Dissertation

Überwachung von Faserverbundwerkstoffen mit miniaturisierten flexiblen Interdigital Sensoren

Martina Hübner

Universität Bremen 2019

„Überwachung von Faserverbundwerkstoffen mit miniaturisierten flexiblen Interdigital Sensoren“

vom Fachbereich für Physik und Elektrotechnik
Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

von
Dipl.-Ing. Martina Hübner
wohnhaft in Bremen

Referent:	Prof. Dr. -Ing. Walter Lang
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Steffen Paul
Eingereicht am:	03.09.2019
Tag des Promotionskolloquiums:	25.11.2019

Kurzfassung

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Überwachung von Faserverbundwerkstoffen und Klebstoffen mit einem miniaturisierten flexiblen Interdigital Sensor. Zur Qualitätssicherung und Optimierung des Herstellungsprozesses dieser Materialien ist besonders die Überwachung der Aushärtevorgänge relevant. Die hier vorgestellten Sensoren messen den Aushärteverlauf mit Hilfe von Impedanzspektroskopie lokal im Material. Das ermöglicht besonders kritische Stellen in einem Bauteil zu überwachen. Mit dieser Methode können auch Unterschiede im Aushärteverhalten verschiedener Matrixharze von Faserverbundstoffen und Klebstoffen festgestellt werden.

Mit mechanischen Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die in den Faserverbund integrierten Sensoren den Verbund mechanisch nicht signifikant beeinflussen. Den geringsten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Faserverbundes hat ein Polyimid Inlay der Dicke 5 μm, welches zusätzliche Löcher im Polyimid hat. Es ist netzartig aufgebaut und alle Dimensionen liegen im Bereich der Dicke des Faserdurchmessers. Die Sensoren werden auf dieser Basis hergestellt und können somit auch nach der Herstellung, zur Lebenszeitüberwachung, im Faserverbund verbleiben ohne die mechanische Stabilität zu schwächen. Hier wird gezeigt, dass die Sensoren zur Messung von Feuchtediffusion in den Verbund genutzt werden können. Die Änderung der Impedanz kann mit der Massenzunahme, die durch Feuchteaufnahme entsteht, korreliert werden. Mit Hilfe mehrerer Sensoren ist es durch die lokale Messung möglich, den Feuchteverlauf im Material zu messen.

Außerdem können die Interdigital Sensoren genutzt werden um die inneren Zustände von Shape Memory Polymeren zu überwachen. Durch einen äußeren Stimuli, hier Temperatur, lassen sich die Shape Memory Polymere verformen. Mit dem Sensor lässt sich die Änderung der inneren Struktur des Polymers messen.

Neben der Aushärtung von Matrixharzen lässt sich auch die Aushärtung von Klebstoffen mit Interdigital Strukturen überwachen. Die Strukturen können direkt im Herstellungsprozess auf ein zu verklebendes Bauteil gedruckt werden, welches eine schnelle und kostengünstige Alternative zu den Mikrosensoren darstellt. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb auch im Siebdruckverfahren hergestellte Interdigital Sensoren untersucht. Damit ist es möglich den Einfluss der Umweltbedingungen auf den Aushärteverlauf verschiedener Klebstoffe festzustellen.

Abstract

The focus of this work is the monitoring of fibre composites and adhesives with a miniaturized flexible Sensor. Monitoring of the curing process is one of the relevant parameters to optimize the production process and ensure the quality of the composite. The presented sensor measures the curing process locally in the material based on impedance spectroscopy. This enables the monitoring of specific critical points in a part. With this method it is also possible to distinguish between the curing process of different adhesives and resins of fibre composites.

Using different mechanical test it can be shown that the sensor does not influence the mechanical properties of the material significantly. An inlay of polyimide with $5\,\mu m$ thickness and holes in the substrate has the smallest influence on the mechanical properties. It has a net-shaped structure with all the dimensions in the range of the fibres diameter. The sensors are fabricated on this substrate and can therefore stay in the fibre composite without downgrading the mechanical stability.

Hence the sensors can also be used for lifetime monitoring of the fibre composite. Here it is shown that measuring the moisture diffusion inside the composite is possible with the interdigital sensor. The changes of the impedance can be correlated to the mass change which is created by moisture uptake. Using multiple sensors the distribution of the moisture in the composite can be determined due to the local measurement of the sensors.

In addition it is shown that the presented sensors can be used to analyse the internal configurations of shape memory polymers. These materials are a combination of thermoset and thermoplastic which should be covalent bonded to have a shape memory behaviour. Measuring the impedance with the interdigital sensor covalent bonded mixtures can be distinguished from those which are not covalent bonded. An external stimuli, here temperature, is used to be able to deform the material. This change in internal structure can also be measured with the sensor.

Furthermore the curing process of adhesives can be monitored with interdigital structures. In many cases an adhesive is used to bond to parts together. Therefore one of these parts can be used to screenprint the interdigital structure on top, which is quite fast and cost effective. This is the reason why also printed sensors are investigated. With the printed sensors it is possible to monitor influence of the environmental conditions on the curing process of adhesives.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **IX**

Abkürzungsverzeichnis **XIII**

1 Einleitung **1**
1.1 Materialintegrierte Sensorik . . . 2
1.2 Fremdkörpereffekt . . . 3
1.3 Überwachung von Faserverbundwerkstoffen . . . 5
1.3.1 Fließfrontüberwachung . . . 5
1.3.2 Überwachung der Aushärtung von Polymeren . . . 6
1.4 Interdigital Sensoren . . . 7

2 Materialien **9**
2.1 Polymere . . . 9
2.2 Faserverbundwerkstoffe . . . 11
2.2.1 Faser . . . 11
2.2.2 Matrix . . . 12
2.2.3 Faser-Matrix Halbzeuge . . . 12
2.2.4 Herstellungsverfahren . . . 13

3 Mechanische Untersuchungen **17**
3.1 Theorie Mechanik . . . 20
3.1.1 Elastizitätstheorie Faserverbundwerkstoff . . . 20
3.1.2 Biegebelastung . . . 23
3.1.3 Interlaminare Scherfestigkeit . . . 24
3.2 Simulationen . . . 24
3.3 Probenpräparation . . . 28
3.4 Statische Versuche . . . 29
3.4.1 3 Punkt Biegeversuche . . . 29
3.4.2 Interlaminare Scherversuche . . . 35
3.4.3 Zugversuche 90° . . . 37
3.4.4 Haftungstest . . . 38
3.5 Ermüdungsversuche . . . 42
3.6 Optische Untersuchung der Einbettung . . . 43

3.7 Zusammenfassung 46

4 Theoretischer Hintergrund 49
4.1 Aushärtung von Polymeren 49
4.2 Messverfahren 51
4.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie 51
4.2.2 Dynamisch-thermische-mechanische Analyse 52
4.2.3 Infrarot-Spektroskopie 53
4.2.4 Dielektrische Messung 53
4.3 Impedanz von Interdigital Sensoren 61

5 Design und Herstellung 65
5.1 Design 65
5.2 Herstellung 67
5.3 Kontaktierung 69
5.4 Messsystem 73
5.5 Charakterisierung 74
5.5.1 Charakterisierungs Messungen 74
5.5.2 Querempfindlichkeit Dehnung 77

6 Aushärtemessungen 83
6.1 Klebstoffe 83
6.1.1 Zwei-Komponenten Epoxid 84
6.1.2 UV härtender Klebstoff 88
6.2 Matrixharze 90
6.2.1 RTM6 90
6.2.2 Cytec 977-2 97
6.2.3 M21 102
6.3 Zusammenfassung 105

7 Feuchteaufnahme 107
7.1 Theorie 108
7.2 Simulationen 109
7.3 Auslagerungsversuche 112
7.3.1 Versuchsaufbau 112
7.3.2 Massenzunahme 114
7.3.3 Impedanzmessungen 118
7.4 Diskussion und Zusammenfassung 122

8 Überwachung von Shape Memory Polymeren 125
8.1 Versuchsbeschreibung 126
8.2 Aushärtung 127

8.3 Zustandsänderung 129
8.4 Zusammenfassung 133

9 Gedruckte Interdigitalsensoren **135**
9.1 Herstellung 136
9.2 Charakterisierung der Sensoren 138
9.3 Vergleich der Aushärtung von UHU Endfest vs. UHU Schnellfest 140
9.4 Aushärtung UHU Endfest verschiedenen Temperaturen und Feuchtigkeit 141
9.5 Aushärtung UHU Endfest verschiedenen Binder Härter Verhältnisse 143
9.6 Zusammenfassung 146

10 Zusammenfassung **147**

11 Ausblick **149**

A Aushärtung **151**
A.1 Cytec 151
A.2 M21 153

Literaturverzeichnis **CLXIII**

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
A	Fläche eines Plattenkondensators
A_{geom}	Geometrie Faktor
C	Kapazität
C_E	Kapazität der äußeren Elektroden im IGREJA Modell
C_I	Kapazität der inneren Elektroden im IGREJA Modell
D	Diffusionskonstante
$\overrightarrow{D}$	Verschiebungsdichte
$\overrightarrow{E}$	Elektrisches Feld
E	Elastizitätsmodul
F	Kraft
G	Schermodul
I	Strom
K	Vollständiges elliptisches Integral erster Ordnung
K′	Komplementäres vollständiges elliptisches Integral erster Ordnung
L	Länge
M	Masse
M_p	Materialparameter
N	Anzahl der Finger der Interdigitalstruktur
$\overrightarrow{P}$	Polarisation
P_{or}	Orientierungspolarisation
Q	Ladung
R	Widerstand
$\overline{S}$	Spannungstensor (mechanische Spannung)
T	Temperatur
U	Spannung
V	Volumen
V_k	Massenverhältnis Klebstoff
Y	Admittanz
Z	Impedanz
b	Breite
c	Konzentration
d	Plattenabstand eines Plattenkondensators

f	Frequenz
h	Höhe
k	Modulus des elliptischen Integrals
k'	komplementärer Modulus des elliptischen Integrals
k_B	Boltzmannkonstante
$k_{E\infty}$	Modulus für eine unendlich ausgedehnte Schicht einer äußeren Elektrode im IGREJA Modell
$k_{I\infty}$	Modulus für eine unendlich ausgedehnte Schicht einer inneren Elektrode im IGREJA Modell
l	Länge
m	Masse
n	Anzahl
$\overrightarrow{n}$	Normalenvektor
p_i	Dipolmoment
q	Einzelladung
r	Radius
s	Elektrodenabstand
s_B	Weg
$\overrightarrow{s}$	Spannungsvektor (mechanische Spannung)
t	Zeit
w	Elektrodenbreite
α	Polarisierbarkeit
γ	Scherung
ϵ	mechanische Dehnung (Kap. 3)
ϵ	Permittivität, Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Permittivität, Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_r	Relative Permittivität, Dielektrizitätskonstante
φ	Faservolumengehalt
η	Zusammenhang zwischen Elektrodenbreite und -abstand
μ_{Ion}	Ionenmobilität
ν	Querkontraktion
π	Kreiszahl
ϑ	Phase
ρ	Dichte
σ	Elektrische Leitfähigkeit
σ	Normalspannung (Kap. 3 und 7)
τ	Zeitkonstante
τ	Schubspannung (Kap. 3)
τ_{Scher}	Interlaminare Scherfestigkeit
ω	Kreisfrequenz

ψ	Fasermassenanteil

Abkürzungsverzeichnis

Au	Gold
BPDA	Biphenyltetracarboxylic dianhydride
CFK	Kohlefaserverbundkunstoff
Cr	Chrom
DDK	Dynamische-Differenz-Kalometrie
DEA	Dielektrische Analyse
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidether
DMA	Dynamische-mechanische Analyse
DMTA	Dynamical-mechanical thermal analysis
DSC	Differential-scanning calometry
DTA	Differential-thermo analysis
FEM	Finite Element Methode
FRP	Fibre Reinforced Polymers
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie
GND	Ground
IIM	imaginary impedance maximum
IR	Infrarot
MUT	Material under test
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OSP	Organic surface protection
PCB	Printed circuit board
PCL	Poly(ϵ-caprolacton)
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
Ref	Referenz
SHM	Structural Health Monitoring
Si	Silizium
SMP	Shape Memory Polymer
UD	unidirektional
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Die Verwendung von Polymeren in strukturellen Bauteilen nimmt auf Grund ihrer Eigenschaften stark zu. Beispiele hierfür sind der Einsatz von Faserverbundwerkstoffen anstelle von Metallen und die Verwendung von Klebungen anstelle von Schrauben und Nieten. Der Einsatz von Polymeren ist häufig vorteilhaft und eröffnet neue Möglichkeiten. Faserverbundwerkstoffe sind gemessen an ihrer Stabilität sehr leicht. Die erzielbaren Gewichtsersparnisse führen bei Transportmittel, wie Flugzeugen und Autos, dazu, dass weniger Treibstoff benötigt wird. Weiterer Vorteil ist, dass sich die Kraftaufnahme in Faserverbundwerkstoffen sehr genau durch das Verwenden einer speziellen Faser-Polymer Kombination und der Wahl eines geschickten Designs einstellen lässt. Das Material muss nur in den Richtungen, in denen auch tatsächlich Kräfte auftreten verstärkt werden. Es ergeben sich somit neue Konstruktionsmöglichkeiten und Gewicht kann eingespart werden. Die Verbindung von Materialien durch Polymere hat weitere Vorteile. Klebungen bieten im Gegensatz zu Nieten und Schrauben eine homogene Lastverteilung über die Verbindungsstelle. Zusätzlich lässt sich durch Klebungen wiederum Gewicht einsparen.

Allerdings hat der Einsatz von Polymeren in strukturellen Bauteilen, im Gegensatz zu den herkömmlichen Techniken, auch einige Herausforderungen. Die Funktionstüchtigkeit lässt sich häufig nicht so leicht wie bei Metallen untersuchen. Eine Delle in einer Autotür lässt sich beispielsweise optisch häufig sofort als „Fehler“ identifizieren während eine Fehlerstelle im Faserverbund nicht direkt zu erkennen ist. Ähnlich verhält es sich mit Klebeverbindungen. Auch hier ist optisch oftmals nicht direkt zu erkennen, ob die Klebung den Belastungen standhält. Gerade bei strukturellen Bauteilen ist dieses aber entscheidend.

Für die Überwachung von Polymeren müssen somit neue Prüfverfahren entwickelt werden. Dabei gibt es zum einen Verfahren die schon den Herstellungsprozess überwachen und zum anderen Verfahren die ein Bauteil während der Lebenszeit überwachen. Die Herstellungsüberwachung ist besonders wichtig, da Bauteile die fehlerhaft sind so schon rechtzeitig identifiziert und aussortiert werden können. Bei Polymere, insbesondere bei Duromeren, ist die Aushärtung, d.h. die Polymerisation, der entscheidende Schritt in der Herstellung. Ist eine Aushärtung nicht vollständig, lässt sich dieses zumeist nicht visuell erkennen, jedoch beeinflusst der Aushärtegrad entscheidend die mechanischen Eigenschaften des Polymers. Zur Überwachung der Aushärtung gibt es verschiedene Standard Analyse Verfahren. Sie setzten jedoch alle voraus, dass eine extra Probe des Materials zur Untersuchung verwendet wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden dann auf alle Bauteile des Materials übertragen. Die tatsächliche Situation im Bauteil

kann allerdings von der Situation der Probe abweichen. Durch die in der Regel wesentlich größere Struktur kann beispielsweise die Wärmeverteilung anders als erwartet sein und die Aushärtung beeinflussen. Außerdem ist es möglich, dass der Zustand des Polymers anders ist als erwartet, z.B. durch lange Lagerung oder schlechte Mischung von zwei Komponenten. Um den Herstellungsprozess zu verbessern ist somit eine online Überwachung der Aushärtung notwendig.

Eine Möglichkeit der online Überwachung ist die dielektrische Spektroskopie. Bei dieser wird ein elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden erzeugt, welches durch das auszuhärtende Material verlaufen sollte. Während der Polymerisation ändern sich die dielektrischen Eigenschaften des Polymers. Das lässt sich dann wiederum an den Elektroden messen. Die theoretisch einfachste Form einer solchen Zwei-Elektrodenkonfiguration ist der Plattenkondensator, d.h. die Elektroden sind zwei zueinander parallel ausgerichtete Platten. Das zu untersuchende Material muss sich in diesem Fall zwischen den Platten befinden. Da dieses eine erhebliche Einschränkung bei der Herstellung von Bauteilen darstellt, werden in der Regel sogenannte koplanare Elektroden verwendet. Beide Elektroden befinden sich in einer Ebene. Es wird dann nicht primär das homogene Feld zwischen den Elektroden, sondern das Streufeld genutzt. Solche Elektrodenanordnungen können von außen zur Messungen an das zu untersuchende Material gebracht werden. Nachteilig ist dabei, dass so häufig nur die äußeren Schichten untersucht werden können. Interessant sind aber besonders die Bereiche, die tiefer im Material liegen. Aus diesem Grund werden Sensoren in das Material eingebracht. Man spricht dann von der materialintegrierten Sensorik. Werden die Sensoren so in das Material eingebracht, dass sie dieses nicht beeinflussen, können die Sensoren auch während der Lebenszeit des Bauteils im Bauteil verbleiben. Idealerweise ergibt sich für einen Sensor eine multifunktionale Nutzung. Ein Sensor der für die Überwachung des Herstellungsprozesses genutzt wurde, kann später die Überwachung von Veränderungen des Materials während der Lebenszeit genutzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden materialintegrierte dielektrische Sensoren zur Überwachung der Aushärtung von Polymeren untersucht. Der Fokus liegt dabei zum einen auf der Untersuchung des mechanischen Einflusses der Sensoren auf das Material und zum anderen auf der Differenzierung des Aushärteverhaltens verschiedener Polymere. Außerdem wird die Nutzbarkeit des Sensors während der Lebenszeit des Bauteils, im Speziellen die Diffusion von Feuchte in Kohlefaserverbundwerkstoffe, betrachtet.

1.1 Materialintegrierte Sensorik

Der Begriff „materialintegrierte Sensorik“ wird hier für Sensoren verwendet, die so in das Material integriert werden, dass sie ein Teil des Bauteils werden. Sensoren werden also nicht nur für eine spezielle Messung von außen an ein Bauteil angebracht und nach der Messung wieder entfernt, sondern verbleiben dauerhaft im Material. Der Vorteil solcher materialintegrierter

Sensorik ist, dass Messungen direkt im Material durchgeführt werden können und nicht nur an der Oberfläche. Häufig sind besonders die Stellen im Material relevant zu untersuchen, welche nicht direkt an der Oberfläche liegen. Werden Sensoren direkt an diesen Stellen integriert, entfällt die indirekte Messung bei der aus einer Oberflächenmessung an Hand von Modellen auf die Parameter im Material zurückgerechnet werden muss. Außerdem verbleiben die Sensoren dauerhaft im Material und können somit auch dauerhaft messen. Diese Möglichkeit führt dazu, dass materialintegrierte Sensoren besonders häufig für die „Lebenszeitüberwachung“ (Structural Health Monitoring SHM) eingesetzt werden.

Allerdings hat die Integration von Sensoren in das Material auch einige Herausforderungen. Im ersten Schritt muss der Sensor den Herstellungsprozess überstehen. Besonders während der Herstellung von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen treten hohe Temperaturen und Drücke auf. Der Sensor muss somit thermisch und mechanisch ausreichend stabil sein. Das impliziert auch schon, dass ein Sensor immer auf einen speziellen Einbettungsprozess abgestimmt sein muss. Ist die thermische und mechanische Stabilität gegeben, darf zweitens die Funktionalität nicht verloren gehen. Das jeweilige Messsignal des Sensors darf durch den Einbettungsprozess nicht verfälscht werden. Diese beiden Punkte betreffen den Sensor an sich, aber auch das Material sollte durch den Sensor nicht beeinflusst werden. Der Sensor stellt innerhalb des Materials einen Fremdkörper dar. Deswegen wird der Einfluss des Sensors auf das Material auch als „Fremdkörpereffekt“ bezeichnet [1]. Gerade bei strukturellen Bauteilen ist der mechanische Einfluss sehr entscheidend. Der Sensor kann aber auch einen thermischen oder thermomechanischen Einfluss auf das Bauteil haben. Ziel bei der Integration von Sensoren in Materialien ist es somit immer den Fremdkörpereffekt so gering wie möglich zu halten. Dabei ist jedoch auch immer die spezielle Anwendung zu berücksichtigen. Es kann z.B. Stellen im Material geben an denen eine mechanische oder thermische Beeinflussung geringere Auswirkungen auf das Verhalten des gesamten Bauteils hat.

1.2 Fremdkörpereffekt

Entscheidenden bei der Integration von Sensoren in Faserverbund ist, dass sie die strukturelle Integrität des Faserverbunds nicht signifikant beeinflussen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Studien zum Einfluss von eingebetteten Sensoren durchgeführt. Die eingebetteten Testobjekte entsprechen dabei zumeist mechanisch einer Sensorart haben aber nicht die Sensorfunktionalität. Sie werden im Folgenden „Inlays“ genannt. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Arten von Inlays die untersucht wurde, optische Fasern [2, 3, 4] und quaderförmige Inlays [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Finite-Element-Modelle (FEM) und mechanische Tests mit eingebetteten optischen Fasern zeigen, dass um die optischen Fasern, die einen wesentlich größeren Durchmesser als strukturelle Fasern haben, harzreiche Regionen entstehen. Sie werden als sogenannte „resin pockets“ also Harztaschen bezeichnet (siehe Abb. 1.1). Sie stellen einen wesentlichen

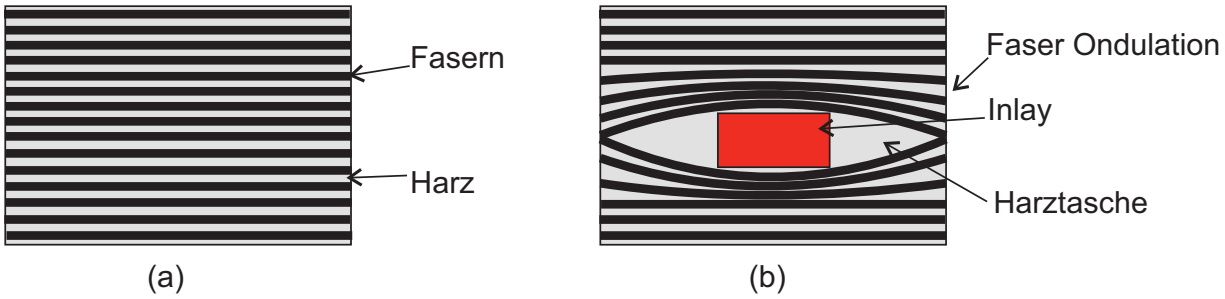


Abbildung 1.1: (a) Faserverbund schematisch (b) Faserverbund, schematisch mit Inlay welches zu Faser Ondulation und der Bildung von Harztaschen führt.

Punkt der Materialschwächung dar [4]. Neben optischen Fasern gibt es auch einige Arbeiten, die die Einbettung von piezoelektrischen Sensoren oder Silizium Chips als Hintergrund haben. Kim untersuchte als Inalys zum einen ein mit Teflon ummantelten ca. 380 μm dicken Draht, der ein Thermoelement repräsentiert und zum anderen ein Kapton Film (Handelsname von Polyimid) der Dicke 127 μm mit rechteckiger Fläche, der ein Dehnmessstreifen repräsentiert [5]. Die geringste Degradation des Verbundmaterials wird dabei im unidirektionalen Faserverbund erreicht, bei dem der Kaptonfilm so angeordnet ist, dass die längere Seite parallel zu den Fasern orientiert ist. Shukla führte Untersuchungen mit in Kohlenstofffaserverbundwerkstoff eingebetteten Glasträgern der Dicke 1 mm durch [6]. Ein so dickes Inlay führt zu einer Gesamtdickenänderung des Verbundmaterials an der Stelle des Inlays. Um dieses zu vermeiden kann das Fasermaterial an der Stelle des Inlays ausgeschnitten werden. Shukla stellt dabei ein Verfahren vor, bei dem mehrere kleinere Ausschnitte über die gesamte Dicke des Verbundes verteilt werden um so die mechanische Degradation durch die Faserunterbrechung und die so entstehenden großen Harztaschen zu verringern.

Hufenbach zeigte, dass auch bei der Einbettung von dünneren Komponenten (flexible cicuits boards der Dicke 150 μm) die Ondulationen der Fasern, die durch das Inlay entstehen so signifikant sind, dass sich ein Einfluss auf die mechanische Integrität messen lässt [8]. In Abb. 1.1 sind solche Faser Ondulationen dargestellt, es handelt sich dabei um eine Verbiegung der Fasern. Sie haben dann nicht mehr ihre ursprüngliche Ausrichtung, welches zu einer erheblichen Reduktion der Kraftaufnahme führt. In einer systematischen Untersuchung zeigte auch Weck, dass kleinere und dünnere Inlays geringere Auswirkungen auf die mechanische Belastbarkeit haben als größere [9]. Die geringste getestete Dicke war hierbei 150 μm. Kahali verwendetet neben Silizium verschiedener Dicken auch Polyimid Inlays der Dicke 5 μm, die in Kohlenstofffaserverbund eingebettet im Rahmen von Interlaminaren Schertest untersucht werden [11]. Die Polyimid Inlays zeigen einen deutlich geringeren Einfluss als die untersuchten Silizium Inlays. Es wurden zwei verschiedene Größen von Polyimid Inlays untersucht, wobei auch hier die größeren Inlays den größeren Einfluss gezeigt haben.

1.3 Überwachung von Faserverbundwerkstoffen

Faserverbundwerkstoffe auch „fibre reinforced polymers“ (FRPs) genannt haben ein großes Potential auf Grund ihres geringen Gewichtes und ihrer hohen Designfähigkeit bezüglich der mechanischen Parameter [12]. Die Einsatzgebiete umfassen Sportgeräte [13], die Elektronik und Elektroindustrie [14], Bauwesen [15], Windenergieanlagen, Boots- und Schiffbau [16], Luft- und Raumfahrt sowie der Automobilbau [17]. Durch die Verwendung von Faserverbundwerkstoffen kann im Gegensatz zu herkömmlichen Materialien eine erhebliche Menge an Gewicht eingespart werden. Bei Automobilen kann diese Gewichtsersparnis bis zu 50 % erreichen [18]. Ghassemieh berechnete, dass eine Gewichtsersparnis von etwa 10 % eine Emissionsersparnis von 7 % erzielt [19].

Es gibt eine Vielzahl von Fasermaterialien, Matrixmaterialien und Herstellungsprozessen (siehe Abschnitt 2). Gemeinsam ist ihnen, dass die Überwachung des Herstellungsprozesses essentiell zur Verbesserung der Qualität und des Designs ist [20]. Außerdem können die Herstellungszeiten, die immer noch ein limitierender Faktor sind, so verkürzt werden. Bei der Herstellung gibt es ein paar entscheidende Kriterien: zum einen sollten im Material keine trockenen Stellen sein, d.h. Stellen an den es kein Matrixharz gib (dry spots), zum anderen sollte der Anteil an Luftblasen (voids) möglichst klein gehalten werden. Des Weiteren sollte die Aushärtung des Matrixmaterials komplett abgeschlossen sein. Trockene Stellen treten nur bei Herstellungsverfahren auf, bei denen Fasern und Matrixharz zu Beginn des Herstellungsprozesses getrennt vorliegen, wie z.B. dem Infusionsverfahren (siehe Abschnitt 2.2.4). Um dieses zu verhindern wird der Harzfluss überwacht.

1.3.1 Fließfrontüberwachung

Optische Sensoren zur Fließfrontüberwachung können zum einen auf der Messung der Änderung des Brechungsindex basieren und zum anderen auf der Stress- und Temperaturänderung. Für ersteren Effekt wird ein faseroptisches Fabry-Perot Interferometer genutzt [21]. Die Messung der Änderung von Stress und Temperatur durch die Verteilung des Harzes wird mit Hilfe von Faser-Bragg Gitter gemessen [22, 23, 24, 25]. Neben optischen Verfahren zur Überwachung der Fließfront gibt es auch akustische Verfahren [26, 27, 28]. Sie basieren auf Ultraschall der durch das Ankommen des Harzes gedämpft wird. Außerdem ist es möglich durch den Einsatz von mehreren Streufeldsensoren die Fließfront elektrisch zu erfassen [29, 30, 31, 32, 33]. Um ein genaues Bild der Fließfront zu erhalten, ist es notwendig den kompletten Fließweg mit einem Netz aus Sensoren zu überspannen [30, 31]. Ein weiteres Verfahren die Fließfront zu überwachen, ist die Verwendung von Drucksensoren wie sie Kahali vorgestellt hat [11]. Es handelt sich dabei um piezoresistive Drucksensoren. Die Sensoren bestehen aus einer Membran auf der Widerstände angeordnet sind. Auf der Rückseite der Membran gibt es eine verschlossene

Kavität. Ändert sich der Umgebungsdruck verbiegt sich die Membran und die Widerstandswerte ändern sich. Wichtig ist bei diesem Verfahren, dass die Membran beweglich bleibt, d.h. sie muss geschützt werden und darf nicht in direktem Kontakt mit den Fasern stehen, da sonst der Kompaktionsdruck der Fasern gemessen wird und nicht wie gewünscht der Druck des Harzes. Über den Druck im System lässt sich die Fließfront nachverfolgen. Die Messung mit diesem System ist auch drahtlos möglich [34].

1.3.2 Überwachung der Aushärtung von Polymeren

Neben der Fließfrontüberwachung ist die Überwachung der Aushärtung des Matrixharzes wichtig um die Qualität zu sichern und Prozesszeiten zu optimieren. Die meisten der Überwachungsmethoden lassen sich nicht nur für Matrixharze sondern für die Aushärtung von Polymeren allgemein z.B. auch für Klebungen einsetzen. Zur Untersuchung der Aushärtung gibt es Standardanalyseverfahren wie die dynamic scanning calometry (DSC), die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) oder die dielektrische Analyse (DEA). Diese Verfahren werden genauer in Abschnitt 4.2 erläutert. Für die Überwachung direkt während des Herstellungsprozess wurden verschiedene Konzepte realisiert.

Während der Aushärtung des Polymers entsteht durch die Schrumpfung des Materials Stress [35, 36]. Wie groß dieser ist, hängt von der genauen Prozessierung und der Materialwahl ab. Er sollte so gering wie möglich gehalten werden. Die indirekte Messung der Aushärtung über die Messung des Stress, z.B. mit eingebetteten Dehnmessstreifen [37, 35] oder Faser Bragg Gittern [38, 39, 36, 40], hängt somit von vielen Faktoren, wie z. B. der Schrumpfung des Harzes, der Form und des Temperaturverlaufs, ab. Zur Messung können neben Faser-Bragg Gittern auch faseroptische Fabry-Pérot-Interferometer [41] verwendet werden. Beide haben jedoch den Nachteil, dass sie neben Stress auch empfindlich auf Temperatur reagieren. Aus diesem Grund hat Kang eine Kombination von beiden verwendet um den Temperatureffekt wiederum zu kompensieren [41]. Generell hat die optische Messung den Vorteil, dass sie sich mit Fließfrontmessungen kombinieren lässt. Außerdem können optische Fasern sehr hitzebeständig, flexibel und unempfindlich gegen elektromagnetische Strahlung sein [42]. Nachteilig ist jedoch, dass die benötigte optische Ausrüstung in der Regel relativ teuer ist und außerdem sehr empfindlich.

Neben der Messung des Stresses ist auch eine Messung der akustischen Parameter möglich, da sich die Schallgeschwindigkeit während der Aushärtung ändert. Dazu können Ultraschall Sensoren verwendet werden, die von außen an das Material gebracht werden, z.B. indem sie in eine Bauteilform integriert werden [43, 44]. Mit dieser Methode lassen sich auch weitere Parameter wie der Füllgrad bestimmen. Es ist jedoch eine Messmethode die eine Mittelung über ein gesamtes Bauteil darstellt. Unterschiede im Aushärteverhalten lassen sich so nicht feststellen.

Um eine lokale Messung zu erreichen, können die Änderungen der elektrischen bzw. dielektrischen Parameter während der Aushärtung genutzt werden. Dazu wird zwischen zwei Elektroden ein elektrisches Feld erzeugt. Die einfachste Anordnung für eine solche Messung ist eine Plattenkondensatoranordnung [45]. Dafür muss sich das zu untersuchende Material zwischen den Platten befinden, was einen zweiseitigen Kontakt zum Material nötig macht. Um einen einseitigen Kontakt zum Material zu realisieren, werden für dielektrische Messungen koplanare Elektroden, z.B. in Form von Interdigital Strukturen verwendet [46, 47, 48, 12, 49, 50, 20]. Diese Standardkonfiguration wird für Aushärtemessungen seit den 1980 Jahren verwendet [51, 52, 48]. Es sind kommerzielle Sensoren dieser Art verfügbar, die z.B. in eine Aushärteform eingebaut werden können oder die von außen an ein zu untersuchendes Material gebracht werden. Sie sind jedoch so groß und unflexibel, dass sie nicht in das Material eingebracht werden können ohne es zu stören. Viele der vorgestellten Interdigital Sensoren sind auf Basis von printed circuit boards (PCBs) hergestellt. Das hat den Vorteil, dass es ein sehr preisgünstiger, industrieller Prozess ist. Allerdings haben die Sensoren dann zumeist eine Dicke von einigen hundert Mikrometern. Sie eignen sich damit nicht für die Einbettung in Bauteile während der Herstellung. Im Folgenden Abschnitt werden die aktuellen Ansätze genauer beschrieben.

1.4 Interdigital Sensoren

Interdigital Sensoren bestehen aus zwei Elektroden die, in der Regel kammartig, planar nebeneinander angeordnet sind. In Abb. 1.2 ist ein Schema dargestellt. Mit dieser Art von Sensoren können Änderungen in einem elektrischen Feld, das durch die Elektroden erzeugt wird, gemessen werden. Dieses ermöglicht ein weites Einsatzgebiet solcher Strukturen. Die Elektroden können beispielsweise mit einer chemisch oder biologisch sensitiven Schicht überzogen werden und die Veränderung in der Schicht mit den Elektroden gemessen werden [53].

Interdigital Sensoren eignen sich auch um direkt Veränderungen im Material, wie z.B. die Aushärtung von Polymeren (siehe Abschnitt 1.3.2), zu messen. Zusammenhänge zwischen der Aushärtung von Polymeren, im Speziellen von Epoxiden, und dem dielektrischen Verhalten wurden grundlegend von Day, Mijovic und Karkanas untersucht [51, 54, 55]. Die Erkenntnisse werden genutzt um Interdigital Sensoren zur Aushärtemessung auch in Verbundwerkstoffen einzusetzen. Sorrentino stellte Interdigital Sensoren zur Überwachung von Verbundwerkstoffen vor, die mit PCB Technologie hergestellt sind [49, 56]. Die minimalen Strukturgrößen werden dort mit $150\,\mu m$ angegeben. Um eine ausreichend große Kapazität zur Messung zu haben, ist die Gesamtgröße entsprechend bei $30\,mm$ x $20\,mm$. Außerdem ist der Sensor auf Grund des Standard PCB Materials relativ dick. Die geometrischen Abmessungen führen dazu, dass auf Grund von Untersuchungen zum Fremdkörpereffekt davon ausgegangen werden kann, dass der Sensor das zu untersuchende Material signifikant beeinflusst. Um diesen Effekt zu verringern, verwendet Yang flexible Boards [20, 57, 58, 59, 60]. Sie haben in den ersten Arbeiten

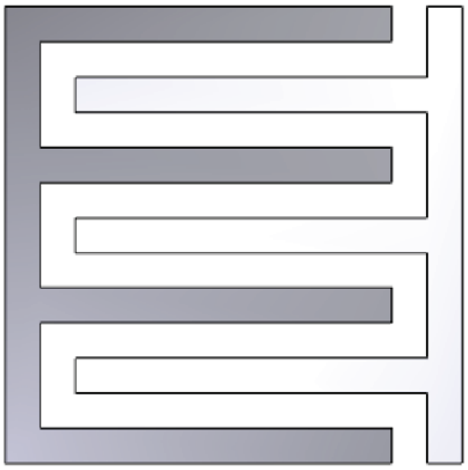


Abbildung 1.2: Schema einer Interdigital Struktur

eine Dicke von etwa 68 μm, die sich aus 17 μm Kupferelektroden auf 50 μm Polyimid Substrat zusammensetzt [20, 57]. Auf die Elektroden ist zur Isolation eine OSP (organic solderability preservative) Schicht aufgebracht. In späteren Arbeiten wird beschrieben, dass die Dicke auf 24 μm verringert werden kann [58]. In allen Fällen ist die minimale Strukturbreite auf 100 μm beschränkt, so dass eine Gesamtfläche von 15 $mmx12\,mm$ verwendet wird. Die Einbettungsversuche finden in dem ersten Schritt im reinen Matrixharz und in späteren Arbeiten in Glasfaser statt. Die maximale Temperatur liegt bei diesen Versuchen bei 80°C. Diese Art der Sensoren verwendet Yang in einem flexiblen Netz aus mehreren Sensoren [59, 60]. Dazu werden die Sensoren mit flexiblen Zuleitungen miteinander verbunden.

Um den Einfluss auf das zu untersuchende Material zu verringern stellt Boll Interdigital Sensoren auf Polyimid Substrat Basis vor, die nur eine Gesamtdicke von etwa 6 μm haben [50]. Auf Grund der geringen Dicke und Flexibilität wurde davon ausgegangen, dass diese Sensoren das Faserverbundmaterial nicht beeinflussen.

Aufbauend auf diesen ersten Versuchen wird im Rahmen dieser Arbeit an Hand von mechanischen Test untersucht inwieweit diese Annahme zutrifft (siehe Kapitel 3). Auf Basis der Ergebnisse von Boll [61] und Kahali [62], sowie den mechanischen Untersuchungen werden Sensoren hergestellt (siehe Kapitel 5) und Messungen für verschiedene Polymere durchgeführt (siehe Abschnitt 6). Mit den in Kohlefaser eingebetteten Sensoren wird außerdem die Feuchteaufnahme untersucht (siehe Kapitel 7). In Kapitel 8 wird eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Sensoren vorgestellt, die Detektion der verschiedenen Zustände von Shape Memory Polymeren. Abschließend werden gedruckte Interdigital Strukturen betrachtet, welche größer sind als die mikrotechnologisch hergestellten Sensoren aber wesentlich kostengünstiger und speziell für große Klebungen vorteilhaft sind (siehe Kapitel 9).

2 Materialien

Die Interdigital Sensoren werden zur Überwachung von Faserverbundwerkstoffen und Klebungen verwendet. Dazu werden die Sensoren in den Verbund bzw. die Klebung eingebettet. Im Folgenden werden Polymere und ihre Nutzung in Klebstoffen und Faserverbundwerkstoffen kurz vorgestellt.

2.1 Polymere

Als Polymere bezeichnet man große Makromoleküle die aus vielen (poly) sich wiederholenden Einheiten (Monomere) mit bestimmten funktionalen Gruppen bestehen [63]. Es handelt sich um hochmolekulare organische Stoffe, d.h. das Gerüst besteht aus Kohlenstoffatomen [64]. Vorteile von Polymerwerkstoffen sind die niedrige Dichte, die hohe spezifische Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit [65]. Durch die synthetische Herstellung lassen sich Polymere kostengünstig erzeugen [66]. Zusätzlich lassen sich die Eigenschaften variieren und es besteht ein großer Gestaltungsbereich bei der Herstellung von Bauteilen.

Polymere können in drei verschiedene Klassen unterteilt werden. Es gibt die Thermoplaste, welche unvernetzt sind, und die Duromere und Elastomere, welche vernetzt sind [65]. Die letzteren beiden unterscheiden sich dadurch, dass die Vernetzung der Elastomere wesentlich weitmaschiger ist als die der Duromere [64]. In Abb. 2.1 sind die Polymerklassen schematisch dargestellt

Duromere, die auch als Duroplaste oder englisch Thermosets bezeichnet werden, zeichnen sich durch ein dreidimensionalen Netzwerk aus, d.h. die Polymerketten sind untereinander

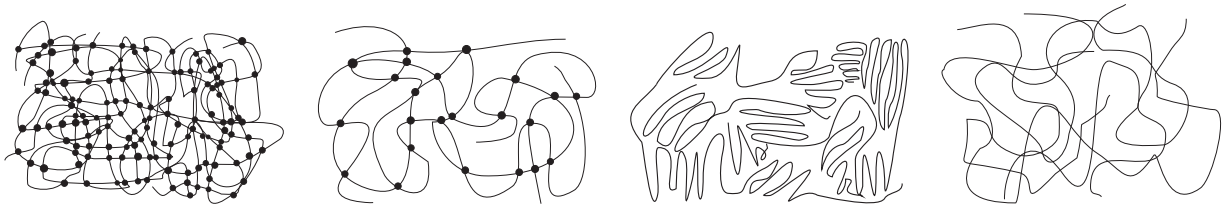


Abbildung 2.1: (a) Duromer, komplett vernetzt (b) Elastomer, weitmaschige Vernetzung, (c) Thermoplast teilkristallin, keine Vernetzung, Anordnung der Ketten zueinander, (d) Thermoplast, armorph, keine Vernetzung, komplett ungeordnet; nach [13]

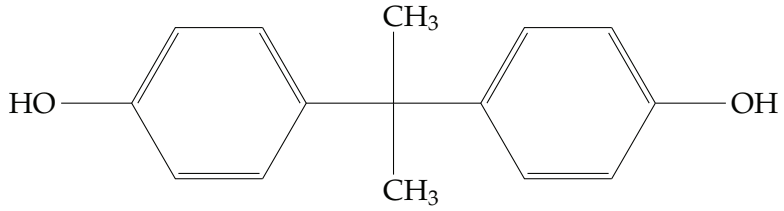


Abbildung 2.2: Schema Bisphenol A [14]

Abbildung 2.3: (a) Schema Epichlorhydrin (b) Schema Epoxidgruppe [14]

verzweigt (siehe Abb. 2.1 (a)). Es liegen chemische Bindungen zwischen den Ketten vor [67]. Es handelt sich dabei um kovalente Bindungen oder Ionenbindungen [66]. Diese räumliche Vernetzung ist nur möglich, wenn mehr als zwei funktionelle Gruppen im Ausgangsmonomer vorliegen [64]. Durch diese Art der Bindung können Duromere nicht aufgeschmolzen oder aufgelöst werden. Unterhalb der Zersetzungstemperatur gibt es nur eine geringe Änderung der mechanischen Eigenschaften. Untergruppen der Duromere sind z.B. die ungesättigten Polyester (UP-Harze) und die Epoxidharze (EP-Harze) [66]. Epoxidharze haben eine sehr geringe Schwindung bei der Aushärtung und eignen sich so zur Verarbeitung in Kombination mit anderen Materialien wie Glas oder Metall. Sie können auch als mechanisch beanspruchter Konstruktionswerkstoff verwendet werden. Besonders geeignet sind sie zur Verwendung als Matrixharz in Verbundwerkstoffen. Außerdem können sie als Isolationsmaterialien in der Elektrotechnik eingesetzt werden. Die meisten Epoxidharze werden aus Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin hergestellt. In Abb. 2.2 ist die Strukturformel von Bisphenol A beispielhaft dargestellt und in Abb. 2.3 das Epichlorhydrin sowie der Epoxid Ring. Zwischen den beiden Ausgangsprodukten findet eine Stufenreaktion (Polykondensation) statt [14]. Neben Bisphenol A wird auch Bisphenol-A-diglycidether (DGEBA), ein Derivat von Bisphenol A für die Synthese verwendet.

Eine weitere Polymerklasse sind die Thermoplaste. Sie bestehen aus linearen Polymerketten die untereinander nicht chemisch vernetzt sind. Thermoplaste können in amorpher Form (siehe Abb. 2.1 (d)) oder teilkristalliner Form (siehe Abb. 2.1 (c))vorliegen. In amorphen Thermoplasten sind die einzelnen Molekülketten lose miteinander verschlauft. Sie halten im Wesentlichen durch diese mechanische Verbindung zusammen [65]. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind sie überwiegend spröde und oberhalb lassen sie sich plastisch verformen. In Fall der teilkristallinen Thermoplaste ordnen sich die Ketten in einzelnen Bereichen zueinander an [68]. Diese Materialien lassen sich auch noch über ihrer Schmelztemperatur verwenden, da in diesem Bereich zunächst die amorphen Bereiche schmelzen. Das gesamte Material ist in diesem Bereich somit zäh [65]. Werden Thermoplaste erhitzt schmelzen sie. Die Polymerketten

können sich dann unabhängig voneinander bewegen. Der Kristallinitätsgrad lässt sich durch den Herstellungsprozess, im Speziellen den Abkühlungsprozess beeinflussen [69]. Er beeinflusst wesentlich die mechanischen Eigenschaften des Materials [70]. Beispiele für Thermoplaste sind Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyamid (PA), Polyester (PET) [66].

Die dritte Polymer Klasse sind die Elastomere. Sie lassen sich als ein Mischform zwischen Duromeren und Thermoplasten auffassen, da sie sowohl verschlauft als auch vernetzt sind [64] (siehe Abb. 2.1 (b)). Die Vernetzung ist dabei sehr weitmaschig. Elastomere haben in der Regel eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur [65]. Es handelt sich immer um amorphe Materialien [63]. Auf Grund der weitmaschigen Vernetzung ist eine Bewegung der Molekülketten und somit eine Verformung möglich. Die Vernetzung führt dazu, dass Elastomere nicht aufschmelzbar sind. Gebräuchliche Elastomere sind diverse Kautschuk Derivate.

2.2 Faserverbundwerkstoffe

Faserverbundwerkstoffe bestehen aus Fasern die in einer Matrix eingebettet sind. Die Fasern können dabei in verschiedensten Materialien und Formen ausgeführt sein. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick der wichtigsten Arten gegeben.

2.2.1 Faser

Als Fasermaterial können Naturfasern, organische Fasern, anorganische Fasern oder Metallfasern verwendet werden. Beispiele für Naturfasern sind Flachs, Sisal, Hanf und Bananenfasern. Als organische Fasern können Polymerfasern, Aramid- und Kohlenstoff-Faser eingesetzt werden. Anorganische Fasern bestehen beispielsweise aus Glas, Basalt und Quarz. Metallfasern z.B. aus Stahl und Aluminium werden unter anderem in Kombination mit Beton verwendet [13]. Die größte Bedeutung haben die Glas- und Kohlenstofffasern. Glasfaser sind elektrisch und thermisch gut isolierend und besitzen eine sehr hohe Längs-Zug- und Druckfähigkeit. Das Spannungs-Dehnungsverhalten ist bis zum Bruch nahezu ideal elastisch. Allerdings ist der Elastizitätsmodul für viele Anwendungen zu niedrig. Der Durchmesser von Glasfasern liegt im Bereich von $5 - 24\,\mu m$ [13]. Der große Vorteil von Glasfasern ist, dass sie im Vergleich zu Kohlefasern einen niedrigeren Preis haben. Kohlefasern sind im Vergleich zu Glasfasern sehr leicht und weisen eine extrem hohe Festigkeit und sehr hohe Elastizitätsmoduln auf. Sie sind elektrisch leitend und haben in der Regel einen Durchmesser zwischen $5 - 10\,\mu m$. Allerdings sind sie, im Gegensatz zu Glasfasern undurchsichtig, welches zu einer schlechteren Kontrollierbarkeit auf fehlerhafte Stellen im Material führt.

Generell können in Faserverbundwerkstoffen Kurz- oder Langfasern verwendet werden. Synthetische Fasern wie Glas- oder Kohlenstofffasern können als Endlosfasern hergestellt werden. Mehrere Fasern werden zu einem Faserbündel (Roving) zusammengefasst. Sie können dann weiter zu Faserhalbzeugen verarbeitet werden. Dazu zählen unter anderem Gewebe, Multiaxialgelege und Matten. Gewebe zeichnen sich dadurch aus, dass die Rovings meist rechtwinkelig als Kette und Schuss miteinander verwebt werden. Der Anteil der Kett- und Schussfäden kann dabei unterschiedlich sein. Insgesamt lassen sich mit Geweben $35 - 50\,\%$ Faservolumenanteil in einem Faserverbund erreichen. Höhere Anteile mit bis zu $70\,\%$, bei unidirektionaler Ausrichtung (UD), werden bei Gelegen erreicht. Bei Multiaxialgelegen können UD Schichten in nahezu beliebigen Winkeln durch gewirkte Maschen miteinander fixiert werden. Im Gegensatz zu Geweben und Gelegen liegen die Fasern bei Matten flächig aber zufällig orientiert und werden dann miteinander verschlauft. In diesem Fall ist ein Binder, mit dem die Fasern verklebt werden, notwendig um die Matte handhabbar zu machen. Er kann so formuliert werden, dass er sich im Matrixharz auflöst.

2.2.2 Matrix

Die Matrix des Faserverbundes fixiert die Fasern in der gewünschten Ausrichtung und trägt mechanische Lasten insbesondere quer zur Faserrichtung. Durch die Verklebung der Fasern durch die Matrix werden die Kräfte zwischen den Fasern weitergeleitet. Außerdem werden die einzelnen Laminatlagen durch die Matrix miteinander verklebt und halten so zusammen. Die Matrix beeinflusst die Eigenschaften des Verbundes wie Dichte, Steifigkeitswerte, Festigkeitskennwerte und Temperatureinsatzgebiet [13]. Die größte Rolle als Matrixmaterial spielen Polymere. Diese lassen sich in drei Kategorien einteilen: Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere (siehe Abschnitt 2.1).

Als duroplastische Matrixmaterialien werden hauptsächlich Epoxid (EP) Harze, ungesättigte Polyesterharze (UP Harze) und Vinylesterharze (VE Harze) verwendet. Beispiele für thermoplastische Matrixharze sind: Polypropylen (PP), gesättigte Polyester Polybutylentherephtalat (PBT), Polyethylentherephtalat (PET) sowie Polyamide (PA). Elastomere werden selten als Matrixharze genutzt, da ihre Steifigkeit zu gering ist [13].

2.2.3 Faser-Matrix Halbzeuge

Um Herstellungsprozesse zu vereinfachen gibt es bereits mit einer Matrix getränkte Fasern, so genannte Faser-Matrix Halbzeuge. Mit Hilfe dieser Faser-Matrix Halbzeuge kann eine höhere Qualität erreicht werden, dadurch dass der Gesamtherstellungsprozess aufgeteilt wird. Der Faser-Matrix Halbzeughersteller ist auf die industrielle Herstellung der Halbzeuge spezialisiert und hat somit das nötige Equipment und die Expertise um diese bestmöglich herzustellen.

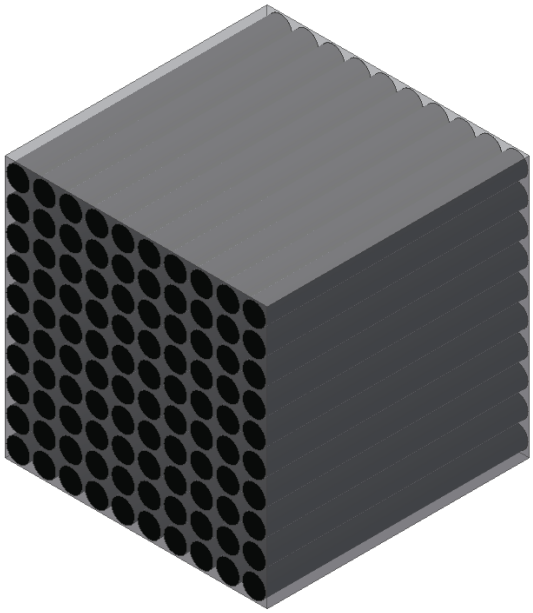


Abbildung 2.4: Schema UD-Faserverbund 3D.

Die Produktqualität wird durch die maschinelle Tränkung der Fasern wesentlich verbessert [13]. Während der Bauteilherstellung kann der Luftblasenanteil, welcher ein wichtiges Qualitätsmerkmal ist, so entscheidend gesenkt werden. Faser-Matrix Halbzeuge werden auf Grund der unterschiedlichen Faser-Matrix Zusammensetzungen kategorisiert, wobei unterschieden wird zwischen Kurz-, Lang- und Endlosfasern sowie duroplastischer und thermoplastischer Matrix. Endlosfasern die mit einer duroplastischen Matrix getränkt sind werden als Prepregs (Preimprignated Fibres) bezeichnet. Solche Prepregs haben einen durch den Hersteller fest eingestellte Harz-Härter Mischung, sie sind somit reaktiv und müssen tiefgekühlt gelagert werden. Geliefert werden sie in Rollenform wobei beidseitig eine Schutzfolie aufgebracht ist. Generell werden die Prepregs nach ihrer Aushärtetemperatur unterschieden, es gibt Systeme die bei 120°C härten und solche die bei 180°C härten, wobei letztere vorzugsweise in der Flugzeugherstellung eingesetzt werden.

2.2.4 Herstellungsverfahren

Um ein Faserverbundbauteil herzustellen müssen die Fasern in die gewünschte Form gebracht werden und mithilfe der Matrix stabilisiert werden. Dafür gibt es, je nach Anforderungsbereich und Ausgangsmaterialien, verschiedenste Herstellungsverfahren wie das Handlaminieren, Nasspressen, Wickelverfahren, Profilziehverfahren, Injektionsverfahren, Spaltimprägnierverfahren, Heißpressen, Hochdruckpressen, Spritzgießen, kontinuierliches Laminieren, Schleuderverfahren, Umformen etc. [71]. Im Folgenden sollen hier nur die für diese Arbeit relevanten Verfahren Handlaminieren, Injektionsverfahren und Pressverfahren, kurz betrachtet werden. Auch von

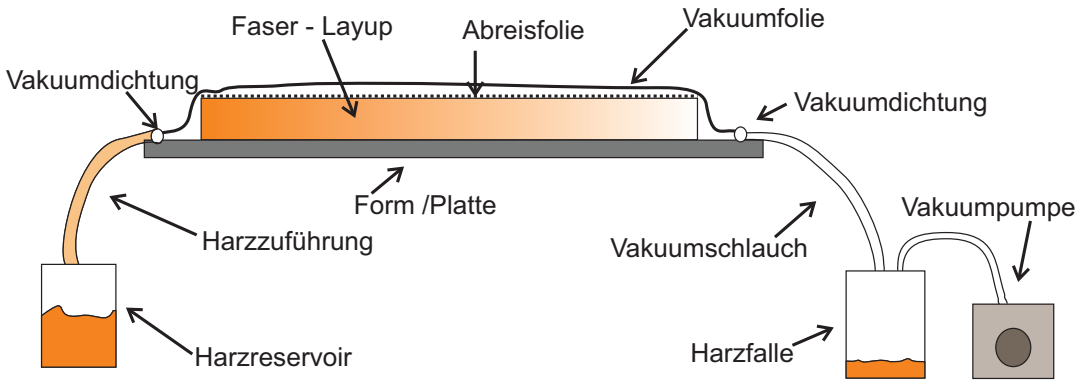


Abbildung 2.5: Schema Infusionsverfahren

diesen Verfahren gibt es diverse Variationen, wobei hier der verwendetet Ablauf vorgestellt wird.

Das Handlaminieren ist dabei das einfachste Verfahren. Fasern und Matrix werden manuell in eine Form geschichtet. Je nach Matrixart wird der gesamte Aufbau anschließend erhitzt und die Matrix ausgehärtet. Dieses Verfahren bietet einen großen Grad an Freiheit bzgl. Form, Faser- und Matrixart. Allerdings ist die Reproduzierbarkeit durch die rein manuelle Arbeitsweise begrenzt. Das Verfahren wird hier eingesetzt um schnelle und kostengünstige Testaufbauten zu realisieren.

Neben dem Handlaminieren wird das Infusionsverfahren eingesetzt. Dabei werden die Faserlagen in einer Form platziert. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Platten hergestellt, somit ist die Form ebenfalls immer eine Platte, z.B. aus Glas. Um den fertigen Faserverbund später von der Platte trennen zu können, wird die Platte mit einem Trennmittel getränkt. Die Faserlagen können dann in der gewünschten Anordnung darauf gelegt werden. Um den Harzfluss während der Injektion zu verbessern wird oben auf die Faserlagen eine sogenannte Fließhilfe gelegt. Der gesamte Lagenaufbau wird mit einer Vakuumfolie abgeschlossen, die mit Hilfe von vakuumdichtem Klebeband an der Formplatte befestigt wird. In Abb. 2.5 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Durch den Vakuumaufbau führen auf der einen Seite der Anguss, durch den das Harz in die Fasern gezogen wird und auf der anderen Seite der Abguss, durch den das Vakuum gezogen wird. Nachdem der Aufbau vollständig ist, wird zunächst ein Vakuumtest durchgeführt. Dazu wird der Anguss abgesperrt und am Abguss eine Vakuumpumpe angeschlossen. Zusätzlich kann am Anguss ein Druckmessgerät angeschlossen werden um die Vakuumdichtheit des Aufbaus zu testen. Ist der Aufbau entsprechend dicht, kann die Harzinjektion gestartet werden. Das Harz muss dafür je nach Harzart entsprechend so vorbereitet werden, dass es eine relativ niedrige Viskosität aufweist. Das Harz wird über einen Vakuumschlauch direkt mit dem Anguss verbunden. Zwischen Abguss und Vakuumpumpe wird zusätzlich noch eine Harzfalle installiert, die das überschüssige Harz, das wieder aus den

Fasern gesogen wird, auffängt. Ist eine Härtung der Matrix bei erhöhten Temperaturen nötig, kann der gesamte Aufbau vor oder nach der Infusion im Ofen platziert werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendete Verfahren ist das Pressen von Prepregs. Erster Schritt ist hierbei ebenfalls das Tränken der Formplatte aus Aluminium mit Trennmittel. Alternativ kann als Trennschicht eine Teflon Folie verwendet werden. Auf die Form werden die bereits mit der Matrix getränkten Faserlagen platziert und mit Hilfe einer Rolle angepresst. Auf die oberste Schicht wird dann die zweite Seite der Form platziert. Im Fall der Plattenherstellung werden zwischen die Formplatten neben die Faserschichten zusätzlich Aluminiumschienen als Abstandshalter in der gewünschten Plattendicke platziert. Anschließend wird der gesamte Aufbau wiederum mit einer Vakuumfolie verschlossen. Im Gegensatz zum Injektionsverfahren gibt es jedoch nur eine Öffnung, an der eine Vakuumpumpe angeschlossen wird. Es wird ein Vakuum gezogen. Der gesamte Aufbau inklusive Vakuumsack befindet sich in einer Presse. Diese hat beheizbare Platten. An der Presse kann ein Druck eingestellt werden. Die Presse wird zusammengefahren und der Druck und die Temperatur langsam bis zu den gewünschten Parametern erhöht.

3 Mechanische Untersuchungen

Um Sensoren erfolgreich in den Faserverbund zu integrieren, sollten sie die Eigenschaften des Faserverbundmaterials möglichst wenig beeinflussen. Faserverbundbauteile sind häufig auch strukturelle Bauteile. Bei diesen sind die mechanischen Eigenschaften besonders wichtig. Ziel ist es deshalb die Geometrie und das Material des Sensors so zu wählen, dass der Sensor die mechanischen Eigenschaften des Kohlefaserverbunds nicht signifikant beeinflusst. Besonders entscheidend ist, bezogen auf einen Interdigital Sensor, die Wahl des Substratmaterials. Aus Vorüberlegungen zum Thema Fremdkörpereffekt (siehe Abschnitt 1.2) ist bekannt, dass das Substratmaterial dem Umgebungsmaterial möglichst ähnlich sein sollte. Aus diesem Grund wird hier ein Polymer als Substratmaterial gewählt. Neben dem Einfluss des Substratmaterials auf das Umgebungsmaterial sind bei der Auswahl weitere Kriterien relevant wie: Überleben des Einbettungsprozesses ohne zu erwartende Schädigungen, Eignung für die Herstellung von Sensorstrukturen auf dem Substrat. Aus diesen Gründen fällt die Wahl auf ein hochtemperaturstabiles Polyimid. Polyimid ist im Allgemeinen sehr flexibel, auch bei geringen Dicken mechanisch stabil, beständig gegen eine Vielzahl von Chemikalien, welches besonders für die Prozessierung relevant ist, und kann Temperaturen bis etwa $500°C$ widerstehen. Die Dicke des Polyimids wird dabei so gewählt, dass es im Bereich des Durchmessers der Fasern liegt.

Um den Einfluss eines Fremdkörpers auf das Faserverbundmaterial zu untersuchen werden verschiedene Inlays spezifiziert, die anschließend in Faserverbund eingebettet werden. In Tabelle 3.1 sind die Spezifikationen der verwendeten Inlays aufgeführt. Für alle Polyimid Inlays wird der Polymid Precursor UPIA-ST der Firma UBE verwendet. Dieses wird durch Spincoating so auf einen Wafer aufgebracht, dass es nach der Aushärtung ein Dicke von $5\,\mu m$ besitzt. Anschließend werden die entsprechenden Strukturen in das Polyimid geätzt und die Inlays vom Wafer abgelöst. Für Details der Prozessierung siehe Kapitel 5.2. Die Größe der Polyimid Inlays (Inlay Typ „PI“) wird dabei basierend auf der zu erwartenden Größe der Sensoren für eine ausreichende Sensitivität ([61, 62]) gewählt. Um den Einfluss der Größe der Inlays weiter zu untersuchen wird außerdem der Einfluss eines doppelt so großen Inlays untersucht (Inlay Typ „ PI lang“). Im Idealfall sind alle Größenordnungen des Sensors nur im Bereich der Fasern. Um das zu erreichen, soll der Sensor netzartig sein. Dazu werden Löcher in das Polyimid geätzt (Inlay Typ „PI Loch“). Zusätzlich wird ein Silizium Inlay als Referenz getestet, da Silizium das Standardmaterial der Mikrosystemtechnik Fertigung ist. Es werden hierfür aus einem doppelseitig poliertem Silizium Wafer der Dicke $380\,\mu m$ Inlays der entsprechenden Größe gesägt.

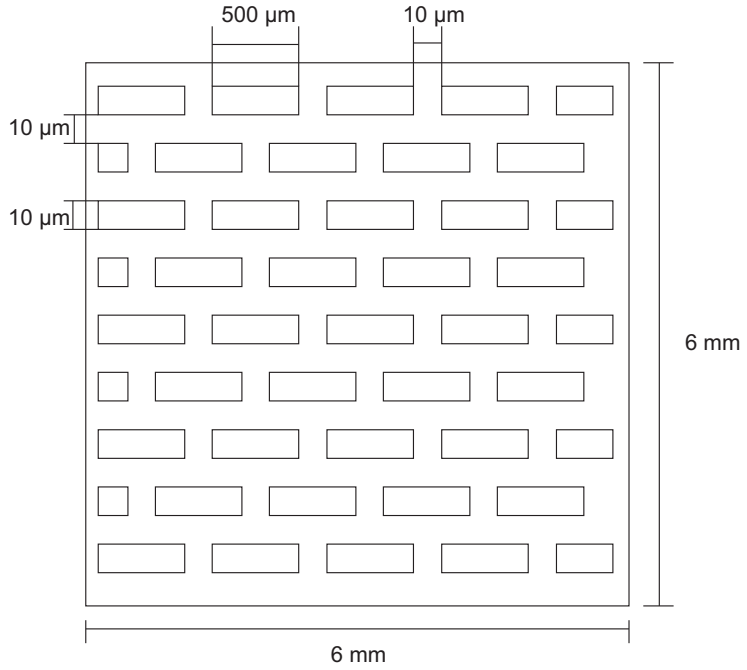


Abbildung 3.1: Schema Inlay PI Loch für mechanische Test

Tabelle 3.1: Spezifikationen der Inlays, N ist die Anzahl der Proben im mechanischen Versuch.

Inlay Typ	Breite [mm]	Länge [mm]	Höhe [μm]	N 3-Punkt Biegeversuch	N Interlaminare Schertest
Si	6	6	380	11	5
Langes PI	6	12	5	11	10
PI	6	6	5	12	10
PI mit Löchern	6	6	5	12	5

Tabelle 3.2: Eigenschaften des verwendeten Materials

Materialeigenschaft	Symbol	Wert	Quelle
Fasereigenschaften HTS40			
Dichte	ρ_f	$1,77\,g/cm^3$	Datenblatt Tenax [74]
Durchschnittlicher Faserdurchmesser	d_f	$7\,\mu m$	Datenblatt Tenax [74]
Zug-E-Modul	E_f	$240\,GPa$	Datenblatt Tenax [74]
Zugfestigkeit	σ_{fu}	$4,3\,GPa$	Datenblatt Tenax [74]
Bruchdehnung	γ_{fu}	$1,8\,\%$	Datenblatt Tenax [74]
Harzeigenschaften Cytec 977-22			
Dichte	ρ_m	$1,31\,g/cm^3$	Datenblatt Cytec [75]
Zug-E-Modul	E_m	$3,52\,GPa$	Datenblatt Cytec [75]
Zugfestigkeit	σ_{mu}	$82,4\,MPa$	Datenblatt Cytec [75]
Bruchdehnung	γ_{mu}	$2,5\,\%$	Paper Jumahat [76]

Zur Bestimmung von mechanischen Materialeigenschaften ist ein Standardversuch der Zugversuch [72]. Hier liegt der Fokus jedoch nicht auf der Bestimmung von Materialeigenschaften sondern auf dem Einfluss eines Inlays auf die mechanischen Eigenschaften der Faserverbundmaterialprobe. Es sind somit nicht die absoluten Werte sondern der Vergleich zwischen Proben mit verschiedenen Inlay Typen und Proben ohne Inlay, hier als Referenzproben bezeichnet, wichtig. Des Weiteren sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass immer nur Proben die aus einer Herstellung, also aus einer Platte, stammen direkt verglichen werden können, da die Herstellung Schwankungen unterliegt, die hier aber nicht näher untersucht werden.

Die Biegebelastung ist die Belastungen die in realen Bauteilen am häufigsten auftritt [73]. Aus diesem Grund soll der Drei-Punkt-Biegeversuch hier als Hauptbelastungsfall angesehen werden. Für die gesamten mechanischen Betrachtungen wird ein UD-Laminat aus vorimprägnierten Fasern verwendet. UD-Fasern werden hier gewählt, da sich so eine anisotrope Lastverteilung ergibt wie es bei Faserverbundbauteilen häufig der Fall ist. Zusätzlich sind so verschiedene Lastverhältnisse klar voneinander trennbar. Das Prepreg Verfahren wird hier gewählt, da sich im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten qualitativ hochwertige Faserverbunde herstellen lassen. Die aus der Literatur bekannten Eigenschaften des Matrixharzes CYTEC 977-2 sowie der Fasern HTS40 sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Um den Zusammenhang zwischen den Materialparametern des Harzes und der Fasern zu ermitteln wird im Abschnitt 3.1.1 die Mechanik von Faserverbundwerkstoffen betrachtet. Dabei wird auch auf die Theorie der verschiedenen Versuchsarten eingegangen. Nachfolgend wird in Abschnitt 3.2 der Drei-Punkt Biegeversuch als Belastungsfall herangezogen und Finite-Element Simulationen für verschiedene Inlay Größen und Materialien durchgeführt. In Abschnitt 3.3 wird dann die Herstellung der Proben beschrieben, mit denen die mechanischen Versuche durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.4, 3.5). Abschließend werden die Ergebnisse

der Untersuchungen des mechanischen Einflusses von Inlays auf das Faserverbundmaterial zusammengefasst.

3.1 Theorie Mechanik

Bei Faserverbundwerkstoffen handelt es sich in der Regel um anisotrope Werkstoffe. Im Folgenden wird kurz die Theorie der Mechanik von Faserverbundwerkstoffen dargestellt. Die entwickelten Formeln werden anschließend für die Modellierungen verwendet.

3.1.1 Elastizitätstheorie Faserverbundwerkstoff

Die mechanische Spannung ist die pro Flächeneinheit vom Werkstoff aufnehmbare Kraft [77]. Man unterscheidet dabei zwischen der Normalspannung σ und der Schubspannung τ. Bei der Normalspannung wirkt die Kraft in Normalenrichtung zur Querschnittsfläche, bei der Schubspannung wirkt die Kraft in Querschnittsrichtung. Jedes Flächenelement hat somit eine Normalspannung und zwei zueinander orthogonale Schubspannungen. Bezogen auf ein infinitesimales Volumenelement gibt es somit drei Normalspannungen und sechs Schubspannungen, wobei nur drei der Schubspannungen unabhängig voneinander sind [78].

$$\begin{bmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\alpha \\ \cos\beta \\ \cos\gamma \end{bmatrix} \tag{3.1}$$

$$\overrightarrow{s} = \overline{S} \mathrm{x} \overrightarrow{n} \tag{3.2}$$

$\overrightarrow{s}$ ist hier der Spannungsvektor, $\overline{S}$ der Spannungstensor und $\overrightarrow{n}$ der Hauptnormalenvektor. Zur Bestimmung der Hauptnormalspannung wird das Würfelelement so gedreht, dass die Schubspannungen in den Ebenen verschwinden und die Normalspannungen Extremwerte annehmen. In Abb. 3.2 ist ein Volumenelement mit den entsprechenden Spannungen dargestellt.

Faserverstärkte Kunststoffe weisen in der Regel ein richtungsabhängiges Werkstoffverhalten auf. Im Rahmen der mechanischen Untersuchungen muss aus diesem Grund zunächst vom anisotropen Elastizitätsgesetz ausgegangen werden. Bei vollkommener Anisotropie (Aleotropie) weißt der Elastizitätstensor 21 unabhängige Komponenten auf. Betrachtet man langfaserverstärkte Kunstofflaminate kann zumeist die Vereinfachung gemacht werden, dass es sich um einen orthotropen Werkstoff handelt, d.h. das Stoffgesetz invariant gegenüber Drehungen um die drei Achsen ist. In diesem Fall reduziert sich der Elastizitätstensor zu 9 unabhängigen

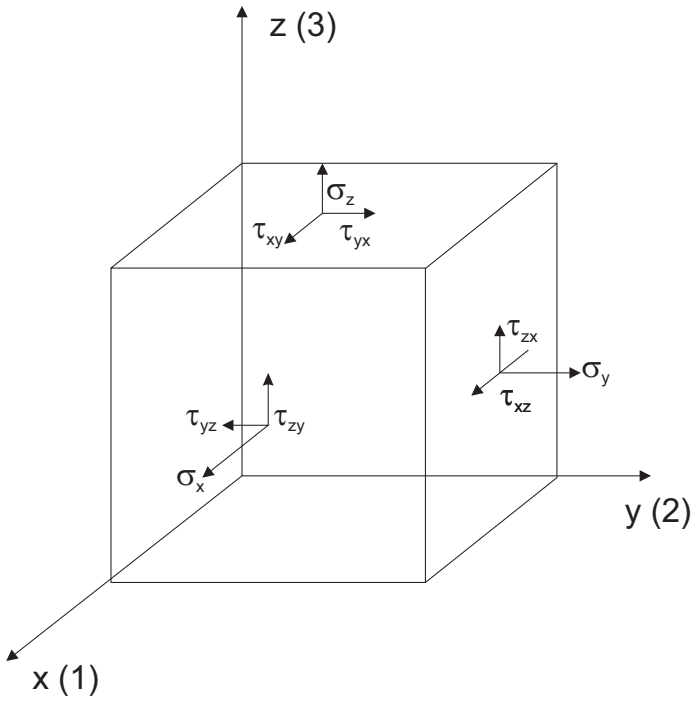


Abbildung 3.2: Volumenelement mit Normalspannungen σ und Schubspannungen τ.

Konstanten. Die Fasern sind in Richtung (1) orientiert [79].

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{21} & S_{31} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \tag{3.3}$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \tag{3.4}$$

ϵ bezeichnet hier die Dehnung, wobei der Index jeweils die Richtung angibt (siehe Abb. 3.2). γ mit Index ist entsprechend die Scherung und S mit Index die Komponenten des Spannungstensors in die jeweiligen Richtungen. σ gibt hier die Spannung in die jeweilige durch den Index gekennzeichnete Richtung an. E ist der jeweilige Elastizitätsmodul und G der Schermodul. ν ist die Querkontraktionszahl.

Hier werden alle mechanischen Betrachtungen anhand eines unidirektional verstärkten planaren Faserverbundlaminates durchgeführt. In diesem Fall kann man von einem transversal isotropen Werkstoff ausgehen. Transversale Isotropie besteht, wenn in jeden Punkt des Werkstoffes eine Ebene existiert in der die mechanischen Eigenschaften in allen Richtungen gleich sind. Die Matrix reduziert sich so weiter auf 5 unabhängige Materialkonstanten [79].

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{23} & S_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\left(S_{22} - S_{23}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

Lässt sich das Laminat zusätzlich als dünnwandig ansehen, kann man in guter Näherung von einem ebenen Spannungszustand ausgehen bei dem die Verformung in Dickenrichtung nicht behindert ist. Es ergeben sich so vier unabhängige Konstanten[79].

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \tag{3.6}$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_{11}} & -\frac{\nu_{21}}{E_{22}} & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_{22}} & \frac{1}{E_{22}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \tag{3.7}$$

Sind die vier Materialkenngrößen E_{11}, E_{22}, G_{12} und ν_{12} für das Matrixmaterial und das Fasermaterial bekannt lassen sich die entsprechenden Parameter des Laminats über die Mischungsregeln näherungsweise bestimmen. Die Grundidee dabei ist, dass die Kenngrößen in Faserrichtung der linearen Mischungsregel folgen, d.h. die Fasern und das Laminat entsprechen einer „Parallelschaltung“. Quer der Faserrichtung gilt entsprechend die inverse Mischungsregel, d.h Fasern und Laminat entsprechen einer „Serienschaltung“. Die Kenngrößen ergeben sich daraus wie im Folgenden dargestellt [13].

$$E_{11} = \varphi E_f + (1 - \varphi)\, E_M \tag{3.8}$$

$$\nu_{12} = \varphi \nu_f + (1 - \varphi)\, \nu_M \tag{3.9}$$

$$E_{22} = \frac{E_M E_F}{E_F\,(1 - \varphi) + E_M \varphi} \tag{3.10}$$

$$G_{12} = \frac{G_M G_F}{G_F (1 - \varphi) + G_M \varphi} \tag{3.11}$$

φ ist der Faservolumengehalten, E_f ist der E-Modul der Fasern und E_M der E-Modul der Matrix. Entsprechend sind ν_f und ν_M die Querkontraktionszahlen von Faser und Matrix und G_f und G_M die zugehörigen Schermodule.

3.1.2 Biegebelastung

Ein Biegemoment führt zu einer Druckspannung in einer Hälfe des Querschnitts und zu einer Zugspannung auf der anderen Seite des Querschnitts [80]. In Abb. 3.3 ist schematisch der Aufbau eines Drei-Punkt Biegeversuches gezeigt. Die Probe liegt auf zwei Auflagern. Die Kraft wirkt hier von oben, in Form des Stempels, auf die Biegeprobe. In der oberen Hälfte der Probe bildet sich dann eine Druckspannung und in der unteren Hälfte eine Zugspannung aus. In der Mitte befindet sich die neutrale Faser. In dieser neutralen Faser treten keine Kräfte auf. In diesem Bereich sollte somit auch der Einfluss eines Inlays auf die Biegeeigenschaften der Probe am geringsten sein [1]. Um den Einfluss der verschiedenen Inlays auf die Probe zu evaluieren, sollte diese in den nachfolgenden Untersuchung jedoch so eingebettet werden, dass sie die größtmögliche Störung verursachen. Im Fall der Biegeproben bedeutet dieses, dass die Inlays möglichst weit außen eingebettet werden, so dass sie einer großen Zug- oder Druckspannung ausgesetzt sind.

Neben den Zug und Druckspannungen treten beim Biegeversuch auch Schubspannungen auf. Ziel ist es diese möglichst klein zu halten. Entscheidend hierfür ist die Stützweite l_{sB} (siehe Abb. 3.3). Diese sollte in Abhängigkeit der der Dicke der Probe h_{CFKB} gewählt werden. Grellmann schlägt ein l_{sB}/h_{CFKB} Verhältnis von $20 - 25$ vor [73] während die DIN 14125 „Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften“ einen Bereich bis zum Verhältnis 50 vorsieht. Die Abmessungen der Probekörper werden ebenfalls in Anlehnung an diese Norm gewählt.

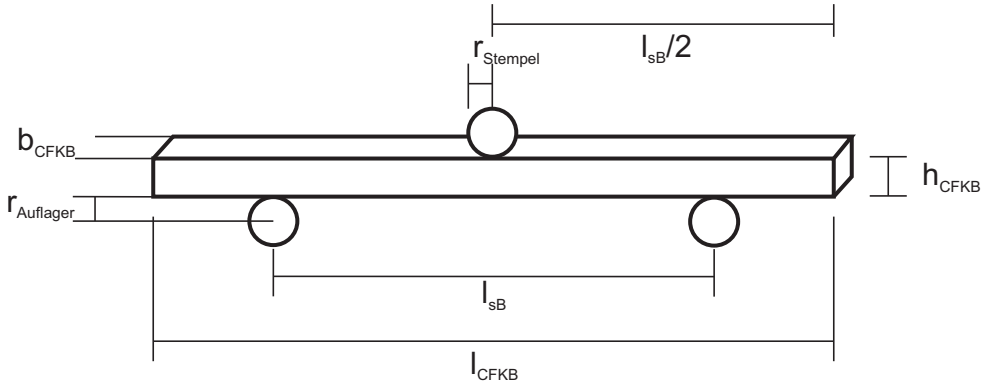


Abbildung 3.3: Schema Drei-Punkt Biegversuche.

Die Biegespannung σ_{CFK} wird nach folgender Gleichung berechnet [73]

$$\sigma_{CFK} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot l_{sB}}{2 \cdot b_{CFKB} \cdot h_{CFKB}^2} \tag{3.12}$$

F_{max} ist die maximale Kraft die die Probe aufnehmen kann bevor sie bricht. b_{CFKB} ist die Breite der Probe (siehe Abb. 3.3) und h_{CFKB} die Höhe. Ist die Durchbiegung s_B in der Mitte der Probe größer als $0,1 l_{sB}$ muss die Berechnung der Biegespannung wie folgend modifiziert werden [81]

$$\sigma_{CFK} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot l_{sB}}{2 \cdot b_{CFKB} \cdot h_{CFKB}^2} \left(1 + 6 \left(\frac{s_B}{l_{sB}}\right)^2 - 3 \left(\frac{s_B \cdot h_{CFKB}}{l_{sB}^2}\right)\right) \tag{3.13}$$

3.1.3 Interlaminare Scherfestigkeit

Bei der mechanischen Untersuchung von Faserverbundwerkstoffen ist ein weiteres wichtiges Kriterium die interlaminare Scherfestigkeit. Sie ist ein Kriterium für die Faser-Matrix Haftung, die durch ein Inlay entsprechend gestört wird. Zur Ermittlung der interlaminaren Scherfestigkeit wird ein Kurzbiegversuch eingesetzt. Die Probekörper sind bei diesem Versuch wesentlich kleiner als bei einem Drei-Punkt Biegeversuch ebenso wie die Stützweite der Auflager. Die maximale Schubspannung im Augenblick des Versagens entspricht der scheinbaren Scherfestigkeit in der neutralen Faser des Probenkörpers [73]. Um den maximalen Einfluss der Inlays auf die interlaminare Scherfestigkeit zu untersuchen, sollten sie somit für diesen Test in der neutralen Faser eingebettet werden.

Der Aufbau des Kurzbiegeversuchs entspricht in etwa dem Drei-Punkt-Biegeversuch. Die Stützweite des Kurzbiegeversuchs l_{sK} ist jedoch wesentlich kleiner als die des 3-Punkt-Biegeversuchs. Die Abmessungen werden dabei entsprechend der Norm DIN EN 2563 gewählt. Die interlaminare Scherfestigkeit lässt sich berechnen nach [73]

$$\tau_{Scher} = \frac{3 \cdot F_{max}}{4 \cdot b_{CFKInt} \cdot h_{CFKInt}} \tag{3.14}$$

b_{CFKInt} ist die Breite der Kurzbiegeprobe und h_{CFKInt} die Höhe.

3.2 Simulationen

Mit Hilfe von Modellen kann das Verhalten von Materialien vorausgesagt werden. Eine Art der Modellbildung ist die Finite Element Methode (FEM). Die gesamte Geometrie wird in diesem Fall durch ein Netz abgebildet und dann die physikalischen Gleichungen die den Modellen zugrunde liegen an jedem Knotenpunkt numerisch gelöst. Vergleicht man Simulationsergebnisse mit gemessenen Ergebnissen lässt sich auch abschätzen, ob die angenommenen Modell mit dem

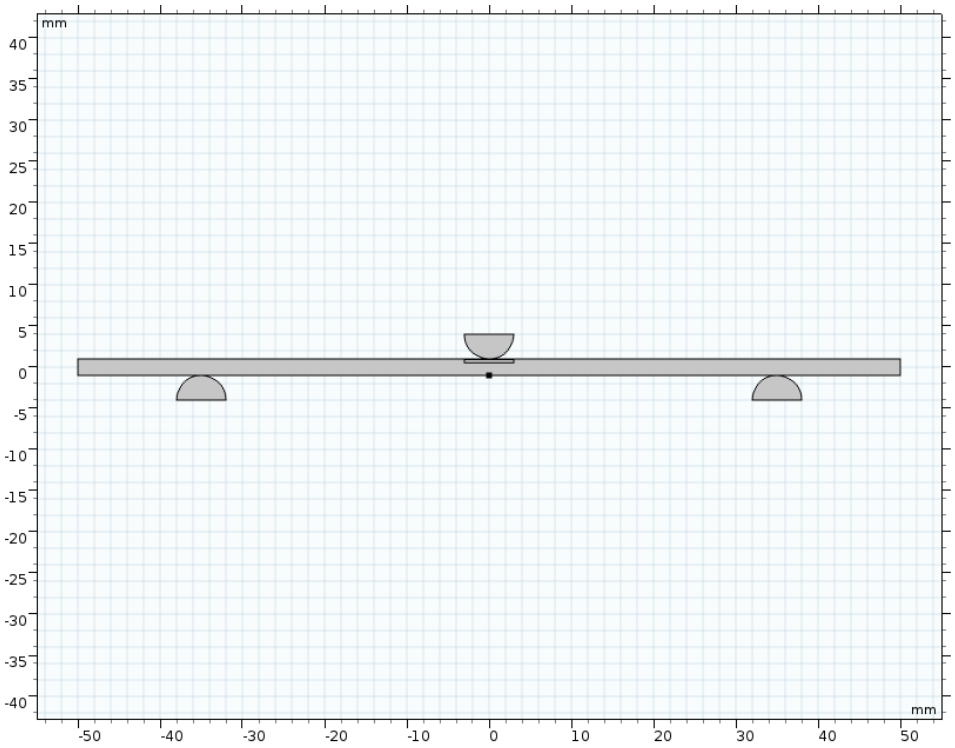


Abbildung 3.4: Geometrie der Simulation des Drei-Punkt-Biegeversuchs.

Experiment übereinstimmen. Anhand der Modellannahmen lassen sich so auch Rückschlüsse für weitere Verbesserungen ziehen.

Die hier betrachteten FEM Modellierungen werden mit der Software „COMSOL Multiphysics“ durchgeführt. Dieses FEM Programm stellt Module für verschiedene physikalische Bereiche zur Verfügung. Es besteht dabei die Möglichkeit der Kopplung verschiedener physikalischer Module.

Erster Schritt ist das Erstellen einer Geometrie, dann werden jedem Teil der Geometrie bestimmte Materialeigenschaften zugewiesen. Über die physikalischen Module werden anschließend die Randbedingungen festgelegt. Das Programm kann dann an jedem Knotenpunkt die hinterlegten physikalischen Gleichungen lösen. Im Ergebnisbereich können auf Basis dieser Lösung verschiedene Parameter evaluiert werden. In Abb. 3.4 ist die betrachtet Geometrie dargestellt. Die Dicke des Inlays wird entsprechend der jeweiligen Simulation angepasst.

Die Modellierung wird hier beispielhaft für den 3-Punkt Biegeversuch durchgeführt. Es wird dabei ein zweidimensionales (2D) Modell erstellt. Zur Berechnung wird die 2D Ebene virtuell für eine festzulegende Tiefe wiederholt. Dieses entspricht hier der Breite der Drei-Punkt-Biegeproben. In Tabelle 3.3 sind alle Eingabewerte der Simulation zusammengefasst. Neben der Biegeproben werden auch der Stempel und die Auflager in der Geometrie dargestellt. Diese sind mit der Biegeprobe über einen „Kontakt“ verbunden. Für Stempel und Auflager werden Standardmaterialkonstanten für Stahl, die im Programm hinterlegt sind verwendet. Für

Tabelle 3.3: Eingabeparameter für die FEM Simulation

Symbol	Beschreibung	Wert	Einheit
l_{CFKB}	Länge	100	mm
b_{CFKB}	Breite	15	mm
h_{CFKB}	Höhe	2	mm
$r_{Stempel}$	Radius Stempel	3	mm
$r_{Auflager}$	Radius Auflager	3	mm
l_{sB}	Abstand Auflager	70	mm
ρ_{CFK}	Dichte Faserverbund	1,54	$\frac{g}{cm^3}$
ν_{CFK}	Poissonzahl Faserverbund	$[0,3 \quad 0,3 \quad 0,3]$	1
E_{CFK}	E-Modul Faserverbund	$[140 \quad 5,975 \quad 5,975]$	GPa
G_{CFK}	Schermodul Faserverbund	$[4,4 \quad 4,4 \quad 4,4]]$	GPa
E_{Si}	E-Modul Silizium Inlay	170	GPa
ν_{Si}	Poissonzahl Silizium Inlay	0,28	1
b_{Si}	Breite Silizium Inlay	6	mm
h_{Si}	Höhe Silizium Inlay	380	μm
E_{PI}	E-Modul Polyimid Inlay	3,9	GPa
ν_{PI}	Poissonzahl Polyimid Inlay	0,34	1
b_{PI}	Breite Polyimid Inlay	6	mm
h_{PI}	Höhe Polyimid Inlay	5	μm

den Faserverbundanteil der Biegeprobe wird ein orthotropes Materialmodell gewählt (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Materialparameter werden mit Hilfe der Formeln 3.8-3.11 auf Basis der bekannten Materialparameter von Faser und Matrix (siehe Tab. 3.2) berechnet. In Tabelle 3.3 sind die Werte aufgeführt. In Abb. 3.5 ist beispielhaft die Ausgabe des FEM Programm für die maximale Durchbiegung von 6 mm dargestellt. Die Farbskala stellt dabei den von Misses-Stress da. Es handelt sich dabei um eine Vergleichsspannung die sich aus den Spannungen aller Raumrichtungen zusammensetzt. Die Darstellung wird genutzt um in einer zweidimensionalen Darstellung einen Eindruck von der Gesamtspannung im Bauteil zu bekommen. Es zeigt sich hier, dass die Spannungen im Silizium Inlay nur leicht von den Umgebungsspannungen abweichen.

Im Folgenden soll der Unterschied zwischen reinen CFK Proben und Proben mit eingebetteten Silizium und Polyimid Inlays betrachtet werden. Dazu ist in Abb. 3.6 das Kraft-Weg-Diagramm dargestellt. Für kleine Durchbiegungen lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Probenarten erkennen. Ab einer Durchbiegung von etwa $2,5\,mm$ zeigt sich, dass für die Probe mit Silizium Inlays eine etwas größere Kraft benötigt wird um die gleiche Durchbiegung zu erreichen. Das lässt sich damit erklären, dass das Silizium Inlay eine höhere Steifigkeit hat als das Faserverbundmaterial. Zwischen der Referenzprobe ohne Inlay und der Probe mit Polyimid Inlay lässt sich hier kein signifikanter Unterschied erkennen. Allerdings sind in dem Modell auch nur die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Materialien berücksichtigt, nicht aber die Verbindung der verschiedenen Materialien. Diese könnte in

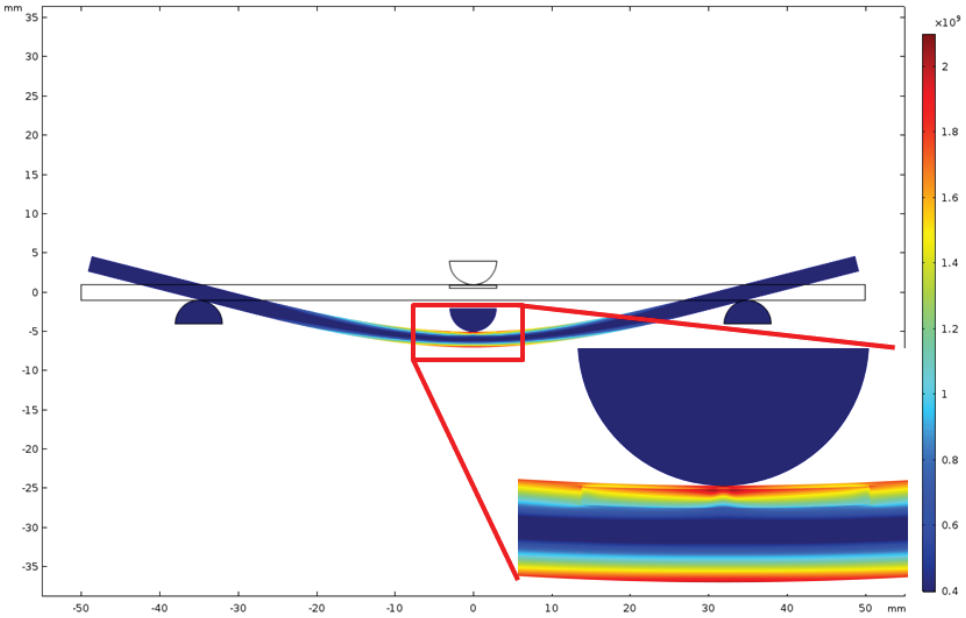


Abbildung 3.5: Von Missesspannungen in der Simulation des Drei-Punkt-Biegversuches.

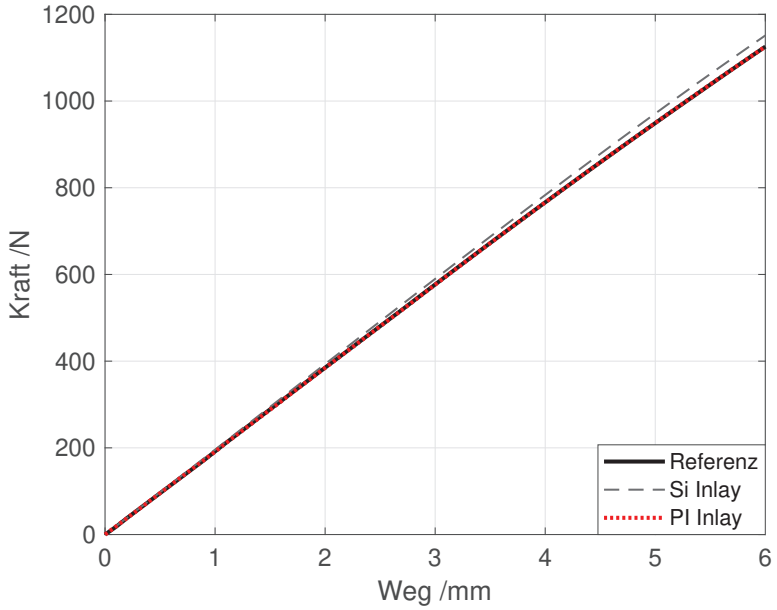


Abbildung 3.6: Kraft-Weg Diagramm für ein Probe ohne Inlay (Referenz), mit Silizium Inlay (Si) und Polyimid Inlay (PI) als Ergebnis der Simulation des Drei-Punkt-Biegeversuchs.

der Realität zu einer leichten Schwächung führen. Generell zeigt die Simulation, dass sich Polyimid in der verwendeten Größe auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften, die den des Faserverbunds ähnlich sind, für die Einbettung eignet.

3.3 Probenpräparation

Für die Herstellung der Proben für die mechanischen Untersuchungen werden jeweils acht vorimprägnierte UD-Faserlagen verwendet. Es werden das Matrixmaterial CYTEC 977-2 und die Fasern HTS 40 verwendet. Die Eigenschaften sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Es werden Platten der Größen 600 *mm* x 600 *mm* sowie 300 *mm* x 300 *mm* hergestellt. Die vorimprägnierten Faserlagen werden per Hand aufeinander geschichtet. Die unterste Lage wird dabei auf eine Teflonfolie, die auf einer Aluminiumplatte liegt, platziert. Die Inlays werden je nach Art des geplanten Test in verschiedene Lagen eingebracht. Um eine präzise Positionierung zu ermöglichen werden dünne Drähte gespannt, die die gesamte Platte in 100 *mm* x 100 *mm* Abschnitte unterteilt. Der erste Draht wird dabei jeweils 50 *mm* vom Rand entfernt gespannt um bei den späteren Proben keine Randeffekte zu haben, die bei der Herstellung auftreten können. Innerhalb der 100 *mm* x 100 *mm* Felder können dann Teflonschablonen platziert werden, die Aussparungen an den Positionen der Inlays haben. Nach dem Platzieren der Inlays werden diese Schablonen wieder entfernt. Um die gewünschte Dicke zu erzielen, wird der Faseraufbau von 2 *mm* dicken Aluminiumschienen umrandet. Auf dem Faseraufbau wird eine weitere Teflonfolie sowie eine Aluminiumplatte platziert. Um den gesamten Aufbau wird eine Vakuumfolie geschlossen und ein Vakuum angelegt. Anschließend wird die Presse, in der sich der komplette Aufbau befindet, geschlossen und die Temperatur auf 180 °*C* erhöht. Ist diese Temperatur in etwa erreicht wird der Pressendruck von 8 *bar* eingestellt. Nach drei Stunden wird die Presse abgestellt. Der Aufbau verbleibt jedoch für weitere 12 Stunden in der Presse und kühlt so langsam herunter. Anhand der gespannten Drähte kann die Platte zunächst mit einer Bandsäge in die 100 *mm* x 100 *mm* Platten zersägt werden. Diese können dann anschließend mit einer Wafersäge, welche wesentlich präziser sägt, in die gewünschten Probengrößen zerstückelt werden. In Tabelle 3.4 sind die Probengrößen, sowie die Inlaypositionen für die verschiedenen mechanischen Tests zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Spezifikationen der Proben

Testart	Breite [mm]	Länge [mm]	Höhe [mm]	Inlayposition
3-Punkt Biegeversuch statisch	15	100	2	7-8
Interlaminarer Schertest	10	20	2	4-5
Haftungstest	10	100	2	4-5
Zugtest 90° faserorientierung	10	250	2	4-5
3-Punkt Biegeversuch dynamisch	15	100	2	7-8

3.4 Statische Versuche

Um zu überprüfen inwieweit die gewählten Substrate das Kohlenstofffaserverbundmaterial stören werden zunächst statische Belastungstest durchgeführt und dabei die jeweiligen Bruchkräfte die erreicht werden können für Proben mit und ohne Inlays verglichen. Es werden verschiedene Belastungsarten untersucht. Es wird ein Biegeversuch durchgeführt, der eine kombinierte Belastung auf die Probe ausübt. Außerdem werden interlaminare Schertests sowie Zugtests mit 90° Faserorientierung realisiert. Beide untersuchen wie die Inlays die Faser-Matrix-Haftung beeinflussen. Zusätzlich werden Haftungstests verwirklicht um die Haftung zwischen Inlay und Matrix zu untersuchen.

3.4.1 3 Punkt Biegeversuche

Die Drei-Punkt Biegeversuche werden an einer vier Säulen Prüfmaschine HF mit Typenbezeichnung TP 10 HF der Firma Dyna-Mess Prüfsysteme durchgeführt. Der Abstand zwischen den Auflagern des Radius 3 mm beträgt 70 mm. Der Radius des Stempels beträgt ebenfalls 3 mm. Der Versuch wird kraftgeregelt bis zum Bruch durchgeführt. Von jeder Inlayart werden mindestens 10 Proben getestet um eine statistische Auswertung durchführen zu können, die genaue Anzahl kann Tabelle 3.1 entnommen werden.

In Abb. 3.7 sind zwei Drei-Punkt-Biegeproben sowie zwei Inlays dargestellt. Es sind das lange Polyimid Inlay sowie das Silizium Inlay abgebildet. Die anderen beiden Polyimid Inlays haben die gleiche Größe wie das Silizium Inlay. Neben den Inlays sind zum einen eine Probe vor dem Versuch gezeigt und zum anderen eine Probe nachdem sie im Drei-Punkt Biegeversuch zerstört wurde. Es handelt sich um eine Probe mit einen Silizium Inlay. Die Reste des Inlays sind in der Bruchkante sichtbar. Es zeigt sich, dass das Silizium Inlay in der Probe in sehr kleine Teile zerbrochen ist. Nachdem die gesamte Faserverbundprobe gebrochen ist, kann das so entstandene Siliziumpulver aus der Faserverbundprobe entweichen. Diese zeigt, dass hier eine Schädigung des Silizium Inlays auf Grund der höheren Steifigkeit schon vor dem Bruch der gesamten Probe eintritt.

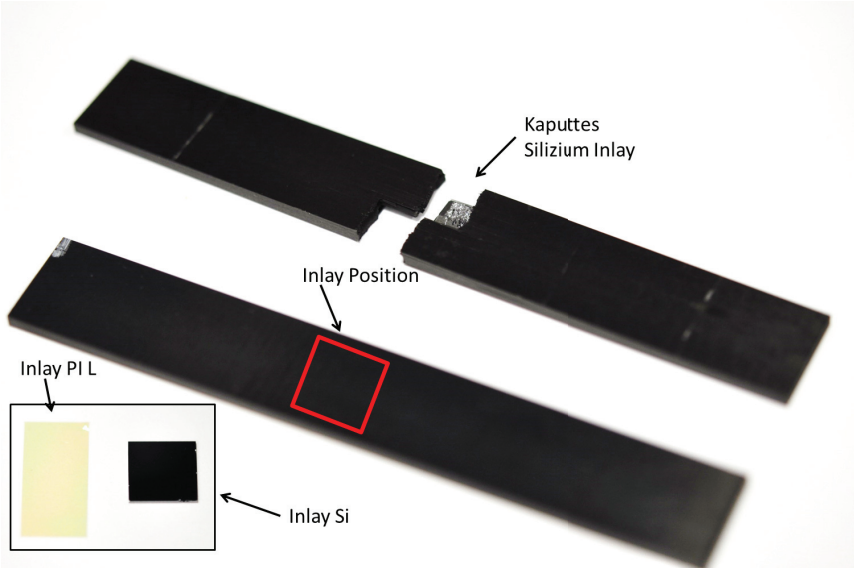


Abbildung 3.7: Proben für Drei-Punkt Biegversuche.

Die Bruchkraft ist ein statistischer Wert. In einem Material liegt eine statistische Defektverteilung vor [77]. Unter Defekten sein in diesem Fall Mikroporen und Mikrorisse betrachtet. Speziell bei Faserverbundwerkstoffen spielen die Größe und Verteilung von Lufteinschlüssen, sowie die lokale Faser Matrix Verteilung eine Rolle. Allgemein ist die Streuung dieser Verteilungen bei spröden Materialien sehr groß. Weibull entwickelte eine spezielle statistische Theorie zum Sprödbruch, welche auch auf Faserverbundwerkstoffe angewendet werden kann [77]. Die sogenannte Weibullverteilung ist im Gegensatz zur Normalverteilung nicht symmetrisch. Sie berücksichtigt, dass es beim Bruch mehr „Frühausfälle“ gibt als Proben die bei wesentlich höherer Kraft als dem Mittelwert brechen. Aus diesem Grund wird auch hier die Weibullverteilung zur statistischen Auswertung der Bruchexperimente herangezogen. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Anzahl der Proben zu gering ist um das Verhalten eindeutig einer Verteilung zuzuordnen. Aus diesem Grund gibt es hier auch nur einen sehr geringen Unterschied in der Auswertung nach Normalverteilung und nach Weibullverteilung.

In Abb. 3.8 sind die Mittelwerte der maximalen Kraft die eine Probe tragen kann dargestellt. Bei dieser Kraft tritt der Bruch der Probe ein, d.h. die Probe kann danach keine Kraft mehr aufnehmen. Bei Faserverbundwerkstoffen kann es jedoch dazu kommen, dass bereits bei geringer Krafteinwirkung einzelne Fasern reißen oder Risse in der Matrix entstehen, die sich zunächst auf Grund der Verbundbauweise jedoch nicht ausbreiten. Es tritt somit bereits eine Schädigung im Material auf die gesamte Probe kann aber noch höhere Lasten tragen bevor sie endgültig bricht. Um auch diese erste Schädigung in der Auswertung zu berücksichtigen sind neben den Mittelwerten und Standardabweichungen der Bruchkraft auch die Werte für die Kraft des ersten Bruchs dargestellt.

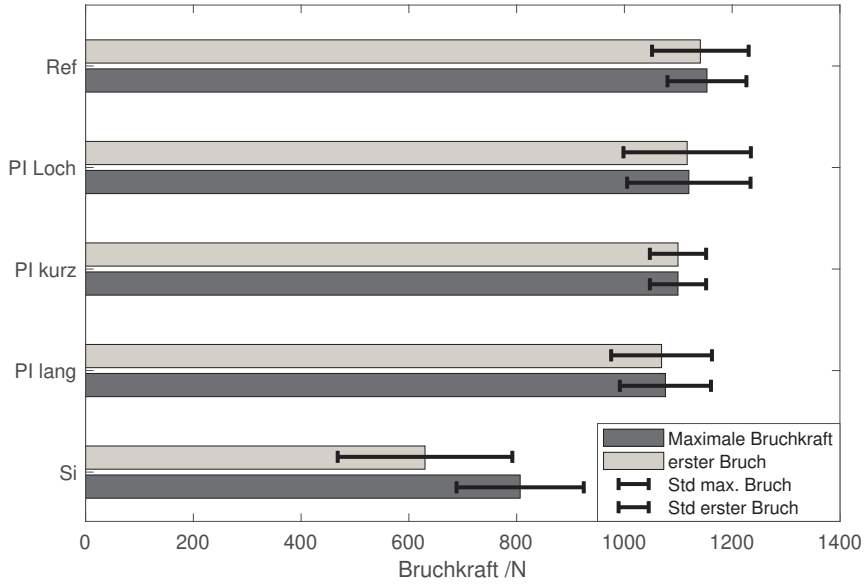


Abbildung 3.8: Statistische Auswertung des Drei-Punkt-Biegeversuches. Es sind jeweils der Mittelwert und die einfache Standardabweichung für die maximale Bruchkraft und die Kraft des ersten Bruchs dargestellt.

Die Proben mit Silizium Inlay zeigen die geringste Bruchkraft. Das ist zu erwarten, da das Silizium Inlay relativ dick ist und zudem auch eine wesentlich höhere Steifigkeit hat. Auffällig ist auch, dass bei diesen Proben ein deutlicher Unterschied zwischen der Kraft bei der ein erster Bruch auftritt und der maximalen Bruchkraft ist. Dieses lässt sich dadurch begründen, dass das Silizium in der Verbundprobe, auf Grund der hohen Steifigkeit, bei relativ geringer Krafteinwirkung bricht. Dieses ist während der Versuche akustisch wahrnehmbar. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass die einfache Standardabweichung der Weibullverteilung hier bei wesentlich über 10 % des Mittelwertes liegt. Betrachtet man die weiteren Proben zeigt sich, dass das Eintreten des ersten Bruchs und das komplette Versagen statistisch hier wesentlich näher zusammen liegen. Das weist darauf hin, dass bei vielen der Proben erster Bruch und komplettes Versagen bei der gleichen Kraft aufgetreten sind. Betrachtet man die Mittelwerte der weiteren Proben zeigt sich, dass die Referenz Probe die höchste Bruchkraft aufweist, sowohl bezüglich des ersten Bruchs als auch bezüglich der maximalen Bruchkraft. Die maximale Bruchkraft liegt hier im Mittel bei etwa $1180\,N$. Bei den Proben mit Polyimid Inlays weisen die Proben mit langen Polyimid Inlays im Mittel die geringste Bruchkraft auf, während die Proben mit Löchern im Polyimid die höchste Bruchkraft aufweisen. Das entspricht dem erwartet Verhalten, da die langen Polyimid Inlays eine flächenmäßig größere Störstelle aufweisen als die andern beiden Inlays. Bei den Inlays mit Löchern konnte das Matrixharz zusätzlich durch das Inlay fließen und so wurde die Störstelle weiter verringert. Betrachtet man den Mittelwert der maximalen Bruchkraft im Drei-Punkt Biegeversuch wird das Kohlefaserverbundmaterial durch die Inlays mit Löchern nur um etwa $2,9\,\%$ geschwächt. Die Standardabweichung ist bei diesem Inlaytyp

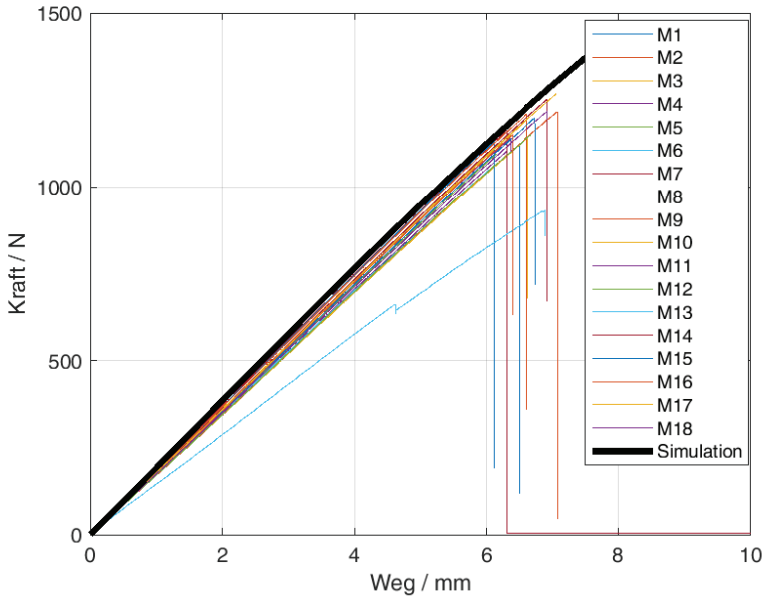


Abbildung 3.9: Vergleich des Kraft-Weg Diagramms der Simulation des Drei-Punkt-Biegeversuch für eine Probe ohne Inlay mit den getesteten Proben M1-M18.

verglichen mit den kurzen Polyimid Inlays groß. Das hängt damit zusammen, dass die Proben mit Löchern eine netzartige Struktur haben und sich aus diesem Grund in manchen Fällen nicht perfekt planar auf die CFK Prepreg Oberfläche drapieren lassen. Das führt zur Faltenbildung, welche dann eine größere mechanische Störung darstellen. Die Löcher im Polyimid sollten somit etwas kleiner gewählt werden um eine höhere mechanische Stabilität zu erzielen und so Faltenbildung zu verhindern.

In Abb. 3.9 und Abb. 3.10 sind die gemessenen Kraft-Weg Verläufe im Vergleich zu dem simulierten Kraft-Weg Verlauf dargestellt. *M* mit Index kennzeichnet dabei eine gemessene Probe. Es zeigt sich, dass die Kraft-Weg Verläufe für die Referenzprobe ohne Inlay gut mit den Messungen übereinstimmt. Bei den Messergebnissen fällt auf, dass es eine Probe (M15) mit einer wesentlich niedrigeren Steifigkeit gibt. Dieses kann dadurch bedingt sein, dass diese Probe einen größeren Lufteinschluss hatte. Solche Veränderungen im Material sind in dem Simulationsmodell nicht mit berücksichtigt. Das erklärt auch, warum das Simulationsergebnis eher am oberen Rand des Streubereichs der Messungen liegt: minimale Lufteinschlüsse senken die Steifigkeit des Materials leicht ab, sie sind in der Simulation jedoch nicht berücksichtigt.

Betrachtet man den Vergleich der Messungen mit einem Silizium Inlay mit den Messungen der Referenzproben ist eine Abweichung zu erkennen. Sie lässt sich durch verschiedene Aspekte die im Modell nicht berücksichtigt sind begründen. Das Silizium hat zwar ein ähnliches E-Modul wie das Faserverbundmaterial in Faserrichtung bricht es jedoch viel eher. Für diesen speziellen Fall bedeutet das, dass das Silizium im Faserverbund schon bricht während die gesamte Probe

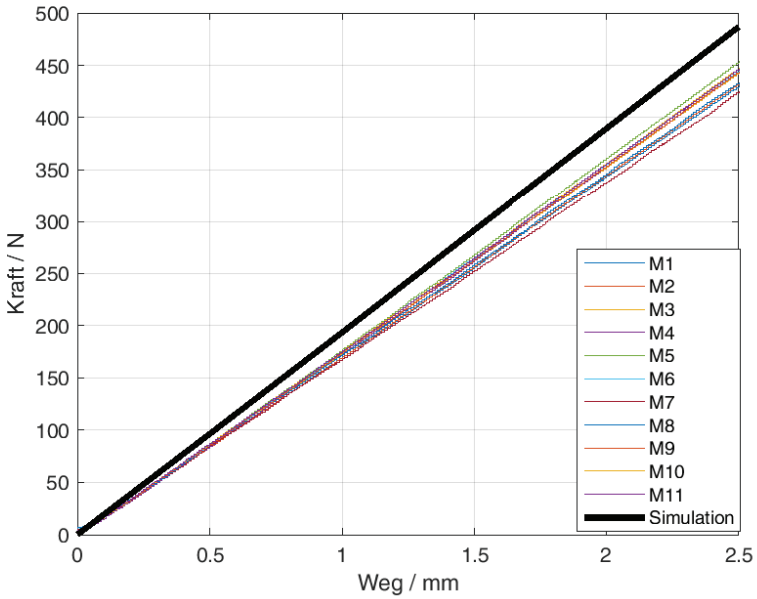


Abbildung 3.10: Vergleich des Kraft-Weg Diagramms der Simulation des Drei-Punkt-Biegeversuch für eine Probe mit Silizium Inlay mit den getesteten Proben M1-M11.

noch intakt ist. Das zerbrochene Silizium stellt dann wiederum einen Schwachpunkt in der Probe dar, so dass die gesamte Steifigkeit herab gesetzt wird.

In den bisherigen Untersuchungen wurden nur die Auswirkungen des Sensors an sich, hier in Form der Inlays, auf die mechanischen Eigenschaften des Laminats im Drei-Punkt Biegeversuch betrachtet. In der tatsächlichen Anwendung des Sensors werden jedoch auch Drähte benötigt um die mit dem Sensor erfassten Informationen an ein Messgerät außerhalb des Sensors zu übermitteln. Sie können ebenfalls die mechanischen Eigenschaften des Faserverbundlaminates verändern. Aus diesem Grund wurden der verwendete 127 μm dicke Draht in verschiedenen Konfigurationen in den Verbund eingebettet. Zum einen parallel zu den Fasern, d.h. im 0° Winkel und zum anderen quer zu den Fasern, d.h. im 90° Winkel. Außerdem wurden Proben hergestellt bei denen sich zwei Drähte kreuzen ($0° + 90°$). In Abb. 3.11 sind die Mittelwerte und die einfachen Standardabweichungen nach Weibull der mechanischen Bruchkraft wiederum für den ersten Bruch und die maximale Bruchkraft dargestellt. Es zeigt sich, dass in diesem Fall der erste Bruch immer dem Versagensbruch entspricht. Die Mittelwerte liegen hier alle im Rahmen der einfachen Standardabweichung der Bruchkraft der Referenzprobe. Zusätzlich sind hier die einfachen Standardabweichungen der jeweiligen Probensorten in etwa gleich groß. Der Mittelwert der Bruchkraft der Proben mit 0° angeordneten Drähten ist etwas höher als der der Referenzprobe. Dieses lässt sich damit begründen, dass die Drähte in Faserrichtung als Verstärkung dienen. Bei den Drähten quer zu Faserrichtung lässt sich, auf Grund des etwas niedrigeren Mittelwertes, eine leichte Schwächung erkennen. Die gekreuzten Drähte

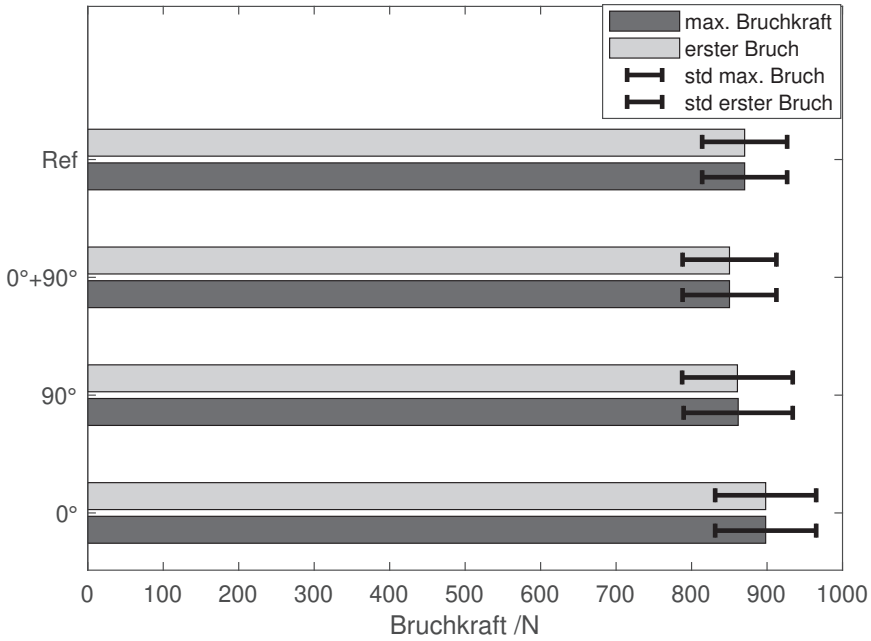


Abbildung 3.11: Statistische Auswertung des Drei-Punkt-Biegeversuches für Proben mit eingebetteten Drähten. Es sind jeweils der Mittelwert und die einfache Standardabweichung für die maximale Bruchkraft und die Kraft des ersten Bruchs dargestellt. Der angegebene Winkel bezieht sich auf den Winkel zwischen Faserorientierung und Drahtorientierung.

weisen hier den geringsten Mittelwert der Bruchkraft auf. Aus diesen Messungen lässt sich schließen, dass eine Kreuzung von Drähten wenn möglich vermieden werden sollte. Generell sollte die Verwendung von Drähten jedoch keine zu große Schwächung darstellen, da die Abweichungen der Mittelwerte der maximalen Bruchkraft hier nur im Bereich der einfachen Standardabweichung vom Mittelwert der Referenzprobe abweichen. Die herstellungsbedingten Schwankungen sind somit genauso groß wie der Einfluss der Drähte.

Vergleicht man die maximale Bruchkraft der Referenzproben hier mit denen der Bruchversuche mit Inlays (siehe Abb. 3.8) dann zeigt sich, dass die maximalen Bruchkräfte wesentlich voneinander abweichen. Die Referenzproben wurden dabei jeweils der gleichen Platte entnommen wie die jeweiligen Proben mit denen sie direkt verglichen werden. Sie sollten im Aufbau und von den Materialien her jedoch gleich sein. Das zeigt, dass hier große Schwankungen zwischen den verschiedenen Platten bestehen. Sie lassen sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Dazu gehören ein unterschiedlicher Zustand der Ausgangsmaterialien hinsichtlich Alterung und die leicht unterschiedliche Ausführung der Herstellung. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Optimierung des Herstellungsprozesses nicht direkt betrachtet. Auf Grund der großen Unterschiede die zwischen den Platten auftreten können, werden bei den mechanischen Untersuchungen immer nur Proben einer Platte verglichen. Die absoluten Werte sind nicht direkt mit den Ergebnissen einer anderen Platte vergleichbar.

3.4.2 Interlaminare Scherversuche

Um interlaminare Scherkräfte in der Probe zu erzeugen wird ein Kurzbiegeversuch durchgeführt. Dieser ähnelt einem Drei-Punkt Biegeversuch jedoch ist der Abstand der beiden Auflager wesentlich geringer. In diesem Fall betrug der Abstand zwischen den Auflagern 10 mm und der Radius der Auflager und des Stempels war 3 mm. Die Anzahl der geprüften Proben kann Tabelle 3.1 entnommen werden. In Abb. 3.12 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der maximalen Bruchkraft und die Kraft des ersten Bruchs für die verschiedenen Inlay Typen dargestellt.

Die Mittelwerte der maximalen Bruchkraft der Proben mit Polyimid Inlays liegen im gleichen Bereich wie der Mittelwert der Referenzprobe während die maximal auftretende Bruchkraft der Proben mit Silizium Inlays wesentlich geringer ist. Dieses zeigt, dass die Silizium Proben auch bezüglich der interlaminaren Scherkraft eine schwächende Wirkung auf die Faserverbundprobe hat. Auffällig ist, dass der Mittelwert der maximalen Bruchkraft für die Proben mit langen Polyimid Inlays geringfügig größer ist als die der Referenzprobe. Betrachtet man hingegen den Mittelwert des ersten Bruchs zeigt sich ein wesentlicher Unterschied. In Abb. 3.13 ist beispielhaft der Vergleich des Kraftverlaufs einer Referenzprobe und einer Probe mit langen Polyimid Inlays gezeigt. Im Fall der Referenzproben liegen die mittleren Kräfte für ersten Bruch und die maximale Bruchkraft im Rahmen der Standardabweichungen zusammen, während die Kraft bei

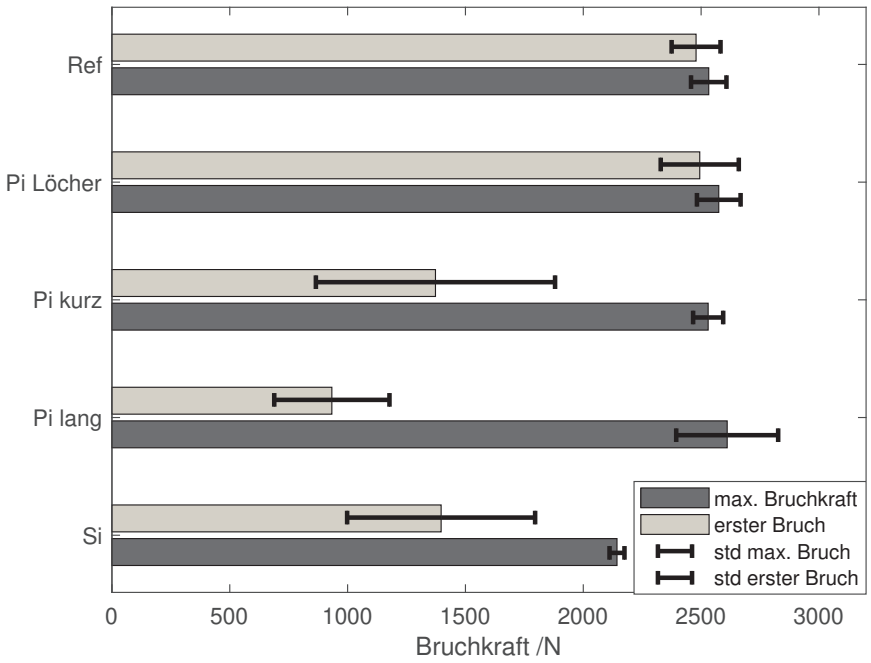


Abbildung 3.12: Statistische Auswertung des Interlaminaren Scherversuchs. Es sind jeweils der Mittelwert und die einfache Standardabweichung für die maximale Bruchkraft und die Kraft des ersten Bruchs dargestellt.

der der erste Bruch bei den Proben mit langen Polyimid Inlays auftritt wesentlich geringer ist. Der erste Bruch tritt bei diesen Proben im Mittel bereits bei etwa 950 N auf während der erste Bruch bei den Referenzproben erst bei etwa 2400 N auftritt. Die großen Unterschiede lassen sich hier vor allem darauf zurückführen, dass das Inlay hier im Verhältnis zur Fläche bereits einen relativ großen Anteil einnimmt, etwa 36 %. Dieses führt dazu, dass es in diesem Bereich zu keiner Quervernetzung kommt. Die Probe gibt deshalb bei einer geringeren Kraft bereits nach. Anschließend verhält sie sich jedoch etwas elastischer als eine reine Faserverbundprobe und kann deshalb insgesamt eine etwa ähnlich hohe Last tragen.

Die besten Ergebnisse werden auch hier für die Proben mit Polyimid Inlays mit Löchern erzielt. Die mittlere maximale Bruchkraft liegt hier im Bereich der Standardabweichung der Referenzprobe ebenso wie die mittlere Kraft beim ersten Bruch. Es kann daraus geschlossen werden, dass Polyimid Inlays mit Löchern keine signifikante Schwächung der Probe bezüglich der interlaminaren Scherkraft bewirken.

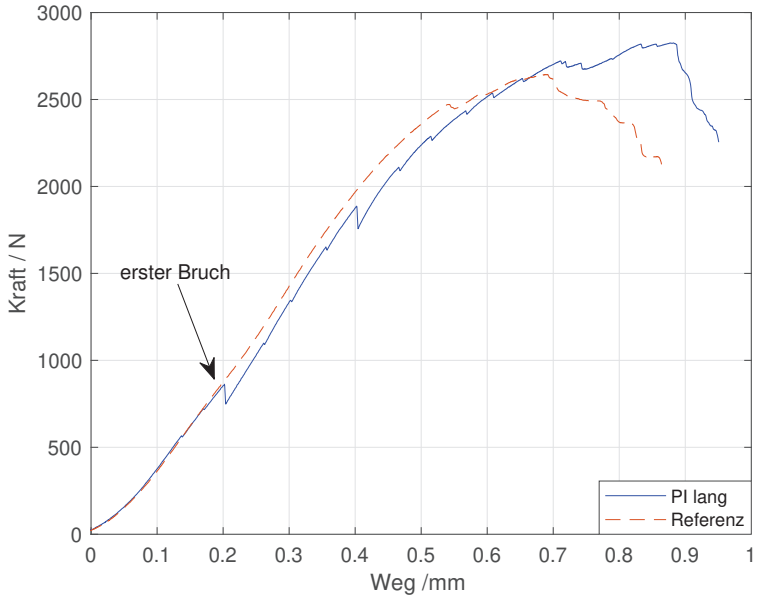


Abbildung 3.13: Kraft-Weg-Diagramm einer repräsentativen Interlaminaren Scherprobe mit einer langen PI Folien und einer Referenzprobe ohne Inlay.

3.4.3 Zugversuche 90°

Neben den bisher beschriebenen mechanischen Untersuchungen werden auch Zugtests durchgeführt. Dabei werden keine Zugproben hergestellt bei denen die Kraft in Faserrichtung wirkt, da in diesem Fall nahezu die gesamte Kraft durch die Fasern übertragen wird. Speziell im Fall der Polyimid Inlays gibt es kaum eine Ondulierung der Fasern. Somit sollte die Zugkraft in Faserrichtung durch die Inlays nicht signifikant beeinflusst werden. Das Inlay beeinflusst, wie in den Haftungstests gezeigt (siehe Abschnitt 3.4.4), hingegen den Matrix -Faser -Zusammenhalt. Aus diesem Grund werden Zugproben angefertigt bei denen die Kraft im 90° Winkel zu den Fasern steht. Ein solcher Zugtest testet zum einen die Festigkeit der Matrix und zum anderen die Matrix-Faser Haftung.

Die Dimensionierung der Zugproben ist entsprechend der DIN EN ISO 527-5 durchgeführt (siehe Tabelle 3.4). Zur besseren Krafteinleitung sind an beiden Enden Aufleimer angebracht worden. Diese sind jeweils 50 *mm* lang. Die Versuche wurden ebenfalls mit der DYNA-MESS Testmaschine durchgeführt.

In Abb. 3.14 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen nach Weibull für die Bruchkraft dargestellt. Bei diesem Versuch entsprach das erste Versagen auch dem Bruch. Die Referenzproben zeigen die geringste mittlere Bruchkraft und die Proben mit langen Polyimid Inlays die größte mittlere Bruchkraft. Dieses entspricht nicht den Erwartungen. Jedoch sind die hier auftretenden Standardabweichungen relativ groß. Dieses lässt sich durch verschiedene Faktoren begründen. Zum einen ist die Anzahl der getesteten Proben zum Teil sehr gering (Minimal

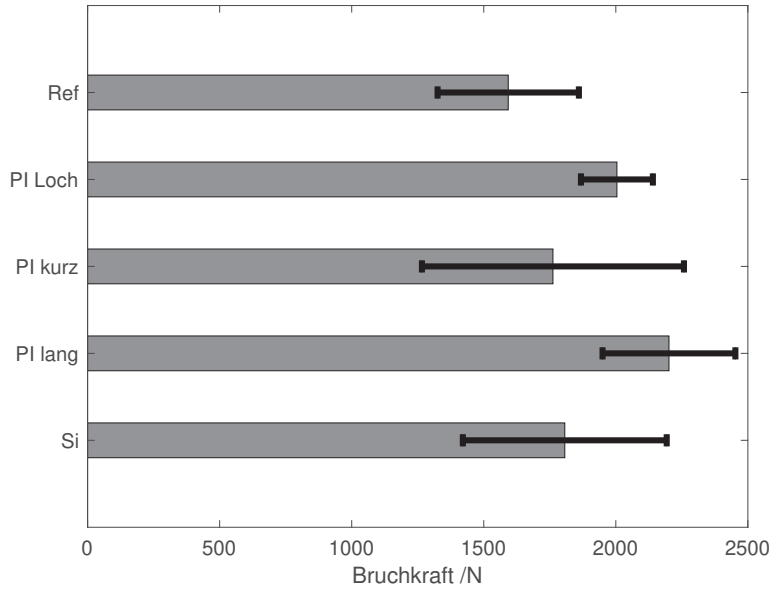


Abbildung 3.14: Mittelwerte und einfache Standardabweichung der Bruchkraft von Zugproben mit 90° Faserorientierung (Kraft rechtwinkelig zur Faserrichtung).

Abbildung 3.15: Es sind mehrere Zugproben nach dem Test dargestellt. Es zeigt sich, dass sie an unterschiedlichen Stellen brechen.

5 für Polyimid lang und Polyimid mit Löchern), da einige Proben bereits beim Einspannen an der Stelle des Einspanners gebrochen sind und somit nicht mehr für die Auswertung zur Verfügung standen. Während des Einspannens können kurzzeitig Querkräfte wirken, welche diese Art der Proben nicht aufnehmen können.

Ein weiterer Grund für die großen Abweichungen kann eine schlechte Qualität des hergestellten Laminats sein. In Abb. 3.15 sind einige der getesteten Zugproben abgebildet. Es zeigt sich, dass diese Proben meist an unterschiedlichen Stellen brechen. Das deutet darauf hin, dass die Proben an fehlerhaften Stellen im Material und nicht an den Inlays ihre Schwachstelle haben.

3.4.4 Haftungstest

Im Folgenden soll der Einfluss der Haftung des Inlaymaterials mit dem Faserverbundmaterial untersucht werden. Die grundsätzliche Probenpräparation folgt dem in Abschnitt 3.3

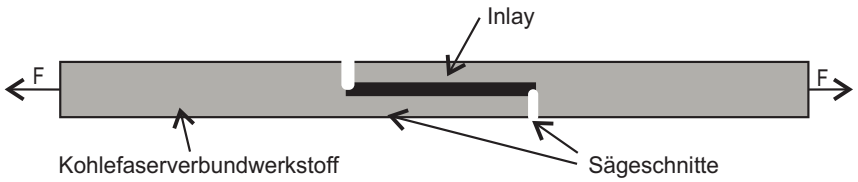


Abbildung 3.16: Skizze Haftungstest

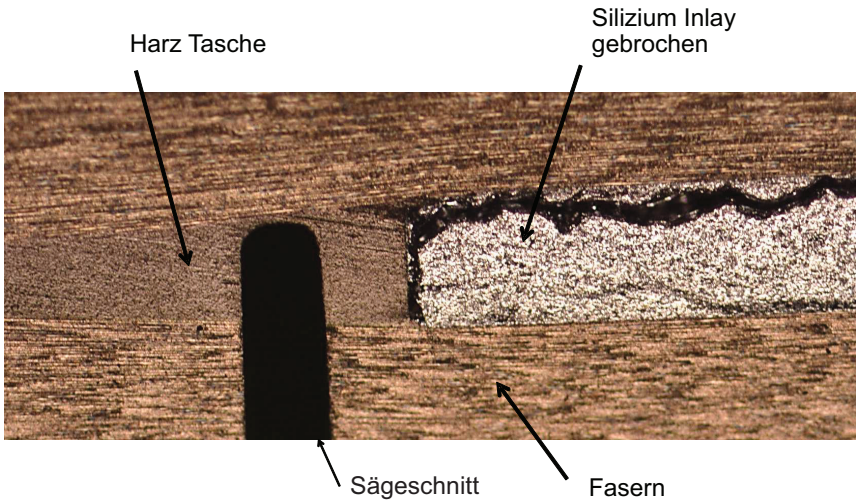


Abbildung 3.17: Mikroskopaufnahme einer Probe für den Haftungstest mit Silizum Inlay

beschriebenen Prozess. In diesem Fall werden jedoch keine einzelnen Inlays verwendet, sondern Inlaystreifen der Breite 15 mm. Aus der Faserverbundplatte werden Proben der Größe 100 mm x 10 mm geschnitten. Die lange Seite der Proben ist dabei rechtwinklig zu den Inlaystreifen orientiert. Die Inlaystreifen liegen mittig bezogen auf die Länge und Dicke in den Faserverbundproben. In Abb. 3.16 ist eine Schemazeichnung des Querschnitts der Probe gezeigt. In die Proben wird einmal von oben und einmal von unten halbtief in die Probe gesägt. Dadurch sind der linke und rechte Probenteil nur noch über das Inlay verbunden.

In Abb. 3.17 ist die Sägefläche einer Probe mit eingebettetem Silizium dargestellt. Die Sägefläche wurde zu diesem Zweck poliert. Die Fasern die etwa horizontal in Richtung der Schnittfläche laufen sind deutlich zu erkennen ebenso wie das Silizium Inlay. Dabei zeigt sich, dass das Silizium Inlay schon einen internen Bruch hat. Es ist dabei nicht klar, ob dieser bereits beim Einbettungsprozess aufgetreten ist oder erst beim Sägen der Probe. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass die Faserrichtung durch die Dicke des Inlays beeinflusst wurde und so eine sogenannte Harz Tasche entstanden ist, d.h. ein Bereich in dem sich nur Harz und keine Fasern befinden. Solche Harztaschen schwächen das Material und sollten deshalb vermieden werden. Zusätzlich ist hier auch der Sägeschnitt zu erkennen, der zur Vorbereitung der Haftungstests gesetzt wurde. Die Fasern sind so unterbrochen und können die Kraft nicht weiterleiten. Es wird hier also die Haftung des Harzes zum Material des Inlays auf Basis der tangentialen

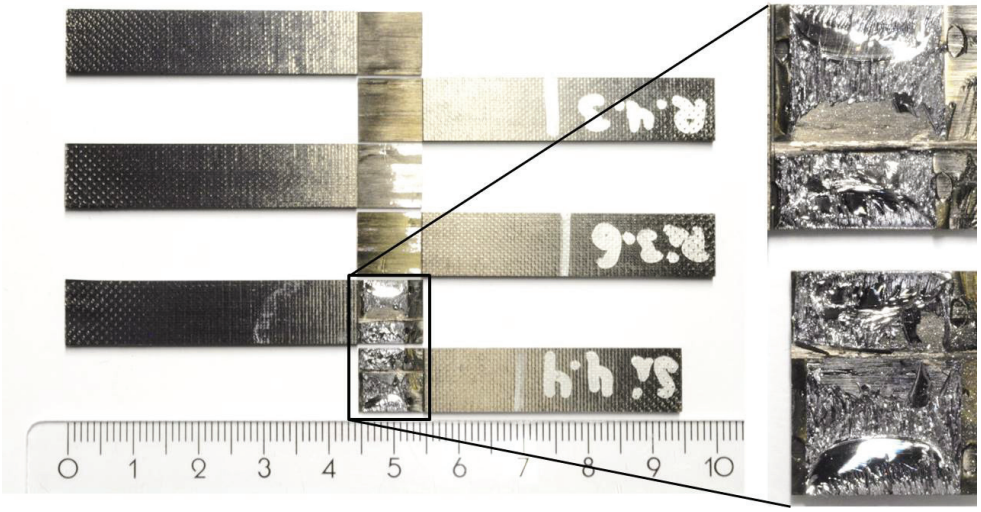


Abbildung 3.18: Es sind Proben nach dem Haftungstest dargestellt. Die oberste Probe ist eine Probe ohne Inlay. Die Probe in der Mitte hat ein Polyimid Inlay welches nach dem Test komplett auf einer Seite der Probe haftet. Die Probe unten hat ein Silizium Inlays eingebettet. Dieses ist in sich gebrochen, so dass das Silizium nach dem Test an beiden Seiten der Probe haftet.

Kraft getestet. Um die Haftung zu testen wird die Probe in der mechanischen Testmaschine eingespannt und auseinander gezogen.

In einem ersten Versuch wurden die Inlaymaterialien Silizium und Polyimid verglichen. In Abb. 3.18 sind die Bruchflächen einer Referenzprobe (oben), einer Probe mit Polyimid Inlay (Mitte) und einer Probe mit Silizium Inlay (Unten) dargestellt. Die abgebildeten Proben können als beispielhaft für die Gesamtheit der Proben angesehen werden. Bei Betrachtung der Bruchflächen zeigt sich deutlich, dass es bei Silizium zu einem Kohäsionsbruch im Material gekommen ist. Im Vergleich dazu lässt sich bei den Polyimid Inlays ein Adhäsionsbruch an der Oberfläche zwischen Polyimid und Matrix des Faserverbunds beobachten. Die Haftung des Siliziums am Matrixmaterial scheint somit besser zu sein als die des Polyimids. Zur genaueren Untersuchung wird wiederum eine statistische Auswertung durchgeführt.

In Abb. 3.19 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Kraft bei der die Proben sich getrennt haben, d.h. die Haftung nicht mehr ausreichend groß war, dargestellt. Die Proben sind dabei als „Platte Februar PI unbehandelt“ gekennzeichnet. Es zeigen sich dabei deutliche Unterschiede zwischen den Referenzproben und den Proben mit Polyimid und Silizium Inlays. Die Haftung des Polyimids ist hier wesentlich schlechter als die des Siliziums. Das lässt sich damit begründen, dass das Polyimid im Allgemeinen eine schlechte Haftung zu anderen Materialien zeigt. Um die Haftung zu verbessern wird die Oberfläche mit einem Sauerstoffplasma vorbehandelt. Dieses führt zu einer Aufrauung der Oberfläche. Die Proben werden wiederum in eine Platte eingebettet und entsprechend präpariert. In Abb. 3.19 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Proben unter der Kennzeichnung „Platte April PI Plasma behandelt“

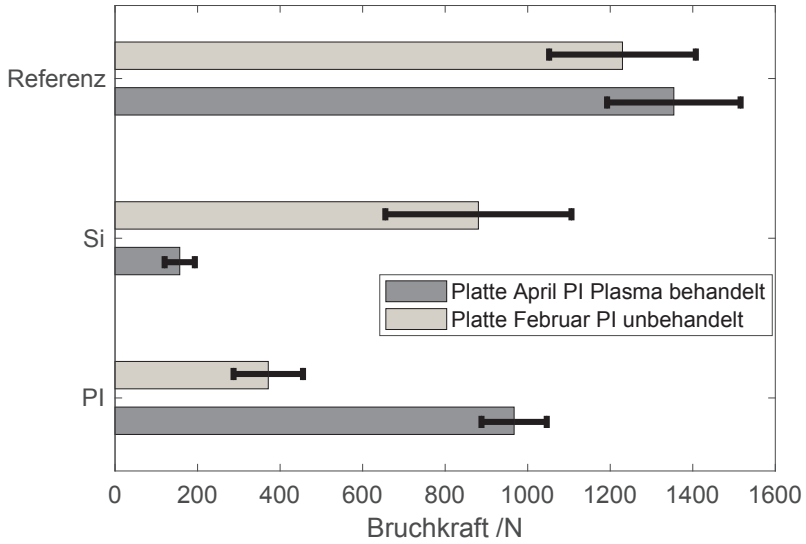


Abbildung 3.19: Statistische Auswertung der Haftungstest.

im Vergleich zu den Werten ohne Plasma Behandlung dargestellt. Die Referenzproben sowie die Proben mit Silizium Inlays sollten dabei gleichartig sein. Es zeigt sich jedoch auch hier eine Abweichung zwischen den Platten. Im Fall der Referenzprobe liegen die Mittelwerte zumindest noch im Rahmen der Standardabweichung der anderen Platte, bei den Proben mit Silizium Inlays ist die Abweichung jedoch erheblich. Dieses zeigt wieder, dass die Abweichungen zwischen verschiedenen Platten hier nicht zu vernachlässigen sind. Betrachtet man den Vergleich zwischen unbehandelten Polyimid Inlays und mit Sauerstoffplasma behandeltem Polyimid zeigt sich der Hinweis auf eine Verbesserung der Haftung.

Um den Einfluss der verschiedenen Platten zu eliminieren, werden in eine Platte Proben mit unbehandeltem Polyimid und mit behandeltem Polyimid eingebettet. Auf die Silizium Proben wird jetzt hier verzichtet, da sich bei den anderen mechanischen Tests bereits gezeigt hat, dass das Silizium die Faserverbundprobe schwächt, auch wenn die Haftung nicht schlecht ist. In Abb. 3.20 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Proben mit unbehandeltem Polyimid und mit Sauerstoffplasma behandelten Proben im Vergleich zu Proben ohne Inlay dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen was die vorherigen Untersuchungen impliziert haben. Die Haftung des Polyimids ist durch die Vorbehandlung mit einem Sauerstoffplasma signifikant besser. Bei diesem Test lag der Mittelwert der Proben mit plasmabehandeltem Polyimid im Bereich der einfachen Standardabweichung der Referenzproben.

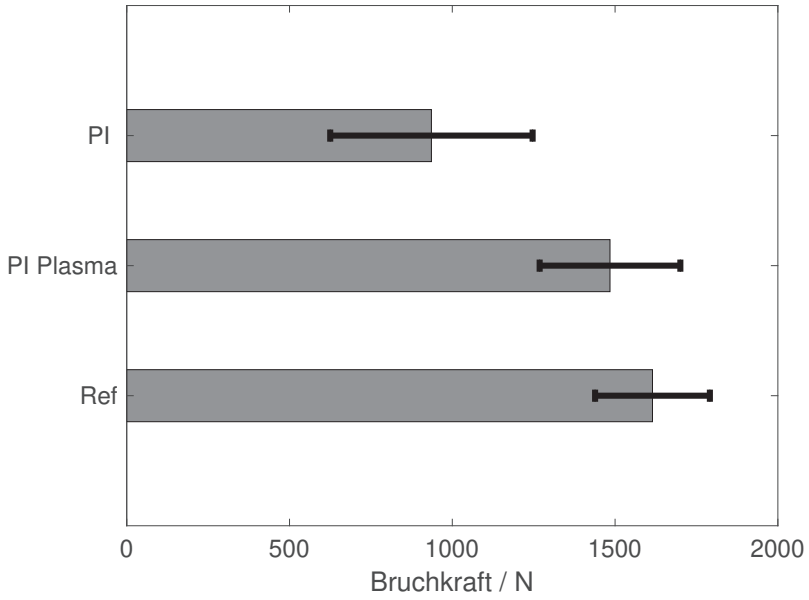


Abbildung 3.20: Statistische Auswertung der Haftungstest, Vergleich Plasmabehandlung der Polyimid Inlays.

3.5 Ermüdungsversuche

Für die Ermüdungsversuche wird der gleiche Aufbau wie für die statischen Drei-Punkt-Biegeversuche verwendet. Die Proben werden mit einer sinusförmigen Kraft belastet. Als Mittenwerte werden hier 800 N, 1000 N und 1200 N untersucht. Ausgehend von diesen Mittenwerten variiert die Kraft in einem Bereich von $\pm 100\,N$ um den Mittenwert. Die Anzahl der sinusförmigen Durchläufe wird von der Testmaschine erfasst. Für Faserverbundwerkstoffe sollte eine maximale Frequenz von 5 Hz gewählt werden, da es sonst in den Proben, auf Grund der großen Durchbiegungen, zu einer Wärmeentwicklung kommen kann. Aus diesem Grund wird hier 5 Hz als Frequenz gewählt.

In Abb. 3.21 ist der prozentuale Anteil der Proben die 1 Millionen Lastzyklen überstanden haben dargestellt. Die Proben mit Silizium Inlays haben in keinem Test 1 Millionen Zyklen erreicht. Keine der Proben hat diese Anzahl der Lastwechsel bei einer Mittenlast von 1200 N überlebt. Bei einer mittleren Last von 800 N und 1000 N beenden 100 % der getesteten Referenz Proben den Versuch. Von den Proben mit Inlays, zeigen die Proben mit langen Polyimid Inlays die besten Resultate. Allerdings ist die Anzahl der untersuchten Proben (3-10) nicht groß genug um eine statistisch belegbare Aussage treffen zu können.

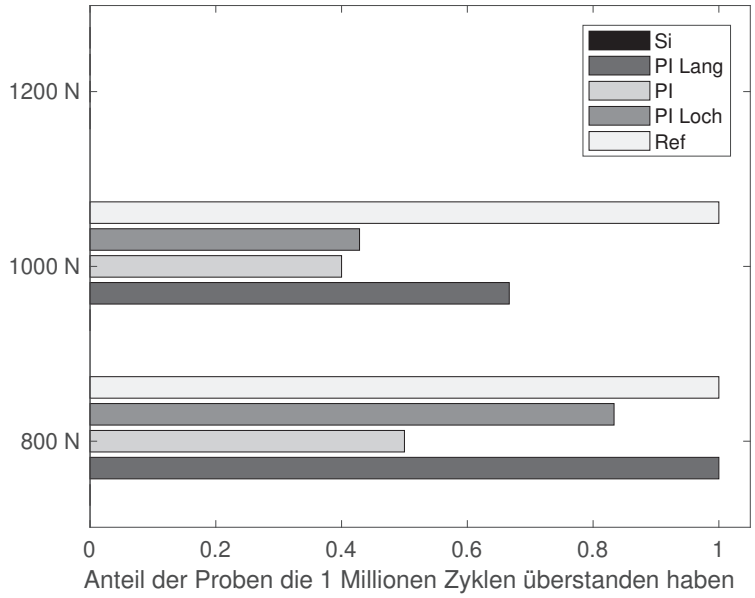


Abbildung 3.21: Auswertung der Ermüdungstest. Es ist der prozentuale Anteil der Proben die 1 Millionen Lastzyklen überstanden haben dargestellt. Die Proben mit Silizium Inlays haben in keinem Test 1 Millionen Zyklen erreicht.

3.6 Optische Untersuchung der Einbettung

Neben den mechanischen Test wird auch optisch untersucht, inwieweit die Inlays das Material stören. Mit Hilfe von Schliffbilder kann zum Beispiel festgestellt werden, ob sich speziell an den Inlays Lufteinschlüsse oder harzreiche Regionen bilden. Es werden hier jedoch nur stichpunktartige Untersuchungen durchgeführt, da nicht jede Probe an jedem Punkt betrachtet werden kann. Die CFK Proben, die für die mechanischen Test hergestellt wurden, werden dazu etwa mittig durchgesägt. Der Sägeschnitt liegt dabei quer zur Faserrichtung. Die Proben werden dann mittig in einer Eingussform platziert und mit der Eingussmasse umgossen. Nachdem diese ausgehärtet ist, können die Proben geschliffen und poliert werden. Dieses erfolgt in mehreren Schritten. Neben den Proben aus dem Prepregmaterial Cytec 977-2, das für die bisherigen Test verwendet wurde, werden hier auch Proben eines Prepregs mit Matrixharz M21 betrachtet. Genauere Informationen zu diesem Material finden sich in Abschnitt 6.2.3 und 7.2.

In Abb. 3.22 ist das Schliffbild einer in Cytec 977-2 Kohlefaserverbund eingebetteten Polyimid Folie dargestellt. Die Faserrichtung steht senkrecht auf der Bildebene. Es sind zwei verschiedene Vergrößerungen gezeigt. In Abb. 3.22 (a) lässt sich erkennen, dass die Polyimidfolie die Verteilung der Fasern im Material nicht beeinflusst. Außerdem zeigen sich hier keine sichtbaren Lufteinschlüsse an der Polyimidfolie. In der Vergrößerung (siehe Abb. 3.22 (b)) bestätigt sich dieser Eindruck. Die Fasern liegen zum Teil direkt an der Folie. Dadurch, dass diese jedoch

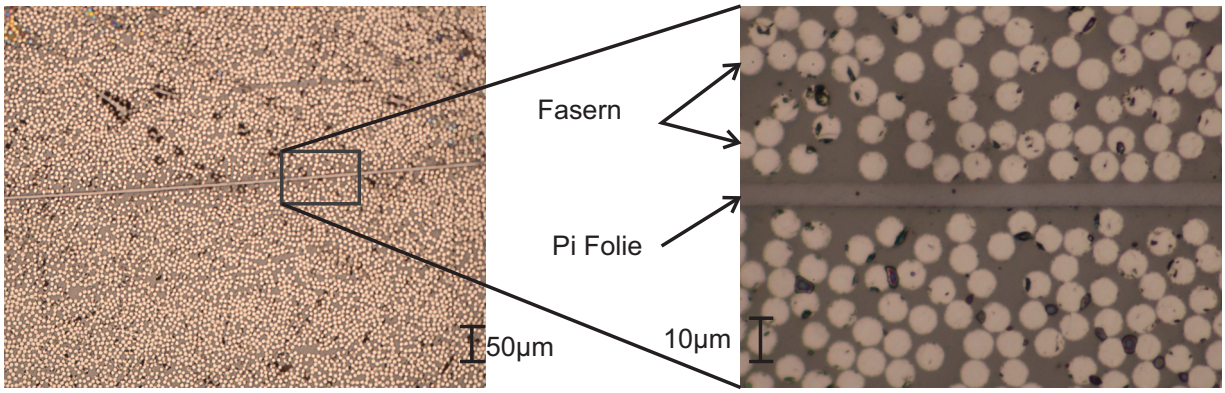


Abbildung 3.22: (a) Mikroskopaufnahme Faserverbund Cytec 977-2 mit eingebetteter PI Folie. (b) PI Folie im Verhältnis zum Faserdurchmesser.

nur 5 μm dick ist, beeinflusst sie die Verteilung der Fasern nur geringfügig. Es ist hier deutlich sichtbar, dass die Dicke des Inlays im Bereich des Faserdurchmessers ist.

Neben weiteren Proben des gleichen Materials, die vergleichbare Bilder zeigen, werden auch Proben eines Prepregs mit M21 Harz untersucht. Schliffbilder dieses Materials sind in Abb. 3.23 dargestellt. In Abb. 3.23 (a) ist sehr deutlich zu erkennen, dass sich in diesem Fall harzreiche mit faserreichen Regionen abwechseln. Die sichtbaren Grenzen lassen sich auf den Aufbau des Materials aus mehreren Prepreglagen zurückführen. Betrachtet man die Vergrößerung in Abb. 3.23 (b), zeigt sich, dass sich in diesem Fall um die Polyimid Folie eine harzreiche Region bildet. Da dieses jedoch auch an Stellen auftritt an denen kein Inlay eingebettet ist, lässt sich auch hier feststellen, dass das Inlays den Materialaufbau nicht signifikant verändert. In Abb. 3.23 (c) ist eine eingebettet durchlöcherte Polyimid Folie abgebildet. Der Teil der Folie ist hier nicht komplett rechteckig. Dieses hängt mit einem nicht optimalem Ätzprozess während der Herstellung zusammen. Das Harzmaterial hat den Inlayteil komplett umschlossen. Das Harz ist somit durch die Löcher der Folie geflossen. Auf diese Art und Weise lässt sich ein Sensor realisieren der sich komplett in der Größenordnung des Faserdurchmessers befindet.

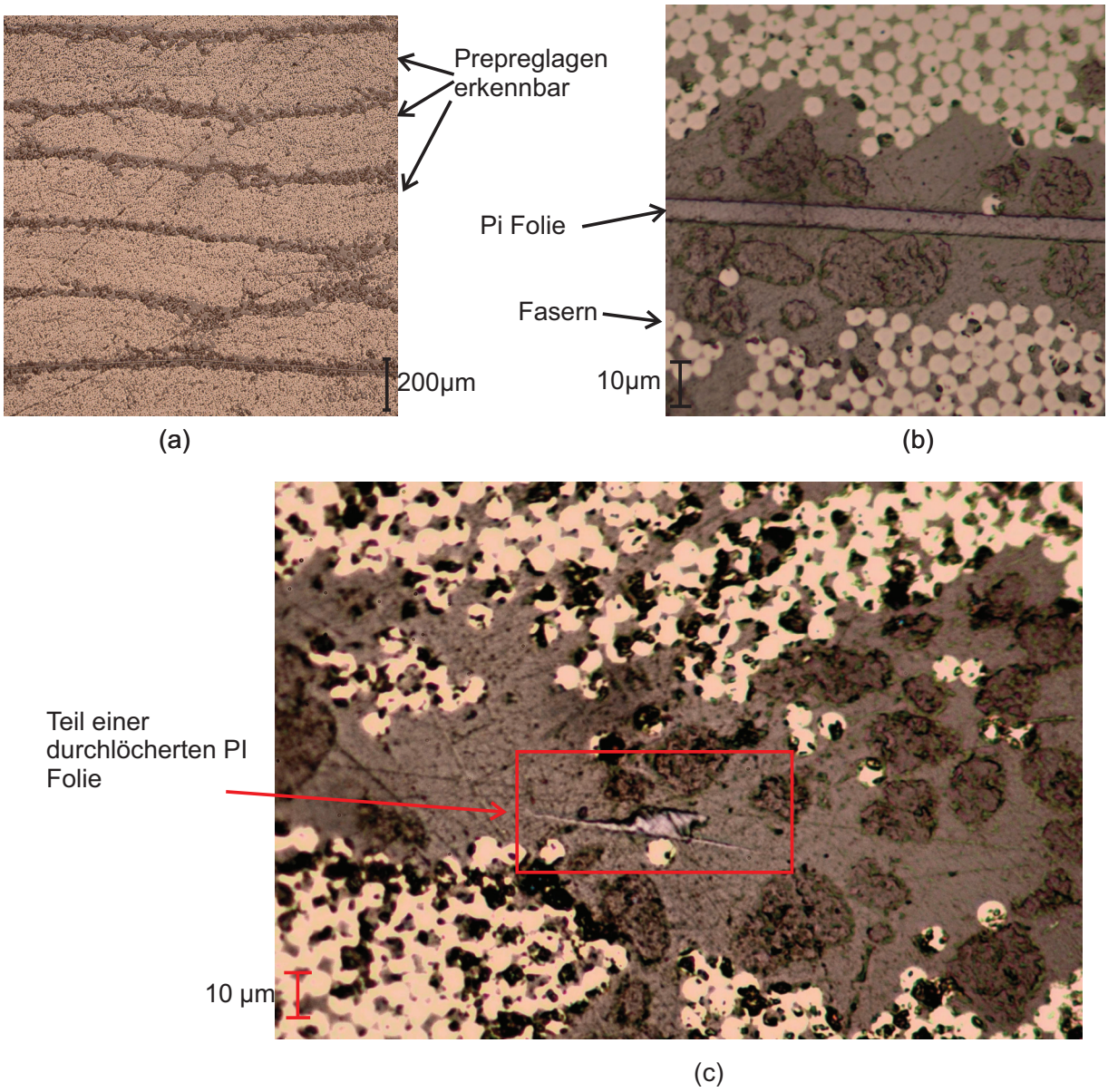


Abbildung 3.23: (a) Verschiedenen Prepreglagen sind bei M21 Prepreg im Schliff deutlich von einander getrennt. (b) PI Folie in M21 Harz, Fasern liegen in diesem Fall nicht direkt an der PI Folie. (c) Teil einer durchlöcherten PI Folie im M21 Faserverbund.

3.7 Zusammenfassung

Die mechanischen Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Silizium Inlay der Dicke 380 μm und Länge und Breite 6 mm die mechanischen Eigenschaften eines unidirektionalen Kohlenstofffaserverbundwerkstoffes des Typs Cycom 977-2/HTS40 signifikant beeinflusst. Sowohl im Biegeversuch und im interlaminaren Scherversuch als auch im Zugversuch mit 90° ausgerichteten Fasern ließ sich diese Schwächung beobachten. Die Inlays aus 5 μm dickem Polyimid zeigten eine wesentlich geringere Beeinflussung des Verbundmaterials. In Tabelle 3.5 sind die aus den Mittelwerten berechneten Biegespannungen und die interlaminare Scherfestigkeit für die verschiedenen Inlays aufgeführt. Zusätzlich sind die Werte einer Literaturquelle aufgeführt. In dem Fall wurde jedoch ein leicht anderer Fasertyp verwendet. Betrachtet man die mittlere Biegespannung zeigt sich für die Silizium Inlays eine Reduzierung der Biegespannung die die Proben aufnehmen können um etwa 45 %. Von den Polyimid Inlays hat das Inlays mit der größten Fläche den größten Einfluss. Allerdings liegt die Schwächung der Biegespannung hier nur noch bei etwa 6,3 %. Für die Polyimid Inlays die die gleiche Größe wie die Silizium Inlays haben ist die Reduktion der Biegekraft mit 3,6 % noch geringer. Die kleinsten Änderungen der Biegespannung, die aufgenommen werden kann, zeigen die Proben mit Inlays aus Polyimid die zusätzlich noch Löcher haben. Sie liegt nur bei etwa 2 %.

Die kleinste mittlere interlaminare Scherfestigkeit wurde für die langen Polyimid Proben gemessen. Diese lässt sich dadurch begründen, dass die Inlays in diesem Fall eine verhältnismäßig große Fläche der gesamten Probe einnehmen. Für die Inlays liegt die mittlere interlaminare Scherfestigkeit sogar leicht über dem Wert der Referenzprobe. Es lässt sich daraus folgern, dass das Inlay das Verbundmaterial hier nicht signifikant beeinflusst.

Die Haftungstests haben gezeigt, dass die Haftung von Polyimid im Vergleich zu Silizium schlecht ist. Jedoch lässt sich die Haftung durch die Behandlung der Polyimid Inlays mit einem Sauerstoffplasma entscheidend verbessern.

Insgesamt zeigen die mechanischen Untersuchungen, dass sich wie aus den theoretischen Vorüberlegungen angenommen, Polyimid mit Löchern als bestes Substratmaterial für in Kohlenstofffaserverbundwerkstoff integrierte Sensoren eignet, da es die mechanischen Eigenschaften nicht signifikant beeinflusst. In den hier durchgeführten Untersuchungen war der Einfluss von Störstellen im Material in einem ähnlichen Bereich wie die Beeinflussung durch das Inlay.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen

CFK Material	Inlay Typ	Biegespannung σ_{CFK} [MPa]	Interlaminare Scherfestigkeit τ [MPa]
Cycom 977-2/ HTS 40	Si	1102	52,3
Cycom 977-2/ HTS 40	Langes PI	1870	34,9
Cycom 977-2/ HTS 40	PI	1924	51,5
Cycom 977-2/ HTS 40	PI mit Löchern	1954	93,5
Cycom 977-2/ HTS 40	Ref	1997	92,9
Cycom 977-2/ HTS 134 [82]		1544	101,9

4 Theoretischer Hintergrund

Die Aushärtung von Polymeren lässt sich mit Interdigital Sensoren messen. Im Folgenden wird zunächst der Aushärtungsprozess von Polymeren vorgestellt und anschließend die Methoden mit denen eine Messung des Prozesses möglich ist erläutert. Der besondere Fokus wird dabei auf die dielektrische Messung gelegt, da diese Methode im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Abschließend wird die theoretische Berechnung der Impedanz einer Interdigital Struktur angegeben.

4.1 Aushärtung von Polymeren

Bei der Polymerherstellung gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Reaktionsarten, zum einen die Stufenreaktion und zum anderen die Kettenreaktion. Beim Stufenwachstum findet eine Reaktion zwischen zwei funktionellen Gruppen statt [83]. Es sind dabei alle Moleküle gleich reaktiv und nehmen aktiv am Reaktionsprozess teil [63]. Im Gegensatz dazu wird das Kettenwachstum durch reaktive Teilchen (Radikalen) initiiert. Radikale sind Teilchen die ein ungepaartes Elektron besitzen. Sie können z.B. durch UV Licht erzeugt werden oder durch Moleküle die oberhalb einer bestimmten Temperatur in Radikale zerfallen. Ein Radikal addiert dabei an eine Doppelbindung des Monomeres, überführt diese in zwei Einzelbindungen und erzeugt so ein neue Radikal. Bei dieser Polymerisationsform ist immer nur ein kleiner Teil der Moleküle zu einem Zeitpunkt aktiv an der Reaktion beteiligt, da die einzelnen Monomere nicht untereinander reagieren können sondern nur mit den Radikalen [63]. Die Kette wächst auf Grund der Anzahl und der hohen Reaktionsfähigkeit der Radikale sehr schnell.

An einem bestimmten Zeitpunkt während der Polymerisation hat sich ein Makromolekül gebildet, welches die gesamte vorhandene Masse durchdringt. Dieser Punkt wird als Gelbildung (Gelation) bezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt ist eine makroskopische Änderung im Material zu erkennen, das Material geht vom flüssigen in einen festen Aggregatzustand über. Der Gelpunkt ist sehr wichtig für die praktische Umsetzung von Herstellungsprozessen, da spätestens zu diesem Zeitpunkt das Material seine finale Form haben sollte. Bei Duromeren ist eine spätere Änderung der Form nicht mehr möglich. Der Gelpunkt tritt bei Stufenreaktionen typischerweise später im Gesamtverlauf auf als bei Kettenreaktionen.

Eine Analyse der Kinetik der Aushärtung kann auf Basis von generalisierten empirischen Verhältnisformeln, von Verhältnisformel die auf tatsächlichen chemischen Reaktionen beruhen

oder auf Basis von statistischer Kinetik durchgeführt werden [55]. Viel verwendet werden dabei die statistischen Modelle. Flory und Stochmayer, die ersten auf diesem Gebiet, führten dazu Baumstrukturen ein in denen die Moleküle angeordnet werden [84, 85]. Es wird in diesen ersten Modellen davon ausgegangen, dass alle Seitengruppen die gleiche Reaktivität haben und keine intramolekularen Reaktionen auftreten. Diese Annahme trifft z.B. für Epoxid DGEBA zu. Für weitere Polymere gibt es Erweiterungen der Modelle von Gordon und Avrami [55]. Mit Hilfe dieser Theorie lässt sich auch der Gelpunkt in Abhängigkeit des Aushärtegrads bestimmen. Der Aushärtegrad bei dem der Gelpunkt eintritt hängt nicht von der Temperatur ab. Der Zeitpunkt an dem er eintritt jedoch schon.

Als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet man die Temperatur bei der das Material von einem weichen in einen harten Zustand, bzw. umgekehrt, übergeht. Tatsächlich handelt es sich dabei meist weniger um eine konkrete Temperatur als um einen Temperaturbereich [67]. Wird ein Wert für die Glasübergangstemperatur angegeben, hängt dieser somit wesentlich von der Messmethode ab. Praktisch hat die Glasübergangstemperatur des gehärteten Materials eine starke Relevanz, da sich die mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich dramatisch ändern. Der E-Modul kann an dem Punkt um zwei bis drei Größenordnungen kleiner werden. Außerdem ändert sich das spezifische Volumen, die Wärmekapazität und der Brechungsindex [63]. Deshalb werden Polymere normalerweise deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt. Die Glasübergangstemperatur der Ausgangsstoffe des Polymers liegt in der Regel deutlich unterhalb der Aushärtetemperatur. Während der Aushärtung steigt die Glasübergangstemperatur dann durch die immer größer werdenden Moleküle an. Je weiter die Polymerisation fortgeschritten ist, desto höher wird die Glasübergangstemperatur. Liegt die Aushärtetemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des komplett ausgehärteten Polymers $T_{g\infty}$, dann wird während der Aushärtung ein Punkt erreicht an dem die aktuelle Glasübergangstemperatur der Aushärtetemperatur entspricht. Man spricht an diesem Punkt von der Verglasung (Vitrification). Das Material verändert sich von einem gummiartigen Zustand zu einem glasartigen Zustand. Die Reaktion ist ab diesem Zeitpunkt diffusionskontrolliert. Das führt zu einer starken Reduzierung der Reaktionsrate. Durch die weitere Reaktion steigt die Glasübergangstemperatur weiter an und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt weiter. Wenn die Glasübergangstemperatur etwa $20°C - 30°C$ oberhalb der Reaktionstemperatur liegt kommt die Reaktion unter den gegeben Bedingungen zum Stillstand [67].

Die viskoelastischen Eigenschaften werden durch die Länge und Verzweigungen der Makromoleküle beeinflusst [55]. Die Viskoelastizität bildet somit die Transformation des Materials ab. Zu Beginn des Aushärtungsprozesses hat die Masse der Ausgangsprodukte eine Viskosität η_0. Durch zugeführte oder entstehende Wärme sinkt die Viskosität auf einen Wert η_1 ab [86]. Die Größe der Makromoleküle nimmt durch die Reaktion zu, welches wiederum zu einer steigenden Viskosität führt. Nachdem der Gelpunkt erreicht ist, geht die Viskosität gegen unendlich, das Material wird fest.

Mit Hilfe des Gelpunktes, dem Punkt an dem ein molekulares Netzwerk entsteht, und der Verglasung (Vitrifikation), dem Punkt an dem sich die Moleküle nicht mehr bewegen können, lässt sich messtechnisch die Kinetik der Aushärtung nachvollziehen.

4.2 Messverfahren

Es werden verschiedene Techniken verwendet um den Aushärtungsprozess zu überwachen und die kritischen Punkte zu bestimmen. Im Folgenden werden zunächst die traditionell häufig verwendeten Methoden wie die „differential scanning calometry“ (DSC) und die dynamisch-thermische-mechanische Analyse (DMTA) betrachtet. Diese Methoden liefern viele Informationen über den Prozess, können jedoch nicht zur online Überwachung eingesetzt werden, da sie spezielle Proben benötigen. Deshalb wird anschließend die dielektrische Analyse, die sich zur online Überwachung eignet und in dieser Arbeit verwendet wird, erläutert.

4.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Eine häufig angewendete Technik ist die differential scanning calometry (DSC), die auch als differential-thermo-analysis (DTA) oder dynamische Differenzkalorimetrie bezeichnet wird. Sie wird besonders oft verwendet, da sie einen kompletten Fingerabdruck des Materials hinsichtlich der thermischen und mechanischen Historie des Materials gibt [20, 88]. In Abb. 4.1 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Die DSC basiert auf der Messung des Wärmeflusses während des Aushärtungsprozesses. Dazu wird eine kleine Probe des ungehärteten Materials in einem DSC Gerät erhitzt. Zusätzlich wird eine komplett ausgehärtete Probe der gleichen Behandlung unterzogen. Der gemessene Wärmestrom kann dann mit dem einer bereits komplett ausgehärteten Probe verglichen werden. Es kann dabei entweder eine konstante Heizrate oder eine konstante Temperatur verwendet werden. In Abb. 4.2 (a) sind die Temperaturmessungen der komplett gehärteten Probe T_R und der zu untersuchenden Probe T_P für eine konstante Heizrate

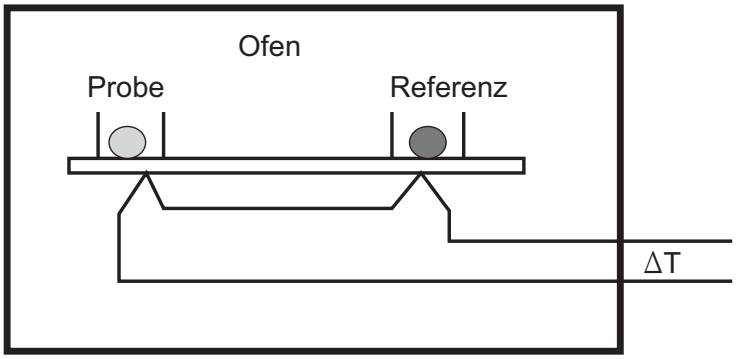
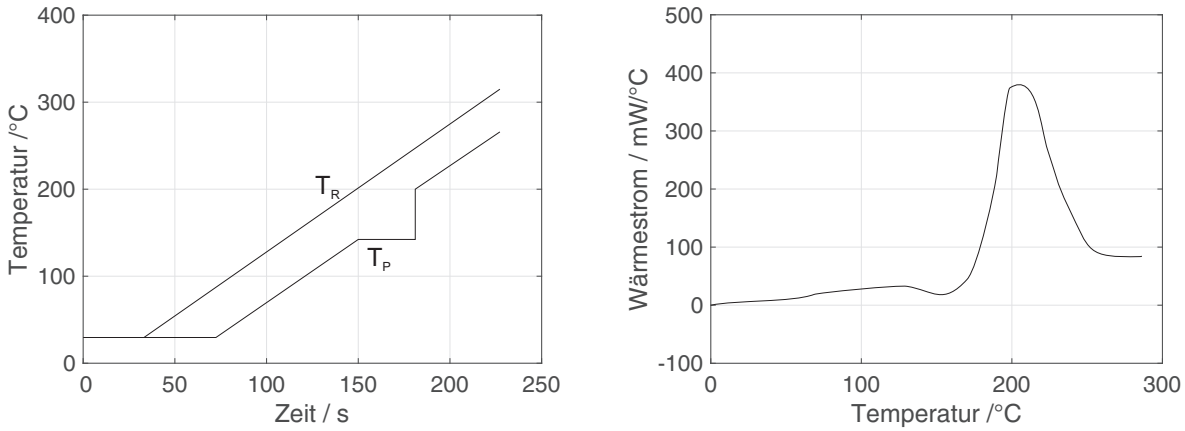


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau DSC nach [87].



(a) (b)

Abbildung 4.2: (a) Idealisierter Temperatur-Zeit Verlauf einer ausgehärteten Referenzprobe T_R im Vergleich mit einer nicht komplett gehärteten Probe T_P, schematischer Verlauf nach [87] (b) Wärmestrom über die Temperatur während der DSC Messung, schematischer Verlauf.

dargestellt. Zur Untersuchung des Aushärtegrades wird der Wärmestrom ermittelt. In Abb. 4.2 (b) ist der Wärmestrom beispielhaft dargestellt. Die Fläche unter dem gemessenen Wärmefluss korreliert mit dem Aushärtegrad. Die ausgehärtete Referenzprobe zeigt keine thermische Reaktion während eine nicht vollständig gehärtete Probe zusätzliche Wärme freisetzt. Der Vergleich der beiden Proben ermöglicht die Bestimmung des Aushärtegrads [89]. Problematisch bei diesem Verfahren ist das Legen einer Grundlinie ab der integriert wird. Mit dem Verfahren lassen sich auch Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur von bereits ausgehärteten Polymeren bestimmen.

Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass immer nur eine einzelne Probe gemessen werden kann. Das Verfahren kann somit nicht direkt zur online Überwachung während des Aushärteprozesses eines Bauteils eingesetzt werden.

4.2.2 Dynamisch-thermische-mechanische Analyse

Ein weiteres Verfahren ist die dynamisch-thermische-mechanische Analyse (DMTA). Die Probe wird in verschiedenen Härtungsstadien dynamischen sinusförmigen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Die Dehnung wird dabei gemessen. Sie folgt der angelegten Spannung häufig zeitlich versetzt. Betrachtet man das Verhältnis der angelegten Spannung zur gemessen Dehnung ergibt sich eine Amplitude und eine Phasenverschiebung. Die Phasenverschiebung $\tan\delta_{DMTA}$ wird als Verlustfaktor bezeichnet [63]

$$\tan\delta_{DMTA} = \frac{1}{\omega\tau_{DMTA}} \tag{4.1}$$

Die Frequenz ω ist hier die Kreisfrequenz der mechanischen Anregung und τ_{DMTA} die Relaxationszeit. Befindet sich das Material im Bereich des Glasübergangs hat der $\tan\delta_{DMTA}$ ein Maximum, die mechanische Dämpfung ist in diesem Bereich maximal. Mit diesem Messverfahren lässt sich die Dissipation des Systems, d.h. die eingebrachte Energie, die irreversibel in Wärme umgewandelt wird, bestimmen. Aus der Dissipation kann dann auf den Aushärtegrad geschlossen werden [89].

Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es nur schwer im industriellen Maßstab angewendet werden kann. Auch eine online Überwachung ist mit diesem Verfahren nicht möglich, da die Probe nicht gleichzeitig gehärtet und gemessen werden kann. Außerdem sind für dieses Verfahren speziell geformte Proben notwendig.

4.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Ein weiteres Verfahren, was zur Bestimmung des Aushärtungsstatus genutzt werden kann, ist die Infrarot Spektroskopie oder auch die Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR) [55]. Hierbei ist jedoch Voraussetzung, dass der genaue chemische Aufbau und Umsatz des Material bekannt ist. Durch die Adsorption der Strahlung kann auf die molekulare Bewegung bestimmter funktioneller Gruppen geschlossen werden. Die Infrarot Spektroskopie hat den Vorteil, dass sie sehr gute Einsichten in den Reaktionsverlauf gibt, da die Konzentration einzelner Gruppen und Moleküle nachvollzogen werden kann. Epoxid Gruppen zeigen ein starkes Adsorptionsverhalten im mittleren Infrarot Bereich bei etwa $915\,cm^{-1}$ [55]. Allerdings ist auch diese Methode nur für einzelne Proben zur Analyse geeignet und nicht zur online Überwachung von Bauteilen.

4.2.4 Dielektrische Messung

Alle bisher genannten Verfahren habe den Nachteil, dass sie nicht online direkt im Aushärtungsprozess durchgeführt werden können. Die DSC ermöglicht im Gegensatz zu den anderen Verfahren eine kontinuierliche Überwachung, allerdings ist auch hier immer eine spezielle Probe nötig. Neben den bereits vorgestellten Verfahren kann die Aushärtung auch dielektrisch überwacht werden. Das Verfahren funktioniert analog zur mechanischen Anregung hat jedoch den Vorteil, dass es auch für die kontinuierliche Überwachung während der Härtung eingesetzt werden kann.

An zwei Elektroden wird eine sinusförmige Spannung $U(t)$ mit der Amplitude U_A und der Frequenz ω angelegt und der resultierende Strom $I(t)$ mit der Amplitude I_A und der

Phasenverschiebung ϕ gemessen. Durch die angelegte Spannung entsteht ein elektrisches Feld. Setzt man Spannung und Strom in Beziehung zueinander ergibt sich die Impedanz [90]

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \vartheta)}. \tag{4.2}$$

Es handelt sich dabei um eine komplexe Größe, da zum einen die Amplitudenänderung und zum anderen die Phasenverschiebung betrachtet wird. Die Messung wird für verschiedene Frequenzen nacheinander durchgeführt. So lässt sich ein Spektrum erstellen. Je nachdem was für Effekte untersucht werden sollen, muss der Frequenzbereich angepasst werden, da bestimmte Effekte nur in einzelnen Frequenzregionen auftreten.

Durch die Aushärtung ändern sich die dielektrischen Parameter des Polymers. Befindet sich das Material im elektrischen Feld zweier Elektroden, führt die Veränderung der Parameter zu einer Änderung des Feldes. Das spiegelt sich wiederum in einem geänderten Strom wieder. Durch die Änderung der dielektrischen Parameter ändert sich somit die Impedanz.

4.2.4.1 Theorie

Bei der dielektrischen Messung wird ein elektrisches Feld $\overrightarrow{E}$ zwischen zwei Elektroden angelegt. Daraus resultiert eine elektrische Verschiebungsdichte $\overrightarrow{D}$. Beide Größen sind über den Materialparameter Permittivität ϵ mit einander verknüpft [91]

$$\overrightarrow{D} = \epsilon \overrightarrow{E}. \tag{4.3}$$

Die Permittivität setzt sich aus der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0, die den Wert $\epsilon_0 = 8,8542\, pF/m$ hat und der spezifischen Dielektrizitätszahl ϵ_r, die dimensionslos und immer größer als eins ist[91].

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \overrightarrow{E}. \tag{4.4}$$

Die Verschiebungsdichte vergrößert sich um die Polarisation des Materials $\overrightarrow{P}$ [92]

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_0 \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P}. \tag{4.5}$$

Die Polarisation setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Es gibt die Elektronenpolarisation, die Ionenpolarisation, die Orientierungspolarisation und die Raumladungspolarisation. Die Elektronenpolarisation beschreibt den Effekt, dass sich Elektronen in der Atomhülle im elektrischen Feld ausrichten. Sie verschieben sich innerhalb des Atoms in Bezug auf den positiv geladenen Atomkern. Es kommt dadurch zu getrennten Ladungsschwerpunkten innerhalb des Atoms und somit zur Deformation der Elektronenhülle. Die Elektronenpolarisation tritt in allen Stoffen auf. Auf Grund der kleinen Masse der Elektronen ist dieser Polarisationsmechanismus

auch noch bei sehr hohen Frequenzen wirksam. Das resultierende Dipolmoment p lässt sich beschreiben als [93, 55]

$$p_{el} = \alpha_{el} \overrightarrow{E} \tag{4.6}$$

mit der Polarisierbarkeit eines Einzelatoms α_{el}. Diese lässt sich aus dem Atomradius r berechnen

$$\alpha_{el} = 4\pi\epsilon_0 r^3 \tag{4.7}$$

Im Gegensatz zur Elektronenpolarisation tritt die Ionenpolarisation nur bei polaren Kristallen auf. Es kommt in diesem Fall zu einer Verschiebung der Ionen. Auf Grund der höheren Masse der Ionen ist der Prozess langsamer und tritt bei sehr hohen Frequenzen nicht mehr auf. Die Ionenpolarisierbarkeit lässt sich aus der Ladung Q und der Rückstellkraft im Gitter k_{ion} berechnen [93, 55]

$$\alpha_{ion} = \frac{Q^2}{k_{ion}}. \tag{4.8}$$

Die Orientierungspolarisation tritt bei Molekülen auf bei denen positiver und negativer Ladungsschwerpunkt nicht zusammenfallen, sogenannten Dipole. Ist kein äußeres elektrisches Feld vorhanden, sind diese statistisch orientiert und bewegen sich auf Grund der temperaturabhängigen Brown'schen Bewegung. Wird ein äußeres elektrisches Feld angelegt, richten sich die Dipole im elektrischen Feld aus. Dem entgegen wirkt die Brown'sche Bewegung. Die Orientierungspolarisation ist somit temperaturabhängig. Die Polarisierbarkeit α_{or} ergibt sich aus dem Dipolmoment p_0 des Dipols, der Temperatur T und der Boltzmann Konstante k_b [93, 55]

$$\alpha_{or} = \frac{p_0^2}{3k_b T}. \tag{4.9}$$

Raumladungspolarisation tritt nur auf, wenn es innerhalb eines Materials leitfähige Bereiche (sogenannte Körner) in isolierenden Bereichen gibt. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes können sich die Ladungen der leitfähigen Bereiche an den Korngrenzen ausrichten. Das Umladen ist dabei relativ langsam, so dass die Raumladungspolarisation schon bei relativ niedrigen Frequenzen nicht mehr folgen kann. Betrachtet man das Frequenzenverhalten der verschiedenen Polarisationseffekte zeigt sich, dass die Elektronen- und Ionenpolarisation ein Resonanzverhalten aufweisen während die Orientierungs-und Raumladungspolarisation ein Relaxationsverhalten zeigen. Die gesamte Polarisation lässt sich aus der lokalen Feldstärke $\overrightarrow{E_{lok}}$ im Material und den jeweiligen Polarisierbarkeiten α berechnen [93, 55]

$$\overrightarrow{P} = n\alpha\overrightarrow{E_{lok}}, \tag{4.10}$$

n ist hier die Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit. Die lokale Feldstärke lässt sich aus der Gesamtfeldstärke und der Polarisation berechnen

$$\overrightarrow{E_{lok}} = \overrightarrow{E} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\epsilon_0}. \tag{4.11}$$

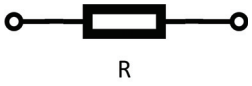
Substituiert man Gleichung 4.11 in Gleichung 4.10 ergibt sich [93, 55]

$$\overrightarrow{P} = \frac{n\alpha \overrightarrow{E}}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}} \tag{4.12}$$

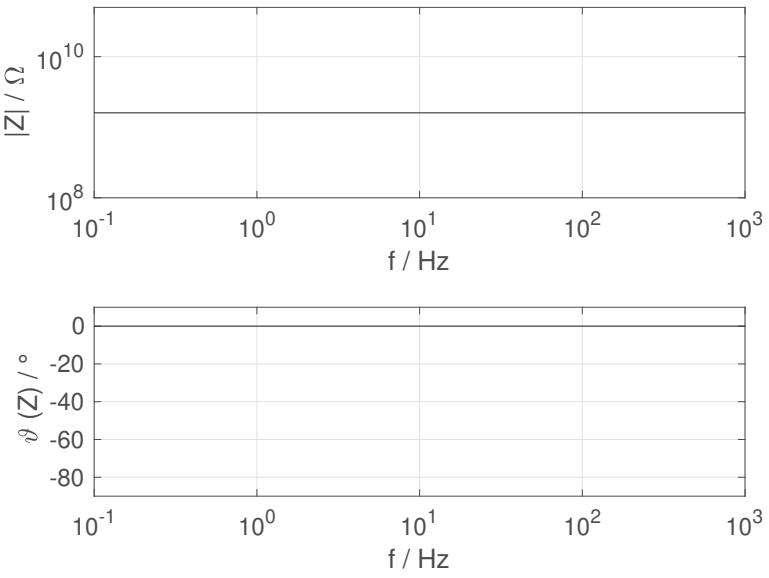
4.2.4.2 Allgemeine Impedanzmodelle

Zur Interpretation von gemessenen Impedanzen können Ersatzschaltbilder herangezogen werden. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass ein Ersatzschaltbild zwar einen Impedanzverlauf abbilden kann aber die Elemente nicht immer eine physikalische Bedeutung haben. Im Folgenden werden die einige Grundverläufe der Impedanz dargestellt. In Abb. 4.3 (b) ist die Amplitude und Phase eines Widerstandes dargestellt. Die Amplitude hat für alle Frequenzen einen konstanten Wert der dem des Widerstandes entspricht. Die Phase ist für alle Frequenzen bei $0°$. Zum Vergleich ist in Abb. 4.4 (b) die Amplitude und Phase der Impedanz einer Kapazität dargestellt. Die Amplitude ist dabei anhängig von der Frequenz. In der doppellogarithmischen Darstellung zeigt sich eine Grade mit negativer Steigung. Die Phase ist für eine ideale Kapazität konstant bei $-90°$. In Abb. 4.5 (a) ist das Ersatzschaltbild einer Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität dargestellt und in Abb. 4.5 (b) der typische Impedanzverlauf. Die Impedanz des Sensors nimmt einen solchen Verlauf an, wenn der resisitve Anteil und der kapazitive Anteil über den gesamten Messbereich gesehen vergleichbar groß sind [94]. Unterhalb einer Grenzfrequenz überwiegt der resistive Anteil und oberhalb der kapazitive Anteil, da dieser linear mit der Frequenz skaliert wird. Diese Art der Impedanz repräsentiert viele nichtpolare dielektrische Materialien [94].

Eine weitere Grundform der Impedanz sind Kapazität und Widerstand in Reihe angeordnet. In Abb. 4.6 (a) ist das Ersatzschaltbild und in Abb.4.6 (b) der dazugehörige typische Impedanzverlauf dargestellt. Diese Art der Impedanz repräsentiert z.B. eine leitfähige Lösung. Innerhalb des Materials dominiert der Ladungsträgertransport. Allerdings stellt sich dadurch an den Elektroden eine Art Sperrkapazität bei niedrigen Frequenzen ein. Ionen und geladene Partikel können sich an den Elektrodenoberflächen sammeln. Dadurch entsteht eine Kapazität bei der die verschiedenen Potentiale nur einen sehr geringen Abstand haben. Dieses kann zu hohen Kapazitäten führen, die die eigentlichen dielektrischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials maskieren. In Polymeren können diese Doppelschichten dicker werden als in wässrigen Lösungen [95].

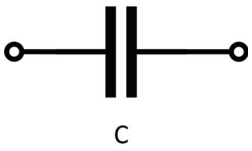


(a)

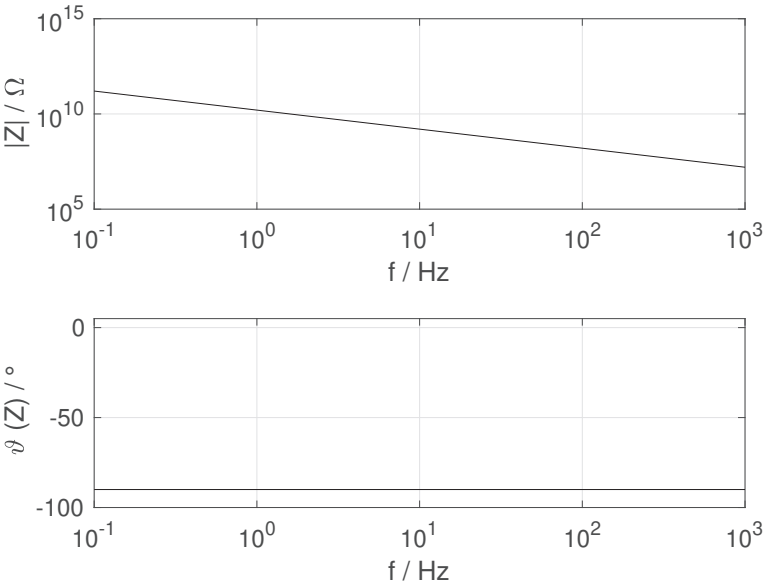


(b)

Abbildung 4.3: (a) Schaltbild eines Widerstandes. (b) Beispielhafter Impedanzverlauf eines Widerstandes.

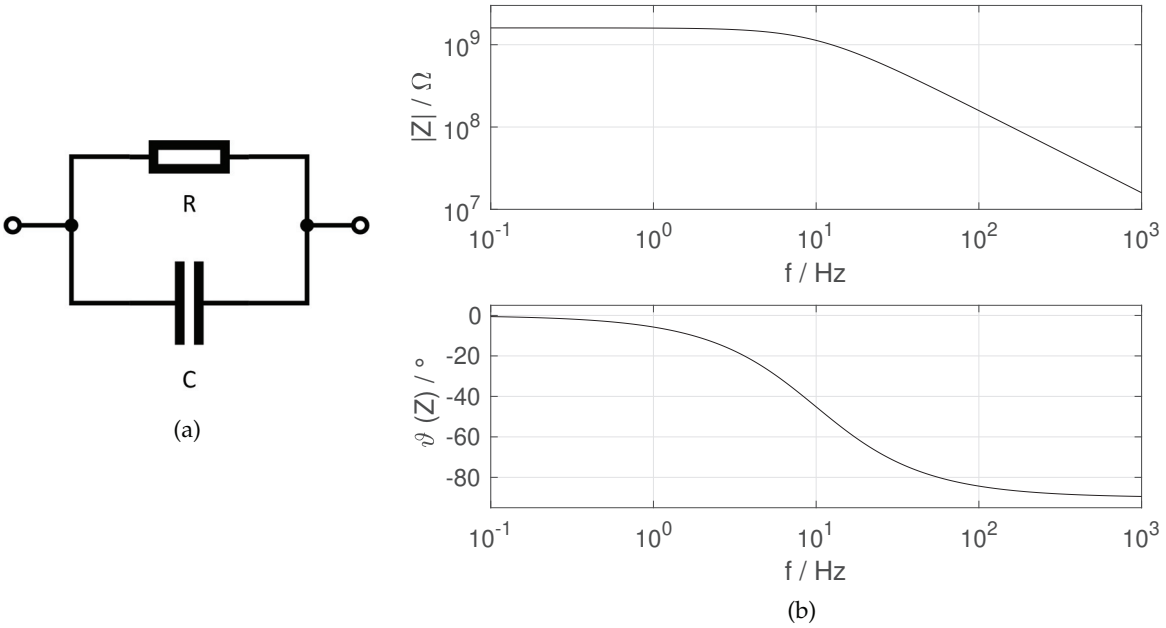


(a)



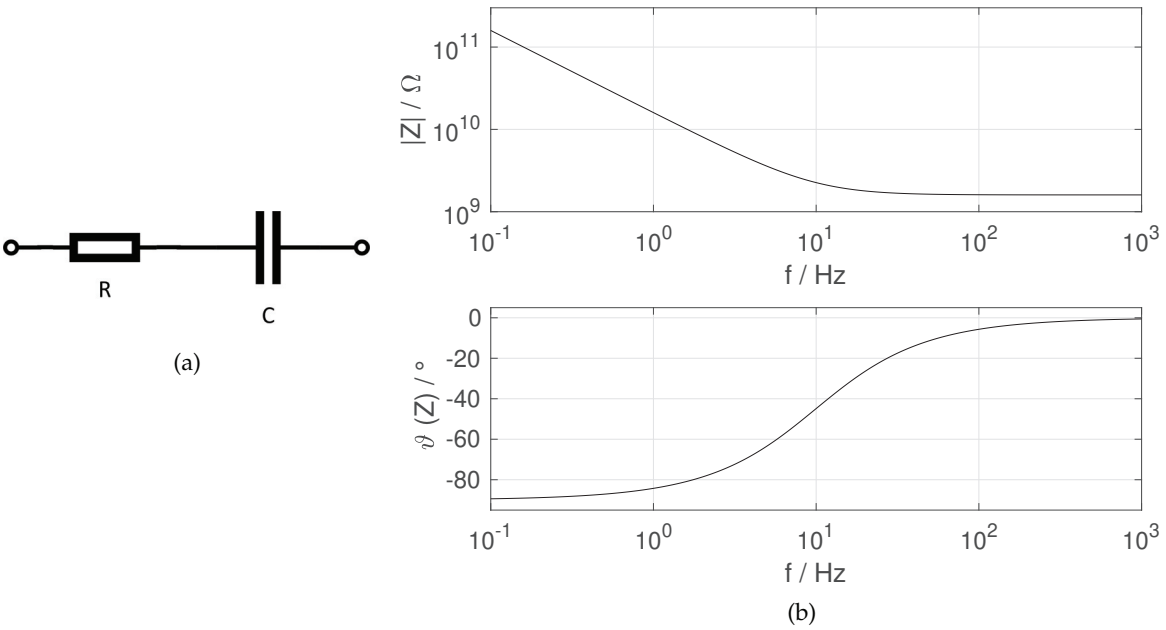
(b)

Abbildung 4.4: (a) Schaltbild einer Kapazität. (b) Beispielhafter Impedanzverlauf einer Kapazität.



(a) (b)

Abbildung 4.5: (a) Schaltbild für R||C. (b) Beispielhafter Impedanzverlauf für R||C.



(a) (b)

Abbildung 4.6: (a) Schaltbild für R+C. (b) Beispielhafter Impedanzverlauf für R+C.

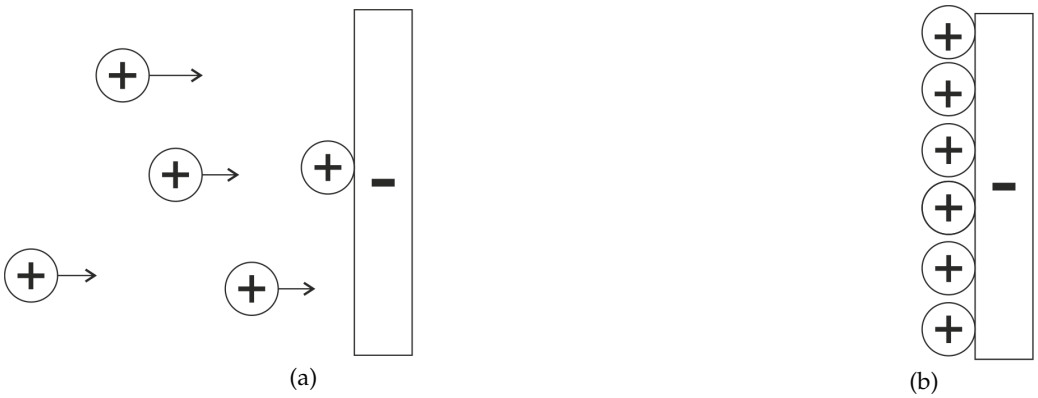


Abbildung 4.7: (a) Ladungstransport in einem Medium. (b) Doppelschicht hat sich durch Ladungstransport ausgebildet.

Allgemein gibt es verschiedene Möglichkeiten für Ladungstransport in Materialien. In Abhängigkeit der Art der Materialien, des Aggregatzustandes und der Temperatur kann Ladungsträgertransport durch Migration und Ladunsgseffekte von Elektronen, Ionen, leitfähigen Partikeln und Dipolen entstehen. In polaren Flüssigkeiten tritt in der Regel eine rein ionische Leitfähigkeit auf während in festen leitfähigen Polymeren meist eine Mischung aus ionischer und elektronischer Leitfähigkeit auftritt. Liegen im Material bewegliche Ionen und Moleküle vor kann es beispielsweise durch einen Konzentrationsgradienten zu Diffusion kommen. Dieses führt zu einer durch den Massentransport bedingten Impedanz [94]. In Abb. 4.7 (a) ist der Transport der Ladungen im Material schematisch dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt hat die Impedanz einen hohen resistiven Anteil. Die vereinfachte Vorstellung ist, dass sich durch die beweglichen Ladungen eine Doppelschicht ausbildet. In Abb. 4.7 (b) ist eine solche Schicht dargestellt. Sie wirkt wie eine zusätzliche Kapazität an der Oberfläche der Elektrode. Der Impedanzverlauf bei Massentransport ähnelt somit dem in Abb.4.6 (b) schematisch dargestelltem Verlauf, da zum einen die Kapazität an der Oberfläche der Elektrode wirkt und zum anderen der Ladungstransport im Material.

4.2.4.3 typische Aushärteverläufe

Bei der dielektrischen Messung der Aushärtung von Duromeren gibt es verschiedene Effekte die einen Anteil zum gemessenen Signal beitragen. Karkanas betrachtet in seiner Arbeit die induzierten Dipole, die statischen Dipole, die Ionen und die Elektroden Polarisation als die wesentliche Effekte [55]. Induzierte Dipole finden sich in den meisten Duromeren. Da dieser Effekt außerdem sehr schnell ist, trägt er bei den meisten Messungen zum Signal bei. Statische Dipole sind häufig in Form von Seitengruppen der Polymere vorhanden. Beispiele hierfür sind Carbonyl- und Alkohlgruppen. Diese polaren Gruppen können sich im äußeren elektrischen Feld ausrichten, wenn die Beweglichkeit der Gruppen ausreichend groß ist. Wird ein Polymer mit vielen polare Gruppen erhitzt, dann lässt sich, auf Grund der erhöhten Beweglichkeit

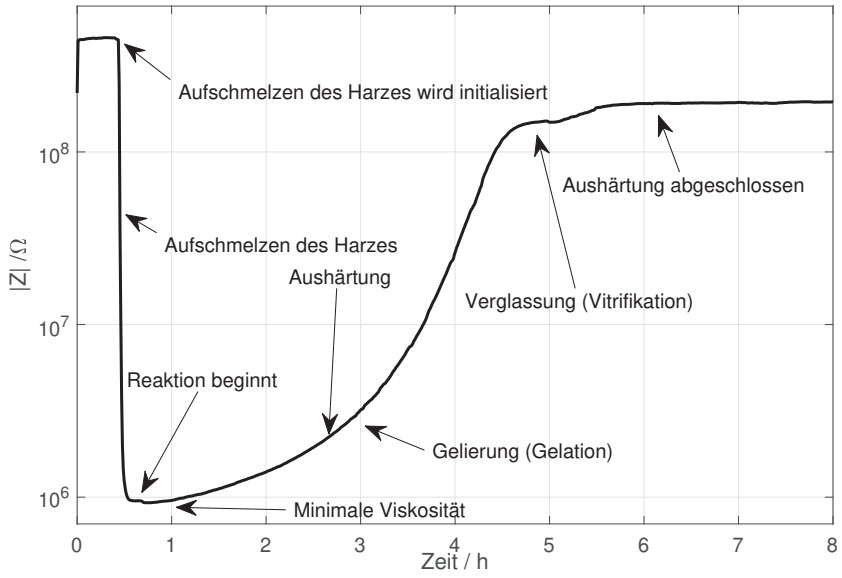


Abbildung 4.8: Beispielhafter Verlauf der Amplitude der Impedanz über die Zeit während einer Aushärtung.

der polaren Gruppen, ein Anstieg der Permittivität beobachten. Ionen in Duromeren kommen zumeist durch Verunreinigung der Ausgangsstoffe in das Polymer oder aus Resten des Vernetzungsmittels [55]. Abhängig von ihrer Beweglichkeit im Material können sie zu einem Stromfluss führen. Die Leitfähigkeit σ_{ion} ist dann das Produkt der sogenannten Ionenmobilität μ_{ion}, der Konzentration der Ionen c_{ion} und die Ladung der Ionen q_{ion} [55]

$$\sigma_{ion} = \mu_{ion} c_{ion} q_{ion}. \tag{4.13}$$

Day [96] hat für ein Beispiel berechnet, dass nur wenige ppm oder bei höheren Temperaturen sogar nur wenige ppb an Ionen ausreichen um einen entscheidenden Einfluss auf das Messsignal zu bewirken. Ist eine entsprechend hohe Ionenleitfähigkeit vorhanden, können sich die Ionen an den Elektroden ansammeln. Dieses führt zum Effekt der Elektrodenpolarisation. Es bilden sich an beiden Elektroden große Ladungsflächen. An beiden Elektroden entstehen so relative große Kapazitäten. Dieser Effekt wird umso größer je niedriger die Frequenz ist, da nur bei niedrigen Frequenzen Ladungsakkumulationen entstehen können.

Senturia hat einen direkten Zusammenhang zwischen der Ionenleitfähigkeit und der inversen Viskosität hergestellt [97]. Der Zusammenhang gilt jedoch nur bis zum Erreichen des Gelpunktes. Die Viskosität des Gesamtmaterials wird dann unendlich groß aber die Leitfähigkeit nicht unendlich klein, da sich die, im Verhältnis zu den Ionen viel kleineren, Polymersegmente noch bewegen können. Diese Bewegung wird erst durch das Erreichen der Verglasung eingeschränkt.

In Abb. 4.8 ist der typische Verlauf des Betrags der Impedanz während der wärmebedingten Aushärtung eines Polymers gezeigt. Zunächst sinkt die Impedanz. Zu diesem Zeitpunkt steigt die Beweglichkeit der Ionen und der polaren Seitengruppen. Das führt zu einer steigenden Leitfähigkeit und Permittivität, welches zu einer sinkenden Amplitude der Impedanz führt. Durch die Erhöhung der Temperatur wird die chemische Aushärtungsreaktion in Gang gesetzt (siehe Abschnitt 4.1), die Polymermoleküle werden größer und die Ionenbeweglichkeit nimmt ab. Als Resultat steigt die Impedanz wieder langsam. Den Punkt an dem die Amplitude der Impedanz minimal ist bezeichnet man auch als Punkt der minimalen Ionenviskosität. Der Gelpunkt lässt sich als Wendepunkt in der Amplitude der Impedanz über die Zeit erkennen, da sich an diesem Punkt das Gesamtverhalten des Materials ändert. Der zweite signifikante Punkt ist der Punkt an dem die Verglasung einsetzt. Ist er erreicht ist keine weitere Bewegung innerhalb des Polymers möglich. Die Reaktion ist komplett abgeschlossen wenn sich keine Ionen mehr bewegen können und sich die Impedanz bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen nicht mehr verändert.

4.3 Impedanz von Interdigital Sensoren

Die einfachste Anordnung zweier Elektroden ist ein Plattenkondensator. Nachteilig für eine Aushärtemessung ist hierbei, dass sich das zu untersuchende Material zwischen den Platten befinden muss. Zusätzlich sollte sichergestellt werden, dass sich die Geometrie nicht verändert. Um diese Punkte zu umgehen lässt sich eine koplanare Elektrodenanordnung, wie z.B. eine Interdigital Struktur, verwenden. Sie haben den Vorteil, dass nur ein einseitiger Zugang zu Material notwendig ist und die Geometrie auf einem Substrat fixiert ist [53]. Im Gegensatz zu Plattenkondensatoren, bei denen die Hauptkomponente des elektrischen Feldes der homogene Feldanteil ist, ist bei koplanaren Elektroden das Streufeld der Hauptanteil. Im Folgenden wird die Berechnung solcher Strukturen erläutert.

Die Impedanz Z einer Struktur ist im Allgemeinen von der Geometrie und den dielektrischen Materialparametern abhängig und lässt sich somit allgemein ausdrücken als

$$Z = A_{Geom} \cdot M_p, \tag{4.14}$$

wobei A_{Geom} der Geometriefaktor ist und M_p die Kombination der dielektrisch Materialparameter. Die Impedanz lässt sich in die kapazitiven und resisitiven Bestandteile aufteilen. Zunächst sollen nun Modelle zur Beschreibung der Kapazität erläutert werden um diese Konzepte anschließend auch auf die resisitiven Anteile zu übertragen. In Formel 4.15 ist die allgemeine

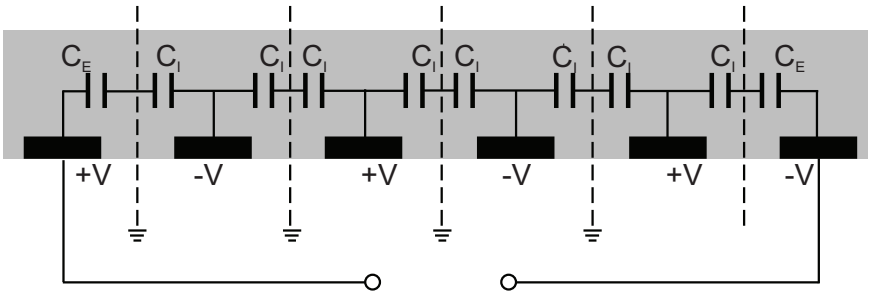


Abbildung 4.9: Modell für die Kapazität einer Interdigital Struktur von Igreja [100]

Definition der Kapazität beschrieben

$$C = \frac{\left| \oint \overrightarrow{D} \overrightarrow{dA} \right|}{\left| \int \overrightarrow{E} \overrightarrow{ds} \right|}. \tag{4.15}$$

Für den einfachen Fall eines idealen Plattenkondensators lässt sich eine einfache geschlossene Lösung für die Kapazität finden [91]

$$C = \epsilon \frac{A}{d}. \tag{4.16}$$

ϵ ist die Dielektrizitätskonstante, A die Fläche der Platten des Kondensators und d der Plattenabstand.

Um die Kapazität einer Interdigital Struktur zur berechnen wurden verschiedene Modelle entwickelt [98, 99, 100]. Sie basieren auf konformen Abbildungen, d.h. das Streufeld der Interdigital Struktur wird mit Hilfe von Koordinatentransformationen auf das homogene Feld eines Plattenkondensators abgebildet. Die Berechnung für den Plattenkondensator ist wiederum bekannt und es kann somit eine Lösung für die Berechnung des Streufeldes zwischen zwei koplanaren Leiterbahnen gefunden werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Leiterbahnen eine vernachlässigbare Dicke haben und unendlich lang sind. Igreja stellt ein Modell vor mit dem auch Anordnungen in denen mehrere verschiedenen Schichten im Messbereich liegen berücksichtigt werden können [100]. Dabei ist jedoch zu unterscheiden ob die Permittivität, ausgehend von den Elektroden, im Schichtaufbau steigt [101] oder sinkt [100]. Igreja teilt die Gesamtkapazität in Teilkapazitäten auf und unterscheidet dabei auch zwischen der Kapazität zwischen äußeren Leiterbahnen C_E und inneren Leiterbahnen C_I, siehe Abb. 4.9. Die äußeren Leiterbahnen haben eine leicht unterschiedliche Kapazität im Vergleich zu den innen Liegenden. Das wird mit diesem Modell berücksichtigt. Es eignet sich also auch für Strukturen mit kleiner Fingeranzahl. Je höher die Gesamtfingerzahl desto geringer ist der Einfluss der äußeren Elektroden auf die Gesamtkapazität.

Die Kapazitäten berechnen sich dann wie folgend [100]

$$C_E = \epsilon_0 \epsilon_r L \frac{K(k_E)}{K(k'_E)}, \tag{4.17}$$

$$C_I = \epsilon_0 \epsilon_r L \frac{K(k_I)}{K(k'_I)}, \tag{4.18}$$

L beschreibt hier die Länge der Elektroden, K das komplette elliptische Integral der ersten Art mit dem Modulus k und dem komplementären Modulus k'. Die Berechnung der Moduli hängt dabei von der Höhe der zu betrachtenden Schicht ab. Geht man von seminifiniten Ebenen aus berechnen sich die Moduli entsprechend [100]

$$k_E = \frac{2\sqrt{\eta}}{1+\eta}, h \to \infty, \tag{4.19}$$

$$k_I = \sin\left(\frac{\pi}{2}\eta\right), h \to \infty, \tag{4.20}$$

$$\eta = \frac{w}{w+s}, \tag{4.21}$$

wobei η das Metallisierungsverhältnis ist, w die Breite der Elektroden und s der Abstand der Elektroden zueinander. Die Gesamtkapazität ergibt sich dann zu [100]

$$C = (N-3)\frac{C_I}{2} + 2\frac{C_I C_E}{C_I + C_E}, N > 3. \tag{4.22}$$

Wenn die Anzahl der Finger groß genug ist lassen sich die äußeren Kapazitäten vernachlässigen [102]. Es ergibt sich somit für ein einschichtiges System

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r L \frac{N-1}{2} \frac{K(k_I)}{K(k'_I)} \tag{4.23}$$

Diese Aufteilung in Teilkapazitäten kann entsprechend auch für mehrschichtige Systeme vorgenommen werden [101]. Betrachtet man ein mehrschichtiges System müssen entsprechend mehrere parallele Kapazitäten betrachtet werden. Um die Gesamtimpedanz der Struktur zu beschreiben lässt sich parallel zu jeder Teilkapazität eine Teilleitwert setzen [104], siehe Abb. 4.10. Dieser kann analog zu den Teilkapazitäten berechnen werden. Die Permittivität wird dabei durch den spezifischen Leitwert ausgetauscht. Die Admittanz, welche der Kehrwert der Impedanz ist, kann dann für eine genügend große Anzahl an Finger wie folgend beschrieben werden

$$Y = (\sigma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r) L \frac{(N-1)}{2} \frac{K(k_I)}{K(k'_I)}, \tag{4.24}$$

wobei σ der spezifische Leitwert ist.

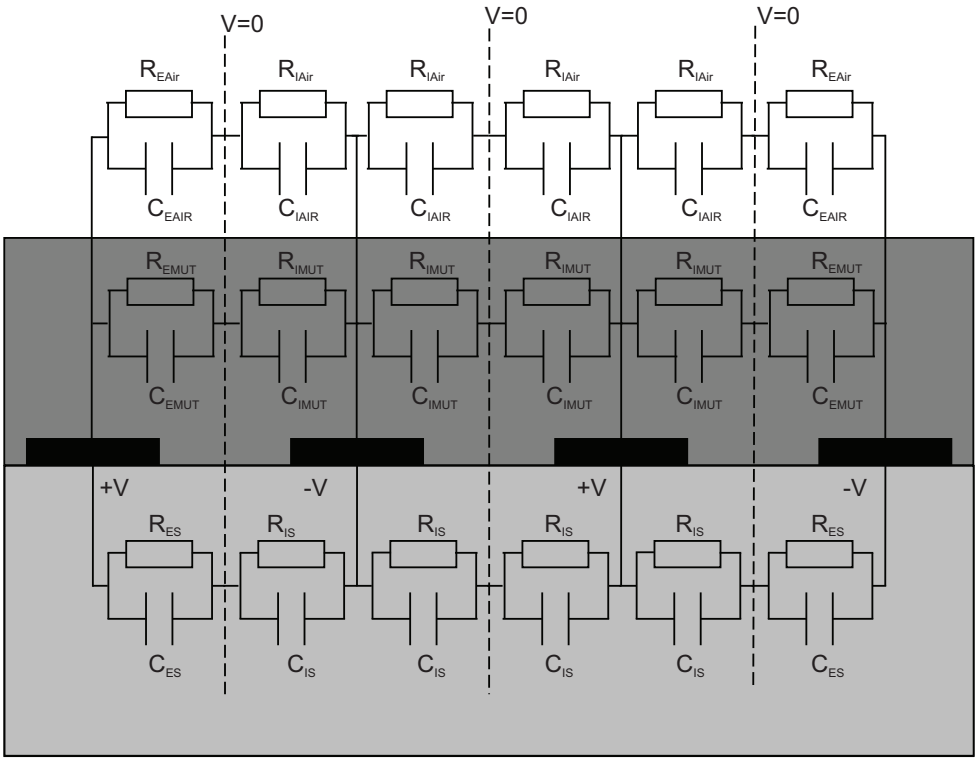


Abbildung 4.10: Modell der Impedanz für eine Interdigitalstruktur mit mehreren Schichten als Erweiterung des Models von Igreja [103].

5 Design und Herstellung

Im Folgenden werden das Design und die Herstellung der Sensoren beschrieben. Das Design und die Materialauswahl basiert dabei auf den Erkenntnissen aus zuvor durchgeführten Arbeiten [61, 62] und den bereits vorgestellten mechanischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3). Neben der Herstellung der Sensoren wird auch die Aufbau-und Verbindungstechnik kurz vorgestellt. Anschließend werden das Messsystem und die Sensoren charakterisiert.

5.1 Design

Ziel ist es die Interdigital Sensoren so herzustellen, dass sie die Aushärtung eines Polymers messen können aber gleichzeitig das Material nicht stören. Das Design wird besonders für die Einbettung der Sensoren in Kohlenfaserverbundwerkstoffe optimiert. Alle Abmessungen werden dabei so gewählt, dass sie in der Größenordnung des Durchmessers der Kohlefasern liegen. Dieser liegt im Allgemeinen zwischen $5\,\mu m$ und $10\,\mu m$. Das Hauptdesign wird hier somit auf $10\,\mu m$ Elektrodenbreite und -abstand festgelegt, da die Sensitivität am größten ist wenn Elektrodenbreite und -abstand gleich sind [50]. Die Gesamtelektrodenzahl und Länge der Elektroden wird so gewählt, dass die Impedanz auch an Luft als Medium noch im messbaren Bereich liegt (siehe Abschnitt 4.3). Neben dem Hauptdesign werden noch leichte Variationen der Elektrodenstruktur entworfen um vergleichende Messungen für die leicht unterschiedlichen Strukturen zu machen. Um den mechanischen Einfluss des Sensors weiter zu verringern, sollen zwischen den Elektroden Löcher in das Substrat geätzt werden, so dass insgesamt eine netzartige Struktur entsteht. In Abb. 5.1 ist ein Schema dieser Strukturen dargestellt. In Tabelle 5.1 sind alle Abmessungen zusammengefasst. In der Bezeichnung der Sensoren steht der erste Buchstabe für die Sensorart, wobei das „A“ hier die Interdigital Struktur bezeichnet. Die darauffolgende Ziffer kennzeichnet eine spezifische Interdigital Struktur. „Z1“ steht für die Zuleitung und der letzte Kleinbuchstabe kennzeichnet die Größe der Löcher im Polyimid. w ist die Breite der Elektroden, s der Abstand, L die Länge der Elektroden (der Bereich wo sich zwei benachbarte Elektroden überlappen), N die Anzahl der Elektroden, b_L die Breite der Löcher im Polyimid die auch dem Abstand der Löcher entspricht. Die Ausrichtung „H“ für horizontal oder „V“ für vertikal ist bezogen auf die Ausrichtung der Kontaktpads zu den Elektroden. Im Fall „V“ sind die Kontaktpads in Richtung der Elektroden angebracht und im Fall „H“ rechtwinkelig bezogen auf die Elektroden.

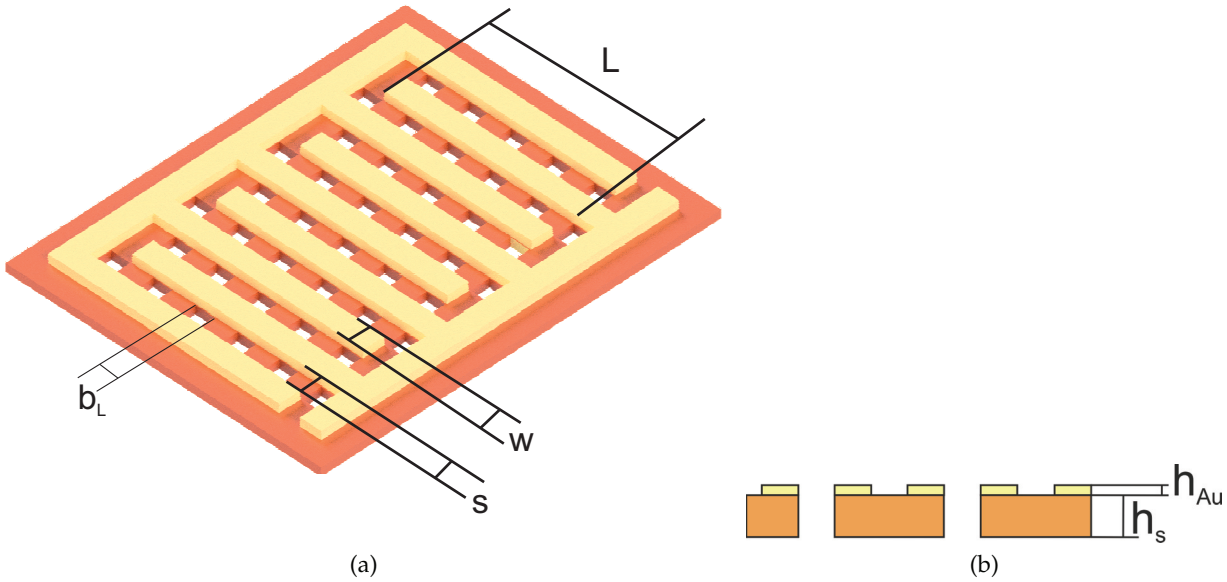


Abbildung 5.1: (a) Schema des Sensors (b) Querschnitt Schema Sensor.

Tabelle 5.1: Abmessungen Sensoren

Bezeichnung	w [μm]	s [μm]	L [mm]	N	Ausrichtung	b_L [μm]
A3Z1b	10	10	3	300	H	10
A4Z1a	10	10	3	300	V	-
A4Z1b	10	10	3	300	V	10
A4Z1c	10	10	3	300	V	20
A4Z1d	10	10	3	300	V	30
A4Z1e	10	10	3	300	V	40
A4Z1f	10	10	3	300	V	50
A4Z1g	10	10	3	300	V	100
A4Z1h	10	10	3	300	V	200
A7Z1b	10	10	6	150	V	10

Als Substratmaterial wird Polyimid gewählt, da es eine hohe Flexibilität aufweist und mechanisch stabil ist. Zusätzlich hat Polyimid eine hohe Beständigkeit gegen Chemikalien. Dieses ist insofern wichtig, dass der Sensor nicht von einer Komponente des Polymers, dessen Aushärtung untersucht werden soll, zerstört wird. Der Aushärtungsprozess findet zudem häufig bei erhöhter Temperatur statt, deswegen ist eine gewisse Temperaturstabilität notwendig. Das gewählte Polyimid der Firma UBE ist laut Herstellerangaben bis zu 550 $^{\circ}C$ stabil [105]. Für die Einbettung in Hochleistungs- Faserverbundwerkstoffe auf Duroplastbasis sind Aushärtetemperaturen bis zu 200 $^{\circ}C$ notwendig. Außerdem lässt sich das Polyimid gut in mikrotechnologischen Herstellungsprozessen verarbeiten. Für die Elektroden wird Gold als besonders gut leitfähiges und nicht korrosives Material gewählt. Sollen die Sensoren in einen Kohlenstofffaserverbund eingebettet werden, ist eine Isolationsschicht auf den Elektroden notwendig, da diese sonst

über die leitfähigen Kohlefasern kurzgeschlossen werden. Als Isolation wird hier eine weitere Polyimidschicht gewählt, die jedoch wesentlich dünner ist. Der Bereich in dem der Sensor oberhalb und unterhalb der Elektroden sensitiv ist wird durch Elektrodenbreite und -abstand festgelegt. Die Isolationsschicht sollte so dünn sein, dass ein signifikanter Anteil des elektrischen Felds außerhalb des Sensors, im zu messenden Material, liegt.

5.2 Herstellung

Die Herstellung der Mikrosensoren findet mit Technologien der Mikroelektronik im Reinraum statt. In Abb. 5.2 ist ein Schema des Herstellungsprozesses dargestellt. Als Substrat werden 100 mm Silizium Wafer verwendet. Sie werden jedoch nur für das Handling während des Herstellungsprozesses benötigt. Das eigentliche Substrat des Sensors ist flexibles Polyimid. Um es später wieder vom Wafer zu lösen, wird im ersten Schritt eine Opferschicht auf den Wafer aufgebracht. Hier wird die Kombination Chrom Gold Chrom verwendet, da Chrom und Gold eine elektrochemische Zelle bilden und so später eine schnelle Ätzung der Schicht möglich ist. Die genauen Schichtdicken sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Auf die Opferschicht wird das Polyimid in Form eines Polyimid Precursors aufgebracht. In diesem Precursor liegen Biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) Monomere in dem Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) vor. Es handelt sich um das Produkt UPIA-ST der Firma UBE, das sich durch eine besonders hohe Temperaturstabilität (bis 550 $^{\circ}C$) auszeichnet. Das Gemisch ist zähflüssig und kann so, mit Hilfe eines Spin Coaters, in der gewünschten Dicke auf den Wafer aufgebracht werden. Die chemische Vernetzung wird durch eine erhöhte Temperatur gestartet. Dazu werden die Wafer auf einer Vakuum Heizplatte platziert. Dort wird das vom Hersteller angegebene Temperaturprofil gefahren. Die höchste Temperatur ist 450 $^{\circ}C$. Bei dieser Temperatur kann es jedoch schon zu Diffusion des Goldes in das Silizium kommen. Dieses erzeugt Unebenheiten auf der Oberfläche und ist somit zu vermeiden. Deshalb werden die Siliziumwafer vor dem Aufbringen der Opferschicht mit einer Oxidschicht überzogen. Nachdem die Polyimid Schicht ausgehärtet ist, wird eine 300 nm Gold Schicht auf das Polyimid gesputtert. In Abb. 5.2 A ist der komplette Schichtaufbau dargestellt.

Das Gold wird in Form der Interdigital Elektroden in einem lithographischen Prozess strukturiert, siehe Abb. 5.2 B . Dazu wird ein 1,8 μm dicker Positiv-Fotolack auf den Wafer aufgebracht und anschließend mit einer zuvor erstellten Maske belichtet. Der Lack wird entwickelt. Das Gold wird dann nasschemisch mit Au Etch 200 der Firma NBT geätzt. Der restliche Lack wird entfernt. Sollen die Elektroden isoliert werden, wird im nächsten Schritt eine weitere Polyimid Schicht aufgebracht (siehe Abb. 5.2 C). Sie sollte jedoch möglichst dünn sein, damit der Sensor eine hohe Sensitivität hat. Deshalb wird der Polyimid Precursor zusätzlich mit NMP verdünnt. Die zweite Polyimid Schicht wird wieder entsprechend ausgeheizt.

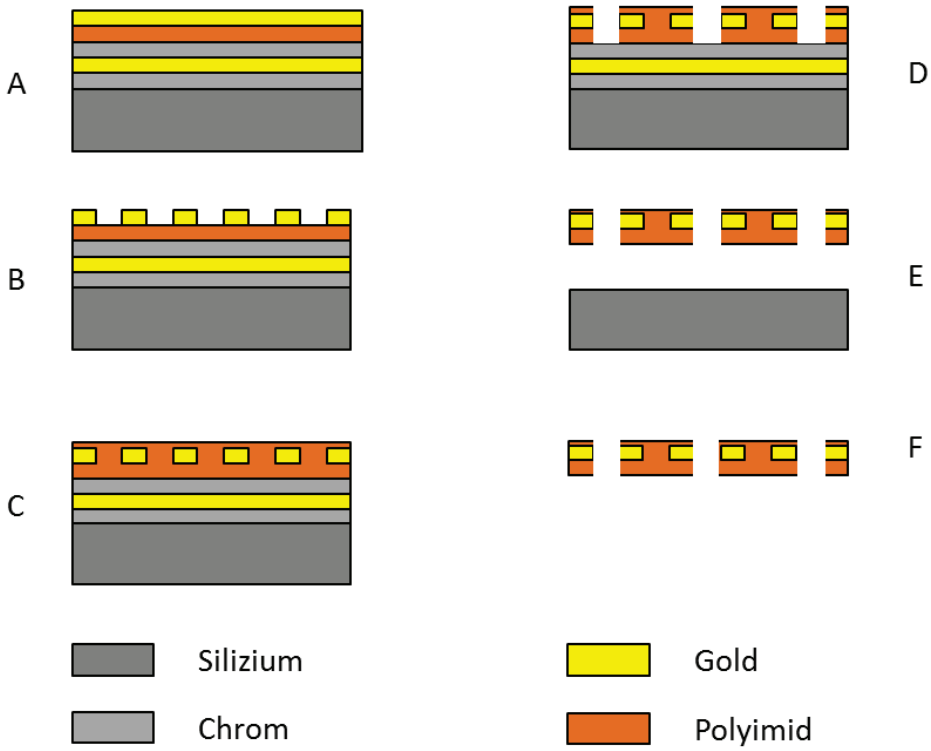


Abbildung 5.2: Schema des Herstellungsprozesses; die Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

Tabelle 5.2: Herstellungsparameter

Material	Dicke	Beschreibung
Silizium	525 μm	Siliziumwafer mit dünnem Oxid, Handling Wafer
Chrom	50 nm	Opferschicht Elektrochemische Zelle Metall 1
Gold	100 nm	Opferschicht Elektrochemische Zelle Metall 2
Chrom	50 nm	Opferschicht Elektrochemische Zelle Metall 3
Polyimid	5 μm	Sensorsubstrat
Gold	300 nm	Elektrodenmaterial
Polyimid	500 $nm - 1\,\mu m$	Elektrodenisolation

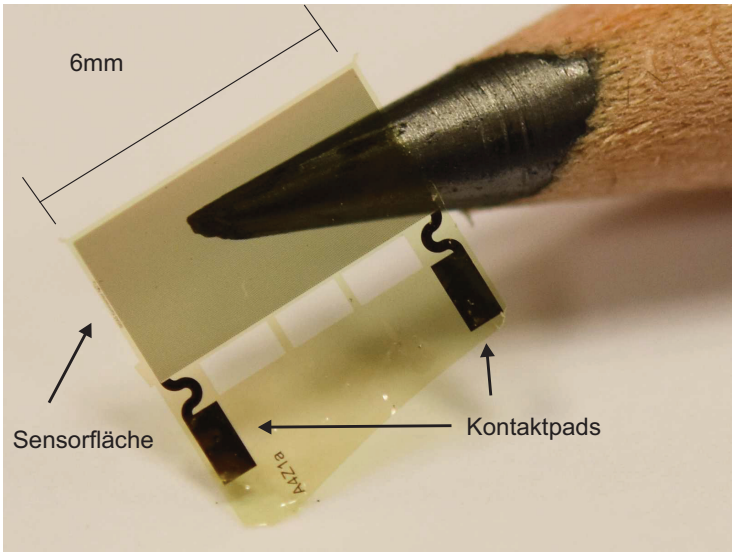


Abbildung 5.3: Foto des Sensors

Um die Sensoren kontaktieren zu können müssen als nächstes die Kontaktpads geöffnet werden. Dazu wird wiederum ein photolithographischer Prozess verwendet. Das Polyimid wird dann trockenchemisch im induktiv gekoppelten Plasmaätzer geätzt. Für diese dünne Polyimid Schicht ist nur eine kurze Ätzzeit von 1 *min* erforderlich. Der Lack wird entfernt und mit Hilfe eines weiteren photolithographischen Prozesses werden die Löcher im Polyimid Substrat strukturiert. Die Ätzung des Polyimids erfolgt wiederum trockenchemisch. Die Ätzzeit beträgt hier 15 *min*. In Abb. 5.2 D ist dieser Prozessschritt dargestellt. Abschließend wird die Opferschicht entfernt (Abb. 5.2 E). Dazu wird der Wafer 3 *h* in die Chromätzlösung Cr Etch 3144 gelegt. Anschließend muss der Wafer vorsichtig mit Wasser gespült werden, da die Sensoren nun von Wafer getrennt sind. Um zu verhindern, dass die Sensoren am Wafer kleben („ sticking“) werden die Wafer bis zum Vereinzeln der Sensoren in Wasser gelagert. Die Verbindungen über die die Sensoren miteinander verbunden sind werden unter dem Mikroskop mit einem Skalpell durchtrennt. Die Sensoren können dann aus dem Verbund vom Sensor gelöst werden (siehe Abb. 5.2 F). In Abb. 5.3 ist der fertiggestellte Sensor im Vergleich zu einer Bleistiftspitze dargestellt.

5.3 Kontaktierung

Die Sensoren sollten direkt über Drähte kontaktiert werden. Ein zusätzliches Gehäuse oder eine Anschlussplatine würden bei der Einbettung ins Material eine zusätzliche Störstelle verursachen. Die gesamte Verbindungstechnik wird dabei mit in das zu untersuchende Material eingebettet. Sie muss somit den Herstellungsprozess überleben, d.h. entsprechende mechanische, thermische und chemische Stabilität aufweisen. Im Speziellen werden für den Einbettungsprozess Temperaturen bis 180°*C* und 8 *bar* Druck verwendet.

Tabelle 5.3: Untersuchte leitfähige Klebstoffe [106]

Elecolit	414	327	3653	3025	3012
Eigenschaft	dünn und flexibel	temperatur-beständig	hohe mechanische Festigkeit	2-K-Kleber	klumpig
Verarbeitung	sehr gut	sehr gut	befriedigend	gut	ausreichend
Aushärtezeit (bei 150°C)	5 *min*	1 *h*	5 *min*	5 *min*	10 *min*
Volumenwiderstand (Datenblatt)[Ωxcm]	0,0005	0,0001	0,005	0,05	0,013
T-Beständigkeit (Datenblatt) [°C]	bis +200	bis +275	bis +180	bis +150	bis +200
T-Beständigkeit (gemessen) [°C]	bis +350	bis +350	bis +400	bis +250	bis +400

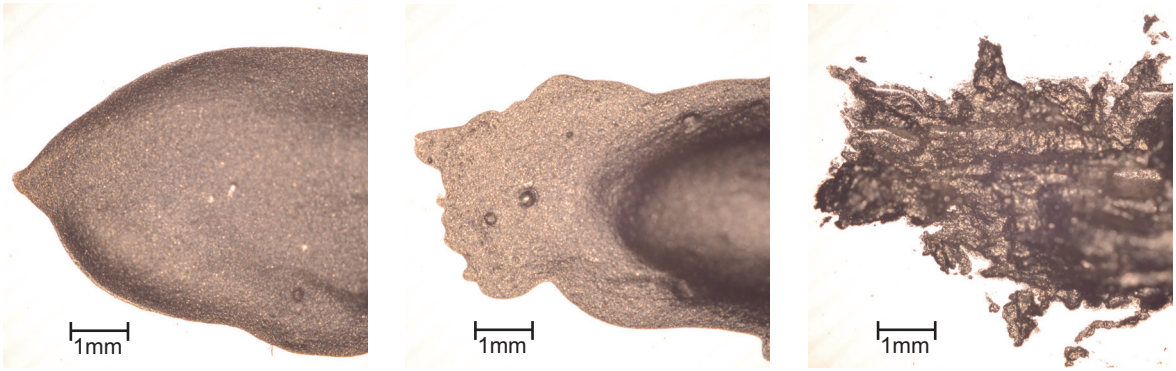
Generell mögliche Verbindungstechnologien sind das Bonden, Löten und elektrisch leitendes Kleben. Beim Prozess des Bondens werden dünne Drähte mit Hilfe von Ultraschall auf die Kontaktpads aufgebracht. Auf Grund des Polyimidsubstrates ist dieses Verfahren hier nicht möglich, da das Substrat mitschwingt. Zusätzlich sind die Bonddrähte mechanisch nicht stabil genug um über einige Meter aus dem zu untersuchenden Material herauszuführen. Sie müssten somit über eine Platine mit anderen Drähten verbunden werden. Dieses stellt eine zu große Störstelle dar. Löten ist grundsätzlich möglich, jedoch ist die Goldschicht der Sensoren nur 300 *nm* dick. Das führt dazu, dass sich das Gold im Lot auflöst und so Mikrorisse zwischen den Kontaktpads und den Interdigital Strukturen entstehen. Das Problem lässt sich dadurch lösen, dass die Pads verstärkt werden, also die Goldschicht auf etwa $3 - 5\,\mu m$ verdickt wird, durch Galvanisieren. Dieses ist jedoch ein zusätzlicher Prozessschritt. Im Folgenden wird deshalb hauptsächlich das elektrisch leitende Kleben als Kontaktierungsmethode verwendet. Auf Grund der Vielzahl der am Markt verfügbaren Klebstoffe sind hier viele Optionen möglich.

Im ersten Schritt werden möglichst dünne isolierte Drähte gesucht. Drähte mit Polyimid als Isolationsschicht sind für die zu erwartenden Temperaturbereiche geeignet. Es werden hier Drähte der Firma MWS Wire getestet. Der dünnste verfügbare Draht hat einen Durchmesser von $14\,\mu m$. Allerdings ist dieser mechanisch so instabil, dass er schon während des Kontaktierungsprozesses reißt. Es wird deshalb ein Draht der Dicke $127\,\mu m$ gewählt. Diese Dicke bietet eine genügende mechanische Stabilität um auch einige Meter im und außerhalb des zu untersuchenden Materials zu verlaufen, wobei die Stelle des Materialaustritts besonders hohen mechanischen Belastungen unterliegt. Um den Draht elektrisch verbinden zu können muss die Polyimid Isolation an den entsprechenden Stellen entfernt werden. Dieses wird hier durch Kratzen mit einem Skalpell realisiert.

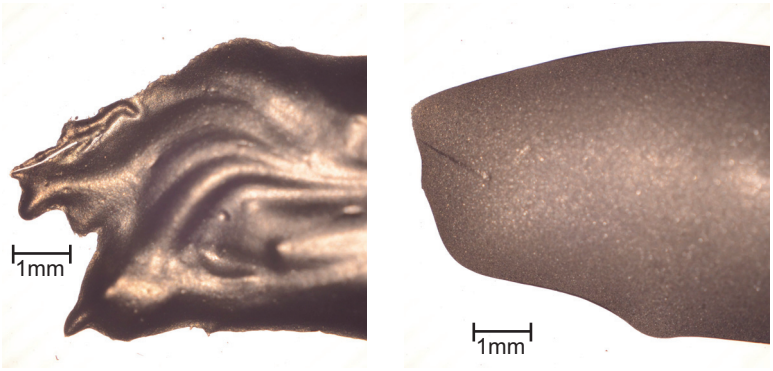
Zur elektrischen Verbindung zwischen Kontaktpad und Draht wird ein elektrisch leitfähiger Kleber verwendet. Das sind Klebstoffe (Polymere) die mit leitfähigen Partikeln, in der Regel Silber, gefüllt sind. Eines der Hauptentscheidungskriterien für einen speziellen Klebstoff ist die Temperaturbeständigkeit. In Tabelle 5.3 sind einige Klebstoffe die dieses Kriterium laut Datenblatt erfüllen, aufgeführt. Sie werden näher hinsichtlich des Kontaktwiderstandes, der tatsächlichen thermischen Beständigkeit und der Handhabbarkeit untersucht. In Abb. 5.4 sind Proben der jeweiligen Klebstoffe dargestellt. Die Bilder zeigen die unterschiedliche Beschaffenheit der Klebstoffe. Der Elecolit 3012 ist beispielsweise sehr „klumpig“ während der Elecolit 3025 sehr formstabil ist. Der Elecolit 414 zieht sich beim Aushärten zusammen. Dieses kann insofern vorteilhaft sein, als dass es sich um den Draht legt und so auch in geringer Menge eine gute Verbindung schafft. Es zeigt sich, dass alle untersuchten Klebstoffe bis auf der Elecolit 3012 einen relativ geringen Kontaktwiderstand haben. Dieser Klebstoff hat eine besonders hohe Viskosität, welches dazu führen kann, dass der Kontakt zwischen den Silberpartikeln aber besonders zu den Messspitzen auf Grund der „klumpigen“ Form, sehr schlecht ist. Alle Klebstoffe zeigen eine etwas höhere Temperaturbeständigkeit als im Datenblatt angegeben. Im weiteren Verlauf kommen deswegen die Klebstoffe 414, 327 und 3653 zum Einsatz. Elecolit 414 wird jedoch der Vorzug gegeben, da er sich in relativ geringer Menge so auftragen lässt, dass nur eine geringe Störstelle entsteht.

Um die Drähte auf die Kontaktpads zu kleben, wird zunächst der Sensor so mit Klebeband auf einem Träger fixiert, dass er sich später wieder ablösen lässt. Anschließend werden die Drähte ebenfalls mit Klebeband so fixiert, dass sich die abisolierten Enden auf den Kontaktpads befinden. Mit einer Nadel wird dann der Klebstoffe aufgetragen und anschließend im Ofen, je nach Klebstoff Spezifikation, ausgehärtet. In Abb. 5.5 ist ein Foto eines so kontaktierten Sensors dargestellt. Sollen die Sensoren in Kohlenstofffaserverbund eingebettet werden, muss die Kontaktstelle anschließend noch elektrisch isoliert werden. Dazu wird zum einen ein Vergussklebstoff Vitralit 1671 und zum anderen Polyimidklebeband verwendet. Im Prinzip lässt sich eine Vergussmasse dünner auf die Kontaktstelle auftragen, allerdings hat sich gezeigt, dass das Polyimidklebeband insofern vorteilhaft ist, als dass feine „Klebstoffspitzen“ sich unter Druck nicht durch die Isolationsschicht drücken.

Zur Verwendung der Sensoren während der Einbettung wird an die dünnen Drähte ein geschirmtes Kabel gelötet. Später bei der Einbettung sind dann die dünnen Drähte im Faserverbund bzw. im gesamten Herstellungsaufbau und die geschirmten Kabel außerhalb. Sie werden genutzt um die Entfernung von $1,5\,m$- $2\,m$ bis zum Messgerät möglichst störungsfrei zu überbrücken.



(a) Elecolit® 327 (b) Elecolit® 414 (c) Elecolit® 3012



(d) Elecolit® 3025 (e) Elecolit® 3653

Abbildung 5.4: Klebeproben nach dem Aushärten unter dem Mikroskop. Es zeigen sich die verschiedenen Beschaffenheiten der Klebstoffe. Elecolit 3012 ist beispielsweise sehr klumpig, Elecolit 3025 sehr formstabil, Elecolit 327 und 3653 bilden eine gleichmäßig Oberfläche und Elecolit 414 zieht sich zusammen. [106]

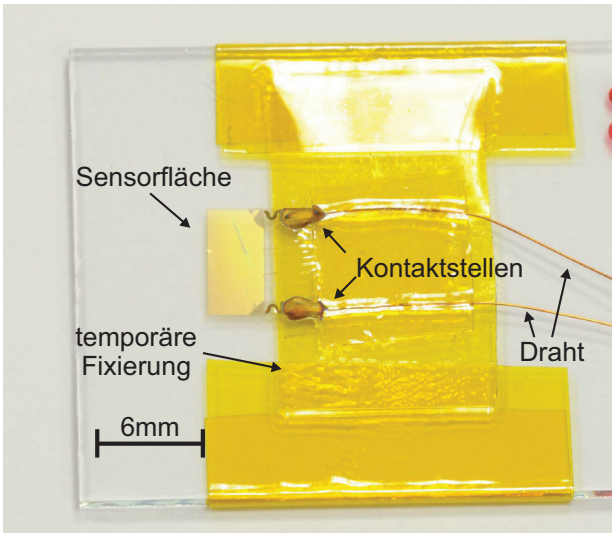


Abbildung 5.5: Kontaktierter Sensor

5.4 Messsystem

Die Impedanzmessungen an den Sensoren werden mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. Beide Geräte sind von der Firma Ivium. Zum einen wird das IVIUM Compactstat mit einer „low current“ Option verwendet und zum anderen das IVIUM nStat mit vier Kanälen. Insgesamt stehen somit 5 Kanäle zur gleichzeitigen Messung bereit. Jeder Kanal des Gerätes bietet 6 Anschlussmöglichkeiten. Für die Impedanzmessungen werden jeweils die Anschlüsse WE-S, CE-RE und WE2-GND kurzgeschlossen. Zwischen den Anschlüssen WE und CE wird der Sensor angeschlossen, der dritte Anschluss kann genutzt werden um das Gerät mit einer Messerde zu verbinden. In der Software der Geräte lässt sich der genaue Messablauf festlegen. Hier wird immer eine Spannung vorgegeben, der resultierende Strom gemessen und dann intern in der Software die Impedanz berechnet. Realteil und Imaginärteil der Impedanz können aus der Software exportiert werden. Die Frequenzen bei denen die Messungen durchgeführt werden, werden ebenfalls in der Software definiert. Hier werden, wenn nicht expliziert definiert, immer die Frequenzen von $1\,Hz$ bis $1\,kHz$ verwendet. Pro Dekade werden 10 Frequenzen, die logarithmisch verteilt sind, gemessen. Die einzelnen Frequenzen werden automatisiert sequenziell durchgemessen. Zusätzlich bietet das Programm die Möglichkeit einen eigenen Programmablauf zu implementieren. Die einfachste Form davon ist die automatisierte n-fache Messung des gesamten Spektrums. Ist ein Frequenzdurchlauf abgeschlossen werden automatisch die Daten gespeichert und die nächste Messung gestartet. Zwischen den Messungen können außerdem Wartezeiten programmiert werden. So ist es möglich auch längere Zeiträume automatisiert zu messen.

Alle Charakterisierungsmessungen werden in einem Faraday Käfig durchgeführt um den Einfluss von externem Rauschen zu minimieren. Der Käfig ist dabei mit einer externen Messerde und der Erde des Messgerätes verbunden. In Abb. 5.6 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen einer Impedanzmessungen mit offenen Klemmen für alle verfügbaren Kanäle dargestellt. Betrachtet man die Amplitude der Impedanz zeigt sich, dass die Standardabweichung der Messung eines Kanals so gering ist, dass sie in der Darstellung kaum sichtbar ist. Allerdings weichen die Messwerte der einzelnen Kanäle deutlich voneinander ab. Betrachtet man die Phase der Impedanz zeigt sich, dass die Standardabweichungen besonders im Frequenzbereich unter $10\,Hz$ signifikant sind. Außerdem fällt auf, dass das beim Compactstat für Frequenzen größer als $100\,Hz$ eine deutliche Abweichung zur idealen Phase von $90°$ auftritt. Das Gerät hat in diesem Bereich eine Eigeninduktivität. Die Charakterisierung des Messsystems zeigt, dass vorzugsweise Frequenzen im Bereich zwischen $10\,Hz$ und $100\,Hz$ zur Auswertung genutzt werden sollten, da in diesem Bereich das Messystem die genausten Phaseninformationen zeigt. Außerdem wird deutlich, dass die Absolutwerte von Messungen an verschiedenen Kanälen nicht direkt miteinander verglichen werden können.

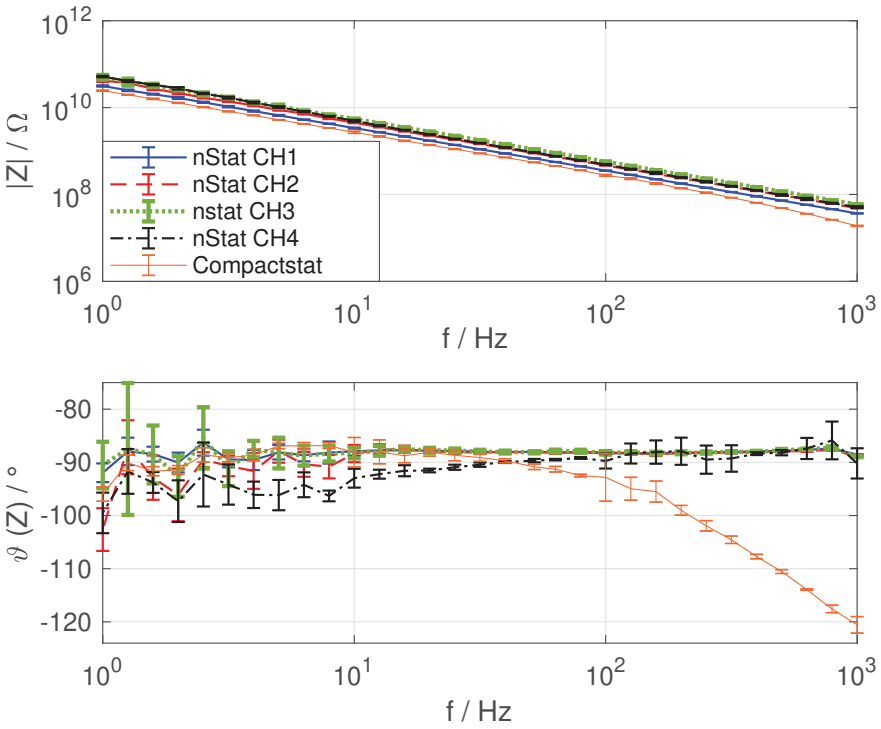


Abbildung 5.6: Mittelwert und Standardabweichung über 20 direkt aufeinander folgende Messungen an offenen Klemmen der verschiedenen Kanäle [107].

5.5 Charakterisierung

Bevor die Sensoren zur Messung der Aushärtung eingesetzt werden können, sollten sie im ersten Schritt charakterisiert werden. Dazu werden Messungen der Sensoren an Luft und Silikongel mit spezifizierten dielektrischen Eigenschaften durchgeführt. Außerdem wird die Querempfindlichkeit zur Dehnung untersucht.

5.5.1 Charakterisierungs Messungen

Zur Charakterisierung der Sensoren und des Messsystems werden die Sensoren im ersten Schritt an Luft vermessen. Um geringe Messunterschiede auszugleichen werden immer 20 Messungen direkt hintereinander ausgeführt. In Abb. 5.7 sind der Mittelwert und die 3-fache Standardabweichung der Amplitude und Phase der Impedanz eines Sensors des Typs A4 dargestellt. Die Abweichungen der Amplitude vom Mittelwert sind innerhalb der 20 Messungen so gering, dass sich in der Grafik Mittelwert und oberen und untere Grenzen kaum unterscheiden lassen. Betrachtet man die Phase zeigt sich eine etwas größere Standardabweichung. Besonders groß ist diese bei 100 Hz. Dieses lässt sich damit begründen, dass es sich um ein Vielfaches der Netzfrequenz handelt. Wird bei folgenden Untersuchungen nur eine Frequenz betrachtet,

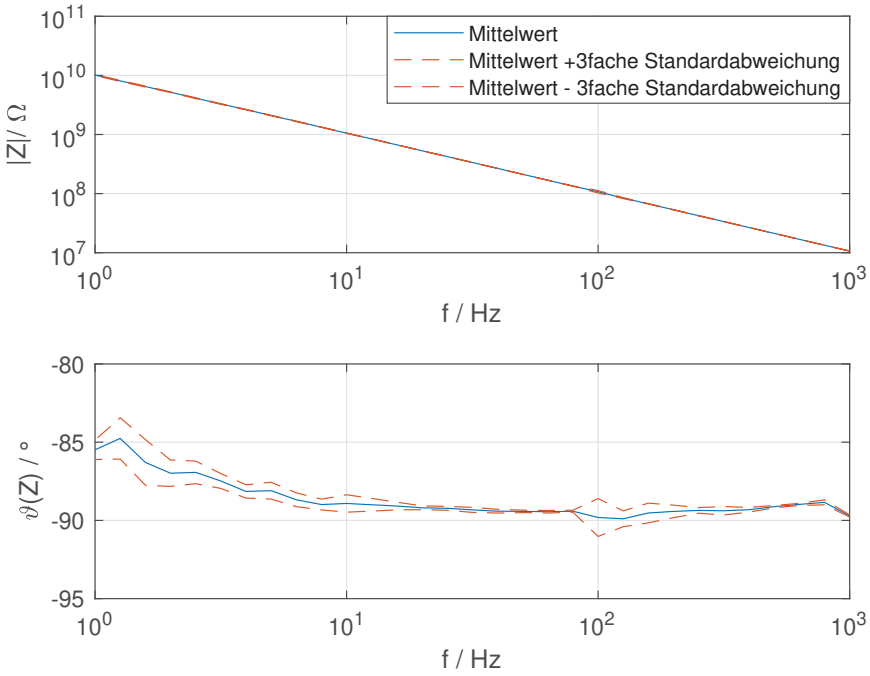


Abbildung 5.7: Mittelwert und Standardabweichung über 20 direkt aufeinander folgende Messungen an Luft mit dem Sensortyp A4Z1a der mit leitfähigem Klebstoff Elecolit 327 kontaktiert ist.

werden Frequenzen ausgewählt die nicht Netzfrequenz oder ein Vielfaches davon sind. Auf Grund der logarithmischen Verteilung der Frequenzen innerhalb einer Dekade werden generell keine Messungen bei 50 Hz durchgeführt. Im Allgemeinen entsprechen die Messungen der Impedanz an Luft den erwarteten Verläufen. Das elektrische Feld breitet sich in diesem Fall hauptsächlich im Polyimid Substrat und in der Luft aus. Beides sind nichtleitfähige Medien. Der lineare Verlauf der Amplitude in der doppellogarithmischen Darstellung und der Phase nahe $-90°$ spiegeln das kapazitive Verhalten wieder (siehe Abschnitt 4.2.4.2). Für niedrige Frequenzen, kleiner als 10 Hz weicht die Phase leicht von dem Idealwert ab. Jede reale Kapazität ist als Parallelschaltung von idealer Kapazität und einem Widerstand zu sehen. Im Idealfall ist der Widerstand unendlich groß, so dass er keinen Einfluss auf die Impedanz hat. Ist er endlich groß, nimmt sein Einfluss auf die Impedanz mit niedrigeren Frequenzen zu, so dass hier eine leichte Phasendrehung zu erkennen ist. Auch die Standardabweichung ist hier etwas größer als im mittleren Frequenzbereich. Dieses hängt damit zusammen, dass für diesen Frequenzbereich längere Messzeiten benötigt werden und so Störungen von außen einen größeren Einfluss haben.

In Abb. 5.8 werden die Impedanzen von drei verschiedenen Sensoren des gleichen Typs verglichen. Es werden hier wiederum die Mittelwerte über 20 Messungen dargestellt. Die Verläufe der Amplitude und Phase sind für alle drei Sensoren vergleichbar. Allerdings ist

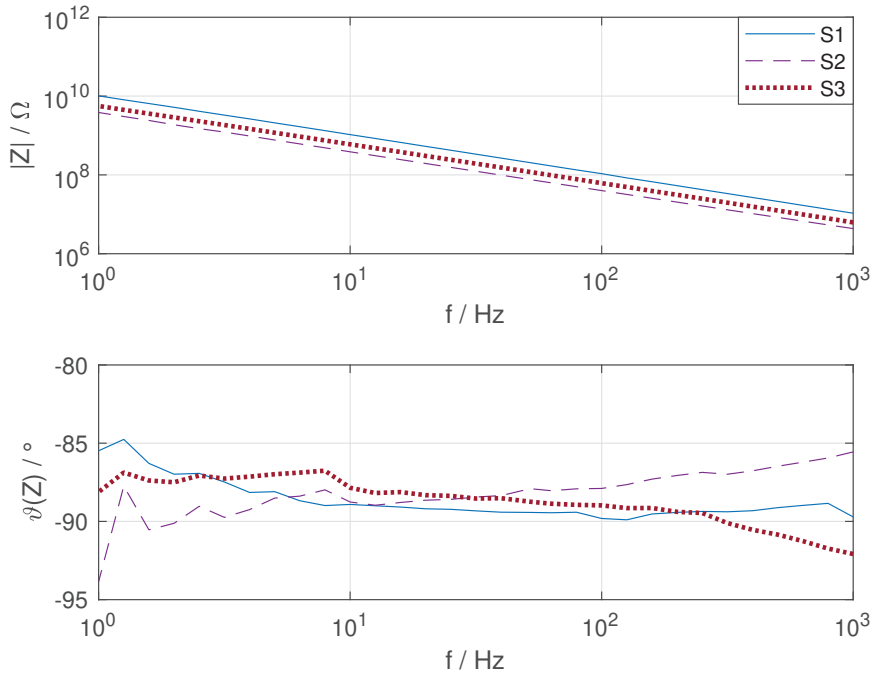


Abbildung 5.8: Mittelwert von drei Sensoren die sich nur in der Breite der Löcher im Substrat unterscheiden.

der absolute Wert der Amplitude für alle drei Sensoren leicht unterschiedlich. Der exakte Wert der Impedanz hängt von vielen Faktoren ab. Dazu gehört z.B. die Position des Sensors auf dem Wafer. Das hängt damit zusammen, dass die Dicke der Goldschicht nicht exakt gleich über den ganzen Wafer ist. Hier wurde eine nominelle Dicke von 300 nm verwendet. Am Rand des Wafers ist die tatsächliche Dicke geringer und in der Mitte des Wafers dicker. Wird das Gold nasschemisch strukturiert, sind zuerst die äußeren Strukturen durchgeätzt während die Strukturen in der Mitte noch nicht geätzt sind. Die äußeren Strukturen sind somit leicht unterätzt wenn die Ätzung gestoppt werden kann. Dadurch ändert sich das tatsächliche Verhältnis von Breite w und Abstand s. Das führt für die außen auf dem Wafer angeordneten Sensoren zu einem etwas größeren η. Daraus folgt, dass die Impedanz der äußeren Sensoren leicht größer ist. Hier war der Sensor S1 mittig auf dem Wafer angeordnet während der Sensor S2 außen angeordnet ist. S3 liegt dazwischen. Zusätzlich zu der Position des Wafers ist die absolute Impedanz aber auch von der Anschlusstechnik abhängig. Dabei kann schon die Größe der Klebestelle einen Unterschied machen, da auch hier eine parasitäre Kapazität gebildet wird. Länge und Position der Kabel beeinflussen weiterhin den Absolutwert der Impedanz. In den folgenden Betrachtungen wird aus diesem Grund hauptsächlich die Änderung der Impedanz während eines Prozesses über die Zeit und das Frequenzverhalten, nicht aber der absolute Wert der Impedanz, betrachtet.

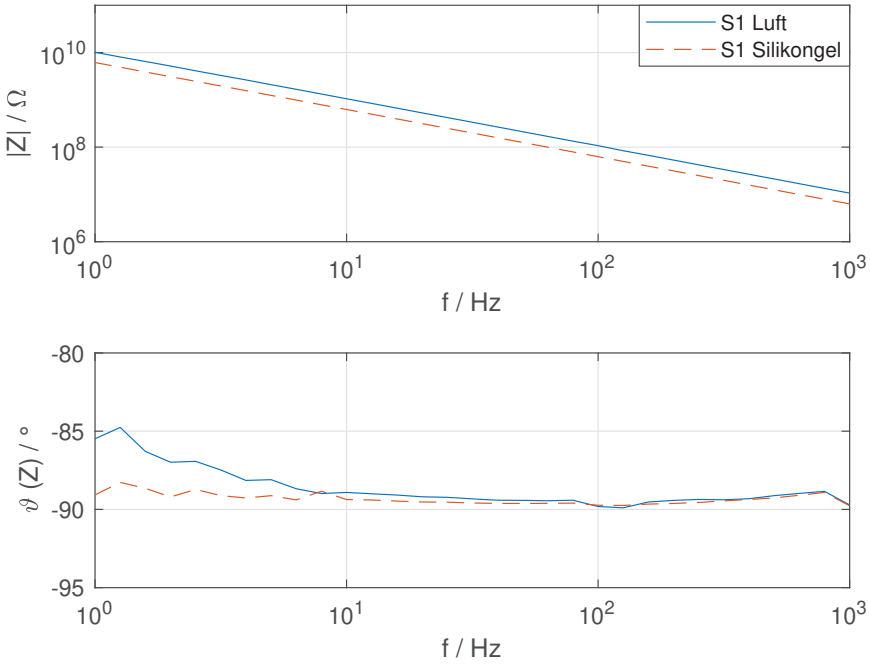


Abbildung 5.9: Vergleich der Impedanzmessung des Sensors an Luft und mit Silikongel beschichtet.

In Abb.5.9 ist die Impedanz des Sensors S1 zum einen bei der Messung an Luft dargestellt und zum anderen bei der Messungen von Silikongel (Wacker). Das Silikongel hat eine spezifizierte Permittivität von $\epsilon_r = 2,6$. Die im Vergleich zu Luft etwas höhere Permittivität führt dazu, dass die Amplitude der Impedanz sinkt. Es zeigt sich, dass die Phase nahezu identisch ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Leitfähigkeit nicht geändert hat. Das System zeigt immer noch ein rein kapazitives Verhalten.

5.5.2 Querempfindlichkeit Dehnung

In Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass die Impedanz der Sensoren zum einen von den Materialparametern und zum anderen von der Geometrie des Sensors abhängt. Im Rahmen der Messung der Aushärtung von Polymeren wird dabei davon ausgegangen, dass die Geometrie konstant bleibt und sich nur die Materialparameter ändern von denen auf das Aushärteverhalten zurückgeschlossen wird. Tatsächlich können durch die Aushärtung aber Spannungen im Material auftreten. Diese werden auf Grund der hohen Flexibilität des Sensors direkt auf ihn übertragen. Es können somit Dehnung und Stauchungen der Sensorgeometrie auftreten. Sie führen ebenfalls zu einer Änderung der Impedanz des Sensors. Kapazitive Dehnungsmessstreifen basieren auf diesem Prinzip. Sie bestehen häufig ebenfalls aus Interdigital Strukturen [108, 109].

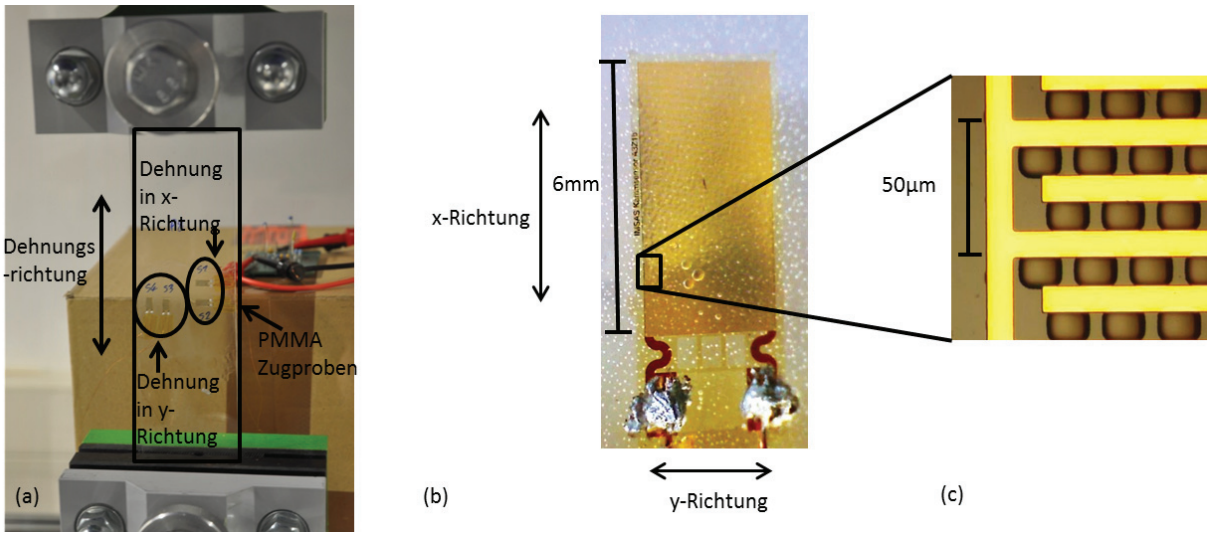


Abbildung 5.10: (a) Die Zugprobe aus PMMA mit aufgeklebten Sensoren ist in die Zugprüfmaschine eingespannt. Es sind dabei jeweils zwei Sensoren rechtwinkelig zueinander aufgeklebt. (b) Sensor mit Dehnungsrichtungen. (c) Mikroskopaufnahme der Interdigital Struktur.[110] [111]

Die zu erwartenden Änderungen der Impedanz bzw. der Kapazität werden zunächst auf Basis eines FEM-Modells berechnet. Dazu wird die Software COMSOL Multiphysics genutzt (zur Software siehe Abschnitt 3.2). Für diese Berechnungen wird ein 2 dimensionales Modell des Sensors verwendet. Es wird dabei nur die Dehnung im rechten Winkel zu den einzelnen Fingern der Interdigital Struktur betrachtet. Das entspricht der x-Richtung die in Abb. 5.10 (b) eingezeichnet ist. Zur Berechnung der Kapazitätsänderung durch Dehnung werden das mechanische und das elektrische Modul gekoppelt.

Im Folgenden soll deshalb die Sensitivität der Sensoren auf Dehnung überprüft werden. Die Sensoren werden dazu auf PMMA Stäbe aufgeklebt. Für diese Messungen werden Sensoren des Typs A3 verwendet. Es werden dabei mehrere Sensoren verwendet, die im rechten Winkel zueinander angeordnet werden. Es kann so die Dehnung in zwei Richtungen gemessen werden. Die PMMA Stäbe können dann in eine mechanische Testmaschine eingespannt und gedehnt werden. In Abb. 5.10 (a) ist die eingespannte PMMA Probe mit aufgeklebten Sensoren dargestellt. In Abb. 5.10 (b) ist der Sensoren und in (c) eine Mikroskopaufnahme der Sensorstrukturen gezeigt. In der Abbildung werden auch die Dehnungsrichtungen gezeigt. Als x-Richtung ist hierbei eine Dehnung rechtwinkelig zu den Fingern der Interdigital Struktur definiert und als y-Richtung der Dehnung parallel zu den Fingern. Alle Dehnungen werden dabei im elastischen Bereich der Stäbe durchgeführt. Die maximale Kraft beträgt $1\,kN$ was einer Dehnung von $0,3\,\%$ entspricht. Im ersten Schritt werden die Sensoren, wie für die bisherigen Messungen auch, an das IVIUM Compactstat angeschlossen. Während der Dehnung kann keine signifikante Änderung der Impedanz gemessen werden. Um die Änderungen dennoch erfassen zu können wird das Messsystem verändert. Mit Hilfe eines C/U Wandler-Chips (CAV444 der Firma analog

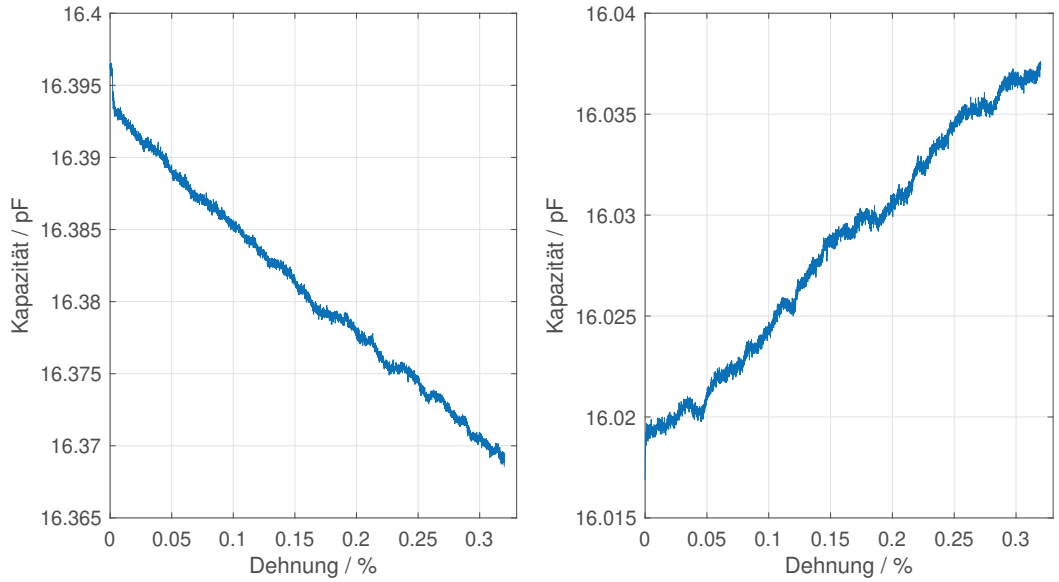


Abbildung 5.11: Kapazitätsänderungen Dehnung x-Richtung (links) und in y-Richtung (rechts) [111].

microelectronics) wird die Kapazität gemessen. Der Chip wandelt dabei die Kapazität rein analog in eine Gleichspannung. Dazu wird die Kapazität mit einer bestimmten Frequenz geladen und entladen. Dieses resultiert in einer Dreieckspannung die dann wiederum in eine Gleichspannung gewandelt wird. Der Ausgangswert des Wandler-Chips wird mit einem sehr präzisen Multimeter (Keithley 2000) gemessen. Das Messsystem ermöglicht die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen. Der Messbereich kann mit Hilfe externer Bauteile im Gesamtbereich von 10 pF bis 10 nF eingestellt werden. Hier wird der Messbereich von 10 pF bis 68 pF gewählt welches einem Spannungsbereich von $-1,3\,V$ bis $1,7\,V$ entspricht.

In Abb. 5.11 ist die Kapazität während der Dehnung in x- und in y-Richtung dargestellt. Es zeigt sich eine annähernd lineare Änderung der Kapazität über der Dehnung. Bei einer Dehnung von $0,1\,\%$ in x-Richtung sinkt die Kapazität um $0,04\,\%$ während sie in y-Richtung um den gleichen Wert steigt. Bei einer Dehnung in x-Richtung steigt der Abstand zwischen den Elektroden. Daraus folgt nach Gl. 4.23 das die Kapazität sinkt. Dieses Verhalten zeigt sich hier in der Messung.

In Abb. 5.12 ist die gemessene relative Kapazitätsänderung im Vergleich zur simulierten Kapazitätsänderung dargestellt. Die Änderungen der Kapazität aus der Simulation stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Um zu untersuchen in wieweit die Änderung der Kapazität durch Dehnung die Messung der Aushärtung beeinflusst, wird mit diesem Kapazitätsmesssystem auch die Aushärtung gemessen. Es wird hier RTM6, ein Fasermatrixharz, bei 120°C im Ofen ausgehärtet.

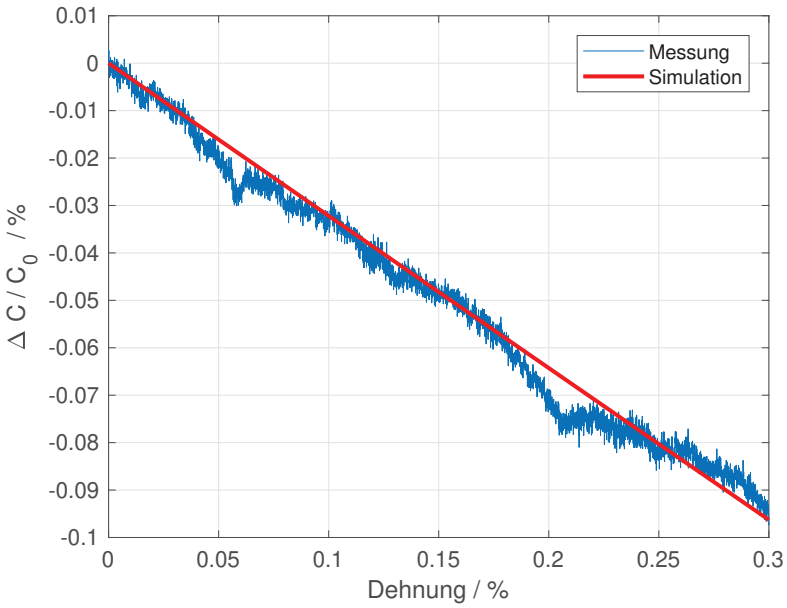


Abbildung 5.12: Vergleich der gemessenen Kapazitätsänderung durch Dehnung mit der simulierten Kapazitätsänderung [111].

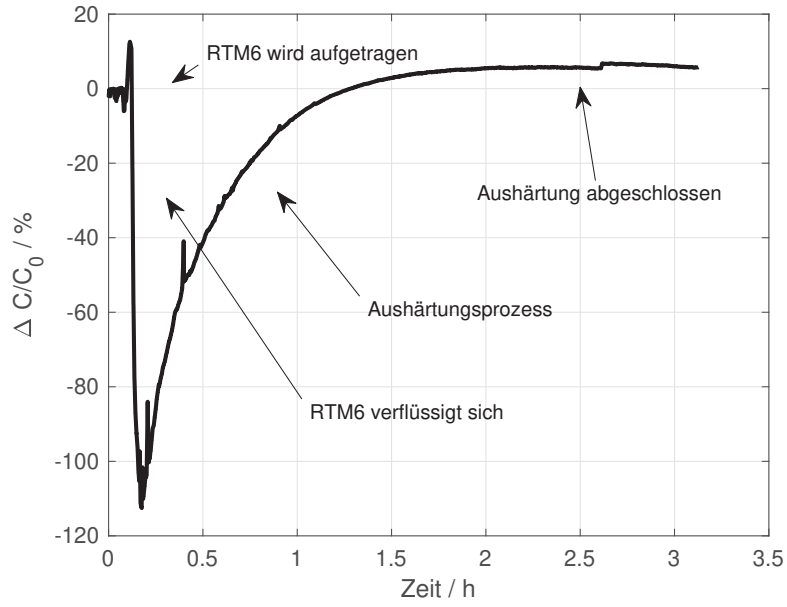


Abbildung 5.13: Kapazitätsänderung während der Aushärtung gemessen mit dem Kapazitätsspannungswandler [111].

In Abb. 5.13 ist der Kapazitätsverlauf über der Zeit der Aushärtung dargestellt. Eine detaillierte Analyse des Aushärteverhaltens ist in Kap. 6 zu finden. Hier sollen zunächst nur die maximalen Änderungen im Verhältnis zu den Änderungen bei Dehnung betrachtet werden. Es zeigt sich, dass die relative Kapazitätsänderung durch die Materialänderungen der Aushärtung wesentlich größer ist als die durch Dehnung entstehende. Die maximale Änderung während der Aushärtung ist $-110\,\%$ bezogen auf den Ausgangswert. Nachdem die Aushärtung abgeschlossen ist, liegt der Kapazitätswert um $6\,\%$ höher als zu Beginn der Messung. Betrachtet man hingegen die Änderung durch Dehnung zeigt sich, dass diese im Verhältnis deutlich geringer sind. Selbst eine Dehnung von $1\,\%$ würde nur in einer Kapazitätsänderung von $0,4\,\%$ resultieren. Die Kapazitätsänderungen durch Dehnung beeinflussen die Messung der Aushärtung auf Basis der Änderung der Materialparameter somit nicht signifikant.

6 Aushärtemessungen

Die Überwachung der Aushärtung von Polymeren trägt wesentlich zur Verbesserung der Qualität bei. Sie ermöglicht so den Einsatz von Polymeren an Stellen, an denen aus Sicherheitsüberlegungen bis jetzt keine Polymere eingesetzt wurden. Zudem lassen sich durch die gezielte online Überwachung während des Herstellungsprozesses, Aushärtezeiten individuell anpassen. So sind keine zusätzlichen Zeitreserven in der Produktion nötig und die Wirtschaftlichkeit der Herstellung kann gesteigert werden.

Zur Überwachung wird hier der vorgestellte Interdigital Sensor verwendet. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist eine Aushärteüberwachung von Polymeren möglich. Hier wird dabei hauptsächlich die Aushärtung von Duromeren, d.h. die komplette Vernetzung, betrachtet. Im Folgenden werden die Sensoren in zwei unterschiedlichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Zum einen zur Überwachung von Klebstoffen und zum anderen zur Überwachung von Faserverbundwerkstoffen.

6.1 Klebstoffe

Klebstoffe haben auf Grund der Entwicklung neuer Materialien ein immer größeres Einsatzgebiet. Vorteil von Klebungen im Gegensatz zur herkömmlichen Verbindungsmethoden wie dem Nieten oder Schweißen ist das geringe Gewicht. Außerdem kann mit Hilfe von Klebstoffen eine gleichmäßige Lastübertragung erzeugt werden [38]. Hohes Potential für Klebeverbindungen liegt bei der Verbindung von Verbundwerkstoffen, z.B. im Automobil und Luftfahrtbereich [112, 113]. Die Qualität einer Klebung hängt von vielen Parametern wie z.B, der Qualität des Klebstoffs, den zu verklebenden Materialien, der Kombination der Materialien, der Oberflächenbeschaffenheit, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit ab. Folglich ist das Kleben ein komplexer Prozess. Eine online Überwachung kann entscheidend zur Qualitätsverbesserung und somit auch dem Einsatz von Klebstoffen in sicherheitskritischen Bereichen beitragen.

Im Folgenden werden beispielhaft zwei Klebstoffe untersucht. Zum einen wird ein bei Raumtemperatur härtender Zwei-Komponenten Klebstoffe untersucht und zum anderen ein UV-härtendender Ein-Komponenten Klebstoff. Diese beiden werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Aushärteinitiierung und -zeit gewählt.

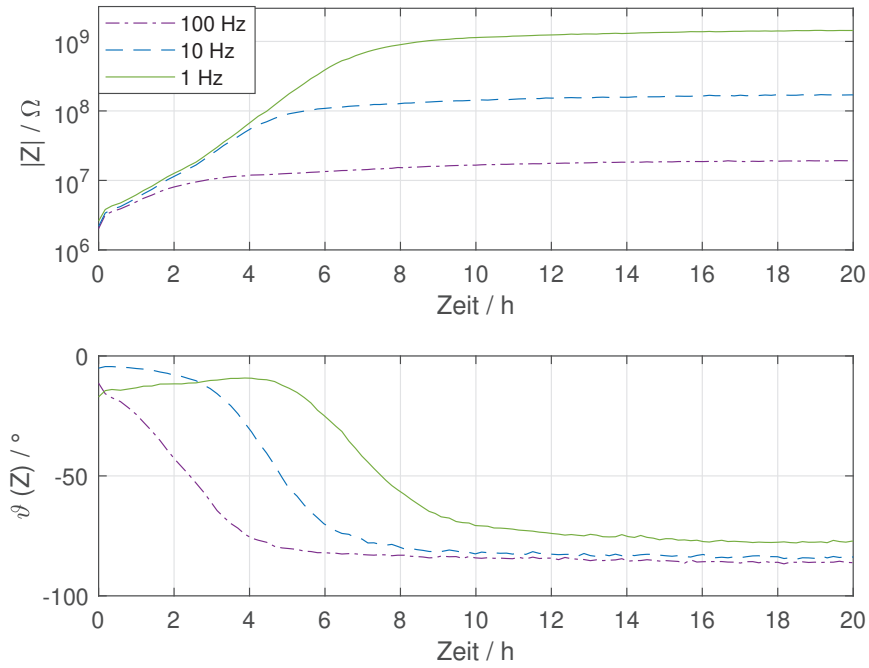


Abbildung 6.1: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung von UHU Endfest 300 bei Raumtemperatur.

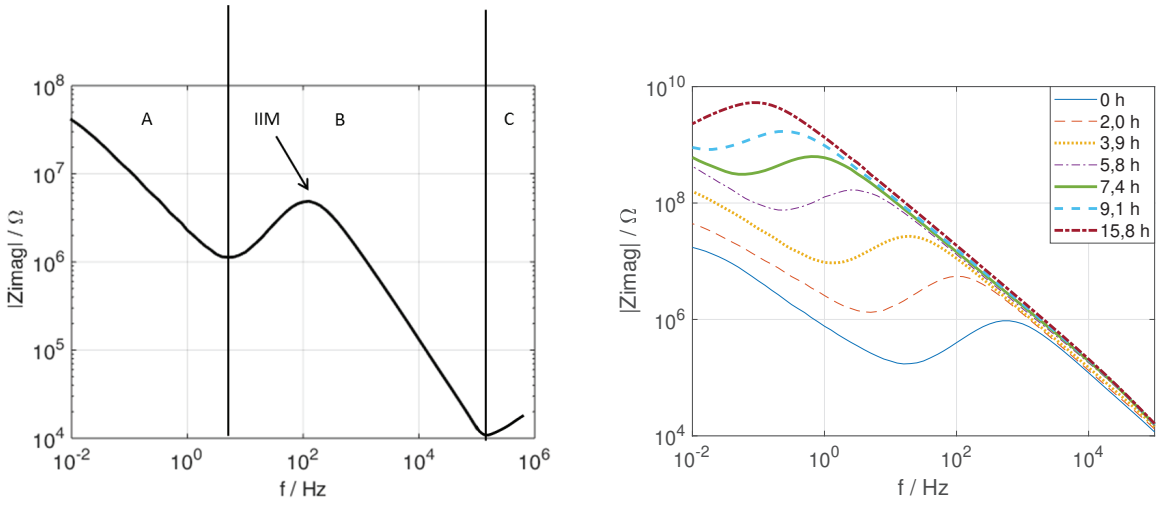
6.1.1 Zwei-Komponenten Epoxid

In diesem Abschnitt wird die Aushärtung von einem Zweikomponenten-Klebstoff auf Epoxidharz-Basis (UHU Endfest 300) untersucht. Dieser Klebstoff wird gewählt, da er bei Raumtemperatur über den Zeitraum von etwa einem Tag aushärtet und somit eine Messung ohne Temperatureinfluss durchgeführt werden kann. Der Härter des Klebstoffes basiert auf aliphatischen Aminen. Laut Herstellerangabe ist nach 6 Stunden die Handfestigkeit und nach 24 Stunden die Endfestigkeit erreicht [114]. Für diese Messung werden die Sensoren auf Glasobjektträger gelegt und mit Hilfe von Federkontaktstiften kontaktiert. Dieses System erlaubt eine schnelle Kontaktierung verglichen mit der Verdrahtung (siehe Abschnitt 5.3). Allerdings ist dieses nur möglich, wenn die Sensoren sich auf einem starren Substrat befinden und nicht in ein Material integriert werden sollen. Der Klebstoff wird etwa 500 μm dick auf die Sensorfläche aufgetragen. Der Sensor befindet sich während der gesamten Messung im Faraday Käfig. Die Messung erfolgt mit dem IVIUM Compactstat in einem Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^{5} Hz. Pro Dekade werden 10 Frequenzen gemessen, die logarithmisch verteilt sind. Es soll hier ein möglichst großer Messbereich abgedeckt werden um grundlegend mögliche auftretende Effekte zu untersuchen. Der große Frequenzbereich führt dazu, dass eine Messung etwa 10 min dauert. Da aber die erwarteten Zeiträume der Härtung wesentlich länger sind, stellt dieses keine Beeinträchtigung der Messung dar. Die Messungen wird mit einer Spitze-Spitze Amplitude von 10 mV durchgeführt. Die gesamte Messzeit beträgt etwa einen Tag.

In Abb. 6.1 ist der Verlauf der Impedanz ausgewählter Frequenzen über die Zeit dargestellt. Die Amplitude der Frequenz steigt mit der Zeit an und ist ab einem bestimmten Zeitpunkt nahezu konstant. Der Verlauf ist aus der Theorie zu erwarten (siehe Abschnitt 4.2.4.3). Die beiden Komponenten des Klebstoffes reagieren miteinander und die Vernetzung des Epoxids schreitet voran. Dieses behindert die Beweglichkeit der Ladungsträger im Material. Je geringer die Beweglichkeit ist, desto höher ist die Amplitude der Impedanz. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sind keine Änderungen mehr zu erkennen. Dieses zeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen keine Vernetzung mehr stattfindet. In Abb. 6.1 lässt sich erkennen, dass dieser Zeitpunkt abhängig von der Frequenz ist. Je niedriger die Frequenz, desto später ist dieser Zeitpunkt. Betrachtet man die Phase zeigt sich ein ähnlicher Verlauf für alle Frequenzen aber auch hier gibt es einen Zeitversatz zwischen den Frequenzen. Zu Beginn der Messung ist die Phase nahe $0°$. Das heißt das resisitive Verhalten dominiert die Impedanz, es gibt bewegliche Ladungsträger. Während des Aushärtungsprozesses dreht sich die Phase Richtung $-90°$. Nach der vollständigen Vernetzung sind keine beweglichen Ladungsträger mehr vorhanden und es zeigt sich ein nahezu rein kapazitives Verhalten.

Mijovic stellte ebenfalls die Messung der Aushärtung eines Epoxy Amine Systems mit Hilfe von Impedanzmessung vor [54]. Er zeigte, dass sich an Hand des Imaginärteils der Impedanz die verschiedenen auftretenden Polarisationsmechanismen darstellen lassen. In Abb. 6.2 (a) ist schematisch ein beispielhafter Verlauf eines Imaginärteils einer Impedanz über die Frequenz gezeigt und die verschiedenen Regionen eingezeichnet. Bei niedrigen Frequenzen bis etwa $100\,Hz$ tritt die Elektrodenpolarisation auf (Region A), während sich Dipol Relaxationen im Megahertzbereich zeigen (Region C). Die Frequenzgrenzen sind dabei nicht für alle Materialien gleich. Zwischen den beiden Regionen tritt der Bereich B auf in dem die Ladungsmigration der dominierende Effekt ist. Im ungehärteten Klebstoff gibt es freibewegliche Ladungsträger die sich im elektrischen Feld bewegen. Wenn der Klebstoff aushärtet wird diese Beweglichkeit immer weiter eingeschränkt. Aus diesem Grund eignet sich die Überwachung der Ladungträgermigration zur Aushärteüberwachung. Im Bereich der Ladungsträgermigration gibt es ein Maximum im Imaginärteil der Impedanz. Diesen Punkt bezeichnet Mijovic als IIM Punkt (imaginary impedance maximum). Unter der Annahme, dass in diesem Bereich nur die Ladungsmigration auftritt, kann der IIM Punkt direkt mit der Resisitivität verknüpft werden.

In Abb. 6.2 (b) ist der Imaginärteil der Impedanz über die Frequenz zu verschiedenen Zeitpunkten während der Aushärtung des UHU Endfest dargestellt. Für hohe Frequenzen ändert sich der Imaginärteil über die Zeit kaum, die Dipol Relaxationsprozesse werden somit nicht durch die Aushärtung beeinflusst. Der IIM Punkt liegt zu Beginn der Messung bei etwa $500\,Hz$. Es ist deutlich zu erkennen, dass er sich im Verlauf der Zeit zu niedrigeren Frequenzen verschiebt und vom Wert her steigt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird während des Aushärtungsprozesses umso kleiner, je größer der Wert des IIM Punktes wird. Während der Aushärtung wird die Vernetzung der Polymerketten immer größer und die Elektrodenpolarisation immer geringer. Dieses ist deutlich im Verlauf des Imaginärteils der Impedanz zu beobachten. In Abb 6.3 ist der



(a) (b)

Abbildung 6.2: (a) Schema Imaginärteil Impedanz (b) Imaginärteil der Impedanz über die Frequenz während der Aushärtung von UHU Endfest 300 [104].

Verlauf des IIM über die Zeit dargestellt. Der Verlauf kann direkt mit dem Aushärtungsgrad korreliert werden [55].

Die während des Aushärtungsprozess auftretenden Effekte wie die Elektrodenpolarisation und die Ladungsträgermigration führen dazu, dass sich das Modell von Igreja (siehe Abschnitt 4.3) hier nicht direkt anwenden lässt. Jedoch kann das Modell verwendet werden um die Permittivität im stationären System zu berechnen, also im komplett ausgehärtetem Zustand. Dazu wird zunächst ein Sensor in Luft gemessen. Unter der Annahme, dass die relative Permittivität von Luft $\epsilon_{Luft} = 1$ ist, kann so die Permittivität des Substrates bestimmt werden. In Abb. 6.4 (a) ist das Ergebnis der Berechnung dargestellt. Bei einer Frequenz von $1\,kHz$ kann so eine Permittivität von $\epsilon_{Substrat} = 3,3$ bestimmt werden. Das liegt nahe am Literaturwert der bei dieser Frequenz mit $3,4$ angegeben wird [115]. Bei höheren Frequenzen (ab etwa $10\,kHz$) steigt die Permittivität stark an. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Messgerät für diesen Frequenzbereich nicht ideal geeignet ist und so eine zusätzliche Induktivität in die Messung eingeht (siehe Abschnitt 5.4).

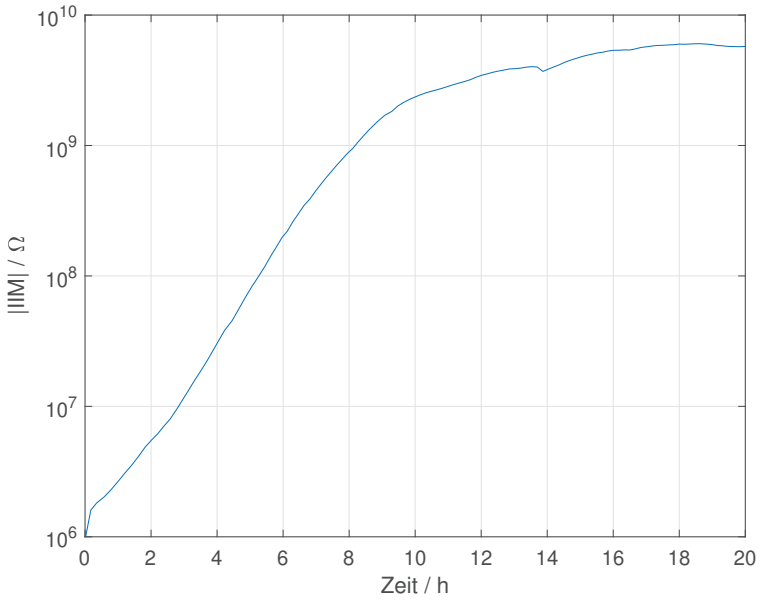
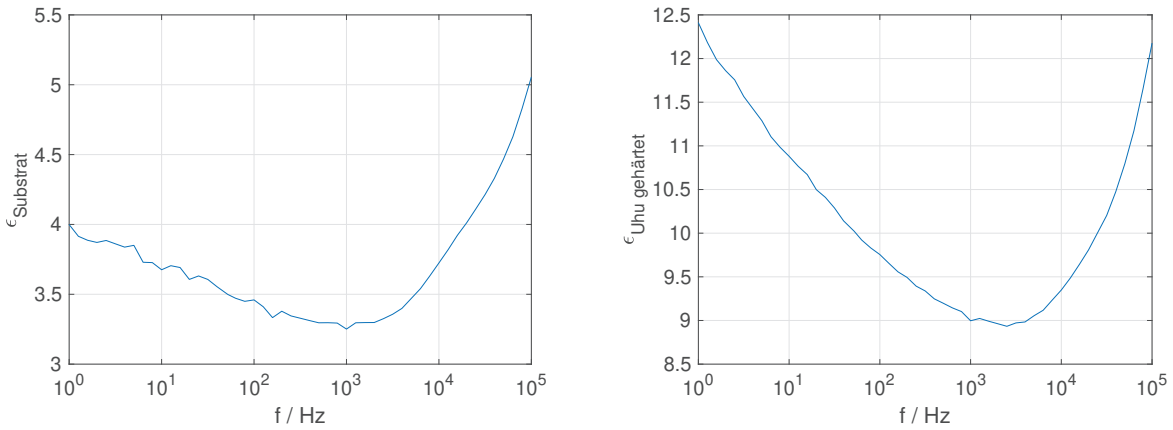


Abbildung 6.3: Verlauf des IIM Punkts (Maximum des Imaginärteils der Impedanz) während der Aushärtung von UHU Endfest 300 über die Zeit [104].



(a) (b)

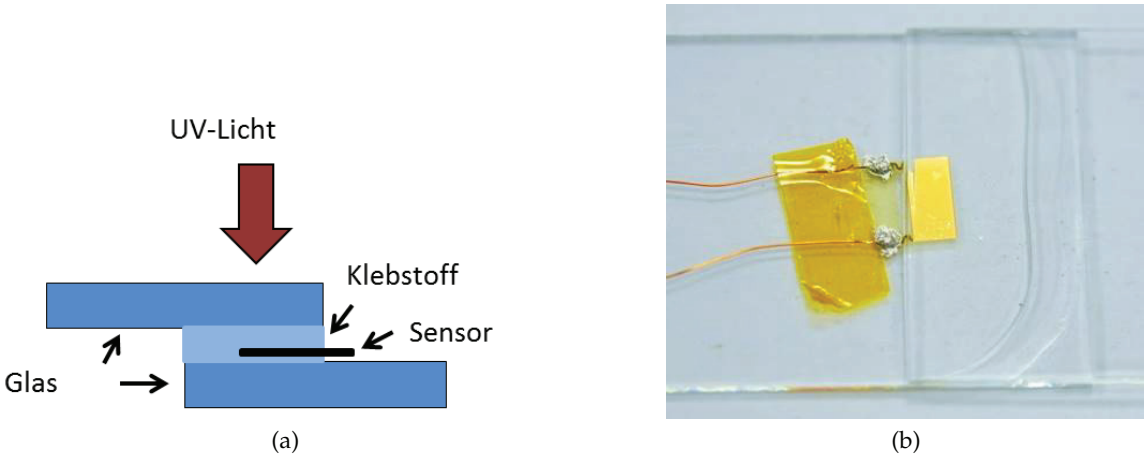
Abbildung 6.4: (a) Epsilon Substrat (b) Epsilon Uhu Endfest 300 gehärtet [104].

6.1.2 UV härtender Klebstoff

In diesem Abschnitt soll die Aushärtung eines Ein-Komponenten Klebstoffes auf Acrylatbasis untersucht werden. Die Reaktion wird hier durch UV Licht gestartet. Es liegt somit ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde. Der Sensor wird in eine Klebung zwischen zwei Glasobjektträger eingebracht. Sie werden mit DELO Photobond 4468 verklebt. Der Klebstoff ist besonders gut für Glas-Glas Verklebungen geeignet. Laut Herstellerangaben können zur Aushärtung Wellenlängen im Bereich von 320 nm bis 450 nm genutzt werden. Die Aushärtezeit hängt von der genauen Wellenlänge, dem Abstand der Lampe, den Lampenspezifikationen, sowie den zu verklebenden Materialien ab. Sie liegt laut Herstellerangaben minimal im Bereich einer halben Minute. Hier wurde eine UV Lampe mit einer Leistung von 3 W und einer Wellenlänge von 365 nm verwendet. Sie wurde in einem Abstand von 30 cm oberhalb der Klebestelle platziert. In Abb. 6.5 (a) ist der Aufbau schematisch dargestellt und in Abb. 6.5 (b) ein Sensor in einer gehärteten Klebestelle. Zur Messung wird hier wiederum das IVIUM Compactstat verwendet. Der Frequenzbereich muss für diese Untersuchungen auf Grund der Aushärtegeschwindigkeit eingeschränkt werden. Es wird deswegen ein Frequenzbereich von 10 Hz bis 100 Hz gewählt. Ein Frequenzdurchlauf dauert so etwa 13 Sekunden.

In Abb. 6.6 sind die Amplitude und Phase der Impedanz über die Frequenz zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zu Beginn der Messung ist das Verhalten resisitiv dominiert. Die Ladungsträger können sich frei im noch flüssigen Klebstoff bewegen. Nach dem Anschalten der UV-Lampe wird die Reaktion gestartet. Die Amplitude steigt und die Phase dreht sich immer weiter Richtung $-90°$. Nach etwa 20 min zeigt sich ein nahezu rein kapazitives Verhalten (siehe Abschnitt 4.2.4.2). Das deutet darauf hin, dass die Aushärtung abgeschlossen ist, da sich keine Ladungsträger mehr bewegen können.

Um den Aushärteprozess genauer nachzuverfolgen sind in Abb. 6.7 die Amplitude und Phase der Impedanz über die Zeit für ausgewählte Frequenzen dargestellt. Die UV Lampe ist dabei während des gesamten dargestellten Zeitraums angeschaltet. Zu Beginn ist zunächst keine Änderung der Impedanz zu beobachten. Erst nach etwa 5 min steigt die Amplitude der Impedanz an und die Phase dreht sich in Richtung $-90°$. Die Reaktion tritt hier somit erst verzögert ein. Der gesamt Aufbau ist jedoch bewusst so gewählt, dass die Härtungsbedingungen nicht optimal sind um den gesamten Aushärtungsprozess zu verlangsamen. Nach etwa 15 min ist keine Änderung mehr zu beobachten und der Aushärtungsprozess abgeschlossen.



(a) (b)

Abbildung 6.5: (a) Schema des Sensors in der Klebung (b) Fotos des Sensors in der Acrylat Klebung [116].

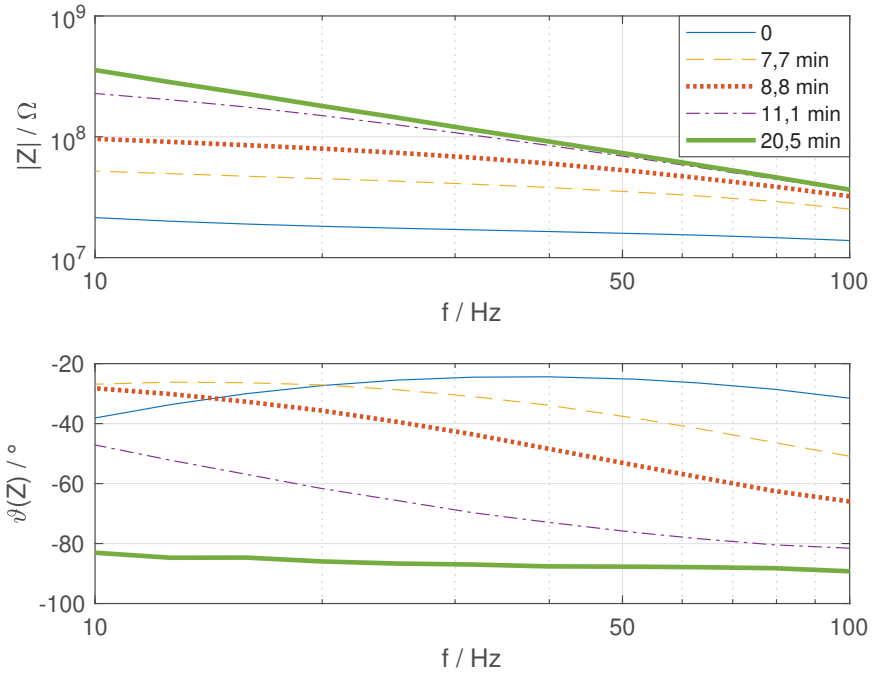


Abbildung 6.6: Impedanz über der Frequenz während der Beleuchtung des Klebstoffes DELO Photobond 4468 mit UV Licht.

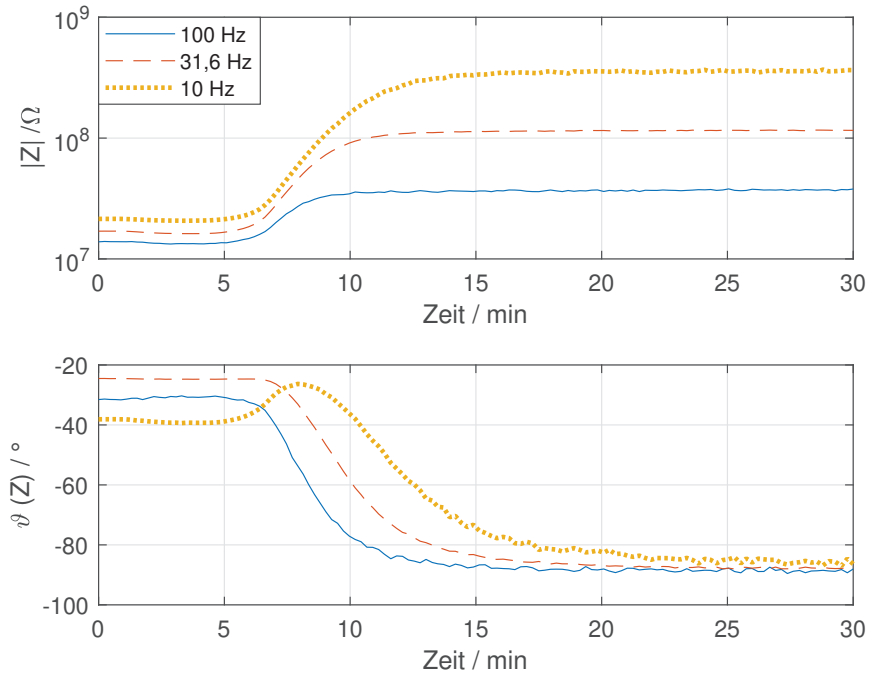


Abbildung 6.7: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Beleuchtung des Klebstoffes mit UV Licht.

6.2 Matrixharze

Im Folgenden werden die Aushärteverhalten von drei verschiedenen Matrixharzen untersucht. Im ersten Schritt wird das Matrixharz RTM6 verwendet, welches für Infusionsverfahren (siehe Abschnitt 2.2.4) genutzt wird. Es bietet den Vorteil, dass für erste Tests auch das reine Harz ohne Fasern genutzt werden kann und solche Test so mit relativ geringem Aufwand realisiert werden können. Anschließend werden zwei Matrixharze untersucht die Teil eines Prepregs sind.

6.2.1 RTM6

RTM6 ist ein Ein-Komponenten Epoxid Harz der Firma Hexcel. Es wird speziell für Anwendungen im Luftfahrtbereich hergestellt. Besonders geeignet ist das Harz für das Faserverbundherstellungsverfahren Resin Transfer Molding (RTM), siehe Abschnitt 2.2.4. Die Einsatztemperatur liegt laut Herstellerangaben im Bereich zwischen $-60°C$ und $120°C$. Beeinflusst wird dieser Bereich auch von der Aushärtungstemperatur während der Herstellung. Hexcel gibt im Datenblatt die Viskositätsverläufe über die Zeit für verschiedene Aushärtetemperaturen im Bereich von $100°C$ bis $180°C$ an. Bei einer Aushärtetemperatur von $120°C$ beträgt die Gelzeit etwa $240\,min$ während sie bei $180°C$ nur etwa $30\,min$ beträgt.

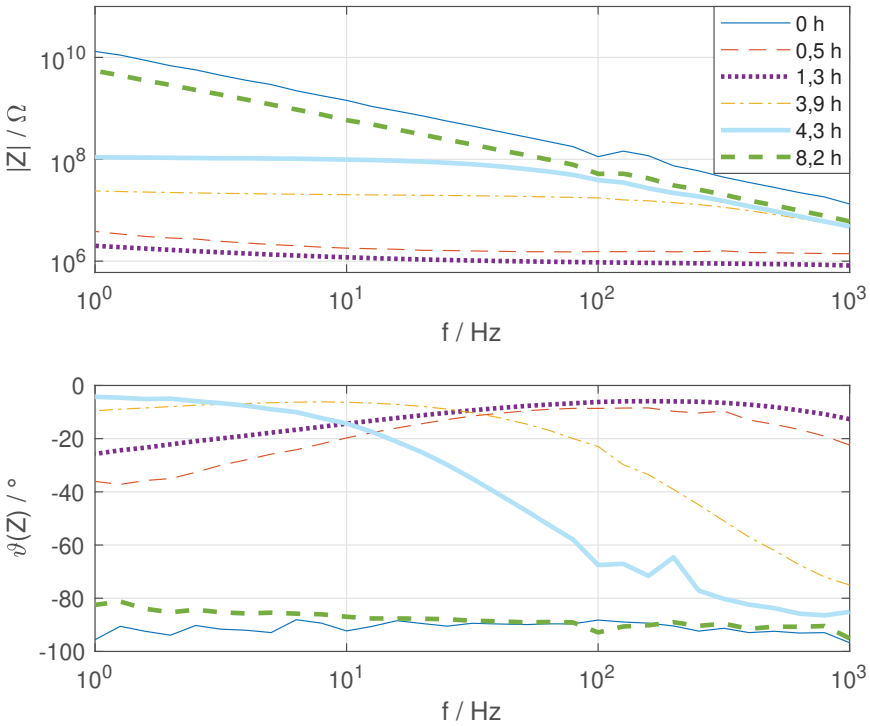


Abbildung 6.8: Impedanz über der Frequenz während der Aushärtung von RTM6 bei 120°C im Ofen.

Im Folgenden werden die Impedanzmessungen der Aushärtung des reinen RTM6 Harzes bei 120°C und bei 180°C vorgestellt. Anschließend wird eine RTM6 Infusion von Kohlefasern untersucht. Das Verfahren kommt dem RTM Verfahren nahe, ist jedoch mit den verfügbaren Mitteln einfacher zu realisieren.

Im ersten Versuch wird der Sensor in einer Aluminiumschale im Ofen bei 120°C platziert und erwärmt. Die Messung wird gestartet und etwa 25 *min* nach dem Start wird der Ofen geöffnet und etwa 40° warmes RTM6 auf den Sensor in die Aluminiumschale gegossen. Das gesamte System verbleibt für ca. 10 *h* im Ofen. In Abb. 6.8 ist die Impedanz über der Frequenz zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zu Beginn der Messung zeigt sich für den Sensor in Luft das zu erwartende kapazitive Verhalten. Durch das noch flüssige RMT6 lässt sich nach einer halbe Stunde eine wesentlich niedrigere Amplitude der Impedanz beobachten, welche nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Frequenz hat. Die Phase geht in diesem Stadium in Richtung Null Grad. Es zeigt sich also ein Verhalten das durch die beweglichen Ladungsträger im Harz geprägt ist. Durch die Erwärmung sinkt die Viskosität, die Beweglichkeit erhöht sich und die Impedanz sinkt weiter, wie es hier für die Kurve bei 1,3 *h* zuerkennen ist. Zur gleichen Zeit beginnt auch die Reaktion im Harz die zur Vernetzung der Polymermoleküle untereinander führt. Dieses schränkt die Beweglichkeit der Ladungsträger wiederum ein und die Impedanz steigt. Ist die Reaktion komplett abgeschlossen, zeigt sich wie zu Beginn der Messungen ein

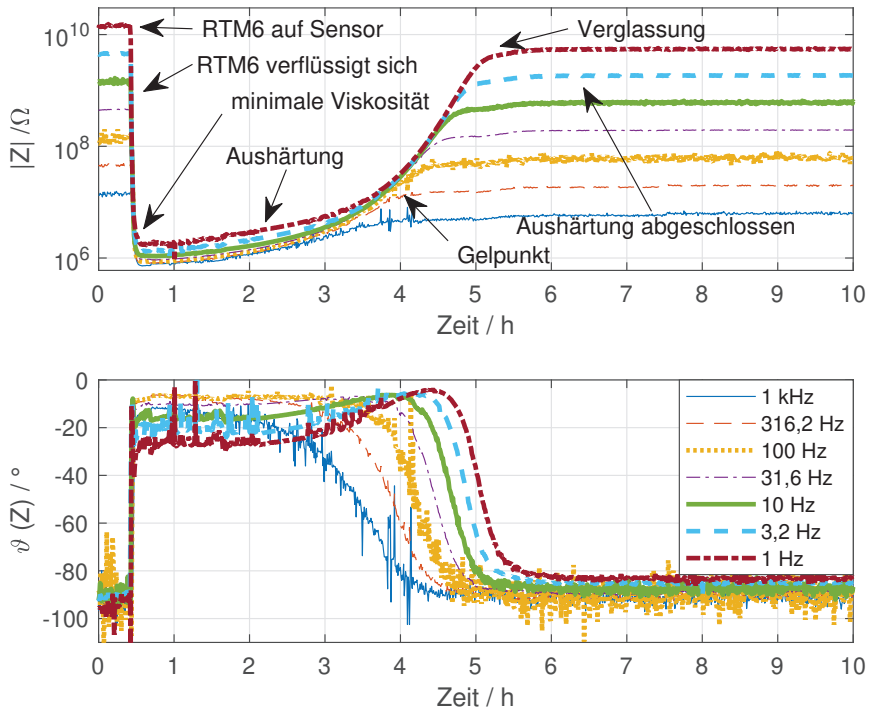


Abbildung 6.9: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung von RTM6 bei 120°C im Ofen.

rein kapazitives Verhalten. Der Absolutwert der Amplitude der Impedanz ist höher, da die Permittivität des Harzes höher ist.

Um den Verlauf der Aushärtung besser verfolgen zu können ist in Abb. 6.9 die Impedanz über die Zeit für verschiedene Frequenzen dargestellt. Aus dieser Darstellung lassen sich eindeutig die verschiedenen Stadien während der Aushärtung beobachten. Nach etwa 25 *min* wird das Harz auf den Sensor aufgebracht, welches zu einer direkten Drehung der Phase in Richtung 0° und einem Absinken der Amplitude führt. Die Amplitude steigt dann durch die Reaktion des Harzes langsam an. Nach etwa 6 *h* sind keine Veränderungen der Impedanz mehr zu beobachten. Die Aushärtung ist somit abgeschlossen. In dieser Darstellung zeigen sich auch deutlich die Unterschiede der Impedanz bei verschiedenen Frequenzen über die Zeit. Je höher die Frequenz desto geringer ist der Absolutwert der Änderung und desto kürzer ist die Zeit nach der keine Veränderungen mehr zu beobachten sind. Vergleicht man die Messungen mit den Herstellerangaben zeigt sich, dass nach den angegebenen 4 *h* der Gelpunkt erreicht ist. Mit dem Sensor lässt sich auch die weitere Aushärtung betrachten und der Punkt feststellen an den unter den gegebenen Umständen keine Änderung mehr eintritt.

Der zweite Versuch zeigt das Aushärteverhalten bei 180°C. Der Sensor wird wiederum in einer Aluminiumschale platziert und das Harz vorgeheizt. Bei dem Sensor handelt es sich um eine Version bei der die Elektroden aus Titan anstelle von Gold sind. Nimmt man an,

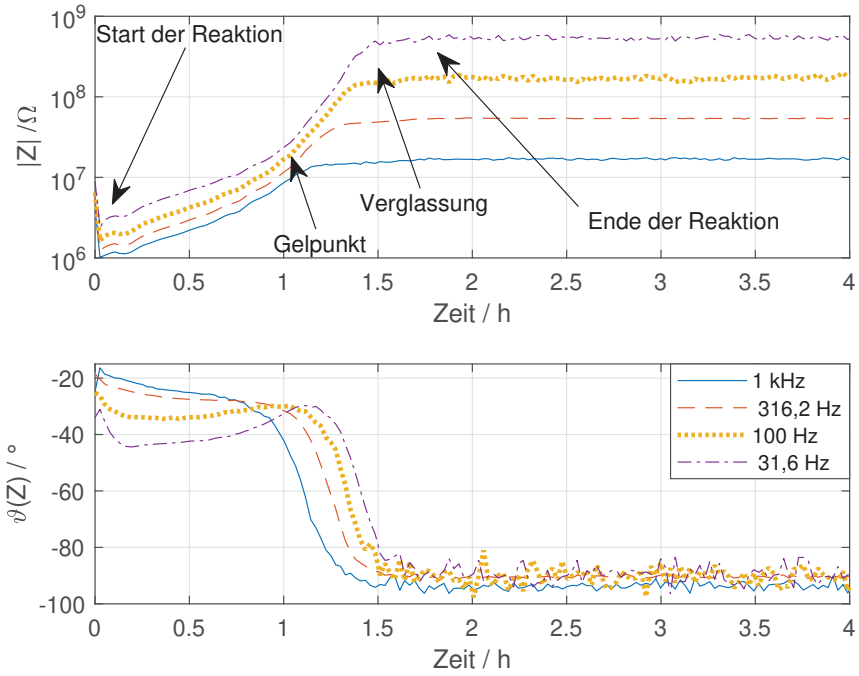


Abbildung 6.10: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von RTM6 bei 180°C im Ofen.

dass die Leitfähigkeit der Elektroden nur einen sehr geringen Einfluss auf die Impedanz hat, sind die Messungen der Impedanz vergleichbar. Der Sensor wird hier nicht vorgeheizt. Das Harz wird appliziert, der Sensor in den Ofen gestellt und die Messung gestartet. In Abb. 6.10 ist die Impedanz über die Zeit für verschiedene Frequenzen gezeigt. Der generelle Verlauf entspricht dem der Messung bei 120°C. Es sind hier nur Frequenzen ab $31,6\,Hz$ dargestellt, da die niedrigeren Frequenzen sehr stark rauschen. Die Amplitude der Impedanz sinkt in den ersten Minuten durch die Erwärmung des Harzes ab und steigt dann wieder auf Grund der Vernetzung. Der Gelpunkt ist hier nach etwa $60\,min$ zu erkennen. Diese Zeitspanne ist länger als der Hersteller angibt. Die Abweichung kann dadurch bedingt sein, dass es sich bei dem Harz, welches für diesen Test verwendet wurde, um Harz handelte dessen Haltbarkeitsdatum überschritten war. Bei Lagerung über lange Zeiten verändern die Harze ihre Eigenschaften. Mit Hilfe des Sensors kann man somit immer die aktuellen Eigenschaften des Harzes bestimmen und anhand dieser den Herstellungsprozess anpassen. Die Aushärtung ist hier nach etwa $1,5\,h$ erreicht. Durch die Erhöhung der Aushärtetemperatur wird der Aushärteprozess somit wesentlich beschleunigt.

Für die Infusion mit RMT6 wird ein Leinwandgewebe aus Kohlefasern des Typs 450/2 der Firma R&G gewählt. Es werden 6 Lagen der Größe $100\,mm$ x $50\,mm$ verwendet. Für den Aufbau wird eine Glasplatte genutzt die mit Trennmittel getränkt wird. Auf dieser Glasplatte wird als erstes eine Lage Abreisgewebe platziert. Auf diesem Abreisgewebe werden dann die sechs

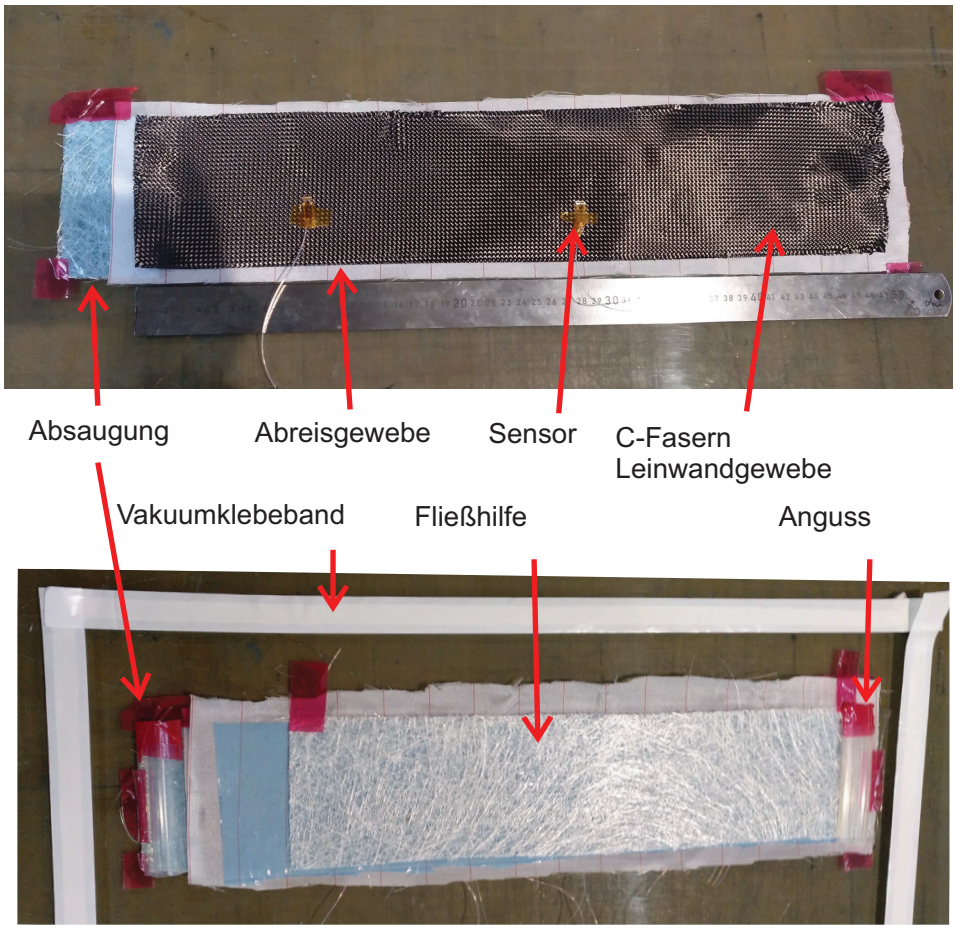


Abbildung 6.11: Fotos des Aufbaus für das Infusionsverfahren mit RMT6.

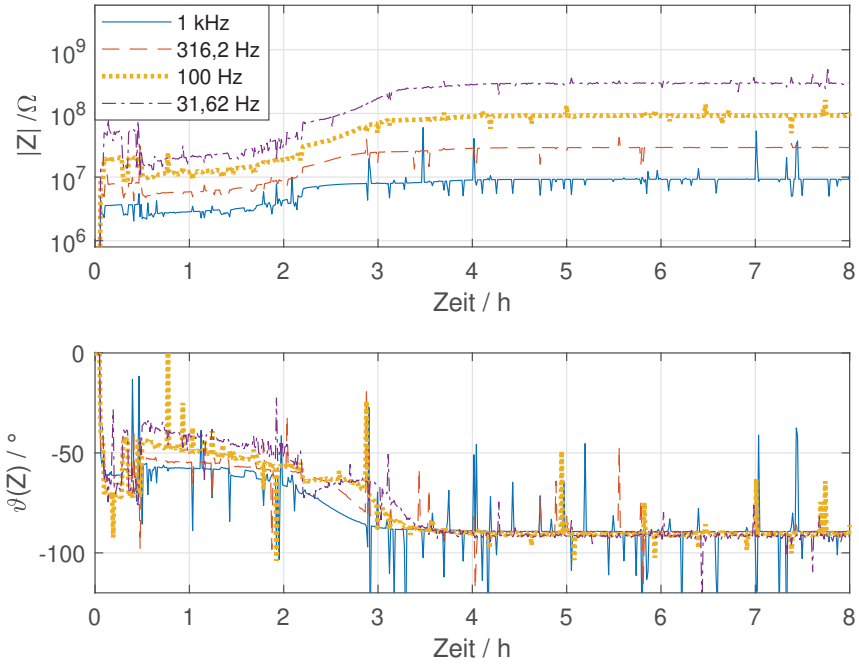


Abbildung 6.12: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von RTM6 bei 120°C nach der Infusion.

Lagen Faserverbundmaterial geschichtet. Der Sensor wird dabei zwischen den Lagen eins und zwei eingebracht. In Abb. 6.11 ist der Aufbau gezeigt. Oben auf die Kohlefaserlagen wird eine weitere Abreishilfe platziert. Darauf werden noch eine Lochfolie und ein Glasfasergewebe als Fließhilfe gelegt. Diese sollen eine gleichmäßige Infusion gewährleisten. Der gesamte Aufbau wird dann in Vakuumfolie verpackt. Der Aufbau wird in den Ofen, der auf 120°C temperiert ist, geschoben. Dort wird ein erster Vakuumtest durchgeführt. Währenddessen wird das Harz in einem Wasserbad auf 80°C erwärmt. Wenn sowohl das Harz als auch der Vakuumaufbau auf Temperatur gebracht sind, kann die Infusionierung gestartet werden. Dazu wird der Harzbehälter mit dem Anguss verbunden und zwischen Abguss und Vakuumpumpe eine Harzfalle eingebracht. Das Harz wird so, durch den erzeugten Unterdruck im Aufbau, in die Fasern gesogen. Sind die gesamten Fasern mit Harz durchtränkt, werden Teile des Harzes wieder aus dem Aufbau gesogen. Diese landen in der Harzfalle.

In Abb. 6.12 ist der Impedanzverlauf über die Zeit für verschiedene Frequenzen dargestellt. Insgesamt ist zu erkennen, dass diese Messung ein wesentlich stärkeres Rauschen zeigt, als die vorherigen Messungen. Hierfür lassen sich verschiedene Erklärungen finden, die hauptsächlich durch die Messumgebung bedingt sind. Die vorherigen Messungen wurden alle in einem Labor durchgeführt, welches keine Großmaschinen beherbergt und über eine Messerde verfügt, an die die Messgeräte angeschlossen sind. Außerdem waren die Zuleitungen hier nur etwa 30 *cm* lang. Die Infusionsmessung hingegen wurde in einer Maschinenhalle durchgeführt, in der mehrere

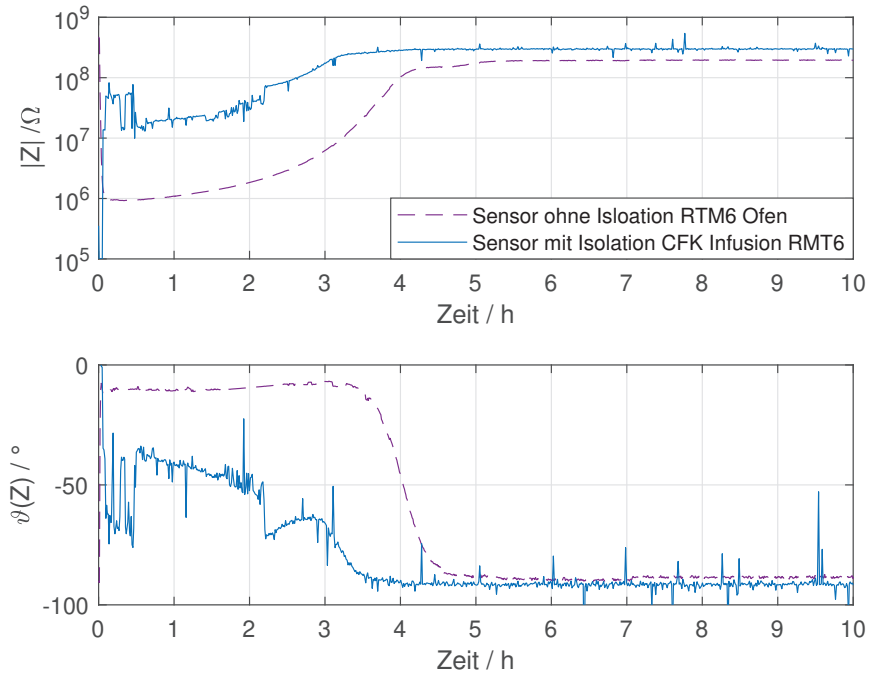


Abbildung 6.13: Impedanz über der Zeit für $31,6\,Hz$ während der Aushärtung von RTM6 bei $120°C$ im Ofen und nach der Infusion von Kohlefaserverbundwerkstoff ebenfalls bei $120°C$.

Großgeräte betrieben werden. Außerdem mussten die Zuleitungen auf Grund der räumlichen Gegebenheiten auf etwa $1,5\,m$ verlängert werden. Des Weiteren war keine Messerde vorhanden. Es ist somit mit wesentlich stärkeren elektromagnetischen Störungen zu rechnen. Zusätzlich gibt es in diesem Versuch die Kohlefasern die leitfähig sind.

Zu Beginn der Messung zeigt die Impedanz einen rein resisitiven Anteil. Zu diesem Zeitpunkt hat das Harz den Sensor noch nicht erreicht. Zu erwarten war somit, wie bei den vorherigen Messungen, ein kapazitives Verhalten. Die Messung deutet somit darauf hin, dass es durch die Kompression der Fasern zu einem Kurzschluss gekommen ist. Die Isolierung des Sensors, der Kontaktstellen oder der Drähte hat somit an einer Stelle einen Defekt. Sobald das Harz jedoch am Sensor ankommt steigt die Amplitude und die Phase dreht sich von $0°$ auf etwa $-60°$. Innerhalb der ersten halben Stunde springt die Messung jedoch noch sehr stark. In diesem Zeitraum fließt das Harz durch die Fasern, Anguss und Abguss sind geöffnet. Der Anguss wird nach diesem Zeitraum geschlossen. Der Massentransport oberhalb des Sensors scheint die Impedanzmessung hier stark zu beeinflussen. Nach dieser Zeit wird die Phase noch einmal kleiner genauso wie die Amplitude. Nach diesen ersten ca. $30\,min$ ist der Verlauf der Impedanz, bis auf die durch das Rauschen bedingten Peaks, wieder ähnlich zu dem im reinen Harz gemessenen Verlauf.

In Abb. 6.13 sind die Impedanzverläufe der Härtung im Ofen bei 120°C und der Infusion bei 120°C bei einer Frequenz von 31,6 Hz über die Zeit dargestellt. Die Messung im Ofen ist dabei zeitlich so verschoben, dass der Zeitpunkt 0 h jetzt der ist an dem das Harz aufgetragen wird. Vergleicht man beide Amplituden der Impedanz zeigt sich, dass der zeitliche Verlauf ähnlich ist. Der Endwert des Sensors im Ofen ist etwas geringer. Die Änderungen des Sensorsignals im Ofen sind deutlich größer. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass für die Messungen im Harz ohne Fasern ein Sensor ohne Topisolationsschicht verwendet wurde, während diese bei dem Sensor welcher in Kohlefasern eingebettet wurde notwendig war. Die Topisolation reduziert die Sensitivität des Sensors. Auch bei der Betrachtung der Phase ist der Einfluss der Topsisolation zu erkennen. Während sich bei der Messung im reinen RMT6 ohne Isolationsschicht die Phase zu Beginn der Messung bis auf $-10°$ dreht, ist die minimale Phasendrehung bei der Messung mit Isolationsschicht bei etwa $-35°$. Dieses kommt dadurch zustande, dass ein Teil der Impedanz durch die Isolationsschicht beeinflusst wird, die sich während des Aushärtungsprozesses nicht ändert. Insgesamt zeigt sich, dass die Messungen im reinen RTM6 und dem Infusionsverfahren mit RMT6 vergleichbar sind. Die Messungen während der Infusion zeigen jedoch deutlich mehr Schwankungen aufgrund der Umgebungsbedingungen.

6.2.2 Cytec 977-2

Im Folgenden soll die Sensoreinbettung im Pressverfahren untersucht werden. Das Pressverfahren hat im Gegensatz zum Infusionsverfahren den Vorteil, dass die Qualität des Faserverbundes in der Regel höher ist (siehe Kapitel 2.2.4). Aus diesem Grund werden alle Proben für mechanische Tests in diesem Verfahren hergestellt (siehe Kapitel 3). Im Pressverfahren wird mit Prepregs gearbeitet (siehe Abschnitt 2.2.3) . Hier werden zwei verschiedene Materialien dieses Typs untersucht. Zunächst wird das Pregpreg mit dem Harz Cytec 977-2 des Herstellers Cytec untersucht. Das Epoxidharz härtet nach Herstellerangaben bei einer Temperatur von 177°C aus und benötigt etwa 100 min für die Aushärtung. Die maximale Servicetemperatur liegt bei 126°C − 138°C. Das Harz ist somit auch für Anwendungen im Luftfahrtbereich geeignet. Es wurde speziell zur Verwendung in Autoklav und Pressprozessen entwickelt. In den nachfolgenden Versuchen wird immer ein UD Prepreg mit Fasern des Typs HTS40 der Firma Toho Tenax verwendet. Es wird auf einer Rolle mit Breite 30 cm geliefert. Von dieser Rolle können dann Zuschnitte gemacht werden.

Hier werden Platten der Größe 60 cm x 60 cm mit einer Dicke von 2 mm hergestellt. Dazu werden jeweils 60 cm von der Rolle abgeschnitten und zwei Zuschnitte nebeneinander platziert. Insgesamt werden 8 Lagen benötigt um die Dicke zu erreichen. Die Prepregs werden auf einer Aluminiumplatte platziert. Um den Faserverbund später von der Platte ablösen zu können, wird sie entweder mit Trennmittel getränkt oder es wird eine Teflonfolie zwischen Platte und Fasern gelegt. Darauf werden dann die Prepreglagen geschichtet. Wichtig ist dabei, dass die Ausrichtung der Lagen zueinander präzise erfolgt um eine einheitliche Faserrichtung zu

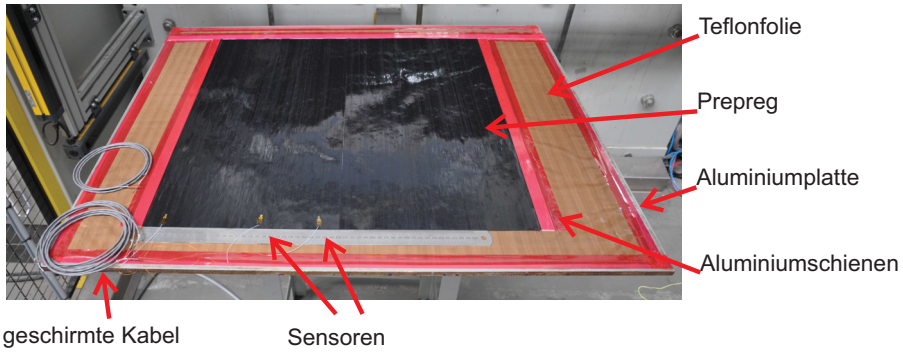


Abbildung 6.14: Foto der Herstellung einer Faserverbundplatte. Die Prepregs werden prepariert.

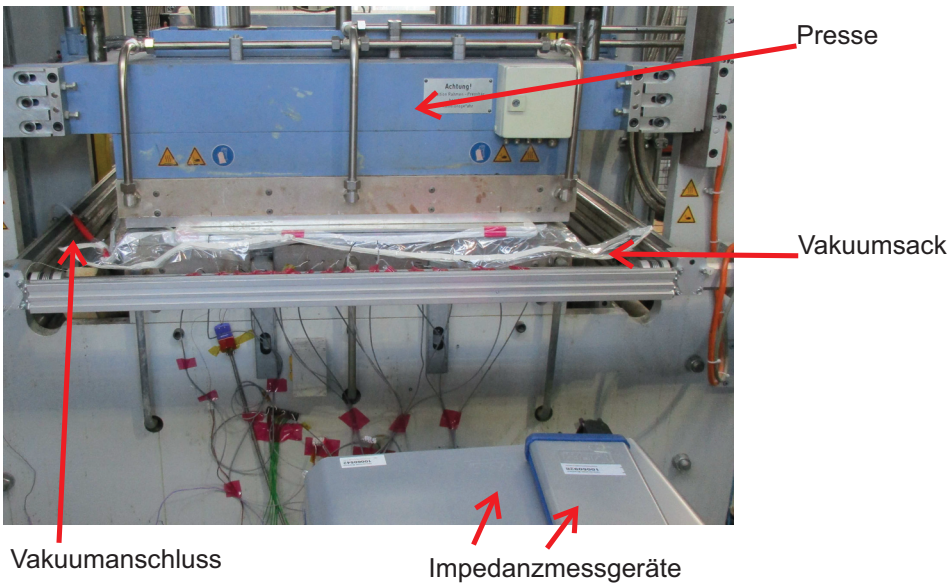


Abbildung 6.15: Foto der Herstellung einer Faserverbundplatte. Der gesamte Aufbau befindet sich in der Presse.

erreichen. Während des Ablegens der Lagen können dazwischen die Sensoren eingebracht werden. In Abb. 6.14 ist der Aufbau dargestellt. Auf den Lagenaufbau kommt eine weitere Aluminiumplatte. Damit die Faserverbundplatte ihre gewünschte Form behält, sollten zwischen die beiden Aluminiumplatten Abstandshalter der Dicke $2\,mm$ gebracht werden. Ideal sind dabei Aluminiumschienen die die komplette Platte umfassen. Um die Kabel der Sensoren aus der Platte zu bringen, sollten an diesen Stellen kleine Kanäle in den Schienen realisiert werden. Wird diese Form der Abstandshalter nicht verwendet, führt es dazu, dass im Pressprozess die Fasern mit dem Harz auseinander fließen. Der gesamte Aufbau wird in der Presse platziert und zusätzlich in eine Vakuumfolie verpackt und evakuiert. Das reduziert den Anteil der Lufteinschlüsse. Anschließend werden alle Sensoren mit den Messgeräten verbunden. In Abb. 6.15 ist der gesamte Aufbau in der Presse gezeigt. Die Presse wird zunächst soweit geschlossen, dass beide Pressenplatten mit den Aluminiumplatten Kontakt haben. Dann wird die Temperatur auf $180°C$ eingestellt. Wenn der Punkt der minimalen Viskosität erreicht ist, etwa nach $30\,min$, wird der Pressendruck auf $8\,bar$ erhöht. Nach etwa $4-5\,h$ wird die Presse ausgestellt. Die Pressenplatten bleiben dabei mit den Aluminiumplatten in Kontakt und der Aufbau verbleibt weitere $10-12\,h$ in der Presse zum Abkühlen.

Es wurden mehrere Platten dieses Typs hergestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Platten durch Herstellungsmonat und -jahr gekennzeichnet. Pro Monat wurde maximale eine Platte eines Typs hergestellt.

In Abb. 6.16 ist die Amplitude und Phase der Impedanz über die Zeit für ausgewählte Frequenzen der Messung April18 Sensor A4Z1bS2 dargestellt. Diese Messung ist beispielhaft für die Aushärtung von Cytec 977-2 ausgewählt, Grafiken weiterer Messungen befinden sich im Anhang A.1. Im dargestellten Frequenzbereich zeigen die Messungen bei allen Frequenzen ein ähnliches Verhalten. Bei $100\,Hz$ zeigt sich ein höheres Rauschen als bei den anderen Frequenzen. Dieses lässt sich darauf zurückführen, dass es sich um ein Vielfaches der Netzfrequenz handelt und somit bei dieser Frequenz verstärkt mit Rauscheinkopplungen zu rechnen ist. Der Verlauf der Amplitude entspricht hier dem theoretischen Verlauf (siehe Abschnitt 4.2.4.3). Nach etwa $10\,min$ wird die Temperatur erhöht. Das führt zu einer sinkenden Amplitude und einer Phasendrehung in Richtung $0°$ durch die steigende Ionenbeweglichkeit. Etwa $30\,min$ nachdem die Temperatur erhöht wurde ist die minimale Ionenviskosität erreicht. Anschließend steigt die Amplitude wieder an und die Phase dreht sich Richtung $-90°$ zurück. In dieser Zeit schreitet die Vernetzung der Moleküle voran bis nach etwa $1,5\,h$ keine Änderungen mehr im Signal zu erkennen sind. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Vernetzung abgeschlossen.

Um mehrere Aushärtemessungen zu vergleichen wird die Frequenz $31,6\,Hz$ gewählt. In Abb. 6.17 sind verschiedene Messungen der Aushärtung von Cytec 977-2 bei dieser Frequenz dargestellt. Betrachtet man die Amplitude der Impedanz zeigen alle Messung ein ähnliches Verhalten. Auffällig sind die Messungen der beiden Sensoren der Platte November17. Im Gegensatz zu den anderen Messungen dreht sich die Phase hier erst nach etwa $5,5\,h$ wieder zurück auf $-90°$.

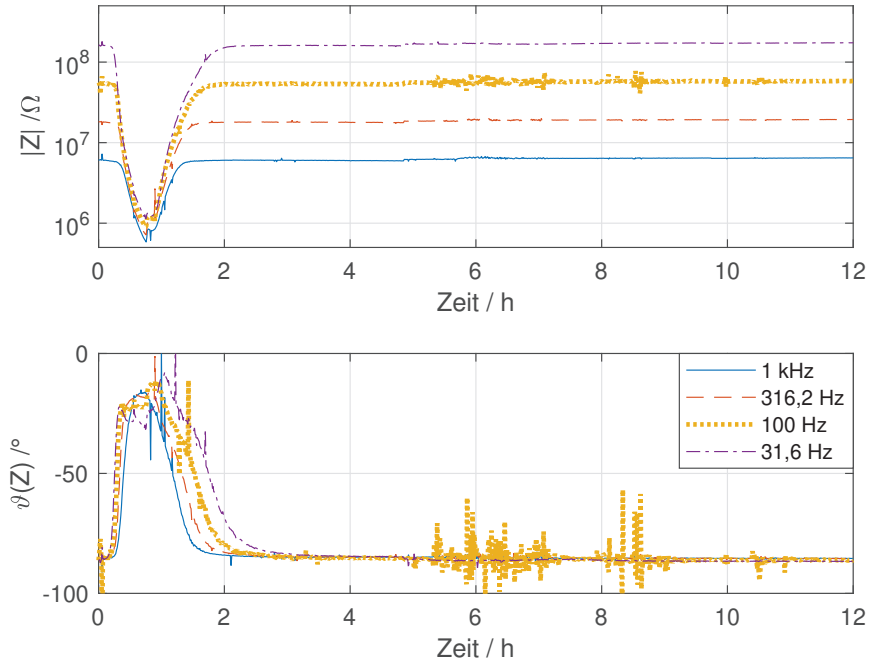


Abbildung 6.16: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung einer Faserverbundplatte mit Matrixharz Cytec im Pressverfahren, Platte April 18.

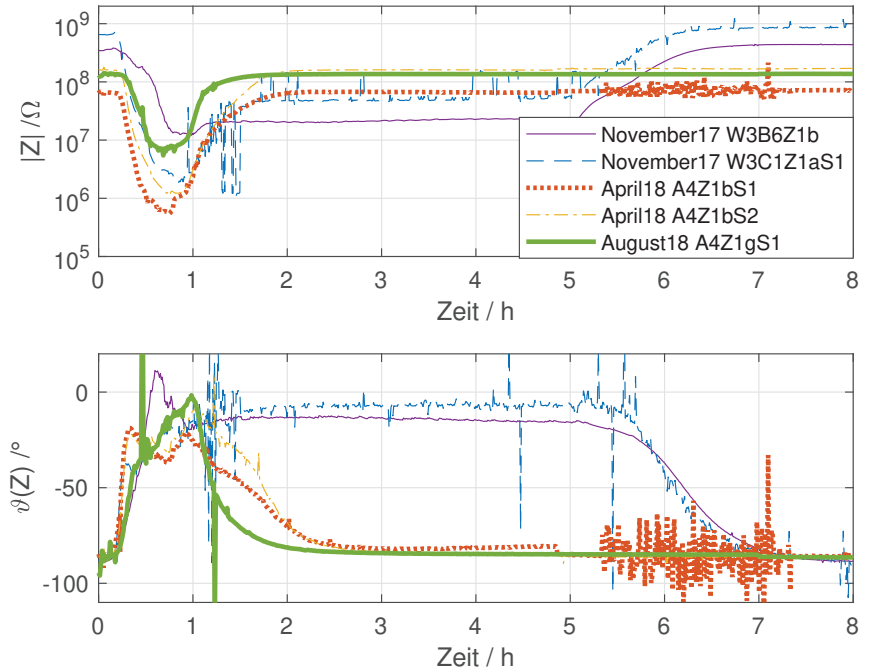


Abbildung 6.17: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung von Faserverbundplatten mit Matrixharz Cytec. Messungen verschiedener Sensoren aus verschiedenen Platten werden verglichen.

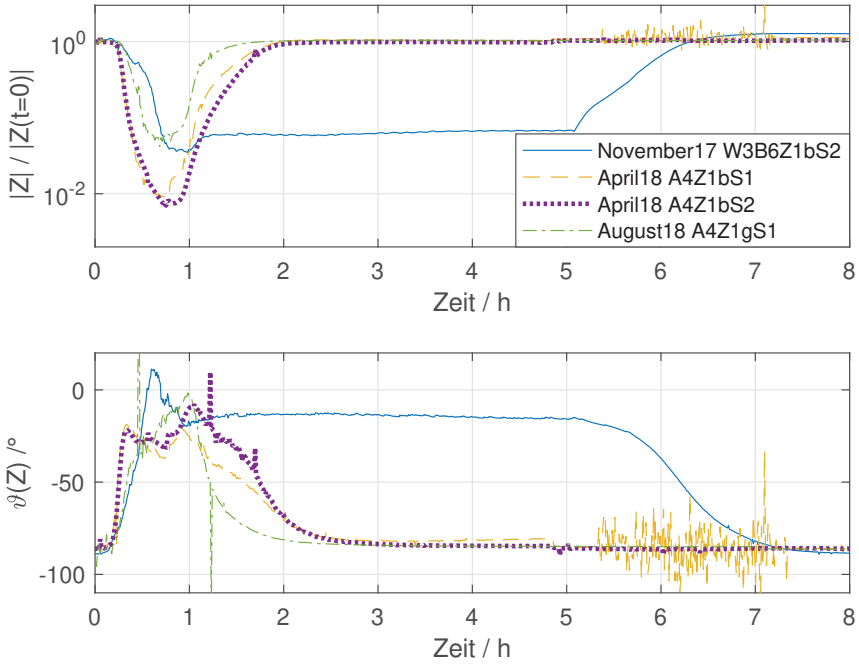


Abbildung 6.18: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung von Faserverbundplatten mit Matrixharz Cytec. Messungen aus verschiedenen Platten werden verglichen und werden dazu auf den Anfangswert normiert.

Zu diesem Zeitpunkt wurde die Presse ausgestellt und die Temperatur sinkt somit langsam wieder. Auch die Amplitude steigt an dieser Stelle wieder an. Alle Messungen haben eine leicht unterschiedliche Ausgangsimpedanz. Das ist auf die leicht unterschiedlichen Widerstände in den Zuleitungen und Kontaktstellen zurückzuführen. Außerdem werden hier auch verschiedene Designs verwendet, die somit auch zu anderen Ausgangsimpedanzen führen (siehe Abschnitt 5.1). Um die Änderungen während der Aushärtung noch besser vergleichen zu können, werden die Impedanzen auf die Ausgangsimpedanz normiert. In Abb. 6.18 sind diese normierten Messungen zu sehen. Zur Übersichtlichkeit werden die zwei Messungen der Platten November17 und April18 weggelassen, da sie etwas stärker verrauscht sind und ansonsten sehr ähnlich der Messung des jeweils zweiten Sensors der gleichen Platte sind. Vergleicht man die Amplitudenänderungen der verschiedenen Messungen miteinander, lässt sich erkennen, dass die zwei Messungen der Platte April 18 sehr ähnlich sind während die Amplitude der Messungen November17 und August18 sich nur in geringerem Umfang ändert. Möglich Erklärungen sind tatsächliche Unterschiede im Materialverhalten, wahrscheinlicher aber ist es, dass die Unterschiede mit den Sensoren und dem Messsystem zusammenhängen. Die Sensoren für die unterschiedlichen Platten stammen in diesem Fall auch von verschiedenen Wafern. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Topisolationsschicht nicht immer exakt die gleiche Dicke hat. Ist die Dicke etwas größer, wird die gemessene Amplitudenänderung etwas geringer ausfallen.

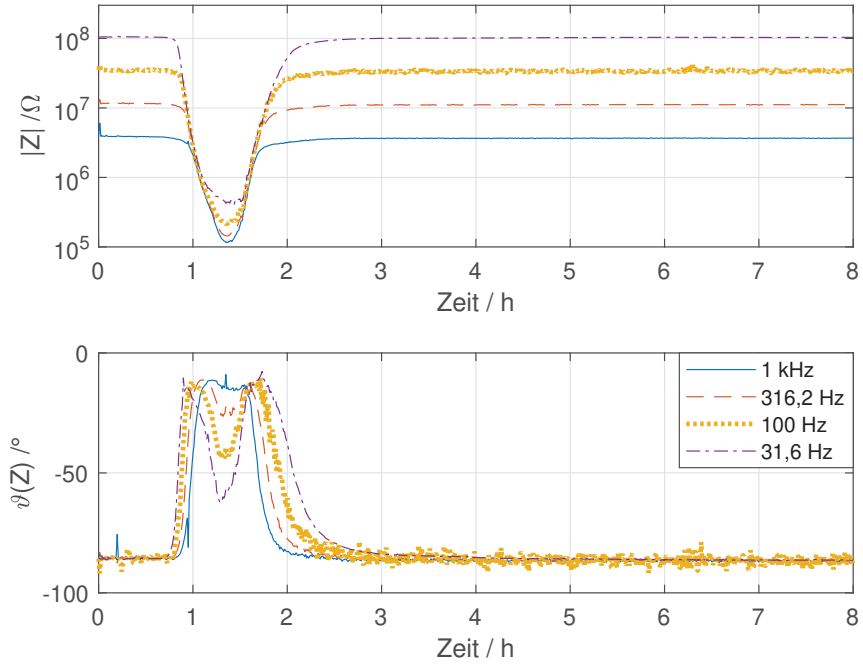


Abbildung 6.19: Impedanz über der Zeit für verschiedene Frequenzen während der Aushärtung einer Faserverbundplatte mit Matrixharz M21 vom Juni18.

6.2.3 M21

Im Folgenden wird die Aushärtung des Matrix Harzes M21 untersucht. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein Harz, welches in Form von Prepregs vorliegt. Der Herstellungsprozess ist dabei mit dem von Cytec 977-2 identisch. In Abb. 6.19 ist die Impedanz eines Sensors über die Zeit für mehrere Frequenzen dargestellt. Insgesamt fällt auf, dass diese Messungen sehr rauscharm sind. Die Abschirmung, über die Erdung der Metallplatte der Presse und die geschirmten Kabel hat hier sehr gut funktioniert. Die Presse wurde hier erst nach etwa 45 min der Messzeit angestellt. Etwa 2 h nach Einschalten der Presse zeigt die Impedanz keine Änderung mehr, die Aushärtung ist abgeschlossen. Bei dieser Messung lässt sich auch keine Änderung der Impedanz zum Zeitpunkt des Ausschaltens der Presse beobachten. Das unterstützt die These, dass die Schirmung der Sensoren und die elektrische Entkopplung zwischen Presse und Aluminiumplatten hier optimal war.

Betrachtet man die Amplitude der Impedanz zeigt sich hier der typische Aushärteverlauf (siehe Abschnitt 4.2.4.3). Nach Erhöhen der Temperatur sinkt die Amplitude, da die Viskosität ebenfalls sinkt und Ladungsträger sich so freier im Material bewegen können. Dann setzt die Vernetzung ein, die Viskosität steigt und die Beweglichkeit sinkt. Das Verhalten ist hier für alle gemessenen Frequenzen sehr ähnlich.

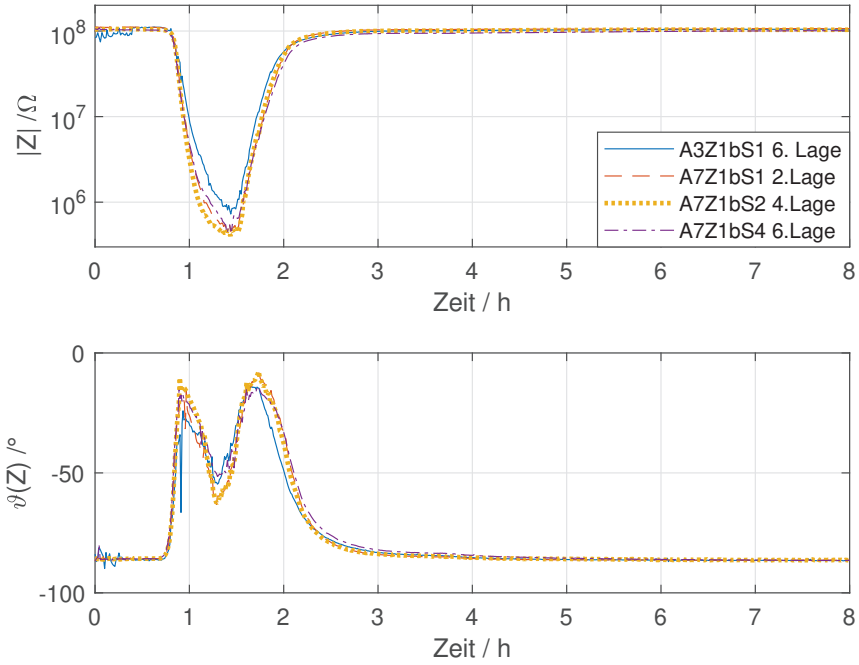


Abbildung 6.20: Impedanz über der Zeit für bei 31,6 *Hz* während der Aushärtung von M21 Juni18, Vergleich mehrerer Sensoren die in einer Platte platziert sind.

Die Phase der Impedanz zeigt nach Erhöhung der Temperatur auch das typische Verhalten und dreht sich in Richtung 0°. Die Phasendrehung ist bedingt durch die sinkende Viskosität und die steigende Beweglichkeit der Ladungsträger. Allerdings zeigt sich hier im nächsten Zeitabschnitt ein anderes Verhalten als es zuvor bei den Polymeren gemessen wurde. Die Phase dreht sich in dem Bereich wo die Amplitude ihr Minimum erreicht, zunächst in Richtung −90° und dann wieder zurück auf ihren maximalen Wert. In diesem Zeitraum ist das Material sehr flüssig und noch nicht vernetzt. Ein Massentransport von geladenen Teilchen bis zu den Elektroden ist möglich. Dadurch beginnt eine Doppelschicht zu entstehen. Das führt zu einer Phasendrehung in Richtung −90° (siehe Abschnitt 4.2.4.2). Dem entgegen wirkt jedoch die einsetzende Reaktion des Harzes und die darauffolgende Vernetzung die einen Massentransport bis zu den Elektroden verhindert. Ein Ladungstransport ist jedoch weiterhin möglich. Dadurch dreht sich die Phase wieder in Richtung 0°. Schreitet die Vernetzung weiter fort, zeigt sich das typische Verhalten. Durch die weitere Vernetzung wird auch der Ladungstransport immer weiter eingeschränkt und die Phase dreht sich auf −90°.

In Abb. 6.20 ist die Impedanz über die Zeit bei einer Frequenz von 31,6 *Hz* für verschiedene Sensoren die in der gleichen Faserverbundplatte eingebettet sind dargestellt. Die Sensoren sind dabei in den Lagen 2, 4 und 6 von insgesamt 8 Lagen eingebetten worden. Die Impedanzverläufe zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Anhand dieser Messungen kann nicht festgestellt werden, dass sich über die Dicke der Platte ein unterschiedliches Aushärteverhalten zeigt. Das

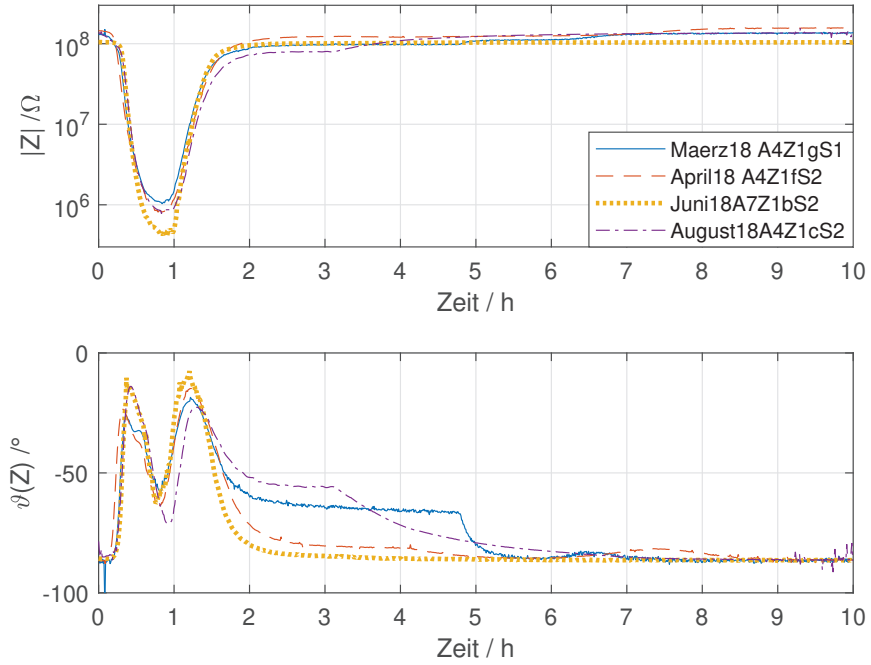


Abbildung 6.21: Impedanz über der Zeit bei 31,6 Hz während der Aushärtung von M21 von verschiedenen Platten. Alle Sensoren sind auf Lage 4, d.h. mittig in der Platte platziert.

lässt sich durch die geringe Dicke der Platte erklären. Zeitliche Verzögerungen durch die Wärmeübertragungen sind so gering, dass sie mit dem hier verwendetem Messaufbau nicht erfasst werden können.

In Abb. 6.21 ist ein Vergleich der Impedanzen von Sensoren, die in verschiedenen Platten eingebettet sind, dargestellt. Die Impedanz ist bei einer Frequenz von 31,6 Hz gezeigt. Die Sensoren sind alle in der vierten Lage, also in der Mitte der Platte, eingebettet. Die Messungen sind so verschoben, dass das Anschalten der Presse für alle Messungen bei etwa 5 min nach Beginn der Messungen liegt. Alle Impedanzen zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Das demonstriert, dass die Messungen reproduzierbar sind. Leichte Abweichungen lassen sich vor allem in der Phase nach etwa 2 h beobachten. Die Messungen von April und Juni laufen auf den Wert $-90°$ und zeigen im weiteren Verlauf keine Änderung mehr. Die Messungen vom März und August hingegen bleiben zunächst konstant bei einer Phase zwischen $-50°$ und $-90°$ und laufen erst nach dem Abschalten der Presse (welches hier zu unterschiedlichen Zeitpunkten ist) auf einen Wert von $-90°$. Diese Unterschiede lassen sich im Wesentlichen durch die Schirmung der Sensoren erklären. Es wurde versucht, die zum Pressen verwendeten Aluminiumplatten über einen eingeklemmten Draht zu Erden. Auf Grund der Methode des Klemmens ist es möglich, dass nicht in allen Fällen beide Platten ein guten Kontakt zum Erdungsdraht hatten.

6.3 Zusammenfassung

Mit den hergestellten miniaturisierten Sensoren ist es möglich die Aushärtung von verschiedenen Duromere zu messen. Während der Aushärtung können die spezifischen Punkte, also der Gelpunkt und die Verglasung, mit der Impedanzmessung identifiziert werden. Der grobe Verlauf der Amplitude und Phase der Impedanz ist dabei für alle Aushärtungen ähnlich. Die Details der Verläufe sind jedoch je nach spezifischem Material verschieden. Sehr deutlicher Unterschied ist die Dimension der Zeit. Die schnellste hier untersuchte Aushärtung war bereits nach 15 *min* beendet und die längste erst nach etwa 10 *h*. Außerdem zeigt die Impedanz verschiedene Details in den Verläufen. Beispielsweise lässt sich in der Phase ein leichter Unterschied im Verlauf erkennen wenn man die beiden untersuchten Prepregharze betrachtet. Er zeigt in diesem Fall die unterschiedliche Ionenkonzentration.

Ein Teil der Messungen hat einen relativ hohen Rauschanteil. Es hat sich gezeigt, dass geschirmte Kabel für den Informationstransfer außerhalb des Faserverbunds in Kombination mit der Erdung der Metallplatten in der Presse, das Rauschen signifikant reduziert.

Beim Vergleich der Messungen mit verschieden Sensoren zeigt sich außerdem, dass die Absolutwerte nicht direkt vergleichbar sind. Die Verläufe über die Zeit sind jedoch vergleichbar und liefern die zur Überwachung notwendigen Informationen.

7 Feuchteaufnahme

In einigen Einsatzbereichen sind Faserverbundwerstoffe starken Feuchtigkeitseinflüssen ausgesetzt. In Seefahrtsanwendungen ist es eine dauerhaft hohe Feuchte während in der Luftfahrt auch stark wechselndes Klima eine Rolle spielt. Die Änderungen des Langzeitverhaltens von Faserverbundwerkstoffen sind neben der mechanischen Belastung wesentlich durch die Feuchteaufnahme bestimmt. Die Polymermatrix des Faserverbundwerkstoffes nimmt Wasser auf. Die Wasseraufnahme der Fasern kann im Gegensatz dazu vernachlässigt werden [13]. Durch die Wasseraufnahme verändern sich die Eigenschaften der Matrix aber auch der Matrix-Faserwechselwirkung [117]. Eine sehr moderate Wasseraufnahme ist überwiegend vorteilhaft, da die Steifigkeit der Polymermatrix reduziert wird [13]. Allerdings ist sie bei der Konstruktion zu berücksichtigen, da das Material an Masse zunimmt, der elektrische Widerstand sinkt und die Wärmeleitfähigkeit zunimmt. Insgesamt ist eine stärkere Feuchteaufnahme jedoch als kritisch für den Faserverbund anzusehen. Durch die Wasseraufnahme kommt es zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur T_g [118, 119], da die Van-der-Waals-Bindungskräfte zwischen den Polymerketten durch die Eindiffusion von Wasser gestört werden [120]. Dieses kann zu einer starken Reduzierung der Festigkeit führen, wobei besonders die Parameter quer zur Faserrichtung, wie Druckfestigkeit und interlaminare Scherkraft, beeinflusst werden [118, 121]. Zweiter Faktor der das Material schwächt, ist der hydrothermische Stress im Material der durch die unterschiedliche Wasseraufnahme in Fasern und Matrix entsteht [122]. Durch die Veränderungen in der Polymermatrix werden zudem die Grenzflächen zwischen Fasern und Matrix geschädigt, welches zu einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen kann [123].

Um einem Versagen des Faserverbundwerkstoffes durch Feuchteaufnahme entgegenzuwirken, ist es somit wichtig den Feuchtegehalt im Material zu kennen. Die Standardmethode um den Feuchtegehalt zu bestimmen, ist eine Auslagerung in feucht-warmer Umgebung [124, 125], Wasser oder Seewasser [120, 121, 119] und Bestimmung der Massenzunahme. Wird die Massenzunahme über die Zeit aufgezeichnet und bis zu einem Sättigungswert gemessen, lässt sich daraus die Diffusionskonstante und der Sättigungsfeuchtegrad bestimmen. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig und bietet keine direkte Überwachung eines komplexen Bauteils im Einsatz. Salas et. al. haben deswegen die Möglichkeit der Feuchteüberwachung durch materialintegrierte Sensoren geprüft [126]. Es wurden dabei ein kommerzieller kapazitiver und ein kommerzieller resisitiver Sensor untersucht und gezeigt, dass beide Sensoren in der Lage sind die Feuchteaufnahme in Material zu messen. Allerdings sind diese Sensoren von ihren

geometrischen Abmessungen so groß, dass auf Grund der in Kapitel 3 erzielten Erkenntnisse davon auszugehen ist, dass sie die mechanischen Eigenschaften des Materials signifikant stören.

Durch das Eindiffundieren des Wassers ändern sich auch die dielektrischen Eigenschaften der Matrix. Dielektrische Messungen eignen sich somit auch um den Feuchtgehalt zu bestimmen [127, 128]. Im Speziellen werden auch dielektrische Sensoren zur Messung von Feuchte eingesetzt [102]. Es wurden eine Reihe von Feuchtesensoren vorgestellt, die auf Interdigital Strukturen basieren [53]. Dabei wird zumeist auf einer Interdigital Struktur ein Material aufgebracht, dass ein bekanntes Maß an Feuchte aufnimmt. Bei diesen Schichten kann es sich um Polymere [129, 130, 131] oder mikroporöse Materialien [132, 133] handeln. Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, hängt die Impedanz der Interdigitalstruktur von der Geometrie und den dielektrischen Parametern des umgebenen Materials ab. Um solche Sensoren in ein Material zu integrieren, müssen sie zum einen den Einbettungsprozess überstehen und zum anderen in der Lage sein die Feuchte auch im Material zu bestimmen. Dieses ist nur möglich, wenn die verwendete Schicht mit dem Umgebungsmaterial im Gleichgewicht steht. Eine Messung mit einem solchen Sensor wäre somit nur eine indirekte Messung des Feuchtegehalts im Material. Die hier hergestellten und in den Faserverbund eingebetteten Sensoren messen hingegen direkt die Änderungen im Material.

7.1 Theorie

Die Adsorption von Wasser in das Matrixmaterial des Faserverbundwerkstoffes lässt sich durch Diffusion beschreiben. Ein Ansatz der erfolgreich für die Beschreibung der Diffusion von Wasser in Duromeren als Matrixmaterial verwendet wurde basiert auf den Fick'schen Gesetzen [122, 123, 38]. Trifft man die Annahmen, dass die Diffusion hauptsächlich über die Plattenober- und -unterseiten erfolgt, lassen sich die Gesetze in eindimensionaler Form anwenden. Das erste Fick'sche Gesetz lautet somit [13]

$$\dot{m} = -D\frac{\partial c}{\partial z}, \tag{7.1}$$

wobei $\dot{m}$ der Massenstrom durch eine Fläche ist, D die Diffusionskonstante, c die Konzentration und z die Koordinate zwischen den gegenüberliegenden Flächen. Die Konzentration c lässt sich aus der Dichte des trockenen Materials ρ und dem Feuchtegehalt M berechnen

$$c = M \cdot \rho. \tag{7.2}$$

Um die Feuchteverteilung im Laminat zu berechnen kann das zweite Fick'sche Gesetz in der eindimensionalen Form verwendet werden [13]

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \tag{7.3}$$

Eine Lösung der Fick'schen Gesetze ist für den Fall der zweiseitigen Diffusion in eine Platte [123]

$$\frac{c - c_i}{c_m - c_i} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{(2j+1)}\sin\frac{(2j+1)\,\pi z}{d}\exp\left[-\frac{(2j+1)^2\,\pi^2 D_z t}{d^2}\right], \tag{7.4}$$

wobei c_i die initiale Konzentration in der Platte ist und c_m die maximale Konzentration. d beschreibt die Dicke der Platte und D_z ist hier der Diffusionkoeffizient in Plattendickenrichtung, die hier mit z bezeichnet wird. Mit Hilfe dieser Lösung lässt sich die Konzentration an jedem Ort zu jeder Zeit näherungsweise bestimmen. Im Allgemeinen lässt sich eine Ortsauflösung in der Messung jedoch nur schwer realisieren. Will man die theoretischen Werte mit der Gesamtmassenzunahme vergleichen, muss die Konzentrationszunahme im gesamten Bauteil berücksichtigt werden. Dazu wird Gleichung 7.4 über den Ort integriert, es ergibt sich somit

$$\frac{m - m_i}{m_m - m_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp\left[-(2j+1)^2\,\pi^2\left(\frac{D_z t}{d^2}\right)\right]}{(2j+1)^2}, \tag{7.5}$$

m_i ist das initiale Gewicht der Feuchtigkeit in der Probe und m_m das Gewicht der Feuchte im gesättigten Zustand. Genähert werden kann diese Reihe durch die folgenden Gleichung [123]

$$\frac{M(t)}{M_{max}} \approx 1 - \exp\left[-7.3\left(\frac{D\cdot t}{d^2}\right)^{0.75}\right]. \tag{7.6}$$

M_{max} ist der maximale Wassergehalt. Misst man den Wassergehalt lässt sich mit Hilfe dieser Gleichung die Diffusionskonstante näherungsweise bestimmen.

Durch die Diffusion des Wassers in die Matrix ändern sich die dielektrischen Eigenschaften der Matrix. Betrachtet man das Modell aus Abschnitt 4.3 zeigt sich, dass die Impedanz nur von der Geometrie und den dielektrischen Parametern abhängt. Unter der Annahme, dass die Geometrie konstant bleibt, ändert sich die Impedanz somit in Abhängigkeit der Menge des eindiffundierten Wassers.

7.2 Simulationen

Zum Vergleich mit den Messwerten wird ein FE-Modell der Wasseraufnahme in COMSOL Multiphysics erstellt. Mit diesem Modell sollen der zeitliche und räumliche Verlauf der Was-

Tabelle 7.1: Eigenschaften des verwendeten M21 Prepreg Materials

Materialeigenschaft	Symbol	Wert	Quelle
Fasereigenschaften T800S			
Dichte	ρ_f	$1,8\,g/cm^3$	Datenblatt Torayca [134]
Durchschnittlicher Faserdurchmesser	d_f	$5\,\mu m$	Datenblatt Torayca
Zug-E-Modul	E_f	$294\,GPa$	Datenblatt Torayca
Zugfestigkeit	σ_{fu}	$5,8\,GPa$	Datenblatt Torayca
Bruchdehnung	γ_{fu}	2 %	Datenblatt Torayca
Harzeigenschaften M21 Hexcel			
Dichte	ρ_m	$1,28\,g/cm^3$	Datenblatt HexPly [135]
Zug-E-Modul	E_m	$3,5\,GPa$	Datenblatt HexPly
Zugfestigkeit	σ_{mu}	$147\,MPa$	Datenblatt HexPly

seraufnahme in einer CFK Platte berechnet werden. Es wird hierbei ein vereinfachtes Modell erstellt, welches von einem homogenen und isotropen Material ausgeht. Dazu wird eine Platte der gleichen Geometrie, wie sie auch im Auslagerungsversuch vorhanden ist, erstellt. Für die Betrachtung der Feuchtediffusion ist besonders die Dichte des Materials wichtig. Sie wird anhand der Mischungsregel aus den Dichten der Fasern ρ_F und der Matrix ρ_M berechnet. Der jeweilige Anteil wird aus dem Faservolumengehalt φ bestimmt. In der Simulation soll dabei die Berechnung für das Matrixharz M21 durchgeführt werden. Die exakte Bezeichnung des verwendeten Prepregs lautet HEXPLY M21-34-268T800S-ATL300LAU. Der erste Teil des Namens gibt dabei den Harztyp, hier M21 der Firma Hexcel, an. Die 34 in der Kennung besagt, dass das Prepreg einen Harzmassengehalt von 34 % hat. Der Fasertyp ist hier T800S der Firma Torayca. In Tab. 7.1 sind die Eigenschaften des Harzes und der Fasern angegeben. Da für die Berechnung der Dichte der Faservolumengehalt φ und der Massenanteil ψ benötigt wird, muss zunächst zwischen beiden umgerechnet werden [13]

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{1-\psi}{\psi} \cdot \frac{\rho_F}{\rho_M}}. \tag{7.7}$$

Mit Hilfe des so berechneten Faservolumengehaltes von etwa $\varphi_{M21} = 58\,\%$ wird die Dichte berechnet [13]

$$\rho_{prepregM21} = \varphi_{M21}\rho_F + (1 - \varphi_{M21})\,\rho_M = 1,58\,\frac{g}{cm^3}. \tag{7.8}$$

Um die Feuchtediffusion im Material zu simulieren, werden in COMSOL die physikalischen Module „Transport of Diluted Species“ und „Solid Mechanics“ ausgewählt. Beide Module können über „Multiphisycs Hygroscopic Swelling“ gekoppelt werden. Diese Kopplung ist nötig um nicht nur den Verlauf der Feuchtediffusion sondern auch die relative Massenzunahme zu ermitteln. Entscheidender Parameter für die Diffusion ist der Diffusionskoeffizient des Materials der im Bereich des Moduls „Transport of Diluted Species“ eingegeben wird. Es wird

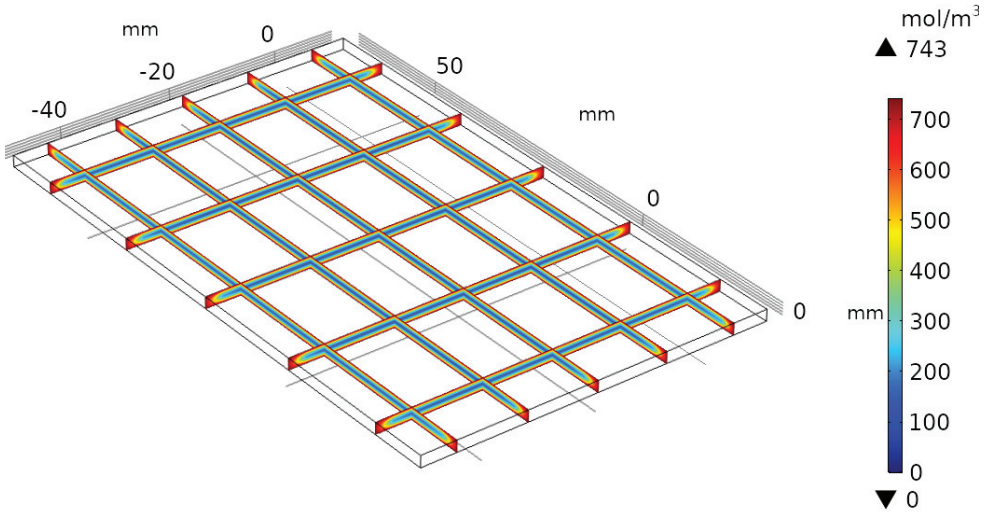


Abbildung 7.1: Simulation des Feuchtegehalts nach 5 Tagen am Beispiel der Dimension der Probe MM1 aus Platte April18 mit Matrixmaterial M21. Es sind Querschnitte durch die Probe gezeigt.

hier der aus den gemessenen Massenänderungen ermittelte Diffusionskoeffizient eingetragen. Das Material ist somit für den Prozess der Diffusion definiert. Im Folgenden müssen die Randbedingungen festgelegt werden. Es wird davon ausgegangen, dass zu Beginn der Simulation die Wasserkonzentration im Material $0\,\frac{g}{mol}$ ist. Am Rand der Probe hingegen liegt die maximale Konzentration vor. Im nächsten Schritt muss somit aus der gemessenen Massenänderung die maximale Wasserkonzentration in $\frac{g}{mol}$ berechnet werden. Dazu wird als erstes die absolute Massenzunahme und das Volumen der betrachteten Probe berechnet. Hier wird die Probe „Platte April M21 MM1“ gewählt. Die Massenzunahme m_w beträgt hier $0,16574\,g$ (Präzision der Waage $0,01\,mg$) und das Volumen der Probe $V_{P1} = 12,394\,m^3$. Daraus ergibt sich eine Wasserkonzentration von $c_w = 13372,8\,\frac{g}{m^3}$. Die Molmasse von Wasser ist $18\,\frac{g}{mol}$. Daraus folgt eine Konzentration von $c_{wmol} = 743\,\frac{mol}{m^3}$. Diese Konzentration wird in das Modell als Randbedingung gegeben.

In Abb. 7.1 ist das Konzentrationsprofil in der Platte nach einer Diffusionszeit von 5 Tagen dargestellt. An den Rändern gibt es dabei einen Bereich in dem die Konzentration schon nahe dem Maximalwert ist, während in der Mitte der Platte zu diesem Zeitpunkt noch kaum Wasser zu finden ist. Um den zeitlichen Verlauf der Diffusion besser darstellen zu können, werden in der Mitte der Platte (bezogen auf die x-y Fläche) 3 Punkte gesetzt. Der erste direkt auf der Oberfläche, der zweite nach einem Viertel der Plattendicke h_{pCFK} und der Dritte nach der Hälfte der Plattendicke. In Abb. 7.2 ist die Konzentration über die Zeit an diesen drei Punkten der Platte dargestellt.

Der Punkt an der Oberfläche hat hier von Anfang an die maximale Konzentration der Feuchte. Dieses entspricht der zuvor festgelegten Randbedingungen. Der Punkt bei ein Viertel der Dicke zeigt nach etwa einem halben Tag erste Konzentrationsänderungen, der Punkt bei der Hälfte der

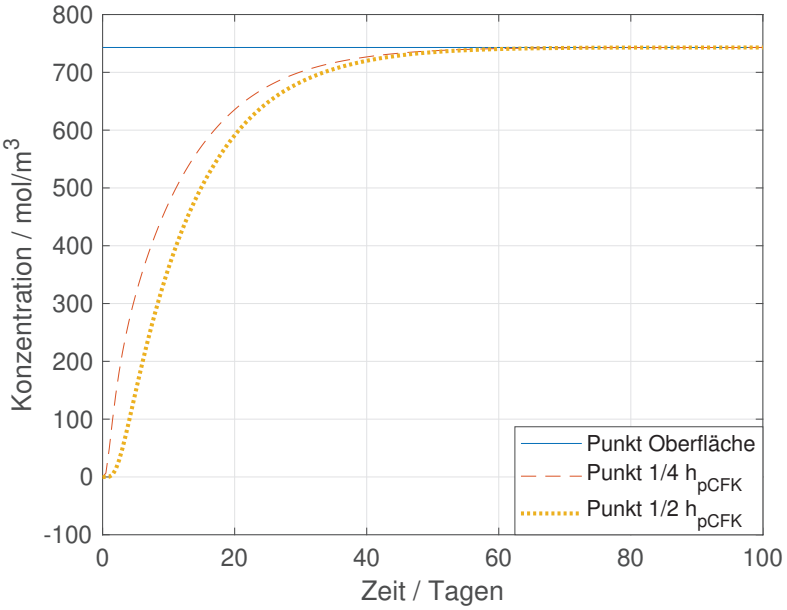


Abbildung 7.2: Simulation der Feuchtekonzentration an verschieden Punkten im Material am Beispiel der Probe MM1 aus der Platte April18 mit Matrixmaterial M21. h_{pCFK} ist dabei die Plattendicke.

Dicke nach etwa 1,5 Tagen. Im Anfangszeitbereich ist die Konzentrationserhöhung am Punkt bei einem Viertel der Dicke stärker als bei der Hälfte der Dicke. Die maximale Konzentration wird an beiden Punkten jedoch etwa zeitgleich nach etwa 60 Tagen erreicht.

7.3 Auslagerungsversuche

Im Folgenden wird die experimentelle Untersuchung der Feuchteaufnahme von Kohlenstofffaserverbundwerkstoffen vorgestellt. Im ersten Schritt werden die benötigten Proben hergestellt. Dabei werden zum einen Proben ohne Sensor hergestellt und zum anderen Proben mit eingebettetem Sensor. Die Proben ohne Sensor werden genutzt um die Massenzunahme während der Feuchteauslagerung zu messen und daraus die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Mit den eingebetteten Sensoren wird die Impedanz während der Feuchteaufnahme gemessen.

7.3.1 Versuchsaufbau

Zur Untersuchung inwieweit sich die Feuchteaufnahme mit Hilfe der eingebetteten Interdigital Sensoren messen lässt, werden Proben bei 70°C und 85 % Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank ausgelagert. Die Proben werden aus Prepregplatten gesägt. Es werden dabei Proben aus Platten verwendet, die für die Aushärtemessungen und mechanischen Untersuchungen hergestellt

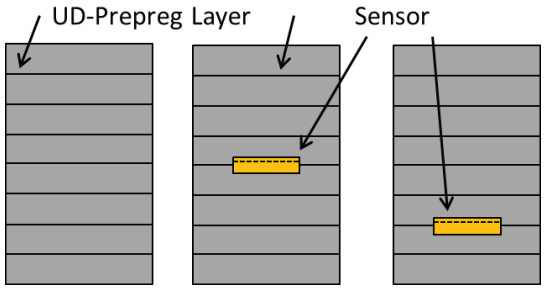


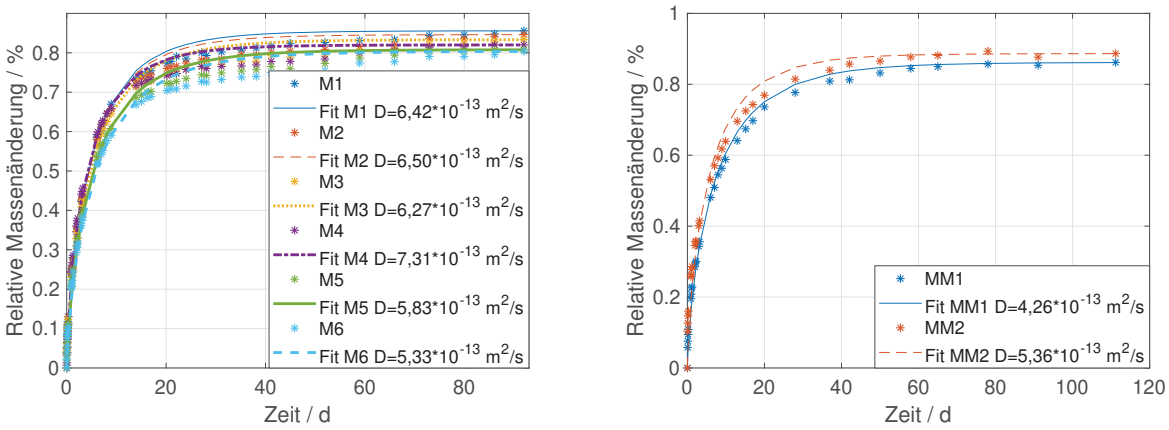
Abbildung 7.3: Schema des Faserverbunds aus acht Lagen Prepreg mit Positionen der Sensoren in Lage 4 und Lage 2.

Tabelle 7.2: Übersicht Auslagerungsversuche

Material	Herstellungsdatum	Proben mit Sensor	Referenzproben
M21	März 18	0	6
M21	April 18	3	2
Cytec 977-2	April 18	0	6
M21	August 18	mechanisch	8
M21	Juni 18	Drähte	30

wurden, siehe Abschnitt 6 und 3. Es handelt sich bei allen Proben um UD Proben, die aus Prepreg hergestellt wurden. In Tabelle 7.2 ist eine Übersicht über die verschiedenen Proben die ausgelagert wurden gegeben. Der Herstellungsprozess ist der gleich wie im Abschnitt 3.3 beschrieben. Neben dem Harzmaterial Cytec 977-2 wird hier auch ein Prepreg mit dem Harz M21 verwendet. Dieses wird in gleicher Art verarbeitet. Die Platten in denen sich die Sensoren für die Aushärtemessungen befanden werden auseinander gesägt, so dass sich CFK Proben mit jeweils einem Sensor ergeben. In Abb. 7.3 sind die möglichen Positionen der Sensoren innerhalb des Materials schematisch dargestellt. Es sind ein Teil Faserverbund ohne Sensor, eines mit Sensor in der Mitte, also in der 4. Lage und eines mit Sensor in der 2.Lage, also nach ein Viertel der Plattendicke, dargestellt. Die Platten mit Sensoren haben unterschiedliche geometrische Abmessungen. Im Klimaschrank befinden sich sowohl Proben mit eingebetteten Sensoren als auch Referenzproben ohne Sensoren anhand derer die Massenzunahme ermittelt wird. Die Proben mit Sensoren eignen sich auf Grund der angeschlossenen Kabel nicht für die Massenbestimmung, da es nur schwer möglich ist die komplette Probe mit Kabel auf der Wage so platzieren, dass eine präzise Massenbestimmung möglich ist. Die Proben mit Sensoren können somit dauerhaft im Klimaschrank verbleiben und sind an das Impedanzmessgerät angeschlossen. Es findet automatisiert eine kontinuierliche Messung der Impedanz statt. Um ein möglichst großes Informationsspektrum zu bekommen wird hier der Frequenzbereich von $1\,Hz$ bis $1\,kHz$ verwendet. Während der Auslagerung wird der Klimaschrank immer wieder geöffnet um die Referenzproben zu entnehmen und die Gewichtszunahme zu bestimmen. Die Waage hat eine Genauigkeit von $0,01\,mg$.

7.3.2 Massenzunahme



(a) (b)

Abbildung 7.4: (a) Massenzunahme der Proben aus der Platte M21 März18 mit Fit. (b) Massenzunahme der Proben aus der Platte M21 April18 mit Fit

Die Trockenmassen $M_{trocken}$ variieren auf Grund der unterschiedlichen Probengrößen zwischen $10\,g$ und $20\,g$. Im Folgenden wird deswegen die relative Massenänderung

$$M_r = \frac{M(t) - M_{trocken}}{M_{trocken}} \tag{7.9}$$

betrachtet. Es werden die Massenänderungen von 6 Proben aus einer Platte mit M21 Harz, 2 Proben aus einer anderen Platte mit M21 Harz und 6 Proben aus einer Platte mit Cytec 977-2 Harz betrachtet. In Abb. 7.4 (a) ist die relative Massenänderung über die Zeit von sechs Referenzproben aus der Platte März M21 dargestellt. Sie sind mit M1-M6 bezeichnet. Die Symbole entsprechen den Messwerten und die Linien den aus Gleichung **??** angefittet Kurven. Die Sättigung ist nach etwa 90 Tagen erreicht und liegt zwischen $0,80\,\%$ und $0,85\,\%$. Alle Proben zeigen dabei einen ähnlichen Verlauf, der etwa dem theoretischen Verlauf der Massenzunahme nach dem zweiten Fick'schen Gesetz entspricht, siehe Abschnitt 7.1. Es gibt leichte Abweichungen zwischen den Proben, die jedoch in einem statistischen Rahmen liegen. Die Standardabweichung zum Sättigungszeitpunkt liegt bei $2,5\,\%$ des Mittelwertes. Betrachtet man die zwei Massenzunahmen aus der Platte M21 April18 zeigen diese einen ähnlichen Verlauf (siehe Abb. 7.4 b). Die Sättigungswerte liegen hier leicht höher. Das zeigt, dass schon geringe Unterschiede in der Herstellung einen Einfluss auf die Feuchteaufnahme haben können. Für die Abweichungen zwischen den Proben lassen sich verschiedene Ursachen bestimmen. Die Proben sind alle gleich dick, haben aber nicht die gleichen Oberflächenabmessungen, so dass das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen unterschiedlich ist. Die Oberfläche beeinflusst die Feuchtediffusion indirekt. In Tabelle 7.3 sind die geometrischen Abmessungen der Proben aus der Platte M21März18 dargestellt.

Tabelle 7.3: Geometrische Abmessungen Wiegeproben Platte Maerz M21

Probenbezeichnung	Breite[mm]	Länge [mm]	Dicke [mm]	Verhältnis Oberfläche-Dicke [mm]
M1	49	95,1	2,1	2162
M2	49,5	100,4	2,1	2340
M3	49,5	100,4	2,1	2141
M4	50,2	100,2	2,1	2507
M5	50,2	100,2	2,1	2213
M6	41,3	100,4	2,1	1993

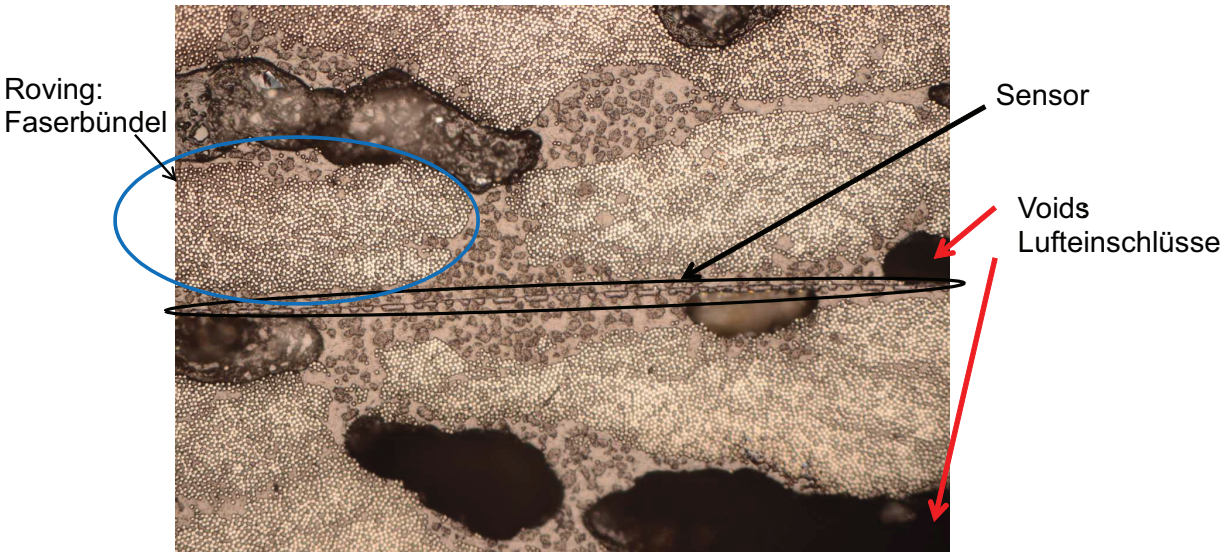


Abbildung 7.5: Querschnitt des Faserverbund mit Sensor und vielen Lufteinschlüssen.

Um die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen wird Formel **??** an die Massenzunahmekurven angefittet und daraus der Diffusionskoeffizient bestimmt. In Abb. 7.4 sind die entsprechenden Kurven für die Proben des Harztyps M21 dargestellt. In der Legende sind außerdem die jeweiligen Diffusionskoeffizienten aufgeführt. Vergleicht man die angefitteten Kurven mit den Messwerten zeigt sich, dass die theoretischen Werte die tatsächlichen Messwerte im Fall der Proben M1-M6 im Bereich um 20 Tage etwas überschätzt. Die Abweichungen an dieser Stelle sind im Fall der Proben MM1 und MM2 nicht ganz so hoch. Tatsächlich ist das theoretische Modell für isotrope homogene Stoffe entwickelt worden. Die Anisotropie der CFK Probe wird hier vernachlässigt. Zusätzlich wird im Modell angenommen, dass keine Diffusion über die Ränder stattfindet. Im Experiment ist aber auch eine Diffusion über die Ränder möglich. Diese Faktoren können Abweichungen erklären. Es gibt auch theoretische Modelle, die die Diffusion im anisotropen Faserverbund genauer betrachten [38, 118]. Sie sollen hier nicht im Detail betrachtet werden, da das Ficksche Diffusionsmodell im Allgemeinen eine gute Näherung bildet und der Fokus hier nicht auf der Theorie der Diffusion liegt.

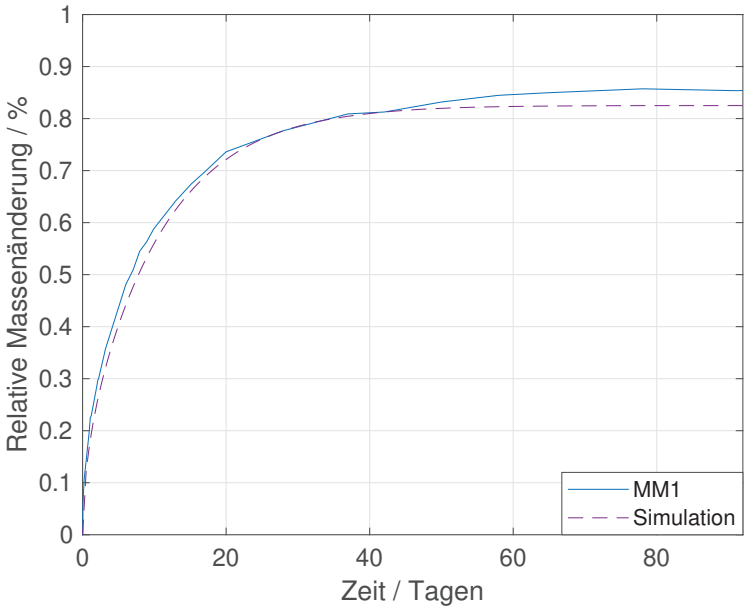


Abbildung 7.6: Vergleich der Massenänderung gemessen von der Probe MM1 aus der Platte April18 mit Matrixmaterial M21 mit der Simulation der Massenzunahme.

Wie in Abschnitt 7.1 beschrieben gibt es neben Einlagerung von Wasser zwischen den Polymermolekülen auch noch die Einlagerung in evtl. vorhandenen Poren in der Matrix. In Abb. 7.5 ist der Querschnitt einer solchen Probe dargestellt. Es zeigt sich, dass hier Poren (voids) vorhanden sind. Diese Poren sind statistisch im Material verteilt und sind eine Erklärung für die Abweichungen der Massenzunahmen.

In Abb. 7.6 ist die gefittete Massenzunahmekurve für die Probe MM1 (siehe Tabelle 7.3) im Vergleich zu der mit COMSOL simulierten Massenzunahmekurve dargestellt. Der allgemeine Verlauf stimmt überein. Nach etwa 40 Tagen bleibt der simulierte Wert konstant während die gemessene Massenzunahme noch weiter leicht ansteigt. Dieses kann auch mit den vorhandenen Lufteinschlüssen zusammenhängen. In diesen Lufteinschlüssen kann sich mehr Wasser sammeln als das Faserverbundmaterial direkt aufnehmen kann.

Um zu überprüfen inwieweit sich die Feuchteaufnahme auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt werden 3-Punkt-Biege Proben ausgelagert und zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Klimaschrank genommen. In Abb. 7.7 ist die maximale Bruchkraft für Proben die zu 4 verschiedenen Zeitpunkten aus dem Klimaschrank genommen werden gezeigt. Die Proben und Versuche werden wie in Kapitel 3 beschrieben hergestellt und durchgeführt. In diesem Fall wird jedoch das Material M21 verwendet. Es werden je Auslagerungszeitraum fünf Proben untersucht. Die höchste Bruchkraft kann die Probe die etwa 30 Tage ausgelagert wurde tragen. Die geringste Kraft kann die Probe tragen die am längsten ausgelagert wurde. Diese Messungen stimmten qualitativ mit der Literatur überein [13]. Dort wird beschrieben, dass sich Feuchteeinlagerungen

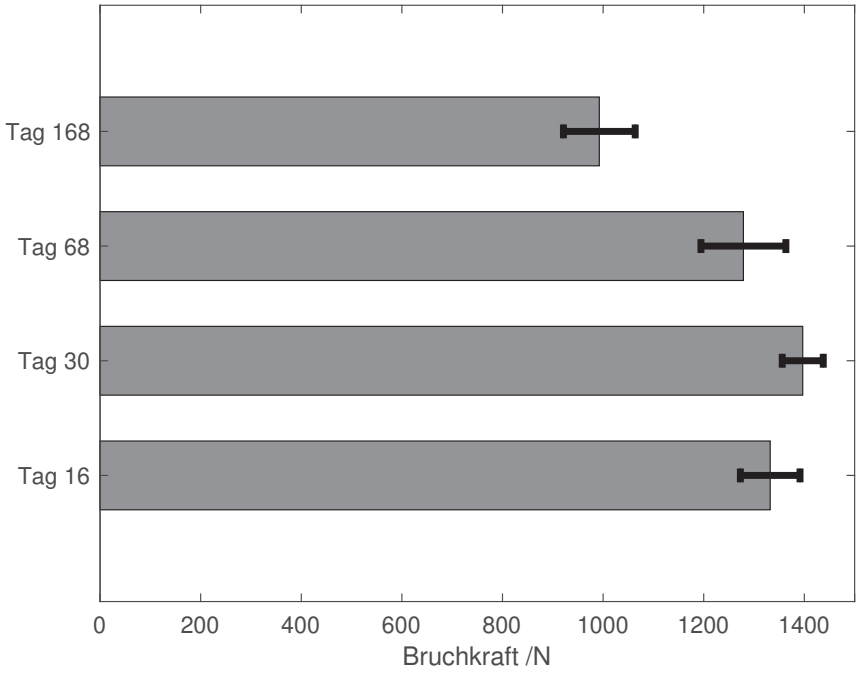


Abbildung 7.7: Drei-Punkt Biegeversuche von Proben die bei 70°C und 85 % relativer Luftfeuchte ausgelagert wurden.

zunächst positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirken, da die Elastizität erhöht wird. Langfristig zerstört das sich einlagernde Wasser jedoch den Zusammenhalt der Matrix.

Im Vergleich zu den Massenzunahmen des Materials M21 sind in Abb. 7.8 die Massenzunahmen des Materials Cytec 977-2 dargestellt. Es handelt sich dabei um Proben aus der Platte April. Die Sättigung liegt hier bei etwa 0,7 %. Im Vergleich zum M21 Harz ist die Sättigung hier wesentlich schneller, bereits nach etwa 30 Tagen erreicht. Ryan hat für dieses Material einen Sättigungswert von 0,6 % nach etwa 36 Tagen präsentiert [125]. Die hier gemessenen Werte sind somit vergleichbar mit Literaturwerten.

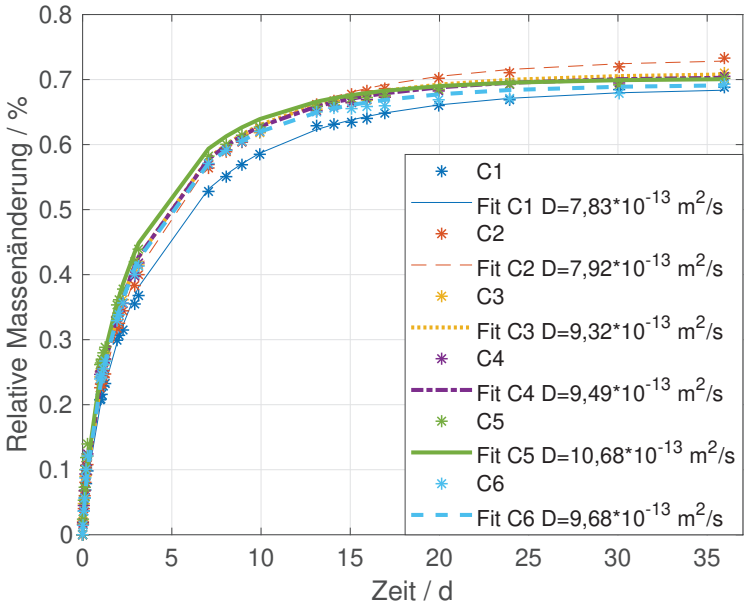


Abbildung 7.8: Massenzunahme der Proben aus der Platte April18 mit Matrixmaterial Cytec mit entsprechenden Fits.

7.3.3 Impedanzmessungen

In Abb. 7.9 sind die Impedanzmessungen von drei Sensoren, die aus der gleichen Platte stammen (M21 April), während der Feuchteaufnahme dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wird hierfür eine Frequenz ausgewählt. Im Generellen zeigt sich das Signal bei $31,6\,Hz$ als relativ rauscharm, da auf dieser Frequenz keines der anderen Geräte im Labor arbeitet. Es wird hier die Darstellung der Admittanz verwendet, da nach Formel 4.24 erwartet wird, dass die Admittanz durch die Wasseraufnahme größer wird. Dieses Verhalten, lässt sich dann mit der Massenänderungskurve vergleichen. Wie bereits aus der Theorie erwartet steigt die Amplitude der Admittanz für beide gemessenen Sensoren an. Im ersten Zeitabschnitt gibt es nur eine sehr geringe Änderung. Das zeigt, dass noch kein Wasser in den sensitiven Bereich des Sensors eindiffundiert ist. Im zweiten Zeitabschnitt zeigt sich eine starke Änderung. Sie wird im Laufe der Zeit geringer bis es im dritten Zeitabschnitt wiederum kaum eine Änderung gibt. Der Verlauf der Änderung ähnelt dabei dem der Massenänderung.

Die Sensoren S2 und S3 sind in die zweite Lage des Faserverbundes eingebettet und der Sensor S1 in die vierte Lage (siehe schematische Darstellung 7.3). Die Messungen der Sensoren S2 und S3 sind dabei sehr rauscharm. Die Messwerte des Sensors S1 zeigt Peaks. Sie lassen sich auf kurzfristige Probleme an der Kontaktstelle zwischen Messgerät und Sensordraht, welche sich außerhalb des Klimaschrankes befindet, zurückführen. Auffällig ist, dass S2 und S3 in der gleichen Lage platziert sind, jedoch einen anderen zeitlichen Versatz des Amplitudenverlaufes zeigen. Der Sensor S3 zeigt direkt nach Beginn der Auslagerung eine Reaktion, während der

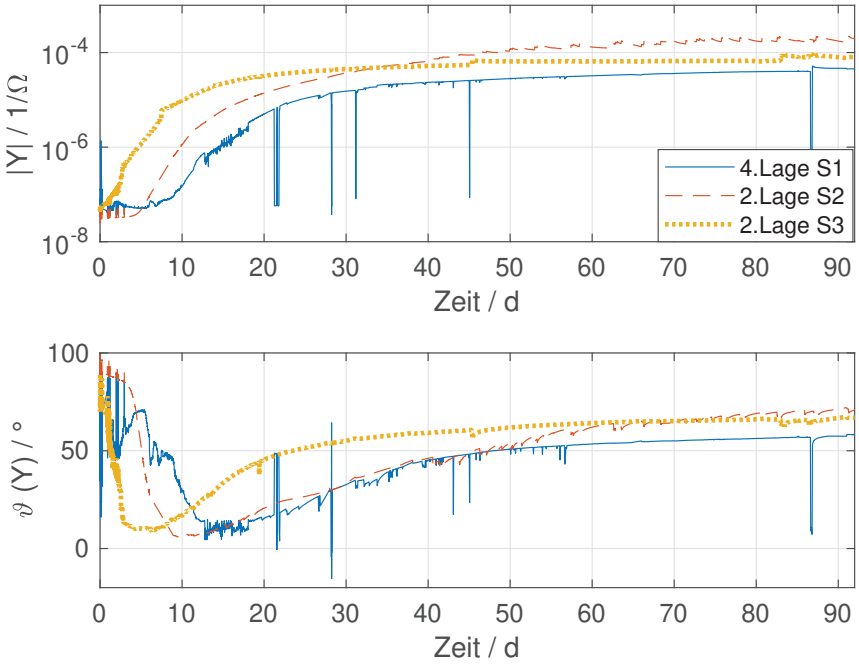


Abbildung 7.9: Admittanz der Interdigital Sensoren die in Kohlenstofffaserverbundproben aus der Platte April 18 mit Matrixmaterial M21 eingebettet sind und bei 70°C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert wurden.

Sensor S2 erst nach etwa zwei Tagen eine Reaktion zeigt. Der Sensor S3 reagiert, wie erwartet, erst später nach etwa acht Tagen. Insgesamt zeigen die Sensoren dieser Platte somit eher eine Reaktion als die der vorherigen Platte. In Abb. 7.2 ist der Verlauf der Konzentration nach Formel 7.4 an den Stellen der Sensoren dargestellt. Die theoretisch zu erwartende Reaktion tritt in der zweiten Lagen bereits nach einem halben Tag ein und in der Mitte der Platte (4.Lage) nach 1,5 Tagen. Die theoretisch zu erwartenden Änderungen treten somit wesentlich früher ein als die Gemessenen. Die Unterschiede zwischen Messwerten und Theorie, sowie den Messwerten untereinander, lassen sich auf verschiedene Faktoren zurückführen. Ein Hauptfaktor ist die Beschaffenheit des Faserverbundmaterials an sich. Die Anisotropie des Materials wird im Modell nicht berücksichtigt. Außerdem liegen die Faser nicht komplett gleichmäßig im Material verteilt vor. Es gibt lokal Regionen in denen der Faseranteil deutlich höher oder deutlich niedriger ist als im Durchschnitt. Außerdem können Luftporen im Material auftreten, wie in Abschnitt 7.3.2 diskutiert. Die verwendeten Sensoren messen die Änderungen nur lokal, maximal etwa 20 μm oberhalb der Sensorfläche. Die lokal unterschiedlichen Regionen können somit einen starken Einfluss auf das Messergebnis haben. Es zeigt sich, dass das Modell näherungsweise für die Betrachtung der gesamten Proben verwendbar ist, nicht aber für lokale Betrachtungen. Die Phasenänderung über die Zeit ist für alle drei Sensoren der Platte ähnlich. Die Phase dreht sich im zweiten Zeitabschnitt auf etwa 10°. Allerdings erfolgt eine weitere Phasendrehung wieder zurück auf etwa 70°.

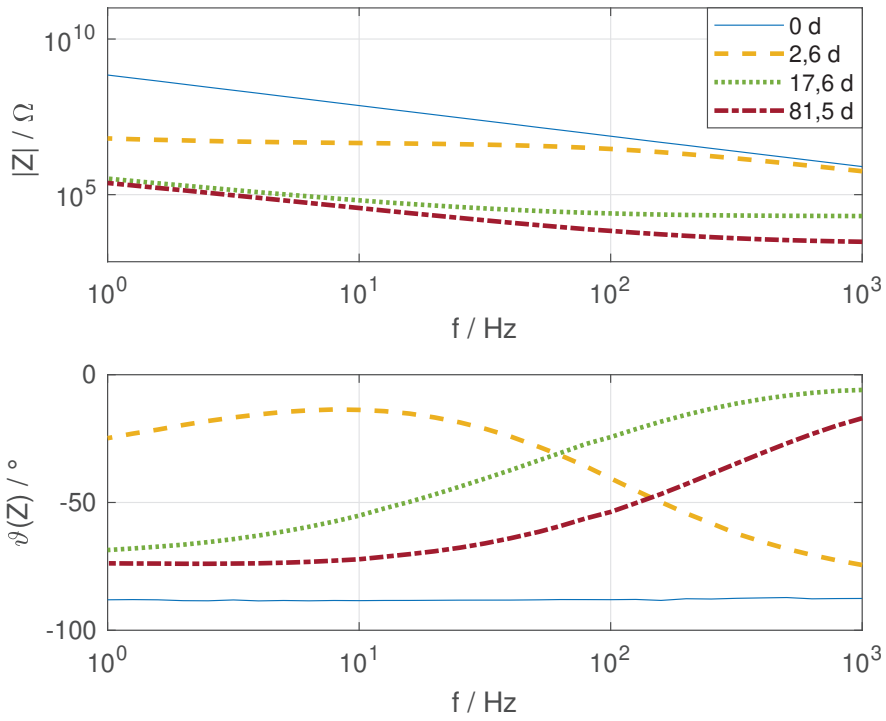


Abbildung 7.10: Impedanz über die Frequenz an verschiedenen Zeitpunkten für den Sensor S3 der Platte April18 mit Matrixharz M21 während der Feuchteauslagerung.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen sind in Abb. 7.10 die Impedanzen von Sensor S3 der Platte M21 April18 zu verschiedenen Zeitpunkten über die Frequenz dargestellt. Es wird dabei jeweils der für einen Zeitabschnitt repräsentative Zeitpunkt, an denen die Amplitude und Phase der Impedanz dargestellt sind, ausgewählt. Im Vergleich zu Abb. 7.9 ist zu berücksichtigen, dass dort die Admittanz und hier die Impedanz also das Inverse dargestellt ist. Wenn beispielsweise die Phase der Admittanz 90° ist, dann entspricht das einer Phase von $-90°$ bei der Impedanz. Zu Beginn der Messungen zeigt sich ein rein kapazitives Verhalten, d.h. die Amplitude der Impedanz zeigt sich in der doppel-logarithmischen Darstellung als Gerade und die Phase befindet sich für alle Frequenzen bei $-90°$ (siehe Abb. 4.4). Das Verhalten beschreibt, dass sich zu diesem Zeitpunkt keine beweglichen Ladungsträger im Messbereich des Sensors befinden. Zum Zeitpunkt 2,6 Tage, hat sich das Frequenzverhalten der Impedanz im Vergleich zum Messbeginn bereits wesentlich verändert. Im Bereich $1 - 100\,Hz$ bleibt die Amplitude über die Frequenz nahezu konstant. Die Phase dreht sich gegen 0° und erreicht dabei ein Maximum von $-10°$. Im Messbereich des Sensors befinden sich somit bewegliche Ladungsträger, die im entsprechenden Frequenzbereich zu einem resistiven Verhalten führen. Zu diesem Zeitpunkt diffundiert das Wasser in den Messbereich. Durch die Bewegung der Ladungsträger entsteht parallel zur ursprünglich bestehenden Kapazität ein Widerstand (vergleiche Abb. 4.5).

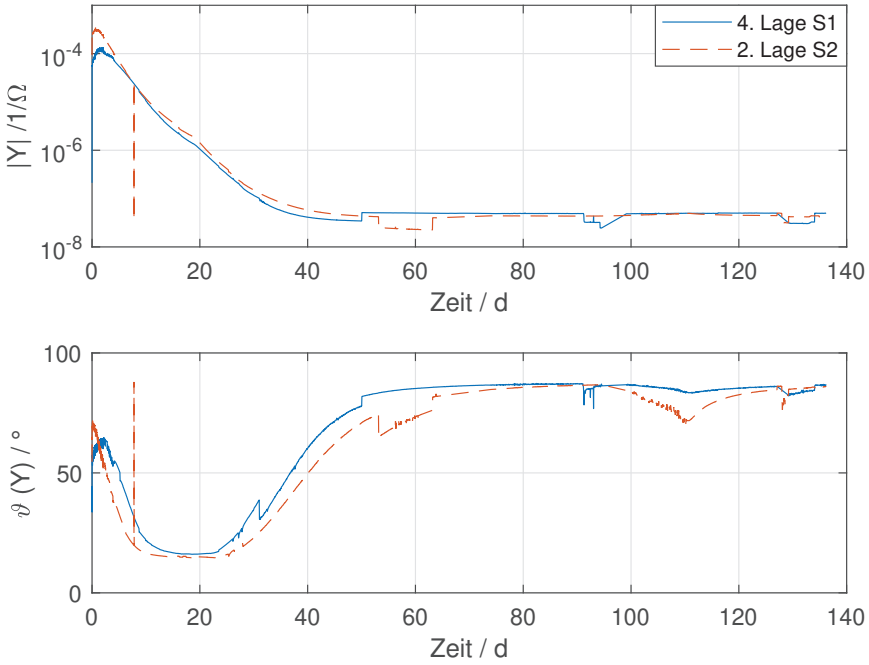


Abbildung 7.11: Admittanz der Interdigital Sensoren die in Kohlenstofffaserverbundproben aus der Platte April 18 mit Matrixmaterial M21 eingebettet sind und getrocknet werden.

Im Laufe der Zeit sammeln sich die Ladungsträger an den Elektroden an (siehe Abb. 4.7). Dieses führt dazu, dass sich an den Elektrodenoberflächen eine Kapazität bildet. Diese liegt dann in Reihe mit dem durch die Beweglichkeit der Ladungsträger entstandenen Widerstand (siehe Abb. 4.6). Das spiegelt sich in der Impedanz ab etwa 17 Tagen wieder. Die Kapazität an den Oberflächen baut sich immer weiter auf, dieses führt dazu, dass sich die Ladungsträger weniger bewegen und somit der Einfluss des Widerstandes immer geringer wird.

Nachdem die Wasseraufnahme des Faserverbundmaterials mit Hilfe des Sensors gemessen wurde, wird das Material wieder getrocknet und ebenfalls die Impedanz gemessen. Die Trocknung findet bei 60°C und 20 % relativer Luftfeuchte statt. In Abb. 7.11 ist die Impedanz der Sensoren S1 und S2 bei einer Frequenz von $31,6\,Hz$ während der Trocknungszeit dargestellt. Der Sensor S3 konnte nicht mehr gemessen werden. Die Amplitude zeigt hier ein inverses Verhalten im Vergleich zur Wasseraufnahme. Der Peak der bei etwa 8 Tagen für Sensor S2 auftritt ist mit einem kurzfristigen Kontaktproblem zwischen Kabel und Messgerät zu erklären. Bei etwa 53 Tagen zeigt sich ein kleiner Sprung in der Amplitude und Phase der Impedanz von Sensor S2 der durch einen Ausfall der Laborstromversorgung zu erklären ist. Der Sensor S1 zeigt diesen Sprung nicht, da er weiter von der Oberfläche entfernt liegt und sich eine Änderung hier nicht so schnell auswirkt. Insgesamt zeigt sich keine wesentliche Zeitverzögerung zwischen den beiden Sensoren. Die Phase während der Trocknung ist ähnlich wie der Phasenverlauf während

der Wasseraufnahme. Das lässt sich dadurch erklären, dass in beiden Fällen nach einer kurzen Zeit zunächst die Diffusion des Wasser stattfindet. Dieses bedeutet einen Massentransport und ermöglicht auch einen Transport von Ionen und geladenen Partikeln, die im Material vorhanden sind. Das führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit. Sinkt die Diffusionsrate zeigt sich wiederum ein rein kapazitives Verhalten. Im Fall der Trocknung sollten dann keine beweglichen Ladungsträger mehr vorhanden sein.

7.4 Diskussion und Zusammenfassung

In Abb. 7.12 ist die Amplitude der Admittanz des Sensors S3 aus der vorher gezeigten Messung im Vergleich mit der relativen Massenzunahme und dem daraus resultierenden Fit der Massenzunahme gezeigt. Generell zeigt sich hierbei, dass beide Verläufe eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Sensoren eignen sich somit um den Feuchtegehalt zu bestimmen, sofern der Sättigungsgrad und der Diffusionskoeffizient bekannt sind. Zwischen den gemessenen Admittanzwerten und der Massenzunahme lässt sich dabei folgender Zusammenhang finden:

$$M_r(t) = a(f)log(|Y|) + b(f) \tag{7.10}$$

wobei $a(f)$ und $b(f)$ frequenz- und materialabhängige Koeffizienten sind. Für $|Y|$ bei $31,6\,Hz$ lassen sich hier folgende Koeffizienten berechnen: $a(f) = 2,14x10^{-3}$ und $b(f) = 17,6x10^{-3}$. Allerdings hängen diese Koeffizienten neben den Material und der Frequenz auch sehr stark von der genauen Sensorkonfiguration ab. Insgesamt zeigt sich, dass die Sensoren zur Messung der Wasseraufnahme geeignet sind. Um aus den Messwerten direkt einen Feuchtegehalt zu bestimmen sind jedoch noch Kalibrierungsmaßnahmen nötig.

In Abb. 7.13 ist für die Trocknung auch der Vergleich zwischen der Amplitude der Admittanz und der Massenänderung sowie dem Fit dargestellt. Auch im Fall der Trocknung zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung. Die Abweichungen gegen Ende der Messzeit lassen sich wiederum durch die laborbedingten Ausfälle des Klimaschrankes erklären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Feuchteaufnahme von zwei verschiedenen Prepregs untersucht. Mit Hilfe der Bestimmung der Massenzunahme wurden die Diffusionskoeffizienten ermittelt und ein FE-Modell erstellt. Mit den eingebetteten Interdigital Sensoren wurde die Feuchteaufnahme und die Trocknung gemessen. Es herrscht insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den Impedanzmessungen, den Massenzunahmemessungen und den simulierten Werten. Im Gegensatz zu den Massezunahmemessungen ist es mit Hilfe der eingebetteten Sensoren möglich ortsaufgelöst die Wasseraufnahme zu bestimmen. Abweichungen zum FE-Modell lassen sich hierbei vor allem durch die Inhomogenität des Faserverbundmaterials erklären, die im FE-Modell nicht berücksichtigt sind.

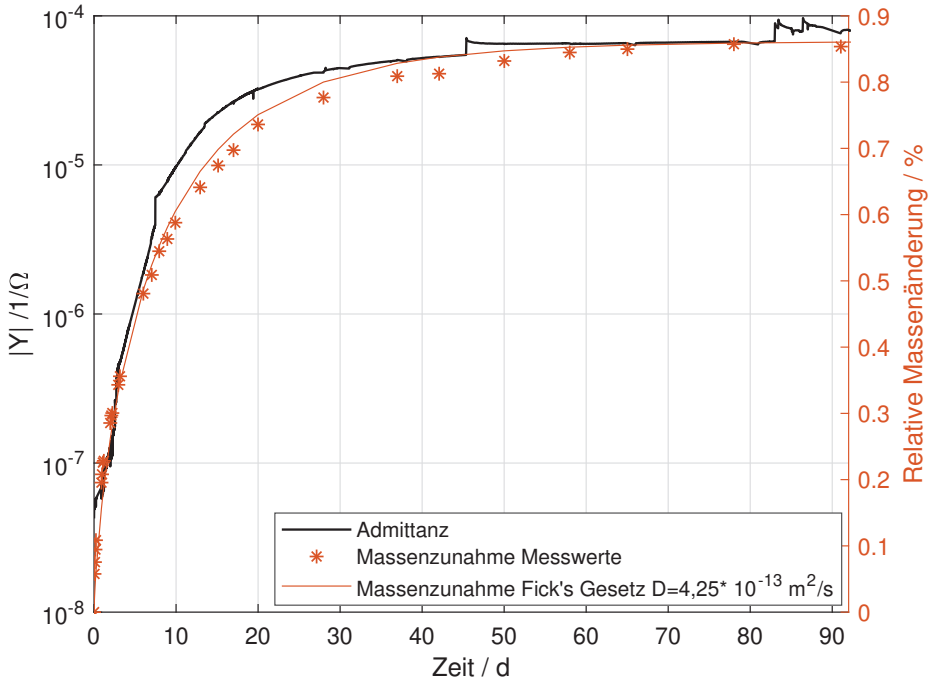


Abbildung 7.12: Vergleich der gemessenen Admittanz, der gemessenen Massenzunahme und dem Fit der Massenzunahme während der Feuchteauslagerung.

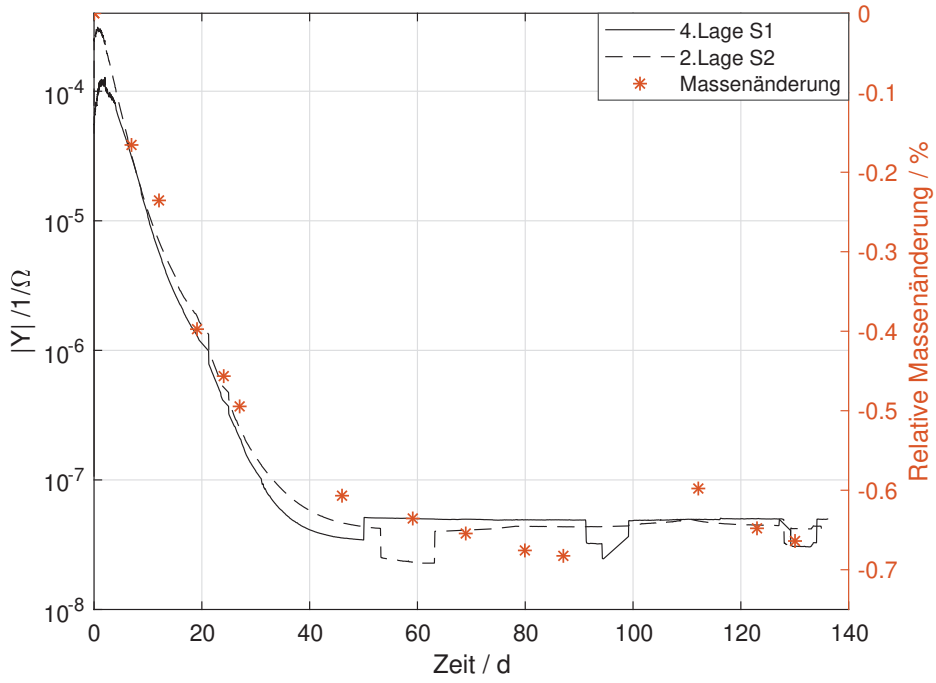


Abbildung 7.13: Vergleich der gemessenen Admittanz, der gemessenen Massenzunahme und dem Fit der Massenzunahme während der Trocknung.

8 Überwachung von Shape Memory Polymeren

Duromere wie sie bisher betrachtet wurden haben den Vorteil, dass sie in der Regel sehr stabil und beständig sind. Diese Eigenschaften kommen vor allem durch den hohen Vernetzungsgrad zustande [136]. Wenn sie einmal vernetzt sind, lassen sie sich allerdings nicht wieder aufschmelzen. Eine Veränderung der Form ist somit nur durch mechanische Bearbeitungsprozesse möglich. Thermoplaste hingegen lassen sich wieder aufschmelzen und so in ihrer Form verändern. Sie sind aus diesem Grund jedoch gerade bei höheren Temperaturen nicht formstabil. Durch die Kombination der beiden Polymerklassen lassen sich sogenannte „shape memory polymers“ (SMPs) erzeugen [137]. Dazu wird der Thermoplast kovalent in das Netzwerk des Duromers eingebaut. Das Duromer in dieser Verbindung sorgt dafür, dass die Form erhalten bleibt und der Thermoplast dafür, dass das Material bei erhöhter Temperatur flexibel wird [138]. Temperatur ist in diesem Fall der externe Stimuli der das Material temporär verformbar macht [139]. Als Stimuli können Lichtimpulse oder Temperaturänderungen verwendet werden [140, 141]. Das Material kann beispielsweise über den Schmelzpunkt des Thermoplasts gebracht werden und dann verformt werden. In den Duromeren wird die ursprüngliche Gestalt in Form von Stress gespeichert [138]. In Abb. 8.1 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt. Um ein Shape Memory Polymer zu erzeugen müssen das Duromer (schwarz) und der Thermoplast (rot) kovalent verbunden sein. Im Ausgangszustand ist der Thermoplast teilkristallin und bildet physikalische Bindungen zwischen den Polymerketten aus (siehe 8.1 (a)). Durch Erwärmen über eine Übergangstemperatur T_{Trans} lösen sich die physikalischen Bindungen des Thermoplasten. Das Material wird durch das weitmaschige Netz elastisch und lässt sich verformen (siehe 8.1 (b)). Wird das Material in dieser temporären Form abgekühlt, verbleibt es in dieser Form, da sich die Netzwerkpunkte in Form von kristallinen Phasen wieder ausbilden und so ein zurückbewegen verhindern. Wird es dann jedoch erneut über die Übergangstemperatur T_{Trans} verformt, geht es in seine ursprüngliche Form zurück.

SMPs können in medizinischen Anwendungen, als Aktoren und Sensoren sowie den Bereichen Automobil und Luftfahrt eingesetzt werden [141, 142]. Peng präsentierte einen Spannerraupen-Roboter der sich auf Basis von SMPs fortbewegen kann [143]. Er dient als Beispiel für weitere Entwicklungsmöglichkeiten z.B. im Bereich von künstlichen Muskeln und bionischen Robotern. Baker stellt in diesem Bereich den Einsatz von SMPs als Knochentransplantate vor [144]. Im Bereich der Aktorik können z.B. Hydrogelschalter [145] oder in Kohlefaserverbundwerkstoff integrierte Gelenke [146] erstellt werden. Sun stellte eine adaptive Außenhaut für den Luftfahrtsektor vor [147]. Die große Vielzahl der Anwendungen demonstriert das hohe Potential von

Abbildung 8.1: (a) Shape Memory Polymer unterhalb seiner Übergangstemperatur T_{Trans}. In schwarz ist das Durormer und in rot der Thermoplast dargestellt. Duromer und Thermoplast sind kovalent verbunden. Der Thermoplast ist teilkristallin und bildet physikalische Bindungen aus. (b) Durch Erwärmen über die Übergangstemperatur T_{Trans} lösen sich die physikalischen Bindungen des Thermoplast (rot). Das weitmaschige Duromernetz (schwarz) kann verformt werden.

SMPs. Dennoch sind die meisten dieser Anwendungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt reine Labormuster. Um den Weg zum kommerziellen Einsatz zu ermöglichen, ist es notwendig die jeweiligen Zustände, d.h. die aktuelle Materialstruktur der SMPs zu jedem Zeitpunkt genau zu kennen. Im Folgenden wird aus diesem Grund der Einsatz von Interdigital Sensoren zur Überwachung von SMPs evaluiert. Basis dafür ist, dass die Änderung der internen Struktur eine Änderung der Ladungsträgerverteilung innerhalb des Materials bewirkt.

Eine häufig eingesetzte Kombination ist die Verwendung eines Epoxids als Duromer und der Einsatz von Poly(ϵ-caprolacton) (PCL) als Thermoplast [148]. Der Zustand des PCL ändert sich mit der Temperatur. Unterhalb des Schmelzpunktes liegt eine semi-kristalline Struktur vor. Oberhalb des Schmelzpunktes, der bei reinem PCL bei etwa 60°C liegt, löst sich die Kristallinität auf und das Material erweicht.

Im Folgenden wird die Impedanzänderung zwischen Raumtemperatur und 70°C untersucht. Diese Temperatur wird gewählt, damit sich das Material sicher oberhalb des Schmelzpunktes des PCLs befindet.

8.1 Versuchsbeschreibung

Um die verschiedenen Zustände des Materials mit den Interdigital Sensoren zu untersuchen, werden sie zunächst auf Glasobjektträgern befestigt, da hier im ersten Schritt keine Flexibilität der Sensoren benötigt wird. Es werden insgesamt vier verschiedene Probenarten untersucht: das reine Epoxid, das reine PCL, eine thermisch gehärtete Epoxid PCL Mischung und eine UV-gehärtete Epoxid PCL Mischung. Die unterschiedlichen Härtungsarten führen dazu, dass das PCL unterschiedlich in das Netzwerk des Epoxids eingebaut wird. Im Fall der thermischen Härtung wird der größte Teil des PCLs kovalent eingebaut, während bei der UV-Härtung

(a) (b) (c)

Abbildung 8.2: Polymer auf dem Interdigtal Sensor bei Raumtemperatur (a) Epoxid Omnilane OC1005 (b) PCL Capa 2402 und (c) Epoxid PCL Mischung thermisch gehärtet.

theoretisch keine Einbindung stattfinden sollte. In Abb. 8.2 sind die verschiedenen Materialien nach der Aushärtung bei Raumtemperatur auf dem Sensor gezeigt. Die Mischung sieht optisch gleich aus, egal ob sie thermisch oder UV-gehärtet ist, deshalb ist beispielhaft nur die thermisch gehärtete Mischung abgebildet.

Es wird das Epoxid Omnilane OC1005 verwendet. In dieses wird über Nacht der Initiator Benzyltetrahydrothiopheniumhexafluoroantimonat eingerührt. Wird das Epoxid PCL Gemisch hergestellt, werden anschließend $2,5\,g$ des Epoxids mit $7,5\,g$ PCL zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur und dann $30\,min$ bei $70°C$ verrührt. Das hier verwendete PCL ist Poly(ϵ-caprolacton) Capa 2402 der Molmasse $4000\,g/mol$ von Perstorp. Das Temperaturprofil der Polymerisation ist in Abb. 8.3 unten dargestellt.

Nach der Herstellung der Proben wird die Impedanz im Frequenzbereich von $1\,Hz - 1\,kHz$ mit 10 Frequenzen pro Dekade gemessen. Die Messungen werden zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt. Dann werden die Proben bei $70°C$ für ca. $30\,min$ in den Ofen gelegt. Bei dieser Temperatur ist das PCL komplett aufgeschmolzen. Danach werden die Proben aus dem Ofen genommen. Über die gesamte Abkühlphase wird die Impedanz aufgezeichnet.

8.2 Aushärtung

In Abb. 8.3 ist die Amplitude der Impedanz während der Aushärtung von reinem Epoxid und Epoxid PCL Gemisch über die Zeit dargestellt. Es ist hier der Übersichtlichkeit der Darstellung wegen nur die Frequenz $31,6\,Hz$ gezeigt. Zusätzlich ist der zugehörige Temperaturverlauf abgebildet. Generell zeigt sich dabei, dass die beiden Polymere während der Aushärtung einen qualitativ vergleichbaren Impedanzverlauf zeigen. Bedingt durch die erste Temperaturerhöhung auf etwa $70°C$ steigt die Impedanz an. Durch die Temperaturerhöhung nach etwa einer halben Stunde auf $110°C$ sinkt die Amplitude der Impedanz kurzfristig bevor sie weiter ansteigt. Dieses lässt sich dadurch begründen, dass zunächst eine Verflüssigung der unvernetzten Anteile stattfindet die zu einem besseren Ladungstransport führt. Durch die weiter erhöhte Temperatur wird die Vernetzung jedoch beschleunigt und die Beweglichkeit der Ladungen

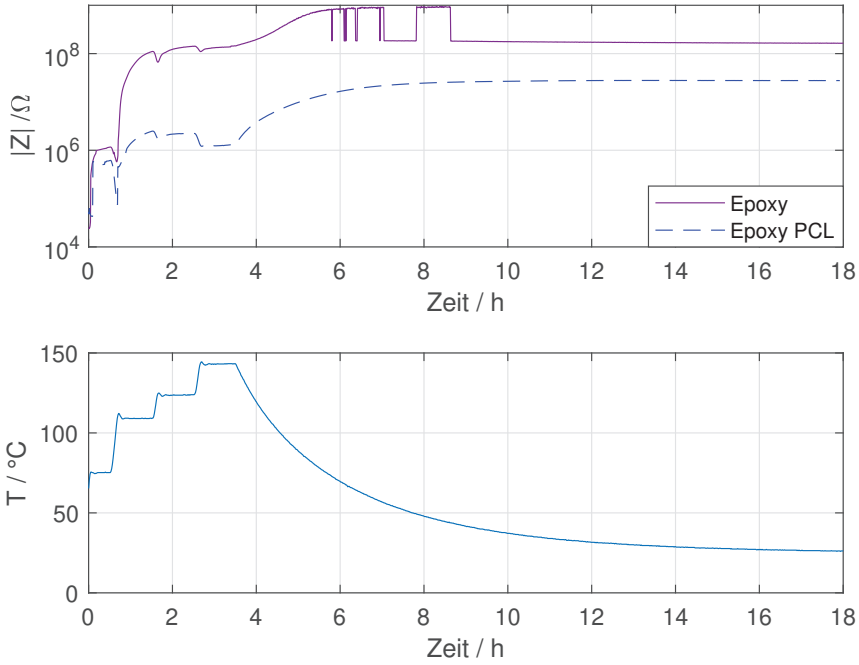


Abbildung 8.3: Impedanz über der Zeit bei einer Frequenz von $31,6\,Hz$ während der Aushärtung von reinem Epoxid und Epoxid PCL Gemisch. Temperaturprofil während der Aushärtung.

sinkt, woraus folgt, dass die Impedanz steigt. Derselbe Effekt lässt sich leicht abgeschwächt auch bei der nächsten Temperaturerhöhung beobachten. Bei der maximalen Temperatur von $145°C$ erhöht sich die Impedanz nicht weiter sondern sinkt leicht im Vergleich zur vorherigen Temperaturstufe von $125°C$. Das zeigt, dass die Vernetzung bei dieser Temperatur bereits komplett abgeschlossen ist. Durch die weitere Erhöhung der Temperatur wird die Beweglichkeit der vorhandenen Ladungsträger leicht erhöht. In der folgenden Abkühlungsphase zeigt sich deutlich der Einfluss der Temperatur. Nach dem aktiven Heizen wird der Ofen abgestellt und die Probe im Ofen belassen, dieses erklärt den Temperaturverlauf der Abkühlung. Während der Abkühlungsphase steigt die Impedanz weiter an. Das hängt damit zusammen, dass die im Material vorhandenen beweglichen Ladungsträger auf Grund der geringeren Temperatur eine niedrigere Beweglichkeit bekommen. Im Fall des reinen Epoxids zeigen sich ab etwa $5,5\,h$ Sprünge im Signalverlauf. Sie sind nicht auf ein Verhalten des Materials sondern auf externe Verbindungsprobleme (berühren der Klemmen des Messgeräts) zurückzuführen. Dennoch lässt sich das Verhalten während der Aushärtung deutlich erkennen.

Die Art des Verlaufs während der Aushärtung ist für beide Proben gleich. Der Absolutwert der Amplitude der Impedanz ist jedoch im Fall des reinen Epoxids um etwa eine Größenordnung größer als die des Gemisches. Im Gemisch sind im Material insgesamt mehr Ladungsträger vorhanden, so dass die Gesamtimpedanz kleiner ist.

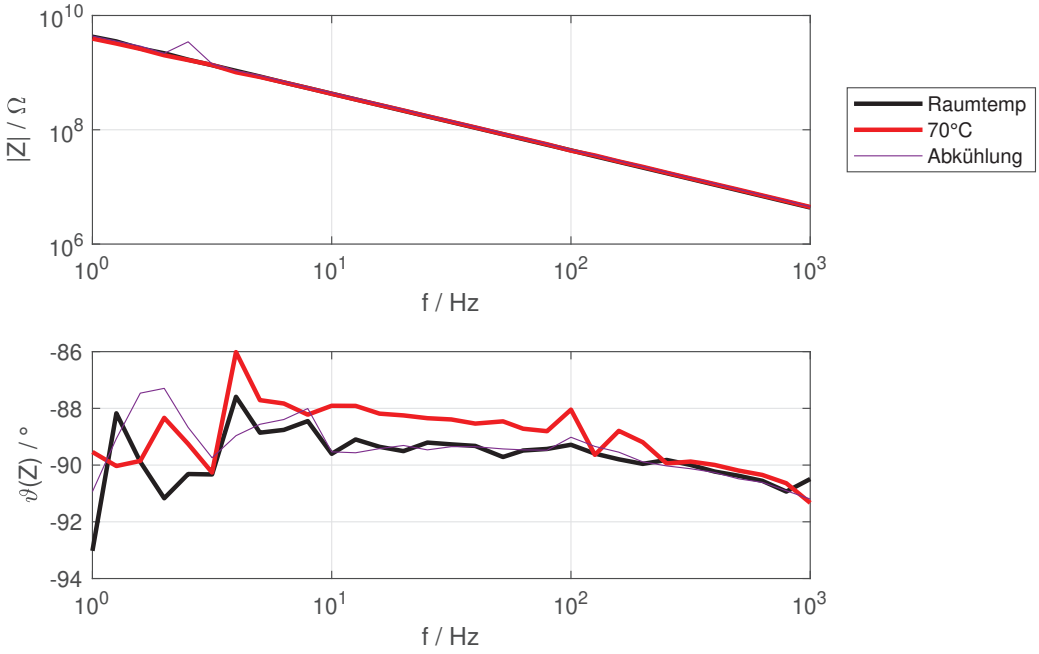


Abbildung 8.4: Impedanz über der Frequenz für verschiedenen Zeiten während der Abkühlung von reinem Epoxid.

8.3 Zustandsänderung

Um die Auswirkung der Kristallisierung des PCLs im Epoxid auf die Impedanz zu untersuchen, werden im ersten Schritt die Messungen bei Raumtemperatur, 70°*C* und der anschließenden Abkühlung für reines Epoxid und reines PCL durchgeführt. Dieses soll dazu dienen, verschiedene Einflüsse voneinander zu trennen.

In Abb. 8.4 sind die Amplitude und Phase der Impedanz eines mit reinem Epoxid beschichteten Sensors bei Raumtemperatur und bei 70°*C* dargestellt. Bei Raumtemperatur zeigt der Sensor ein rein kapazitives Verhalten, wie es von Polymeren im festen Zustand zu erwarten ist. Im Polymernetzwerk können sich keine Ladungsträger bewegen. Wird der Sensor mit dem reinen Epoxidharz auf 70°*C* erhitzt, lässt sich keine signifikante Änderung der Impedanz messen. Entsprechend gibt es auch keine Signaländerung während der Abkühlungsphase. Durch die Temperaturänderung im untersuchten Bereich verändert sich die Struktur des Epoxidharzes somit nicht.

Betrachtet man im Vergleich dazu das reine PCL (siehe Abb. 8.5) lässt sich ein deutlicher Unterschied in der Impedanz bei Raumtemperatur und bei 70°*C* erkennen. Bei Raumtemperatur ist auch hier wiederum ein rein kapazitives Verhalten zu beobachten. Wird das PCL erwärmt, zeigt sich ein resistiver Anteil bei Frequenzen kleiner 100 *Hz*. Das PCL wird hierbei über seinen Schmelzpunkt erwärmt. Es schmilzt und die im Material vorhandenen Ladungsträger können

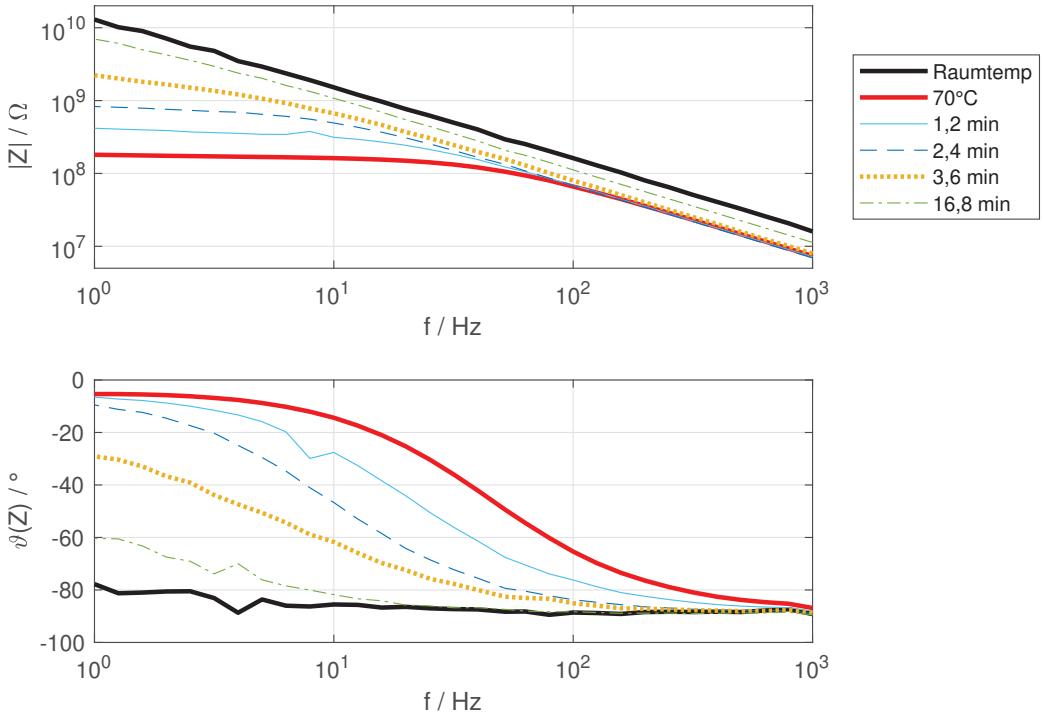


Abbildung 8.5: Impedanz über der Frequenz für verschiedene Zeiten während der Abkühlung von reinem PCL.

sich bewegen. Während der Abkühlung reduziert sich diese Beweglichkeit und die Impedanz nähert sich wieder dem ursprünglichen Wert bei Raumtemperatur an.

Nachdem das dielektrische Verhalten der beiden Materialien separat untersucht wurde, wird im Folgenden die Impedanz des thermisch gehärteten Epoxid-PCL Gemisches betrachtet. In Abb. 8.6 ist die Amplitude und Impedanz über der Frequenz bei Raumtemperatur, bei 70°C und während der Abkühlung dargestellt. Auffällig ist dabei, im Vergleich mit den Impedanzen des reinen Epoxids und des reinen PCLs, dass sich auch bei Raumtemperatur kein rein kapazitives Verhalten zeigt. Dieses wäre für ein festes Polymer zu erwarten. Stattdessen zeigt sich unterhalb von etwa 100 Hz bereits ein resistives Verhalten, d.h. es sind bereits bei Raumtemperatur bewegliche Ladungsträger vorhanden. Das lässt sich darauf zurückführen, dass in dem Netzwerk aus Epoxid und PCL die polaren Gruppen leichter zugänglich sind und so eher ein Ladungstransport ermöglichen. Wird das Gemisch auf 70°C erhitzt, ändert sich das Verhalten. Im unteren Frequenzbereich zeigt sich jetzt ein kapazitives Verhalten und im oberen Frequenzbereich ein resisitives Verhalten. Das deutet darauf hin, dass in diesem Zustand nicht nur ein Ladungstransport sondern auch ein Massentransport stattfindet [94]. Dieser führt dazu, dass sich an den Elektroden Doppelschichten ausbilden, die wiederum zu einer Kapazität an den Oberflächen der Elektroden führen (siehe Abschnitt 4.2.4.2). Gleichzeitig ist innerhalb des

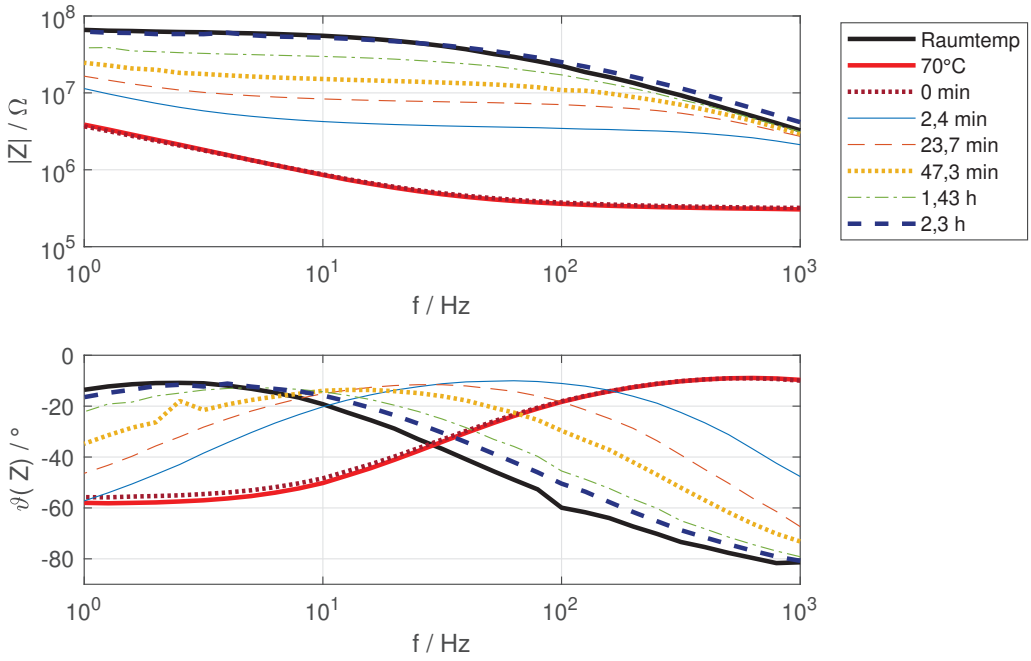


Abbildung 8.6: Impedanz über der Frequenz für verschiedene Zeiten während der Abkühlung von Epoxy-PCL, thermisch gehärtet.

Materials ein ungehinderter Fluss der Ladungen möglich. In diesem Zustand des Polymers sind somit freibewegliche Moleküle im Material vorhanden.

Zum Vergleich ist in Abb. 8.7 die Impedanz des bei UV Licht gehärteten Gemisches dargestellt. Bei Raumtemperatur zeigt sich dabei ein Impedanzverlauf der denen von reinem Epoxid und reinem PCL ähnelt. Allerdings ist der Verlauf hier nicht komplett kapazitiv, da sich im niedrigen Frequenzbereich eine leichte Drehung der Phase von $-90°$ auf etwa $-60°$ zeigt. Das bedeute, dass hier bei Raumtemperatur ein sehr geringer Anteil an Ladungsträgern beweglich ist. Im Allgemeinen lässt sich die Impedanz bei Raumtemperatur so interpretieren, dass Epoxid und PCL hier nebeneinander vorliegen und es nur geringe Interaktionen gibt; das dielektrische Verhalten bei Raumtemperatur ähnelt dem der beiden Einzelkomponenten. Bei der Erhitzung der Probe auf $70°C$ ergibt sich ein Verhalten, welches stark durch die resistiven Anteile dominiert ist. Ein Ladungstransport ist bei allen Frequenzen gut möglich. Bei niedrigen Frequenzen zeigt sich ein geringer kapazitiver Anteil. Dieses Verhalten ist von der thermisch gehärteten Probe bekannt, hier jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Es deutet darauf hin, dass nur ein schlechter Massentransport möglich ist, da sich an den Elektroden nur eine kleine Kapazität ausbildet. Auffällig ist, dass sich die Impedanz nach der Abkühlung nicht wieder auf ihren Ausgangswert bei Raumtemperatur zurück entwickelt. Das gleich Verhalten konnte auch bei weiteren UV-gehärteten Proben, die länger als $5\,h$ analysiert wurden, beobachtet werden. Durch die Erwärmung der Probe auf $70°C$ wurde die Struktur des Polymers nachhaltig verändert. Der Verlauf der Impedanz ähnelt nun eher dem der thermisch gehärteten Probe bei Raumtemperatur.

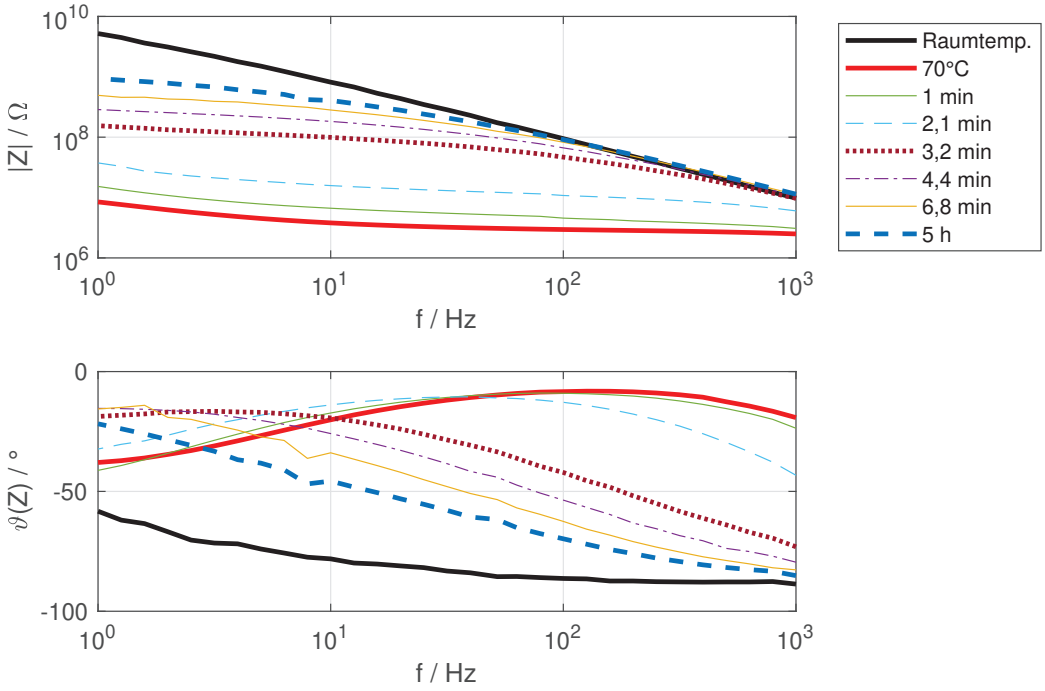


Abbildung 8.7: Impedanz über der Frequenz für verschiedene Zeiten während der Abkühlung von Epoxy-PCL, UV gehärtet.

Durch die Erwärmung auf 70°C könnte teilweise eine Verbindung zwischen den Polymeren entstanden sein.

8.4 Zusammenfassung

Die unterschiedlichen inneren Konfigurationen von einem SMP aus einem Epoxid PCL Gemisch lassen sich mit Hilfe der Interdigital Sensoren bestimmen. Es lässt sich unterscheiden, ob sich das Epoxid und das PCL kovalent verbunden haben oder nicht. Außerdem kann bestimmt werden, wann das Material verformt werden kann.

Bei allen untersuchten Proben, mit Ausnahme des reinen Epoxids, lassen sich Unterschiede in der Impedanz zwischen Raumtemperatur und 70°*C* messen. Das keine Änderung bei dem reinen Epoxid auftritt ist zu erwarten, da dieses Material bei 70°*C* keine Änderung der Struktur zeigen sollte. Sowohl im Fall des reinen PCLs als auch des thermisch gehärteten Gemischs (kovalente Bindung zwischen Duromer und Thermoplast) und des UV-gehärteten Gemischs (keine kovalente Bindung zwischen Duromer und Thermoplast) ist eine klare Änderung der Impedanz zu messen. Dieses korreliert mit der Änderung der inneren Struktur der Materialien die bei einer Erwärmung auf 70°*C* eintritt. Die Impedanzspektroskopie ermöglicht somit die Überwachung der Änderung der inneren Zustände mit dem Interdigitalen Sensor. Zusätzlich unterscheiden sich bei 70°*C* die Impedanzen des reinen PCL und des thermisch und UV gehärteten Gemischs. Betrachtet man also das dielektrische Spektrum, lassen sich auch die unterschiedlichen Materialkonfigurationen unterscheiden.

Die hier vorgestellten Sensoren sind sehr klein und flexibel und haben somit ein hohes Potential in ein Shape Memory Polymer eingebettet zu werden (siehe Kapitel 3), um z.B. in einem CFK Gelenk die Zustände zu überwachen. Der Sensor kann zum einen zur Überwachung des Herstellungsprozesses genutzt werden und zum anderen zur Langzeitüberwachung der inneren Molekülstruktur des Polymers. Es kann so detektiert werden, ob eine kovalente Bindung zwischen den Ausgangsstoffen entstanden ist und ob das Material verformt werden kann. Außerdem kann nachvollzogen werden, wie sich die innere Struktur des Materials zurück in ihren Ausgangszustand entwickelt.

9 Gedruckte Interdigitalsensoren

Die bisher betrachteten miniaturisierten flexiblen Sensoren müssen während des Herstellungsprozesses in das Material eingebracht werden. Dieses ist bisher nur manuell möglich. Insbesondere die Handhabung der sehr kleinen und flexiblen Sensoren, sowie die Sicherung der drahtgebundenen Verbindung zum Messgerät, stellt eine Hürde für den Einsatz in der industriellen Fertigung dar. Für die Überwachung von Klebestellen wird hier deswegen eine weitere Sensorherstellungsmethode betrachtet. Die Sensoren werden gedruckt und können so direkt im Herstellungsprozess der Klebestelle gefertigt werden. In Abb. 9.1 ist die Idee schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird die Interdigitalstrukur automatisiert auf ein für die Verklebung vorbereitetes Bauteil gedruckt. Handelt es sich um ein leitfähiges Bauteil ist dabei zu berücksichtigen, dass zunächst eine Isolationsschicht gedruckt werden muss, bevor die Interdigital Struktur aus einem leitfähigem Material gedruckt wird. Ist die zu bedruckende Stelle planar, eignet sich das Siebdruckverfahren. Bei geformten Oberflächen hingegen lässt sich ein 3D Inkjet Verfahren anwenden. Hier wird zunächst die Machbarkeit an Hand des Siebdruckverfahrens näher betrachtet. Das Siebdruckverfahren hat den Vorteil, dass es sehr schnell und kosteneffizient ist. Allerdings lassen sich hiermit nicht so kleine Strukturen wie mit der Mikrofabrikation herstellen. Für das Siebdruckverfahren wird ein Sieb benötigt, welches Löcher, an den Stellen an denen die Struktur gedruckt werden soll, besitzt. Die Breite und der Abstand der Fäden aus denen das Sieb besteht bestimmen die minimale Strukturgröße. Durch diese Löcher wird dann mit Hilfe eines Rakels das zu verdruckende Material auf ein Substrat gepresst. Nachdem die Sensoren gedruckt wurden, kann dann weiterhin automatisiert der Klebstoff auf die Sensoren aufgetragen werden und das zweite Bauteil hinzugefügt werden. Über Stiftkontakte wird der Sensor mit dem Messgerät verbunden und die Aushärtung überwacht.

In einer Produktionsumgebung sind die Umweltbedingungen häufig anders als in einer Laborumgebung. Aus diesem Grund wird hier auch der Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Klebung untersucht. Eine Überwachungsmethode der Härtung sollte dabei zeigen, wenn die Umweltbedingungen ungeeignet für die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Klebung sind. Werden Zwei-Komponenten Klebstoffe verwendet, ist ein weiterer Risikofaktor das Mischungsverhältnis zwischen Härter und Binder. Deshalb wird hier untersucht inwieweit sich das Verhältnis von Binder und Härter im Impedanzsignal widerspiegelt.

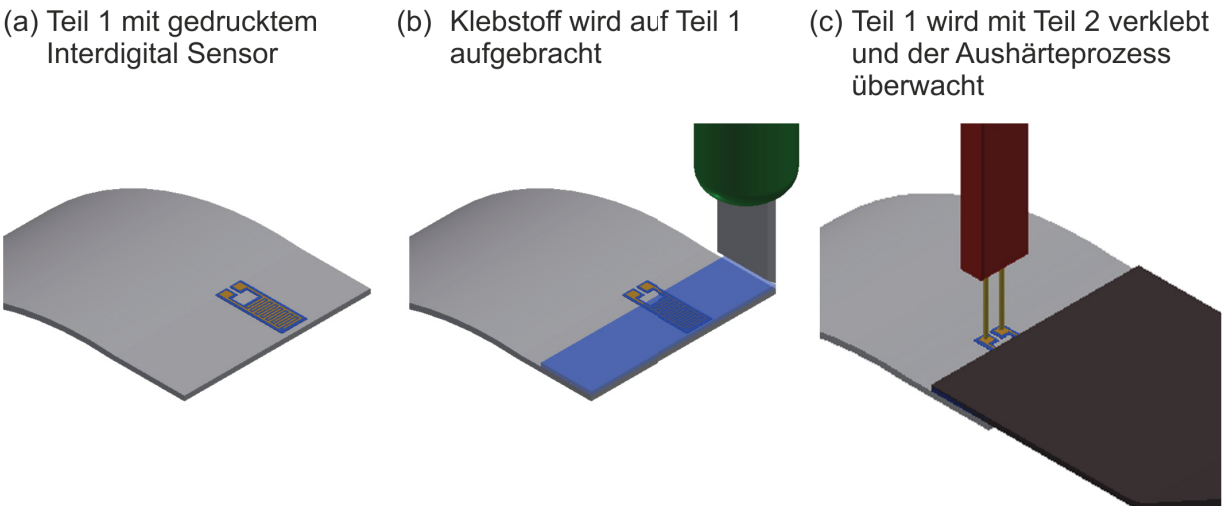


Abbildung 9.1: (a) Bauteil mit gedrucktem Sensor, (b) Aufbringen des Klebstoffs auf den Sensor, (c) Kontaktierung des Sensor und Messung der Aushärtung [149]

9.1 Herstellung

Für den Druck wird hier eine Silberpaste (SunChemial CHSN8013) verwendet, bei der Silberpartikel in einem Polymer vorliegen. Die verwendeten Siebe (Sefar PCF 120/305-31 Y PW) haben einen Gitterabstand von 83 μm und sind mit einem 5 μm dickem Fotolack beschichtet. Das Sieb und die Maske werden aneinander ausgerichtet, dann wird der Fotolack belichtet. Die unbelichteten Teile des Fotolacks können anschließend mit heißem Wasser ausgespült werden. Als beispielhaftes Material für eine Isolationsschicht wird Uhu Endfest, ein Epoxid basierter Klebstoff, verwendet. Im nächsten Schritt wird die Interdigital Struktur aus der Silbertinte gedruckt. Sie wird bei 80 $°C$-120 $°C$ ausgehärtet. In Abb. 9.2 sind die Herstellungsschritte dargestellt. Als Substrate werden hier beispielhaft zum einen Aluminiumbleche und zum anderen herkömmliche einseitig beschichtete PCBs (printed circuit board) verwendet. Bei den PCBs wird die nicht leitfähige Seite als Oberseite gewählt. Ersteres Substrat wird gewählt um zum demonstrieren, dass das Drucken auch auf leitfähigen Bauteilen möglich ist. Das zweite Substrat hingegen wird gewählt, da hier keine Isolationsschicht gedruckt werden muss und so eine große Anzahl von Proben schneller hergestellt werden kann. Die gedruckte Interdigital Struktur hat $N = 6$ Elektroden und einen Abstand und eine Breite von $w = s = 200\,\mu m$ die Länge der Elektroden ist $L = 8\,mm$. Die im Druck realisierten geometrischen Abmessungen sind somit wesentlich größer als die der Mikrosensoren. In Abb. 9.3 ist ein Fotos des gedruckten Sensors dargestellt.

Für die Untersuchungen werden die Sensoren mit leitfähigem Klebstoff mit Stiftsteckern verbunden. Das ermöglicht eine schnelle und zuverlässige Kontaktierung.

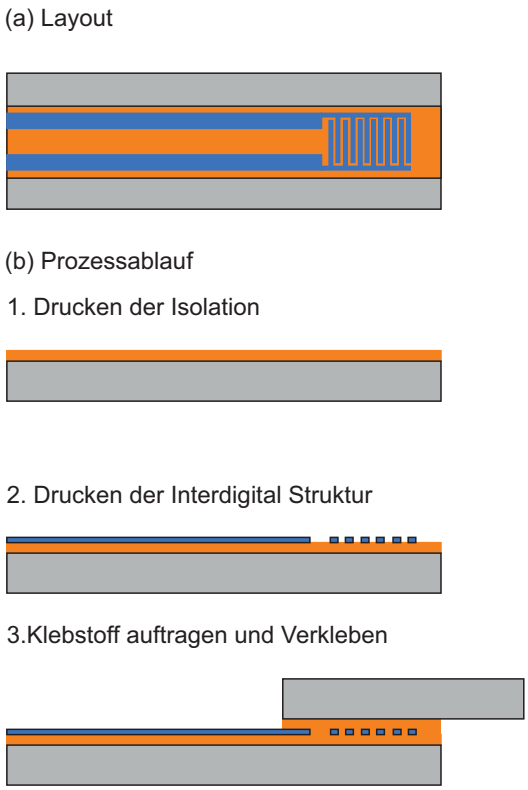


Abbildung 9.2: Schema der Herstellung der gedruckte Sensoren [149]

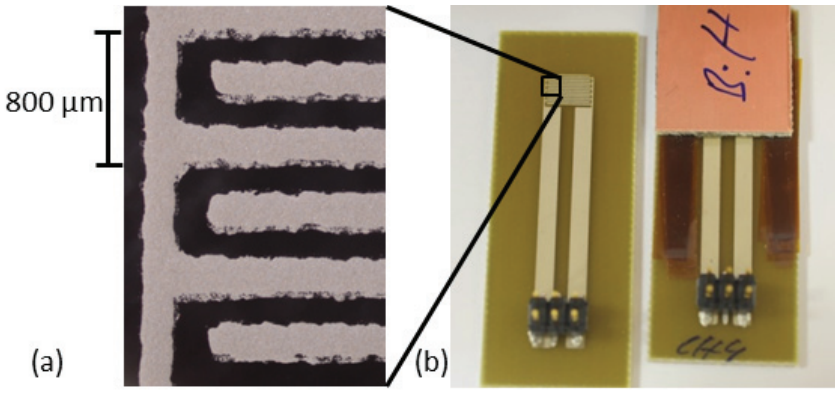


Abbildung 9.3: (a) Mikroskopaufnahme der gedruckten Interdigital Struktur. (b) Foto des gedruckten Sensors [149].

9.2 Charakterisierung der Sensoren

Die Messung der Impedanzänderungen erfolgt wieder mit dem IVIUM Compactstat und Nstat. Die Messungen werden in einem Frequenzbereich von $1\,Hz$ bis $1\,kHz$ durchgeführt. Pro Dekade werden 10 Frequenzen gemessen. Um den Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die Aushärtung zu untersuchen, werden die entsprechenden Messungen in einer Klimakammer durchgeführt.

Abhängig von den Produktionsprozessen können Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Feuchte variieren. Aus diesem Grund werden die gedruckten Sensoren im ersten Schritt bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten charakterisiert. Als exemplarische Werte werden hier $20°C$, $40°C$ und $60°C$ sowie eine relative Feuchtigkeit von 50 %, 70 % und 90 % verwendet. Der Sensor wird für die Messungen in der Klimakammer platziert. Die relative Feuchte wird bei einer Messung zunächst konstant gehalten. Die Temperatur wird alle $5\,h$ um $20\,°C$ erhöht, beginnend bei $20°C$ und endend bei $60°C$. Die gesamte Messung wird für alle drei genannten relativen Feuchten wiederholt. Aus den Messungen werden Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

In Abb. 9.4 sind beispielhaft der Mittelwert und die Standardabweichung der Impedanz bei 90 % relativer Luftfeuchte für die verschiedenen Temperaturen dargestellt. Im Bereich von $1\,Hz - 10\,Hz$ zeigt sich bei allen Temperaturen ein resistives Verhalten. Der Übergang vom kapazitiven Verhalten bei hohen Frequenzen zum resistiven Verhalten bei niedrigeren Frequenzen ist abhängig von der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Übergangsfrequenz. Bei Raumtemperatur und gemäßigter Feuchte zeigen die Sensoren, wie erwartet, ein rein kapazitives Verhalten. Der resistive Anteil wird durch den Wasseranteil in der Luft verursacht. Das Wasser kann sich an der Oberfläche der Elektroden anlagern. Durch das angelagerte Wasser entstehen Polarisationseffekte, welche den resisitiven Anteil verursachen. Je höher dabei die Temperatur bei konstanter relativer Feuchte, desto größer ist der Anteil an Wasser Ionen in der Luft.

Die Silbertinte an sich kann, auf Grund der Tatsache, dass sie ein Polymer enthält, auch Wasser aufnehmen. Dieses könnte ebenfalls zu einer Veränderung im Signal führen. Um diesen Effekt näher zu untersuchen wird ein meanderförmiger Widerstand aus der Tinte, auf gleiche Art und Weise wie zuvor die Interdigital Strukturen, hergestellt. An diesem lassen sich Widerstandsänderungen, bedingt durch die Diffusion von Wasser, messen. Die Struktur hat eine Elektrodenbreite von $400\,\mu m$ und ein Gesamtlänge von $132\,mm$.

In Abb. 9.5 ist der Widerstand bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten dargestellt. Bei der Änderung der Temperatur ändert sich der Widerstand leicht. Betrachtet man die Mittelwerte des Widerstandes ist der Temperaturkoeffizient etwa $0,003\,\Omega/K$. Der Einfluss der Temperatur auf den Widerstand der Interdigital Struktur kann bezogen auf die gemessenen Impedanzen somit vernachlässigt werden. Die Änderung der relativen Feuchte scheint den

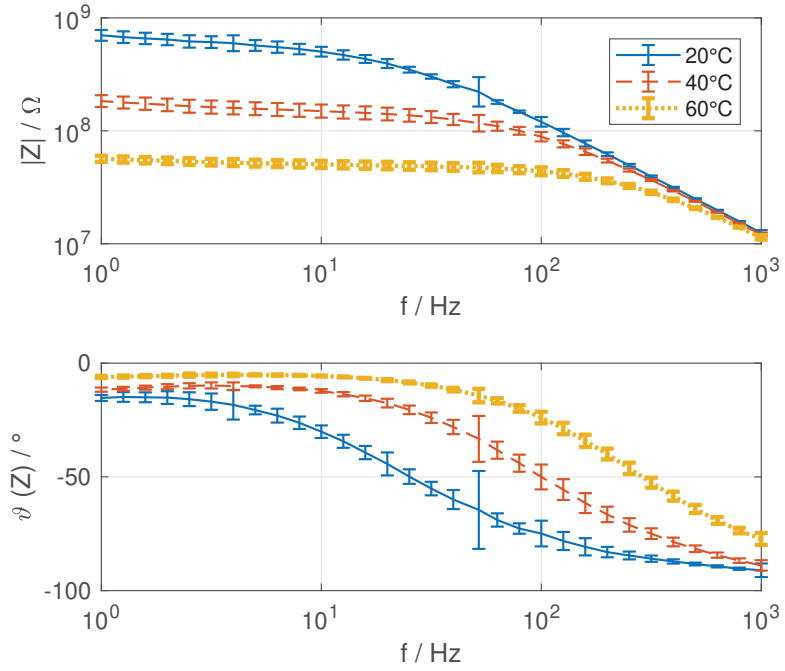


Abbildung 9.4: Sensor Charakterisierung bei 90 % relativer Feuchte und verschiedenen Temperaturen [149].

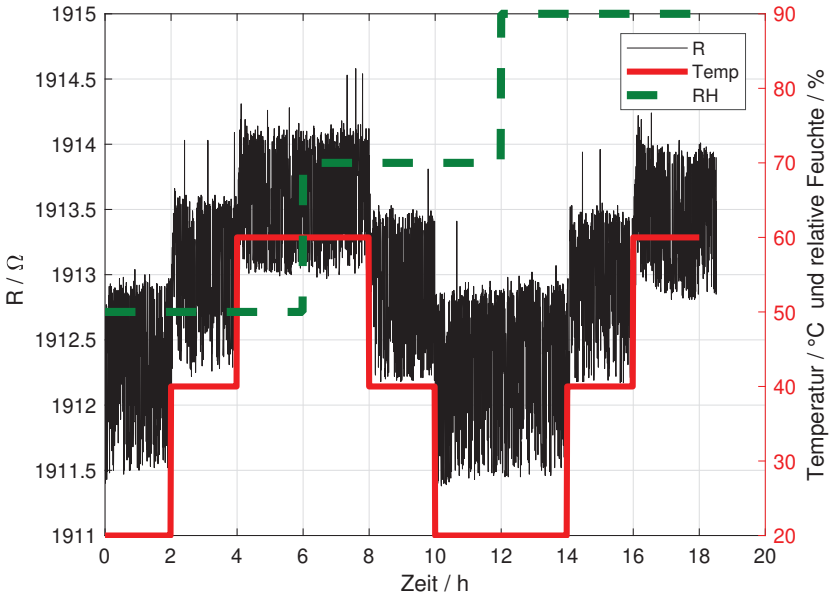


Abbildung 9.5: Widerstand eines gedruckten Meanders [149].

Widerstand der Tinte hier nicht zu beeinflussen. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich hier nur um kurzfristige Einflüsse handelt. In einer Produktionsstrecke würden die Sensoren erst kurz vor ihrem Einsatz gedruckt. Eine Langzeitstabilität wird hier aus diesem Grund nicht betrachtet.

9.3 Vergleich der Aushärtung von UHU Endfest vs. UHU Schnellfest

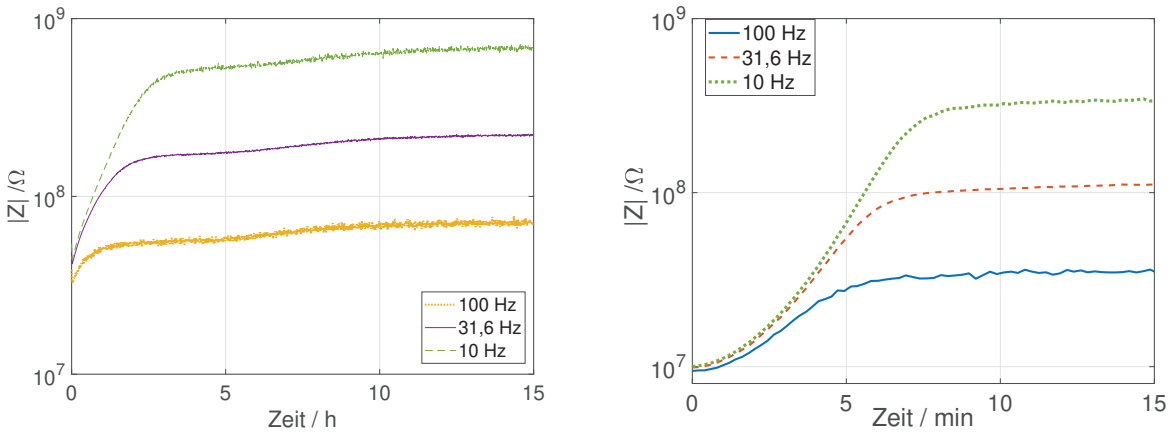


Abbildung 9.6: (a) Impedanz während der Aushärtung UHU Endfest (b) Impedanz während der Aushärtung UHU Schnellfest

Im ersten Schritt soll die Funktionsfähigkeit der Sensoren bezüglich ihrer Anwendung getestet werden. Dazu werden auf Sensoren die auf einem Aluminiumsubstrat gedruckt sind ($w = 200\,\mu m$, $w = 400\,\mu m$, $N = 20$) zwei verschieden schnell aushärtende Klebstoffe aufgetragen. Bei beiden Klebstoffen handelt es sich um lösungsmittelfreie Zwei-Komponenten Epoxid Klebstoffe. Während die Binder bei beiden Klebstoffen gleich sind, unterscheiden sich die Härter. Der langsam aushärtende Klebstoff UHU Plus Endfest hat ein auf Aminen basierenden Härter und der schnell härtende UHU Plus Schnellfest einen Härter der auf Polycaptan basiert.

In Abb. 9.6 (a) ist die Amplitude der Impedanz während der Härtung des UHU Plus Endfest in einem Frequenzbereich von $1\,Hz$ - $1\,kHz$ dargestellt. Nachdem der Klebstoff aufgetragen wurde wird die Viskosität größer, dieses führt dazu, dass die Amplitude der Impedanz steigt, da die Beweglichkeit der freien Ladungsträger reduziert wird und somit der Widerstand ansteigt. Nach etwa $12\,h$ lassen sich keine Änderungen der Impedanz mehr beobachten, die Aushärtung ist abgeschlossen. Diese Zeitdauer entspricht hierbei den Angaben des Herstellers des Klebstoffs.

In Abb.9.6 (b) ist die Amplitude der Impedanz während der Aushärtung des schnellhärtenden UHU Plus Schnellfest aufgetragen. Bei der Überwachung dieses Klebstoffs wird der Frequenz-

bereich reduziert um eine schnellere Messaufnahme zu realisieren. Das generelle Verhalten der Impedanz ist das Gleiche wie zuvor beim langsamer härtenden Klebstoff. Die Aushärtung ist hier nach etwa 8 min abgeschlossen. In diesem Fall ist die Herstellerangabe eine etwas längere Zeitdauer. Das zeigt wiederum das Potential, mit der Überwachungsmethode nicht nur eine Aushärtung sicherzustellen, sondern auch die Aushärtezeiten, wenn möglich, zu reduzieren.

9.4 Aushärtung UHU Endfest verschiedenen Temperaturen und Feuchtigkeit

Nachdem die Funktionalität der Sensoren anhand von zwei verschiedenen Klebstoffen bestätigt wurde, wird in diesem Abschnitt der Fokus auf die Messbarkeit des Einflusses von Temperatur und Feuchte auf die Aushärtung des langsamer härtenden UHU Plus Endfest gelegt. Für diesen Test werden der auf Bisphenol basierende Binder und der auf Aminen basierende Härter im Volumenverhältnis 1 : 1 gemischt. Das entspricht einem Massenverhältnis von $V_k = 1,25$. Der Klebstoff wird auf den Sensor aufgetragen um das Substrat mit einem weiteren Substrat ohne Sensor zu verbinden. Der Sensor ist dabei von einem etwa 400 μm dickem Abstandshalter umgeben, damit der Klebespalt bei allen Proben gleich groß ist. Die so hergestellten Proben werden bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten gemessen. Die Werte der Parameter entsprechen dabei denen aus Abschnitt 9.2.

In Abb.9.7 ist die Impedanz über die Aushärtungszeit bei 40°C und verschiedenen relativen Luftfeuchten dargestellt. Es wird hier der Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 kHz gemessen. Alle gemessenen Frequenzen zeigen ein ähnliches Verhalten, deswegen ist hier der Übersichtlichkeit halber nur die Frequenz 10 Hz dargestellt. Betrachtet man den Verlauf der Impedanz während der Aushärtung insgesamt, zeigt sich das bekannte Aushärteverhalten. Jedoch lassen sich hier Unterschiede in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte erkennen. Bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % ist nach etwa 2 Stunden keine Änderung der Impedanz mehr zu beobachten. Die Phase hat sich auf $-90°$ gedreht und die Aushärtung ist abgeschlossen. Bei einer höheren Luftfeuchtigkeit von 70 % tritt dieser Zeitpunkt etwas später ein. Auffällig ist auch, dass die Phase sich nur auf etwa $-60°$ dreht. Das zeigt, dass durch die erhöhte Luftfeuchtigkeit ein resisitiver Anteil bestehen bleibt. Die Impedanz der Aushärtung bei 90 % Luftfeuchtigkeit erreicht im Rahmen der Messzeit von 15 Stunden keinen stabilen Wert. Dieses zeigt zusammen mit der Phase nahe 0° und dem geringen Wert der Amplitude der Impedanz, dass der Klebstoff bei diesen Umgebungsbedingungen nicht vollständig aushärten kann.

In Abb. 9.8 sind die Impedanzen für verschiedene Temperaturen bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit von 50 % gezeigt. Hierbei lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Aushärtung erkennen. Gegen Ende der Messzeit sind die Amplituden der Impedanz bei allen drei Aushärtetemperaturen ähnlich. Allerdings ist die Zeit, die benötigt wird um den Endwert zu erreichen,

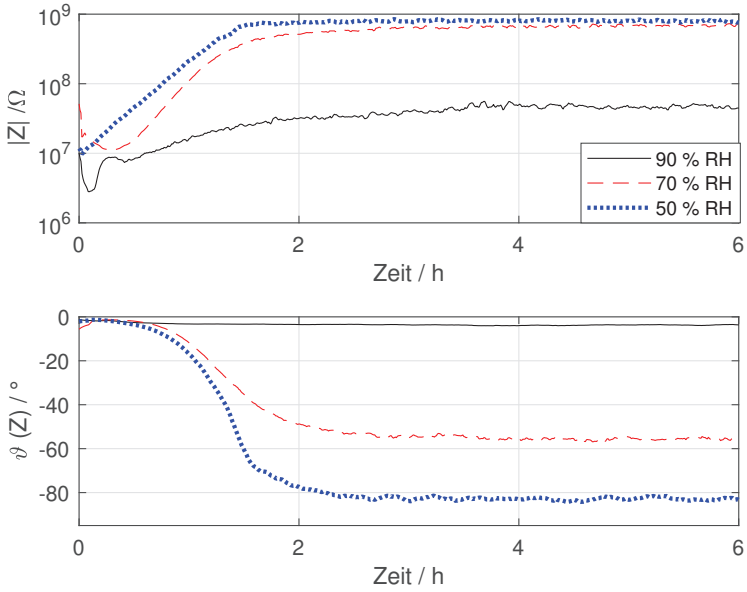


Abbildung 9.7: Impedanz während der Aushärtung bei 40°C und verschiedenen relativen Feuchten [149].

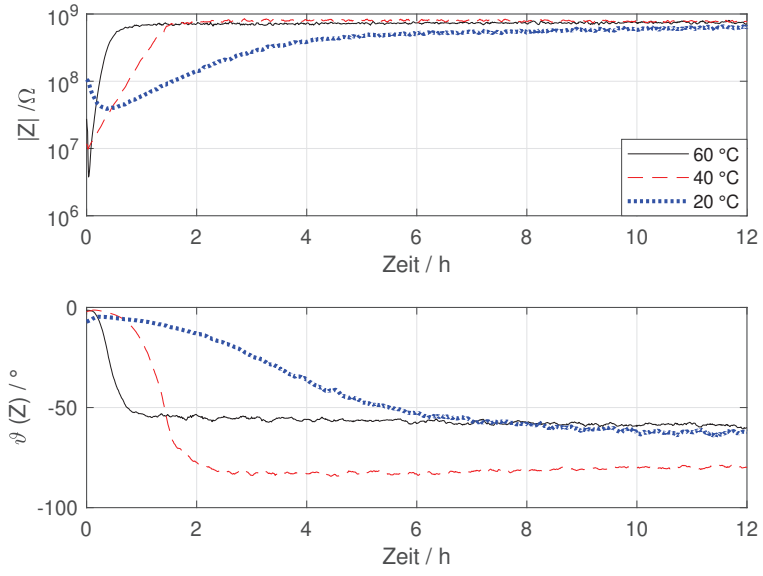


Abbildung 9.8: Impedanz während der Aushärtung bei 50 % relativer Feuchte und verschiedenen Temperaturen [149].

von der Temperatur abhängig. Je geringer die Temperatur desto länger ist die erforderliche Zeit damit der Klebstoff vollständig aushärtet. Ein weiterer Unterschied zeigt sich zu Beginn der Messungen: bei einer Temperatur von 60°C steigt die Amplitude der Impedanz sofort an, während das Minimum der Amplitude bei einer Temperatur von 20°C erst nach etwa 22 min erreicht ist. Durch das Mischen von Binder und Härter wird die Vernetzungsreaktion in Gang gesetzt. Durch erhöhte Temperaturen gegenüber der Raumtemperatur wird die Reaktion beschleunigt. Die gesamte Reaktion ist exotherm, d.h. es wird Wärme erzeugt. Diese führt im Fall der Reaktion bei 20°C dazu, dass die Viskosität kurzfristig sinkt und die Ladungsträgerbeweglichkeit somit steigt. Bei höheren Temperaturen überwiegt auf Grund der schnelleren Reaktion die Vernetzung, so dass die Impedanz direkt ansteigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je geringer die Umgebungstemperatur ist, desto länger dauert der Aushärteprozess. Ist die Luftfeuchtigkeit zu hoch verhindert sie eine vollständige Vernetzung und die Aushärtung kann nicht abgeschlossen werden.

9.5 Aushärtung UHU Endfest verschiedenen Binder Härter Verhältnisse

Im Folgenden wird untersucht inwieweit sich verschiedene Binder und Härter Verhältnisse auf die Impedanz auswirken. In Tab. 9.1 sind die hier verwendeten Massenverhältnisse aufgeschrieben. Ein Massenverhältnis $V_k = 1,25$ entspricht einem Volumenverhältnis von $B : H = 1 : 1$. Alle Proben wurden hier bei 40°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet. In Abb. 9.9 sind links die Amplituden der Impedanz zu Beginn der Aushärtung und rechts am Ende des Aushärtungsprozess dargestellt. Zu Beginn des Aushärtungsprozesses ist der Verlauf der Impedanz über die Frequenz für alle untersuchten Verhältnisse ähnlich. Bei niedrigen Frequenzen hat die Impedanz ein resisitves Verhalten welches zeigt, dass der Klebstoff noch nicht gehärtet ist, weil noch freie Ladungsträger vorhanden sind. Je höher dabei der Anteil des Binders desto größer ist die Gesamtimpedanz. Dieses weißt darauf hin, dass der Härter mehr Ladungsträger enthält als der Binder.

Nach der Aushärtung haben die Impedanzen über die Frequenz unterschiedliche Verhalten für die verschiedenen Verhältnisse V_k. Für $V_k = 1,25$ und größer zeigt sich ein rein kapazitives Verhalten. In diesen Fällen war eine komplette Aushärtung der Probe möglich. Im Vergleich dazu,

Tabelle 9.1: Binder Härter Verhältnisse V_k die hier untersucht werden.

V_k	3	2	1,25	0,5	0,33
Binder	3	2	5	1	1
Härter	1	1	4	2	3

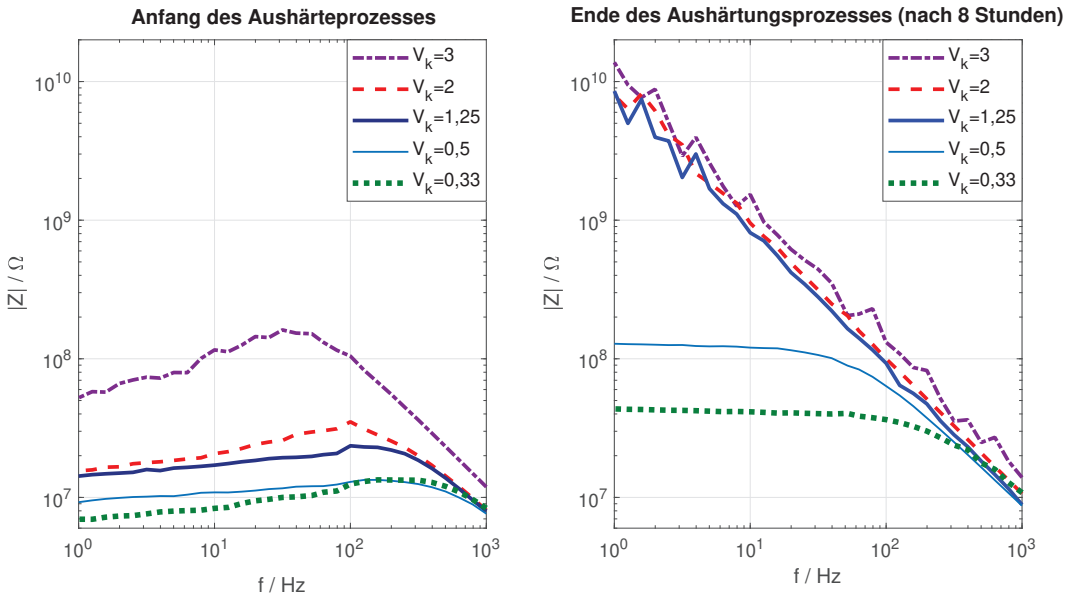


Abbildung 9.9: Impedanz während der Aushärtung für verschiedene Binder Härter Verhältnisse des Uhu Endfests [149].

zeigen die Proben $V_k = 0,5$ und $V_k = 0,33$ für Frequenzen kleiner 100 Hz ein resitives Verhalten. Eine komplette Aushärtung konnte hier nicht erfolgen. Mit dem gedruckten interdigitalen Sensor ist es somit möglich zwischen einem korrekt aushärtendem System und einem Binder Härter Verhältnis, welches zu einer nicht vollständigen Aushärtung führt, zu unterscheiden.

Um die Impedanzmessungen mit den mechanischen Eigenschaften zu vergleichen werden Zugtests durchgeführt. Dazu werden zwei pcb Boards der Größe 100 mm x 20 mm verklebt, nachdem die Kupferoberfläche gesandstrahlt und mit Acteon gereinigt wurde. Die Klebefläche ist etwa 300 mm^2. Die Proben werden bei 40°C und 50 % relativer Luftfeuchte für etwa 12 Stunden ausgehärtet. Danach werden sie noch für eine Woche bei Raumtemperatur gelagert bevor die Zugtests an der mechanischen Prüfmaschine der Firma DYNA-MESS durchgeführt werden. Die maximale Bruchkraft wird bestimmt. Von jedem Gemisch werden fünf Proben getestet.

In Abb.9.10 (a) ist die maximale Bruchkraft für die verschiedenen Verhältnisse dargestellt. Die größte Bruchkraft wird für $V_k = 3$ erreicht. Sie liegt bei 11,7 N/mm^2 und hat eine Standardabweichung von 1,2 N/mm^2. Die Werte für $V_k = 2$ liegen nur leicht darunter. Beide Bruchkräfte liegen im Bereich der aus dem Datenblatt zu erwartenden Klebekräfte. Diese Proben zeigen außerdem einen kohäsiven oder gemischten Bruch. Das ist die Bruchart, die für eine gute Klebung erwartet wird [150]. Für ein Verhältnis $V_k < 0,5$ sind die Kräfte wesentlich geringer. In Abb. 9.10 (b) ist ein Kraft Weg Diagramm für $V_k = 3$ und $V_k = 0,33$ im Vergleich dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass für $V_k = 3$ die Probe bricht während für $V_k = 0,33$ kein Bruch zu erkennen ist. Die Klebung öffnet sich hier langsam, so dass kaum Kraft übertragen werden

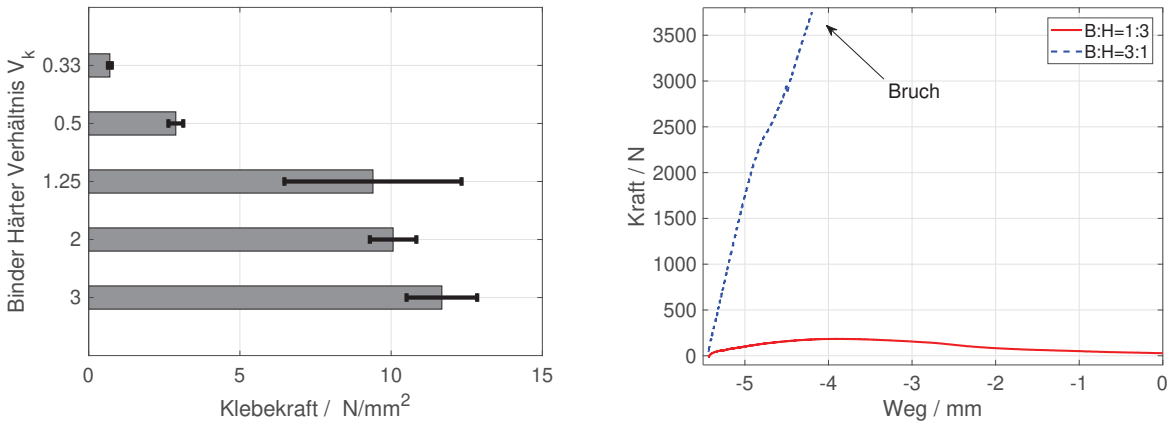


Abbildung 9.10: (a) Mittelwert und einfache Standardabweichung der Klebekraft für verschiedene Binder Härter Verhältnisse. (b) Kraft-Weg-Diagramm für verschiedene Binder Härter Verhältnisse [149].

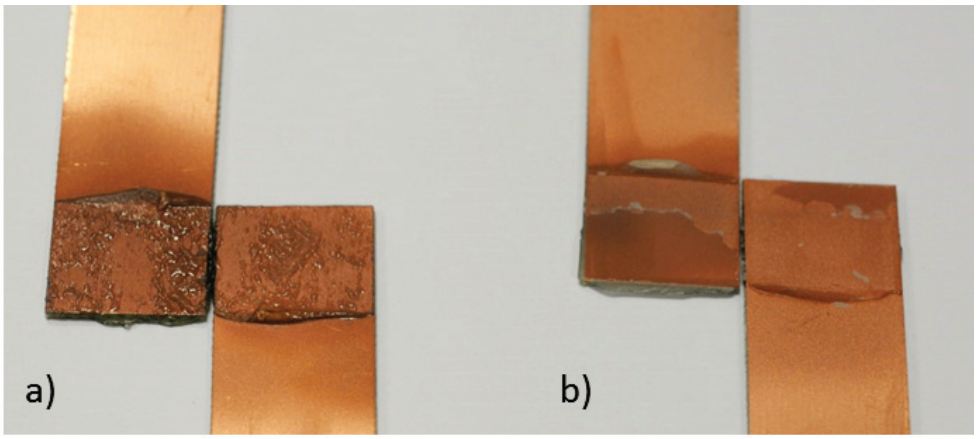


Abbildung 9.11: (a) Klebefläche für Binder Härter Verhältnis $V_k = 0,33$ und (b) $V_k = 3$ [149].

kann. Die beiden Substrate trennen sich langsam voneinander. Im Abb.9.11 sind Bilder der Klebungen nach dem Zugtest für $V_k = 0,33$ (a) und $V_k = 3$ (b) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Oberfläche für den höheren Härter Anteil sehr klebrig ist, während für den höheren Binder Anteil hier ein gemischter Bruch aufgetreten ist. Die mechanischen Versuche in Kombination mit der optischen Kontrolle bestätigen die in den Impedanzmessungen gemachten Beobachtungen: Für die Verhältnisse $V_k = 0,5$ und $V_k = 0,33$ findet keine vollständige Härtung des Klebstoffes statt.

9.6 Zusammenfassung

Der vorgestellte gedruckte Interdigital Sensor ist für die online Überwachung im Produktionsprozess geeignet. Der Sensor zeigt eine Sensitivität gegenüber Temperatur und relativer Luftfeuchte und degradiert in den gemessenen Zeiträumen nicht. Langzeitstabilitätsuntersuchungen wurden hier nicht durchgeführt, da die Idee ist den Sensor direkt nach der Herstellung in der Produktionsline zu verwenden. Es konnte mit dem Sensor gemessen werden, dass eine höhere Temperatur zur einer schnelleren Härtung des UHU Endfest 300 führt. Dieses stimmt mit den Angaben aus dem Datenblatt überein. Außerdem wurde gezeigt, dass eine zu hohe relative Luftfeuchtigkeit die komplette Aushärtung verhindert. Zur Untersuchung von Produktionsfehlern, wie der falschen Binder Härter Mischung, wurden außerdem verschiedene Verhältnisse von Binder und Härter untersucht. Für Verhältnisse 0,5 und 0,33 wurde mit dem Sensor keine ausreichende Härtung des Klebstoffes gemessen. Dieses wurde durch mechanische und optische Untersuchungen bestätigt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der gedruckte niedrigpreisige Interdigital Sensor geeignet ist unerwünschtes Aushärteverhalten, z.B. durch schlechte Umgebungsbedingungen oder falsche Anmischung des Klebstoffes, zu detektieren.

10 Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht die Überwachung von Polymeren mit miniaturisierten flexiblen Interdigital Sensoren. Dabei wurden speziell Klebstoffe und Kohlenstofffaserverbundwerkstoffe untersucht. Auf Grund der Weiterentwicklungen im Bereich der Materialforschung werden Faserverbundwerkstoffe und Klebstoffe immer häufiger auch für strukturelle Bauteile eingesetzt. Diese müssen eine mechanische Last tragen. Deswegen ist es besonders wichtig, dass diese Bauteile keine Schwächen haben. Wichtig dafür ist der Herstellungsprozess der jeweiligen Materialien. Aus diesem Grund wurde eine Überwachung des Herstellungsprozesses realisiert. Eine entscheidende Komponente ist dabei der Aushärtungsprozess des jeweiligen Matrixmaterials oder Klebstoffes. Zur Überwachung werden hier Interdigital Sensoren eingesetzt. Sie sollen in das Material integriert werden. Wichtig ist, dass die Sensoren das Material nicht mechanisch schwächen.

Auf Grund dieser Anforderungen wird hier Polyimid als Substratmaterial für den Sensor gewählt. Es hat den Vorteil, dass es sehr dünn ($5\,\mu m$) hergestellt werden kann, flexibel und sehr beständig ist. Aus diesem Material wurden Inlays verschiedener Geometrien hergestellt und in Kohlenstofffaserverbundwerkstoffe eingebettet. Zum Vergleich wurde außerdem ein Inlay aus Silizium betrachtet. Es wurden verschiedene mechanische Versuche wie der 3-Punkt-Biegeversuch, der interlaminare Schertest und ein Haftungstest durchgeführt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die Haftung zwischen Polyimid und dem Matrixharz schlecht ist, jedoch durch ein Sauerstoffplasma signifikant verbessert werden kann. Die mechanischen Tests haben allerdings gezeigt, dass die Inlays trotzdem insgesamt keine signifikante Schwächung des Materials darstellen. Die Messergebnisse der Proben mit Polyimid Inlays lagen zumeist im Mittel im Streubereich der Proben ohne Inlays. Betrachtet man die Mittelwerte ließ sich ein Trend erkennen. Inlays aus Polyimid die wie ein Netz aufgebaut sind, stören die mechanischen Eigenschaften des Faserverbunds am geringsten.

Auf Basis der mechanischen Untersuchungen wurden dann Interdigital Sensoren auf Polyimid Inlays mit Löchern hergestellt. Mit diesen Sensoren wurde das Aushärteverhalten von zwei Klebstoffen und drei Matrixmaterialien analysiert. Für die Herstellung des Kohlenstofffaserverbunds wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt; zum einen das Infusionsverfahren und zum anderen das Pressverfahren. Bei diesen sind Temperaturen von bis zu $180°C$ und Drücke bis $8\,bar$ aufgetreten. Der Sensor wurde dabei in das Material integriert. Die Aushärtung konnte erfolgreich gemessen werden. Der Sensor zeigt ob die Aushärtung unter den gegebenen

Bedingungen abgeschlossen ist. Außerdem weisen Details in den Impedanzverläufen auf die leicht unterschiedlichen Verhalten der Materialien während der Aushärtung hin.

Nachdem die Sensoren erfolgreich in den Faserverbund eingebettet wurden, so dass sie ihn nicht stören, können sie auch zur Überwachung während der Lebenszeit des Materials eingesetzt werden. Hier wurde die Feuchteaufnahme von Faserverbundwerkstoffen untersucht. Feuchte die in den Faserverbund eindiffundiert verändert die mechanischen Eigenschaften des Verbunds. Es wurde gezeigt, dass eine langfristige Feuchteeinlagerung zu einer signifikanten Schwächung des Materials führt. Deshalb ist es wichtig zu überwachen ob, wie viel und wie lange Feuchte in das Material diffundiert. Zur Untersuchung wurden hier Proben mit und ohne Sensoren bei $70°C$ und 85 % relativer Luftfeuchte über mehrere Monate im Klimaschrank eingelagert. Die Proben ohne Sensoren wurden genutzt um die Massenänderung aufzuzeichnen. Aus dieser Massenänderung lässt sich direkt auf die Feuchteaufnahme schließen. Bei den Proben mit Sensoren wurde kontinuierlich die Impedanz gemessen, die sich durch die Feuchteaufnahme ändert. Die Amplitude der Admittanz (Inverses der Impedanz) korreliert dabei mit der relativen Massenänderung und somit mit der Feuchteaufnahme.

Als weitere Anwendung der Sensoren wurde die Überwachung der Struktur von Shape Memory Polymeren untersucht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus Duromer und Thermoplast. Diese Materialien sind in der Lage sich flexibel zu verformen und gleichzeitig ihre ursprüngliche Form zu speichern und wieder zu ihr zurückzukehren. Mit Hilfe der Interdigital Sensoren ist es möglich zu messen in welchem Zustand sich das Material gerade befindet. Dabei können auch Übergänge gemessen werden, die beispielsweise optisch nicht erkennbar sind. Außerdem ist es mit den Messungen möglich herauszufinden ob sich die beiden Ausgangsmaterialien kovalent zu einem Netzwerk verbunden haben, denn nur dann werden sie zu einem Shape Memory Polymer.

Nicht in allen Fällen ist ein miniaturisierter Sensor notwendig, deswegen wurde hier abschließend noch ein gedruckter Interdigital Sensor untersucht. Das Drucken von Sensoren hat den Vorteil, dass es sehr kostengünstig realisiert werden kann. Zusätzlich ist es möglich den Druckprozess in die Produktion eines Bauteils zu integrieren, wie hier am Beispiel einer Klebung gezeigt wurde. Mit dem gedruckten Sensor konnte die Aushärtung von verschiedenen Klebstoffen erfolgreich gemessen werden. Besonders im Fokus stand der Einfluss von Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Feuchte auf den Aushärteprozess.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich der miniaturisierte flexible Interdigital Sensor zur Messung des Aushärteprozesses und der Feuchteaufnahme von Duromeren eignet. Dabei wurde nachgewiesen, dass der Sensor den Kohlefaserverbundwerkstoff mechanisch nicht schwächt.

11 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messung des Aushärteverhaltens von Duromeren untersucht. Diese werden auf Grund ihrer mechanischen Eigenschaften häufig als Matrixmaterial für Faserverbundwerkstoffe eingesetzt. Allerdings haben sie den Nachteil, dass die Herstellungszeiten zum Teil relativ lang sind und dass sie sich nicht recyceln lassen. Deswegen werden teilweise auch Thermoplaste eingesetzt. Bei Thermoplasten findet keine Vernetzung der Polymerketten untereinander statt sondern nur eine Anordnung der Ketten zueinander. Es kann so ein teilkristalliner Thermoplast entstehen. Der Kristallinitätsgrad, der die mechanischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst, hängt dabei entscheidend von Abkühlprozess ab. Es ist deshalb sehr interessant die Interdigital Sensoren zukünftig auch zur Überwachung von Thermoplastmaterialien einzusetzen und zu erforschen inwieweit sich der Kristallinitätsgrad im Impedanzsignal wiederfindet.

Bisher wurden die Sensoren nur in Kohlenstofffaserverbundplatten eingebracht. Auf Grund ihrer lokalen Messung sind sie jedoch gerade für strukturell inhomogene Bauteile geeignet. Sie können dort dann speziell an kritischen Punkten platziert werden. Der Einsatz der Sensoren in komplex geformten Bauteilen sollte in Zukunft realisiert werden um zu überprüfen inwieweit sich die lokalen Messungen an verschieden Punkten unterscheiden. Durch den Einsatz der Sensoren könnte so auch die Formgebung hinsichtlich des Herstellungsprozesses optimiert werden.

Kritischer Punkt beim Einsatz vieler Sensoren ist die Verbindungstechnik. Die Verwendung von Drähten zum Informationstransfer ist die derzeit zuverlässigste Übertragungsmethode aus dem Inneren eines Kohlenstofffaserverbundwerkstoffs. Allerdings kann eine große Anzahl von Drähten die Bauteilherstellung beeinträchtigen. Deswegen sollten in Zukunft auch drahtlose Übertragungsmethoden genutzt werden. Es gibt dabei zwei Hürden die berücksichtig werden müssen: zum einen die Leitfähigkeit der Kohlefasern, die zu einer Abschirmung führt und zum anderen die Herstellungsparameter (Temperatur und Druck) die eine drahtlose Schnittstelle überstehen muss. So ist eine Einbettung einer Standard RFID Schnittstelle in einen Glasfaserverbund der bei Temperaturen unter hundert Grad im Infusionsverfahren hergestellt wird gut machbar. Die gleiche Einbettung wird jedoch für eine Kohlenstofffaserverbundplatte die im Pressverfahren bei $180°C$ hergestellt wird nicht mehr funktionieren. Um das Problem der Abschirmung durch die Kohlenstofffasern zu umgehen, hat Vargas Gleason eine Teilung des Sensorknotens vorgeschlagen: der Sensor befindet sich im Kohlenstofffaserverbund und ist drahtgebunden mit der drahtlosen Schnittstelle verbunden, die sich auf der Oberfläche befindet

[34]. Ein solches System wäre auch für die Interdigital Sensoren denkbar, allerdings besteht auch hier das Problem, dass die Elektronik den Prozessbedingung des Pressverfahrens nicht standhalten würde. Eine Idee ist deshalb auf der Sensorseite einen Schwingkreis zu erstellen der ohne externe Elektronikkomponenten auskommt. Dazu könnte eine Spule auf einem Polyimidsubstrat gefertigt werden die dann mit der Interdigital Struktur verbunden würde. Über die induktive Koppelung mit einer externen Spule könnten dann die Informationen übertragen werden. Erste Versuch der induktiven Übertragung bei der Aushärtung eines Epoxidharzes wurden in [151] präsentiert.

Anhang A – Aushärtung

A.1 Cytec

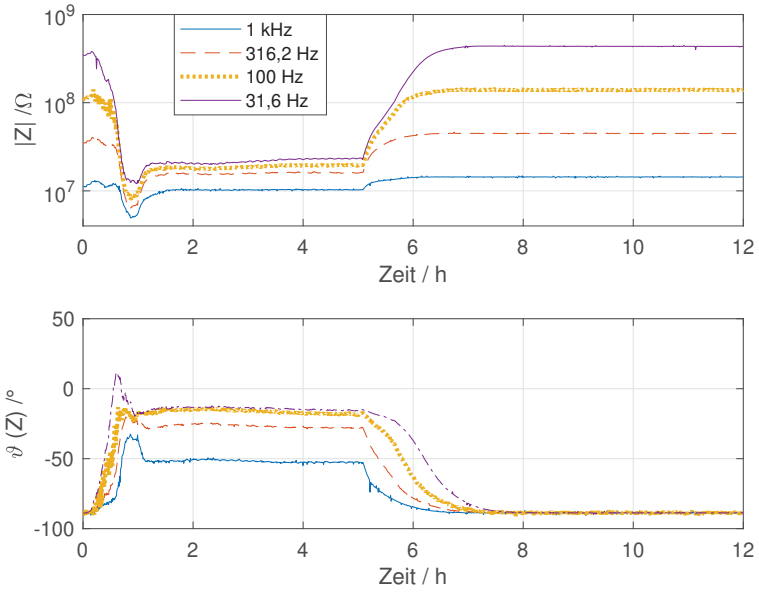


Abbildung A.1: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung Cytec November17 W3B6Z1bS2.

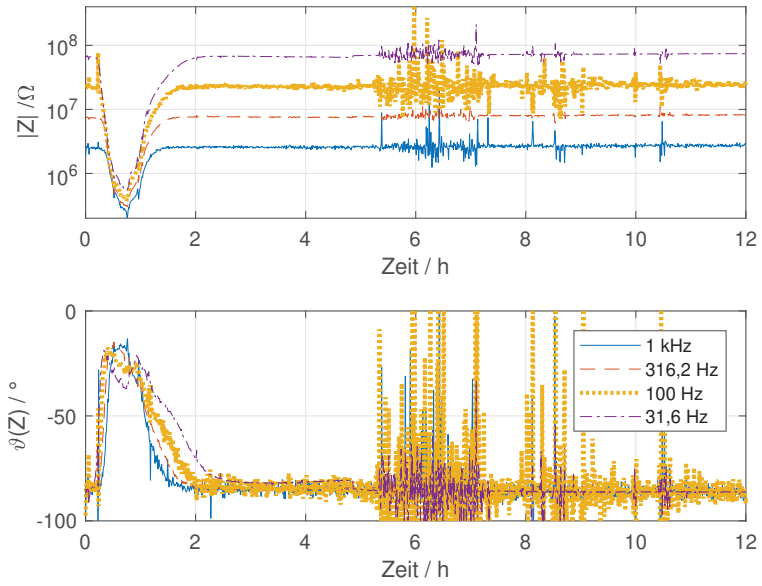


Abbildung A.2: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung Cytec April18 A4Z1bS1.

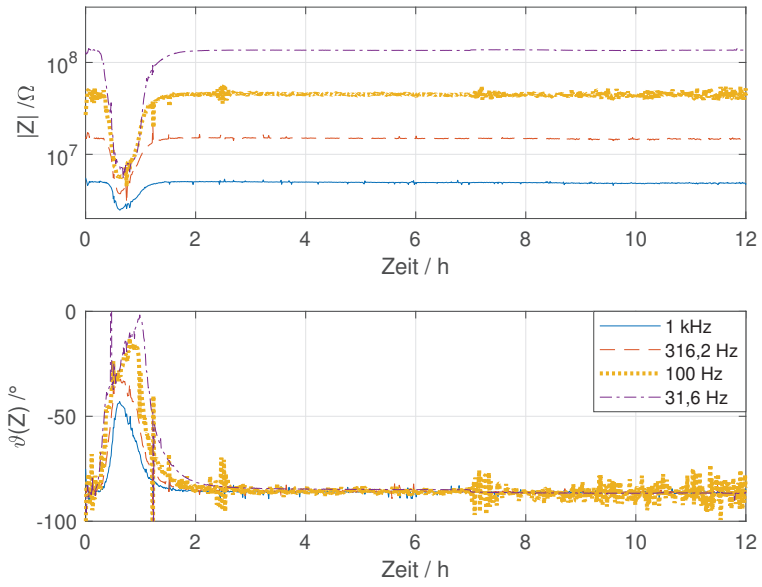


Abbildung A.3: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von Cytec August18 A4Z1gS1.

A.2 M21

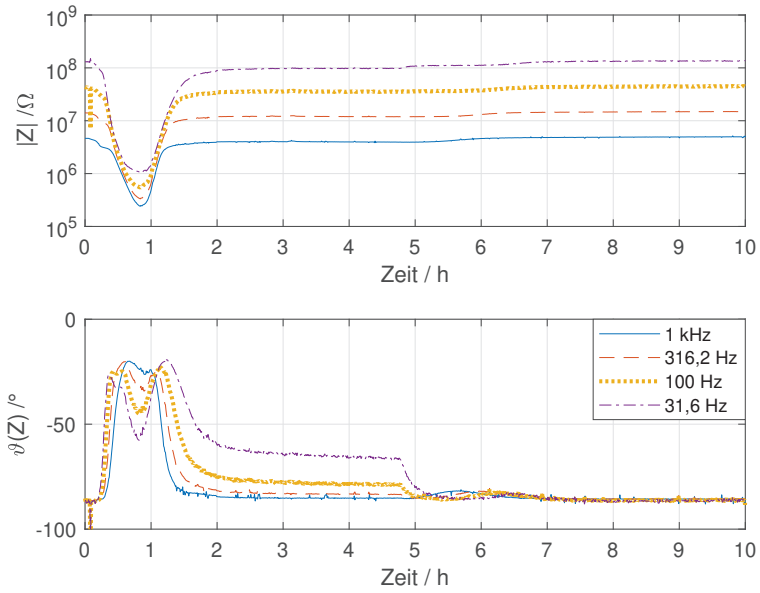


Abbildung A.4: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 März18 A4Z1gS1.

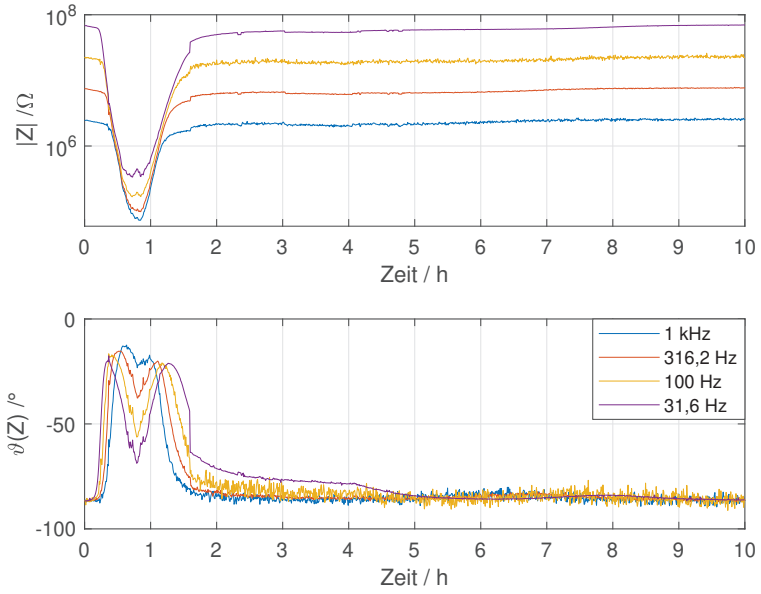


Abbildung A.5: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 April18 A4Z1eS1.

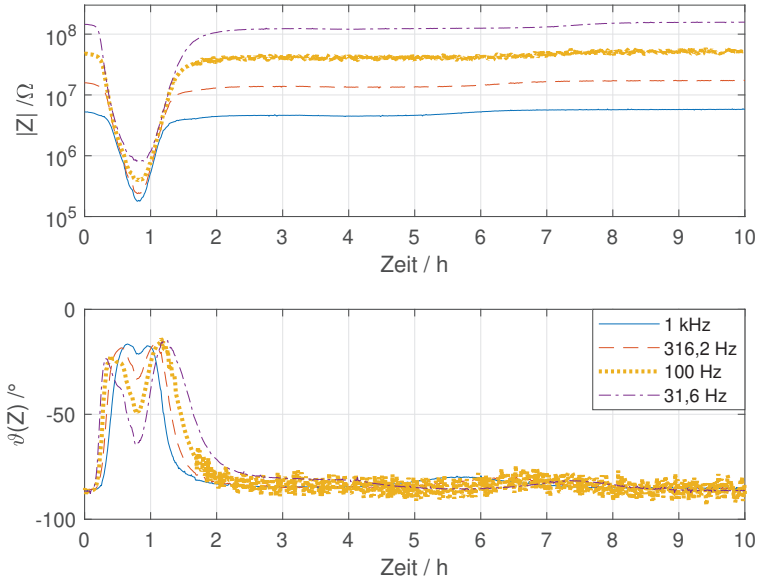


Abbildung A.6: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 April18 A4Z1fS2.

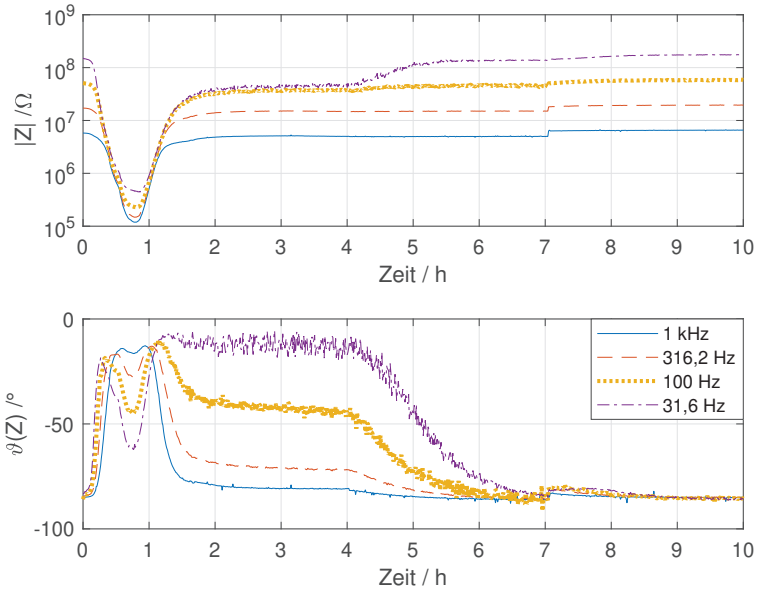


Abbildung A.7: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 April18 C1Z1cS1.

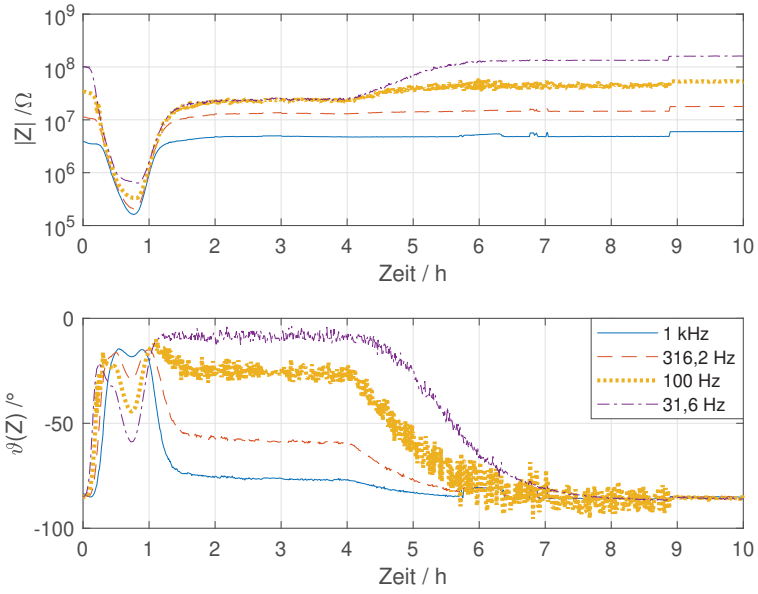


Abbildung A.8: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 April18 C1Z1aS3.

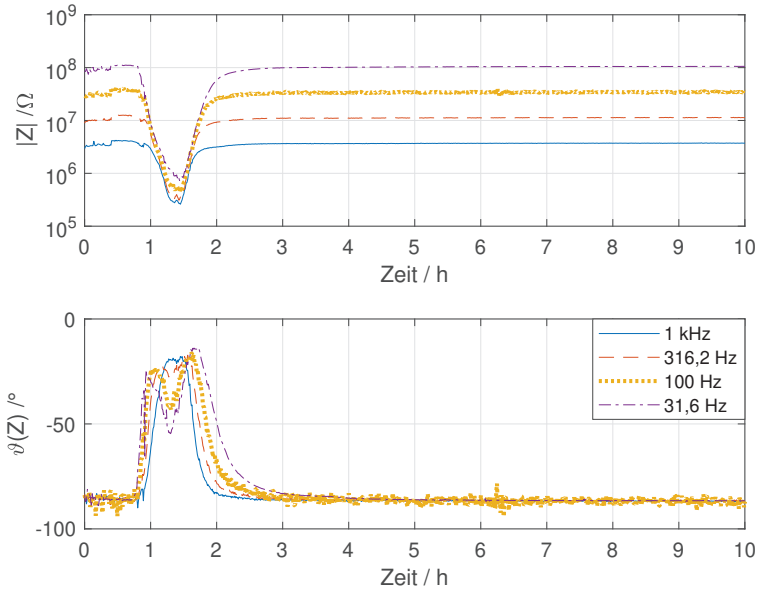


Abbildung A.9: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 Juni18 A3Z1bS1.

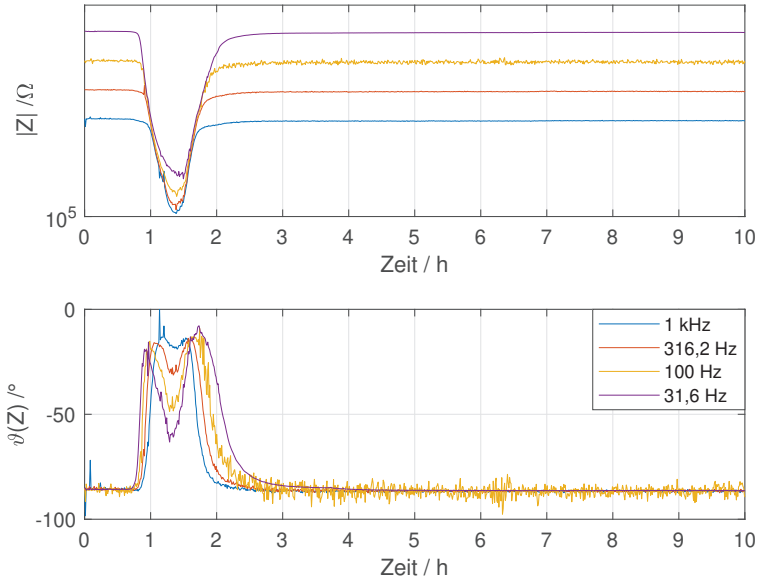


Abbildung A.10: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 Juni18 A7Z1bS1.

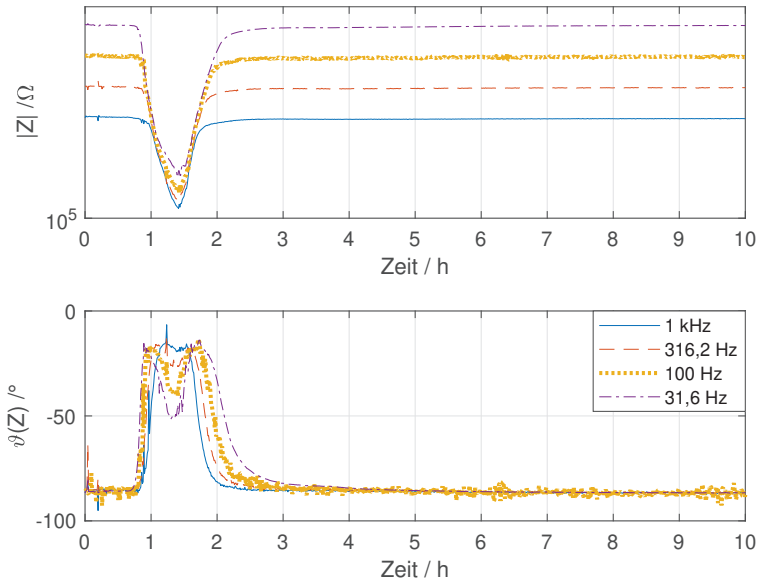


Abbildung A.11: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 Juni18 A7Z1bS4.

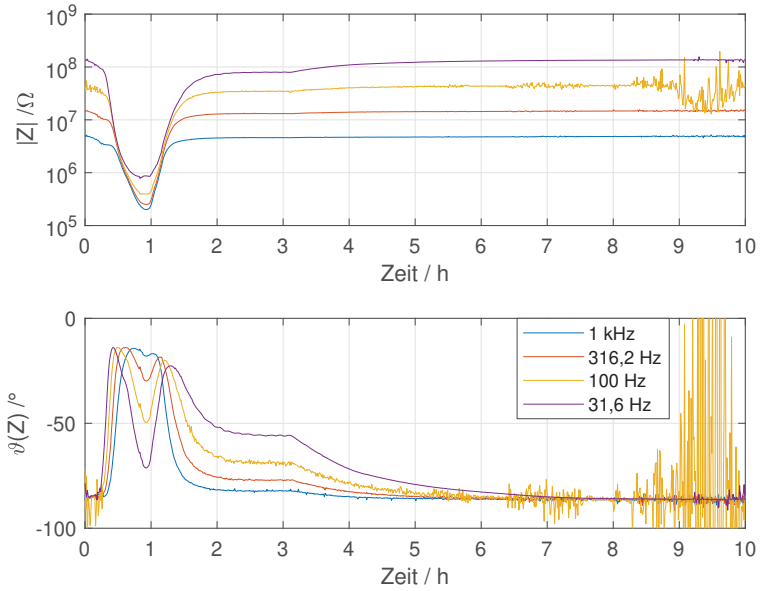


Abbildung A.12: Impedanz über der Zeit für verschiedenen Frequenzen während der Aushärtung von M21 August18 A4Z1cS2.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Faser Ondulation 4
1.2 Schema einer Interdigital Struktur 8

2.1 Schema Polymerklassen 9
2.2 Schema Bisphenol A [14] 10
2.3 Schema Epichlorhydrin und Epoxid 10
2.4 Schema UD-Faserverbund 3D. 13
2.5 Schema Infusionsverfahren 14

3.1 Schema Inlay PI Loch für mechanische Test 18
3.2 Volumenelement mit Normalspannungen σ und Schubspannungen τ. 21
3.3 Schema Drei-Punkt Biegversuche. 23
3.4 Geometrie Simulation Drei-Punkt Biegversuch 25
3.5 Von-Misses Spannung Simulation Drei-Punkt Biegversuch 27
3.6 Ergebnisse Simulation Drei-Punkt-Biegeversuch 27
3.7 Proben für Drei-Punkt Biegversuche. 30
3.8 Statistische Auswertung Drei-Punkt-Biegeversuche 31
3.9 Simulation und Messung Drei-Punkt Biegversuche. CFK Referenz 32
3.10 Simulation und Messung Drei-Punkt Biegversuche. CFK Si Inlays 33
3.11 Statistische Auswertung Drei-Punkt-Biegeversuche mit Drähten 34
3.12 Statistische Auswertung Interlaminare Scherversuche 36
3.13 Kraft-Weg Diagramm Intelaminarer Schertest 37
3.14 Statistische Auswertung Zugproben 38
3.15 Zugproben Foto 38
3.16 Skizze Haftungstest 39
3.17 Mikroskopaufnahme Si Haftungstest 39
3.18 Foto Haftungstest 40
3.19 Statistische Auswertung der Haftungstest. 41
3.20 Statistische Auswertung der Haftungstest, Plasmabehandlung 42
3.21 Auswertung der Ermüdungstest 43
3.22 Schliffbilder Cytec mit PI 44
3.23 Schliffbilder M21 45

4.1 Schematischer Aufbau DSC 51

4.2 Schematische Messkurven DSC 52
4.3 Ersatzschaltbild und Impedanz R 57
4.4 Ersatzschaltbild und Impedanz C 57
4.5 Ersatzschaltbild und Impedanz R||C 58
4.6 Ersatzschaltbild und Impedanz R+C 58
4.7 Doppelschicht 59
4.8 Beispielhafter Verlauf der Amplitude der Impedanz über die Zeit der Aushärtung 60
4.9 Modell für die Kapazität einer Interdigital Struktur von Igreja [100] 62
4.10 Impedanz Modell Igreja erweitert 64

5.1 (a) Schema des Sensors (b) Querschnitt Schema Sensor. 66
5.2 Schema des Herstellungsprozesses 68
5.3 Foto des Sensors 69
5.4 Klebeproben nach dem Aushärten unter dem Mikroskop 72
5.5 Kontaktierter Sensor 72
5.6 Charakterisierung Messsystem 74
5.7 Impedanzmessung des Sensors an Luft 75
5.8 Vergleich der Impedanz dreier Sensoren an Luft 76
5.9 Vergleich der Impedanzmessung Luft vs. Silikongel 77
5.10 Aufbau Dehnung 78
5.11 Kapazitätsänderungen Dehnung x-Richtung und in y-Richtung 79
5.12 Kapazitätsänderungen Dehnung vgl Sim 80
5.13 Kapazitätsänderungen Aushärtung 80

6.1 Impedanzverlauf Aushärtung UHU Endfest 300 84
6.2 Imaginärteil der Impedanz Aushärtung UHU Endfest 86
6.3 Verlauf des IIM Punktes 87
6.4 Permittivität Substrat und UHU Endfest 87
6.5 UV Härtung 89
6.6 Impedanzverlauf über die Frequenz bei UV-Härtung 89
6.7 Impedanzverlauf über die Zeit bei UV-Härtung 90
6.8 Impedanzverlauf über die Frequenz Aushärtung RTM6 120°C 91
6.9 Impedanzverlauf über die Zeit Aushärtung RTM6 120°C 92
6.10 Impedanzverlauf über die Zeit Aushärtung RTM6 180°C 93
6.11 Fotos des Aufbaus für das Infusionsverfahren mit RMT6. 94
6.12 Impedanzverlauf über die Zeit nach Infusion mit RMT6 95
6.13 Impedanzverlauf Aushärtung RTM6 Vergleich Ofen mit Infusionierung von CFK 96
6.14 Foto der Herstellung einer Faserverbundplatte, Prepreg 98
6.15 Foto der Herstellung einer Faserverbundplatte, in der Presse 98
6.16 Impedanzverlauf über die Zeit, Cytec Aril18 100
6.17 Impedanzverlauf über die Zeit, Cytec Vergleich 100

6.18 Impedanzverlauf über die Zeit, Cytec Vergleich normiert 101
6.19 Impedanzverlauf über die Zeit, M21 Juni18 102
6.20 Impedanzverlauf über die Zeit, M21 Vergleich eine Platte 103
6.21 Impedanzverlauf über die Zeit, M21 Vergleich verschiedene Platten 104

7.1 Simulation 5 Tage M21 111
7.2 Simulation verschiedene Punkte im Material, M21 112
7.3 Schema Position Sensoren im Faserverbund 113
7.4 Massenzunahme M21 114
7.5 Querschnitt des Faserverbund mit Sensor und vielen Lufteinschlüssen. 115
7.6 Massenzunahme Vergleich Simulation Messung 116
7.7 Feuchteaufnahme Drei-Punkt Biegeversuche 117
7.8 Massenzunahme April18 Cytec 118
7.9 Admittanz während der Feuchtaufnahme 119
7.10 Impedanz über die Frequenz während der Feuchtauslagerung 120
7.11 Admittanz während der Trocknung 121
7.12 Vergleich der Admittanz mit der Massenänderung während der Feuchtaufnahme.123
7.13 Vergleich der Admittanz mit der Massenänderung während der Trocknung. . . 123

8.1 Schema Shape Memory Polymer 126
8.2 Fotos des Epoxid, des PCL, der Mischung aus Epoxid PCL 127
8.3 Impedanz während der Aushärtung von Epoxid-PCL Gemisch 128
8.4 Impedanz von reinem Epoxid 129
8.5 Impedanz während der Abkühlung von reinem PCL 130
8.6 Impedanz während der Abkühlung von Epoxid-PCL Gemisch, thermisch gehärtet131
8.7 Impedanz während der Abkühlung von Epoxid-PCL Gemisch, UV gehärtet . . 132

9.1 Schema gedruckte Sensoren 136
9.2 Schema der Herstellung der gedruckte Sensoren [149] 137
9.3 Fotos gedruckte Sensoren 137
9.4 Impedanz gedruckte Sensoren bei 90 % relativer Feuchte 139
9.5 Widerstand eines gedruckten Meanders [149]. 139
9.6 Impedanz gedruckte Sensoren UHU Endfest, UHU Schnellfest 140
9.7 Impedanz des gedruckten Sensors, Aushärtung Uhu Endfest 40°*C* 142
9.8 Impedanz des gedruckten Sensors, Aushärtung Uhu Endfest 50 % 142
9.9 Impedanz der gedruckten Sensoren, verschiedene Binder Härter Verhältnisse . . 144
9.10 Mechanischer Einfluss Binder Härter Verhältnisse 145
9.11 Fotos Klebeflächen 145

A.1 Impedanz über der Zeit Cytec November17 W3B6Z1bS2 151
A.2 Impedanz über der Zeit Cytec April18 A4Z1bS1 152

A.3 Impedanz über der Zeit Cytec August18 A4Z1gS1. 152
A.4 Impedanz über der Zeit M21 März18 A4Z1gS1. 153
A.5 Impedanz über der Zeit M21 April18 A4Z1eS1. 154
A.6 Impedanz über der Zeit M21 April18 A4Z1fS2. 154
A.7 Impedanz über der Zeit M21 April18 C1Z1cS1. 155
A.8 Impedanz über der Zeit M21 April18 C1Z1aS3. 155
A.9 Impedanz über der Zeit M21 Juni18 A3Z1bS1. 156
A.10 Impedanz über der Zeit M21 Juni18 A7Z1bS1. 156
A.11 Impedanz über der Zeit M21 Juni18 A7Z1bS4. 157
A.12 Impedanz über der Zeit M21 August18 A4Z1cS2. 157

Literaturverzeichnis

[1] Dumstorff, Gerrit: *Modellierung und experimentelle Untersuchung von materialintegrierten Sensoren*. Dissertation, Universität Bremen, 2015.

[2] Dasgupta, A., Ying Wan und J. S. Sirkis: *Prediction of resin pocket geometry for stress analysis of optical fibers embedded in laminated composites*. Smart Materials and Structures, 1(2):101–107, 1992, ISSN 09641726.

[3] Eaton, N. C., R. C. Drew und H. Geiger: *Finite element stress and strain analysis in composites with embedded optical fiber sensors*. Smart Materials and Structures, 4(2):113–117, 1995, ISSN 09641726.

[4] Shivakumar, Kunigal und Anil Bhargava: *Failure mechanics of a composite laminate embedded with a fiber optic sensor*. Journal of Composite Materials, 39(9):777–798, 2005, ISSN 00219983.

[5] Kim, Ki Soo, Menachem Breslauer und George S. Springer: *The effect of embedded sensors on the strength of composite laminates*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 11(8):949–958, 1992, ISSN 15307964.

[6] Shukla, Divyang R. und Anthony J. Vizzini: *Interlacing for improved performance of laminates with embedded devices*. Smart Materials and Structures, 5(2):225–229, 1996, ISSN 09641726.

[7] Huang, Yi, Fabrizia Ghezzo und Sia Nemat-Nasser: *Onset of resin micro-cracks in unidirectional glass fiber laminates with integrated SHM sensors: Numerical analysis*. Structural Health Monitoring, 8(6):493–507, 2009, ISSN 14759217.

[8] Hufenbach, W., F. Adam, W. J. Fischer, A. Kunadt und D. Weck: *Effect of integrated sensor networks on the mechanical behaviour of textile-reinforced thermoplastics*. Procedia Materials Science, 2:153–159, 2013, ISSN 22118128.

[9] Weck, Daniel, Sebastian Sauer, Frank Adam, Eric Starke, Robert Böhm und Niels Modler: *Embedded sensor networks for textile-reinforced thermoplastics: Sensor network design and mechanical composite performance*. Advanced Engineering Materials, 18(3):444–451, 2016, ISSN 15272648.

[10] Xiao, Yi, Wenjing Qiao, Hiroshi Fukuda und Hiroshi Hatta: *The effect of embedded devices on structural integrity of composite laminates*. Composite Structures, 153:21–29, 2016, ISSN 02638223.

[11] Kahali Moghaddam, Maryam, Arne Breede, Christian Brauner und Walter Lang: *Embedding piezoresistive pressure sensors to obtain online pressure profiles inside fiber composite laminates*. Sensors, 15(4):7499–7511, 2015, ISSN 1424-8220.

[12] Kim, D., T. Centea und S. R. Nutt: *Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: Modelling and monitoring*. Composites Science and Technology, 100:63–69, 2014, ISSN 02663538.

[13] Schürmann, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff- Verbunden*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2007, ISBN 9783540721895.

[14] AVK- Industrievereinigung Kunstoffe e.V.: *Handbuch Faserverbundkunststoffe / Composites*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014, ISBN 9783658027544.

[15] Hollaway, L. C.: *Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composite materials for sustainable energy technologies*. In: *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*, Seiten 737–779. Woodhead Publishing Limited, 2013, ISBN 9780857094186.

[16] Harper, P., S. Hallett, A. Fleming und M. Dawson: *Advanced fibre-reinforced composites for marine renewable energy devices*. Elsevier Ltd., 2015, ISBN 9781782422501.

[17] Hübner, Martina, Maryam Kahali Moghaddam, Mariugenia Salas, Gerrit Dumstorff und Walter Lang: *Materialintegrierte Sensorik für Fahrzeug-Leichtbautechnik*, Seiten 191–216. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-48944-4.

[18] Elmarakbi, Ahmed: *Advanced composite materials for automotive applications: structural integrity and crashworthiness*. Automotive series. Wiley, Chichester, 2014, ISBN 9781118423868.

[19] Ghassemieh, Elaheh: *Materials in automotive application, state of the art and prospects*. New Trends and Developments in Automotive Industry, Seiten 365–394, 2011, ISSN 978-953-307-999-8.

[20] Yang, Y., G. Chiesura, G. Luyckx, T. Vervust, F. Bossuyt, M. Kaufmann, J. Degrieck und J. Vanfleteren: *Development of a dielectric sensor system for the on-line cure monitoring of composites*. In: *Procedia Technology*, Band 15, Seiten 631–637. Elsevier B.V., 2014.

[21] Bernstein, J. R. und J. W. Wagner: *Fiber optic sensors for use in monitoring flow front in vacuum resin transfer molding processes*. Review of Scientific Instruments, 68(5):2156, 1997, ISSN 00346748.

[22] Marin, Emmanuel, Laurent Robert, Sébastien Triollet und Youcef Ouerdane: *Liquid resin infusion process monitoring with superimposed fibre bragg grating sensor*. Polymer Testing, 31(8):1045–1052, 2012, ISSN 01429418.

[23] Nielsen, M. W., J. W. Schmidt, J. H. Hogh, J. P. Waldbjorn, J. H. Hattel, T. L. Andersen und C. M. Markussen: *Life cycle strain monitoring in glass fibre reinforced polymer laminates using embedded fibre Bragg grating sensors from manufacturing to failure*. Journal of Composite Materials, 48(3):365–381, 2014, ISSN 0021-9983.

[24] Murukeshan, V.M. M, P.Y. Y Chan, L.S. S Ong und L.K. K Seah: *Cure monitoring of smart composites using fiber bragg grating based embedded sensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 79:153–161, 2000, ISSN 09244247.

[25] Antonucci, V., M. Giordano, A. Cusano, J. Nasser und L. Nicolais: *Real time monitoring of cure and gelification of a thermoset matrix*. Composites Science and Technology, 66(16):3273–3280, 2006, ISSN 02663538.

[26] Stöven, T, F Weyrauch, P Mitschang und M Neitzel: *Continuous monitoring of three-dimensional resin flow through a fibre preform*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 34(6):475–480, 2003, ISSN 1359-835X.

[27] Schmachtenberg, E., J. Schulte Zur Heide und J. Töpker: *Application of ultrasonics for the process control of Resin Transfer Moulding (RTM)*. Polymer Testing, 24(3):330–338, 2005, ISSN 01429418.

[28] Visvanathan, Karthik und Krishnan Balasubramaniam: *Ultrasonic torsional guided wave sensor for flow front monitoring inside molds*. Review of Scientific Instruments, 78(1):015110, 2007, ISSN 00346748.

[29] Breede, Arne, Maryam Kahali Moghaddam, Christian Brauner, Axel S Herrmann und Walter Lang: *Online process monitoring and control by dielectric sensors for a composite main spar for wind turbine blades*. In: *20. International Conference on Composite Materials*, Seiten 19–24, 2011.

[30] Yenilmez, Bekir und E. Murat Sozer: *A grid of dielectric sensors to monitor mold filling and resin cure in resin transfer molding*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40(4):476–489, 2009, ISSN 1359835X.

[31] Matsuzaki, Ryosuke, Seiji Kobayashi, Akira Todoroki und Yoshihiro Mizutani: *Full-field monitoring of resin flow using an area-sensor array in a VaRTM process*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(5):550–559, 2011, ISSN 1359835X.

[32] Rowe, Gabriel I, Jun H Yi, Kevin G Chiu, Jason Tan, Alexander V. Mamishev und Bob Minaie: *Fill-front and cure progress monitoring for VARTM with auto-calibrating dielectric sensors*. In: *Proc., SAMPE 2005 Conference*, 2005.

[33] Skordos, Alexandros A. und Ivana K. Partridge: *Dielectric flow sensing in resin transfer moulding of carbon fibre reinforced composites*. Plastics Rubber and Composites 29, 29(8):391–394, 2000, ISSN 1465-8011.

[34] Vargas Gleason, Minerva G., Reiner Jedermann, Adli Dimassi und Walter Lang: *Embedded wireless sensor systems for resin flow monitoring in glass and carbon fiber composites*. IEEE Sensors Journal, PP(03):1–1, 2019, ISSN 1530-437X.

[35] Crasto, Allan S., Ran Y. Kim und John D. Russell: *In situ monitoring of residual strain developement during composite cure*. Polymer Composites, 23(3), 2002.

[36] Kim, Hak Sung, Seong Hwan Yoo und Seung Hwan Chang: *In situ monitoring of the strain evolution and curing reaction of composite laminates to reduce the thermal residual stress using FBG sensor and dielectrometry*. Composites Part B: Engineering, 44(1):446–452, 2013, ISSN 13598368.

[37] Shenoy, V., I. A. Ashcroft, G. W. Critchlow, A. D. Crocombe und M. M. Abdel Wahab: *An investigation into the crack initiation and propagation behaviour of bonded single-lap joints using backface strain*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 29:361–371, 2009.

[38] Canal, Luis P., Roohollah Sarfaraz, Georgios Violakis, John Botsis, Véronique Michaud und Hans G. Limberger: *Monitoring strain gradients in adhesive composite joints by embedded fiber bragg grating sensors*. Composite Structures, 112:241–247, 2014, ISSN 02638223.

[39] Jones, R. und S. Galea: *Health monitoring of composite repairs and joints using optical fibres*. Composite Structures, 58(3):397–403, 2002, ISSN 02638223.

[40] Hernández-Moreno, H., F. Collombet, B. Douchin, D. Choqueuse, P. Davies und J. L. González Velázquez: *Entire life time monitoring of filament wound composite cylinders using bragg grating sensors: I. adapted tooling and instrumented specimen*. Applied Composite Materials, 16(3):173–182, 2009, ISSN 0929189X.

[41] Kang, Hyun Kyu, Dong Hoon Kang, Hyung Joon Bang, Chang Sun Hong und Chun Gon Kim: *Cure monitoring of composite laminates using fiber optic sensors*. Smart Materials and Structures, 11(2):279, 2002.

[42] Minakuchi, Shu, Nobuo Takeda, Shin ichi Takeda, Yosuke Nagao, Alessandro Franceschetti und Xiaolin Liu: *Life cycle monitoring of large-scale CFRP VARTM structure by fiber-optic-based distributed sensing*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(6):669–676, 2011, ISSN 1359835X.

[43] Rath, M., J. Döring, W. Stark und G. Hinrichsen: *Process monitoring of moulding compounds by ultrasonic measurements in a compression mould*. NDT and E International, 33(2):123–130, 2000, ISSN 09638695.

[44] Liebers, N, F Raddatz und F Schadow: *Effective and flexible ultrasound sensors for cure monitoring for industrial composites production*. In: *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2012*, 2012.

[45] McIlhagger, A, D Brown und B Hill: *The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer moulding process*. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 31(12):1373–1381, 2000, ISSN 1359835X.

[46] Kim, Hyoung Geun und Dai Gil Lee: *Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites*. Composite Structures, 57:91–99, 2002, ISSN 02638223.

[47] Bang, Kyung Geun, Jae Wook Kwon, Dai Gil Lee und Jae Won Lee: *Measurement of the degree of cure of glass fiber-epoxy composites using dielectrometry*. Journal of Materials Processing Technology, 113(1-3):209–214, 2001, ISSN 09240136.

[48] Lee, Dai Gil und H. G. Kim: *Non-isothermal in situ dielectric cure monitoring for thermosetting matrix composites*. Journal of Composite Materials, 38(12):977–993, 2004, ISSN 0021-9983.

[49] Sorrentino, L., C. Bellini, D. Capriglione und L. Ferrigno: *Local monitoring of polymerization trend by an interdigital dielectric sensor*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 79(5-8):1007–1016, 2015, ISSN 14333015.

[50] Boll, Dmitriy, Konstantin Schubert, Christian Brauner und Walter Lang: *Miniaturized flexible interdigital sensor for in situ dielectric cure monitoring of composite materials*. Sensors Journal, IEEE, 14(7):2193–2197, 2014, ISSN 1530-437X.

[51] Day, David R: *Dielectric determination of cure state during non-isothermal cure*. Polymer Engineering and Science, 29(5), 1989.

[52] Kim, D., T. Centea und S.R. Nutt: *In-situ cure monitoring of an out-of-autoclave prepreg: Effects of out-time on viscosity, gelation and vitrification*. Composites Science and Technology, 102:132–138, 2014, ISSN 02663538.

[53] Mamishev, Alexander V., Kishore Sundara-Rajan, Fumin Yang, Yanqing Du und Markus Zahn: *Interdigital sensors and transducers*. Proceedings of the IEEE, 92(5):808–844, 2004, ISSN 00189219.

[54] Mijovic, Jovan und C. F. Winnie Yee: *Use of complex impedance to monitor the progress of reactions in epoxy / amine model systems*. Macromolecules, 27(25):7287–7293, 1994, ISSN 0024-9297.

[55] P. Karkanas: *Cure Modelling and Monitoring of Epoxy/Amine Resin Systems*. Phd Thesis, (March), 1998.

[56] Sorrentino, Luca und Costanzo Bellini: *In-process monitoring of cure degree by coplanar plate sensors*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 86(9):2851–2859, 2016, ISSN 1433-3015.

[57] Yang, Yang, Gabriele Chiesura, Thomas Vervust, Frederick Bossuyt, Geert Luyckx, Markus Kaufmann, Joris Degrieck und Jan Vanfleteren: *Cure degree monitoring of an infusion process by deformable electronic circuit with integrated capacitive sensors*. In: *20th Interantional Conference on Composite Materials, Copenhagen 2015*, Seiten 19–24, 2015.

[58] Yang, Yang, Gabriele Chiesura, Thomas Vervust, Frederick Bossuyt, Geert Luyckx, Joris Degrieck und Jan Vanfleteren: *Design and fabrication of a flexible dielectric sensor system for in situ and real-time production monitoring of glass fibre reinforced composites*. Sensors and Actuators, A: Physical, 243:103–110, 2016, ISSN 09244247.

[59] Yang, Yang, Gabriele Chiesura, Thomas Vervust, Joris Degrieck und Jan Vanfleteren: *Design and fabrication of a shielded interdigital sensor for noninvasive in situ real-time production monitoring of polymers*. 54:2028–2037, 2016.

[60] Yang, Yang, Gabriele Chiesura, Bart Plovie, Thomas Vervust, Geert Luyckx, Joris Degrieck, Tsuyoshi Sekitani und Jan Vanfleteren: *Design and Integration of Flexible Sensor Matrix for In Situ Monitoring of Polymer Composites*. ACS Sensors, 3(9):1698–1705, 2018, ISSN 2379-3694.

[61] Boll, Dmitriy: *Herstellung und Charakterisierung eines flexiblen kapazitiven Sensors für die Überwachung von kohlenfaserverstärkten Polymeren*. Dissertation, Univerität Bremen, 2017.

[62] Kahali Moghaddam, Maryam: *Embedded Sensors to Monitor Production of Composites: From Infusion to Curing of Resin*. Dissertation, Universität Bremen, 2017.

[63] Koltzenburg, Sebastian, Rolf Muelhaupt, Michael Maskos und Oskar Nuyken: *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Spektrum, Berlin [u.a.], 2014, ISBN 9783642347733 AND 3642347738.

[64] Seidel, Wolfgang W und Frank Hahn: *Kunststoffe*. In: *Werkstofftechnik*, Seiten 298–332. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014, ISBN 978-3-446-44142-2.

[65] Weißbach, Wolfgang, Michael Dahms und Christoph Jaroschek: *Werkstoffe und ihre Anwendungen*. 2018, ISBN 9783658198916.

[66] Hornbogen, Erhard, Gunther Eggeler und Ewald Werner: *Werkstoffe*. Springer Vieweg, Berlin, 11. Auflage, 2017, ISBN 9783642538667.

[67] Guo, Qipeng: *Thermosets : structure, properties and applications*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2. Auflage, 2018.

[68] Eyerer, Peter, Thomas Hirth und Peter Elsner: *Polymer Engineering Technologien und Praxis*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2008, ISBN 9783540724025.

[69] Brauner, Christian, Christian Peters, Franziska Brandwein und Axel S. Herrmann: *Analysis of process-induced deformations in thermoplastic composite materials*. Journal of Composite Materials, 48(22):2779–2791, 2014, ISSN 1530793X.

[70] Denault, J und T. Vu-Khanh: *Crystallization and fiber / Matrix interaction during the molding of PEEK / carbon composites*. Polymer Composites, 13(5):361–371, 1992.

[71] Mathes, Volker und Elmar Witten: *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 4. Auflage, 2014, ISBN 3658027541 AND 9783658027544.

[72] Grellmann, Wolfgang, Sabine Seidler, Wolfgang Grellmann und Sabine Seidler: *Prüfung von Verbundwerkstoffen*. Kunststoffprüfung, Seiten 547–600, 2015.

[73] Grellmann, Wolfgang und Volker Altstädt: *Kunststoffprüfung*. Hanser, München, 2. Auflage, 2011, ISBN 9783446427228 AND 3446427228.

[74] Toho Tenax: *Produktprogramm und Eigenschaften für Tenax HTA/HTS Filamentgarn*, 2008.

[75] Cytec: *Cycom 977-2 Epoxy Resin System*, 2012.

[76] Jumahat, A., C. Soutis, F. R. Jones und A. Hodzic: *Fracture mechanisms and failure analysis of carbon fibre/toughened epoxy composites subjected to compressive loading*. Composite Structures, 92(2):295–305, 2010, ISSN 02638223.

[77] Gross, Dietmar und Thomas Seelig: *Bruchmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 6. erweite Auflage, 2016, ISBN 9783662467367.

[78] Läpple, Volker: *Einführung in die Festigkeitslehre*. 2011, ISBN 978-3-8348-1605-4.

[79] Niederstadt, Günter: *Ökonomischer und ökologischer Leichtbau mit faserverstärkten Polymeren : Gestaltung, Berechnung und Qualifizierung ; mit 31 Tabellen*. Kontakt & Studium ; 167. expert-Verl., Renningen-Malmsheim, 2. Auflage, 1997, ISBN 3816914160 AND 9783816914167.

[80] Dankert, Jürgen und Helga Dankert: *Technische Mechanik*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 7. ergänzt Auflage, 2013, ISBN 978-3-642-19983-7.

[81] *DIN EN ISO 14125*, 2011.

[82] Meng, M., H. R. Le, M. J. Rizvi und S. M. Grove: *3D FEA modelling of laminated composites in bending and their failure mechanisms*. Composite Structures, 119:693–708, 2015, ISSN 02638223.

[83] Ratna, Debdatta: *Handbook of thermoset resins*. iSmithers, Shawbury, Shrewsbury, 1. Auflage, 2009, ISBN 9781615836499.

[84] Flory, P J: *Principles of polymer chemistry*. NY: Cornell University Press, 1953.

[85] Stockmayer, Walter H: *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers*. The Journal of Chemical Physics, 11(2):45–55, 1943.

[86] Dodiuk, Hanna und Sydney H Goodman: *Handbook of Thermoset Plastics*. PDL handbook series. Elsevier Science, Burlington, 3. Auflage, 2013, ISBN 9781455731077 AND 1306183243 AND 9781306183246 AND 9781306183246.

[87] Frick, Achim und Claudia Stern: *DSC-Pruefung in der Anwendung*. Hanser Verlag, Muenchen, 2006, ISBN 3446405631.

[88] Hedvig, Peter: *Dielectric spectroscopy of polymers*. Hilger, Bristol, 1977, ISBN 0852742479.

[89] Habenicht, Gerd: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen : mit 37 Tabellen*. Springer, Berlin [u.a.], 5. Auflage, 2006, ISBN 3540262733 AND 9783540262732.

[90] Lvovich, Vadim F., C. C. Liu und Matthew F. Smiechowski: *Optimization and fabrication of planar interdigitated impedance sensors for highly resistive non-aqueous industrial fluids*. Sensors and Actuators, B: Chemical, 119(2):490–496, 2006, ISSN 09254005.

[91] Kupfermüller, Karl, Wolfgang Mathis und Albrecht Reibiger: *Theoretische Elektrotechnik: Eine Einführung*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 19. Auflage, 2013, ISBN 9783642379406.

[92] Barsoukov, E. und R. Macdonald (Herausgeber): *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2018, ISBN 9781119333173.

[93] Ivers-Tiffée, Ellen und Waldemar Von Münch: *Werkstoffe der Elektrotechnik: Mit 39 Tabellen*. 2004, ISBN 9783519301158.

[94] Lvovich, Vadim F: *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Wiley, Hoboken (New Jersey), 2012, ISBN 0470627786.

[95] Georén, P., J. Adebahr, P. Jacobsson und G. Lindbergh: *Concentration polarization of a polymer electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 149(8), 2002, ISSN 00134651.

[96] Day, D. R., T. J. Lewis, H. L. Lee und S. D. Senturia: *The role of boundary layer capacitance at blocking electrodes in the interpretation of dielectric cure data in adhesives*. The Journal of Adhesion, 18(1):73–90, 1985, ISSN 0021-8464.

[97] Senturia, Stephen D und Norman F Sheppard: *Dielectric analysis of thermoset cure*. In: Dušek, K (Herausgeber): *Epoxy Resins and Composites IV*, Seiten 1–47, Berlin, Heidelberg, 1986. Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-39775-5.

[98] Otter, Matthijs W. den: *Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes*. Sensors and Actuators A: Physical, 96(2-3):140–144, 2002, ISSN 0924-4247.

[99] Olthuis, W., W. Streekstra und P. Bergveld: *Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 24(1-3):252–256, 1995, ISSN 09254005.

[100] Igreja, Rui und C J Dias: *Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure*. Sensors and Actuators A: Physical, 112(2-3):291–301, 2004, ISSN 0924-4247.

[101] Igreja, Rui und C. J. Dias: *Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure*. Sensors and Actuators, A: Physical, 172(2):392–399, 2011, ISSN 09244247.

[102] Igreja, Rui und C. J. Dias: *Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness*. Sensors and Actuators B: Chemical, 115(1):69–78, 2006, ISSN 0925-4005.

[103] Hübner, Martina: *Charakterisierung einer Klebefuge mit eingebetteten kapazitiven Sensoren D iplomarbeit*. Dissertation, Universität Bremen, 2015.

[104] Hübner, Martina, Gerrit Dumstorff, Maryam Kahali Mogaddam, Peter Plagemann und Walter Lang: *Online monitoring of the curing of adhesives with a miniaturised interdigital sensor using impedance spectroscopy*. Journal of Adhesion Science and Technology, 32(7):772–786, 2017, ISSN 0169-4243.

[105] UBE Industries, Ltd.: *Datasheet UPIA-ST*, 2015. `http://www.upilex.jp/catalog/pdf/upia{_}atst{_}e.pdf?20190220`.

[106] Mundt, Christian: *Untersuchung der Kontaktierungsmöglichkeiten des Kammsensors*. Bachelor Vertiefungsprojekt, Universität Bremen, 2019.

[107] Lepke, Dennis: *Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Elektrodengeometrien auf die Impedanz einer Interdigitalstruktur*. Master Projekt, Universität Bremen, 2019.

[108] Li, Hexing, Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Yuning Huo, Hui Li und Yunfeng Lu: *Mesoporous Au/TiO 2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*. Journal of the American Chemical Society, 129(15):4538–4539, 2007, ISSN 0002-7863.

[109] Zeiser, R., T. Fellner und J. Wilde: *Capacitive strain gauges on flexible polymer substrates for wireless, intelligent systems*. Journal of Sensors and Sensor Systems, 3(1):77–86, 2014, ISSN 2194-878X.

[110] Özdemir, Aynur: *Entwicklung und Charakterisierung kapazitiver Dehungsmessstreifen zur Materialintegration*. Bachelorarbeit, Universität Bremen, 2018.

[111] Hübner, Martina, Daniel Gräbner, Aynur Özdemir und Walter Lang: *Influence of strain on miniaturized flexible sensor for on-line monitoring of CFRP production*. Procedia Manufacturing, 24:173–178, 2018, ISSN 2351-9789.

[112] Budhe, S., M.D. Banea, S. de Barros und L.F.M. da Silva: *An updated review of adhesively bonded joints in composite materials*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 72:30–42, 2017, ISSN 01437496.

[113] Banea, Mariana D., Lucas F. M. da Silva, Ricardo Carbas und Raul D. S. G. Campilho: *Effect of material on the mechanical behaviour of adhesive joints for the automotive industry*. Journal of Adhesion Science and Technology, 31(6):663–676, 2017, ISSN 0169-4243.

[114] N.N.: *Technisches Merkblatt UHU PLUS ENDFEST 300*, 2014. `http://www.uhu-profi.de/uploads/tx{_}ihtdatasheets/tds{_}plus{_}endfest300.pdf`, besucht: 2018-01-09.

[115] MIT Material Property Database: *Polyimide*. `http://www.mit.edu/{~}6.777/matprops/polyimide.htm`, besucht: 2015-07-07.

[116] Hübner, Martina, Peter Plagemann und Walter Lang: *Online cure monitoring of photosensitive adhesives using miniaturized interdigital sensors*. In: *4th International Conference on Structural Adhesive Bonding AB2017*, Porto, 2017.

[117] Adamow, Katharina Maria: *Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser / Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung*. Dissertation, Universität Bremen, 2014.

[118] Choi, H. S., K. J. Ahn, J. Nam und H. J. Chun: *Hygroscopic aspects of epoxy / carbon fiber composite laminates in aircraft environments*. Composites Part A, 32:709–720, 2001.

[119] Zafar, A, F Bertocco, J. Schjodt-Thomsen und J C Rauhe: *Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites*. Composites Science, 72:656–666, 2012.

[120] Meng, M., M. J. Rizvi, H. R. Le und S. M. Grove: *Multi-scale modelling of moisture diffusion coupled with stress distribution in CFRP laminated composites*. Composite Structures, 138:295–304, 2016, ISSN 02638223.

[121] Tual, N., N. Carrere, P. Davies, T. Bonnemains und E. Lolive: *Characterization of sea water ageing effects on mechanical properties of carbon / epoxy composites for tidal turbine blades*. Composites Part A, 78:380–389, 2015, ISSN 1359-835X.

[122] Meng, M., M. J. Rizvi, S. M. Grove und H. R. Le: *Effects of hygrothermal stress on the failure of CFRP composites*. Composite Structures, 133:1024–1035, 2015.

[123] Shen, Chi Hung und George S. Springer: *Moisture absorption and desorption of composite materials*. Journal of Composite Materials, 10:2–20, 1976.

[124] Parscau du Plessix, Basile De, Frédéric Jacquemin, Patrice Lefébure und Steven Le Corre: *Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material*. Journal of Composite Materials, 50(18):2495–2505, 2016.

[125] Ryan, J. M., R. Adams und S. G. R. Brown: *Moisture Ingress Effect on Properties of CFRP*. ICCM 17, 2009.

[126] Salas, Mariugenia, Martina Hübner, Mykhailo Borysov, Michael Koerdt, Marcel Rennoch, Axel S Herrmann und Walter Lang: *Measuring material moisture in fiber reinforced polymers by integrated Sensors*. IEEE Sensors Journal, 18(9):3836–3843, 2018.

[127] Maffezzoli, A. M., L. Peterson, J. C. Seferis, J. Kenny und L. Nicolais: *Dielectric characterization of water sorption in epoxy resin matrices*. Polymer Engineering & Science, 33(2):75–82, 1993, ISSN 15482634.

[128] Sun, Yangyang, Zhuqing Zhang und C. P. Wong: *Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites*. Polymer, 46(7):2297–2305, 2005, ISSN 00323861.

[129] Ali, Shawkat, Arshad Hassan, Gul Hassan, Jinho Bae und Chong Hyun Lee: *All-printed humidity sensor based on gmethyl-red/methyl-red composite with high sensitivity*. Carbon, 105:23–32, 2016, ISSN 00086223.

[130] Imawan, C., T. Bai und S. Budiawanti: *A capacitive-type humidity sensor using polymer electrolytes of PVA-LiCl thick films*. Proceeding - 2016 International Seminar on Sensors, Instrumentation, Measurement and Metrology, ISSIMM 2016, Seiten 48–52, 2016.

[131] Oprea, Alexandru, Nicolae Bârsan, Udo Weimar, Marie Luise Bauersfeld, Dirk Ebling und Jürsen Wöllenstein: *Capacitive humidity sensors on flexible RFID labels*. TRANSDUCERS and EUROSENSORS '07 - 4th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 132:2039–2042, 2007, ISSN 09254005.

[132] Fürjes, P., A. Kovács, Cs Dücso, M. Ádám, B. Müller und U. Mescheder: *Porous silicon-based humidity sensor with interdigital electrodes and internal heaters*. Sensors and Actuators, B: Chemical, 95(1-3):140–144, 2003, ISSN 09254005.

[133] Qu, Wenmin und Jörg Uwe Meyer: *Thick-film humidity sensor based on porous MnWO4material*. Measurement Science and Technology, 8(6):593–600, 1997, ISSN 09570233.

[134] Torayca: *T700S Data Sheet Carbon*, 2015.

[135] Hexcel: *HexPly ® M21 Datasheet*, 2015.

[136] Pascault, J. P. und R.J.J. Williams: *Epoxy polymers: New materials and innovations*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, ISBN 9783527311712.

[137] Schäfer, Hannes, Andreas Hartwig und Katharina Koschek: *The nature of bonding matters: Benzoxazine based shape memory polymers*. Polymer, 135:285–294, 2018, ISSN 00323861.

[138] Lützen, Hendrik, Thorsten M. Gesing, Byung Kyu Kim und Andreas Hartwig: *Novel cationically polymerized epoxy/poly(ϵ-caprolactone) polymers showing a shape memory effect*. Polymer, 53(26):6089–6095, 2012, ISSN 00323861.

[139] Yang, Yang, Yonghua Chen, Ying Wei und Yingtian Li: *3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 84(9-12):2079–2095, 2016, ISSN 14333015.

[140] Schäfer, Hannes, Adrianna Kolberg, Michael Gockeln, Robert Kun, Bizan N. Balzer und Katharina Koschek: *Influence of free PCL in PCL/PBA-a copolymers and blends on morphology, thermo-mechanical and shape memory properties*. Polymer Testing, 77(May):105888, 2019, ISSN 01429418.

[141] Wang, Wenxin, Yanju Liu und Jinsong Leng: *Recent developments in shape memory polymer nanocomposites: Actuation methods and mechanisms*. Coordination Chemistry Reviews, 320-321:38–52, 2016, ISSN 00108545.

[142] Zhao, Qian, H. Jerry Qi und Tao Xie: *Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding*. Progress in Polymer Science, 49-50:79–120, 2015, ISSN 00796700.

[143] Peng, Qingyu, Hongqiu Wei, Yuyang Qin, Zaishan Lin, Xu Zhao, Fan Xu, Jinsong Leng, Xiaodong He, Anyuan Cao und Yibin Li: *Shape-memory polymer nanocomposites with a 3D conductive network for bidirectional actuation and locomotion application*. Nanoscale, 8(42):18042–18049, 2016, ISSN 20403372.

[144] Baker, Richard M., Ling Fang Tseng, Maria T. Iannolo, Megan E. Oest und James H. Henderson: *Self-deploying shape memory polymer scaffolds for grafting and stabilizing complex bone defects: A mouse femoral segmental defect study*. Biomaterials, 76:388–398, 2016, ISSN 18785905.

[145] Löwenberg, Candy, Maria Balk, Christian Wischke, Marc Behl und Andreas Lendlein: *Shape-memory hydrogels: evolution of structural principles to enable shape switching of hydrophilic polymer networks*. Accounts of Chemical Research, 50(4):723–732, 2017, ISSN 15204898.

[146] Liu, Tianzhen, Liwu Liu, Miao Yu, Qifeng Li, Chengjun Zeng, Xin Lan, Yanju Liu und Jinsong Leng: *Integrative hinge based on shape memory polymer composites: Material, design, properties and application*. Composite Structures, 206:164–176, 2018, ISSN 0263-8223.

[147] Sun, Jian, Yanju Liu und Jinsong Leng: *Mechanical properties of shape memory polymer composites enhanced by elastic fibers and their application in variable stiffness morphing skins*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 26(15):2020–2027, 2015, ISSN 15308138.

[148] Arnebold, Andre und Andreas Hartwig: *Fast switchable, epoxy based shape-memory polymers with high strength and toughness*. Polymer, 83:40–49, 2016, ISSN 00323861.

[149] Hübner, Martina, Walter Lang und Gerrit Dumstorff: *Functionalization of semi-finished parts by printed interdigital structures for cure monitoring of adhesive joints*. IEEE Sensors Journal, 19(6):2370–2377, 2019, ISSN 1530437X.

[150] Haraga, Kosuke: *Processing Quality Control*, Seiten 1031–1048. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-642-01169-6.

[151] Rajawat, Sapna, Martina Hübner, Ludger Kempen und Walter Lang: *Flexible passive LC resonator for wireless measurement during curing of thermosets*. In: *30th Micromechanics and Microsystems Europe workshop MME2019*, Oxford, 2019.

Arbeiten im Rahmen der Dissertation

Özdemir, Aynur (2018). "Entwicklung und Charakterisierung kapazitiver Dehungsmessstreifen zur Materialintegration". Bachelorarbeit. Universität Bremen.

Lepke, Dennis (2019). "Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Elektrodengeometrien auf die Impedanz einer Interdigitalstruktur". Master Projekt. Universität Bremen.

Mundt, Christian (2019). "Untersuchung der Kontaktierungsmöglichkeiten des Kammsensors". Bachelor Vertiefungsprojekt. Universität Bremen.

Rajawat, Sapna (2019). "Design and development of a passive LC resonator for wireless measurement during the curing application". Master Thesis. Hochschule Bremen.

Torshizi, Sorush (2019). "Optimization and characterization of strain measurement system based on a miniaturized flexible interdigital sensor". Master Thesis. Universität Bremen.

Publikationsliste

Journalbeiträge

Hübner, Martina, Gerrit Dumstorff, Maryam Kahali Mogaddam, Peter Plagemann und Walter Lang (2017). "Online monitoring of the curing of adhesives with a miniaturised interdigital sensor using impedance spectroscopy". *Journal of Adhesion Science and Technology* 32.7, S. 772–786. ISSN: 0169-4243.

Kahali Moghaddam, Maryam, Martina Hübner, Michael Koerdt, Christian Brauner und Walter Lang (2017). "Sensors on a plasticized thermoset substrate for cure monitoring of CFRP production". *Sensors and Actuators, A: Physical* 267, S. 560–566. ISSN: 09244247.

Hübner, Martina, Daniel Gräbner, Aynur Özdemir und Walter Lang (2018). "Influence of strain on miniaturized flexible sensor for on-line monitoring of CFRP production". *Procedia Manufacturing* 24, S. 173–178. ISSN: 2351-9789.

Salas, Mariugenia, Martina Hübner, Mykhailo Borysov, Michael Koerdt, Marcel Rennoch, Axel S Herrmann und Walter Lang (2018). "Measuring material moisture in fiber reinforced polymers by integrated Sensors". *IEEE Sensors Journal* 18.9, S. 3836–3843.

Hübner, Martina, Walter Lang und Gerrit Dumstorff (2019). "Functionalization of semi-finished parts by printed interdigital structures for cure monitoring of adhesive joints". *IEEE Sensors Journal* 19.6, S. 2370–2377. ISSN: 1530437X.

Hübner, Martina, Dennis Lepke, Elisabeth Hardi, Michael Koerdt, Axel S. Herrmann und Walter Lang (2019). "Online Monitoring of Moisture Diffusion in Carbon Fiber Composites Using Miniaturized Flexible Material Integrated Sensors". *Sensors* 19.8. ISSN: 1424-8220.

Konferenzbeiträge

Hübner, Martina, Gerrit Dumstorff, Maryam Kahali Moghaddam, Peter Plagemann und Walter Lang (2015). "Ultra-thin capacitive foil sensor for characterization of an adhesive joint". *Eurosensors 2015 Late News*. Freiburg.

Salas, Mariugenia, Michael Koerdt, Martina Hübner, Maryam Kahali Moghaddam und Walter Lang (2016). "Material integrated sensors for an optimal baseline selection on a wireless SHM network". *2016 IEEE SENSORS*. Orlando, S. 1–3.

Hübner, Martina und Walter Lang (2017). "Online monitoring of composites with a miniaturized flexible combined dielectric and temperature sensor". *Proceedings Eurosensors 2017*. Bd. 1. 627. Paris.

Hübner, Martina, Walter Lang und Gerrit Dumstorff (2017). "Surface Integrated Printed Interdigital Structure for Process Monitoring the Curing of an Adhesive Joint". *Proceedings Eurosensors 2017*. Bd. 1. 4. Paris, S. 1–4.

Hübner, Martina, Peter Plagemann und Walter Lang (2017). "Online cure monitoring of photosensitive adhesives using miniaturized interdigital sensors". *4th International Conference on Structural Adhesive Bonding AB2017*. Porto.

Kahali Moghaddam, Maryam, Martina Hübner und Walter Lang (2017). "Screen-Printed Interdigital Structure on Flexible RTM6 Substrate". *Proceedings Eurosensors 2017*. Bd. 1. 4. Paris.

Hübner, Martina, Michael Koerdt, Elisabeth Hardi, Axel Siegfried Herrmann und Walter Lang (2018). "Embedding miniaturized flexible sensors for online monitoring of fibre composite production". *ECCM18*. Athen.

Dimassi, Adli, Minerva G. Vargas Gleason, Martina Hübner, Axel S. Herrmann und Walter Lang (2019). "Using piezoresisitve pressure sensors for resin flow monitoring in wind turbine blades". *12th International Conference on Composites Science and Technology*. Sorrento.

Hübner, Martina, Hannes Schäfer, Katharina Koschek und Walter Lang (2019). "Online monitoring of shape memory polymers with a material integrated flexible interdigital sensor". *IEEE Sensors Conerence*. Montreal.

Rajawat, Sapna, Martina Hübner, Ludger Kempen und Walter Lang (2019). "Flexible passive LC resonator for wireless measurement during curing of thermosets". *30th Micromechanics and Microsystems Europe workshop MME2019*. Oxford.

Buchkapitel

Hübner, Martina, Maryam Kahali Moghaddam, Mariugenia Salas, Gerrit Dumstorff und Walter Lang (2016). "Materialintegrierte Sensorik für Fahrzeug-Leichtbautechnik". *Automobil-Sensorik: Ausgewählte Sensorprinzipien und deren automobile Anwendung*. Hrsg. von Thomas Tille. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 191–216. ISBN: 978-3-662-48944-4.

Kahali Moghaddam, Maryam, Mariugenia Salas, Michael Koerdt, Christian Brauner, Martina Hübner, Dirk Lehmhus und Walter Lang (2017). "Sensor Integration in Fiber-Reinforced Polymers". *Material-Integrated Intelligent Systems - Technology and Applications: Technology and Applications*. Hrsg. von Stefan Bosse, Dirk Lehmhus, Walter Lang und Matthias Busse. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Kap. 7, S. 161–199.

Koerdt, Michael, Martina Hübner, Maryam Kahali Moghaddam, Walter Lang und Axel Siegfried Herrmann (2017). "Integration von minimalinvasiven Sensoren in Faserkunststoffverbunde zur Herstellungsprozesskontrolle und Zustandsüberwachung". *Smarte Strukturen und Systeme*, S. 315–326.

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Lang für die Möglichkeit am IMSAS zu promovieren danken. Die große Freiheit und die wissenschaftlichen Diskussionen haben diese Arbeit erst möglich gemacht. Herrn Prof. Dr. Paul danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Vellekoop und Herrn Prof. Dr. Kempen danke ich herzlich für die Bereitschaft die Prüfertätigkeit während des Promotionskolloquiums zu übernehmen.

Für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei allen Fragen in Bezug auf Kohlefaserverbundwerkstoffe, möchte ich mich bei Michael Koerdt vom Faserinstitut Bremen bedanken. Elisabeth Hardi, Marcel Rennoch sowie allen Technikern des Faserinstitutes Bremen danke ich für die konstante Optimierung der Herstellung der Faserverbundproben.

Hannes Schäfer und Katharina Koschek vom IFAM Bremen möchte ich für die interessante Zusammenarbeit im Bereich der Shape Memory Polymere danken.

Bei Gerrit Dumstorff bedanke ich mich für die Begeisterung für die Thematik sowie die stetigen Denkanstöße. Für den Einstieg in das Thema danke ich Maryam Kahali Moghaddam. Mein Dank gilt Andreas Schander, Daniel Gräbner, sowie allen Technikern des IMSAS für die technologische Unterstützung bei der Herstellung der Sensoren. Einen besonderen Dank möchte ich Kai Burdorf für das offene Ohr und die guten Ratschläge aussprechen. Ingrid Michels, Anmona Pranti, Minerva Vargas und allen Mitarbeitern des IMSAS danke ich für die Unterstützung während der Erstellung der Arbeit.

Einen großen Dank für das Vertrauen in mich und die Unterstützung möchte ich meiner Familie aussprechen. Mein besonderer Dank gilt meinem Freund Sören für die moralische Unterstützung und seine stetige Zuversicht.