem biaxialen Spannungszustand in der Struktur, der Zugspannungen in axialer und radialer Richtung induziert. Die damit verbundenen hohen Dehnungen verursachen transversale Mikrorisse in der Faserverbundstruktur. Demzufolge ist die Existenz der Mikrorisse von der Größe der resultierenden Dehnung im Material abhängig [29].

Um das Auftreten von Mikrorissen zu verhindern oder zu reduzieren, könnte eine Modifikation des Lagenaufbaus der Faserhalbzeuge zum Erfolg führen. Die Faserorientierung hat einen signifikanten Einfluss auf den Rissfortschritt. Zum Beispiel kann durch eine gezielte Ausrichtung von unidirektional orientierten Faserlagen der Versagensmechanismus kontrolliert werden. Weiterhin können unterschiedliche Faserkombinationen die Spannungskonzentrationen im Laminat reduzieren. Eine bewährte Methode ist hierbei das Einbringen von duktilen Aramidfasern als Risstopper [30].

Auch durch eine Nanomodifikation der Matrix mit beispielsweise Schichtsilikaten soll die Gaspermeation reduziert werden können. Dabei wirken die Schichtsilikate wie Barrieren und verlängern dadurch den Fließpfad der Gasmoleküle, wie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt [23].

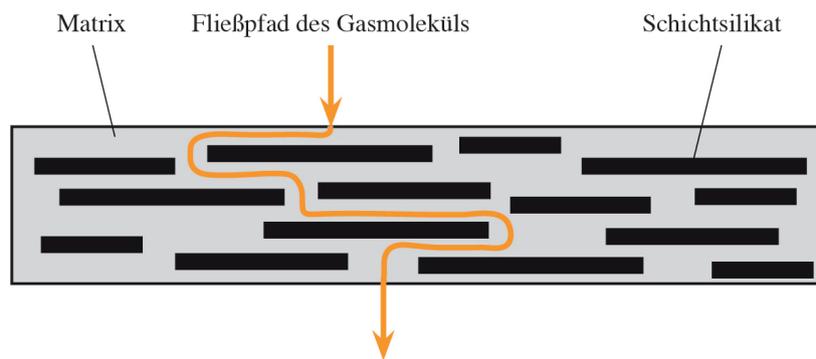


Abb. 2.6: Nanokompartikel in der Matrix als Permeationssperre in FVK [23]

Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass durch eine Modifikation der Matrix mit Füllstoffen die Permeations- und Leckrate für einen Einsatz in kryogenen Speichertanks nicht ausreichend reduziert werden konnte [31]. Bis heute konnten die hohen Anforderungen an die Permeation und Leakage von duromeren Faserverbundkunststoffen für eine derartige Applikation lediglich durch die Metallisierung erfüllt werden.

2.2 Metallisierung von Faserverbundkunststoffen

Aufgrund der guten Gasbarriereigenschaften von metallischen Beschichtungen werden diese bereits vor allem in der Verpackungsindustrie für Lebensmittel genutzt. Dort soll die Ware vor Sauerstoff, und somit vor zu schneller Alterung geschützt werden [32]. Bei der Metallisierung von FVK-Oberflächen stellt die Haftung zwischen der Beschichtung und dem Substrat eine besondere Herausforderung für einen unter Einsatzbedingungen beständigen Polymer-Metall-Verbund dar. Diese wird von einer großen Anzahl von Parametern beeinflusst (Tab.2.1) [33–36]:

Tab. 2.1: Einflussparameter bei der Haftung von Polymer-Metall-Verbunden

Art	Einflussparameter
materialbezogen	Kombination von Schicht- und Substratmaterial
	Oberflächenfeingestalt (Rauheit)
	Oberflächenreinheit
	Schichtstruktur
	Innere Spannungen der Schicht / des Substrats
	Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schichtmaterial
	Festigkeit von Substrat und Schichtmaterial
prozessbezogen	Plastisches Verformungsvermögen (Duktilität)
	Vorbehandlung der Substrate (Aktivierung)
	Art der Beschichtungsmethode
	Beschichtungsparameter
	Keimbildung beim Beschichten

Von besonderer Bedeutung sind die Auswahl von Schicht- und Substratmaterial, die Substratvorbehandlung und der Einfluss der Beschichtungsmethode. Durch diese vier Faktoren werden viele der oben aufgeführten Parameter festgelegt bzw. beeinflusst. Die Ursachen für die Schwierigkeiten bei der Metallisierung von Faserverbundkunststoffen liegen hauptsächlich in den gesättigten Bindungszuständen und der geringen Polarität der Polymeroberfläche sowie in der chemischen und physikalischen Verschiedenheit der Materialien [37, 38].

Als Beispiele für die Metallisierung von Faserverbundkunststoffen sind hier unter anderem die durch das Fraunhofer IPA durchgeführten Untersuchungen zum Beschichten von CFK-Materialien für Anwendungen im Lebensmittel- und Pharmaziebereich zu nennen [39]. Hintergrund ist das Bestreben, bestimmte Automatisierungskomponenten wie Teile von Robotern leichter zu gestalten. Der Einsatz von CFK-Strukturen ist jedoch bei direkter Produktberührung aus gesundheitlichen Gründen in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie nicht erlaubt. Daher wurde der Einfluss unterschiedlicher Beschichtungsmaterialien und -verfahren auf deren Eignung zur Oberflächenveredelung von CFK-Substraten geprüft. Die beschichteten CFK-Bauteile versagten jedoch reproduzierbar beim Temperaturwechseltest und konnten daher nicht weiter untersucht werden.

Lammel et al. [40] untersuchte die Nukleierung und das Kristallwachstum von galvanisch abgeschiedenem Kupfer (Cu) auf kohlenstoffaserverstärktem Epoxidharz mittels in-situ Rasterkraftmikroskopie. Hierbei wurde der Einfluss der Faserorientierung sowie der Oberflächenstruktur auf die Nukleierung und das Kristallwachstum analysiert. In diesem Fall wurden die CFK-Substrate vor dem Hintergrund dekorativer und schützender Funktionen in technischen Anwendungen beschichtet. Es konnte festgestellt werden, dass die durchgeführte Oberflächenmodifikation der CFK-Substratoberfläche die Ausbildung einer konstanten Kupferschichtdicke und daher das Entladen der Metallionen zu Metallatomen bei konstanter Spannungsdichte zeitlich signifikant verbessert hat.

In [41] und [42] sind Walzen aus kohlenstoffaserverstärkten Epoxidharz für die Textil-, Papier- und Folienindustrie hergestellt und metallisch beschichtet worden, um deren Abriebfestigkeit zu erhöhen. Die CFK-Strukturen wurden in einem stromlosen und elektrochemischen Prozess mit Nickel (Ni) beschichtet. Neben der Prozesstechnologie lagen die Untersuchungsschwerpunkte auf der Charakterisierung der Mikrostruktur der Substratoberfläche, Oberflächenqualität und Abriebfestigkeit.

Metallische Beschichtungen zur Erhöhung der Abrieb- und Verschleißfestigkeit der FVK für Gasturbinenteile in der Luftfahrt wurden in [43] untersucht. Hierbei wurden kohlenstoffaserverstärkte Epoxidharze mittels der *Pulsed-Gas-Dynamic-Spraying*-(PGDS)-Methode mit Zink beschichtet und die Mikrohärtigkeit und Porosität der Schicht in Abhängigkeit von den Prozessparametern untersucht. Die verwendeten CFK-Prepregs wurden zudem vor dem Aushärtprozess mit einer dünnen Schicht an Kupferpartikeln auf der Oberfläche versehen, um die elektrische Leitfähigkeit der Komposite für den Beschichtungsprozess zu erhöhen.

In [44] konnte die Haftfestigkeit von galvanisch metallisierten glasfaserverstärkten Epoxidharzen mit Hilfe eines zuvor aufgetragenen metallisierbaren Haftvermittlers erhöht werden. Der Haftvermittler bestand aus einem partiell epoxidierten Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymer, einem

Epoxidharzvorprodukt und einem Aminhärter. Es ergab sich, dass das Mischungsverhältnis dieser Komponenten sowie die Art des Amins die Abzugsfestigkeit der galvanisch aufgetragenen Metallschicht signifikant beeinflusst.

Als Beispiel für die Verwendung von metallisierten Faserverbundkunststoffen in der Raumfahrt ist hier der Einsatz von galvanisch kupferbeschichteten CFK-Strukturen als Antennen für das Radar-Antennensystem der Sentinel-1-Satelliten der Airbus Division *Defence & Space* (ehem. Astrium GmbH) zu nennen (Abb. 2.7). Die innen und außen metallisierten CFK-Hohlleiter sind 12 Meter lang, wurden stromlos mit Nickel beschichtet und elektrochemisch mit Kupfer verstärkt [45].

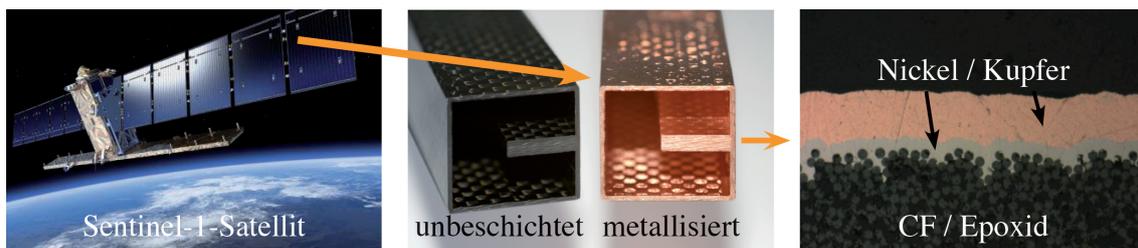


Abb. 2.7: Kupferbeschichtete CFK-Antennen für das Radar-Antennensystem der Sentinel-1-Satelliten (Quelle: Fraunhofer IST)

Zukünftige Vorbehandlungs- und Metallisierungsprozesse haben jedoch die Anforderung auf den Einsatz von Chrom(VI) zu verzichten, was in dem Vorbehandlungsprozess zur Beschichtung der CFK-Antennen verwendet wurde.

2.2.1 Metallische Beschichtungsprozesse

2.2.1.1 Überblick

Beim Metallisieren von Faserverbundkunststoffen kann im Allgemeinen zwischen dem Laminieren von Folien und dem Aufbringen von Beschichtungen unterschieden werden. Folien werden separat hergestellt und dann mit dem Substrat verklebt oder auflaminiert, wohingegen Beschichtungen üblicherweise direkt auf dem Substrat abgeschieden werden. In Abbildung 2.8 ist ein grafischer Überblick über die existierenden Metallisierungsprozesse dargestellt.

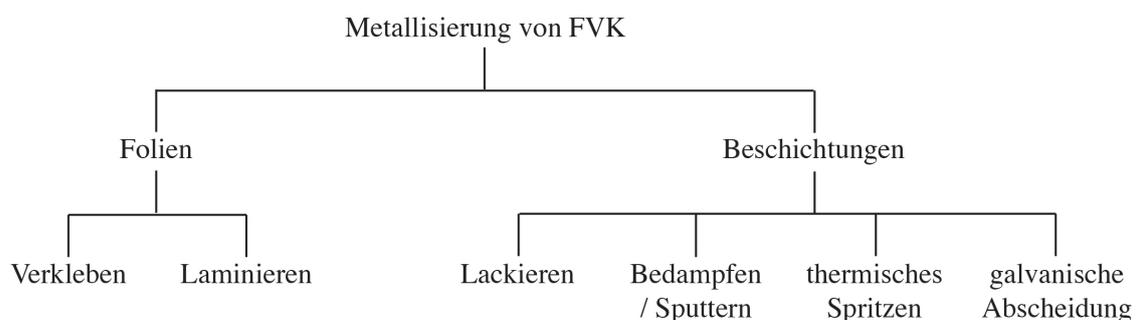


Abb. 2.8: Technologien zur Metallisierung von Faserverbundkunststoffen [6]

Das Laminieren oder Verkleben von Folien ist eine geeignete und wirtschaftliche Methode für das Metallisieren relativ einfacher 2D-Strukturen [46]. Die Folien können durch Walz- oder Tiefziehverfahren in unterschiedlichen Dicken hergestellt werden [47]. Durch das Walzen kann eine dicht gepackte Metallstruktur geschaffen werden. Das Metallisieren von komplexeren Geometrien erweist sich jedoch als sehr schwierig, was diese Technologie für die Herstellung von beispielsweise kryogenen Speichertanks ungeeignet macht.

Eine Methode, um Beschichtungen aufzutragen, ist das Lackieren mit metallpulverhaltigen Anstrichstoffen. Metallische Lacke werden bei Temperaturen von über 350 °C ausgebacken, um die enthaltenen Lösungsmittel zu verdampfen [48]. Folglich ist dieses Beschichtungsverfahren für die Metallisierung von duromeren FVK nicht geeignet, da sich bei dieser Prozesstemperatur die meisten duromeren Kunststoffe zersetzen.

Zu den Bedampfungsverfahren zählen hauptsächlich die physikalische (*physical vapor deposition (PVD)*) und chemische (*chemical vapor deposition (CVD)*) Materialabscheidung aus der Gasphase. Beim PVD-Verfahren wird das Beschichtungsmaterial in die Gasphase überführt und zum Substrat geführt, auf dem es anschließend kondensiert und die Zielschicht bildet. Bekannte Varianten des PVD-Verfahrens sind das Elektronenstrahlverdampfen, plasmaunterstützte Verfahren, Sputtern, Laserstrahlverdampfen sowie reaktive PVD-Verfahren [6, 46, 49]. Wird das Kondensat über eine chemische Reaktion gebildet, spricht man vom CVD-Verfahren. Hierbei sind sehr hohe Substrattemperaturen notwendig, die in der Regel zwischen 400 bis 2000 °C liegen [50]. Bei allen Verfahren wird das Kondensat unter Hochvakuum zum Target geleitet. Das Bedampfen hat den Nachteil, dass relativ geringe Abscheidungsraten von $\sim 2 \mu\text{m/h}$ erzielt und spröde Metallschichten abgeschieden werden. Spröde Schichten tendieren bei mechanischer Belastung zur Ausbildung von Mikrorissen [51–53]. Weiterhin ist die Beschichtung von Faserverbundkunststoffen im CVD-Verfahren aufgrund der notwendigen hohen Temperaturen nahezu unmöglich. Daher sind Bedampfungsprozesse ebenfalls für die Metallisierung von FVK-Strukturen für kryogene Speichertanks ungeeignet.

Es existieren weiterhin verschiedene thermische Spritzverfahren. Zu den gängigsten Technologien zählen das Atmosphärendruck- und Niederdruckplasma-Spritzen sowie das Kaltspritzverfahren [54–57]. Bei allen thermischen Spritzverfahren wird das Metall geschmolzen und dann auf das Substrat gebracht. Abhängig vom Beschichtungsmaterial sind die Prozesstemperaturen sehr hoch. Zudem zeigen Untersuchungen in [58], dass die Beschichtungen stark porös sein können.

In Bezug auf die Metallisierung komplexer 3D-FVK-Strukturen, die Wirtschaftlichkeit und die notwendige hohe Duktilität der Metallschicht zählt der stromlose und elektrochemische Abscheidungsprozess zum Verfahren mit dem höchsten Potenzial und wird daher als Metallisierungsprozess für die untersuchten FVK-Substrate in dieser Arbeit gewählt [59]. Im Folgenden wird auf die Erzeugung von Metallschichten durch diesen Prozess näher eingegangen.

2.2.1.2 Stromlose und elektrochemische Metallabscheidung

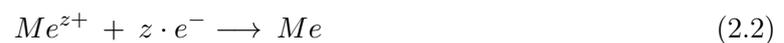
Sowohl bei der stromlosen wie auch bei der elektrochemischen Metallabscheidung werden Ionen des Beschichtungsmaterials in einem Elektrolyten aufgelöst und durch Elektronen auf der Targetoberfläche entladen und abgeschieden. Abhängig von der Quelle der Elektronen wird zwischen

stromloser (ohne äußerer Spannungsquelle) und elektrochemischer (mit äußerer Spannungsquelle) Metallabscheidung unterschieden. Während bei stromloser Abscheidung eher geringe Abscheideraten erzielt werden (1 bis 3 $\mu\text{m}/\text{h}$), sind diese bei der elektrochemischen Abscheidung deutlich höher ($\sim 12 \mu\text{m}/\text{h}$) [60].

Stromlose Metallabscheidung

Aufgrund der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit der Faserverbundkunststoffe ($\sim 10^{-8} \text{ S/m}$) - im Vergleich zu Metallen ($\sim 10^6 \text{ S/m}$) - müssen die FVK-Oberflächen jedoch zunächst durch das Aufbringen einer dünnen Metallschicht ($\sim 1 \mu\text{m}$) in einem stromlosen Prozess leitfähig gemacht werden, sodass diese Schicht anschließend durch einen elektrochemischen Prozess verstärkt werden kann. Zudem können die Materialien bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen von ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ beschichtet werden. Weiterhin ist eine flächendeckende Beschichtung der FVK-Strukturen möglich. Eine detailliertere Beschreibung der beiden Metallisierungsverfahren wird im Folgenden dargestellt.

Die stromlose Metallisierung von Polymeren ist die Voraussetzung für eine galvanische Beschichtung der FVK-Oberfläche. Bei der außenstromlosen bzw. chemischen Metallisierung wird das Metall aus einem Elektrolyten ohne äußeren Strom abgeschieden. Hierbei stammen die notwendigen Elektronen aus einem Reduktionsmittel (R), das dem Elektrolyten zugesetzt wird. Das Reduktionsmittel reduziert die Metallionen (Me^{z+}) zum Metallatom (Me) und oxidiert dabei selbst (R^{z+}) [37]. Der Reaktionsmechanismus wird anhand folgender Gleichungen beschrieben:



Die Reduktion zu Metallatomen und somit auch der Start der Metallabscheidung findet an zuvor adsorbierten Edelmetallkeimen statt (Abb. 2.9).

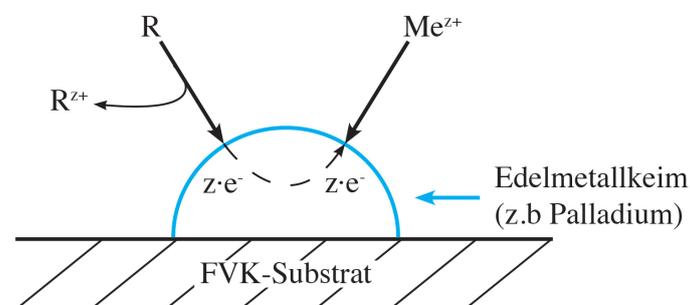


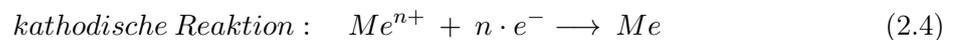
Abb. 2.9: Reduktionsreaktion an Polymersubstratoberflächen bei chemischer Metallisierung [37]

Hierfür werden die FVK-Substrate nach einer Oberflächenvorbehandlung mit einem palladiumhaltigen Katalysator (Pd) aktiviert, um die stromlose Abscheidung zu ermöglichen. Mit zuneh-

mender Abscheidedauer entsteht eine geschlossene Metallschicht [37]. Die am häufigsten abgeschiedene Metallschicht auf Polymeren ist chemisch Kupfer. Chemisch Nickel wird in der Elektronik primär als Diffusionssperre für ein chemisch Gold-Finish eingesetzt. Chemisch Nickel ist als Funktionsschicht für eine Permeationssperre aufgrund der sehr geringen Duktilität im Vergleich zu Kupfer ungeeignet. Neben dem Reduktionsmittel und Metallsalz werden außerdem noch Komplexbildner, Stabilisatoren und pH-Regulatoren verwendet, um die Stabilität des chemischen Bades zu gewährleisten und den Metallisierungsprozess gezielt zu kontrollieren [37].

Elektrochemische Metallabscheidung

Unter elektrochemischer Metallabscheidung versteht man galvanische Prozesse, die mit einer äußeren Spannungsquelle arbeiten. Hierbei befindet sich der metallische Beschichtungswerkstoff an der Anode und das zu beschichtende Material bzw. das mit der Startschicht versehene FVK-Substrat an der Kathode. Durch den Kontakt der Anode mit dem Elektrolyten löst sich das Metall vom Kristallgitter der Anode in Form von Metallionen ab. Folglich entsteht an der Anode zunehmend ein Elektronenüberschuss. Durch das Anlegen einer Gleichspannung wandern diese frei gewordenen Elektronen über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Das entstehende elektrische Feld führt dazu, dass die Metallionen zur negativ geladenen Kathode bzw. zum Polymersubstrat wandern. Dort werden sie vom Substrat adsorbiert und nehmen die freien Elektronen auf. Die Ionen entladen sich und bilden eine metallische Schicht [6]. In einfacher Form lassen sich die Reaktionen der galvanischen Metallabscheidung durch die folgenden Gleichungen beschreiben:



Dieser Vorgang, auch Elektrolyse genannt, ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

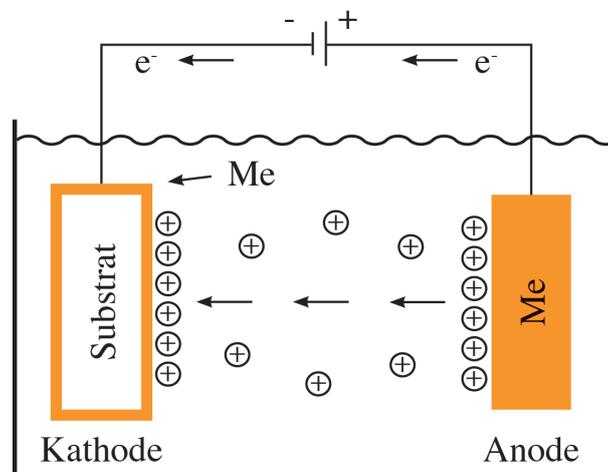


Abb. 2.10: Prinzip der elektrochemischen Metallabscheidung: Metallionen Me^{z+} (\oplus) werden auf der Substratoberfläche entladen und abgeschieden

Wie in Tabelle 2.1 dargestellt haben auch die Prozessparameter der gewählten Beschichtungsmethode einen Einfluss auf die Stabilität des Polymer-Metall-Verbundes. Bei der chemischen und elektrochemischen Metallabscheidung auf Kunststoffoberflächen ist eine ausreichende Adsorption des Katalysators für eine geschlossene Metallschicht besonders wichtig. Die Adsorption sowie der Schichtaufbau während der Metallabscheidung werden signifikant von der Oberflächenstruktur, wie z. B. der Oberflächenrauheit der FVK-Substrate, beeinflusst.

2.2.2 Adhäsionsmechanismen

Die Stabilität eines Polymer-Metall-Verbundes hängt von den an den Phasengrenzen vorliegenden Adhäsionskräften ab. Dabei wird zwischen der Haftfestigkeit σ_H und der Verbundfestigkeit σ_V unterschieden [61]. Die Haft- oder Adhäsionsfestigkeit σ_H beschreibt den tatsächlichen (mikroskopischen) Widerstand, den es für die Trennung des Verbundes zu überwinden gilt. Der Widerstand resultiert aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen - den adhäsiven und den kohäsiven Kräften. Die Adhäsion ist die Kraft, welche zwei unterschiedliche Materialien (fest-fest, flüssig-fest) an ihren Grenzflächen zusammenhält [62]. Als Kohäsion werden die Bindungskräfte zwischen Atomen und Molekülen innerhalb einer Phase bezeichnet. Die Haftfestigkeit (Gl. 2.6) errechnet sich aus dem Quotienten der experimentell nicht zugänglichen inneren Haftkraft F_i und der beim Bruch gebildeten wahren Oberfläche A_w [63]. Die Haftfestigkeit σ_H lässt sich somit mit den gegenwärtigen etablierten Prüfmethode nicht bestimmen.

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \quad (2.6)$$

Für eine repräsentative Beurteilung der mechanischen Festigkeit erfolgt die Bestimmung einer summarischen Größe, der sogenannten Verbundfestigkeit σ_V , welche sich nach Gleichung 2.7 aus der messbaren äußeren flächenbezogenen Kraft F_a und der bestimmaren geometrischen Oberfläche A_g ermitteln lässt.

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad (2.7)$$

Je nachdem welche Kräfte überwiegen, unterscheidet man bei der Trennung eines Verbunds im Allgemeinen zwischen dem Adhäsions-, Kohäsions- und dem Mischbruch, wobei nach Satas [64] in einem optimierten Polymer-Verbundsystem nur Adhäsions- und Kohäsionsbrüche auftreten (Abb. 2.11). Da jedoch nur aus dem Wert σ_V die Bruchart nicht bestimmt werden kann, ist die mechanische Prüfung immer mit den Bruchcharakteristika zu korrelieren [63, 65–67].

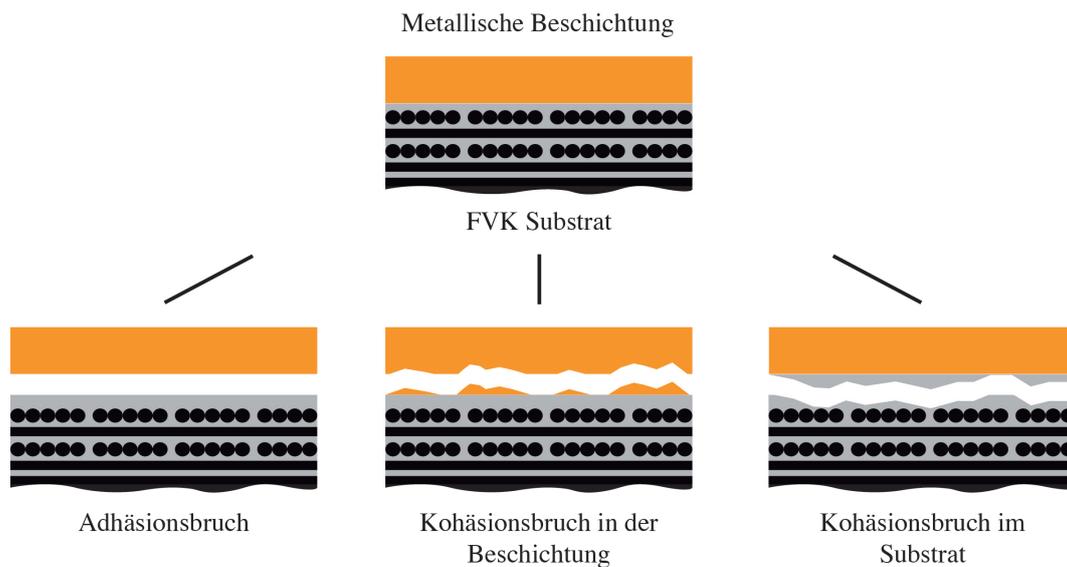


Abb. 2.11: *Potenzielle Versagensmechanismen in einem Polymer-Metall-Verbund nach Satas [64]*

Die zur Haftung zwischen flüssigen und festen bzw. zwischen festen Phasen führenden Vorgänge werden als "Adhäsion" bezeichnet, die sich als Zustand der zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzschicht definiert. Im Wesentlichen zeichnet sich dieser Zustand durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, der durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzschicht hervorgerufen wird [63, 66, 68]. Der Aufbau der Grenzschicht für einen Polymer-Metall-Verbund ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die nicht homogene Grenzflächenschicht weist andere Strukturen als die Volumenphasen der Kontaktpartner auf. Ihr Aufbau und ihre Größe ist von der chemischen Struktur des Polymers und der Beschaffenheit seiner Oberfläche, der Art und Zusammensetzung des abgeschiedenen Metalls und äußeren Einflussgrößen beim Herstellungsprozess abhängig [63, 65, 66].

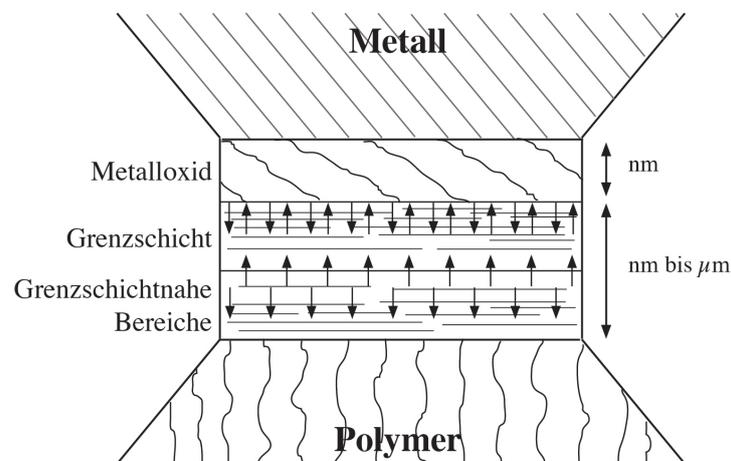


Abb. 2.12: *Schematische Darstellung der Grenzschicht in einem Polymer-Metall-Verbund [63, 68]*

Wichtige Grundvoraussetzungen für eine gute Haftung σ_H bzw. ausreichende Verbundfestigkeit σ_V sind eine gute Verträglichkeit zwischen den Körpern, keine schwachen Grenzschichten durch Weak Boundary Layer (WBL) aufgrund von Lufteinschlüssen, Verunreinigungen oder unerwünschten Reaktionsprodukten sowie Vermeidung von Spannungskonzentrationen, die die Grenzschicht schwächen können. Die Struktur der Grenzschicht ist daher für die Adhäsion der aufgetragenen Metallschicht maßgeblich. Um den Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die Adhäsion zu erklären, werden die auftretenden Mechanismen mit Hilfe von Modellen bzw. Adhäsionstheorien beschrieben. Die vier Hauptadhäsionsmechanismen sind in Abbildung 2.13 dargestellt.

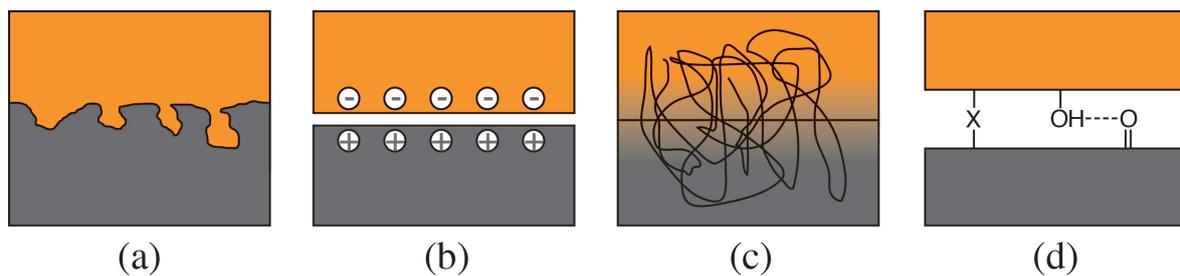


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der vier bedeutendsten Adhäsionsmechanismen: (a) mechanische Adhäsion; (b) elektrostatische Theorie; (c) Diffusionstheorie; (d) Adsorptionstheorie [69]

2.2.2.1 Mechanische Adhäsion

Das Modell der mechanischen Adhäsion nimmt an, dass die intrinsische Haftfestigkeit durch das Verhaken, Verankern oder Verkrallen des Beschichtungsmaterials in der Topographie der Substratoberfläche geschaffen wird (Abb. 2.13(a)). Daher bilden sich diese mechanischen Grenzschichten ausschließlich auf rauen und porösen Substratoberflächen aus. Das Metall verankert sich in den Poren und an weiteren geeigneten Hinterschneidungen der Polymeroberfläche, sofern eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche gegeben ist [70]. Somit ist diese Form der Haftung des Metalls auf dem Substrat rein mechanischer Natur. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die gemessene Schälenergie von kupferbeschichteten Epoxidharzlaminate in Abhängigkeit von der Oberflächentopographie des Kupfers [69]. Der Einfluss der mechanischen Adhäsion ist jedoch wissenschaftlich nicht exakt geklärt. Einerseits wird die Meinung vertreten, dass die mechanische Verklammerung höhere Adhäsionskräfte erzeugt, andererseits soll die durch die höhere Rauheit einhergehende Oberflächenvergrößerung dazu führen, dass mehr molekulare Bindungen ausgebildet werden können [71]. Zudem wurde auch auf relativ glatten Oberflächen eine gute Haftfestigkeit erreicht [50, 72]. Weiterhin hängt die erreichte Haftfestigkeit von den physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtung und des Substratwerkstoffes ab, wobei hier insbesondere die Scherfestigkeit und die Dehnbarkeit des FVK-Substrats zu nennen ist [61, 73, 74]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei verschiedenen Substratmaterialien eine Erhöhung der Verbundfestigkeit durch eine Vergrößerung der Oberflächenrauheit und verbessertem Grenzflächenkontakt (größere Kontaktfläche, bessere Benetzung) erzielt wurde [75]. Als bekanntes Beispiel für die Anwendung dieser Theorie bei der stromlosen und elektrochemischen Metall-

sierung von Polymeren ist vor allem die metallische Beschichtung von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) für dekorative Bauteile in der Automobilindustrie zu nennen [38].

Tab. 2.2: Schälenergie von kupferbeschichteten Epoxidharzlaminate [69]

Oberflächentopographie der Kupferfolie		Schälenergie
Beschreibung	Schematische Darstellung	[kJ / m ²]
Flach		0,66
Flach + 0,3 µm Dendrite		0,67
3 µm hohe Pyramiden		1,0
2 µm flache Pyramiden + 0,3 µm Dendrite		1,3
3 µm hohe Pyramiden + 0,3 µm Dendrite		2,4
Nickelfolie mit Pilzkopfstruktur		2,3

2.2.2.2 Elektrostatische Theorie

Laut Allen [76] trägt eine zwischen einem Metall und einer Polymerschicht existierende elektrische Doppelschicht durch die daraus entstehenden elektrostatischen Anziehungskräfte zur Schichthafung bei. Ursache der Doppelschicht ist ein Elektronentransport bzw. eine Ladungsträgerdiffusion in der Grenzschicht zwischen den Adhäsionspartnern beim Kontakt zum Ausgleich der Fermi-Level (Abb. 2.14). Der Ursprung dieser Theorie stammt aus dem Jahr 1957, als Deryaguin Parallelen zwischen dem Entfernen zweier Kondensatorplatten voneinander und dem Entfernen zweier Oberflächen feststellte [76]. In diesem Fall kann der Polymer-Metall-Verbund als Kondensator angesehen werden. Die Trennung der Ladungsträger des Kondensators führt zu einer Ladungstrennung und einer Potenzialdifferenz, die sich bis zur eintretenden Entladung erhöht. Aus den elektrostatischen Kräften entlang dieser elektrischen Doppelschicht resultiert die Adhäsionsfestigkeit. Kritiker dieser Theorie vertreten den Standpunkt, die auftretenden Phänomene wären die Folge des Adhäsionsversagens und nicht Ursache für Haftfestigkeit [69].

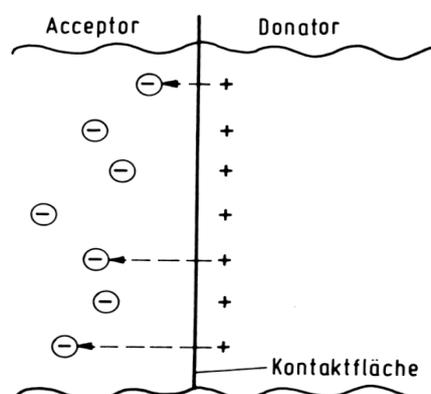


Abb. 2.14: Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht in der Grenzschicht eines Polymer-Metall-Verbundes [63]

2.2.2.3 Diffusionstheorie

Die Diffusionstheorie basiert auf der Annahme, dass es entlang der Grenzfläche zu einer gegenseitigen Diffusion (Interdiffusion) von Makromolekülen, Kettensegmenten oder Polymerketten kommt. Die Menge des gegenseitigen atomaren oder molekularen Austauschs hängt von der Beweglichkeit der Ladungsträger (Diffusionskoeffizient) und der Löslichkeit ab. Beide physikalischen Größen sind zudem zeit- und temperaturabhängig. Speziell bei Polymeren tritt dieser Mechanismus oberhalb der Glasübergangstemperatur auf. Oberhalb dieser Temperatur ist die Beweglichkeit der Makromoleküle hoch genug, um in das benachbarte Polymer eindringen zu können. Zudem sollten die Polymere keine wesentliche Vernetzung aufweisen. Steigende Vernetzungen sowie Kristallinität und Verzweigungen der Molekülgruppen behindern die Diffusion und schwächen folglich die Adhäsion. Bei der Diffusion entsteht keine diskrete Grenzfläche (*Interface*), sondern eine Grenzschicht (*Interphase*) mit fallendem Konzentrationsgradienten vom Reinmaterial zum Partnermaterial hin, der die Festigkeit gewährleistet (Abb. 2.15) [69,74,77,78]. Beispiele, bei denen die Mechanismen dieser Theorie eine wichtige Rolle spielen, sind das Schweißen und Heißkleben von thermoplastischen Kunststoffen [79]. Die Diffusion von Metallatomen in die Polymermatrix und die daraus resultierende Adhäsion konnte bei der Metallisierung von Polyimid (PI) mit Kupfer mittels PVD-Verfahren beobachtet werden [62]. Generell ist die Adhäsion durch Diffusion bezogen auf den Polymer-Metall-Verbund dann interessant, wenn dem Metallisieren der Polymere eine Beschichtung mit anderen Polymeren zur Haftvermittlung vorausgeht [50].

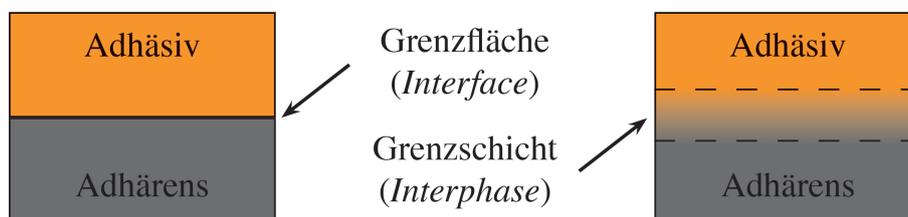


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Grenzfläche (links) und Grenzschicht (rechts) [50, 70]

2.2.2.4 Adsorptionstheorie

Das Adsorptions- oder thermodynamische Modell ist heutzutage die am meisten angewandte Theorie zur Erklärung von Adhäsionsphänomenen. Sie wird in physikalische und chemische Adsorption unterteilt. Nach dieser Theorie verbindet sich bei engem Kontakt das Adhäsiv aufgrund interatomarer und intermolekularer Kräfte entlang der Grenzfläche festhaftend mit dem Substrat [69]. Neben diesen Wechselwirkungen können ebenfalls Donator-Akzeptor-Bindungen, auch Säure-Base-Bindung genannt, bestehen. Die Reichweite der Bindungstypen liegt im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 nm. Die Festigkeiten der Säure-Base-Wechselwirkungen liegen zwischen denen der Primär- und Sekundärbindungen. In Tabelle 2.3 sind die verschiedenen Bindungstypen sowie deren Energien aufgeführt.

Tab. 2.3: Bindungstypen und typische Bindungsenergien [69, 78]

Bindungstyp	Bindungsenergie [kJ/mol]
<i>Primärbindungen (chemisch)</i>	
ionische ^{1,2}	600 - 1100
kovalente ²	60 - 700
Metallische	110 - 350
<i>Donator-Akzeptor-Bindungen</i>	
Brønsted-Säure-Base-Wechselwirkungen	bis 1000
Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	bis 80
<i>Sekundärbindungen (physikalisch)</i>	
Wasserstoffbrückenbindung ^{1,2}	
• Wasserstoffbrückenbindung inklusive Fluor	bis 40
• Wasserstoffbrückenbindungen exklusive Fluor	10 - 25
Van der Waals Bindungen ^{1,2}	
• Permanente Dipol-Dipol-Wechselwirkung	4-20
• Induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung	< 2
Dispersionswechselwirkungen ^{1,2}	0,08 - 40

Alle diese Bindungen weisen mit Werten im Nanometerbereich sehr kleine Wirkradien auf und kommen daher nur bei sehr engem Kontakt von Adhäsiv zu Adhärens zum Tragen. Speziell die van der Waals'schen Kräfte verdienen bei der Betrachtung der Adhäsionsmechanismen jedoch besondere Beachtung, da diese bei jeder Materialpaarung auftreten. Das einzige Kriterium für deren Auftreten ist die Existenz von Atomkern und Elektronen. Die übrigen Kräfte sind jeweils an gesonderte Anforderungen an den chemischen Aufbau der Partner geknüpft. Generell kann jede der genannten Wechselwirkungen einen Anteil an der Haftung haben. Die Adsorptionstheorie schreibt die Haftfestigkeit vor allem den van der Waals'schen Kräften in Kombination mit anderen Kräften zu. Voraussetzung für hohe Adhäsionskräfte ist eine gute Benetzbarkeit des Substrates mit dem Schichtwerkstoff [76]. Die Einflussparameter auf die Benetzbarkeit werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.2.3 Oberflächenbehandlungsverfahren für Faserverbundkunststoffe

Physikalische und chemische Eigenschaften sowie die Oberflächenstruktur (Rauheit, Welligkeit) des Substrats beeinflussen im großen Maße die Art der sich bildenden Grenzschicht. Durch das Vorbehandeln der Substratoberfläche, z. B. durch Sandstrahlen, Schleifen, physikalisches oder chemisches Reinigen, werden nicht nur die Oberflächenstruktur des Substrats verändert, sondern

¹mögliche Bindungstypen in einem Polymer-Metall-Übergang

²mögliche Bindungstypen in einem Polymer-Polymer-Übergang

auch die physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften. Daher ist eine Substratvorbehandlung wichtig, die definierte und reproduzierbare Oberflächen bereitstellt. Das Vorbehandeln der Substrate muss auf das Substratmaterial, die zu entfernenden Verunreinigungen und die gewünschten Änderungen der Oberflächeneigenschaften abgestimmt sein.

Um die Adhäsion zwischen der metallischen Beschichtung und dem polymeren Substrat zu erhöhen, werden die Substratoberflächen meistens vorbehandelt, um entweder (a) die Oberflächenrauheit zur Förderung der mechanischen Adhäsion zu erhöhen oder (b) die Oberflächenenergie zur Erhöhung der Benetzbarkeit und Absorption zu steigern [46, 80]. In beiden Fällen werden die Oberflächen durch Vorbehandlungsprozesse verändert, die im Allgemeinen in mechanische, chemische, elektrische oder thermische Verfahren unterteilt werden können (Abb.2.16). Es sei hier angemerkt, dass aufgrund der erhöhten thermischen Beständigkeit von Duromeren gegenüber thermoplastischen Kunststoffen thermische Verfahren eher ungeeignet sind und daher auf das Beflammen nicht weiter eingegangen wird.

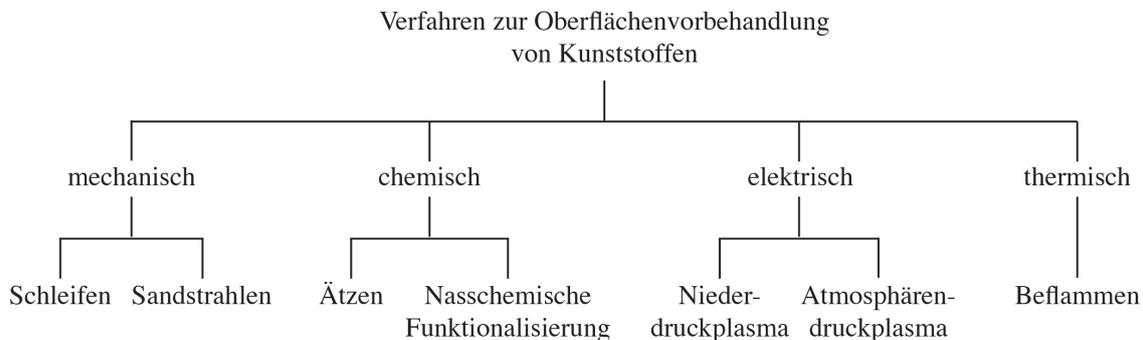


Abb. 2.16: Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen [69]

2.2.3.1 Mechanische Verfahren

Zu den mechanischen Prozessen gehören das Sandstrahlen und Schleifen. Vorteile des Sandstrahlverfahrens sind unter anderem höhere Adhäsionskräfte der Beschichtung gegenüber Schleifprozessen und eine einfachere Prozessführung im Vergleich zu chemischen Ätzverfahren [46, 81]. Abbildung 2.17 zeigt einen Überblick über die Einflussparameter bei Sandstrahlprozessen. Die Strahlmitteleigenschaften werden durch Strahlmittelsorte, Kornform, Korngrößenverteilung und Härte definiert. Zu den Parametern der Strahlanlage zählen der Luftdruck, der die Geschwindigkeit des Strahlmittels vorgibt, und der Düsendurchmesser, der im Wesentlichen den Massendurchsatz und die bestrahlte Fläche bestimmt. Zu den Prozessparametern zählen schließlich der Strahlwinkel, der Abstand zwischen Düse und Werkstück und die Strahldauer bzw. Strahlwirkungsdauer.

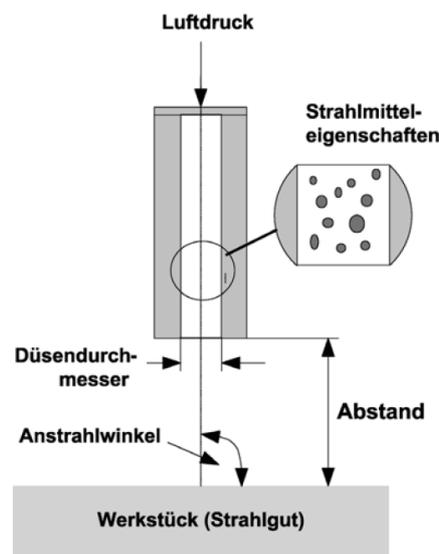


Abb. 2.17: Einflussparameter bei Sandstrahlprozessen [82]

Generell definieren die beschriebenen Einflussparameter bei Sandstrahlprozessen die Energiebeträge, mit der die festen Strahlmittel in die Festkörperoberfläche eingebracht werden. Nach Momber [82] kann die gesamte eingebrachte Energie als Summe der kinetischen Energien der Strahlmittelpartikel anhand folgender Beziehung bestimmt werden:

$$E_{Pges} = \sum_{i=1}^n E_{Pi} \quad (2.8)$$

Auf elementarer Ebene wird dieser Vorgang mit dem Stoß eines einzelnen Strahlmittelkornes unter beliebigen Winkeln auf eine Oberfläche beschrieben. Die kinetische Energie eines einzelnen kugelförmigen Strahlmittelpartikels ergibt sich folglich nach Momber [82] zu

$$E_P = \frac{\Pi}{12} \rho_P \cdot d_P^3 \cdot v_P^2 \quad (2.9)$$

mit

ρ_P : Strahlmitteldichte,

d_P : Strahlmitteldurchmesser,

v_P : Strahlmittelgeschwindigkeit,

Somit kann die Belastungs- bzw. Strahlintensität direkt über die Strahlmitteldichte, den Strahlmitteldurchmesser und der Strahlmittelgeschwindigkeit reguliert werden. Die Dichte und der Durchmesser werden über die Strahlmittelsorte definiert. Zur Oberflächenbehandlung von duromeren Faserverbundwerkstoffen als Vorbereitung für das metallische Beschichten mittels elektrochemischer Prozesse wird Aluminiumoxid (Al_2O_3) empfohlen [83]. Duromere Matrices weisen

im Vergleich zu teilkristallinen thermoplastischen oder metallischen Werkstoffen i. A. eine geringere Duktilität auf, sodass ein Strahlmedium mit relativ hoher Härte (Al_2O_3 : Mohshärte 9) benötigt wird. Dadurch lassen sich höhere Oberflächenrauheiten erzielen [81]. In Bezug auf den Strahlwinkel haben Messungen gezeigt, dass für eine effektive Vorbehandlung der Oberfläche von spröden Werkstoffen der optimale Auftreffwinkel in der Regel bei 90° liegt [82]. Weiterhin haben zahlreiche Untersuchungen an mineralischen Substraten bestätigt, dass die Geschwindigkeit der auftreffenden Strahlmittel-Partikel einen entscheidenden Einfluss auf den Materialabtrag hat [84]. Die Geschwindigkeit eines Partikels lässt sich nach Lecofre et al. [85] über die Beziehung

$$v_P \sim \sqrt{p_l} \quad (2.10)$$

mit

p_l : Luftdruck,

abschätzen. Hierbei ist die Änderung der Partikel-Geschwindigkeit nach dem Düsenaustritt von der Struktur des aus der Düse austretenden Luftstrahles und dem Abstand der Düse zur Substratoberfläche abhängig. In Abbildung 2.18 ist die Struktur eines derartigen Luftstrahles (Druckluft-Freistrahler) dargestellt. Unmittelbar nach dem Verlassen der Düse weist der Strahl einen Kernstrahlbereich auf. Hier ist die Geschwindigkeit in radialer Richtung konstant und entspricht der Anfangsgeschwindigkeit beim Düsenaustritt. Mit zunehmender Länge zerfällt der Strahl aufgrund von Reibungs- und Turbulenzerscheinungen. Die Geschwindigkeit ist nun in radialer Richtung durch ein GAUSS'sches Profil gekennzeichnet [82].

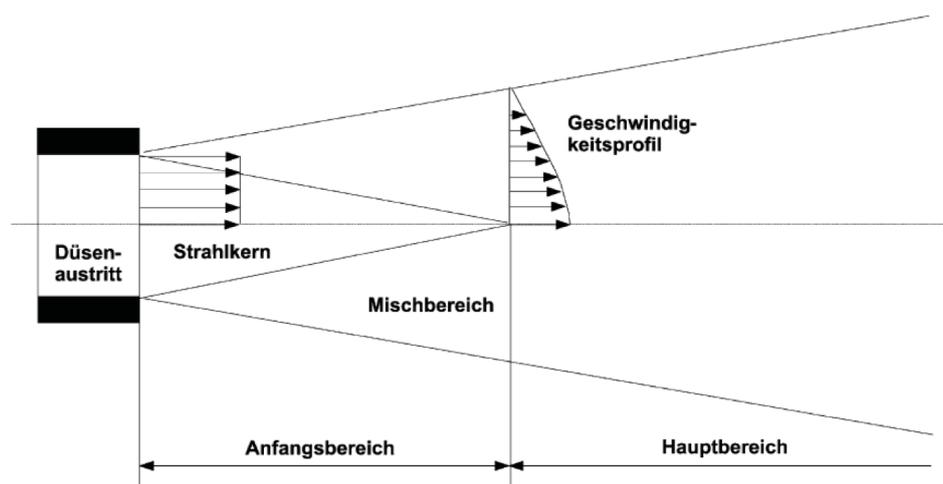


Abb. 2.18: Struktur eines Druckluft-Freistrahles [82]

Als Strahldauer bzw. Strahleinwirkdauer bezeichnet man die Zeitspanne, in der das Strahlmittel auf eine bestimmte Stelle des Substrates einwirkt. Hierbei unterscheidet man zwischen drei Phasen, die den Materialabtrag beeinflussen. In Abbildung 2.19 ist der Materialabtrag in Abhängigkeit von der Strahlzeit schematisch dargestellt. Der Kurvenverlauf ist dabei materialunabhängig

und lässt sich prinzipiell auf alle Substratwerkstoffe übertragen. Zunächst muss eine werkstoffabhängige Inkubationsperiode überwunden werden, um einen messbaren Abtrag zu erzielen [86]. In dieser Periode wird das Versagen der Substratoberfläche durch z. B. Mikrorissbildung in spröden Oberflächen vorgeschädigt. Nach Überschreitung der Inkubationszeit steigt der Abtrag mit zunehmender Strahlzeit stark an (Verschleißphase) und erreicht bei hohen Zeiten eine Sättigung (Sättigungsphase), ab der es zu keiner weiteren Aufrauung, sondern zum Einbetten der Partikel in den bestrahlten Werkstoff und zu einer Einebnung der Oberfläche kommt. Dieser gegenteilige Effekt wird auch „Overblasting“ genannt [81].

Das Sandstrahlverfahren und die Prozessparameter sind hauptsächlich an metallischen Substraten untersucht worden [87, 88]. Es wurde gezeigt, dass die Haftfestigkeit von Beschichtungen stark von der Oberflächenrauheit der Metallsubstrate abhängig ist, die anhand der Strahlparameter kontrolliert werden kann. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass eine Zunahme der Strahlintensität (durch z. B. einen höheren Strahldruck, geringeren Düsenabstand, eine längere Strahlzeit) zu einer höheren Oberflächenrauheit führt [81].

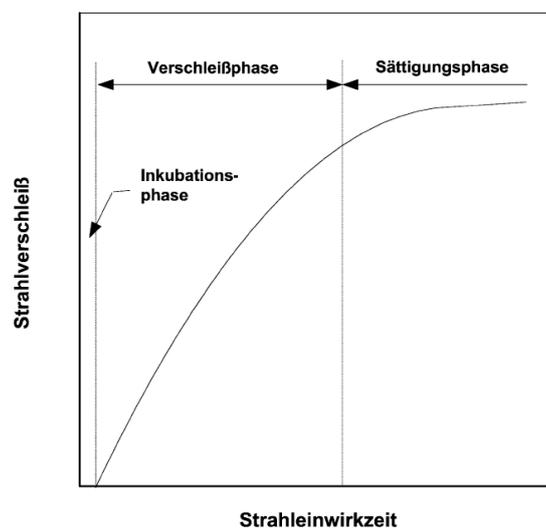


Abb. 2.19: Zeitliche Entwicklung des Strahlverschleißes (Materialabtrag) [82]

Als Beispiel für das Sandstrahlen von thermoplastischen Kunststoffen kann hier die Studie von Weiß et al. [89] genannt werden, in der die mechanische Vorbehandlung von PEEK-Oberflächen zur Verbesserung der Klebefestigkeit untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass das Sandstrahlen der PEEK-Oberfläche mit Glasperlen (Korngröße 100 bis 200 μm) zu einer signifikanten Steigerung der Oberflächenrauheit und Haftfestigkeit geführt hat. Der Effekt der aufgerauhten Oberfläche auf die verbesserte Haftfestigkeit äußerte sich in den erhöhten Zugscherfestigkeiten. Die Ursache für die Steigerung der Haftfestigkeit wurde zum einen mit dem Verankerungseffekt des Klebstoffs an der Polymeroberfläche („Druckknopfeffekt“) und zum anderen mit der Vergrößerung der Oberfläche - wodurch die spezifischen Adhäsionskräfte zwischen Polymer und Klebstoff verstärkt werden - begründet.

Weiterhin untersuchte Friedrich [90] den Erosionsverschleiß von thermoplastischen Kunststoffoberflächen nach dem Bestrahlen mit Stahlkugeln (Korngröße $\bar{D} \simeq 500 \mu\text{m}$). Es konnte gezeigt

werden, dass die Erosion stark von der Glasübergangstemperatur und somit von der chemischen Struktur der Polymere abhängig ist. Spröde, amorphe Polymere mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb der Prüftemperatur zeigten eine deutlich höhere Abtragungs- bzw. Verschleißrate als die untersuchten teilkristallinen thermoplastischen Polymere.

In Liu [91] wurde das Sandstrahlen von kohlenstofffaserverstärkten duromeren Polyimidoberflächen mit Aluminiumoxidpulver für das Aufbringen von erosionsfesten Beschichtungen untersucht. Es wurde der Einfluss der Vorbehandlungsparameter auf die Scherfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und den Erosionswiderstand der Beschichtungen analysiert. Zu den Vorbehandlungsparametern zählten unterschiedliche Partikelgrößen des Strahlmediums und Strahlrücke. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Scherfestigkeit der Beschichtung durch das Strahlen mit Aluminiumoxidpulver um mehr als das 3-Fache gesteigert werden konnte. Jedoch führte der Anstieg der untersuchten Strahlrücke zu einer Abnahme der Scherfestigkeit um ca. 20 %.

In Huonnic [92] wurde unter anderem der Einfluss des Sandstrahlverfahrens von basalt- und glasfaserverstärkten Epoxidharzrohren auf die Haftfestigkeit von Aluminiumschichten (Schichtdicke 100 - 200 μm) untersucht. Der Vergleich der unbehandelten und gestrahlten Proben hat gezeigt, dass die mechanische Vorbehandlung der glas- als auch basaltfaserverstärkten Epoxidharzoberflächen in einer deutlichen Steigerung der Adhäsion der Aluminiumschichten resultiert. In der Studie wurden jedoch keine Strahlparameter variiert und keine quantitativen Untersuchungen hinsichtlich der Haftfestigkeit durchgeführt.

Der Einfluss des Strahlwinkels auf die Adhäsion metallischer Beschichtungen auf faserverstärkten Epoxidharzsubstraten wurde durch Menningen et al. [42] untersucht. In der Untersuchung wurde ein bruchmechanischer Ansatz zur Bestimmung der Adhäsion dargestellt und gezeigt, dass eine Veränderung des Strahlwinkels von 30 ° auf 90 ° zu einer Erhöhung der Energiefreisetzungsrate von ca. 40 % führt. In dieser Studie wurde jedoch keine quantitative Analyse der Oberflächenstruktur durchgeführt. In einer weiteren Arbeit von Menningen et al. [41] wurde der Einfluss der Mikro-Strukturierung der Substratoberfläche auf die Haftfestigkeit von Nickelbeschichtungen auf kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen untersucht. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung des Strahlrucks zwar zu einer Erhöhung der Oberflächenrauheit führt, jedoch nicht zwangsläufig zu einer höheren Haftfestigkeit. Die maximalen Adhäsionskräfte wurden bereits bei einem Druck von 1 bar erzielt. Eine Erhöhung des Strahlrucks auf 1,5 und 2 bar führte zwar zu einer Zunahme der Oberflächenrauheit, jedoch auch zu mehr Fehlstellen und erhöhter Faserdelamination. Es wurde außerdem ein Vergleich zu Schleifprozessen durchgeführt und nach dem Sandstrahlen eine deutlich höhere Adhäsion zwischen der galvanisch aufgetragenen Nickel-Chrom-Beschichtung und dem Substrat festgestellt. Laut Menningen et al. [41] wird aufgrund der Welligkeit der FVK-Oberfläche beim Schleifen, das zu den spanenden Verfahren zählt, das Material nur von den Erhebungen abgetragen. Beim Sandstrahlen führt der Partikeleinschlag auf der Oberfläche - unabhängig von dem Welligkeitsprofil - zu einer Vergrößerung der Oberflächenrauheit.

Obwohl einige Arbeiten zu dem Sandstrahlen von Faserverbundkunststoffen existieren, ist jedoch der Einfluss weiterer Strahlparameter, insbesondere Strahlzeit und Düsenabstand, auf die Oberflächenstruktur und Haftfestigkeit von kupferbeschichteten FVK-Substraten noch nicht ausreichend untersucht worden.

2.2.3.2 Chemische Verfahren

Das Ätzen und die nasschemischen Oberflächenmodifikationen sind typische Beispiele für chemische Vorbehandlungsprozesse. Der Vorteil gegenüber Sandstrahlprozessen ist die homogenere Behandlung der Oberfläche. Zu den Einflussparametern von Ätzprozessen zählen hauptsächlich die Wahl des Ätzmediums, die Konzentration des Mediums, die Prozesstemperatur und die Ätzzeit. Hierbei ist zu beachten, dass diese Parameter miteinander korrelieren [93]. Ziel der Ätzverfahren ist die Steigerung der Rauheit des Substrates und die Erhöhung der Oberflächenenergie durch Oxidationseffekte [39].

Als bekanntestes Beispiel für die chemische Vorbehandlung von thermoplastischen Kunststoffen zur stromlosen und elektrochemischen Metallabscheidung ist das Ätzen von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS). Mit 75 % stellt ABS den Hauptanteil aller galvanisierfähigen Kunststoffe dar [94]. Hierbei wird in dem Standardverfahren als chemisches Ätzmedium die seit längerem umstrittene Chromschwefelsäure verwendet. Das Ätzen der ABS-Oberfläche mit Chromschwefelsäure bewirkt zwei Effekte, die zu einer verbesserten Adhäsion führen. Zum einen wird durch die Oxidation der Oberfläche die Oberflächenenergie und Benetzbarkeit vergrößert und zum anderen wird die weichere Polybutadienphase herausgelöst, wodurch die Oberflächenrauheit erhöht und die mechanische Adhäsion signifikant verbessert wird [95, 96]. In Abbildung 2.20 ist der Beizmechanismus von ABS-Oberflächen schematisch dargestellt.

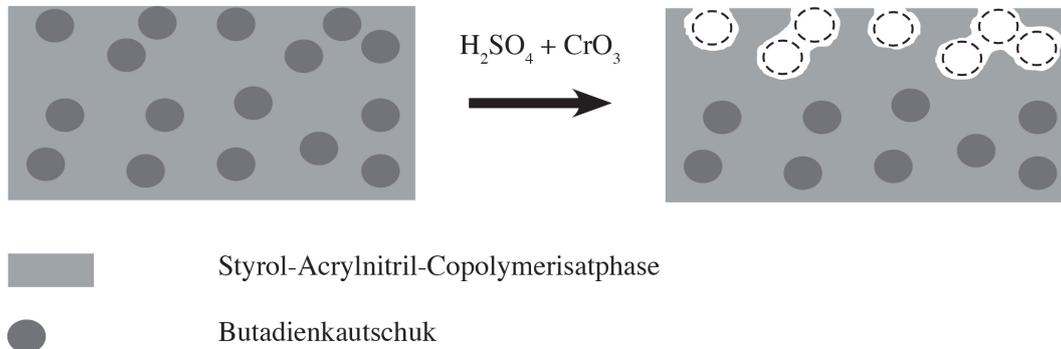


Abb. 2.20: Schematische Darstellung einer ABS-Oberfläche vor und nach dem Beizen mit Chromschwefelsäure [96]

Im Fall von Polyetherimid (PEI) wird eine Permanganatlösung zur chemischen Behandlung der Oberfläche verwendet. Hierbei wird der Imidring des PEI-Moleküls durch die Permanganatätzung geöffnet, so dass sich dort Kupferionen einlagern können. Dadurch kann eine hohe Adhäsion erreicht werden [97].

Ng et al. [98] untersuchte den Einfluss der nasschemischen Oberflächenbehandlung von PBT/PET-Blends auf die resultierenden Oberflächenmorphologien und die Adhäsion galvanisch abgeschiedener Kupferschichten. Zur Behandlung der Polymeroberflächen wurde Natronlauge als Ätzmedium verwendet. Eine Korrelation zwischen der Ätzzeit, Oberflächenstruktur und Haftfestigkeit wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch die chemische Behandlung der PBT/PET-Substrate nicht nur die Oberflächenrauheit erhöht wird, sondern auch funktionelle

Carbonylgruppen an der Oberfläche geschaffen werden. Diese verbessern die hydrophilen Eigenschaften und damit die Benetzbarkeit der Oberfläche. Die Ergebnisse des Gitterschnittverfahrens zur qualitativen Beurteilung der Haftung zeigten eine deutliche Verbesserung der Adhäsion.

Man ist kontinuierlich darum bemüht, nichttoxische umweltfreundlichere chemische Behandlungsverfahren zur Oberflächenmodifikation von Polymeren zu entwickeln. Kim et al. [99] und Magallon-Cacho et al. [100] verwendeten eine photokatalytische Reaktion in einer Titandioxid-(TiO₂)-Lösung zur Modifizierung der ABS-Substrate als Alternative zum klassischen Ätzen mit Chromschwefelsäure. Garcia et al. [95] entwickelte eine Methode zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf ABS in einem palladium- und chromfreien Prozess durch das Aufpfropfen von Polyacrylsäure auf die ABS-Substrate. Tengsuawan et al. [101], Zhao et al. [102] und Martinez et al. [103] entwickelten einen umweltfreundlichen Beschichtungsprozess zur stromlosen Abscheidung von Nickel auf ABS-Substraten. Hierbei wurde Pd(II)-hexafluoroacetylacetonate (Pd(hfa)₂) als Katalysator mittels CO₂ im superkritischen Zustand in das Polymer eingebracht. Um die hydrophilen Eigenschaften der Pd-modifizierten ABS-Oberfläche für den anschließenden stromlosen Abscheidungsprozess zu erhöhen, sind die ABS-Substrate mit einem Multiblock Copolymer (PEEA) modifiziert worden, das als Antistatikum in der Familie der styrolbasierten Polymere bekannt ist. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen von PEEA und Butadien in der SAN-Matrix untersucht und mit der Morphologie der Substrate und Haftfestigkeit der Nickelschicht korreliert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit zunehmenden PEEA-Gehalt die Haftfestigkeit signifikant gesteigert werden kann.

Aufgrund des engen Prozessfensters und der hohen chemischen Beständigkeit gegenüber den meisten Ätzmedien, ist die chemische Vorbehandlung von duromeren Kunststoffen insbesondere von Epoxidharzen dagegen sehr schwierig. Dies führt bei dem Versuch die Oberfläche gezielt zu strukturieren i. A. zu Schwierigkeiten, da entweder zu lange Ätzzeiten oder zu aggressive Medien zu der Zerstörung der Polymere führen [93]. Jedoch sind bei bestimmten duromeren Systemen Bereiche in der Oberfläche vorhanden, die nicht vollständig vernetzt sind. Daher sind diese Systeme gegenüber einigen organischen Lösungsmitteln empfänglich [93]. Bei Epoxidharzsystemen wurde eine Verbesserung der Adhäsion von abgeschiedenen Metallschichten ebenfalls durch die Vorbehandlung mit chromschwefelsäurehaltigen Lösungen erzielt [93].

Eine weitere Möglichkeit der chemischen Vorbehandlung von Epoxidharzen wurde durch Siau et al. [104, 105] untersucht. Hierbei wurde der Einfluss einer nasschemischen Oberflächenmodifikation von Epoxid-Phenol-Novolac-Harzen auf die Haftfestigkeit stromlos / elektrochemisch abgeschiedener Kupferschichten untersucht. Die Modifikation der Oberfläche erfolgte in einem Zwei-Stufen-Prozess mit Cyanurchlorid als Verankerungsmolekül auf der Epoxidharzoberfläche und Iminodiessigsäure oder Imidazol als nukleophile Substitutionsstoffe. Die Haftfestigkeit konnte zwar signifikant gesteigert werden, jedoch ist der Syntheseprozess, insbesondere die Verwendung von Cyanurchlorid, als sehr giftig eingestuft und bietet daher keine Alternative zu Ätzprozessen mit Chromschwefelsäure.

Umweltfreundlichere Ansätze sind durch Roizard et al. [106] und Kirmann et al. [107] verfolgt worden. Roizard et al. [106] untersuchte den Einfluss von alkalischem Ätzen auf die Oberflächenrauheit faserverstärkter Epoxidharze. Es hat sich gezeigt, dass nur eine geringe Veränderung

in der Topographie erreicht werden konnte. Der Einfluss der Oberflächentopographie auf die Haftung einer metallischen Beschichtung wurde dabei nicht untersucht.

Kirmann et al. [107] untersuchten den Einfluss von alkalischen Permanganat-Ätzen auf die Schälfestigkeit stromlos abgeschiedener Kupferschichten auf faserverstärkten Epoxidharzen. Hier konnte die Adhäsion durch das chemische Ätzen mit Permanganat kontrolliert werden. Eine zusätzliche Epoxidharzschicht wurde auf die Verbundoberfläche appliziert, um eine Beschädigung der Fasern während des Ätzens zu verhindern.

Obwohl einige umweltfreundlichere Ansätze zur chemischen Vorbehandlung von thermoplastischen und duromeren FVK für die Metallisierung existieren, erfüllen diese jedoch noch nicht die hohen Anforderungen an die Haftfestigkeit abgeschiedener Kupferschichten. Weiterhin ist der Einfluss alternativer Ätzmedien auf die Oberflächenstruktur und Adhäsion von kupferbeschichteten FVK-Substraten ebenfalls noch nicht ausreichend untersucht worden.

2.2.3.3 Elektrische Verfahren

Zu den elektrischen Vorbehandlungsprozessen zählen hauptsächlich Atmosphärendruck- (AD) und Niederdruck- (ND) Plasmaverfahren. Ein Plasma besteht aus metastabilen angeregten Teilchen, Radikalen, Ionen und Elektronen. Aufgrund des hohen Energiegehaltes sind diese Teilchen in der Lage, chemische Bindungen des Polymers aufzubrechen. Dadurch können sich an der Substratoberfläche Polymer-Radikale bilden. Diese Radikale sind sehr bindungsfreudig und bilden mit dem Prozessgas neue funktionelle Gruppen (Carbonyle, Carboxyle usw.). Diese Gruppen sind stark polar und führen zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie und damit auch zu einer Steigerung der Adhäsion. Das Plasma verändert das Bauteil an der Oberfläche um mehrere Mikrometer. Die jeweiligen Verfahrensparameter sind dabei eng auf das tatsächliche Bauteil und dessen Werkstoff abzustimmen [39].

Niederdruck-Plasmaverfahren

Der Hauptunterschied zwischen AD- und ND-Plasmaverfahren liegt in dem technischen Einsatzdruckbereich und der damit verbundenen Anlagentechnologie. ND-Plasmaverfahren arbeiten typischerweise in einem Druckbereich von 10^{-2} bar bis 10^{-6} bar und können mit einer Vielzahl elektrischer Anregungsvarianten erzeugt werden. In Abbildung 2.21 ist das Prinzip der Plasmavorbehandlung mittels ND-Plasma dargestellt. Die Wirkweise lässt sich auch auf die Vorbehandlung der Substrate im AD-Plasmaverfahren übertragen. Die Nachteile der ND-Technologie sind die hohen Kosten für vakuumtechnische Vorrichtungen, wie z. B. Pumpen, Vakuumkammern und Gasschleusen. Zudem wird durch die notwendige Plasmakammer nicht nur die In-Line-Tauglichkeit, sondern auch die maximale Bauteilgröße beschränkt. Unter diesem Aspekt sind Behandlungsprozesse im Niederdruck-Verfahren für z. B. Tankstrukturen weniger interessant [108].

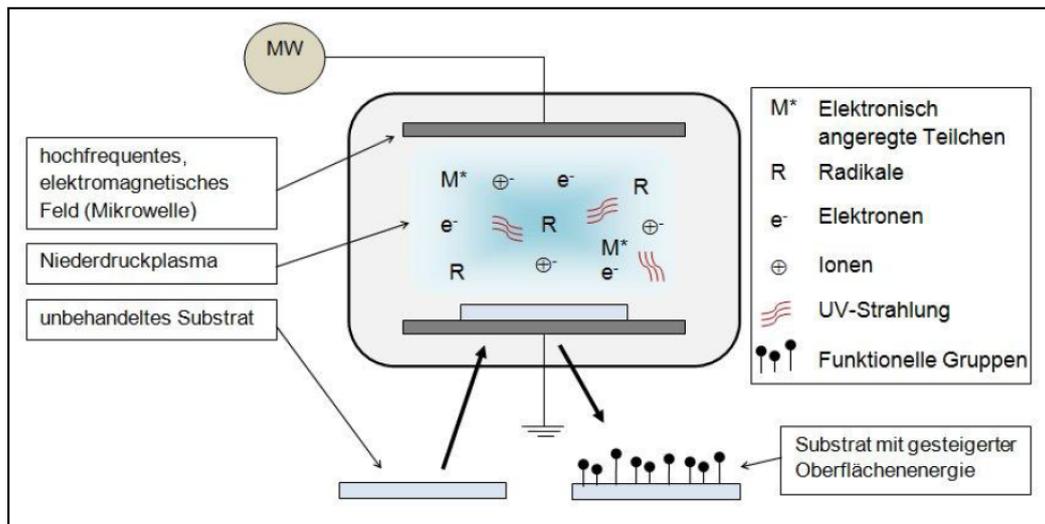


Abb. 2.21: Prinzip der Plasmavorbehandlung im Niederdruck-Plasmaverfahren [39]

Atmosphärendruck-Plasmaverfahren

Insbesondere das AD-Verfahren mit Plasmadüsen (Plasmajet) bietet hinsichtlich der Behandlung von komplexen 3D-Strukturen, Elektronendichte ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und der In-Line-Tauglichkeit deutliche Vorteile gegenüber anderen AD-Verfahren (z. B. Koronaentladung, dielektrische Barriereentladung) [109–111]. Die Plasmaquelle ist in einer zylindrischen Düse untergebracht. Die Düse besteht aus einer innenliegenden, zentrischen Elektrode (Kathode) und einem rotations-symmetrischen metallischen Gehäuse (Anode). Zur Erzeugung des Plasmas wird zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch gesteuerte Entladung gezündet. Das heißt, dass die Elektronen des einströmenden Gases zur Anode wandern und somit die Atome ionisiert und in den Plasma-zustand überführt werden. Durch die Bewegung der Elektronen zur Anode entstehen sogenannte Stromfäden. Die Druckluftströmung fördert das Plasma schließlich in Richtung Düsenkopf. Aufgrund der turbulenten Strömungsgeometrie und der gezielten Luftführung wird das Plasma von den Stromfäden getrennt und ist nach dem Austritt aus der Düse nahezu potentialfrei (nach außen spannungsneutral) [112]. Um eine homogene Verteilung des Plasmas auf der Behandlungsfläche zu gewährleisten wird der Plasmastrahl durch eine Rotation der Düse um die Mittelachse gleichmäßig auf die Oberfläche appliziert.

Zu den bekanntesten industriell eingesetzten Plasmadüsenverfahren gehört unter anderem das im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Vorbehandlungsquelle verwendete *Openair*-System der Firma *Plasmatreat GmbH*. Bei dem *Openair*-System wird das Plasma mit hoher Geschwindigkeit meist aus einer rotierenden Düse auf die zu behandelnde Oberfläche gestrahlt. Abbildung 2.22 zeigt fotografische Aufnahmen einer Plasmadüse der *Openair*-Plasma-Technologie mit rotierender Düsenspitze. Zu den Einflussparametern zählen die Leistung der Plasmaquelle, die Gasflussrate, das Prozessgas, die Düsengeometrie, der Düsenabstand und die Einwirkzeit des Plasmas. Die Einwirkzeit kann nach Gonzalez et al. [113] anhand folgender Beziehung bestimmt werden. Hierbei beschreibt ein Plasmascan das plasmieren der Oberfläche durch die Bewegung der Düse entlang einer definierten Strecke mit definierter Geschwindigkeit.

$$t_s = \frac{d_s \cdot n}{v_d} \quad (2.11)$$

mit

t_s : Plasmaeinwirkzeit,

d_s : Plasmastrahldurchmesser,

n : Anzahl der Plasmascans,

v_d : Düsendeschwindigkeit.

In Abhängigkeit von den beschriebenen Einflussparametern des Plasmaprozesses sind unterschiedliche Effekte mit Einfluss auf die chemische Struktur und Morphologie der behandelten Polymeroberfläche beobachtet worden. Zu den Effekten gehören insbesondere die Funktionalisierung, das Ätzen, das Reinigen, das Generieren von Radikalstellen, das Vernetzen und die Abscheidung von Plasmapolymerschichten, die durch bestimmte Prozessgase hervorgerufen werden [108]. Hierbei ist zu beachten, dass alle Effekte während der Behandlung meist gleichzeitig auftreten, jedoch können sie in ihrer Intensität beeinflusst werden [114]. Sowohl im AD- als auch im ND-Verfahren lassen sich Polymeroberflächen gleichermaßen funktionalisieren bzw. aktivieren. Der Unterschied liegt vor allem in der Temperaturbelastung auf die Polymeroberfläche, die im ND-Verfahren aufgrund der Vakuumtechnologie minimal bis nicht vorhanden ist. Demgegenüber steht die Beschränkung der Bauteilgröße und die damit verbundenen Kosten für eine entsprechende Plasmakammer.

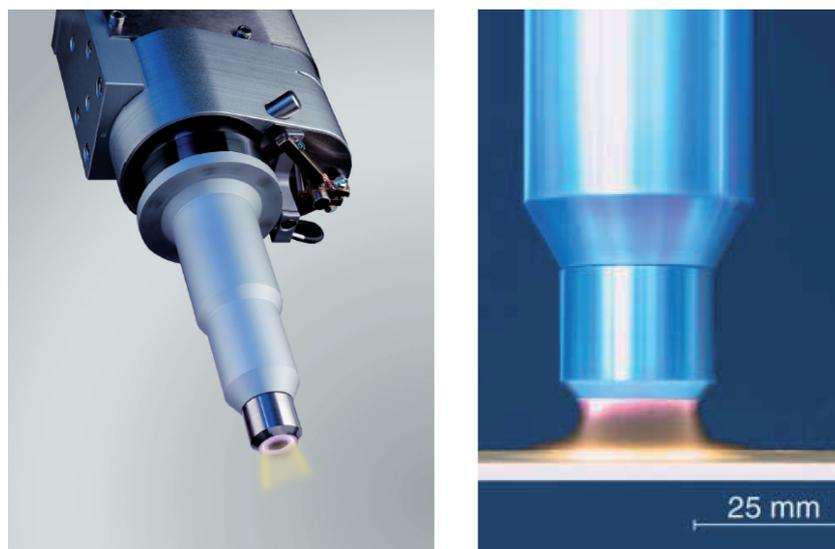


Abb. 2.22: *Plasmadüse der Openair-Plasma-Technologie (Atmosphärendruck-Plasmaverfahren) mit rotierender Düsen Spitze (links: Plasmatrete GmbH, rechts: [115])*

Die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Modifikation der Polymeroberfläche ist das Aufbrechen der an der Oberfläche befindlichen unpolaren Bindungen durch die reaktiven Plasmateil-

chen. Das bedeutet, dass die auf die Polymeroberfläche auftreffenden Elektronen oder Photonen des Plasmas eine kinetische Mindestenergie haben müssen, um die in Polymeren am häufigsten anzutreffenden C-C- und C-H-Bindungen spalten zu können. Für C-C- und C-H-Bindungen beträgt diese zwischen 348 kJ/mol und 436 kJ/mol, was ca. 3,4 eV bzw. 4,4 eV pro Teilchen bedeutet [116].

Der stärkste und auch der am häufigsten erwähnte Effekt der Plasmabehandlung ist der Einbau funktioneller Gruppen in die Polymeroberfläche (Funktionalisierung) [108]. Je nach Wahl des Plasmagases können spezifische funktionelle Gruppen erzeugt werden. In Abbildung 2.23 ist die unterschiedliche Wirkung verschiedener Plasmagase auf die Polymeroberfläche dargestellt.

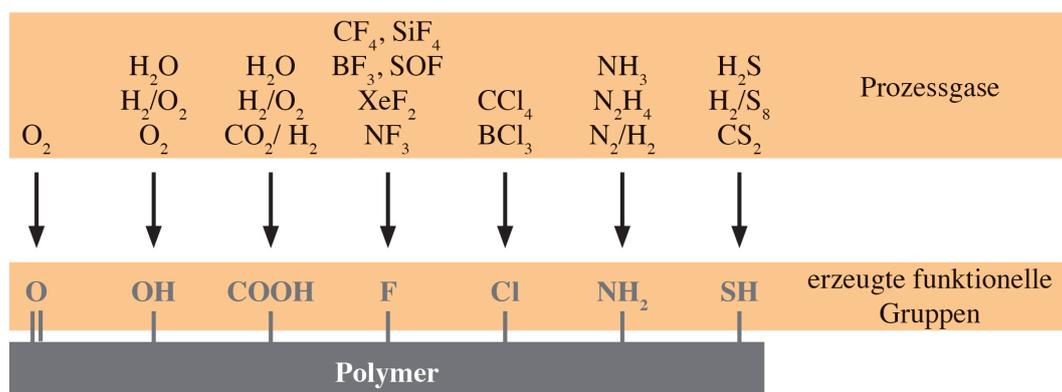


Abb. 2.23: Übersicht über die Funktionalisierungseffekte verschiedener Prozessgase [108]

Bislang sind zahlreiche Studien über die Behandlung von thermoplastischen Polymeroberflächen durch Plasmaverfahren und deren Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche veröffentlicht worden. Einige Beispiele sind unter anderem die Studien von Amesöder et al. [115] über die Behandlung von Polyamid 6 und Polybutylenterephthalat, von Gleich [117] über den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polypropylen und Polybutylenterephthalat und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie, von Xie et al. [118] über die Haftungsverbesserung von Kohlenstoffasern zu Polyimid nach der Behandlung der Fasern mit Atmosphärendruckplasma, von Lommatzsch [119] und Noeske et al. [120] über die Behandlung von Polyvinylidenfluorid, von Kaless [121] über die Behandlung von Polymethylmethacrylat und Meyer [122] über die Behandlung von Polyacrylnitril, Polyethylen und Polybutadien.

Charbonnier et al. untersuchte [123] die Plasmabehandlung von Polycarbonat-Oberflächen zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit Palladium vor dem stromlosen Abscheidungsprozess. Es hat sich gezeigt, dass nach der Plasmabehandlung eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen erreicht werden konnte. Zudem wurde das direkte Anbinden von Palladiumionen an funktionelle stickstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche hervorgehoben. Somit konnte in dem Aktivierungsprozess auf Zinnchlorid verzichtet werden, das einen vorzeitigen Ausfall von Palladium in dem Bad verhindert. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Es wurde jedoch kein Einfluss auf die Adhäsion und keine quantitative Analyse der Haftfestigkeit präsentiert.

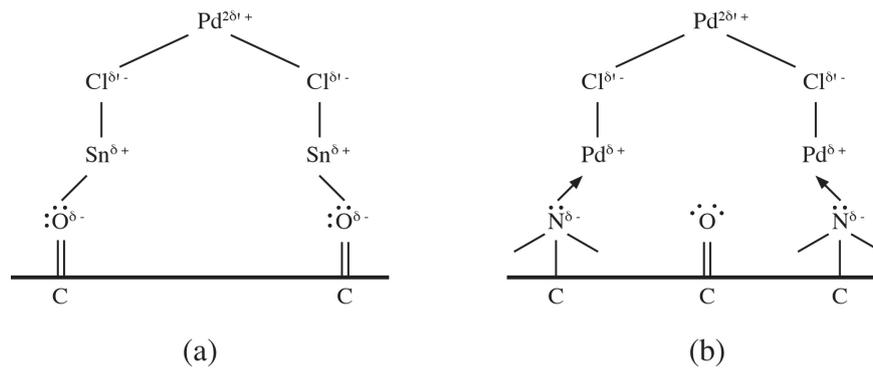


Abb. 2.24: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die Palladium-Chemisorption auf der PC-Oberfläche mit (a) sauerstoffhaltigen Gruppen und (b) sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen [123]

In Bezug auf die Plasmabehandlung von faserverstärkten Epoxidharzen können ebenfalls einige Studien in der Literatur gefunden werden. Zaldivar et al. [124] untersuchte den Effekt der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen auf die chemischen Eigenschaften, Morphologie und die resultierende Klebefähigkeit der Substrate. In Abbildung 2.25 ist der Einfluss der Scanzahl bei gleichbleibender Düsendeschwindigkeit auf den Kontaktwinkel und die Zugscherfestigkeit der Substratoberflächen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel signifikant sinkt. Das bedeutet, dass die Benetzbarkeit der Oberfläche steigt. Nach etwa 6 Scans stabilisiert sich der Kontaktwinkel bei einem Wert unter 20° und bleibt mit weiterer Plasmabehandlung konstant, wobei die Festigkeit weiter steigt. Dieses Phänomen wurde von den Autoren auf den Einfluss anderer Effekte der Plasmabehandlung auf die Oberfläche zurückgeführt, auf die jedoch nicht eingegangen wurde. Das Absinken des Kontaktwinkels wurde primär auf die erhöhte Konzentration an Carboxylgruppen auf der Oberfläche zurückgeführt. Die Funktionalisierung der Oberfläche erhöht die Polarität und somit die Benetzbarkeit. Dadurch steigt die Zugscherfestigkeit. Die Klebefähigkeit konnte nach der Plasmabehandlung demnach um ca. 50 % gesteigert werden.

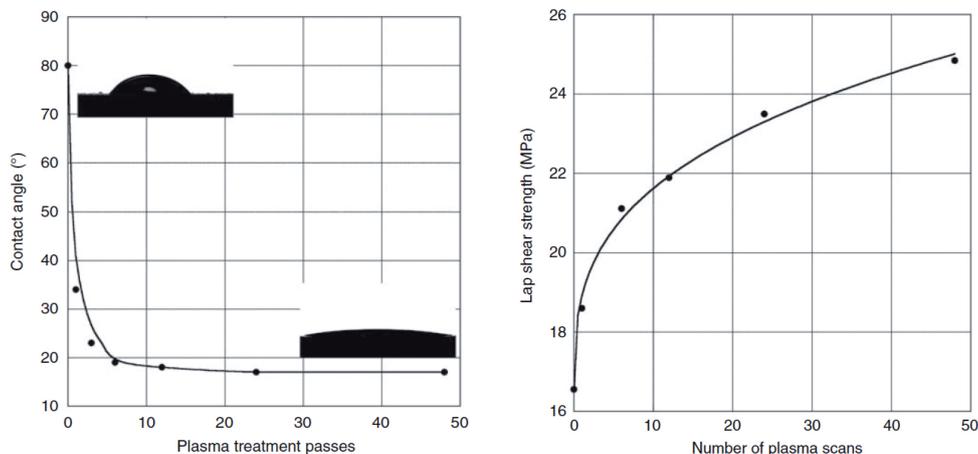


Abb. 2.25: Einfluss der Scanzahl auf den Kontaktwinkel (links) und die Zugscherfestigkeit (rechts) verklebter kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze [124]

In einer weiteren Studie untersuchte Zaldivar et al. [125] den Einfluss zusätzlicher Plasma-Prozessparameter auf die chemischen Oberflächeneigenschaften und die Klebefähigkeit der kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzsubstrate. Hierbei konnte eine Korrelation zwischen den Oberflächeneigenschaften und der Klebefestigkeit in Abhängigkeit von den Prozessparametern aufgestellt werden. Der Fokus dieser beiden Studien lag auf der Verklebung von Epoxidharzen, jedoch nicht auf der Abscheidung von Metallschichten.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Shanahan et al. [126] durchgeführt. Hierbei wurde ebenfalls der Einfluss der Plasmabehandlung von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen auf die Adhäsion von Epoxidharzklebstoffen untersucht. Es wurde gezeigt, dass schon eine Konzentration von 1 % an kovalenten Bindungen an der Grenzfläche zu einer beträchtlichen Steigerung der Haftfestigkeit führt.

In Kim et al. [127] wurde der Einfluss der Oberflächenmodifikation durch Sauerstoffplasma auf die interlaminaeren Eigenschaften von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharz-Prepregs untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass durch die Plasmabehandlung der einzelnen Prepreg-Lagen vor dem Aushärtprozess die Energiefreisetzungsratesignifikant gesteigert und somit ein höherer Delaminationswiderstand erzielt werden konnte. Die Verbesserungen wurden auf die erhöhte Adhäsion zwischen den einzelnen Lagen und erhöhte Faser-Matrix-Anbindung zurückgeführt.

Neben der Funktionalisierung kann auch eine topografische Veränderung der Polymeroberfläche erfolgen. Die Ursache hierfür können plasmachemische Ätzeffekte, Sputtereffekte (Herausschießen von Molekülen und Atomen an der Polymeroberfläche) oder auch thermische Effekte sein [108]. Beispielsweise stellten Tsai et al. und Zaldivar et al. [124] eine Veränderung der Oberflächenrauheit durch Mikroätzprozesse an plasmabehandelten Polymeroberflächen fest. Sputtereffekte treten bevorzugt bei Anwendung von Edelgasen auf, da diese als Inertgase nicht mit der Polymeroberfläche chemisch reagieren. Der durch Ätzeffekte oder thermische Effekte hervorgerufene Abtrag führt zur Spaltung der Polymerketten und Erzeugung von oxidativen Oligomerfragmenten. Sie bilden entweder eine schwach gebundene Grenzschicht (Weak Boundary Layer, WBL) an der Oberfläche oder migrieren in die Polymermatrix. Wie Abschnitt 2.2.2 erwähnt, kann sich der WBL negativ auf die Eigenschaften der Substratoberfläche auswirken.

Obwohl einige Arbeiten zu der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung von duromeren Faserverbundkunststoffen existieren, ist vor allem der Einfluss der chemischen Oberflächeneigenschaften auf die Haftfestigkeit von stromlos und elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten noch nicht ausreichend untersucht worden.

2.3 Charakterisierung der Interphase metallisierter Faserverbundkunststoffe

2.3.1 Messverfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal der metallisierten FVK-Substrate ist die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschicht. Die genaue Bestimmung der Adhäsionskraft ist für die Optimierung der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Beschichtung von großer Bedeutung. Zur

Bestimmung der Haftfestigkeit bzw. Verbundfestigkeit können einige Methoden angewendet werden [128]. Dennoch gibt es kein Verfahren, mit dem die wahre Haftfestigkeit eindeutig und ohne einige Einschränkungen bestimmt werden kann. Die derzeit bekanntesten Haftungsprüfmetho- den lassen sich in qualitative und quantitative Verfahren unterteilen und sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Die Haftfestigkeit von stromlos / elektrochemisch abgeschiedenen Metallschichten auf Poly- mersubstraten wird für gewöhnlich anhand von Schälversuchen oder Stirnabzugversuchen be- stimmt [129].

Beim Stirnabzugversuch wird ein definierter Prüfstempel auf die Oberfläche der Beschichtung geklebt und die maximale Kraft gemessen, die notwendig ist, um diesen zusammen mit der Schicht wieder abzuziehen. Es ist wichtig, dass die Haftung des Klebstoffs besser ist als die der zu prüfenden Beschichtung und dass die Beschichtung und der Klebstoff entlang des Umfangs des Prüfstempels bis zum Substrat durchtrennt sind. Das Durchtrennen des gehärteten Klebstoffs und der Beschichtung bis zum Substrat kann einen großen Einfluss auf die Haftfestigkeit des Beschichtungssystems haben. Die Probenpräparation erweist sich daher oft als sehr schwierig.

Tab. 2.4: *Verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit metallisierter FVK [128, 130]*

	Verfahren	Norm
Quantitativ	Schälversuch	ASTM B 533 – 85, DIN 53 494
	Stirnabzugversuch	ASTM D 4541 – 02, DIN EN ISO 4624
	Zugscherversuch	DIN 53283
	Nanoindentation	DIN EN 13523-6
Qualitativ	Gitterschnittprüfung	ASTM B 571 – 97, DIN EN ISO 2409
	Scotch Tape Test	DIN EN ISO 9211-4
	Scratch Test	ASTM D 2197, DIN EN ISO 1518
	Temperaturwechselprüfung	DIN 53496
	Kugelstrahlversuch	DIN 53154

In Schälversuchen wird die Abzugskraft ermittelt, die erforderlich ist, um einen definierten Me- tallstreifen mit einer definierten Schichtdicke meist senkrecht zur Probenoberfläche für eine be- stimmte Länge abzuziehen. Stromlos / elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer ist, wie bereits in 2.2.1.2 beschrieben, eine geschlossene und kompakte Metallschicht. Daher kann wie bei einer Metallfolie die benötigte Anfangslänge von ca. 20 mm manuell abgezogen und in die Abzugs- vorrichtung eingespannt werden. Schälversuche erfüllen viele Kriterien eines idealen Haftfestig- keitsprüfverfahrens. Die Delaminationsrate und der Ort des Versagens lassen sich ziemlich genau kontrollieren, da in dem Punkt des Beschichtungsversagens eine sehr hohe Spannungskonzen- tration vorliegt. Dadurch wird der Versagensbereich auf die geometrische Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Substrat beschränkt, die im Fokus von jeder Haftungsprüfung liegt. Zudem kann der Schälversuch leicht in beliebigen Umgebungsbedingungen mit kontrollierter

Temperatur verwendet werden [128]. In einem stabilen Polymer-Metall-Verbund liegt die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht im Schälversuch bei $\sigma_{p,min} \geq 0,8 \text{ N/mm}$, um eine ausreichende Gebrauchssicherheit zu gewährleisten [46,131]. Dieser Wert wird als Referenz für die untersuchten Substrate in dieser Arbeit verwendet. In Abbildung 2.26 sind beide Prüfverfahren schematisch dargestellt.

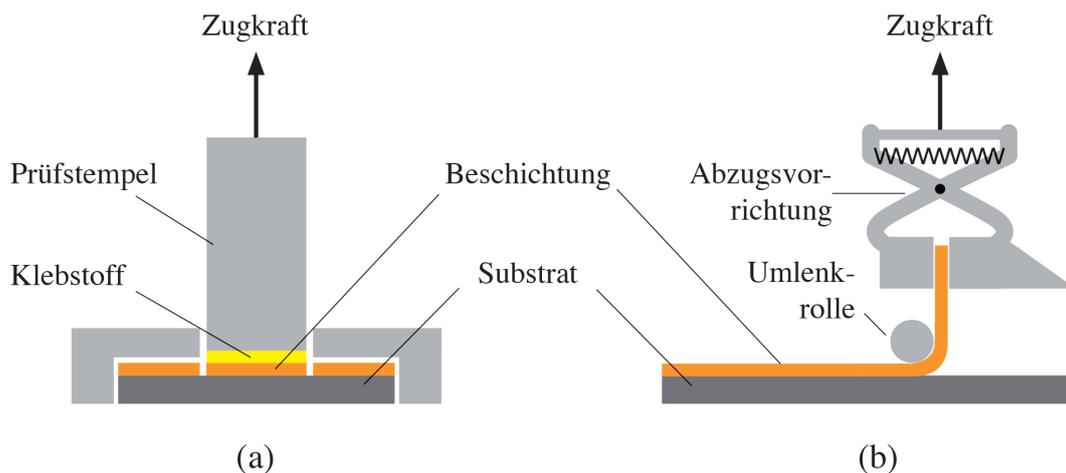


Abb. 2.26: Schematischer Aufbau des Stirnabzugversuchs (a) und Schälversuchs (b) zur Charakterisierung der Adhäsion metallischer Beschichtungen auf FVK

2.3.2 Schallemissionsanalyse bei metallisierten Faserverbundkunststoffen

Der Schälversuch misst nur die externe Kraft, die notwendig ist, um die Beschichtung von dem zu prüfenden Substrat zu trennen. Allein aus dem Versuch sind keine Informationen bezüglich des Schadensmechanismus ersichtlich, um zu bestimmen, ob adhäsives oder kohäsives Versagen dominiert. Zudem berücksichtigt der Schälversuch keine Eigenspannungen, die nach der Applikation der Beschichtung auftreten und so das maximale Belastungslimit des Systems verringern können [132]. Auch andere Prüfverfahren, mit denen die mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems untersucht werden sollen (z. B. quasistatischer Zugversuch von metallisierten FVK), liefern Informationen über das finale Versagen der beschichteten Verbundwerkstoffe, aber keine Einblicke in die Prozesse des Schädigungsbeginns und Schadenswachstums. Insbesondere die für die Funktionalität des Systems wichtige Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat ist für den Prüfer nicht direkt zugänglich. Typische Methoden zur Charakterisierung der Versagensmechanismen an der Grenzfläche sind lichtmikroskopische Untersuchungen, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und röntgenstrahlenbasierte Messverfahren (z. B. EDX/WDX, XPS). Mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen lässt sich anhand der Bruchfläche der getesteten Probekörper adhäsives und kohäsives Versagen visualisieren, wohingegen die EDX- (Energiedispersive Röntgenspektroskopie), WDX- (Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie) und XPS- (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) Analyse unterstützend zur qualitativen Auswertung der Versagensmechanismen herangezogen werden kann.

Eine Methode die zur quantitativen Charakterisierung der Versagensmechanismen von metallisch

beschichteten FVK unter mechanischer Belastung verwendet werden kann, ist die Schallemissionsanalyse (SEA). Die Schallemissionsanalyse ist eine leistungsstarke Methode, um Materialien zu untersuchen, die unter Spannungen deformiert werden. Neben der Echtzeitfähigkeit ermöglicht die SEA die Überwachung des gesamten Volumens und zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Prozessen und Mechanismen aus, die Schallwellen generieren [133].

In der Vergangenheit wurde die SEA bereits zur Strukturüberwachung und fertigungsbegleitenden Qualitätssicherung von CFK- und GFK-Drucktanks mit Fokus auf dem Werkstoffversagen eingesetzt [134–136]. Außerdem untersuchten einige Autoren die Schadensentwicklung von plasmagespritzten Beschichtungen auf metallischen Substraten [137–139]. In Van de Leest [140] wurde die SEA an metallisch beschichteten thermoplastischen Substraten zur qualitativen Charakterisierung der Adhäsion in Zugversuchen angewendet. Nachdem bei unbeschichteten Probekörpern während der Zugversuche keine akustischen Signale beobachtet wurden, ist die aufgezeichnete SE-Aktivität bei metallisierten Probekörpern als Rissausbreitung in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat interpretiert worden. Weiterhin konnte durch den Vergleich der SE-Aktivität der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die Adhäsion evaluiert werden. Die Ergebnisse und Thesen wurden hierbei jedoch nur durch die Anzahl der auftretenden SE-Ereignisse gestützt. In Bezug auf die Charakterisierung der mikro-mechanischen Versagensmechanismen in Faserverbundkunststoffen mit Hilfe der Schallemissionsanalyse sind zahlreiche Publikationen erschienen [134, 141–152].

Erfolgreiche Untersuchungen des Schädigungsverhaltens von metallisierten duromeren Faserverbundwerkstoffen unter mechanischen Lasten anhand der SEA wurden durch Sause et al. durchgeführt [129, 153, 154]. In diesen Untersuchungen lag der Schwerpunkt der Schadensdiagnose jedoch verstärkt auf den Schallemissionssignalen aus dem Versagen der Metallbeschichtung. Zur mechanischen Belastung der metallisierten FVK-Substrate wurde in Sause et al. [153, 154] der quasistatische 4-Punkt-Biegeversuch verwendet. Die kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzsysteme sind dabei partiell einseitig mit einer stromlos abgeschiedenen Startschicht aus Nickel (Ni) und einer galvanisch verstärkten Funktionsschicht aus Kupfer (Cu) beschichtet worden. In Abbildung 2.27 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Metallbeschichtung wurde demnach auf Zugbelastung beansprucht.

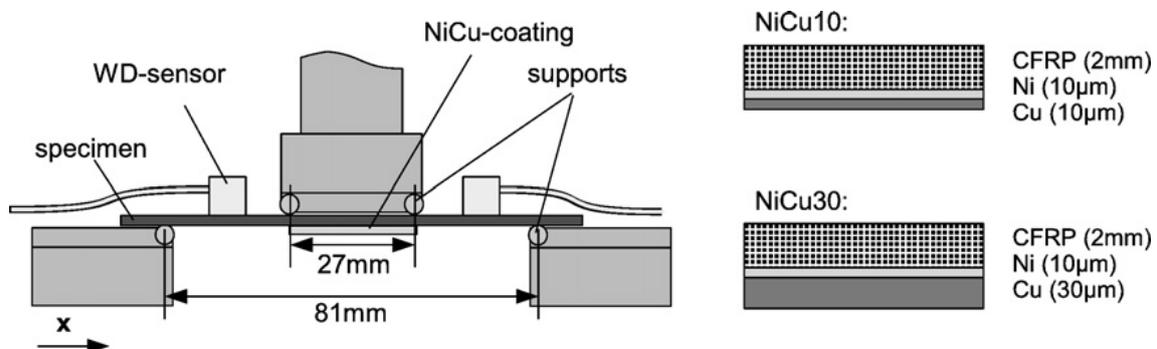


Abb. 2.27: Schematische Zeichnung des experimentellen Versuchsaufbaus (links) und des Querschnitts der geprüften NiCu/CFK-Systeme (rechts) [154]

Die Aufzeichnung der Schallsignale erfolgte mit zwei symmetrisch zur Probenmitte aufgestellten Breitbandsensoren, die in linearer Anordnung nur SE-Ereignisse innerhalb einer definierten Zone erfassen. Es konnten dabei drei Versagensmechanismen in der Metallbeschichtung identifiziert werden: Risse in der Nickel- und Kupferschicht und Delaminationen zwischen der Startschicht und der galvanisch aufgetragenen Funktionsschicht. Die Identifikation der Versagensmechanismen erfolgte aus einem Zusammenspiel verschiedener Schallemissions-Analysemethoden. Mikroskopische Untersuchungen (REM, Ultraschallmikroskopie) unterstützten zusätzlich die identifizierten Versagensmechanismen und verifizierten die SE-Ergebnisse.

Zur Ermittlung des Schädigungsbeginns wurde in Sause et al. [153] die SE-Parameteranalyse sowohl bei unbeschichteten als auch bei beschichteten Proben angewendet. Eine Korrelationen zwischen den SE-Signalen und den Spannungs-Dehnungs-Kurven hat gezeigt, dass der Schädigungsbeginn bei beschichteten Substraten bei deutlich niedrigeren Dehnungen einsetzt. In Abbildung 2.28 ist die Biegespannung und die gemessene absolute SE-Energie der aufgezeichneten SE-Signale in Abhängigkeit von der Dehnung für eine unbeschichtete und beschichtete CFK-Probe dargestellt. Nachdem die CFK-Substrate in beiden Fällen identisch sind, wurden die zusätzlich auftretenden SE-Signale im Fall der beschichteten Probe ausschließlich dem Beschichtungsversagen zugeordnet. Diese Annahme wurde durch die Tatsache unterstützt, dass in dem Bereich der zusätzlichen SE-Signale keine signifikante Veränderung der Spannungs-Dehnungs-Kurve festzustellen ist. Dieses Verhalten wurde erwartet, da die metallische Beschichtung einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Probekörper haben sollte, die eher von Faser-Matrix-Wechselwirkungen dominiert werden.

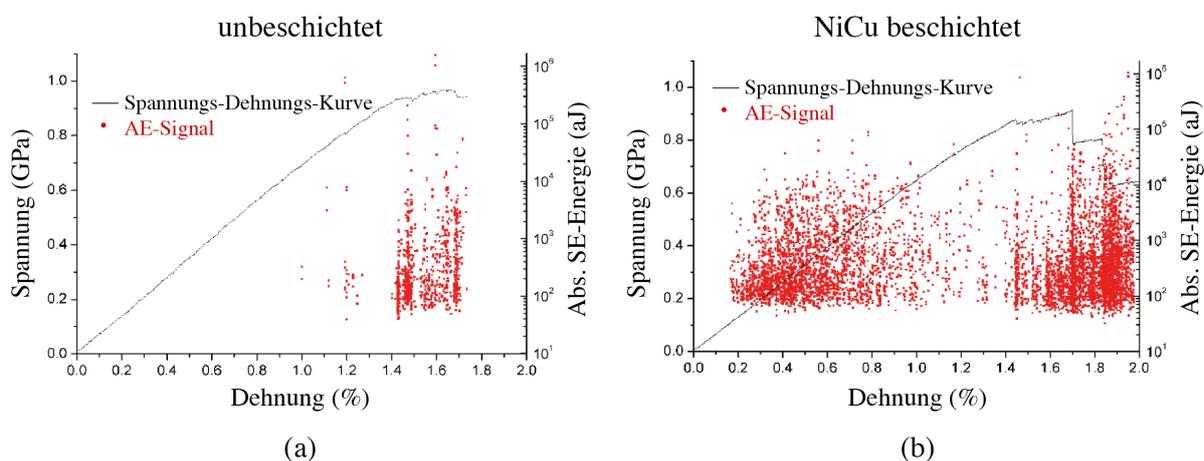


Abb. 2.28: Korrelation zwischen der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Linie) und der absoluten SE-Energie (Punkte) der aufgezeichneten SE-Signale für ein unbeschichteten CFK-Probekörper (a) und NiCu beschichteten CFK-Probekörper (b) [153]

In Sause et al. [129] erfolgten weitere SE-Untersuchungen an CFK-Substraten mit galvanisch abgeschiedenen Kupferschichten. Hierbei wurde neben Nickel auch Kupfer als Startschicht stromlos abgeschieden. Mit Hilfe von Mustererkennungsverfahren und der Frequenzanalyse konnten bei den NiCu-CFK-Systemen erneut Risse in der Nickel- und Kupferschicht sowie Delamina-

tionen zwischen der Start- und Cu-Funktionsschicht bei unterschiedlichen Dehnungen identifiziert und nachgewiesen werden. Bei den CuCu-CFK-Systemen hingegen wurden deutlich weniger SE-Signale registriert. In diesem Fall konnte keine eindeutig differenzierbare Klassifizierung der Signale anhand der Mustererkennungsverfahren durchgeführt werden. Bei dem Vergleich der beiden Systeme in Abbildung 2.29 wird das unterschiedliche Verhalten der Beschichtungssysteme unter Biegebelastung deutlich.

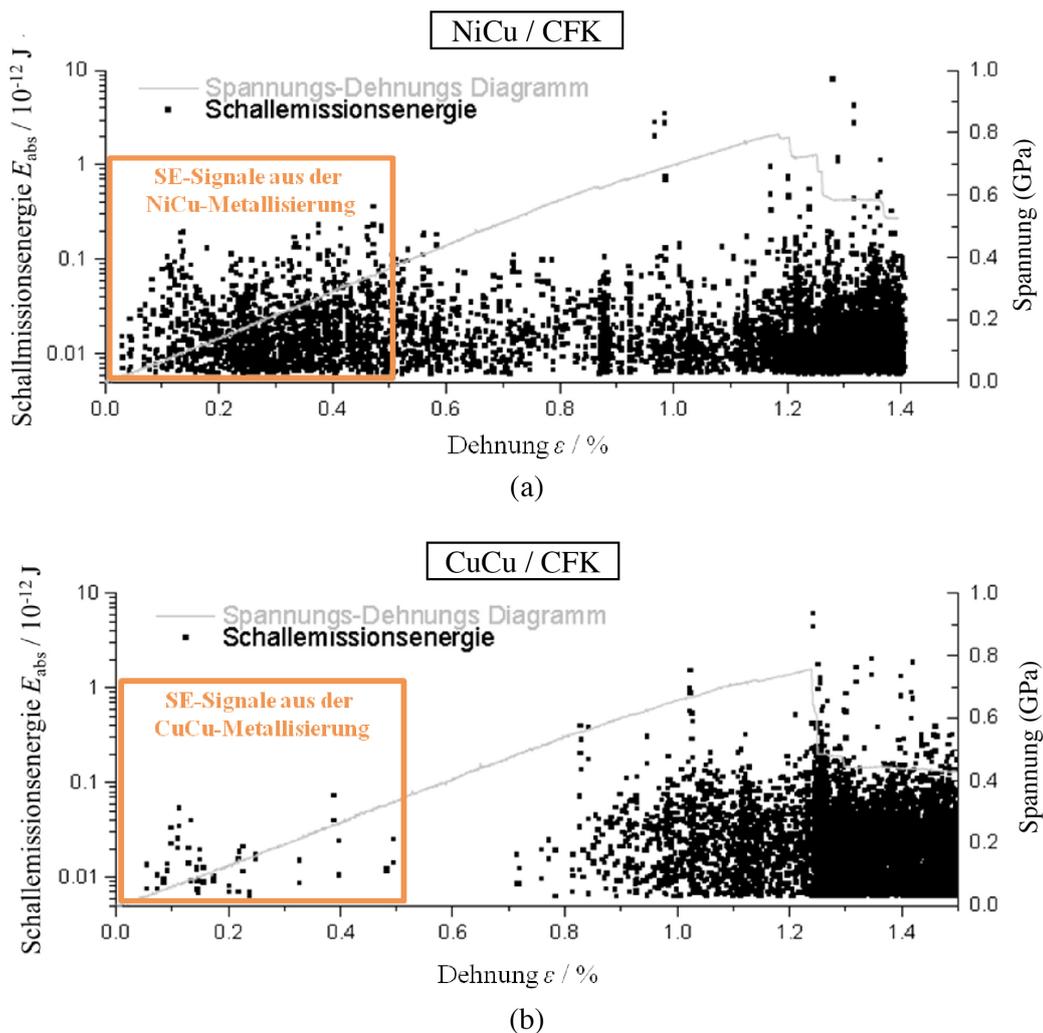


Abb. 2.29: Korrelation zwischen der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Linie) und der absoluten SE-Energie (Punkte) der aufgezeichneten SE-Signale für ein NiCu/CFK-System ($10\mu\text{m}/50\mu\text{m}$) (a) und CuCu/CFK-System ($10\mu\text{m}/50\mu\text{m}$) (b) [129]

Dennoch hat sich aufgrund der signifikanten Unterschiede in den SE-Ereignissen sowie der mikroskopischen Analysen gezeigt, dass die CuCu-Beschichtungen infolge der höheren Duktilität den NiCu-Beschichtungen in Bezug auf die Funktionalität deutlich überlegen sind.

In Sause et al. [154] wurde zudem der Ansatz verfolgt, die SE-Ergebnisse mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) zu validieren, um dadurch die identifizierten Versagensmechanismen in der NiCu-Beschichtung besser zu beschreiben. Hierfür wurde die kumulative absolute SE-Energie mit der mikromechanischen Energie in Korrelation gesetzt. Die freigesetzte mikro-

mechanische Energie eines Rissprozesses wurde durch mikroskopische Untersuchungsmethoden in Anlehnung an die LEBM-Theorie berechnet. Zwischen der berechneten mikromechanischen Energie und der gemessenen SE-Energie zeigte sich für jeden klassifizierten Schädigungsmechanismus ein proportionaler Zusammenhang.

Dennoch sind bislang keine ausreichenden Untersuchungen über die Charakterisierung und Identifikation von Versagensmechanismen in metallisierten duromeren Faserverbundkunststoffen und insbesondere von Grenzschicht-Versagensmechanismen unter mechanischer Belastung durchgeführt worden. Auch der Einfluss der Grenzflächenstruktur auf das mechanische Verhalten der metallisierten FVK-Substrate und die Versagensmechanismen in der Grenzschicht zwischen metallischer Beschichtung und FVK-Substrat sind bis heute weitestgehend unerforscht.

Kapitel 3

Gegenstand und Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Haftfestigkeit zwischen duromeren Faserverbundkunststoffen und abgeschiedener Kupferschichten durch eine gezielte Oberflächenbehandlung zu verbessern und eine geeignete Methode zur quantitativen Untersuchung der Versagensmechanismen in dem Grenzvolumen zwischen Kupferschicht und FVK einzuführen. Hierbei liegt der Fokus auf dem Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die mikro-mechanischen Versagensmechanismen metallisierter FVK. Der Einsatz kupferbeschichteter FVK für Speichersysteme stellt für einen beständigen Polymer-Metall-Verbund eine besondere materialwissenschaftliche Herausforderung an die Grenzschicht bzw. die Interphase zwischen dem FVK und der Beschichtung dar. Delaminationen oder ein Versagen der Beschichtung würden zum Ausfall des Systems führen. Das Versagen der Interphase durch mechanische Belastungen ist sehr stark von der Adhäsion zwischen abgeschiedener Kupferschicht und Substratoberfläche abhängig. Somit spielen erstens grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen der Oberflächenstruktur der FVK-Substrate und der Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht und zweitens die Versagensmechanismen der beschichteten Substrate unter mechanischen Lasten eine zentrale Rolle der vorliegenden Arbeit. Das Ziel lässt sich in die folgenden Schwerpunkte gliedern:

1. **Einfluss mechanischer, chemischer und physikalischer Oberflächenbehandlungsverfahren und Prozessparameter auf die Oberflächeneigenschaften und -struktur der Faserverbundkunststoffe und die Haftfestigkeit galvanisch abgeschiedener Kupferschichten:**

Neben den etablierten Methoden des Sandstrahlens und der Plasmaverfahren wird ein neuartiger chemischer Ansatz zur Oberflächenvorbereitung der FVK-Substrate verfolgt. In diesem Fall wird bei der Herstellung der GFK-Substrate die Oberfläche mit einem Polyestervlies und bei der Herstellung der CFK-Substrate die Oberfläche mit Polycarbonatpartikeln modifiziert, um ein selektives Ätzen zu ermöglichen. Dieser Abschnitt präsentiert eine Korrelation zwischen den untersuchten Oberflächeneigenschaften der vorbehandelten Substrate und der Haftfestigkeit der Kupferbeschichtung zum FVK Substrat. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Faservolumengehalt der FVK-Substrate einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur, insbesondere auf die Dicke der Harzschicht an der Oberfläche hat und für die Untersuchungen in dieser Arbeit konstant gehalten wurde.

2. Charakterisierung und Identifikation der Grenzschicht-Versagensmechanismen von kupferbeschichteten FVK-Substraten im Schälversuch mittels der Schallemissionsanalyse (SEA):

Im Vordergrund stehen die Schallemissionsereignisse aus der Interphase zwischen Substrat und Beschichtung während der Schadensausbreitung. Der Rissfortschritt bewirkt mikroskopisch strukturelle Änderungen, wodurch Schallwellen freigesetzt werden, die zeitgleich mit der Schälfestigkeit und Oberflächenrauheit analysiert werden. Dadurch lassen sich verschiedene Versagensmechanismen zuordnen. Dieser Abschnitt präsentiert eine Korrelation zwischen den untersuchten Oberflächeneigenschaften der Substrate und der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie. Weiterhin wird ein Zusammenhang zwischen der Grenzflächenstruktur und den identifizierten Versagensmechanismen dargestellt. Die Untersuchungen werden an beschichteten GFK-Substraten durchgeführt.

3. Charakterisierung und Identifikation der Versagensmechanismen von kupferbeschichteten FVK-Substraten unter Zugbelastung mittels der SEA:

Unter realen Einsatzbedingungen unterliegt der gesamte Werkstoffverbund äußeren mechanischen Belastungen. In quasistatischen Zugversuchen soll der Beginn und der weitere Schädigungsverlauf von Versagensmechanismen ermittelt werden, wobei das Grenzschichtversagen zwischen Kupferschicht und FVK im Vordergrund steht. Das Ziel in diesem Abschnitt ist es, die im hybriden Werkstoffverbund unter mechanischer Belastung auftretende Schallemission näher zu betrachten. Weiterhin soll der Einfluss erhöhter Haftfestigkeit auf das Verhalten der Schallemission unter mechanischer Belastung geklärt werden. Dieser Abschnitt präsentiert eine Korrelation zwischen der Grenzflächenstruktur und der Schadensentwicklung bis zum endgültigen Versagen. Die Untersuchungen werden ebenfalls an beschichteten GFK-Substraten durchgeführt.

Bislang ist wenig Literatur vorhanden, die den Einfluss der Oberflächenstruktur von endlosfaserverstärkten Epoxidharzen auf die Adhäsion abgeschiedener Kupferschichten und die Identifikation der Versagensmechanismen unter mechanischer Belastung mittels der Schallemissionsanalyse umfassend beschreibt. Daher soll die vorliegende Arbeit grundlegend zum materialwissenschaftlichen Verständnis dieser hybriden Werkstoffklasse beitragen. Die Struktur und Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind in Abbildung 3.1 grafisch dargestellt.

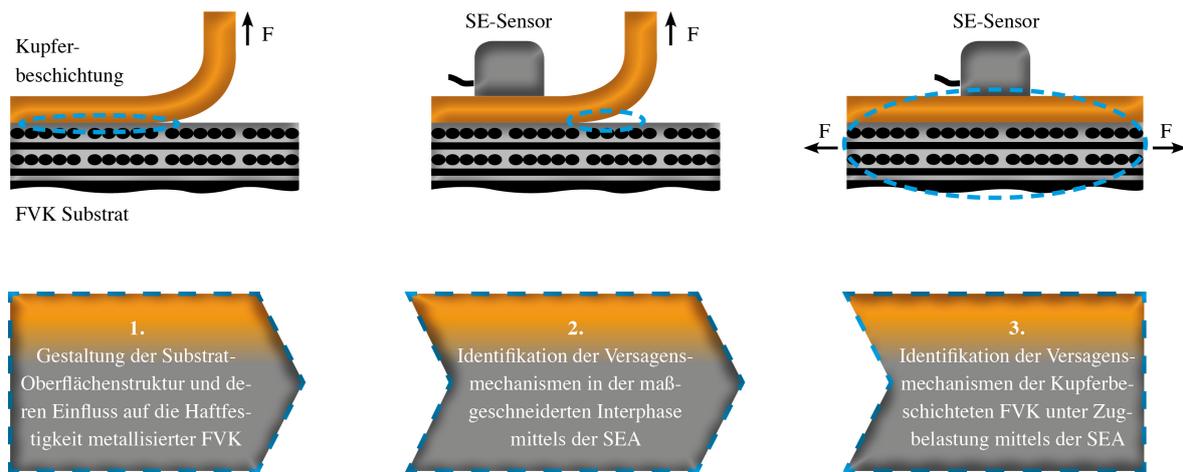


Abb. 3.1: Grafische Darstellung der Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit

Kapitel 4

Materialien

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden die in den Tabellen 4.1 bis 4.4 aufgeführten Ausgangsmaterialien verwendet. Es sei angemerkt, dass die Kennwerte und Daten der Materialien sowohl aus Versuchen als auch aus technischen Datenblättern der Materialhersteller entnommen wurden.

4.1 Duromere Matrix

Das zähmodifizierte Epoxidharzsystem XU3508 / Aradur[®] XB3486 der Firma Huntsman (Abb. 4.1) wurde als Matrix für alle Verbundmaterialien verwendet. Das verwendete System von Huntsman zeichnet sich durch seine hohe Bruchzähigkeit und hohe Bruchdehnung bei gleichzeitig hoher Festigkeit aus und ist deshalb für kryogene Anwendungen gut geeignet. Durch die relativ niedrige Viskosität ist es mit den gängigen Injektionsverfahren (LCM-Verfahren) gut verarbeitbar. In Tabelle 4.1 sind die physikalischen Eigenschaften des reinen Imprägnierharzes dargestellt. Hierbei beziehen sich die Kennwerte für das Harzsystem auf eine Aushärtetemperatur von 100 °C und auf eine Aushärtedauer von 5 h.

Tab. 4.1: *Verwendetes Epoxidharzsystem.*

Kenngröße	Einheit	Wert
Mischviskosität bei 25 °C	mPas	720 - 860
Glasübergangstemperatur	°C	95-102
Zugfestigkeit	MPa	69
Zug-E-Modul	GPa	2,74
Zug-Bruchdehnung	%	6,0
Biegefestigkeit	MPa	104
Biegemodul	GPa	2,74
Bruchzähigkeit	MPa√m	1,60
Energiefreisetzungsrate	J/m ²	934

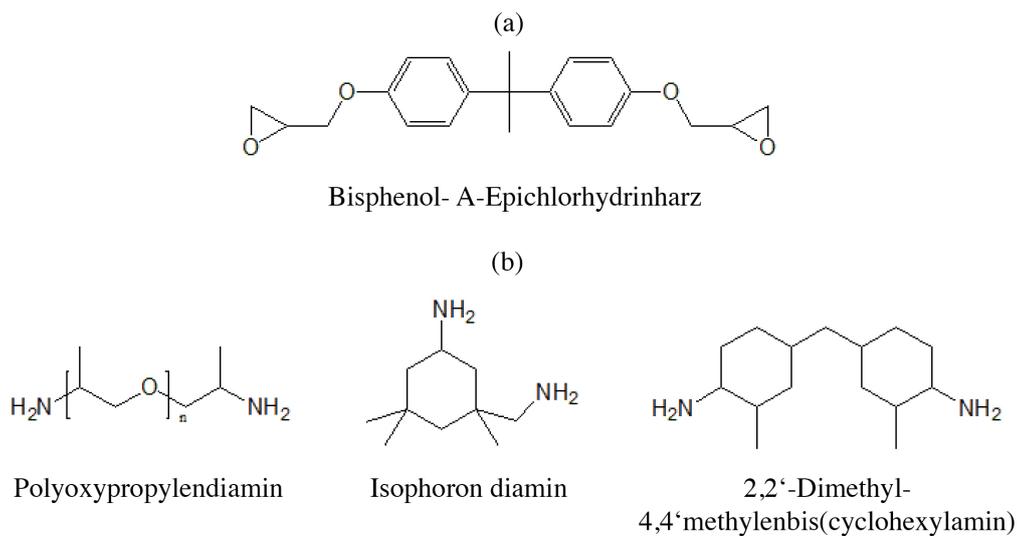


Abb. 4.1: (a) Harz und (b) Härter-Komponenten des XU3508 / Aradur[®] XB3486 Systems.

4.2 Verstärkungsfaser

Es wurden Untersuchungen sowohl an CFK- als auch an GFK-Oberflächen durchgeführt, um den Einfluss der chemischen Struktur der Faser und insbesondere des Faserdurchmessers auf die resultierende Oberflächentopographie zu analysieren. Es wurden zur Verstärkung der Matrix ein bidirektionales Kohlenstofffasergelege der Firma Hexcel und ein unidirektionales Glasfasergelege der Firma Saertex verwendet. Alle Gelege sind mit einem Polyesterfaden vernäht. Für die Untersuchungen wurden - bei vergleichbarem Faservolumengehalt - die in den Prüfnormen vorgegeben Probekörperdicken eingehalten. Die unidirektionalen Glasfasergelege sind zu einem geringen Anteil auch in 90°-Richtung verstärkt, um das Gelege zu stabilisieren und eine zuverlässige Vernähung und damit Handhabbarkeit zu gewährleisten. Hieraus ergibt sich für die CFK Substrate ein Faservolumengehalt von 51 % (6 Lagen) und für die GFK Substrate ein Faservolumengehalt von 54 % (4 Lagen). In Tabelle 4.2 sind die Eigenschaften der Faserhalbzeuge dargestellt.

Tab. 4.2: *Verwendete textile Halbzeuge*

Typ / Material	Bezeichnung	Flächen- gewicht (g/m ²)	Faser- orientie- rung	Faser- durchm. (µm)	Faser- dichte (g/cm ³)	Dicke (µm)
Kohlen- stofffaser / HS Carbon	HEXCEL	300	0°/90°	8	1,78	300
	NC2 0/90-300- 1270		bi- direktional			
Glas- faser / E-Glas	SAERTEX	701	0°	16	2,60	500
	V103281-00700- T1300-000000		uni- direktional			

4.3 Oberflächenmodifikatoren

Für die Oberflächenmodifikation der Faserverbundsstrate wurden zwei verschiedene Materialien mit unterschiedlicher Struktur verwendet, die vor allem für die chemische Oberflächenvorbehandlung von großer Bedeutung sind. Hierbei wurde die Epoxidharzschicht an der Oberfläche der GFK-Substrate mit einem Polyestervlies (Finishmat 6691LL) der Firma Lantor und an der Oberfläche der CFK-Substrate mit Polycarbonatpartikeln (Makrolon 2858) der Firma Bayer MaterialScience AG modifiziert. Die Materialien wurden aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit bzw. Löslichkeit, Form, Verfügbarkeit und Verarbeitbarkeit mit den Substraten ausgewählt. Tabelle 4.3 zeigt einige Eigenschaften der verwendeten Modifikatoren.

Tab. 4.3: *Verwendete Oberflächenmodifikatoren*

Typ	Material	Bezeichnung	Flächengewicht (g/m ²)	Dicke / Partikelgröße (µm)	Glastemperatur (°C)
Vlies	Polyester	Finishmat 6691LL	40	450	117
Sphärische Partikel	Polycarbonat	Makrolon 2858	-	< 200	145

4.4 Kupferbeschichtung

Die metallische Beschichtung bestand aus zwei sequentiell abgeschiedenen Kupferschichten. Die erste Schicht wurde durch ein stromloses bzw. chemisches Verfahren abgeschieden und wies eine Schichtdicke von etwa 1 µm - 5 µm auf. Diese Startschicht wurde mit einer funktionellen Schicht verstärkt, die elektrochemisch bzw. galvanisch erzeugt wurde. Die Gesamtschichtdicke der abgeschiedenen Kupferschicht betrug 50 µm. Da die galvanisch abgeschiedene Schicht eine etwa zehnfach höhere Schichtdicke aufweist, hängen die physikalischen Eigenschaften überwiegend von diesem Teil der metallischen Beschichtung ab. Im Hinblick auf die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und vor allem in Bezug auf kryogene Anwendungen ist die Kenntnis der mechanischen Belastungsgrenzen erforderlich. Tabelle 4.4 zeigt die ermittelten mechanischen Kennwerte der Kupferschicht.

Tab. 4.4: *Mechanische Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschicht.*

Kenngroße	Einheit	Wert
Zugfestigkeit	MPa	283
Zug-E-Modul	GPa	56
Zug-Bruchdehnung	%	11

Kapitel 5

Experimentelle Durchführung

5.1 Herstellung der Substrate

Alle Substrate zur Beschichtung und Materialcharakterisierung wurden im *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding* Verfahren (VARTM-Verfahren) mit einer ISOJET 2K-Injektionsanlage und einer Langzauner LZT 110 L Laborheizpresse am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth hergestellt. Die Aluminiumwerkzeuge mit einer $400 \times 400 \text{ mm}^2$ messenden Kavität variabler Dicke wurden mit Trennmittel (Loctite Frekote 770-NC) vorbehandelt, evakuiert und auf Injektionstemperatur gebracht. Die Harzkomponenten für die Substratherstellung wurden mit einem Laborrührwerk bei Raumtemperatur homogen vermischt und anschließend für drei bis fünf Minuten entgast. Injiziert wurde im 1-K-Modus mit Drücken zwischen 0,5 und 3,0 bar bei Werkzeugtemperaturen von $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Anschluss an die Nachdruckphase (5 bar, 5 min.) wurden die Lamine für fünf Stunden bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Heizpresse ausgehärtet. Die Aufheiz- und Abkühlrampen betragen 2 K/min . Die Prozessparameter zur Herstellung der Substrate sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: *Prozessparameter des VARTM-Verfahrens zur Herstellung der Substrate*

Parameter	Einheit	Wert
Massebezogenes Mischungsverhältnis Harz / Härter	-	100 : 30
Injektionsdruck	bar	0,5 - 3
Injektionstemperatur	$^\circ\text{C}$	50
Nachdruck	bar	5
Aushärtetemperatur	$^\circ\text{C}$	100
Aushärtezeit	h	5
Substratgeometrie (l x b x h)	mm^3	400 x 400 x 2

Oberflächenmodifizierte Substrate

Für die vliesmodifizierten Substrate wurde das 40 g/m^2 schwere Polyestervlies (PES) vor der Imprägnierung auf die Oberfläche der zugeschnittenen Halbzeuge in das Werkzeug gelegt. Der

gesamte Lagenaufbau konnte analog zu den reinen CFK und GFK Substraten imprägniert und ausgehärtet werden.

Für die Modifizierung der Substrate mit Polycarbonatpartikel wurde am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth der Herstellungsprozess vor der Injektion mit einem „Preformingprozess“ ergänzt. Hierfür wurde zunächst Polycarbonat-(PC)-Granulat mittels einer Kryomühle zu Pulver mit einer Partikelgröße $< 200 \mu\text{m}$ hergestellt. Dieses Pulver wurde anschließend mit Hilfe eines Siebes (Maschenweite $200 \mu\text{m}$) gleichmäßig auf die Oberfläche der zugeschnittenen Kohlenstofffasergelege aufgetragen und bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 Minuten in einem Ofen auf dem Faserhalbzeug aufgeschmolzen. Der Luftstrom der Umluftheizung im Ofen wurde entsprechend minimal eingestellt, um ein Wirbeln der Partikel in der Umluft zu verhindern. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Substrate mit PC-Flächengewichten von $25, 50$ und 100 g/m^2 hergestellt. In Abbildung 5.1 sind die PC-modifizierte Kohlenstofffaserhalbzeuge vor dem Aufschmelzen dargestellt. Durch das Aufschmelzen haften die Pulverpartikel einerseits an den Fasern, so dass diese beim Injektionsprozess nicht durch das Harz weggespült werden. Andererseits verändert sich durch die Verringerung der Oberflächenenergie die Form der Partikel von zerklüfteten, zerrissenen zu rundlichen Strukturen.

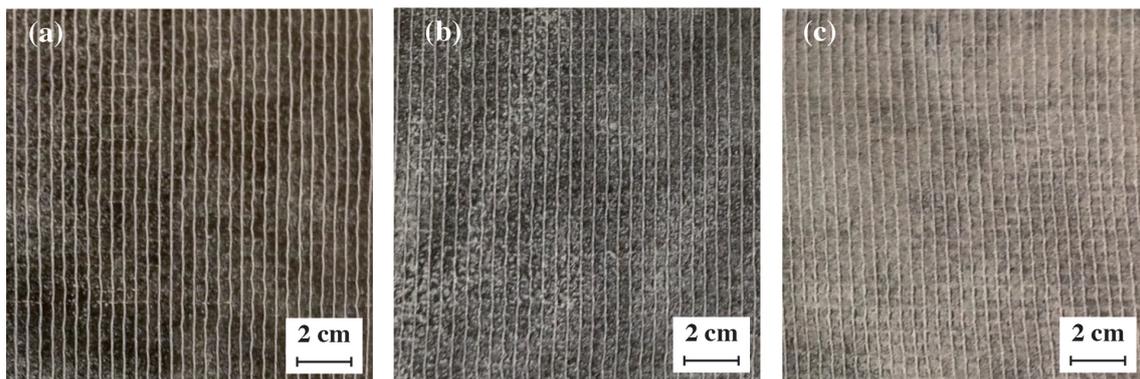


Abb. 5.1: Polycarbonat modifizierte Kohlenstofffaserhalbzeuge vor dem Aufschmelzvorgang mit (a) 25 g/m^2 , (b) 50 g/m^2 und (c) 100 g/m^2 Flächengewicht

Abschließend ist in Abbildung 5.2 der Lagenaufbau der verwendeten Substrate für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen schematisch dargestellt.

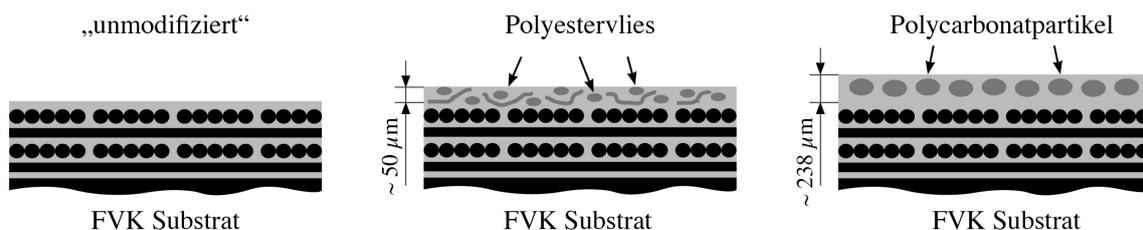


Abb. 5.2: Schematischer Lagenaufbau der (a) unmodifizierten, (b) Vliesmodifizierten und (c) PC-modifizierten Substrate

5.2 Oberflächenvorbehandlung

5.2.1 Sandstrahlen

Das mechanische Aufrauen der Substrate erfolgte an einer Trockenstrahlanlage ST 1200 ID-Z-SB 1200 der Firma Auer Strahltechnik GmbH. Es handelte sich hierbei um eine mit Druckluft betriebene Sandstrahlkabine. In Abbildung 5.3 ist der Versuchsaufbau des Sandstrahlprozesses schematisch dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Düsenabstände zum Substrat wurden mit Hilfe eines Abstandhalters eingehalten. Mittels Druckluft wird das Strahlmittel durch den Schlauch zur Düse hin befördert.

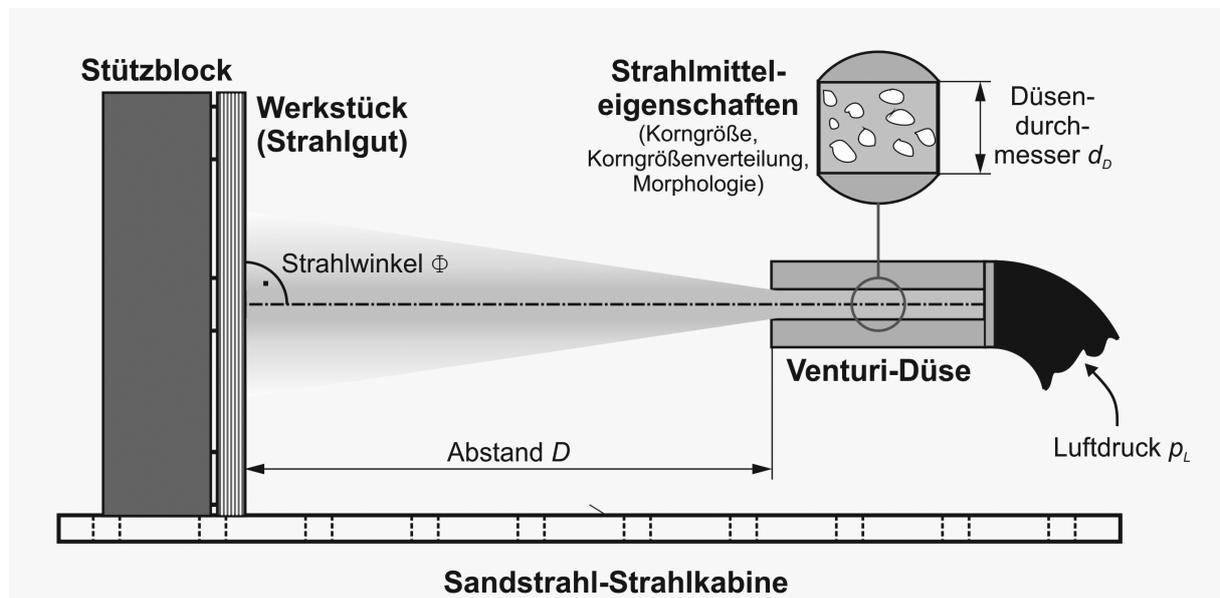


Abb. 5.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Sandstrahlprozesses

Als Strahlmittel wurde Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit einer Korngrößenverteilung von $200 - 300 \mu\text{m}$ verwendet. Um die Substratoberfläche der Faserverbundlaminate homogen zu bestrahlen, werden die Aluminiumoxid-Partikel vor dem Austritt in der Düse aufgewirbelt. Bei der Düse handelte es sich um eine Venturidüse aus Borcarbid mit einem Düsendurchmesser von 10 mm der Firma Sapi GmbH. Alle sandgestrahlten Proben wurden in einem Ultraschallbad aus gleichen Teilen Wasser und Ethanol für 30 min bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt, um mögliche, durch das Sandstrahlen verursachte Verunreinigungen bzw. restliche Al_2O_3 -Partikel auf der Oberfläche zu entfernen. In Tabelle 5.2 sind alle relevanten Prozessparameter für die Sandstrahlbehandlung zusammengefasst. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Strahlzeiten und Düsenabstände eingestellt.

Es sei angemerkt, dass es sich bei der Sandstrahlanlage um eine manuell betriebene Anlage handelte. Hierdurch kam es zu leichten Inhomogenitäten auf der bestrahlten Oberfläche, die jedoch, wie die Ergebnisse bestätigt haben, vernachlässigt werden konnten.

Tab. 5.2: *Prozessparameter für die Sandstrahlbehandlung.*

Parameter	Einheit	Wert
Strahlmedium	-	Aluminiumoxid (Al_2O_3)
Mohshärte	-	9
Korngröße	[μm]	200 - 300
Strahl Druck	[bar]	2-3
Strahlwinkel	[$^\circ$]	90

5.2.2 Chemisches Ätzen

Als Alternative zu klassischen nasschemischen Prozessen vor allem mit Chromschwefelsäure wurden umweltfreundlichere Ansätze zur chemischen Oberflächenbehandlung entwickelt. Daher wurden drei Ansätze zur chemischen Oberflächenbehandlung von duromeren Faserverbundkunststoffen verfolgt:

- Chemisches Ätzen der FVK Substratoberflächen mit Essigsäure
- Chemisches Ätzen von Polyestervliesmodifizierten (PES-modifizierten) FVK Substratoberflächen mit Essigsäure
- Chemisches Ätzen von Polycarbonatpartikelmodifizierten (PC-modifizierten) FVK Substratoberflächen mit Dimethylformamid

In allen Fällen wurden die Proben in einem Edelstahlbehälter senkrecht soweit eingetaucht, bis sie von dem Lösungsmedium komplett bedeckt waren. Die Prozesstemperatur betrug $23\text{ }^\circ\text{C}$ bei 50 % relativer Luftfeuchte. Es wurden magnetische Rührer verwendet, um einen gleichmäßigen und ungehinderten Säureangriff und somit einen verbesserten Abtransport der gelösten Partikel zu gewährleisten. Der Magnetrührer wurde mit 500 U/min bewegt. Die Eignung und benötigte Menge der Lösemittel wurde durch Vortests geprüft, sodass das Lösungsvermögen der Medien hoch genug ist, bevor sich ein Sättigungszustand einstellt. Die Ätzzeit wurde als Untersuchungsparameter variiert.

Als Lösungsmittel für die FVK- und polyestervliesmodifizierten Substrate wurde konzentrierte Essigsäure mit einem pH-Wert von ca. 2 verwendet. Die Oberflächenstruktur des verwendeten Harzsystems lässt sich durch den Kontakt mit Essigsäure beeinflussen, das Polyestervlies jedoch zeigt keine Reaktionen. Außerdem erweist sich die Handhabung von Essigsäure als relativ unbedenklich und sie ist mit Wasser vollständig mischbar.

Als Lösungsmittel für die PC-modifizierten Substrate wurde N,N-Dimethylformamid (DMF) mit einem pH-Wert von 6,7 verwendet. Das verwendete Harzsystem zeigt eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber DMF und Polycarbonat lässt sich vollständig lösen. Es handelt sich dabei um eine niedrigviskose, klare Flüssigkeit, die beliebig mit Wasser verdünnt werden kann. Die Herstellung dieser Substanz erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Dimethylamin unter erhöhtem Druck. Zusätzlich spricht die relativ einfache Handhabung

für die Verwendung dieses Lösungsmittels. Die Proben der PC-modifizierten Substrate wurden nach der Fertigung bzw. vor der chemischen Behandlung einem Schleifprozess unterzogen, um die PC-Partikel an der Oberfläche freizulegen und einen Kontakt des DMFs mit den Partikeln zu gewährleisten. Die Abtragung erfolgt über ein mechanisches Schleifverfahren, das mit der Schleif- und Poliermaschine Rotopol der Firma Struers durchgeführt wurde. Es hat sich gezeigt, dass mittels einer Schleifscheibe mit Körnung 800, einer Anpresskraft von 10 N je Probe, einer Schleiftellerdrehzahl von 150 U/min und einer Schleifzeit von 5 Sekunden ein ausreichender Abtrag erreicht werden kann, um die im Harz eingeschlossenen Polycarbonatpartikel freizulegen. Die Schichtdicke des Harzes vor dem Schleifen betrug durchschnittlich 237,5 μm und nach dem Schleifen 185 μm .

Nach den chemischen Behandlungsprozessen wurden alle Proben mit Wasser und Ethanol gespült und abschließend im Ultraschallbad aus gleichen Teilen Wasser und Ethanol für 30 min bei 25 °C gereinigt, um weitere chemische Reaktionen auf den Substratoberflächen zu unterbinden. Neben verschiedener Flächengewichte für den Fall der PC-modifizierten Substrate wurden außerdem unterschiedliche Ätzzzeiten untersucht. In Abbildung 5.4 ist das Prinzip der chemischen Behandlung der FVK Substrate schematisch dargestellt.

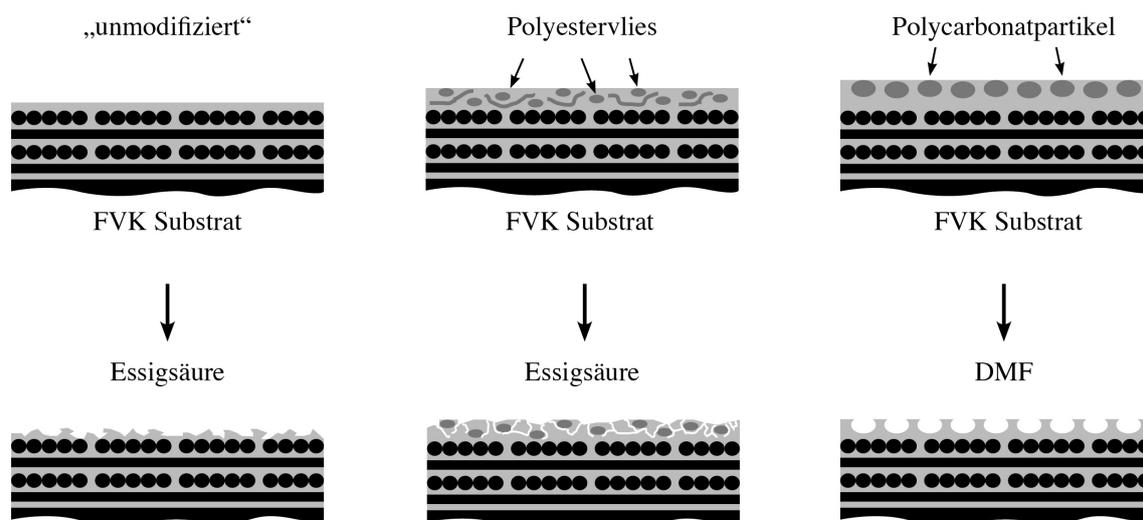


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Ansätze zur chemischen Vorbehandlung der FVK Substrate

5.2.3 Atmosphärendruckplasma (AD-Plasma)

Die im Rahmen der AD-plasmavorbehandelten Substrate wurden vor der Behandlung in einem Ultraschallbad aus gleichen Teilen Wasser und Ethanol für 30 min, bei 25 °C gereinigt. Die Plasmabehandlung erfolgte mittels einer AD-Plasmaanlage RD1004 / FG3001 der Firma Plasmateat GmbH, die dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe leihweise zur Verfügung gestellt wurde. In Abbildung 5.5 ist der Versuchsaufbau des AD-Plasmaprozesses fotografisch dargestellt. Die gereinigten Proben wurden mit doppelseitigem Klebeband auf einem beweglichen Tisch fixiert und mit Hilfe einer automatischen Bewegungsführung mit 25 mm/s in x- und y-Richtung

mäanderförmig abgefahren. Eine zusätzliche Rotation der Plasmadüse im Betrieb ermöglichte eine homogene Behandlung der Substratoberfläche. Der Düsendurchmesser betrug 25 mm. Die Behandlung erfolgte unter Verwendung von reinem Stickstoff als Prozessgas.

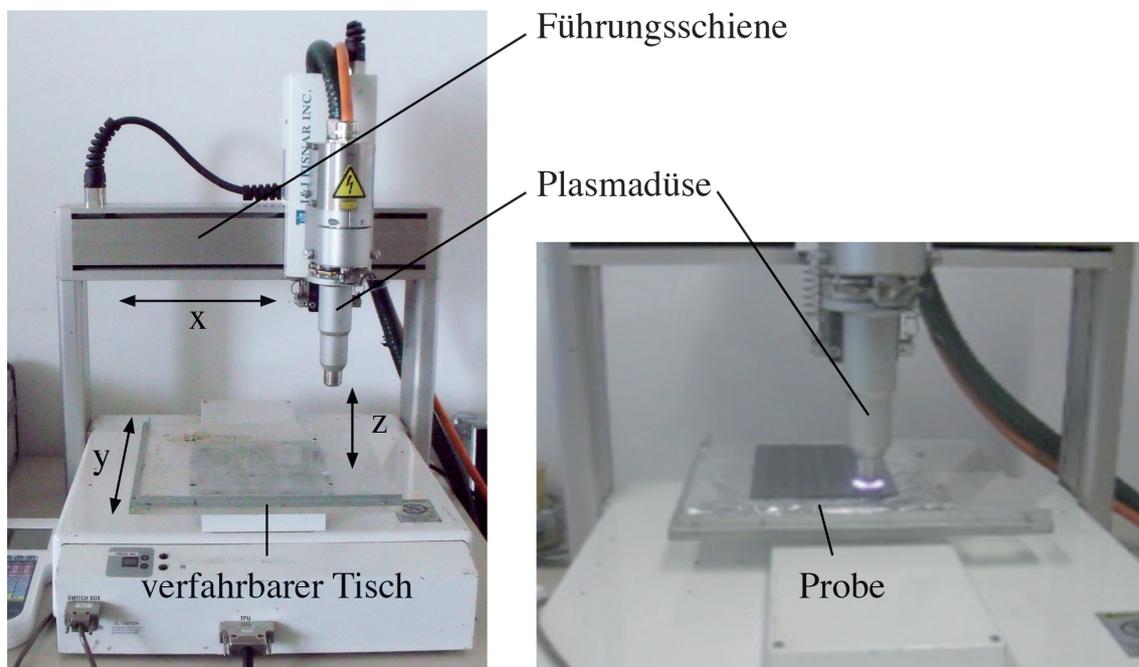


Abb. 5.5: Aufbau des verwendeten Openair-Plasmatreat Systems der Firma Plasmatreat GmbH

In Tabelle 5.3 sind alle relevanten Prozessparameter für die Plasmabehandlung zusammengefasst. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Düsenabstände (2,5 mm und 5 mm) und Plasmascans (1 und 10) eingestellt und als variable Aktivierungsparameter festgelegt.

Tab. 5.3: Prozessparameter für die Plasmabehandlung

Parameter	Einheit	Wert
Arbeitsfrequenz	kHz	23
Elektrodenspannung	kVss	5
Plasmaleistung	W	500
Düsenrotation	U/min	>2500
Behandlungsbreite	mm	25
Relativgeschwindigkeit zur Oberfläche	mm/s	25
Prozessgas	-	Stickstoff

5.3 Stromlose und elektrochemische Metallabscheidung

Alle FVK-Substrate wurden durch einen stromlosen und elektrochemischen (galvanischen) Abscheidungsprozess beschichtet. Aufgrund der hohen elektrischen Isolationseigenschaften der FVK-

Substrate, insbesondere der Epoxidharzmatrix, ist ein unmittelbares Beschichten der Proben durch den elektrochemischen Prozess nahezu unmöglich. Aus diesem Grund wurden die Substratoberflächen mit einer dünnen elektrisch leitfähigen Schicht benetzt. Hierfür wurden die Substrate in eine wässrige Lösung bestehend aus einem stabilisierten Palladium-Zinn-Kolloid (Pd-Sn) eingetaucht. Die erforderliche elektrische Leitfähigkeit wird später durch eine Palladiumschicht erreicht, jedoch muss das Palladium in der wässrigen Lösung durch die Zinnatome geschützt werden, um eine Agglomeration und ein Ausfall der Pd-Atome zu verhindern [60]. Mit Hilfe eines Beschleunigers werden dann die umschlossenen Pd-Atome befreit. Auf molekularer Ebene sind die einzelnen Pd-Atome auf der Oberfläche nicht homogen verteilt, jedoch werden Cluster molekularer Größe kreiert. Dennoch sind diese Cluster dicht genug gepackt, sodass sich eine homogene Kupferschicht abscheiden kann. Nach diesem Aktivierungsprozess wurde eine ca. 1 bis 5 μm dicke Kupferschicht auf den Substratoberflächen stromlos abgeschieden, welche letztendlich galvanisch mit Kupfer bis zur gewünschten Schichtdicke von mindestens 50 μm verstärkt wurde. Die Elektrolysezeit bei elektrochemischen Prozessen lässt sich anhand des Faradayschen Gesetzes beschreiben. Grundsätzlich gilt:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (5.1)$$

mit:

m : Masse des elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes,

M : molare Masse,

Q : Ladung,

z : Ladungszahl,

F : Faraday-Konstante.

Wobei

$$Q = I \cdot t \quad (5.2)$$

ist. Dabei ist:

I : Stromstärke,

t : Elektrolysezeit.

Hierbei errechnet sich die Stromstärke aus dem Produkt von Stromdichte und zu beschichtender Fläche. Setzt man Gl. 5.2 in Gl. 5.1 ein und stellt diese um, so erhält man für die Elektrolysezeit t :

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} \quad (5.3)$$

Daraus ergibt sich bei der elektrochemischen Beschichtung der FVK-Substrate für eine Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ mit $m = 40 \cdot 40 \cdot 0,005 \text{ cm}^3 \cdot 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 71,2 \text{ g}$, $z = 2$, $F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$, $M = 63,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $I = 32 \text{ A}$ die folgende Elektrolysezeit:

$$t = \frac{71,2 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{63,5 \text{ g mol}^{-1} \cdot 32 \text{ A}} = 1,88 \text{ h}$$

Entsprechend würde sich für eine Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ die Elektrolysezeit auf $t \approx 2,3 \text{ min}$ reduzieren. Bei der elektrochemischen Metallabscheidung hängt die Schwankung der Schichtdicke hauptsächlich von der Bauteilgeometrie, Stromdichte und Elektrodengeometrie ab. In Bezug auf die Kupferschichtdicke der FVK-Substrate ist eine Schwankung von ca. 30 % möglich.

Der komplette stromlose und galvanische Abscheideprozess ist in Tabelle 5.4 dargestellt und beinhaltet neben den bereits beschriebenen Abäufen weitere Spül- und Reinigungsprozesse, die ebenfalls bei allen Proben angewendet wurden. Der gesamte Metallisierungsprozess wurde bei der Firma Lüberg Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG durchgeführt.

Es sei angemerkt, dass im Fall der plasmavorbehandelten Proben auf die Schritte 1 bis 5 der Tabelle 5.4 verzichtet und direkt mit Schritt 6 begonnen wurde, um die Funktionalisierung der Oberfläche aufrecht zu erhalten. In Abbildung 5.6 sind die drei Hauptprozessstufen schematisch dargestellt. Alle Proben wurden anschließend an den Metallisierungsprozess für 13 min bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

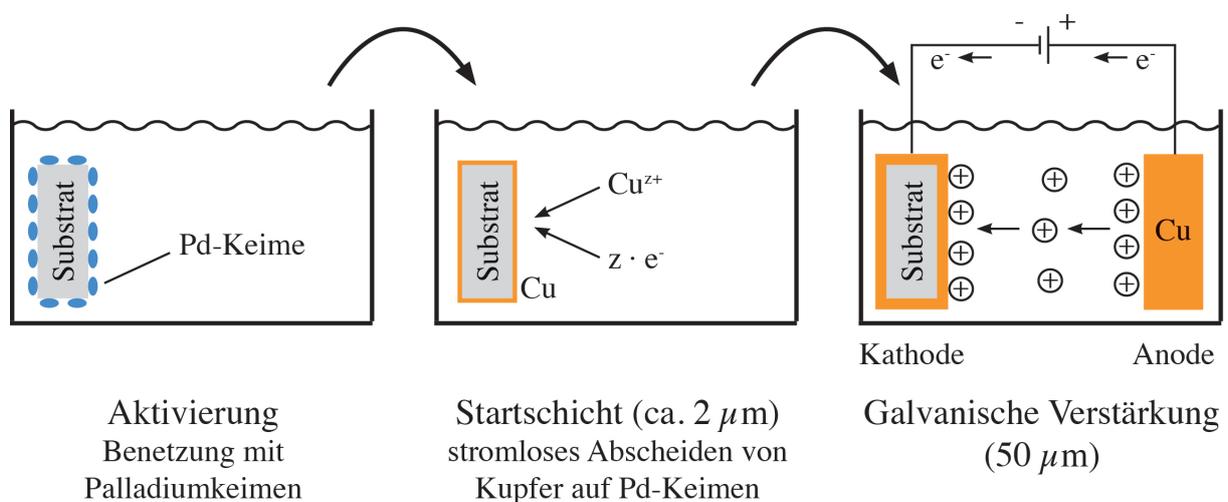


Abb. 5.6: Hauptprozessstufen der stromlosen und der sich anschließenden elektrochemischen Metallabscheidung

Tab. 5.4: Prozessschritte der stromlosen und der sich anschließenden elektrochemischen Metallabscheidung

Bad- folge	Bezeichnung	Zusammensetzung	Zeit [min]	Bad- temperatur	
1	Entfetten und Säubern	Acidic Cleaner Circuposit™ 3323A	5	50 °C	stromlos
2	Spülen	VE-Wasser	1	RT	
3	Anätzen	niedrig konzentrierte Schwefelsäure	1,5	35 °C	
4	Spülen	VE-Wasser	1	RT	
5	Vortauchen	Pre-Dip Circuposit™ 3340	0,5	RT	
6	Aktivierung	wässrige Lösung aus Pd-Sn Kolloid	4	40 °C	
7	Spülen	VE-Wasser	1	RT	
8	Beschleunigung	wässrige Lösung aus Tetrafluoroborsäure	6	RT	
9	Spülen	VE-Wasser	1	RT	
10	stromlose Metallabscheidung von Cu	wässrige Lösung aus Kupfersulfat, Ethylendiamintetraessigsäure, Natriumhydroxid, Formaldehyd und Natriumcyanid	20	45 °C	
11	Spülen	VE-Wasser	1	RT	
12	Beizen		0,5	RT	galvanisch
13	galvanische Metallabscheidung von Cu	wässrige Lösung aus Kupfersulfat, Schwefelsäure und Natriumchlorid bei 1,8 A/dm ²	~120	RT	
14	Spülen	VE-Wasser	1	RT	

5.4 Charakterisierung der Materialien

5.4.1 Charakterisierung der Faserverbundkunststoffe

Ultraschallanalyse

Bei der Herstellung der FVK Substrate können durch unterschiedliche Schwindungsspannungen, Haftungsdefekten usw. eine Vielzahl von Störungen und Fehlstellen wie kleinste Risse, Delaminationen oder Blasen entstehen [155]. Daher wurde die Ultraschallanalyse vorrangig zur Qualitätssicherung der im VARTM-Verfahren hergestellten FVK-Substrate verwendet. Die Untersuchungen erfolgten mittels eines Ultraschall-Scanners HFUS 2400 Air Tech der Firma Hilgus im Impuls-Echo-Verfahren mit Wasserankopplung. Der Signalgeber wurde mit einer Sendefrequenz von 5

MHz betrieben.

Weiterhin wurde die Ultraschallanalyse zur qualitativen Charakterisierung der eingestellten Oberflächentopographien nach dem Sandstrahlprozess angewendet. Mit der verwendeten Sendefrequenz ergab sich für die untersuchten Substrate eine Auflösung von $\sim 0,5$ mm. Diese Methode wurde beispielhaft an den glasfaserverstärkten Substraten erprobt. Anhand von C-Scans wurden - mit Hilfe einer Oberflächenblende - Veränderungen in der Topographie der gesamten sandgestrahlten Fläche charakterisiert. Das mechanische Aufrauen der Substratoberfläche vergrößert die Grenzfläche, sodass im Vergleich zur nicht gestrahlten Oberfläche mehr Schallwellen reflektiert werden. Aufgrund der Unebenheiten werden die Wellen stärker in allen Richtungen gestreut, sodass weniger Anteile den Empfänger erreichen.

Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit der vorbehandelten FVK Substrate wurde anhand des Tastschnittverfahrens in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 4287 und ASTM D 7127-05 bestimmt. Hierfür wurde das Profilometer UST[®]100 (Universal Surface Tester) der Firma Innowep GmbH mit einer Auflösung von 60 nm in z-Richtung verwendet. Durch Anlegen eines Vakuums wurden die Proben auf dem verfahrbaren Messtisch fixiert, um ein Verrutschen während der Messung zu verhindern. Ein ruhender Oberflächentaster erfasst die vertikalen Auslenkungen der zu prüfenden Oberfläche, während der Messtisch mit konstanter Geschwindigkeit eine nach der Norm vorgegebene Taststrecke abfährt. Mit Hilfe eines induktiven Wegmesssystems wird anschließend ein Oberflächenprofil erstellt. Als Tastkopf wurde ein Stahlkegel mit 60 ° Öffnungswinkel und einem Krümmungsradius von 30 μm verwendet. Eine konstante Tastkraft von 1 mN und eine Tastgeschwindigkeit von 0,1 mm/s wurden eingestellt, um reproduzierbare Messergebnisse der Oberflächenrauheit zu gewährleisten. Zu Beginn jeder Messreihe wurde eine Referenzmessung über eine Länge von 20 mm durchgeführt, um die erforderliche Grenzwellenlänge und somit die Messstrecke festzulegen. Zusätzlich zu jeder Messstrecke wurde ein Vor- und Nachspann von jeweils 0,5 mm gefahren. In Tabelle 5.5 sind die Parameter für die Rauheitsmessung zusammengefasst.

Tab. 5.5: Parameter für die Messung der Oberflächenrauheit

Parameter	Einheit	Wert
Messbereich	μm	± 125
Tastkopf	-	Stahlkegel
Öffnungswinkel Tastkopf	°	60
Krümmungsradius Tastkopf	μm	30
Tastkraft	mN	1
Tastgeschwindigkeit	mm/s	0,1
Vor- / Nachspann	mm	0,5
Abstand der Messstrecken	mm	3
Auflösung in z-Richtung	nm	60

Zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit wurden die Kenngrößen Mittenrauwert R_a und Rautiefe R_z verwendet. Dabei ist R_a der arithmetische Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der mittleren Linie der definierten Bezugsstrecke l_n . Der Mittenrauwert R_a ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

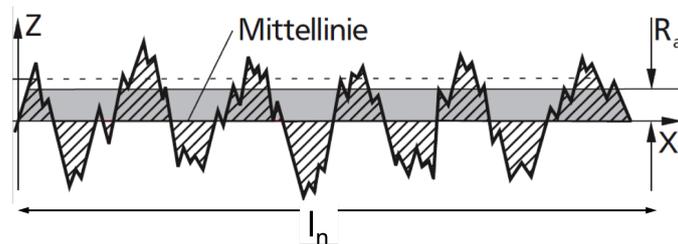


Abb. 5.7: Darstellung des arithmetischen Mittenrauwertes R_a

R_a entspricht theoretisch dem Abstand mehrerer Linien, die sich bilden, wenn die Berge oberhalb der Mittellinie und die Täler unterhalb der Mittellinie in gleich große Rechtecke verwandelt würden. Für die Berechnung des Mittenrauwertes R_a gilt:

$$R_a = \frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} |Z(x)| dx \quad (5.4)$$

mit

$Z(x)$: Profilwerte des Rauheitsprofils,

l_n : Messstrecke.

Die Rautiefe R_z ist der arithmetische Mittelwert aus Einzelrautiefen fünf aufeinander folgender Einzelmessstrecken im Rauheitsprofil. Die Länge einer Einzelmessstrecke entspricht der Grenzwellenlänge. Daraus werden die Einzelrautiefen R_{z1} bis R_{z5} bestimmt, aus denen sich schließlich der arithmetische Mittelwert R_z errechnen lässt. Jede Einzelrautiefe ist der größte Unterschied zwischen der höchsten Spitze und des tiefsten Tals innerhalb einer Einzelmessstrecke. Die Rautiefe R_z ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

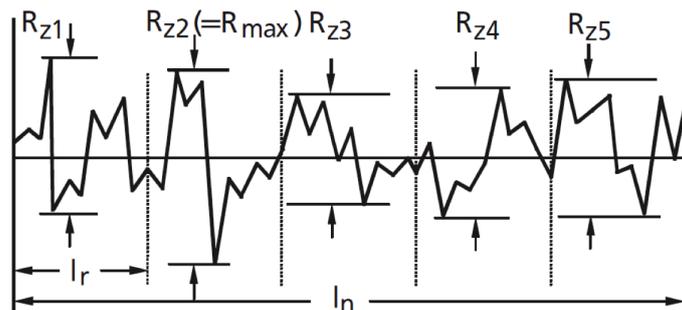


Abb. 5.8: Darstellung der arithmetischen Rautiefe R_z

Die Extremwerte in jedem Messabschnitt werden addiert und die Spannweite durch die Anzahl der Messabschnitte dividiert. Für die Berechnung der Rautiefe R_z gilt:

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 R_z(i). \quad (5.5)$$

Zur empirischen Überprüfung der Messwerte wurden je Probe zehn Messtrecken mit einem parallelen Abstand von 3 mm in einem Winkel von 90 ° zur Faserorientierung bzw. 45 ° im Fall der glasfaserverstärkten Substrate für die Schallemissionsanalyse durchgeführt. Aus den zehn Messstrecken wurde für die gemessenen Werte R_a und R_z einer Messstrecke jeweils der Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung errechnet. Hiermit wurde schließlich die Oberflächenrauheit einer Probe charakterisiert.

Mikroskopie

Die Grenzphase (Interphase) zwischen Beschichtung und Substrat nach der Metallisierung sowie die Bruchfläche der getesteten Proben nach den Schälversuchen wurde im Aufsichtverfahren mit einem Lichtmikroskop (LM) DM 6000 M der Firma Leica untersucht. Aufgrund der höheren Auflösung und Tiefenschärfe wurden die Oberflächentopographien der FVK Substrate vor und nach den Behandlungsverfahren mit einem Feldemissionsmikroskop (FEM) 1530 FESEM der Firma Zeiss untersucht. Die FEM-Aufnahmen erfolgten mit 5 kV Kathodenspannung an platinbesputterten Proben mit einer Schichtdicke von 1,3 nm.

Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Von Benetzung spricht man, wenn eine Flüssigkeit mit einer festen Oberfläche in Berührung kommt. Dann zeigt die Flüssigkeit eine typische Tropfenform. Das charakteristische Merkmal des Tropfens ist der Winkel, den die Tangente an die Kontur im Dreiphasenpunkt mit der festen Oberfläche bildet. Bei einem Kontaktwinkel $\theta = 0$ ist eine Oberfläche vollständig benetzt. Ein entscheidendes Kriterium zur Beurteilung der Benetzbarkeit ist die Höhe der Oberflächenenergie der FVK-Substrate, die mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen von mindestens zwei Prüfflüssigkeiten bestimmt wird. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wird ein Flüssigkeitstropfen definierten Volumens und bekannter Oberflächenspannung auf die Oberfläche der Probe gebracht und der Kontaktwinkel θ im Dreiphasensystem ermittelt [46]. Aus den gemittelten Kontaktwinkeln jeder Flüssigkeit, ihren Oberflächenspannungen und deren polaren und dispersen Anteilen wird die freie Oberflächenenergie des Festkörpers mit einem geeigneten Modell, aufgeteilt in den polaren und dispersen Anteil, berechnet.

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten in Anlehnung an die DIN 55660-1 und -2 am Optical Contact Angle Measuring System OCAH 230 der Firma Dataphysics durch die Methode des liegenden Tropfens. Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Universität Bayreuth durchgeführt. Als polare Flüssigkeit wurde VE-Wasser und Diiodmethan (DIM)

als disperse Prüfflüssigkeit verwendet. Es wurden jeweils 5 Tropfen mit einem Volumen von 2 μl durch eine Mikroliterspritze auf die Probenoberfläche gebracht und mit Hilfe der Software die linken und rechten Vorzugswinkel ausgemessen. Der Wert des Kontaktwinkels für jede Flüssigkeit wurde als arithmetischer Mittelwert der Messwerte berechnet. Als Berechnungsverfahren der freien Oberflächenenergie wurde das Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Verfahren (OWRK) verwendet. Hiernach ergibt sich folgende Geradengleichung für die Berechnung der freien Oberflächenenergie des Festkörpers:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2 \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^d}. \quad (5.6)$$

Dabei ist

θ : der Mittelwert der gemessenen Kontaktwinkel für die jeweilige Flüssigkeit,

γ_l : die Oberflächenspannung der jeweiligen Flüssigkeit,

γ_l^p : der polare Anteil der Oberflächenspannung der Prüfflüssigkeit,

γ_l^d : der disperse Anteil der Oberflächenspannung der Prüfflüssigkeit,

γ_s^p : der polare Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers,

γ_s^d : der disperse Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers.

Für die Auswertung werden somit die polaren und dispersen Anteile der Prüfflüssigkeiten verwendet (Tab. 5.6). Zur Berechnung der freien Oberflächenenergie wird der Term

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2 \sqrt{\gamma_l^d}}, \quad (5.7)$$

für jede einzelne Prüfflüssigkeit gegen den Term

$$\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l^d} \quad (5.8)$$

aufgetragen. Aus dem Quadrat der Steigung ergibt sich der polare Anteil der freien Oberflächenenergie des Festkörpers γ_s^p , aus dem Quadrat des Ordinatenabschnitts der disperse Anteil γ_s^d . Aus der Summe der beiden Anteile resultiert die gesamte freie Oberflächenenergie des Festkörpers.

Tab. 5.6: *Verwendete Prüfflüssigkeiten zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie [156]*

Prüfflüssigkeit	Oberflächenspannung γ_1 (mN/m)	Polarer Anteil γ_1^p (mN/m)	Disperser Anteil γ_1^d (mN/m)
VE-Wasser	72,1	52,2	19,9
Diodmethan	50,0	2,6	47,4

XPS Untersuchungen

Ausgewählte Proben wurden vor und nach der Plasmabehandlung mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Mit dieser Methode lassen sich funktionelle Gruppen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmen. Für die Messungen wurde die XPS K-Alpha-Anlage der Firma Thermo Scientific am Institut für Angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie eingesetzt. Bei der Röntgenquelle handelte es sich um eine Al-K α -Quelle mit monochromatischer Strahlung. Der Arbeitsdruck während der Messung lag im Bereich von 10^{-8} mbar. Es wurden Übersichtspektren von 0 bis 1500 eV aufgenommen. Da die Energie der mit Röntgenquellen erzeugten Photoelektronen in diesem Bereich liegt und somit die mittlere freie Weglänge der Elektronen eingeschränkt ist, stammen die emittierten Elektronen aus einer maximalen Tiefe von 10 nm. Da so nur die obersten zehn Nanometer der Oberfläche erfasst werden, eignet sich XPS besonders gut zur Untersuchung von Oberflächen. Um nähere Informationen über die vorhandenen funktionellen Gruppen an der Oberfläche zu erhalten, wird ein Übersichtsspektrum in hoch aufgelöste Spektren der jeweiligen Elemente aus den jeweiligen Orbitalen aufgespalten. Je nachdem welche funktionellen Gruppen genauer untersucht werden sollen, werden beispielsweise die Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff näher betrachtet. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für die C1s- und N1s-Peaks.

5.4.2 Charakterisierung der metallisierten Faserverbundkunststoffe

Schälversuch

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit zwischen der metallischen Beschichtung und der FVK-Substrate wurde die Schälfestigkeit mittels dem Peel-Test nach ASTM B 533-85 bestimmt. Die Versuche erfolgten an einer Universalprüfmaschine Zwick Z2.5 mit einer 500 N Kraftmessdose der Firma HBM (Typ U3). Hierfür wurde die Kupferschicht auf dem Probekörper mit einem Teppichmesser bis zum Substrat durchtrennt und in 25 mm breite Metallstreifen unterteilt. Anschließend wurde jeweils ein Ende ca. 20 mm manuell abgezogen, um den Kupferstreifen in die Prüfvorrichtung einspannen zu können. Die Messstrecke betrug mindestens 30 mm. Es wurde eine Vorkraft von 0,5 N mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gewählt. Die Metallstreifen wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 25 mm/min und einem Winkel von 90 ° zur Substratoberfläche abgezogen. Die benötigte Abzugskraft wurde hierbei als Funktion von der geprüften Messstrecke anhand der Prüfsoftware aufgezeichnet. Bei der Messung der Abzugskraft an kupferbeschichteten FVK-Substraten wird aufgrund der Heterogenität der Oberfläche im Kraft-Weg-Diagramm

eine regelmäßige Abfolge von Minima und Maxima gemessen. Zur Auswertung der gesamten Abzugskraft wurde deshalb der arithmetische Mittelwert aller Minima und Maxima im festgelegten Auswertebereich verwendet. Zur Berechnung der Schälfestigkeit bzw. Schälenergie für kupferbeschichtete FVK-Substrate wurde folgender Zusammenhang nach [69] angewendet:

$$G_c = \sigma_p (1 - \cos \alpha) \quad (5.9)$$

mit

G_c : Bruchenergie bzw. kritische Energiefreisetzungsrate,

σ_p : Schälfestigkeit bzw. Schälenergie,

α : Abzugswinkel.

Wobei

$$\sigma_p = \frac{F_c}{b} \quad (5.10)$$

ist. Dabei ist

F_c : benötigte Abzugskraft,

b : Breite der abgezogenen Fläche.

Es wurden für jede Testreihe jeweils 6 Messungen in einem Winkel von 90° zur Faserorientierung bzw. 45° im Fall der glasfaserverstärkten Substrate für die Schallemissionsanalyse durchgeführt. Laut ASTM B 533-85 ist keine Orientierung der Probekörper vorgegeben. Die Untersuchungen haben in einem Vergleich der Abzugsorientierung zwischen 45° und 90° zur Faserorientierung keine signifikanten Unterschiede in der Schälfestigkeit gezeigt.

Quasistatischer Zugversuch

Die Zugprüfungen an den metallisierten FVK-Substraten für die Schallemissionsanalyse wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-4 durchgeführt. Die Versuche erfolgten an einer Universalprüfmaschine Zwick Z050 mit einer 100 kN Kraftmessdose der Firma HBM (Typ U3). Es kamen Typ 2 Rechteckprobekörper mit Aufleimern und einer freien Prüflänge von 150 mm zum Einsatz, deren Abmessungen $2 \times 25 \times 250 \text{ mm}^3$ betragen. Die Aufleimer wurden mit dem 2-Komponentenkleber UHU plus endfest 300 auf den Probekörpern befestigt. Hierfür wurden die Klebeflächen mit SiC-Schleifpapier (Körnung 500) manuell aufgeraut und mit Ethanol von Schleifstaub und Fett befreit. Um eine bessere Differenzierung der Schallemissionssignale vor allem gegen Versuchsende zu gewährleisten, wurde die Prüfgeschwindigkeit auf 1 mm/min reduziert (vgl. DIN EN ISO 527-4: 2 mm/min). Vorversuche haben gezeigt, dass die Minderung der Prüfgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf das mechanische Verhalten des Materials hat. Es wurde eine Vorkraft

von 10 N eingestellt. Die Dehnungen wurden mittels Makrowegaufnehmer mit einem Abstand von 50 mm aufgezeichnet. Für jede Testreihe wurden fünf Probekörper geprüft. Um eine Vorschädigung der Interphase durch die Probenpräparation zu vermeiden, wurden die Prüfkörper aus dem metallisierten Laminat gefräst. Hierdurch konnte eine vorzeitige Delamination der Metallisierung und eine Gratbildung an den Schnittkanten verhindert werden.

Weiterhin wurde der quasistatische Zugversuch zur Untersuchung der sandgestrahlten Proben verwendet, um den Einfluss des Sandstrahlprozesses auf die Zugeigenschaften zu analysieren. Hierfür wurden die Zugversuche an den für die Schallemissionsanalyse verwendeten Probekörpern vor der Metallisierung durchgeführt.

Schallemissionsanalyse

Um den Einfluss von mechanischen Lasten auf das Grenzschichtversagen metallisierter FVK näher zu untersuchen, wurden auftretende Schädigungen und Versagensmechanismen in der Interphase mittels der Schallemissionsanalyse (SEA) untersucht. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Interphase zwischen Substrat und Beschichtung. Die SEA arbeitet mit der Detektion akustischer Wellen, freigesetzt durch Versagensereignisse im Werkstoff. Durch piezoelektrische Schallemissionssensoren (SE-Sensoren) werden Schallsignale aufgezeichnet, verstärkt, gefiltert und digitalisiert. Jedes detektierte Signal besitzt eine typische Wellenform und ein dazugehöriges Frequenzspektrum. Durch die Wahl geeigneter Analysemethoden können die aufgezeichneten Schallsignale ausgewertet und durch Musterkennungsverfahren klassifiziert werden. Insbesondere die Klassifizierung der Signale ist ein essenzieller Schritt für die Identifikation der Versagensmechanismen. Für die Untersuchungen zur Aufklärung der Schädigungs- bzw. Versagensmechanismen in der Interphase wurde die SEA mit dem klassischen Peel-Test, der zur Charakterisierung der Haftfestigkeit verwendet wird, und dem quasistatischen Zugversuch gekoppelt. Auf diese Weise können nicht nur Informationen über das finale Versagen der metallisierten FVK-Substrate, sondern auch Einblicke über die Prozesse des Schädigungsbeginns und Schadenswachstums gewonnen werden.

Die Detektion der Schallsignale erfolgte anhand von Breitband WD-Sensoren der Firma Physical Acoustics mit einer Bandbreite von 20 kHz - 1000 kHz. Die Sensoren wurden hierfür jeweils auf der Oberfläche der Probekörper positioniert und mit Gummibändern fixiert. Die genaue Sensorposition auf den Probekörpern ist in Abbildung 5.9 für den a) Peel-Test und b) Zugversuch dargestellt.

Als Kopplungsmedium zwischen Probe und Sensor wurde das Silikonfett 500 KF der Firma CRC Industries verwendet. Für die kontinuierliche Erfassung und Abspeicherung der registrierten Schallsignale während den mechanischen Prüfungen wurde das PCI-2 AE-System mit der integrierten Software AEWin 4.3 der Firma Physical Acoustics verwendet. Für die Versuche wurde ein Schwellwert von 36 dB und eine Abtastrate von 10 MS/s gewählt. Der zulässige Frequenzbereich wurde mit 100 kHz - 1000 kHz auf die Bandbreite der Sensoren abgestimmt (Abb. 5.10). Aufgezeichnete Schallemissionssignale wurden vollständig durch drei zeitbasierte Triggerparameter definiert. Es wurde eine HDT von 80 μ s, eine PDT von 20 μ s und eine HLT von 300 μ s eingestellt. Die Datenverarbeitung und -reduktion, die Extraktion der Merkmale aus den

Schallsignale sowie die Klassifizierung der aufgezeichneten Schallsignale mittels Mustererkennungsverfahren wurden mit der Software Noesis 5.6 (Enviroacoustics) durchgeführt [157].

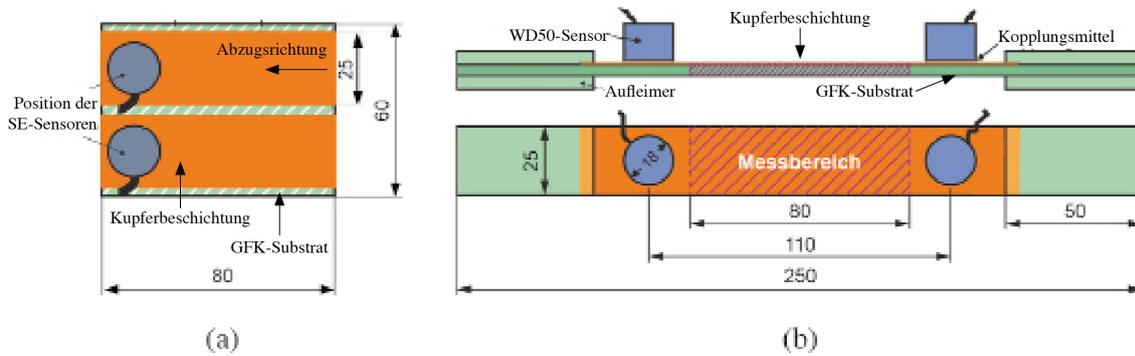


Abb. 5.9: Geometrie der Probekörper und SE-Sensorposition auf der Probenoberfläche für den (a) Peel-Test und (b) quasistatischen Zugversuch (Angaben in mm)

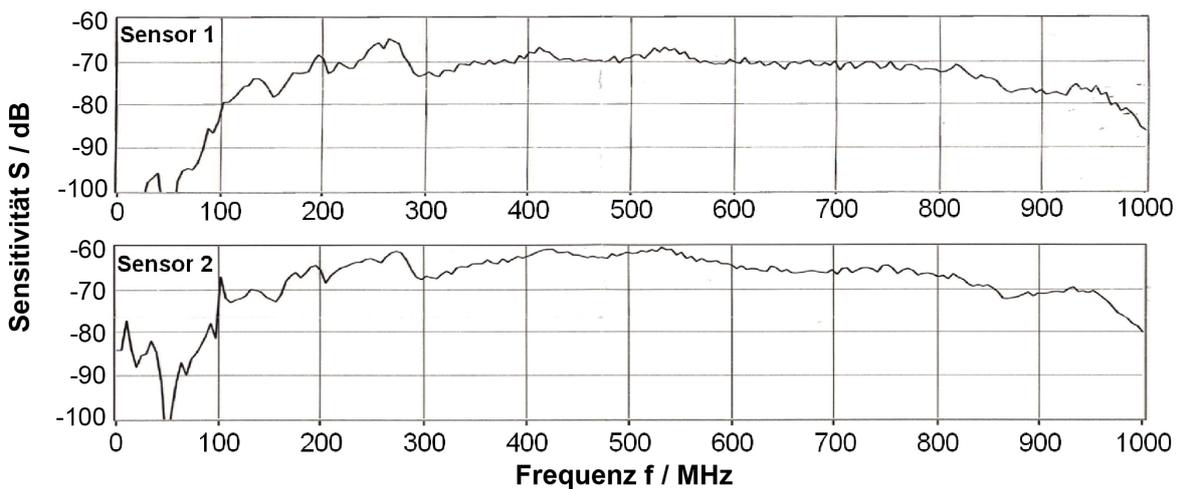


Abb. 5.10: Übertragungsverhalten der WD-Breitbandsensoren

Die nach der Datenreduktion noch vorhandenen Schallsignale wurden zur Klassifizierung mittels Mustererkennung untersucht, um die Wellenformen und die dazugehörigen Frequenzspektren der verschiedenen Versagensmechanismen zu separieren. Zur Klassifizierung der aufgezeichneten Signale wurden frequenzbasierte Merkmale verwendet, da diese im Vergleich zu zeitbasierten Merkmalen einem geringeren Einfluss der Signalabschwächung unterliegen [158]. Die grundlegende Vorauswahl der Merkmale orientierte sich dabei an bestehender Literatur, die eine Diskriminierung anhand von Frequenzkriterien vornehmen [146, 154, 159–163]. Zusätzlich zu den von der Software Noesis 5.6 zur Verfügung gestellten Merkmalen wurde als weiteres Kriterium das gewichtete Frequenzmaximum definiert und errechnet. In Tabelle 5.7 sind die zur Mustererkennung verwendeten Merkmale dargestellt. Bei der Untersuchung mittels Mustererkennungsverfahren wurden die ersten 50 μ m eines Signals ausgewertet.

Tab. 5.7: Übersicht über die verwendeten Merkmale für die Mustererkennung

Merkmals (Feature)	Einheit	Definition
Amplitude	[dB]	$A = 20 \log\left(\frac{ U_{\max} }{1\mu\text{V}}\right) - A_{V\text{orverstärkung}}$
Absolute Energie	[aJ]	$E_{\text{abs}} = \int_0^{t_{AE}} \frac{A^2(t)}{10k\Omega} dt$
Peak Frequenz (<i>peak frequency</i>)	[kHz]	f_p : Frequenzposition des Intensitätsmaximums
Frequenzschwerpunkt (<i>frequency centroid</i>)	[kHz]	$f_c = \frac{\int f \cdot \hat{U}(f) df}{\int \hat{U}(f) df}$ mit $\hat{U}(f)$: Fouriertransformation des Signals $U(t)$
Gewichtetes Frequenzmaximum (<i>weighted peak frequency</i>)	[kHz]	$\langle f_p \rangle = \sqrt{f_p \cdot f_c}$
Frequenzanteile (<i>partial power</i>)	[%]	$\frac{\int_{f_1}^{f_2} \hat{U}^2(f) df}{\int_{f_{\text{start}}}^{f_{\text{ende}}} \hat{U}^2(f) df} \cdot 100$
Verwendete Frequenzanteile im Peel-Test	[%]	partial power 1: $f_1 = 0$ kHz; $f_2 = 325$ kHz partial power 2: $f_1 = 325$ kHz; $f_2 = 1000$ kHz
Verwendete Frequenzanteile im quasistatischen Zugversuch	[%]	partial power 1: $f_1 = 0$ kHz; $f_2 = 180$ kHz partial power 2: $f_1 = 180$ kHz; $f_2 = 200$ kHz partial power 3: $f_1 = 200$ kHz; $f_2 = 325$ kHz partial power 4: $f_1 = 325$ kHz; $f_2 = 1000$ kHz

Dabei kennzeichnet die Amplitude einer Wellenform das Ausmaß und die absolute Energie den Energiegehalt des elektrischen Signals. Die Peak Frequenz beschreibt die Lage der maximalen Intensität und der Frequenzschwerpunkt liefert Informationen über den Schwerpunkt der Frequenzverteilung im Frequenzspektrum. Um das Resonanzverhalten bzw. die Empfindlichkeit der Sensoren zu berücksichtigen, wurde zudem das gewichtete Frequenzmaximum verwendet. Die Frequenzanteile (*partial power*) geben den Energiegehalt eines Signals innerhalb eines frei definierbaren Frequenzbandes wieder. Dies ermöglicht eine detaillierte Beschreibung des Signals.

Im Anschluss wurden die Merkmale bezüglich ihrer Varianz normalisiert und eine Hauptachsentransformation durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit der Klassifizierung zu steigern [157]. Mit Hilfe der Normierung können Eigenschaften unterschiedlicher Einheiten und unterschiedlicher Wertebereiche miteinander vergleichbar gemacht werden [164]. Hierfür lassen sich die Signale beispielsweise entsprechend ihrer Varianz oder auf einen Wertebereich [-1; +1] normieren. Bei der Hauptachsentransformation findet eine Transformation der Merkmale auf neue orthogonale Hauptachsen statt (Abb. 5.11). Dabei stellt die erste Hauptachse die größte, die Nachfolgenden absteigend eine immer geringere Varianz der Signale dar [165]. Mittels der Hauptachsen lassen sich Unterschiede in den Signalen besser beurteilen. Der Eigenwert einer Hauptachse ist ein Maß für seine Aussagekraft [166]. Durch die Hauptachsentransformation entsteht ein neuer Eigenschaftsraum mit jeweils neuen Hauptachsenkoordinaten.

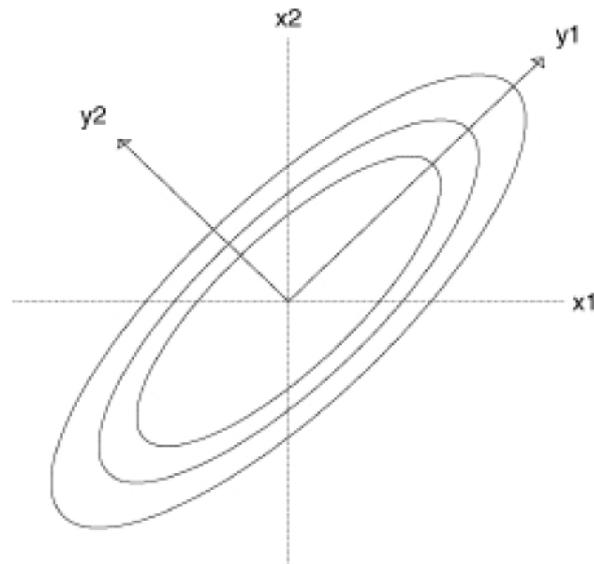


Abb. 5.11: Hauptachsentransformation; Der elliptische Eigenschaftsraum mit den Achsen x_1 und x_2 wird auf seine Hauptachsen y_1 und y_2 transformiert [165]

Zur Bestimmung der größtmöglichen Separation der Klassen wurden die aufbereiteten Schallsignale mit dem k-means-Algorithmus klassifiziert. Der schematische Ablauf des k-means-Algorithmus ist in Abbildung 5.12 dargestellt [167]. Die unterschiedlichen Farben in der Abbildung repräsentieren die einzelnen Klassen nach der Initialisierung der Gruppenzentren.

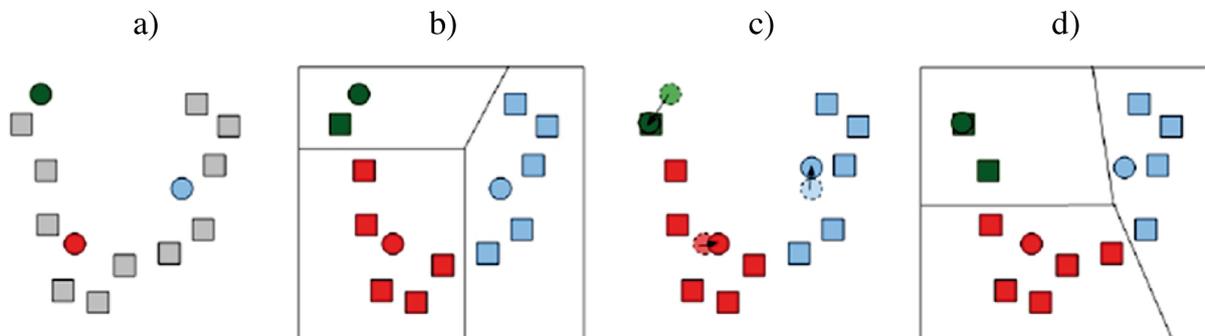


Abb. 5.12: Schematischer Ablauf des k-means-Algorithmus; (a) Initialisierung von Gruppenzentren, (b) Zuordnung der Objekte, (c) Neubeurteilung der Gruppenzentren, (d) Neuordnung der Objekte

Zur Beurteilung der Qualität der Klassifizierung erfolgte die numerische Evaluation nach [164, 168] mit Hilfe der nach Davies und Bouldin, bzw. Bow definierten Parameter R und τ [169–171]:

$$R_{ij} = \frac{D_i + D_j}{D_{ij}}; i, j = 1, \dots, C \quad (5.11)$$

$$r_i = \max(R_{ij}); \forall i \neq j; i, j = 1, \dots, C \quad (5.12)$$

$$R = \frac{1}{C} \sum_{i=1}^C r_i \quad (5.13)$$

$$\tau = \frac{\min(D_{ij})}{\max(D_k)}; i, j, k = 1, \dots, C \quad (5.14)$$

Dabei werden mit D_i und D_j die mittleren Abstände aller Klassenelemente und mit D_{ij} der Abstand der Klassenmittelpunkte zueinander bezeichnet (Abb. 5.13). R_{ij} ist somit der Quotient aus der Summe der mittleren Abstände und dem Abstand der Klassenzentren. Das Kriterium R errechnet sich dann aus den maximalen Werten für R_{ij} , dividiert durch die Anzahl der Klassen C . Das Kriterium τ ist das Verhältnis aus dem minimalen Abstand zweier Klassen ($\min(D_{ij})$) und dem maximalem Abstand zweier Klassenelemente innerhalb einer Klasse k ($\max(D_k)$). Folglich ist R ein Maß für die durchschnittliche Kompaktheit einer Klasse und τ ein Maß für die mittlere räumliche Verteilung der Klassen zueinander. Daher sind kompakte und stärker separierbare Klassen durch niedrige Werte für R und hohe Werte für τ gekennzeichnet. Die Klassenanzahl bei der ein minimale Differenz $\min(R - \tau)$ vorliegt, spiegelt in der Regel die Anzahl an Wellenformen wieder, die mit Hilfe der Mustererkennung unterscheidbar sind. Die Klassenanzahl dient als Indikator für die Anzahl der Schadensmechanismen, die mittels Schallemissionsanalyse unterscheidbar sind [153, 164].

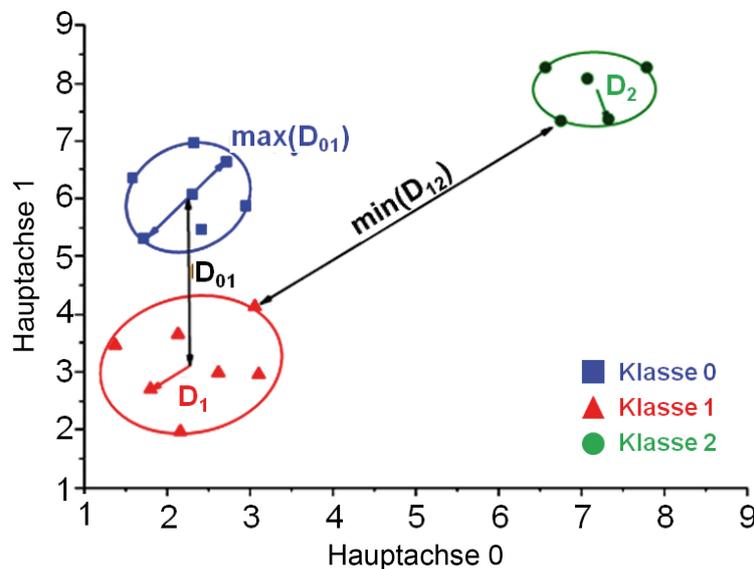


Abb. 5.13: Beurteilung der Klassifizierungsgüte anhand der Kriterien R und τ im Hauptachsensystem. Als Kriterien dienen die Kompaktheit und der Abstand der einzelnen Klassen zueinander [154]

Für die Zuweisung der einzelnen Klassen zu den aufgetretenen Schadensmechanismen wurden die aufgezeichneten Wellenformen (*waveforms*) und die Frequenzspektren aller Schallsignale mit Hilfe der Software AWARE ++ gemittelt [172]. Somit wurde für jeden Schadensmechanismus ein charakteristischer Fingerabdruck mit entsprechender Wellenform und entsprechendem Frequenzspektrum erstellt.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

6.1 Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Haftfestigkeit metallisierter Faserverbundkunststoffe

In diesem Abschnitt wird der Einfluss mechanischer, chemischer und elektrischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren und Prozessparameter auf die Oberflächenstruktur der FVK-Substrate und die Haftfestigkeit abgeschiedener Kupferschichten untersucht und diskutiert. Es wird eine Korrelation zwischen den untersuchten Oberflächeneigenschaften der Substrate und der Haftfestigkeit der metallisierten FVK-Substrate, sowie der Prozessparameter der Vorbehandlungsverfahren präsentiert. Es sei darauf hingewiesen, dass nach der Herstellung der FVK-Substrate, nach den Vorbehandlungsprozessen und nach dem Beschichtungsprozess DSC-Messungen nach ISO 14322 durchgeführt wurden, um eine ausreichende Härtung und gleiche Bedingungen für alle Prozessschritte zu gewährleisten. Dabei wurde nach dem Aushärtungszyklus zur Herstellung der Substrate eine Aushärtungsgrad von 98 % gemessen und keine weiteren Veränderungen nach den darauffolgenden Prozessschritten beobachtet.

Ultraschallanalyse

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der Ultraschallanalyse dargestellt, um die Qualität der Substrate nach dem Herstellungsprozess zu untersuchen und um sicher zu stellen, dass keine prozessbedingten Stör- und Fehlstellen die mechanischen Eigenschaften der Substrate und das Grenzschichtversagen nach der Beschichtung beeinflussen. Es ist exemplarisch jeweils ein C-Scan der verwendeten FVK-Substrate abgebildet. Die Substrate weisen eine homogene Abschwächung auf, was sich anhand der gleichmäßigen Farbverteilung zeigt. In der Mitte der Aufnahmen ist jeweils der Injektionspunkt zu erkennen. Es lassen sich somit keine Defekte erkennen, welche sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften der Probekörper und somit auf die Belastbarkeit der Grenzschicht auswirken könnten. Somit kann ein Grenzschichtversagen auf Grund von produktionsbedingten Fehlern im Substrat ausgeschlossen werden.

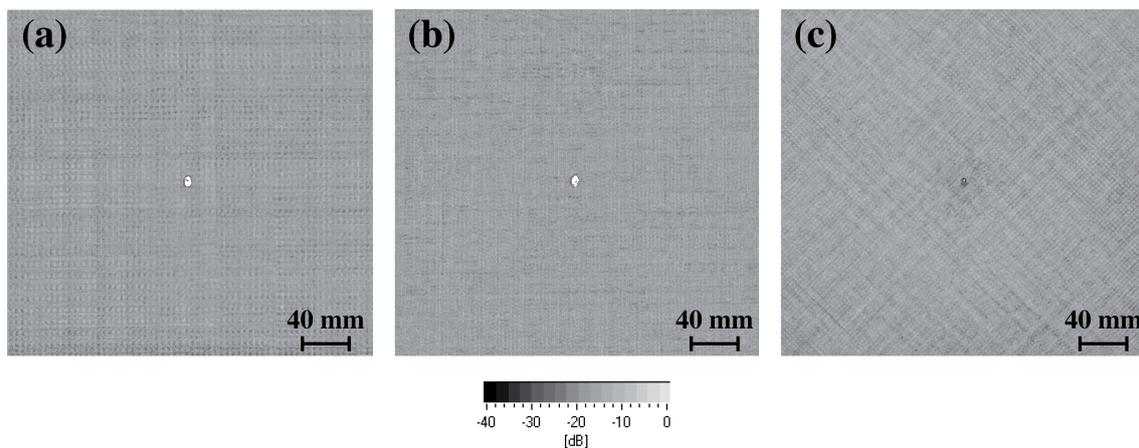


Abb. 6.1: Repräsentative C-Scan Aufnahmen eines (a) CFK $0^\circ/90^\circ$, (b) GFK 0° und (c) GFK $\pm 45^\circ$ Substrats nach der Herstellung im RTM-Prozess

6.1.1 Sandstrahlen

Der mechanische Vorbehandlungsprozess beeinflusst die Oberflächenstruktur der Komposite und letztendlich die Topographie der Substrate. Der Einfluss des Sandstrahlens auf die Veränderungen der Topographie lässt sich auch anhand der Oberflächenechos der untersuchten Substrate qualitativ beurteilen. In Abbildung 6.2 sind die Oberflächenechos der GFK $\pm 45^\circ$ -Substrate vor und nach dem Sandstrahlprozess dargestellt. Anhand der unterschiedlichen Farbintensitäten (Dämpfung) lässt sich die Faserorientierung der äußeren Gelegelage erkennen.

Es ist zu erkennen, dass der Sandstrahlprozess im Vergleich zu dem Referenzsubstrat in a) eine Veränderung der Oberflächentopographie bewirkt, die sich anhand der dunklen Bereiche äußert. Weiterhin wachsen diese Bereiche mit zunehmender Sandstrahlzeit (Teil b) bis d)). Lokal dunklere Regionen sind Bereiche mit höherer Signalabschwächung, was auf eine erhöhte Oberflächenrauheit hindeutet. Das reflektierte Wellenpaket wird dadurch stärker in alle Richtungen gestreut, so dass eine geringere Signalintensität den Empfänger erreicht. Das bedeutet, dass Unterschiede in den akustischen Impedanzen kaum mehr das Ergebnis des C-Scans beeinflussen.

Somit lässt sich anhand der Ultraschallanalyse nicht nur die Substratqualität nach dem Herstellungsprozess überprüfen, sondern auch die Oberflächentopographie qualitativ beurteilen.

Oberflächenrauheit

Das Sandstrahlen der faserverstärkten Epoxidharzsubstrate führt zu einer ungleichmäßigen Oberflächenstruktur, die von Vertiefungen und Rillen charakterisiert ist. Der Unterschied zwischen einer unbehandelten und vorbehandelten Probenoberfläche ist deutlich in den Abbildungen 6.3 und 6.4 erkennbar. Auffällig ist, dass mit zunehmender Sandstrahlzeit mehr Epoxidharz der obersten Lage abgetragen wird, sodass zusätzlich Fasern freigelegt und zum Teil beschädigt werden (Abb. 6.3 d) und 6.4 d)). Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die REM-Aufnahmen der sandgestrahlten CFK und GFK Oberflächen bei einem Düsenabstand von 300 mm keine merklichen Unterschiede zu den Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen und daher auf diese Darstellung

verzichtet wird.

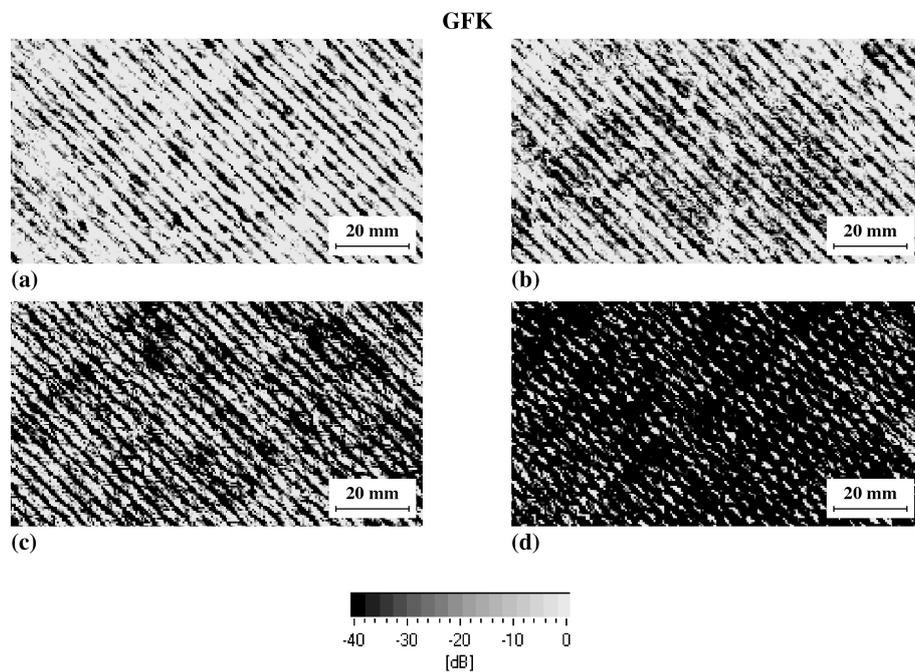


Abb. 6.2: Repräsentative Oberflächenechos der GFK $\pm 45^\circ$ -Substrate, (a) unbehandelt und nach (b) 2 s, (c) 4 s und (d) 6 s Sandstrahlzeit (Düsenabstand 500 mm)

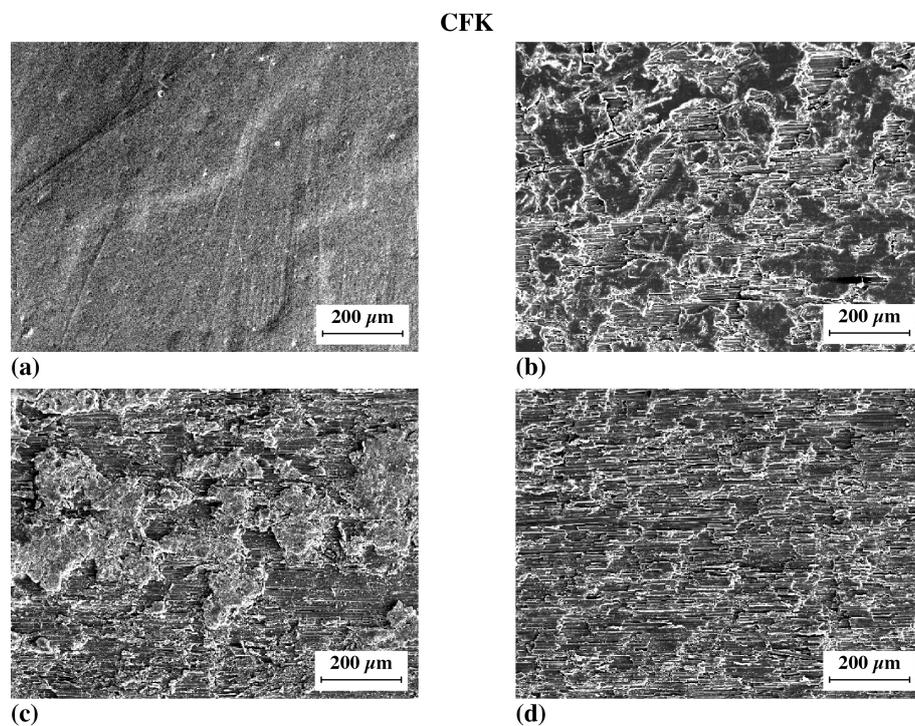


Abb. 6.3: REM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Al_2O_3 sandgestrahlten CFK Oberfläche nach (b) 3 s, (c) 6 s und (d) 9 s Strahlzeit (Düsenabstand 500 mm, Faserdurchmesser: 8 μm)

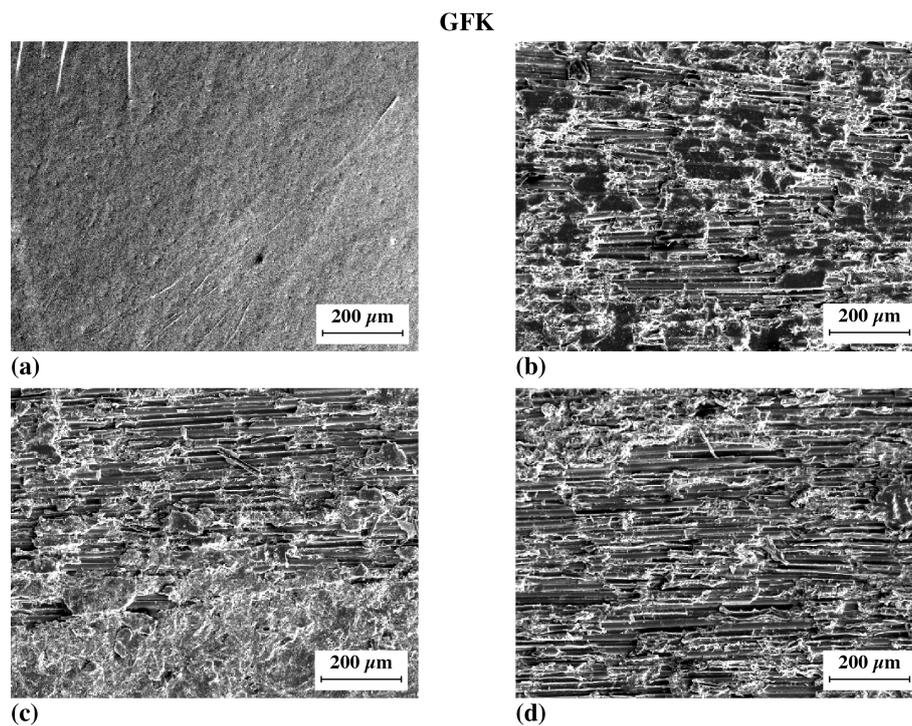


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Al_2O_3 sandgestrahlten GFK Oberfläche nach (b) 3 s, (c) 6 s und (d) 9 s Strahlzeit (Düsenabstand 500 mm, Faserdurchmesser: 16 μm)

Im Vergleich der unbehandelten Proben zu den sandgestrahlten Substraten lässt sich eine signifikante Veränderung der Oberflächenrauheit beobachten. Somit scheint, dass die Sättigungsphase, wie in Kapitel 2.2.3.1 beschrieben, innerhalb der untersuchten Strahlzeit noch nicht erreicht wurde und dementsprechend noch kein „Overblasting“ stattgefunden hat [81].

Insbesondere die Oberflächenrauheit ist ein wichtiger Parameter bei der Korrelation der Adhäsion mit der Topographie der Substrate. Hierdurch wird die mechanische Verklammerung zwischen Beschichtung und Substrat und somit direkt die Haftfestigkeit beeinflusst. Die Erhöhung der Sandstrahlzeit und des Düsenabstandes resultiert in einer signifikanten Zunahme der Oberflächenrauheit. In Abbildung 6.5 ist der Vergleich der Rautiefe R_z zwischen den CFK- und GFK-Substraten in Abhängigkeit von der Strahlzeit und dem Düsenabstand grafisch dargestellt. Wie erwartet steigt die Oberflächenrauheit bei erhöhten Strahlzeiten und verringertem Düsenabstand an. Die Rautiefe ist im Fall der längsten Strahlzeit und des kleinsten Düsenabstandes bei den CFK-Substraten um etwa das 13-Fache und bei den GFK-Substraten sogar um etwa das 19-Fache höher als die unbehandelte Referenz. Nach [81] steigt die Rauheit mit verringertem Düsenabstand als Folge des verkleinerten Jetradius und der daraus resultierenden engeren Partikelverteilung über der bestrahlten Fläche. Somit steigt die Flächendeckung. Der erhöhte Düsenabstand von 500 mm im Vergleich zu 300 mm hat einen etwas geringeren Einfluss auf die Rauheit, da die Aluminiumoxidpartikel in der Luft bei dieser kurzen Differenz (200 mm) einen leichten kinetischen Energieverlust erleiden und die Flächendeckung geringfügig sinkt [173].

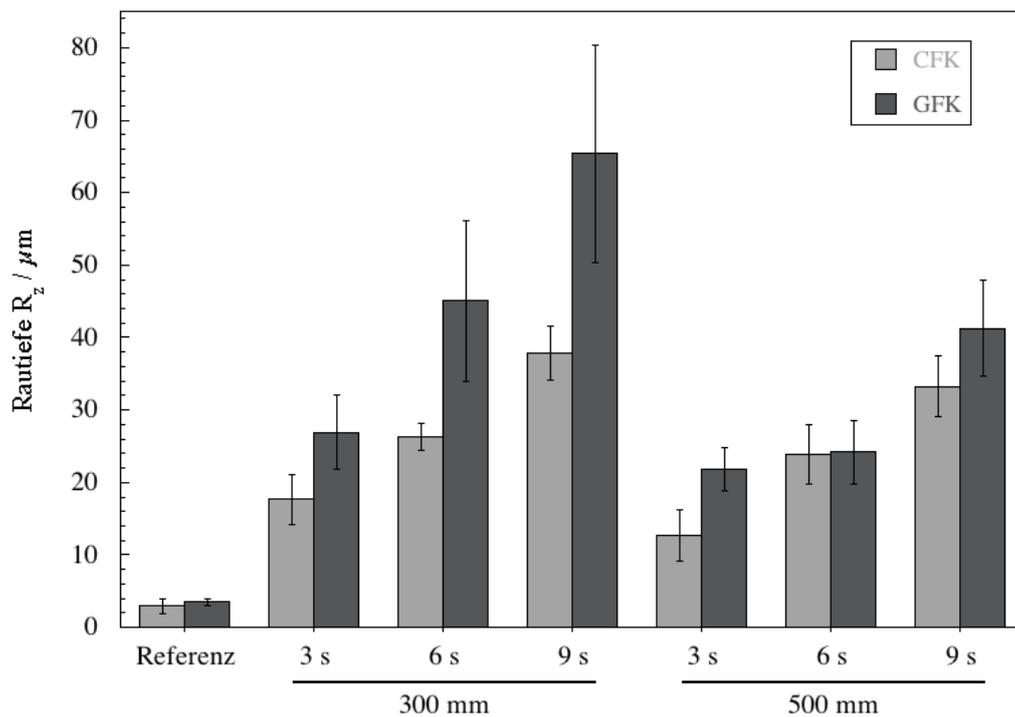


Abb. 6.5: Oberflächenrauheit von Al_2O_3 sandgestrahlten CFK und GFK Substraten in Abhängigkeit von der Strahlzeit und dem Düsenabstand

Weiterhin ist anhand der Abbildung ein signifikanter Unterschied in den Oberflächenrauheiten zwischen den CFK- und GFK-Substraten erkennbar. Anhand der Rautiefe ist der Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Faser und insbesondere des Faserdurchmessers auf die Oberflächentopographie deutlich zu erkennen. Unterschiede in der Rautiefe zwischen den beiden Arten von Verstärkungsfasern sind dadurch zu erklären, dass durch das Sandstrahlen, wie in den REM Aufnahmen dargestellt, zunehmend Fasern freigelegt und zum Teil beschädigt werden und somit die GFK-Oberfläche aufgrund des größeren Faserdurchmessers im Vergleich zu der Kohlenstofffaser eine etwas größere Oberflächenrauheit aufweist. Eine mechanische Vorbehandlung hat demnach einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächentopographie.

Mechanische Eigenschaften der FVK-Substrate nach dem Sandstrahlen

Die FVK-Substrate weisen bedingt durch den Herstellungsprozess eine nahezu geschlossene Harzschicht an der Oberfläche auf. Wie in den Abbildungen 6.3 und 6.4 zu erkennen, wird durch die Vorbehandlung einerseits die Epoxidharzschicht aufgebrochen und andererseits abhängig von der Strahlintensität die Epoxidharzschicht abgetragen, sodass Fasern freigelegt werden. Je mehr Harz abgetragen wird bzw. je mehr Fasern freigelegt werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass zusätzlich Fasern der obersten Lage durch den Strahlprozess beschädigt werden. Diese Vermutung hat sich bereits in den Abbildungen 6.3 d) und 6.4 d) bestätigt. Das Beschädigen der Fasern kann zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden exemplarisch die mechanischen Eigenschaften von unbehandelten und

sandgestrahlten GFK-Substraten im quasistatischen Zugversuch ermittelt.

In Abbildung 6.6 sind die Zugeigenschaften von GFK-Proben im unbehandelten Zustand und nach dem Sandstrahlen bei einem Düsenabstand von 300 mm dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die untersuchten Sandstrahlparameter keinen signifikanten Einfluss auf die quasistatischen Zugeigenschaften wie E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung haben. Diese Untersuchung zeigt, dass der Effekt des Sandstrahlprozesses auf die quasistatischen Zugeigenschaften der FVK-Substrate vernachlässigbar gering ist. Diese Ergebnisse decken sich zudem mit Ergebnissen aus 3-Punkt-Biegeversuchen an sandgestrahlten CFK-Proben in [173], bei denen nach dem Sandstrahlprozess ein Abfall der Biegefestigkeit und des Biegemoduls von nur ca. 5 % beobachtet wurde.

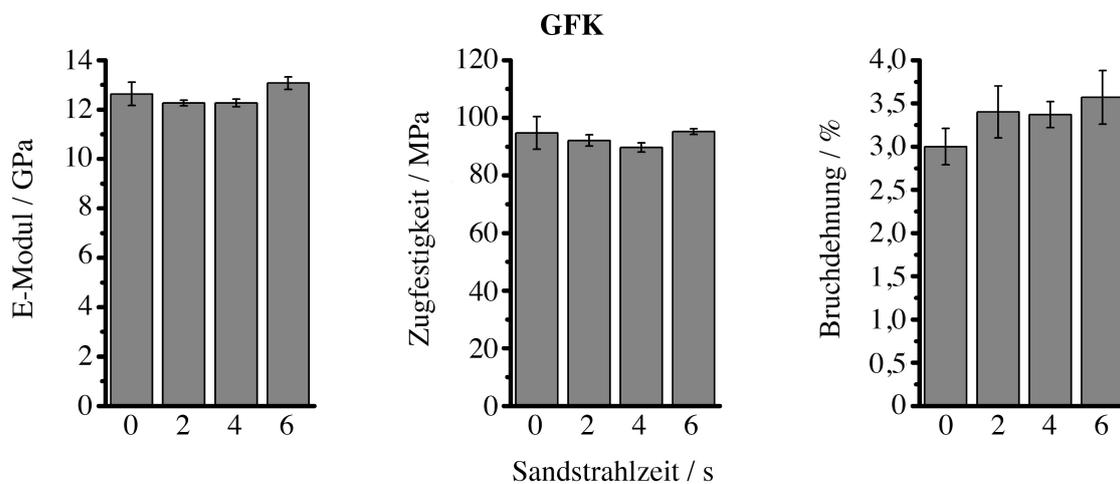


Abb. 6.6: Quasistatischer Zugversuch von unbehandelten und Al_2O_3 sandgestrahlten GFK Proben (Düsenabstand 300 mm)

FVK- / Kupfer-Adhäsion

Die Kraft, die für das Trennen einer metallischen Beschichtung von einem Polymersubstrat notwendig ist, wird durch die Wechselwirkung verschiedener Faktoren bestimmt: die Komponenten und Qualität des hergestellten Polymerverbunds, der Herstellungsprozess, die Vorbehandlung der Substrate für den Abscheideprozess, die Schichtdicke und die mechanischen Eigenschaften der metallischen Beschichtung. Bei der Änderung eines Parameters kann dessen Einfluss auf die Haftfestigkeit mittels der Schälfestigkeit quantifiziert werden.

Abbildung 6.7 zeigt den Einfluss von Strahlzeit und Düsenabstand auf die Schälfestigkeit kupferbeschichteter kohlenstofffaser- und glasfaserverstärkter Epoxidharzsubstrate. Wie erwartet führt eine Erhöhung der Oberflächenrauheit zu vermehrten mechanischen Verklammerungseffekten in der Interphase und folglich zu einer höheren Schälfestigkeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass analog zu den gemessenen Oberflächenrauheiten die Strahlzeit einen wesentlichen Einfluss auf die Schälfestigkeit hat, wohingegen die untersuchten Düsenabstände hier keine signifikanten Unterschiede zeigen. Hierbei sind zwei Punkte auffällig: 1) Die Schälfestigkeit der sandgestrahlten Proben ist sogar bei einer Strahlzeit von 3 s um ca. das 10-Fache höher als bei den unbehandelten

Proben; 2) Eine Erhöhung der Strahlzeit, die zu einer raueren Oberfläche führt, bewirkt jedoch keine weitere bedeutende Zunahme der Schälfestigkeit.

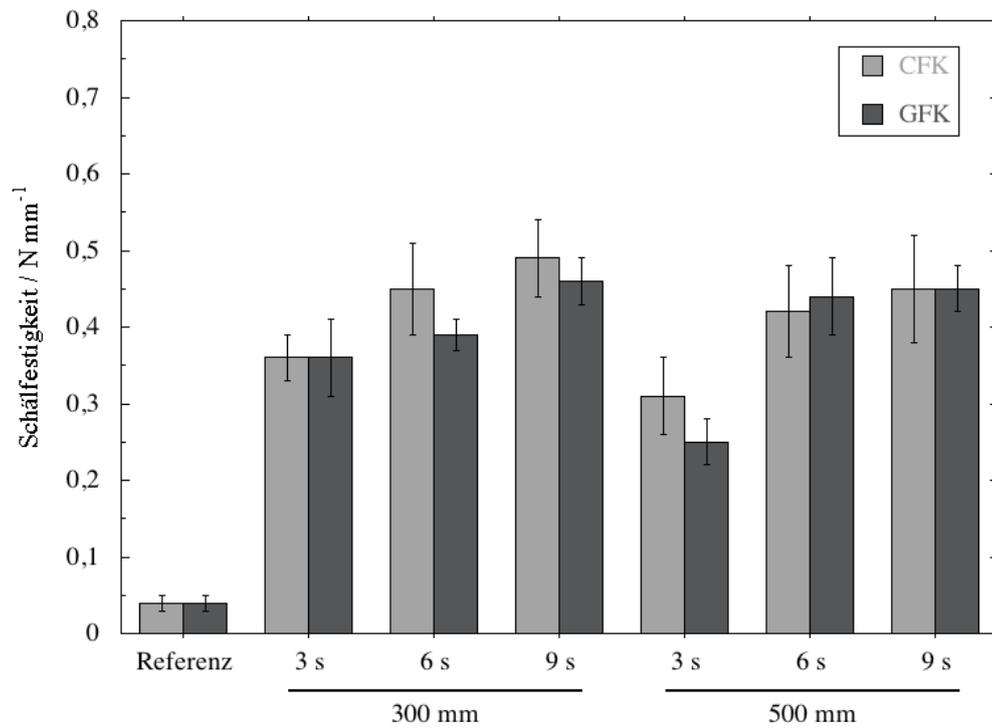


Abb. 6.7: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Strahlzeit und Düsenabstand (Strahlmedium: Al_2O_3)

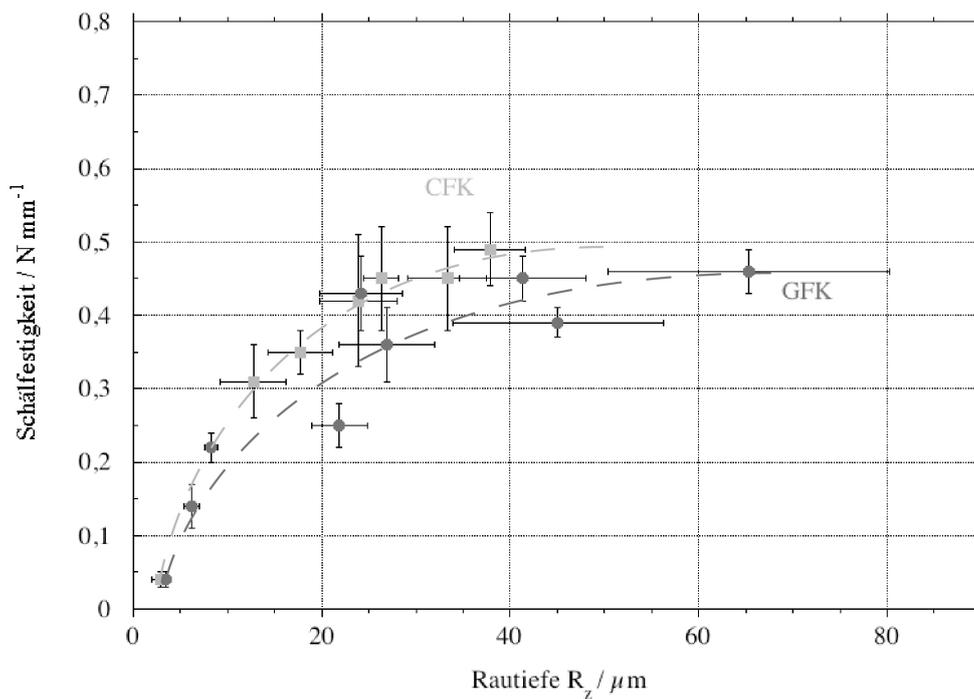


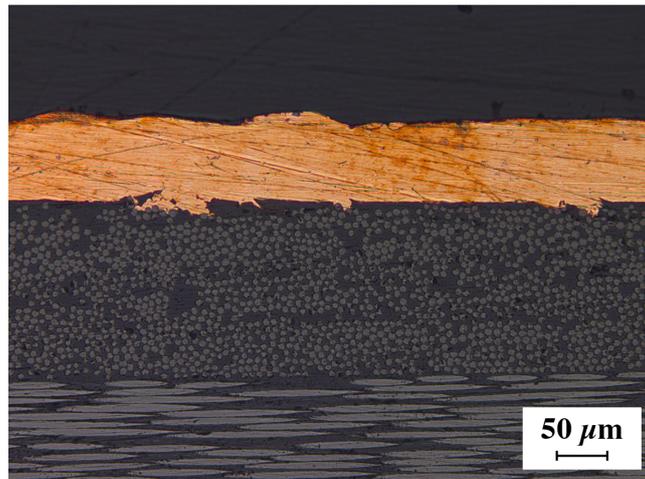
Abb. 6.8: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe

Dieses Verhalten kann in Abbildung 6.8 beobachtet werden. Oberflächenrauheiten in der Größenordnung der eingestellten Schichtdicke formen Schwachpunkte an der Grenzfläche [173]. Dieser Effekt lässt sich anhand von auflichtmikroskopischen Schlibfbildern in den Abbildungen 6.9 und 6.10 erkennen. Die Abbildungen zeigen sandgestrahlte und kupferbeschichtete CFK- und GFK-Substrate im Querschnitt. Aufgrund der konstanten Parameter beim Metallisierungsprozess verändert die Erhöhung der Oberflächenrauheit das Erscheinungsbild der Beschichtung. Die Erhöhung der Oberflächenrauheit hat eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zur Folge. Dadurch kommt es bei konstanter Stromstärke zu einer Verringerung der Stromdichte, was bei einer konstanten Elektrolysezeit zu einer leicht verringerten Schichtdicke führt. Hierbei gelten die Metallisierungsparameter zur Abscheidung der Kupferschicht auf sandgestrahlten Oberflächen nach einer Sandstrahlzeit von 3 s als Referenzparameter. Weiterhin handelt es sich bei mikroskopischen Aufnahmen um Momentaufnahmen eines bestimmten Bereichs. Somit kann die Dicke der Kupferschicht aufgrund der in 5.3 beschriebenen Schichtdickenvarianz in den abgebildeten Schlibfbildern variieren.

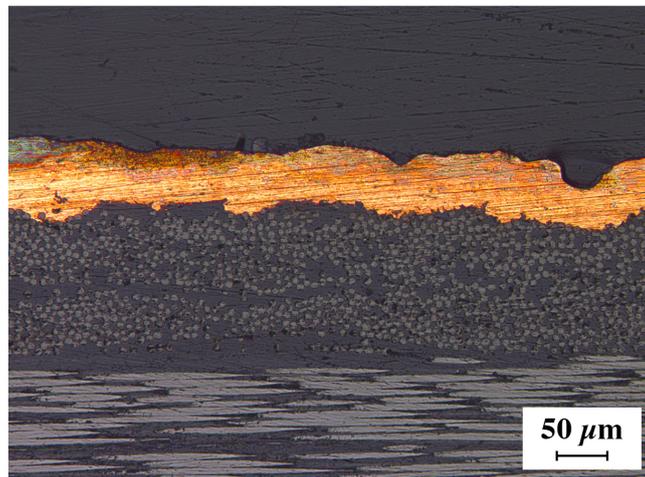
Beim Vergleich der Schlibfbilder wird deutlich, dass die Kupferschicht bei den metallisierten Substraten mit der höheren Sandstrahlintensität zum größten Teil in direktem Kontakt mit den Fasern der obersten Lage steht, wohingegen bei den Substraten mit der geringeren Intensität die Beschichtung überwiegend in Kontakt mit den harzreichen Bereichen steht (Abb. 6.9 und 6.10). Das Freilegen der Fasern durch das Sandstrahlen wurde bereits in den Abbildungen 6.5 bis 6.4 diskutiert. Dadurch kann nicht nur die Steigerung der Schälfestigkeit begünstigt, sondern auch die leicht höhere Schälfestigkeit der CFK-Substrate im Vergleich zu den GFK-Substraten erklärt werden. Aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern im Vergleich zu den Epoxidharzen und Glasfasern wird durch die freiliegenden Fasern an der Oberfläche die Abscheidung des Kupfers begünstigt. Dies führt lokal zu einer stärkeren Bindungskraft zwischen den freigelegten Bereichen und dem Kupfer, was wiederum in einer höheren Schälfestigkeit resultiert [173].

Die zunehmende Haftfestigkeit kann auch anhand der Bruchflächen der metallisierten FVK-Substrate nach dem Schälversuch in der Abbildung 6.11 und 6.12 beobachtet werden. Teilbild a) in den Abbildungen zeigt die Bruchoberfläche einer unbehandelten CFK- und GFK-Probe nach dem Schälversuch, die frei von jeglichen Kupferrückständen ist und somit auf adhäsives Versagen bzw. eine sehr schwache Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Substrat hindeutet. Andererseits lassen sich in den Teilbildern b) bis d) Kupferrückstände auf den Bruchoberflächen von sandgestrahlten CFK- und GFK-Proben nach dem Schälversuch erkennen, was folglich auf zunehmendes kohäsives Versagen hindeutet. Zudem haften diese Rückstände überwiegend an den Fasern, die abhängig von der Strahlintensität freigelegt wurden. Demnach hat vor allem die Oberflächenstruktur der FVK-Substrate einen signifikanten Einfluss auf die Adhäsion der Kupferbeschichtung. Sowohl die Schlibfbilder als auch die Bruchoberflächen der metallisierten FVK-Substrate bestätigen die gemessenen Schälfestigkeiten.

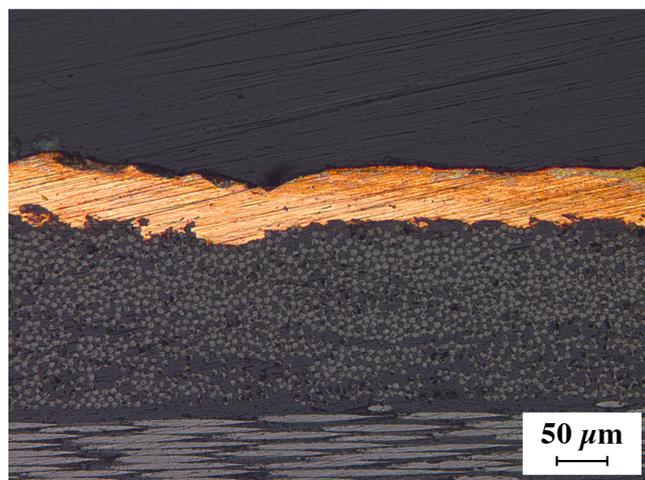
CFK



(a)



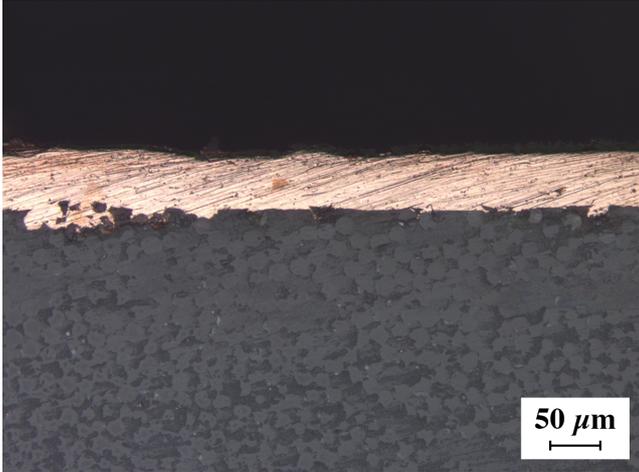
(b)



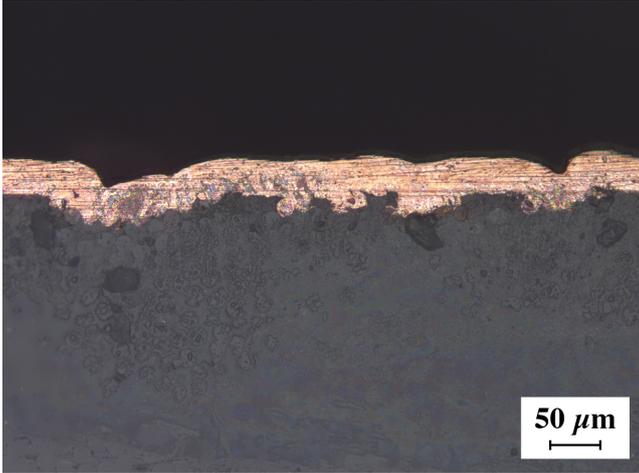
(c)

Abb. 6.9: Schliffbilder von kupferbeschichteten CFK-Substraten nach dem Sandstrahlen mit Al_2O_3 nach einer Strahlzeit von (a) 3 s, (b) 6 s und (c) 9 s (Düsenabstand 500 mm)

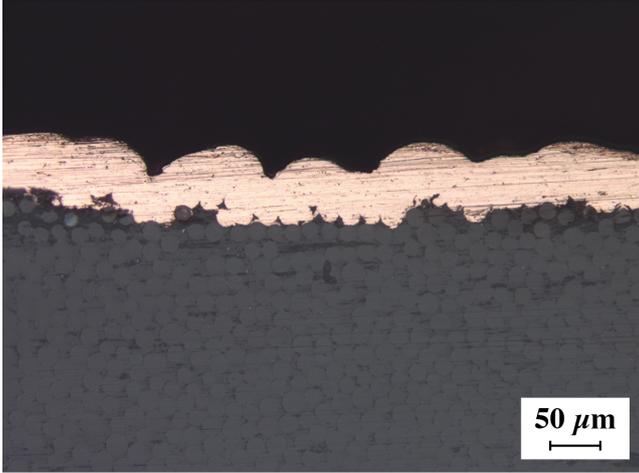
GFK



(a)



(b)



(c)

Abb. 6.10: *Schliffbilder von kupferbeschichteten GFK-Substraten nach dem Sandstrahlen mit Al_2O_3 nach einer Strahlzeit von (a) 3 s, (b) 6 s und (c) 9 s (Düsenabstand 500 mm)*

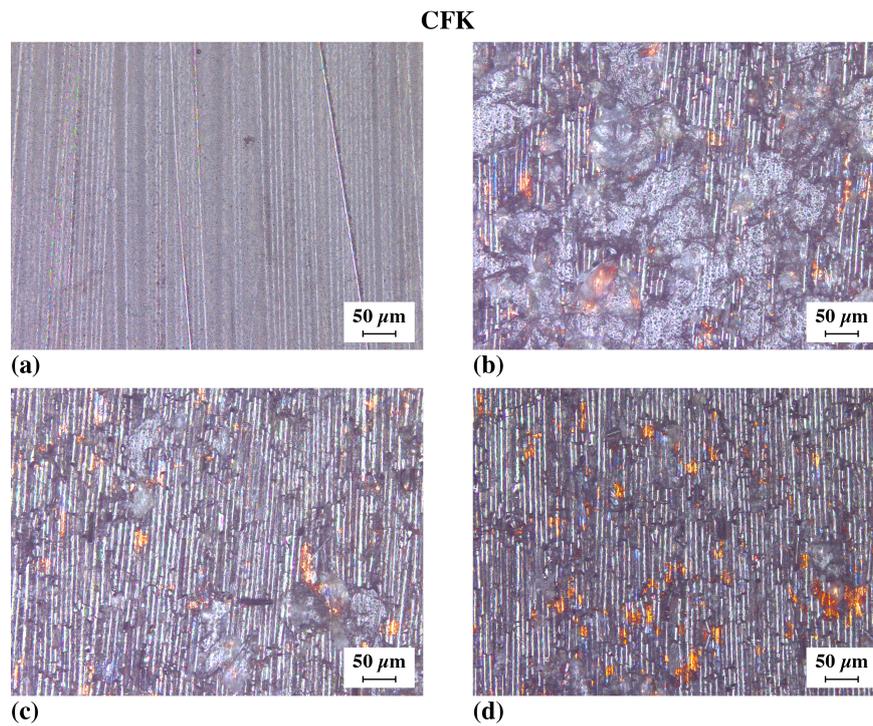


Abb. 6.11: Bruchoberfläche von einer (a) unbehandelten und Al_2O_3 sandgestrahlten CFK-Probe nach einer Strahlzeit von (b) 3 s, (c) 6 s und (d) 9 s nach dem Schälversuch (Abstand 500 mm)

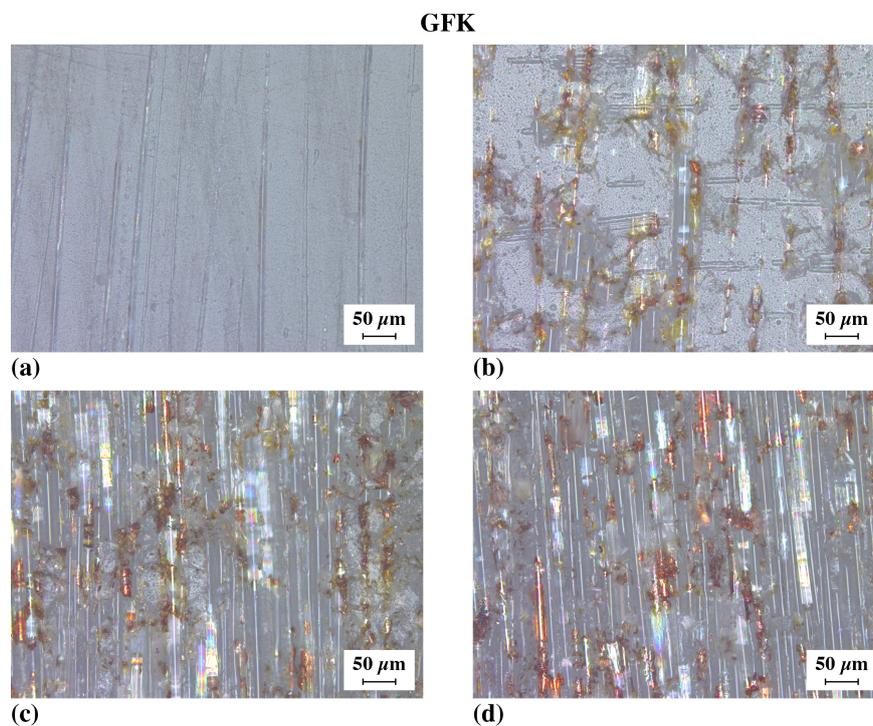


Abb. 6.12: Bruchoberfläche von einer (a) unbehandelten und Al_2O_3 sandgestrahlten GFK-Probe nach einer Strahlzeit von (b) 3 s, (c) 6 s und (d) 9 s nach dem Schälversuch (Abstand 500 mm)

Die Oberfläche der abgezogenen Metallschicht wurde ebenfalls mittels Lichtmikroskopie untersucht. Da die Rückseite der Kupferschicht bei den GFK- und CFK-Substraten keine Unterschiede gezeigt hat, ist in Abbildung 6.13 repräsentativ die Metallschicht des CFK-Substrats nach dem Schälversuch dargestellt. Analog zu der Bruchoberfläche des unbehandelten Substrats sind keine Matrixrückstände auf dem Metallstreifen vorhanden. Interessant ist jedoch, dass auch bei den sandgestrahlten Oberflächen keine Matrix- oder Faserrückstände auf dem abgezogenen Kupferstreifen zu erkennen sind. In diesen Fällen wird lediglich die Oberflächenstruktur der Substrate abgebildet. Hierbei liegt aufgrund der Metallrückstände auf dem Substrat zwar kohäsives Versagen der Kupferschicht vor, aber kein kohäsives Versagen der Substrate.

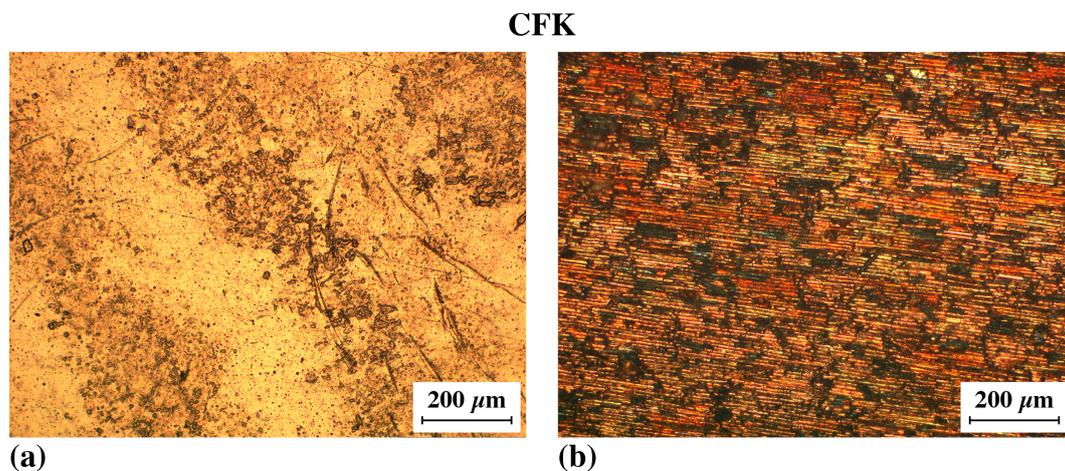


Abb. 6.13: Repräsentative Bruchoberfläche der Rückseite der abgezogenen Kupferschicht einer (a) unbehandelten und (b) Al_2O_3 sandgestrahlten CFK-Probe nach einer Strahlzeit von 9 s nach dem Schälversuch (Düsenabstand 500 mm)

6.1.2 Chemisches Ätzen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der chemischen Oberflächenbehandlung der FVK-Substrate sowie der modifizierten FVK-Substrate auf die resultierenden Oberflächenstrukturen untersucht und diskutiert. Darüber hinaus wird ihre Wirkung auf die Haftung der abgeschiedenen Kupferschichten beschrieben. Ähnlich den Sandstrahlprozessen steht hierbei die mechanische Adhäsion als Haftmechanismus im Vordergrund. Als Alternative zu klassischen nasschemischen Prozessen vor allem mit Chromschwefelsäure ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, umweltfreundlichere Ansätze zur chemischen Oberflächenbehandlung zu entwickeln. Daher sind die unmodifizierten FVK-Substratoberflächen mit Essigsäure behandelt worden.

Weiterhin wurden zwei neuartige Ansätze verfolgt, die eine Modifikation der Substratoberfläche ermöglichen. Zum einen ist die FVK-Oberfläche mit einem thermoplastischen Polyestervlies und zum anderen mit Polycarbonatpartikeln modifiziert worden. Das thermoplastische Vlies soll wie eine Art Oberflächenpuffer wirken. Hierbei wurde ebenfalls Essigsäure als Ätzmedium verwendet. Der Angriff der Essigsäure auf das Epoxidharz soll die Grenzflächen zwischen dem Harz und den Vliesfasern aufsprengen und so Kanäle für das Eindringen des Kupfers schaffen. Durch die unge-

ordnete Anordnung der Fasern in dem Vlies sollen die Verankerungen und Hinterschneidungen nach der chemischen Behandlung in der Topographie begünstigt werden. Im Fall der modifizierten Oberfläche mit den Polycarbonatpartikeln soll hierbei das bekannte Verfahren zur galvanischen Metallisierung von ABS auf die FVK-Substrate mit Epoxidharzmatrix übertragen werden [95]. Hierbei wurde DMF als Ätzmedium verwendet. Dabei soll durch einen selektiven Ätzprozess der so genannte Druckknopfeffekt ausgenutzt werden, d. h., es sollen durch das Herauslösen der PC-Partikel aus der Matrix Hinterschnitte in der Oberfläche entstehen, die das galvanisch abgeschiedene Kupfer ausfüllen kann. In Abbildung 6.14 ist das Prinzip der chemischen Behandlung der FVK-Substrate zur Veranschaulichung erneut schematisch dargestellt.

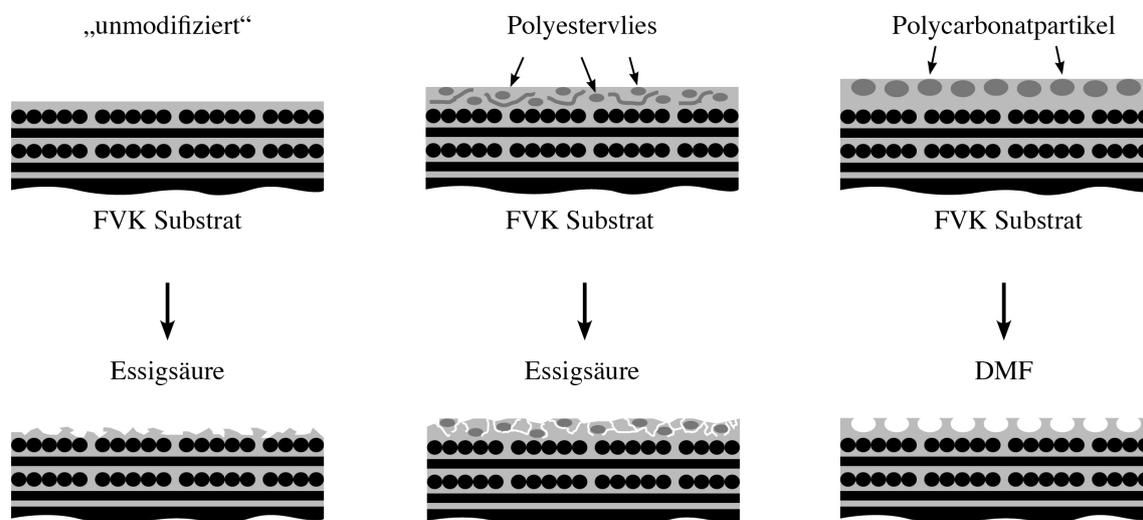


Abb. 6.14: Schematische Darstellung der Ansätze zur chemischen Vorbehandlung der FVK-Substrate

Der Herstellungs- und chemische Vorbehandlungsprozess der modifizierten Substrate ist bereits in 5.1 und 5.2.2 beschrieben. In allen drei Fällen ergeben sich unterschiedliche Oberflächentopographien, deren Einfluss auf die Schälfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschichten untersucht werden soll.

6.1.2.1 Unmodifizierte FVK-Substrate

Die chemische Behandlung der unmodifizierten Oberflächen wird beispielhaft an den GFK-Substraten durchgeführt. Insbesondere bei komplexen Geometrien oder Löchern kann das Aufrauen der Oberfläche durch Sandstrahlprozesse inhomogen werden [107]. Nasschemische Ätzprozesse hingegen gewährleisten eine homogene Behandlung. Üblicherweise wurden bisher drei chemische Lösungen zur Vorbehandlung von Polymeroberflächen für die elektrochemische Metallabscheidung verwendet: konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Chromsäure und alkalisches Permanganat [174–178]. Schwefelsäure und Chromsäure zählen zu gefährlichen Chemikalien. Die letztgenannte wurde durch die aktuelle REACH-Verordnung sogar als SVHC-Stoff (Substances of Very High Concern) eingestuft, da sie krebserregend ist und für deren Umgang ein strenges Zulassungsverfahren notwendig ist [179]. Permanganat hat sich in diesem Fall als unbrauchbar

erwiesen, da das verwendete Epoxidharzsystem eine hohe chemische Resistenz gezeigt hat. Eine starke aufrauende Wirkung konnte mit konzentrierter Essigsäure erzielt werden. Zudem zeichnet sich Essigsäure durch eine relativ hohe Siedetemperatur (118 °C) und gute Handhabung aus.

Durch harz- und faserreiche Bereiche an der Oberfläche der GFK-Substrate kommt es aufgrund der höheren Beständigkeit der Glasfasern im Vergleich zu der Matrix zu einer Veränderung der Oberflächentopographie. In Abbildung 6.15 ist der Einfluss der Ätzzeit auf die Oberflächenrautiefe der glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstrate grafisch dargestellt. Wie erwartet steigt die Oberflächenrautiefe mit steigender Behandlungsdauer signifikant an. Die Rautiefe R_z ist im Fall der längsten Ätzzeit um etwa das 9-Fache höher als die unbehandelte Referenz.

Mit zunehmender Ätzzeit kommt es zu einem stärkeren Abtrag der Epoxidharzmatrix [107]. Dadurch werden vermehrt die faserreichen Bereiche freigelegt, während die Harzschicht zwischen den Faserrovings weiter homogen abgetragen wird. Somit steigt die Heterogenität der Substratoberfläche [93]. Ähnlich zu den Sandstrahlprozessen führt das Aufrauen der Oberfläche durch den Ätzprozess zu Hinterschneidungen und Verankerungspunkten, die zu einer Erhöhung der Adhäsion beitragen.

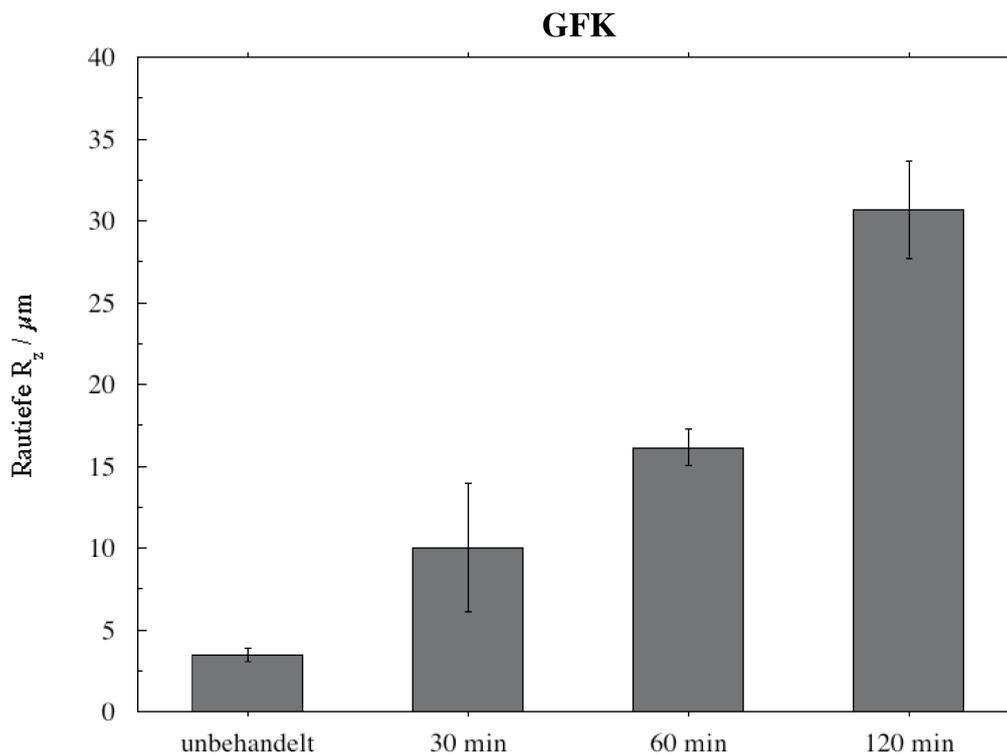


Abb. 6.15: Rautiefe R_z von glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten nach der chemischen Behandlung mit Essigsäure in Abhängigkeit von der Ätzzeit

Die heterogene GFK-Oberfläche nach der chemischen Vorbehandlung mit Essigsäure ist charakterisiert durch Rillen und aufgebrochenem Epoxidharz an der Faser-Matrix-Grenzfläche nahe der Oberfläche. Der Unterschied zwischen einer unbehandelten und geätzten Probenoberfläche ist deutlich in Abbildung 6.16 erkennbar. Die REM-Aufnahmen zeigen die in Folge der chemischen Behandlung auftretende Strukturierung der Oberfläche. Die Essigsäure wirkt insbesondere auf die Grenzschicht zwischen Epoxidharz und Glasfaser. Auf diese Weise entstehen kapillarähnliche Verästelungen entlang der Fasern, in die sich die Palladiumcluster und das abgeschiedene Kupfer einnisten können. Weiterhin wird auch die mit steigender Behandlungsdauer vergrößerte aufgeraute Fläche ersichtlich, die in Korrelation mit den gemessenen Oberflächenrauheiten steht. Ein wesentlicher Unterschied zu den Strukturen der Substratoberflächen nach dem Sandstrahlprozess liegt darin, dass obwohl es bei der chemischen Behandlung mit Essigsäure in diesem Fall auch zu freigelegten Fasern kommt, diese jedoch aufgrund der hohen Resistenz unbeschädigt bleiben (Abb. 6.16(d)).

FVK- / Kupfer-Adhäsion

In Abbildung 6.17 ist die Schälfestigkeit der chemisch vorbehandelten GFK-Substratoberflächen in Abhängigkeit von der Ätzzeit dargestellt. Analog zu den sandgestrahlten Proben kann auch in diesem Fall die Schälfestigkeit signifikant gesteigert werden. Die aufgebrochene Epoxidharz-deckschicht führt zu mechanischen Verklammerungseffekten in der Interphase und folglich zu einer höheren Adhäsionskraft. Die Schälfestigkeit kann im Vergleich zur unbehandelten Referenz um etwa das 8-Fache gesteigert werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Steigung der Haftfestigkeit mit zunehmender Behandlungsdauer abnimmt. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Behandlungsdauer von 60 min auf 120 min zwar zu einer deutlich raueren Oberfläche führt, jedoch nicht zu einer weiteren signifikanten Zunahme in der Schälfestigkeit.

Dieses Verhalten lässt sich in Abbildung 6.18 beobachten. Obwohl der Ätzprozess im Vergleich zu dem Sandstrahlprozess zu einer etwas unterschiedlichen Topographie führt, ist der Verlauf der Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit ähnlich. Somit kann postuliert werden, dass auch bei einer weiteren Zunahme der Ätzzeit die Schälfestigkeit bei konstanten Beschichtungsparametern limitiert ist und in ein Plateau läuft.

GFK

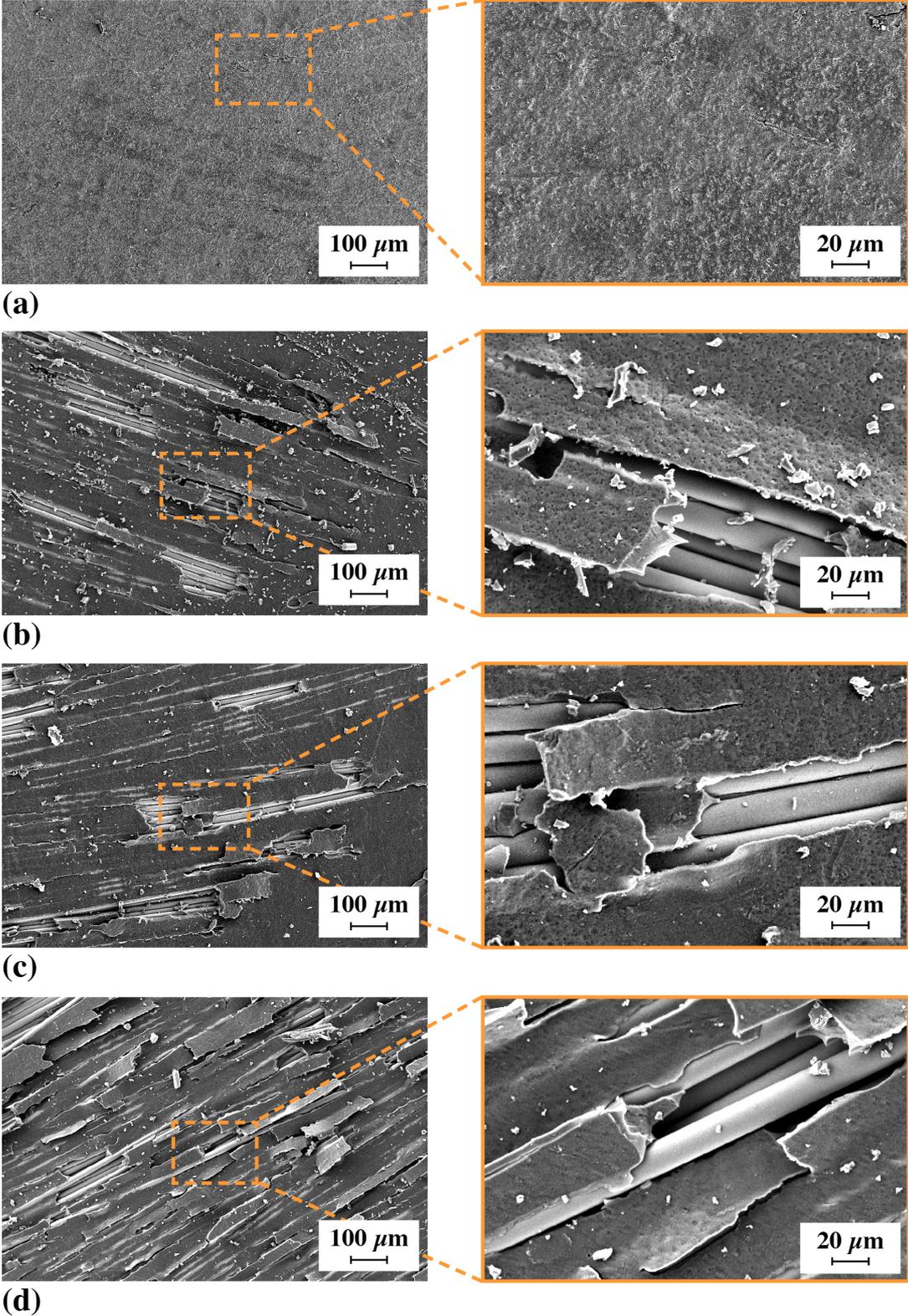


Abb. 6.16: REM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Essigsäure behandelten GFK-Oberfläche nach (b) 30 min (c) 60 min und (d) 120 min Ätzzeit

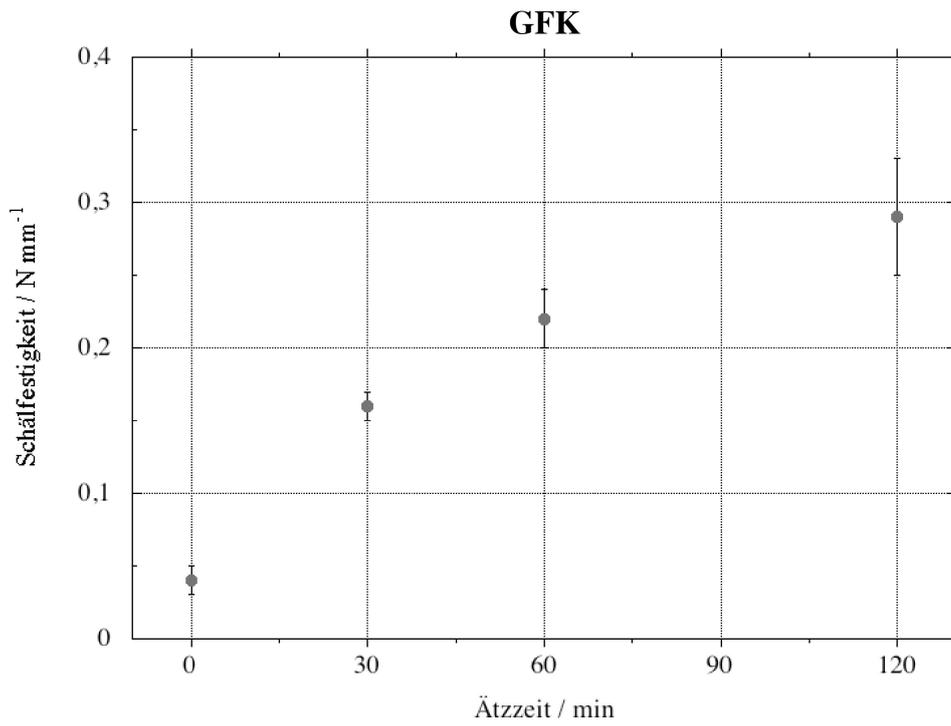


Abb. 6.17: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer der GFK Substratoberflächen (Ätzmedium: Essigsäure)

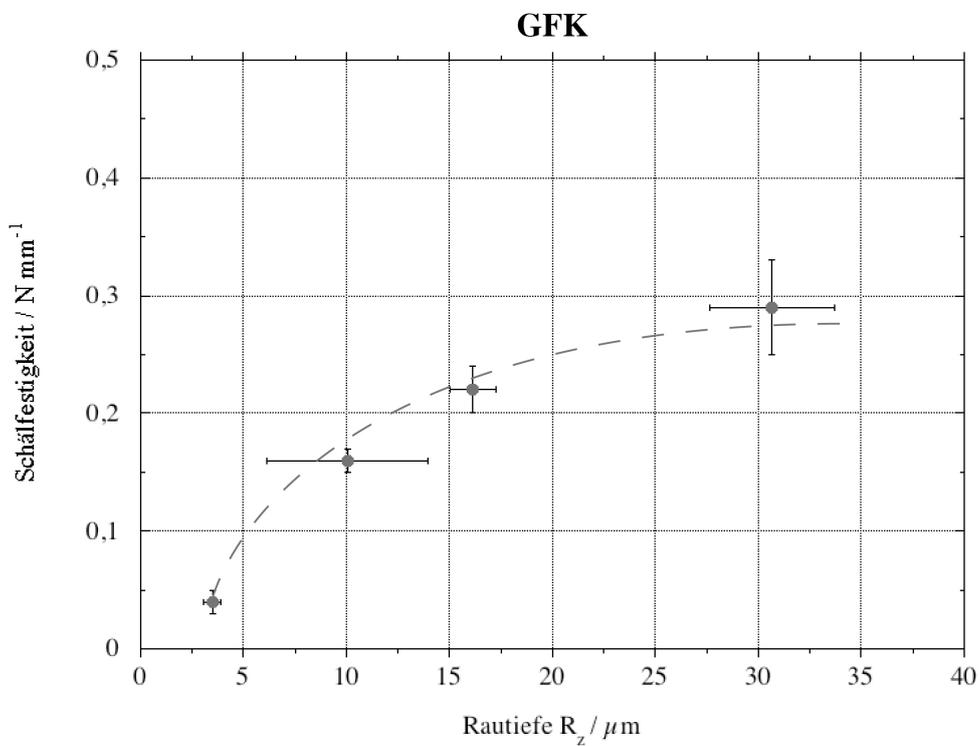


Abb. 6.18: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe der kupferbeschichteten unmodifizierten GFK Substraten nach der chemischen Vorbehandlung mit Essigsäure

Die auflichtmikroskopischen Aufnahmen der kupferbeschichteten GFK-Substrate nach der Vorbehandlung mit Essigsäure bestätigen die geringen Haftfestigkeitswerte bei den Proben mit kürzeren Ätzzeiten. Abbildung 6.19 zeigt die kupferbeschichteten GFK-Substrate nach der chemischen Vorbehandlung im Querschnitt und deren Bruchoberflächen nach dem Schälversuch. In diesen Fällen ist nur eine geringfügige Verankerung in der Harzoberfläche vorhanden. Auffällig ist die bei einer Ätzzeit von 120 min resultierende Grenzschicht nach dem Beschichtungsprozess. Es sind deutlich die beschriebenen kapillarähnlichen Verästelungen der Kupferschicht erkennbar, die sich vor allem durch das Aufbrechen bzw. Ätzen der Epoxidharzdeckschicht an der Faser-Matrix-Grenzfläche ergeben. In den oberflächennahen Bereichen entstehen tunnelartige Strukturen, die durch die Aktivierung mit Palladiumkeimen benetzt werden können und an denen sich im stromlosen Prozess eine Kupferschicht ausbilden kann. Dadurch kommt es zu der in Abb. 6.19c) dargestellten verzweigten Struktur der Kupferschicht. Diese oberflächennahen Verankerungen führen zu einer Steigerung der Haftfestigkeit. Zudem verändert die Erhöhung der Oberflächenrauheit die Homogenität der Beschichtung. Die Bruchoberflächen zeigen mit zunehmender Ätzzeit eine Zunahme an Kupferrückständen auf der Substratoberfläche, die überwiegend an den Fasern haften. Sowohl die Schliffbilder als auch die Bruchoberflächen der metallisierten FVK-Substrate untermauern die gemessenen Schälfestigkeiten.

6.1.2.2 Polyestervliesmodifizierte FVK-Substrate

Die Untersuchungen der chemischen Behandlung der polyestervliesmodifizierten Oberflächen wurden ebenso an den GFK-Substraten durchgeführt. Die Modifikation der Oberfläche durch das Einbringen der Vliesstruktur führt zu einer ca. 50 μm dickeren Harzschicht an der Oberfläche und erzeugt somit eine Art Puffer. Durch die willkürliche Orientierung der Vliesfasern kann nach dem Ätzprozess der Epoxidharzmatrix eine ungeordnete Topographie geschaffen werden, die von Kanälen und Verästelungen charakterisiert ist. Daher wurde auch in diesem Fall die chemische Behandlung mit konzentrierter Essigsäure durchgeführt.

Der Ätzprozess zeigt demnach eine ähnliche Wirkung wie die Behandlung der unmodifizierten Substrate. Durch die unterschiedliche Beständigkeit von Harz und Polyesterfasern (PES-Fasern hohe Beständigkeit) kommt es zu einer Veränderung der Oberflächentopographie. In diesem Fall jedoch spielt die vergrößerte Harzschicht und die ungeordnete Struktur der Vliesfasern eine entscheidende Rolle. In Abbildung 6.20 ist der Einfluss der Ätzzeit auf die Oberflächenrautiefe der PES-modifizierten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstrate grafisch dargestellt. Wie erwartet, steigt die Oberflächenrauheit mit steigender Behandlungsdauer signifikant an. Die Rautiefe R_z ist hierbei im Fall der längsten Ätzzeit sogar um etwa das 22-Fache höher als die unbehandelte Referenz.

GFK

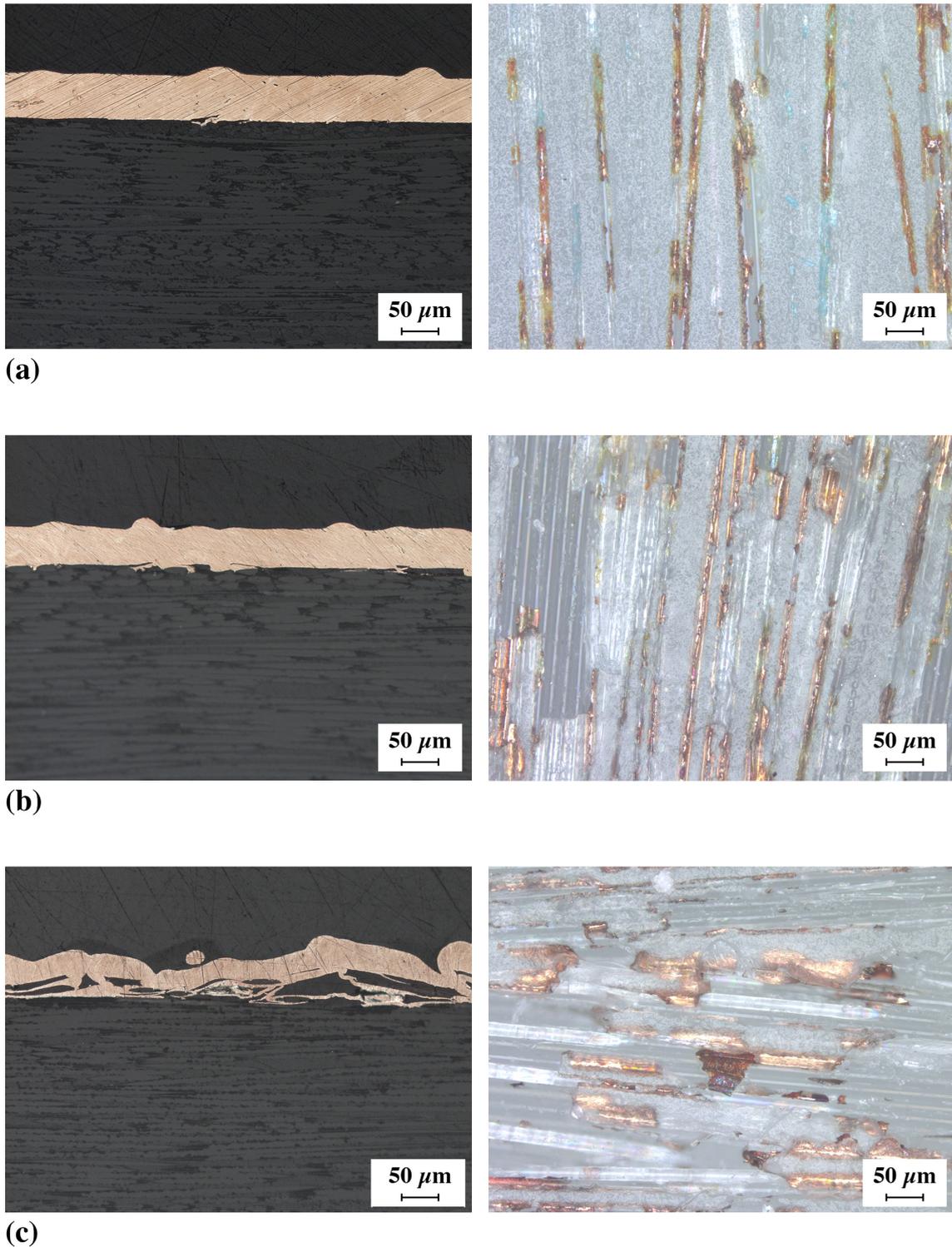


Abb. 6.19: *Schliffbilder (links) und Bruchoberflächen nach dem Schälversuch (rechts) der kupferbeschichteten unmodifizierten GFK-Substrate nach der chemischen Vorbehandlung für (a) 30 min, (b) 60 min und (c) 120 min (Ätzmedium: Essigsäure).*

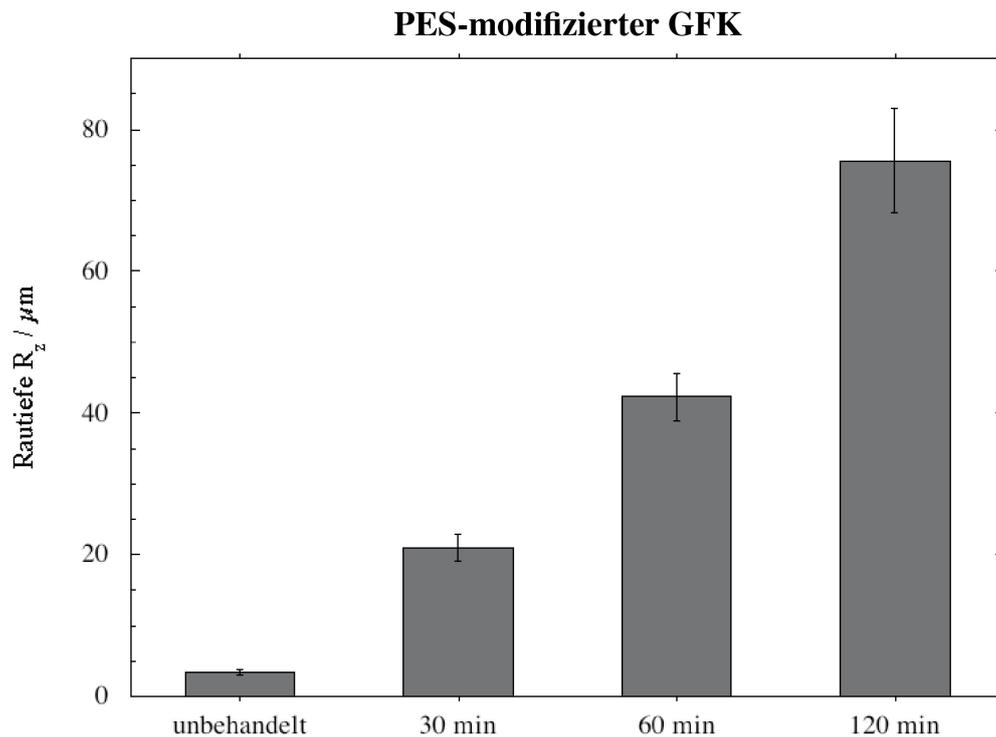


Abb. 6.20: Rautiefe R_z von PES-modifizierten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten nach der chemischen Behandlung mit Essigsäure in Abhängigkeit von der Ätzzeit

Mit zunehmender Ätzzeit kommt es vermehrt zu aufgebrochenen Epoxidharzteilen an der Faser-Matrix-Grenzfläche und dadurch zu einer stärker aufgerauten Oberfläche nach der chemischen Behandlung. Der Abtrag der Epoxidharzmatrix bewirkt das Freilegen der Polyesterfasern. Als Resultat steigt die Heterogenität der Substratoberfläche [93]. Durch die willkürliche Orientierung der PES-Fasern und die dickere Harzschicht können längere Kanäle und Pfade freigelegt werden, die zu Verankerungspunkten für die Kupferschicht führen.

Auch nach der chemischen Vorbehandlung der polyestervliesmodifizierten GFK-Substrate mit Essigsäure zeigt sich eine heterogene Oberflächentopographie, die durch Rillen und aufgebrochenen Epoxidharzteilen an Faser-Matrix-Grenzfläche nahe der Oberfläche charakterisiert wird. In Abbildung 6.21 ist der Unterschied zwischen einer unbehandelten und geätzten Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Ätzzeit deutlich erkennbar. Die REM-Aufnahmen zeigen die in Folge der chemischen Behandlung auftretende Zerklüftung der Oberfläche. Die Essigsäure wirkt insbesondere auf die Grenzschicht zwischen Epoxidharz und Polyesterfaser. Mit steigender Behandlungsdauer zeigt sich eine zunehmende Zerklüftung der Oberfläche, die sich auch in der gemessenen Oberflächenrauheit widerspiegelt. Ein Vorteil, der sich bis hier hin durch die Modifikation der Oberfläche abzeichnet, ist, dass eine homogene Vorbehandlung ohne einen Angriff auf die grundlegende Struktur des FVK-Substrats durchgeführt werden kann.

FVK- / Kupfer-Adhäsion

In Abbildung 6.22 ist die Schälfestigkeit der chemisch vorbehandelten PES-modifizierten GFK-Substratoberflächen in Abhängigkeit von der Ätzzeit dargestellt. Auffällig ist, dass analog zu den sandgestrahlten und chemisch behandelten Proben der unmodifizierten Substrate die Schälfestigkeit nicht nur signifikant gesteigert, sondern auch um etwa das doppelte übertroffen werden konnte. Somit führt der Ätzprozess der vliesmodifizierten Epoxidharzdeckschicht zu starken Verklammerungspunkten für die abgeschiedene Kupferschicht und folglich zu einer sehr hohen Adhäsionskraft. Die Schälfestigkeit kann im Vergleich zur unbehandelten Referenz um etwa das 25-Fache gesteigert werden. Die relativ geringe Standardabweichung - trotz der sehr hohen Haftfestigkeit - lässt auf einen homogenen Vorbehandlungsprozess und auf eine reproduzierbare Oberflächentopographie schließen. Weiterhin ist zu erkennen, dass auch hierbei die Steigerung der Haftfestigkeit mit zunehmender Behandlungsdauer abnimmt.

In Abbildung 6.23 ist die Schälfestigkeit der kupferbeschichteten PES-modifizierten GFK-Substrate in Abhängigkeit von der resultierenden Oberflächenrautiefe nach der chemischen Vorbehandlung dargestellt. Auch hier zeichnet sich bei erhöhter Rautiefe ein Plateau ab. Das heisst die Schälfestigkeit lässt sich bei konstantem Beschichtungsprozess nicht weiter steigern. Dieses Verhalten ist ebenfalls sehr gut bei den sandgestrahlten und chemisch vorbehandelten Proben der unmodifizierten Substrate zu beobachten. Es werden durch die PES-modifizierte Oberfläche jedoch signifikant höhere Schälfestigkeiten in dem Steigungsbereich erzielt. Das bedeutet, dass die Oberflächenrautiefe nicht allein für die Korrelation der Topographie mit der Adhäsion ausschlaggebend ist, sondern die Struktur der gesamten Interphase.

Anhand der auflichtmikroskopischen Aufnahmen der kupferbeschichteten PES-modifizierten GFK-Substrate nach der chemischen Vorbehandlung wird der Einfluss des Ätzprozesses auf die resultierende Grenzschicht zwischen Beschichtung und Substrat deutlich. Abbildung 6.24 zeigt die kupferbeschichteten GFK-Substrate in Abhängigkeit von der Ätzzeit im Querschnitt und deren Bruchoberflächen nach dem Schälversuch. Auch hier wird die bereits in 5.3 und 6.1.1 erwähnte Schichtdickenschwankung aufgrund der vergrößerten spezifischen Oberfläche und der damit verbundenen verringerten Stromdichte deutlich. Somit wird bei sehr hoher Rautiefe (vgl. Abb. 6.24c)) und konstanter Elektrolysezeit weniger Kupfer abgeschieden. Durch den Ätzprozess breiten sich vor allem bei längerer Behandlungsdauer die Kanäle in der Deckschicht in Dickenrichtung aus und bilden zusammen ein Netzwerk, welches das abgeschiedene Kupfer ausfüllen kann. Diese wurzelartige Struktur weist eine sehr hohe Haftfestigkeit auf und es wird nun ersichtlich, dass solche Strukturen nicht über die Oberflächenrauheit quantifiziert werden können. Selbst ein Tastkopf mit kleinerem Krümmungsradius wäre nicht in der Lage, derartige Hinterschneidungen und Verästelungen zu erfassen. Daher hat die Topographie einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht. Zudem kann der bereits beschriebene Effekt der Inhomgenität der Beschichtung beobachtet werden. Die hohe Schälfestigkeit kann anhand der Bruchoberfläche der Probe nach der Ätzzeit von 120 min erkannt werden. Es zeigen sich relativ große Kupferrückstände auf der Oberfläche, die auf kohäsives Versagen hindeuten.

PES-modifizierter GFK

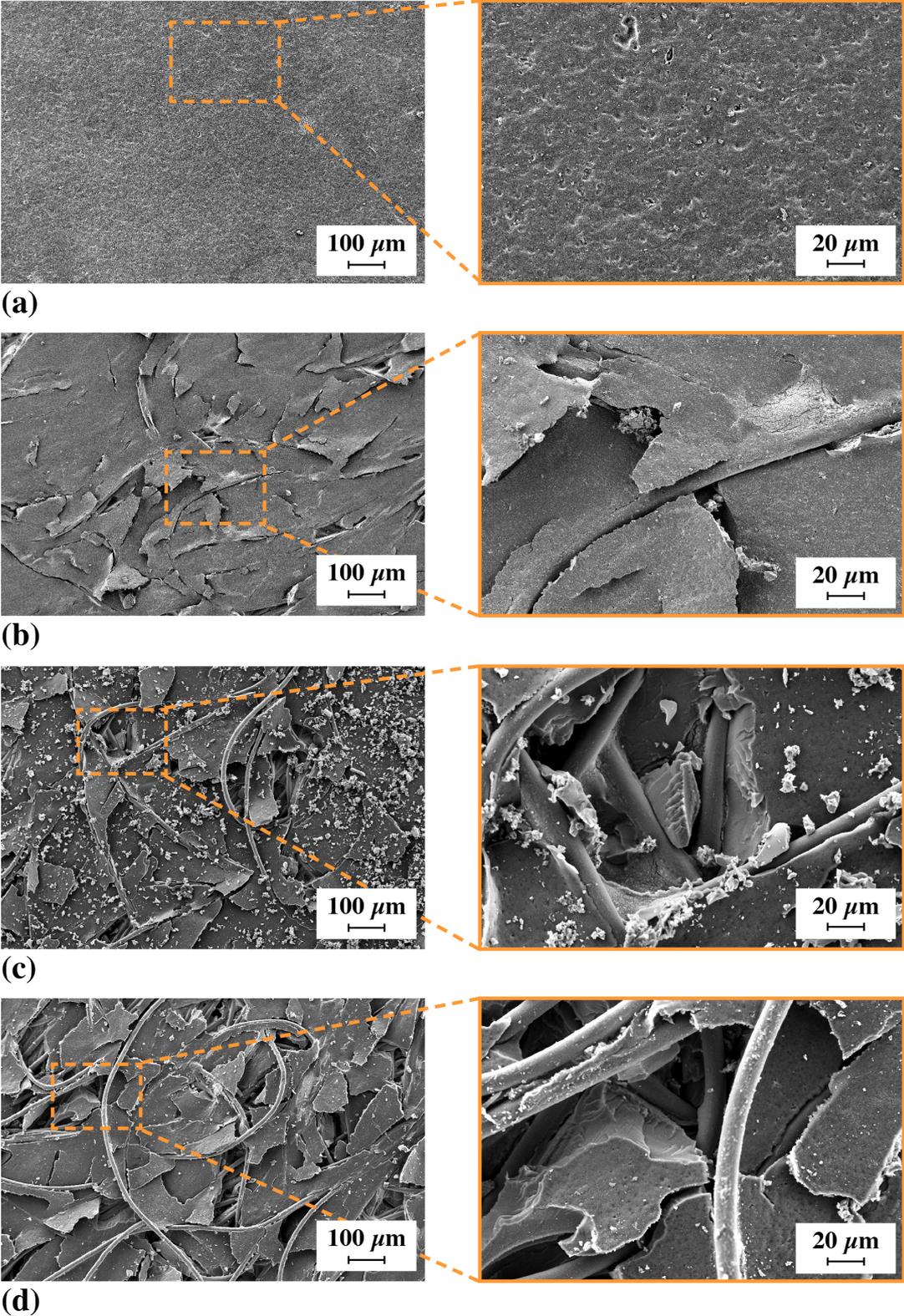


Abb. 6.21: REM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Essigsäure behandelten PES-modifizierten GFK-Oberfläche nach (b) 30 min (c) 60 min und (d) 120 min Ätzzeit

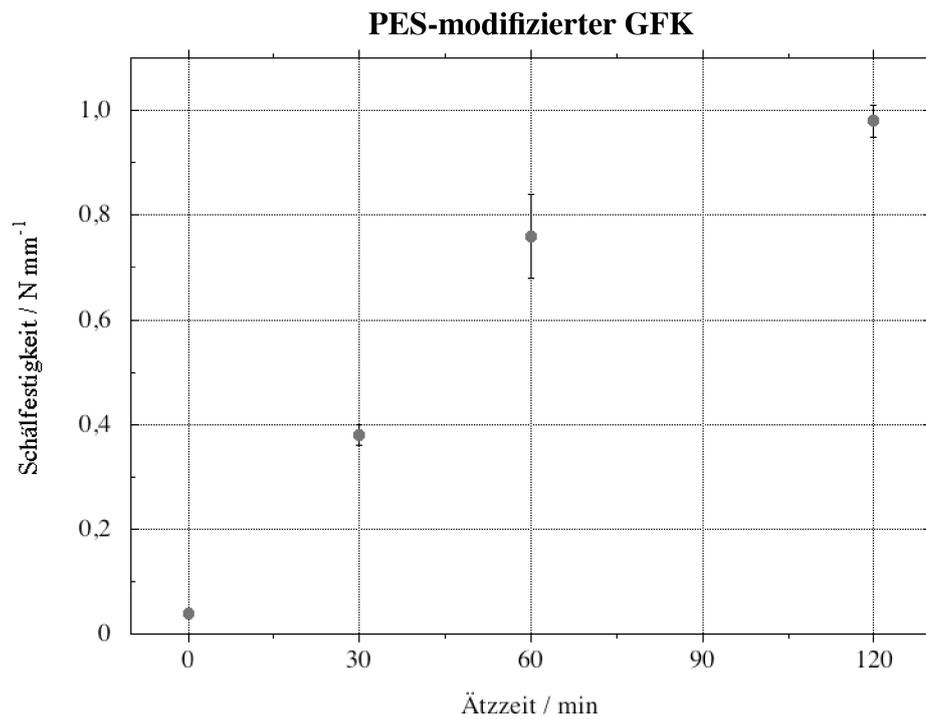


Abb. 6.22: *Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer der PES-modifizierten GFK Substratoberflächen (Ätzmedium: Essigsäure)*

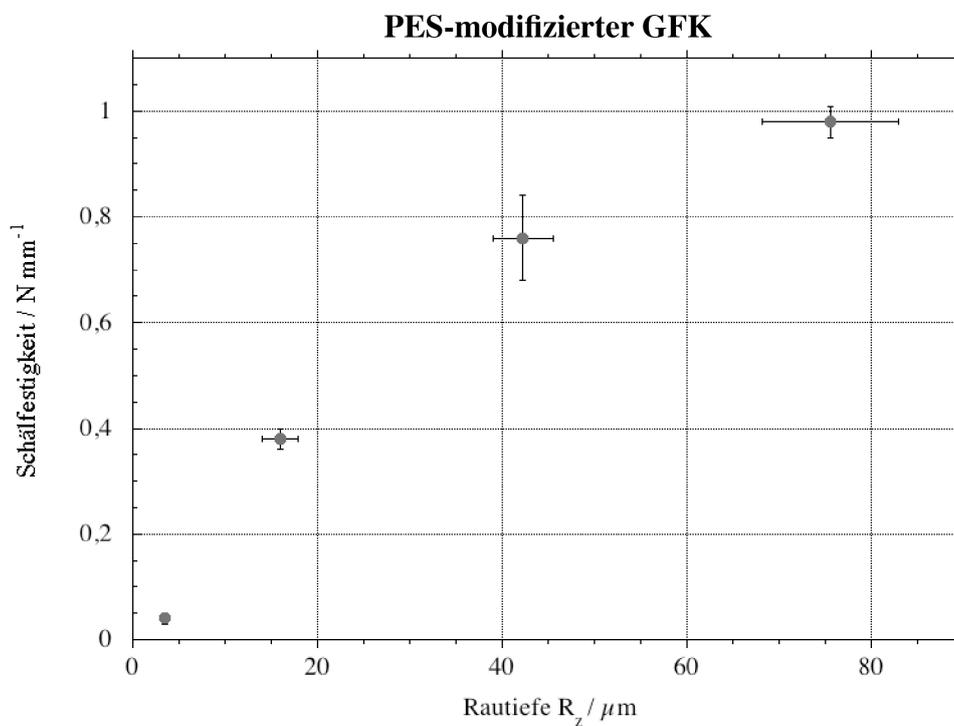


Abb. 6.23: *Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe der kupferbeschichteten PES-modifizierten GFK Substrate nach der chemischen Vorbehandlung mit Essigsäure*

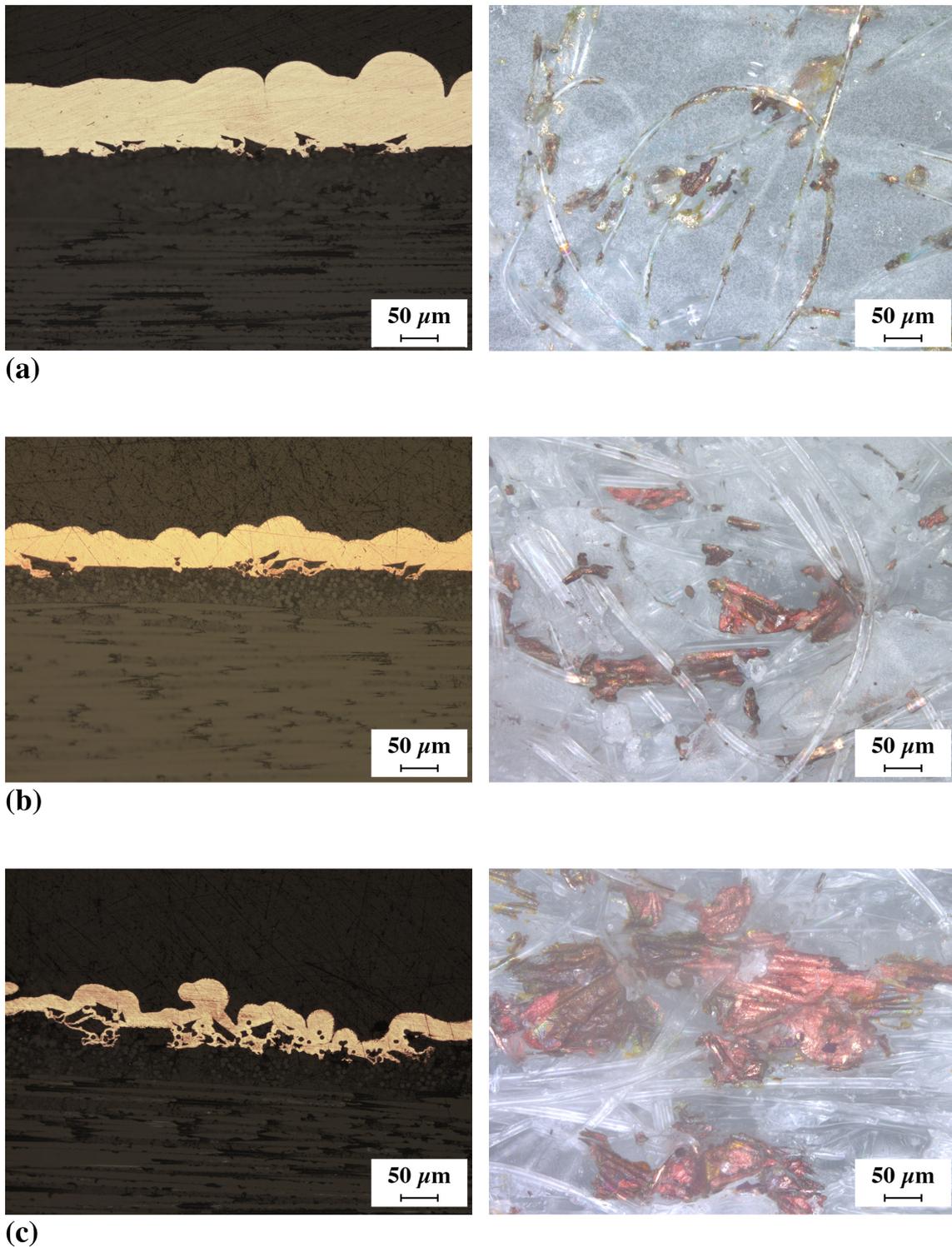
PES-modifizierter GFK

Abb. 6.24: *Schliffbilder (links) und Bruchoberflächen nach dem Schälversuch (rechts) der kupferbeschichteten PES-modifizierten GFK-Substrate nach der chemischen Vorbehandlung für (a) 30 min, (b) 60 min und (c) 120 min (Ätzmedium: Essigsäure)*

6.1.2.3 Polycarbonatmodifizierte FVK-Substrate

Die Untersuchungen der chemischen Behandlung der polycarbonatmodifizierten (PC - modifizierten) Oberflächen wurden beispielhaft an den CFK-Substraten durchgeführt. Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, wurden modifizierte CFK-Substrate einem Schleifprozess unterzogen, um die PC-Partikel an der Oberfläche freizulegen und einen Kontakt des Ätzmediums mit den Partikeln zu gewährleisten. Dadurch kommt es zu einer veränderten Oberflächenstruktur der Referenzproben, die mit Hilfe der Rautiefe quantifiziert wurde.

In Tabelle 6.1 ist der arithmetische Mittenrauwert und die Rautiefe der PC-modifizierten kohlenstoffaserverstärkten Epoxidharzsubstrate vor und nach dem Schleifprozess aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass sich die Oberflächenrauheit der Substrate insgesamt verringert und ein gleichmäßiger Schleifprozess stattgefunden hat. Durch die 800er Körnung des Schleifpapiers werden die Kavitätsabdrücke des RTM-Werkzeuges abgetragen.

Tab. 6.1: Oberflächenrauheit PC-modifizierter kohlenstoffaserverstärkter Epoxidharzsubstrate vor und nach dem Schleifprozess

Parameter	CFK			
	ungeschliffen		geschliffen	
	R_a [μm]	R_z [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]
unmodifiziert	$1,50 \pm 0,42$	$6,85 \pm 1,99$	$0,42 \pm 0,21$	$2,27 \pm 0,99$
25 g/m ² PC	$1,14 \pm 0,38$	$4,75 \pm 1,27$	$0,53 \pm 0,19$	$2,45 \pm 0,66$
50 g/m ² PC	$1,00 \pm 0,38$	$4,74 \pm 1,60$	$0,58 \pm 0,17$	$3,13 \pm 0,81$
100 g/m ² PC	$1,07 \pm 0,33$	$4,71 \pm 1,32$	$0,60 \pm 0,25$	$2,83 \pm 0,97$

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substrate vor und nach dem Schleifprozess wird der Einfluss der Polycarbonatpartikel auf die Oberflächendeckschicht der Substrate deutlich (Abb. 6.25 und 6.26). In den Aufnahmen lässt sich die vergrößerte Harzschicht durch die Modifikation erkennen. Die Partikel sind durch den Herstellungsprozess in der Epoxidharzdeckschicht eingeschlossen. Die Aufnahmen der geschliffenen Proben zeigen die an der Oberfläche freigelegten Partikel. Somit kann der gewünschte selektive Ätzprozess gewährleistet werden.

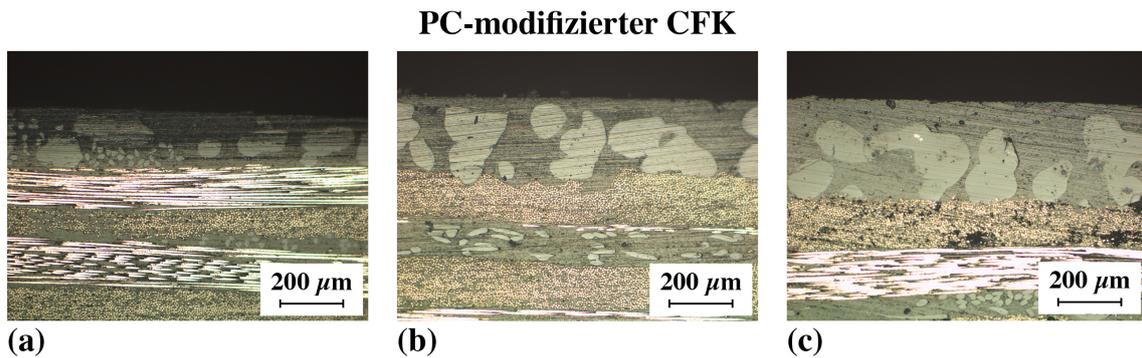


Abb. 6.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substrate vor dem Schleifprozess mit (a) 25 g/m^2 , (b) 50 g/m^2 und (c) 100 g/m^2 PC-Flächengewicht

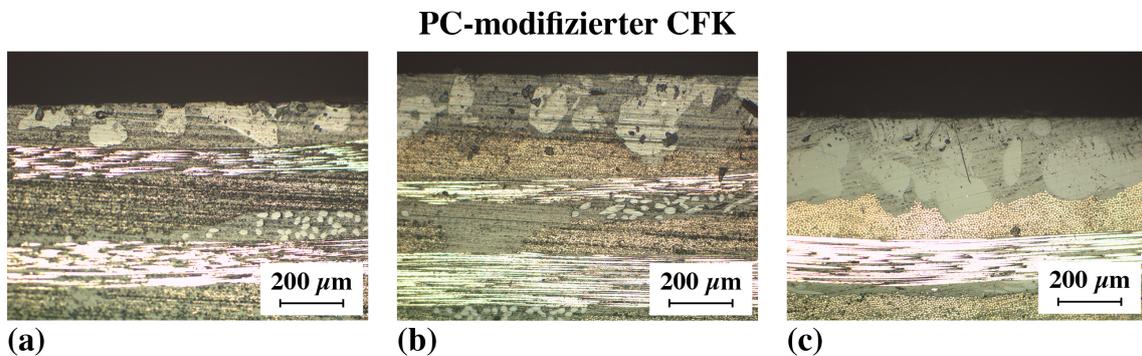


Abb. 6.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substrate nach dem Schleifprozess mit (a) 25 g/m^2 , (b) 50 g/m^2 und (c) 100 g/m^2 PC-Flächengewicht

Die durch das Anschleifen der Proben freigelegten Partikel lassen sich ebenfalls in REM - Aufnahmen erkennen (Abb. 6.27). Im Vergleich zur umgebenden Epoxidharzmatrix weisen sie eine unterschiedliche Sekundärelektronenemission auf, die sich in der Oberflächenmorphologie niederschlägt. Während das Harz eine leicht rissige Struktur zeigt, lassen sich die Polycarbonatpartikel als dunkle Stellen identifizieren.

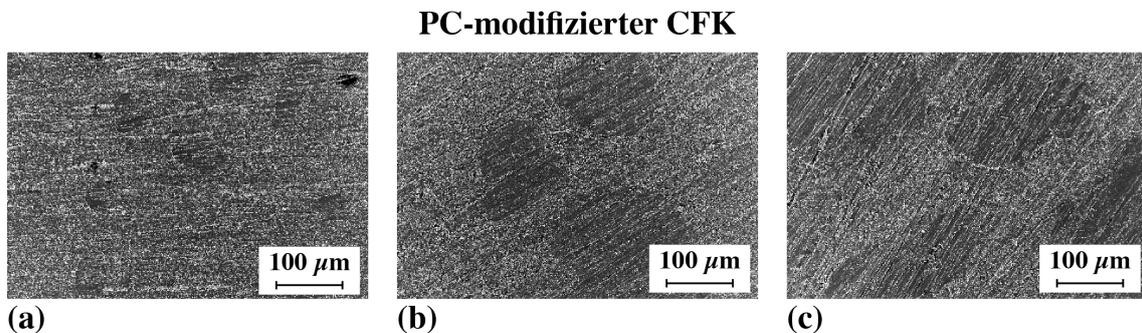


Abb. 6.27: REM-Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substratoberfläche nach dem Schleifprozess mit (a) 25 g/m^2 , (b) 50 g/m^2 und (c) 100 g/m^2 PC-Flächengewicht

Nach der chemischen Behandlung mit DMF können die Veränderungen in der Oberflächentopographie anhand der Rauheitsmessungen quantifiziert werden. Abbildung 6.28 zeigt die Rautiefe von PC-modifizierten kohlenstoffaserverstärkten Epoxidharzsubstraten nach der chemischen Behandlung mit DMF in Abhängigkeit von den untersuchten Ätzparametern. Zunächst einmal sind keine Unterschiede in der Rauheit bei den unmodifizierten Proben nach der Behandlung zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Matrix innerhalb der untersuchten Parameter gegenüber dem verwendeten Ätzmedium beständig bleibt. Weiterhin ist eindeutig zu erkennen, dass die Oberflächenrauheit mit steigender Ätzzeit und steigendem PC-Flächengewicht signifikant zunimmt. Die Rautiefe R_z steigt im Fall der längsten Ätzzeit und dem größten Flächengewicht um mehr als das 50-Fache an.

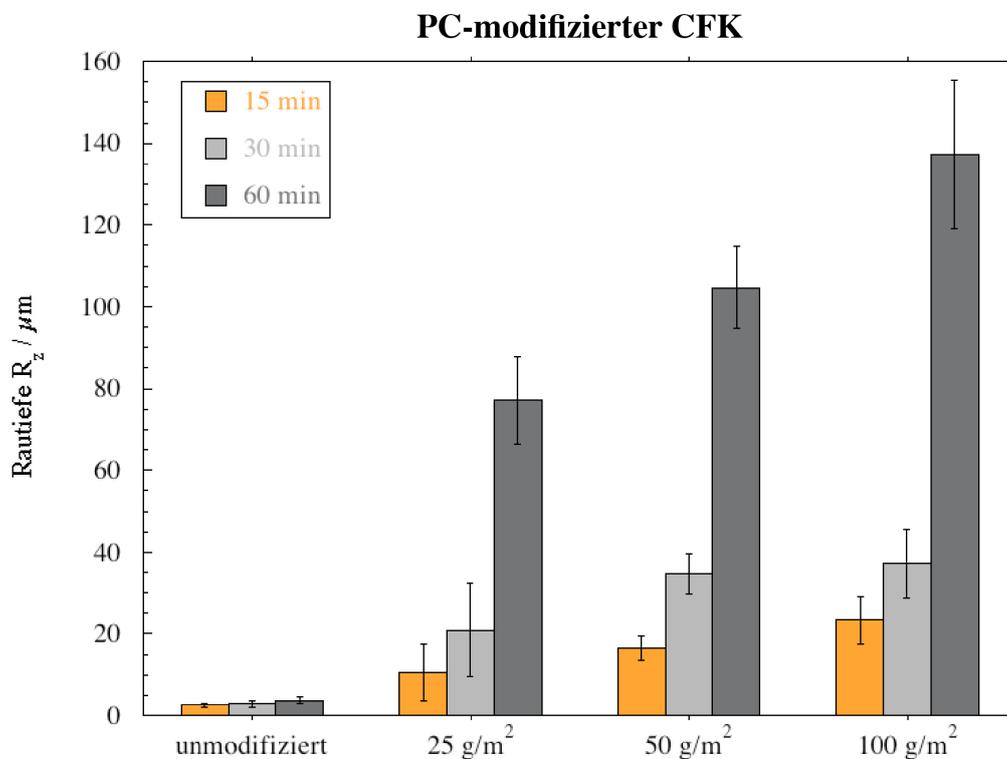


Abb. 6.28: Rautiefe R_z von PC-modifizierten kohlenstoffaserverstärkten Epoxidharzsubstraten nach der chemischen Behandlung mit DMF in Abhängigkeit von der Ätzzeit und dem Flächengewicht

Weiterhin fällt auf, dass die Ätzzeit einen signifikanteren Einfluss auf die Oberflächenrauheit hat als die Erhöhung des Flächengewichts. Wie bereits in den Schlibfbildern der unbehandelten Proben zu erkennen, bewirkt die Erhöhung des Flächengewichts nicht nur eine Zunahme der Anzahl an Partikeln pro Flächeneinheit, sondern auch eine Erhöhung der Harzschichtdicke an der Oberfläche der Substrate. Aufgrund des Preformingprozesses zur Herstellung der modifizierten Substrate verschmelzen zum Teil dicht gepackte Partikel und bilden eine vergrößerte Struktur. Dadurch wird der Effekt erst bei längeren Ätzzeiten wirksam, weil ein größeres Volumen gelöst werden muss. Zudem können trotz des Schleifprozesses vor allem die tiefer liegenden Partikel nicht freigelegt werden und tragen somit nicht zu der veränderten Topographie bei. Dennoch

lässt sich der Einfluss des Flächengewichts bei einer hohen Ätzzeit von 60 min deutlich erkennen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnittsflächen nach der chemischen Behandlung zeigen den Effekt des selektiven Ätzprozesses auf die Oberflächenstruktur der modifizierten CFK-Substrate. Abbildung 6.29 zeigt exemplarisch Schlifffbilder von PC-modifizierten Proben mit einem Flächengewicht von 100 g/m^2 nach der Behandlung mit DMF in Abhängigkeit von der Ätzzeit. Es sind deutlich die Löcher und Hinterschneidungen in der Oberflächenstruktur der Substrate zu erkennen, die nach dem Herauslösen der Partikel aus der Epoxidharzmatrix entstanden sind. Weiterhin kann beobachtet werden, dass mit Zunahme der Ätzzeit deutlich mehr Partikel herausgelöst werden. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen aus der Rauheitsmessung, die eine signifikante Zunahme der Oberflächenrauheit mit Anstieg der Ätzzeit zeigen. Zudem ist bei einer Ätzdauer von 15 min und größeren Partikelstrukturen die Eindringtiefe des Mediums limitiert und es findet kein vollständiges Herauslösen der Partikel statt. (6.29a)).

Auch bei einem Vergleich der untersuchten PC-Flächengewichte bei konstanter Ätzzeit wird der Einfluss der chemischen Behandlung deutlich (Abb. 6.30). Die Abbildung zeigt exemplarisch Schlifffbilder von PC-modifizierten Proben nach der Behandlung mit DMF bei 60 min Ätzzeit. Mit Zunahme des Flächengewichtes steigt die Wahrscheinlichkeit der Verbindung der Partikel untereinander durch den Preforming- und Herstellungsprozess der Substrate. Dies führt vermehrt zur einer Formänderung der Partikel, die einen Einfluss auf die Topographie der Substrate nach dem Ätzprozess hat.

Im Allgemeinen stellen die generierten Strukturen nach dem vollständigen Herauslösen der Partikel eine gute Möglichkeit für die Kupferschicht dar, sich mit der Probenoberfläche zu verzahnen. Es bilden sich auf der Oberfläche definierte Löcher sowie Hinterschneidungen, welche als Ankerpunkte für die Metallisierung dienen können. Des Weiteren stellt man bei der Betrachtung der Strukturen fest, dass teilweise Vertiefungen generiert werden, die nicht über die Messung der Rautiefe oder des Mittenrauwertes quantifiziert werden können und sich dementsprechend nicht direkt in der gemessenen Oberflächenrauheit niederschlagen. Es bleibt an dieser Stelle zu klären, ob die gemessene Oberflächenrauheit ausreicht, um die Topographie mit der resultierenden Adhäsion zu korrelieren.

Betrachtet man die behandelten Oberflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop, so lassen sich die gewonnen Erkenntnisse aus den Rauheitsmessungen und den lichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigen und erweitern. Nach 15 min Einlagerung im Dimethylformamidbad sind bei einem PC-Flächengewicht von 25 g/m^2 (Abb. 6.31) Vertiefungen zu sehen, die eine glatte Struktur aufweisen und wenige Risse oder Hinterschneidungen erkennen lassen. Mit steigender Behandlungsdauer tritt - wie oben beschrieben - eine rauere Oberflächenstruktur auf, die Kerben und Risse zeigt. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei Proben mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 feststellen (Abb. 6.32).

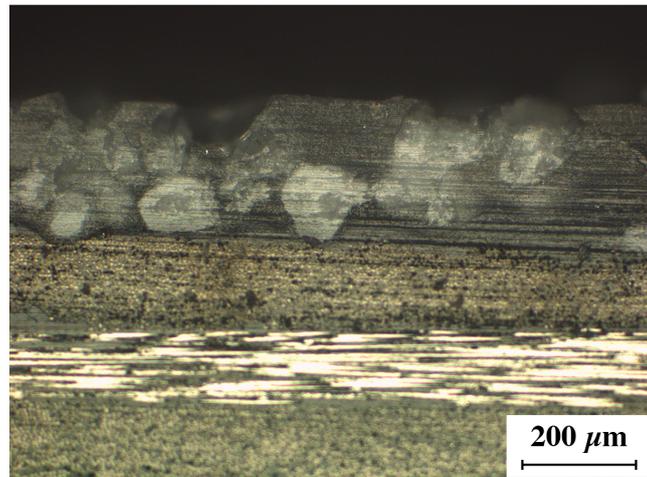
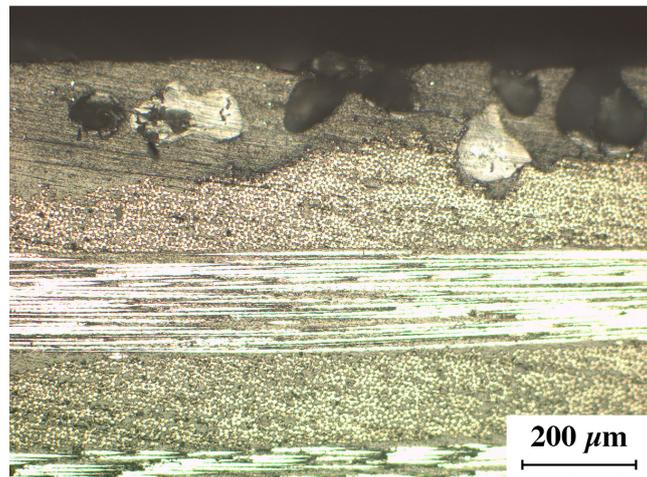
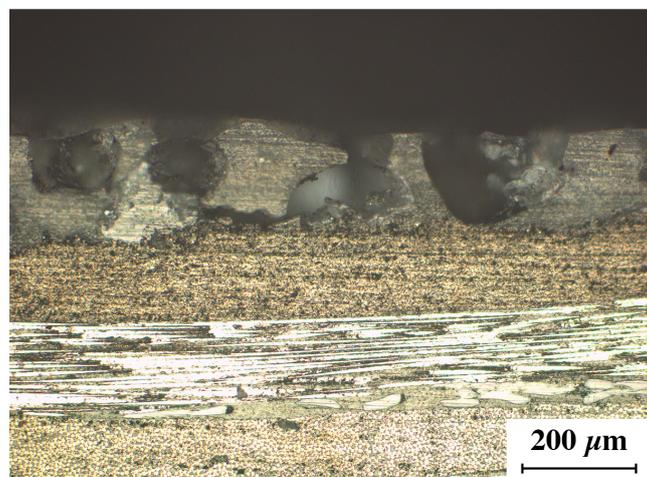
PC-modifizierter CFK**(a) 15 min****(b) 30 min****(c) 60 min**

Abb. 6.29: Lichtmikroskopische Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substrate im Querschnitt nach der chemischen Behandlung für (a) 15 min , (b) 30 min und (c) 60 min (PC-Flächengewicht: 100 g/m²)

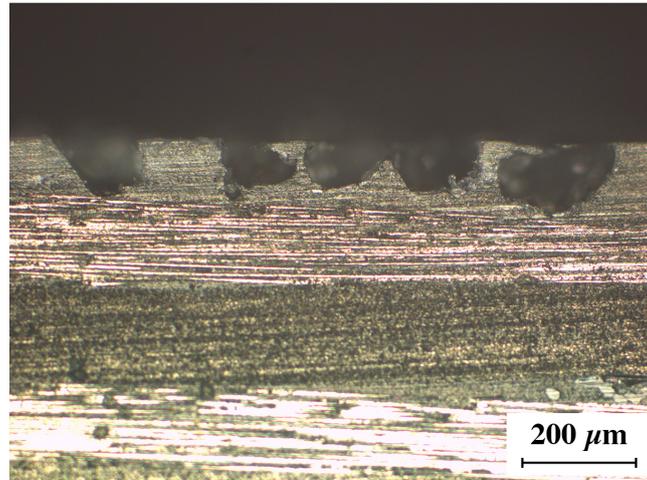
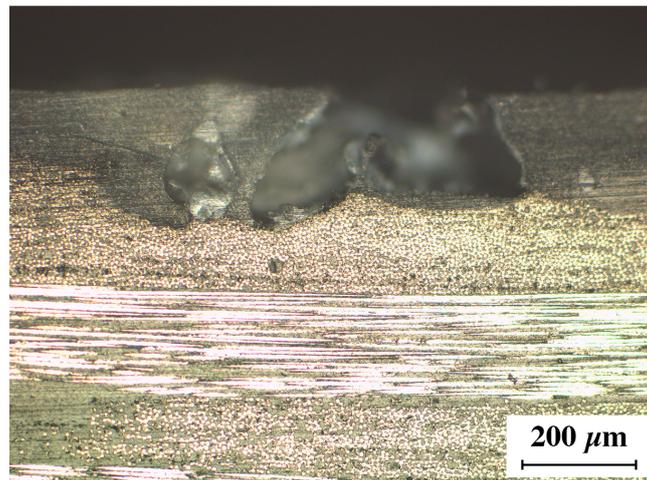
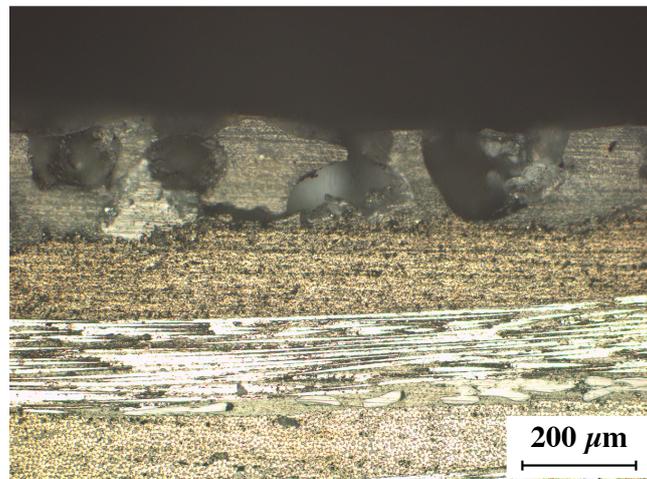
PC-modifizierter CFK**(a) 25 g/m²****(b) 50 g/m²****(c) 100 g/m²**

Abb. 6.30: Lichtmikroskopische Aufnahmen der PC-modifizierten CFK-Substrate im Querschnitt nach der chemischen Behandlung mit (a) 25 g/m², (b) 50 g/m² und (c) 100 g/m² (Ätzzeit: 60 min)

Auch hier zeigen sich nach 15 min im DMF-Bad rundliche Vertiefungen. Nach 30 min und 60 min lässt sich eine vermehrte Lochstruktur erkennen, die grobe Hinterschneidungen und tunnelartige Strukturen zeigt. Diese sind auf die in Kontakt stehenden PC-Partikel innerhalb der Epoxidmatrix zurückzuführen. Die Oberflächenmorphologie der Proben mit einem Flächengewicht von 100 g/m^2 scheint wesentlich inhomogener zu sein (Abb. 6.33). Dies hat zur Folge, dass mit zunehmender Behandlungsdauer die Morphologie keine großen zusammenhängenden Areale der Epoxidharzmatrix aufweist, sondern eher einem Steggeflecht gleicht. Die hohen Rautiefen nach 60 min werden durch die starken Zerklüftungen der Oberflächentopografie verursacht.

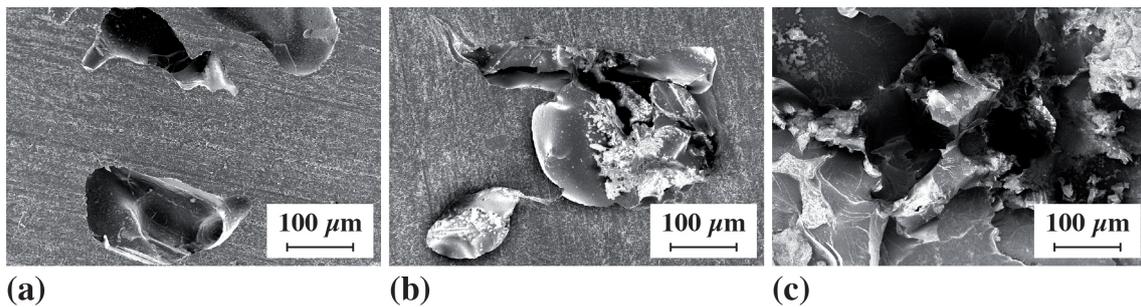


Abb. 6.31: REM-Aufnahmen der 25 g/m^2 PC-modifizierten CFK-Substratoberflächen nach der chemischen Behandlung für (a) 15 min , (b) 30 min und (c) 60 min

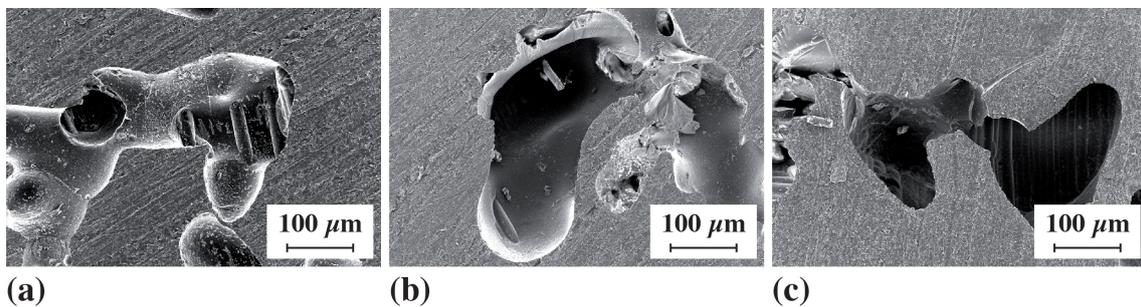


Abb. 6.32: REM-Aufnahmen der 50 g/m^2 PC-modifizierten CFK-Substratoberflächen nach der chemischen Behandlung für (a) 15 min , (b) 30 min und (c) 60 min

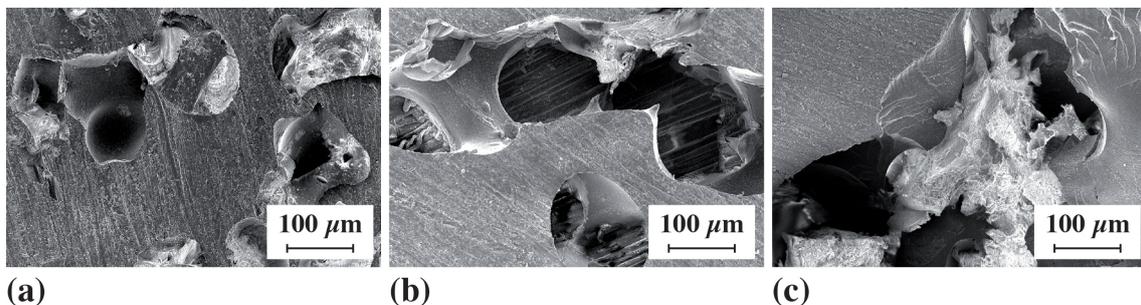


Abb. 6.33: REM-Aufnahmen der 100 g/m^2 PC-modifizierten CFK-Substratoberflächen nach der chemischen Behandlung für (a) 15 min , (b) 30 min und (c) 60 min

FVK- / Kupfer-Adhäsion

Abbildung 6.34 zeigt den Einfluss von Ätzzeit und PC-Flächengewicht auf die Schälfestigkeit der kupferbeschichteten PC-modifizierten CFK-Substrate. Wie erwartet, führt eine Erhöhung der Behandlungsdauer und des Partikelflächengewichts zu einer höheren Schälfestigkeit. Das Herauslösen der PC-Partikel und die Zunahme der Oberflächenrauheiten führen zu mechanischen Verklammerungseffekten in der Interphase und tragen somit zu einer verstärkten Adhäsion bei. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Behandlungsdauer einen wesentlichen Einfluss auf die Schälfestigkeit hat, wohingegen der Vergleich der untersuchten Flächengewichte einen geringeren Anstieg zeigt. Der beschriebene Effekt lässt sich sehr gut anhand der Ergebnisse bei einer Ätzzeit von 60 min beobachten. Es wird weiterhin deutlich, dass auch bei der chemischen Vorbehandlung von PC-modifizierten FVK-Substraten die Schälfestigkeit innerhalb der untersuchten Parameter limitiert ist und diese bei einer Ätzzeit von 60 min mit Zunahme des Flächengewichts innerhalb der Standardabweichung nicht weiter steigt.

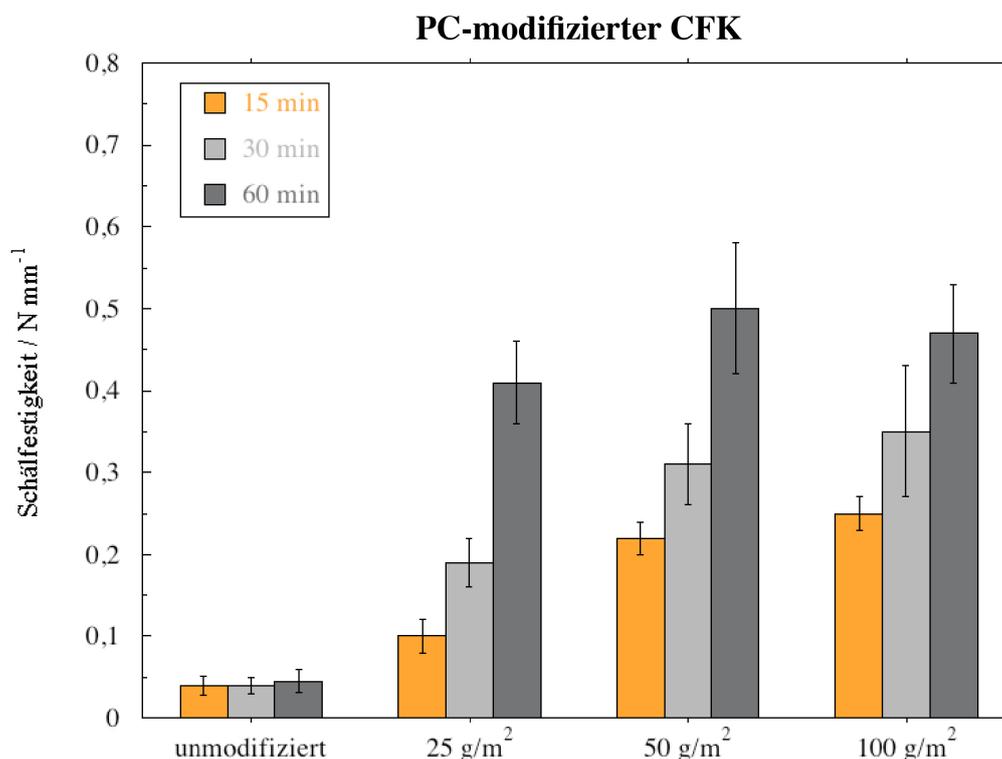


Abb. 6.34: Schälfestigkeit der kupferbeschichteten modifizierten CFK-Substrate in Abhängigkeit von der Ätzzeit und dem PC-Flächengewicht

Dieses Verhalten lässt sich mit Abbildung 6.35 bei Betrachtung der Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe erklären. Mit Zunahme der Oberflächenrauheit läuft die Schälfestigkeit in ein Plateau. Somit zeigt sich auch in diesem Fall die typische Korrelation zwischen der Rautiefe und der Schälfestigkeit, die bereits in Abbildung 6.8 und in [173] beschrieben ist. Es konnte jedoch eine signifikante Steigerung der Haftfestigkeit um mehr als das 10-Fache im Vergleich zu den unmodifizierten Proben erreicht werden.

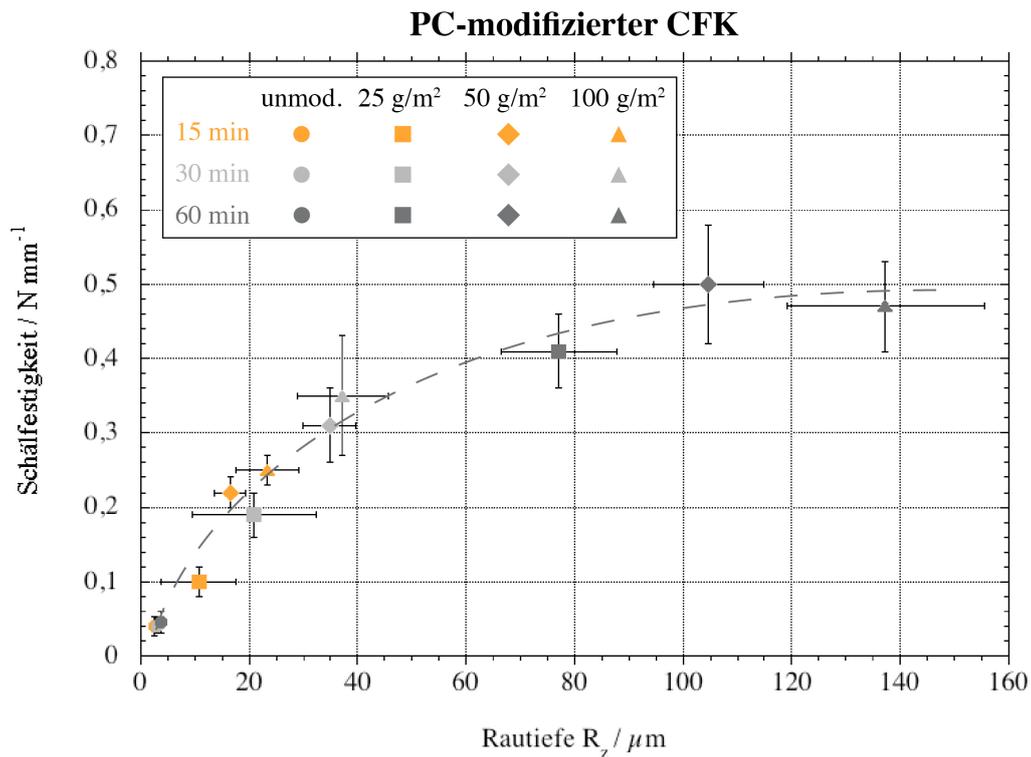


Abb. 6.35: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe der kupferbeschichteten PC-modifizierten CFK-Substrate

Anhand der auflichtmikroskopischen Schlibfbilder der kupferbeschichteten PC-modifizierten CFK-Substrate und deren Bruchoberflächen nach dem Schälversuch wird der Einfluss der Oberflächentopographie auf die Grenzschicht zwischen der Beschichtung und dem Substrat deutlich (Abb. 6.36). In Korrelation mit dem Verlauf in Abbildung 6.35 verändert die Erhöhung der Oberflächenrauheit das Erscheinungsbild der Beschichtung aufgrund des konstanten Metallisierungprozesses. Die Schlibfbilder zeigen den mechanischen Verklammerungseffekt der Kupferschicht durch das Herauslösen der Polycarbonatpartikel aus der Epoxidharzmatrix. Zudem kann beobachtet werden, dass mit zunehmender Behandlungszeit und zunehmendem Flächengewicht die großen Täler nicht mehr komplett ausgefüllt werden und es dadurch lokal zu Schwachstellen in der Grenzschicht kommt.

PC-modifizierter CFK

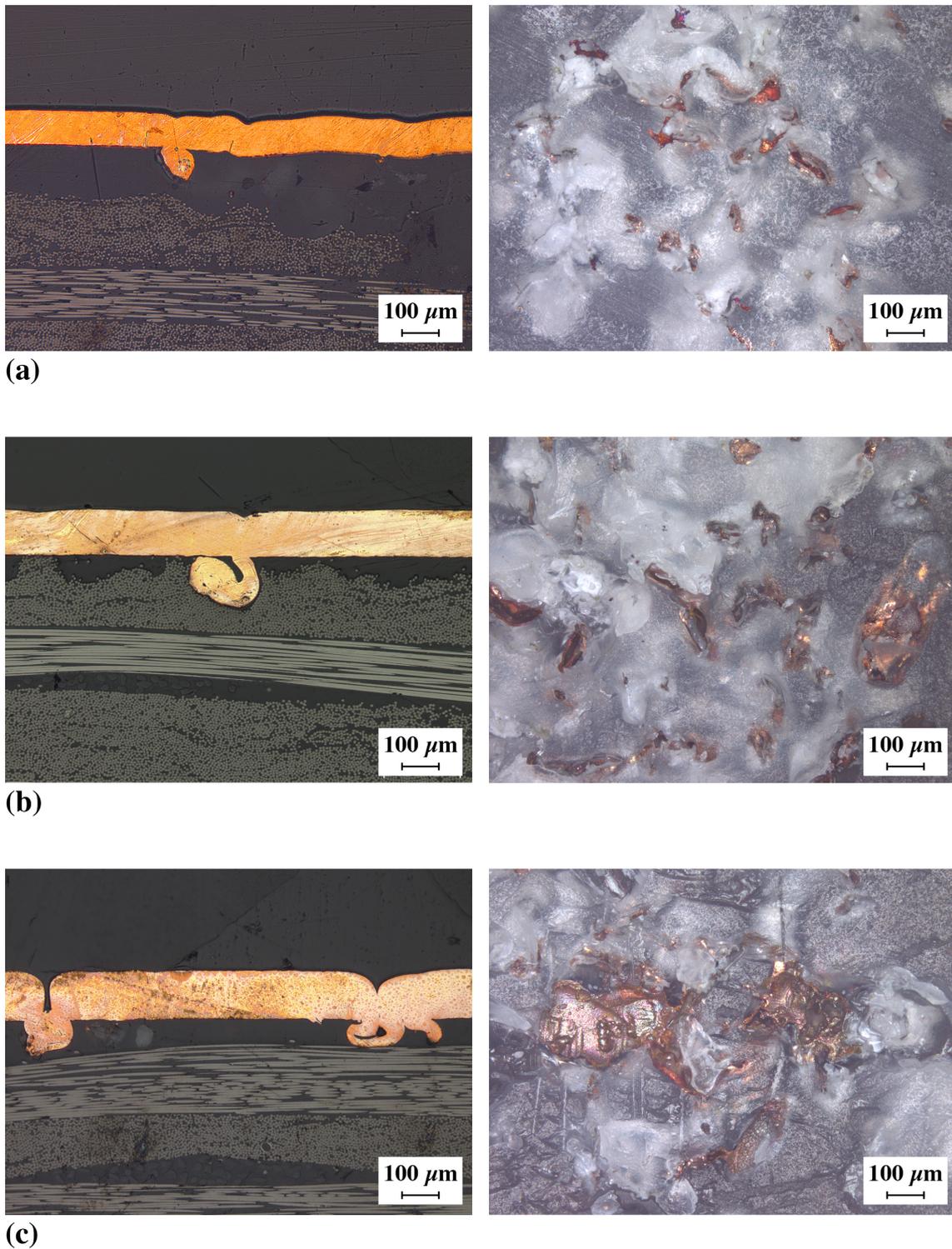


Abb. 6.36: Schliffbilder (links) und Bruchoberflächen nach dem Schälversuch (rechts) der kupferbeschichteten PC-modifizierten CFK-Substrate nach der chemischen Vorbehandlung mit DMF für (a) 15 min, (b) 30 min und (c) 60 min (Flächengewicht: 50 g/m²)

6.1.3 Atmosphärendruckplasma

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Aktivierungsparameter auf den Kontaktwinkel, auf die chemische Oberflächenzusammensetzung sowie auf die Oberflächenstrukturen der plasma-behandelten FVK-Substrate untersucht und diskutiert. Darüber hinaus wird ihre Einwirkung auf die Haftung der abgeschiedenen Kupferschichten beschrieben. Im Gegensatz zu Sandstrahl- und chemischen Ätzprozessen steht hierbei nicht die mechanische Adhäsion als Haftmechanismus im Vordergrund, sondern primär die chemische Adsorption bzw. die Ausbildung von kovalenten Bindungen in der Interphase zwischen der Epoxidharzoberfläche, dem Aktivator und folglich der abgeschiedenen Kupferschicht.

Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Durch die Oberflächenmodifizierung mittels Atmosphärendruckplasma werden die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und der Kontaktwinkel verändert und damit eine Verbesserung der Benetzbarkeit der FVK-Substrate erzeugt. Zur Charakterisierung dienten Kontaktwinkel-messungen durch die Methode des liegenden Tropfens, wobei als Testflüssigkeiten VE-Wasser und Diiodmethan verwendet wurden. Zur Auswertung der Oberflächenenergie wurde die OWRK Methode (siehe 5.4.1) herangezogen.

Abbildung 6.37 zeigt die Kontaktwinkelaufnahmen von plasmabehandelten GFK - Substratoberflächen mit VE-Wasser in Abhängigkeit von den untersuchten Aktivierungsparametern. Nach der Plasmabehandlung ist im Vergleich zur unbehandelten Probe eindeutig eine Abnahme des Kontaktwinkels zu erkennen. Auch die entsprechenden gemessenen Werte deuten auf eine Verbesserung der Benetzbarkeit durch polare Medien hin.

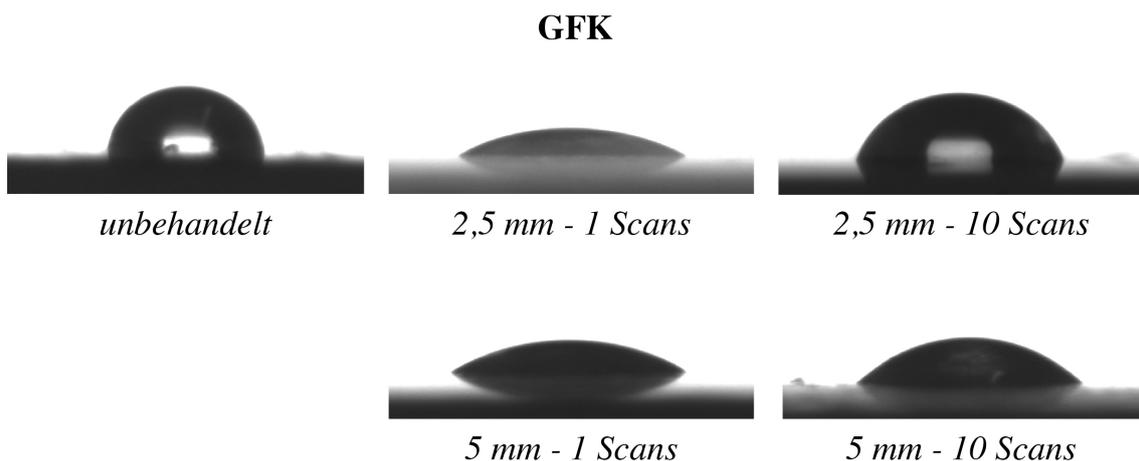


Abb. 6.37: *VE-Wassertropfen auf unbehandelten und plasmabehandelten GFK-Substratoberflächen in Abhängigkeit von Düsenabstand und Plasmascans*

Der Kontaktwinkel wurde nach der Plasmabehandlung für jeden Aktivierungsparameter signifikant kleiner. Sowohl für die CFK- als auch für die GFK-Substrate konnte der Kontaktwinkel für Wasser um mehr als 70 ° verringert werden. Die Abnahme des Kontaktwinkels und damit die

Verbesserung der Benetzbarkeit kann auf eine Zunahme der Oberflächenpolarität zurückgeführt werden. Diese wird aufgrund der Adsorption funktioneller Gruppen auf der Oberfläche durch den Plasmaprozess erhöht [123–125]. Die entsprechenden Stickstoffplasmabehandlungen hatten folgende Änderungen im Kontaktwinkel bei allen Substratmaterialien zur Folge (Tab. 6.2).

Tab. 6.2: *Kontaktwinkel von VE-Wasser und Diiodmethan der plasmabehandelten FVK-Substratoberflächen in Abhängigkeit von Düsenabstand und Plasmascans*

Parameter		CFK		GFK	
Düsenabstand [mm]	Plasma-scans	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ [°]	θ_{DIM} [°]	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ [°]	θ_{DIM} [°]
Referenz	-	102,4 ± 7,3	37,7 ± 0,9	99,7 ± 6,0	41,1 ± 7,5
2,5	1	23,8 ± 5,3	21,8 ± 2,1	28,1 ± 3,0	19,9 ± 3,4
	10	61,4 ± 8,8	29,8 ± 7,0	68,9 ± 7,9	32,5 ± 5,3
5	1	31,9 ± 3,2	19,4 ± 1,0	30,6 ± 3,2	19,4 ± 0,6
	10	44,0 ± 7,0	18,3 ± 1,6	45,9 ± 1,5	19,8 ± 3,7

Die verbesserte Benetzbarkeit kann ebenfalls anhand der resultierenden Oberflächenspannungen beobachtet werden, die in Abbildung 6.38 dargestellt sind. Die hier angegebenen Kennwerte beinhalten die Standardabweichungen von jeweils 5 Winkelmesswerten.

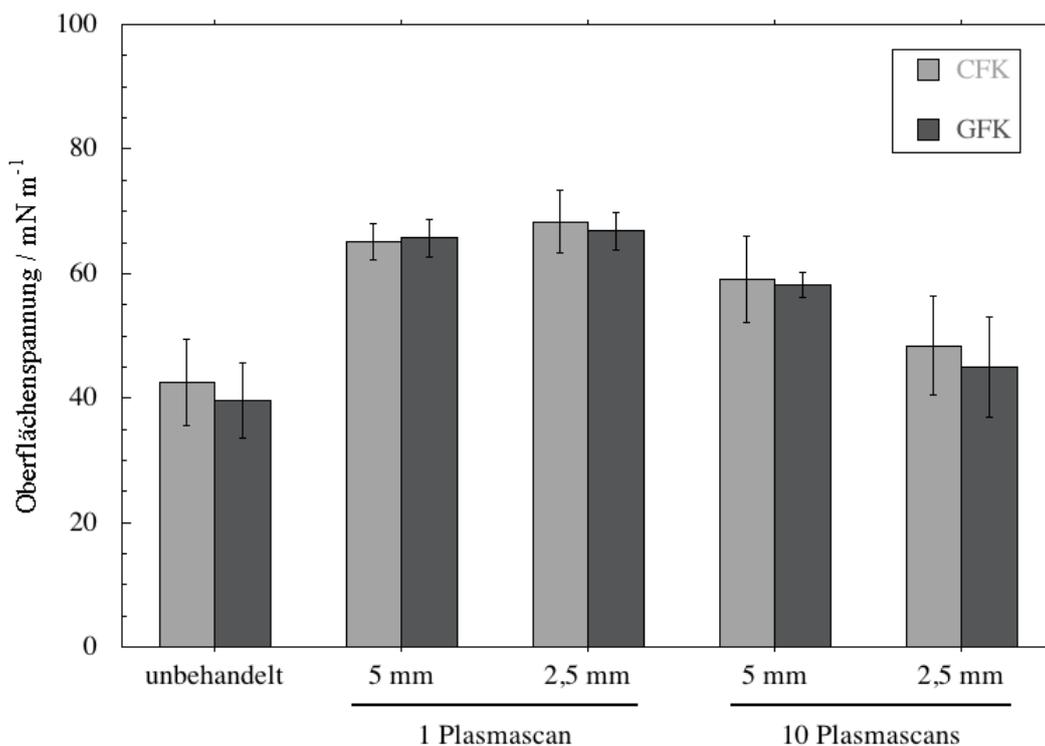


Abb. 6.38: *Oberflächenspannung der CFK- und GFK-Substrate nach der Plasmabehandlung in Abhängigkeit von Düsenabstand und Plasmascans.*

Auffällig ist, dass mit der Erhöhung der Anzahl der Plasmascans von eins auf zehn der Kontaktwinkel wieder ansteigt bzw. die Oberflächenspannung wieder sinkt. Dieser Effekt deutet auf eine höhere thermische Belastung der Substratoberfläche durch das Plasma bei höheren Intensitäten hin [180]. Eine hohe thermische Belastung führt zu einer Degradation der äußeren Epoxidharzschicht und folglich zu einer Änderung der Oberflächentopographie.

Oberflächenrauheit

Die veränderte Oberflächentopographie lässt sich anhand von Rauheitsmessungen überprüfen. Das bedeutet, dass neben der Funktionalisierung auch die Rauheit der Oberfläche durch den Plasmaprozess beeinflusst werden kann. In Tabelle 6.3 ist der arithmetische Mittenrauwert und die Rautiefe der plasmabehandelten kohlenstofffaserverstärkten und glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstrate in Abhängigkeit von den untersuchten Aktivierungsparametern dargestellt. Es wird deutlich, dass bei der höchsten Plasmaintensität (2,5 mm Düsenabstand, 10 Plasmascans) die Oberflächenrauheit für beide Substrate signifikant ansteigt. Im Vergleich zu den sandgestrahlten und chemisch behandelten Proben sind die Veränderungen der Rauheiten jedoch gering. Das Aufrauen der Oberfläche kann auf die angesprochene thermische Degradation der Epoxidharzoberfläche zurückgeführt werden. Die Plasma-Einwirkung führt dabei zu einer Oxidation der Oberfläche und somit zu einem Abbau der Polymerkette. Dadurch entstehen niedermolekulare Nebenprodukte, die keine feste Bindung zur Epoxidharzmatrix haben und eine schwach gebundene Grenzschicht ausbilden (Weak Boundary Layer) [62, 181]. Dies führt zum beobachteten Anstieg des Kontaktwinkels und somit zu einer Verschlechterung der Benetzbarkeit.

Tab. 6.3: Oberflächenrauheit plasmabehandelter kohlenstofffaserverstärkter und glasfaserverstärkter Epoxidharzsubstrate in Abhängigkeit von Düsenabstand und Plasmascans

Parameter		CFK		GFK	
Düsenabstand [mm]	Plasmascans	R _a [µm]	R _z [µm]	R _a [µm]	R _z [µm]
unbehandelt		0,30 ± 0,07	2,94 ± 1,05	0,38 ± 0,05	3,48 ± 0,42
2,5	1	0,21 ± 0,04	2,71 ± 0,90	0,44 ± 0,09	4,81 ± 1,59
	10	1,51 ± 0,40	12,83 ± 3,98	1,29 ± 0,57	11,89 ± 3,78
5	1	0,24 ± 0,07	3,86 ± 1,03	0,25 ± 0,04	3,26 ± 0,67
	10	0,45 ± 0,05	3,50 ± 0,49	0,42 ± 0,05	3,23 ± 0,18

Anhand von FEM-Aufnahmen wird die Veränderung der Oberflächentopographie durch die thermische Degradation der Epoxidharzschicht bei erhöhter Plasmaintensität deutlich. Der Unterschied von unbehandelten und mit Stickstoffplasma behandelten CFK - und GFK - Substratoberflächen ist deutlich in den Abbildungen 6.39 und 6.40 erkennbar. Im Vergleich zur unbehandelten Probe findet offensichtlich zusätzlich zur Oberflächenmodifizierung bei höherer Intensität ein thermischer Abbau der Epoxidharzschicht statt und es setzt somit ein Plasmaätzprozess ein.

CFK

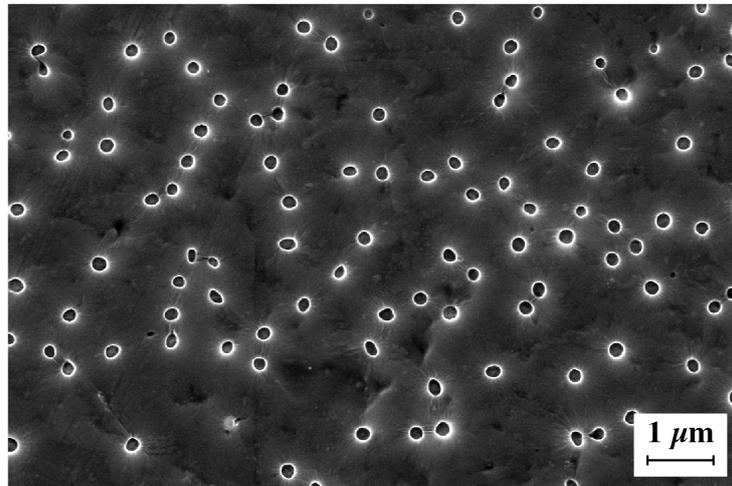
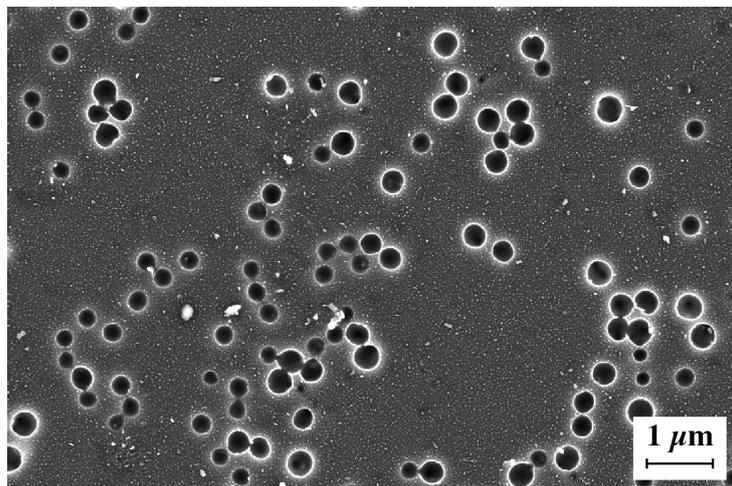
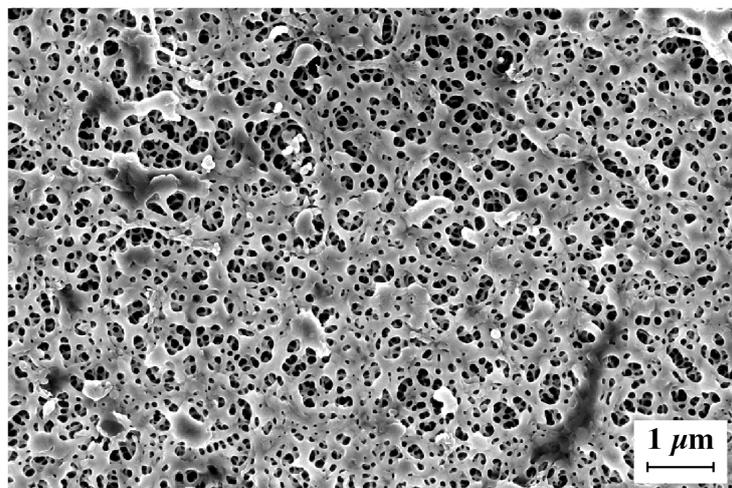
**(a) unbehandelt****(b) 1x****(c) 10x**

Abb. 6.39: FEM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Stickstoffplasma behandelten CFK-Oberfläche nach (b) 1 und (c) 10 Plasmascans (Düsenabstand 2,5 mm).

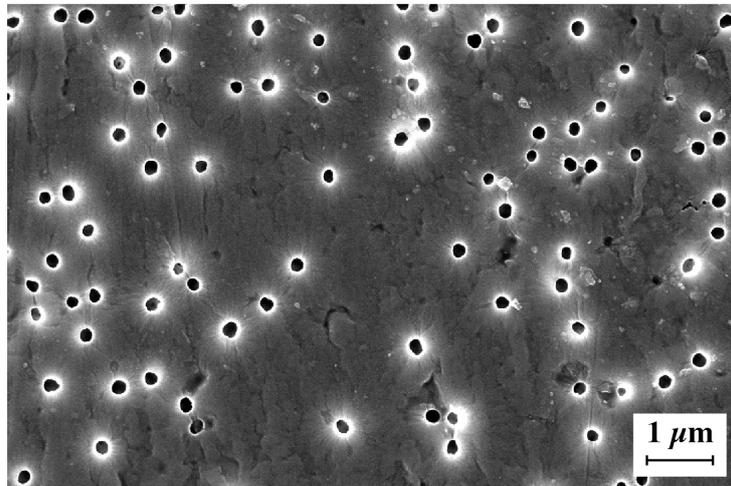
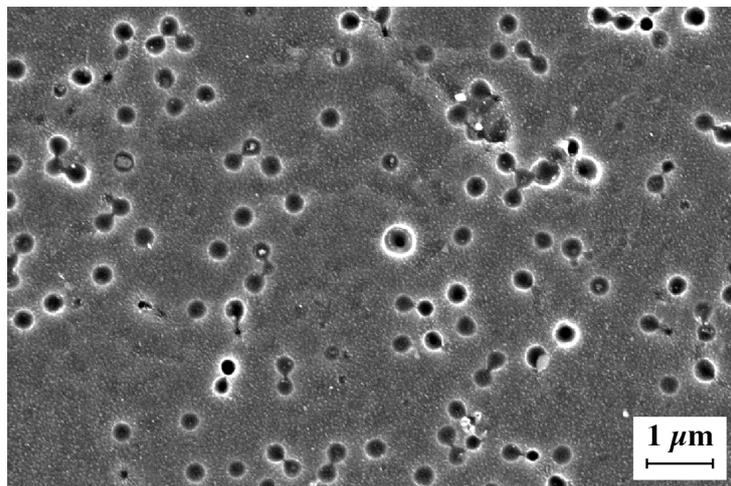
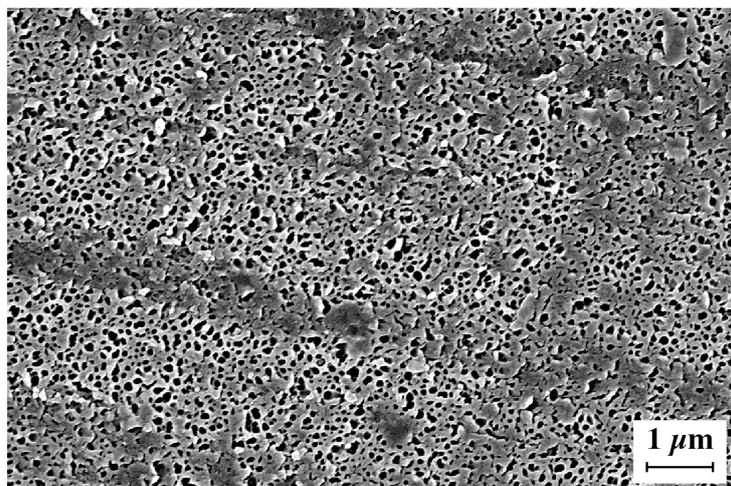
GFK**(a) unbehandelt****(b) 1x****(c) 10x**

Abb. 6.40: FEM-Aufnahmen einer (a) unbehandelten und einer mit Stickstoffplasma behandelten GFK Oberfläche nach (b) 1 und (c) 10 Plasmascans (Düsenabstand 2,5 mm).

Wie erwartet wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den CFK- und GFK-Substraten bezüglich der Kontaktwinkel bzw. Oberflächenspannungen und Oberflächenrauheiten nach der Plasmabehandlung festgestellt. Durch den Plasmaprozess findet primär eine Modifizierung der Epoxidharzschicht an der Oberfläche der Substrate statt. Daher wird im Folgenden repräsentativ für beide Substrate das Ergebniss der XPS-Analyse der GFK-Substrate betrachtet.

XPS-Untersuchungen

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zählt zu den oberflächensensitiven spektroskopischen Methoden. Die Informationstiefe der XPS wird durch die Aufschlagsenergie der Photoelektronen bestimmt; sie ist reaktiv gering (< 5 nm). Demzufolge wurden für den vorliegenden Abschnitt die chemischen Veränderungen an ausgewählten GFK-Substratoberflächen nach der Plasmamodifizierung durch die XPS-Analyse ermittelt. Die Elementzusammensetzung im Oberflächenbereich der GFK-Proben vor und nach der Behandlung erfolgt durch die Aufnahme von Übersichtsspektren im Energiebereich von 0 eV bis 1500 eV. Aus diesen Spektren können durch Integration der jeweiligen Element-Intensitäten (Kohlenstoff und Stickstoff) die in Tabelle 6.4 angegebenen Zusammensetzungen bzw. Elementkonzentrationen von Kohlenstoff und Stickstoff ermittelt werden. Die Analyse wurde an unbehandelten und plasmabehandelten Oberflächen nach einem Plasmascan in Abhängigkeit vom Düsenabstand durchgeführt.

Tab. 6.4: *Elementanteile an Kohlenstoff und Stickstoff der GFK Substratoberfläche vor und nach der Plasmabehandlung*

Düsenabstand [mm]	Plasmascans	C 1 s [At. %]	N 1 s [At. %]
unbehandelt		74,6	2,2
5 mm	1	64,3	5,5
2,5 mm	1	62,1	7,3

Wie erwartet, nimmt der absolute Stickstoffanteil nach der Behandlung zu, wohingegen die Kohlenstoffkonzentration abnimmt. Bei einem kleineren Düsenabstand bzw. einer höheren Plasmaintensität kommt es zu einem weiteren Anstieg an Stickstoff und einer leichten Abnahme an Kohlenstoff. Dieser Effekt korreliert ebenfalls mit den Beobachtungen aus den Kontaktwinkel-Messungen und spricht für die verbesserte Benetzbarkeit der Substrate. Die Verbesserung kann auf die Zunahme des hydrophilen Charakters der Epoxidharzoberfläche (z. B. stickstoffhaltige Substanzen) nach der Behandlung und in der Abnahme der Hydrophobizität zurückgeführt werden. Ein ähnliches Verhalten konnte in [124] für PAN-basierte Komposite nach einer Plasmabehandlung beobachtet werden.

Die Entfaltung der C1s- und N1s-Peaks aus den Messungen der GFK-Substrate erfolgte mit vier bzw. zwei Subpeaks variabler Halbswertsbreite, deren energetische Lagen in den Tabellen 6.5 und 6.6 angegeben sind. Anhand der Tabellen ist deutlich die Zunahme an hydrophilen Gruppen auf der Oberfläche nach der Behandlung zu erkennen. Die Konzentration an sauerstoff-

und stickstoffhaltigen Gruppen stieg signifikant, was zu einer verbesserten Benetzbarkeit führte. Obwohl Stickstoff als Prozessgas verwendet wurde, kommt es zu einem Anstieg der Konzentration an sauerstoffhaltigen Gruppen, da es sich um einen Atmosphärendruckplasmaprozess handelt. Im C1s-Spektrum sinkt die Kohlenwasserstoffkonzentration von 55 At.% auf 30 At.%, wohingegen der OH-Peak um 6 At. % ansteigt. Es ist ein neuer Peak bei 288,6 eV zu beobachten. Dabei handelt es sich entweder um eine Amid- (N-C=O) oder um eine Imid-Gruppe (O=C-N-C=O). Beide Gruppen sind in der Lage, Palladiumkeime aus dem Aktivator anzubinden. Allerdings sind diese weniger polar als Amine und Imine und haben somit eine geringere Adsorptionsfähigkeit [182].

Tab. 6.5: Bindungsenergien und Konzentrationen der funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche aus den hochauflösenden Messungen des C1s-Spektrums bei einem Plasmascan in Abhängigkeit vom Düsenabstand

Spektrum		C 1 s			
Verbindungen		C-H, C-C	C-OH, C-O-C	N-C=O, O=C-N-C=O	O=C
Bindungsenergie	[eV]	285,0	286,8	288,6	289,6
unbehandelt	[At.%]	55,2	14,0	0	5,4
5 mm	[At.%]	30,6	20,7	7,4	5,5
2,5 mm	[At.%]	29,2	20,1	6,5	6,3

Im N1s-Spektrum steigt der Amid (N-C=O) bzw. Imid-Peak (O=C-N-C=O) nach der Plasmabehandlung von 1,95 At.% auf 3,6 At.% bzw. 5,79 At.% bei 2,5 mm Düsenabstand. Weiterhin konnte ein signifikanter Anstieg der sehr polaren NH₃-Gruppen von 0,27 At.% auf maximal 2,41 At.% festgestellt werden [182].

Tab. 6.6: Bindungsenergien und Konzentrationen der funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche aus den hochauflösenden Messungen des N1s-Spektrums bei einem Plasmascan in Abhängigkeit vom Düsenabstand

Spektrum		N 1 s	
Verbindungen		N-C=O, O=C-N-C=O	NH ₃
Bindungsenergie	[eV]	400,3	402,2
unbehandelt	[At.%]	2,0	0,3
5 mm	[At.%]	3,6	2,0
2,5 mm	[At.%]	5,8	2,4

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass bei einem größeren Düsenabstand eine geringere Konzentration an stickstoffhaltigen Gruppen vorhanden ist. Hierbei kommt es zu einer vermehr-

ten Rekombination der Stickstoffionen mit der Umgebungsluft und somit stehen weniger Ionen zur Verfügung, die mit der behandelten Oberfläche reagieren können [125]. In Abbildung 6.41 ist die Änderung der C1s- und N1s-Subpeaks nach der Stickstoffplasmabehandlung grafisch dargestellt. Hierbei ist der Verlauf der Intensität des gesamten Spektrums und der identifizierten funktionellen Gruppen innerhalb des Spektrums angegeben.

GFK

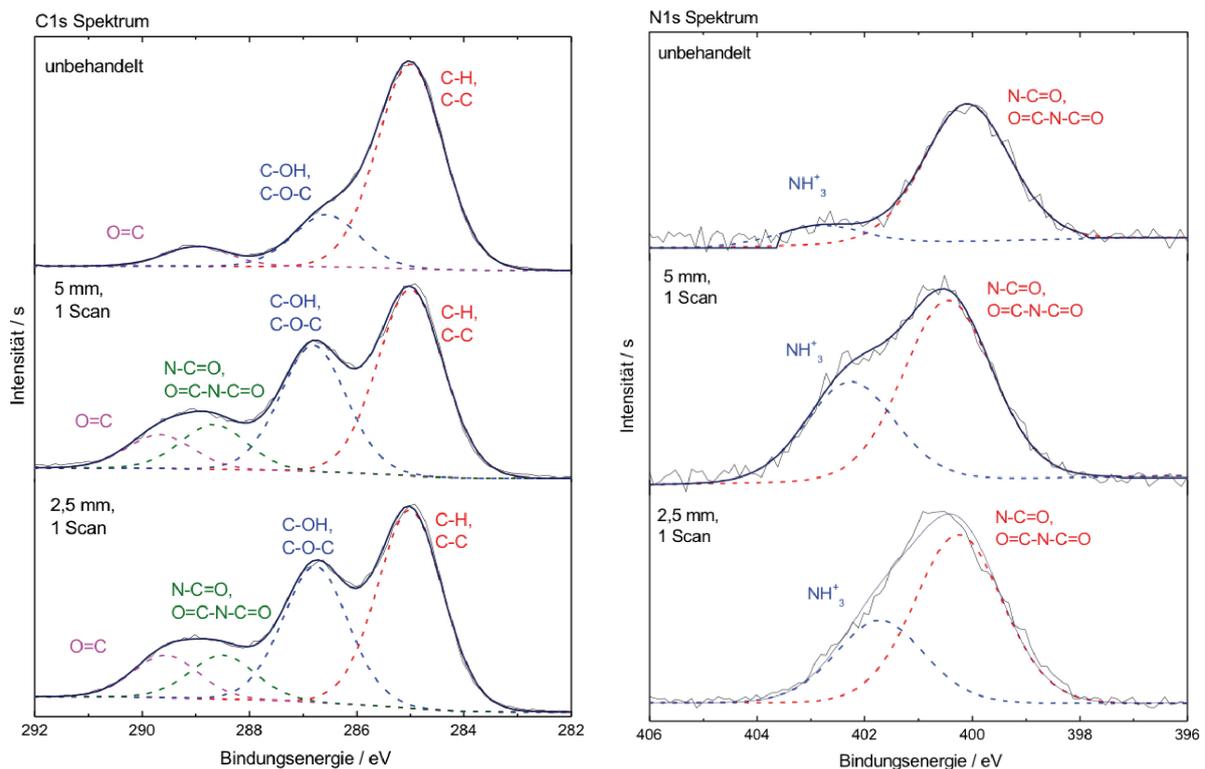


Abb. 6.41: Gefittetes C1s- (links) und N1s-Spektrum (rechts) der stickstoffplasmabehandelten GFK-Substratoberfläche nach einem Plasmascan in Abhängigkeit vom Düsenabstand

Es ist demnach sehr gut zu erkennen, dass die Plasmabehandlung mit Stickstoff als Prozessgas zu einer signifikanten Zunahme des hydrophilen Charakters der Substratoberfläche führt. Dadurch wird die Benetzung mit Pd-Atomen und folglich die Abscheidung von Kupfer begünstigt. Weiterhin haben die Prozessparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Substratoberfläche. Durch das Plasma sind die Moleküle an der Substratoberfläche energetisch angeregten Ionen ausgesetzt, die bei der Interaktion neue polare Gruppen generieren. Dieser Mechanismus auf der Substratoberfläche durch die Modifizierung trägt zu einer verbesserten Benetzbarkeit bei [183].

FVK- / Kupfer-Adhäsion

Bei der Untersuchung der Haftfestigkeit der plasmabehandelten FVK-Substrate haben sich wie erwartet keine Unterschiede in der Schälfestigkeit zwischen den CFK- und GFK-Substraten ge-

zeigt. Daher werden im Folgenden repräsentativ für beide Substrate die Ergebnisse der Adhäsionsprüfung der GFK-Substrate dargestellt. Abbildung 6.42 zeigt den Einfluss von Plasmascans und Düsenabstand auf die Schälfestigkeit kupferbeschichteter glasfaserverstärkter Epoxidharzsubstrate. Wie zu erwarten, steigt die Schälfestigkeit nach der Plasmaaktivierung im Vergleich zur unbehandelten Probe bei allen Aktivierungsparametern an. Eine Erhöhung der Plasmaintensität durch die Änderung des Düsenabstandes von 5 mm auf 2,5 mm führt zu einem weiteren Anstieg der Schälfestigkeit, jedoch bewirkt eine Zunahme der Anzahl der Plasmascans von eins auf zehn eine Verschlechterung der Haftfestigkeit. In diesem Fall führt die hohe Intensität zu der beschriebenen thermischen Degradation der Substratoberfläche, wodurch sich eine schwach gebundene Grenzschicht (WBL) ausbilden kann und somit die Benetzbarkeit abnimmt.

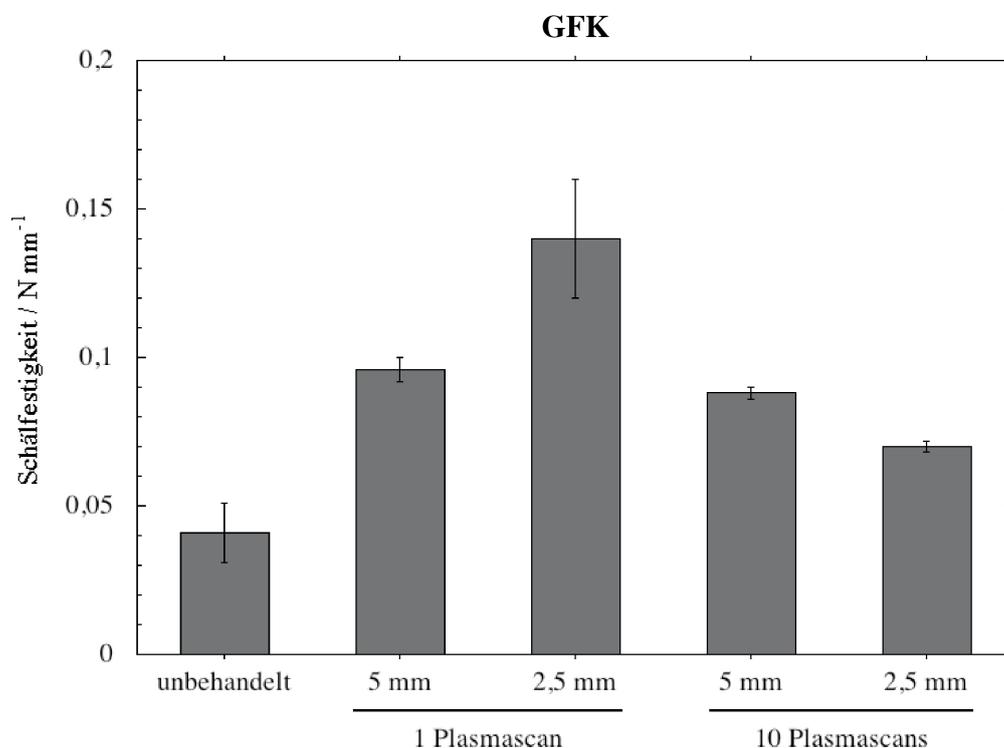


Abb. 6.42: *Schälfestigkeit plasmabehandelter GFK-Substrate in Abhängigkeit von der Anzahl an Plasmascans und vom Düsenabstand*

Die Korrelation der resultierenden Oberflächenspannungen der Substrate nach der Plasmabehandlung mit der Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht macht deutlich, dass mit Zunahme der Oberflächenspannung bzw. Benetzbarkeit die Schälfestigkeit ansteigt. In Abbildung 6.43 ist die Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der plasmabehandelten GFK-Substrate dargestellt. Zusammen mit den Ergebnissen aus den XPS-Messungen kann demnach angenommen werden, dass der Adsorptionsmechanismus der bestimmende Faktor für die Adhäsion ist [69]. Ein derartiges Modell für die Chemisorption von Palladium auf plasmabehandelten Polymeroberflächen vor der stromlosen Metallabscheidung wurde von Charbonnier et al. [123] an plasmabehandelten Polycarbonat- und Polystyrol-Proben aufgestellt und bestätigt.

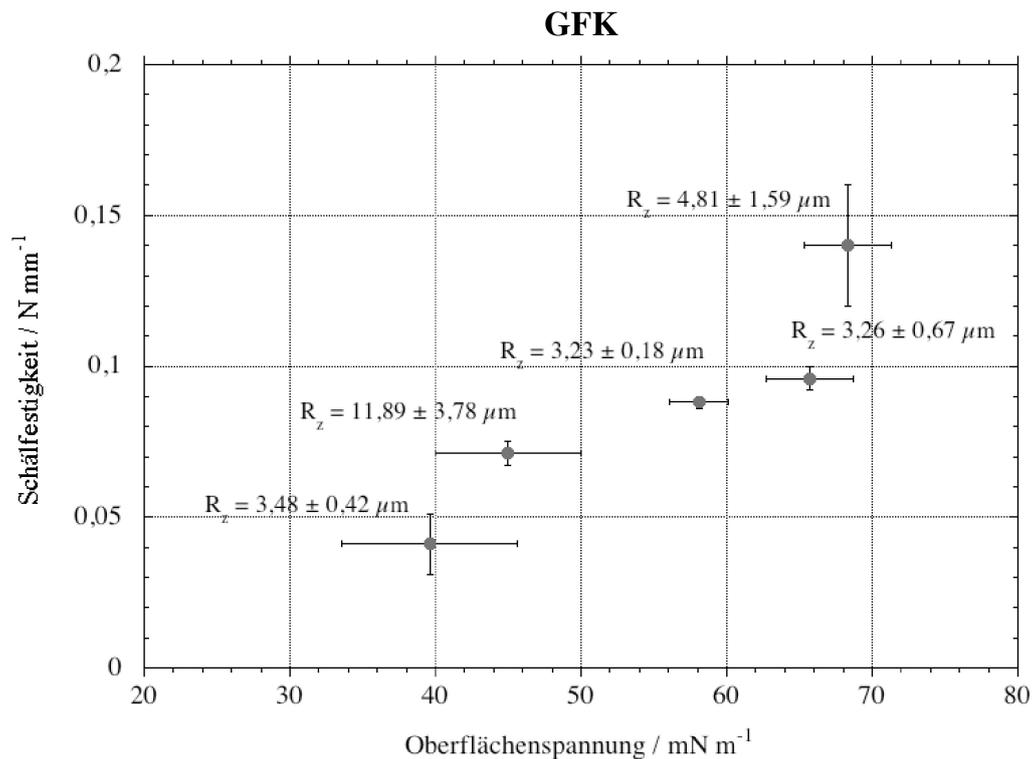


Abb. 6.43: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung plasmabehandelter GFK-Substrate

Fazit

Die Oberflächenstruktur von faserverstärkten Epoxidharzsubstraten beeinflusst je nach Adhäsionsmechanismus signifikant die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschichten. Durch eine mechanische Vorbehandlung oder nasschemische Ätzprozesse kann die Oberflächenrauheit erhöht werden, was zu einer verbesserten Haftfestigkeit führt. Durch den Sandstrahlprozess konnte die Schälfestigkeit um das 10-Fache erhöht werden, durch die chemische Behandlung von polyestervliesmodifizierten GFK-Substraten mit Essigsäure sogar um das 25-Fache. Die Struktur der Oberfläche hat einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht. Es hat sich gezeigt, dass abhängig von der Oberflächenrauheit die Haftfestigkeit in einen Sättigungsbereich läuft und Schwachstellen in der Interphase generiert werden. Die Topographie der Oberfläche beeinflusst zudem die Schichtdickenschwankung und vor allem die Beschaffenheit der Beschichtung. So hat die chemische Behandlung von polyestervliesmodifizierten GFK-Substraten mit Essigsäure zu einer verwurzelten Struktur der Kupferbeschichtung geführt, die sich in der Grenzschicht ausgebildet hat. Gleichzeitig spiegelt die Beschaffenheit der Beschichtung die Topographie der Substratoberfläche wider, die in diesem Fall aufgrund der verringerten Stromdichte und konstanter Elektrolysezeit durch Berge und Täler charakterisiert ist. Dadurch konnte die Schälfestigkeit von 0,8 N/mm jedoch nicht nur erreicht, sondern zudem übertroffen werden. Damit konnte erfolgreich eine alternative Vorbehandlungsmethode zu der klassischen mit Chromschwefelsäure entwickelt werden.

Plasmaprozesse hingegen verbessern die Benetzbarkeit der Oberfläche und schaffen polare Reaktionspartner für die Adsorption der Palladiumatome vor der stromlosen Abscheidung von Kupfer. Jedoch kann eine zu hohe Plasmaintensität kontraproduktiv für die Adhäsion sein, da durch das Atmosphärendruckplasma-Verfahren bei zu hoher Intensität eine thermische Degradation der Polymeroberfläche stattfindet und sich durch die Oxidation eine schwach gebundene Grenzschicht ausbilden kann (WBL). Die Adhäsion zwischen der Kupferbeschichtung und dem Substrat konnte zwar verbessert werden, jedoch ist die erreichte Schälfestigkeit um ein vielfaches kleiner als bei den sandgestrahlten und chemisch vorbehandelten Oberflächen. Für die Delamination der Beschichtung wird bei einer physikalisch veränderten Oberflächenstruktur mehr Energie benötigt als bei einer funktionalisierten Oberfläche mittels Plasma. Somit führt in diesem Fall der mechanische Adhäsionsmechanismus im Vergleich zu der Adsorptionstheorie zu einer höheren Haftfestigkeit bei kupferbeschichteten faserverstärkten Epoxidharzsubstraten.

Abschließend ist in Abbildung 6.44 eine Gegenüberstellung der maximal erreichten Schälfestigkeiten innerhalb der verwendeten Vorbehandlungsmethoden dargestellt.

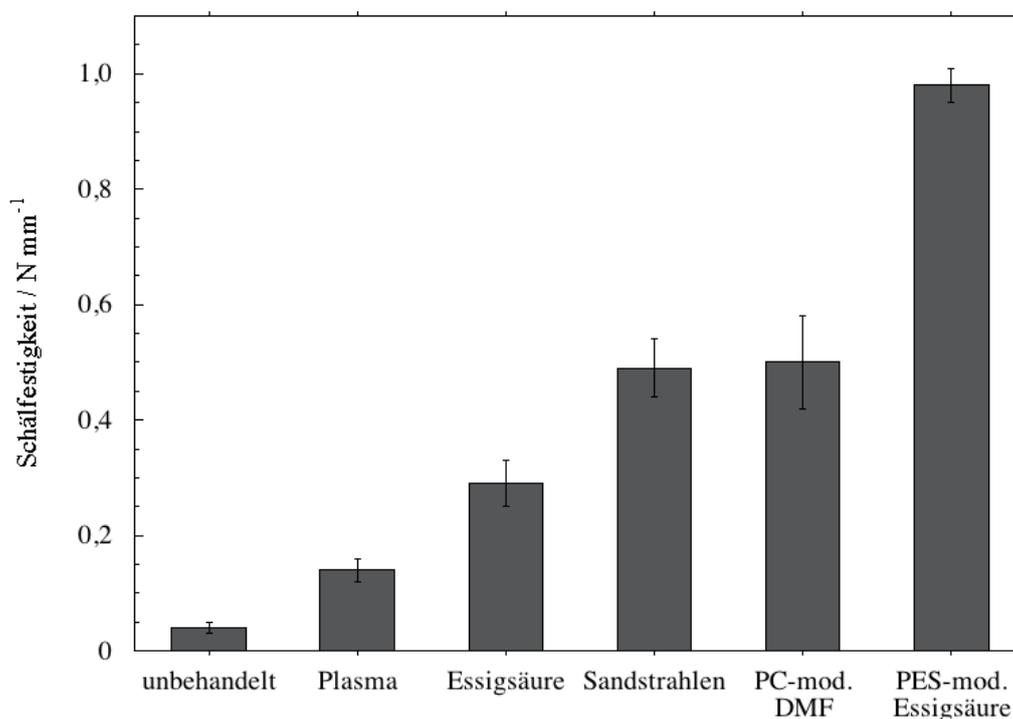


Abb. 6.44: Maximal erreichte Schälfestigkeit innerhalb der untersuchten Vorbehandlungsmethoden

6.2 Identifikation der Grenzschicht-Versagensmechanismen anhand der Schallemissionsanalyse

Der Schälversuch liefert keine Informationen über die auftretenden Versagensmechanismen, um zu bestimmen, ob adhäsives oder kohäsives Versagen dominiert. Weiterhin werden keine potenziellen Eigenspannungen in der Grenzschicht berücksichtigt, die nach dem Beschichtungsprozess auftreten und das Belastungslimit der Interphase drastisch reduzieren können [132]. In dem folgenden Abschnitt wird eine neue Methode zur Identifikation der Versagensmechanismen präsentiert. Die Interphase von kupferbeschichteten FVK-Substraten wird im Schälversuch mittels der SEA untersucht und diskutiert. Hierdurch sollen Schadensmechanismen quantitativ charakterisiert und mit den entsprechenden Haftfestigkeiten und Grenzflächenstrukturen der FVK-Kupfer-Verbunde korreliert werden. Es wird ein Zusammenhang zwischen der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie und den Oberflächeneigenschaften der Substrate sowie zwischen der Adhäsion und den identifizierten Versagensmechanismen präsentiert.

Für die Untersuchungen der Grenzflächenstrukturen mittels der SEA wurden in Anlehnung an die Ergebnisse aus 6.1.1 und aus [173] die Substratoberflächen durch das Sandstrahlverfahren vorbehandelt. Es geht dabei vor allem um die Möglichkeit, unterschiedliche Topographien und somit Adhäsionszustände einzustellen. Es kann jedoch auch die Reproduzierbarkeit des Sandstrahlprozesses geprüft werden. Eine differenzierbare Grenzflächenstruktur ist für die Untersuchung der Versagensmechanismen anhand der SEA wichtig, um die Ergebnisse zu validieren und so die Anwendbarkeit der Methode festzustellen. Daher sind aus Abbildung 6.8 signifikant differenzierbare Adhäsionszustände ausgewählt und mit Hilfe der mechanischen Vorbehandlung eingestellt worden. Die ausgewählten Adhäsionszustände korrelieren mit den Sandstrahlzeiten 2 s, 4 s und 6 s. Als Düsenabstand wurde 500 mm gewählt. Die Untersuchungen wurden beispielhaft an kupferbeschichteten GFK-Substraten durchgeführt. In den Abbildungen 6.45 und 6.47 sind die Ergebnisse der Schälfestigkeit und die Schlibfbilder der kupferbeschichteten GFK-Substrate sowie Aufnahmen der Bruchoberflächen nach dem Schälversuch zusammengefasst. Die Ergebnisse korrelieren gut mit den erzielten Schälfestigkeiten aus Kapitel 6.1.1 und somit konnte die Reproduzierbarkeit des Sandstrahlverfahrens validiert werden. Für die Untersuchungen mittels der Schallemissionsanalyse konnten demnach erfolgreich drei Adhäsionszustände eingestellt werden.

Um Versagensmechanismen in der Grenzschicht zu identifizieren, wurde zunächst die Empfindlichkeit des Schallemissionsempfängers und dessen Möglichkeit zur Differenzierung von ausgeprägten Versagensmechanismen untersucht. Abbildung 6.46 zeigt die während des Schälversuchs freigesetzte kumulierte absolute Schallemissions-Energie (SE-Energie) in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit der GFK-Substrate nach dem Sandstrahlen. Hierbei lässt sich die Korrelation der beiden Parameter deutlich erkennen. Bei den unbehandelten Proben konnten, aufgrund der sehr geringen Adhäsion, keine SE-Signale detektiert werden. Die Amplituden dieser elektrischen Signale lagen unterhalb des eingestellten Schwellwertes von 36 dB. Eine hohe Rautiefe führt hingegen zu einer stärkeren Adhäsionskraft und letztendlich zu einer größeren kumulierten elastischen Energiefreisetzung in Form von Schallwellen. Diese Schallwellen werden durch den SE-Empfänger detektiert [140].

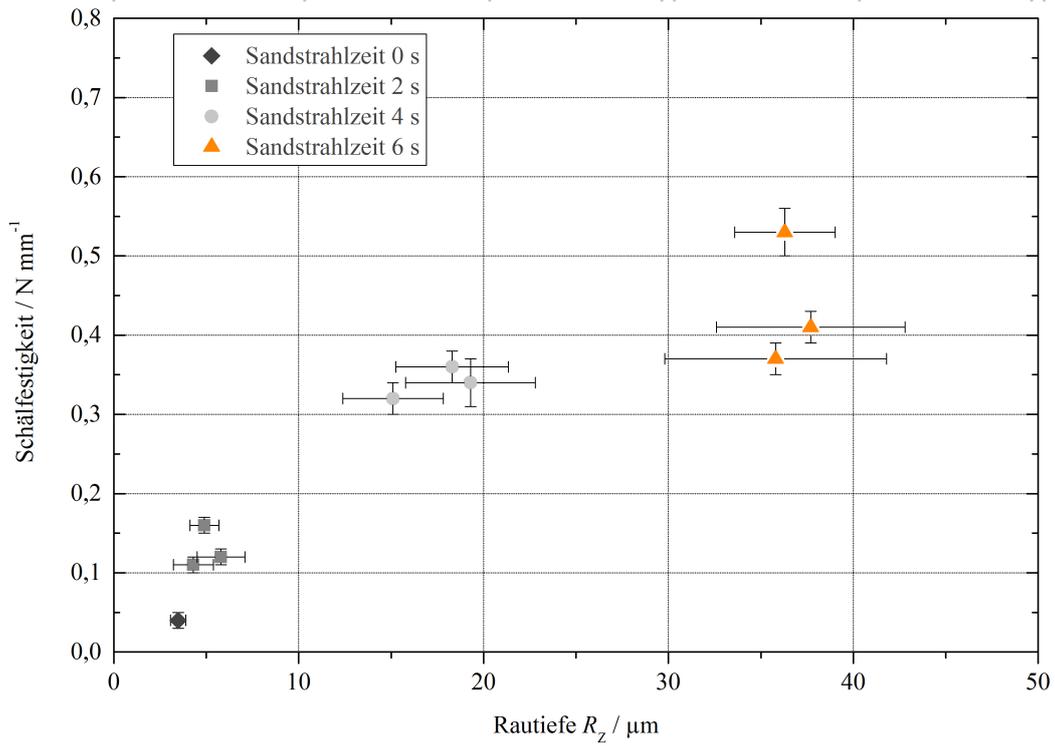


Abb. 6.45: Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der Rautiefe (Düsenabstand 500 mm)

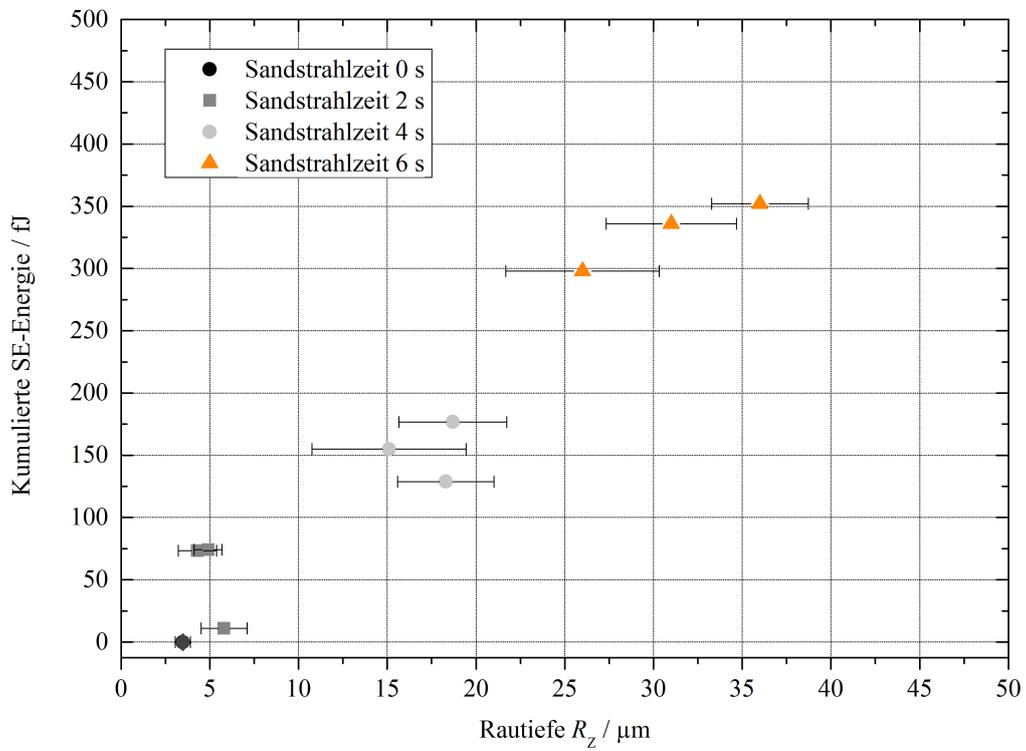


Abb. 6.46: Kumulierte Schallemissionsenergie als Funktion von Rautiefe R_z von sandgestrahlten GFK-Substratoberflächen

GFK

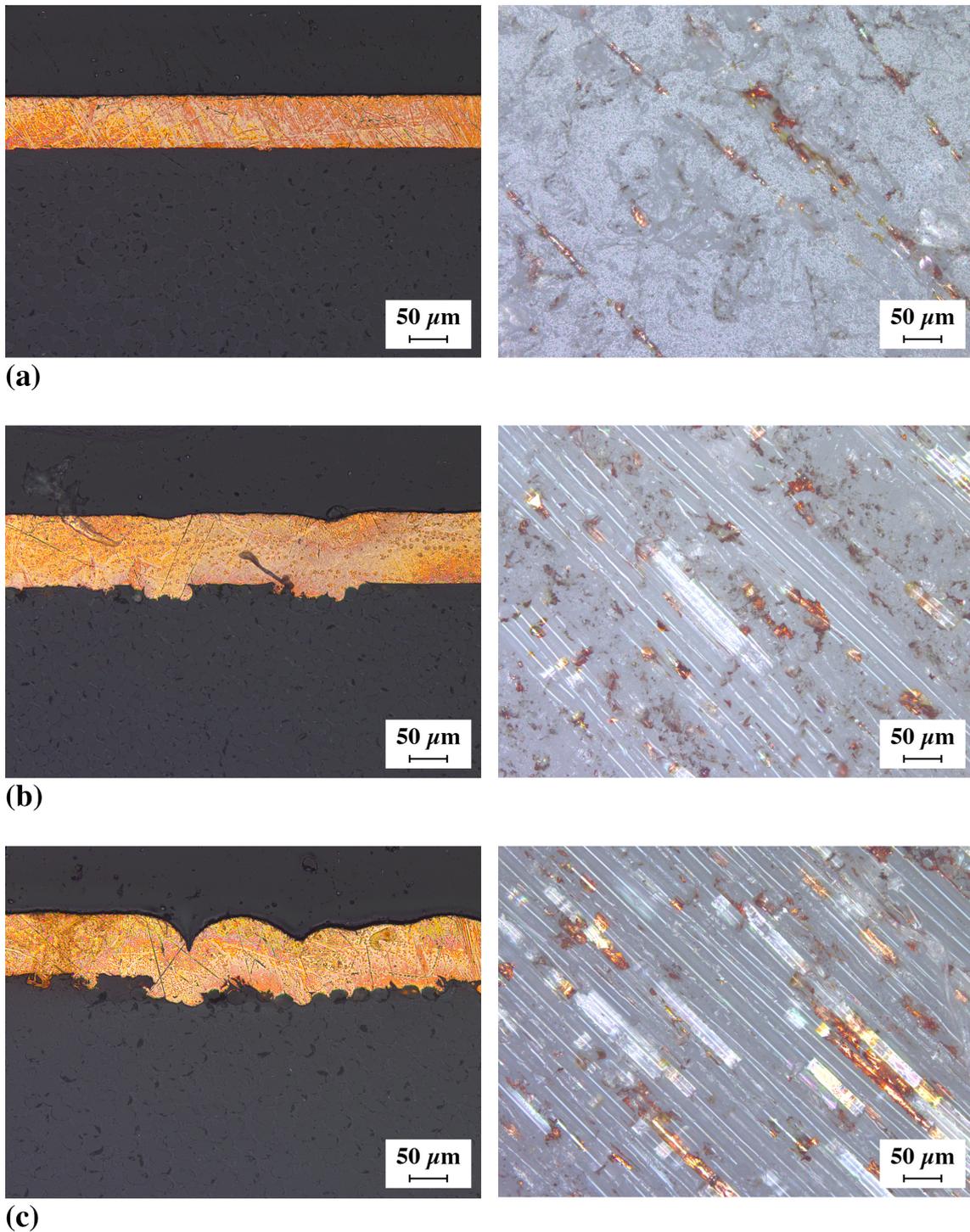


Abb. 6.47: *Schliffbilder (links) und Bruchoberflächen nach dem Schälversuch (rechts) von kupferbeschichteten GFK-Substraten nach dem Sandstrahlen mit Al_2O_3 , (a) nach 2 s, (b) nach 4 s und (c) nach 6 s (Düsenabstand 500 mm)*

Somit können unterschiedliche Adhäsionszustände mit Hilfe der SEA gemessen werden. Das bedeutet, dass eine höhere kumulative Schallemissionsenergiefreisetzung einer stärkeren Adhäsion

zwischen der Beschichtung und dem Substrat entspricht. Diese Korrelation wird in Abbildung 6.48 deutlich. Hier ist die Schälfestigkeit in Abhängigkeit von der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie dargestellt. Wie bereits beschrieben, führt die erhöhte Oberflächenrauheit, die in diesem Fall durch das Sandstrahlen erreicht wurde, zu einer Vergrößerung der Fläche zur Abscheidung des Beschichtungsmaterials. Vor allem nachdem Bereiche aus der Epoxidharzdeckschicht vollständig abgetragen und damit zugleich Fasern freigelegt sind [173]. Aufgrund des größeren Oberflächen- / Volumen-Verhältnisses der Fasern im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche ist die Kontaktfläche im Bereich der freigelegten Fasern nach dem Sandstrahlen besonders hoch. Dadurch werden Hinterschnitte auf der Oberfläche und folglich Verankerungspunkte für die Beschichtung begünstigt (Abb. 6.47). Diese führen zu einer erhöhten freigesetzten mechanischen Energie beim Versagen der Beschichtung, da ein größerer Gehalt an elastischer Energie gespeichert werden kann [184]. Weiterhin führen die Hinterschnitte und die vergrößerte Kontaktfläche in Summe zu längeren Risswegen innerhalb der makroskopischen Messstrecke. Eine signifikante Verlängerung der Risspfade ist vor allem in Oberflächenbereichen mit freigelegten Fasern der Fall. Diese Bereiche weisen höhere Welligkeiten und Feingestaltabweichungen auf als die Oberfläche einer Epoxidharzdeckschicht [184].

Daraus lässt sich schließen, dass die Schallemissionsenergie empfindlich auf Veränderungen der Oberflächenrauheit reagiert und mit der resultierenden Haftfestigkeit des Beschichtungsmaterials korreliert. Die Schallemissionsanalyse ist deshalb ein geeignetes Werkzeug, um die Schälfestigkeit von kupferbeschichteten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten zu evaluieren.

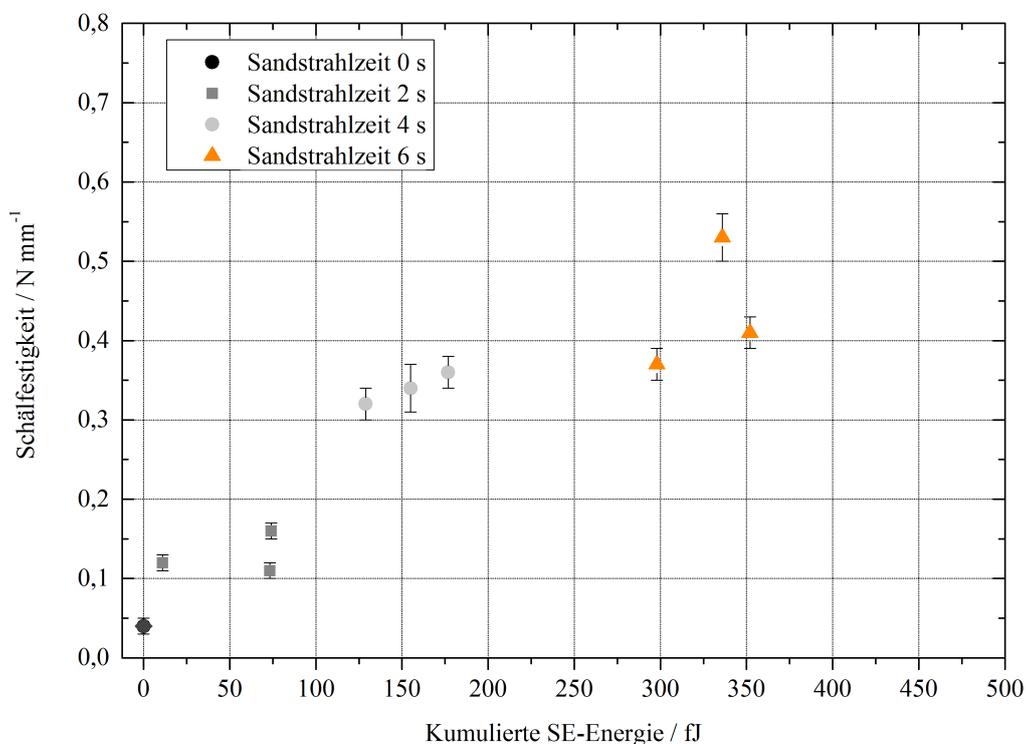


Abb. 6.48: Schälfestigkeit als Funktion der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie von sandgestrahlten GFRK Substratoberflächen

Um eine Klassifizierung der aufgezeichneten Schallemissionssignale in verschiedene Versagensmechanismen durchzuführen, müssen bestimmte SE-Signalparameter betrachtet werden. Dafür wurden verschiedene zeit- und frequenzbasierte Signalmerkmale wie die absolute Energie, Amplitude, Anzahl der Schwellwertüberschreitungen, Peak Frequenz, Frequenzschwerpunkt, usw. sowohl über der Messtrecke als auch über der Versuchszeit für jedes aufgezeichnete SE-Signal betrachtet. Es hat sich herausgestellt, dass nur die Peak-Frequenz mit dem Auftreten von Versagensmechanismen korreliert werden kann. Daher werden im Folgenden die irrelevanten Ergebnisse in Bezug auf die weiteren Merkmale nicht betrachtet. Es sei hier angemerkt, dass die Peak-Frequenzanalyse stark von den Sensortypen, der Dicke des Substrats, der Bandbreite des Equipments und der Tiefenlage der Schallquelle abhängt [148, 160, 185]. In Bezug auf die Untersuchungen im Schälversuch sind diese Parameter konstant und daher sind die Effekte vernachlässigbar.

Abbildung 6.49 zeigt die Korrelation zwischen der Schälfestigkeit über der Messstrecke und den entsprechenden extrahierten Peak-Frequenzen für eine repräsentative Probe jeder Sandstrahlzeit. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die entsprechende Verteilung der Peak-Frequenzen dargestellt, anhand derer charakteristische Frequenzbänder beobachtet werden können. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Anstieg in der Schälfestigkeit zu einer Zunahme an Schallemissionssignalen bei höheren Frequenzbändern führt ($f_p = 400 - 600$ kHz). Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1 deutet diese Beobachtung auf zunehmendes kohäsives Versagen hin. SE-Signale bei niedrigeren Frequenzbändern ($f_p = 100 - 400$ kHz) können demnach adhäsivem Versagen zugeordnet werden.

Allerdings ist die Verwendung eines SE-Signalparameters für die Klassifizierung und Identifizierung der Schadensmechanismen nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden bestimmte Frequenzanteile (*partial power*) gewählt (Tab. 5.7). Die Frequenzanteile beschreiben den Energiegehalt über einen größeren Frequenzbereich detaillierter und sind daher präziser als ein einziger SE-Signalparameter. Aufgrund der Frequenzverteilung wurden zwei Frequenzanteile gewählt, da sich nach der Peak-Frequenzanalyse zwei Versagensmechanismen herauskristallisiert haben. *Partial power 1* ($f_1 = 0$ kHz; $f_2 = 325$ kHz) ist dem adhäsiven und *partial power 2* ($f_1 = 325$ kHz; $f_2 = 1000$ kHz) dem kohäsiven Versagen zugeordnet. Im Anschluss erfolgte die Hauptachsentransformation und die Normierung der extrahierten Merkmale bezüglich ihrer Varianz [157].

Unter Anwendung des k-means-Algorithmus wurden die aufgezeichneten SE-Signale den einzelnen Klassen zugewiesen. Dabei wurde die vorgegebene Klassenanzahl von 2 bis 10 variiert und die Güte der Klassifizierung nach jedem Durchlauf nach [164] evaluiert.

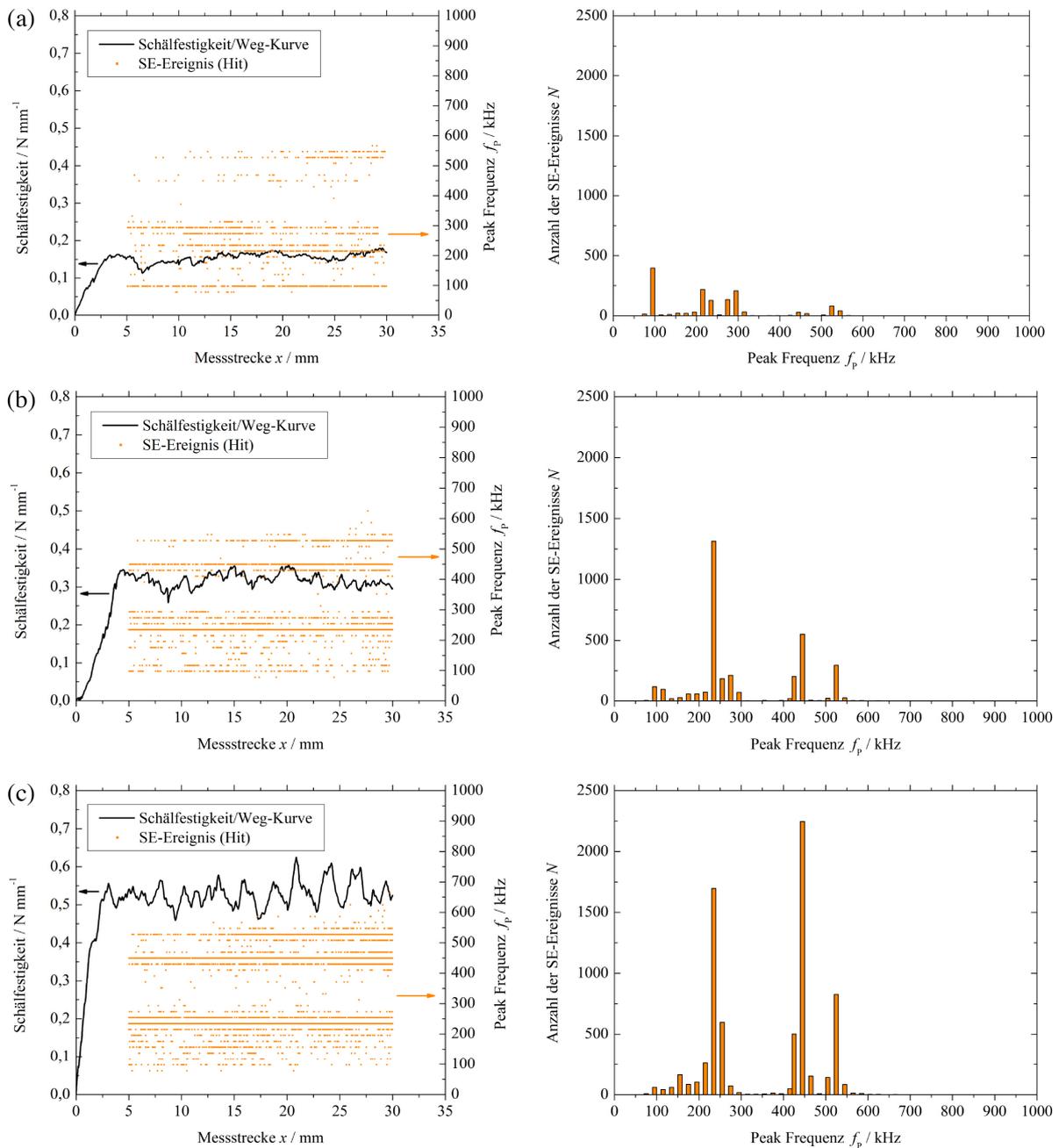


Abb. 6.49: Korrelation zwischen der Schälfestigkeit und den entsprechenden extrahierten Peak-Frequenzen sowie der Frequenzverteilung nach (a) 2 s, (b) 4 s und (c) 6 s Sandstrahlzeit

Die numerische Evaluation nach [164, 168] mit Hilfe der nach Davies und Bouldin, bzw. Bow definierten Parameter R und τ [169–171] resultiert in zwei unterscheidbaren Wellenformtypen für alle untersuchten Probekörper. Abbildung 6.50 zeigt die Differenz der berechneten numerischen Parameter R und τ in Abhängigkeit von der vorgegebenen Klassenanzahl für die untersuchten Sandstrahlparameter. Für die auf der y-Achse dargestellte Differenz von R und τ gilt ein niedriger Wert für eine gute Qualität der Klassifizierung. Die Evaluation zeigt, dass für jeden Sandstrahlparameter und entsprechender Haftfestigkeit das numerische Optimum bei zwei Klassen liegt.

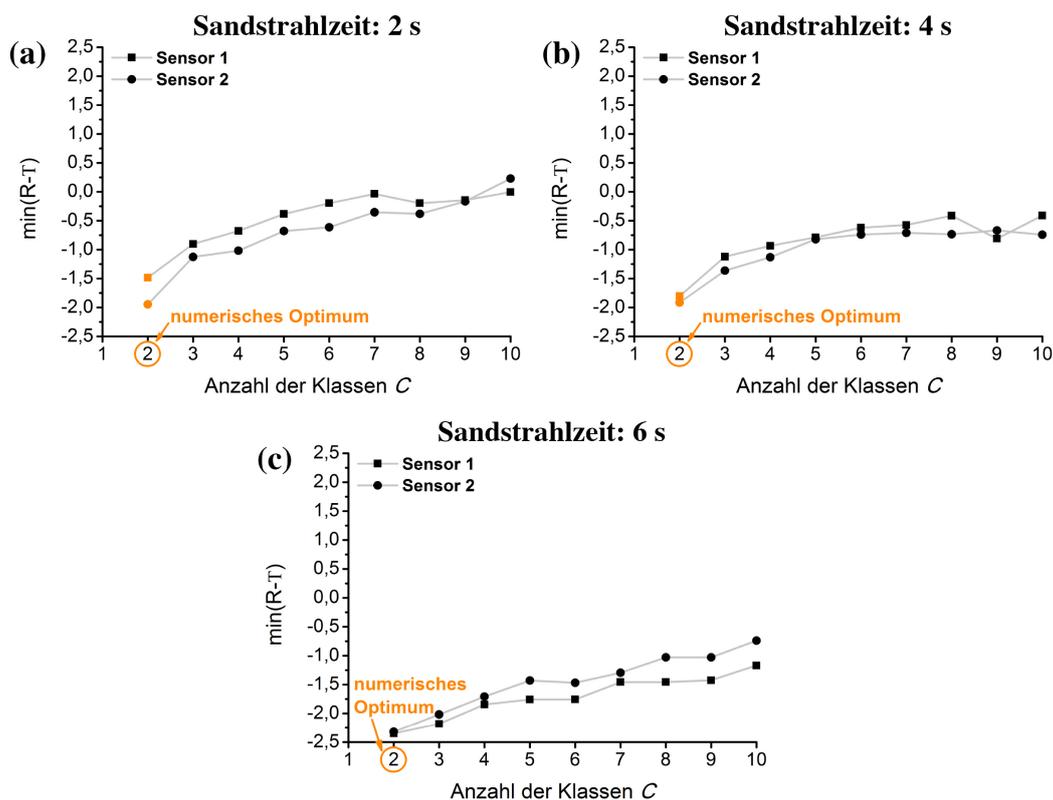


Abb. 6.50: Heuristisches Kriterium R und τ in Abhängigkeit von der definierten Klassenanzahl: Evaluation der Klassifizierungsgüte für (a) 2 s, (b) 4 s, (c) 6 s Sandstrahlzeit

In den Abbildungen 6.51 bis 6.53 ist der Verlauf der Schälfestigkeit, die gesamte freigesetzte SE-Energie (E_{ges}) sowie die freigesetzte SE-Energie aus adhäsivem (E_{ad}) und kohäsivem (E_{ko}) Versagen über der Messstrecke dargestellt. Die Diagramme zeigen jeweils eine repräsentative Probe von jeder Sandstrahlzeit. Die absolute SE-Energie ist hierbei logarithmisch dargestellt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Klassifizierung mit den beschriebenen Wellenformmerkmalen und Mustererkennungsverfahren [154] zu der Bestimmung von zwei Klassen führt, die den adhäsiven und kohäsiven Versagensmechanismen zugeordnet werden können. Entsprechend den Ergebnissen aus der SEA konnte der gleiche Trend anhand von mikroskopischen Untersuchungen erkannt werden (Abb. 6.47). Eine erhöhte Schälfestigkeit führt zu einer Zunahme an restlichen Kupferpartikeln auf der Bruchoberfläche des Substrats nach dem Schälversuch. Wie in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, tritt kein kohäsives Versagen der Substrate auf (keine Rückstände auf der Rückseite der Kupferschicht). In Kombination mit den Ergebnissen aus Abbildung 6.46 wird daher angenommen, dass die hier vorgeschlagenen charakteristischen Parameter für eine Klassifizierung in adhäsive und kohäsive Versagensmechanismen geeignet sind. Im Fall einer schwachen Adhäsion ist adhäsives Versagen der dominierende Versagensmechanismus, wohingegen bei einer starken Adhäsion ein signifikanter Anstieg an kohäsivem Versagen zu beobachten ist. Für den kohäsiven Versagensmechanismus ist die gemessene kumulierte absolute SE-Energie bei einer Sandstrahlzeit von 6 s ungefähr um das 10-Fache größer als bei 2 s. Dies macht deutlich, dass eine hohe Oberflächenrauheit zu einem Anstieg an kohäsivem Versagen führt.

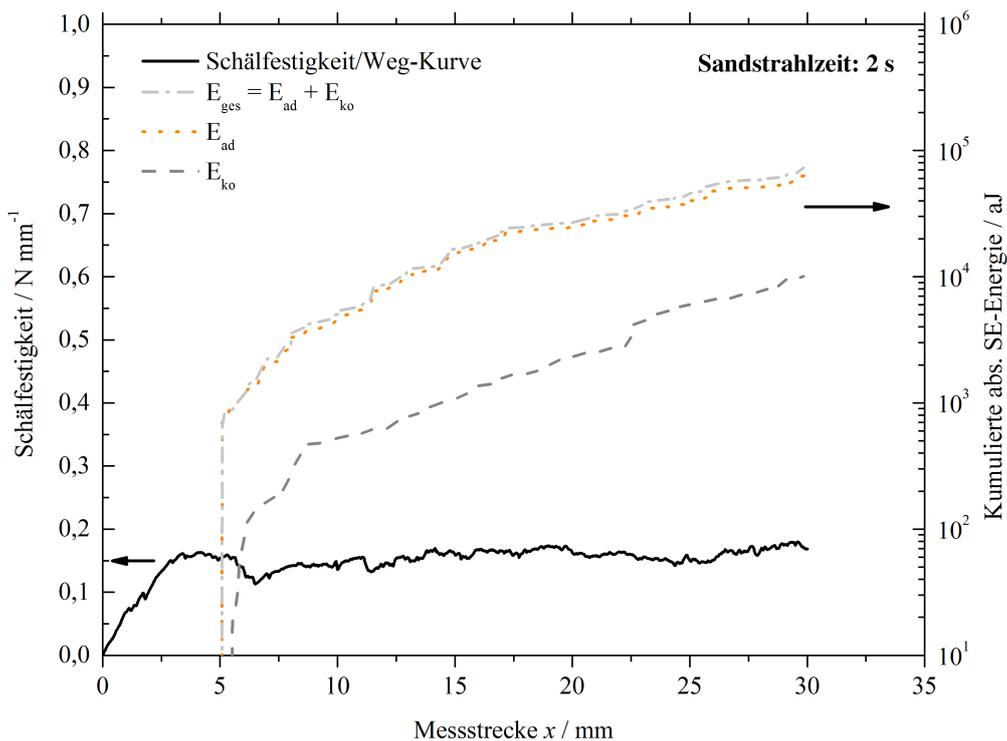


Abb. 6.51: Schälfestigkeit und kumulierte absolute SE-Energie der Versagensmechanismen nach einer Sandstrahlzeit von 2 s

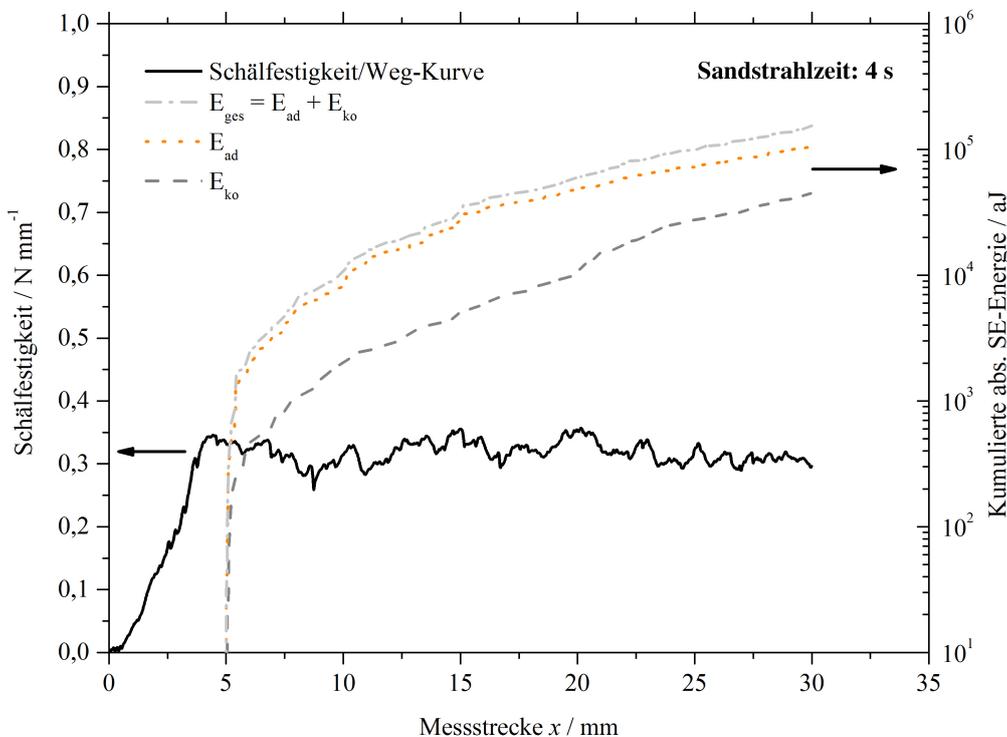


Abb. 6.52: Schälfestigkeit und kumulierte absolute SE-Energie der Versagensmechanismen nach einer Sandstrahlzeit von 4 s

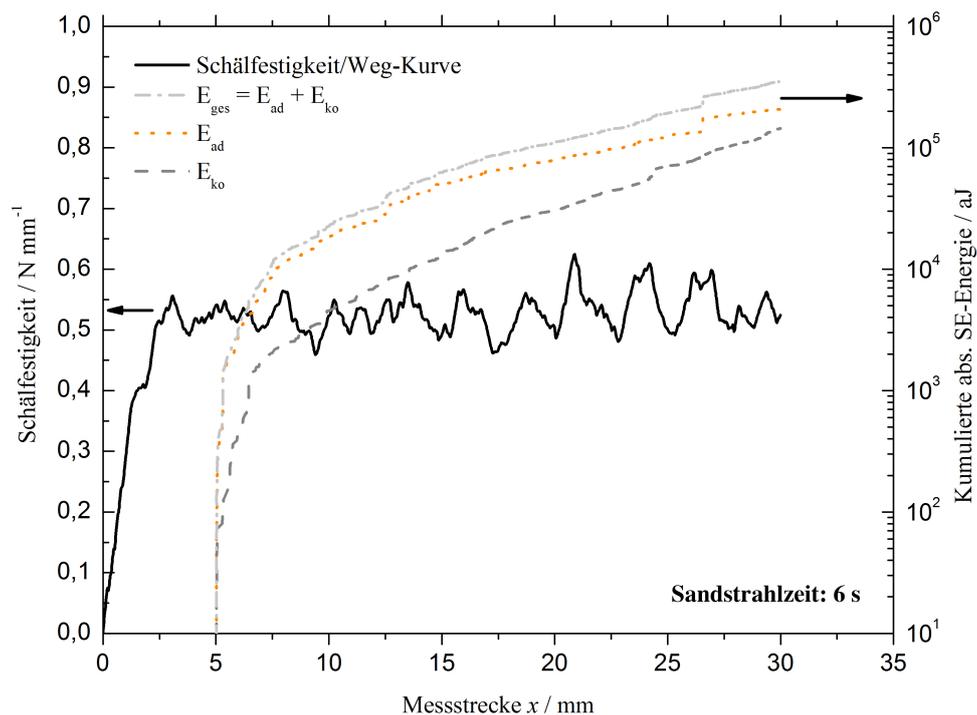


Abb. 6.53: Schälfestigkeit und kumulierte absolute SE-Energie der Versagensmechanismen nach einer Sandstrahlzeit von 6 s

Anhand der Modal- und Frequenzanalyse werden die Unterschiede der klassifizierten Versagensmechanismen in den Signalmustern deutlich. Abbildung 6.54 zeigt die gemittelten und normierten Wellenformen (links) und die entsprechenden Frequenzspektren (rechts) der klassifizierten Schadensmechanismen. In den Wellenformen sind die S_0 - und A_0 -Mode-Anteile sowie die Reflektionen gekennzeichnet. Die Frequenzspektren enthalten die Lage der Peak-Frequenz und des Frequenzschwerpunktes. Nach Horace Lamb [186] erfolgt die Schallausbreitung in dünnwandigen, plattenförmigen Strukturen anhand von Lambwellen, welche sich aus zwei Moden zusammensetzen - dem symmetrischen S_0 -Mode und dem asymmetrischen A_0 -Mode. Lambwellen sind gemischte Longitudinal- und Transversalwellen. Der S_0 -Mode hat überwiegend longitudinale Eigenschaften und wird daher auch als extensional mode bezeichnet. Dieser Mode bewegt sich generell mit höheren Schallgeschwindigkeiten durch das Material. Der A_0 -Mode hingegen besitzt verstärkt einen transversalen Charakter, weshalb dieser Wellenanteil alternativ auch oft mit flexural mode bezeichnet wird. Moden höherer Ordnungen (S_1 , A_1 , usw.) existieren ebenfalls, allerdings sind deren Amplituden zu gering, um von den Sensoren registriert zu werden. Lambwellen besitzen ein komplexes Ausbreitungsverhalten, welches von der Plattendicke und der Frequenz abhängt. Nach Surgeon et al. [187] generieren Delamination jeglicher Art vertikale Bewegungen, wodurch verstärkt Biegewellen bzw. Transversalwellen erzeugt werden, die sich durch den A_0 -Mode-Anteil erkennen lassen. Eine eindeutige zeitliche Differenzierung zwischen den Moden ist im adhäsiven Signalmuster jedoch relativ schwierig. Während des Schälversuchs findet bei geringer Adhäsion eine konstante und schnellere Rissausbreitung statt, wodurch kontinuierliche Signalmuster er-

zeugt werden und somit eine Modendispersion erschwert wird [188]. Die Spektralanalyse zeigt die Frequenzverteilung der gemittelten Signalmuster. Es zeigen sich deutliche Unterschiede vor allem in der Lage der Peak-Frequenzen. Das kohäsive Signalmuster beinhaltet zudem überwiegend höhere Frequenzanteile, was auf die höhere Schallgeschwindigkeit in Kupfer (4660 m/s, vgl. GF/Epoxy 2900 m/s) zurückgeführt werden kann [189]. Dadurch werden während den Relaxationsprozesse höhere Frequenzen freigesetzt [141].

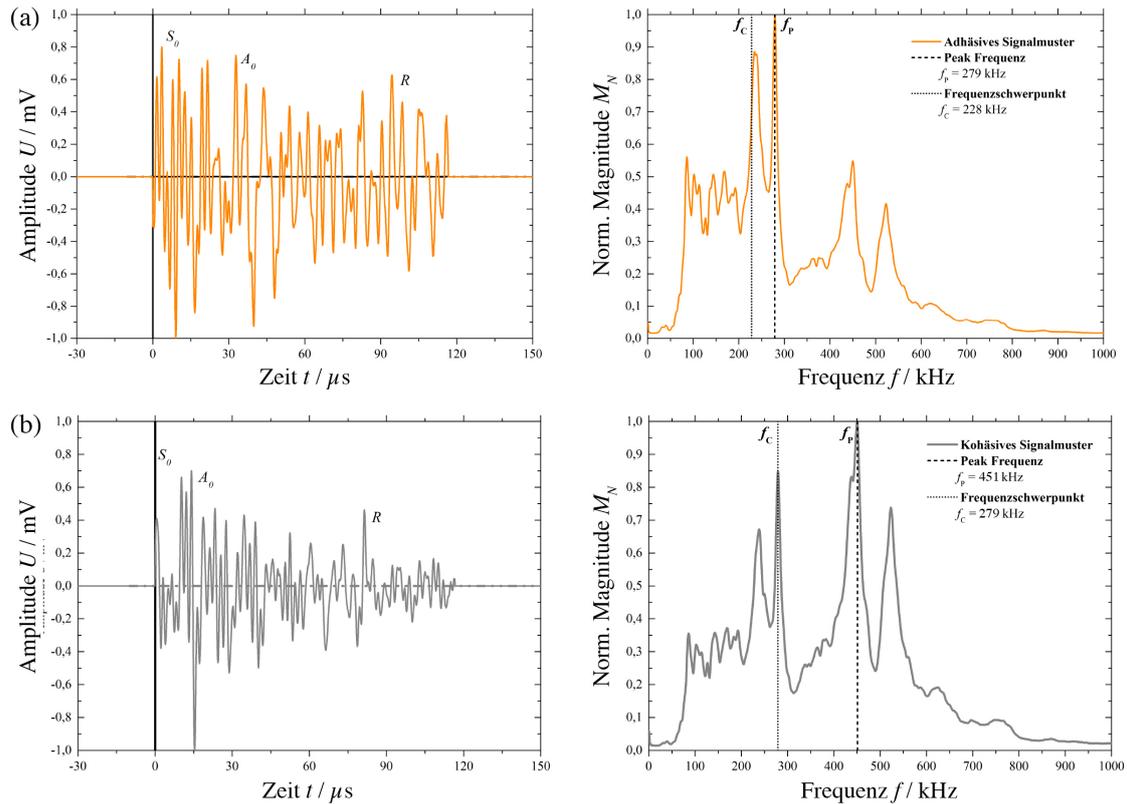


Abb. 6.54: Gemittelte Wellenform (links) und gemittelttes Frequenzspektrum (rechts) vom (a) adhäsiven und (b) kohäsiven Signalmuster der kupferbeschichteten GFK-Substrate nach dem Schälversuch (Sandstrahlzeit 6 s)

Um den Anteil an kohäsivem Versagen in Bezug auf die Gesamtenergie zu quantifizieren, wurde die relative Verteilung berechnet. Der relative kohäsive Energieanteil wurde hierbei mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt

$$e_{ko} = \frac{E_{ko}}{E_{ges}} 100 \% = \frac{E_{ko}}{E_{ko} + E_{ad}} 100 \%. \quad (6.1)$$

Dabei ist

e_{ko} : relativer Anteil an kohäsivem Versagen,

E_{ko} : freigesetzte elastische Energie aus kohäsivem Versagen,

E_{ad} : freigesetzte elastische Energie aus adhäsivem Versagen,

E_{ges} : gesamte freigesetzte elastische Energie.

Abbildung 6.55 zeigt den relativen Anteil an freigesetzter elastischer Energie für den kohäsiven Versagensmechanismus der GFK-Substrate in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit. Die Ergebnisse zeigen, dass die Haftfestigkeit der metallisierten Substrate nach einer Sandstrahlzeit von 2 s zu einem relativen Anteil an kohäsivem Versagen bis zu ca. 15 % führt. Aufgrund der niedrigen Rauheit der Substratoberfläche ist adhäsives Versagen eindeutig der dominierende Mechanismus. Durch die Erhöhung der Sandstrahlzeit auf 4 s bzw. 6 s steigt der Anteil an kohäsivem Versagen auf ca. 30 % bzw. 45 %. Wie beschrieben, führt die Erhöhung der Oberflächenrauheit der GFK-Substrate zu einer stärkeren Adhäsion der Kupferbeschichtung. Eine höhere Rauheit führt zu der Formation von Spitzen und Tälern auf der Oberfläche, an denen der Riss abgelenkt wird, sodass eine Veränderung der Topographie zu eher kürzeren Risslängen führt [141]. Dies wiederum resultiert in höher frequenten Signalen [160], die mittels der Schallemissionsanalyse unter der Voraussetzung geeigneter Parameter aufgezeichnet und quantifiziert werden können.

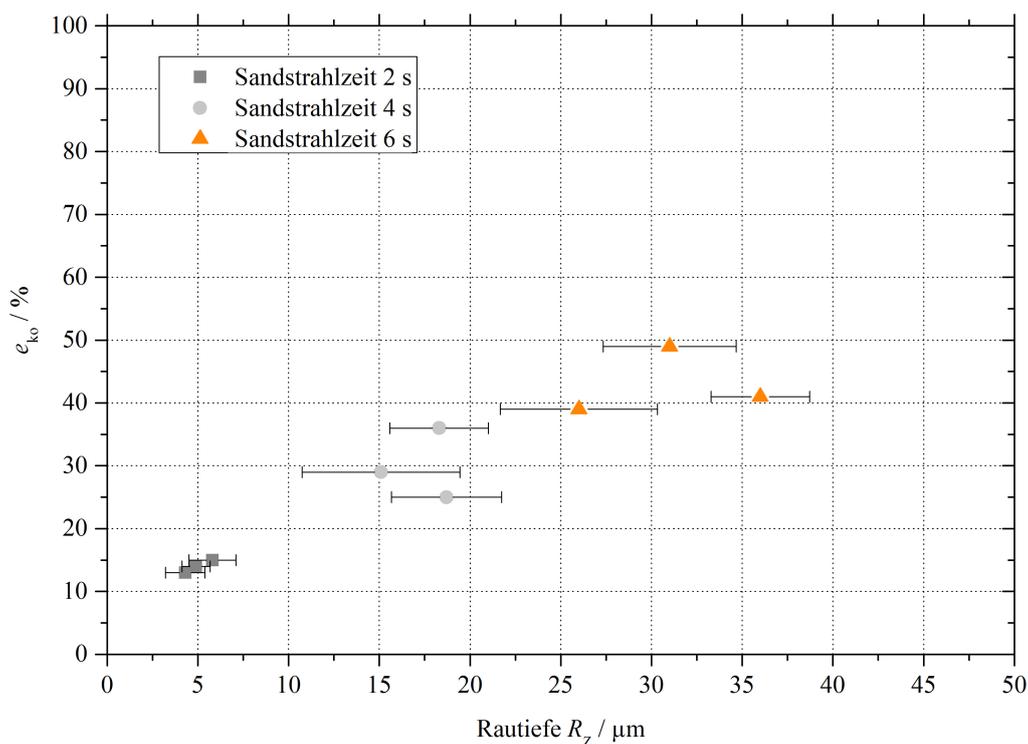


Abb. 6.55: Relativer Anteil an freigesetzter elastischer Energie für den kohäsiven Versagensmechanismus über der Oberflächenrauheit der GFK-Substrate

Fazit

Mit Hilfe der Schallemissionsanalyse lassen sich die Versagensmechanismen in der Interphase von kupferbeschichteten GFK-Substraten während des Schälversuchs genauer bewerten. Um die Topographie und somit auch die Grenzschicht der beschichteten Substrate zu variieren, wurden die

Oberflächen durch einen Sandstrahlprozess mit Aluminiumoxid vorbehandelt. Die Sandstrahlzeit variierte hierbei zwischen 2 s und 6 s. Die Oberflächenrauheiten und resultierenden Schälfestigkeiten haben gezeigt, dass differenzierbare Grenzschichtzustände in Anlehnung an die Ergebnisse aus [173] für die Schallemissionsanalyse eingestellt werden konnten. Es wurde eine Korrelation zwischen der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie und der Oberflächenrauheit bzw. Schälfestigkeit der beschichteten Substrate erarbeitet. Eine stärkere Adhäsion zwischen dem Substrat und der Beschichtung führt wie erwartet zu einer größeren freigesetzten elastischen Energie beim Versagen, die mittels der SEA aufgezeichnet werden kann [184]. Die Schallemissionsanalyse vermag somit geringe Änderungen der Schälfestigkeit zu detektieren. Diese Methode hat daher den praktischen Vorteil für die Evaluation der Versagensmechanismen von kupferbeschichteten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten eingesetzt zu werden.

Damit können durch Unterschiede von Peak-Frequenz, Frequenzverteilung und Mustererkennungsverfahren die Signale in zwei Versagensmechanismen klassifiziert werden: adhäsives und kohäsives Versagen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen nach dem Schälversuch zeigen den Trend, dass mit höherer Haftfestigkeit der Anteil an verbleibenden Kupferpartikeln auf der Substratoberfläche zunimmt. Weiterhin führt eine Zunahme der Oberflächenrauheit zu einem erhöhten Anteil an kohäsivem Versagen. Durch die Erhöhung der Sandstrahlzeit wurde die Oberflächenrauheit erhöht und ein Anstieg an kohäsivem Versagen von 15 % (bei 2 s Strahlzeit) auf 45 % (bei 6 s Strahlzeit) erreicht. Eine Quantifizierung der Anteile der einzelnen Grenzschichtversagensmechanismen ist ebenfalls möglich.

6.3 Identifikation der Versagensmechanismen unter Zugbelastung anhand der Schallemissionsanalyse

In kryogenen Speichertanks, ist der metallisierte FVK im Betrieb erheblichen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Die große Temperaturdifferenz und der erhöhte Druck im Inneren des Tanks induzieren Spannungen im Material, wodurch ein komplexer Spannungszustand entsteht. Einerseits führt die Temperaturdifferenz zu einem Spannungsgradienten über den Querschnitt. Dadurch entsteht ein Temperaturmoment, das zu Druck- und Zugspannungen führt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Faser, Matrix und Kupferschicht entstehen letztendlich interlaminare Scherkräfte in den Grenzschichten. Andererseits kommt es durch den Innendruck im Fall eines zylindrischen Druckbehälters zu einem biaxialen Spannungszustand, der Zugspannungen in axialer und radialer Richtung induziert. Diese Betriebslasten können bei einer unzureichenden Adhäsion zu Delaminationen der metallischen Beschichtung führen [190]. Mit Hilfe des uniaxialen Zugversuchs lässt sich die Spannungsverteilung in einem Druckbehälter vereinfacht darstellen. Es kann so ein einfacher und stationärer Belastungszustand abgebildet werden, da im Vergleich zum Biegeversuch beispielsweise ein homogener Spannungszustand vorliegt.

Ein Verständnis der Versagensmechanismen innerhalb des Komposits und in der Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung, ist daher sehr wichtig. Der Zugversuch allein genügt jedoch nicht, um die geschädigten Komponenten und die Entwicklung der Rissausbreitung eindeutig zu identifizieren. Insbesondere ist es nicht möglich, das Belastungsniveau zu bestimmen, bei dem die ersten Mikrorisse im Material auftreten [191]. Typische Methoden für die qualitative Charakterisierung der Versagensmechanismen im Komposit und in der Grenzschicht nach Zugversuchen sind lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Bruchfläche und der Querschnitt der getesteten Probekörper können zur Untersuchung der Faser-Matrix-Anbindung sowie der Rissausbreitung herangezogen werden. Eine Methode die zur Identifizierung und quantitativen Charakterisierung der Versagensmechanismen metallisierter FVK-Substrate unter mechanischer Belastung verwendet werden kann, ist die Schallemissionsanalyse [133].

Im folgenden Abschnitt wird daher die Identifikation der Versagensmechanismen von kupferbeschichteten FVK-Substraten unter Zugbelastung mittels der SEA untersucht und diskutiert. Analog zu Abschnitt 6.2 werden die Schadensmechanismen quantitativ charakterisiert und mit den entsprechenden Haftfestigkeiten und Grenzflächenstrukturen der FVK-Kupfer-Verbunde korreliert. Weiterhin wird ein Zusammenhang zwischen der kumulierten absoluten Schallemissionsenergie und den Oberflächeneigenschaften der Substrate sowie zwischen der Adhäsion und der Schadensentwicklung bis zum endgültigen Versagen präsentiert. Für die Untersuchungen werden die aus Abschnitt 6.2 verwendeten GFK-Substrate und Adhäsionszustände verwendet.

Die optische Untersuchung der beschichteten Substrate nach dem Zugversuch zeigt entsprechend der eingestellten Adhäsionszustände unterschiedliche Versagensbilder der Oberfläche (Abb. 6.56). Im Fall einer schwachen Adhäsion (Abb. 6.56(a)) lässt sich im Vergleich zu einer stärkeren Adhäsion (Abb. 6.56(c)) eine sehr viel größere delaminierte Fläche der Beschichtung nach dem Zugversuch erkennen. Wie in [184] gezeigt, führt eine höhere Haftfestigkeit zu einem signifi-

kanten Anstieg an kohäsivem Versagen. Es wird folglich eine größere Energie benötigt, um die Beschichtung vom GFK-Substrat zu trennen. Bezüglich der unbehandelten Probekörper war eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften aufgrund der extrem niedrigen Adhäsion nicht durchführbar und auch hier konnten keine Schallemissionssignale während des Zugversuchs detektiert werden.

(a) 2 s



(b) 4 s



(c) 6 s



Abb. 6.56: *Aufnahmen der metallisierten GFK-Substrate nach dem Zugversuch. Vorbehandlungsmethode der Substratoberflächen: Sandstrahlen mit Al_2O_3 für (a) 2 s, (b) 4 s und (c) 6 s (Düsenabstand 500 mm)*

Um die Versagensmechanismen und insbesondere die Schadensentwicklung bis zum endgültigen Versagen zu identifizieren, wurde analog zu 6.2 auch hierbei zunächst die Empfindlichkeit des Schallemissionsempfängers während der Zugversuche untersucht. Abbildungen 6.57 bis 6.60 zeigen für die entsprechenden Vorbehandlungsparameter die gemessenen Spannungs - Dehnungskurven sowie die freigesetzten kumulierten Schallemissionsenergien der unbeschichteten und metallisierten Zugproben. Es fällt zunächst auf, dass während der Schadensentwicklung in den Proben die Kurvenverläufe der absoluten Energien zwei charakteristische Bereiche offenbaren: a) Dehnung $\approx 0,3\%$ - $0,6\%$ und b) Dehnung $> 1,0\%$. Der Vergleich der Adhäsionszustände zeigt, dass eine Erhöhung der Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung und dem Substrat in weniger detektierbaren Signalen im Bereich a) resultiert (Abb. 6.58 bis 6.60). Dies suggeriert, dass mit zunehmender Adhäsion weniger Schadensereignisse stattfinden. Zudem kann für beide Bereiche a) und b) eine Erhöhung der Haftfestigkeit bei gleichzeitiger Reduktion der absoluten SE-Energie beobachtet werden. Die absolute Schallemissionsenergie entspricht der Energie, die während der Rissausbreitung und dem Versagen freigesetzt wird. Es ist zu beobachten, dass die Anzahl an SE-Signalen im Bereich b) erheblich ansteigt, was auf eine höhere Anzahl an Schadensereignisse im Material hinweist.

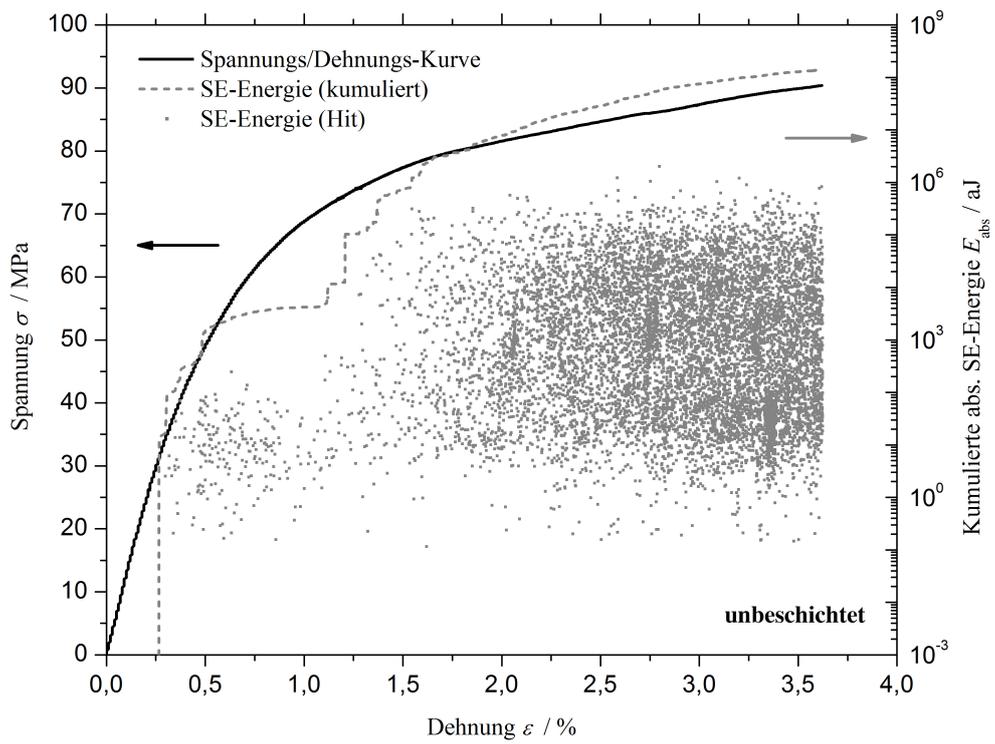


Abb. 6.57: Korrelation zwischen der Zugfestigkeit und der kumulierten absoluten SE-Energie für unbeschichtete Proben

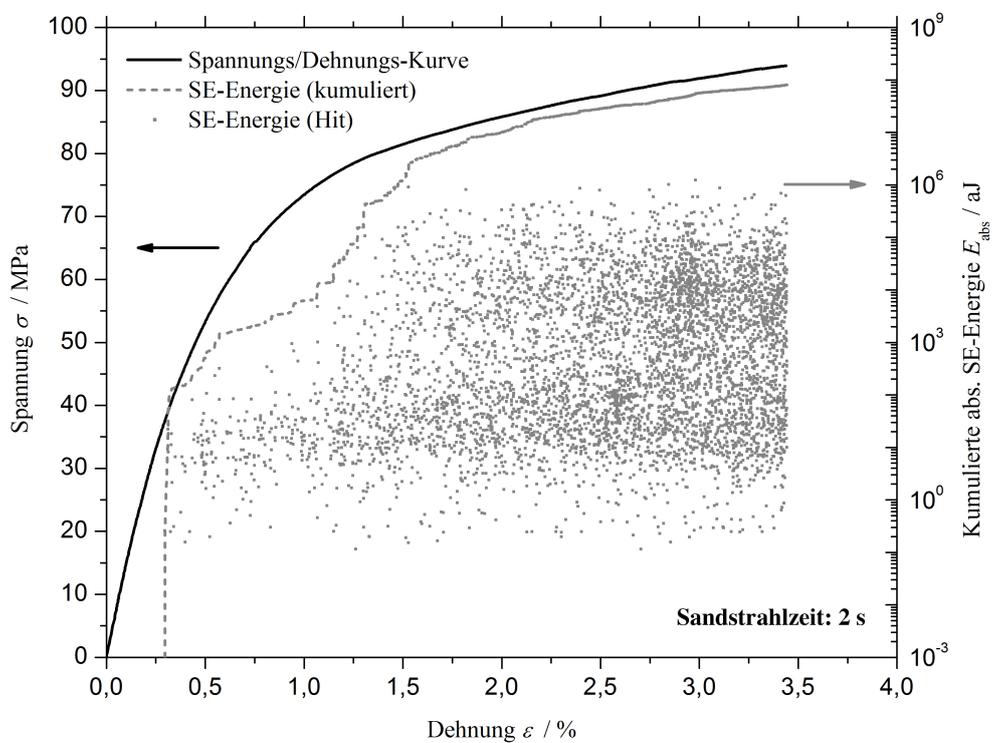


Abb. 6.58: Korrelation zwischen der Zugfestigkeit und der kumulierten absoluten SE-Energie für metallisierte Proben nach 2 s sandstrahlzeit (Düsenabstand 500 mm)

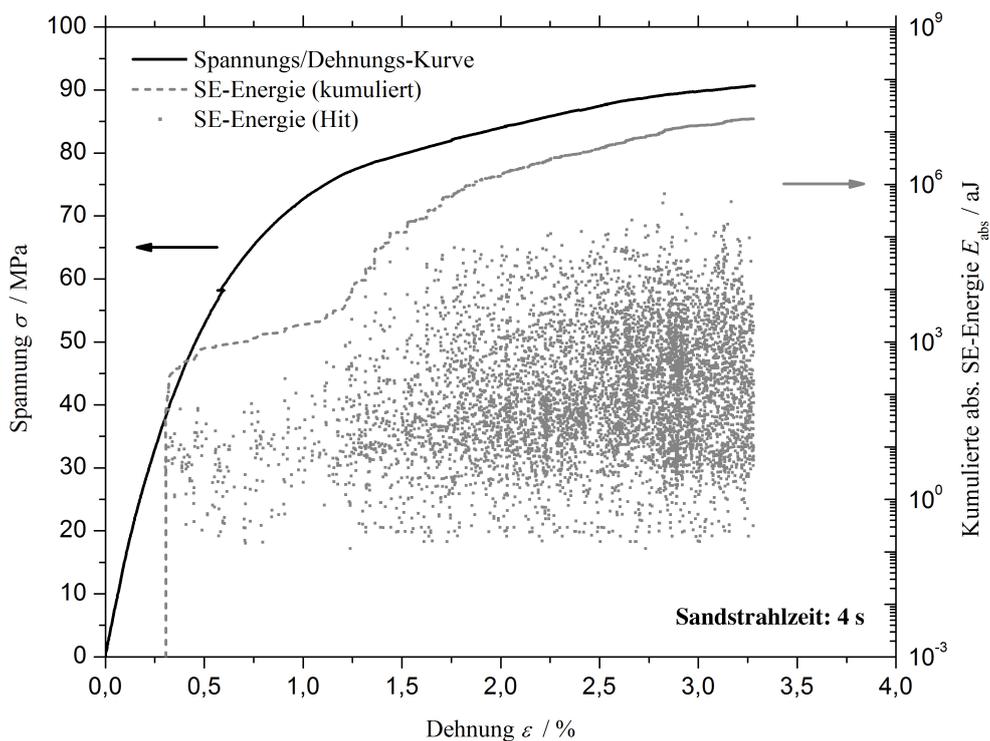


Abb. 6.59: Korrelation zwischen der Zugfestigkeit und der kumulierten absoluten SE-Energie für metallisierte Proben nach 4 s sandstrahlzeit (Düsenabstand 500 mm)

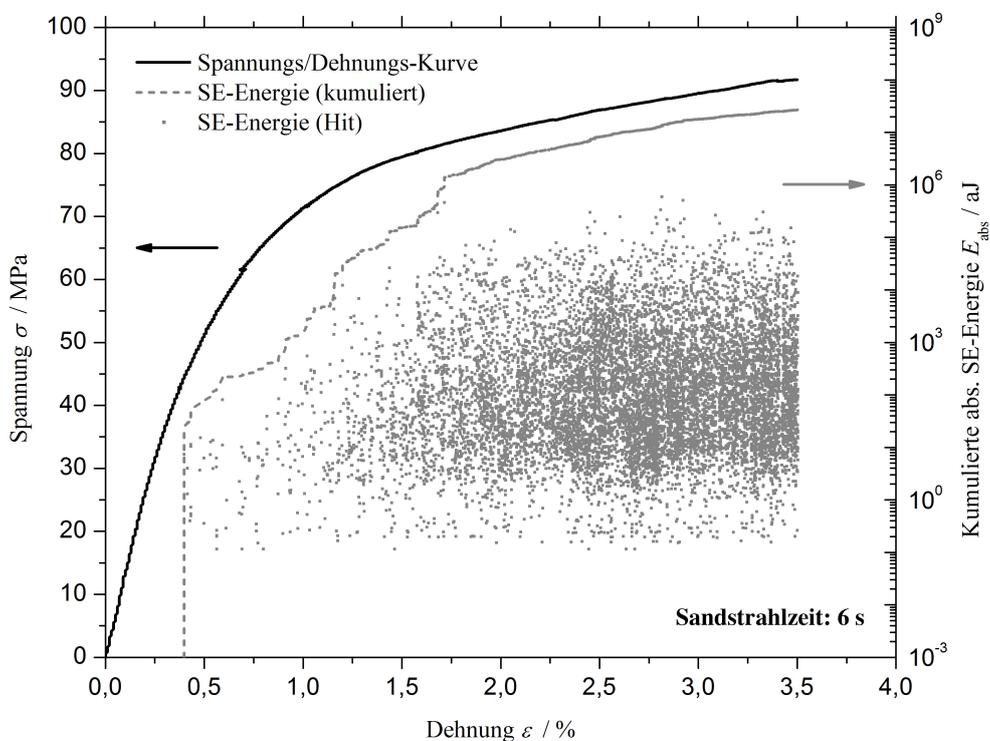


Abb. 6.60: Korrelation zwischen der Zugfestigkeit und der kumulierten absoluten SE-Energie für metallisierte Proben nach 6 s sandstrahlzeit (Düsenabstand 500 mm)

Die Ergebnisse zeigen, dass die SE-Energie durch Veränderungen in der Haftfestigkeit der Beschichtung zum Substrat beeinflusst wird. Dennoch müssen auch bei der Korrelation der SEA mit dem Zugversuch die SE-Signalparameter für eine Identifizierung der auftretenden Versagensmechanismen und folglich für eine Klassifizierung der aufgezeichneten Signale genauer betrachtet werden. Daher wurden erneut zeit- und frequenzbasierte Signalmerkmale wie die absolute Energie, Amplitude, Anzahl der Schwellwertüberschreitungen, Peak-Frequenz, Frequenzschwerpunkt, usw. für jedes aufgezeichnete SE-Signal betrachtet. Es stellte sich heraus, dass die absolute Energie, die Peak-Frequenz, der Frequenzschwerpunkt, das gewichtete Frequenzmaximum und die Wellenformanalyse mit dem Auftreten von Versagensmechanismen korreliert werden können. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, ist die Peak-Frequenzanalyse von mehreren Faktoren abhängig. Mit Ausnahme der Tiefenlage der Schallquelle sind auch in diesem Fall die Parameter Sensortyp, Dicke des Substrats und Bandbreite des Equipments konstant und daher vernachlässigbar. Die Tiefenlage der Schallquelle ist bei Matrixrissen, Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen und Faserbrüchen in Bezug auf die Substratdicke nicht konstant und kann demnach einen Einfluss auf die Veränderungen der Peak-Frequenz haben. Die untersuchten Substrate haben jedoch eine maximale Dicke von 2 mm. In Anbetracht der Tatsache, dass der Ort der Schallquelle von der Dicke des Materials abhängig ist, hätte man bei den Probekörpern eines Substrats eine hohe Varianz in den gemessenen Frequenzspektren erwartet. Es wurden mindestens sechs Probekörper pro Material getestet und die Standardabweichung innerhalb der Prüfserien war sehr gering. Obwohl nicht sichergestellt werden kann, dass die Tiefenlage der Schallquelle konstant bleibt, sind in diesem konkreten Fall daher die Variationen der Tiefenlage und folglich der Einfluss auf die Peak-Frequenz vernachlässigbar.

Abbildung 6.61 zeigt die Korrelation zwischen der Spannungs-Dehnungskurve und den entsprechenden extrahierten Peak-Frequenzen einer repräsentativen Zugprobe für den unbeschichteten Fall und für die sandgestrahlten GFK-Substrate. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die entsprechende Frequenzverteilung der Peak-Frequenzen dargestellt, in der charakteristische Frequenzbänder festgestellt werden können. Im Vergleich der unbeschichteten (Abb. (a)) mit den beschichteten Proben (Abb. (b), (c) und (d)) lassen sich Unterschiede in dem Frequenzintervall von $f_p = 180 - 200$ kHz und $f_p = 400 - 600$ kHz erkennen. Eine große Anzahl an SE-Signalen treten innerhalb dieser Frequenzintervalle nur bei den metallisierten Proben auf. Es wird angenommen, dass diese Signale dem Grenzschichtversagen zwischen der metallischen Beschichtung und dem Substrat entsprechen. Jedoch ist die Verwendung eines SE-Signalparameters für die Klassifizierung und Identifizierung der Versagensmechanismen nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden wie in 6.2 bestimmte Frequenzanteile (*partial power*) gewählt (Tab. 5.7). Es wurden aufgrund der Frequenzverteilung und der Tatsache, dass bis zu vier Schadensmechanismen erwartet werden (Matrixrisse, Faser-Matrix-Versagen, Faserbrüche und Grenzschichtversagen zwischen der Beschichtung und dem Substrat), entsprechend vier *partial powers* gewählt. Im Anschluss erfolgte die Hauptachsentransformation und die Normierung der extrahierten Merkmale bezüglich ihrer Varianz [157].

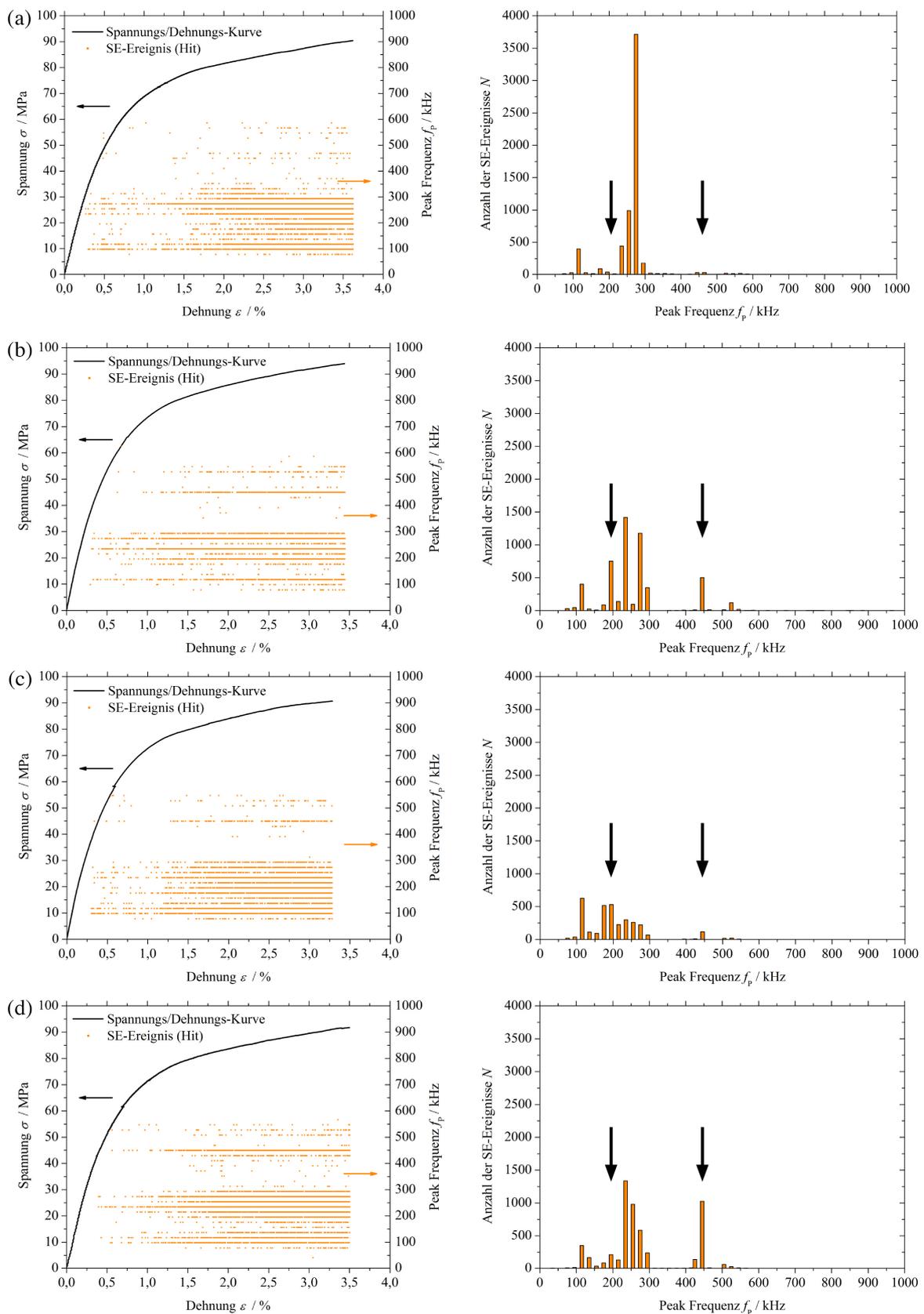


Abb. 6.61: Korrelation zwischen der Zugfestigkeit und den entsprechenden extrahierten Peak-Frequenzen und der Frequenzverteilung für (a) unbeschichtete Proben und metallisierte Proben nach (b) 2 s, (c) 4 s und (d) 6 s Sandstrahlzeit

Abbildung 6.62 zeigt die Differenz der berechneten numerischen Parameter R und τ in Abhängigkeit von der vorgegebenen Klassenanzahl für die unbeschichtete Probe und die sandgestrahlten und metallisierten Substrate. Für die auf der y-Achse dargestellte Differenz von R und τ steht ein niedriger Wert für eine gute Qualität der Klassifizierung. Es kann ein eindeutiges numerisches Optimum für alle Materialien bestimmt werden. Die Anwendung der numerischen Evaluation nach [164, 168] mit Hilfe der nach Davies und Bouldin bzw. Bow definierten Parameter R und τ [169–171] resultiert in drei unterscheidbaren Wellenformtypen für die unbeschichteten und in vier für die beschichteten Proben.

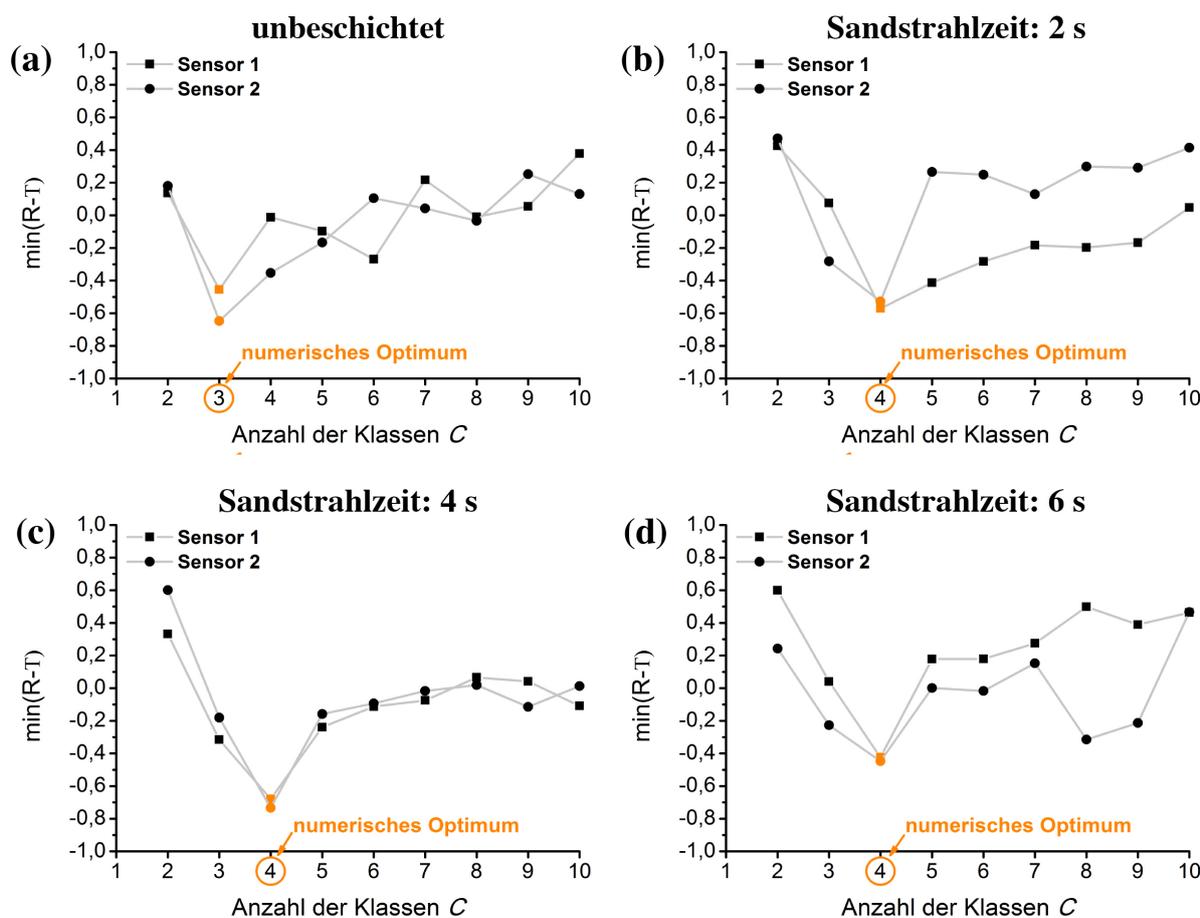


Abb. 6.62: Heuristisches Kriterium R und τ in Abhängigkeit von der definierten Klassenanzahl: Evaluation der Klassifizierungsgüte für die (a) unbeschichteten und metallisierten Proben nach (b) 2 s (c) 4 s und (d) 6 s Sandstrahlzeit (Düsenabstand: 500 mm)

In den Abbildungen 6.63 bis 6.66 ist die Klassifizierung der kumulierten absoluten SE-Energie über der Dehnung der Probekörper dargestellt. Es wird außerdem der Zugspannungsverlauf der Materialien gezeigt. Wie bereits erwähnt, führt die Klassifizierung anhand der beschriebenen Wellenformmerkmalen und Mustererkennungsverfahren [154] zu drei Klassen für die unbeschichteten und vier Klassen für die metallisierten Proben. Im Fall der unbeschichteten Proben können die identifizierten drei Klassen dem Matrix- und Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen sowie Faserbrüchen zugeordnet werden. Diese Klassifizierung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen

aus [191] überein. Somit ist die vierte Klasse dem Grenzschichtversagen zwischen der Beschichtung und dem Substrat zugeordnet. Es sei hier angemerkt, dass das Versagen der Beschichtung nicht klassifiziert werden konnte. Die Bruchdehnung der Kupferschicht ist signifikant höher als die des Substrats ($\varepsilon_{Cu}/\varepsilon_{FVK} \approx 3,2$) und daher ist dieser Mechanismus irrelevant. Außerdem ist die Dicke der Beschichtung in Bezug auf die Substratdicke vernachlässigbar gering, sodass die Kupferschicht keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten der metallisierten Substrate hat. Dieser Aspekt steht im Einklang mit den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen der unbeschichteten und beschichteten Proben wie in Abbildung 6.57. Zusätzlich sind die SE-Signale zwischen 0 % Dehnung und der Dehnung bei der Zugfestigkeit aufgezeichnet worden. Beschichtungsversagen trat ausschließlich nach dem Substratversagen auf, was kurz nach dem Überschreiten der Dehnung bei der Zugfestigkeit erfolgt. Während dieser kurzen zeitlichen Periode ist eine Analyse der aufgezeichneten Signale sehr schwer bis gar nicht möglich, da es zu einer Superposition aller auftretenden Versagensmechanismen kommt. Dadurch ist es schwierig, potenzielle Signale, die aus dem Beschichtungsversagen resultieren, zu klassifizieren [129].

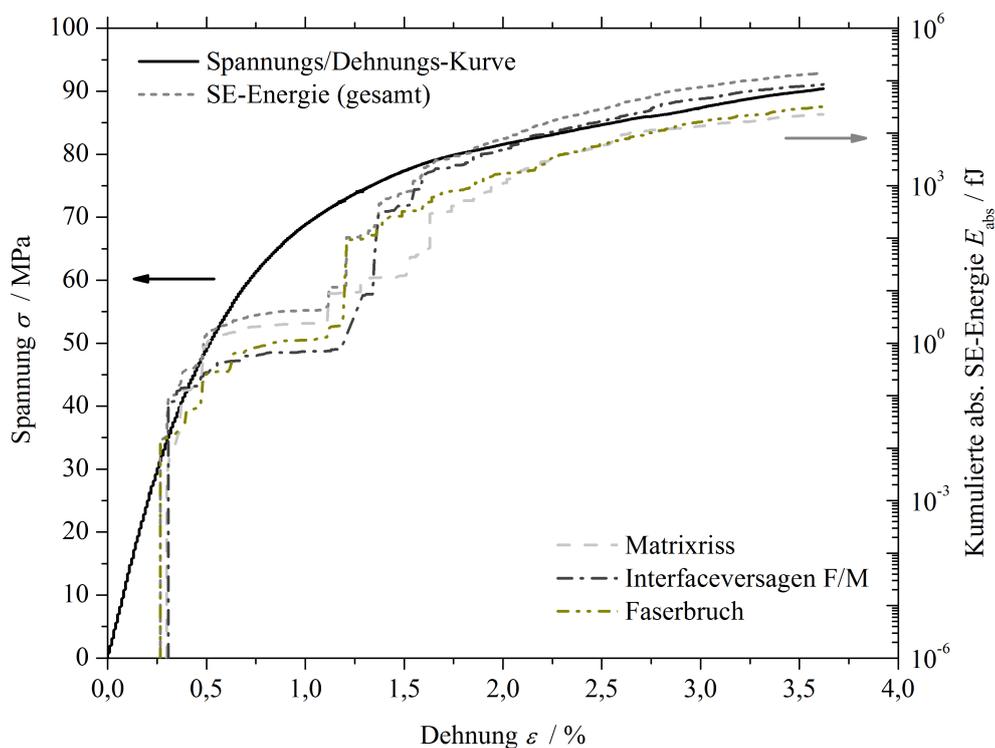


Abb. 6.63: Zugspannungsverlauf und kumulierte absolute SE-Energie der klassifizierten Versagensmechanismen von unbeschichteten Proben

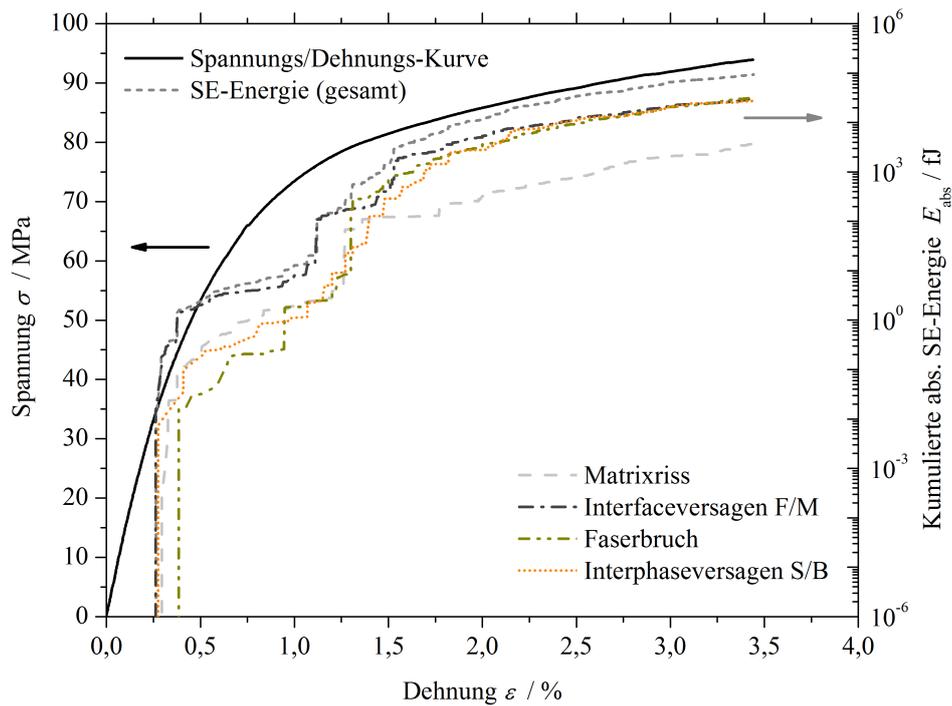


Abb. 6.64: Zugspannungsverlauf und kumulierte absolute SE-Energie der klassifizierten Versagensmechanismen von metallisierten Proben nach 2 s Sandstrahlzeit (Düsenabstand: 500 mm)

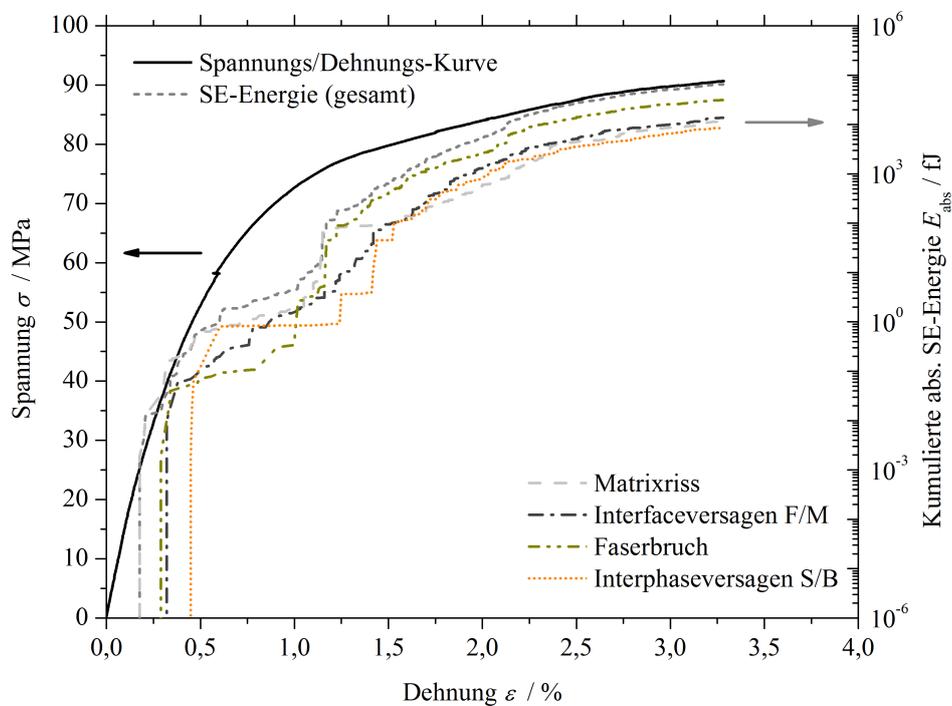


Abb. 6.65: Zugspannungsverlauf und kumulierte absolute SE-Energie der klassifizierten Versagensmechanismen von metallisierten Proben nach 4 s Sandstrahlzeit (Düsenabstand: 500 mm)

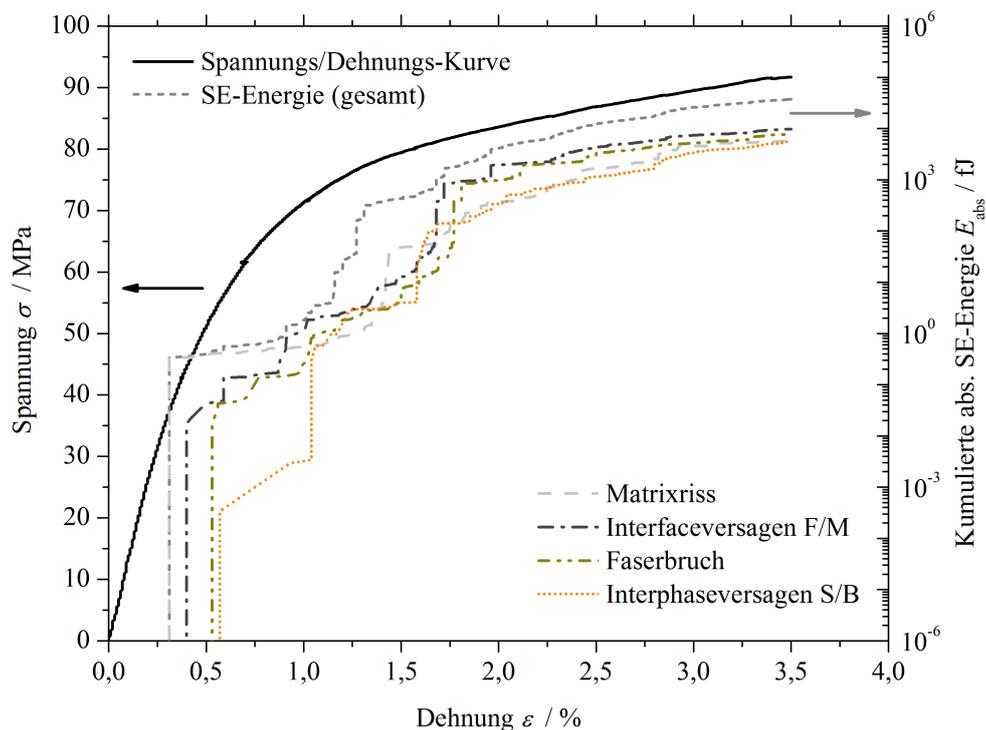


Abb. 6.66: Zugspannungsverlauf und kumulierte absolute SE-Energie der klassifizierten Versagensmechanismen von metallisierten Proben nach 6 s Sandstrahlzeit (Düsenabstand: 500 mm)

Zu Beginn der Schädigung kann der dominierende Versagensmechanismus dem Matrix- und Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen zugeordnet werden. Der quasistatische Zugversuch von Faserverbundkunststoffen mit einem Lagenaufbau von $\pm 45^\circ$ zur Belastungsrichtung generiert durch Schubbeanspruchung Zwischenfaserbrüche (Zfb) im Laminat und induziert maximale interlamina-re Schubspannungen an der Faser-Matrix-Grenzfläche [192]. Der Zwischenfaserbruch erstreckt sich zwischen den Fasern, entweder durch die Matrix und/oder in der Faser-Matrix-Grenzfläche. Der zugehörige Riss durchtrennt die betreffende Faserschicht meist vollständig, sodass von den Zwischenfaserbrüchen Delaminationen als Schichtentrennungen ausgehen, wie in Abbildung 6.67 zu sehen.

Dieser Mechanismus ist vor allem bei einer schwachen Faser-Matrix-Anbindung stark ausgeprägt. Zusätzlich zur Delamination treten Matrixrisse senkrecht zur Belastungsrichtung auf, wodurch sich die Richtung des Risswachstums relativ zu den äußeren Schichten bis schließlich zur Oberfläche hin ändert (Abb. 6.68). Der Riss wird sich dann, im Fall einer schwachen Haftfestigkeit der Kupferbeschichtung, entlang der Grenzfläche fortpflanzen. Dies führt zu einer größeren Delamination der Beschichtung. Unabhängig von der Kupferadhäsion jedoch beginnt der Schaden mit Zwischenfaserbrüchen im Inneren des Laminats und wächst mit zunehmender Belastung zur Oberfläche (Abb. 6.69).

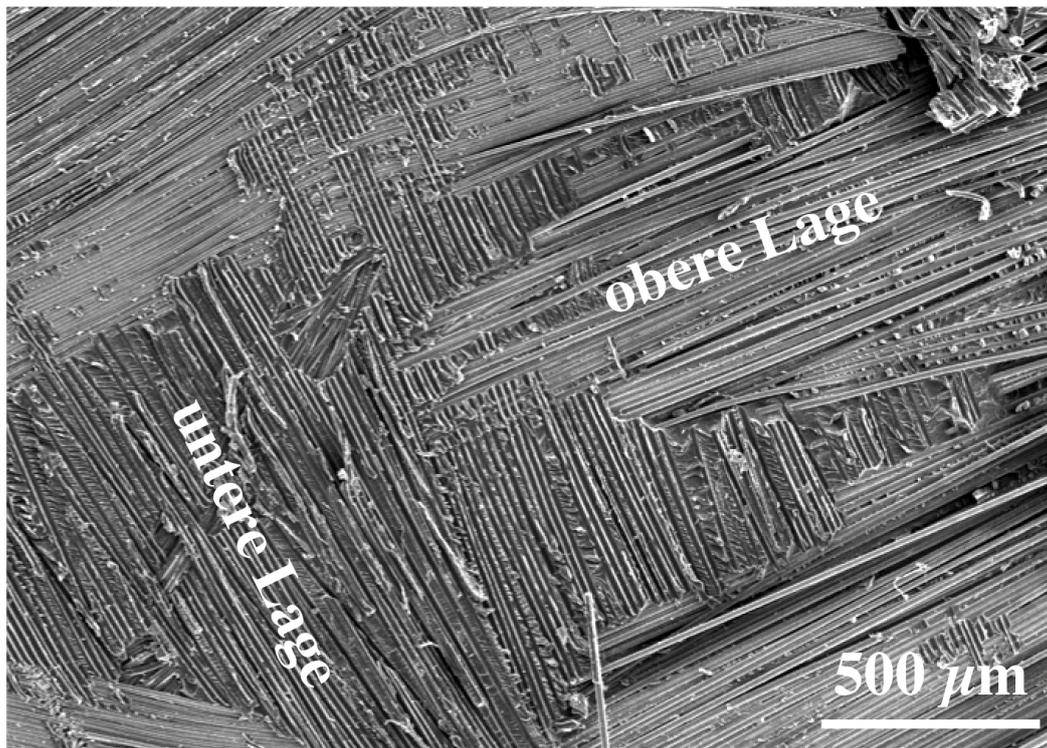


Abb. 6.67: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche einer $\pm 45^\circ$ glasfaserverstärkten Epoxidharzprobe nach dem Zugversuch

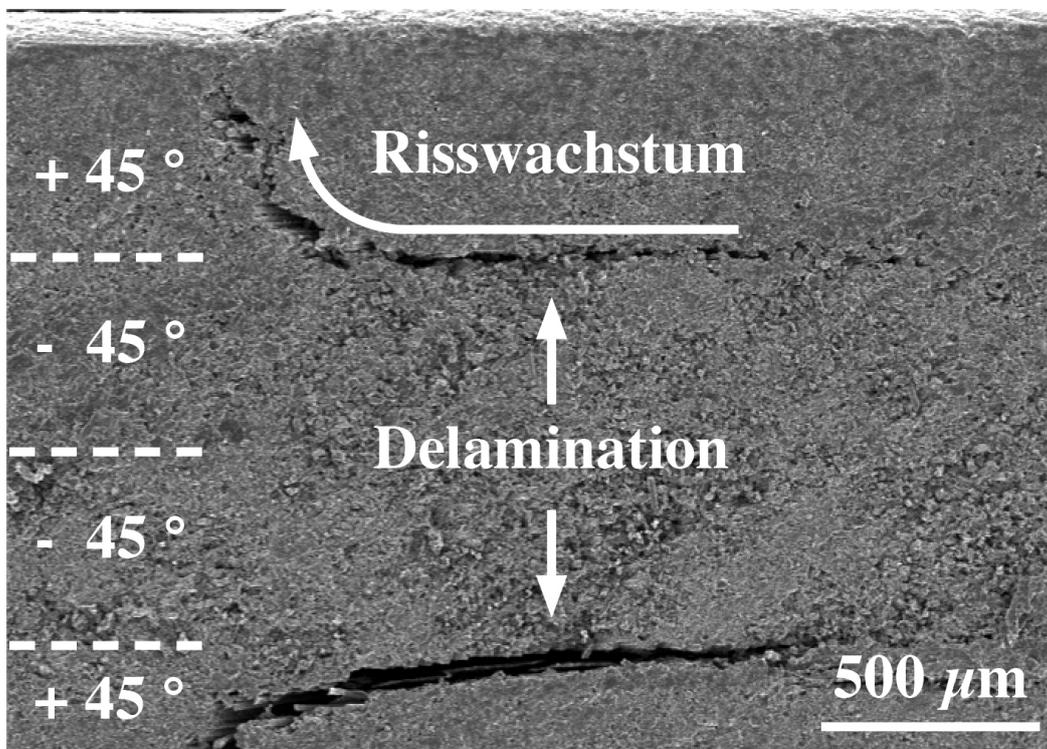


Abb. 6.68: REM-Aufnahme der Bruchzone im Querschnitt einer beschichteten $\pm 45^\circ$ glasfaserverstärkten Epoxidharzprobe nach dem Zugversuch

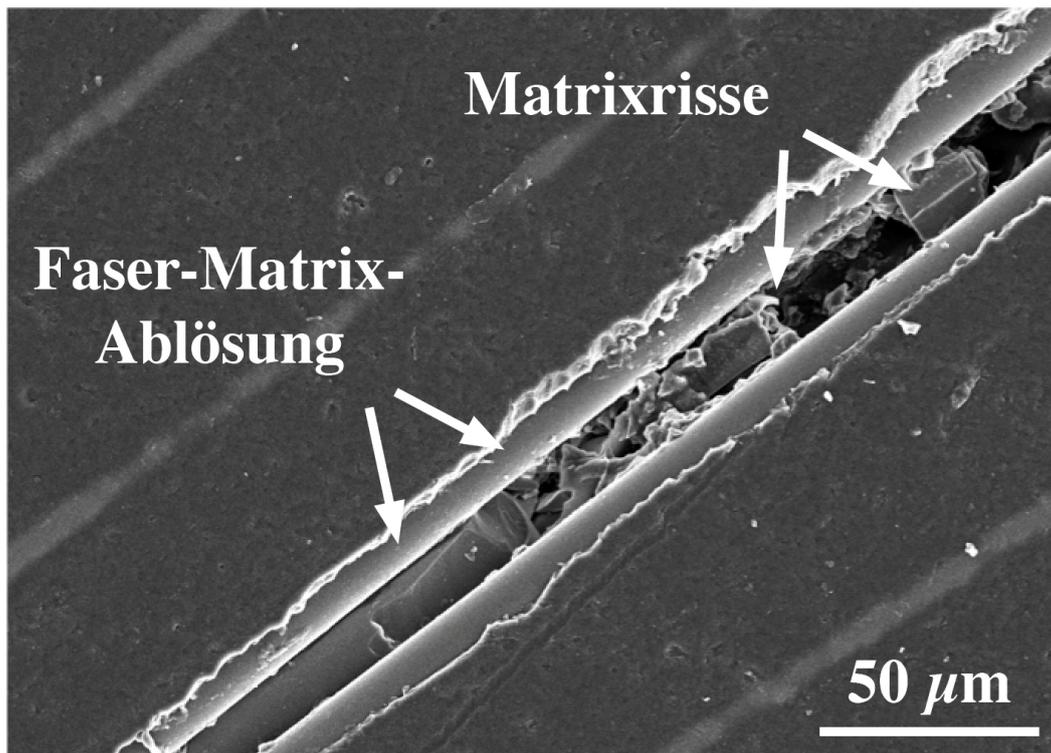


Abb. 6.69: REM-Aufnahme der Oberfläche einer $\pm 45^\circ$ glasfaserverstärkten Epoxidharzprobe in der Bruchzone nach dem Zugversuch

Mit Hilfe der Modal- und FFT-Analyse soll eine eindeutige Identifikation der Versagensmechanismen aus dem Substrat und der Grenzphase erfolgen. Ein Vergleich der Wellenformen und Frequenzspektren der einzelnen Klassen unterstützt die Identifikation der zugeordneten Schadensmechanismen. Abbildung 6.70 zeigt die gemittelten und normierten Wellenformen (links) und die entsprechenden durch Fourier-Transformation berechneten Frequenzspektren (rechts) der klassifizierten Schadensmechanismen. In den Wellenformen sind die dominanten Plattenwellenmoden S_0 - und A_0 -Mode gekennzeichnet. Der schnellere S_0 -Mode startet bei $0 \mu\text{s}$ und ist bis etwa $15 \mu\text{s}$ der dominierende Mode. Der anschließende A_0 -Mode erstreckt sich etwa innerhalb eines Intervalls zwischen $15 - 60 \mu\text{s}$. Nach einer Signaldauer von etwa $60 \mu\text{s}$ fließen erste Reflexionen (R) in das Signalmuster ein. [187]. Die Frequenzspektren enthalten die Lage der Peak-Frequenz und des Frequenzschwerpunktes.

Das als Matrixversagen klassifizierte Signal ist durch eine hohe Intensität niederfrequenter Anteile charakterisiert, was deutlich an der Lage der Peak-Frequenz ($f_p = 99 \text{ kHz}$) und des Frequenzschwerpunktes ($f_c = 176 \text{ kHz}$) erkennbar ist. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen aus [143, 158, 193–195]. Weiterhin haben Sause et al. und Lee et al. [160, 188] mit Experimenten und Simulation gezeigt, dass ein größerer Winkel zwischen der Faserorientierung und Belastungsrichtung, einen höheren A_0 -Mode-Anteil im Matrixsignal nach sich zieht. Wie in Abbildung 6.68 dargestellt, verläuft der Riss asymmetrisch zur Mittelebene. Asymmetrisches Risswachstum generiert bevorzugt Biegewellen, welche sich dementsprechend im detektierten Signal mit einem dominierenden A_0 -Mode bemerkbar machen [187].

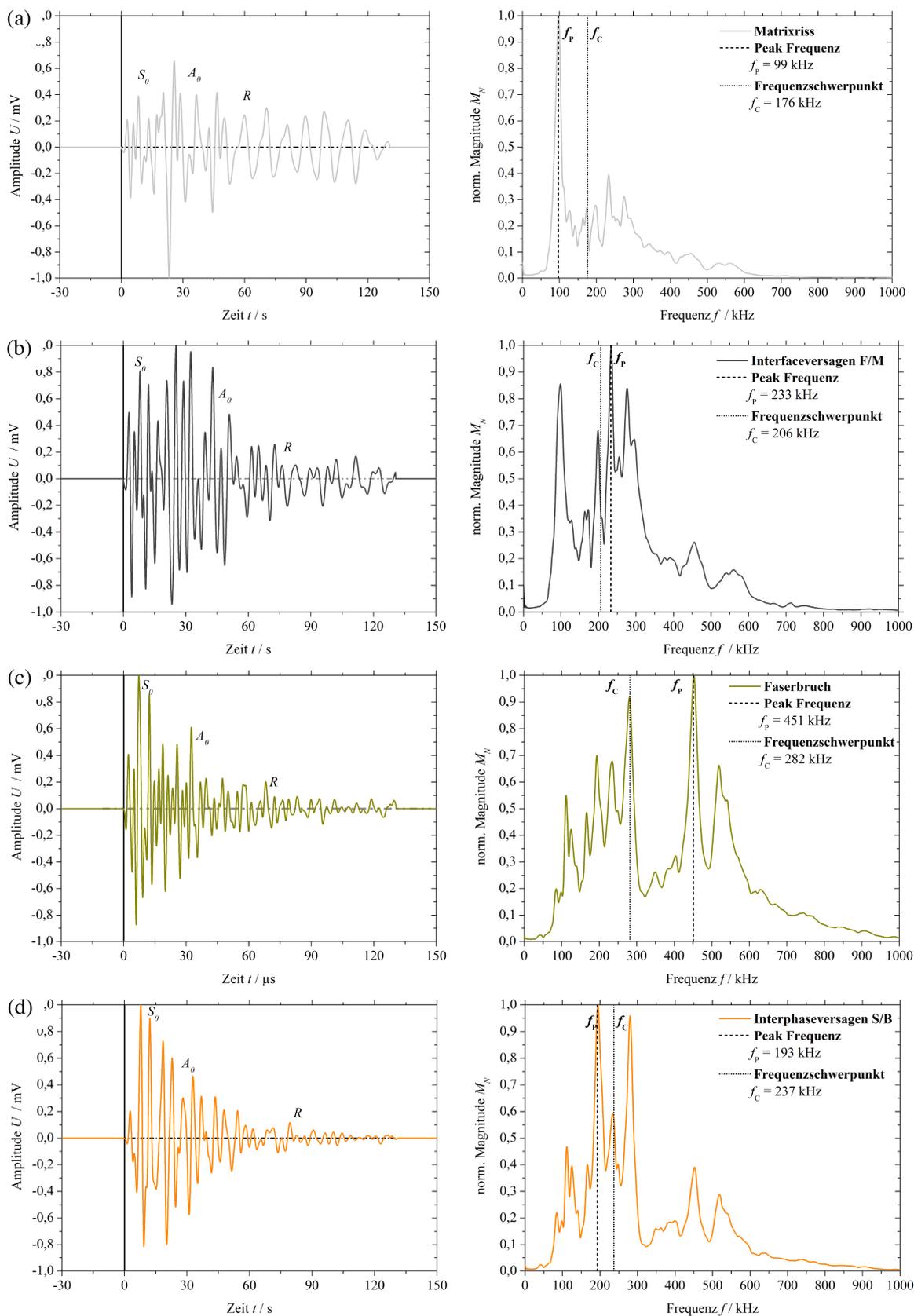


Abb. 6.70: Gemittelte Wellenform (links) und gemittelttes Frequenzspektrum (rechts) der klassifizierten Versagensmechanismen für (a) Matrixrisse, (b) Faser-Matrix-Interface-Versagen, (c) Faserbrüche und (d) Grenzschichtversagen zwischen Substrat und Beschichtung

Charakteristisch für das als Faser-Matrix-Interface-Versagen klassifizierte Signal ist die höhere Peak-Frequenz ($f_p = 233$ kHz) und der höhere Frequenzschwerpunkt ($f_c = 206$ kHz). Der S_0 - und A_0 -Mode-Anteil ist stärker ausgeprägt, was typisch für dieses Signalmuster ist [187]. Im Gegensatz zum Matrixversagen haben die Signale im Mittel eine längere Signaldauer. Außerdem sollten sich in der Frequenzanalyse des Faser-Matrix-Interface-Versagens einige Anteile an höherfrequenten Faservibrationen zeigen. Das klassifizierte Signal enthält jedoch eine niedrige Intensität an höheren Oszillationen über 350 kHz. Dieser Effekt kann auf eine schwache Faser-Matrix-Anbindung zurückgeführt werden [141, 142, 196]. Um dies zu bestätigen, wurden Zugversuche an glasfaserverstärkten Epoxidharzsystemen mit einer Faserorientierung von 90° zur Belastungsrichtung durchgeführt. In Abbildung 6.71 sind die REM-Aufnahmen der Bruchoberfläche einer Probe nach dem Zugversuch dargestellt. Anhand der Aufnahmen wird die schwache Faser-Matrix-Anbindung deutlich. Auf den Faseroberflächen lassen sich nahezu keine Matrixrückstände erkennen. Das bedeutet, dass sich die Matrix an der Bruchfläche fast vollständig von den Fasern gelöst und die Grenzfläche adhäsiv versagt hat. Bei einer schwachen Faser-Matrix-Anbindung ist die Intensität der Oszillationen über 350 kHz zu schwach, um von dem SE-System erfasst zu werden.

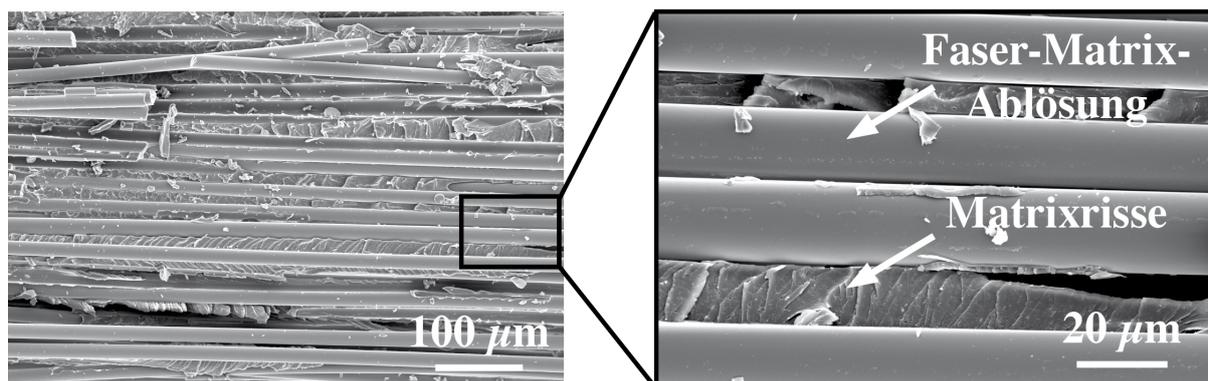


Abb. 6.71: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche einer 90° glasfaserverstärkten Epoxidharzprobe nach dem Zugversuch

Die als Faserbrüche klassifizierten Signale zeigen sehr kurze Signalzeiten, die auf die sehr kurzen Relaxationszeiten (Zeit des Spannungsabbaus) zurückgeführt werden können. Nach [141] ist die Relaxationszeit umgekehrt proportional zu den Relaxationsfrequenzen, die im Vergleich zu den Frequenzen aus Matrix- und Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen signifikant hoch sind ($f_c = 282$ kHz). Weiterhin ist diese Signalklasse durch eine sehr hohe Peak-Frequenz charakterisiert ($f_p = 451$ kHz), die sehr gut mit den Ergebnissen aus [146, 148, 151, 152, 191] übereinstimmt. Die als Grenzschichtversagen zwischen Substrat und Beschichtung klassifizierten Signale zeigen einen geringen S_0 -Mode-Anteil, wohingegen verstärkt Biegewellen generiert werden, die an dem großen A_0 -Mode-Anteil zu erkennen sind. Diese Signalform ist typisch für Delaminationen [187]. Weiterhin liegt die Peak-Frequenz ($f_p = 193$ kHz) zwischen den Peak-Frequenzen aus Matrix- und Faser-Matrix-Interface-Versagen. Darüber hinaus können einige größere Ausmaße in dem Frequenzbereich zwischen 400 - 600 kHz beobachtet werden. Dies korreliert sehr gut mit der Peak-Frequenzanalyse der vorbehandelten und beschichteten Proben (Abb. 6.61). Das Auftreten

von höheren Frequenzen innerhalb der beschriebenen Bereiche in den Spektren kann auf kohäsives Versagen zwischen der Beschichtung und den Fasern zurückgeführt werden. Wie in [173] gezeigt, führt intensives Sandstrahlen zum Freilegen der Fasern an der Oberfläche. In einem solchen Fall kommt es zu einer erhöhten Adhäsion der Beschichtung bei direktem Kontakt mit den freigelegten Fasern und somit möglicherweise zu kohäsivem Versagen während der mechanischen Belastung [184].

Aufgrund des multi-resonanten Verhaltens der WD-Breitbandsensoren ist es - wie bereits beschrieben - wahrscheinlich, dass die Peak-Frequenz durch die Resonanzen der Sensoren dominiert wird. Daher wurde zusätzlich das gewichtete Frequenzmaximum untersucht, um die Ergebnisse aus der Peak-Frequenzanalyse zu unterstützen und um die Frequenzanalyse im Allgemeinen nicht durch die verwendeten Sensoren zu verfälschen. Tabelle 6.7 zeigt die Ergebnisse der berechneten gewichteten Frequenzmaxima für jeden klassifizierten Versagensmechanismus. Die Ergebnisse zeigen, dass die gewichteten Frequenzmaxima sehr gut mit den Peak-Frequenzen und Frequenzschwerpunkten korrelieren.

Tab. 6.7: *Berechnetes gewichtetes Frequenzmaximum der klassifizierten Versagensmechanismen*

Klassifizierter Versagensmechanismus	Gewichtetes Frequenzmaximum $\langle f_p \rangle$ [kHz]
Matrixrisse	132
Faser-Matrix-Interface-Versagen	219
Faserbrüche	357
Grenzschichtversagen Substrat-Beschichtung	214

Der Einfluss der Kupferadhäsion auf das Grenzschichtversagen zwischen der Beschichtung und dem Substrat und der Schadensentwicklung nach dem Substratversagen ist in Abbildung 6.72 dargestellt. Die Abbildung zeigt die lokalisierten Signale des Grenzschichtversagens über dem Messbereich während des Zugversuchs und die entsprechenden Probekörper für jeden Sandstrahlparameter. Der Vergleich der unterschiedlichen Sandstrahlzeiten und resultierenden Versagensmechanismen macht deutlich, dass ein Anstieg der Sandstrahlzeit in einer geringeren Anzahl an gemessenen SE-Ereignissen aus dem Grenzschichtbereich resultiert. Weiterhin kann entsprechend eine kleinere geschädigte Fläche beobachtet werden, die in den Fotos der zugehörigen Proben gezeigt ist. Die Veränderung der Schadensbilder und der Anzahl der SE-Ereignisse kann auf die Veränderung der Oberflächentopographie und resultierenden Schälffestigkeit zurückgeführt werden. Eine erhöhte Sandstrahlzeit bewirkt einen Anstieg in der Oberflächenrauheit und folglich in der Schälffestigkeit, da die zusätzlich generierten Verankerungspunkte und Hinterschneidungen zu einer Verstärkung der mechanischen Adhäsion beitragen [173, 184]. Die Grenzschicht ist daher resistenter gegenüber Rissen, deren Ursprung im Substrat liegt. Somit wird das Versagen der Grenzschicht verzögert bzw. zu höheren Dehnungen hin verschoben.

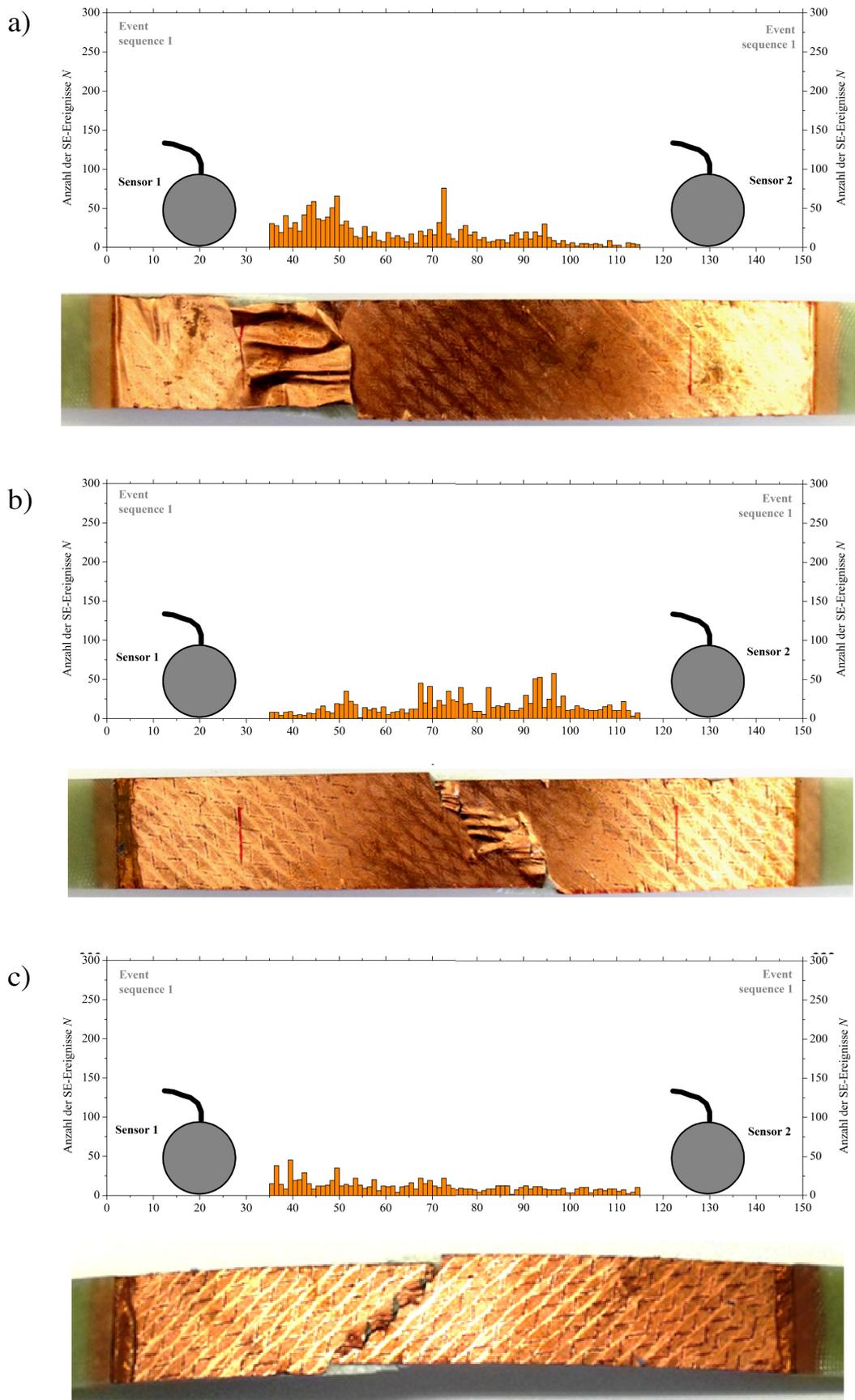


Abb. 6.72: Lokalisierte Signale des Grenzschichtversagens über dem Messbereich während des Zugversuchs mit entsprechenden Probekörpern für (a) 2 s, (b) 4 s und (c) 6 s Sandstrahlzeit

Dieser Effekt lässt sich anhand der SE-Analyse quantifizieren, da die entsprechenden Signale bei höheren Dehnungen emittiert und registriert werden (Abb. 6.63). Diese Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, die Oberflächentopographie und die Schälfestigkeit der metallisierten glasfaserverstärkten Epoxidharzsysteme mit der Schallemissionsanalyse zu korrelieren. Daher kann das Grenzschichtversagen zwischen der Beschichtung und dem Substrat und die Schadensentwicklung bis zum Substratversagen unter Zugbelastung identifiziert werden.

Nach durchgeführter Identifikation und Verifizierung der einzelnen Versagensmechanismen wurden die relativen energetischen Schädigungsanteile des Grenzschichtversagens zwischen Substrat und Beschichtung bezogen auf die jeweilige Gesamtsumme für jeden Adhäsionszustand bestimmt. Die Anteile wurden jeweils anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$e_{SB} = \frac{E_{SB}}{E_{ges}} 100 \% = \frac{E_{SB}}{E_M + E_{FM} + E_F + E_{SB}} 100 \%. \quad (6.2)$$

Dabei ist

e_{SB} : relativer Anteil des Grenzschichtversagens zwischen Substrat und Beschichtung;

E_M : freigesetzte elastische Energie aus Matrixrissen;

E_{FM} : freigesetzte elastische Energie aus Faser-Matrix-Interface-Versagen;

E_F : freigesetzte elastische Energie aus Faserbrüchen;

E_{SB} : freigesetzte elastische Energie aus Grenzschichtversagen Substrat-Beschichtung;

E_{ges} : gesamte freigesetzte elastische Energie.

Abbildung 6.73 zeigt die berechneten relativen Anteile des Grenzschichtversagens in Bezug auf die SE-Energie. Die Energiebilanz zeigt, dass bei Proben mit einer schwachen Grenzschicht (Sandstrahlzeit: 2 s) im Vergleich zu Proben mit stärkeren Grenzschichthaftungen (Sandstrahlzeit: 4 s und 6 s) tendenziell eine höhere Menge an SE-Energie freigesetzt wird. Aus den SE-Aktivitätsbetrachtungen geht hervor, dass erste Schädigungen im Substrat auftreten. Risse wandern mit zunehmender Versuchsdauer zur Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung. Bei schwacher Adhäsion können Risse entlang der leicht aufgerauten und nahezu ebenen Grenzfläche wandern. Bei stärkerer Adhäsion werden Risse in den rauerer Oberflächenstrukturen in der Grenzschicht früher gestoppt und es wird somit weniger SE-Energie durch adhäsiven Rissfortschritt in der Grenzschicht freigesetzt.

Während bei den Schälversuchen die Gesamtsumme an freigewordener SE-Energie mit zunehmender Adhäsion zunimmt und bei höheren Rauheiten ein Plateau erreicht, nimmt die SE-Energie bei den Zugversuchen und zunehmender Adhäsion tendenziell ab. Bei den Schälversuchen ist das Ziel, die mechanischen Eigenschaften der Grenzschicht durch Schälvorgänge zu ermitteln. Je stärker die Adhäsion, desto mehr Energie gilt es einzubringen und desto mehr elastische Energie wird während des Abziehvorgangs freigesetzt, welche vom SE-Messsystem gemessen werden kann. Bei den quasistatischen Zugversuchen wird stets die gleiche Menge an mechanischer

Energie eingebracht. Die mechanischen Eigenschaften der metallisierten FVK-Substrate hängen nämlich aufgrund der geringen Dicke und der signifikant höheren Dehnung der Kupferschicht ausschließlich von dem Substrat ab, sodass die Zugeigenschaften unabhängig von den eingestellten Adhäsionszuständen sind.

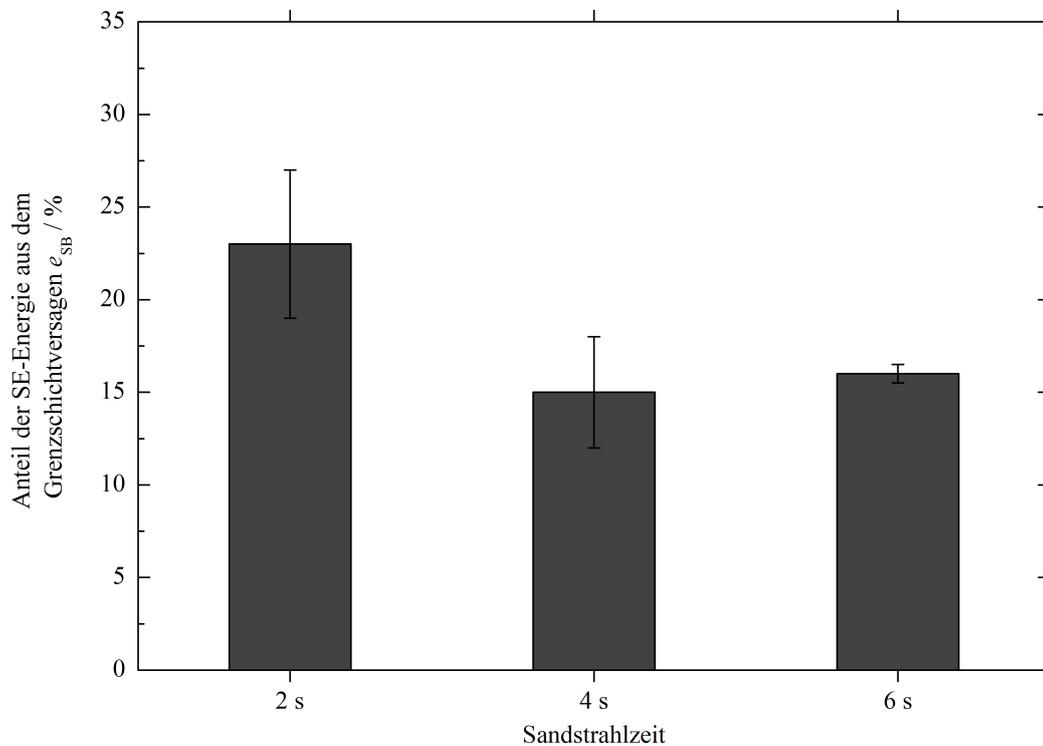


Abb. 6.73: Relativer Anteil an freigesetzter elastischer Energie aus dem Grenzschnittversagen der metallisierten GFR-Substrate nach dem Zugversuch

Fazit

Es konnte erfolgreich eine Korrelation zwischen der kumulierten absoluten SE-Energie und dem mechanischen Verhalten der unbeschichteten und beschichteten Materialien hergestellt werden. Eine stärkere Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Substrat, die über eine Vergrößerung der Oberflächenrauheit erzielt wurde, führt zu einer geringeren freigesetzten elastischen Energie aus dem Grenzschnittversagen. Es hat sich gezeigt, dass Veränderungen in der Adhäsion der Beschichtung einen signifikanten Einfluss auf die absolute SE-Energie haben. Die Methode ist daher geeignet, um die Versagensmechanismen kupferbeschichteter glasfaserverstärkter Epoxidharzsubstrate unter Zugspannung zu untersuchen.

Des Weiteren können die Signale durch die Anwendung von Mustererkennungsverfahren in drei Versagensmechanismen bei den unbeschichteten und in vier Versagensmechanismen bei den metallisierten Proben während des Zugversuchs klassifiziert werden: a) Matrixrisse, b) Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen, c) Faserbrüche und d) Grenzschnittversagen Substrat-Beschichtung. Ergebnisse aus Wellenform- und Frequenzanalyse der klassifizierten Signale unterstützen die identifizierten Versagensmechanismen. Zudem bestätigen auflicht- und rasterelektronenmikroskopi-

sche Aufnahmen der getesteten Proben und Bruchoberflächen ebenfalls die identifizierten Mechanismen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Anstieg der Sandstrahlzeit zu einer geringeren freigesetzten absoluten SE-Energie führt und zu einer Verzögerung des Grenzschichtversagens, die in einer geringeren Delamination der Beschichtung resultiert. In einem faserverstärkten Laminat mit einem Lagenaufbau von $\pm 45^\circ$ zur Belastungsrichtung ist Faser-Matrix-Interface-Versagen der dominierende Mechanismus, der Delaminationen zwischen den Schichten fördert und das Risswachstum zur Oberfläche der Lamine. Die erhöhte Oberflächenrauheit führt zu kürzeren Risslängen entlang der Grenzschicht zwischen Beschichtung und Substrat und zu geringerer Delamination bis zum endgültigen Versagen. Es wird also deutlich, dass die Adhäsion der Kupferschicht einen signifikanten Einfluss auf die Delaminationen in der Grenzschicht hat, die wiederum einen negativen Einfluss auf die Funktionalität des Systems haben.

Die dargestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schallemissionsanalyse eine geeignete Methode zur Identifizierung der Versagensmechanismen von kupferbeschichteten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten unter quasistatischer Zugbelastung ist. Zudem wird die Untersuchung der Schadensentwicklung der klassifizierten Mechanismen bis zum Kompositversagen ermöglicht.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Oberflächenstruktur von faserverstärkten Epoxidharzen auf die Adhäsion abgeschiedener Kupferschichten untersucht. Weiterhin wurden die mikro-mechanischen Versagensmechanismen der beschichteten FVK-Substrate unter mechanischer Belastung mittels der Schallemissionsanalyse quantitativ charakterisiert und identifiziert.

Dazu wurden kohlenstofffaser- und glasfaserverstärkte Epoxidharzsubstrate durch mechanische, chemische und elektrische Oberflächenbehandlungsverfahren vorbehandelt und durch einen stromlosen und sich anschließenden elektrochemischen (galvanischen) Abscheidungsprozess beschichtet. Neben dem Sandstrahl- und Plasmaverfahren wurde ein neuartiger chemischer Ansatz zur Oberflächenvorbehandlung der FVK-Substrate verfolgt, indem die FVK-Oberfläche thermoplastisch modifiziert wurde, um ein selektives Ätzen zu ermöglichen.

Die Struktur der Oberfläche hat je nach Adhäsionsmechanismus einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht. Durch das Sandstrahlverfahren oder nasschemische Ätzprozesse konnte die Oberflächenrauheit erhöht und somit die Topographie der Substrate definiert werden, was zu einer verbesserten mechanischen Adhäsion führte. Durch den Sandstrahlprozess konnte die Schälfestigkeit demnach um das 10-Fache, durch die chemische Behandlung von polyestervliesmodifizierten GFK-Substraten mit Essigsäure sogar um das 25-Fache erhöht werden. Die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Substrate werden durch den mechanischen Vorbehandlungsprozess innerhalb der untersuchten Sandstrahlparameter nicht signifikant beeinflusst. Es hat sich gezeigt, dass abhängig von der Oberflächenrauheit die Haftfestigkeit bei konstanter Schichtdicke in einen Sättigungsbereich läuft und Schwachstellen in der Interphase generiert werden.

Durch Plasmaprozesse hingegen konnte die Benetzbarkeit der Oberfläche verbessert und polare Reaktionspartner für die Adsorption der Palladiumatome vor der stromlosen Abscheidung von Kupfer geschaffen werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass bei einer zu hohen Plasmaintensität eine thermische Degradation der Polymeroberfläche stattfindet und sich durch die Oxidation eine schwach gebundene Grenzschicht ausbildet (WBL). Dadurch wird die Grenzschichthaftung ge-

schwächt. Die Adhäsion zwischen der Kupferbeschichtung und dem Substrat konnte im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche zwar verbessert werden, jedoch ist die erreichte Schälfestigkeit um ein vielfaches kleiner als bei den sandgestrahlten und chemisch vorbehandelten Oberflächen. Für die Delamination der Beschichtung wird bei einer physikalisch veränderten Oberflächenstruktur mehr Energie als bei einer funktionalisierten Oberfläche mittels Plasma benötigt. Somit führt in diesem Fall der mechanische Adhäsionsmechanismus im Vergleich zu der Adsorptionstheorie zu einer höheren Haftfestigkeit bei kupferbeschichteten faserverstärkten Epoxidharzsubstraten. Durch eine nasschemische Behandlung mit Essigsäure von polyestervliesmodifizierten GFK-Substraten konnte die Schälfestigkeit von 0,8 N/mm übertroffen und somit eine alternative schonendere Vorbehandlungsmethode zu der klassischen mit Chromschwefelsäure entwickelt werden.

Unter realen Einsatzbedingungen unterliegt der gesamte Werkstoffverbund äußeren mechanischen Belastungen, die zum Versagen der Grenzschicht führen können. Da das Versagen der Grenzschicht sehr stark von der Adhäsion zwischen abgeschiedener Kupferschicht und Substratoberfläche abhängig ist, wurden in Schäl- und quasistatischen Zugversuchen von beschichteten GFK-Substraten auftretende Versagensmechanismen in der Grenzschicht und im hybriden Werkstoffverbund mittels der Schallemissionsanalyse genauer untersucht. Um die Topographie und somit auch die Eigenschaften der Grenzschicht der beschichteten Substrate zu variieren, wurden die Oberflächen durch einen Sandstrahlprozess mit Aluminiumoxid vorbehandelt. Die Sandstrahlzeit variierte hierbei zwischen 2 s und 6 s. Die Oberflächenrauheiten und resultierenden Schälfestigkeiten haben gezeigt, dass differenzierbare Grenzschichtzustände für die Schallemissionsanalyse eingestellt werden können.

In den Schälversuchen hat sich gezeigt, dass eine stärkere Adhäsion zwischen dem Substrat und der Beschichtung zu einer größeren freigesetzten elastischen Energie beim Versagen führt, die mittels der SEA aufgezeichnet werden konnte. Daher konnte die Schallemissionsanalyse für die Evaluation der Schälfestigkeit von kupferbeschichteten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten erfolgreich eingesetzt werden. Weiterhin können durch Unterschiede von Peak-Frequenz, Frequenzverteilung und Mustererkennungsverfahren die Signale in zwei Versagensmechanismen klassifiziert werden: adhäsives und kohäsives Versagen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen nach dem Schälversuch zeigten den Trend, dass mit höherer Haftfestigkeit der Anteil an verbleibenden Kupferpartikeln auf der Substratoberfläche zunimmt. Weiterhin führt eine Zunahme der Oberflächenrauheit zu einem erhöhten Anteil an kohäsivem Versagen. Durch die Erhöhung der Sandstrahlzeit wurde die Oberflächenrauheit erhöht und ein Anstieg an kohäsivem Versagen von 15 % (bei 2 s Strahlzeit) auf 45 % (bei 6 s Strahlzeit) erreicht. Eine Quantifizierung der Anteile der einzelnen Grenzschichtversagensmechanismen ist ebenfalls möglich.

In den quasistatischen Zugversuchen konnte erfolgreich eine Korrelation zwischen der kumulierten absoluten SE-Energie und dem mechanischen Verhalten der unbeschichteten und beschichteten Materialien hergestellt werden. Eine stärkere Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Substrat, die über eine Vergrößerung der Oberflächenrauheit erzielt wurde, führte zu einer geringeren freigesetzten elastischen Energie aus dem Grenzschichtversagen. Es hat sich gezeigt, dass Veränderungen in der Adhäsion der Beschichtung einen signifikanten Einfluss auf

die absolute SE-Energie haben. Auch hier konnte die SEA erfolgreich eingesetzt werden, um die Versagensmechanismen kupferbeschichteter glasfaserverstärkter Epoxidharzsubstrate unter Zugspannung zu untersuchen. Durch die Anwendung von Mustererkennungsverfahren konnten die Signale in drei Versagensmechanismen bei den unbeschichteten und in vier Versagensmechanismen bei den metallisierten Proben während des Zugversuchs klassifiziert werden: a) Matrixrisse, b) Faser-Matrix-Grenzflächen-Versagen, c) Faserbrüche und d) Grenzschichtversagen Substrat-Beschichtung. Ergebnisse aus Wellenform- und Frequenzanalyse der klassifizierten Signale unterstützen die identifizierten Versagensmechanismen. Zudem bestätigen auflicht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getesteten Proben und Bruchoberflächen ebenfalls die identifizierten Mechanismen. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Anstieg der Sandstrahlzeit zu einer geringeren freigesetzten absoluten SE-Energie führt und zu einer Verzögerung des Grenzschichtversagens, die in einer geringeren Delamination der Beschichtung resultiert. In einem faserverstärkten Laminat mit einem Lagenaufbau von $\pm 45^\circ$ zur Belastungsrichtung ist Faser-Matrix-Interface-Versagen der dominierende Mechanismus, der Delaminationen zwischen den Schichten fördert und das Risswachstum zur Oberfläche der Lamine. Die erhöhte Oberflächenrauheit führt zu kürzeren Risslängen entlang der Grenzschicht zwischen Beschichtung und Substrat und zu geringerer Delamination bis zum endgültigen Versagen. Es wird also deutlich, dass die Adhäsion der Kupferschicht einen signifikanten Einfluss auf die Delaminationen in der Grenzschicht hat, die wiederum einen negativen Einfluss auf die Funktionalität des Systems haben. Somit ist die Schallemissionsanalyse eine geeignete Methode um Versagensmechanismen von kupferbeschichteten glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstraten unter quasistatischer Zugbelastung zu identifizieren. Zudem wird die Untersuchung der Schadensentwicklung der klassifizierten Mechanismen bis zum Kompositversagen ermöglicht.

Insgesamt ist die SEA daher ein leistungsfähiges Werkzeug für Wissenschaftler und Anwendern aus der Industrie zur Entwicklung von maßgeschneiderten Hochleistungsgrenzschichten.

7.2 Ausblick

Diese Arbeit hat gezeigt, dass es möglich ist durch alternative Vorbehandlungsmethoden die Haftfestigkeit abgediegender Kupferschichten auf duromeren Faserverbundkunststoffen signifikant zu erhöhen und weiterhin, dass mit Hilfe der Schallemissionsanalyse das Grenzschichtversagen kupferbeschichteter GFK-Substrate nach mechanischer Vorbehandlung erfolgreich untersucht werden kann. Es hat sich aber ebenfalls gezeigt, dass ein großes Optimierungspotenzial für die Entwicklung beständiger Polymer-Metall-Verbunde vorhanden ist, um auch einen Einsatz kupferbeschichteter duromerer FVK für beispielsweise kryogene Speichersysteme zu ermöglichen.

In Bezug auf die Vorbehandlung der FVK-Substrate können durch Kombinationen der Vorbehandlungsverfahren synergistische Effekte ausgenutzt werden, um die Haftfestigkeit bei gegebenen Beschichtungsparametern weiter zu erhöhen. So kann eine Kombination aus einer Plasmabehandlung und einer mechanischen bzw. nasschemischen Vorbehandlung zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit der aufgerauten Struktur führen. Vor allem im Bereich der Hinterschneidungen kann die funktionalisierte Oberfläche zu einer verbesserten Qualität der Beschichtung beitragen und so die Haftfestigkeit durch die Kombination aus mechanischer Adhäsion und Adsorption erhöhen. Zudem bewirkt der Plasmaprozess neben der Funtionalisierung noch eine Säuberung der Oberfläche.

In Bezug auf die Schallemissionsanalyse der kupferbeschichteten Faserverbundkunststoffe konnte im quasistatischen Zugversuch nicht zwischen adhäsivem und kohäsivem Versagen in der Grenzschicht Substrat-Beschichtung unterschieden werden. Hier sind weiterführende Untersuchungen sinnvoll, die eine Klassifizierung ermöglichen. Dadurch lässt sich der Einfluss der Grenzflächenstruktur der metallisierten Substrate auf die Veragensmechanismen unter Zugbelastung noch genauer beschreiben. Im Hinblick auf Speichersysteme für beispielsweise flüssigen Wasserstoff, für Luft- und Raumfahrt- sowie Automobilanwendungen, treten im Anwendungsfall durch die Betriebslasten und Temperaturwechsel aufgrund der Befüllvorgänge verstärkt dynamische Belastungen auf. Daher ist die Übertragung der SEA von metallisierten Faserverbundkunststoffen unter quasistatischer Zugbelastung auf dynamische Zugversuche ein vielversprechender Ansatz. Es können durchaus messbare Signale aus dem Grenzschichtversagen erwartet werden, da in den quasistatischen Experimenten erste Schallemissionsereignisse bei einer Dehnung kleiner 0,5 % detektiert wurden.

Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Jedoch treten im beschriebenen Anwendungsfall kryogene Temperaturen auf, die einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der metallisierten Faserverbundkunststoffe haben. Von besonderem Interesse ist hierbei der Einfluss tiefer Temperaturen auf die Haftfestigkeit beschichteter FVK-Substrate. Hierfür sollte der Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Schälfestigkeit kupferbeschichteter FVK-Substrate bei tiefen Temperaturen untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] LEHMANN, Jochen ; SCHMIDTCHEN, Ulrich: *Wasserstoff - der neue Energieträger*. Oberkrämer : Hydrogeit Verlag, 2015 <http://www.dwv-info.de>. – ISBN 978-3-937863-45-0
- [2] ZITTEL, W ; WURSTER, R: Wasserstoff. In: *Der Energieberater*. Band 2. Köln : Deutscher Wirtschaftsverlag, 1998, Kapitel 6.11
- [3] LUKIC, S M. ; CAO, Jian ; BANSAL, R C. ; RODRIGUEZ, F ; EMADI, A: Energy Storage Systems for Automotive Applications. In: *Industrial Electronics, IEEE Transactions on* 55 (2008), Nr. 6, S. 2258–2267. <http://dx.doi.org/10.1109/TIE.2008.918390>. – DOI 10.1109/TIE.2008.918390. – ISBN 0278-0046 VO – 55
- [4] STRUBEL, V: StorHy - Hydrogen Storage Systems for Automotive Application. Paris, 2008. – Forschungsbericht
- [5] BMW: Der BMW Hydrogen 7 / BMW. München, 2006. – Forschungsbericht. – 106 S.
- [6] SCHULTHEISS, Daniel: *Permeation barrier for lightweight liquid hydrogen tanks*, Augsburg, Diss., 2007. – 159 S.
- [7] BLACK, S: An update on composite tanks for cryogenics. In: *High-Performance Composites* (2005)
- [8] FREEMAN, Delma C. ; TALAY, Theodore A. ; AUSTIN, R. E.: Reusable Launch Vehicle Technology Program. In: *Acta Astronautica* 41 (1997), Nr. 11, S. 777–790
- [9] MICROCOSM, Inc: *Successful qualification of full-scale, all-composite cryogenic LOX tank opens the way to low-cost, responsive launch-on-demand*. 2006
- [10] MCCONNELL, V. P.: DC-XA spacecraft to fly first composite liquid hydrogen fuel tank. In: *High-Performance Composites* (1996), Nr. March/April, S. 80–82
- [11] SHIMODA, T ; MORIMOTO, T ; MORINO, Y ; CANTONI, S ; VITA, G D. ; TOTARO, G ; CANTONI, Stefania ; VITA, Gandolfo D. ; TOTARO, Giovanni: Study of CFRP Application to the Cryogenic Propellant Tank of Reusable Launch Vehicle. In: *42nd Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. Seattle, 2001
- [12] AEROSPACE, XCOR: *Cryo compatible fluoropolymer composite material*. 2006

- [13] EBELING, W. D.: Insulation design and analysis report for the aluminum-lithium specimen. Interim Report FTS-RIBRE-TN-0001 / Daimler-Benz Aerospace. – Forschungsbericht. – 1996 S.
- [14] DOSIO, D.: FESTIP structures technology - summary final report. Technical Report FTS-ALS-FIR-5000-0017 / Alenia Aerospazio. 1997. – Forschungsbericht
- [15] DIAZ, V.: Tank construction design selection report. Technical Report FSS-TNCAS-0002 / CASA,. 1996. – Forschungsbericht
- [16] DRESDEN, ILK: *Leistungen des ILK Dresden: Kryostate*. 2001
- [17] ANTONENKO, J. ; EBELING., W. D.: FESTIP - technologies in heat management. Technical Report FTS-RIBR-RP-003 / Daimler-Benz Aerospace. 1997. – Forschungsbericht
- [18] NETCOMPOSITES: *NASA complete testing of prototype composite cryogenic fuel tank*. <http://www.net-composites.com/news.asp?2390>. Version: 2004
- [19] KLEMMT, W. B.: Wirbelstromprüfung an Flugzeugstrukturen mit SQUID's. In: *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress*. Bremen, 1998
- [20] GLÖDE, Stefan ; NJUHOVIC, Edin ; STRUBEL, Volker: Entwicklung von Metallisierungsverfahren für kryogene Speicher- und Leitungssysteme für Luft- und Raumfahrtanwendungen - KF 2366801 MF9 - Sachbericht / Universität Bayreuth. 2012. – Forschungsbericht
- [21] RAFFAELLI, Leonardo: *Thermomechanics of Fibre Reinforced Epoxies for Cryogenic Pressurized Containment*, TU München, Dissertation, 2006
- [22] WRIGHT, R. ; ROULE, G.: LH2 Tank composite coverplate development and flight qualification for the X-33 / Lockheed Martin Space Systems- Michoud Operations. New Orleans, . – Forschungsbericht
- [23] SCHENK, J. ; SPÖRL, G.: Erarbeitung einer wissenschaftlichen Studie zur Analyse und Ableitung von Empfehlungen hinsichtlich der Anwendbarkeit von Faserverbundwerkstoffen als Konstruktionswerkstoffe für flüssig Wasserstoff Anwendungen / ILK Dresden. Dresden, 2007. – Forschungsbericht
- [24] HUMPENÖDER, J: Gas permeation of fibre reinforced plastics. In: *Cryogenics* 38 (1998), Nr. 1, 143–147. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011227597001252>
- [25] HUMPENÖDER, J: *Gaspermeation von Faserverbunden mit Polymermatrices*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1997. <http://dx.doi.org/0947-8620>. – DOI 0947-8620
- [26] CHOI, Sukjoo ; SANKAR, Bhavani V.: Gas permeability of various graphite/epoxy composite laminates for cryogenic storage systems. In: *Composites Part B: Engineering* 39 (2008), jul, Nr. 5, 782–791. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.10.010>. – DOI 10.1016/j.compositesb.2007.10.010. – ISSN 13598368

- [27] HODGE, A.J.: Evaluation of Microcracking in two carbon-fibre/epoxy-matrix composite cryogenic tanks / Marshall Space Flight Center, NASA. Version: 2001. <http://dx.doi.org/TM-2001-211194>. Alabama, 2001. – Forschungsbericht
- [28] HARTWIG, G. ; KNAACK, S.: Fibre-epoxy composites at low temperatures. In: *Cryogenics* 24 (1984), nov, Nr. 11, 639–647. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275\(84\)90083-3](http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275(84)90083-3). – DOI 10.1016/0011-2275(84)90083-3. – ISSN 00112275
- [29] MALLIK, K. ; CRONIN, John ; RYAN, Kevin ; ARZBERGER, Steven ; MUNSHI, Naseem ; PAUL, Chris ; WELSH, Jeffrey: An Integrated Systematic Approach to Linerless Composite Tank Development. In: *46th AIAA Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. Austin, Texas, 2005
- [30] SCHÜRMAN, H.: Besondere konstruktive Möglichkeiten der Faser- Kunststoff-Verbunde. In: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Darmstadt : Springer Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 978-3-540-72190-1, Kapitel 25, S. 631–669
- [31] SEMERAD, E. ; JOGL, C. ; SIMON, Z. ; SCHEERER, M.: Evaluation of nanomodified composites and processes for cryogenic applications / Austrian Research Centers. 2009 (0.0). – Forschungsbericht. – 20 S.
- [32] JAMIESON, E. H H. ; WINDLE, A. H.: Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film. In: *Journal of Materials Science* 18 (1983), Nr. 1, S. 64–80
- [33] PULKER, H. K. ; PERRY, A. J.: Adhesion. In: *Surface Technology*. 1981, Kapitel 14, S. 25–29
- [34] HINTERMANN, H. E.: Reibungs- und verschleißmindernde Schichten nach PVD und CVD. In: *VDI-Berichtete Nr. 506* (1984), S. 131–138
- [35] MITTAL, K. L.: Adhesion measurement of thin films. In: *Elektro component science and technology*. 1976, Kapitel 3, S. 21–42
- [36] GUGAU, M. ; HIRTH, F. W. ; SPECKHARDT, H.: Prüfung und Haftfestigkeit. In: *Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, 1990, Kapitel 2, S. 434–438
- [37] HOFMANN, H ; SPINDLER, J: *Verfahren der Oberflächentechnik*. 1. Auflage. Leipzig : Hanser Verlag, 2005
- [38] EBNETH, Harold: *Metallisieren von Kunststoffen: Praktische Erfahrungen mit physikalisch, chemisch und galvanisch metallisierten Hochpolymeren*. 1. Expert Verlag, 1995. – ISBN 978-3-8169-1037-4
- [39] BOHNET, Jens: Beschichten von CFK-Materialien und lasergesinterten Polyamiden für Anwendungen im Lebensmittel- und Pharmaziebereich / IPA, Fraunhofer. 2010 (September 2007). – Forschungsbericht. – 67 S.

- [40] LAMMEL, Patricia ; TORUN, Boray ; KLEBER, Christoph ; GRUNDMEIER, Guido: In-situ AFM study of the electrodeposition of copper on plasma modified carbon fibre-reinforced polymer surfaces. In: *Surface and Coatings Technology* 221 (2013), apr, 22–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.022>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2013.01.022. – ISSN 02578972
- [41] MENNINGEN, M. ; WEISS, H. ; FISCHER, U.: Metallic wear resistant coatings for carbon fibre epoxy composite rolls. In: *Surface and Coatings Technology* 71 (1995), mar, Nr. 2, 208–214. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)01024-D](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(94)01024-D). – DOI 10.1016/0257-8972(94)01024-D. – ISSN 02578972
- [42] MENNINGEN, M. ; WEISS, H.: Application of fracture mechanics to the adhesion of metal coatings on CFRP. In: *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), Nr. PART 2, S. 835–840. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02627-4](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02627-4). – DOI 10.1016/0257-8972(95)02627-4
- [43] ROBITAILLE, F. ; YANDOUZI, M. ; HIND, S. ; JODOIN, B.: Metallic coating of aerospace carbon/epoxy composites by the pulsed gas dynamic spraying process. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), jun, Nr. 19, 2954–2960. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.011>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2009.03.011. – ISSN 02578972
- [44] SPRINGER, J. ; FÖRSTER, F. ; SEZI, R. ; SIRINYAN, K.: Beiträge zur Galvanisierung von Polymeren - Metallisierung von Epoxidharzen mit Hilfe von Haftvermittlern. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 112 (1983), Nr. 1756, S. 35–43
- [45] DIETZ, Andreas: Funkender Kunststoff - einzigartige Antennen aus CFK und Metall / Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST. Braunschweig, 2013. – Forschungsbericht. – 2 S.
- [46] SUCHENTRUNK, R: *Kunststoff-Metallisierung, Handbuch für Theorie und Praxis*. Saulgau : Eugen-Leuze, 1991. – 329 S. – ISBN 3874802256
- [47] GRÄFEN, Hubert: *VDI-Lexikon Werkstofftechnik*. VDI-Verlag, 1993. – ISBN 978-3-642-51732-7
- [48] KANANI, Nasser: *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren, Praxis*. Hanser Verlag, 2000. – ISBN 3-446-21024-5
- [49] HOLMBERG, K. ; MATTHEWS, A.: Coatings tribology - properties, techniques and applications in surface engineering. In: *Elsevier Tribology Series* 28 (1994), S. 442
- [50] CRIMMANN, P: *Grenzflächenmodifizierung und -analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2003. – 1–112 S.
- [51] BOBZIN, K. ; LUGSCHEIDER, E. ; MAES, Michel: PVD-Niedertemperaturbeschichtung für Bauteile zur Integration tribologischer Funktionen in die Oberfläche. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 35 (2004), Nr. 10-11, S. 843–850. <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.200400803>. – DOI 10.1002/mawe.200400803

- [52] CHIANG, C. C. ; WUU, D. S. ; LIN, H. B. ; CHEN, Y. P. ; CHEN, T. N. ; LIN, Y. C. ; WU, C. C. ; CHEN, W. C. ; JAW, T. H. ; HORNG, R. H.: Deposition and permeation properties of SiNx/parylene multilayers on polymeric substrates. In: *Surface & coatings technology* 200 (2006), Nr. 20-21, S. 5843–5848. – ISSN 0257–8972
- [53] MINATO, Michio ; IWAMOTO, Hideo: Vacuum characteristics of sprayed metal films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19 (2001), Nr. 4, S. 1662. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1381401>. – DOI 10.1116/1.1381401. – ISSN 07342101
- [54] VLCEK, J. ; JONKE, D. P. ; ENGLHART, M.: Industrial application of cold spray coatings in the aircraft and space industry. In: *Galvanotechnik* 96 (2005), Nr. 3, S. 684–699
- [55] PIERLOT, Christel ; PAWLOWSKI, Lech ; BIGAN, Muriel ; CHAGNON, Pierre: Design of experiments in thermal spraying: A review. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), jun, Nr. 18, 4483–4490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.031>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2008.04.031. – ISSN 02578972
- [56] GRIGORIEV, S. ; OKUNKOVA, A. ; SOVA, A. ; BERTRAND, P. ; SMUROV, I.: Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications. In: *Surface and Coatings Technology* 268 (2015), apr, 77–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.060>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2014.09.060. – ISSN 02578972
- [57] PAWLOWSKI, Lech: Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), jun, Nr. 18, 4318–4328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.004>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2008.04.004. – ISSN 02578972
- [58] SONG, R.G. ; HE, W.Z. ; HUANG, W.D.: Effects of laser surface remelting on hydrogen permeation resistance of thermally-sprayed pure aluminum coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 130 (2000), aug, Nr. 1, 20–23. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00676-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00676-9). – DOI 10.1016/S0257-8972(00)00676-9. – ISSN 02578972
- [59] FRESSMANN, J. ; MANN, D. ; KAMPSCHULTE, G. ; LEYENDECKER, F. ; BOLCH, T. ; MERTZ, K.: Adherent metallization of carbon-fibre-reinforced plastic composites using a combined vacuum / electrochemical deposition process. In: *Surface and Coatings Technology* 55 (1992), S. 599–603
- [60] HERMANN, Günther: *Handbuch der Leiterplattentechnik Band 3: Leiterplattentechnik, Herstellung und Verarbeitung, Produkthaftung, Umweltschutztechnik mit Entsorgung*. Eugen G. Leuze Verlag, 1993. – ISBN 3874800911
- [61] MANN, D. A.: *Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*. Berlin : Springer Verlag, 1994. – ISBN 978-3-642-47885-7

- [62] WEISS, Carsten: *Metallisierung von Folien auf der Basis von Polyetheretherketon (PEEK) für flexible Schaltungsträger*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Diss., 2002
- [63] BISCHOF, C.: ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24 (1993), Nr. 2, 33–41. <http://doi.wiley.com/10.1002/mawe.19930240208>
- [64] SATAS, D.: *Coatings technology handbook*
- [65] BISCHOF, C. ; BAUER, A. ; POSSART, W ; KAPELLE, R ; SCHULZE, R.D: *Acta Polymerica* 40. 1984. – 214 S.
- [66] BISCHOF, C. ; POSSART, W.: *Adhäsion-Theoretische und experimentelle Grundlagen*. Akademie Verlag, 1983
- [67] RUF, J: *Organischer Metallschutz*. Hannover : Vincentz Verlag, 1993. – 363 S.
- [68] DRIVER, D: *Handbook of adhesion*
- [69] KINLOCH, A. J.: *Adhesion and adhesives: science and technology*. London : Chapman and Hall, 1990. – 425 S. – ISBN 0–412–27440–X
- [70] KABIR, HM: *Beeinflussung und Charakterisierung von Schichteigenschaften metallisierter Textilien*, TU Dresden, Dissertation, 2004. – 162 S.
- [71] AWAJA, M. ; GILBERT, M. ; KELLEY, G. ; FOX, B. ; PIGRAM, P.J: Adhesion of Polymers. In: *Progress in Polymer Science*. 2009
- [72] PACKHAM, D. E.: The mechanical theory of adhesion - A seventy year perspective and its current status. In: *First International Congress on Adhesion Science and Technologie*. Utrecht, 1998, S. 81
- [73] MATTOX, D M.: Interface formation and the adhesion of deposited thin films. In: *Metals, Ceramics And Materials* 37 (1965), Nr. January, S. 1–20
- [74] HAEFER, R. A.: Oberflächen und Dünnschichttechnologie. In: *Werkstoff-Forschung und Technik* 5. Berlin : Springer Verlag, 1987, S. 19–21
- [75] GROENING, P. ; COLLAUD COEN, M.: No Title. In: *European Coating Show 99*, 1999. – ISBN 3–87870–550–6, S. 5
- [76] ALLEN, K.W.: *Handbook of adhesion - Theory of adhesion*. Chichester : Wiley, 2005
- [77] LEE, L. H.: *Adhesive bonding*. New York : Plenum Press, 1991
- [78] SCHULTZ, J. ; NARDIN, M.: *Adhesion promotion technique*. 1. New York, 1999
- [79] PACKHAM, D. E.: *Handbook of Adhesion: Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. – 1–638 S.

- [80] KARAKOCA, Seçil ; YILMAZ, Handan: Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 91 (2009), nov, Nr. 2, 930–937. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.31477>. – DOI 10.1002/jbm.b.31477. – ISSN 1552–4981
- [81] MOMBER, Andreas ; MOMBER, Andreas (Hrsg.): *Blast Cleaning Technology*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73645-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73645-5>. – ISBN 978–3–540–73644–8
- [82] MOMBER, Andreas: *Handbuch der Oberflächenbearbeitung Beton*. Basel : Birkhäuser Verlag, 2006
- [83] VOLLENWEIDER, Peter: *Fertigungsverfahren Sandstrahlen/Strahlmittel / ZIEGLER + CIE AG*. Winterthur, 2008. – Forschungsbericht
- [84] MOMBER, Andreas W.: Damage to Rocks and Cementitious Materials from Solid Impact. In: *Rock Mechanics and Rock Engineering* 37 (2004), Nr. 1, S. 57–82
- [85] LECOFRE, Y. ; BONAZZI, X. H.: A real time particle velocity measuring system for use in shot blasting. In: *ICSP-5*. Oxford, 1993, S. 61–68
- [86] ENGEL, P.A: *Impact Wear of Materials*. Amsterdam - New York : Elsevier Science Ltd, 1976. – 356 S. – ISBN 978–0444415332
- [87] CHUNG, K ; HSU, B ; BERRY, T ; HSIEH, T: Effect of sandblasting on the bond strength of the bondable molar tube bracket. In: *Journal of oral rehabilitation* 28 (2001), 418–424. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2842.2001.00678.x/full>
- [88] LIM, BS ; HEO, SM: Shear bond strength between titanium alloys and composite resin: Sandblasting versus fluoride-gel treatment. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 64 (2003), 38–43. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.b.10484/full>
- [89] WEISS, Carsten ; MÜNSTEDT, Helmut: PEEK kleben - Vorbehandlung der Oberfläche erhöht Klebefestigkeit. In: *Kunststoffe* 91 (2001), S. 98–101
- [90] FRIEDRICH, Klaus: Erosive wear of polymer surfaces by steel ball blasting. In: *Journal of Materials Science* 21 (1986), Nr. 9, S. 3317–3332
- [91] LIU, Aiguo ; GUO, Mianhuan ; ZHAO, Minhai ; MA, Hong ; HU, Shaohan: Arc sprayed erosion-resistant coating for carbon fiber reinforced polymer matrix composite substrates. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), Nr. 9, S. 3073–3077
- [92] HUONNIC, N. ; ABDELGHANI, M. ; MERTINY, P. ; McDONALD, A.: Deposition and characterization of flame-sprayed aluminum on cured glass and basalt fiber-reinforced epoxy tubes. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), oct, Nr. 3, 867–873. <http://>

- //dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.029. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2010.08.029.
– ISSN 02578972
- [93] MIJOVIC, Jovan S. ; KOUTSKY, James a.: Etching of Polymeric Surfaces: A Review. In: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 9 (1977), jan, Nr. 2, 139–179. <http://dx.doi.org/10.1080/03602557708055838>. – DOI 10.1080/03602557708055838. – ISSN 0360–2559
- [94] FATH, Andreas: Kunststoffmetallisierung mit annähernd chrom(VI)freier Beizlösung. In: *Galvanotechnik* (2008), dec, Nr. Vi, S. 2914–2923
- [95] GARCIA, Alexandre ; BERTHELOT, Thomas ; VIEL, Pascal ; MESNAGE, Alice ; JÉGOU, Pascale ; NEKELSON, Fabien ; ROUSSEL, Sébastien ; PALACIN, Serge: ABS polymer electroless plating through a one-step poly(acrylic acid) covalent grafting. In: *ACS applied materials & interfaces* 2 (2010), apr, Nr. 4, 1177–83. <http://dx.doi.org/10.1021/am1000163>. – DOI 10.1021/am1000163. – ISSN 1944–8244
- [96] MCCASKIE, Jack E.: Plating on plastics. In: *Metal Finishing* 104 (2006), may, Nr. 5, 31–39. [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576\(06\)80204-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576(06)80204-7). – DOI 10.1016/S0026–0576(06)80204–7. – ISSN 00260576
- [97] PLASTICS, GE: Metallisierung von Kunststoffen. 2001. – Forschungsbericht. – 13 S.
- [98] NG, C. S. ; MAK, C. L. ; WONG, Y. W.: Wet pre-treatment of poly(butylene) terephthalate-poly(ethylene) terephthalate blend and subsequent metallization by electroplating. In: *Physica Status Solidi (C)* 5 (2008), nov, Nr. 11, 3535–3540. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200779401>. – DOI 10.1002/pssc.200779401. – ISSN 16101634
- [99] KIM, Gyung G. ; KANG, Joung A. ; KIM, Ji H. ; LEE, Kwon-yeong ; KIM, Seon J. ; KIM, Sun-Jae: Photocatalytic pretreatment of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer for electroless plating. In: *Scripta Materialia* 56 (2007), mar, Nr. 5, 349–351. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.11.030>. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2006.11.030. – ISSN 13596462
- [100] MAGALLÓN-CACHO, L. ; PÉREZ-BUENO, J.J. ; MEAS-VONG, Y. ; STREMSDOERFER, G. ; ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.: Surface modification of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with heterogeneous photocatalysis (TiO₂) for the substitution of the etching stage in the electroless process. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2011), dec, Nr. 6, 1410–1415. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.005>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2011.09.005. – ISSN 02578972
- [101] TENG SUWAN, Siwach ; OHSHIMA, Masahiro: Environmentally benign electroless nickel plating using supercritical carbon-dioxide on hydrophilically modified acrylonitrile-butadiene-styrene. In: *Applied Surface Science* 311 (2014), aug, 189–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.040>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2014.05.040. – ISSN 01694332

- [102] ZHAO, Xi ; HIROGAKI, Kazumasa ; TABATA, Isao ; OKUBAYASHI, Satoko ; HORI, Teruo: A new method of producing conductive aramid fibers using supercritical carbon dioxide. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), oct, Nr. 3-4, 628–636. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.021>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2005.12.021. – ISSN 02578972
- [103] MARTINEZ, Nora ; HISADA, Kenji ; TABATA, Isao ; HIROGAKI, Kazumasa ; YONEZAWA, Susumu ; HORI, Teruo: The effectiveness of thermal treatment for development of conductive metalized aramid fiber using supercritical fluid carbon dioxide-Fiber-metal adhesive strength improvement. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 56 (2011), apr, Nr. 3, 322–329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.011>. – DOI 10.1016/j.supflu.2010.10.011. – ISSN 08968446
- [104] SIAU, Sam ; VERVAET, Alfons ; SCHACHT, Etienne ; DEMETER, Ulric ; VAN CALSTER, Andre: Epoxy polymer surface modification through wet-chemical organic surface synthesis for adhesion improvement in microelectronics. In: *Thin Solid Films* 495 (2006), jan, Nr. 1-2, 348–356. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.355>. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.08.355. – ISSN 00406090
- [105] SIAU, Sam ; VERVAET, Alfons a.: Study of the Failure Mechanism of the Cu/Epoxy Interface After Modifications by Means of Surface Chemical Reactions. In: *ECS Transactions* 3 (2007), Nr. 21, 123–132. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2721525>. – DOI 10.1149/1.2721525
- [106] ROIZARD, X. ; WERY, M. ; KIRMANN, J.: Effects of alkaline etching on the surface roughness of a fibre-reinforced epoxy composite. In: *Composite Structures* 56 (2002), may, Nr. 3, 223–228. [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223\(02\)00006-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223(02)00006-5). – DOI 10.1016/S0263-8223(02)00006-5. – ISSN 02638223
- [107] KIRMANN, J ; ROIZARD, X ; PAGETTI, J ; HALUT, J: Effects of the alkaline permanganate etching of epoxy on the peel adhesion of electrolessly plated copper on a fibre-reinforced epoxy composite. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 12 (1998), jan, Nr. 4, 383–397. <http://dx.doi.org/10.1163/156856198X00100>. – DOI 10.1163/156856198X00100. – ISSN 0169-4243
- [108] LAHIDJANIAN, Daniel: *Effekte einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung auf luftfahrtspezifische Beschichtungsstrukturen*, Technischen Universität Berlin, Dissertation, 2011
- [109] TENDERO, C. ; TIXIER, C. ; TRISTANT, P. ; DESMAISON, J. ; LEPRINCE, P.: Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. In: *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006), S. 2–30
- [110] SELWYN, G. S. ; HERRMANN, H. W. ; PARK, J. ; HENINS, I.: Materials Processing Using an Atmospheric-Pressure Plasma Jet / Los Alamos National Laboratory. 2000. – Forschungsbericht

- [111] SCHÜTZE, A. ; JEONG, J. Y. ; BABAYAN, S. E. ; PARK, J. ; SELWYN, G. S. ; HICKS, RF: A Review and Comparison to Other Plasma Sources. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 26 (1998), Nr. 6, S. 1685–1694
- [112] WILKE, Guido ; ORTMEIER, Jürgen: *Kunststoffbeschichtung - Aktuell, kompakt und praxisnah (Farbe und Lack Edition)*. Hannover : Vincentz Network, 2009. – 142 S. – ISBN 978–3866308442
- [113] GONZALEZ, E ; BARANKIN, MD ; GUSCHL, PC ; HICKS, RF: Remote atmospheric-pressure plasma activation of the surfaces of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate. In: *Langmuir* 24 (2008), 12636–12643. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/1a802296c>
- [114] LISTON, E.M. ; MARTINU, L. ; WERTHEIMER, M.R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 7 (1993), Nr. 10, 1091–1127. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156856193X00600>
- [115] AMESÖDER, Simon ; KOPCZYNSKA, Agnieszka ; EHRENSTEIN, G.W.: Plasma sorgt für festen Verbund. In: *Kunststoffe* (2003), sep, S. 124–129
- [116] ATKINS, P. W. ; DE PAULA, J: *Physikalische Chemie*. 4. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 1220 S. – ISBN 978–3527315468
- [117] GLEICH, Henning ; STRANDQVIST, M: *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2004. <http://informahealthcare.com/doi/pdf/10.3109/00016924409176886>. – 1–111 S.
- [118] XIE, Jianfei ; XIN, Danwei ; CAO, Hongyan ; WANG, Cuntao ; ZHAO, Yi ; YAO, Lan ; JI, Feng ; QIU, Yiping: Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2011), oct, Nr. 2-3, 191–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.016>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2011.04.016. – ISSN 02578972
- [119] LOMMATZSCH, U.: Successful use of plasma jets in production lines. In: *Adhäsion, Kleben und Dichten, Adhesion Extra* (2006), S. 34–37. <http://dx.doi.org/2192-8681>. – DOI 2192–8681
- [120] NOESKE, M. ; DEGENHARDT, J. ; STRUDTHOFF, S. ; LOMMATZSCH, U.: Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24 (2004), Nr. 2, S. 171–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006>. – DOI 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006

- [121] KALESS, Antje: *Oberflächenmodifikation von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2006. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/06/06H138/>. – 120 S.
- [122] MEYER, T.: *Charakterisierung plasmamodifizierter Oberflächen*, Universität Osnabrück, Dissertation, 2005
- [123] CHARBONNIER, M ; ALAMI, M ; ROMAND, M: Plasma treatment process for palladium chemisorption onto polymers before electroless deposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 2, 472–480. <http://jes.ecsdl.org/content/143/2/472.short>
- [124] ZALDIVAR, R.J. ; NOKES, J. ; STECKEL, G.L. ; KIM, H.I. ; MORGAN, B.a.: The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite. In: *Journal of Composite Materials* 44 (2009), sep, Nr. 2, 137–156. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998309345343>. – DOI 10.1177/0021998309345343. – ISSN 0021–9983
- [125] ZALDIVAR, R. J. ; KIM, H. I. ; STECKEL, G. L. ; NOKES, J. P. ; MORGAN, B. a.: Effect of Processing Parameter Changes on the Adhesion of Plasma-treated Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites. In: *Journal of Composite Materials* 44 (2009), dec, Nr. 12, 1435–1453. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998309355846>. – DOI 10.1177/0021998309355846. – ISSN 0021–9983
- [126] SHANAHAN, MER ; BOURGES-MONNIER, C: Effects of plasma treatment on the adhesion of an epoxy composite. In: *International journal of adhesion and adhesives* 16 (1996), Nr. 2, 129–135. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0143749695000283>
- [127] KIM, M.H. ; RHEE, K.Y. ; KIM, H.J. ; JUNG, D.H.: Surface modification of carbon/epoxy prepreg using oxygen plasma and its effect on the delamination resistance behavior of carbon/epoxy composites. In: *Materials Science and Engineering: A* 448 (2007), mar, Nr. 1-2, 269–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.051>. – DOI 10.1016/j.msea.2006.10.051. – ISSN 09215093
- [128] LACOMBE, Robert: *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*. London : CRC Press. – 456 S. – ISBN 978–1–4200–2882–9
- [129] SAUSE, Markus G. ; HORN, Siegfried: Schallemissionsanalyse Beschichteter Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe. Version: 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527627110.ch67>. In: KRENKEL, Walter (Hrsg.): *Verbundwerkstoffe: 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – DOI 10.1002/9783527627110.ch67. – ISBN 9783527326150, S. 474–481
- [130] NIKOLOVA, D: *Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund*, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Dissertation, 2005. <http://141.48.65.167/diss-online/05/05H152/t1.pdf>. – 209 S.

- [131] IPC-4101C-DE: Spezifikation für Basismaterialien für starre Leiterplatten und Multilayerleiterplatten / Fachverband für Design, Leiterplatten- und Elektronikfertigung e. V. Berlin, 2009. – Forschungsbericht
- [132] BEYDON, R ; BERNHART, G ; SEGUI, Y: Measurement of metallic coatings adhesion to fibre reinforced plastic materials. In: *Surface and Coatings Technology* 126 (2000), apr, Nr. 1, 39–47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00516-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00516-8). – DOI 10.1016/S0257-8972(00)00516-8. – ISSN 02578972
- [133] HAMSTAD, MA: A review: acoustic emission, a tool for composite-materials studies. In: *Experimental Mechanics* (1986), 7–13. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02319949>
- [134] BOHSE, J: Acoustic emission examination of polymer-matrix composites. In: *Journal of Acoustic Emission* 22 (2004), 208–223. <http://www.ndt.net/article/jae/papers/22-208.pdf>
- [135] BOHSE, Juergen ; MAIR, Georg W. ; NOVAK, Pavel: Acoustic Emission Testing of High-Pressure Composite Cylinders. In: *Advanced Materials Research* 13-14 (2006), 267–272. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.13-14.267>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.13-14.267. – ISSN 1662-8985
- [136] DUFFNER, E ; GREGOR, C ; BOHSE, J ; MAIR, GW: Schallemissionsprüfung für die fertigungsbegleitende Qualitätssicherung. In: *Lightweight Design* (2013), jan, 39–43. <http://link.springer.com/article/10.1365/s35725-013-0190-z>
- [137] FU, L ; KHOR, K.a ; NG, H.W ; TEO, T.N: Non-destructive evaluation of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 130 (2000), aug, Nr. 2-3, 233–239. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00700-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00700-3). – DOI 10.1016/S0257-8972(00)00700-3. – ISSN 02578972
- [138] MA, X.Q. ; CHO, S. ; TAKEMOTO, M.: Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests. In: *Surface and Coatings Technology* 139 (2001), may, Nr. 1, 55–62. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)00995-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)00995-1). – DOI 10.1016/S0257-8972(01)00995-1. – ISSN 02578972
- [139] MIGUEL, J.M ; GUILMANY, J.M ; MELLOR, B.G ; XU, Y.M: Acoustic emission study on WC-Co thermal sprayed coatings. In: *Materials Science and Engineering: A* 352 (2003), jul, Nr. 1-2, 55–63. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00546-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00546-4). – DOI 10.1016/S0921-5093(02)00546-4. – ISSN 09215093
- [140] VAN DE LEEST, R.E: Adhesion measurements of thin metal films on plastics. In: *Thin Solid Films* 124 (1985), feb, Nr. 3-4, 335–341. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90284-6](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(85)90284-6). – DOI 10.1016/0040-6090(85)90284-6. – ISSN 00406090

- [141] BOHSE, J: Acoustic emission characteristics of micro-failure processes in polymer blends and composites. In: *Composites Science and Technology* 60 (2000), jun, Nr. 8, 1213–1226. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00060-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00060-9). – DOI 10.1016/S0266-3538(00)00060-9. – ISSN 02663538
- [142] BOHSE, Juergen ; KRIETSCH, T ; CHEN, J.H. ; BRUNNER, A.J.: Acoustic Emission Analysis and Micromechanical Interpretation of Mode I Fracture Toughness Tests on Composite Materials. In: WILLIAMS, J.G. (Hrsg.) ; PAVAN, A. (Hrsg.): *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*. Les Diablerets, 2000. – ISBN 978-0-08-043710-1, S. 15–26
- [143] BOHSE, Juergen ; CHEN, J: Acoustic emission examination of mode I, mode II and mixed-mode I/II interlaminar fracture of unidirectional fiber-reinforced polymers. In: *Journal of Acoustic Emission* (2001), Nr. 19, S. 1–10
- [144] CHOI, NS ; KIM, YB ; KIM, TW ; RHEE, KY: Detection of microfracture processes in composite laminates by thermo-acoustic emission. In: *Journal of materials science* 8 (2003), 1013–1019. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1022393629338>
- [145] CHOI, Nak-Sam ; WOO, Sung-Choong ; RHEE, Kyong-Yop: Effects of fiber orientation on the acoustic emission and fracture characteristics of composite laminates. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), jan, Nr. 4, 1162–1168. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-1445-1>. – DOI 10.1007/s10853-006-1445-1. – ISSN 0022-2461
- [146] GROOT, Peter J D. ; WIJNEN, Peter A M. ; JANSSEN, Roger B F.: Real-time frequency determination of acoustic emission for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites. In: *Composites Science and Technology* 55 (1995), S. 405–412
- [147] GIORDANO, M ; CALABRO, a ; ESPOSITO, C ; D'AMORE, a ; NICOLAIS, L: An acoustic-emission characterization of the failure modes in polymer-composite materials. In: *Composites Science and Technology* 58 (1998), dec, Nr. 12, 1923–1928. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00013-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00013-X). – DOI 10.1016/S0266-3538(98)00013-X. – ISSN 02663538
- [148] GUTKIN, R. ; GREEN, C.J. ; VANGRATTANACHAI, S. ; PINHO, S.T. ; ROBINSON, P. ; CURTIS, P.T.: On acoustic emission for failure investigation in CFRP: Pattern recognition and peak frequency analyses. In: *Mechanical Systems and Signal Processing* 25 (2011), may, Nr. 4, 1393–1407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymsp.2010.11.014>. – DOI 10.1016/j.ymsp.2010.11.014. – ISSN 08883270
- [149] HASELBACH, W. ; LAUKE, B.: Acoustic emission of debonding between fibre and matrix to evaluate local adhesion. In: *Composites Science and Technology* 63 (2003), nov, Nr. 15, 2155–2162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00193-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00193-3). – DOI 10.1016/S0266-3538(03)00193-3. – ISBN 4935146583
- [150] MAREC, A. ; THOMAS, J.-H. ; EL GUERJOURA, R.: Damage characterization of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data. In: *Mechanical Systems and Signal Processing* 22 (2008),

- aug, Nr. 6, 1441–1464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymsp.2007.11.029>. – DOI 10.1016/j.ymsp.2007.11.029. – ISSN 08883270
- [151] RAMIREZ-JIMENEZ, C.R ; PAPADAKIS, N ; REYNOLDS, N ; GAN, T.H ; PURNELL, P ; PHARAOH, M: Identification of failure modes in glass/polypropylene composites by means of the primary frequency content of the acoustic emission event. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), sep, Nr. 12, 1819–1827. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.008>. – DOI 10.1016/j.compscitech.2004.01.008. – ISSN 02663538
- [152] YANG, Bi-Ling ; ZHUANG, Xing-Min ; ZHANG, Tong-Hua ; YAN, Xiong: Damage Mode Identification for the Clustering Analysis of AE Signals in Thermoplastic Composites. In: *Journal of Nondestructive Evaluation* 28 (2009), nov, Nr. 3-4, 163–168. <http://dx.doi.org/10.1007/s10921-009-0059-3>. – DOI 10.1007/s10921-009-0059-3. – ISSN 0195-9298
- [153] SAUSE, MGR ; SCHULTHEISS, D ; HORN, Siegfried: Acoustic emission investigation of coating fracture and delamination in hybrid carbon fiber reinforced plastic structures. In: *Journal of Acoustic Emission* 26 (2008), 1–13. <http://212.8.206.21/article/jae/papers/26-001.pdf>
- [154] SAUSE, Markus G. ; HAIDER, Ferdinand ; HORN, Siegfried: Quantification of metallic coating failure on carbon fiber reinforced plastics using acoustic emission. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2009), Nr. 3, S. 300–308. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.027>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2009.07.027. – ISSN 02578972
- [155] EHRENSTEIN, G.W.: *Faserverbund-Kunststoffe*. 4. München : Carl Hanser Verlag, 2006. – ISBN 3-446-22716-4
- [156] BUSSCHER, H.J ; ARENDS, J: Determination of the surface forces γ_{sd} and γ_{sP} from contact angle measurements on polymers and dental enamel. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 81 (1981), may, Nr. 1, 75–79. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90303-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(81)90303-9). – DOI 10.1016/0021-9797(81)90303-9. – ISSN 00219797
- [157] SE, Enviroacoustics: *NOESIS Advanced Acoustic Emission Data Analysis and Pattern Recognition & Neural Networks Software For Acoustic Emission Applications*. 2010
- [158] KRIETSCH, T. ; BOHSE, Juergen: Selection of acoustic emissions and classification of damage mechanisms in fiber composite materials. In: *Journal of Acoustic Emission* 16 (1998), S. 233–242
- [159] SAUSE, Markus G. R. ; HORN, Siegfried ; KLUG, M. ; SCHOLLER, Jochen: Anwendung von Mustererkennungsverfahren zur Schadensanalyse in faserverstärkten Kunststoffen. In: *DGZfP 17. Kolloquium Schallemission*. Bad Schandau, 2009, S. 17
- [160] SAUSE, Markus G. R. ; HORN, Siegfried: Influence of Specimen Geometry on Acoustic Emission Signals in Fiber Reinforced Composites: FEM-Simulations and Experiments. In: *EWGAE*. Vienna, 2010

- [161] QI, Gang ; BARHORST, Alan ; HASHEMI, Javad ; KAMALA, Girish: Discrete wavelet decomposition of acoustic emission signals from carbon-fiber-reinforced composites. In: *Composites Science and Technology* 57 (1997), Nr. 4, S. 389–403. – ISSN 02663538
- [162] BOHSE, J. ; KRIETSCH, T. ; CHEN, J.H. ; BRUNNER, A.J.: *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*. Bd. 27. Elsevier, 2000. – 15–26 S. – ISBN 9780080437101
- [163] HUGUET, S. ; GODIN, N. ; GAERTNER, R. ; SALMON, L. ; VILLARD, D.: Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester. In: *Composites Science and Technology* 62 (2002), Nr. 10-11, S. 1433–1444. – ISSN 02663538
- [164] ANASTASSOPOULOS, A. A. ; PHILIPPIDIS, T. P.: Clustering Methodology for the Evaluation of Acoustic Emission from Composites. In: *Journal of Acoustic Emission* 13 (1995), Nr. 1-2, S. 11–22
- [165] PRUSCHA, Helmut: Hauptkomponenten- und Faktoranalyse. In: *Statistisches Methodenbuch: Verfahren, Fallstudien, Programmcodes*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 978-3-540-29305-7, S. 267–288
- [166] LEYER, Ilona ; WESCHE, Karsten: *Multivariate Statistik in der Ökologie*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2007 (Literaturverz. S. 211 - 216). – S. 105 – 123. <http://dx.doi.org/10.1007/b137219>. <http://dx.doi.org/10.1007/b137219>. – ISBN 3-540-37705-0; 978-3-540-37705-4
- [167] SAUSE, Markus: *Identification of failure mechanisms in hybrid materials utilizing pattern recognition techniques applied to acoustic emission signals*, Augsburg, Diss., 2010. – 308 S
- [168] ANASTASSOPOULOS, A. A. ; TSIMOGIANNIS, T. ; KOUROUSSIS, D.: Unsupervised Classification of Acoustic Emission Sources from Aerial Man Lift Devices. In: *15th World Conference on NDT*. Rome, 2000
- [169] DAVIES, D L. ; BOULDIN, D W.: A cluster separation measure. In: *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 1 (1979), Nr. 2, 224–227. <http://dx.doi.org/10.1109/TPAMI.1979.4766909>. – DOI 10.1109/TPAMI.1979.4766909. – ISBN 0162-8828
- [170] TOU, Julius T.: Dynoc - A dynamic optimal cluster-seeking technique. In: *International Journal of Computer & Information Sciences* 8 (1979), dec, Nr. 6, 541–547. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00995502>. – DOI 10.1007/BF00995502. – ISSN 0091-7036
- [171] BOW, Sing-Tze: *Pattern recognition : applications to large data-set problems*. M. Dekker, 1984 (v. 23.). – vii, 323 p. S.
- [172] SAUSE, Markus G. R.: *AWARE++ Software manual Rev. 1.0*. Augsburg, 2009
- [173] NJUHOVIC, E. ; WITT, A. ; KEMPF, M. ; WOLFF-FABRIS, F. ; GLÖDE, S. ; ALTSTÄDT, V.: Influence of the composite surface structure on the peel strength of metallized carbon fibre-reinforced epoxy. In: *Surface and Coatings Technology* 232 (2013), oct, 319–325. [http:](http://)

- [//dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.025](http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.025). – DOI 10.1016/j.surfcoat.2013.05.025.
– ISSN 02578972
- [174] MANDICH, NV ; KRULIK, A: Substitution of nonhazardous for hazardous process chemicals in the printed circuit industry. In: *Metal Finishing* 90 (1992), S. 49–51
- [175] MANDICH, NV: Chemistry of solvent conditioning prior to permanganate etching of PCBs. In: *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 72 (1994), S. 41–44
- [176] BLAIS, P ; CARLSSON, D.J ; CSULLOG, G.W. ; WILES, D.M: The chromic acid etching of polyolefin surfaces and adhesive bonding. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974), S. 636–649. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90241-0](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90241-0). – DOI 10.1016/0021-9797(74)90241-0
- [177] TOMAIULO, F ; MONTANGERO, P: Alkaline permanganate treatment in etch-back processes. In: *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 64 (1986), S. 80–84
- [178] THORM, C.E. ; WALSH, M.K.: The mechanisms of permanganate desmear. In: *Printed Circuits Fabrication* 25 (1991), S. 30–32
- [179] ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: REACH-Verordnung (EU) Nr. 348/2013 Annex XIV report. 2013. – Forschungsbericht
- [180] BREINING, A. ; EHRENSTEIN, G.W.: Plasmaätzen Teilkristalliner Thermoplaste für Mikroskopische Untersuchungen. In: *WAK Kunststofftechnik* 2 (2006), S. 19
- [181] GE, J ; TURUNEN, M.P.K ; KIVILAHTI, J.K: Surface modification and characterization of photodefinable epoxy/copper systems. In: *Thin Solid Films* 440 (2003), Nr. 1-2, 198–207. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00851-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00851-4). – DOI 10.1016/S0040-6090(03)00851-4. – ISSN 00406090
- [182] VESEL, Alenka ; JUNKAR, Ita ; CVELBAR, Uros ; KOVAC, Janez ; MOZETIC, Miran: Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment. In: *Surface and Interface Analysis* 40 (2008), nov, Nr. 11, 1444–1453. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2923>. – DOI 10.1002/sia.2923. – ISSN 01422421
- [183] LI, Hao ; LIANG, Hui ; HE, Fang ; HUANG, Yuan ; WAN, Yizao: Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), feb, Nr. 10-11, 1317–1321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.042>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2008.10.042. – ISSN 02578972
- [184] NJUHOVIC, E. ; BRÄU, M. ; WOLFF-FABRIS, F. ; STARZYNSKI, K. ; ALTSTÄDT, V.: Identification of interface failure mechanisms of metallized glass fibre reinforced composites using acoustic emission analysis. In: *Composites Part B: Engineering* 66 (2014), nov, 443–452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.018>. – DOI 10.1016/j.compositesb.2014.06.018. – ISSN 13598368

- [185] HAMSTAD, MA: On lamb modes as a function of acoustic emission source rise time. In: *Journal of Acoustic Emission* 28 (2010), Nr. 853, 41–58. <http://212.8.206.21/article/jae/papers/28-041.pdf>
- [186] LAMB, H.: *On Waves in an Elastic Plate*. 1917
- [187] SURGEON, M. ; WEVERS, M.: *Modal analysis of acoustic emission signals from CFRP laminates*
- [188] LEE, Jeong K. ; KIM, Young H. ; KIM, Ho C.: *Group Velocity of Lamb Wave S_0 Mode in Laminated Unidirectional CFRP Plates*. 2005
- [189] ROSE, Joseph L. ; NAGY, Peter B.: *Ultrasonic Waves in Solid Media*
- [190] DRESCHER, O ; NJUHOVIC, E ; PERSSON, J ; ALTSTÄDT, V.: Metallic permeation barrier for cryogenic composite propellant storage and transfer applications. In: *12th European Conference on Spacecraft Structures, Materials and Environmental Testing*. Noordwijk, 2012, S. 6
- [191] KEMPF, M ; SKRABALA, O ; ALTSTÄDT, V: Acoustic emission analysis for characterisation of damage mechanisms in fibre reinforced thermosetting polyurethane and epoxy. In: *Composites Part B* 56 (2014), 477–483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.080>. – DOI 10.1016/j.compositesb.2013.08.080. – ISSN 1359–8368
- [192] HABELE, T.: *Thermomechanik werkstoffhybrider, faserverstärkter Schichtverbunde und Bauteile bei tiefen Temperaturen*, TU München, Dissertation, 2001
- [193] KRIETSCH, T ; BOHSE, Juergen ; SCHWARZ, J: Klassifikation von Schädigungsmechanismen in Faserverbundwerkstoffen mittels Schallemission. In: *11. Kolloquium Schallemission, DGZfP- BB 58*. Jena, 2003. – ISBN 3–931381–14–5, S. 179–187
- [194] KRIETSCH, T ; BOHSE, Juergen: Acoustic emission characteristics of damage mechanisms in reinforced thermoplastics. In: *22nd European Conference on acoustic emission testing (incorporation EWGAE)*. Aberdeen, 1996, S. 79–90
- [195] KRIETSCH, T ; BOHSE, Juergen: Classification of damage mechanisms in fibre composites by acoustic emission analysis. In: *23rd European Conference on acoustic emission testing*. Wien, 1998, S. 9–14
- [196] BOHSE, Juergen ; KRIETSCH, T: Interpretation of fracture toughness in unidirectional glass-fiber/polypropylene composites by acoustic emission analysis of damage mechanisms. In: *IAEC*. Hawaii, 1998, S. 55–62

Publikationen

Begutachtete Veröffentlichungen

E. Njuhovic, M. Bräu, F. Wolff-Fabris, K. Starzynski, V. Altstädt; Identification of failure mechanisms of metallized glass fibre reinforced composites under tensile loading using acoustic emission analysis; *Journal Composites Part B: Engineering* 81 (2015) 1 - 13

E. Njuhovic, M. Bräu, F. Wolff-Fabris, K. Starzynski, V. Altstädt; Identification of interface failure mechanisms of metallized glass fibre reinforced composites using acoustic emission analysis; *Journal Composites Part B: Engineering* 66 (2014) 443 - 453

E. Njuhovic, A. Witt, M. Kempf, F. Wolff-Fabris, S. Glöde, V. Altstädt; Influence of the composite surface structure on the peel strength of metallized carbon fibre reinforced epoxy; *Journal Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 319 - 325

Zeitschriftenartikel

E. Njuhovic, T. Neumeyer, S. Glöde, V. Altstädt; Eine Frage der Haftung; *Kunststoffe*, Carl-Hanser-Verlag, München (Juli 2014)

Conference Proceedings

E. Njuhovic, I. Bradshaw, F. Neidhardt, S. Glöde, V. Altstädt; Novel Surface treatment method for metallisation of epoxy resin for cryogenic hydrogen storage; 15th European Conference on Composite Materials; Venice, Italy (Juni 2012)

E. Njuhovic, V. Altstädt; Effect of plasma surface treatment on the peel strength of metallised carbon fibre reinforced epoxy composites 13. AK-ADP: Faserverbundwerkstoffe und Plasma – Klebeverbindungen für flexible Oberflächen Landshut (Juni 2012)

E. Njuhovic, A. Witt, M. Kempf, S. Glöde, V. Altstädt; Metallization of fiber-reinforced epoxy composites – effect of surface structure on the peel strength; 18th International Conference on Composite Materials; Jeju Island, South Korea (August 2011)

Poster

M. Kempf, **E. Njuhovic**, O. Skabala, M. Bräu, V. Altstädt; Acoustic emission analysis for damage characterisation in composites and coatings; SAMPE Deutschland 2013; Hamburg (Februar 2013)

O. Drescher, **E. Njuhovic**, S. Glöde, J. Persson, V. Altstädt; Metallic Permeation Barrier for Cryogenic Composite Propellant Storage and Transfer Application; European Conference on Spacecraft Structures, Materials & Environmental Testing; ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands (March 2012)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Edin Njuhovic
Geburtsdatum	06. November 1984
Geburtsort	Bielefeld
Staatsangehörigkeit	deutsch
E-Mail	e.njuhovic@gmail.com
Mobil	0175 5665 911

Berufserfahrung

seit 05/2016	ZF Friedrichshafen AG, E-Mobility, Auerbach Business Unit Elektronische Systeme Prozessingenieur in der Technologieentwicklung
03/2016 - 04/2016	Toray International Europe GmbH Technischer Vertriebsingenieur
01/2015 - 02/2016	Rokon Filterbau GmbH, Bielefeld Assistenz der Geschäftsführung im familieneigenen Unternehmen
12/2009 - 12/2014	Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Duomere und Verbundwerkstoffe
10/2008 - 02/2009	MöllerTech LLC, Detroit, USA Praktikant in der Produktion und Qualitätssicherung
07/2007 - 09/2008	DMG Trainings-Akademie GmbH, Bielefeld Werkstudent im technischen Vertrieb

Akademische Laufbahn

09/2005 - 11/2009	Fachhochschule Bielefeld Diplom Studium Maschinenbau - Vertiefungsrichtung Kunststofftechnik -
04/2009 - 09/2009	Robert Bosch GmbH, Gasoline Systems, Immenstadt Diplomarbeit in der Zündspulenentwicklung

Zivildienst

12/2004 - 08/2005	Caroline Oetker Stift, Bielefeld
-------------------	----------------------------------

Schulbildung

08/1995 - 06/2004	Max-Planck-Gymnasium, Bielefeld
-------------------	---------------------------------

Edin Njuhovic