

ADHÄSION ZWISCHEN EPOXIDHARZBASIERTEM CFK  
UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERTEM STAHL:  
GRENZSCHICHTVERSAGEN VON HYBRIDLAMINATEN  
UNTER MODE I, MODE II UND MIXED-MODE  
BELASTUNG

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

DR.-ING.

EINGEREICHT AN DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT  
DER UNIVERSITÄT AUGSBURG

vorgelegt von

**Andreas Monden**

AUGSBURG, JULI 2016



ERSTGUTACHTER: PRIV.-DOZ. DR. RER. NAT. MARKUS SAUSE  
ZWEITGUTACHTER: PROF. DR. TECHN. ROLAND HINTERHÖLZL

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 14. SEPTEMBER 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Thematischer Hintergrund .....	1
1.2. Motivation und Zielsetzung .....	4
1.3. Gliederung der Arbeit .....	6
<b>2. Grundlagen und eigene Entwicklungen</b>	<b>9</b>
2.1. Adhäsion .....	9
2.1.1. Grundlagen der Adhäsion .....	10
2.1.1.1. Chemisch-physikalische Adhäsion .....	10
2.1.1.2. Thermodynamische Adhäsion.....	13
2.1.1.3. Mechanische Adhäsion.....	13
2.1.2. Theorien der spezifischen Adhäsion .....	15
2.1.2.1. Polarisierungstheorie.....	16
2.1.2.2. Diffusionstheorie .....	17
2.1.2.3. Elektrostatische Theorie .....	18
2.1.2.4. Thermodynamische Theorien .....	18
2.1.2.5. Chemische Adhäsionstheorie .....	22
2.1.2.6. Theorie der schwachen Grenzschicht .....	24
2.1.3. Modifizierung von Oberflächen zur Verbesserung der Adhäsion .....	26
2.1.3.1. Reinigung.....	27
2.1.3.2. Mechanische Vorbehandlung.....	27
2.1.3.3. Hinterschneidungen und Z-Pins .....	29
2.1.3.4. Laserstrukturierung.....	30
2.1.3.5. Haftvermittler und Primer.....	30
2.1.3.6. Sol-Gel-Prozess.....	34
2.1.3.7. Diamond-like Carbon (DLC) .....	36
2.1.3.8. Titandioxid-Beschichtung.....	41
2.1.3.9. Chemische und elektrochemische Vorbehandlung.....	42
2.2. Überblick über Methoden der Haftungsprüfung.....	43

2.2.1. Stirnzugversuch.....	47
2.2.2. Zugscherversuche .....	48
2.2.3. Winkelschälversuche.....	50
2.2.4. Brazil-Nut-Prüfkörper.....	52
2.2.5. Arcan-Prüfkörper (Compact Mixed-Mode).....	54
2.2.6. Gekerbter Vier-Punkt-Biege-Prüfkörper .....	55
2.2.7. Weitere Prüfverfahren .....	56
2.3. Hier auf Hybridlamine adaptierte Prüfverfahren .....	56
2.3.1. Beschreibung der angewendeten mechanischen Prüfverfahren .....	57
2.3.1.1. Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit .....	57
2.3.1.2. Bestimmung der Mode I-Energiefreisetzungsrates .....	63
2.3.1.3. Bestimmung der Mode II-Energiefreisetzungsrates.....	69
2.3.1.4. Bestimmung der Mixed-Mode-Energiefreisetzungsrates.....	74
2.3.2. Berücksichtigung des Laminataufbaus.....	80
2.3.2.1. Laminataufbau beim ILSS-Test .....	80
2.3.2.2. Laminataufbau bei bruchmechanischen Tests .....	82
2.3.3. Berücksichtigung thermisch induzierter Eigenspannungen.....	84
2.3.3.1. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim ILSS-Test.....	89
2.3.3.2. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim DCB-Test.....	91
2.3.3.3. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim ENF-Test.....	92
2.3.3.4. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim MMB-Test.....	96
<b>3. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse</b> .....	<b>99</b>
3.1. Untersuchte Oberflächenmodifikationen .....	99
3.2. Prüfkörperherstellung.....	104
3.3. Experimentelle Ergebnisse .....	107
3.3.1. Screening der Oberflächenmodifikationen mittels ILSS-Tests.....	107
3.3.2. Untersuchungen zur Medienbeständigkeit mittels ILSS-Tests .....	126
3.3.2.1. Auswirkung unterschiedlicher Medien .....	126
3.3.2.2. Auswirkung einer Hot/Wet-Auslagerung.....	129
3.3.3. Bruchmechanische Untersuchungen: DCB-, ENF- und MMB-Tests.....	134
3.3.3.1. Korrekturen bei DCB-Tests .....	136
3.3.3.2. Korrekturen bei ENF-Test.....	140
3.3.3.3. Korrekturen bei MMB-Tests .....	141
3.3.3.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	145
3.3.4. Korrelation von ILSS-Wert und Mode II-Energiefreisetzungsrates .....	154

<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>Anhang</b>	<b>161</b>
A.1. Berücksichtigung des Laminataufbaus mittels Balkentheorie .....	161
A.1.1. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim DCB-Test .....	162
A.1.2. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim ENF-Test.....	164
A.1.3. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim MMB-Test .....	166
A.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an DLC-Schichten.....	168
A.2.1. Ergebnisse der XPS-Analyse an Variante DLC(HH) .....	170
A.2.2. Ergebnisse der XPS-Analyse an Variante DLC:Si .....	172
A.3. Korrosionsmessungen an TiO <sub>2</sub> - und DLC-Schichten.....	174
A.3.1. Experimentelle Vorgehensweise und Grundlegendes .....	175
A.3.1.1. Potentiodynamische Polarisation .....	176
A.3.1.2. Potentiostatische Messungen: Galvanische Korrosion.....	177
A.3.2. Untersuchungsergebnisse .....	178
A.3.2.1. TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	178
A.3.2.2. DLC-Schichten.....	181
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>
<b>Danksagung</b>	<b>207</b>



# 1. Einleitung

Dieses Kapitel dient der Einordnung der vorliegenden Arbeit in den thematischen Hintergrund der Faserverbund/Metall-Hybridbauweisen. Zunächst wird eine kompakte Darstellung des derzeitigen Forschungsstandes sowie bestehender industrieller Anwendungen gegeben. Dabei wird die Problematik der Lasteinleitung in faserverstärkte Kunststoffe geschildert. Es folgen eine Darstellung von Fragestellungen und Zielsetzungen sowie ein Ausblick auf die experimentelle Vorgehensweise innerhalb dieser Arbeit. Zuletzt wird der Inhalt der in den folgenden Kapiteln behandelten Forschungsinhalte vorgestellt.

## 1.1. Thematischer Hintergrund

Ein Aufgabengebiet der Materialwissenschaften besteht in der Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung von Konstruktionsmaterialien. Es werden hierbei Materialien betrachtet, die ein günstiges Eigenschaftsprofil bezüglich des spezifischen Anwendungsfalls aufweisen. So nehmen Faserverbundwerkstoffe im Bereich des Leichtbaus einen wachsenden Stellenwert ein. Die Entwicklung der modernen Faserverbundtechnologie entsprang der Idee, Verbundwerkstoffe zu entwickeln, die die Vorteile von Einzelkomponenten, welche völlig unterschiedliche Merkmale besitzen, vereinen. Fasern, die eine hohe Festigkeit und Steifigkeit bewirken, sind in eine Matrix eingebettet, die die Fasern stabilisiert und schützt und gleichzeitig eine gleichmäßige Kraftübertragung auf die Fasern ermöglicht. Durch die Entwicklung von geeigneten Kunststoffen als Matrix konnten moderne Faserverbundkunststoffe (FVK) konstruiert werden. Als Werkstoffe mit hoher spezifischer Festigkeit und Steifigkeit haben sich speziell kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) in den letzten Jahrzehnten etabliert. Ihre richtungsabhängigen Werkstoffeigenschaften lassen sich besonders gut dort ausnutzen, wo die Fasern beanspruchungsgerecht im Bauteil ausgerichtet werden und ihnen somit eine eindeutige Tragfunktion zugeordnet werden kann.

Neben den genannten Vorteilen bergen die richtungsabhängigen Eigenschaften von unidirektional (UD) verstärkten CFK-Einzelschichten auch Herausforderungen, welche eine direkte Substitution der klassischen, metallischen Konstruktionsmaterialien durch

CFK in vielen Bereichen stark einschränken. Schwierigkeiten der strukturmechanischen Auslegung können oftmals nur durch eine Misch- bzw. Hybridbauweise, also durch Kombination mit metallischen Konstruktionsmaterialien, gelöst werden. Die Anbindung von CFK-Bauteilen an andere Komponenten gestaltet sich oftmals problematisch, da durch konventionelle formschlüssige Verbindungskonzepte wie Schraub-, Bolzen- und Nietverbindungen die lasttragenden Fasern unterbrochen werden [1]. Daraus bedingen sich starke Defizite einer reinen CFK-Bauweise insbesondere bezüglich der Lochleibungsfestigkeit. Hier kann beispielsweise mittels lokaler Hybridisierung, also durch Substitution einzelner CFK-Lagen durch dünne Metallbleche, eine deutliche Verbesserung erzielt werden [2].

Schon seit einigen Jahrzehnten werden sogenannte Faserverbund/Metall-Lamine (engl. *Fiber-Metal-Laminates*, FML) erforscht [3–6], welche bereits in Form unterschiedlicher FVK/Metall-Kombinationen industriell eingesetzt werden. Im Unterschied zur lokalen Hybridisierung werden hier FVK und Metallschichten alternierend und ganzflächig eingesetzt [7]. FML zeichnen sich durch vorteilhafte Delaminationseigenschaften, erleichterte Inspezierbarkeit nach Schlagbeanspruchung (engl. *Impact*) [8–11] sowie verbesserte Ermüdungseigenschaften [12–16] aus. Sie weisen eine im Vergleich zum reinen FVK erhöhte Lochleibungsfestigkeit [17–21] auf. Da Risse in den Metallagen durch Fasern überbrückt (engl. *Fiber Bridging*, Abbildung 1.1) und weiteres Risswachstum in den Metallagen somit verlangsamt oder sogar gänzlich unterbunden werden kann, zeichnen sich FML durch eine hohe Schadenstoleranz aus [12–14, 16, 22, 23].

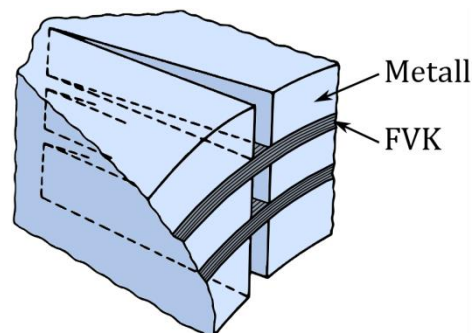


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des *Fiber Bridging* bei FML nach [4]

Für die Nutzung von FML sprechen neben den genannten Vorteilen weitere spezifische Vorteile wie beispielsweise die Anpassbarkeit der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit, elektromagnetische Abschirmung, akustische Dämpfung, Schutz vor Durchbrand oder die Verminderung der Gaspermeation beim Einsatz in Drucktanks [7, 24].

Industriell genutzt werden bisher vor allem FML bestehend aus glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) in Verbindung mit Aluminium. Am weitesten verbreitet ist dabei das



Produkt GLARE (*Glass reinforced Aluminium Laminate*), welches vor allem in der Luftfahrt eingesetzt wird [25–27]. Neben GFK werden auch aramidfaserverstärkte Kunststoffe (AFK) mit Aluminium kombiniert, welche beispielsweise unter dem Produktnamen ARALL (*Aramid Aluminium Laminate*) vertrieben werden [3–5, 7].

Da CFK die zuvor genannten FVK hinsichtlich der spezifischen Festigkeit und Steifigkeit übertrifft, wurde ebenfalls viel Forschungsarbeit in die Entwicklung von CFK-Aluminium-Laminaten investiert. Diese sind in der Literatur üblicherweise unter dem Namen CARALL (*Carbon reinforced Aluminium Laminate*) oder CARE bekannt [28, 29]. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern (C-Fasern) besteht bei deren Kontaktierung mit Aluminium jedoch ein hohes Potential zur galvanischen Korrosion bei Vorhandensein eines Elektrolyten [30–32]. Der Einsatz wird zudem durch vergleichsweise hohe thermische Eigenspannungen im Laminat eingeschränkt, welche durch das Abkühlen nach der Konsolidierung aufgrund des vergleichsweise geringen bzw. sogar negativen Temperaturexpansionskoeffizienten der C-Fasern [7, 33] aufgebaut werden. Dieser eigentlich unerwünschte Effekt wird bei aktiven CFK/Metall-Laminaten gezielt ausgenutzt, um durch geschickte Wahl des Lagenaufbaus Laminat zu fertigen, welche bei Erwärmung bzw. Abkühlen die Funktion eines Aktuators erfüllen [34], oder zukünftig sogar die Entwicklung adaptiver Strukturen bzw. formveränderlicher Bauteile ermöglichen sollen [35, 36].

Weitere Szenarien ergeben sich beim Einsatz von CFK im klassischen Maschinenbau, welcher innerhalb des Projekts FORCiM<sup>3</sup>A (Bayerischer Forschungsverbund CFK/Metall-Mischbauweisen im Maschinen- & Anlagenbau) untersucht wurde. So ergibt sich beispielsweise bei gewickelten CFK-Antriebswellen die Problematik der Anbindung weiterer, metallischer Komponenten zur Aufnahme von Querkräften (Lagerung) oder zur Ein- bzw. Ausleitung von Drehmomenten (Welle-Nabe-Verbindung, Anbindung von Zahnrädern, siehe Abbildung 1.2). Bei Bauteilen höherer Komplexität, wie beispielsweise Trag- bzw. Greifarmen aus CFK, werden ebenfalls hybride Anbindungskonzepte erforderlich, um die Vorteile der CFK-Bauweise einzelner Komponenten optimal zu nutzen. Hier bietet sich neben einer lokalen Hybridisierung durch Substitution einzelner CFK-Lagen auch die Nutzung metallischer *Inserts* an, welche ebenfalls bereits vor der Konsolidierung (*intrinsische Hybridisierung*) in das Bauteil eingebracht werden und anschließend als Aufnahmepunkte zur Anbindung an die umgebenden Maschinenbauteile dienen [37]. Als eine weitere Möglichkeit der Anbindung sind sogenannte metallische *Onserts* oder *Outserts* zu nennen, welche nachträglich (*extrinsische Hybridisierung*) durch Verkleben am CFK-Bauteil angebracht werden [38].

Frühe, aber auch aktuelle Forschungsvorhaben der Luft- und Raumfahrt konzentrieren sich vornehmlich auf die Erforschung von CFK-Titan-Laminaten [17–20, 39]. Im Gegensatz zu den vorher genannten Beispielen werden hierbei jedoch Thermoplaste wie PEEK (Polyetheretherketon) als Matrixwerkstoff eingesetzt. Diese eröffnen neue Möglichkeiten beispielsweise hinsichtlich der Umformbarkeit mittels Tiefziehen [40]

sowie der stoffschlüssigen Verbindung mittels verschiedener Schweißverfahren [41–43]. Die Kombination von Titan mit CFK ist vorteilhaft, da geringere Unterschiede der Temperaturexpansionskoeffizienten bestehen. Sie bietet außerdem Vorteile hinsichtlich der galvanischen Korrosion sowie eines erweiterten Gewichtseinsparpotentials. Im klassischen Maschinenbau kann jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit (Halbzeugkosten, Bearbeitbarkeit, vorhandenes Erfahrungswissen) oft nicht auf Titan als Konstruktionswerkstoff zurückgegriffen werden. Hier besteht deshalb großes Interesse, Hybridbauweisen basierend auf CFK und Stahl zu erforschen und zu etablieren.

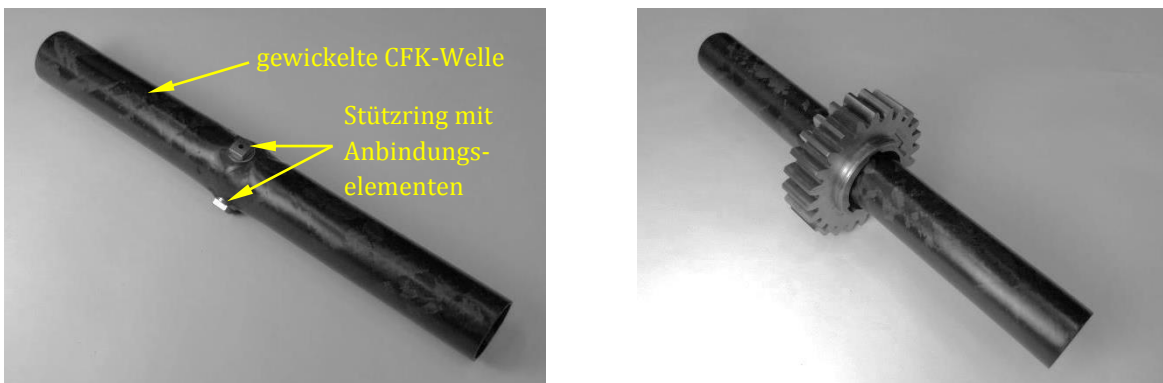


Abbildung 1.2: Beispiel für ein faserverbundgerechtes Anbindungskonzept<sup>1</sup>, welches innerhalb des Projekts FORCiM<sup>3</sup>A erarbeitet wurde und eine Anbindung metallischer Funktionselemente (z.B. Zahnrad) auf eine CFK-Welle ermöglicht und gleichzeitig einen kontinuierlichen Faserverlauf gewährleistet: Ein metallischer Stützring mit entsprechenden Anbindungselementen wird bereits während des Wickelverfahrens in die CFK-Welle integriert.

## 1.2. Motivation und Zielsetzung

Unter dem Überbegriff Hybridbauweisen kann weiter unterschieden werden zwischen Hybridstrukturen, welche durch einen Übergang zwischen Einzelkomponenten verschiedener Werkstoffklassen innerhalb eines Bauteils gekennzeichnet sind, und hybriden Werkstoffsystemen, welche verschiedene Werkstoffklassen zu einem Strukturwerkstoff vereinen. Beiden Systemen gemein ist die Erfordernis einer mechanisch festen und alterungsbeständigen Grenzfläche zwischen der Polymermatrix

---

<sup>1</sup> Patentschrift DE 102014012562 B3. Bildmaterial zur Verfügung gestellt von Herrn Philipp Fahr und Herrn Philipp Schäfer.

und dem Metall. Neben der Kenntnis des Verhaltens der Einzelkomponenten bei mechanischer Belastung ist auch eine genaue Kenntnis des Versagensverhaltens der Grenzfläche unabdingbar um eine strukturmechanische Auslegung zu ermöglichen.

Mechanische Belastung einer Grenzfläche führt bei Überschreiten einer kritischen Last zu Delaminationen, also einer Trennung der angrenzenden Schichten. Allgemein wird hierbei zwischen drei Delaminationsmodi unterschieden (Abbildung 1.3). Modus I (engl. *Mode I*) Belastung bewirkt eine Ablösung der Schichten durch Normalbelastung der Grenzfläche. Daneben existieren zwei durch Schubbelastung verursachte Modi. Eine Delamination parallel zur Faserrichtung an der Grenzfläche wird als Modus II (engl. *Mode II*) bezeichnet, während eine Delamination in Faserquerrichtung an der Grenzfläche als Modus III (engl. *Mode III*) bezeichnet wird.

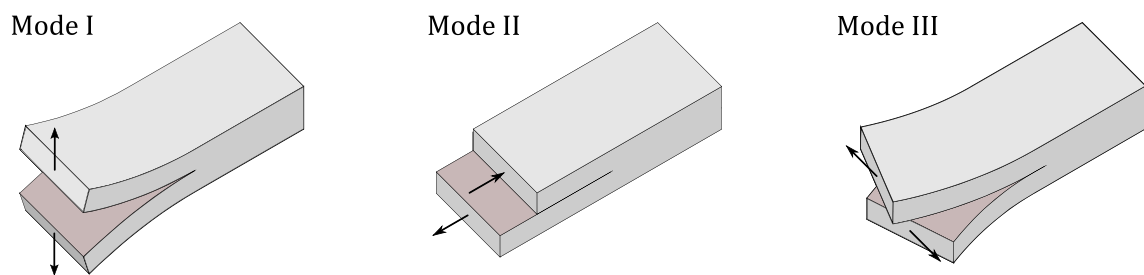


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der möglichen Delaminationsmodi

Das Versagensverhalten, genauer die Bruchzähigkeit von FVK, wird dabei üblicherweise durch die kritischen Energiefreisetzungsraten  $G_{Ic}$ ,  $G_{IIc}$  und  $G_{IIIc}$  des jeweiligen Modus quantifiziert.<sup>2</sup> In der Praxis existieren neben den bereits genannten, reinen Belastungszuständen auch gemischte Belastungszustände welche beispielsweise durch anteilige Überlagerung einer rissöffnenden Belastung mit einer Schubbelastung der Grenzfläche entstehen (engl. *Mixed-Mode*). Da für Hybridlaminare keine standardisierten Prüfmethoden zur Ermittlung der Bruchzähigkeit existieren, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Konzeption und Validierung diesbezüglich geeigneter Prüfverfahren erfolgen. Dies schließt die Wahl eines geeigneten Laminataufbaus der Prüfkörper mit ein. Da innerhalb FORCiM<sup>3</sup>A, wie allgemein im klassischen Maschinenbau üblich, Edelstahl einen der weitverbreitetsten Konstruktionswerkstoffe darstellt, soll hierbei die Kombination von 1.4301-Edelstahl (X5CrNi18-10) mit einem epoxidharz-basierten kohlenstofffaserverstärkten UD-Prepreg<sup>3</sup> untersucht werden.

Ein erfolgversprechender Einsatz einer *intrinsic Hybridisierung* bedingt die Entwicklung von Verfahren zur Oberflächenbehandlung des metallischen Verbundpartners, welche eine mechanisch und chemisch stabile Grenzfläche bzw. Grenzschicht

<sup>2</sup> Üblicherweise werden aus Gründen der technischen Umsetzbarkeit lediglich *Mode I* und *Mode II* Energiefreisetzungsraten bestimmt.

<sup>3</sup> Kurzform für engl. *Preimpregnated Fibers* (mit einem Reaktionsharz vorimprägnierte Faser-Matrix-Halbzeugmatten)

gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb ein Vergleich von etablierten Methoden der Oberflächenbehandlung mit innovativen Beschichtungsvarianten, welche als zusätzliche Funktionalität den Schutz vor galvanischer Kontaktkorrosion versprechen, stattfinden. Hierzu soll zunächst ein Screening einer Vielzahl möglicher Oberflächenbehandlungen mittels einer schnell durchführbaren Prüfmethodik geringer Komplexität erfolgen. Zu diesem Zweck soll die Eignung eines Kurzbalkenbiegeversuchs zur Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (engl. *Apparent Interlaminar Shear Strength, ILSS*) an geeigneten Hybridlaminaten erprobt werden. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse soll eine Auswahl von vielversprechenden Oberflächenmodifikationen mit bruchmechanischen Prüfverfahren zur Ermittlung der Bruchzähigkeit unter *Mode I*, *Mode II* und *Mixed-Mode* Belastung durchgeführt werden. Die Ergebnisse der verschiedenen Prüfverfahren sollen gegenübergestellt werden, um einerseits deren Aussagekraft zu evaluieren und andererseits spezifische Charakteristika der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen hinsichtlich des Versagensverhaltens bei den genannten Belastungszuständen zu identifizieren.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Medienangriffs auf die Verbindungsfestigkeit, also der Auswirkung einer Auslagerung in unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wie sie üblicherweise im Einsatz von Maschinenbauteilen der FORCiM<sup>3</sup>A-Projektpartner gegeben sind. Insbesondere sollen besonders kritische Umgebungsbedingungen identifiziert und deren Auswirkung auf oberflächenbehandelte Hybridlamine untersucht werden.

Um die Eignung von Oberflächenbehandlungen zum Schutz vor galvanischer Kontaktkorrosion zu evaluieren, soll das Prüfprogramm durch Korrosionsmessungen an einer Auswahl von Beschichtungen abgerundet werden.

### 1.3. Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden die physikalischen und materialwissenschaftlichen Grundlagen erarbeitet. Zunächst werden die Grundlagen der Adhäsion mit Fokus auf den Polymer/Metall-Verbund vorgestellt und ein Überblick über Oberflächenbehandlungsverfahren am metallischen Verbundpartner zur Verbesserung der Adhäsion gegeben. Daran anschließend werden auf FVK/Metall-Verbunde anwendbare mechanische Prüfverfahren zur Quantifizierung der Verbindungsfestigkeit vorgestellt und diskutiert. Es folgt eine ausführliche Beschreibung der im Rahmen der Untersuchungen auf Hybridlamine adaptierten Prüfverfahren sowie einer hier erarbeiteten Methodik, um mittels analytischer Korrekturen Einflüsse des spezifischen Laminataufbaus sowie

thermisch induzierter Eigenspannungen auf den jeweils zu ermittelnden Kennwert zu berücksichtigen.

Die experimentellen Untersuchungen und deren Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt. Zunächst werden die innerhalb des Screenings bzw. der Parameterstudien untersuchten Oberflächenmodifikationen vorgestellt sowie die Prüfkörperherstellung erläutert. Es schließt sich die Vorstellung und eine ausführliche Diskussion der jeweiligen Untersuchungsergebnisse an.

Eine abschließende Zusammenfassung und Diskussion der innerhalb dieser Arbeit erlangten Erkenntnisse und Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.



## 2. Grundlagen und eigene Entwicklungen

In diesem Kapitel werden die physikalischen und materialwissenschaftlichen Grundlagen dargestellt, welche zum Verständnis der durchgeführten Untersuchungen nötig sind. Zunächst werden in Kapitel 2.1 die Grundlagen der Adhäsion in kompakter Form zusammengefasst. Ausgehend von der Unterscheidung von chemisch-physikalischer, thermodynamischer und mechanischer Adhäsion (Kap. 2.1.1) werden die in der Literatur bestehenden spezifischen Adhäsionsmodelle vorgestellt (Kap. 2.1.2). Auf diesen Überlegungen basieren verschiedene Methoden, um die Adhäsion zwischen Polymer und Metall, genauer epoxidharzbasiertem CFK und Stahl (X5CrNi18-10) zu verbessern. Es wird diesbezüglich ein Überblick gegeben, welcher die in der vorliegenden Arbeit angewandten sowie einige weitere verbreitete Verfahren beschreibt (Kap. 2.1.3).

Daran anschließend werden in Kapitel 2.2 einige Prüfmethode zur Bestimmung der Verbindungsfestigkeit sowie bruchmechanische Prüfverfahren vorgestellt. Dabei wird deren Anwendbarkeit auf die FVK/Metall-Grenzfläche kritisch hinterfragt.

In Kapitel 2.3 werden schließlich die im Rahmen dieser Arbeit angewandten mechanischen Prüfverfahren und deren Adaption auf CFK/Stahl-Hybridlaminat ausführlich erläutert. Diese umfassen zum einen den Kurzbalkenbiegeversuch zur Bestimmung des ILSS-Werts, zum anderen bruchmechanische Prüfverfahren zur Bestimmung von *Mode I*-, *Mode II*- und *Mixed-Mode*-Energiefreisetzungsraten bzw. Bruchzähigkeit. Dabei wird detailliert auf die hier erarbeitete Methodik zur Berücksichtigung des spezifischen Laminataufbaus sowie thermisch induzierter Eigenspannungen eingegangen.

### 2.1. Adhäsion

Sollen zwei Stoffe bzw. Körper, welche sich in engem Kontakt zueinander befinden, getrennt werden, so benötigt man dazu eine Kraft. Grund hierfür sind atomare bzw. molekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Grenzflächen. Die Gesamtheit dieser

Wechselwirkungen wird als Haftung bzw. Adhäsion bezeichnet [44]. Dabei ist im Allgemeinen zwischen mechanischer Adhäsion bzw. Verankerung, welche auf physikalisch-mechanischen Kräften beruht, und spezifischer Adhäsion, welche auf chemischen, physikalischen und thermodynamischen Zusammenhängen beruht, zu unterscheiden. Die Haftfestigkeit wird dabei streng physikalisch von BISCHOF et al. definiert [45]:

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $F_i$  die innere Kraft pro Flächeneinheit und  $A_w$  die beim Bruch gebildete wahre bzw. die für die Adhäsionsprozesse wirksame Oberfläche. Da sowohl die innere Kraft  $F_i$ , als auch die wirksame Oberfläche  $A_w$  experimentell nicht direkt zugänglich sind, wird stattdessen die messbare äußere Kraft  $F_a$  pro Flächeneinheit mit der geometrischen Oberfläche  $A_g$ , welche die makroskopisch bestimmbare Kontaktfläche darstellt, ins Verhältnis gesetzt, um die Verbindungsfestigkeit  $\sigma_V$  zu bestimmen:

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad (2.2)$$

Die Bestimmung der Verbindungsfestigkeit allein lässt jedoch noch keine Rückschlüsse auf die Versagensart zu. Phänomenologisch werden adhäsives (an der Grenzfläche), kohäsives (in einem der beiden Verbundpartner) sowie gemischtes Versagen unterschieden [46].

### 2.1.1. Grundlagen der Adhäsion

Im Folgenden soll eine Begriffsbestimmung von chemisch-physikalischer, thermodynamischer und mechanischer Adhäsion (Verankerung) erfolgen, welche die Grundlagen der Adhäsion darstellen. Die innerhalb eines Festkörpers dreidimensional wirkenden Kohäsionskräfte sind auch an der Grenzfläche existent und aufgrund ihres höherenergetischen Zustands für die Adhäsion von Bedeutung [46]. Hiervon tragen jedoch üblicherweise lediglich kovalente Bindungen sowie Nebervalenzbindungen zur Adhäsion zwischen Polymer und Metall bei (S. 12) [47].

#### 2.1.1.1. Chemisch-physikalische Adhäsion

Der spezifische Anteil der Adhäsion, der auf chemisch-physikalische Phänomene zurückzuführen ist, beruht auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen, welche stark



vereinfacht mit folgendem Modell der LENNARD-JONES-Gleichung für ungeladene Teilchen beschrieben werden können [48]<sup>4</sup>:

$$U = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{s}{r}\right)^m - \left(\frac{s}{r}\right)^n \right] \quad (2.3)$$

Dabei stellt  $U$  die potentielle Energie der Wechselwirkung dar,  $r$  ist der Abstand der Teilchen voneinander mit den Exponenten  $m = 12$  und  $n = 6$ ,  $A$  und  $B$  stellen kompliziert zu berechnende Teilchenparameter dar. Des Weiteren beschreibt  $s$  den Gleichgewichtsabstand und  $\varepsilon$  die Tiefe der Potentialmulde im Gleichgewichtszustand. Der erste Term beschreibt dabei die Abstoßung, welche durch den Überlapp der Elektronenhülle<sup>5</sup> bei geringem Abstand überwiegt, während der zweite Term die langreichweitigere Anziehung aufgrund von VAN-DER-WAALS-Kräften beschreibt. Die Wechselwirkungskraft erhält man durch Ableitung der potentiellen Energie:

$$F = \frac{dU}{dr} \quad (2.4)$$

Beide Funktionen sind schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt, wobei  $\Delta U$  die Bindungsenergie beim Abstand  $r_0$  darstellt.

Unterschieden werden chemische und physikalische Adhäsion anhand der Bindungsart und -stärke [45, 50]. Bei der chemischen Adhäsion treten Hauptvalenzbindungen wie ionische, kovalente und metallische Bindungen auf. Diese sind durch eine im Vergleich zur physikalischen Bindung kurze Reichweite und hohe Bindungsenergie gekennzeichnet.

Zu den physikalischen Bindungen zählen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (KEESOM-Wechselwirkung), die Induktionskräfte (DEBYE-Wechselwirkung) sowie die Dispersionskräfte (LONDON-Wechselwirkung), welche meist unter dem Begriff der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zusammengefasst werden [51]. Dipol-Dipol-Wechselwirkung tritt zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment auf und ist richtungsabhängig. Dabei versuchen sich die Moleküle so auszurichten, dass die Dipolmomentvektoren auf einer Geraden liegen. Dipol-induzierte Dipolkräfte treten dagegen zwischen Molekülen hoher Polarisierbarkeit auf. Bei Annäherung solcher Moleküle induziert das elektrische Feld des einen ein Dipolmoment im anderen Molekül. Eine dritte Form der VAN DER WAALS-Kräfte sind die Dispersionskräfte, welche aufgrund der statistischen Fluktuation der Elektronendichte in den Molekülen auftreten. Dadurch hervorgerufene temporäre Dipolmomente führen zu einer gegenseitigen Anziehung der Moleküle.

<sup>4</sup> In den 1930er Jahren war der Exponent des Anziehungspotentials noch nicht bekannt. LENNARD-JONES war wohl der erste, der den Exponenten  $n = 6$  richtig „erraten“ hat (vgl. TOMLINSON [49]).

<sup>5</sup> Quantenmechanisch lässt sich dies als Überlappen der Wellenfunktionen beschreiben.

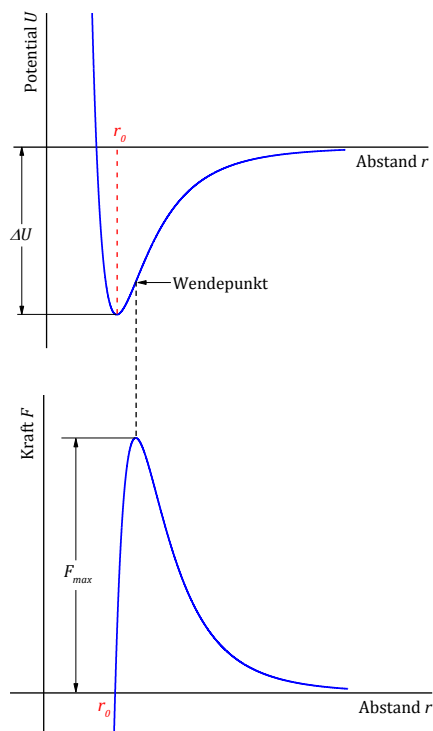


Abbildung 2.1: Qualitative Darstellung von Bindungsenergie und -kraft des LENNARD-JONES-Potentials nach [50]

Eine Sonderform, welche üblicherweise zu den Dipolkräften gezählt wird, stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar. Diese entstehen, wenn ein Wasserstoffatom eine polare Bindung mit einem elektronegativeren Atom eingeht und die dadurch entstehende positive Teilladung des Wasserstoffatoms mit freien Elektronenpaaren anderer Atome wechselwirkt. Die Wechselwirkungskräfte sind in Tabelle 2.1 vergleichend aufgeführt.

Bindungstyp	Reichweite [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
<u>Hauptvalenzbindungen</u>		
Ionische Bindung	0,15 – 0,24	335 – 1050
Kovalente Bindung	0,15 – 0,24	63 – 920
Metallische Bindung	0,26 – 0,30	110 – 350
<u>Nebervalenzbindungen</u>		
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	0,3 – 0,5	4,0 – 21
Wasserstoffbrückenbindungen	0,26 – 0,30	8,0 – 42
Induzierte Dipolbindung	0,3 – 0,5	4,0 – 42
Dispersionsbindungen	0,3 – 0,5	ca. 2,0

Tabelle 2.1: Reichweite und Bindungsenergien der Bindungsarten nach [45, 52]

Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Reichweiten und Bindungsenergien verdeutlichen, dass eine hohe Verbindungsfestigkeit einen sehr engen Kontakt zwischen den Phasen erfordert, und dass das Vorhandensein von Hauptvalenzbindungen eine hohe Verbindungsfestigkeit zur Folge haben müsste [52]. Bei der Haftung zwischen Metallen und Polymeren beruht die Bindung jedoch in erster Linie auf Nebenvalenzkräften in Form der Dispersionskräfte. Größere Bedeutung haben hierbei außerdem polare Gruppen sowie Wasserstoffbrückenbindungen [47]. Hauptvalenzbindungen sind im Falle des Polymer/Metall-Verbundes allenfalls in Form von kovalenten Bindungen denkbar, wie in Kapitel 2.1.2 (S. 15) erläutert wird. Der Anteil der chemischen und physikalischen Adhäsion zwischen Metall und Polymer kann beispielsweise durch Haftvermittler gesteigert werden, was in Kapitel 2.1.3.5 erläutert wird.

### 2.1.1.2. Thermodynamische Adhäsion

Bei der thermodynamischen Betrachtung der Adhäsion wird zunächst vom einfacheren Fall der Kohäsion ausgegangen. Dabei ist die (reversible) thermodynamische Kohäsionsarbeit definiert als die Arbeit, welche notwendig ist, um ein Material in zwei Teile zu trennen:

$$-U = 2\gamma = \int_{r_0}^{\infty} \sigma dr \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\gamma$  die Oberflächenenergie der neu erzeugten Oberfläche und  $\sigma$  die Separationsspannung. Bei der Adhäsion, also voneinander verschiedenen zu trennenden Phasen, gilt folgender Zusammenhang:

$$-U_{12} = W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  die Oberflächenenergien der neu geschaffenen Oberflächen der Phasen 1 und 2 und  $\gamma_{12}$  die Grenzflächenenergie vor der Trennung. Die Oberflächenenergie lässt sich durch fehlende nächste Nachbarn der Moleküle an der Oberfläche im Vergleich zu den Molekülen im Inneren des Materials (engl. *Bulk*) erklären. Es ergibt sich daraus, dass die Oberflächenmoleküle energetisch ungünstiger angeordnet sind. Zur Trennung der beiden Phasen ist somit Arbeit zu verrichten.

### 2.1.1.3. Mechanische Adhäsion

Neben der spezifischen Adhäsion stellt die mechanische Verankerung einen wichtigen Beitrag zur Adhäsion zwischen Metallen und Polymeren dar. Dabei werden Strukturen wie Poren und Hinterschneidungen in der Oberfläche des Metalls durch das Polymer

gefüllt und somit nach dem Aushärten eine formschlüssige Verbindung realisiert. Man spricht dabei vom „Druckknopfprinzip“ (Abbildung 2.2) [53].

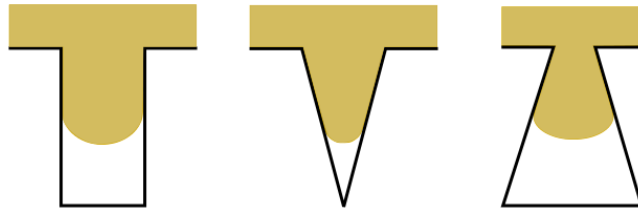


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des „Druckknopfprinzips“ nach [50]

Für den Fall kugelförmiger Verankerungen (Abbildung 2.3) eines Materials A, welche in einer Matrix des Materials B sitzen, lässt sich die Schälkraft  $F_s$  nach [50] wie folgt angeben:

$$F_s = 1,76 \left( \frac{E_A a h^3 b^4 F_Z^3}{4d^6} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.7)$$

mit  $E_A$ : Elastizitätsmodul des Materials A

$a$ : Abstand des Kugelmittelpunktes von der Grenzfläche

$h$ : Höhe des Materials A

$b$ : Breite des Materials A

$d$ : Durchmesser der Kugeln

$$F_Z = 2\pi r (r - \sqrt{r^2 - a^2}) \sigma_B$$

$\sigma_B$ : Zugfestigkeit des Materials B

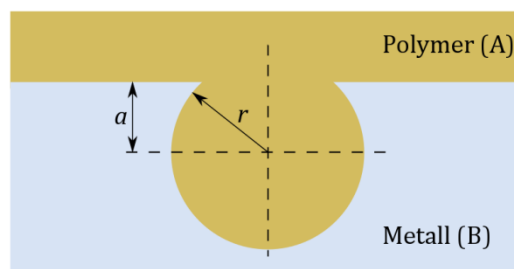


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der mechanischen Haftung nach [53]

Damit steigt die Schälkraft  $F_s$  mit zunehmendem Abstand des Kugelmittelpunktes von der Oberfläche und abnehmendem Durchmesser der Kugeln an.

Verschiedene Autoren stellen einen Zusammenhang zwischen gemittelter Oberflächenrauigkeit  $R_a$  (engl. *Arithmetic average Surface Roughness*) und erzielter Haftfestigkeit fest [54, 55]. Neben der mechanischen Verankerung wird dieser

Zusammenhang auch auf die vergrößerte effektive Oberfläche [55] zurückgeführt. Dies führt zu dem Schluss, dass ein Optimum der auf der Oberflächenmorphologie beruhenden Haftung bei einer fraktalen Oberfläche mit selbstähnlichen Strukturen auf verschiedenen Größenskalen erreicht werden kann [56].

### 2.1.2. Theorien der spezifischen Adhäsion

Da insbesondere die Haftung glatter Oberflächen nicht durch die mechanische Verankerung erklärt werden kann, bestehen in der Literatur Adhäsionsmodelle, welche physikalische, thermodynamische und chemische Zusammenhänge erfassen [52]. Diese spezifischen Adhäsionsmodelle sind von großer Bedeutung bei der Beschreibung der Adhäsion zwischen Polymer und Metall. Basierend auf Überlegungen von ANDREWS und KINLOCH [57, 58] sowie GENT und SCHULTZ [59], schlägt WAKE [60] vor, zwei Effekte bei der Vorhersage der Verbindungsfestigkeit  $V$  zu berücksichtigen:

$$V \sim (\text{mechanische Verankerung}) \cdot (\text{Grenzflächenwechselwirkung}) \quad (2.8)$$

Somit kann eine Erhöhung der Verbindungsfestigkeit mit zunehmender Grenzfläche bzw. Oberflächenrauheit auch im Zusammenspiel mit spezifischen Wechselwirkungen erklärt werden. Die mechanische Adhäsion darf somit nicht isoliert und unabhängig von chemisch-physikalischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche betrachtet werden [61].

In der Realität können viele Effekte nicht durch die stark abstrahierte Vorstellung einer Grenzfläche (engl. *Interface*) beschrieben werden. Nach SHARPE [62] sollte vielmehr der Begriff Grenzschrift (engl. *Interphase*, Abbildung 2.4) verwendet werden, um Inhomogenitäten und Eigenschaftsgradienten in der nahen Umgebung der Polymer/Metall-Grenzfläche Rechnung zu tragen. In der deutschsprachigen Literatur ist dabei auch der Begriff *Grenzflächenschicht* geläufig, um im Gegensatz zur idealisierten Vorstellung einer Grenzfläche die räumliche Ausdehnung der realen Grenzschrift zum Ausdruck zu bringen.



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Grenzschrift Metall/Polymer nach [52]

Im Folgenden sollen die in der Literatur bestehenden spezifischen Adhäsionstheorien in kompakter Form erläutert werden. Man könnte die Adhäsionstheorien treffender als Modelle bezeichnen, da sie bis heute experimentell nachweisbare Adhäsionsphänomene

zumeist nur unvollständig erklären und sich dabei jeweils nur auf Teilbereiche der Adhäsion beziehen. Keine der Theorien kann für sich allein die Phänomene der Adhäsion, welche auf vielfältigen Wechselwirkungen mit teils gegenseitiger Beeinflussung beruhen, vollständig beschreiben. Dennoch liefern sie die Grundlage für ein Verständnis der elementaren Vorgänge der Adhäsion und somit für die Optimierung der Verbindungseigenschaften. Sofern nicht abweichend dargestellt, sind die Erklärungsansätze den Arbeiten von KINLOCH [63], BALDAN [64], BISCHOF [44, 45, 52] und NIKOLOVA [65] entnommen. Eine Übersicht der Theorien wird in Abbildung 2.5 gegeben.

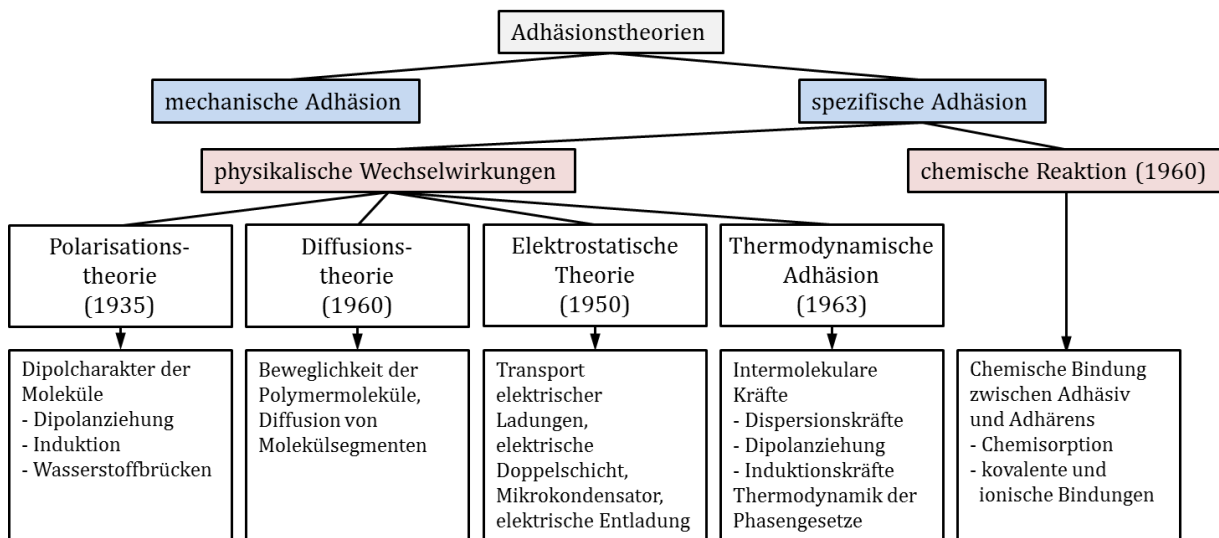


Abbildung 2.5: Adhäsionstheorien nach BISCHOF [45, 52]

### 2.1.2.1. Polarisierungstheorie

Die Polarisierungstheorie wurde in den 1930er Jahren von DE BRUYNE [66] entwickelt. Der Grundgedanke besteht in dem Postulat, dass feste adhäsive Bindungen nur zwischen Bindungspartnern auftreten, deren Oberflächen entgegengesetzte Polarität aufweisen. Die Bindungspartner müssen also über polare Atomgruppen (*funktionelle Gruppen*) verfügen, welche die Ausbildung von Dipolkräften ermöglichen. Beispielsweise basieren moderne Klebstoffe in der Regel auf Makromolekülen, welche funktionelle Gruppen wie in Abbildung 2.6 dargestellt aufweisen. Diese funktionellen Gruppen gehen nun verschiedene Wechselwirkungen mit der realen Metalloberfläche ein. Beispielsweise ergeben sich Dipolwechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen des Polymers mit den an der Metalloberfläche immer vorhandenen Oxid- und Hydroxygruppen. Wasserstoffbrückenbindungen können sich mit den Oxidhydraten ausbilden, wodurch Dipole an den aktiven Zentren der Oberfläche induziert werden. Experimentell nachgewiesen wurde beispielsweise, dass polare Gruppen wie Hydroxy- oder Amino-

Gruppen die Adhäsion von Polymeren an Metallen verbessern [67]. Mittels der Polarisierungstheorie lassen sich viele Elementarvorgänge der adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall zumindest qualitativ beschreiben, jedoch kann damit die Adhäsion von apolaren Substanzen nicht erklärt werden.

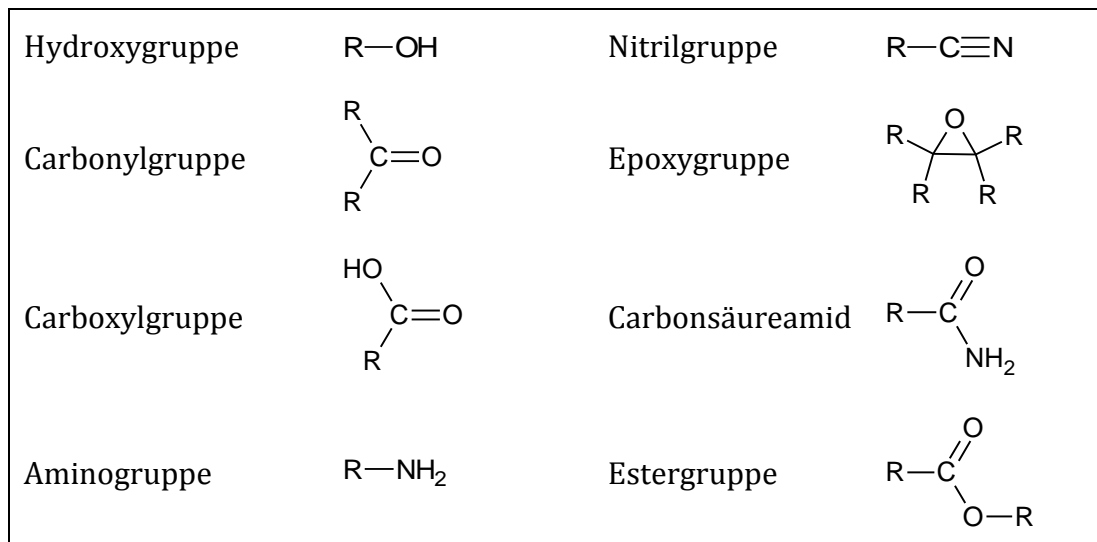


Abbildung 2.6: Beispiele für funktionelle Gruppen eines Polymers

### 2.1.2.2. Diffusionstheorie

Der Grundgedanke dieses Adhäsionsmodells wurde von VOJUZKIJ [68] begründet. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass eine Grenzschicht durch Interdiffusion von Molekülen bzw. Molekülsegmenten der Adhäsionspartner aufgebaut wird. Der Diffusionsvorgang beruht auf der BROWN'schen Molekularbewegung und ist somit temperaturabhängig. Er ist bei polaren wie apolaren Substanzen möglich. Bei ersteren ist zudem mit einer polarisierenden Wechselwirkung zu rechnen. Eine Grundvoraussetzung für die Interdiffusion sind Polymere mit ausreichend hoher Kettenmobilität, welche zudem keine wesentlichen Vernetzungen [65] oder Kristallinität [46] aufweisen dürfen.

Die Diffusionstheorie erklärt auch die Adhäsion apolarer Phasen und gerät dabei nicht in Widerspruch zur Polarisierungstheorie. Sie ist jedoch selbsterklärend auf polymere Adhäsionspartner begrenzt und erklärt sowohl die Autohäsion (Adhäsion innerhalb des Polymers) als auch die Heterohäsion (Adhäsion zwischen verschiedenartigen Polymeren) [65]. Auch Schweißverbindungen von Thermoplasten beruhen auf diesem Mechanismus. Bei Polymer/Metall-Verbundsystemen kommt diese Theorie beispielsweise dann zu tragen, wenn Haftvermittlerschichten (*Primer*) auf der Metalloberfläche verwendet werden. Als weiteres Beispiel sollen FML genannt werden, welche im sogenannten Nass-Nass-Klebeverfahren hergestellt werden. Hierbei werden alternierend FVK-, Klebefilm-

und Metalllagen laminiert und anschließend gemeinsam ausgehärtet (engl. *Co-Curing*), wodurch Klebstoff-Polymer-Interdiffusion ermöglicht wird.

### 2.1.2.3. Elektrostatische Theorie

DERJAGIN [69] stellte fest, dass bei Kontaktierung eines Metalls mit einem Polymer eine Ladungsträgerdiffusion vom Donator in Richtung Akzeptor stattfindet, welche durch die anfangs bestehende thermodynamische Potentialdifferenz zwischen den Körpern hervorgerufen wird. Wird das Polymer als idealer Isolator angesehen, so wird ein Ladungstransport vom Metall in Richtung Polymer aufgrund der erhöhten Elektronenaustrittsarbeit möglich [65]. Dies führt zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (EDS) in der Kontaktzone, welche laut DERJAGIN als Folge der elektrostatischen Anziehung zur Haftung beiträgt (Abbildung 2.7). Der EDS wird vor allem bei Verbundsystemen „unähnlicher“ Partner, wie es bei Polymer und Metall der Fall ist, besondere Aufmerksamkeit gewidmet [46]. So wurden beispielsweise in [70] elektrische Entladungen bei der Zerstörung eines Verbundes nur dann beobachtet, wenn Interdiffusion von Molekülen oder Molekülsegmenten der Verbundpartner ausgeschlossen war. Diese elektrischen Entladungen werden als Beweis anziehender Kräfte angesehen [71].

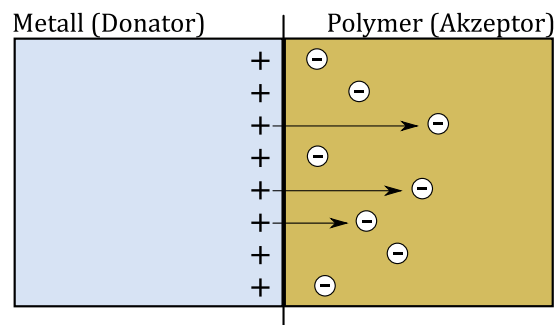


Abbildung 2.7: Ausbildung einer EDS bei Kontaktierung von Metall und Polymer nach [52]

### 2.1.2.4. Thermodynamische Theorien

Die Erklärungsansätze zur thermodynamischen Betrachtung der Adhäsion sind, sofern nicht anders gekennzeichnet, den Ausführungen von GLEICH [46] und BALDAN [64] sinngemäß entnommen. Die Grundlagen hierzu wurden unter anderem von ZISMAN [72–74], FOWKES [75–77], GOOD [78–81], KAEUBLE [82, 83], WU [84–86], OWENS und WENDT [87], GOOD [88] sowie SHARPE et al. [89] erarbeitet. Die thermodynamische Behandlung der Adhäsion basiert auf der Beschreibung des Benetzungsvorgangs. Betrachtet werden die spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenenergien der kontaktierenden Phasen, welche



experimentell mittels Kontaktwinkelmessungen und Anwendung der YOUNG'schen Gleichung (2.9) [90] bestimmt werden können.

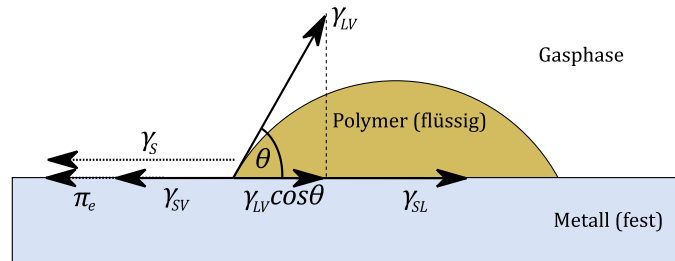


Abbildung 2.8: Kontaktwinkel  $\theta$  als Maß der Benetzung nach [46, 51]

Im 3-Phasen-Punkt, an dem sich metallischer Festkörper, flüssiges Polymer und Gasphase treffen (Abbildung 2.8), gilt:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnen  $\gamma_{SV}$  die Oberflächenenergie des ebenen Festkörpers (engl. *Solid*) im Gleichgewicht mit der gesättigten Gasphase (engl. *Vapor*),  $\gamma_{SL}$  die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit (engl. *Liquid*) und Festkörper,  $\gamma_{LV}$  die Oberflächenenergie der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Gasphase und  $\theta$  den Kontaktwinkel.<sup>6</sup> Messen lassen sich dabei  $\gamma_{LV}$  und  $\theta$ . Von besonderer Bedeutung ist hier der Spreitdruck  $\pi_e$ :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (2.10)$$

Er ist ein Ausdruck für die Erniedrigung der „wahren“ Oberflächenenergie  $\gamma_S$  des Festkörpers durch die aus der umgebenden Gasphase an der Festkörperoberfläche adsorbierten Moleküle. Im Vakuum ist  $\pi_e = 0$  und somit  $\gamma_{SV}$  gleich der wahren Oberflächenenergie  $\gamma_S$  des Festkörpers. Da die Adsorption von Gasphasenmolekülen auf niederenergetischen Oberflächen, wie sie bei Polymeren zumeist vorliegen, gering ist, kann der Spreitdruck in diesem Fall vernachlässigt werden [82, 83]. Wird außerdem die Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen an der Oberfläche der Flüssigkeit und der sie umgebenden Gasphase vernachlässigt ( $\gamma_{LV} = \gamma_L$ ), so ergibt sich aus Gleichung (2.9) folgender Zusammenhang [65]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (2.11)$$

<sup>6</sup> Anmerkung: Grenzflächenenergie und Oberflächenenergien sind im Allgemeinen abhängig von den Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur). Dies wird im Folgenden zunächst vernachlässigt.

Durch Extrapolation von  $\gamma_L$  auf  $\theta = 0^\circ$  (vollflächiges Benetzen) wird die kritische Oberflächenspannung  $\gamma_c$  für das Benetzen des Werkstoffs ermittelt:

$$\cos\theta = 1 + \beta(\gamma_L - \gamma_c) \quad (2.12)$$

wobei  $\beta$  eine Konstante ist. Dabei erfolgt die Charakterisierung der Benetzbarkeit eines Festkörpers durch Bestimmung von  $\gamma_c$  unter Verwendung verschiedener Benetzungsflüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen [65].

Nach DUPRÉ [91] kann die thermodynamische Adhäsion zweier kondensierter Phasen (flüssig-fest) durch die Oberflächenenergien der jeweiligen Phasen bestimmt [51, 65] und somit die Adhäsionsarbeit  $W_a$  zur Trennung der Phasen mittels der YOUNG-DUPRÉ'schen Kontaktwinkelgleichung beschrieben werden (vgl. Gleichung (2.6)):

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (2.13)$$

Die Adhäsionsarbeit  $W_a$  setzt sich demnach aus der Summe der einzelnen Oberflächenenergien, vermindert um die Grenzflächenenergie zusammen. Bei vollständiger „Unbenetzbarkeit“, also für  $\theta = 180^\circ$ , wird die Adhäsionsarbeit Null, während gleichzeitig die Grenzflächenenergie maximal wird. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Adhäsionsarbeit bei minimaler Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  ihr Maximum annimmt.

Bestehen physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den beiden in Kontakt tretenden Phasen, so wird die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  herabgesetzt. Im Falle des 3-Phasen-Systems Metall-Polymer-Luft wirken an der Kontaktfläche hauptsächlich VAN-DER-WAALS-Kräfte. Dabei können drei unterschiedliche Arten der Wechselwirkung unterschieden werden: Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Dipol-induzierte-Dipol-Wechselwirkung und Dispersionswechselwirkungen zwischen polarisierbaren Molekülen (S. 11) [51]. Zur Berücksichtigung möglicher Wechselwirkungen führten GIRIFALCO und GOOD den Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  ein [92]. Hiermit lässt sich der Einfluss der Wechselwirkung zweier Phasen auf die Grenzflächenenergie beschreiben:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\Phi\sqrt{\gamma_L\gamma_S} \quad (2.14)$$

WU schlug basierend auf Überlegungen von OWENS und WENDT [87] eine Aufspaltung der Oberflächenenergie  $\gamma$  in die sich additiv überlagernden dispersiven  $\gamma_d$ -Anteile und polaren  $\gamma_p$ -Anteile vor, um eine qualitative Aussage über die zur Adhäsion beitragenden Wechselwirkungen zu ermöglichen. Er gab dabei zwei Ansätze zur Abschätzung des Wechselwirkungsparameters  $\Phi$  an [84]:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (2.15)$$

$$\Phi = \frac{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}{\sqrt{\gamma_L \gamma_S}} \quad \text{geometrisches Mittel} \quad (2.16)$$

$$\Phi = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad \text{harmonisches Mittel} \quad (2.17)$$

Der dispersive Anteil beinhaltet dabei Informationen über die apolaren Dispersionswechselwirkungen, während der polare Anteil Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Dipol-induzierte-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen beinhaltet.

WU [84] leitete folgende Bedingung für eine optimale Benetzung und daraus resultierender optimaler Adhäsion her:

$$x_1^p = x_2^p \quad \text{mit} \quad x_i^p = \frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^p + \gamma_i^d}; \quad i = 1, 2 \quad (2.18)$$

Dies bedeutet, dass optimale Bedingungen für die Adhäsion dann vorliegen, wenn die Polarität der beiden Phasen identisch ist. Hiermit ließe sich die „empirische Regel“, die Polarisierungstheorie von DE BRUYNE (S. 16) bestätigen, nach welcher polare und apolare Substanzen „niemals“ eine feste Verbindung zueinander eingehen [86].

Da die Oberflächenenergie von Festkörpern einer direkten Messung nicht zugänglich ist, wird ihre Bestimmung nur indirekt, beispielsweise mittels Kontaktwinkelmessung auf der Grundlage der YOUNG-DUPRÉ'schen Kontaktwinkelgleichung (2.13), möglich. Hierfür werden verschiedene Benetzungsflüssigkeiten  $n$ , ( $n \geq 2$ ) mit unterschiedlichen polaren und dispersiven Anteilen verwendet. Mittels der gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_n$  lassen sich bei den in [46] genannten Voraussetzungen und Annahmen der polare und der dispersive Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^p$  und  $\gamma_S^d$  bestimmen. Damit lässt sich für Gleichung (2.16) der folgende Zusammenhang zwischen dem experimentell zugänglichen Kontaktwinkel  $\theta$  und der theoretischen Adhäsionsarbeit  $W_a$  herstellen:

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right) \quad (2.19)$$

Abschließend soll auf die Problematik der experimentellen Bestimmung exakter Werte des Kontaktwinkels  $\theta$  eingegangen werden. Die zugrunde gelegten Zusammenhänge (2.11) - (2.13) gelten nur für ideal glatte, homogene und isotrope Oberflächen. In der Praxis verfälschen Rauheit, Heterogenität und adsorbierte Fremdstoffe die Messung des Kontaktwinkels [52]. Zudem stellen Kontaktwinkelmessungen lediglich ein Maß für die Benetzbarkeit dar. Eine darauf aufbauende thermodynamische Berechnung der zu

erwartenden Adhäsion, wie in der Arbeit von GLEICH [46] ausgeführt, wird üblicherweise zu Diskrepanzen zu experimentell ermittelten Werten führen, da beispielsweise nicht alle Parameter und Einflussfaktoren bekannt oder erfasst sind. Es laufen chemische Reaktionen zwischen Substrat und Flüssigkeit ab, oder aber das vorausgesetzte thermodynamische Gleichgewicht wird in der Praxis nicht erreicht. Somit werden nur indirekte, qualitative Schlüsse bezüglich der Adhäsion ermöglicht. In der Literatur bestehen Hinweise darauf, dass für eine ausgeprägte Adhäsion zwar eine gute Benetzung notwendig ist, zwischen Benetzungsvermögen einer Oberfläche und der erzielbaren Haftfestigkeit jedoch kein direkter Zusammenhang besteht, da die Benetzbarkeit selbst noch keine Rückschlüsse über die bestehenden Wechselwirkungen erlaubt [64, 93, 94]. Es kann dabei davon ausgegangen werden, dass eine Flüssigkeit eine Festkörperoberfläche nur dann gut benetzt, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner oder gleich der Oberflächenenergie des Festkörpers ist. Bezüglich der Adhäsion an der Grenzfläche von CFK/Metall-Laminaten müssten Kontaktwinkelmessungen bei denselben Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur) durchgeführt werden, welche auch bei der Konsolidierung des Laminats vorherrschen, um verwertbare Aussagen treffen zu können.

#### 2.1.2.5. Chemische Adhäsionstheorie

Bei der chemischen Adhäsionstheorie wird von der Ausbildung „echter“ chemischer, im Falle des Metall/Polymer-Verbundes also kovalenter Bindungen an der Grenzfläche zwischen den Fügepartnern ausgegangen. Dabei wird die spezifische Adhäsion ergänzend zur thermodynamischen Theorie auf Bindungstypen zurückgeführt, welche an der Grenzfläche auftreten können. Allgemein gilt, dass die innerhalb eines homogenen Festkörpers (engl. *Bulk*) auftretenden Kräfte (Haupt- und Nebervalenzbindungen), auch zur Haftung an der Grenzfläche beitragen. Beispielsweise wurden für Metall/Polymer-Verbunde chemische Bindungen von BROCKMANN [95, 96] tatsächlich nachgewiesen. Oberflächen, welche das Potential zur Ausbildung chemischer Bindungen besitzen, sind entsprechend der (theoretischen) Bindungsstärke (Tabelle 2.1, S. 12) in der Lage, starke Haftkräfte auszubilden. Darauf basierende Verbindungen sind jedoch üblicherweise durch sprödes Versagen gekennzeichnet, da sie hierfür auf sehr geringen Abstand zueinander gebracht werden müssen [97, 98].

Verdeutlicht werden können die Wechselwirkungen einer Polymer/Metall-Bindung auch durch die Molekülorbitaltheorie. Liegt das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Polymers oberhalb der Fermi-Energie des Metalls, so kann die Elektronendichte des Metalls in dieses „abfließen“. Liegt das höchste, besetzte Molekülorbital (HOMO) im unbesetzten Bereich des Leitungsbandes, dann kann das Polymerelektron an das Metall abgeben [99]. Diese Wechselwirkungen werden auch als Säure-Base-Wechselwirkungen bezeichnet [65].

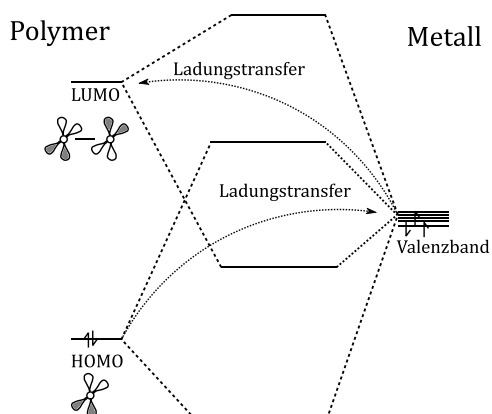


Abbildung 2.9: Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Polymermolekül und Metallatom gemäß der Molekülorbitaltheorie nach [99]

Im Falle der Adhäsion zwischen Epoxidharz und Metall, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, weisen ANDREWS et al. [100] auf die Bedeutung der auf der Metalloberfläche vorhandenen Hydroxygruppen (OH-Gruppen) hin. Am weitesten verbreitet sind Epoxidharze, welche durch die Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin entstehen. Dabei reagiert die sehr reaktionsfreudige Epoxidgruppe des Epichlorhydrin mit der Hydroxygruppe des phenolischen Bisphenol A (Abbildung 2.10):

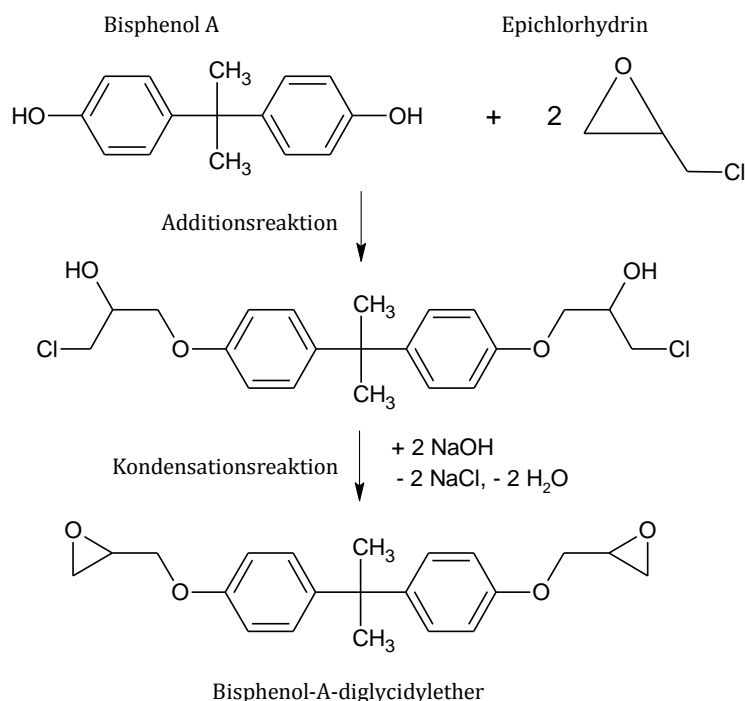


Abbildung 2.10: Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin

Üblicherweise enthalten nur nichtausgehärtete Epoxidharze Epoxidgruppen, da diese beim Aushärten durch die Umsetzung mit den funktionellen Gruppen des Härterers aufgebraucht werden. Da die Metalloberfläche mit Hydroxygruppen besetzt ist, kann es nun zu einer Konkurrenzreaktion kommen. Von ANDREWS et al. [100] werden dabei zwei denkbare Reaktionswege genannt, wodurch während des Aushärtens kovalente (Ether-) Bindungen zwischen Epoxidharz und Oxidhydraten der Metalloberfläche gebildet werden (Abbildung 2.11):

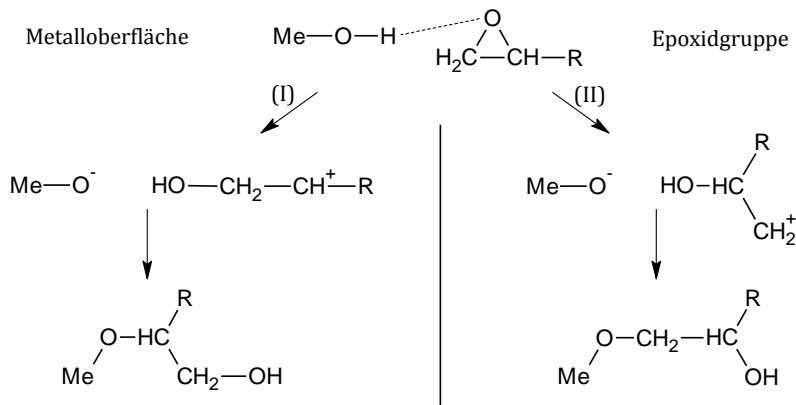


Abbildung 2.11: Mögliche Reaktionswege zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Epoxidgruppe und Hydroxygruppe der Metalloberfläche nach [100]

Als Erweiterung des chemischen Adhäsionsmodells für Polymer/Metall-Verbunde kann das Mikroelektrolyt-Modell von BISCHOF et al. [45, 101] gesehen werden. Hier wird davon ausgegangen, dass jedes Metall bei Berührung mit Wasser aufgrund seines Lösungsdruckes das Bestreben hat, Ionen in Lösung zu senden. Wird außerdem angenommen, dass eine reale Metalloberfläche stets mit adsorptiv gebundenen Wassermolekülen bedeckt ist, so würde sich an Oberflächen mit negativem Normalpotential (elektrochemische Spannungsreihe) ein „Mikroelektrolyt“ ausbilden, in dem sich rasch ein Gleichgewichtszustand einstellt. Dem Lösungsdruck wirken der osmotische Druck der in Lösung gegangenen Kationen sowie die elektrostatische Anziehungskraft der nun negativ geladenen Metalloberfläche auf die Kationen entgegen. Kationen unedler Metalle wären entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe imstande, durch Verdrängung von H<sup>+</sup>-Ionen funktionaler Gruppen des Polymers ionische Bindungen auszubilden.

### 2.1.2.6. Theorie der schwachen Grenzschicht

Die Theorie der schwachen Grenzschicht (engl. *Weak Boundary Layer*) stellt kein Adhäsionsmodell im eigentlichen Sinne dar. Vielmehr ist sie ein Versuch, experimentell nachgewiesene geringe Haftfestigkeiten bei theoretisch weitaus höher erwarteten

Bindungskräften zu erklären. Postuliert wurde dabei von BIKERMAN [102], dass zwischen zwei in Kontakt befindlichen Phasen immer eine schwache Grenzschicht existiert. Dies führt dazu, dass sich das Versagen des Verbundes nie direkt an der Grenzfläche (adhäsives Versagen) vollzieht, sondern stets kohäsives Versagen innerhalb dieser schwachen Grenzschicht stattfindet.

Als Gründe für die Existenz solcher schwachen Grenzschichten sind beispielsweise Verunreinigungen wie adsorbierte niedermolekulare Fremdstoffe oder schwach anhaftende Oxid- bzw. Hydroxidschichten bei Metallen zu nennen. Des Weiteren ist insbesondere bei Polymer/Metall-Verbunden zu bedenken, dass diejenigen chemischen Gruppen des Polymers, welche chemisorbiert werden, üblicherweise auch an der Polymerisation beteiligt sind. Werden diese aufgrund der Chemisorption an der Metalloberfläche von der Polymerisation ausgeschlossen, entsteht eine Zone gestörter Polymerisation in der Grenzschicht, welche die Verbindungsfestigkeit reduziert [103]. So ist es bei den von ANDREWS et al. genannten Reaktionsmechanismen (Abbildung 2.11) durch die in der direkten Umgebung der Grenzfläche ablaufenden Konkurrenzreaktionen Epoxidgruppe/Metall-OH und Epoxidgruppe/Bisphenol A denkbar, dass die sich ausbildende Grenzschicht an Epoxidgruppen verarmt und somit die Polymerisation gestört wird, sofern kein stöchiometrischer Überschuss an Epoxidgruppen vorhanden ist.

Auch SHARPE [62] stellte wenige Jahre vor ANDREWS et al. fest, dass der Kontakt des Polymers mit einer metallischen Oberfläche während des Aushärtens die Eigenschaften des Polymers beeinflussen kann und es somit zur Ausbildung einer Grenzschicht kommt, welche zum Volumen abweichende Eigenschaften bzw. Eigenschaftsgradienten aufweist.

LEE [98] betont diesbezüglich die Bedeutung von Oxidschichten bei der Ausbildung des Verbundes und deutet an, dass starke chemische Interaktionen zwischen den Verbundpartnern zur Ausbildung einer schwachen Grenzfläche beitragen, welche der Verbindungsfestigkeit nicht zuträglich ist. So zeigten POSSART et al. [104], dass die Polymerisation eines Epoxids bei Kontakt mit Metallen gehindert oder verlangsamt ist.

BOUCHET et al. [105] und BENTADJINE et al. [106] untersuchten Aluminium/Epoxid und Titan/Epoxid-Grenzschichten. Die Grenzschichtbereiche werden durch teilweise Auflösung der Metalloxid- bzw.- Metallhydroxidspezies und einer anschließenden Reaktion von metallischen Ionen und Aminen des Härterers gebildet [106]. ROCHE et al. [107, 108] stellten Abweichungen der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Epoxid/Metall-Grenzschichten von den Volumenkörpereigenschaften der beteiligten Verbundpartner fest. Zurückgeführt wurde dies auf chemische Reaktionen zwischen den an der Aushärtung beteiligten Diamin-Monomeren und der hydratisierten Oxidschicht des Metalls, welche Diffusion von metallischen Kationen in Richtung Polymer und anschließende Komplexbildung innerhalb einer Grenzschicht zur Folge haben. Die gebildeten Komplexe können überdies kristallisieren, sofern ihre Löslichkeitsgrenze innerhalb des Prepolymers überschritten wird [108]. Letztgenanntes Beispiel soll stellvertretend für die Vielfalt möglicher Wechselwirkungen stehen, welche eine

umfassende theoretische Beschreibung der Adhäsionsphänomene bis heute verhindert. Abschließend kann behauptet werden, dass eine Betrachtung der Vorgänge, welche zur Entstehung einer schwachen Grenzschicht beitragen, zum Verständnis der Adhäsionsphänomene von Bedeutung ist und die vorgestellten theoretischen Modelle der experimentellen Realität annähern könnte.

### 2.1.3. Modifizierung von Oberflächen zur Verbesserung der Adhäsion

Der Einsatz von FVK/Metall-Hybridstrukturen und -Materialien setzt eine mechanisch feste sowie ermüdungs- und alterungsbeständige Verbindung zwischen Polymermatrix und Metall voraus. Um dieses Ziel zu erreichen, besteht eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Oberfläche der Verbundpartner zu behandeln bzw. zu modifizieren. Allgemein wird dabei versucht, die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Mechanismen der Adhäsion auszunutzen. Im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich die Erläuterungen dabei auf Oberflächenmodifikationen des metallischen Verbundpartners zur Verbesserung der Adhäsion von epoxidharzbasiertem CFK bei *intrinsischer Hybridisierung*. Mögliche Ziele einer Vorbehandlung der Metalloberfläche sind dabei:

- Reinigung der Metalloberfläche, also die Entfernung von anorganischen und organischen Verunreinigungen wie Staub, Öl oder Fett sowie niedermolekularer Oberflächenschichten und schwach anhaftender Oxide bzw. Hydroxide (*Weak Boundary Layers*)
- Veränderung der Oberflächenmorphologie zur Erhöhung der effektiven Oberfläche sowie Ermöglichung von mechanischen Verankerungen
- Homogenisierung der Oberfläche
- Aktivierung der Oberfläche
- Verbesserung der Benetzbarkeit durch das Polymer
- Schaffung von Voraussetzungen zur Ausbildung chemischer (kovalenter) Bindungen
- Für CFK/Metall-Verbunde idealerweise weitere Funktionalitäten wie Korrosionsschutz durch eine elektrisch isolierende Zwischenschicht

Es können lediglich Erläuterungen der geläufigsten sowie der innerhalb dieser Arbeit relevanten Oberflächenbehandlungsverfahren gegeben werden. Innerhalb der Arbeit wurden hierzu einerseits etablierte Methoden wie Strahlverfahren mit verschiedenen Partikelgrößen, Silanisierung oder Nass-Nass-Verklebung mit dem Folienkleber *Cytec FM® 73*, andererseits aber auch bisher nicht eingesetzte, innovative Methoden wie DLC-Beschichtungen oder TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen zur Haftungsverbesserung an der Grenzschicht CFK/Metall untersucht. Eine umfassendere Auflistung der Möglichkeiten, wie sie beispielsweise bei *extrinsischer Hybridisierung*, bei anderen Polymergattungen wie Thermoplasten, bei Polymer-Polymer-Verbunden oder bei metallisierten Kunststoffen



bestehen, ist an dieser Stelle nicht vorgesehen. Es wird hierzu auf gängige Literatur verwiesen [53, 64, 109].

### **2.1.3.1. Reinigung**

Vor der eigentlichen Oberflächenbehandlung sollte stets die Reinigung der Oberfläche mittels geeigneter Lösungsmittel erfolgen. Dabei werden organische und anorganische Verunreinigungen wie Staub, Öl und Fett sowie niedermolekulare Oberflächenschichten entfernt. Alleine dadurch werden jedoch noch nicht die Voraussetzungen für eine dauerhafte Verbindung geschaffen [110]. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sollte die zu reinigende Oberfläche nicht abgewischt, sondern vielmehr abgewaschen oder idealerweise im Ultraschallbad eingetaucht werden, da ansonsten die abgelösten Kontaminationen lediglich auf der Oberfläche verteilt werden. Verwendet werden dabei unter anderem [111] Lösungsmittel wie Methylethylketon (MEK) oder eine Abfolge verschiedenartiger Lösungsmittel wie Aceton (polar-aprotisch), Isopropanol (polar-protisch) und zuletzt destilliertem Wasser (polar-protisch), um durch Verdunstung zurückbleibende Lösungsmittelrückstände und Kontaminationen zu vermeiden. Lösungsmittel wie MEK und Aceton gelten dabei geeignet, um eine Vielzahl verschiedenartiger Verunreinigungen zu entfernen. Eine abschließende Trocknung durch Abblasen der Oberfläche mit ölfreier Druckluft bzw. Stickstoff ist anzuraten.

Reiniger auf Wasserbasis machen sich die Reinigungswirkung von milden Säuren und Basen oder wasserlöslicher Lösungsmittel zu Nutzen. Tensidische Reiniger basieren auf dem Prinzip, die Oberfläche besser zu benetzen als die Kontaminationen um diese somit von der Oberfläche zu verdrängen. Es sollte jedoch bedacht werden, dass diese Reiniger damit selbst als Kontaminationen der Oberfläche wirken können [64]. Alternativen zur Verwendung von Lösungsmitteln und Reinigern stellen Atmosphärendruckplasmen oder Laser zur Reinigung dar [111–113].

### **2.1.3.2. Mechanische Vorbehandlung**

Unter den mechanischen Vorbehandlungen werden abrasive Verfahren wie Anschleifen oder Strahlen mit verschiedenen Strahlgütern wie Edelmetall (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Glasperlen oder Sand verstanden [114]. Primäres Ziel ist dabei die Schaffung einer auf makroskopischer Skala rauen Oberfläche um den Effekt der mechanischen Verankerung (Kap. 2.1.1.3, S. 13) auszunutzen. Damit geht auch eine reinigende Wirkung wie die Entfernung unerwünschter, schwach anhaftender Oxide einher [115, 116]. Durch die Kombination von gereinigter Oberfläche sowie signifikanter Makro-Rauheit lässt sich die initiale Verbindungsfestigkeit erhöhen [111]. Es wird jedoch auch darauf hingewiesen, dass abrasive Vorbehandlungsverfahren für sich noch keine adäquate Methode zur Sicherstellung dauerhafter Verbindungen darstellen [109].

Weitere Effekte abrasiver Verfahren werden in der Literatur genannt und diskutiert. SYKES [55] nennt eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche und damit eine erhöhte Anzahl chemisch-physikalischer Bindungen bezogen auf die makroskopische bzw. geometrische Verbindungsfläche. Es existieren Hinweise darauf, dass durch abrasive Verfahren auch eine Aktivierung der Oberfläche und Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften wie beispielsweise der Benetzbarkeit einhergehen, welche sich letztlich positiv auf die Alterungsbeständigkeit des Verbundes auswirken [117]. Als ein weiterer positiver Effekt wird eine durch die Oberflächenmorphologie begünstigte Rissablenkung weg von der Grenzfläche in den Volumenkörper hinein genannt [54], wodurch das wünschenswerte, kohäsive Versagen begünstigt wird.

Da neben Metallstaub auch Bestandteile des Strahlguts auf der Metalloberfläche zurückbleiben können bzw. durch tribochemische Prozesse in die Oberfläche eingebaut werden [56], empfiehlt sich eine nochmalige Reinigung der behandelten Oberfläche, um lose anhaftende Bestandteile zu entfernen.

Eine besondere Form der Strahlverfahren stellen das *SACO*-Verfahren der Fa. DELO GmbH [114, 118] oder *Rocatec<sup>TM</sup>* von 3M ESPE dar. Hierbei ist das Strahlgut mit einer Silikatschicht versehen. Beim Strahlprozess wird dabei neben der Reinigung und Strukturierung der Oberfläche durch einen tribochemischen Effekt ein Teil der Beschichtung in die Oberfläche eingebaut. Dadurch baut sich eine amorphe Silikatschicht auf der Oberfläche auf. Nach dem Strahlprozess wird jedoch die Anwendung eines Silan-Haftvermittlers (Kapitel 2.1.3.5) erforderlich.

Zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit existieren verschiedene Rauheitsmaße, welche entweder durch mechanisches Abtasten der Oberfläche entlang einer Linie (Profil) oder mittels optischer Verfahren an einer Fläche bestimmt werden. Am geläufigsten sind dabei der arithmetische Mittenrauwert (engl. *Arithmetic average Surface Roughness*)  $R_a$  sowie der quadratische Mittenrauwert (engl. *Root-Mean-Squared Roughness*)  $R_{RMS}$  [119]:

$$R_a = \frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} |y(x)| dx \quad \text{arithmetischer Mittenrauwert} \quad (2.20)$$

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} y^2(x) dx} \quad \text{quadratischer Mittenrauwert} \quad (2.21)$$

SHAHID et al. [54] konnten in ihren Untersuchungen einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der gemittelten Oberflächenrauheit  $R_a$  und der Verbindungsfestigkeit nachweisen. Gleichzeitig schränken sie eine allgemeine Gültigkeit dieses Zusammenhanges ein, da andere in [54] genannte Autoren widersprüchliche Ergebnisse erzielen. Dies wird zum einen auf unterschiedliche Materialien und

geometrische Ausgestaltung der Verbindungsflächen in anderen Untersuchungen zurückgeführt. Zum anderen wird auf chemische Veränderungen der Oberflächen [120] und mögliche inhärente Nachteile der erhöhten Oberflächenrauheit wie Hohlraumbildung sowie damit einhergehender reduzierter Benetzbarkeit hingewiesen [121].

In [54] wird das Quadrat des Rauheitsmaßes *Linear Profile Length*  $R_{lo}$  als Maß der effektiven Oberfläche herangezogen:

$$R_{lo} = \int_0^{l_n} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx \quad (2.22)$$

$R_{lo}$  ist in ISO 4287-1 definiert und entspricht der messbaren, tatsächlichen Länge des Oberflächenprofils innerhalb einer betrachteten Strecke  $l_n$ . Vorstellbar ist  $R_{lo}$  als diejenige Länge, welche man erhält, wenn man das Oberflächenprofil gedanklich in eine gerade Linie zieht. Durch quadrieren von  $R_{lo}$  erhält man ein Maß, um die effektive Oberfläche verschiedener Rauheiten abschätzen und vergleichen zu können.

### 2.1.3.3. Hinterschneidungen und Z-Pins

Als weitere Verfahren, welche primär eine Erhöhung der Verbindungsfestigkeit durch Ausbildung mechanischer Verankerungen zum Ziel haben, sind beispielsweise die Erzeugung von Hinterschneidungen oder die Verwendung sogenannter *Z-Pins* zu nennen.

DRÖDER et al. [122] stellten einen innovativen Ansatz zur Oberflächenstrukturierung durch Erzeugung von Hinterschneidungen auf der Metalloberfläche vor. Die Hinterschneidungen werden dabei mittels eines speziellen Bearbeitungswerkzeugs in die Metalloberfläche geschnitten. Ziel ist die Ausbildung mechanischer Verankerungen, deren Größenskala im Millimeterbereich liegt.

Das Konzept von *Z-Pins* auf der Oberfläche metallischer Bauteile wird beispielsweise von Fa. Teufelberger Composites GmbH unter dem Produktnamen *T-IGEL™* und Fa. Fronius International GmbH unter dem Produktnamen *CMT Pin™* vertrieben. Hierbei werden stift- oder stecknadelförmige Strukturen mit einigen Millimetern Länge mittels *Cold Metal Transfer* (CMT Prozess) [123, 124], der zu den Lichtbogenschweißverfahren zählt, in einem automatisierten Verfahren auf der Metalloberfläche aufgebracht. Die so entstehende regelmäßige Struktur durchdringt den durch Ablegen oder Wickeln aufgetragenen FVK anschließend in Dickenrichtung (z-Richtung) und stellt somit eine formschlüssige Verbindung her. Als technologische Weiterentwicklungen des Konzepts können sowohl das *Surfi-Sculpt™ Comeld™*-Verfahren, welches von TWI (*The Welding Institute*) entwickelt wurde [125, 126], als auch *Laser Additive Manufacturing* (LAM) [127, 128] angesehen werden. Beim *Comeld™*-Verfahren werden Pin-Strukturen durch lokales Aufschmelzen und Transport des aufgeschmolzenen Materials mittels eines schnell über

die Oberfläche geführten Elektronenstrahls oder Lasers erzeugt, während beim LAM-Verfahren Pin-Strukturen durch Aufschmelzen von Metallpulver durch einen Laser additiv auf der Metalloberfläche aufgebracht werden. Form, Größe und Anzahl der aufgetragenen Pins können dabei beeinflusst und somit an den spezifischen Anwendungsfall angepasst werden [126–128]. Beispielsweise können Spannungskonzentrationen am Beginn eines Lasteinleitungsbereichs durch graduelles Anpassen der Pinlänge und -form abgemildert und somit das Versagensverhalten optimiert werden [127, 128].

Insbesondere Z-Pins gewährleisten durch einen FVK-gerechten Formschluss hochbelastbare Verbindungen, sind allerdings aufgrund ihrer Größenskala im Millimeterbereich zumeist auf dickwandigere Bauteile beschränkt. Die Durchdringung der Faserlagen kann außerdem Kontaktkorrosion begünstigen.

#### 2.1.3.4. Laserstrukturierung

Oberflächenstrukturierung mittels gepulster Laserstrahlung kann unter Verwendung unterschiedlicher Laser-Bauarten [129] erfolgen. Beispielsweise werden hierzu Gaslaser wie CO<sub>2</sub>-Laser [130, 131] oder Excimerlaser [132, 133] sowie Festkörperlaser wie Nd:YAG-Laser [134] eingesetzt. Der Wirkmechanismus beruht zum einen auf der Reinigungswirkung, zum anderen auf der Modifizierung von chemischer Zusammensetzung und Struktur der Metalloberfläche.

Laserstrahlung ist in der Lage, Oberflächen in sehr kurzer Zeit zu erhitzen und dadurch organische Kontaminationen zu verdampfen. Durch ein Abrastern der Oberfläche im kontrollierten gepulsten Betrieb kann die Metalloberfläche lokal aufgeschmolzen werden, wodurch Strukturen im Mikrometerbereich entstehen, welche durch Vertiefungen mit tropfenförmig erstarrten Gebilden auf deren Rändern gekennzeichnet sind [134]. Die Ausformung dieser Strukturen wird durch die Materialeigenschaften, aber auch die Pulslänge und Energieabsorption beeinflusst. Zusätzlich konnten in [134] überlagerte, „korallenartige“ offenporige Feinstrukturen im Nanometerbereich nachgewiesen werden. MOLITOR et al. [133] zeigten, dass durch Laserbehandlung die Benetzbarkeit von Titanoberflächen stark erhöht werden kann. Durch die Wahl der Atmosphäre kann die Ausbildung von Oberflächenoxiden und dadurch wiederum die chemisch-physikalischen Adhäsionseigenschaften beeinflusst werden [134]. Als patentiertes Verfahren kann in diesem Zusammenhang das CLP-Verfahren (*Ciba Laser Pretreatment*) genannt werden, welche die Laserbestrahlung der Metalloberfläche mit einem Primerauftrag koppelt [135].

#### 2.1.3.5. Haftvermittler und Primer

Unter der Verwendung von Haftvermittlern wird zumeist eine Silanisierung der Oberfläche verstanden. Dabei wird die Oberfläche mit einer sich selbst organisierenden Schicht organofunktionaler Alkoxysilanmoleküle bedeckt.

Die für eine Silanisierung verwendeten Moleküle haben die allgemeine Form  $R_nSiX_{(4-n)}$  [136–138]. Dabei steht R für dem Einsatzzweck entsprechend funktionalisierte organische Reste (z.B. Epoxygruppen) an einem *Spacer* (z.B. Propylkette) und X für hydrolysierbare Gruppen (üblicherweise Alkoxygruppen). Letztere können durch Hydrolyse Silanole der Form  $R_nSi(OH)_{(4-n)}$  bilden, welche durch weitere Reaktionen mit OH-Gruppen der Oberfläche kovalente Bindungen ausbilden. Es können somit grundsätzlich alle Materialien, welche OH-Gruppen an der Oberfläche aufweisen (z. B. Glas, oxidierte Metalle), beschichtet werden. Es handelt sich also bei den meist vereinfacht nur *Silane* genannten Verbindungen um bifunktionale Moleküle, welche die Haftung zwischen anorganischen Oxiden und organischen Polymeren durch Ausbildung kovalenter Bindungen vermitteln [139].

Zur Verbesserung der Adhäsion zwischen Metallen und Epoxidharz wird häufig die Verbindung  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) verwendet [6]. GLYMO enthält eine Silanverbindung mit drei über Sauerstoff angebondenen Methoxygruppen ( $-O-CH_3$ ) sowie eine Epoxygruppe, welche in ein Epoxidharz kovalent eingebunden werden kann:

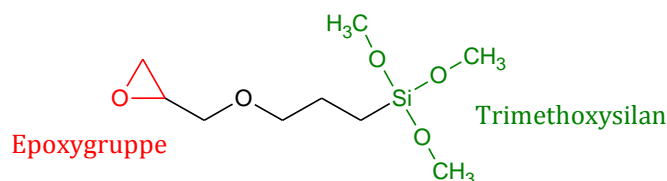


Abbildung 2.12: Strukturformel von  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) nach [136–138]

Die Silanisierung mittels GLYMO lässt sich in vier Reaktionsschritte unterteilen [136]:

- 1) Zunächst erfolgt die Hydrolyse der drei an Si angebondenen Methoxygruppen. Hierzu werden üblicherweise stark verdünnte Konzentrationen bis zu wenigen Vol.-% [138, 140] der Silanverbindungen in Wasser angesetzt (Abbildung 2.13).
- 2) Anschließend erfolgt die Bildung von Oligomeren unter Abscheidung von Wasser (Abbildung 2.14).
- 3) Die gebildeten Oligomere bilden zunächst Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen der Metalloberfläche aus (Abbildung 2.15).
- 4) Während einer Trocknungsphase, welche meist bei erhöhter Temperatur ( $T \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt wird, bilden sich kovalente Bindungen unter weiterer Abscheidung von Wasser (Abbildung 2.16). Dabei wird üblicherweise nur eine Bindung pro Si-Atom zur Substratoberfläche ausgebildet. Die beiden verbleibenden OH-Gruppen liegen entweder in freier Form vor oder sind an der Bildung der Oligomere beteiligt [136].

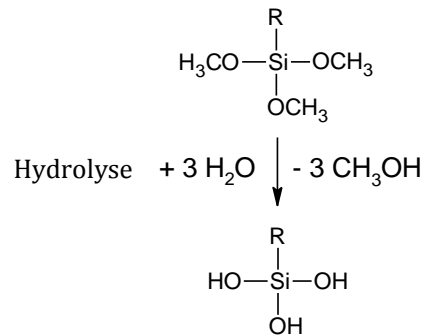


Abbildung 2.13: Hydrolyse der Methoxygruppen und Bildung von OH-Gruppen nach [136]

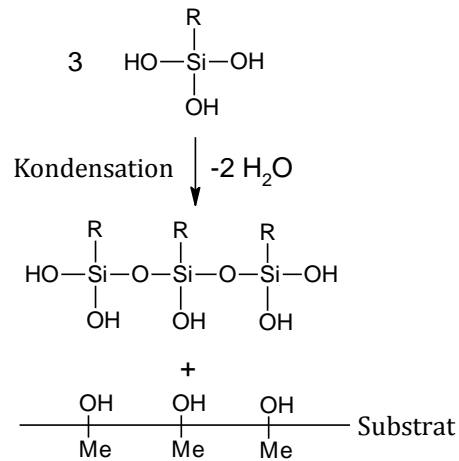


Abbildung 2.14: Kondensationsreaktion zur Bildung von Oligomeren unter Abscheidung von Wasser nach [136]

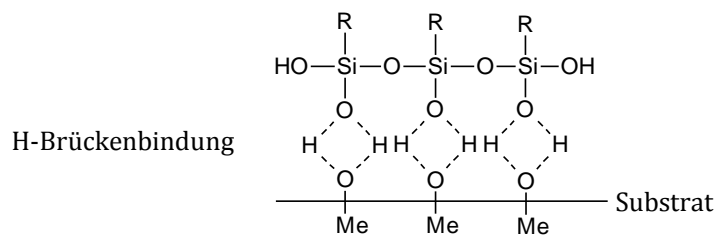


Abbildung 2.15: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nach [136]

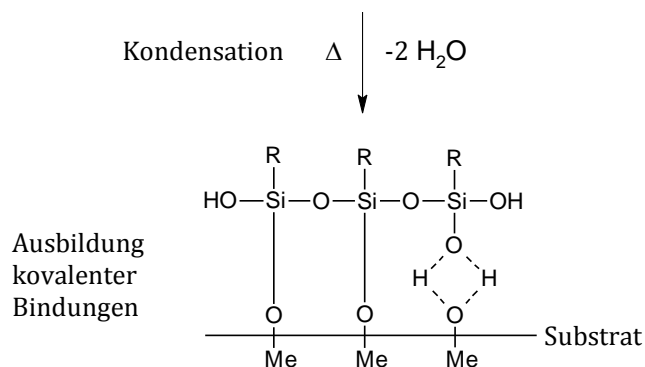


Abbildung 2.16: Ausbildung von kovalenten Bindungen nach [136]

Die Ausbildung kovalenter Bindungen (Al–O–Si) konnte beispielsweise durch Untersuchungen von LEUNG et al. [141] sowie HONKANEN et al. [140] mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-Ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) nachgewiesen werden. In [140] wurde gezeigt, dass durch Elektropolieren und anschließendes Oxidieren einer Stahloberfläche Bedingungen für eine uniforme, also ungestörte Silanschicht geschaffen werden. Die so vorbehandelte Oberfläche war durch eine bessere Adhäsion im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche geprägt. Dies steht im Widerspruch zu Zusammenhang (2.8), wonach sich eine mechanische Verankerung durch höhere Oberflächenrauheit multiplikativ auf die Haftfestigkeit auswirken sollte. In diesem Fall war jedoch die Rauheit der unbehandelten Oberfläche ebenfalls vergleichsweise gering und es kann von konkurrierenden Effekten ausgegangen werden.

Neben der Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Substrat und Polymer trägt nach [142, 143] auch die Ausbildung einer Grenzschicht bei, welche einen Steifigkeitsgradienten zwischen Metall und Polymer aufweist. Hierdurch können Flächenkräfte homogener übertragen und Spannungskonzentrationen abgebaut werden. Elektrochemische Untersuchungen von FEDEL et al. [144] zeigten, dass die darin untersuchten Silanschichten gute Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Sauerstoff aufweisen und somit einen Korrosionsschutz bewirken.

Neben Silanen werden auch Titanate, Zirkonate, Zirkon-Aluminate oder Chelate wie Titan-Acetylacetonat eingesetzt. Ähnlich wie organisch funktionalisierte Silane können diese Verbindungen hydrolysieren und mit OH- bzw. COOH-Gruppen kovalente Bindungen ausbilden, verfügen aber in der Regel nicht über speziell angepasste funktionelle Gruppen.

Zur Vorbereitung zur Verklebung werden häufig speziell abgestimmte *Primer* verwendet [64], welche sich die chemische Funktionalität von Haftvermittlern innerhalb einer ersten, vor der eigentlichen Verklebung aufzutragenden Polymerschicht zu Nutze machen. Vorteil dieses Vorgehens ist, dass die Haftvermittler direkt an der Grenzfläche lokalisiert wirken und somit in geringeren Mengen verarbeitet werden können. Durch das

Auftragen von Primerschichten werden nebenbei auch ein Schutz vor chemischen und klimatischen Einflüssen sowie ein Korrosionsschutz angestrebt. Auch hochenergetische Oberflächenzustände, wie sie durch vorhergehende aktivierende Oberflächenbehandlung geschaffen werden, können durch Primerauftrag konserviert werden [64]. Bei der Herstellung von FML können ebenfalls Primer auf die Metalloberfläche aufgetragen werden, bevor das FML im Nass-Nass-Klebeverfahren (*Co-Curing*) unter Verwendung von Filmklebern konsolidiert wird. Beispielsweise wurde im Rahmen dieser Arbeit der Primer *Cytec BR® 1277* vorbereitend für eine Verklebung mittels des luftfahrtzertifizierten Folienklebers *Cytec FM® 73* verwendet.

Als Haftvermittler im weiteren Sinn können beispielsweise auch SiO<sub>2</sub>- bzw. Silikatschichten angesehen werden, welche im frisch aufgetragenen Zustand als sehr reaktionsfreudig bekannt sind und sich deshalb als vorbereitende Schicht für Verklebungen bzw. *Co-Curing* eignen. Silikatschichten (und andere, wie beispielsweise TiO<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>, MgO [115]) können mit verschiedenen Verfahren wie Flammenbeschichtung<sup>8</sup> (engl. *Combustion Chemical Vapor Deposition, CCVD*) sowie Thermischem Spritzen (engl. *Thermal Spraying*) bzw. Plasmaspritzen (engl. *Plasma Spraying*) [132, 145–147] aufgebracht werden.

#### 2.1.3.6. Sol-Gel-Prozess

Sol-Gel-Prozesse [148, 149] stellen ein Verfahren zur Herstellung organisch-anorganischer Polymerschichten bzw. hybridpolymerer Schichten dar, welche Struktureinheiten unterschiedlicher Stoffklassen auf molekularer Ebene vereinen. Ausgehend von sogenannten Solen (abgeleitet von engl. *Solution*), also Lösungen von Ausgangsmaterialien, den sogenannten Präkursoren (engl. *Precursors*), bilden sich durch Aggregation kolloide Dispersionen. Diese können durch verschiedene Verfahren, im einfachsten Fall durch Tauchbeschichtung (engl. *Dip-Coating*), auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Dort kommt es zur Gelierung und schließlich zur Vernetzung der Kolloide. Durch Abschließendes Trocknen bzw. eine Wärmebehandlung entsteht eine feste hybridpolymere Schicht.

Als Präkursoren werden dabei zumeist siliziumbasierte Alkoxide wie Tetramethylorthosilicat Si(O-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder Tetraethylorthosilicat Si(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> neben metall-, anderen halbmetall- sowie Übergangsmetallbasierten Alkoxiden bzw. Salzen verwendet. Durch Hydrolyse und anschließende Kondensationsreaktionen der teilweise hydrolysierten Präkursormoleküle entstehen oligomere Solpartikel. Sobald sich diese wachsenden Partikel berühren, spricht man von einem Gel, welches schließlich durch Vernetzung und Trocknung zu einem Festkörper wird. Die chemischen Abläufe sind exemplarisch für ein metallisches (Me) Alkoxid in Abbildung 2.17 gezeigt:

---

<sup>7</sup> enthält gesundheitsgefährdende Chromate [64]

<sup>8</sup> beispielsweise unter dem Handelsnamen *Pyrosil®* von SURA Instruments GmbH bekannt



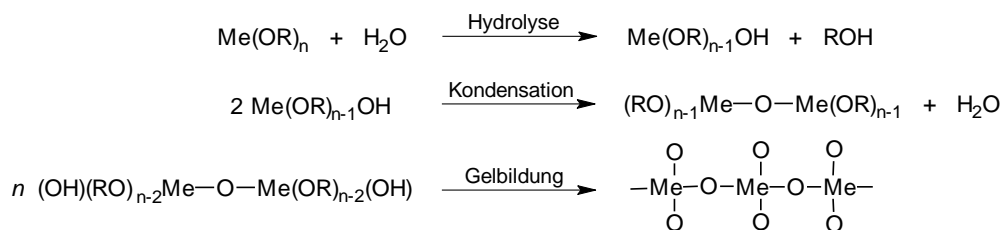


Abbildung 2.17: Exemplarische Darstellung der Reaktionsschritte beim Sol-Gel-Prozess: Hydrolyse, Kondensation und Gelbildung nach [132]

Anwendung finden durch Sol-Gel-Prozesse hergestellte Schichten beispielsweise als haftvermittelnde Schicht zur Vorbereitung für eine nachfolgende Verklebung [6, 132, 149] oder als korrosionsschützende Schicht [150]. Aluminium kann beispielsweise mittels *Chemat AL 9201*, einer kolloidalen Lösung bestehend aus Aluminiumsilikat und einem silanbasierten Haftvermittler, für den daran anschließenden Primerauftrag (*Cytec BR® 127*) und die Verklebung (*Cytec FM® 73*) vorbereitet werden [132, 149]. Ebenso kann Titan (Ti-6Al-4V) beispielsweise mittels des Boeing-Sol-Gel (*Boegel EPII*)-Verfahrens behandelt werden [6, 132, 149]. Verwendet wird hierbei eine wässrige Lösung, welche Zirkonisopropoxid und einen silanbasierten Haftvermittler enthält [132, 149]. Dabei bildet Zirkon mit der Metall(oxid)oberfläche kovalente Bindungen aus, während der Silan-Haftvermittler reaktive organische Gruppen für das Polymer (Primer bzw. Kleber) bereitstellt. Die Sol-Gel-Schicht selbst kann dabei als Zirkonoxidschicht mit eingebauten Haftvermittler-Molekülen, also als organometallische Schicht beschrieben werden [6, 149]. Sie stellt eine graduelle Übergangsschicht [149] zwischen Metall und Harz her.

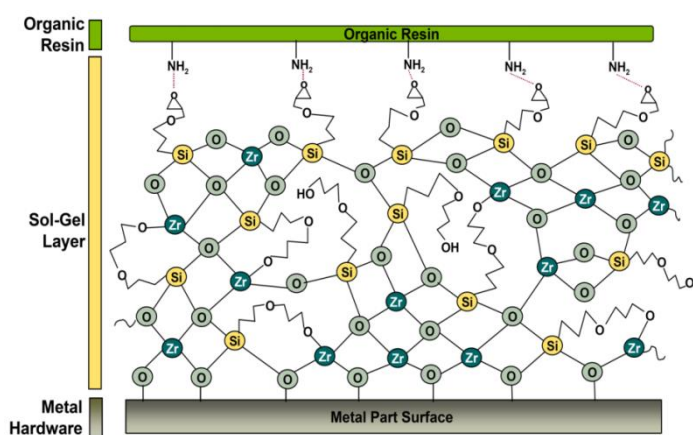


Abbildung 2.18: Vermutetes Wirkprinzip des *Boegel EPII*-Verfahrens [149].

### 2.1.3.7. Diamond-like Carbon (DLC)

In der vorliegenden Arbeit wurden *Diamond-like Carbon* (DLC)-Schichten als haftvermittelnde Zwischenschicht zwischen Stahl und epoxidharzbasiertem CFK untersucht. Neben einer Verbesserung der Adhäsion wird dabei ein Korrosionsschutz durch die elektrisch isolierende DLC-Zwischenschicht angestrebt.

Unter dem Begriff DLC werden unterschiedliche Varianten von metastabilen, amorphen kohlenstoffbasierten Materialien bzw. Beschichtungen verstanden, welche signifikante Anteile von  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen zwischen C-Atomen aufweisen [151, 152]. Die Eigenschaften von DLC ähneln dabei in Abhängigkeit des Anteils von  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -hybridisierten C-Bindungen mehr denen von Graphit (hoher Anteil trigonaler  $sp^2$ -Bindungen) oder mehr denen von Diamant (hoher Anteil tetraedrischer  $sp^3$ -Bindungen). In der Regel enthalten DLC-Schichten neben Kohlenstoff auch signifikante Anteile (bis zu 50 at%) [152] von Wasserstoff, weshalb die verschiedenen Unterarten von DLC oft in einem ternären Phasendiagramm dargestellt werden (Abbildung 2.19). Nachfolgende Ausführungen sind, sofern nicht anders gekennzeichnet, den Arbeiten von ROBERTSON [151, 153], GRILL [152] und VERCAMMEN et al. [154] sinngemäß entnommen. Eine Klassifizierung von DLC-Schichten sowie eine Auflistung der wichtigsten Herstellungsverfahren erfolgen an dieser Stelle lediglich in kompakter Form.

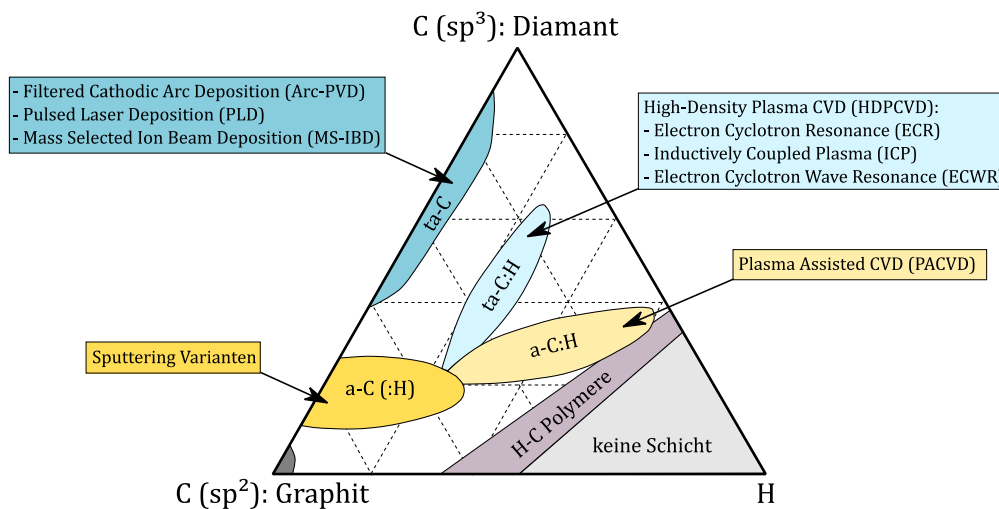


Abbildung 2.19: Ternäres Phasendiagramm von DLC-Materialien (schematisch) und gängige Herstellungsverfahren nach [151, 155]

Einige der diamantähnlichen Eigenschaften von DLC wie hohe Härte, Elastizitätsmodul und chemische Inertheit, lassen sich auf den signifikanten Anteil von  $sp^3$ -Bindungen zurückführen. Diese stellen starke, tetraedrisch gerichtete  $\sigma$ -Bindungen dar. Graphit hingegen verfügt aufgrund der  $sp^2$ -Bindungen lediglich in den Schichtebenen über starke, trigonal gerichtete  $\sigma$ -Bindungen, während zwischen den Graphitebenen schwächere,

ungerichtete  $\pi$ -Bindungen bzw. VAN-DER-WAALS-Bindungen bestehen. Die graphit-ähnlichen Eigenschaften werden bei DLC-Varianten mit höherem Anteil an  $sp^2$ -Bindungen ausgenutzt, um Beschichtungen mit günstigen tribologischen Eigenschaften wie niedrigem Reibkoeffizienten bei gleichzeitig hoher Härte zu erzeugen.

DLC-Materialien lassen sich nach Abbildung 2.19 in verschiedene Subkategorien unterteilen: Zunächst sind a-C (engl. *Amorphous Carbon*) und ta-C (engl. *Tetrahedral amorphous Carbon*) zu unterscheiden. Erstere sind durch einen geringeren Anteil ( $\leq 50\%$ ) an  $sp^3$ -Bindungen gekennzeichnet, während letztere  $sp^3$ -Anteile von 85% und mehr erreichen können und somit diamantähnlicher sind. Beide Varianten können heute sowohl mit signifikanten Wasserstoff-Anteilen (a-C:H und ta-C:H), als auch beinahe wasserstofffrei hergestellt werden. Gemeinhin wird der Begriff DLC für die hydrierte Gattung a-C:H verwendet, während der Begriff taC nichthydrierte Gattungen mit höheren  $sp^3$ -Anteilen bezeichnet. In der linken, unteren Ecke des ternären Phasendiagramms sind verschiedene, gestört bzw. regellos aufgebaute Kohlenstoffverbindungen (engl. *Disordered Carbons*) wie Ruß, Kohle und glasartiger Kohlenstoff (Glaskohlenstoff) zu finden. Nach rechts unten, also zu höheren Wasserstoffanteilen, wird das ternäre Phasendiagramm durch die polymeren Kohlenwasserstoffe Polyethylen  $(C_2H_4)_n$  und Polyacetylen  $(C_2H_2)_n$  begrenzt. Bei noch höheren Wasserstoffanteilen können sich keine C-C-Bindungen mehr ausbilden und es existieren lediglich molekulare Kohlenwasserstoffe.

Sowohl taC als auch DLC sind metastabile Materialien, welche beispielsweise durch Energieeintrag mittels Ionenbeschuss (engl. *Sputtering*) der sich bildenden Schicht erzeugt werden können. Der durch die beschleunigten Ionen bewirkte Energieeintrag (Sputter-Effekt) ist verantwortlich für die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen. Dieser physikalische Effekt liegt allen *Physical Vapor Deposition* (PVD) Methoden zugrunde, während bei *Chemical Vapor Deposition* (CVD) Methoden die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen durch Adsorptions-, chemische Reaktions- und Desorptionsvorgänge gekennzeichnet ist.

*Sputtern* stellt zugleich den am weitesten verbreiteten industriellen Prozess zur Abscheidung von DLC-Schichten dar. Hierbei werden üblicherweise DC- (Gleichspannung, abgeleitet von engl. *Direct Current*) oder RF- (Wechselspannung, engl. *Radio Frequency*) Ar-Plasmen mit überlagerter DC-Offset-Spannung erzeugt, um eine Graphitelektrode (*Target*) zu zerstäuben. RF-Plasmen sind dabei durch eine höhere Plasmarate gekennzeichnet. Die durch Impulsübertragung aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen werden auf dem Substrat abgeschieden, welches gleichzeitig die Kathode darstellt. Wird ein Plasma bestehend aus Argon und einem Reaktionsgas wie Wasserstoff oder Methan verwendet, können auf diese Weise hydrierte a-C:H Schichten erzeugt werden. Alternativ kann ein Ar-Ionenstrahl auf das Graphittarget gerichtet werden. Ein zweiter Ar-Ionenstrahl kann dazu genutzt werden, die aufwachsende Schicht zu beschließen, wodurch die Schicht verdichtet und die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen begünstigt wird. Sputtern stellt aufgrund seiner Vielseitigkeit ein für industrielle

Verfahren bevorzugtes Verfahren dar. Die Abscheidebedingungen können durch Plasmaleistung und Gasdruck in einem weiten Bereich variiert werden. Ein Nachteil ist, dass wegen dem vergleichsweise geringen Verhältnis von energetischen Ionen zu neutralen Teilchen (Ionisationsdichte), keine extrem harten DLC Schichten mit hohem Anteil an  $sp^3$ -Bindungen erzeugt werden können.

Bei der *Ion Beam Deposition* (IBD) werden ionisierte Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen einer Ionenquelle auf Energien im Bereich von  $\approx 100$  eV beschleunigt und auf dem Substrat abgeschieden. Der Energieeintrag dieser Ionen verursacht in der wachsenden Schicht die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen. Werden erhöhte Anforderungen an die sich ausbildende Schicht gestellt, so kann durch einen magnetischen Filter und eine Ionenoptik sichergestellt werden, dass nur eine einzige Ionenspezies mit definierter Energie auf das Substrat auftrifft. Man bezeichnet dies als *Mass Selected IBD* (MS-IBD). Nebenbei wird auch ein Dotieren der Schicht durch „Umschalten“ der Ionenspezies ermöglicht. Als Nachteil des Verfahrens ist neben wirtschaftlichen Gründen die geringe Abscheiderate zu nennen, welche die Nutzung üblicherweise auf den Labormaßstab einschränkt.

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung von ta-C Schichten stellt die physikalische Gasphasenabscheidung mittels Lichtbogenverdampfen (engl. *Cathodic Arc*, Arc-PVD) dar. Hier wird ein Lichtbogen zwischen einer spitz zulaufenden Zünderelektrode und dem auf einem hohen negativen Potential liegenden Target erzeugt, welcher das Targetmaterial aufschmilzt und verdampft. Dabei wird ein Plasma mit einer hohen Ionisationsdichte erzeugt, welches sich zunächst radial um das Target ausbildet. Durch Anlegen eines negativen Potentials am Substrat kann das ionisierte Targetmaterial zum Substrat hin beschleunigt und dort abgeschieden werden. Das Target stellt somit die Kathode, die Zünderelektrode sowie die Wand der Vakuumkammer die Anode dar. Durch die hohen Ionisationsanteile und der angelegten Beschleunigungsspannung zwischen Target und Substrat kann eine hohe kinetische Energie eingebracht werden, sodass am Substrat ein Sputter-Effekt erzielt wird. Wird das Plasma zusätzlich durch einen magnetischen Filter geleitet, lässt sich die Energieverteilung der Ionen einschränken. Man spricht dann unter anderem vom *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA) Verfahren. Vorteil ist hier die sehr schmale Energieverteilung der Ionen und die hohen erzielbaren Abscheideraten. Im Gegensatz zur IBD entsteht ein neutraler Plasmastrahl, sodass auch nichtleitende Substrate beschichtet werden können. Nachteile sind im instabilen Kathodenpunkt und in der für manche Einsatzbereiche unzureichenden Filterleistung zu sehen, da die sehr kleinen entstehenden Partikel durch Abprallen an den Filterwänden dennoch durch den Filter und schließlich auf das Substrat gelangen können.

Mittels gepulster Excimerlaser lassen sich Materialien verdampfen, wodurch sich ebenfalls Plasmen bilden. Dieses Plasma breitet sich daraufhin in Richtung Substrat aus, wobei die kinetische Energie der ionisierten Teilchen etwa der Ionenenergie von MS-IBD oder Arc-PVD entspricht. Somit lassen sich mittels *Pulsed Laser Deposition* (PLD) ähnliche

ta-C Schichten erzeugen. Insbesondere auf Labormaßstab hat sich diese Methode als vielseitig erwiesen, da hiermit eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien abgeschieden werden kann.

Als wohl bekannteste Abscheidemethode, insbesondere zur Erzeugung von a-C:H Schichten gilt die *Plasma-Enhanced CVD* (PECVD) bzw. *Plasma-Assisted CVD* (PACVD) Methode, bei der die chemische Abscheidung durch ein Plasma unterstützt wird. Im Unterschied zu herkömmlichen CVD-Verfahren, bei denen das Aufbrechen (Dissoziation) von Molekülen eines Reaktionsgases durch zugeführte Wärme erfolgt, sind hierbei beschleunigte Elektronen des namensgebenden Plasmas verantwortlich. Der Reaktor besteht dabei aus zwei Elektroden unterschiedlicher Fläche, zwischen denen durch RF-Wechselspannung ein Plasma erzeugt wird. Durch die höhere Mobilität der Elektronen im Vergleich zu Ionen (und Radikalen) bildet sich eine Schicht mit einem Überschuss an Ionen und somit positiver Raumladung in der direkten Umgebung der Elektroden. Eine der Elektroden (welche oft die Reaktorwände mit einschließt) wird dabei geerdet, während das Substrat auf der üblicherweise kleineren Elektrode angebracht ist. Da die Raumladungsschichten als Dioden fungieren, sind an den Elektroden DC-Vorspannungen in Höhe der jeweiligen maximalen RF-Wechselspannung nötig. Die nötigen DC-Vorspannungen  $V$  hängen dabei invers von den Flächen  $A$  der Elektroden ab [156, 157]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \quad (2.23)$$

Damit benötigt die kleinere Elektrode, auf welcher das Substrat angebracht ist, die größere DC-Vorspannung und wird somit zur Kathode. Die negative Spannung beschleunigt nun die positiv geladenen Ionen und bewirkt damit den zur Erzeugung der  $sp^3$ -Bindungen benötigten Energieeintrag.

Zur Erzeugung von DLC-Schichten sollte das Plasma bei möglichst niedrigem Druck erzeugt werden, um das Verhältnis von Ionen zu Radikalen zu maximieren. Jedoch stellen die Ionen selbst bei relativ niedrigem Druck nur einen kleinen Anteil dar, sodass diese durch Stöße auf ihrem Weg zum Substrat Energie verlieren und somit die Energieverteilung der Ionen dispergiert. Da konventionelle, durch kapazitive Kopplung erzeugte Plasmen bei sehr niedrigen Drücken nicht erzeugt und aufrecht erhalten werden können, werden fortschrittlichere, effizientere Methoden der Plasmaerzeugung wie *Plasma Beam Source* (PBS), *Inductive Coupled Plasma* (ICP), *Electron Cyclotron Resonance* (ECR) oder *Electron Cyclotron Wave Resonance* (ECWR) genutzt.

Durch die Wahl des Reaktionsgases (engl. *Precursor*) können die Eigenschaften der sich bildenden a-C:H Schicht beeinflusst werden. Um beispielsweise die Härte zu maximieren, muss der Einbau von Wasserstoff minimiert werden. Dazu ist ein Precursor mit kleinem H/C-Verhältnis wie Acetylen (Ethin,  $C_2H_2$ ) nötig. Tatsächlich ist Acetylen ein sehr nützliches Reaktionsgas, da es aufgrund der starken Dreifachbindung ( $C\equiv C$ )

hauptsächlich zu  $C_2H_n^+$  Ionen dissoziiert. Als weitere nutzbare Reaktionsgase werden Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan, Cyclohexan oder Benzen (Benzol) genannt.

In der vorliegenden Arbeit wurden DLC-Schichten als haftvermittelnde Zwischenschicht zwischen Stahl und epoxidharzbasiertem CFK untersucht. Es liegen hierbei zwei Grenzschichten (Stahl/DLC und DLC/Epoxidharz) vor. Es ist bekannt [158–161], dass DLC-Schichten auf einigen Metallen, insbesondere auf Edelstahl vergleichsweise schlecht anhaften<sup>9</sup>. Zurückzuführen ist dies auf eine für die Adhäsion ungünstige Kombination von intrinsischen Druckspannungen der DLC-Schicht und schwachen chemischen Wechselwirkungen zwischen DLC-Schicht und Substrat [162–164]. Die Adhäsion Stahl/DLC kann dabei beispielsweise durch vorhergehende Ar-Plasmareinigung der Stahloberfläche [158, 164], eine gesputterte Al-Zwischenschicht [158, 162, 163] sowie Zwischenschichten anderer carbidbildender Metalle (z. B. Ti, Cr, W) [161–163] oder Si-haltige Zwischenschichten [159, 160, 163] verbessert werden.

Große Aufmerksamkeit wird in diesem Zusammenhang auch DLC:Si-Schichten, also DLC-Schichten mit Si-Dotierung, zuteil. Diese weisen neben anderen wünschenswerten Eigenschaften geringere intrinsische Druckspannungen [152, 165] und eine gute Adhäsion zu vielen Substratmaterialien, einschließlich Gläsern, verschiedenen Metalllegierungen und Stählen auf [165]. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Inversion der Bindungspolarität von Si–H im Vergleich zu C–H. Die Elektronegativitätsdifferenz<sup>10</sup> ändert sich dabei von  $\Delta E_N = +0,35$  (C–H) zu  $\Delta E_N = -0,3$  (Si–H), wodurch eine andere Reaktivität auch im Hinblick auf die Ausbildung funktioneller Gruppen vorliegt. Darüber hinaus ergibt sich durch die Stellung der Elemente im Periodensystem, dass das Element Si im Vergleich zum Element C einen größeren kovalenten Radius [167] und VAN-DER-WAALS-Radius [168] aufweist und deshalb chemische Bindungen zu Si im Vergleich zu C tendenziell „erweichen“.

Hergestellt werden DLC:Si-Schichten üblicherweise im PACVD-Verfahren unter Verwendung einer Mischung aus Reaktionsgasen wie beispielsweise Methan ( $CH_4$ ) und Si-haltigen Gasen wie Monosilan ( $SiH_4$ ), Tetramethylsilan ( $Si(CH_3)_4$ ) oder Siliziumtetrachlorid ( $SiCl_4$ ) [165].

Eine Reihe von Arbeiten befasst sich mit der Abscheidung und Adhäsion von DLC-Schichten auf verschiedenartigen Polymeren [169–174]. Nach Kenntnis des Autors existieren jedoch bisher keine Arbeiten, welche sich mit der Adhäsion von Epoxiden auf bestehenden DLC-Schichten befassen. Die Oberfläche von bestehenden DLC-Schichten weist neben Wasserstoff auch signifikante Anteile von Sauerstoff und Stickstoff auf, wie es auch auf der Oberfläche von C-Fasern – insbesondere bei elektrolytisch aktivierten C-Fasern – der Fall ist [175]. Sauerstoff und Stickstoff konnten im experimentellen Teil dieser Arbeit mittels XPS auf der DLC-Oberfläche nachgewiesen werden (Anhang A.2). Auch die C–C-Bindungszustände ( $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung) von DLC sind denen von C-

---

<sup>9</sup> Im Gegensatz zu beispielsweise Aluminium.

<sup>10</sup> Elektronegativitäten nach PAULING [166]:  $E_{N,C} = 2,55$ ;  $E_{N,Si} = 1,9$ ;  $E_{N,H} = 2,2$

Fasern ähnlich. Nach Ansicht des Autors kann deshalb zunächst angenommen werden, dass für die Adhäsion zwischen bestehender DLC-Schicht und Epoxidharz ähnliche funktionelle Gruppen für die chemische Adhäsion verantwortlich sind, wie auch im Fall der Adhäsion zwischen Epoxidharz und C-Faser. MOOSBURGER-WILL et al. [175] stellen in diesem Zusammenhang die chemische Reaktivität von funktionellen Gruppen der C-Faser-Oberfläche mit den Bestandteilen des Epoxidharzes, genauer der Epoxidgruppe des Polymers und der Amingruppe des Härter, gegenüber. Erwartet wird dabei eine absteigende Reaktivität der Epoxidgruppe mit Amingruppen, COOH, C-OH, Imingruppen und Amidgruppen. Chemische Reaktionen der Amingruppen des Härter sind denkbar mit COOH, C=O, Imingruppen und COOR, ebenfalls in absteigender Reaktivität. Da COOH-Gruppen der C-Faser-Oberfläche sowohl mit der Epoxidgruppe als auch dem Härter hohe Reaktivität aufweisen, sehen MOOSBURGER-WILL et al. diese als maßgeblich verantwortlich für die Ausbildung starker Bindungen. Die Nutzung einer DLC-Zwischenschicht im Stahl/CFK(Epoxidharz)-Verbund erscheint somit, neben der zusätzlichen Funktionalität einer vor Korrosion schützenden Barriere (Anhang A.3), vielversprechend um die Verbindungsfestigkeit zu erhöhen.

#### 2.1.3.8. Titandioxid-Beschichtung

Im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A wurde die Eignung von Titandioxidschichten (TiO<sub>2</sub>) zum einen als Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion, zum anderen als vor Korrosion schützende Schicht (Anhang A.3) innerhalb des CFK/Stahl-Verbunds untersucht.<sup>11</sup>

TiO<sub>2</sub> stellt ein attraktives Materialsystem für die Korrosionsforschung bzw. als Korrosionsschutz dar [177–180]. Darüber hinaus erscheint es als Beschichtung von X5CrNi18-10 Edelstahl vielversprechend, da es als chemisch vergleichsweise stabiles Metalloxid beschrieben wird [176, 181] und gleichzeitig durch Bereitstellung von funktionellen Gruppen<sup>12</sup> (sowohl für einen direkten Kontakt zum Epoxidharz als auch für Silan-Haftvermittler) potentiell die Verbindungsfestigkeit erhöhen sollte, ohne dabei – wie die naturgemäß auf der Stahloberfläche vorhandene Oxid(hydrat)schicht – eine *Weak Boundary Layer* darzustellen.

TiO<sub>2</sub> existiert in den drei möglichen Modifikationen Anatas (tetragonal), Rutil (tetragonal) und Brookit (orthorhombisch), wobei Anatas und Brookit sich ab einer Temperatur von ca. 800 °C irreversibel in die thermodynamisch stabilste Form Rutil umwandeln [182].

---

<sup>11</sup> Die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Schichten sowie strukturelle Untersuchungen und Korrosionsmessungen wurden im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A, innerhalb der Dissertation [176] von Herrn Dr. Alexander Hartwig durchgeführt.

<sup>12</sup> wie beispielsweise TiOH oder TiOOH

Hergestellt wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TiO<sub>2</sub>-Schichten durch reaktives RF-Sputtern. Hierbei wird das Sputtergas (Ar) zusammen mit dem Reaktionsgas (O<sub>2</sub>) in den Rezipienten eingelassen. Ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld wird zwischen Target (Ti) und Substrat (Stahl X5CrNi18-10) angelegt, wodurch Elektronen und Ionen der Gase abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt werden. Aufgrund des höheren Verhältnisses von Masse zu Ladung der Ionen  $m_{Ionen}/(Z \cdot e)$  im Vergleich zu den Elektronen  $m_e/e$ , können die Ionen dem Feld bei hinreichend großer Frequenz nicht mehr folgen. In Folge kommt es durch Stöße und damit weiterer Ionisation zur Ausbildung eines Plasmas zwischen Target und Substrat. Positiv geladene Gasionen (in erster Linie Ar<sup>+</sup>) werden durch eine am Target angelegte negative Offset-Gleichspannung zum Target hin beschleunigt. Durch den Energieeintrag werden einzelne Ti-Atome oder Cluster aus dem Target geschlagen bzw. zerstäubt und bewegen sich aufgrund der kinetischen Energie zunächst radial ohne Vorzugsrichtung vom Target weg. Trifft das zerstäubte Targetmaterial auf das gegenüberliegende Substrat, kommt es durch Kondensation bzw. Resublimation zur Materialabscheidung. Die Bildung von TiO<sub>2</sub>, also die chemische Verbindung von Ti mit dem Reaktionsgas O<sub>2</sub>, wird durch das teilweise ionisierte Sputtergas begünstigt. Um Verunreinigungen oder eine bestehende, aber unerwünschte Passivschicht des Substrats zu entfernen, besteht die Möglichkeit, das Substrat vor dem eigentlichen Besputtern in-situ mit einem Ar-Plasma zu reinigen [176].

### 2.1.3.9. Chemische und elektrochemische Vorbehandlung

Insbesondere bei Titan- und Aluminiumlegierungen wird der Oxidschicht, genauer deren Morphologie, besondere Bedeutung für Verklebungen beigemessen. Es existieren daher zahlreiche chemische und elektrochemische Verfahren, um die Oxidmorphologie zu modifizieren. Allgemein zielt eine Behandlung mit Ätzmitteln bzw. Beizen auf die Entfernung von unerwünschten oder schwach anhaftenden Oxiden (*Weak Boundary Layers*) ab [183]. Darüber hinaus können die Oberflächen durch Materialabtrag gereinigt und aktiviert sowie deren Mikro- und Makrorauheit beeinflusst werden. Es werden damit grundsätzlich ähnliche Effekte wie durch zuvor genannte Vorbehandlungsverfahren wie Strahlen und Laserreinigung bzw. -strukturierung erreicht. Oft wird gleichzeitig eine frische Oxidschicht erzeugt. Durch nachfolgende elektrochemische Verfahren (Anodisieren) können Oxidschichten erzeugt werden, welche durch eine poröse Struktur im Submikrometerbereich gekennzeichnet sind und somit eine mechanische Verankerung ermöglichen [6, 64, 111, 115]. Chemische und elektrochemische Verfahren bergen den Nachteil, dass oft größere Mengen umweltbelastende Chemikalien zur Entsorgung anfallen, weshalb nach Möglichkeit auf die in den vorhergehenden Unterkapiteln genannten alternativen Verfahren zurückgegriffen wird [132]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden chemische und elektrochemische Verfahren nicht eingesetzt, weshalb der



interessierte Leser an dieser Stelle auf umfassendere Ausführungen von BALDAN [64], CRITCHLOW et al. [111], MOLITOR et al. [115] sowie VENABLES [181] verwiesen wird.

## 2.2. Überblick über Methoden der Haftungsprüfung

Die experimentell bestimmbare Verbindungsfestigkeit hängt von den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Haftungsmechanismen ab. Zusätzlich wird sie aber vom verwendeten Prüfverfahren, der Probengröße und -geometrie sowie den Umgebungsbedingungen beeinflusst. In diesem Abschnitt soll ein kompakter Überblick über gängige mechanische Prüfverfahren zur Haftungsprüfung gegeben werden. Es sollen deren Vor- und Nachteile beleuchtet und deren Anwendbarkeit zur Prüfung der FVK/Metall-Grenzfläche kritisch hinterfragt werden, bevor im folgenden Unterkapitel (2.3) die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Prüfmethode ausführlich beschrieben werden. Auch an dieser Stelle ist eine umfassende und über die Thematik der FVK/Metall-Verbunde hinausgehende Beschreibung von Prüfmethode, wie sie beispielsweise bei Beschichtungen angewendet werden, nicht vorgesehen. Hierzu wird auf einschlägige Literatur verwiesen [184–186].

Es existiert eine Reihe unterschiedlicher Prüfmethode, um die Adhäsion von Beschichtungen oder Sandwiches zweier Materialien zu charakterisieren. Die Prüfmethode lassen sich dabei unterteilen in solche, bei denen lediglich die (geometrieabhängige) Verbindungsfestigkeit als Verhältnis der Versagenskraft zur Verbindungsfläche bestimmt wird, und solche, bei denen mittels bruchmechanischer Verfahren auf die Bestimmung von Bruchzähigkeit bzw. Energiefreisetzungsrates abgezielt wird. Zu ersteren zählen Stirnzugversuch oder Zugscherversuch, zu letzteren zählen beispielsweise Verfahren wie Winkelschälversuch, *Brazil-Nut*-Versuch oder gekerbter Vier-Punkt-Biegeversuch. Auf die in dieser Arbeit angewendeten bruchmechanischen Prüfverfahren *Double Cantilever Beam* (DCB), *3-Point End-Notched Flexure* (ENF) und *Mixed-Mode Beam* (MMB) sowie deren Anwendung auf Sandwichstrukturen zur Bestimmung von *Mode I*, *Mode II* und *Mixed-Mode*-Energiefreisetzungsrates der FVK/Metall-Grenzfläche wird im folgenden Unterkapitel (2.3) detailliert eingegangen, jedoch wird bereits an dieser Stelle auf Besonderheiten der bruchmechanischen Beschreibung eines Risses an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien eingegangen.

Die den bruchmechanischen Verfahren zugrundeliegenden Prinzipien sind für monolithische FVK-Materialien und hybride Werkstoffe identisch. Betrachtet wird dabei stets das Gleichgewicht zwischen elastischer Energie, welche durch eine äußere Kraft in den Prüfkörper eingebracht wird, und dem Rissfortschritt an der Grenzfläche. Die

Energiefreisetzungsrates  $G$  in  $[\text{J}/\text{m}^2]$  wird aus diesem Gleichgewicht abgeleitet und ist folgendermaßen definiert [186]:

$$G = \frac{\partial(W - U)}{\partial A} \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet  $W$  die Arbeit, welche durch äußere Kräfte verrichtet wird,  $U$  die elastische Energie, welche im System gespeichert ist, und  $A$  die Rissfläche. Wenn  $G$  einen kritischen Wert  $G_c$  überschreitet, wird ein Rissfortschritt initiiert.

Für einen Riss in einem homogenen, isotropen Material kann  $G$  auf einfache Weise mit dem Spannungsintensitätsfaktor  $K$  in  $[\text{MPa}/\sqrt{\text{m}}]$  bzw.  $[\text{N}/\text{m}^{2,5}]$  in Zusammenhang gebracht werden:

$$G = \frac{K^2}{E'} \quad (2.25)$$

Es gilt  $E' = E$  für den ebenen Spannungszustand und  $E' = E/(1 - \nu^2)$  für den ebenen Verzerrungszustand, mit dem Elastizitätsmodul  $E$  in  $[\text{N}/\text{m}^2]$  und der dimensionslosen Poissonzahl  $\nu$ .

So kann beispielsweise die kritische Energiefreisetzungsrates unter *Mode I* Belastung  $G_{Ic}$  mit der *Mode I* Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  in Verbindung gebracht werden:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (2.26)$$

Ein bestehender Riss wächst also, wenn der *Mode I* Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  die kritische Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  überschreitet:

$$K_I \geq K_{Ic} \quad (2.27)$$

Der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  beschreibt dabei die Spannungsverteilung rund um die Risspitze:

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot y \quad (2.28)$$

mit  $\sigma$ : anliegende Spannung

$a$ : Risslänge

$y$ : Geometriefaktor

Bei einem Riss entlang der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien gestaltet sich die Beschreibung komplizierter. Ein Bruch an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien unterliegt oft einem gemischten Bruchmodus (*Mixed Mode*). Dabei wächst ein

Riss üblicherweise entlang der Grenzfläche weiter, auch wenn er einer Kombination aus Normal- und Schubspannungen ausgesetzt ist, da die Grenzfläche üblicherweise den schwächsten Pfad für weiteres Risswachstum darstellt [187]. Darüber hinaus führt der Unterschied der elastischen Eigenschaften üblicherweise dazu, dass sich die Spannungsverteilung am Riss entlang der Grenzfläche asymmetrisch ausbildet, auch wenn Geometrie und äußere Belastung symmetrisch sind [187, 188]. Aus diesem Grund muss ein komplexer<sup>13</sup> Spannungsintensitätsfaktor  $K^*$  verwendet werden um das Spannungsfeld an der Grenzfläche vor der Risspitze zu beschreiben [188, 189].

Für einen Grenzflächenriss wie in Abbildung 2.20 gezeigt lassen sich die singulären Spannungen direkt vor der Risspitze (entlang der Richtung  $\theta = 0^\circ$ ) folgendermaßen angeben [189, 190]:

$$\sigma_{zz} + i\sigma_{xz} = \frac{K^*}{\sqrt{2\pi x}} x^{i\varepsilon} \quad (2.29)$$

$$\text{mit } K^* = K_I + iK_{II} \quad (2.30)$$

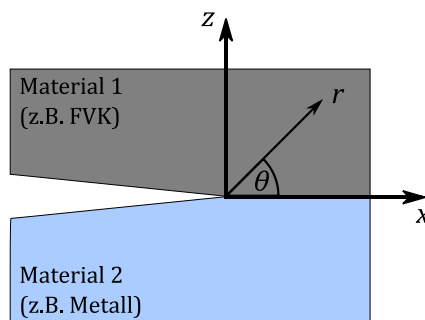


Abbildung 2.20: Riss an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien nach [186]

Durch  $\varepsilon$  wird der Unterschied der elastischen Eigenschaften der Materialien 1 und 2 erfasst:

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\mu_1 + \mu_2 \kappa_1}{\mu_2 + \mu_1 \kappa_2} \right) \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnen  $\mu_j$  ( $j = 1, 2$ ) die Schubmoduln der beiden Materialien. Für den ebenen Verzerrungszustand gilt  $\kappa_j = 3 - 4\nu_j$  und  $\kappa_j = (3 - \nu_j)/(1 + \nu_j)$  für den ebenen Spannungszustand.

Für einen Grenzflächenriss lässt sich  $G$  mit dem komplexen Spannungsintensitätsfaktor der Grenzfläche  $K^*$  in Zusammenhang bringen [189, 190]:

<sup>13</sup> Dies ist bei Vernachlässigung der *Mode III*-Komponente, also einer reduzierten Betrachtung zweckmäßig.

$$G = \frac{(E'_1 + E'_2)}{2 \cosh^2(\pi \varepsilon) E'_1 E'_2} |K^*|^2 \quad (2.32)$$

Wiederum gilt  $E'_j = E_j / (1 - \nu_j^2)$  für den ebenen Verzerrungszustand und  $E'_j = E_j$  für den ebenen Spannungszustand.

Zusätzlich zur dargestellten Energiefreisetzungsrate stellt der Belastungswinkel  $\Psi$  einen nützlichen Parameter bei der Beschreibung eines Grenzflächenrisses zwischen zwei unterschiedlichen Materialien dar. Er ist als das Verhältnis von Normal- zu Schubspannungen vor der Rissspitze definiert [190, 191]:

$$\Psi = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}(K^* \cdot L^{i\varepsilon})}{\text{Re}(K^* \cdot L^{i\varepsilon})} \right) \quad (2.33)$$

Die Referenzlänge  $L$  wird hierbei verwendet, um das umgebende Feld zu charakterisieren und stellt ein arbiträres Längenmaß dar.

Die theoretischen Grundlagen für Prüfmethode an Sandwich-Laminaten, also Strukturen, bei denen eine vergleichsweise dünne Schicht eines Materials zwischen zwei Hälften eines anderen Materials eingebracht ist, wurden maßgeblich von SUO und HUTCHINSON [187] erarbeitet [186]. Wenn die Dicke der eingebrachten Schicht  $d$  im Vergleich zu anderen Abmessungen des Prüfkörpers (wie Risslänge  $a$  oder anderen Abmessungen wie Gesamtdicke  $h$ ) vergleichsweise dünn ist (Abbildung 2.21), so kann der Prüfkörper als homogen mit Ausnahme der dünnen Zwischenschicht angesehen werden. Für ein homogenes Material können die Zusammenhänge der klassischen Bruchmechanik angewandt werden. Nach SUO et al. [187] kann für eine hinreichend dünne Zwischenschicht die Inhomogenität ignoriert und die Bruchzähigkeit bzw. Energiefreisetzungsrate so bestimmt werden, als bestünde der Prüfkörper aus einem homogenen Material. So werden beispielsweise Beschichtungen oft an Sandwich-Prüfkörpern mittels verschiedener Prüfverfahren geprüft [186].

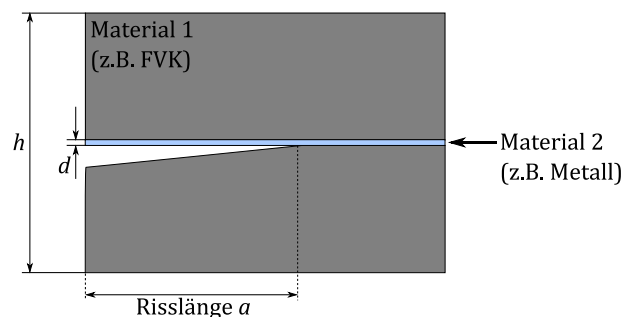


Abbildung 2.21: Riss an der Grenzfläche eines Sandwich-Laminats

### 2.2.1. Stirnzugversuch

Die denkbar direkteste Methode zur Prüfung der Verbindungsfestigkeit stellt der Stirnzugversuch<sup>14</sup> bzw. Abreißversuch dar (Abbildung 2.22). Hierbei wird durch eine senkrecht zur Verbindungsfläche wirkende Kraft die Trennung des Verbundes angestrebt. Es wird also ein rissöffnendes Versagen initiiert. Die Verbindungsfestigkeit  $\sigma_V$  berechnet sich dabei direkt aus dem Verhältnis der aufbrachten Kraft zur Verbindungsfläche.

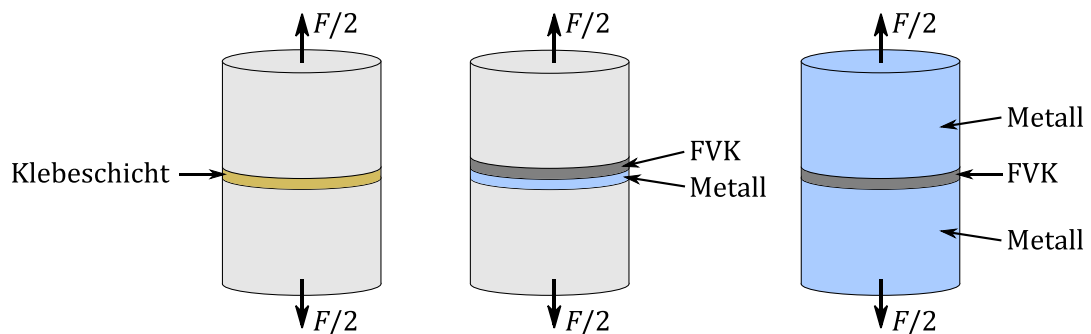


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung eines Stirnzugversuchs nach DIN 50160 zur Prüfung einer Verklebung (links) oder modifiziert zur Prüfung der Adhäsion zwischen FVK und Metall (Mitte und rechts).

Stirnzugversuche werden üblicherweise zur Prüfung der Haftung von Verklebungen oder von Beschichtungen eingesetzt. Soll, wie im Rahmen dieser Arbeit, die Haftung zwischen FVK und Metall geprüft werden, so müsste ein asymmetrisch<sup>15</sup> aufgebautes FVK/Metall-Laminat hergestellt und zwischen die Metallzylinder, welche zur Krafteinleitung dienen, verklebt werden. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, die Metallzylinder selbst mit der zu untersuchenden Oberflächenmodifikation zu versehen und anschließend den FVK (oder falls zugänglich, lediglich ein nicht-faserverstärktes Polymer bzw. Epoxidharz) dazwischen zu laminieren, wie beispielsweise in [192] gezeigt.

In allen Fällen ist eine vergleichsweise aufwändige Nachbearbeitung (z.B. durch Drehen) unabdingbar, um einen regelmäßigen, ungestörten Randbereich der Prüfkörper zu gewährleisten. Randschädigungen oder Überstände durch Harzaustritt im Randbereich sowie Inhomogenitäten im Prüfbereich führen zu Spannungsüberhöhungen und damit zu einer Verfälschung der gemessenen Verbindungsfestigkeit. Auch geringste Ausrichtungsfehler (engl. *Misalignment*) führen zu einem vorzeitigen Versagen des Prüfkörpers, sodass in jedem Fall ein Kardangelenk zur Krafteinleitung verwendet

<sup>14</sup> Beispielsweise nach DIN 50160 oder ASTM C633

<sup>15</sup> Asymmetrische CFK/Metall-Laminare weisen nach dem Aushärten intrinsische Schubspannungen an der Grenzfläche und deshalb oft deutliche Verkrümmungen aufgrund der unterschiedlichen (und für UD-CFK-Laminare auch richtungsabhängigen) thermischen Expansionskoeffizienten von CFK und Metall auf, weshalb symmetrische Laminare bei Prüfkörpern verwendet werden sollten.

werden sollte. Eine Ermittlung der Bruchzähigkeit unter *Mode I*-Belastung  $G_{Ic}$ , wie sie zur Auslegung von Hybridlaminaten und -strukturen erforderlich ist, ist mittels Stirnzugversuchen zunächst nicht möglich. Es kann lediglich eine geometrieabhängige Verbindungsfestigkeit ermittelt werden. ANDREWS et al. [100] brachten zur bruchmechanischen Untersuchung an Stirnzugprüfkörpern einen Initialriss an der Grenzfläche zwischen Epoxidharz und Metall ein.

### 2.2.2. Zugscherversuche

Zugscherversuche<sup>16</sup> stellen eine Möglichkeit dar, die Verbindungsfestigkeit einer Verklebung unter Scher- bzw. Schubbelastung zu prüfen. Nach DIN EN 1465 werden dabei zwei Metallstreifen einschnittig überlappend verklebt. Anschließend wird die Klebeschicht durch eine an den Metallstreifen aufgebraute Zugkraft geschert und die Versagenskraft bzw. -spannung bestimmt. Auch hier berechnet sich die Verbindungsfestigkeit  $\sigma_V$  direkt aus dem Verhältnis der aufgebrauten Kraft zur Verbindungsfläche.

Soll die Verbindungsfestigkeit eines FVK/Metall-Verbundes geprüft werden, so besteht die Möglichkeit, die Klebeschicht durch lokales Einlaminieren von FVK zu ersetzen (Abbildung 2.23c) oder einen der Metallstreifen durch FVK zu ersetzen (Abbildung 2.23d). Beide Fälle erweisen sich im Falle *intrinsischer*, in *Prepreg*-Bauweise realisierte Hybridlamine fertigungstechnisch als schwierig, sodass Zugscherversuche üblicherweise zur Prüfung *extrinsischer* (nachträglich realisierter) Hybridverbindungen angewandt werden. Als Beispiel hierfür können durch Schweißverfahren (oder andere Verfahren) hergestellte Thermoplast-Metall-Verbunde genannt werden [41, 134, 193]. Darüber hinaus werden Zugscherversuche oft zur Prüfung von Z-Pin-Verbindungen und vergleichbarer Fügeverfahren angewandt [122, 127, 194], da hier aufgrund der Größe der Strukturen bruchmechanische Prüfverfahren, wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt, kaum sinnvoll anwendbar wären und somit bevorzugt bauteilnah geprüft wird.

Ein Nachteil der einschnittigen Überlappverbindung (engl. *Single Lap Joint*) besteht darin, dass bei steigender Kraft während der Prüfung die beiden Metallstreifen aufgrund ihrer endlichen Steifigkeit eine Verformung in der Umgebung des zu prüfenden Bereichs erfahren und somit keine reine Scherbelastung mehr vorliegt (Abbildung 2.23b) [41, 195, 196]. Es entsteht eine überlagerte, senkrecht zur Verbindungsfläche orientierte Belastung, deren Anteil unter anderem von der Steifigkeit der Prüfkörperhälften sowie der anliegenden Kraft abhängig ist. Darüber hinaus ist die Spannungsverteilung sehr ungleichmäßig und insbesondere im Bereich der beiden Überlappungsenden durch

---

<sup>16</sup> Beispielsweise nach DIN EN 1465, ASTM D1002 oder ASTM D3164

Spannungskonzentrationen und nicht vernachlässigbare *Mode I*-Anteile charakterisiert [41, 184, 195–197]. Die gemessene Verbindungsfestigkeit stellt damit einen über die Fügefläche gemittelten Wert dar und ist somit stark von den Prüfkörperabmessungen abhängig.

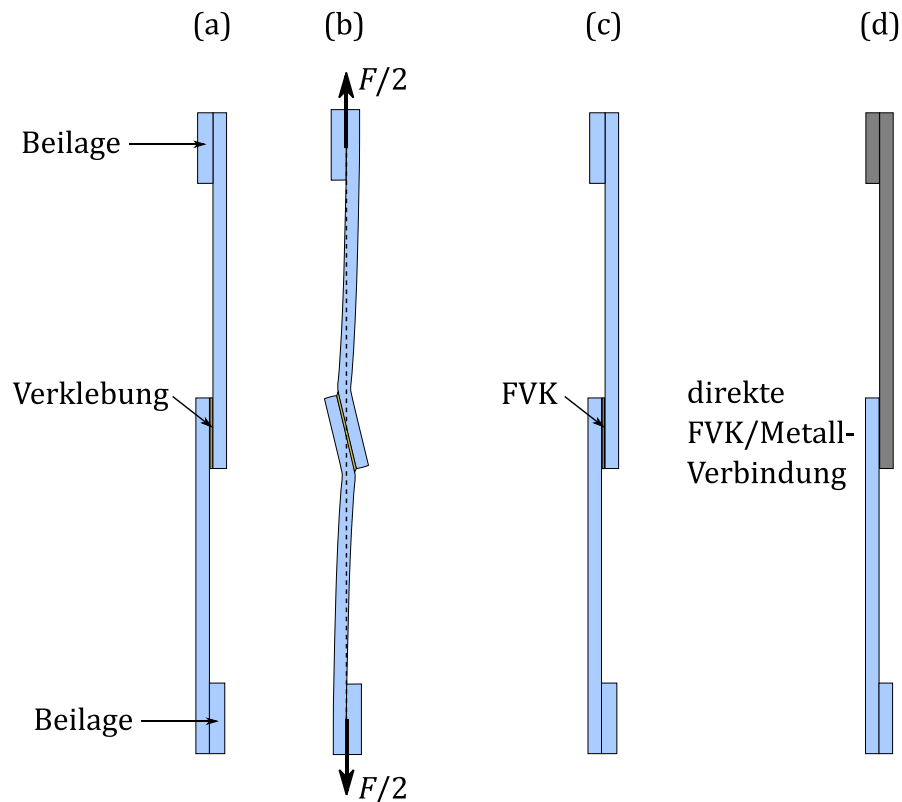


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung eines Zugscherversuchs nach DIN EN 1465 zur Prüfung einer Verklebung (a). Unter Last verformt sich der Prüfkörper und es liegt keine reine Scherbelastung mehr vor (b). Mögliche Anpassungen zur Prüfung der Adhäsion zwischen FVK und Metall (c, d).

Für Zugscherversuche existieren vielfältige Möglichkeiten zur Anpassung der Prüfkörpergeometrie. So kann bei einer geschäfteten Verbindung (engl. *Single Scarf Joint*) durch geschickte Wahl des Schäftungswinkels (in Abhängigkeit der Steifigkeiten der Prüfkörperhälften) eine Verformung des Prüfkörpers unterbunden werden. Es liegt dann zwar ebenfalls keine reine Scherbelastung vor, jedoch bleibt der Anteil der senkrecht zur Verbindungsfläche wirkenden Belastung annähernd konstant. Eine weitere Möglichkeit, eine Deformation des Prüfkörpers zu unterbinden, besteht in der Verwendung einer doppelten Überlappverbindung, wobei damit der Nachteil einhergeht, dass zwei Verbindungsflächen simultan geprüft werden.

Allgemein lässt sich durch Zugscherversuche nicht die zur Auslegung benötigte Bruchzähigkeit bzw. *Mode I*-Energiefreisetzungsrate bestimmen. Dennoch stellen

Zugscherversuche eine wichtige Prüfmethodik dar, da sie ein bauteilnahes Prüfen ermöglichen. Die Prüfkörpergeometrie lässt sich fast beliebig entsprechend des jeweiligen spezifischen Anwendungsfalls adaptieren, wofür sich in der Literatur zahlreiche Beispiele finden [197–202]. Einige mögliche Ausführungen von FVK/Metall-Anschlüssen sind in Abbildung 2.24 gezeigt.

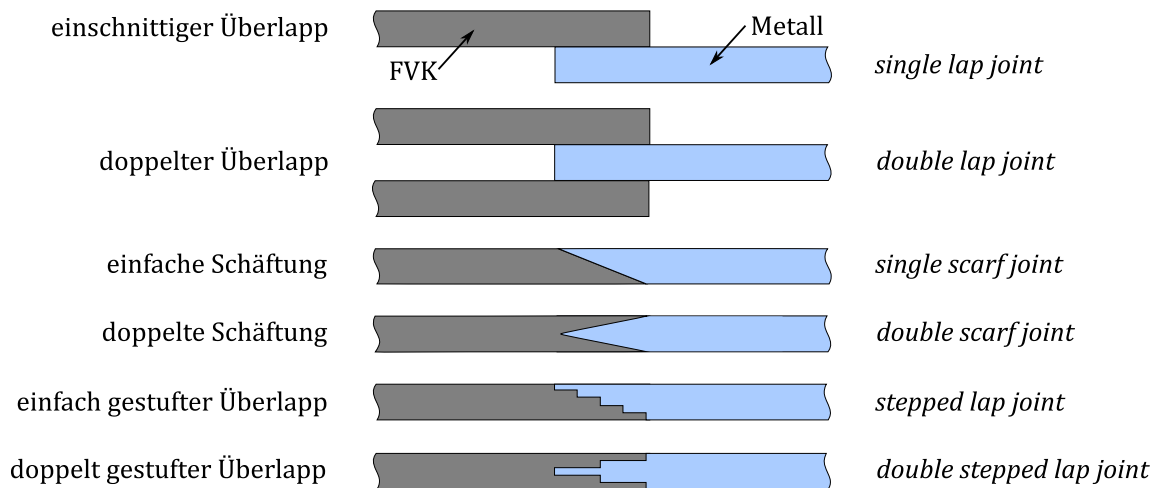


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung einiger möglicher FVK/Metall-Anschlüsse, wie sie auch bei einer bauteilnahen Zugscherprüfung der Grenzfläche denkbar sind.

### 2.2.3. Winkelschälversuche

Winkelschälversuche<sup>17</sup> finden üblicherweise bei der Prüfung von Klebebändern und Klebstoffen, aber beispielsweise auch bei Beschichtungen oder Verpackungen Anwendung. Es sind verschiedene Ausführungen realisierbar (Abbildung 2.25) [203, 204]. Der Schälwinkel wird dabei auf den spezifischen Anwendungsfall angepasst. Durch Variation des Schälwinkels lassen sich verschiedene *Mode I/Mode II*-Verhältnisse (engl. *Mode Mixities*) abprüfen [186]. Aus der zum Abschälen benötigten Kraft wird der Schälwiderstand in [N/mm] bzw. [J/mm<sup>2</sup>], also die Haftungsenergie bestimmt, welche zugleich der Energiefreisetzungsrate entspricht.

---

<sup>17</sup> Beispielsweise nach ASTM D1876, ASTM D6862, ASTM D903, ASTM D3330, ASTM D3167, ASTM D1781



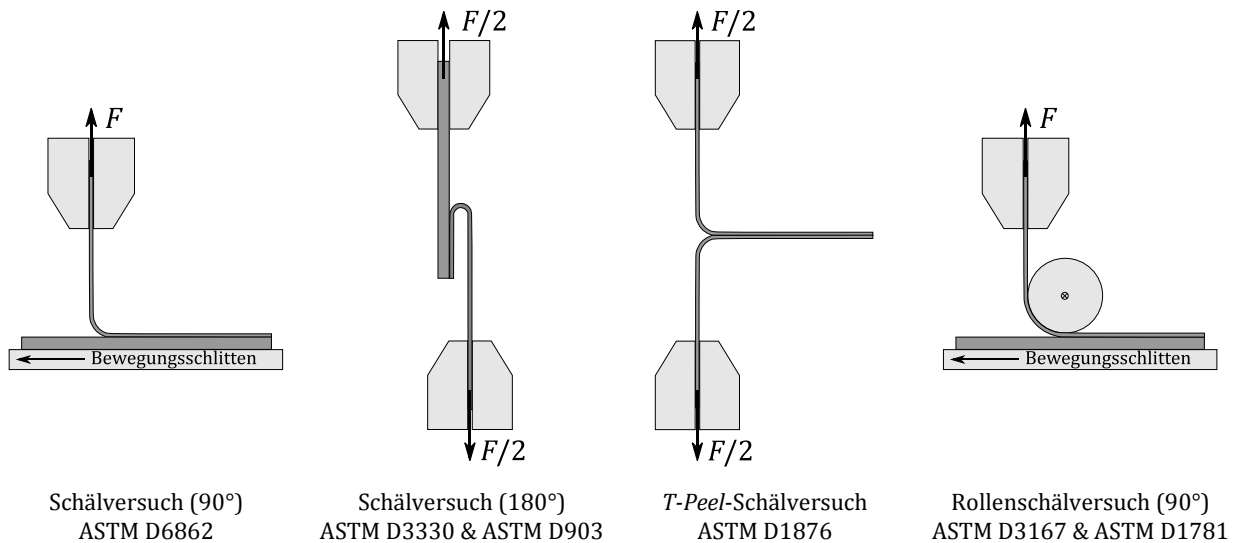


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung möglicher Ausführungen von Schälversuchen

Eine Anwendung auf FVK/Metall-Verbunde gestaltet sich sehr häufig problematisch, da Winkelschälversuche grundsätzlich auf reißfeste, aber flexible Beschichtungen beschränkt sind [184, 186]. Das Abschälen einer FVK-Schicht vom Metall würde ohne Bruch der Fasern aufgrund des großen Schälwinkels und kleinen Biegeradius kaum möglich sein [205]. Die fortwährenden Faserbrüche würden zu einer Delamination innerhalb des FVK führen, wodurch die Haftungsenergie nicht mehr bestimmt werden könnte. Eine andere Möglichkeit besteht im Abschälen eines dünnen Metallblechs bzw. einer Metallfolie<sup>18</sup> von einer vergleichsweise dicken FVK-Platte, wie in [56] durchgeführt.

Durch Winkelschälversuche kann grundsätzlich zwar ein kontinuierliches Risswachstum erzeugt und aus dem Kraft-Weg-Diagramm die Bruchzähigkeit an verschiedenen Positionen bestimmt werden, bei der Prüfung von FVK/Metall-Laminaten beinhaltet die dabei messbare Kraft bzw. die bestimmbare Energie jedoch auch Beiträge, die zur elastischen, aber auch zur plastischen Deformation der Metallfolie aufgebracht werden [56, 186, 206–208]. Diese Beiträge können zwar näherungsweise bestimmt werden [56, 186, 206–208], erschweren aber die Bestimmung einer „wahren“ Energiefreisetzungsrate bzw. Bruchzähigkeit, sodass Winkelschälversuche in diesem spezifischen Fall lediglich zum Vergleich unterschiedlicher Vorbehandlungen bei ansonsten identischer Probengeometrie dienlich sind.

Bei Rollenschälversuchen (engl. *Mandrel Peel Test*) [205, 206] wird die abgeschälte Schicht über eine Rolle gelenkt, wodurch sich der Biegeradius der abgeschälten Schicht im Bereich der Rissfront erheblich vergrößert und somit beispielsweise auch vergleichsweise

<sup>18</sup> Unterhalb von etwa 150  $\mu\text{m}$  Dicke wird im Sprachgebrauch der Begriff Metallfolie verwendet (ASTM E345).

steife FVK-Materialien prüfbar sind. So konnte die Bruchzähigkeit eines thermoplastischen CFK in [205] mittels eines Rollenschälversuchs bestimmt werden.

### 2.2.4. Brazil-Nut-Prüfkörper

Der *Brazil-Nut*-Prüfkörper wurde ursprünglich von CARNEIRO [209] zur Prüfung der Zugfestigkeit von Beton erdacht und von ATKINSON et al. [210] zur Prüfung homogener Materialien unter gemischten (*Mixed-Mode*) Belastungszuständen adaptiert. Dabei wird ein runder, scheibenförmiger Prüfkörper, welcher einen Initialriss (engl. *Pre-Crack*) der Länge  $2a$  aufweist, unter einem definierten Belastungswinkel  $\theta$  bezüglich der Rissfläche unter Druck belastet (Abbildung 2.26).

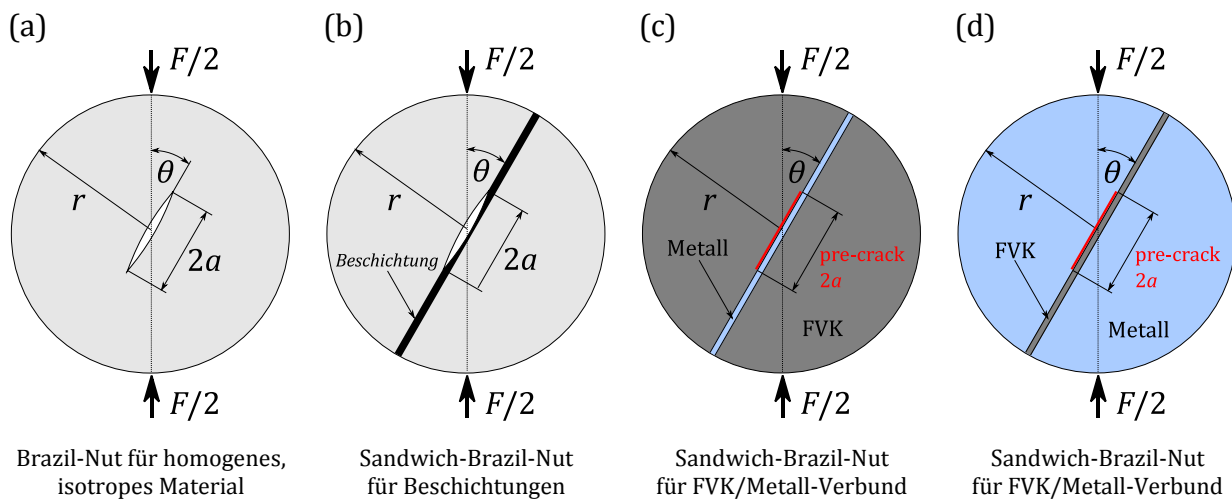


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung des *Brazil-Nut*-Prüfkörpers für ein homogenes, isotropes Material (a) nach [210], *Sandwich-Brazil-Nut*-Prüfkörper für Beschichtungen (b) nach [211], denkbare Adaptionen des *Sandwich-Brazil-Nut*-Prüfkörpers für den FVK/Metall-Verbund (c, d)

Durch Variation des Belastungswinkels  $\theta$  kann ein beliebiges *Mode I/Mode II*-Verhältnis abgeprüft werden. So kann beispielsweise für  $\theta = 0^\circ$  eine reine *Mode I*-Belastung und für  $\theta = 25^\circ$  eine reine *Mode II*-Belastung realisiert werden [186]. Real- und Imaginärteil des komplexen<sup>19</sup> Spannungsintensitätsfaktors sind gegeben durch [212]:

$$K_I = \frac{F f_I}{br} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \quad (2.34)$$

<sup>19</sup> Wie bereits auf Seite 45 beschrieben, ist eine Beschreibung des Belastungszustandes durch den komplexen Spannungsintensitätsfaktor bei Vernachlässigung der *Mode III*-Komponente zweckmäßig.

$$K_{II} = \frac{F f_{II}}{br} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \quad (2.35)$$

mit  $F$ : anliegende Druckkraft  
 $a$ : halbe Risslänge  
 $b$ : Dicke des Prüfkörpers  
 $r$ : Radius des Prüfkörpers

Die dimensionslosen Faktoren  $f_I$  und  $f_{II}$  sind Funktionen des Belastungswinkels  $\theta$  und der halben Risslänge  $a$  [210]. Die Energiefreisetzungsrate  $G$  kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$G = \frac{1}{E'} (K_I^2 + K_{II}^2) = (f_I^2 + f_{II}^2) \frac{F^2 a}{E' b^2 r^2 \pi} \quad (2.36)$$

Es gilt  $E' = E$  für den ebenen Spannungszustand und  $E' = E/(1 - \nu^2)$  für den ebenen Verzerrungszustand. Die Modenzusammensetzung (engl. *Mode Mixity*)  $\psi$  ist gegeben durch:

$$\psi = \tan^{-1} \left( \frac{K_{II}}{K_I} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{f_{II}}{f_I} \right) \quad (2.37)$$

WANG und SUO [211] adaptierten das Prinzip des *Brazil-Nut-Tests* und entwickelten den *Sandwich-Brazil-Nut-Prüfkörper* (Abbildung 2.26b) für dünne Beschichtungen. Dabei ist die zu prüfende Beschichtung sowie einseitig der Beschichtung ein *Pre-Crack* zwischen die beiden identischen Prüfkörperhälften eingebracht. Entsprechend den Überlegungen von SUO und HUTCHINSON [187] können unter der Annahme, dass die Dicke der Beschichtung im Vergleich zu anderen charakteristischen Abmaßen des Prüfkörpers klein ist, auch in diesem Fall die Zusammenhänge der klassischen Bruchmechanik angewandt und der Prüfkörper als homogen angesehen werden.

Ein großer Vorteil dieser Prüfmethode ist, dass verschiedene Belastungsmoden an identischen Prüfkörpern geprüft werden können und dabei keine spezialisierten Prüfvorrichtungen benötigt werden. Des Weiteren bestehen kaum Einschränkungen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Materialpaarung. Als Nachteil ist zu nennen, dass zumeist instabiles Risswachstum auftritt [186].

Angewendet wurde das Prüfverfahren auf Polymer/Metall-Verbunde unter anderem von PANG et al. [213]<sup>20</sup> sowie TAN et al. [214], während in [215] eine kritische Auseinandersetzung erfolgt.

---

<sup>20</sup> Hierbei wurde der *Sandwich-Brazil-Nut-Prüfkörper* auf Zug belastet.

### 2.2.5. Arcan-Prüfkörper (Compact Mixed-Mode)

Der *Arcan*-Prüfkörper wurde ursprünglich von ARCAN et al. [216, 217] zur Prüfung homogener Materialien unter *Mode I*, *Mode II* und *Mixed-Mode* Belastungszuständen entwickelt. Das zugrundeliegende Prinzip ähnelt dabei der *Brazil-Nut*-Prüfmethodik, wobei der *Arcan*-Prüfkörper im Unterschied dazu unter verschiedenen Belastungswinkeln auf Zug belastet wird, um die unterschiedlichen Belastungsmoden zu realisieren.

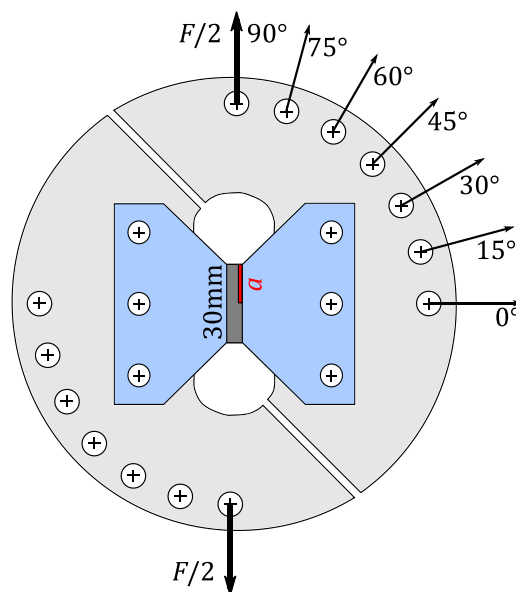


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung des *Arcan*- bzw. *Compact Mixed-Mode*-Prüfverfahrens nach [218]

CHOU PANI [218] modifizierte die Prüfmethodik und wandte sie auf unterschiedliche Kombinationen von Klebstoffen mit metallischen und FVK-Bindungspartnern an. Hauptziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Spannungsintensitätsfaktoren  $K_{Ic}$  und  $K_{IIc}$  sowie darauf aufbauend formale Zusammenhänge für die Energiefreisetzungsraten  $G_{Ic}$  und  $G_{IIc}$  abzuleiten. Weitere Untersuchungen wurden von PANG et al. [213, 219–221] durchgeführt, wobei die Prüfmethodik hier als *Compact Mixed-Mode* (CMM) bezeichnet wird.

Als Vorteil dieser Prüfmethode ist zu sehen, dass verschiedene Belastungsmoden an identischen Prüfkörpern geprüft werden können. Es ist jedoch ein spezieller Prüfaufbau erforderlich. Die Präparation der Prüfkörper wird für FVK/Metall-Verbunde als aufwändig erachtet. Ähnlich wie beim *Brazil-Nut*-Prüfverfahren ist mit einem instabilen Risswachstum zu rechnen.

### 2.2.6. Gekerbter Vier-Punkt-Biege-Prüfkörper

Der gekerbte Vier-Punkt-Biege-Prüfkörper (engl. *Notched Four-Point Bend Specimen*) wurde von CHARALAMBIDES et al. [222, 223] entwickelt, um die kritische Energiefreisetzungsrate einer Grenzfläche zweier Materialien unter etwa gleichen Anteilen von Scher- und Normalbelastung zu bestimmen. Dabei stellt eine mittig eingebrachte Kerbe im Sandwich-Prüfkörper den Ort der Rissinitiierung dar, wenn der Prüfkörper unter Vier-Punkt-Biegung belastet wird (Abbildung 2.28).

Auch dieses Prüfverfahren kann adaptiert werden, um Sandwich-Strukturen zu prüfen. Nach SUO und HUTCHINSON [187] kann auch hier im Falle einer vergleichsweise dünnen Zwischenlage die Inhomogenität des Prüfkörpers ignoriert, und somit die Energiefreisetzungsrate  $G$  wie für einen homogenen Prüfkörper ohne Zwischenlage berechnet werden:

$$G = \frac{21F^2L^2(1 - \nu^2)}{16Eb^2h^3} \quad (2.38)$$

mit  $F$ : gesamte anliegende Kraft

$L$ : Abstand zwischen innerem und äußerem Auflager

$b$ : Breite des Prüfkörpers

$h$ : halbe Dicke des Prüfkörpers

$E$ : Elastizitätsmodul des Substrats

$\nu$ : Poissonzahl des Substrats

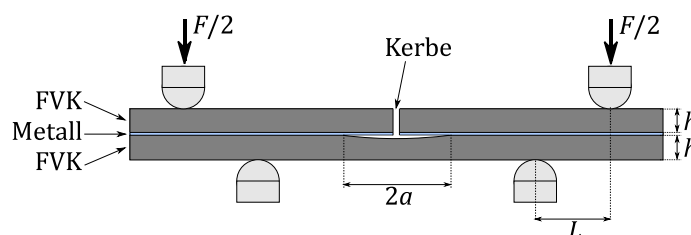


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung des gekerbten Vier-Punkt-Biege-Prüfkörpers zur Prüfung eines FVK/Metall-Sandwiches

Nach [184, 186] bietet das Prüfverfahren eine Reihe von Vorteilen. So muss das Risswachstum während der Belastung nicht beobachtet werden. Die Prüfkörperpräparation ist vergleichsweise einfach und es wird keine spezielle Prüfvorrichtung benötigt. Somit stellt das Prüfverfahren insgesamt ein vergleichsweise einfaches Verfahren dar, eine *Mixed-Mode* Energiefreisetzungsrate zu bestimmen. Als entscheidender Nachteil ist zu sehen, dass geringste Inhomogenitäten der Prüfkörperabmessungen oder der Grenzfläche zu einer asymmetrischen Rissausbreitung

führen [184, 186], weshalb in [224] die Modifikation des Prüfverfahrens mittels eines frei gelagerten und somit selbstausgleichenden Prüfstempels vorgeschlagen wurde, um der asymmetrischen Rissausbreitung entgegen zu wirken.

### 2.2.7. Weitere Prüfverfahren

Weitere Prüfverfahren, die bereits auf FVK/Metall-Grenzflächen angewandt wurden oder deren Anwendbarkeit prinzipiell denkbar wäre, sollen der Vollständigkeit halber lediglich kurz angesprochen werden.

In [225] wurde die Scherfestigkeit der FVK/Metall-Grenzfläche mittels *Double-Notch Shear* Prüfkörpern unter Druckbelastung in Anlehnung an ASTM D3846 ermittelt.

*Double Cleavage Drilled Compression* (DCDC) Prüfkörper könnten zur Prüfung von Sandwich-Laminaten [226] unter *Mode I* sowie mit Einschränkungen auch unter *Mixed-Mode* Belastungszuständen verwendet werden [184, 186].

*Mixed-Mode* Energiefreisetzungsrate einer Epoxidharz/Stahl-Grenzfläche wurden in [227] mittels *Mixed-Mode Flexure* ermittelt.

Eine Bestimmung der *Mode II* Energiefreisetzungsrate wäre neben dem in dieser Arbeit verwendeten ENF-Prüfkörper auch mittels *End-Loaded Split* (ELS)-Prüfkörpern [228, 229] in Anlehnung an ISO 15114 denkbar, erfordert aber eine spezielle Prüfvorrichtung mit Bewegungsschlitten.

Ebenso kann die *Mode II* Energiefreisetzungsrate nach [18] auch an *Tension Crack Tension* (TCT)-Prüfkörpern bestimmt werden.

Der Effekt hygrothermaler Alterung auf die Scherfestigkeit von GLARE Laminaten wurde unter anderem mittels *Iosipescu* Scherversuchen sowie mittels Kurzbalkenbiegeversuchen zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (engl. *Apparent Interlaminar Shear Strength*, ILSS) untersucht [230].

## 2.3. Hier auf Hybridlaminat adaptierte Prüfverfahren

In diesem Abschnitt werden die in der vorliegenden Arbeit angewendeten mechanischen Prüfverfahren erläutert. Es erfolgt eine detaillierte Darstellung des Kurzbalkenbiegeversuchs zur Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (engl. *Apparent Interlaminar Shear Strength*, ILSS) sowie der bruchmechanischen Prüfverfahren *Double Cantilever Beam* (DCB), *3-Point End-Notched Flexure* (ENF) und *Mixed-Mode Beam* (MMB) sowie deren Anwendung auf Sandwichstrukturen zur Bestimmung von *Mode I*, *Mode II* und *Mixed-Mode*-Energiefreisetzungsrate der CFK/Metall-Grenzfläche.

Die genannten Prüfverfahren stellen für reine FVK-Laminat etablierte und standardisierte<sup>21</sup> Prüfverfahren dar, sodass deren Anwendung bzw. Adaption auf FVK/Metall-Laminat erstrebenswert erscheint. Es werden dann keine eigenständigen, spezialisierten Prüfvorrichtungen benötigt, wodurch auch ein Vergleich der ermittelten Kennwerte von monolithischem FVK und FVK/Metall-Laminat erleichtert wird.

Dabei ist anzumerken, dass für die FVK/Metall-Laminat die nach den genannten Normen ermittelten Energiefreisetzungsraten – wie beispielsweise in [231] – lediglich *scheinbare* Werte darstellen, da die Prüfkörper dabei makroskopisch in Anlehnung an SUO-HUTCHINSON [187] wie monolithische und symmetrische CFK-Prüfkörper betrachtet werden: Der direkte Einfluss des inhomogenen und anisotropen Laminataufbaus selbst, als auch die aus der Konsolidierung der Laminat bei erhöhter Temperatur resultierenden, thermisch induzierten Eigenspannungen auf die erzielten Werte werden bei der Ermittlung *nach Norm* nicht erfasst. Es ist jedoch möglich, die *nach Norm* ermittelten *scheinbaren* Energiefreisetzungsraten um diese Beiträge zu korrigieren und damit die *wahren* Energiefreisetzungsraten zu bestimmen. Zunächst werden deshalb die genannten Prüfverfahren vorgestellt, bevor darauf aufbauend der Einfluss des Laminataufbaus sowie daraus resultierender thermisch induzierter Eigenspannungen betrachtet wird.

### 2.3.1. Beschreibung der angewendeten mechanischen Prüfverfahren

In diesem Abschnitt werden zunächst die Prüfverfahren grundlegend erklärt und ihre Adaption auf CFK/Stahl-Sandwichprüfkörper erläutert.

#### 2.3.1.1. Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (engl. *Apparent Interlaminar Shear Strength*, ILSS) wird beispielsweise nach DIN EN 2563 oder DIN EN ISO 14130 mittels eines Kurzbalkenbiegeversuchs bestimmt. Das Prüfverfahren wird in der Industrie hauptsächlich als vergleichendes Prüfverfahren in der Qualitätssicherung eingesetzt. Dabei wird ein UD-CFK-Prüfkörper der Länge  $l = 20$  mm (längs der Faserorientierung), der Breite  $b = 10$  mm und der Dicke  $h = 2$  mm auf zwei Auflagern im Abstand  $L = 5 \cdot \bar{h}$  ( $\bar{h}$ : mittlere Dicke der Prüfkörper) abgelegt und mittig mit einem Prüfstempel belastet (Abbildung 2.29). Der Prüfstempelvorschub soll dabei  $v = 1$  mm/min betragen. Die Radien der unteren Auflager  $r_A$  sowie des Prüfstempels  $r_P$  sind dabei unterschiedlich vorgeschrieben: DIN EN 2563 fordert  $r_A = r_P = 3$  mm, während DIN EN ISO 14130  $r_A = 2$  mm und  $r_P = 5$  mm fordert.

---

<sup>21</sup> ILSS: DIN EN 2377, DIN EN 2563, DIN EN ISO 14130, ASTM D2344; DCB: ASTM D5528; ENF: ASTM D7905; MMB: ASTM D6671

Durch die Belastung in Drei-Punkt-Biegung teilt sich die Querkraft  $F$  symmetrisch auf die beiden unteren Auflager ( $F/2$ ) auf. Die Schubspannungsverteilung eines Balkens mit rechteckiger Querschnittsfläche, der zudem aus einem homogenen Material besteht, ist dann gegeben durch [232]:

$$\tau(z) = \frac{3F}{4bh} \left[ 1 - \left( \frac{2z}{h} \right)^2 \right] \quad (2.39)$$

Dabei ist  $z$  die Koordinate in Dickenrichtung, deren Ursprung in der Mittelebene ( $xy$ -Ebene) des Prüfkörpers liegt. Durch die Belastung in Drei-Punkt-Biegung entsteht also in den beiden Bereichen zwischen dem jeweiligen Auflager und dem Prüfstempel eine Schubbelastung, welche durch einen parabelförmigen Verlauf in Dickenrichtung gekennzeichnet ist und damit in der Mittelebene des Prüfkörpers maximal wird [232–234] (Abbildung 2.30).

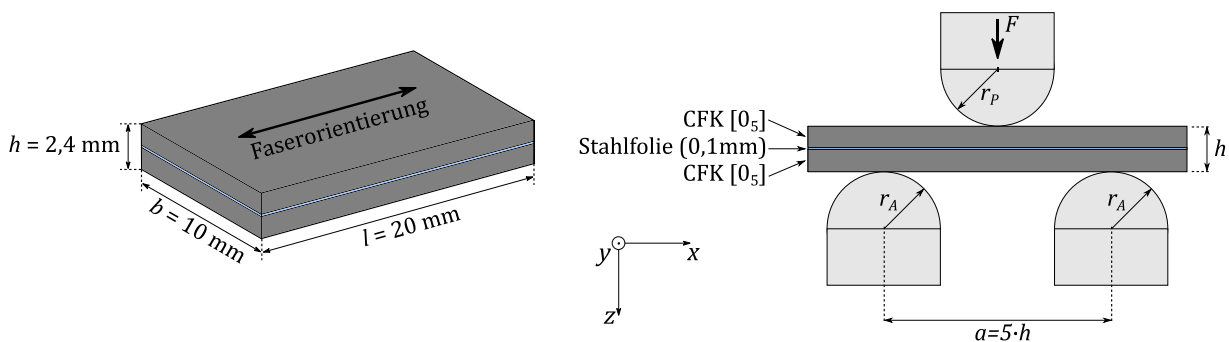


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung des Kurzbalckenbiegeversuchs zur Bestimmung von  $\tau_{ILSS}$  nach DIN EN 2563. Gezeigt ist hier bereits die Adaption des Prüfverfahrens zur Bestimmung des  $\tau_{ILSS}$  einer CFK/Stahl-Grenzfläche mittels eines symmetrisch aufgebauten CFK/Stahl-Laminats.

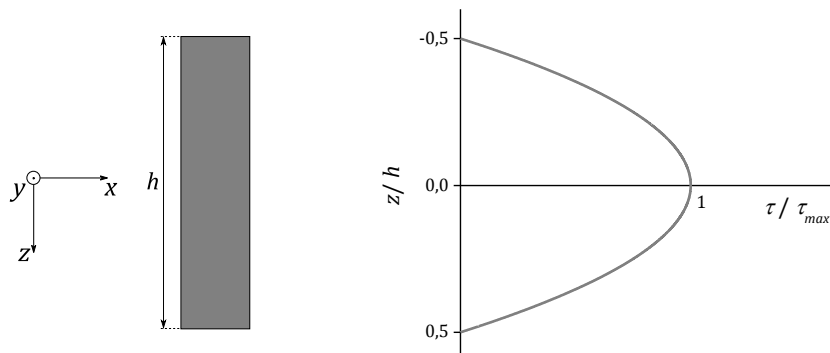


Abbildung 2.30: Schubspannungsverteilung eines CFK-ILSS-Prüfkörpers



Demnach ist die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit  $\tau_{ILSS}$  in [MPa] definiert als die in der Mittelebene zum Zeitpunkt des Versagens aufgrund der Versagenkraft  $F_V$  vorherrschende Schubspannung:

$$\tau_{ILSS} = \tau_{max}(z = 0; F = F_V) = \frac{3F_V}{4bh} \quad (2.40)$$

Zur Bestimmung von  $\tau_{ILSS}$  einer CFK/Stahl-Grenzfläche wurden symmetrische CFK/Stahl-Laminat mit dem Lagenaufbau  $[0_5/\text{Stahlfolie}/0_5]$  verwendet. Die Prüfkörper weisen mit der in der Mittelebene einlaminieren 0,1 mm dicken Stahlfolie typischerweise eine resultierende Dicke von 2,4 mm auf. Die Prüfkörperherstellung wird im experimentellen Teil dieser Arbeit detaillierter erläutert. Eine Abschätzung des Fehlers, der sich aus der Vernachlässigung des Laminataufbaus ergibt, wird in Abschnitt 2.3.2.1 (S. 80) gegeben. Dabei zeigt sich, dass bei Verwendung einer im Vergleich zur Prüfkörperdicke hinreichend dünnen Stahlfolie die beiden CFK/Stahl-Grenzflächen aufgrund der parabelförmigen Schubspannungsverteilung in sehr guter Näherung im Bereich der maximalen vorherrschenden Schubspannung liegen. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass das Versagen an einer der beiden Grenzflächen initiiert [235].

Da das Versagen, also die Entstehung einer Delamination, nicht zwangsläufig mit der maximalen gemessenen Kraft zusammenfällt, wurde  $F_V$  im experimentellen Teil dieser Arbeit stets mittels digitaler Bildkorrelation (engl. *Digital Image Correlation*, DIC) [184, 236] am Randbereich der Prüfkörper bestimmt. BLEIER [234] weist in diesem Zusammenhang auf eine ungleichförmige Verteilung der Schubspannung über die Breite des Prüfkörpers hin, wobei die Schubspannung an den Rändern des Prüfkörpers geringfügig höher als in der Mitte sein kann. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Versagen vom Rand aus initiiert.

In der Realität verhindern verschiedene Effekte die Bestimmung der „wahren“ interlaminaren Scherfestigkeit, weshalb  $\tau_{ILSS}$  explizit als die „scheinbare“ interlaminare Scherfestigkeit bezeichnet wird. Diese Effekte werden detailliert beispielsweise von WHITNEY et al. [233] und BLEIER [234] diskutiert. Neben dem gewünschten Schubversagen im Bereich zwischen Auflager und Prüfstempel kann es durch die Druckbelastung im Bereich unterhalb des Prüfstempels zu Druckversagen des Laminats kommen. Durch das Eindrücken des Prüfstempels (engl. *Compressive Yielding*) wird eine lokale Krümmungsänderung hervorgerufen, wodurch lokales Schubknicken (engl. *Buckling*) begünstigt wird [234]. Dies stellt kein gültiges Versagen dar. WHITNEY et al. [233] weisen darauf hin, dass Querdruckspannungen in Bereichen, in denen hohe Schubspannungen bestehen, ein interlaminares Schubversagen unterdrücken. Es wird geschlossen, dass initiales Versagen in Form von vertikalen (intralaminaren) Rissen nötig ist, um das gewünschte horizontale (interlaminare) Versagen zu erzeugen. Der zunächst vorherrschende Versagensmodus bei ILSS-Prüfkörpern ist deshalb zunächst Schubknicken oder Druckversagen, hervorgerufen durch kombinierte Druck- und

Schubbelastung im oberen Bereich des Prüfkörpers. Um diese Effekte zu vermeiden, wurden unterschiedliche Lösungsansätze wie eine Vergrößerung des Prüfstempelradius, eine Vergrößerung des Verhältnis Auflagerabstand zu Prüfkörperdicke oder die Verwendung nachgiebiger Materialien für den Prüfstempel in der Literatur untersucht und diskutiert [233, 234]. Die Versagenslast  $F_V$  kann aufgrund der genannten Effekte nicht, wie in der Praxis zumeist gehandhabt, als die maximale gemessene Kraft angesehen werden. Auch die erste Signatur (Steigungsänderung im Kraft-Weg-Diagramm) kann, wie exemplarisch in Abbildung 2.31 gezeigt, zu fehlerbehafteten Werten führen, da diese oftmals auf ein initiales Schubknicken bzw. Druckversagen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde bei den Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit das tatsächliche Versagensverhalten stets mit Hilfe von DIC nachvollzogen. Trat interlaminares Schubversagen (Delamination) erst nach Überschreiten der maximal gemessenen Kraft auf, so wurde das Kraftmaximum zur Bestimmung von  $\tau_{ILSS}$  herangezogen, da in diesem Fall die interlaminares Scherfestigkeit gleich groß oder größer als die maximal eingebrachte Schubbelastung war.

Aufgrund der genannten Effekte kann  $\tau_{ILSS}$  nicht als eigenständiger, allgemeingültiger Kennwert angesehen werden, sondern kann lediglich zum Vergleich verschiedener Herstellungs- bzw. Vorbehandlungsverfahren oder Auslagerungszustände dienen. So wurden innerhalb dieser Arbeit ILSS-Tests im Rahmen des Screenings unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen der Stahlfolie durchgeführt, um deren Auswahl für die nachfolgenden bruchmechanischen Untersuchungen einzugrenzen. Auch die Auswirkung einer Auslagerung in verschiedenen Medien, wie sie im industriellen Einsatz der FORCiM<sup>3</sup>A-Projektpartner gegeben sind, wurde anhand von ILSS-Prüfkörpern untersucht. Trotz der genannten störenden Effekte lassen sich mittels ILSS-Tests Tendenzen bezüglich der CFK/Stahl-Verbindungsfestigkeit aufzeigen und eine Korrelation zu den Ergebnissen der bruchmechanischen Verfahren feststellen, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 3.3.4, S. 154) gezeigt wird.

Bei CFK/Stahl-Sandwiches mit vergleichsweise schwacher Verbindungsfestigkeit, wie es bei einer unbehandelten Stahloberfläche (Abbildung 2.32) der Fall ist, kommt es zum gewünschten Versagen an der CFK/Stahl-Grenzfläche, ohne dass kompressives Versagen im Bereich des Prüfstempels in relevantem Ausmaß beobachtet werden kann. Dies ist jedoch lediglich bei Oberflächenmodifikationen mit vergleichsweise schwacher Verbindungsfestigkeit der Fall. Wie im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt wird, erhöhen einige Oberflächenmodifikationen die Verbindungsfestigkeit signifikant. In diesen Fällen geht wiederum deutlich ausgeprägtes kompressives Versagen dem gewünschten Versagensmodus voraus. Wie sich innerhalb der Untersuchungen zeigte, kann eine Charakterisierung des Versagensverhaltens und damit eine eindeutige und verlässliche Bestimmung der Versagenslast  $F_V$  ohne begleitende DIC-Analyse üblicherweise nicht gewährleistet werden.

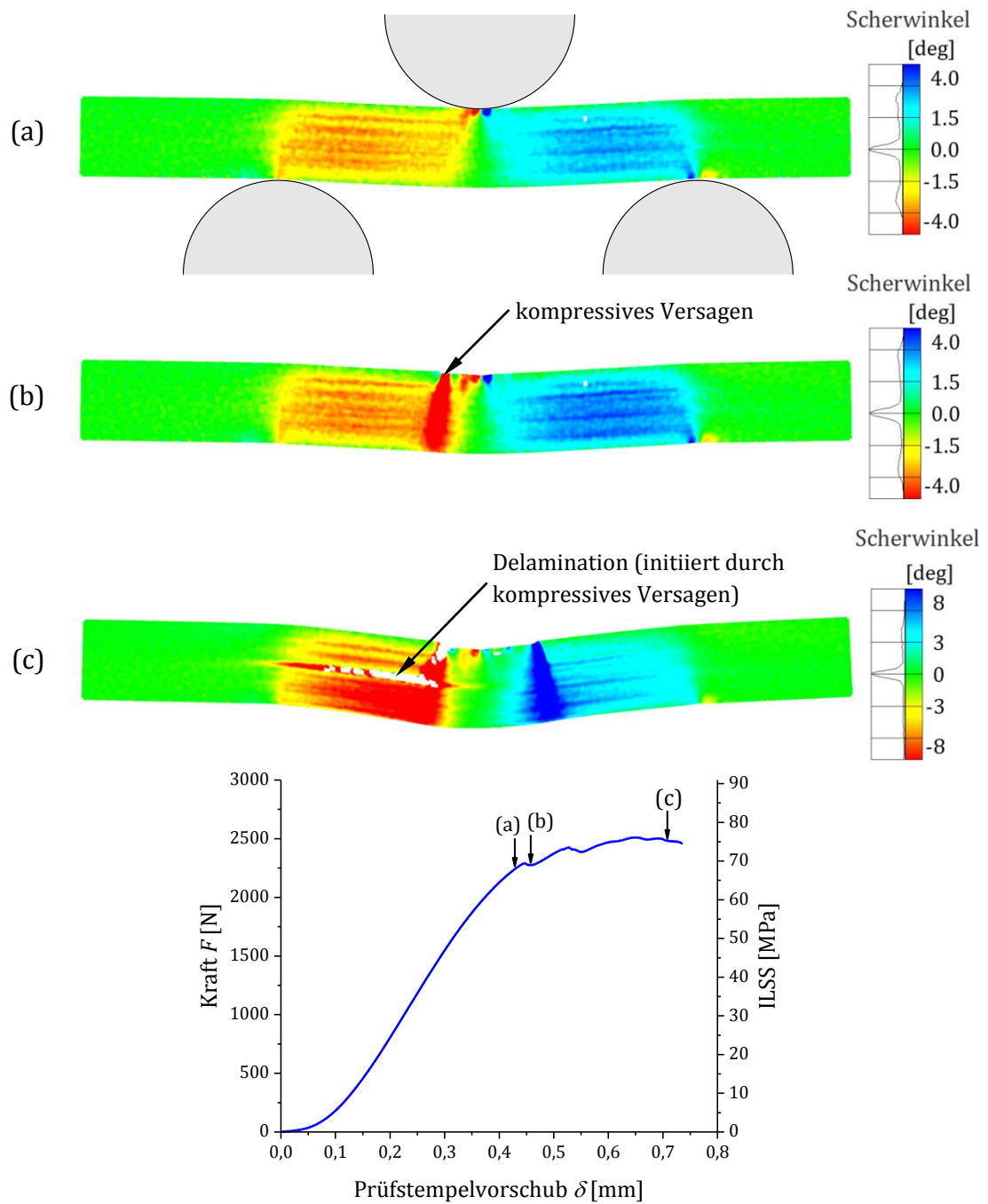


Abbildung 2.31: Exemplarische DIC-Visualisierung eines CFK-ILSS-Prüfkörpers. (a) zeigt die charakteristische Verformung aufgrund der Schubspannungsverteilung. Die erste erkennbare Signatur im Kraft-Weg- (bzw. Schubspannungs-Weg-) Diagramm ist auf kompressives Versagen im Bereich des Prüfstempels zurückzuführen (a→b). Im vorliegenden Fall tritt das gewünschte Versagen (Delamination) erst später auf (b→c).

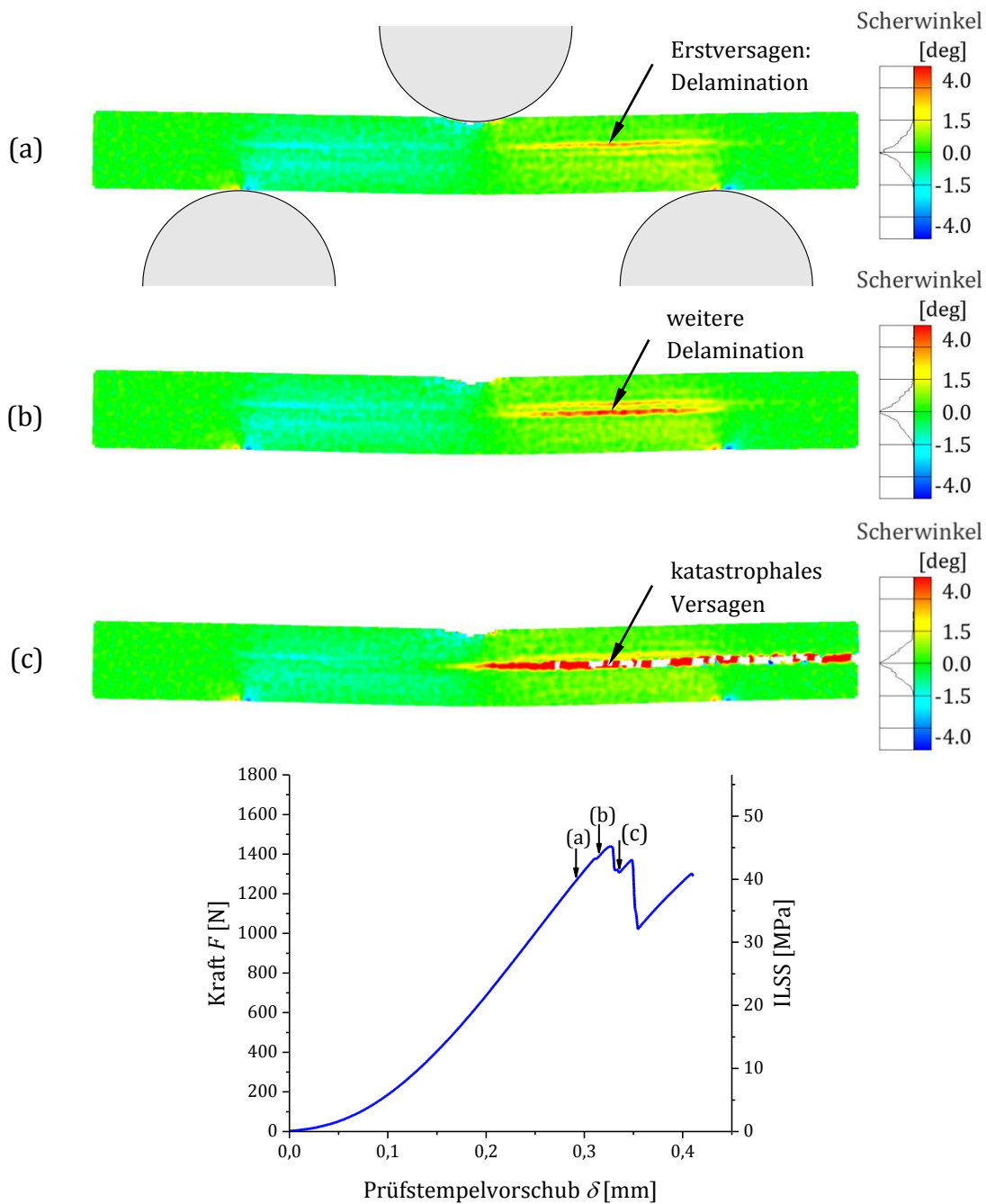


Abbildung 2.32: Exemplarische DIC-Visualisierung eines Sandwich-ILSS-Prüfkörpers mit unbehauelter Stahlfläche. Das Erstversagen tritt bereits vor einer erkennbaren Signatur im Kraft-Weg- (bzw. Schubspannungs-Weg-) Diagramm oberhalb der Stahlfolie auf (a). Bei der ersten erkennbaren Signatur entsteht eine zweite Delamination unterhalb der Stahlfolie (b), welche schließlich zu katastrophalem Versagen führt (c).

### 2.3.1.2. Bestimmung der Mode I-Energiefreisetzungsrate

Der *Double Cantilever Beam*-Test (DCB-Test) stellt ein standardisiertes Prüfverfahren für *Mode I*-Belastung reiner UD-CFK-Prüfkörper dar und ist in ASTM D5528 beschrieben. Dabei wird ein Prüfkörper mit Initialriss, welcher durch eine einlamierte Trennfolie in der Mittelebene des Prüfkörpers gegeben ist, rissöffnend belastet und der Rissfortschritt in Abhängigkeit der anliegenden Kraft beobachtet.

ASTM D5528 schreibt eine Prüfkörperlänge  $L$  von mindestens 125 mm, eine Breite  $b$  von 20 bis 25 mm und eine Gesamtdicke  $h$  von 3 bis 5 mm vor. Die initiale Risslänge  $a_0$  soll so gewählt werden, dass die Linie der Krafteinleitung zur Spitze des Initialrisses 50 mm entfernt ist. Innerhalb dieser Arbeit wurden dabei sowohl monolithische CFK-Prüfkörper als Referenz, als auch symmetrische CFK/Stahl-Laminat zur Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen auf die *Mode I*-Bruchzähigkeit untersucht (Abbildung 2.34). Die reinen CFK-Prüfkörper bestehen dabei aus 14 Lagen unidirektionalem *Prepreg* mit einer resultierenden Gesamtdicke von  $h = 3,3$  mm, während die CFK/Stahl-Laminat mit dem Lagenaufbau  $[0_7/\text{Stahlfolie}/0_7]$ , also einer in der Mittelebene einlamierten Stahlfolie von 0,1 mm Dicke, eine resultierende Gesamtdicke von  $h = 3,4$  mm aufweisen. Die Prüfkörperlänge betrug  $L = 200$  mm, die Breite  $b = 20$  mm. Der Initialriss (engl. *Pre-Crack*) der Länge  $a_0 = 50$  mm ist dabei auf einer Seite der Stahlfolie durch eine doppellagig einlamierte Trennfolie gegeben. Die Lasteinleitung kann dabei über Scharniere oder mittels aufgeklebter Lasteinleitungsblöcke (engl. *Load Blocks*) realisiert werden. Im vorliegenden Fall wurden Lasteinleitungsblöcke aus Aluminium verwendet, welche mittels einem Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber bestehend aus dem Binder *STYCAST® 2850 FT* und dem Härter *CATALYST 9* des Herstellers Emerson & Cuming aufgeklebt wurden. Die Aluminiumblöcke haben 20 mm Länge und Höhe und weisen eine zentrale Bohrung auf (Abbildung 2.34 und Abbildung 2.40). Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min.

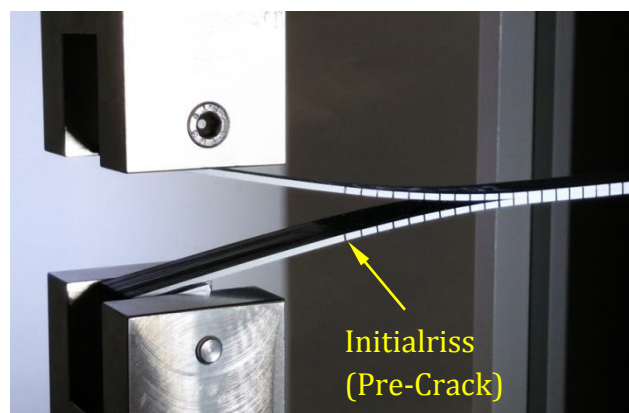


Abbildung 2.33: CFK-Prüfkörper während des DCB-Tests (exemplarisch)

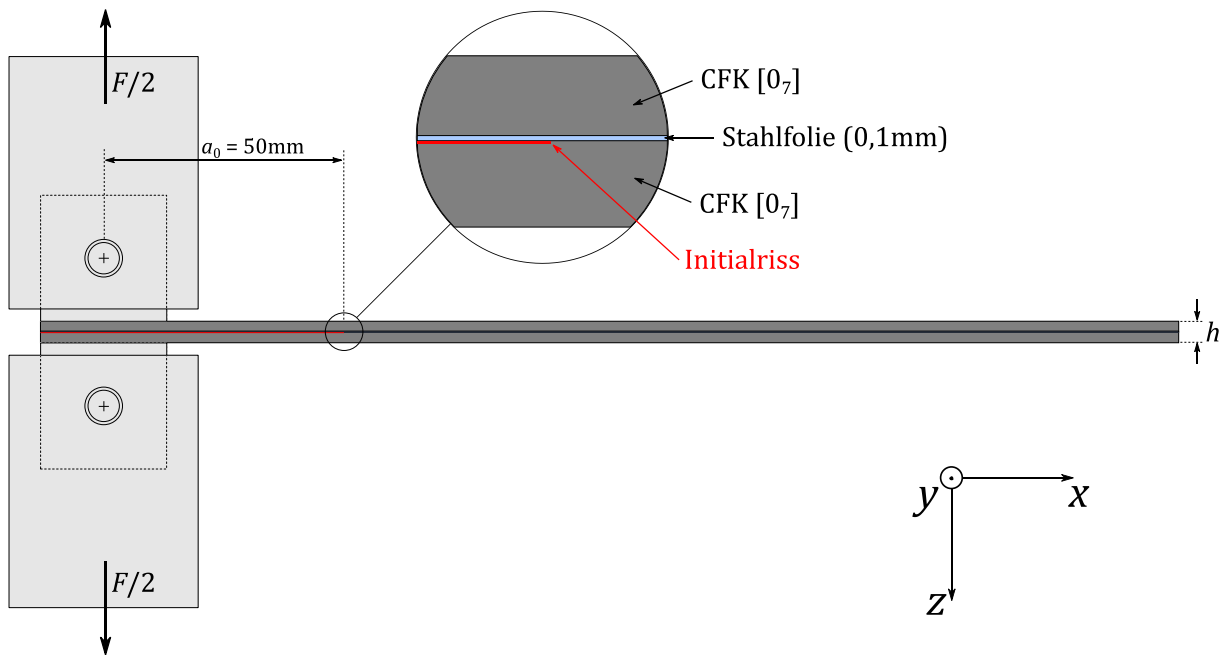


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung des DCB-Tests nach ASTM D5528. Gezeigt ist hier bereits die Adaption des Prüfverfahrens zur Bestimmung der *Mode I*-Energiefreisetzungsrate einer CFK/Stahl-Grenzfläche mittels eines symmetrisch aufgebauten CFK/Stahl-Laminats.

Zur Auswertung nach ASTM D5528 muss der Rissfortschritt in Abhängigkeit der Kraft  $F$  und des Abstands der beiden Biegebalken  $\delta$  bekannt sein. Um dies zu realisieren, muss der Rissfortschritt in bestimmten Intervallen bestimmt und der Kraft  $F$  bzw. dem Abstand der Biegebalken  $\delta$  zugeordnet werden. Hierfür wurden mittels eines Kamerasystems (*Zwick VideoXtens*) während der Prüfungen Bilderserien mit einer Aufzeichnungsrate von  $f = 0,5$  Hz aufgezeichnet und mit den Kraft-Weg-Signalen (Beispiel in Abbildung 2.36) synchronisiert. Dies ermöglicht im Nachgang eine exakte Bestimmung der Position der Rissspitze  $a = a_0 + \Delta a$  mit der initialen Risslänge  $a_0$  und dem Rissfortschritt  $\Delta a$ . Um die Sichtbarkeit des Rissfortschritts zu verbessern, wurde der dem Kamerasystem zugewandte, längs orientierte Prüfkörper mit einer dünnen Schicht weißer Farbe versehen. Zusätzlich wurde eine Skala mit 5 mm-Teilung, beginnend beim Initialriss, aufgebracht, um den Rissfortschritt quantifizieren zu können (Abbildung 2.33). Die Bestimmung der exakten Positionen der Rissspitze (sowohl der initialen Risslänge  $a_0$  als auch des Rissfortschritts  $\Delta a$ ) erfolgte im Nachgang anhand der aufgenommenen Bilderserien unter Verwendung der Software *ImageJ*, wobei die aufgebrachte Skala letztlich nur zur groben Orientierung diente (Abbildung 2.35).

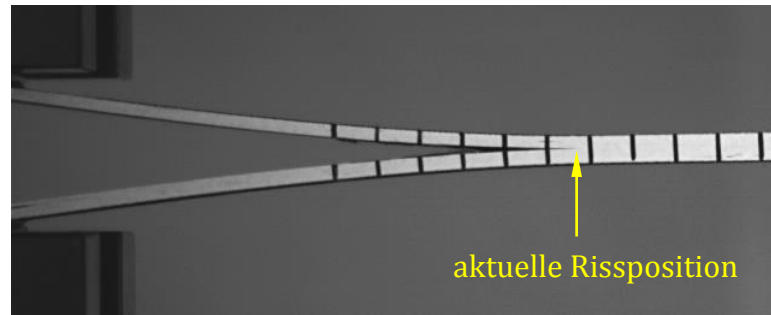


Abbildung 2.35: Einzelbild einer Bilderserie zur Bestimmung des Rissfortschritts

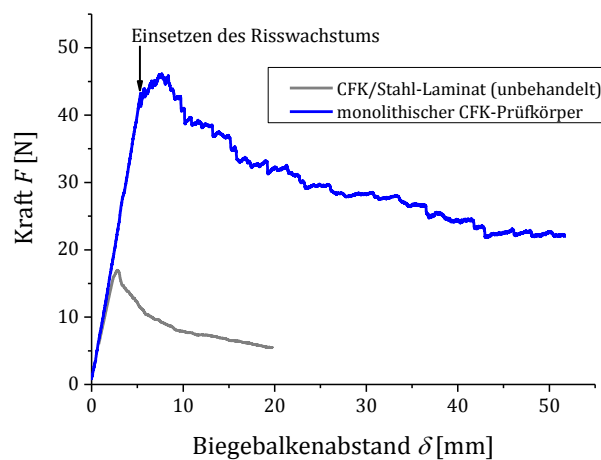


Abbildung 2.36: Repräsentative Kraft-Weg-Diagramme zweier Prüfkörper

In ASTM D5528 werden verschiedene Auswertemethoden vorgestellt, welche an dieser Stelle in Anlehnung an [237] kurz beschrieben werden. So wird nach der Balkentheorie (engl. *Beam Theory*) die Energiefreisetzungsrate  $G_I$  (hier im Folgenden als  $G_{DCB}^{Test}$  bezeichnet) über folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$G_{DCB}^{Test} = \frac{3F\delta}{2ba} \quad (2.41)$$

Dabei ist  $F$  die Kraft zu dem Zeitpunkt, an dem die Balken den Abstand  $\delta$  aufweisen und der Riss eine Länge von  $a = a_0 + \Delta a$  aufweist. Zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate (Bruchzähigkeit) unter *Mode I*-Belastung  $G_{Ic}$  (hier als  $G_{DCB,c}^{Test}$  bezeichnet) wird die kritische Kraft  $F_c$ , bei der erstmalig Delaminationswachstum einsetzt, in Zusammenhang (2.41) eingesetzt.

Die Auswertung nach der Balkentheorie stellt die einfachste, aber zugleich ungenaueste Methode zur Bestimmung von  $G_{DCB}^{Test}$  dar, da sie die Rotation der Biegebalken an der Delaminationsfront vernachlässigt [238].

Die modifizierte Balkentheorie (engl. *Modified Beam Theory*) berücksichtigt nun diese Rotation, indem die Risslänge um einen virtuellen Beitrag  $|\Delta|$  verlängert wird. Nach [238, 239] erfolgt die Bestimmung von  $G_{DCB}^{Test}$  mittels folgendem Zusammenhang:

$$G_{DCB}^{Test} = \frac{3F\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (2.42)$$

Dabei kann  $|\Delta|$  über eine Ausgleichsgerade von  $C^{1/3}$  über der Risslänge  $a$  bestimmt werden (Abbildung 2.37), wobei  $C$  die Nachgiebigkeit (engl. *Compliance*) darstellt:

$$C = \frac{\delta}{F} \quad (2.43)$$

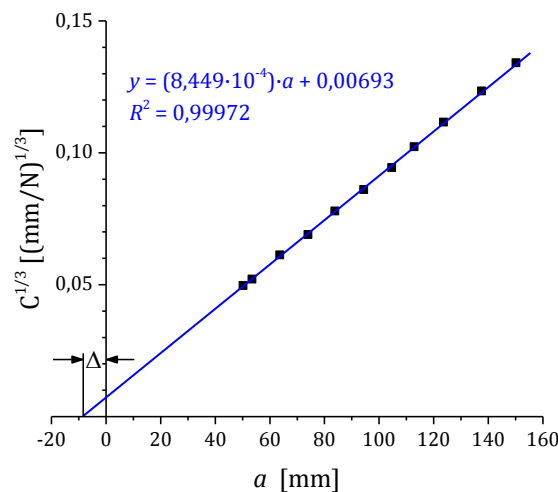


Abbildung 2.37: Ermittlung von  $|\Delta|$  zur Berücksichtigung der Rotation der Biegebalken nach der modifizierten Balkentheorie am Beispiel der Messdaten eines monolithischen CFK-Prüfkörpers

Die *Compliance Calibration*-Methode stellt eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Energiefreisetzungsrate  $G_{DCB}^{Test}$  dar [240]:

$$G_{DCB}^{Test} = \frac{nF\delta}{2ba} \quad (2.44)$$

Dabei ist  $n$  die Steigung der Ausgleichsgeraden in der Auftragung von  $\log C$  über  $\log a$ . Die Steigung  $n$  kann in dieser doppelt logarithmischen Auftragung als der Exponent einer exponentiellen Ausgleichsfunktion bestimmt werden (Abbildung 2.38).



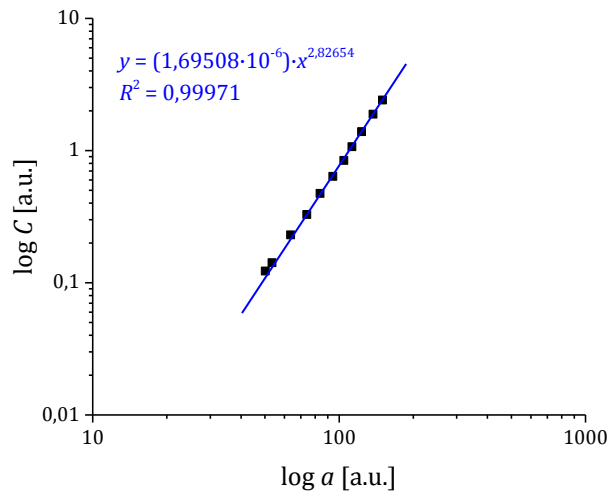


Abbildung 2.38: Ermittlung von  $n$  nach der *Compliance Calibration*-Methode am Beispiel der Messdaten eines monolithischen CFK-Prüfkörpers

Zur Auswertung nach der *Modified Compliance Calibration*-Methode wird folgender Zusammenhang benötigt [241]:

$$G_{DCB}^{Test} = \frac{3F^2 C^{2/3}}{2A_1 b h} \quad (2.45)$$

Dabei ist  $A_1$  die Steigung der Ausgleichsgeraden in der Auftragung des Verhältnisses von aktueller Risslänge zu Prüfkörperdicke  $a/h$  über  $C^{1/3}$  (Abbildung 2.39).

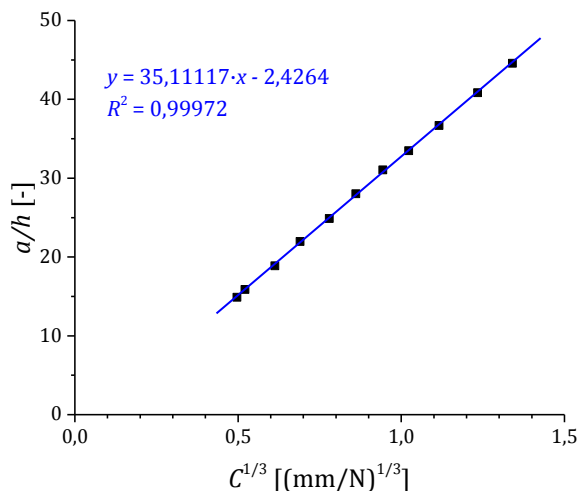


Abbildung 2.39: Ermittlung von  $A_1$  nach der *Modified Compliance Calibration*-Methode am Beispiel der Messdaten eines monolithischen CFK-Prüfkörpers

Eine Auswertung nach der modifizierten Balkentheorie, nach der *Compliance Calibration*-Methode und nach der *Modified Compliance Calibration*-Methode resultiert üblicherweise in vergleichbaren Ergebnissen<sup>22</sup> [237, 242], während eine Auswertung nach der Balkentheorie die ermittelten  $G_{DCB}^{Test}$ -Werte zumeist deutlich überschätzt [237]. Innerhalb dieser Arbeit erfolgte die Auswertung mittels der *Modified Compliance Calibration*-Methode.

Eine weitere Korrektur der ermittelten Werte ist nach ASTM D5528 zwingend erforderlich, falls die Bedingung  $\delta/a > 0,4$  erfüllt ist, also die Öffnung des Prüfkörpers im Vergleich zur Risslänge verhältnismäßig groß ist. Dies ist üblicherweise zutreffend bei Prüfkörpern mit geringer Gesamtdicke  $h$  und damit geringer Biegesteifigkeit der Biegebalken, oder bei Materialien mit sehr hoher Bruchzähigkeit. Diese Bedingung war zwar bei den untersuchten Prüfkörpern nicht erfüllt, jedoch wurden die in ASTM D5528 beschriebenen Korrekturen dennoch durchgeführt, da sie insbesondere die Ausführung der Krafteinleitung berücksichtigen. Werden, wie im Rahmen dieser Arbeit, Lasteinleitungsblöcke (Abbildung 2.40) verwendet, so weist der Drehpunkt einen nicht zu vernachlässigenden Abstand  $t$  zur Mittelebene des Prüfkörpers auf. Dies führt dazu, dass sich während der Prüfung, also mit fortschreitender Öffnung des Prüfkörpers, der horizontale Abstand der Krafteinleitung zur Risspitze verringert und sich somit die Hebelarme effektiv verkürzen. Es werden also größere Kräfte nötig, um den Riss voran zu treiben, weshalb die  $G_{DCB}^{Test}$ -Werte ohne eine Korrektur nach Zusammenhang (2.46) überschätzt werden. Ein weiterer, allerdings gegenläufiger Effekt ist durch die Steifigkeitsänderung der Biegebalken aufgrund der aufgeklebten Lasteinleitungsblöcke innerhalb der Länge  $L'$  gegeben. Diese wird durch einen zweiten Korrekturfaktor nach Zusammenhang (2.47) berücksichtigt.

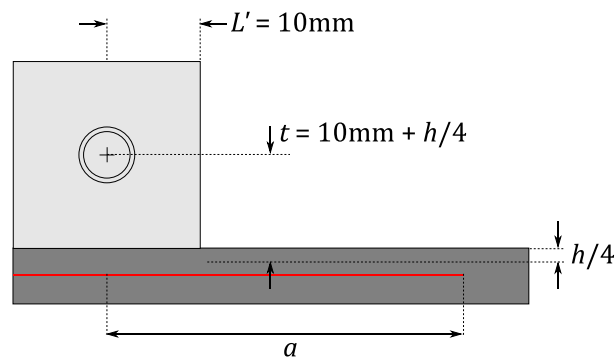


Abbildung 2.40: Schematische Darstellung der Lasteinleitungsblöcke und der benötigten Größen zur Ermittlung der Korrekturfaktoren  $S$  und  $N$

Der Korrekturfaktor  $S$  berücksichtigt die effektive Verkürzung der Biegebalken durch die Verkipfung der Lasteinleitungsblöcke [243]:

<sup>22</sup> Nach [242] ergaben sich Abweichungen der ermittelten  $G_I$ -Werte von maximal 3,1 %

$$S = 1 - \frac{3}{10} \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 - \frac{3}{2} \left( \frac{\delta t}{a^2} \right) \quad (2.46)$$

Die Versteifung der Biegebalken wird durch den Korrekturfaktor  $N$  berücksichtigt [243]:

$$N = 1 - \left( \frac{L'}{a} \right)^3 - \frac{9}{8} \left[ 1 - \left( \frac{L'}{a} \right)^2 \right] \left( \frac{\delta t}{a^2} \right) - \frac{9}{35} \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 \quad (2.47)$$

Bei einer Auswertung nach der *Modified Compliance Calibration*-Methode muss nun die korrigierte Nachgiebigkeit  $C/N$  verwendet werden, um die Steigung  $A_1$  zu berechnen. Die ermittelten  $G_{DCB}^{Test}$ -Werte müssen anschließend mit  $S/N$  multipliziert werden, um die korrigierten  $G_{DCB}^{Test}$ -Werte zu erhalten.

### 2.3.1.3. Bestimmung der Mode II-Energiefreisetzungsrate

Der *3-Point End-Notched Flexure*-Test (ENF-Test) stellt ein standardisiertes Prüfverfahren für *Mode II*-Belastung reiner UD-CFK-Prüfkörper dar und ist in ASTM D7905 beschrieben. Dabei wird ein Prüfkörper mit Initialriss, welcher durch eine einlamierte Trennfolie in der Mittelebene des Prüfkörpers gegeben ist, in Drei-Punkt-Biegung belastet. Die resultierende Schubbelastung in der Mittelebene des Prüfkörpers verursacht bei Erreichen einer kritischen Belastung den Rissfortschritt.

ASTM D7905 schreibt für die Prüfkörper eine Initialrisslänge  $a_i \geq 45$  mm und eine rissfreie Prüfkörperlänge von mindestens 115 mm vor. Die Breite  $b$  soll zwischen 19 und 26 mm, die Gesamtdicke  $h$  zwischen 3,4 und 4,7 mm betragen. Es konnten somit für die ENF-Tests Prüfkörper mit identischen Abmessungen und Lagenaufbau wie für die DCB-Tests verwendet werden, wobei hier eine Gesamtlänge von 175 mm und eine Initialrisslänge  $a_i$  von 48 mm gewählt wurde. Im Falle der CFK/Stahl-Prüfkörper war auch hier der Initialriss durch eine doppellagig eingelegte Trennfolie an einer der beiden CFK/Stahl-Grenzflächen gegeben, sodass die kritische Energiefreisetzungsrate bei Delamination der beiden Werkstoffe unter *Mode II*-Belastung bestimmt wird.

Zur Prüfung wird der ENF-Prüfkörper auf die beiden unteren Auflager mit den Radien  $r_A = 3$  mm und dem Abstand  $2L = 100$  mm so abgelegt, dass sich eine effektive Risslänge  $a_0 = a_{30} = 30$  mm, gemessen vom Auflager zur Spitze des Initialrisses, ergibt (Abbildung 2.41). Über den Prüfstempel mit Radius  $r_p = 5$  mm wird der Prüfkörper mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,8 mm/min in Drei-Punkt-Biegung belastet. Während des Versuchs wird die aufgebrachte Kraft  $F$  in Abhängigkeit der Durchbiegung  $\delta$  aufgezeichnet. Die Durchbiegung entspricht dabei dem Verfahrensweg der Traverse. Mit Eintreten des Rissfortschritts, also bei Auftreten eines starken Lastabfalls im zugehörigen Kraft-Durchbiegungs-Verlauf, wird die Prüfung beendet.



Im Falle instabilen Risswachstums kann  $G_{ENF}^{Test}$  durch die direkte Anwendung der Balkentheorie folgendermaßen bestimmt werden [245]:

$$G_{ENF}^{Test} = \frac{9a^2 F \delta}{2b(2L^3 + 3a^3)} \quad (2.50)$$

In ASTM D7905, welche maßgeblich von DAVIDSON et al. [246–248] mitentwickelt wurde, wird jedoch die *Compliance Calibration*-Methode zur Ermittlung von  $G_{ENF}^{Test}$  gefordert. Hierbei werden an jedem Prüfkörper vor der eigentlichen Prüfung (engl. *Fracture Test*, FT) zwei Messungen zur Ermittlung der Nachgiebigkeit (engl. *Compliance Calibration Tests*, CC) bei unterschiedlichen effektiven Risslängen  $a_{20} = 20$  mm und  $a_{40} = 40$  mm durchgeführt, indem der Prüfkörper an den eigens dafür aufgebrachtten Markierungen auf dem entsprechenden Auflager abgelegt wird (Abbildung 2.41). Die Belastung soll dabei etwa bis zur halben erwarteten Versagenslast erfolgen, also ohne dass es zum Risswachstum kommt. Die hierbei jeweils ermittelten Nachgiebigkeiten  $C_{20}$  und  $C_{40}$  sowie die Nachgiebigkeit bei der eigentlichen Prüfung  $C_{FT} = C_{30}$  (bei  $a_0 = a_{30} = 30$  mm) werden über  $a^3$  aufgetragen. Mittels einer Ausgleichgeraden durch die drei Wertepaare erhält man die Geradensteigung  $m$ :

$$C = ma^3 + A \quad (2.51)$$

Die Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF}^{Test}$  ist schließlich gegeben durch:

$$G_{ENF}^{Test} = \frac{3mF^2 a_0^2}{2b} \quad (2.52)$$

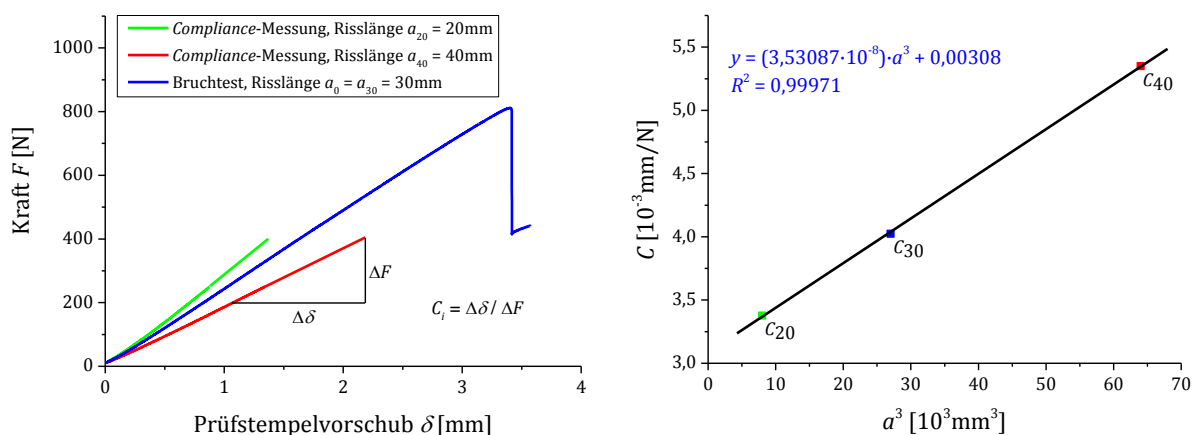


Abbildung 2.42: Ermittlung von  $m$  nach der *Compliance Calibration*-Methode am Beispiel der Messdaten eines monolithischen CFK-Prüfkörpers: Zunächst werden die Nachgiebigkeiten  $C_i$  aus den Kraft-Weg-Diagrammen bestimmt. Diese werden anschließend über  $a_i^3$  aufgetragen. Durch eine Ausgleichgerade wird die Steigung  $m$  bestimmt.

Nach ASTM D7905 wird die maximale Kraft  $F_{max}$  als Zeitpunkt des Versagens definiert und somit auch zur Ermittlung von  $G_{ENF}^{Test}$  nach Zusammenhang (2.52) herangezogen. Begleitende DIC-Aufnahmen zeigten jedoch, dass in einigen Fällen ein Rissfortschritt bereits vor Erreichen von  $F_{max}$  beobachtet werden kann, was bei Nichtbeachtung zu einer – wenn auch üblicherweise geringen – Überschätzung der Energiefreisetzungsrate führt. Aus diesem Grund wurden die Versagenslasten in allen Fällen mit Hilfe von DIC ermittelt. Exemplarisch zeigt Abbildung 2.43a und b das Kraft-Weg-Diagramm und zugehörige DIC-Visualisierungen eines CFK/Stahl-Sandwichprüfkörpers, bei dem die Stahloberfläche durch Korundstrahlen und anschließendes Silanisieren modifiziert wurde.

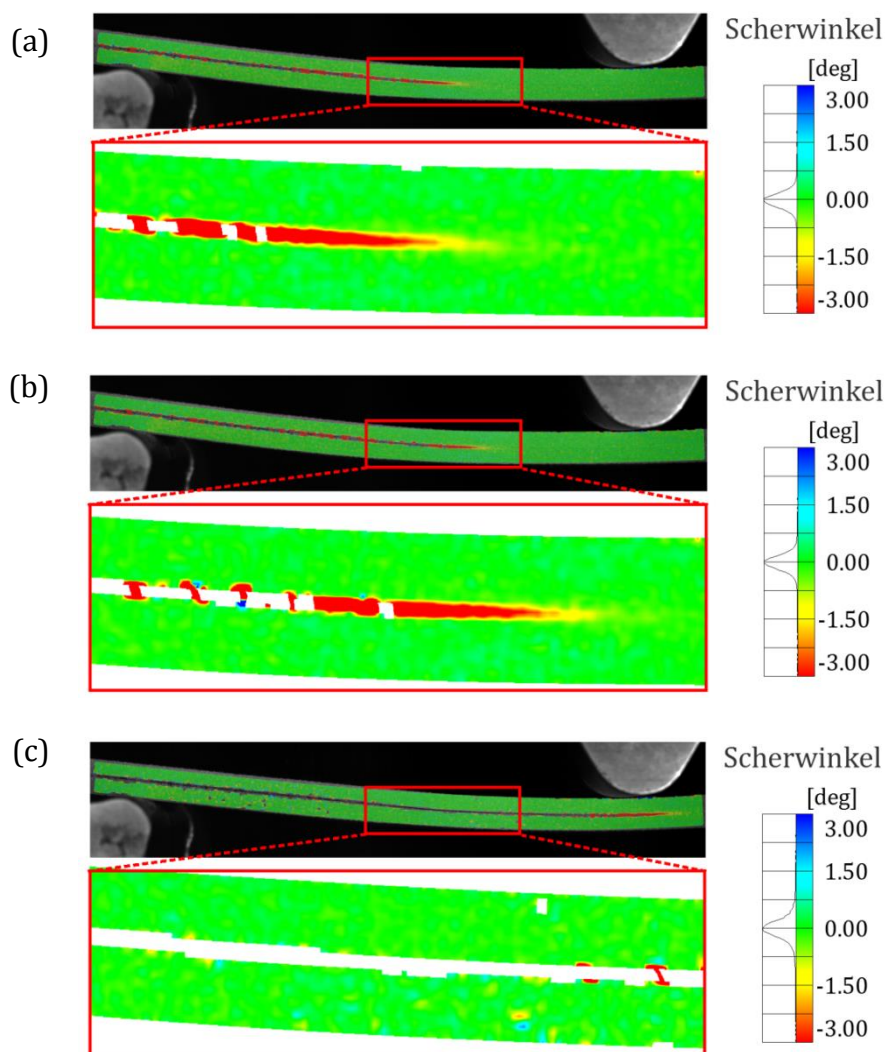


Abbildung 2.43a: Exemplarische DIC-Visualisierung eines Sandwich-ENF-Prüfkörpers. (a) zeigt den mit Hilfe von DIC bestimmten Einsatz des Risswachstums. (b) zeigt das Erreichen von  $F_{max}$ : Der Riss ist im Vergleich zu (a) bereits deutlich fortgeschritten. (c) zeigt den Zustand nach dem Versagen durch instabiles (sprunghaftes) Risswachstum.

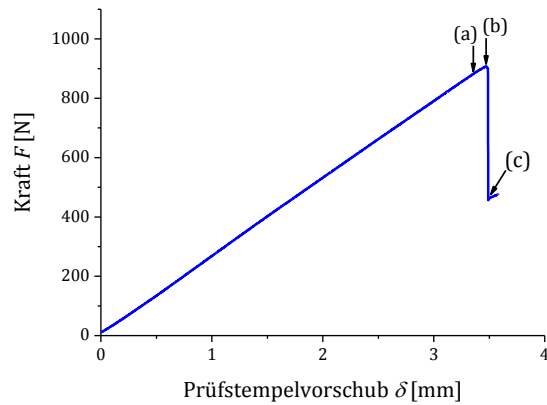


Abbildung 2.43b: Zugehöriges, exemplarisches Kraft-Weg-Diagramm eines CFK/Stahl-Sandwich-Prüfkörpers, bei dem die Stahloberfläche durch Korundstrahlen und anschließendes Silanisieren modifiziert wurde

#### 2.3.1.4. Bestimmung der Mixed-Mode-Energiefreisetzungsrate

Der *Mixed-Mode Beam*-Test (MMB-Test) stellt ein standardisiertes Prüfverfahren für überlagerte *Mode I / Mode II*-Belastungszustände reiner UD-CFK-Prüfkörper dar und ist in ASTM D6671 beschrieben. Maßgebliche Beiträge zu dessen Entwicklung sind durch REEDER und CREWS [249–254] gegeben. Ein Prüfkörper mit Initialriss, welcher durch eine einlamierte Trennfolie in der Mittelebene des Prüfkörpers gegeben ist, wird dabei gleichzeitig rissöffnend und auf Schub belastet. Diese simultane Überlagerung der Belastungsmoden verursacht bei Erreichen einer kritischen Last den Rissfortschritt.

ASTM D6671 schreibt eine Prüfkörperlänge von mindestens 120 mm, eine Breite  $b$  von 20 bis 25 mm und eine Gesamtdicke  $h$  von 3 bis 5 mm vor. Die initiale Risslänge  $a_0$  soll so gewählt werden, dass der horizontale Abstand der Krafteinleitung zur Initialrisspitze etwa 24 bis 30 mm beträgt. Es konnten somit für die MMB-Tests Prüfkörper mit identischen Abmessungen und Lagenaufbau wie bereits für die DCB- und ENF-Tests verwendet werden, wobei hier eine Initialrisslänge  $a_i$  von 48 mm gewählt wurde, was einer effektiven Initialrisslänge  $a_0 = 28$  mm entspricht (Abbildung 2.44). Die Prüfkörperlänge betrug 145 mm, die Breite  $b = 20$  mm. Im Falle der CFK/Stahl-Prüfkörper war auch hier der Initialriss durch eine doppellagige Trennfolie an einer der beiden CFK/Stahl-Grenzflächen gegeben, sodass die kritische Energiefreisetzungsrate bei Delamination der beiden Werkstoffe unter *Mixed-Mode*-Belastung bestimmt wird.

Bei den Versuchen wurde eine MMB-Prüfvorrichtung in Übereinstimmung mit den Vorgaben der ASTM D6671 verwendet (Abbildung 2.44 und Abbildung 2.46). Diese besteht aus den beiden unteren Auflagern im Abstand  $2L = 100$  mm und einem Hebelarm zur Krafteinleitung, welcher über einen Bolzen durch den oberen Lasteinleitungsblock am Prüfkörper angebracht wird und ansonsten frei aufliegt. Das obere und das rechte, untere Auflager haben einen Radius von 5 mm und sind drehbar gelagert, um den Einfluss von Reibung bei der Verformung des Prüfkörpers zu minimieren. Durch eine an der verfahrbaren Traverse der Prüfmaschine angebrachte Gabel wird die Kraft  $F$  über ein Kugellager in den Hebelarm eingeleitet. Um geometrische Nichtlinearitäten während der Prüfung zu minimieren, soll der Berührungspunkt von Gabel und Kugellagerrand bei einem vertikalen Abstand von  $0,3 \cdot L = 15$  mm zur Bolzenachse des oberen Lasteinleitungsblocks liegen. Die rissöffnende *Mode I*-Komponente wird dabei über Bolzen durch die Lasteinleitungsblöcke in den Prüfkörper eingeleitet, während die *Mode II*-Komponente durch das obere, mittig angebrachte Auflager realisiert wird. Durch geeignete Wahl der Hebelarmlänge  $c$  kann die *Mode I / Mode II*-Zusammensetzung (engl. *Mode Mixity*)  $G_{II}/G$  in einem weiten Bereich variiert werden:

$$\frac{G_{II}}{G} = \frac{G_{II}}{G_I + G_{II}} \quad (2.53)$$



Die Lasteinleitung kann, wie auch bei DCB-Tests, wahlweise über Scharniere oder mittels aufgeklebter Lasteinleitungsblöcke realisiert werden. Im vorliegenden Fall wurden Lasteinleitungsblöcke aus Aluminium verwendet, welche mittels einem Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber bestehend aus dem Binder *STYCAST® 2850 FT* und dem Härter *CATALYST 9* des Herstellers Emerson & Cuming aufgeklebt wurden. Die Aluminiumblöcke haben eine effektive Länge von 20 mm (gemessen vom Rand des Prüfkörpers bis zur Linie der Krafteinleitung) und 12,5 mm Höhe (Abbildung 2.44 und Abbildung 2.45). Die Lasteinleitungsblöcke sind so geformt, dass sie nicht in den Prüfbereich des Prüfkörpers hinein ragen und somit eine Versteifung der Biegebalken vermieden wird. Entsprechend ASTM D6671 betrug die Prüfgeschwindigkeit 0,5 mm/min.

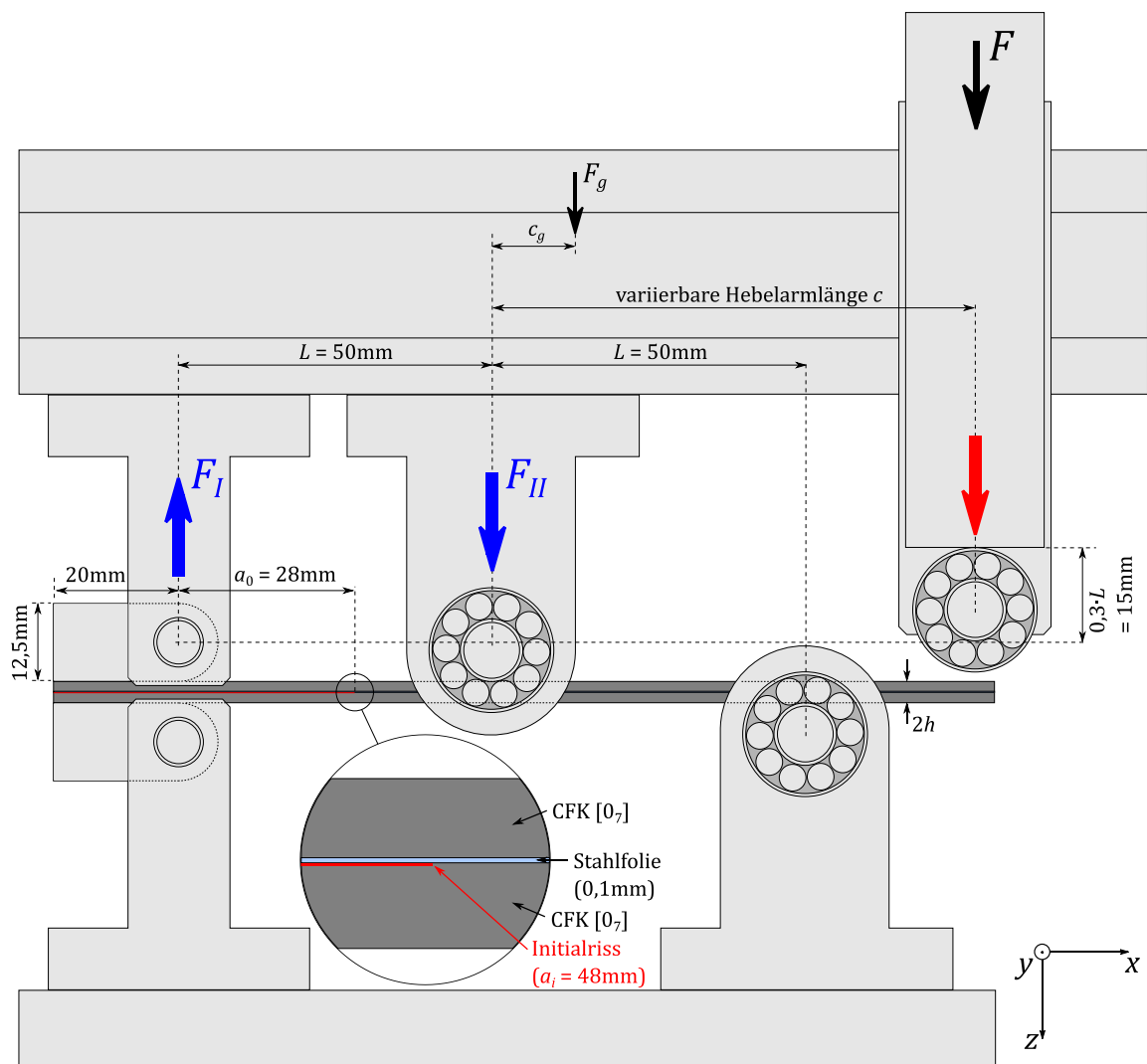


Abbildung 2.44: Schematische Darstellung des MMB-Tests nach ASTM D6671. Gezeigt ist hier bereits die Adaption des Prüfverfahrens zur Bestimmung der *Mixed-Mode*-Energiefreisetzungsrate einer CFK/Stahl-Grenzfläche mittels eines symmetrisch aufgebauten CFK/Stahl-Laminats.

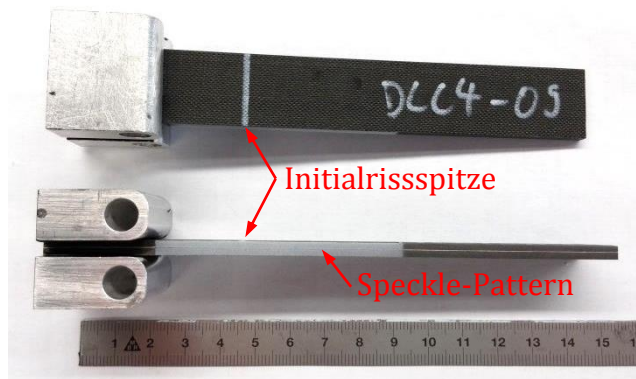


Abbildung 2.45: CFK/Stahl-Sandwich-Prüfkörper für MMB-Tests. Sichtbar ist hier auch das aufgebrachte *Speckle-Pattern* für die DIC-Analyse.

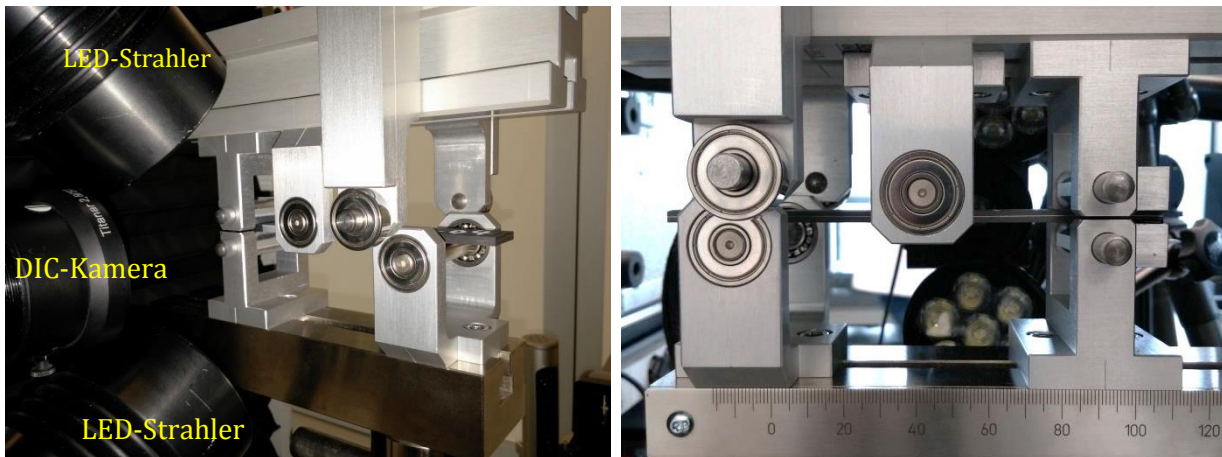


Abbildung 2.46: MMB-Prüfvorrichtung mit eingebautem Prüfkörper (rechte Abbildung zeigt die Rückseite)

Die Hebelarmlänge  $c$  wird entsprechend Zusammenhang (2.54) zur Erzeugung der gewünschten *Mode Mixity*  $G_{II}/G$  eingestellt [255]:

$$c = \frac{12\beta^2 + 3\alpha + 8\beta\sqrt{3\alpha}}{36\beta^2 - 3\alpha} L \quad (2.54)$$

Dabei sind die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{1 - \frac{G_{II}}{G}}{\frac{G_{II}}{G}} \quad (2.55)$$

$$\beta = \frac{a + \chi h}{a + 0,42\chi h} \quad (2.56)$$

Der Parameter  $\alpha$  ist somit durch die gewünschte *Mode Mixity* gegeben, während der Parameter  $\beta$  einen dimensionslosen Korrekturfaktor für die Risslänge darstellt. Zu dessen Berechnung werden noch die Parameter  $\chi$  und  $\Gamma$  benötigt, durch welche Korrekturen bezüglich der Risslänge und des Schubmoduls realisiert werden:<sup>23</sup>

$$\chi = \sqrt{\frac{E_{11}}{11G_{13}} \left[ 3 - 2 \left( \frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \right)^2 \right]} \quad (2.57)$$

$$\Gamma = 1,18 \frac{\sqrt{E_{11}E_{22}}}{G_{13}} \quad (2.58)$$

Dabei sind  $E_{11}$  und  $E_{22}$  die Elastizitätsmoduln in und quer zur Faserrichtung und  $G_{13}$  der *out-of-plane* Schubmodul in [MPa].

Eine *Compliance Calibration* kann aufgrund der aufgeklebten Lasteinleitungsblöcke nicht wie bei ENF-Tests über die Ermittlung der Nachgiebigkeiten bei unterschiedlichen effektiven Risslängen durch einfaches horizontales Verschieben des Prüfkörpers erfolgen. Aus diesem Grund muss zum einen die Nachgiebigkeit des Prüfsystems bestehend aus Prüfmaschine und MMB-Prüfvorrichtung  $C_{sys}$  für die jeweilige Hebelarmlänge  $c$  ermittelt, als auch die Biegesteifigkeit  $E_{1f}$  des Prüfkörpers bestimmt werden.

Die Nachgiebigkeit des Prüfsystems  $C_{sys}$  lässt sich durch Verwendung eines Kalibrierkörpers (engl. *Calibration Specimen*) ermitteln. Dieser soll auf gleiche Weise wie die Prüfkörper mit Lasteinleitungsblöcken versehen sein und laut ASTM D6671 eine Steifigkeit aufweisen, welche mindestens der eines Stück Flachstahls mit einem Flächenträgheitsmoment von  $I = 450 \text{ mm}^4$  entspricht. Die Ermittlung von  $C_{sys}$  ist dann nötig, wenn der Verfahrensweg der Traverse als Lastpunktverschiebung  $\delta$  verwendet wird. Zunächst muss die Nachgiebigkeit des Kalibrierkörpers  $C_{cal}$  in [mm/N] bestimmt werden:

$$C_{cal} = \frac{2L(c + L)^2}{E_{cal}b_{cal}t^3} \quad (2.59)$$

Dabei wurde ein Kalibrierkörper aus Flachstahl mit einer Breite  $b = 19,89 \text{ mm}$ , einer Dicke  $t = 7,93 \text{ mm}$  und dem Elastizitätsmodul  $E_{cal} = 210 \text{ GPa}$  verwendet. Der Flächenträgheitsmoment beträgt damit  $I = 826,6 \text{ mm}^4$  und ist somit konform mit ASTM D6671. Für die jeweilige Hebelarmlänge  $c$  wird nun die Steigung  $m_{cal} = F/\delta$  aus

<sup>23</sup> Scher- und Dehnungsverformungen werden durch die Balkentheorie vernachlässigt, weshalb stattdessen die tatsächliche Risslänge durch eine äquivalente Risslänge ersetzt wird [256].

dem Kraft-Weg-Diagramm der Belastung des Kalibrierkörpers bestimmt und damit die Nachgiebigkeit des Prüfsystems  $C_{sys}$  ermittelt:

$$C_{sys} = \frac{1}{m_{cal}} - C_{cal} \quad (2.60)$$

Die Biegesteifigkeit  $E_{1f}$  jedes einzelnen Prüfkörpers wird zur nachfolgenden Berechnung der Energiefreisetzungsraten in Abhängigkeit der *Mode Mixity* benötigt und lässt sich wie folgt berechnen:<sup>24</sup>

$$E_{1f} = \frac{8(a_0 + \chi h)^3(3c - L)^2 + [6(a_0 + 0,42\chi h)^3 + 4L^3](c + L)^2}{16L^2bh^3 \left( \frac{1}{m} - C_{sys} \right)} \quad (2.61)$$

Dabei ist die exakte Initialrisslänge  $a_0$  nach Beenden des Tests durch vollständiges Öffnen des Prüfkörpers zu ermitteln, indem der horizontale Abstand von Lasteinleitung zur Initialrisspitze gemessen wird. Die Steigung  $m = F/\delta$  ergibt sich aus dem linearen Bereich des Kraft-Weg-Diagramms der Prüfung. Die in  $\chi$  (2.57) bzw.  $\Gamma$  (2.58) eingehenden Materialkennwerte  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  und  $G_{13}$  haben nur geringen Einfluss auf  $E_{1f}$ , sodass hier laut ASTM D6671 Literaturwerte verwendet werden können. Laut ASTM D6671 darf dabei der *Out-of-Plane* Schubmodul  $G_{13}$  gleich dem *In-Plane* Schubmodul  $G_{12}$  gesetzt werden, falls  $G_{13}$  nicht bekannt ist.

Die *Mode I* und *Mode II*-Anteile  $G_I$  und  $G_{II}$  an der gesamten Energiefreisetzungsrate  $G_{MMB}^{Test} = G = G_I + G_{II}$  lassen sich dann wie folgt bestimmen [243, 257, 258]:

$$G_I = \frac{12F^2(3c - L)^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}}(a + \chi h)^2 \quad (2.62)$$

$$G_{II} = \frac{9F^2(c + L)^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}}(a + 0,42\chi h)^2 \quad (2.63)$$

Die kritische Versagenslast  $F = F_c$ , bei der Delaminationswachstum erstmalig einsetzt und somit zur Bestimmung der Bruchzähigkeit verwendet wird, wurde analog zu den ENF-Versuchen mittels begleitender DIC-Analyse bestimmt. Hierzu sind in Abbildung 2.47 exemplarische Kraft-Weg-Diagramme unterschiedlich oberflächenmodifizierter CFK/Stahl-Sandwich-Prüfkörper bei verschiedenen  $G_{II}/G$ -Verhältnissen gezeigt.

---

<sup>24</sup> Der in Revision ASTM D6671/D6671M-13 zur Berechnung von  $E_{1f}$  angegebene Zusammenhang ist fehlerbehaftet. Dieser würde im vorliegenden Fall dazu führen, dass die  $G$ -Werte um etwa den Faktor 4 zu gering berechnet werden. Aus diesem Grund sollten die vorhergehenden Revisionen -01 oder -06 bzw. REEDER [252] herangezogen werden. Die überarbeitete Version -13e1 (*editorial change*) sollte wiederum den korrekten Zusammenhang enthalten.

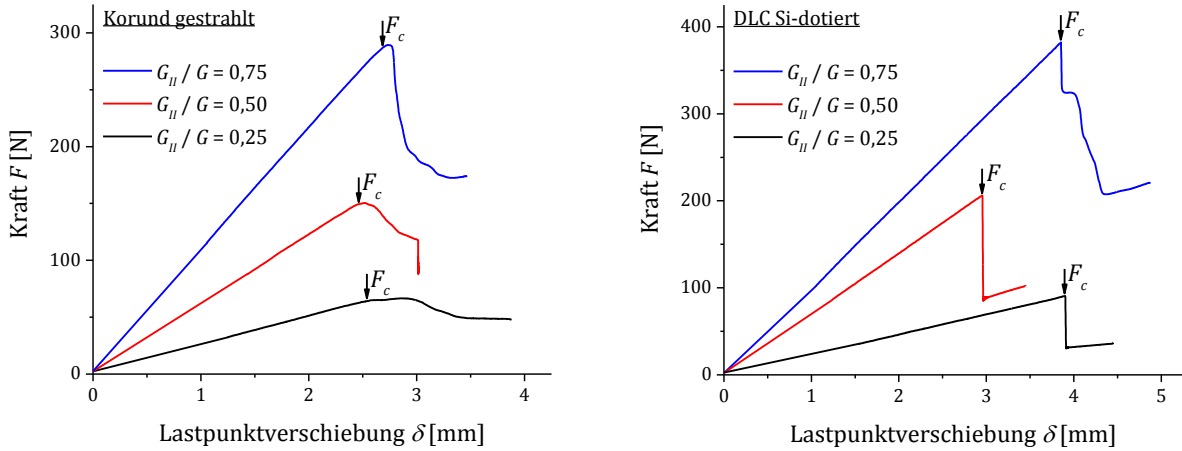


Abbildung 2.47: Exemplarische Kraft-Weg-Diagramme unterschiedlich oberflächenmodifizierter CFK/Stahl-Sandwich-Prüfkörper bei verschiedenen  $G_{II}/G$ -Verhältnissen: Die korundgestrahlte Stahloberfläche zeigt duktileres Versagensverhalten (links), die DLC:Si-beschichtete Stahloberfläche zeigt sprödes Versagensverhalten (rechts). Die Initiierung des Risswachstums bei der kritischen Last  $F_c$  wurde stets mittels DIC-Analyse bestimmt.

Da der Hebelarm auf dem Prüfkörper aufliegt und von diesem getragen wird, muss für den Fall, dass die Gewichtskraft  $F_g$  des Hebelarms mehr als 3 % der Versagenslast  $F = F_c$  beträgt, eine Korrektur erfolgen. Hierzu wird der Abstand  $c_g$  zwischen dem oberen, mittleren Auflager und dem Schwerpunkt des Hebelarms benötigt.  $G_I$  und  $G_{II}$  lassen sich dann wie folgt bestimmen:

$$G_I = \frac{12[F(3c - L) + F_g(3c_g - L)]^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}} (a + \chi h)^2 \quad (2.64)$$

$$G_{II} = \frac{9[F(c + L) + F_g(c_g + L)]^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}} (a + 0,42\chi h)^2 \quad (2.65)$$

Da im experimentellen Teil dieser Arbeit stets dafür Sorge getragen wurde, dass der Schwerpunkt des Hebelarms sich exakt über dem Auflager befindet, gilt  $c_g = 0$ .

Durch die Korrektur des Hebelarmgewichts ergibt sich auch eine Korrektur für die wählende Hebelarmlänge  $c$ . Diese ist dann über eine Abschätzung der kritischen Last  $F_{c,est}$  anzupassen:

$$c = \left(1 + \frac{F_g}{F_{c,est}}\right) \frac{12\beta^2 + 3\alpha + 8\sqrt{3\alpha}}{36\beta^2 - 3\alpha} L - \frac{F_g}{F_{c,est}} c_g \quad (2.66)$$

Im experimentellen Teil dieser Arbeit erfolgte keine Korrektur der Hebelarmlänge nach Zusammenhang (2.66), da eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen bei jeweils drei  $G_{II}/G$ -Verhältnissen untersucht wurde. Eine vorhergehende Abschätzung von  $F_{c,est}$  war damit ohne größeren experimentellen Mehraufwand nicht möglich. Somit bewirkt die Gewichtskraft des Hebelarms  $F_g$  mit  $c_g = 0$  auch eine Änderung der  $G_{II}/G$ -Verhältnisse zu größeren *Mode II*-Anteilen.

Die Berechnung der Energiefreisetzungsrates beruht auf der Annahme linear-elastischen Verhaltens. Wird die Lastpunktverschiebung  $\delta$  sehr groß, was bei Materialien mit sehr hoher Bruchzähigkeit der Fall sein kann, so übersteigt der Fehler aufgrund von Nichtlinearitäten den Wert von 5 %. Es soll deshalb abschließend überprüft werden, ob die Lastpunktverschiebung  $\delta$  den Wert  $\delta_{max}$  überschreitet:

$$\delta_{max} = L \left( 0,27 - 0,06 \frac{G_{II}}{G} \right) \quad (2.67)$$

Bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\delta_{max}$  im Allgemeinen deutlich unterschritten, sodass der Fehler aufgrund von Nichtlinearitäten als gering zu erachten ist.

### 2.3.2. Berücksichtigung des Laminataufbaus

Wie bereits erwähnt, wird bei der Kennwertermittlung nach den entsprechenden Normen der spezifische Laminataufbau der CFK/Stahl-Laminat implizit vernachlässigt: Sie werden als monolithische und symmetrisch versagende CFK-Prüfkörper mit Rissausbreitung in der Mittelebene angesehen. Dies ist für eine sehr dünne Schicht in der Mittelebene des Laminats nach SUO-HUTCHINSON [187] zulässig. Der Einfluss des realen Laminataufbaus soll in diesem Unterkapitel abgeschätzt werden.

#### 2.3.2.1. Laminataufbau beim ILSS-Test

Zur Bestimmung von  $\tau_{ILSS}$  einer CFK/Stahl-Grenzfläche wurden symmetrische CFK/Stahl-Laminat mit dem Lagenaufbau [0<sub>5</sub>/Stahlfolie/0<sub>5</sub>] verwendet. Die Prüfkörper weisen mit der in der Mittelebene einlaminierter 0,1 mm dicken Stahlfolie eine resultierende Gesamtdicke von  $h = 2,4$  mm auf (siehe Abbildung 2.29). Für den untersuchten symmetrischen Sandwich-Biegeprüfkörper muss zunächst die Biegesteifigkeit  $D$  pro Einheitsbreite des Querschnitts ermittelt werden [259]:

$$\begin{aligned}
 D &= \int E z^2 dz = 2 \frac{E_{CFK} t_{CFK}^3}{12} + 2 E_{CFK} t_{CFK} \left( \frac{t_S + t_{CFK}}{2} \right)^2 + \frac{E_S t_S^3}{12} \\
 &= 2 \frac{E_{CFK} t_{CFK}^3}{12} + \frac{E_{CFK} t_{CFK} (t_S + t_{CFK})^2}{2} + \frac{E_S t_S^3}{12} = 2D_{CFK} + D_0 + D_S
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

Dabei sind  $E_{CFK}$  und  $E_S$  die Elastizitätsmoduln längs des Prüfkörpers ( $x$ -Richtung) von CFK und Stahl,  $t_{CFK}$  und  $t_S$  sind die Dicken der Einzelschichten.

Die Schubspannungen in den CFK-Schichten und der Stahllage des symmetrischen Sandwichs errechnen sich bei Drei-Punkt-Biegung wie folgt (Abbildung 2.48):

$$\tau_{CFK}(z) = \frac{1}{2} \cdot \frac{F}{D_0 + 2D_{CFK}} \cdot \frac{E_{CFK}}{2} \left( \frac{t_S^2}{4} + t_S t_{CFK} + t_{CFK}^2 - z^2 \right) \tag{2.69}$$

$$\tau_S(z) = \frac{1}{2} \cdot \frac{F}{D} \cdot \left[ \frac{E_{CFK} t_{CFK} (t_S + t_{CFK})}{2} + \frac{E_S}{2} \left( \frac{t_S^2}{4} - z^2 \right) \right] \tag{2.70}$$

Die Schubbeanspruchung der jeweiligen CFK/Stahl-Grenzfläche beträgt dann:

$$\tau_{GF} = \tau_{S,min} = \tau_{CFK,max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{F}{D} \cdot \frac{E_{CFK} t_{CFK} (t_S + t_{CFK})}{2} \tag{2.71}$$

Für den im experimentellen Teil dieser Arbeit untersuchten Laminataufbau ergibt sich mit  $E_{CFK} = 129,0$  MPa,  $E_S = 172,1$  MPa (Tabelle 2.3, S. 85),  $t_{CFK} = 1,15$  mm,  $t_S = 0,1$  mm:

$$\frac{\tau_{GF}}{\tau_{max}} = \frac{E_{CFK} t_{CFK} (t_S + t_{CFK})}{E_{CFK} t_{CFK} (t_S + t_{CFK}) + E_S \frac{t_S^2}{4}} \approx 0,9977 \approx 1 \tag{2.72}$$

Somit kann bei Verwendung einer im Vergleich zur Prüfkörperdicke hinreichend dünnen Stahlfolie davon ausgegangen werden, dass die beiden CFK/Stahl-Grenzflächen aufgrund der parabelförmigen Schubspannungsverteilung in sehr guter Näherung im Bereich der maximalen vorherrschenden Schubspannung liegen und somit das Versagen an einer der beiden Grenzflächen initiiert [235] (Abbildung 2.48):

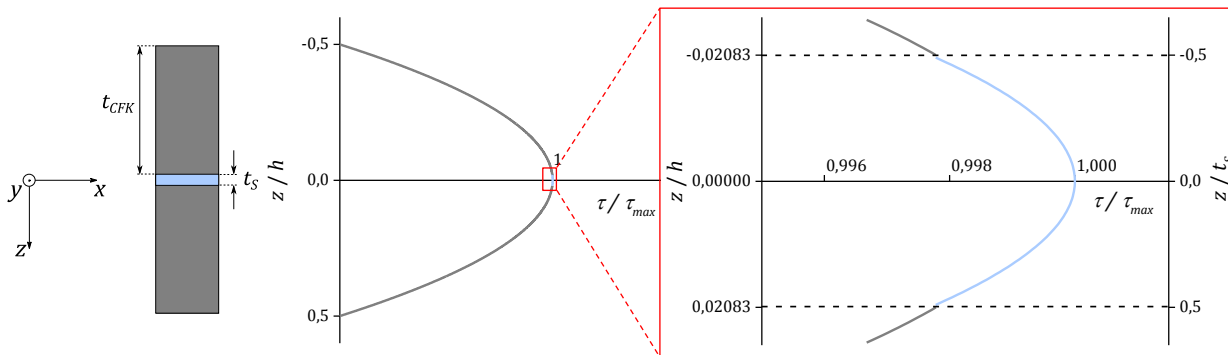


Abbildung 2.48: Schubspannungsverteilung eines Sandwich-ILSS-Prüfkörpers

### 2.3.2.2. Laminataufbau bei bruchmechanischen Tests

Makroskopisch betrachtet weisen die untersuchten CFK/Stahl-Lamine einen symmetrischen Lagenaufbau auf, jedoch erfolgt die Trennung an einer der beiden CFK/Stahl-Grenzflächen. Der Einfluss der dabei entstehenden Asymmetrie kann bei den bruchmechanischen Prüfverfahren – wie in Anhang A.1 (S. 161) erfolgt – durch Anwendung der klassischen Balkentheorie abgeschätzt werden, indem die Prüfkörperrnachgiebigkeit (engl. *Compliance*) analytisch berechnet statt experimentell bestimmt wird.

Dieses Vorgehen führt jedoch üblicherweise zu einer deutlichen Unterschätzung der Nachgiebigkeit und damit der Energiefreisetzungsrate, da bei Anwendung der klassischen Balkentheorie verschiedene Einflussfaktoren unberücksichtigt bleiben [260–265]. Unberücksichtigt bleiben hierbei Scherverformung und Querkontraktion der Biegebalken sowie die Rotation der Biegebalken [240] im Bereich der Risspitze. Weiter wird davon ausgegangen, dass das Prinzip von SAINT-VENANT erfüllt ist [260]. Darüber hinaus stützt sich das Vorgehen auf die genaue Kenntnis der Elastizitätsmoduln der Verbundpartner. Aufgrund gestörter oder gar gänzlich unterbundener Matrixpermeation in Dickenrichtung während des Aushärteprozesses der CFK/Stahl-Lamine muss davon ausgegangen werden, dass der Elastizitätsmodul des CFK im Verbund durch den höheren Harzanteil real geringer ist, als der mittels Zugversuchen für reines CFK ermittelte und folglich den analytischen Betrachtungen zugrunde gelegte Wert.

In der Literatur [260, 261] wird eine Unterschätzung der Nachgiebigkeit und damit der Energiefreisetzungsrate von 20 – 40 % im Vergleich zu experimentell gemessenen oder durch FE-Simulationen bestimmten Werten genannt, wenn die Nachgiebigkeit mittels der klassischen Balkentheorie analytisch bestimmt wird. Abweichungen dieser Größenordnung wurden auch für die innerhalb dieser Arbeit angestellten Untersuchungen beobachtet. Tabelle 2.2 zeigt exemplarisch die Unterschätzung der



Energiefreisetzungsrate, die sich bei Berechnung der Prüfkörpernachgiebigkeit unter Anwendung der Balkentheorie ( $G^{BT,calc}$ ) im Vergleich zur experimentellen Ermittlung ( $G^{Test}$ ) bei monolithischen CFK-Prüfkörpern ergibt:

Prüfmethode	<i>Mode Mixity</i> [-]	$G^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G^{BT,calc}$ [J/m <sup>2</sup> ]	Unterschätzung [%]
DCB	0,000	318	225	29,2
MMB	0,291	489	336	31,3
MMB	0,538	811	582	28,2
MMB	0,776	1363	956	29,9
ENF	1,000	1490	1147	23,0

Tabelle 2.2: Unterschätzung der Energiefreisetzungsrate für monolithische und symmetrische CFK-Prüfkörper bei Ermittlung der Prüfkörpernachgiebigkeit nach der Balkentheorie

Für Laminat mit hohem Grad der Inhomogenität und Asymmetrie<sup>25</sup> bestehen Bestrebungen [266–270], die Nachgiebigkeit analytisch exakt zu berechnen. Bei den hier untersuchten Laminaten wird jedoch im Folgenden davon ausgegangen, dass die experimentelle Bestimmung der Nachgiebigkeit mittels den in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Methoden den realen Prüfkörper zutreffender beschreibt, als dies analytisch unter Berücksichtigung der genannten Effekte gewährleistet wäre [265, 271]. So empfehlen auch YOKOZEKI et al. [256] bei der Berücksichtigung thermisch induzierter Eigenspannungen (siehe nachfolgendes Kapitel 2.3.3) diejenigen Werte für die Energiefreisetzungsrate, welche auf Basis experimentell ermittelter Nachgiebigkeiten bestimmt wurden, als Grundlage zur weiteren Betrachtung heranzuziehen. Letztlich beruhen die bruchmechanischen Prüfverfahren stets auf der Betrachtung der Energiebilanz zwischen elastischer Energie, welche im Prüfkörper gespeichert bleibt, und der Energie, die zur Erzeugung der Rissfläche aufgewendet wird. So wird hier davon ausgegangen, dass die Gesamtenergiefreisetzungsrate unabhängig vom Laminataufbau experimentell richtig bestimmt wird. Es ergibt sich jedoch aufgrund des Laminataufbaus eine abweichende *Mode Mixity*. Die Betrachtung mittels einfacher Balkentheorie ermöglicht diesbezüglich eine erste Abschätzung. Wie in Anhang A.1 (S. 161) gezeigt, besteht beim hier untersuchten Laminataufbau aufgrund der unterschiedlichen Biegesteifigkeiten des oberen und unteren Biegebalkens bei DCB-Tests ein sehr geringer *Mode II*-Beitrag von typischerweise  $G_{II}/G \approx 0,0025$ . Dies deckt sich mit experimentellen Untersuchungen in [265]. Bei MMB-Tests erhöht sich das  $G_{II}/G$ -Verhältnis deutlich um etwa 10 bis 13 % bezogen auf das angestrebte, durch die Hebelverhältnisse gegebene

<sup>25</sup> beispielsweise Sandwich-Laminat mit dickem, nachgiebigem Kern aus Polymerschäum oder Honeycomb-Strukturen mit vergleichsweise dünnen, steifen Deckschichten

$G_{II}/G$ -Verhältnis. Die jeweiligen exakten Werte werden im experimentellen Teil dieser Arbeit gegeben. Bezüglich der ENF-Tests wird davon ausgegangen, dass sich keine bzw. lediglich eine vernachlässigbar kleine *Mode I*-Komponente ergibt [265].

### 2.3.3. Berücksichtigung thermisch induzierter Eigenspannungen

Wie im experimentellen Teil dieser Arbeit detailliert beschrieben, werden die aus CFK-*Prepregs* und Stahlfolie bestehenden Lamine durch einen *Co-Curing*-Prozess hergestellt. Dabei können neben einem Autoklaven auch Heizpressen oder herkömmliche Öfen ohne Druckbeaufschlagung verwendet werden. In letzterem Fall wird die zur Kompaktierung des Laminats nötige Druckbeaufschlagung durch Verwendung einer Vakuumfolie und Anlegen eines Vakuums realisiert. Die Vernetzung erfolgt bei erhöhter Temperatur, weshalb sich beim anschließenden Abkühlen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. *Coefficients of Thermal Expansion*, CTEs) und Steifigkeiten der kombinierten Werkstoffe thermisch induzierte, intrinsische Spannungen bzw. Eigenspannungen aufbauen. Insbesondere in UD-CFK-Schichten werden dabei hohe Druckeigenspannungen in Faserrichtung ( $0^\circ$ -Richtung) sowie Zugeigenspannungen im Metall generiert. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Steifigkeit von CFK in  $0^\circ$ -Richtung  $E_1$  sowie den im Vergleich zu Metallen sehr kleinen bzw. teils sogar negativen CTE in  $0^\circ$ -Richtung  $\alpha_1$  (Tabelle 2.3) [237]. Diese thermisch induzierten Eigenspannungen bewirken eine *intrinsische* Energiefreisetzungsrate, welche an der Grenzfläche des Verbunds real ohne äußerlich aufgebrachte Kräfte existiert und bei der Trennung eliminiert wird [256]. Experimentell ist diese *intrinsische* Energiefreisetzungsrate nicht direkt zugänglich, kann jedoch auf Grundlage der klassischen Laminattheorie ermittelt werden.

Um den Einfluss thermisch induzierter Eigenspannungen auf die mittels DCB-, ENF- und MMB-Tests ermittelten Energiefreisetzungsraten zu bestimmen, müssen die CTEs der Verbundpartner und die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  bekannt sein:

$$CTE(T) = \alpha + 2 \cdot \beta \cdot (T - 293 \text{ K}) \quad (2.73)$$

$$\Delta T = T - T_0 \quad (2.74)$$

Zur Vereinfachung können dabei die CTEs im betrachteten Temperaturintervall in guter Näherung als linear angenommen werden ( $\beta = 0$ ). Ebenfalls wird hier die Orthotropie der kaltgewalzten Edelstahlfolie hinsichtlich der CTEs vernachlässigt ( $\alpha_1 \approx \alpha_2$ ).

Der Schubmodul der Edelstahlfolie wurde über folgende Beziehung bestimmt:

$$G_{12} = \frac{E_1}{2(1 + \nu_{12})} \quad (2.75)$$

Werkstoff	$E_1$ [GPa]	$E_2$ [GPa]	$\nu_{12}$ [-]	$G_{12}$ [GPa]	$CTE_1 \approx \alpha_1$ [10 <sup>-6</sup> / K]	$CTE_2 \approx \alpha_2$ [10 <sup>-6</sup> / K]
1.4301 (X5CrNi18-10)	172,1	197,9	0,31	65,6	16,0(*)	16,0(*)
CE 1250-230-39	129,0	6,9	0,33	6,1	0,3(**)	30,0(**)

Tabelle 2.3: Kennwerte der verwendeten Werkstoffe: Kaltgewalzte Edelstahlfolie 1.4301 und UD-CFK-Prepreg SGL Sigrafil® CE 1250-230-39.  $E_1$ ,  $E_2$  und  $\nu_{12}$  wurden jeweils durch Zugversuche<sup>26</sup> längs- und quer zur Faser- bzw. Walzrichtung im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A ermittelt. Für die CTEs wurde auf Literaturwerte zurückgegriffen: (\*) von 20 °C bis 100 °C [272], (\*\*) [273]. Die orthotrope Temperatureausdehnung der kaltgewalzten Stahlfolie wird vernachlässigt.

Die physikalisch sinnvolle Wahl der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen spannungsfreier Temperatur  $T_0$  und der Temperatur  $T$  im Einsatz bzw. bei der Prüfung wird extensiv von BOTH [237] diskutiert:

- Annahme:  $T_0 = T_{cure}$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass der spannungsfreie Zustand bei  $T_{cure}$ , also der höchsten beim Aushärtezyklus aufgebrachten Temperatur vorliegt. Dieser Zyklus ist in der Regel so abgestimmt, dass eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$  und ein hoher Vernetzungsgrad erreicht werden, wodurch die thermomechanischen Eigenschaften optimiert werden. Eine hohe  $T_g$  ist erstrebenswert, da  $T_g$  den energieelastischen, spröden vom entropieelastischen, duktilen Bereich des Duroplasten trennt. So kann davon ausgegangen werden, dass sich die Tragfähigkeit des Epoxidharzes beim Abkühlen nach dem Aushärtezyklus unterhalb  $T_g$  einstellt und somit thermisch induzierte Eigenspannungen aufgebaut werden. Da bei Epoxidharzen  $T_g$  üblicherweise nahe an  $T_{cure}$  liegt, ist die Abschätzung  $T_0 = T_{cure}$  nach [237] zumeist eine hinreichend gute Abschätzung.

- Annahme:  $T_0 = T_g$

Ist  $T_g$  durch Herstellerangaben bekannt oder mittels DSC (engl. *Differential Scanning Calorimetry*) oder DMA (engl. *Dynamic Mechanical Analysis*) bestimmt worden, stellt die Annahme  $T_0 = T_g$  aus bereits genannten Gründen die bessere Abschätzung dar.

<sup>26</sup> Zugversuch UD-CFK 0° nach DIN 2561; UD-CFK 90° nach DIN 2597; Metallfolie nach ASTM E345

Jedoch ist ein linearer Aufbau der thermischen Eigenspannungen beim Abkühlen unterhalb  $T_g$  noch nicht anzunehmen, da im Glasübergangsbereich noch Molekümlagerungsprozesse stattfinden [237].

➤ Annahme:  $T_0 = \frac{2}{3}T_g$

Diese Annahme beruht nach [237] auf empirischen Erfahrungswerten von CUNTZE. Sie ist jedoch physikalisch nicht belegt und stellt zumeist den am wenigsten konservativen Fall dar.

➤ Annahme:  $T_0 = T_{g,onset} - 20 \text{ K}$

Ein linearer Aufbau der thermischen Eigenspannungen kann nach SCHÜRMAN [1] ab einer bestimmten Temperatur unterhalb des Glasübergangsbereiches, also unterhalb von  $T_{g,onset}$ , angenommen werden. Konkret wird hier  $T_0 = T_{g,onset} - 20 \text{ K}$  empfohlen. Diese Temperatur liegt üblicherweise außerhalb des Glasübergangsintervalls im energieelastischen Bereich, sodass das Epoxidharz die auftretenden Kräfte voll zwischen Fasern und Metall übertragen kann. BOTH [237] spricht sich aufgrund der physikalischen Sinnhaftigkeit für diese Annahme aus, sodass auch in der vorliegenden Arbeit dieser Empfehlung nachgegangen wird.

Die entsprechenden Temperaturen wurden für das verwendete *Prepreg* mittels DSC-Messungen an drei Proben zu  $T_g = (118,3 \pm 2,1) \text{ °C}$  und  $T_{g,onset} = (103,7 \pm 2,5) \text{ °C}$  bestimmt. Für die Abschätzung des Einflusses thermisch induzierter Eigenspannungen auf die mittels DCB, ENF und MMB-Tests bei Raumtemperatur  $RT$  ermittelten Energiefreisetzungsraten wird deshalb folgendes Temperaturintervall  $\Delta T$  verwendet:

$$\Delta T = T - (T_{g,onset} - 20 \text{ K}) = -60,7 \text{ K} \quad (2.76)$$

BOTH [237] führte bereits ähnliche Untersuchungen an Hybridlaminaten mit abweichendem Lagenaufbau aus, um dort den Einfluss thermisch induzierter Eigenspannungen auf die mittels DCB und ENF-Tests ermittelten *Mode I*- und *Mode II*-Energiefreisetzungsraten zu quantifizieren. Die Grundlage hierzu liefert NAIRN [274], welcher die theoretischen Hintergründe zur Bestimmung der Gesamtenergiefreisetzungsrates  $G^{tot}$  eines beliebig aufgespaltenen Mehrschichtverbunds (Abbildung 2.49) erarbeitete. YOKOZEKI et al. [256] wendeten die von NAIRN [274] erarbeiteten, allgemeingültig formulierten Zusammenhänge auf DCB-, ENF- und MMB-Prüfkörper an.

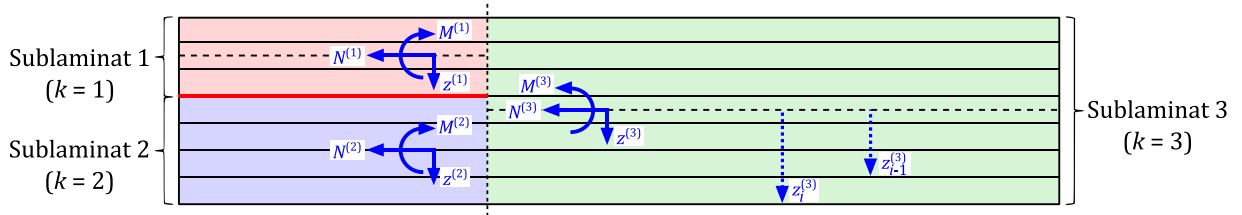


Abbildung 2.49: Schematische Darstellung eines beliebig aufgespaltenen Mehrschichtverbunds nach [274]. Der Riss befindet sich zwischen Sublaminat 1 und Sublaminat 2.

Die Gesamtenergiefreisetzungsrates  $G^{tot}$  eines beliebig aufgespaltenen Mehrschichtverbunds ist nach NAIRN [274] im allgemeinen Fall gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 G^{tot} = & \frac{1}{2b} \left[ C_{\kappa}^{(1)} (M^{(1)})^2 + C_{\kappa}^{(2)} (M^{(2)})^2 - C_{\kappa}^{(3)} (M^{(3)})^2 + C_{\varepsilon}^{(1)} (N^{(1)})^2 + C_{\varepsilon}^{(2)} (N^{(2)})^2 \right. \\
 & \left. - C_{\varepsilon}^{(3)} (N^{(3)})^2 + 2D^{(1)} M^{(1)} N^{(1)} + 2D^{(2)} M^{(2)} N^{(2)} - 2D^{(3)} M^{(3)} N^{(3)} \right] \\
 & + \frac{\Delta T}{b} \left( \alpha_{\kappa}^{(1)} M^{(1)} + \alpha_{\kappa}^{(2)} M^{(2)} - \alpha_{\kappa}^{(3)} M^{(3)} + \alpha_{\varepsilon}^{(1)} N^{(1)} + \alpha_{\varepsilon}^{(2)} N^{(2)} - \alpha_{\varepsilon}^{(3)} N^{(3)} \right) \\
 & + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} + I^{(2)} - I^{(3)})
 \end{aligned} \tag{2.77}$$

Grundlage der Betrachtung bildet das Momenten- und Kräftegleichgewicht in der Umgebung der Risspitze. Der erste Term von Zusammenhang (2.77) stellt den *rein extrinsischen* Beitrag dar, welcher die aus mechanischen Querkräften resultierenden Momente  $M^{(k)}$  und Axialkräfte  $N^{(k)}$  im jeweiligen Sublaminat  $k$  umfasst.<sup>27</sup> Der zweite Term beschreibt die Kopplung<sup>28</sup> *extrinsischer* Momente und Axialkräfte mit den *intrinsischen*, thermisch induzierten Eigenspannungen. Der dritte Term umfasst die *rein intrinsischen* Beiträge, also die aus den thermisch induzierten Eigenspannungen resultierenden *Mode I*- und *Mode II*-Beiträge in der Umgebung der Risspitze. Da diese sich wechselseitig beeinflussen, können sie im Allgemeinen analytisch nicht vollständig getrennt werden [274]. Sie stellen jedoch für die hier untersuchten Laminat verhältnismäßig kleine Beiträge dar.

<sup>27</sup> Diese Beiträge entsprechen den auf Grundlage der Balkentheorie ermittelten Energiefreisetzungsrates. Siehe hierzu Anhang A.1.

<sup>28</sup> Wie im Folgenden noch gezeigt wird, ist die Kopplung *intrinsischer* und *extrinsischer* Beiträge maßgeblich verantwortlich für den systemischen Fehler, der sich bei Nichtbeachtung der thermisch induzierten Eigenspannungen bei der Ermittlung der Energiefreisetzungsrates mittels DCB-, ENF- und MMB-Tests ergibt.

$C_\varepsilon^{(k)}$  und  $C_\kappa^{(k)}$  sind die Dehn- und Biegnachgiebigkeiten in der Mittelebene des jeweiligen Sublaminats  $k$ ,  $D^{(k)}$  sind die Koppelnachgiebigkeiten,  $\alpha_\kappa^{(k)}$  und  $\alpha_\varepsilon^{(k)}$  sind die Krümmungs- und axialen thermischen Expansionskoeffizienten [256]:

$$\text{Dehnnachgiebigkeiten:} \quad C_\varepsilon^{(k)} = \frac{D_{11}^{(k)}}{A_{11}^{(k)} D_{11}^{(k)} - (B_{11}^{(k)})^2} \quad (2.78)$$

$$\text{Biegnachgiebigkeiten:} \quad C_\kappa^{(k)} = \frac{A_{11}^{(k)}}{A_{11}^{(k)} D_{11}^{(k)} - (B_{11}^{(k)})^2} \quad (2.79)$$

$$\text{Koppelnachgiebigkeiten:} \quad D^{(k)} = \frac{-B_{11}^{(k)}}{A_{11}^{(k)} D_{11}^{(k)} - (B_{11}^{(k)})^2} \quad (2.80)$$

$$\text{Expansionskoeff. (axial):} \quad \alpha_\varepsilon^{(k)} = \frac{D_{11}^{(k)} N_T^{(k)} - B_{11}^{(k)} M_T^{(k)}}{A_{11}^{(k)} D_{11}^{(k)} - (B_{11}^{(k)})^2} \quad (2.81)$$

$$\text{Expansionskoeff. (Krümmung):} \quad \alpha_\kappa^{(k)} = \frac{A_{11}^{(k)} M_T^{(k)} - B_{11}^{(k)} N_T^{(k)}}{A_{11}^{(k)} D_{11}^{(k)} - (B_{11}^{(k)})^2} \quad (2.82)$$

mit:

$$A_{11}^{(k)} = b \sum_i E_i^{(k)} (z_i^{(k)} - z_{i-1}^{(k)}) \quad (2.83)$$

$$B_{11}^{(k)} = \frac{1}{2} b \sum_i E_i^{(k)} [(z_i^{(k)})^2 - (z_{i-1}^{(k)})^2] \quad (2.84)$$

$$D_{11}^{(k)} = \frac{1}{3} b \sum_i E_i^{(k)} [(z_i^{(k)})^3 - (z_{i-1}^{(k)})^3] \quad (2.85)$$

Die Werte  $E_i^{(k)}$  stehen für die Elastizitätsmoduln jeder Einzelschicht  $i$  in Längsrichtung (siehe Tabelle 2.3) und  $z_i^{(k)}$  für deren Koordinaten in Dickenrichtung, deren Ursprung sich in der Mittelebene des jeweiligen Sublaminats  $k$  befindet (Abbildung 2.49). Die Werte  $I^{(k)}$  werden über folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$I^{(k)} = N_T^{(k)} \alpha_\varepsilon^{(k)} + M_T^{(k)} \alpha_\kappa^{(k)} - b \sum_i E_i^{(k)} (\alpha_i^{(k)})^2 t_i^{(k)} \quad (2.86)$$

Dabei sind  $\alpha_i^{(k)}$  die CTEs in Längsrichtung jeder Einzelschicht des jeweiligen Sublaminats  $k$  (siehe Tabelle 2.3),  $t_i$  deren Dicken und  $N_T^{(k)}$  und  $M_T^{(k)}$  die resultierenden thermischen Axialkräfte und Momente:

$$N_T^{(k)} = b \sum_i E_i^{(k)} \alpha_i^{(k)} (z_i^{(k)} - z_{i-1}^{(k)}) \quad (2.87)$$

$$M_T^{(k)} = \frac{1}{2} b \sum_i E_i^{(k)} \alpha_i^{(k)} \left[ (z_i^{(k)})^2 - (z_{i-1}^{(k)})^2 \right] \quad (2.88)$$

Für eine konservative Betrachtung wird der Empfehlung von SCHÜRMANN [1] gefolgt und  $\Delta T$  gemäß Zusammenhang (2.76) gewählt.

### 2.3.3.1. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim ILSS-Test

Aus thermisch induzierten Eigenspannungen bedingt sich eine reale Verminderung der Verbindungsfestigkeit. Bei den bruchmechanischen Prüfverfahren, bei denen Prüfkörper mit existierendem Grenzflächenriss betrachtet werden, wird dies durch den *rein intrinsischen* Beitrag in Zusammenhang (2.77) nach NAIRN [274] erfasst.

Bei ILSS-Prüfkörpern vereinfacht sich die Betrachtung maßgeblich. Hier verursachen die thermisch induzierten Eigenspannungen aufgrund des symmetrischen Laminataufbaus lediglich eine real existierende, *intrinsische* Schubspannung  $\tau_i$  an der CFK/Stahl-Grenzfläche. Im Folgenden erfolgt eine Abschätzung, um welchen Beitrag diese die Verbindungsfestigkeit reduzieren. Dazu genügt es aufgrund der Symmetrie, die obere Hälfte des ILSS-Prüfkörpers zu betrachten:

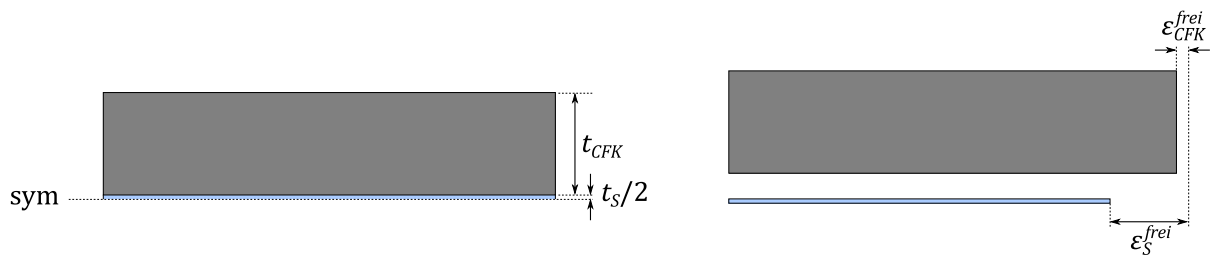


Abbildung 2.50: Schematische Darstellung der oberen Hälfte des ILSS-Prüfkörpers. Rechts dargestellt sind die Längenänderungen, die sich für  $\Delta T < 0$  aufgrund der thermischen Ausdehnung für freie Einzelschichten ergeben würden.

Wären die CFK- und Stahl-Einzelschichten nicht adhäsiv verbunden, so würden sich folgende Längenänderungen aufgrund der thermischen Ausdehnung ergeben:

$$\varepsilon_{CFK}^{frei} = \alpha_{CFK} \Delta T \quad \text{und} \quad \varepsilon_S^{frei} = \alpha_S \Delta T \quad (2.89)$$

Die Längenänderung des adhäsiven Verbunds  $\varepsilon_V$ , also des ILSS-Prüfkörpers, lässt sich ebenfalls bestimmen:

$$\varepsilon_V = \frac{\alpha_{CFK} E_{CFK} A_{CFK} + \alpha_S E_S A_S}{E_V (A_{CFK} + A_S)} \Delta T \quad (2.90)$$

Dabei sind  $A_{CFK}$  und  $A_S$  die jeweiligen Querschnittsflächen und  $E_V$  der resultierende Elastizitätsmodul des Verbunds:

$$E_V = \frac{E_{CFK} A_{CFK} + E_S A_S}{A_{CFK} + A_S} \quad (2.91)$$

Die in den Einzelschichten des Verbunds bestehenden Spannungen lassen sich dann wie folgt darstellen:

$$\sigma_{CFK} = (\varepsilon_V - \varepsilon_{CFK}^{frei}) E_{CFK} \quad (2.92)$$

$$\sigma_S = (\varepsilon_V - \varepsilon_S^{frei}) E_S \quad (2.93)$$

Es besteht also bei  $\Delta T < 0$  eine Druckspannung in der CFK- und eine Zugspannung in der Stahl-Einzellage. Dieser Spannungszustand könnte auch durch entsprechende *extrinsische*, betragsmäßig gleiche aber entgegengesetzt gerichtete Axialkräfte  $F_{CFK}$  und  $F_S$  auf die Einzellagen hervorgerufen werden. Die *intrinsische* Schubspannung an der Grenzfläche ergibt sich dann aus deren Differenz, bezogen auf die Grenzfläche:

$$\tau_i = \frac{F_S - F_{CFK}}{A_{GF}} = \frac{2F_S}{A_{GF}} = \frac{2\sigma_S A_S}{A_{GF}} = \frac{2\sigma_S A_S}{lb} \quad (2.94)$$

Für den untersuchten Laminataufbau ergibt sich mit den Werten aus Tabelle 2.3, mit den typischen ILSS-Prüfkörperabmessungen und einer entsprechend (2.76) angenommenen Temperaturdifferenz  $\Delta T = -60,7$  K eine *intrinsische* Schubspannung von  $\tau_i = 0,76$  MPa. Diese Schubspannung existiert real und vermindert die messbare Verbindungsfestigkeit. Vergleicht man die *intrinsische* Schubspannung mit den typischerweise ermittelten  $\tau_{ILSS}$  (Kap. 3.3.1), so stellt man fest, dass diese nur einem kleinen Beitrag von typischerweise weniger als 2 % entspricht, was bei ILSS-Tests im Bereich der Messungenauigkeit liegt. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass die *intrinsische* Schubspannung über einen gewissen Grenzschichtbereich in z-Richtung relaxiert. An dieser Stelle soll unbedingt darauf hingewiesen werden, dass nach dieser Abschätzung (Gleichung (2.93))





Der Index  $DCB, c$  kennzeichnet dabei den *kritischen* Zustand, also den Ersteinsatz des Risswachstums bei der während des DCB-Tests aufgebrauchten Kraft  $F_c$ .

Der erste Term von Zusammenhang (2.99) stellt dabei den mechanischen Anteil an der Energiefreisetzungsrates dar, während der zweite und dritte Term thermische Einflüsse beschreiben. Nach YOKOZEKI et al. [256] und wie in Kap. 2.3.2.2 diskutiert empfiehlt es sich nun, die aus Versuchen ermittelten Energiefreisetzungsrates  $G_{DCB,c}^{Test}$  für den mechanischen Anteil zu verwenden.<sup>29</sup> Daraus ergibt sich für die *wahre* Energiefreisetzungsrates:

$$G_{DCB,c}^{tot} = G_{DCB,c}^{Test} + \frac{F_c \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \quad (2.100)$$

Anschaulich lässt sich dies folgendermaßen erklären: Die thermisch induzierten Eigenspannungen bewirken beim untersuchten Laminataufbau und  $\Delta T < 0$  eine rissschließende Kraft zwischen Sublaminat 1 und 2, also einen Kraftbeitrag, der der äußerlich beim DCB-Test aufgebrauchten Kraft entgegen wirkt. Wird dies nicht beachtet, so wird die Energiefreisetzungsrates fälschlicherweise zu hoch bestimmt.

Der dritte Term in Zusammenhang (2.100), der den *rein intrinsischen* Beitrag in der Umgebung der Risspitze beschreibt, beinhaltet bei genauerer Betrachtung von (2.86) sowohl Komponenten, die eindeutig als *Mode I*- bzw. *Mode II*-Komponente identifiziert werden können, als auch einen Kopplungsterm. Letzterer kann analytisch nicht getrennt werden [274], ist aber im vorliegenden Fall vernachlässigbar klein. Somit liegt bei DCB-Tests keine reine *Mode I*-Belastung an der Grenzfläche vor. Die sich hierbei ergebende *Mode Mixity* kann somit, unter zusätzlicher Berücksichtigung des *Mode II*-Anteils, welcher sich aus den unterschiedlich steifen Biegebalken nach der Balkentheorie (BT) ergibt (Anhang A.1.1), für das untersuchte Laminat in guter Näherung abgeschätzt werden:

$$\frac{G_{II}}{G} = \left( \frac{G_{II}}{G} \right)_{BT} + \frac{(\Delta T)^2}{2b} \cdot \frac{N_T^{(1)} \alpha_{\varepsilon}^{(1)} - N_T^{(3)} \alpha_{\varepsilon}^{(3)}}{G_{DCB}^{tot}} \quad (2.101)$$

### 2.3.3.3. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim ENF-Test

Auch bei *Mode II*-Belastung mittels ENF-Tests lässt sich Zusammenhang (2.77) für das vorliegende Laminat (Abbildung 2.51) vereinfachen. Berühren sich die Sublamine 1 und 2 nicht, oder wird dies vernachlässigt, so gilt für die resultierenden Momente und Normalkräfte beim ENF-Test:

---

<sup>29</sup> Da diese wie im vorliegenden Fall beispielsweise nach der *Modified Compliance Calibration*-Methode (2.45) bestimmt werden, sind diese als „genauer“ zu erachten, als die hier nach (2.99) ermittelten, auf der Balkentheorie basierenden Werte [256]. Dies wurde bereits in Abschnitt 2.3.2.2 diskutiert.

$$M^{(1)} = 0; \quad M^{(2)} = \frac{F}{2}a \quad \text{und folglich} \quad M^{(3)} = \frac{F}{2}a \quad (2.102)$$

$$N^{(1)} = N^{(2)} = N^{(3)} = 0 \quad (2.103)$$

Für diesen Fall ergibt sich nach YOKOZEKI et al. [256] die *wahre* Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF,c}^{tot}$  aus den experimentell ermittelten Werten  $G_{ENF,c}^{Test}$  und Korrektur für Beiträge der thermisch induzierten Eigenspannungen nach:

$$G_{ENF,c}^{tot} = G_{ENF,c}^{Test} + \frac{F_c \Delta T}{2b} (\alpha_\kappa^{(2)} - \alpha_\kappa^{(3)})a + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} + I^{(2)} - I^{(3)}) \quad (2.104)$$

Für den hier untersuchten Laminataufbau gilt mit (2.97) und (2.98):

$$G_{ENF,c}^{tot} = G_{ENF,c}^{Test} + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \quad (2.105)$$

Da jedoch für die vorliegende Konfiguration die beiden folgenden Bedingungen nach NAIRN [274] erfüllt sind, berühren sich die Sublaminat 1 und 2 bei *Mode II*-Belastung:

$$(\alpha_\kappa^{(1)} - \alpha_\kappa^{(2)})\Delta T < 0 \quad (2.106)$$

$$F \geq \frac{3(\alpha_\kappa^{(1)} - \alpha_\kappa^{(2)})\Delta T}{2aC_\kappa^{(2)}} \quad (2.107)$$

In diesem Fall besteht ein zusätzlicher, durch die thermisch induzierten Eigenspannungen hervorgerufener Kraftbeitrag: Die *intrinsische* Kontaktkraft  $F_{K,i}$  zwischen Sublaminat 1 und 2, welche betragsmäßig gleich groß, aber entgegengesetzt auf die Sublaminat gerichtet ist [256]. Diese greift am Prüfkörperende, also im Abstand der Initialrislänge  $a_i$  (siehe Abbildung 2.41, S. 69) von der Rissspitze entfernt an:

$$F_{K,i} = -\frac{3(\alpha_\kappa^{(1)} - \alpha_\kappa^{(2)})\Delta T}{2a_i(C_\kappa^{(1)} + C_\kappa^{(2)})} \quad (2.108)$$

Da die Sublaminat 1 und 2 in Kontakt sind, wird die am Sublaminat 2 mechanisch von außen, also *extrinsisch* aufgebrachte Kraft entsprechend den Biegenachgiebigkeiten der Sublaminat  $C_\kappa^{(1)}$  und  $C_\kappa^{(2)}$  folgendermaßen auf Sublaminat 1 am Prüfkörperende übertragen [256]:

$$F_{K,e}^{(1)} = \frac{C_{\kappa}^{(2)} \left(\frac{F}{2}\right) a^2 \left[ a + \frac{3}{2}(a_i - a) \right]}{\left(C_{\kappa}^{(1)} + C_{\kappa}^{(2)}\right) a_i^3} \quad (2.109)$$

Es lässt sich dann die auf Sublaminat 1 insgesamt wirkende Kraft als Kontaktkraft  $F_K$  definieren:

$$F_K = F_{K,i} + F_{K,e}^{(1)} \quad (2.110)$$

Entsprechend gilt für die resultierenden Momente und Axialkräfte:

$$M^{(1)} = F_K a_i; \quad M^{(2)} = \frac{F}{2} a - F_K a_i \quad \text{und folglich} \quad M^{(3)} = \frac{F}{2} a \quad (2.111)$$

$$N^{(1)} = N^{(2)} = N^{(3)} = 0 \quad (2.112)$$

Mit den für den untersuchten Laminataufbau möglichen Vereinfachungen (2.97) und (2.98) stellt sich (2.77) für ENF-Tests folgendermaßen dar:

$$G_{ENF}^{tot} = \frac{1}{2b} \left[ C_{\kappa}^{(1)} F_K^2 a_i^2 + C_{\kappa}^{(2)} \left( \frac{F}{2} a - F_K a_i \right)^2 - C_{\kappa}^{(3)} \frac{F^2}{4} a^2 \right] \\ + \frac{F_K \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a_i + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \quad (2.113)$$

bzw. nach Umformung und Zusammenhang (2.110):

$$G_{ENF}^{tot} = \frac{1}{2b} \left[ \left( C_{\kappa}^{(2)} - C_{\kappa}^{(3)} \right) \frac{F^2}{4} a^2 - C_{\kappa}^{(2)} F (F_{K,i} + F_{K,e}^{(1)}) a a_i \right. \\ \left. + \left( C_{\kappa}^{(1)} + C_{\kappa}^{(2)} \right) (F_{K,i} + F_{K,e}^{(1)})^2 a_i^2 \right] \\ + \frac{(F_{K,i} + F_{K,e}^{(1)}) \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a_i + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \quad (2.114)$$

Dabei ergibt sich durch die thermisch induzierte, *intrinsic* Kontaktkraft  $F_{K,i}$  ein überlagerter *Mode I*-Anteil  $G_I$ , sodass keine reine *Mode II*-Belastung mehr besteht und sich eine *Mode Mixity*  $G_{II}/G < 1$  einstellt. Der  $G_I$ -Anteil lässt sich dabei nach Ansicht des Autors physikalisch sinnvoll abschätzen als die Differenz aus  $G_{ENF}^{tot}(F_{K,i} = 0)$ , also durch *virtuelle Eliminierung* des *intrinsic* *Mode I*-Anteils in Zusammenhang (2.114), und  $G_{ENF}^{tot}(F_{K,i} \neq 0)$ :

$$\begin{aligned}
 G_I &= G_{ENF}^{tot}(F_{K,i} = 0) - G_{ENF}^{tot}(F_{K,i} \neq 0) \\
 &= \frac{1}{2b} \left[ C_{\kappa}^{(2)} F F_{K,i} a a_i - (C_{\kappa}^{(1)} + C_{\kappa}^{(2)}) (F_{K,e}^{(1)} F_{K,i} + F_{K,i}^2) a_i^2 \right] - \frac{F_{K,i} \Delta T}{b} a_{\kappa}^{(1)} a_i
 \end{aligned} \tag{2.115}$$

Zusätzlich kann analog zum DCB-Test (2.101) noch die *rein intrinsische Mode I*-Komponente zum gesamten *Mode I*-Anteil gezählt werden:

$$G_{I,i} = \frac{(\Delta T)^2}{2b} (M_T^{(1)} \alpha_{\kappa}^{(1)} - M_T^{(3)} \alpha_{\kappa}^{(3)}) \tag{2.116}$$

Auch hier soll die Empfehlung von YOKOZEKI et al. [256] befolgt und der mechanische Anteil durch die aus Versuchen ermittelte kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF,c}^{Test}$  ersetzt werden. Die Terme 1 und 2 in Zusammenhang (2.114) beinhalten sowohl *intrinsische* Beiträge, als auch mechanische, *extrinsische* Beiträge, welche nur für  $F \neq 0$  existieren. Die Gesamtheit dieser *extrinsischen* Beiträge kann in logischer Weiterführung und nach Ansicht des Autors durch die experimentell ermittelte Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF,c}^{Test}$  ersetzt werden. Es ergibt sich dann aus (2.114) und  $F = F_c$ :

$$G_{ENF,c}^{tot} = G_{ENF,c}^{Test} + \frac{(C_{\kappa}^{(1)} + C_{\kappa}^{(2)}) F_{K,i}^2 a_i^2}{2b} + \frac{F_{K,i} \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a_i + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \tag{2.117}$$

Die  $F_{K,i}$ -beinhaltenen Terme in diesem Zusammenhang stellen zugleich denjenigen Beitrag dar, der sich als Fehler ergibt, wenn die Berührung der Sublaminat 1 und 2 unberücksichtigt bleibt (vgl. Zusammenhang (2.105)). Man erhält diesen Beitrag auch aus den Termen 1 und 2 des Zusammenhangs (2.99), wenn  $F_c$  durch  $F_{K,i}$  ersetzt wird.

Da  $G_{ENF,c}^{tot}$  nun als die um thermisch induzierte Beiträge korrigierte Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF,c}^{Test}$  ermittelbar ist, kann schließlich auch die sich ergebende *Mode Mixture*  $G_{II}/G$  analog zu (2.53) mit (2.115) und (2.117) ermittelt werden:

$$\frac{G_{II}}{G} = \frac{G_{ENF}^{tot} - G_I}{G_{ENF}^{tot}} \tag{2.118}$$

Reibungskräfte zwischen Sublaminat 1 und 2 bei der elastischen Verformung des Prüfkörpers führen zum Aufbau betragsmäßig gleicher, aber entgegengesetzt orientierter Axialkräfte  $N^{(2)} = -N^{(1)}$  [274]. Da der Initialriss bei den ENF-Prüfkörpern durch eine doppellagig eingelegte ETFE<sup>30</sup>-Folie gegeben war, ist deren Einfluss auf das

<sup>30</sup> Ethylen-Tetrafluorethylen, ein Derivat des auch als Teflon bekannten Polytetrafluorethylen (PTFE)

Gesamtergebnis jedoch als vernachlässigbar einzuschätzen, sodass diese nicht berücksichtigt werden.

#### 2.3.3.4. Thermisch induzierte Eigenspannungen beim MMB-Test

Bei *Mixed Mode*-Belastung mittels MMB-Tests vereinfacht sich die Betrachtung im Vergleich zum ENF-Test dahingehend, dass sich die Sublamine 1 und 2 nachweislich nicht berühren. Nach YOKOZEKI et al. [256] werden die *Mode I*- und *Mode II*-Komponenten durch die entsprechenden Kräfte  $F_I$  und  $F_{II}$  aufgebracht (Abbildung 2.44, S. 75):

$$F_I = F \frac{c}{L} \quad \text{und} \quad F_{II} = F \frac{c + L}{L} \quad (2.119)$$

Analog dazu kann auch das Hebelarmgewicht  $F_g$  berücksichtigt werden, sofern dies nicht bereits durch Anpassung der Hebelarmlänge gemäß (2.66) erfolgt ist. Die Kräfte  $F_I$  und  $F_{II}$  lassen sich dann wie folgt darstellen:

$$F_I = F \frac{c}{L} + F_g \frac{c_g}{L} \quad \text{und} \quad F_{II} = F \frac{c + L}{L} + F_g \frac{c_g + L}{L} \quad (2.120)$$

Somit gilt für die resultierenden Momente und Normalkräfte beim MMB-Test:

$$M^{(1)} = F_I a; \quad M^{(2)} = \left( \frac{F_{II}}{2} - F_I \right) a \quad \text{und folglich} \quad M^{(3)} = \frac{F_{II}}{2} a \quad (2.121)$$

$$N^{(1)} = N^{(2)} = N^{(3)} = 0 \quad (2.122)$$

Mit den für den hier untersuchten Laminataufbau möglichen Vereinfachungen (2.97) und (2.98) stellt sich Zusammenhang (2.77) für die hier durchgeführten MMB-Versuche folgendermaßen dar:

$$G_{MMB}^{tot} = \frac{1}{2b} \left[ C_{\kappa}^{(1)} F_I^2 + C_{\kappa}^{(2)} \left( \frac{F_{II}}{2} - F_I \right)^2 - C_{\kappa}^{(3)} \frac{F_{II}^2}{4} \right] a^2 \quad (2.123)$$

$$+ \frac{F_I \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)})$$

Bemerkenswert ist nach [256], dass dieser Zusammenhang erhalten werden kann, wenn in Zusammenhang (2.113) die Größen  $F_K a_i$  durch  $F_I a$  und  $F$  durch  $F_{II}$  ersetzt werden.<sup>31</sup>

Gemäß [256] wird auch hier der rein mechanische Anteil, welcher dem ersten Term in (2.123) entspricht, durch die experimentell ermittelten Werte  $G_{MMB}^{Test}$  ersetzt:

$$G_{MMB}^{tot} = G_{MMB}^{Test} + \frac{F_I \Delta T}{b} \alpha_{\kappa}^{(1)} a + \frac{(\Delta T)^2}{2b} (I^{(1)} - I^{(3)}) \quad (2.124)$$

Auch hier wirkt analog zu den DCB-Versuchen eine rissschließende Kraft, also ein Kraftbeitrag, der der *extrinsischen* Kraft  $F_I$  entgegen wirkt. Da hier die *Mode Mixity* durch die Hebelverhältnisse fest vorgegeben ist, wird diese dadurch jedoch nicht beeinflusst. Lediglich aus den *rein intrinsischen Mode I-* und *Mode II-*Anteilen ergeben sich geringe Änderungen:

$$\frac{G_{II}}{G} = \frac{G_{II,MMB}}{G_{MMB}^{tot}} + \frac{(\Delta T)^2}{2b} \left[ \frac{(N_T^{(1)} \alpha_{\varepsilon}^{(1)} - N_T^{(3)} \alpha_{\varepsilon}^{(3)}) - (M_T^{(1)} \alpha_{\kappa}^{(1)} - M_T^{(3)} \alpha_{\kappa}^{(3)})}{G_{MMB}^{tot}} \right] \quad (2.125)$$

<sup>31</sup> Dies lässt den Schluss zu, dass  $F_K$  die *Mode I*-Komponente bei ENF-Tests verursachen würde. Nach Ansicht des Autors handelt es sich hierbei jedoch um einen Trugschluss, da wie beschrieben die extrinsische Komponente von  $F_K$  lediglich die Aufteilung der Biegekraft  $\frac{F}{2}$  auf die Sublaminat 1 und 2 beschreibt. Der *Mode I*-Anteil resultiert allein aus der intrinsischen Komponente  $F_{K,i}$ . Siehe dazu (2.108) und folgende.





# 3. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Nach der Klärung der physikalischen und materialwissenschaftlichen Grundlagen werden im vorliegenden Kapitel die experimentellen Untersuchungen geschildert und deren Ergebnisse diskutiert. Zunächst wird die Präparation der zu untersuchenden Oberflächenmodifikationen sowie daran anschließend die Prüfkörperherstellung erläutert. Es folgen die Ergebnisse des Screenings der Oberflächenmodifikationen mittels ILSS-Tests sowie die Ergebnisse der Untersuchungen zur Medienbeständigkeit, welche ebenfalls mittels ILSS-Tests durchgeführt wurden. Daran anschließend werden die Ergebnisse der bruchmechanischen Prüfverfahren, welche an einer Auswahl der Oberflächenmodifikationen durchgeführt wurden, vorgestellt und diskutiert.

## 3.1. Untersuchte Oberflächenmodifikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Oberflächenmodifikationen sowie Kombinationen der unterschiedlichen Ansätze innerhalb eines iterativ erweiterten Prüfprogramms untersucht. Ein Überblick der innerhalb dieses Screenings untersuchten Oberflächenmodifikationen ist durch Tabelle 3.2 (S. 102-104) gegeben. Aufgeführt sind dort ebenfalls die ermittelten Rauheitswerte der modifizierten Oberflächen  $R_a$  und  $R_{RMS}$ .

Als Referenz (Abk.: Ref) dient die unbehandelte Oberfläche der kaltgewalzten Stahlfolie im Lieferzustand. Hierbei erfolgte vor der Laminatherstellung mittels *Co-Curing* lediglich eine Reinigung im Ultraschallbad (10 min in Aceton, 10 min in Isopropanol, 10 min in destilliertem Wasser) mit anschließender Trocknung mit ölfreiem Stickstoff.

Die unbehandelte und gereinigte Stahloberfläche dient auch als Grundlage zur Untersuchung des Effekts einer Silanbehandlung (Silanisierung). Hierzu wurde 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (*Dynasilan*<sup>®</sup> *GLYMO*, Evonik Industries AG) als wässrige Lösung in verschiedenen Konzentrationen von 0,5 bis 10 Vol.-% verwendet (Abk.: Six%, wobei x die jeweilige Konzentration in Vol.-% angibt). Um die Hydrolyse und Silanolbildung zu fördern, wurde der pH-Wert der Lösung nach Beigabe von GLYMO

mittels Essigsäure auf  $\text{pH} = 5$  eingestellt und für 10 min im Ultraschallbad gerührt. Die vollständige Hydrolyse ist am Verschwinden der ölartigen Schlieren zu erkennen. Die zu behandelnden Stahlfolien wurden anschließend für 10 min in die Lösung eingetaucht (engl. *Dip-Coating*), wobei die ersten 5 min durch Ultraschall unterstützt wurden, um eventuell vorhandene Gaseinschlüsse in oberflächennahen Poren zu reduzieren und eine vollständige Benetzung der Oberfläche zu gewährleisten. Nach der Entnahme der Stahlfolien wurde verbleibende Flüssigkeit durch ölfreien Stickstoff von der Oberfläche geblasen, bevor die ausgebildete Silanschicht für 10 min bei  $110\text{ °C}$  getrocknet wurde. Die Funktionsweise der haftvermittelnden Silanisierung wurde bereits in Abschnitt 2.1.3.5 erläutert. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Silanisierung keinen Einfluss auf die Oberflächenrauheit hat, wurde diese hier nicht eigens bestimmt und entsprechend die Rauheit der unbehandelten Stahloberfläche in Tabelle 3.2 gelistet.

Der Effekt gezielt erhöhter Oberflächenrauheit und der damit einhergehenden Erhöhung der effektiven Oberfläche und Begünstigung mechanischer Verankerung wurde anhand unterschiedlich gestrahlter Oberflächen untersucht. Glasperlstrahlen wurde mit unterschiedlichen Körnungen (Partikelgrößen  $0\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $40\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$ ,  $70\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ ; Abk.: G1, G2, G3) angewendet. Strahlen mit Edelmetall (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erfolgte ebenfalls mit unterschiedlichen Körnungen (Partikelgrößen  $63\text{-}106\text{ }\mu\text{m}$ ,  $106\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ ,  $150\text{-}212\text{ }\mu\text{m}$ ; Abk.: K1, K2, K3). Der Strahlendruck betrug dabei jeweils ca. 5 bar und der Strahlabstand ca. 20-30 cm. Das Korundstrahlgut weist im Vergleich zu den Glasperlen tendenziell größere Partikelgrößen auf und ist im Gegensatz zu den sphärischen Glasperlen scharfkantig, was die Ausbildung einer unregelmäßigeren und stärker zerklüfteten Oberfläche mit erwartungsgemäß sehr guten Haftungseigenschaften begünstigt.

TiO<sub>2</sub>-Schichten als haftvermittelnde und vor Kontaktkorrosion schützende Schichten wurden mittels reaktivem RF-Sputtern in einem Argon/Sauerstoff-Plasma hergestellt<sup>32</sup>. Einige Varianten wurden vor dem eigentlichen Besputtern in-situ mit einem 100 W Argon-Plasma für 10 min geätzt, um mögliche verbliebene Verunreinigungen und eine möglicherweise ausgebildete Passivschicht zu entfernen. Die Prozessparameter für die verwendete Sputteranlage (*Univex 450*, Fa. Oerlikon) sind in Tabelle 3.1 gelistet. In diesem Rahmen wurde auch der Effekt thermischen Ausheilens (engl. *Thermal Annealing*) bei verschiedenen Temperaturen ( $400\text{ °C}$ ,  $500\text{ °C}$ ,  $600\text{ °C}$ ) für 1 h unter Argon-Atmosphäre untersucht. Abgezielt wird hierbei auf das Ausheilen eventuell vorhandener, durch den Herstellungsprozess bedingter Strahlschäden bzw. Defekte sowie eine Erhöhung des Kristallisationsgrades der TiO<sub>2</sub>-Schicht.

Da TiO<sub>2</sub> als chemisch äußerst stabile Oxidschicht bekannt ist, wurde auch die Eignung gesputterter TiO<sub>2</sub>-Schichten als Vorbehandlung für eine nachfolgende Silanisierung untersucht. Auch wenn davon ausgegangen werden kann, dass an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Schichten durch z.B. Luftfeuchtigkeit bereits Titanhydroxide vorhanden sind oder

---

<sup>32</sup> Die Herstellung der verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Schichten wurde im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A, innerhalb der Dissertation [176] von Herrn Dr. Alexander Hartwig durchgeführt.

sich während der Silanisierung bilden, so wurde dennoch bei einigen Varianten ein optionaler Vorbehandlungsschritt durchgeführt, welcher die Bildung von Metallhydroxiden begünstigen kann [176]. Dieser Vorbehandlungsschritt ist angelehnt an die als *RCA-Cleaning* [275] bekannte Behandlung von Si-Wafern. Hierbei wird die TiO<sub>2</sub>-beschichtete Stahlfolie für 10 min in eine auf 80 °C erwärmte Lösung bestehend aus Wasserstoffperoxid und wässriger Ammoniaklösung (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH + 5H<sub>2</sub>O) getaucht. Der beschriebene Vorbehandlungsschritt wird im Folgenden als *OH-Terminierung* bezeichnet. In diesem Zusammenhang wurde zudem der Einfluss der Schichtdicke untersucht, welche durch Variation der Sputterzeit reguliert und durch TEM-Aufnahmen an Referenzproben zu 70 nm, 140 nm, 210 nm, 280 nm und 350 nm bestimmt wurde [176]. Die Untersuchungen an TiO<sub>2</sub>-Schichten wurden durch Varianten mit vorhergehendem Korundstrahlen (Partikelgrößen 106-150 µm) abgerundet, um auch hier den Effekt gezielt erhöhter Oberflächenrauheit zu evaluieren.

Teilprozess	Leistung [W]	Gaseinlasszeit [s]	Vorsputtern [s]	Ar-Fluss [sccm]	O <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	Kammerdruck [mbar]
Argon-Ätzen	100	30	0	70	0	0,01
TiO <sub>2</sub> -Sputtern	550	60	120	27	3	0,01

Tabelle 3.1: Verwendete Prozessparameter für Ar-Ätzen und TiO<sub>2</sub>-Sputtern [176]

Stickstoffimplantation der Stahloberfläche wurde sowohl als alleinstehende (Abk.: N) Oberflächenmodifikation, als auch in Kombination mit nachfolgender Silanisierung (Abk.: N\_Si10%) untersucht<sup>33</sup>.

Um den Effekt gezielt erhöhter Oberflächenrauheit auf eine nachfolgende Silanisierung zu quantifizieren, wurden glasperl- und korundgestrahlte Oberflächen unterschiedlicher Körnung ebenfalls mit einer Silanlösung der Konzentration 10 Vol.-% behandelt.

Verschiedene DLC-Varianten (a:C-H) wurden mittels des PACVD-basierten *plasmaimpax*<sup>®</sup>-Verfahrens durch Fa. AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH hergestellt. Untersucht wurden hierbei vier Varianten, eine Monolayervariante höherer Härte (Abk.: DLC(HH), *Higher Hardness*), eine Monolayervariante geringerer Härte (Abk.: DLC(LH), *Lower Hardness*), eine Multilayervariante (Abk.: DLC-ML) sowie eine Monolayervariante mit Si-Dotierung (Abk.: DLC:Si). Die Schichthärte im Falle der beiden erstgenannten Varianten wurde dabei zum einen durch die Wahl des Reaktionsgases (H/C-Verhältnis), als auch durch den Energieeintrag über Parameter wie die Biasspannung variiert [276]. Die Multilayervariante besteht aus zwei Schichten, einer härteren Grundschicht und einer weicherem Toplayer. Die Si-dotierte Variante wurde unter Verwendung eines Si-haltigen Kohlenwasserstoff-Precursors erzeugt. Die Beschichtungstemperaturen liegen hierbei

<sup>33</sup> Die Stickstoffimplantation wurde im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A durch Fa. AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH durchgeführt.

typischerweise unterhalb von 250 °C. Die erzeugten Schichtdicken der Varianten DLC(HH) und DLC:Si liegen dabei im Bereich 2-3 µm, die Schichtdicken der Varianten DLC(LH) und DLC-ML bei 5-7 µm. Die Prozessdauer beträgt typischerweise mehrere Stunden. So wird eine DLC(HH)-Variante mit 2-3 µm Schichtdicke in ca. 5-6 h abgeschieden [276]. Auch bei den DLC-Schichten wurde der Effekt eines vorhergehenden Korundstrahlens (106-150 µm) sowie einer nachfolgenden Silanisierung (10 Vol.-%) untersucht. In diesem Zusammenhang ist aus Tabelle 3.2 ersichtlich, dass DLC-Beschichtungen einen vernachlässigbaren Effekt auf die gemessenen Rauheitswerte  $R_a$  bzw.  $R_{RMS}$  aufweisen. Die Morphologie der Substratoberfläche wird also weitestgehend unverfälscht abgebildet.

Als weitere Referenz können Verklebungen mit dem luftfahrtzertifizierten Folienkleber *Cytec FM® 73* gesehen werden. Eingesetzt wurde dabei die Variante mit 0,25 mm nomineller Dicke auf Polyesterträgergewebe. Untersucht wurde auch in diesem Zusammenhang der Einfluss unterschiedlicher Strahlverfahren. Es wurden zudem Varianten mit und ohne vorhergehenden Primerauftrag hergestellt. Verwendet wurde hierbei der Primer *Cytec BR® 127*, welcher gemäß den Herstellerspezifikationen durch Aufsprühen einer ca. 10 µm dicken Schicht mit anschließender Härtung (30 min bei 120 °C) aufgebracht wurde. Zuletzt wurde auch die Eignung der DLC-Varianten DLC(HH) und DLC:Si als vorbereitende Schicht für Verklebungen mit dem Folienkleber *Cytec FM® 73* untersucht.

Kürzel	Beschreibung	$R_a$ [nm]	$R_{RMS}$ [nm]
+Ref	+Referenz (unbehandelte Stahloberfläche)	180	225
Si0,5%	Silane 0,5 %	*180	*225
Si1%	Silane 1 %	*180	*225
Si2%	Silane 2 %	*180	*225
Si5%	Silane 5 %	*180	*225
+Si10%	+Silane 10 %	*180	*225
G1	Strahlen mit Glasperlen 0-50 µm	230	290
G2	Strahlen mit Glasperlen 40-80 µm	258	319
+G3	+Strahlen mit Glasperlen 70-150 µm	389	504
K1	Strahlen mit Korund 63-106 µm	672	884
+K2	+Strahlen mit Korund 106-150 µm	995	1323
K3	Strahlen mit Korund 150-212 µm	1447	1820
TiO <sub>2</sub> (70nm)	TiO <sub>2</sub> (70 nm)	206	252
TiO <sub>2</sub> (70nm)_400°C	TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 400 °C	167	206
TiO <sub>2</sub> (70nm)_500°C	TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 500 °C	162	206
TiO <sub>2</sub> (70nm)_600°C	TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 600 °C	138	170
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm)	168	312
P_TiO <sub>2</sub> (140nm)	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (140 nm)	146	179
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_400°C	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 400 °C	152	188

### 3.1. Untersuchte Oberflächenmodifikationen

P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_500°C	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 500 °C	171	216
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_600°C	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm) ausgeheilt 1 h bei 600 °C	138	170
TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si5%	TiO <sub>2</sub> (70 nm), Silane 5 %	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si2%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm), Silane 2 %	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si5%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm), Silane 5 %	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm), Silane 10 %	*168	*312
OH_Si10%	OH-Terminierung, Silane 10 %	*180	*225
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_OH_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (70 nm), OH-Term., Silane 10%	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (140nm)_OH_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (140 nm), OH-Term., Silane 10 %	*146	*179
P_TiO <sub>2</sub> (210nm)_OH_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (210 nm), OH-Term., Silane 10 %	147	189
P_TiO <sub>2</sub> (280nm)_OH_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (280 nm), OH-Term., Silane 10 %	135	178
P_TiO <sub>2</sub> (350nm)_OH_Si10%	Plasmaätzen, TiO <sub>2</sub> (350 nm), OH-Term., Silane 10 %	157	210
K2_P_TiO <sub>2</sub> (70nm)	Korund 106-150 µm, Plasma., TiO <sub>2</sub> (70 nm)	1059	1350
K2_P_TiO <sub>2</sub> (140nm)	Korund 106-150 µm, Plasma., TiO <sub>2</sub> (140 nm)	979	1312
K2_P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_OH_Si10%	Korund 106-150 µm, Plasma., TiO <sub>2</sub> (70 nm), OH-Term., Silane 10 %	*1059	*1350
K2_P_TiO <sub>2</sub> (140nm)_OH_Si10%	Korund 106-150 µm, Plasma., TiO <sub>2</sub> (140 nm), OH-Term., Silane 10 %	*979	*1312
N	N-Implantation	142	172
N_Si10%	N-Implantation, Silane 10 %	*142	*172
G1_Si10%	Glasperlen 0-50 µm, Silane 10 %	*230	*290
G2_Si10%	Glasperlen 40-80 µm, Silane 10 %	*258	*319
+G3_Si10%	+Glasperlen 70-150 µm, Silane 10 %	*389	*504
K1_Si10%	Korund 63-106 µm, Silane 10 %	*672	*884
+K2_Si10%	+Korund 106-150 µm, Silane 10 %	*995	*1323
K3_Si10%	Korund 150-212 µm, Silane 10 %	*1447	*1820
+DLC(HH)	+DLC Monolayer größere Härte	172	224
DLC(LH)	DLC Monolayer geringere Härte	200	259
DLC-ML	DLC Multilayer	165	210
+DLC:Si	+DLC Si-dotiert	196	251
DLC(HH)_Si10%	DLC Monolayer größere Härte, Silane 10 %	*172	*224
DLC(LH)_Si10%	DLC Monolayer geringere Härte, Silane 10 %	*200	*259
DLC-ML_Si10%	DLC Multilayer, Silane 10 %	*165	*210
DLC:Si_Si10%	DLC Si-dotiert, Silane 10 %	*196	*251
K2_DLC(HH)	Korund 106-150 µm, DLC Monolayer	905	1135

	größere Härte		
+K2_DLC:Si	+Korund 106-150 µm, DLC Si-dotiert	950	1229
K2_DLC:Si_Si10%	Korund 106-150 µm, DLC Si-dotiert, Silane 10 %	*950	*1229
FM73	Kleber FM73	*180	*225
G1_FM73	Glasperlen 0-50 µm, Kleber FM73	*230	*290
G2_FM73	Glasperlen 40-80 µm, Kleber FM73	*258	*319
G3_FM73	Glasperlen 70-150 µm, Kleber FM73	*389	*504
K2_FM73	Korund 106-150 µm, Kleber FM73	*995	*1323
G1_BR127_FM73	Glasperlen 0-50 µm, Primer BR127, Kleber FM73	*230	*290
G2_BR127_FM73	Glasperlen 40-80 µm, Primer BR127, Kleber FM73	*258	*319
G3_BR127_FM73	Glasperlen 70-150 µm, Primer BR127, Kleber FM73	*389	*504
K2_BR127_FM73	Korund 106-150 µm, Primer BR127, Kleber FM73	*995	*1323
K2_DLC(HH)_FM73	Korund 106-150 µm, DLC Monolayer gr. Härte, FM73	*905	*1135
K2_DLC:Si_FM73	Korund 106-150 µm, DLC Si-dotiert, FM73	*950	*1229

Tabelle 3.2: Übersicht der im Rahmen des Screenings mittels ILSS-Tests untersuchten Oberflächenmodifikationen. Mit (+) gekennzeichnete Varianten wurden darüber hinaus mittels bruchmechanischer Prüfverfahren (DCB, ENF, MMB) untersucht. Mit (\*) gekennzeichnete Rauheitswerte wurden nicht explizit gemessen und leiten sich aus der Rauheitsmessung des jeweils vorhergehenden Behandlungsschrittes ab.

## 3.2. Prüfkörperherstellung

Die mittels ILSS- sowie DCB-, ENF- und MMB-Tests untersuchten CFK/Stahl-Lamine wurden im *Co-Curing*-Verfahren hergestellt. Wie bereits in Kap. 2.3.1 geschildert, wurden hierbei symmetrische CFK/Stahl-Lamine mit dem Lagenaufbau  $[0_5/X5CrNi18-10/0_5]$  (ILSS) bzw.  $[0_7/X5CrNi18-10/0_7]$  (DCB, ENF, MMB) verwendet, also eine Abfolge von fünf respektive sieben Lagen des unidirektionalen CFK in 0°-Richtung in den beiden Deckschichten und einer in der Mittelebene einlamierten 0,1 mm dicken, mit der jeweils zu untersuchenden Oberflächenmodifikation (Kap 3.1) versehenen Stahlfolie („Edelstahl“ X5CrNi18-10, kaltgewalzt). Verwendet wurde hierbei das epoxidharzbasierte UD-Prepreg SGL *Sigrafil*® CE 1250-230-39 mit der nominellen Dicke von 0,22 mm je Einzellege gemäß

Herstellerangabe. Das Aushärten des CFK/Stahl-Laminats erfolgte auf einer 5 mm dicken, mit Trennmittel (*LOCTITE® FREKOTE 700-NC™*, Henkel) behandelten Aluminiumplatte mit den Maßen 70 x 50 cm in einer als Ofen betriebenen Klimakammer vom Typ *Weiss WK3 340/70*. Die zur Kompaktierung des Laminats nötige Druckbeaufschlagung wurde durch Verwendung einer Vakuumfolie (sowie Abreissgewebe, Lochfolie und Absaugvlies) und Anlegen eines durch eine Drehschieberpumpe erzeugten Vakuums realisiert. Die Aushärtung erfolgte bei 130 °C für 90 min, wobei eine Aufheiz- und Abkühlrate von 3 K/min gewählt wurde. Das real vorherrschende Temperaturprofil wurde durch ein mittig appliziertes Thermoelement via Thermologger überwacht.

Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch eine der Prüfplatten zur Präparation von ILSS-Prüfkörpern während des Herstellungsprozesses. Bei DCB-, ENF- und MMB-Prüfkörpern wurde der vorgesehene Initialriss durch doppelagiges Einlegen einer ETFE-Trennfolie von 25 µm Dicke (*Wrightlon® 5200*) an einer der beiden Grenzflächen erzeugt (siehe Abbildung 3.2). Die Prüfkörperentnahme erfolgte durch luftgekühlten Trockenschnitt an einer Trennsäge vom Typ *Mutronic® Diadisc 5000 R* mit Diamantsägeblatt. Die längsorientierten Schnittflächen wurden abschließend mit Sandpapier der Körnungen 120/320/600 geschliffen, um den durch das Trennverfahren entstandenen Grat der Stahlfolie zu entfernen. Dies war einerseits erforderlich um während der Prüfung die Entstehung des Grenzflächenrisses bzw. dessen Fortschritt mit den jeweiligen, in Kap. 2.3.1 beschriebenen optischen Verfahren bestmöglich verfolgen zu können, zum anderen sollte der Einfluss randschichtnah, durch das Trennverfahren hervorgerufener Schädigungen auf die Kennwertermittlung ausgeschlossen werden.

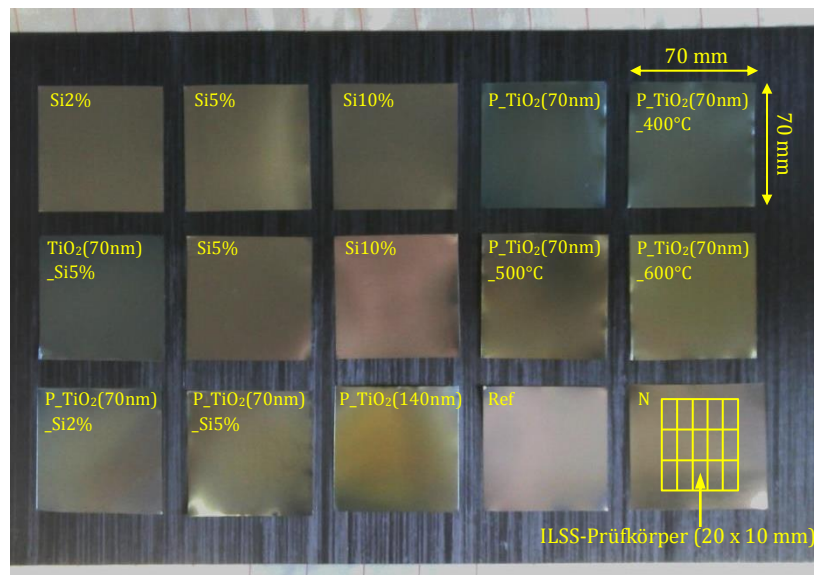


Abbildung 3.1: Exemplarische Aufnahme einer von insgesamt fünf Prüfplatten zur Präparation der ILSS-Prüfkörper (während der Herstellung)

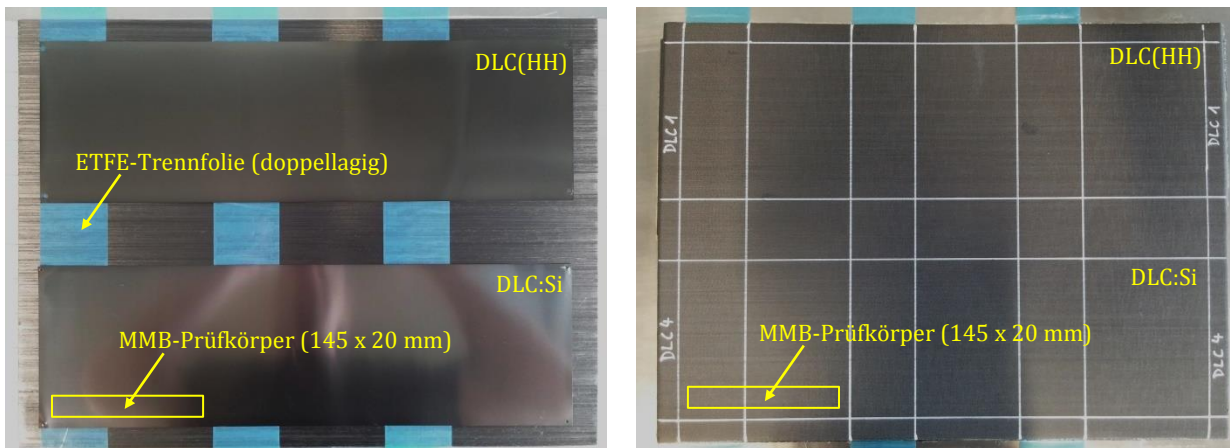


Abbildung 3.2: Exemplarische Aufnahmen einer Prüfplatte zur Präparation von MMB-Prüfkörpern (links während der Herstellung, rechts ausgehärtet)

Dicke und Breite jedes einzelnen Prüfkörpers wurden entsprechend der jeweiligen Norm an mindestens drei Stellen gemessen und gemittelt. Die Dicke der Prüfkörper liegt dabei allgemein geringfügig über dem nach Herstellerangabe zu erwartenden Wert, was auf die unterbundene Harzpermeation in Dickenrichtung beim Aushärteprozess zurückzuführen ist. Lasteinleitungsblöcke bei DCB- und MMB-Prüfkörpern wurden mittels einem Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber bestehend aus dem Binder *STYCAST® 2850 FT* und dem Härter *CATALYST 9* des Herstellers Emerson & Cuming appliziert. Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch einen prüffertigen DCB-Prüfkörper mit 5 mm-Skala zur Bestimmung des Rissfortschritts, Abbildung 3.4 zeigt einen MMB-Prüfkörper mit aufgesprühtem *Speckle-Pattern* für die DIC-Analyse.

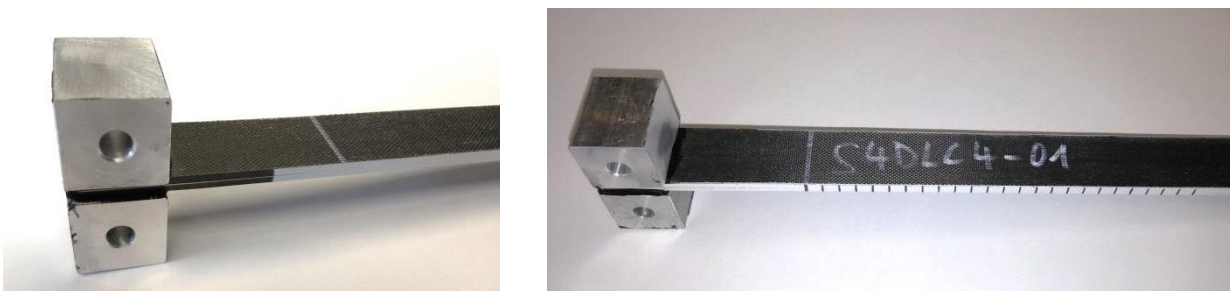


Abbildung 3.3: Exemplarische Darstellung eines DCB-Prüfkörpers (rechts mit applizierter 5 mm-Skala zur Bestimmung des Rissfortschritts)



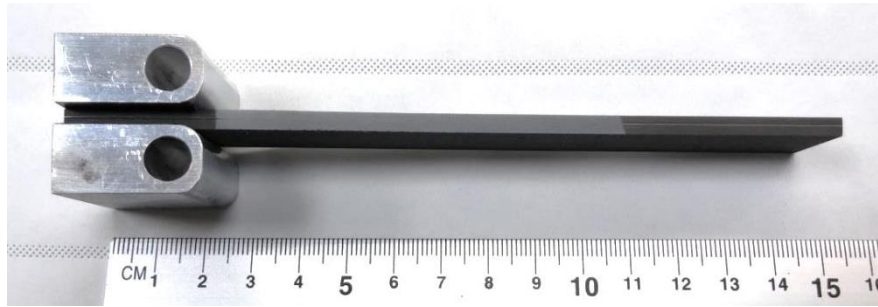


Abbildung 3.4: Exemplarische Darstellung eines MMB-Prüfkörpers mit aufgesprühtem *Speckle-Pattern* für die DIC-Analyse

### 3.3. Experimentelle Ergebnisse

Nach der Vorstellung der untersuchten Oberflächenmodifikationen und der Schilderung der Prüfkörperherstellung werden in den folgenden Unterkapiteln die Untersuchungsergebnisse dargestellt und diskutiert.

#### 3.3.1. Screening der Oberflächenmodifikationen mittels ILSS-Tests

Ziel des zu Beginn der Untersuchungen mittels ILSS-Tests durchgeführten Screenings der Oberflächenmodifikationen war es, vielversprechende Ansätze zur Haftungsverbesserung zu identifizieren. Der sich dabei ergebende Parameterraum sollte möglichst sinnvoll im Rahmen eines iterativ erweiterten Prüfprogramms abgedeckt und sich dabei abzeichnende Tendenzen aufgezeigt werden. Als Referenz dienen dabei die ILSS-Werte der unbehandelten Stahloberfläche im CFK/Stahl-Verbund (Variante Ref) sowie der ILSS-Wert monolithischer CFK-Prüfkörper, welche den Wertebereich zugleich nach unten (schlechte Adhäsion, adhäsives Versagen der Grenzfläche) respektive oben (gute Adhäsion, rein kohäsives Versagen im CFK) abgrenzen.

Die Prüfmethodik wurde bereits in Abschnitt 2.3.1.1 erläutert und die untersuchten Oberflächenmodifikationen in Abschnitt 3.1 beschrieben. Tabelle 3.3 (S. 125) stellt eine Übersicht der Ergebnisse dar, der Prüfaufbau ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse im Einzelnen ausführlich diskutiert, wobei genauer auf das jeweils zugrundeliegende Versagensverhalten eingegangen wird. Einige der hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurden bereits durch MONDEN et al. in [235] veröffentlicht.

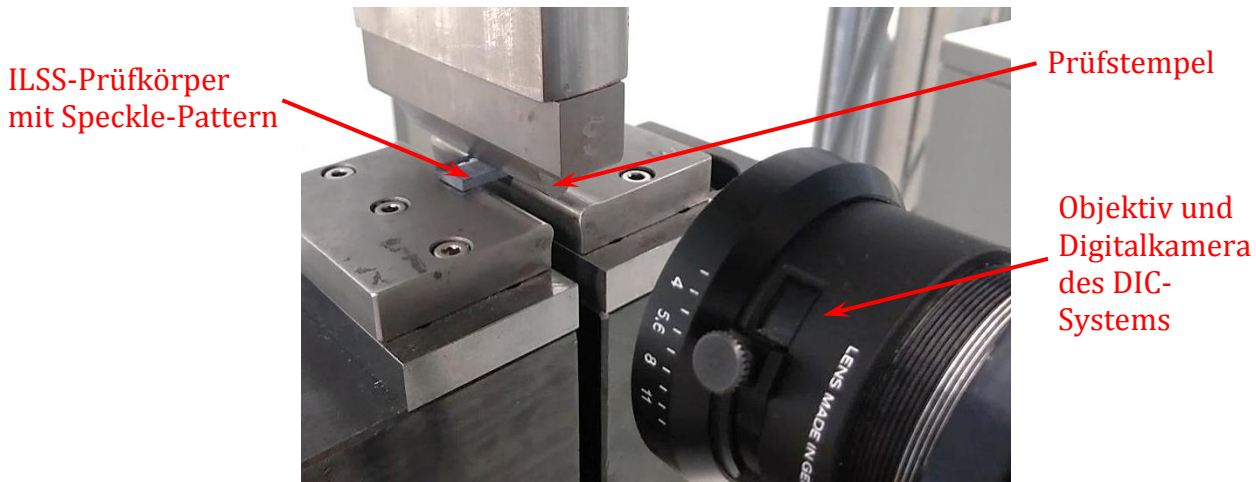


Abbildung 3.5: ILSS-Prüfvorrichtung mit eingelegtem Prüfkörper

### Unbehandelte Stahloberfläche (Referenz)

Am Verbund zwischen CFK und unbehandelter Stahloberfläche (Ref) wurden ILSS-Werte von  $44,0 \pm 14,9$  MPa bestimmt. Die vergleichsweise hohe Standardabweichung spiegelt die Unbeständigkeit der CFK/Stahl-Grenzfläche wieder, wenn die Stahloberfläche lediglich entfettet und gereinigt wurde. Die vergleichsweise schwache Adhäsion ist dabei auf eine schwache mechanische Verankerung und Metalloxide bzw. -oxidhydrate (*Weak Boundary Layer*) der Passivschicht zurückzuführen. Das Versagen kann dabei als adhäsiv-spröde beschrieben werden (siehe auch Abbildung 2.32, S. 62). Exemplarisch ist hierzu in Abbildung 3.6 eine Bruchfläche gezeigt, welche nach der Prüfung durch Öffnen des Prüfkörpers freigelegt wurde.

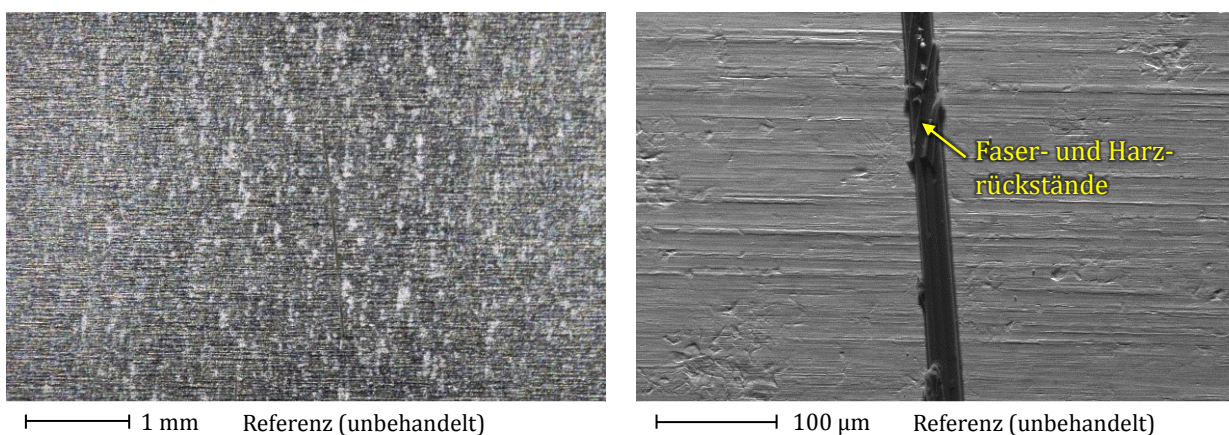


Abbildung 3.6: Unbehandelte Stahloberfläche nach [235]. Links lichtmikroskopische Aufnahme, rechts REM-Aufnahme (SE-Detektor) der Bruchfläche

### Reines (monolithisches) CFK

Als weiterer Vergleichswert wurde der ILSS-Wert von reinem (monolithischem) CFK zu  $67,8 \pm 1,0$  MPa bestimmt (siehe auch Abbildung 2.31, S. 61). Erreicht der ILSS-Wert einer Oberflächenmodifikation einen vergleichbar hohen Wert, so lässt dies auf eine gute Adhäsion bzw. einen hohen Anteil kohäsiven Versagens schließen.

### Silanisierung

Durch eine Silanisierung der Stahloberfläche konnte die Adhäsion im Vergleich zur Referenz deutlich erhöht werden. Trotz der sich teils überlappenden Fehlerbalken ist aus Abbildung 3.7 die Tendenz erkennbar, dass sich die Adhäsion mit zunehmender Konzentration der Silanlösung verbessern lässt. Theoretisch ist bereits eine Monolage von Silanmolekülen an der Stahloberfläche ausreichend, jedoch scheint die Absättigung der vorhandenen Metalloxid- bzw. Oxidhydratgruppen erst mit höherer Konzentration der Silanlösung zu gelingen.

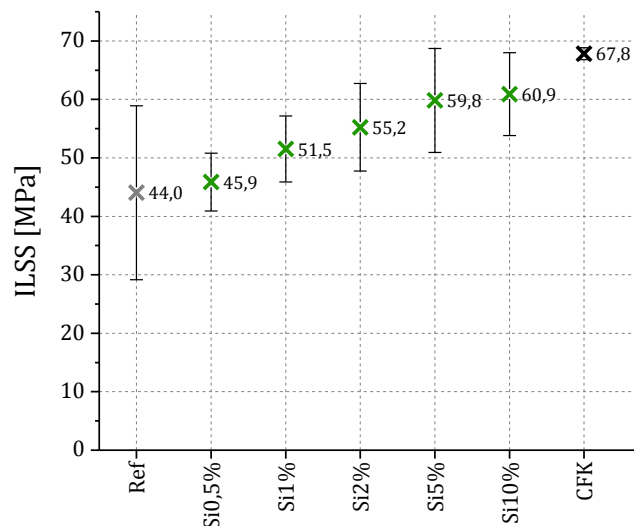


Abbildung 3.7: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Silanisierte Stahloberflächen im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK

Abbildung 3.8 zeigt die Bruchfläche eines silanisierten Prüfkörpers (Si10%), welche zum überwiegenden Teil mit Harz- und Faserrückständen bedeckt ist, also einen entsprechend hohen Anteil kohäsiven Versagens aufweist. Durch EDX-Mappings der Bruchflächen (Stahl- und CFK-Seite) konnte das Element Silizium nachgewiesen werden. Da jedoch sowohl der Stahl X5CrNi18-10, als auch das Harz selbst geringe Anteile von Silizium enthalten, können diese nicht eindeutig auf die Silanisierung zurückgeführt werden.

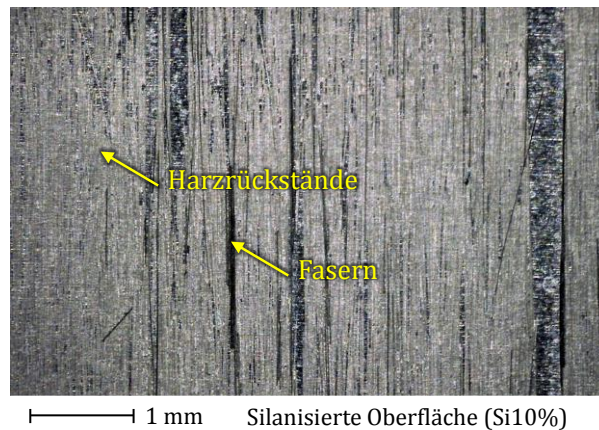


Abbildung 3.8: Silanierte Stahloberfläche (Si10%) nach [235]: Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche

In Abbildung 3.9 ist exemplarisch ein Kraft-Weg-Diagramm eines Si10%-Prüfkörpers gezeigt. Im Vergleich zur unbehandelten Referenz zeichnet sich ein duktileres Versagensverhalten ab, welches an einem weiteren Kraftanstieg nach dem Ersteinsatz des Grenzflächenversagens (Delaminationsonset) mit weiterem Prüfstempelvorschub erkennbar ist. Durch die Silanisierung wird die Verbindung somit schadenstoleranter, was nach [142, 143] unter anderem auf die Ausbildung einer Grenzschicht zurückgeführt werden kann, welche einen Steifigkeitsgradienten zwischen Stahl und CFK bzw. Harz aufweist.

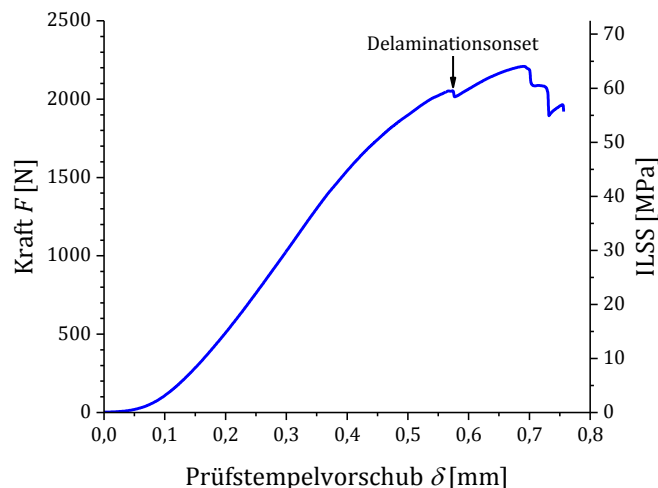


Abbildung 3.9: Exemplarischer Kraft-Weg-Verlauf eines ILSS-Prüfkörpers mit silanisierter Stahloberfläche (Si10%). An den Versagenseinsatz (Delaminationsonset) schließt sich im gegebenen Fall ein duktiler Bereich mit einem weiteren Kraftanstieg an, bevor durch Delaminationswachstum katastrophales Versagen eintritt.

### Strahlverfahren

Sowohl Glasperlstrahlen (G1, G2 und G3), als auch Strahlen mit Edelmetall (K1, K2 und K3) resultieren in einer signifikanten Verbesserung der Adhäsion (Abbildung 3.10). Beide Strahlgutvarianten zeichnen ein Minimum der ILSS-Werte für die jeweils mittlere Partikelgröße aus. Durch Korundstrahlen konnte eine im Vergleich zu Glasperlstrahlen deutlich verbesserte Adhäsion erzielt werden, was auf die Ausbildung einer unregelmäßigeren und stärker zerklüfteten Oberfläche und die entsprechend deutlich höheren Rauheitswerte (Tabelle 3.3) zurückzuführen ist. Auffallend ist auch, dass die korundgestrahlten Varianten eine vergleichsweise geringe Streuung der ILSS-Werte aufweisen, was für eine hohe Zuverlässigkeit dieser Oberflächenvorbehandlung spricht. Dabei liegen die ILSS-Werte der Varianten K1 und K3 mit 68,1 MPa bzw. 69,2 MPa sogar über dem ILSS-Wert der monolithischen CFK-Prüfkörper, was auf ein ausgeprägtes kohäsives Versagensverhalten hinweist. Tatsächlich zeigen REM-Aufnahmen, dass der Grenzflächenriss offenbar bedingt durch die Oberflächenmorphologie von der Grenzfläche in den CFK abgelenkt wurde [54] und schließlich zwischen Grenzfläche und daran angrenzenden Faserlagen des CFK oszillierte, wodurch die effektive Bruchfläche erhöht wurde.

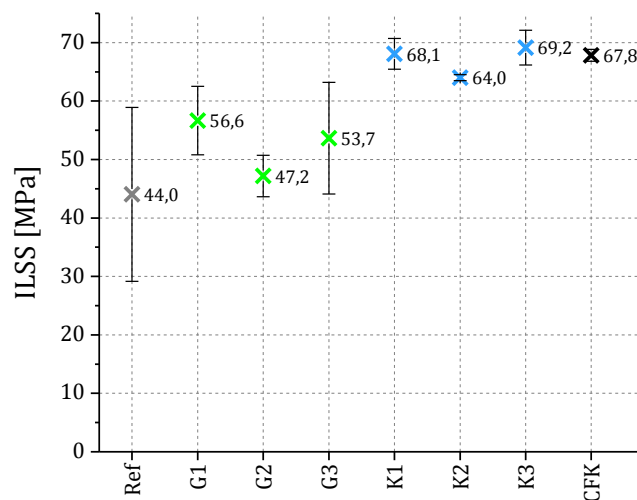


Abbildung 3.10: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Gestrahlte Stahloberflächen im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK



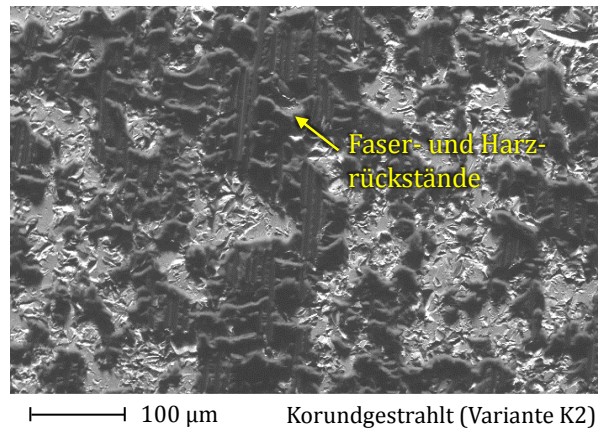


Abbildung 3.11: Korundgestrahlte Stahloberfläche (K2) nach [235]: REM Aufnahme (SE-Detektor) der Bruchfläche

### Strahlverfahren in Kombination mit nachfolgender Silanisierung

Durch Kombination von Korund- bzw. Glasperlstrahlen mit nachfolgender Silanisierung konnte die Adhäsion im Vergleich zu den lediglich gestrahlten oder silanisierten Varianten nochmals deutlich gesteigert werden (Abbildung 3.12), wobei die Standardabweichung vergleichsweise gering ausfällt. Mit Ausnahme der Variante G1\_Si10% liegen die ermittelten ILSS-Werte nun deutlich über dem ILSS-Wert der CFK-Prüfkörper. Die exemplarisch dargestellte Bruchfläche der Variante K1\_Si10% (Abbildung 3.13) zeigt großflächige Anhaftungen von Faserbündeln und damit einen hohen Anteil kohäsiven Versagens. Aus der DIC-Analyse und den Kraft-Weg-Verläufen (Abbildung 3.14) ist ein ausgeprägter duktiler Bereich und damit eine hohe Schadenstoleranz zu erkennen. Bemerkenswert ist, dass zunächst interlaminares Versagen des CFK auftritt, bevor Grenzflächenversagen initiiert, was auf eine besonders hohe Verbindungsfestigkeit hinweist.

Die deutliche Verbesserung, die mit der Silanisierung der glasperlgestrahlten Oberflächen einhergeht, kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass durch tribochemische Prozesse Teile des Strahlguts in der Stahloberfläche eingebaut werden [56] und demzufolge Siliziumoxid- bzw. SiOH-Gruppen auf der Oberfläche generiert werden, welche wie Metalloxid- bzw. Metallhydroxidgruppen sehr geeignete funktionelle Gruppen für eine kovalente Anbindung von Silanmolekülen darstellen.

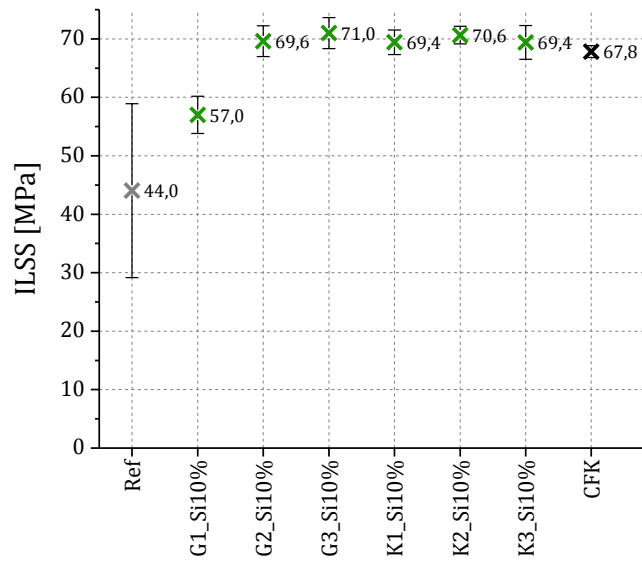


Abbildung 3.12: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Gestrahlte und anschließend silanisierte Stahloberflächen im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK

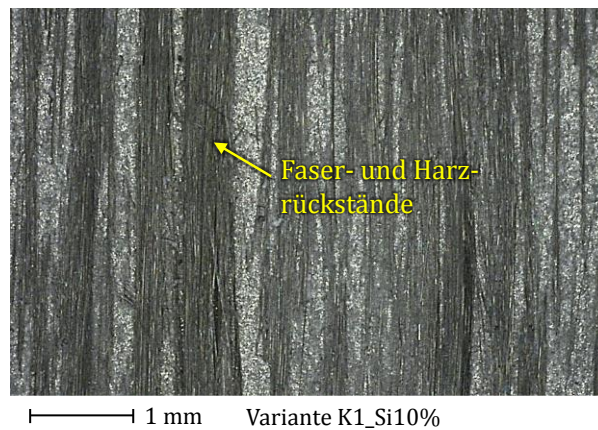


Abbildung 3.13: Korundgestrahlte und anschließend silanisierte Stahloberfläche (K1\_Si10%): Lichtmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche

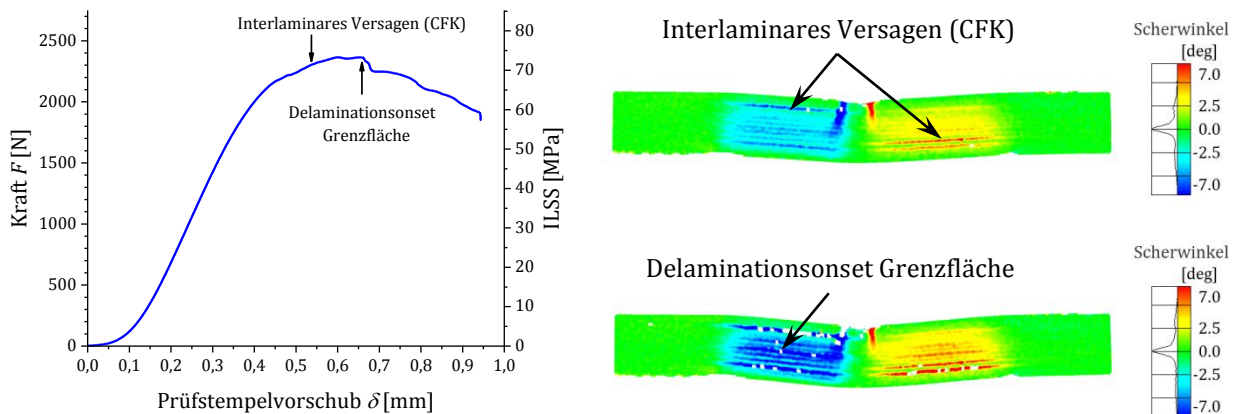


Abbildung 3.14: Exemparische Darstellung aufeinanderfolgender DIC-Visualisierungen eines ILSS-Prüfkörpers mit korundgestrahlter und silanisierter Stahloberfläche (K1\_Si10%). Erste Delaminationen treten im vorliegenden Beispiel interlaminar innerhalb des CFK auf. An den Delaminationsonset der Grenzfläche schließt sich im gegebenen Fall ein ausgedehnter duktiler Bereich mit einem weiteren Kraftanstieg an, bevor durch Delaminationswachstum katastrophales Versagen eintritt.

### TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen

Mittels reaktivem RF-Sputtern hergestellte TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen zeigen ebenfalls eine Verbesserung der Adhäsion (Abbildung 3.15), wobei sich ein nachträgliches Ausheilen der Schichten als nachteilig erweist. Dies kann zum einen auf die mit dem Ausheilen einhergehende Verminderung der Oberflächenrauheit (Tabelle 3.3, S. 125) zurückgeführt werden. Zum anderen ist es denkbar, dass die Schichten nach der Herstellung aufgrund der eingebrachten Strahlschäden und Defekte höhere Oberflächenenergien aufweisen, was der Benetzung und der Ausbildung starker chemischer Bindungen zuträglich ist. Im entgegengesetzten Fall ist davon auszugehen, dass ein Ausheilen die Tendenz zur Ausbildung starker chemischer Bindungen einschränkt. Eine vorbereitende in-situ Reinigung durch Sputtern mit Ar-Plasma zeigte keine eindeutige Tendenz hinsichtlich der Verbindungseigenschaften (Abbildung 3.15), wurde aber dennoch bei nachfolgend hergestellten Varianten als Vorbehandlungsschritt durchgeführt.

Unterschiedliche Kombinationen bestehend aus TiO<sub>2</sub>-Beschichtung und nachfolgender Silanisierung zeigen deutlich, dass TiO<sub>2</sub>-Schichten als sehr geeignete Vorbehandlung für Silan-Haftvermittler angesehen werden können (Abbildung 3.16). Eine zusätzliche, vorbereitende OH-Terminierung der TiO<sub>2</sub>-Schichten konnte die Verbindungsfestigkeit nochmals geringfügig steigern. Überraschend hohe ILSS-Werte konnten dabei durch eine OH-Terminierung einer unbeschichteten Oberfläche (Lieferzustand) und nachfolgende Silanisierung erzielt werden (Variante OH\_Si10%). Der Effekt der OH-Terminierung ist hier sehr deutlich nachweisbar (vgl. Variante Si10%, Abbildung 3.7). TiO<sub>2</sub>-Schichten



können im Gegensatz zur Passivschicht des Stahls als chemisch äußerst stabile Oxidschichten angesehen werden, weshalb der Effekt hier weniger stark ausgeprägt ist.

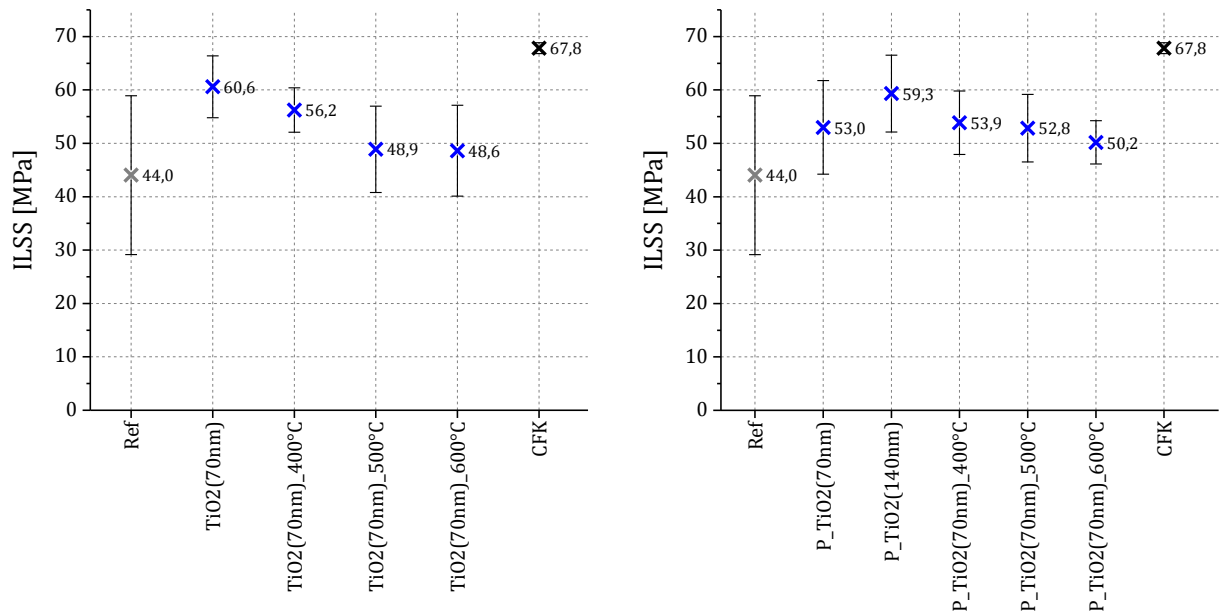


Abbildung 3.15: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen mit und ohne nachträglichem Ausheilen bei unterschiedlichen Temperaturen (links) sowie zusätzlich mit vorbereitendem Ar-Plasmaätzen (rechts)

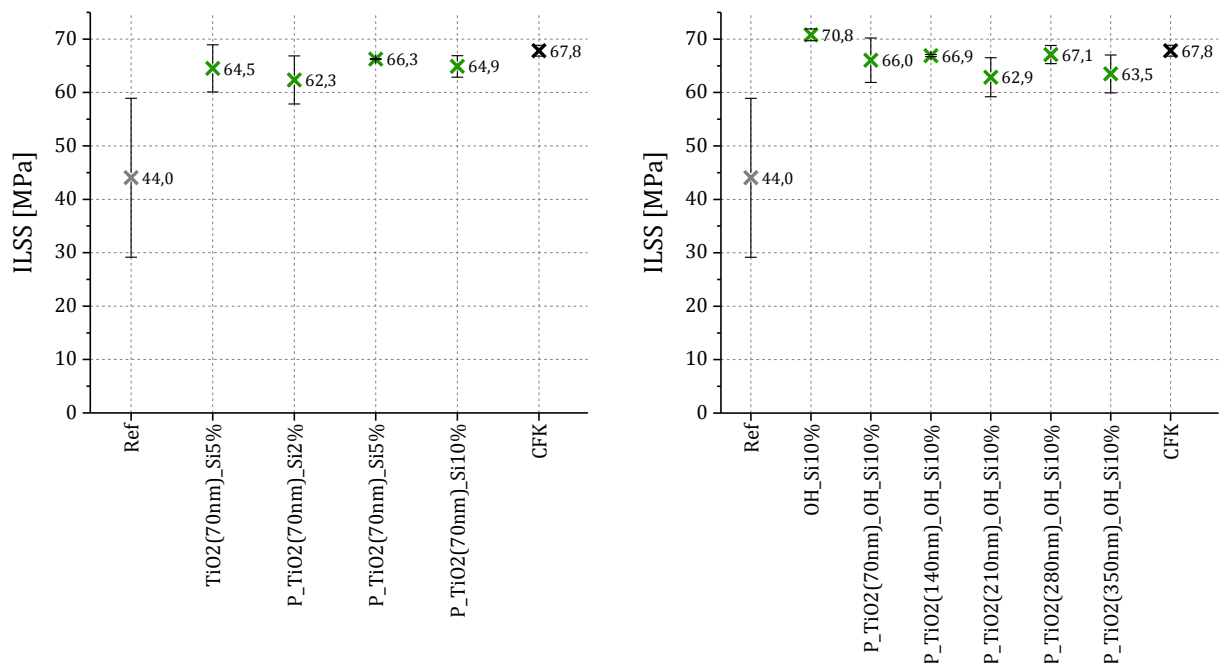


Abbildung 3.16: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen mit nachträglicher Silanisierung (links) sowie zusätzlicher OH-Termination (rechts)

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch die Bruchflächen einer Auswahl von  $\text{TiO}_2$ -basierten bzw. OH-terminierten und silanisierten Varianten. In allen Fällen sind flächenmäßig große Anteile kohäsiven Versagens zu erkennen, wobei die beiden in Abbildung 3.18 gezeigten Varianten fast vollständig mit Harzanhaftungen bedeckt sind, was auf die ausgezeichneten Adhäsionseigenschaften einer Kombination von OH-Terminierung mit nachfolgender Silanisierung zurückzuführen ist.

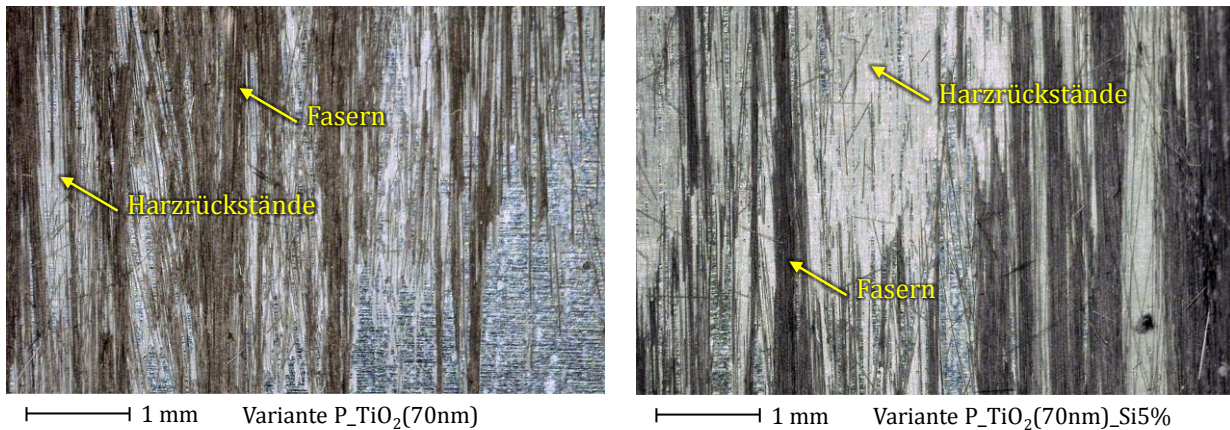


Abbildung 3.17: Ar-Plasma-gereinigte und  $\text{TiO}_2$ -beschichtete Variante ohne bzw. mit optionaler Silanisierung nach [235]: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen

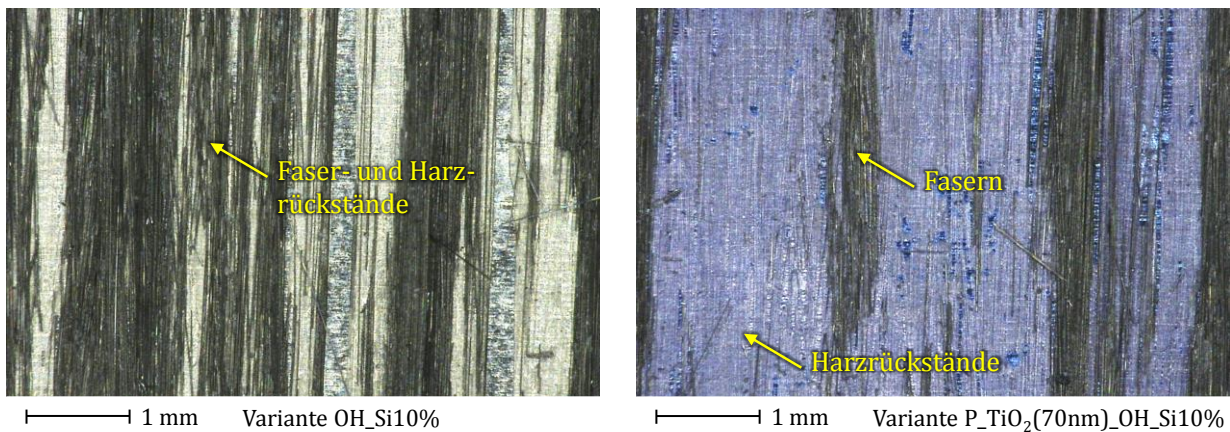


Abbildung 3.18: OH-Terminierung und Silanisierung einer unbeschichteten sowie einer  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Stahloberfläche: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen

Im Rahmen der Untersuchungen von [176] konnte in Übereinstimmung mit [277] eine zunehmende Rauheit der  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit zunehmender Schichtdicke eindeutig nachgewiesen werden. Dieser Zusammenhang wird auch durch die hier ermittelten Rauheitswerte (Tabelle 3.3, S. 125) untermauert. Zurückzuführen ist dies auf ein

säulenartiges Schichtwachstum der Oxidschicht mit amorphen Zwischenräumen [176]. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen zwar einen Anstieg der ILSS-Werte beim Vergleich der Varianten P\_TiO<sub>2</sub>(70nm) und P\_TiO<sub>2</sub>(140nm) wie Abbildung 3.15 entnommen werden kann, jedoch ergibt sich unter Einbeziehen der Ergebnisse der Varianten mit zusätzlicher Silanisierung (Abbildung 3.16) kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schichtdicke bzw. Oberflächenrauheit und daraus resultierender Verbindungsfestigkeit. Die Adhäsion TiO<sub>2</sub>-basierter Oberflächenmodifikationen konnte jedoch durch vorbereitendes Korundstrahlen zum Teil nochmals deutlich verbessert werden, wie aus der Parameterauswahl in Abbildung 3.19 ersichtlich ist.

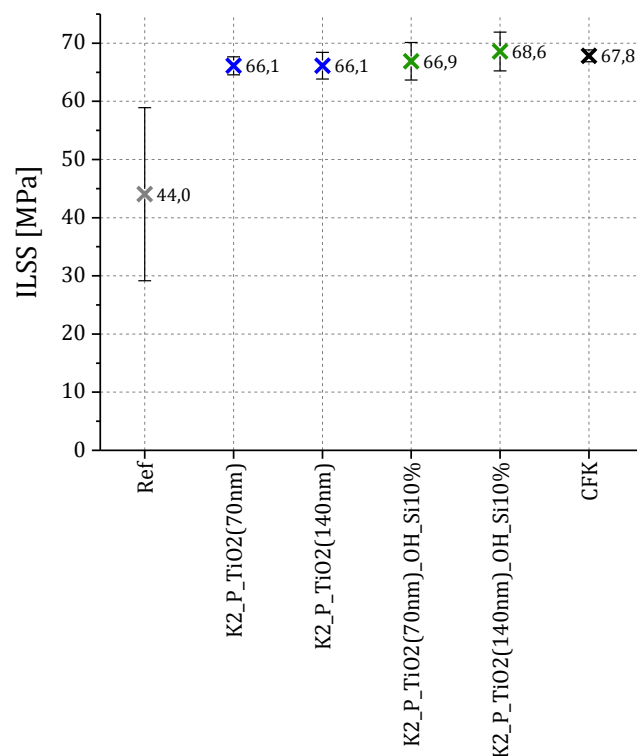


Abbildung 3.19: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Varianten von TiO<sub>2</sub>-basierten Oberflächenmodifikationen mit vorbereitendem Korundstrahlen im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK

### Stickstoffimplantation

Stickstoffimplantation der Stahloberfläche resultiert in geringeren ILSS-Werten im Vergleich zur unbehandelten Referenz (Abbildung 3.20). Auch für eine nachfolgende Silanisierung erscheint diese Oberflächenbehandlung als nachteilig, da die hier ermittelten ILSS-Werte ebenfalls um 5,4 MPa geringer als bei der direkten Silanisierung ausfallen. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf die verringerte Oberflächenrauheit und damit verminderte mechanische Verankerung im Vergleich zur unbehandelten Stahloberfläche (Tabelle 3.3) sowie vermindertes Vorhandensein funktioneller Gruppen.

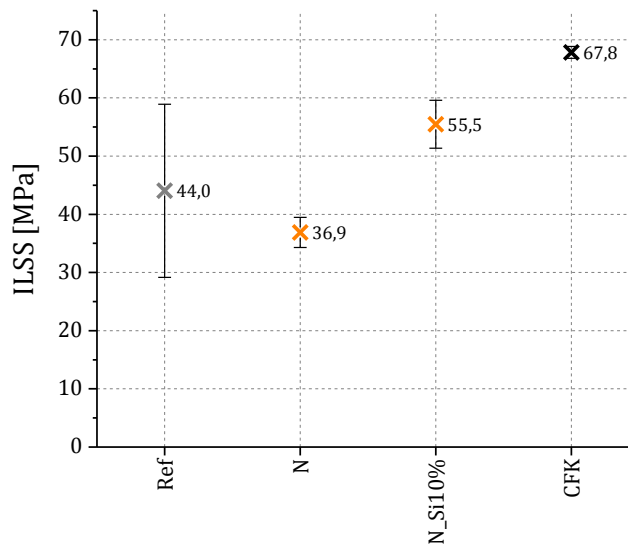


Abbildung 3.20: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Stickstoffimplantation der Stahloberfläche mit und ohne nachfolgender Silanisierung im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK

### Diamond-like Carbon (DLC)

Die DLC-Varianten DLC(HH) (Monolayervariante höherer Härte) und DLC:Si (Si-dotierte Monolayervariante) zeigen großes Potential hinsichtlich der Verbesserung der Adhäsion und erreichen ohne eine zusätzliche Vor- oder Nachbehandlung den ILSS-Wert der CFK-Prüfkörper (Abbildung 3.21).

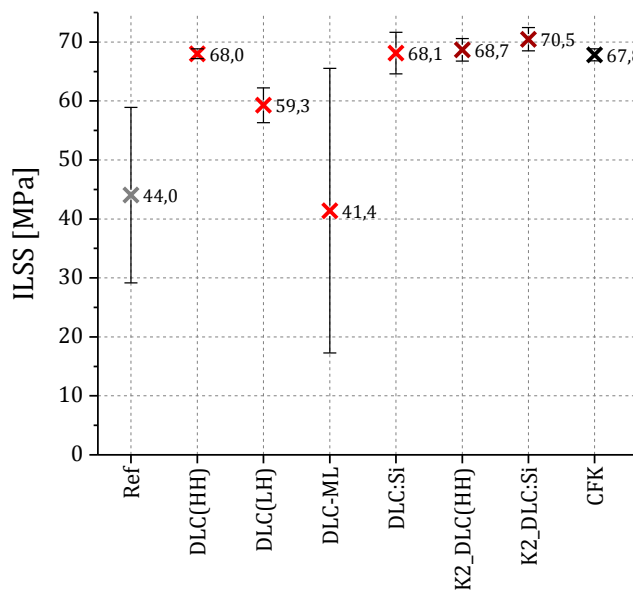


Abbildung 3.21: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: DLC-Varianten mit und ohne vorbereitendem Korundstrahlen im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK



Die Variante DLC(LH) (Monolayervariante niedriger Härte) zeigt im Vergleich hierzu deutlich schwächere Adhäsion. Eine Betrachtung der Bruchfläche (Abbildung 3.22) offenbart, dass die geringeren ILSS-Werte dieser Variante maßgeblich auf ein Versagen der DLC/Stahl-Grenzfläche zurückzuführen sind. Die Variante DLC-ML (Multilayervariante), welche eine Kombination von weicherer DLC-Deckschicht auf einer härteren DLC-Basisschicht darstellt, konnte hier nicht überzeugen und zeigt einen sehr geringen ILSS-Wert mit extrem hoher Streuung. Auch hier zeigt sich (Abbildung 3.23), dass das Versagen zum einen auf Delaminationen der Stahl/DLC-Grenzfläche, als auch auf eine Ablösung der weicherer DLC-Deckschicht von der härteren DLC-Basisschicht zurückzuführen ist. Partiiell konnte aufgrund der Faser- und Harzrückstände auf der Bruchfläche jedoch auch kohäsives Versagen innerhalb des CFK nachgewiesen werden.

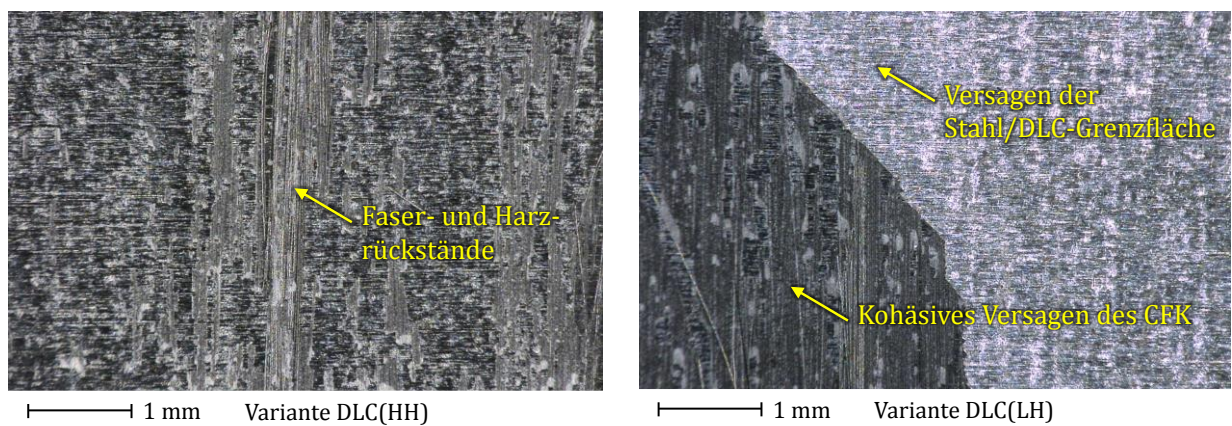


Abbildung 3.22: Varianten DLC(HH) und DLC(LH): Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen

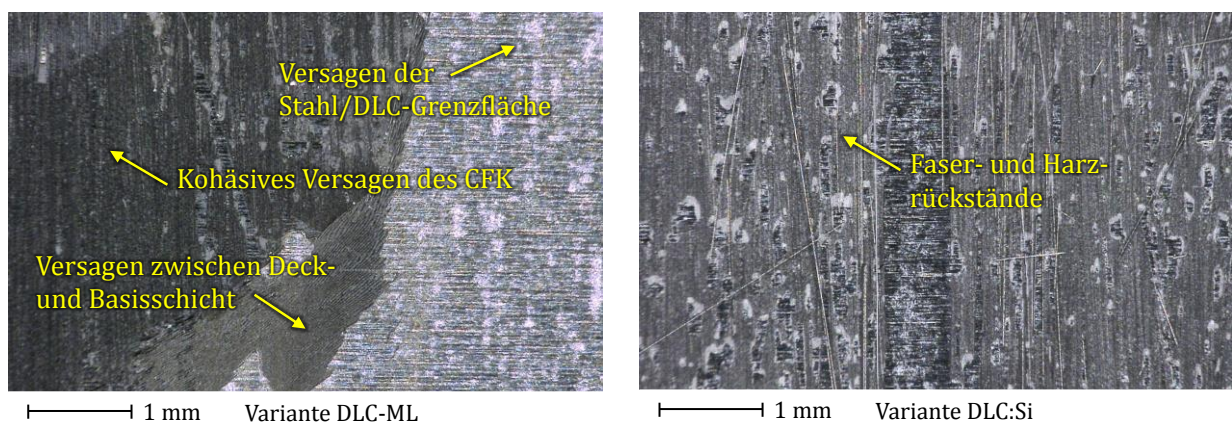


Abbildung 3.23: Varianten DLC-ML und DLC:Si: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen

Das anhand der Bruchflächen nachvollzogene Versagensverhalten kann durch eine Betrachtung der Schubspannungs-Weg- (bzw. ILSS-Weg-) Kurven bestätigt werden. Exemplarisch ist hierzu jeweils eine repräsentative ILSS-Weg-Kurve in Abbildung 3.24 dargestellt. Der mittels DIC-Analyse ermittelte Delaminationsonset der Grenzschicht ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Das Versagen der Varianten DLC(HH) und DLC(LH) kann als spröde beschrieben werden, erkennbar an den scharfen Kraftabfällen direkt bei Einsetzen des Grenzschichtversagens. Bei der Variante DLC-ML tritt lokales Grenzschichtversagen sehr früh auf, während weiteres Delaminationswachstum und katastrophales Versagen erst mit weiterer Belastung einhergeht. Insgesamt war die Verbindungsfestigkeit – wie bereits beschrieben – bei dieser Variante jedoch unbefriedigend. Besonders hervorzuheben ist das Versagensverhalten der Variante DLC:Si. Das Grenzschichtversagen setzt hier bei vergleichsweise hoher Last ein. Darüber hinaus kann weiteres Delaminationswachstum und schließlich katastrophales Versagen erst bei deutlich höheren Verformungsgraden beobachtet werden, wobei das Lastniveau gehalten wird. Das Versagen kann somit als duktil bzw. sehr schadenstolerant beschrieben werden, was diese Variante für eine praktische Anwendung besonders interessant macht.

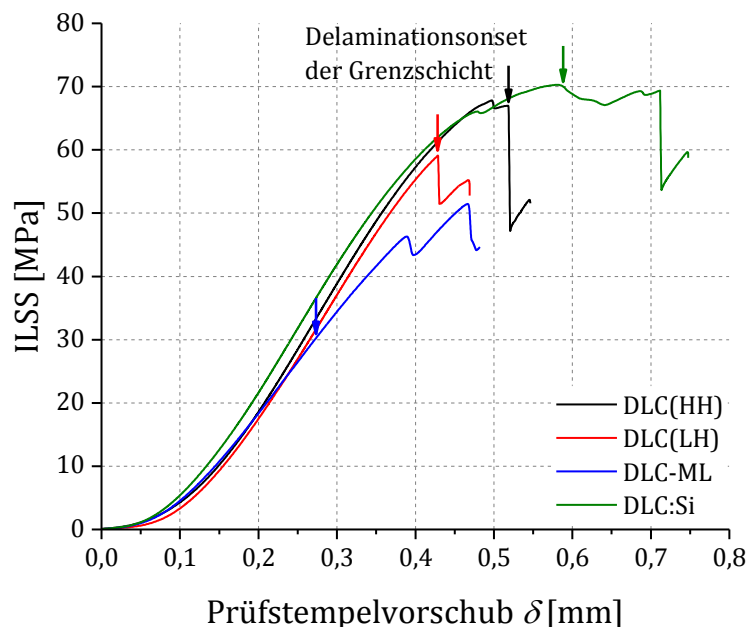


Abbildung 3.24: Repräsentative Schubspannungs-Weg-Kurven der DLC-Varianten

Zusammenfassend lässt sich aus den Betrachtungen folgern, dass die Verbindungsfestigkeit DLC/Epoxidharz als ausgezeichnet bezeichnet werden kann und gleichzeitig die Anbindung der DLC-Schicht auf dem Stahlsubstrat den limitierenden Faktor für das Verbundsystem darstellt, was sich mit Aussagen von [158–161] deckt. Eine weitere, wenn auch nur mehr geringfügige Steigerung der ILSS-Werte konnte durch vorhergehendes Korundstrahlen erzielt werden (Abbildung 3.21), was zum einen durch

eine verbesserte Schichthaftung auf dem Stahlsubstrat, zum anderen durch die vergrößerte effektive Oberfläche und mechanische Verankerung erklärt werden kann.

### Diamond-like Carbon (DLC) in Kombination mit nachfolgender Silanisierung

Auch für die DLC-Schichten sollte untersucht werden, ob eine nachfolgende Silanisierung zu einer weiteren Erhöhung der Verbindungsfestigkeit bzw. Optimierung des Versagensverhaltens führen kann. Dies erschien zunächst wenig zielführend, da durch die DLC-Beschichtung die für die chemische Anbindung der Silanmoleküle obligatorische Oxidschicht des Metalls abgedeckt wird. Tatsächlich ging jedoch für einige Varianten (DLC(LH)\_Si10% und DLC-ML\_Si10%) eine deutliche Verbesserung mit der Silanisierung einher (Abbildung 3.25). Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass auch auf der DLC-Schicht Oxid- bzw. Oxidhydratgruppen vorhanden sein können. So wurden mittels XPS sauerstoffhaltige Gruppen (C-OR, C=O und COOR und im Falle der Si-dotierten Variante auch  $\text{SiO}_x$ ) der DLC-Schicht nachgewiesen (Anhang A.2). Da eine Erhöhung der Verbindungsfestigkeit jedoch nicht bei allen Varianten beobachtet wurde und zugleich die adhäsionsverbessernden Eigenschaften der DLC-Schichten als autonome Oberflächenmodifikation im Fokus standen, wurde bei den weiteren Untersuchungen auf die optionale Silanisierung verzichtet.

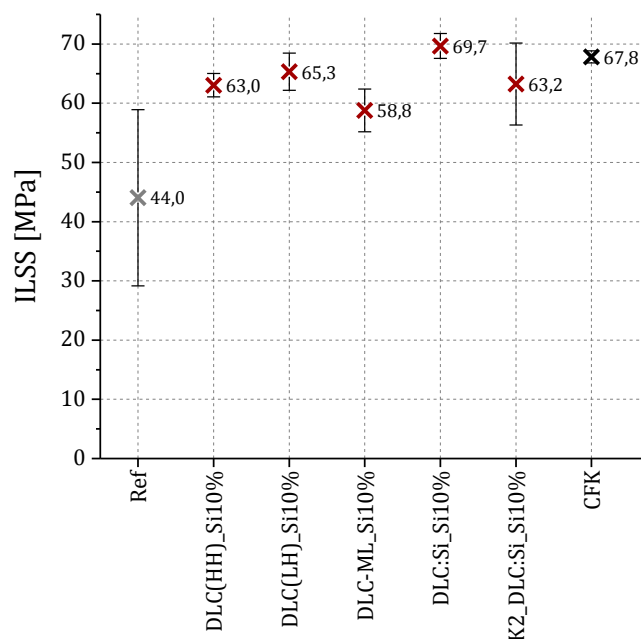


Abbildung 3.25: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: DLC-Varianten mit optionaler Silanisierung im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK

## Verklebung

Hinsichtlich einer praktischen Anwendung stellen Verklebungen einen bedeutsamen Vergleichsfall dar. Aus diesem Grund wurde der Folienkleber *Cytec FM<sup>®</sup> 73* als weitere Referenz in das Untersuchungsprogramm aufgenommen und einer Parameterstudie unterzogen. Die unterschiedlichen Vorbehandlungen (optionales Strahlverfahren, Primerauftrag *Cytec BR<sup>®</sup> 127* bzw. alternativ DLC-Beschichtung) zeigten jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die ermittelten ILSS-Werte. Dabei wurden allgemein verhältnismäßig geringe ILSS-Werte ermittelt (Abbildung 3.26), was bei rein quantitativer Betrachtung zunächst auf eine schlechte Adhäsion schließen ließe. Tatsächlich war die absolute Verbindungsfestigkeit der Verklebung jedoch außerordentlich hoch, sodass durch Delaminationswachstum hervorgerufenen katastrophales Versagen, wie bei zuvor betrachteten Oberflächenmodifikationen beschrieben, nicht beobachtet wurde. Zu erklären ist dies durch Besonderheiten beim Versagensverhalten der Verklebung, welche im Gegensatz zum CFK eine unverstärkte Polymerschicht von 0,25 mm Dicke darstellt. Dies resultiert in einem plastischen Schubversagen der Kleberschicht und somit insgesamt in einem plastisch-duktilen Versagensverhalten des Prüfkörpers. Die vergleichsweise geringen ILSS-Werte resultieren aus der deutlich verringerten Biegesteifigkeit, der konsequenten Anpassung des Auflagerabstands  $L = 5 \cdot \bar{h}$  an die Prüfkörperdicke  $\bar{h}$  und der damit vergleichsweise geringen in die Berechnung des ILSS-Kennwerts nach Zusammenhang (2.40) eingehenden Kraft  $F_V$ , welche in diesem Fall dem Einsatz des Schubversagens der Kleberschicht entspricht.

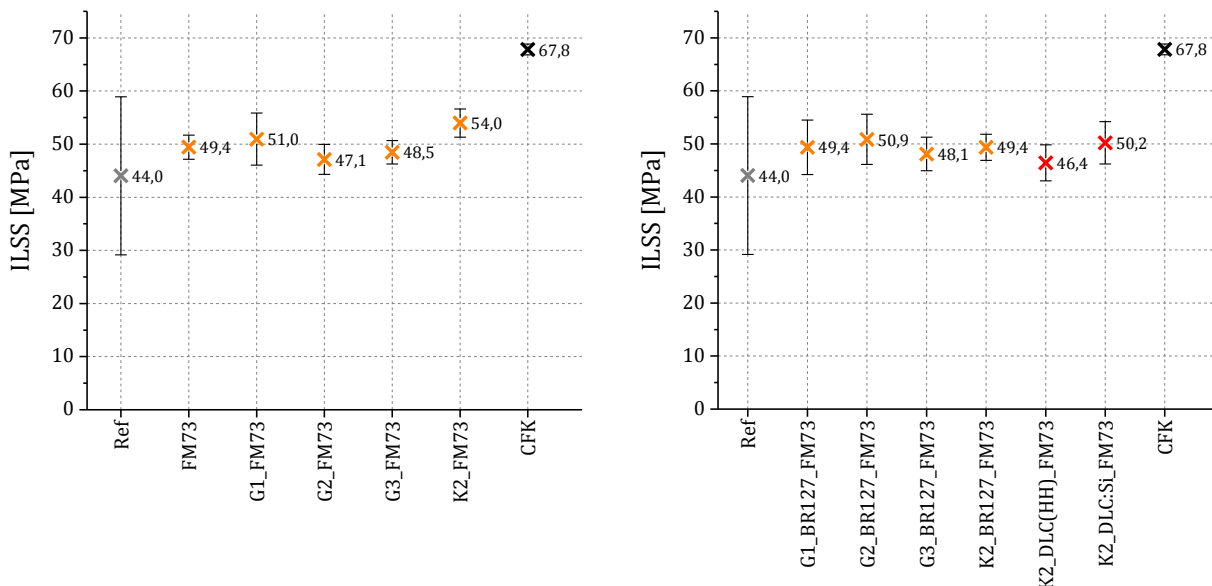


Abbildung 3.26: Graphische Auftragung der ILSS-Werte: Varianten der Verklebung mit Folienkleber *Cytec FM<sup>®</sup> 73* und unterschiedlicher Vorbehandlung im direkten Vergleich zu unbehandelter Referenz und monolithischem CFK



Das plastische Versagensverhalten wird zum einen aus dem Verlauf der Schubspannungs-Dehnungs-Kurven, zum anderen aus der DIC-Visualisierung ersichtlich. Abschließend kann festgehalten werden, dass die hohen Festigkeitswerte gepaart mit dem gutmütigen, duktilen Versagensverhalten eine Verklebung für viele Anwendungsfälle erstrebenswert erscheinen lässt. Es ergeben sich jedoch auch inhärente Nachteile wie höheres Strukturgewicht und verringerte gewichtsspezifische Steifigkeit, welche insbesondere bei großflächiger Anwendung wie beispielsweise bei FMLs stark zu tragen kommen und dem ursprünglichen Beweggrund für eine Realisierung in CFK- bzw. Hybridbauweise entgegenstehen. Hier erscheinen Verfahren, welche auf Beschichtungen bzw. einer Modifikation der gegebenen Bauteiloberfläche basieren, vorteilhaft.

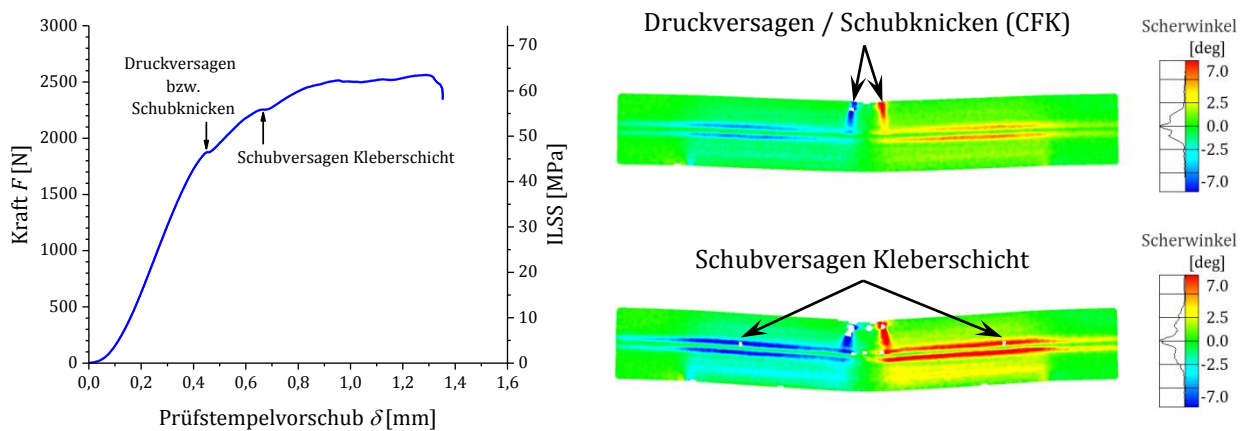


Abbildung 3.27: Exemplarische Darstellung aufeinanderfolgender DIC-Visualisierungen eines verklebten ILSS-Prüfkörpers (K2\_BR127\_FM73) nach [235]: Plastische Schubverformung der Kleberschicht resultiert in einem ausgesprochen duktilen Versagensverhalten über einen weiten Verformungsbereich.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Screenings bzw. der Parameterstudien lassen sich an dieser Stelle wie folgt zusammenfassen. Mit Ausnahme der Stickstoffimplantation und der DLC-Multilayervariante verbesserten alle untersuchten Oberflächenmodifikationen die Adhäsion zwischen CFK und Stahl deutlich. Dies gilt sowohl für eigenständige Modifikationen wie die unterschiedlichen Strahlverfahren, TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen, DLC-Beschichtungen und Silanisierung, als auch für deren Kombinationen, wodurch in einigen Fällen abermals eine deutliche Steigerung der Verbindungsfestigkeit erzielt werden konnte. Die jeweils ermittelten ILSS-Kennwerte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Variante	Prüfkörper- anzahl	ILSS [MPa]	$\sigma_{abs}$ [MPa]	$R_a$ [nm]	$R_{RMS}$ [nm]
+Ref	12	44,0	14,9	180	225
+CFK	5	67,8	1,0	-	-
Si0,5%	6	45,9	5,0	*180	*225
Si1%	7	51,5	5,6	*180	*225
Si2%	9	55,2	7,5	*180	*225
Si5%	6	59,8	8,9	*180	*225
+Si10%	6	60,9	7,1	*180	*225
G1	3	56,6	5,9	230	290
G2	3	47,2	3,5	258	319
+G3	4	53,7	9,5	389	504
K1	3	68,1	2,6	672	884
+K2	3	64,0	0,5	995	1323
K3	3	69,2	3,0	1447	1820
TiO <sub>2</sub> (70nm)	3	60,6	5,8	206	252
TiO <sub>2</sub> (70nm)_400°C	4	56,2	4,2	167	206
TiO <sub>2</sub> (70nm)_500°C	3	48,9	8,1	162	206
TiO <sub>2</sub> (70nm)_600°C	5	48,6	8,5	138	170
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)	4	53,0	8,8	168	312
P_TiO <sub>2</sub> (140nm)	3	59,3	7,2	146	179
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_400°C	3	53,9	5,9	152	188
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_500°C	3	52,8	6,3	171	216
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_600°C	3	50,2	4,1	138	170
TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si5%	3	64,5	4,4	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si2%	4	62,3	4,5	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si5%	3	66,3	0,1	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_Si10%	3	64,9	2,0	*168	*312
OH_Si10%	3	70,8	1,1	*180	*225
P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_OH_Si10%	3	66,0	4,2	*168	*312
P_TiO <sub>2</sub> (140nm)_OH_Si10%	3	66,9	0,2	*146	*179
P_TiO <sub>2</sub> (210nm)_OH_Si10%	3	62,9	3,6	147	189
P_TiO <sub>2</sub> (280nm)_OH_Si10%	3	67,1	1,7	135	178
P_TiO <sub>2</sub> (350nm)_OH_Si10%	3	63,5	3,5	157	210
K2_P_TiO <sub>2</sub> (70nm)	3	66,1	1,5	1059	1350
K2_P_TiO <sub>2</sub> (140nm)	3	66,1	2,3	979	1312
K2_P_TiO <sub>2</sub> (70nm)_OH_Si10%	3	66,9	3,2	*1059	*1350
K2_P_TiO <sub>2</sub> (140nm)_OH_Si10%	3	68,6	3,3	*979	*1312
N	3	36,9	2,6	142	172
N_Si10%	3	55,5	4,1	*142	*172
G1_Si10%	3	57,0	3,2	*230	*290
G2_Si10%	3	69,6	2,6	*258	*319
+G3_Si10%	3	71,0	2,7	*389	*504
K1_Si10%	3	69,4	2,1	*672	*884
+K2_Si10%	3	70,6	1,5	*995	*1323

K3_Si10%	3	69,4	2,9	*1447	*1820
+DLC(HH)	3	68,0	0,8	172	224
DLC(LH)	4	59,3	2,9	200	259
DLC-ML	3	41,4	24,1	165	210
+DLC:Si	4	68,1	3,5	196	251
DLC(HH)_Si10%	3	63,0	2,0	*172	*224
DLC(LH)_Si10%	3	65,3	3,1	*200	*259
DLC-ML_Si10%	3	58,8	3,6	*165	*210
DLC:Si_Si10%	3	69,7	2,1	*196	*251
K2_DLC(HH)	3	68,7	1,9	905	1135
+K2_DLC:Si	3	70,5	2,0	950	1229
K2_DLC:Si_Si10%	3	63,2	6,9	*950	*1229
FM73	7	49,4	2,3	*180	*225
G1_FM73	3	51,0	4,9	*230	*290
G2_FM73	3	47,1	2,8	*258	*319
G3_FM73	3	48,5	2,2	*389	*504
K2_FM73	4	54,0	2,7	*995	*1323
G1_BR127_FM73	3	49,4	5,1	*230	*290
G2_BR127_FM73	3	50,9	4,7	*258	*319
G3_BR127_FM73	3	48,1	3,2	*389	*504
K2_BR127_FM73	3	49,4	2,5	*995	*1323
K2_DLC(HH)_FM73	3	46,4	3,4	*905	*1135
K2_DLC:Si_FM73	3	50,2	4,0	*950	*1229

Tabelle 3.3: Auflistung der im Rahmen des Screenings ermittelten Ergebnisse. Mit (+) gekennzeichnete Varianten wurden im Anschluss an die ILSS-Tests mittels bruchmechanischer Prüfverfahren eingehender untersucht. Mit (\*) gekennzeichnete Rauheitswerte wurden nicht explizit gemessen und leiten sich aus dem jeweils vorhergehenden Behandlungsschritt ab.

ILSS-Tests an CFK/Stahl-Laminaten ermöglichen in Kombination mit der hier angewandten DIC-Analyse eine konsistente qualitative Evaluierung [235] und erwiesen sich als geeignet, individuelle Charakteristika im Versagensverhalten der unterschiedlichen Ansätze sowie Tendenzen innerhalb der Parameterstudien aufzuzeigen. Eine Analyse der Bruchflächen mittels mikroskopischer Verfahren stützt die getroffenen Aussagen. Es ist bekannt, dass die bei ILSS-Tests unvermeidbaren Druckspannungen im Bereich des Prüfstempels das beabsichtigte interlaminare Schubversagen hemmen und dieses zumeist erst durch kompressives Versagen und Schubknicken initiiert wird (Kap. 2.3.1.1) [233]. Darüber hinaus zeichnet sich ab, dass ILSS-Werte nicht linear mit der wahren interlaminaren Bruchzähigkeit korrelieren, da sie wie die zugrundeliegenden Kraft-Weg-Kurven in Fällen vergleichsweise hoher Verbindungsfestigkeit einsättigen.<sup>34</sup>

<sup>34</sup> Die ILSS-Werte von Varianten mit vergleichsweise hoher Verbindungsfestigkeit sättigten stets im Bereich von etwa 68 – 70 MPa, also etwa dem ILSS-Wert der monolithischen CFK-Prüfkörper (67,8 MPa), ein.

Dies erschwert einen quantitativen Vergleich von Oberflächenmodifikationen mit vergleichsweise hoher Verbindungsfestigkeit bzw. hohem Anteil kohäsiven Versagens, da Unterschiede in diesem Fall nicht mehr durch den ILSS-Wert aufgelöst bzw. linear wiedergegeben werden. Die Signifikanz der ILSS-Werte bezüglich der wahren interlaminaeren Bruchzähigkeit muss deshalb zunächst kritisch hinterfragt werden [235]. Wie in Abschnitt 3.3.4 gezeigt wird, lässt sich jedoch eine Korrelation der ILSS-Werte mit den mittels ENF-Tests gewonnenen *Mode II*-Energiefreisetzungsraten feststellen, sodass ILSS-Tests trotz der genannten störenden Effekte als geeignetes Prüfverfahren für vergleichende Parameterstudien – wie hier durchgeführt – angesehen werden können.

### 3.3.2. Untersuchungen zur Medienbeständigkeit mittels ILSS-Tests

Neben dem Screening der Oberflächenmodifikationen wurden die Untersuchungen zur Medienbeständigkeit ebenfalls mittels ILSS-Tests durchgeführt. Zunächst wurde hierbei die Beständigkeit der Grenzfläche zwischen unbehandeltem Stahl und CFK unter Einfluss unterschiedlicher Medien untersucht. Im Anschluss erfolgten Untersuchungen an einer Auswahl von Oberflächenmodifikationen nach Auslagerung in feucht-heißer (engl. *Hot/Wet*) Umgebung.

#### 3.3.2.1. Auswirkung unterschiedlicher Medien

Als Referenzsystem für die Auslagerung wurden neben monolithischen CFK-Prüfkörpern wiederum CFK/Stahl-Prüfkörper ohne Oberflächenbehandlung (Variante Ref) verwendet. Dies erlaubt eine objektive Bewertung des Medieneinflusses, ohne dass chemische oder physikalische Sekundärreaktionen mit der Oberflächenbehandlung in Betracht gezogen werden müssen. Die Prüfkörper wurden dabei für drei Tage in unterschiedlichen Medien (Reinigungsmittel, Kühlschmiermittel usw.) bzw. Auslagerungsbedingungen (*Hot/Wet*-Auslagerung), wie sie im praktischen Einsatz der FORCiM<sup>3</sup>A-Projektpartner gegeben sind, ausgelagert. Eine Übersicht der Auslagerungszustände ist in Tabelle 3.4 gegeben.

Die *Hot/Wet*-Auslagerung wurde in einer Klimakammer vom Typ *Weiss WK3 340/70* durchgeführt. Die Auslagerung in Salzsprühnebel erfolgte in Anlehnung an die NSS-Prüfung gemäß DIN EN ISO 9227 in einer Salzsprühnebelkammer vom Typ *VLM MultiCorr® 400-FL*. Zur Auslagerung in Wasser, Mineralöl und der Lebensmittelmischung wurden die Prüfkörper in die entsprechenden Medien eingetaucht, während zur Auslagerung in den verbliebenen Medien eine eigens angefertigte Auslagerungskammer angefertigt wurde (Abbildung 3.28). Diese besteht aus einer verschließbaren Polypropylen-Prüfgutkammer, in der mittels vier Nebeldüsen (Arbeitsdruck 18 bar, Düsenöffnung 0,3 mm, Sprühkegel 80°) das jeweilige Medium fein in der Prüfgutkammer zerstäubt werden kann. Während der dreitägigen Auslagerung erfolgte das Zerstäuben

einmal pro Stunde für 90 Sekunden, um praxisnahe Bedingungen (Aufsprühen, Trocknungsphase) zu simulieren.

Substanz/Medium	Beschreibung	pH
Ecolab Europa P3-topactive LA	alkalischer Reiniger, $c = 100$ Vol.-%	10,6
Ecolab Europa P3-topax 52	acidischer Reiniger, $c = 100$ Vol.-%	0,3
Acigel VG7 (pur)	acidischer Gelreiniger, $c = 100$ Vol.-%	0,3
Acigel VG7 (1 %)	acidischer Gelreiniger, $c = 1$ Vol.-%	1,5
Supergel VG3 (pur)	alkalischer Gelreiniger, $c = 100$ Vol.-%	13,0
Supergel VG3 (1 %)	alkalischer Gelreiniger, $c = 1$ Vol.-%	12,7
Tego 2000 VT25 (pur)	Desinfektionsmittel, $c = 100$ Vol.-%	7,8
Tego 2000 VT25 (1 %)	Desinfektionsmittel, $c = 1$ Vol.-%	7,3
Lebensmittel	Mischung aus Fleischsaft, Rohmilch, Crème Fraîche (Proteine, Kohlenhydrate, Fette)	5,4
Isopropanol	alkoholisches Desinfektionsmittel	-
Salzsprühnebel	$c(\text{NaCl}) = 5$ Gew.-%, $\text{pH} = 7$ , $T = 35$ °C in Anlehnung an NSS-Prüfung (DIN EN ISO 9227)	7,0
Zubora 1000 H Ultra (pur)	Kühlschmiermittel, $c = 100$ Vol.-%	9,5
Zubora 1000 H Ultra (6 %)	Kühlschmiermittel, $c = 6$ Vol.-%	9,0
Mineralöl	PAX EP Umlauföl 46 (Hydrauliköl)	-
Wasser	destilliertes $\text{H}_2\text{O}$	7,0
Wasserdampf ( <i>Hot/Wet</i> )	feucht-heißes Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)	7,0

Tabelle 3.4: Übersicht der gewählten Auslagerungsmedien bzw. -bedingungen

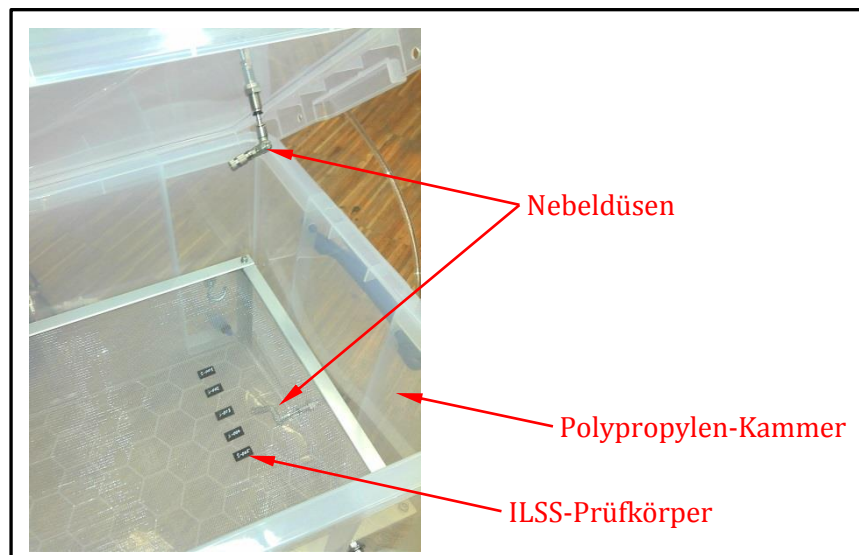


Abbildung 3.28: Verwendete Auslagerungskammer mit Nebeldüsen

Während bei den monolithischen CFK-Prüfkörpern mit Ausnahme der *Hot/Wet*-Auslagerung sowie der Auslagerung in Salzsprühnebel im Rahmen des Fehlers keine

signifikante Veränderung des ILSS-Kennwertes bei einer dreitägigen Auslagerung zu erkennen ist, fällt das Ergebnis für die CFK/Stahl-Prüfkörper eindeutiger aus (Abbildung 3.29). Abgesehen vom niedrigeren Ausgangswert der CFK/Stahl-Prüfkörper kommt es bei Ecolab P3-topax 52, Acigel VG7 sowie Supergel VG3 in Reinform zu einer vollständigen Ablösung zwischen CFK und Stahlfolie, wodurch eine ILSS-Kennwertermittlung obsolet wurde. Wiederholte Versuche mit entsprechenden Verdünnungen<sup>35</sup> von Acigel VG7 und Supergel VG3 zeigen entsprechend geringere Abnahmen der Kennwerte.

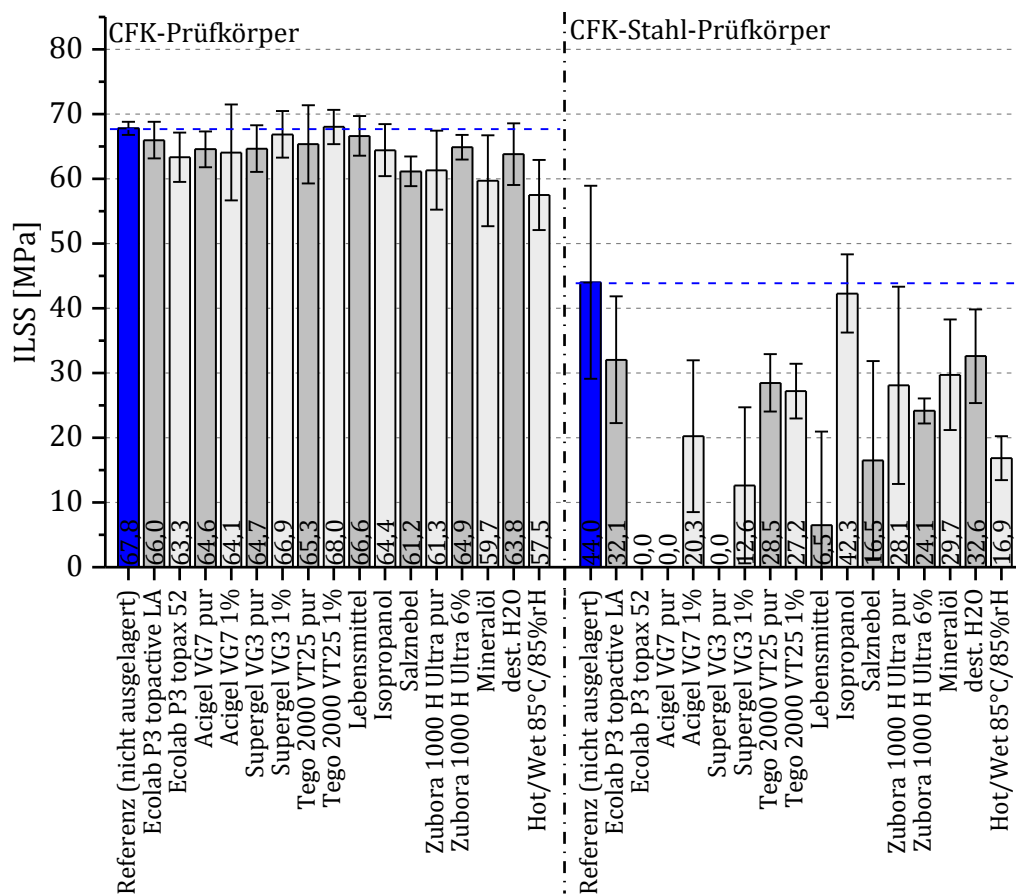


Abbildung 3.29: Übersicht der ermittelten ILSS-Kennwerte nach dreitägiger Auslagerung im Vergleich zur nicht-ausgelagerten Referenz. Mittelwerte und Standardabweichung beruhen jeweils auf mindestens fünf Prüfkörpern.

Allgemein lässt sich eine Tendenz erkennen, dass insbesondere stark saure sowie stark alkalische Medien die Verbindungsfestigkeit signifikant herabsetzen. Es ist denkbar, dass saure und alkalische Gruppen Konkurrenzreaktionen zu den an der Grenzfläche Epoxidharz/Stahl vorhandenen, im vorliegenden Fall in erster Linie schwachen chemischen Bindungen (Nebervalenzbindungen) zwischen den Verbundpartnern initiieren und somit die Verbindung makroskopisch erheblich schwächen.

<sup>35</sup> Entsprechend der Verwendungsempfehlungen des Herstellers: 1 Vol.-%

### 3.3.2.2. Auswirkung einer Hot/Wet-Auslagerung

Feuchtigkeitsaufnahme nimmt entscheidenden Einfluss auf das mechanische Verhalten von monolithischen FVKs und wird durch erhöhte Temperaturen begünstigt [1, 278–282]. Feucht-heiße Umgebungsbedingungen sind im praktischen Einsatz häufig vorzufinden und es ist bekannt [227], dass durch Feuchtigkeitsaufnahme die Verbindungsfestigkeit der Epoxidharz/Stahl-Grenzfläche deutlich herabgesetzt wird. Auch kann davon ausgegangen werden, dass das Quellen der Epoxidharzmatrix mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt zu ungünstigen Schubspannungen an der Grenzfläche führt. *Hot/Wet*-Bedingungen sind somit als kritisch anzusehen, weshalb der Effekt einer Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima an einer Auswahl von Oberflächenmodifikationen mittels ILSS-Tests überprüft wurde.

Abbildung 3.30 stellt die ermittelten ILSS-Kennwerte sowohl von monolithischem CFK, als auch von oberflächenmodifizierten Hybridlaminaten nach Auslagerung für drei bzw. zwölf Tage bei 85 °C / 85 %r.F. dem jeweiligen Initialwert (nicht ausgelagerter Zustand) gegenüber. Direkt ersichtlich ist, dass die ILSS-Werte einiger Varianten bereits nach der äußerst kurzen Auslagerungszeit von drei Tagen signifikant abnehmen. Insbesondere die unbehandelte Variante (Ref) sowie die glasperlgestrahlte Variante (G3) wiesen bereits nach drei Tagen eine vollständige Ablösung an der Grenzfläche auf, sodass kein ILSS-Wert bestimmt werden konnte. Auch die mit geringer Silan-Konzentration behandelten Varianten sowie die TiO<sub>2</sub>-beschichteten Varianten konnten allgemein nicht überzeugen. Als deutlich beständiger zeigten sich die DLC-basierten Varianten sowie die Varianten, bei denen Strahlverfahren oder eine TiO<sub>2</sub>-Beschichtung mit nachfolgender Silanisierung kombiniert wurden, sowie die Verklebung mit dem Folienkleber FM73. Dies sind zugleich auch diejenigen Varianten mit vergleichsweise hohen Initialwerten, bei denen davon auszugehen ist, dass deren hohe Verbindungsfestigkeit maßgeblich auf starken, kovalenten Bindungen basiert. Auch für monolithisches CFK konnte eine deutliche Abnahme festgestellt werden. Dies lässt sich durch eine Plastifizierung der Epoxidharzmatrix, bedingt durch die moderate Feuchtigkeitsaufnahme<sup>36</sup>, erklären [1].

Analog zu monolithischem CFK [1, 277–281] wird davon ausgegangen, dass dem Medienangriff ein Diffusionsprozess zugrunde liegt. So lässt sich bei einer Auftragung der ILSS-Werte gegenüber der Quadratwurzel der Auslagerungszeit – insbesondere für die Varianten mit hohen Initialwerten und vergleichsweise hoher Beständigkeit – ein linearer Zusammenhang feststellen. Exemplarisch ist in Abbildung 3.31 eine entsprechende Auftragung für eine Teilmenge dieser Varianten gezeigt. Der ersichtliche lineare Zusammenhang stützt zunächst die Annahme eines diffusionsgetriebenen Medienangriffs, jedoch muss eingeräumt werden, dass der ILSS-Kennwert selbst aufgrund der Einsättigung bei etwa 68-70 MPa (ILSS-Wert des monolithischen CFK) nicht linear mit der Verbindungsfestigkeit korreliert.

<sup>36</sup> Drei Tage:  $\Delta m = 0,27\%$ ; Zwölf Tage:  $\Delta m = 0,51\%$

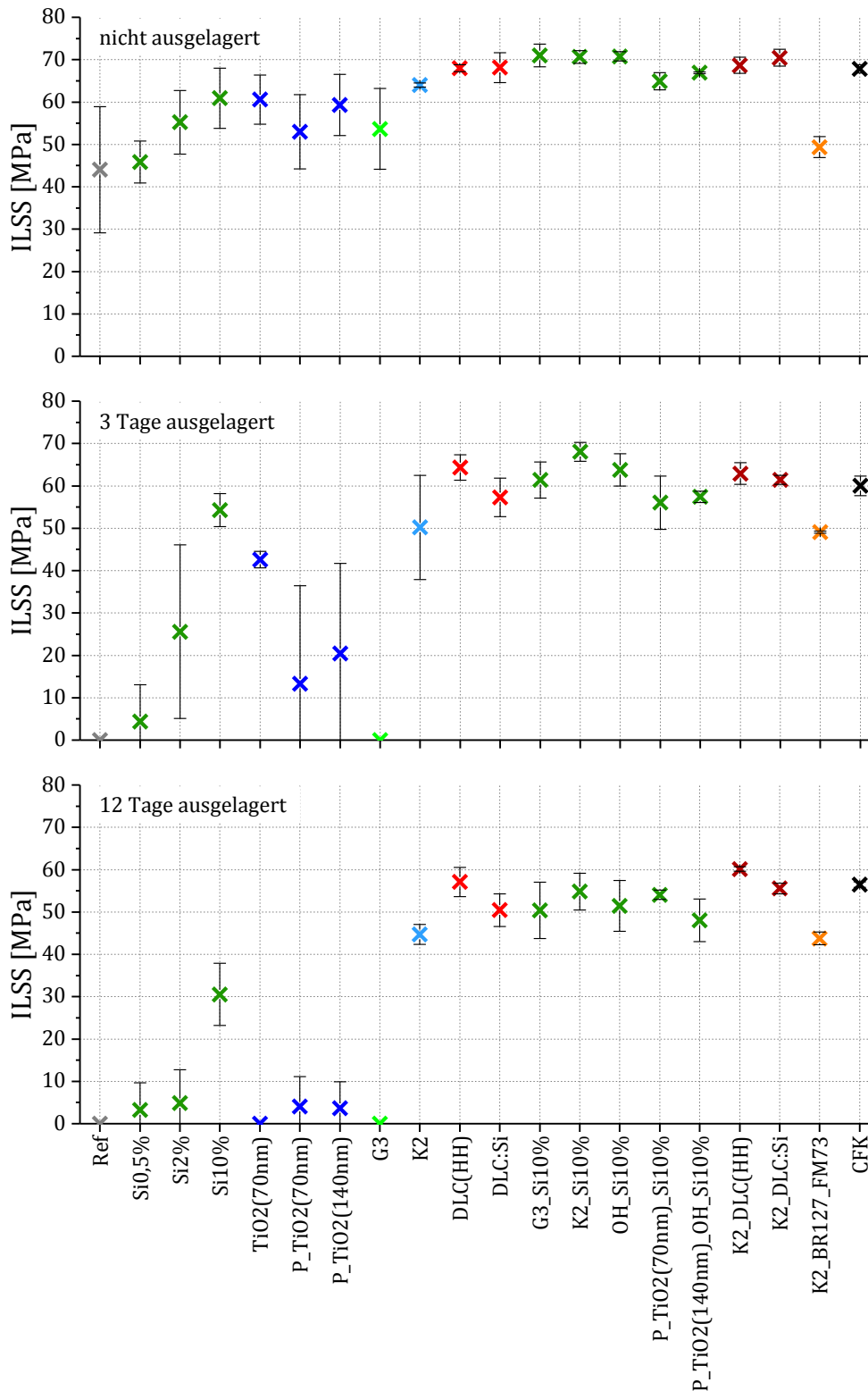


Abbildung 3.30: Vergleich der ILSS-Kennwerte von CFK/Stahl-Laminaten mit Oberflächenmodifikation: Nicht ausgelagert, nach 3 Tagen und 12 Tagen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima. Mittelwerte und Standardabweichungen beruhen jeweils auf mindestens fünf Prüfkörpern.



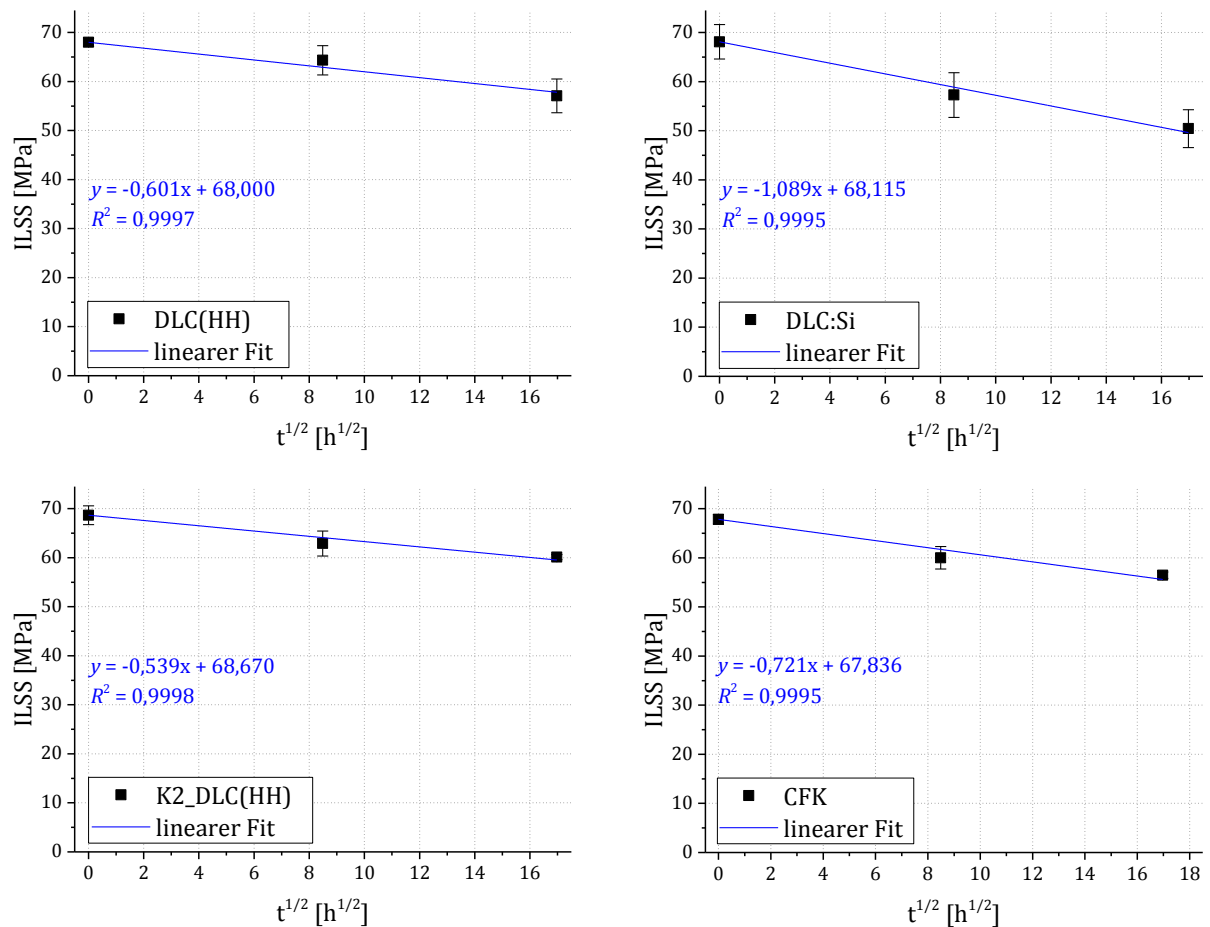


Abbildung 3.31: Exemplarische Darstellungen des linearen Zusammenhangs bei einer Auftragung von ILSS gegenüber der Quadratwurzel der Auslagerungszeit

Vergleicht man die Steigungen der so gewonnenen Fitgeraden (Abbildung 3.32), so ist ersichtlich, dass insbesondere die Varianten mit hoher initialer Verbindungsfestigkeit eine zum CFK vergleichbare Steigung aufweisen, während die Varianten mit geringer initialer Verbindungsfestigkeit betragsmäßig deutlich größere Steigungen vorweisen. Für die zuletzt genannten Varianten kann eine Fitgerade im Rahmen des Fehlers oftmals nicht sinnvoll bestimmt werden, oder es trat bereits innerhalb der dreitägigen Auslagerungszeit eine vollständige Ablösung auf. Die Werte dieser Steigungen (gekennzeichnet durch offene Symbole in Abbildung 3.32) sind entsprechend zu ignorieren.

Eine zur Steigung des CFK gleiche oder gar betragsmäßig kleinere Steigung – wie sie insbesondere für die Varianten DLC(HH) und K2\_DLC(HH) gegeben sind – impliziert, dass die entsprechende Oberflächenmodifikation eine sehr hohe Beständigkeit bei *Hot/Wet*-Auslagerung gewährleistet. Eine mögliche Interpretation lässt den Schluss zu, dass die Verringerung des ILSS-Kennwerts einzig auf die Plastifizierung des CFK-Anteils zurückzuführen ist und somit die Verbindungsfestigkeit selbst nicht signifikant vermindert wird.

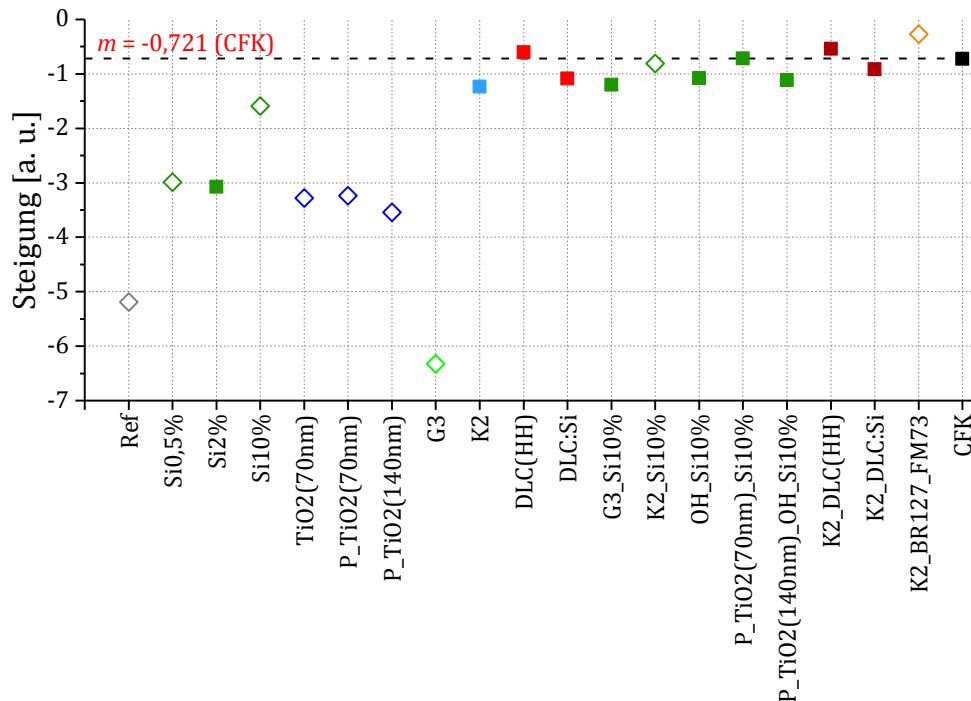


Abbildung 3.32: Übersicht der Steigungen der jeweiligen Fitgeraden. Gefüllte Symbole (■) kennzeichnen dabei diejenigen Fälle, bei denen alle drei Werte im Rahmen des Fehlers auf der Fitgeraden liegen, offene Symbole (◇) kennzeichnen diejenigen Fälle, bei denen dies nicht erfüllt ist.

Besonders hervorzuheben ist hier das Versagensverhalten der beiden DLC-Varianten. Während die Variante DLC(HH) ohne Auslagerung vergleichsweise spröde versagt, wird das Versagensverhalten mit zunehmender Auslagerungszeit deutlich duktiler. Ein entgegengesetztes Verhalten kann für die Variante DLC:Si beobachtet werden (Abbildung 3.33).

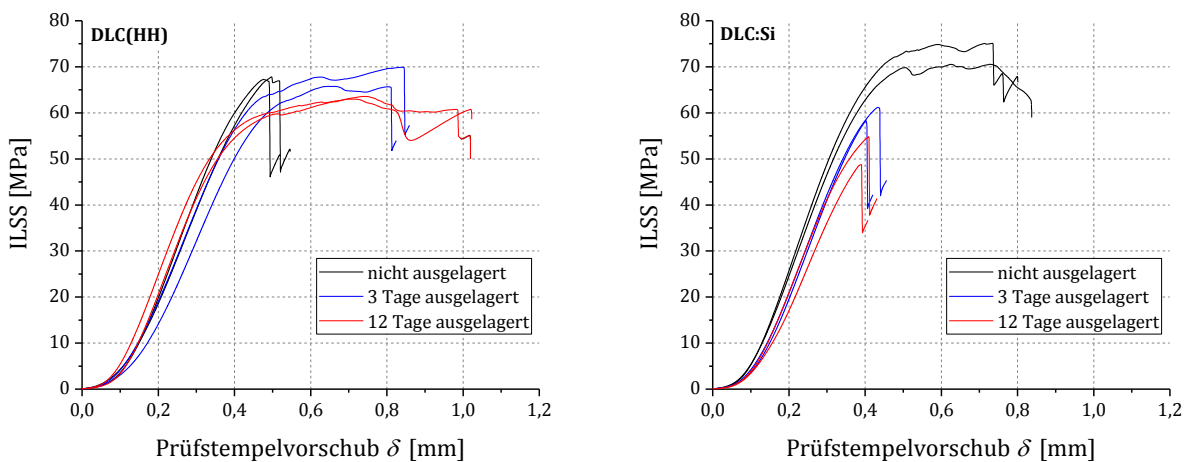


Abbildung 3.33: Exemplarische Schubspannungs-Weg bzw. ILSS-Weg-Kurven der DLC-Varianten zeigen eine entgegengesetzte Auswirkung der Auslagerung.

Auf das Zustandekommen dieser Besonderheit im Versagensverhalten der DLC-Varianten wird in Anhang A.2 detailliert eingegangen.

Sowohl aus materialwissenschaftlicher Sicht, als auch im Hinblick auf eine praktische Anwendung sollte geklärt werden, ob der Medienangriff maßgeblich über Diffusion entlang der Grenzfläche, oder aber über Festkörperdiffusion in Dickenrichtung erfolgt. Bei Kenntnis des zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus könnte die Grenzfläche gezielt durch flächige Applikation einer Diffusionsbarriere (z.B. Siegelacke) oder aber durch Versiegelung der Ränder geschützt werden. Zu diesem Zweck wurden für vier der untersuchten Varianten (Si2%, Si10%, K2, DLC:Si) Platten mit den Maßen 140 x 140 mm für zwölf Tage bei 85 °C / 85 %r.F. ausgelagert und im Anschluss ILSS-Prüfkörper an drei Positionen (siehe Abbildung 3.34) entnommen. Exemplarisch sind die ILSS-Werte der Varianten Si2% und DLC:Si in Abbildung 3.35 dargestellt.

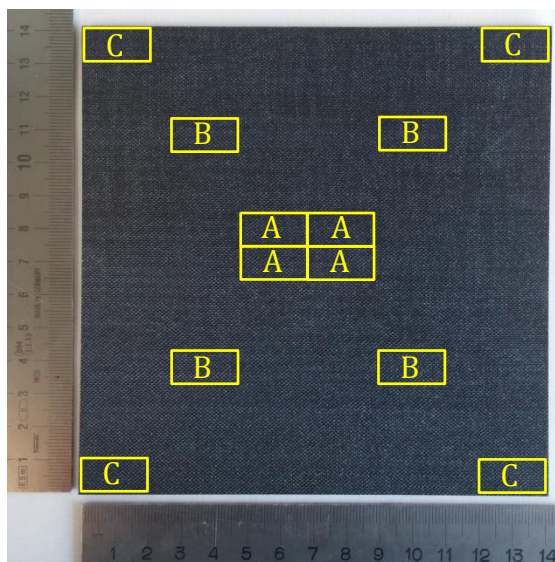


Abbildung 3.34: Eine der Prüfplatten zur Untersuchung des Diffusionsmechanismus mit markierten Entnahmepositionen A, B und C der ILSS-Prüfkörper

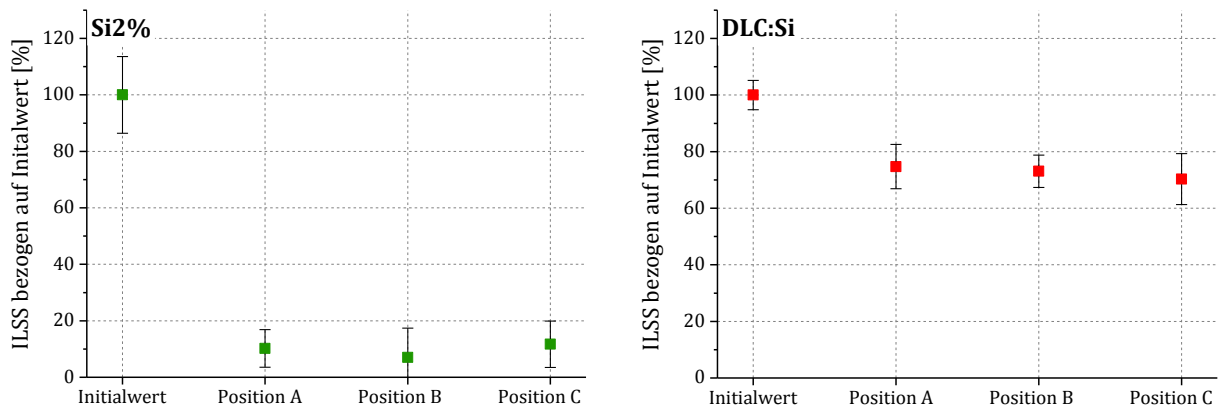


Abbildung 3.35: Auf Initialwert bezogene ILSS-Werte für Entnahmepositionen A, B und C

Für keine der vier untersuchten Varianten kann eine signifikante Abhängigkeit der ILSS-Werte von der Entnahmeposition festgestellt werden. Dennoch kann ausdrücklich nicht ausgeschlossen werden, dass Diffusion entlang der Grenzfläche im Vergleich zur Diffusion in Dickenrichtung eine erheblich höhere Diffusionsrate aufweist. Da jedoch in Dickenrichtung deutlich kürzere Diffusionswege (ca. 1,15 mm) als entlang der Grenzfläche (bis zu 70 mm) überwunden werden müssen, scheint die Diffusion in Dickenrichtung hier maßgeblich verantwortlich für den Medienangriff an der Grenzfläche zu sein.

### 3.3.3. Bruchmechanische Untersuchungen: DCB-, ENF- und MMB-Tests

Im Anschluss an das Screening mittels ILSS-Tests wurden die Energiefreisetzungsraten einer repräsentativen Auswahl von Oberflächenmodifikationen (Tabelle 3.5) mittels bruchmechanischer Tests bestimmt.

Variante	Beschreibung	$R_a$ [nm]	$R_{RMS}$ [nm]
Ref	Referenz (unbehandelte Stahloberfläche)	180	225
CFK	monolithisches CFK	-	-
Si10%	Silane 10 %	*180	*225
G3	Strahlen mit Glasperlen 70-150 $\mu\text{m}$	389	504
K2	Strahlen mit Korund 106-150 $\mu\text{m}$	995	1323
G3_Si10%	Glasperlen 70-150 $\mu\text{m}$ , Silane 10 %	*389	*504
K2_Si10%	Korund 106-150 $\mu\text{m}$ , Silane 10 %	*995	*1323
DLC(HH)	DLC Monolayer größere Härte	172	224
DLC:Si	DLC Si-dotiert	196	251
K2_DLC:Si	Korund 106-150 $\mu\text{m}$ , DLC Si-dotiert	950	1229

Tabelle 3.5: Übersicht der mittels bruchmechanischer Tests untersuchten Modifikationen. Mit (\*) gekennzeichnete Rauheitswerte wurden nicht explizit gemessen und leiten sich aus der Rauheitsmessung des jeweils vorhergehenden Behandlungsschrittes ab.

Die Vorgehensweise der hierbei angewendeten DCB-, ENF- und MMB-Tests wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.3 dieser Arbeit geschildert. Im Folgenden sollen die notwendigen und folglich angewendeten Korrekturen sowie die daraus resultierenden *wahren* Energiefreisetzungsraten im Detail vorgestellt und daran anschließend vor einem materialwissenschaftlichen Hintergrund diskutiert werden.

Wie in den Abschnitten 2.3.1.3 und 2.3.1.4 beschrieben wurde bei den ENF- und MMB-Tests der Einsatz des Risswachstums stets mittels DIC bestimmt. Dabei zeigte sich beispielsweise für ENF-Tests, dass bei einer alternativen Bestimmung des Risswachstums über das jeweilige Kraftmaximum die Versagenslast je nach individuellem

Versagensverhalten (spröde/duktil) um bis zu 3,5 % (ENF) und damit die Energiefreisetzungsrates entsprechend um bis zu 7,0 % überschätzt werden würde. Ein Beispiel hierzu ist bereits in Abbildung 2.43 (S. 73) gezeigt.

Bei MMB-Tests mit einer angestrebten *Mode Mixity* von  $G_{II}/G = 0,75$ , also höheren *Mode II*-Anteilen, ergäbe sich eine Überschätzung vergleichbarer Größenordnung, während bei einer angestrebten *Mode Mixity* von  $G_{II}/G = 0,50$  und insbesondere von  $G_{II}/G = 0,25$ , also größer werdenden *Mode I*-Anteilen, eine verlässliche Bestimmung der Initiierung des Risswachstums ohne begleitende DIC-Analyse in vielen Fällen nicht gewährleistet wäre, da weder das Ende des linearen Bereichs, noch eine deutlich erkennbare Signatur im Kraft-Weg-Verlauf eindeutig erkennbar ist (vgl. Abbildung 2.47, S. 79 und Abbildung 3.36).

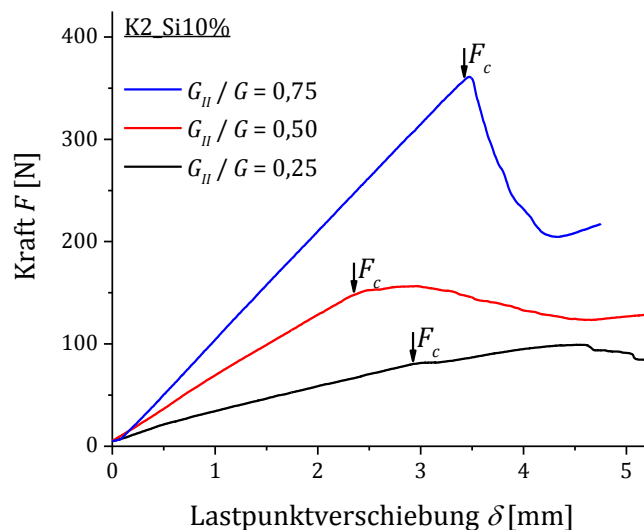


Abbildung 3.36: Exemplarische und repräsentative Kraft-Weg-Diagramme der Variante K2\_Si10% bei verschiedenen  $G_{II}/G$ -Verhältnissen: Mit zunehmendem *Mode I*-Anteil kann die Initiierung des Risswachstums nicht mehr verlässlich aus Signaturen des Kraft-Weg-Verlaufs bestimmt werden. Die kritische Last  $F_c$  wurde deshalb stets mittels DIC bestimmt.

Eine Zusammenfassung der *scheinbaren* Energiefreisetzungsrates, also vor Anwendung der nötigen Korrekturen, in Abhängigkeit der angestrebten *Mode Mixity* ist in Abbildung 3.37 in Form einer graphischen Darstellung gegeben. Die Werte stützen sich dabei jeweils auf sechs Prüfkörper im Falle von DCB- bzw. jeweils drei Prüfkörper im Falle von ENF- und MMB-Tests.

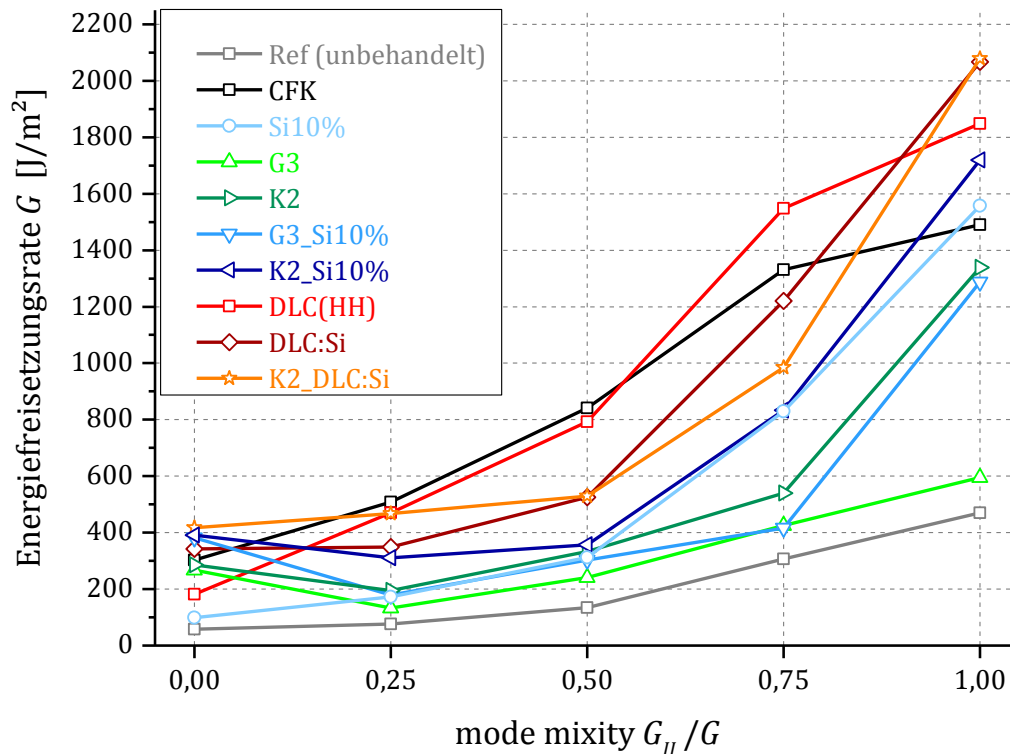


Abbildung 3.37: Zusammenfassende Darstellung der mittels DCB-, ENF- und MMB-Tests ermittelten *scheinbaren* Energiefreisetzungsrate, wie sie direkt aus dem jeweiligen Test, also vor Anwendung der nötigen Korrekturen, gewonnen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet.

### 3.3.3.1. Korrekturen bei DCB-Tests

Die *scheinbaren*, kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{DCB,c}^{Test}$  werden direkt aus den DCB-Tests gewonnen. Zunächst müssen Korrekturen für die Verkippung der Lasteinleitungsblöcke nach (2.46) und die Versteifung der Biegebalken nach (2.47) erfolgen. Die sich daraus ergebenden prozentualen Änderungen sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass sich durch die Korrekturen die Energiefreisetzungsrate um 2,0 bis 5,8 % erhöhen. Dabei ergeben sich größere Änderungen bei den Varianten mit höherer Bruchzähigkeit, was dadurch erklärt werden kann, dass mit höherer Bruchzähigkeit größere Kräfte und damit eine stärkere Durchbiegung der Biegebalken auftreten. Hiermit geht eine stärkere Verkippung der Lasteinleitungsblöcke und damit wiederum eine stärkere (horizontale) Verkürzung der Biegebalken, aber auch ein stärker ausgeprägter Effekt der durch die Lasteinleitungsblöcke bedingte Versteifung der Biegebalken einher.

Weitere Korrekturen bedingen sich aus dem spezifischen Laminataufbau der untersuchten CFK/Stahl-Lamine. Makroskopisch betrachtet weisen diese einen

symmetrischen Laminataufbau auf, die Trennung erfolgt jedoch an einer der beiden CFK/Stahl-Grenzflächen und somit nicht in der Mittelebene. Die dabei entstehende Asymmetrie muss beachtet werden. Wie in Abschnitt 2.3.2.2 diskutiert, ergeben sich dabei geringe *Mode II*-Komponenten, während an dieser Stelle für die absoluten Werte der Energiefreisetzungsraten keine Korrektur nötig ist. Die entsprechenden formalen Zusammenhänge sind in Anhang A.1.1, die Ergebnisse in Tabelle 3.7 gegeben.

Variante	$G_{DCB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	mit Korrekturen nach (2.46) und (2.47)		
			$G_{DCB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta(G_{DCB,c}^{Test})$ [%]
Ref	58,1	±2,8	59,2	±2,8	2,0
CFK	303,3	±17,0	318,2	±18,0	4,9
Si10%	99,1	±18,2	101,1	±18,6	2,0
G3	266,7	±37,8	275,1	±39,1	3,1
K2	286,3	±15,8	298,8	±16,3	4,4
G3_Si10%	381,7	±38,9	403,0	±41,2	5,6
K2_Si10%	391,2	±33,2	413,8	±36,9	5,8
DLC(HH)	181,4	±57,1	187,8	±59,7	3,5
DLC:Si	341,8	±56,7	360,6	±61,3	5,5
K2_DLC:Si	416,9	±26,2	439,5	±27,8	5,4

Tabelle 3.6: Mittels DCB-Tests ermittelte, kritische Energiefreisetzungsraten  $G_{DCB,c}^{Test}$  und absolute Standardabweichungen  $\sigma_{abs}$ . Gelistet sind die prozentualen Änderungen  $\Delta(G_{DCB,c}^{Test})$ , welche mit den Korrekturen für die Verkipfung der Lasteinleitungsblöcke und die Versteifung der Biegebalken einhergehen.

Variante	$G_{DCB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]
Ref	59,2	±2,8	0,0019
CFK	318,2	±18,0	0
Si10%	101,1	±18,6	0,0019
G3	275,1	±39,1	0,0019
K2	298,8	±16,3	0,0020
G3_Si10%	403,0	±41,2	0,0020
K2_Si10%	413,8	±36,9	0,0020
DLC(HH)	187,8	±59,7	0,0020
DLC:Si	360,6	±61,3	0,0020
K2_DLC:Si	439,5	±27,8	0,0018

Tabelle 3.7: Änderung der *Mode Mixity*, welche aus dem asymmetrischen Versagen bzw. der Berücksichtigung des spezifischen Laminataufbaus nach MOLLÓN [283] resultiert.

Wie aus Tabelle 3.7 ersichtlich, ist die resultierende Änderung der *Mode Mixity* vergleichsweise klein und hängt lediglich vom individuellen Steifigkeitsverhältnis der Biegebalken der Prüfkörper ab.

Zuletzt erfolgt die Berücksichtigung der thermisch induzierten Eigenspannungen wie in Abschnitt 2.3.3.2 ausführlich erläutert. Aus Tabelle 3.8 wird ersichtlich, dass insbesondere bei Varianten mit vergleichsweise geringer Bruchzähigkeit die Energiefreisetzungsraten deutlich überschätzt wird, sofern keine Berücksichtigung der thermisch induzierten Eigenspannungen erfolgt. Dies gilt ebenso für die jeweils resultierende *Mode Mixity*, wenngleich diese bei den hier durchgeführten DCB-Tests noch vergleichsweise gering (nahe Null) ist und somit in guter Näherung von einer reinen *Mode I*-Belastung gesprochen werden kann. Abschließend muss betont werden, dass der thermische Anteil, der die Energiefreisetzungsraten fälschlicherweise größer erscheinen lässt, zwingend beachtet werden muss.

Variante	$G_{DCB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]	mit Korrekturen für therm. Eigenspannungen				
				$G_{DCB,c}^{tot}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G$ [%]	$G_{II}/G$ [-]	$\Delta(G_{II}/G)$ [-]
Ref	59,2	±2,8	0,0019	51,4	±2,7	-13,2	0,0066	0,0047
CFK	318,2	±18,0	0	318,2	±18,0	0	0	0
Si10%	101,1	±18,6	0,0019	89,3	±17,2	-11,7	0,0047	0,0028
G3	275,1	±39,1	0,0019	252,5	±37,3	-8,2	0,0029	0,0010
K2	298,8	±16,3	0,0020	275,9	±15,4	-7,7	0,0029	0,0009
G3_Si10%	403,0	±41,2	0,0020	376,7	±40,1	-6,5	0,0026	0,0006
K2_Si10%	413,8	±36,9	0,0020	387,1	±36,4	-6,5	0,0026	0,0006
DLC(HH)	187,8	±59,7	0,0020	169,4	±57,1	-9,8	0,0035	0,0015
DLC:Si	360,6	±61,3	0,0020	335,6	±59,7	-6,9	0,0027	0,0007
K2_DLC:Si	439,5	±27,8	0,0018	412,6	±27,1	-6,1	0,0024	0,0006

Tabelle 3.8: Resultierende Gesamtenergiefreisetzungsraten  $G_{DCB,c}^{tot}$ , prozentuale Änderung der Energiefreisetzungsraten  $\Delta G$  bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$  und *Mode Mixity*  $G_{II}/G$ , welche sich aus der Berücksichtigung der thermisch induzierten Eigenspannungen ergeben.

An dieser Stelle soll exemplarisch gezeigt werden, wie die Größe des thermischen Anteils bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$  zum einen von der gemäß (2.76) definierten Temperaturdifferenz  $\Delta T$  (Abbildung 3.38), zum anderen vom Dickenverhältnis der Stahlfolie zur Gesamtdicke des Prüfkörpers  $t_s/h$  (Abbildung 3.39) abhängt. Dargestellt sind diese Zusammenhänge exemplarisch an zwei Prüfkörpern mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation bzw. Bruchzähigkeit (Ref und DLC:Si), wobei hierzu die jeweils gemessenen Versagenskräfte  $F_{DCB,c}$  als invariant angenommen werden. Die dargestellten Zusammenhänge basieren nicht auf realen Messungen, sondern explizit auf theoretischen Überlegungen.



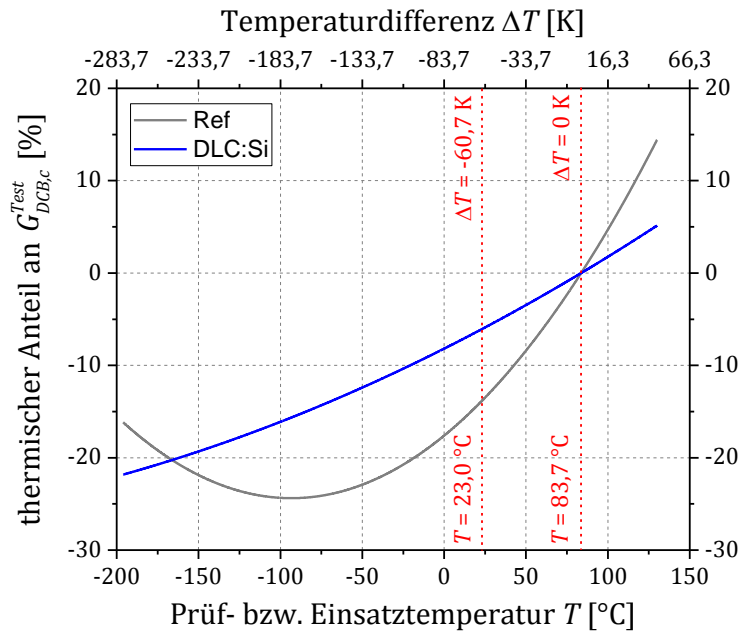


Abbildung 3.38: Basierend auf [256, 274] theoretisch zu erwartende Abhängigkeit des thermischen Anteils der Energiefreisetzungsrate bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$  von der Prüftemperatur  $T$  bzw. der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  gemäß (2.76) bei festgehaltener Kraft  $F_{DCB,c}$

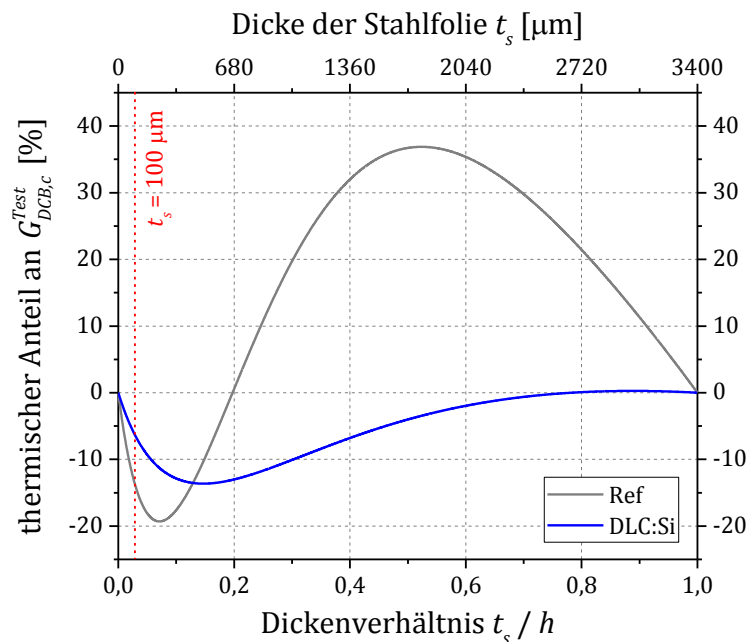


Abbildung 3.39: Basierend auf [256, 274] theoretisch zu erwartende Abhängigkeit des thermischen Anteils der Energiefreisetzungsrate bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$  von der Dicke der Stahlfolie  $t_s$  bzw. dem Dickenverhältnis der Stahlfolie zur Gesamtdicke des Prüfkörpers  $t_s/h$  bei festgehaltener Kraft  $F_{DCB,c}$

Aus Abbildung 3.38 wird ersichtlich, dass der thermische Anteil der Energiefreisetzungsrates (bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$ ) mit tieferer Einsatztemperatur bzw. größerer Temperaturdifferenz betragsmäßig größer wird. Im Falle der unbehandelten Referenz (Variante Ref) kehrt sich diese Tendenz ab einer Temperatur von etwa  $T \leq -100$  °C bzw. ab einer Temperaturdifferenz von etwa  $\Delta T \leq -180$  K um, wobei an dieser Stelle angemerkt werden muss, dass es sich hierbei lediglich um einen theoretisch zu erwartenden Zusammenhang handelt und davon ausgegangen werden muss, dass sich das Materialverhalten und somit auch  $G_{DCB,c}^{Test}$  in diesem Temperaturbereich vom Materialverhalten bei Raumtemperatur deutlich unterscheidet.

Bei Betrachtung von Abbildung 3.39 wird deutlich, dass der thermische Anteil der Energiefreisetzungsrates (bezogen auf  $G_{DCB,c}^{Test}$ ) mit zunehmender Dicke der Stahlfolie  $t_s$  bzw. zunehmendem Dickenverhältnis von Stahlfolie zur Gesamtdicke des Prüfkörpers  $t_s/h$  zunächst schnell betragsmäßig zunimmt. Mit weiter zunehmender Dicke der Stahlfolie nimmt der thermische Anteil prozentual jedoch wieder langsam ab (bei vergleichsweise hoher Bruchzähigkeit, Variante DLC:Si) oder wechselt sogar das Vorzeichen (bei vergleichsweise geringer Bruchzähigkeit, Variante Ref), da in diesem Fall der *rein intrinsische* Beitrag in Zusammenhang (2.77) bzw. (2.100) im Vergleich zum Beitrag der *extrinsisch-intrinsischen* Kopplung überwiegt. Für  $t_s = h$  wird der thermische Anteil wieder Null, da dann ein monolithischer Stahlprüfkörper vorliegt.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich folgende Rückschlüsse: Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CFK/Stahl-Lamine ( $\Delta T = -60,7$  K;  $t_s = 100$   $\mu\text{m}$ ) ergibt sich für die hier betrachteten DCB-Tests noch eine vergleichsweise geringe Überschätzung der *wahren* Energiefreisetzungsrates, wenn der Einfluss der thermisch induzierten Eigenspannungen nicht beachtet wird. Geht man jedoch von in der Praxis durchaus relevanten Temperaturdifferenzen von  $\Delta T \leq -120$  K (*heißhärtende* duromere oder thermoplastische Materialsysteme oder entsprechende Einsatz- bzw. Prüftemperatur), sowie einer dickeren Metalllage<sup>37</sup> (einige hundert  $\mu\text{m}$ ) aus, so ist von einer weitaus drastischeren Überschätzung der *wahren* Energiefreisetzungsrates auszugehen. Als Beispiel können die Untersuchungen in [237] dienen. Eine Berücksichtigung des thermischen Anteils, der die Energiefreisetzungsrates fälschlicherweise größer erscheinen lässt, muss dann unbedingt berücksichtigt werden, um belastbare Kennwerte zu erhalten.

### 3.3.3.2. Korrekturen bei ENF-Test

Analog zu den Betrachtungen beim DCB-Test sollen auch hier die *wahren* Energiefreisetzungsrates durch Anwendung von Korrekturen aus den *scheinbaren* Energiefreisetzungsrates gewonnen werden.

---

<sup>37</sup> Dies wäre beispielsweise bei Aluminiumblechen erforderlich, oder wenn eine anwendungsnahe Kennwertermittlung dies erfordert.

Wie in Abschnitt 2.3.2.2 diskutiert, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass bei ENF-Tests trotz des asymmetrischen Versagens aufgrund des Laminataufbaus zunächst eine reine *Mode II*-Belastung an der Grenzfläche vorliegt. Die auch hier bestehenden thermischen Eigenspannungen führen jedoch zu einer geringen, überlagerten *Mode I*-Komponente, welche – wie in Abschnitt 2.3.3.3 erläutert – aus der thermisch induzierten, *intrinsic*en Kontaktkraft  $F_{K,i}$  resultiert. Die nach deren Korrektur resultierenden *wahren* Energiefreisetzungsraten sowie die sich jeweils ergebende *Mode Mixity* können Tabelle 3.9 entnommen werden.

Variante	mit Korrekturen für therm. Eigenspannungen							
	$G_{ENF,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]	$G_{ENF,c}^{tot}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G$ [%]	$G_{II}/G$ [-]	$\Delta(G_{II}/G)$ [-]
Ref	470,0	±47,1	1	471,2	±47,1	0,26	0,9659	-0,0341
CFK	1489,7	±158,6	1	1489,7	±158,6	0	1	0
Si10%	1557,9	±256,1	1	1559,1	±256,1	0,08	0,9811	-0,0189
G3	594,6	±99,6	1	595,8	±99,6	0,20	0,9681	-0,0319
K2	1339,5	±106,8	1	1340,7	±106,8	0,09	0,9805	-0,0195
G3_Si10%	1287,3	±238,5	1	1288,5	±238,5	0,09	0,9789	-0,0211
K2_Si10%	1719,2	±71,9	1	1720,4	±71,9	0,07	0,9829	-0,0171
DLC(HH)	1849,0	±134,8	1	1850,2	±134,8	0,06	0,9833	-0,0167
DLC:Si	2067,2	±240,7	1	2068,4	±240,7	0,06	0,9843	-0,0157
K2_DLC:Si	2079,3	±162,6	1	2080,5	±162,6	0,06	0,9842	-0,0158

Tabelle 3.9: Resultierende Gesamtenergiefreisetzungsraten  $G_{ENF,c}^{tot}$ , absolute Standardabweichungen  $\sigma_{abs}$ , prozentuale Änderung der Energiefreisetzungsrates  $\Delta G$  bezogen auf  $G_{ENF,c}^{Test}$  und *Mode Mixity*  $G_{II}/G$ , welche sich aus der Berücksichtigung der thermisch induzierten Eigenspannungen ergeben.

Abschließend kann festgehalten werden, dass thermische Eigenspannungen bei den hier durchgeführten ENF-Tests nur vergleichsweise geringen Einfluss haben. Es ist jedoch anzumerken, dass – in Abhängigkeit des Laminataufbaus – auch bei ENF-Tests signifikante Abweichungen bei Nichtberücksichtigung der thermischen Eigenspannungen ergeben können. Dies ist insbesondere bei makroskopisch asymmetrisch aufgebauten Hybridlaminaten, wie sie in [237] untersucht wurden, unbedingt zu beachten.

### 3.3.3.3. Korrekturen bei MMB-Tests

Zuletzt erfolgt analog zu DCB- und ENF-Tests die Anwendung der Korrekturen bei den MMB-Tests. Zunächst muss hierbei das Gewicht des Hebelarms berücksichtigt werden. Der Schwerpunkt des Hebelarms befand sich dabei stets exakt über dem oberen (mittleren) Auflager. Es ergibt sich daraus eine zusätzliche, überlagerte *Mode II*-

Komponente und somit eine Änderung der *Mode Mixity* hin zu größeren Werten. Zudem wird bei Nichtberücksichtigung des Hebelarmgewichts die Energiefreisetzungsrate falsch bestimmt. Die formalen Zusammenhänge hierzu sind durch (2.64) und (2.65), die Ergebnisse in Tabelle 3.10 gegeben.

Variante	$G_{MMB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]	mit Berücksichtigung des Hebelarmgewichts				
				$G_{MMB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G_{MMB,c}^{Test}$ [%]	$G_{II}/G$ [-]	$\Delta(G_{II}/G)$ [-]
Ref	76,8	±3,5	0,25	71,7	±3,4	-6,6	0,3500	0,0950
CFK	508,4	±94,7	0,25	489,5	±113,4	-3,7	0,2912	0,0412
Si10%	172,9	±69,6	0,25	164,7	±67,5	-4,7	0,3192	0,0692
G3	132,6	±11,7	0,25	125,4	±11,3	-5,4	0,3291	0,0791
K2	194,3	±15,6	0,25	185,4	±15,2	-4,6	0,3143	0,0643
G3_Si10%	178,9	±10,4	0,25	170,3	±10,1	-4,8	0,3173	0,0673
K2_Si10%	310,4	±40,4	0,25	298,9	±39,7	-3,7	0,3004	0,0504
DLC(HH)	470,6	±13,8	0,25	456,8	±13,8	-2,9	0,2880	0,0380
DLC:Si	348,4	±75,6	0,25	336,8	±74,4	-3,3	0,2943	0,0443
K2_DLC:Si	466,9	±6,7	0,25	453,1	±6,9	-3,0	0,2893	0,0393
Ref	134,6	±19,0	0,50	134,2	±19,0	-0,3	0,5855	0,0855
CFK	840,6	±73,2	0,50	810,8	±87,1	-3,5	0,5382	0,0382
Si10%	311,7	±19,7	0,50	311,3	±19,7	-0,1	0,5574	0,0574
G3	240,9	±17,5	0,50	240,4	±17,5	-0,2	0,5653	0,0653
K2	332,8	±23,2	0,50	332,4	±23,2	-0,1	0,5560	0,0560
G3_Si10%	302,4	±47,2	0,50	302,0	±47,3	-0,1	0,5596	0,0596
K2_Si10%	357,0	±29,4	0,50	356,6	±29,4	-0,1	0,5541	0,0541
DLC(HH)	792,3	±78,0	0,50	793,2	±78,3	0,1	0,5332	0,0332
DLC:Si	525,4	±78,4	0,50	525,4	±78,6	0,0	0,5420	0,0420
K2_DLC:Si	529,9	±12,8	0,50	529,9	±12,8	0,0	0,5422	0,0422
Ref	306,4	±74,1	0,75	316,1	±75,5	3,2	0,7981	0,0481
CFK	1330,5	±101,4	0,75	1363,1	±115,9	2,5	0,7760	0,0260
Si10%	828,8	±157,9	0,75	846,3	±160,0	2,1	0,7782	0,0282
G3	424,8	±136,8	0,75	436,3	±138,8	2,7	0,7904	0,0404
K2	539,9	±30,4	0,75	553,2	±30,9	2,5	0,7848	0,0348
G3_Si10%	416,2	±58,7	0,75	427,7	±59,8	2,8	0,7904	0,0404
K2_Si10%	832,8	±33,2	0,75	850,6	±33,7	2,1	0,7777	0,0277
DLC(HH)	1548,6	±203,2	0,75	1575,1	±205,6	1,7	0,7694	0,0194
DLC:Si	1220,1	±163,3	0,75	1242,3	±165,3	1,8	0,7715	0,0215
K2_DLC:Si	984,8	±64,0	0,75	1004,1	±64,8	2,0	0,7745	0,0245

Tabelle 3.10: Resultierende Energiefreisetzungsraten  $G_{MMB,c}^{Test}$ , absolute Standardabweichungen  $\sigma_{abs}$ , prozentuale Änderung der Energiefreisetzungsrate  $\Delta G_{MMB,c}^{Test}$  und *Mode Mixity*  $G_{II}/G$ , welche sich aus der Berücksichtigung des Hebelarmgewichts ergeben.

Auch der spezifische Laminataufbau nimmt Einfluss auf die reale *Mode Mixture*. Wie in Anhang A.1.3 detailliert beschrieben, ergibt sich diese um etwa 9 bis 12 % höher bezogen auf die (extrinsisch) durch die Hebelverhältnisse gegebene *Mode Mixture*. Die Belastung ist somit real *Mode II*-lastiger als angestrebt (Tabelle 3.11):

Variante	$G_{MMB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]	spezifischer Laminataufbau	
				$G_{II}/G$ [-]	$\Delta(G_{II}/G)$ [-]
Ref	71,7	±3,4	0,3500	0,3905	0,0405
CFK	489,5	±113,4	0,2912	0,2912	0
Si10%	164,7	±67,5	0,3192	0,3551	0,0359
G3	125,4	±11,3	0,3291	0,3670	0,0379
K2	185,4	±15,2	0,3143	0,3495	0,0352
G3_Si10%	170,3	±10,1	0,3173	0,3530	0,0357
K2_Si10%	298,9	±39,7	0,3004	0,3337	0,0333
DLC(HH)	456,8	±13,8	0,2880	0,3189	0,0309
DLC:Si	336,8	±74,4	0,2943	0,3259	0,0316
K2_DLC:Si	453,1	±6,9	0,2893	0,3209	0,0316
Ref	134,2	±19,0	0,5855	0,6554	0,0699
CFK	810,8	±87,1	0,5382	0,5382	0
Si10%	311,3	±19,7	0,5574	0,6246	0,0672
G3	240,4	±17,5	0,5653	0,6333	0,0680
K2	332,4	±23,2	0,5560	0,6231	0,0671
G3_Si10%	302,0	±47,3	0,5596	0,6260	0,0664
K2_Si10%	356,6	±29,4	0,5541	0,6207	0,0666
DLC(HH)	793,2	±78,3	0,5332	0,5973	0,0641
DLC:Si	525,4	±78,6	0,5420	0,6068	0,0648
K2_DLC:Si	529,9	±12,8	0,5422	0,6076	0,0654
Ref	316,1	±75,5	0,7981	0,8697	0,0716
CFK	1363,1	±115,9	0,7760	0,7760	0
Si10%	846,3	±160,0	0,7782	0,8510	0,0728
G3	436,3	±138,8	0,7904	0,8627	0,0723
K2	553,2	±30,9	0,7848	0,8569	0,0721
G3_Si10%	427,7	±59,8	0,7904	0,8615	0,0711
K2_Si10%	850,6	±33,7	0,7777	0,8500	0,0723
DLC(HH)	1575,1	±205,6	0,7694	0,8420	0,0726
DLC:Si	1242,3	±165,3	0,7715	0,8431	0,0716
K2_DLC:Si	1004,1	±64,8	0,7745	0,8469	0,0724

Tabelle 3.11: Änderung der *Mode Mixture*, welche aus dem asymmetrischen Versagen bzw. der Berücksichtigung des spezifischen Laminataufbaus nach SHAHVERDI [284] resultiert.

Zuletzt werden durch Korrekturen der thermisch induzierten Eigenspannungen (Abschnitt 2.3.3.4) die *wahren* Energiefreisetzungsraten sowie die jeweils assoziierte *Mode Mixity* bestimmt (Tabelle 3.12):

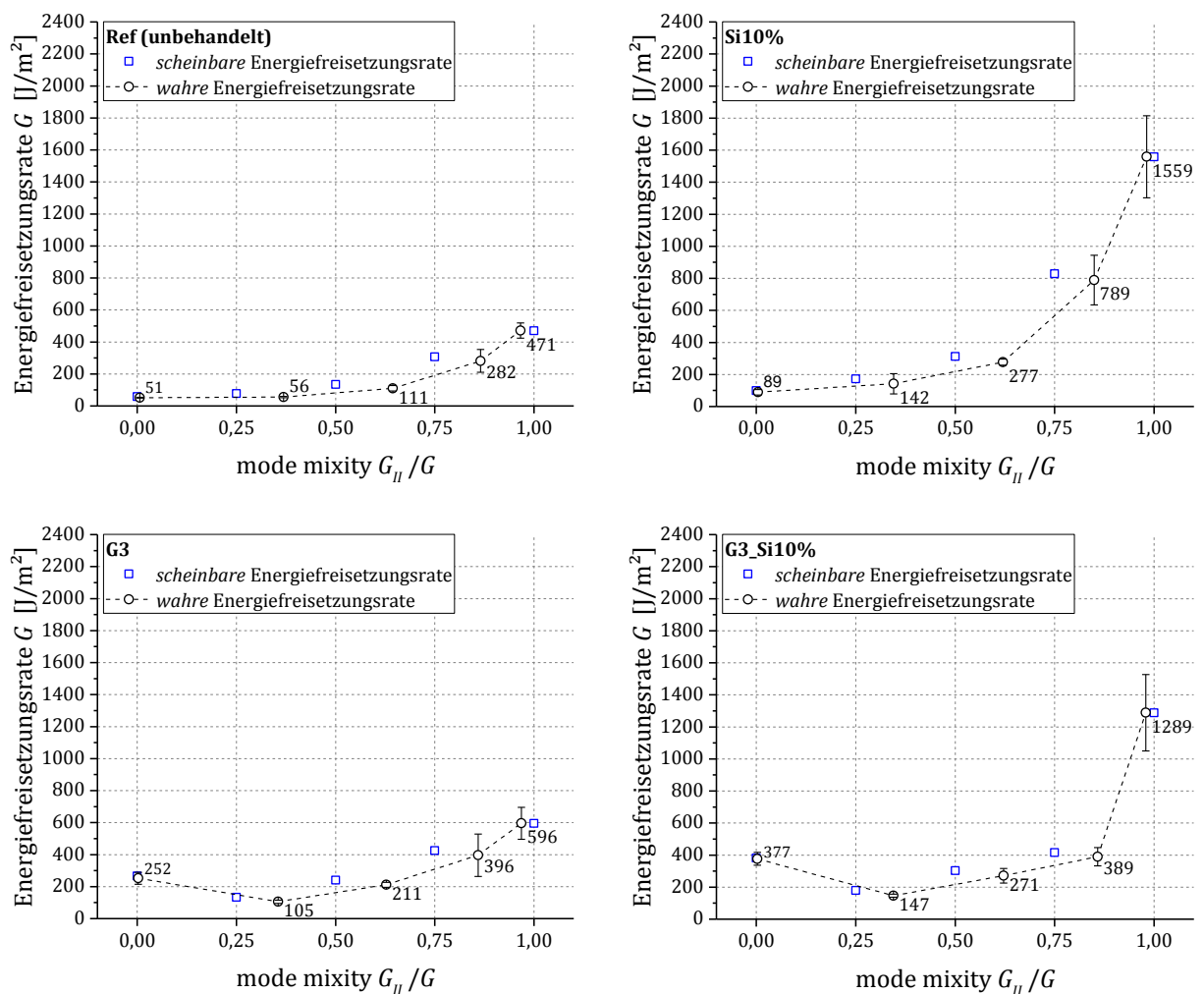
Variante	$G_{MMB,c}^{Test}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$G_{II}/G$ [-]	mit Korrekturen für therm. Eigenspannungen				
				$G_{MMB,c}^{tot}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_{abs}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G$ [%]	$G_{II}/G$ [-]	$\Delta(G_{II}/G)$ [-]
Ref	71,7	±3,4	0,3905	55,5	±3,7	-22,6	0,3688	-0,0217
CFK	489,5	±113,4	0,2912	489,5	±113,4	0	0,2912	0
Si10%	164,7	±67,5	0,3551	142,0	±63,4	-13,8	0,3455	-0,0096
G3	125,4	±11,3	0,3670	105,3	±10,7	-16,0	0,3554	-0,0116
K2	185,4	±15,2	0,3495	161,8	±14,3	-12,7	0,3420	-0,0075
G3_Si10%	170,3	±10,1	0,3530	147,0	±9,4	-13,7	0,3448	-0,0082
K2_Si10%	298,9	±39,7	0,3337	268,3	±38,0	-10,2	0,3292	-0,0045
DLC(HH)	456,8	±13,8	0,3189	418,9	±12,3	-8,3	0,3161	-0,0028
DLC:Si	336,8	±74,4	0,3259	303,5	±70,7	-9,9	0,3218	-0,0041
K2_DLC:Si	453,1	±6,9	0,3209	414,9	±6,7	-8,4	0,3180	-0,0029
Ref	134,2	±19,0	0,6554	110,7	±17,1	-17,5	0,6442	-0,0112
CFK	810,8	±87,1	0,5382	810,8	±87,1	0	0,5382	0
Si10%	311,3	±19,7	0,6246	277,2	±19,2	-11,0	0,6202	-0,0044
G3	240,4	±17,5	0,6333	211,3	±15,6	-12,1	0,6275	-0,0058
K2	332,4	±23,2	0,6231	298,2	±21,9	-10,3	0,6190	-0,0041
G3_Si10%	302,0	±47,3	0,6260	271,2	±45,1	-10,2	0,6215	-0,0045
K2_Si10%	356,6	±29,4	0,6207	321,0	±28,2	-10,0	0,6170	-0,0037
DLC(HH)	793,2	±78,3	0,5973	737,3	±74,7	-7,0	0,5956	-0,0017
DLC:Si	525,4	±78,6	0,6068	480,3	±74,4	-8,6	0,6043	-0,0025
K2_DLC:Si	529,9	±12,8	0,6076	484,5	±11,9	-8,6	0,6051	-0,0025
Ref	316,1	±75,5	0,8697	281,6	±71,3	-10,9	0,8652	-0,0045
CFK	1363,1	±115,9	0,7760	1363,1	±115,9	0	0,7760	0
Si10%	846,3	±160,0	0,8510	789,1	±154,3	-6,8	0,8494	-0,0016
G3	436,3	±138,8	0,8627	396,2	±132,2	-9,2	0,8594	-0,0033
K2	553,2	±30,9	0,8569	508,7	±30,1	-8,0	0,8545	-0,0024
G3_Si10%	427,7	±59,8	0,8615	389,4	±57,1	-9,0	0,8584	-0,0031
K2_Si10%	850,6	±33,7	0,8500	796,1	±32,4	-6,4	0,8485	-0,0015
DLC(HH)	1575,1	±205,6	0,8420	1495,0	±200,6	-5,1	0,8412	-0,0008
DLC:Si	1242,3	±165,3	0,8431	1172,3	±160,8	-5,6	0,8421	-0,0010
K2_DLC:Si	1004,1	±64,8	0,8469	940,9	±62,3	-6,3	0,8457	-0,0012

Tabelle 3.12: Resultierende Gesamtenergiefreisetzungsraten  $G_{MMB,c}^{tot}$ , absolute Standardabweichungen  $\sigma_{abs}$ , prozentuale Änderung der Energiefreisetzungsrates  $\Delta G$  bezogen auf  $G_{MMB,c}^{Test}$  und *Mode Mixity*  $G_{II}/G$ , welche sich aus der Berücksichtigung der thermisch induzierten Eigenspannungen ergeben.

Aus Tabelle 3.12 wird deutlich, dass insbesondere bei Varianten mit vergleichsweise geringer Bruchzähigkeit die Energiefreisetzungsrate drastisch überschätzt wird, wenn keine Korrektur für die thermisch induzierten Eigenspannungen erfolgt. Zurückzuführen ist dies (analog zu den DCB-Tests) auf die *intrinsische Mode I*-Komponente. Die *Mode Mixity* ändert sich dabei nur geringfügig (*Mode I*-lastiger). Diese ist maßgeblich *extrinsisch* durch die Hebelverhältnisse (Tabelle 3.10) unter Berücksichtigung des spezifischen Laminataufbaus (Tabelle 3.11) vorgegeben. Auch hier erfolgt der Hinweis, dass analog zu DCB-Tests bei einer größeren Temperaturdifferenz bzw. einer dickeren Metalllage von einer drastischeren Überschätzung der *wahren* Energiefreisetzungsrate auszugehen ist, was bei der Kennwertermittlung zwingend beachtet werden muss.

### 3.3.3.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Eine Gegenüberstellung der *scheinbaren* (ohne Korrekturen) und der *wahren* (nach Anwendung der Korrekturen) Energiefreisetzungsraten ist in Abbildung 3.40 gegeben:



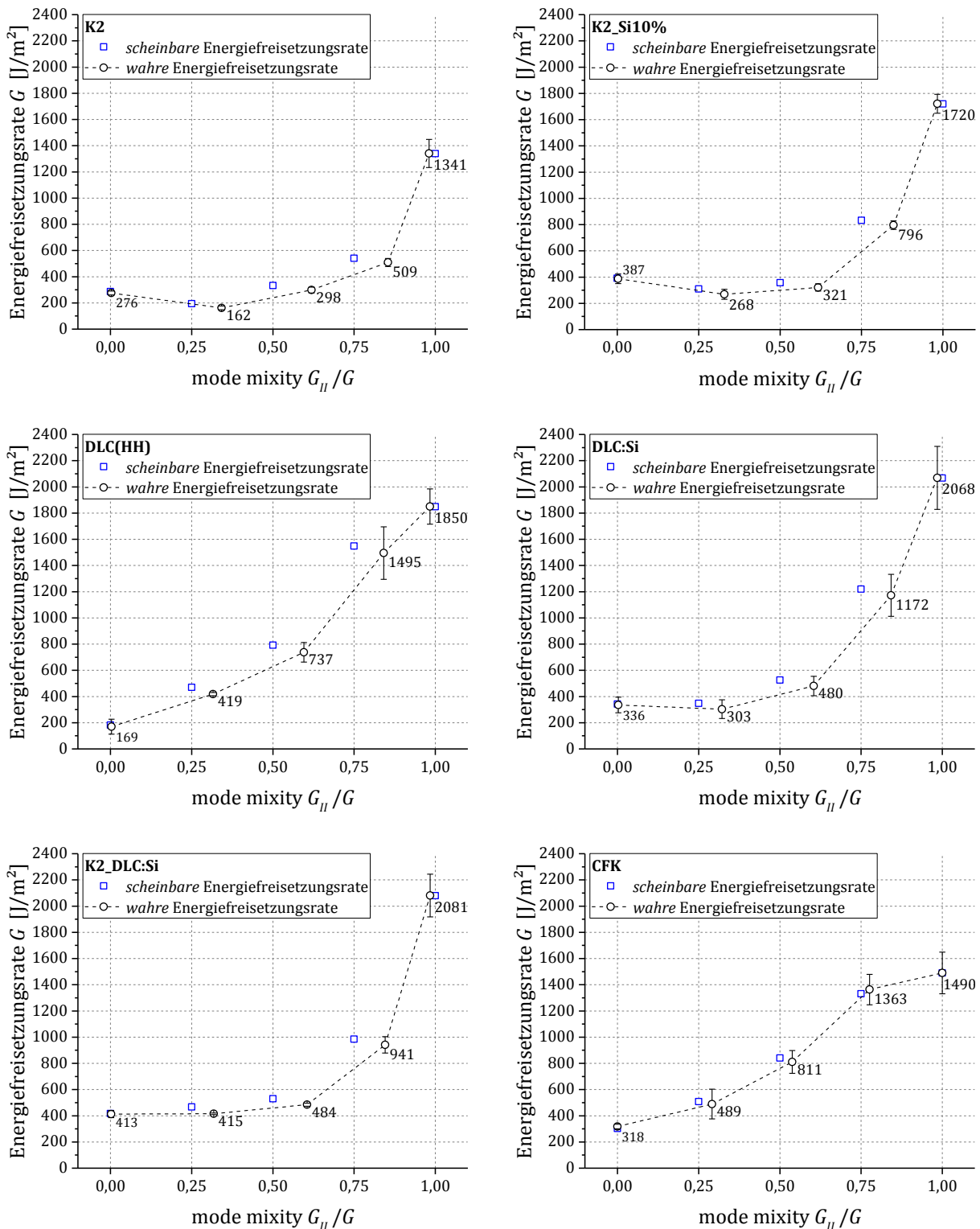


Abbildung 3.40: Gegenüberstellung von *scheinbarer* und *wahrer* Energiefreisetzungsrate der untersuchten Varianten wie bereits in MONDEN et al. [285] gezeigt



Im Folgenden werden die Ergebnisse vor einem materialwissenschaftlichen Hintergrund diskutiert und deren Aussagekraft phänomenologisch durch eine visuelle Begutachtung der Bruchflächen überprüft.

Zunächst ist festzustellen, dass die ermittelten Energiefreisetzungsraten der unbehandelten Variante (Ref) lediglich ca. 16 bis 32 % ( $G_{II}/G \approx 0,25$  bzw.  $G_{II}/G \approx 1$ ) der für CFK bestimmten Werte betragen. Dies weist auf eine auf schwachen chemischen Wechselwirkungen basierende Adhäsion zwischen Epoxidharz und Stahl sowie daraus resultierend ein ausgeprägtes adhäsives Versagen der Grenzfläche hin. Eine visuelle Begutachtung der Bruchflächen (Abbildung 3.41) stützt diese Schlussfolgerung.



Abbildung 3.41: Exemplarische und repräsentative Aufnahme einer Bruchfläche der unbehandelten Variante (Ref) zeigt rein adhäsives Versagen (DCB-Prüfkörper stellvertretend für die Gesamtheit der geprüften  $G_{II}/G$ -Verhältnisse.

Durch Silanisierung (Si10%) konnten die Energiefreisetzungsraten um ca. 75 % (DCB) bis 231 % (ENF) im Vergleich zur unbehandelten Referenz gesteigert werden. Im Falle von ENF-Tests ( $G_{II}/G \approx 1$ ) liegt der ermittelte Wert sogar ca. 5 % über dem entsprechenden Wert von CFK. Dies zeigt eindrucksvoll, dass die Verbindungsfestigkeit durch Generieren starker chemischer (kovalenter) Bindungen deutlich gesteigert werden kann. Eine Begutachtung der Bruchflächen zeigt (insbesondere für ENF-Prüfkörper) deutlich, dass das Risswachstum nicht mehr direkt an der Grenzfläche erfolgt, sondern deutlich erkennbare Haftvermittler-, Epoxidharz- und Faserrückstände auf der Metalloberfläche verbleiben. Dies lässt auf einen deutlich erhöhten Anteil kohäsiven Versagens schließen.

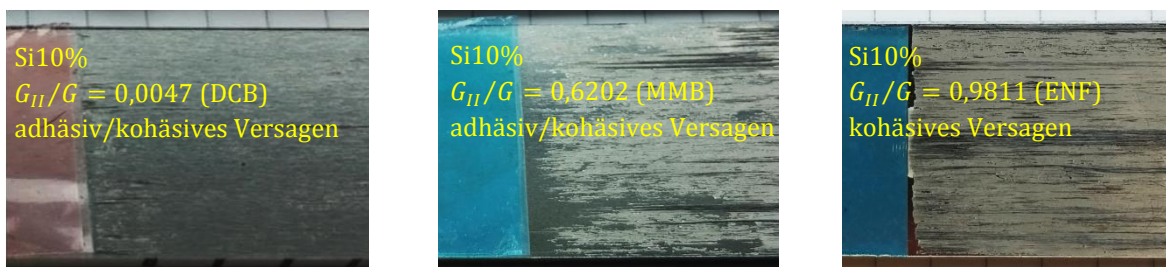


Abbildung 3.42: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der silanisierten Variante (Si10%): Erhöhter Anteil kohäsiven Versagens

Durch die beiden Strahlverfahren (Glasperlstrahlen, G3 und Korundstrahlen, K2) wird eine mechanische Verankerung ermöglicht und die effektive Oberfläche deutlich erhöht. Beide Varianten zeichnen sich durch eine signifikante Verbesserung der Verbindungsfestigkeit aus, wobei sich die stärker zerklüftete und rauere Oberfläche der Variante K2 (wie bereits bei den ILSS-Tests) hierbei effektiver erweist und allgemein in deutlich höheren Energiefreisetzungsraten resultiert als die Variante G3. Beide Varianten zeichnen sich durch einen qualitativ ähnlichen Verlauf der Energiefreisetzungsraten in Abhängigkeit der *Mode Mixity* aus und weisen ein Minimum der Energiefreisetzungsraten für  $G_{II}/G$ -Verhältnisse im Bereich von etwa 0,25 bis etwa 0,50 auf. Offenbar stellt diese Modenzusammensetzung einen besonders kritischen Lastzustand für diese, maßgeblich auf einer mechanischen Verankerung auf mikroskopischer Größenskala beruhenden, Oberflächenmodifikationen dar. Es ist denkbar, dass die Epoxidharz-„Druckknöpfe“ (Abbildung 2.2, S. 14) bei diesem Lastzustand besonders leicht abgeschert oder aber aus den Vertiefungen der Stahloberfläche herausgerissen werden. Ebenfalls für beide Varianten gilt, dass die Verbindungsfestigkeit im Vergleich zur unbehandelten Variante (Ref) am deutlichsten im *Mode I*-Bereich erhöht wird. Eine visuelle Begutachtung stützt auch hier die getroffenen Aussagen. Abbildung 3.43 zeigt exemplarisch für die Variante K2, dass der Anteil kohäsiven Versagens im Bereich reiner *Mode I*-Belastung am größten ist und im *Mixed-Mode*-Bereich weitestgehend adhäsives Versagen auftritt. Für die Variante G3 konnte ein signifikanter Anteil kohäsiven Versagens nur im Bereich reiner *Mode I*-Belastung beobachtet werden, während alle anderen Belastungszustände zu adhäsivem Versagen führten.

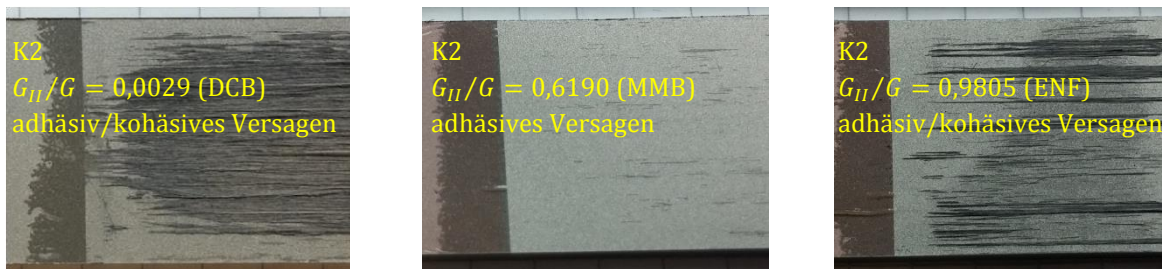


Abbildung 3.43: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der korundgestrahlten Variante (K2): Erhöhter Anteil kohäsiven Versagens im Bereich reiner *Mode I*- bzw. *Mode II*-Belastung, weitestgehend adhäsives Versagen im *Mixed-Mode*-Bereich (stellvertretend gezeigt ist eine Bruchfläche für  $G_{II}/G = 0,6190$ ).

Durch eine optionale Silanisierung der gestrahlten Oberflächen (Varianten G3\_Si10% und K2\_Si10%) konnte eine weitere Steigerung der Verbindungsfestigkeit erzielt werden. Der qualitative Verlauf der Energiefreisetzungsraten in Abhängigkeit der *Mode Mixity* bleibt dabei erhalten. Auch diese Varianten weisen ein Minimum der Energiefreisetzungsraten für  $G_{II}/G$ -Verhältnisse im Bereich von etwa 0,25 bis 0,50 auf. Durch die optionale

Silanisierung liegt die Energiefreisetzungsrate im *Mode I*-Bereich beider Varianten über dem entsprechenden Wert von CFK, für die Variante K2\_Si10% gilt dies auch für den *Mode II*-Bereich. Auch hier lässt sich bei Begutachtung der jeweiligen Bruchflächen eine deutliche Korrelation zum Anteil des kohäsiven Versagens erkennen.

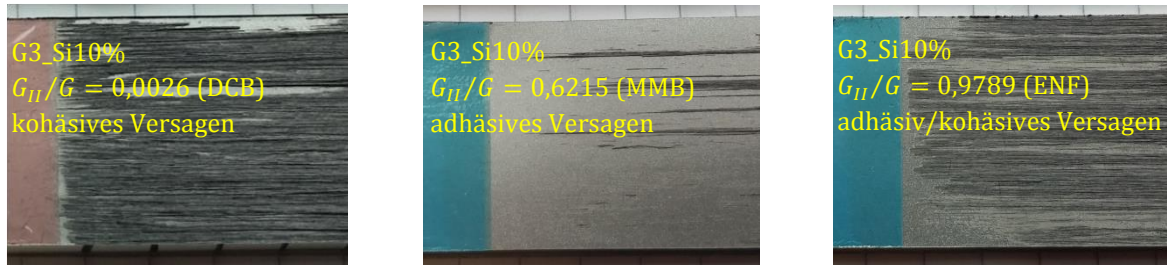


Abbildung 3.44: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der glasperlgestrahlten und silanisierten Variante (G3\_Si10%): Kohäsives Versagen für *Mode I*- bzw. hoher Anteil kohäsiven Versagens für *Mode II*-Belastung, hoher Anteil adhäsiven Versagens im *Mixed-Mode*-Bereich (stellvertretend gezeigt ist eine Bruchfläche für  $G_{II}/G = 0,6215$ ).

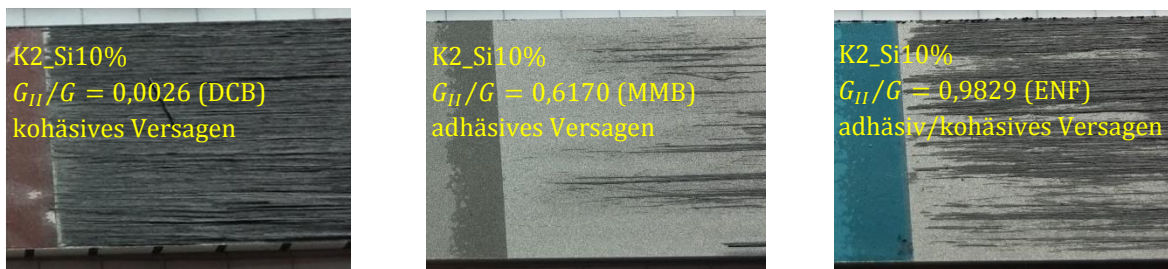


Abbildung 3.45: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der korundgestrahlten und silanisierten Variante (K2\_Si10%) nach [285]: Kohäsives Versagen für *Mode I*- bzw. hoher Anteil kohäsiven Versagens für *Mode II*-Belastung, hoher Anteil adhäsiven Versagens im *Mixed-Mode*-Bereich (stellvertretend gezeigt ist eine Bruchfläche für  $G_{II}/G = 0,6170$ ).

Die beiden untersuchten DLC-Varianten DLC(HH) und DLC:Si zeigen großes Potential zur Verbesserung der Verbindungsfestigkeit, jedoch unterscheidet sich deren Versagensverhalten hinsichtlich des Verlaufs (Abhängigkeit der Energiefreisetzungsrate vom Belastungszustand grundlegend). Während die Variante DLC:Si vor allem im *Mode I*-Bereich zu einer deutlichen Verbesserung führt, jedoch im *Mixed-Mode*-Bereich ( $G_{II}/G$ -Verhältnisse im Bereich von etwa 0,25 bis 0,50) ein Minimum der Energiefreisetzungsraten zeigt, verhält sich die Variante DLC:HH diesbezüglich grundlegend anders. Auffallend sind hier gerade die vergleichsweise schwachen Werte im *Mode I*-Bereich, wobei die Werte bei dieser Variante fast linear mit der *Mode Mixity* ansteigen, sodass insbesondere im *Mixed-Mode*-Bereich eine deutliche Verbesserung der



Verbindungsfestigkeit erreicht wird. Hier gewährleistet die Variante DLC:HH als einzige Oberflächenmodifikation eine Verbindungsfestigkeit, welche nahe an diejenige der CFK-Prüfkörper heranreicht. Für beide DLC-Varianten konnte eine signifikante Erhöhung der Energiefreisetzungsrate im *Mode II*-Bereich beobachtet werden, welche deutlich über dem entsprechenden Wert des CFK liegt.

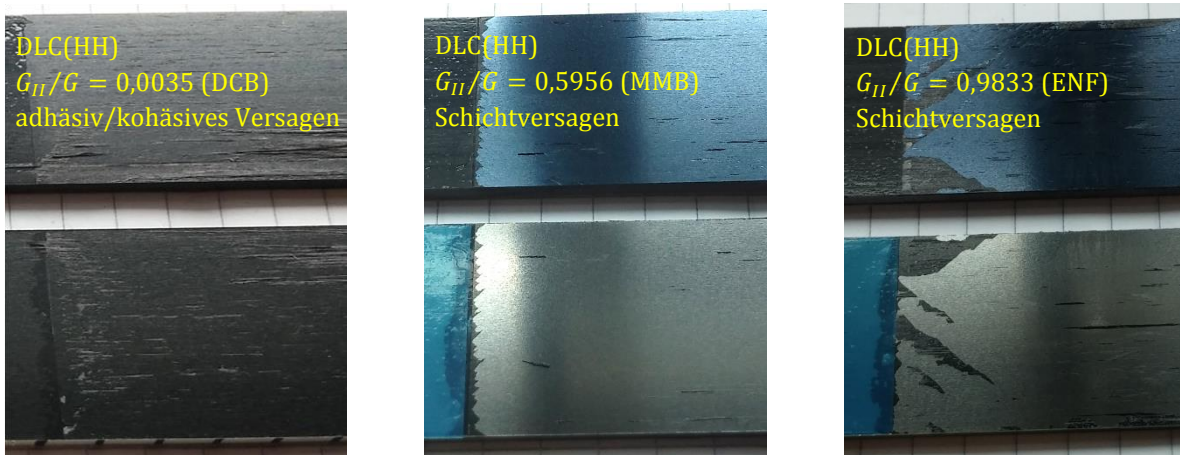


Abbildung 3.46: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der Variante DLC(HH): Adhäsiv/kohäsives Versagen für *Mode I*-Belastung, Schichtversagen für *Mode II*-Belastung und im *Mixed-Mode*-Bereich (stellvertretend gezeigt ist eine Bruchfläche für  $G_{II}/G = 0,5956$ ). Oben ist jeweils die CFK-Gegenseite der Bruchfläche abgebildet.

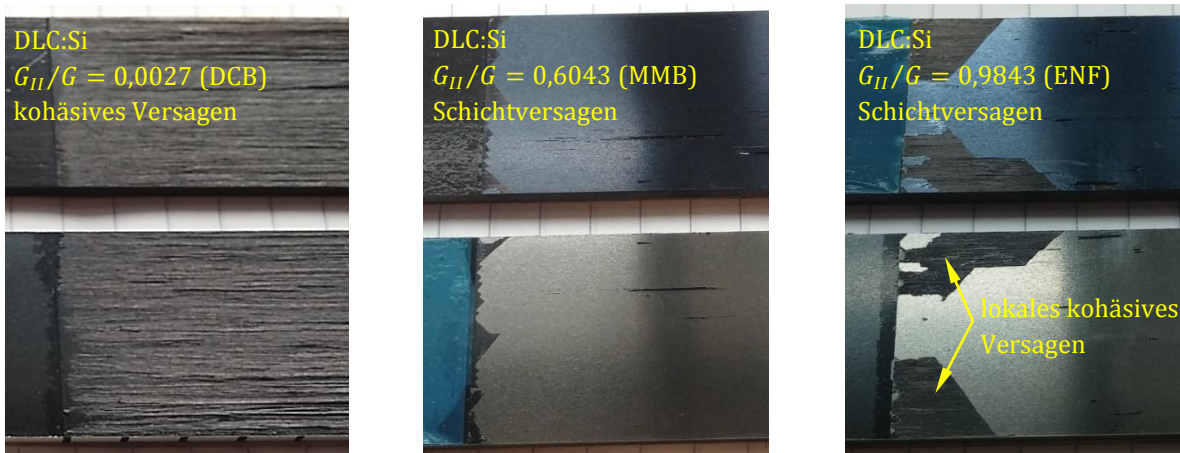


Abbildung 3.47: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der Variante DLC:Si nach [285]: Kohäsives Versagen für *Mode I*-Belastung, Schichtversagen mit lokalem kohäsivem Versagen für *Mode II*-Belastung und Schichtversagen im *Mixed-Mode*-Bereich (stellvertretend gezeigt ist eine Bruchfläche für  $G_{II}/G = 0,6043$ ). Oben ist jeweils die CFK-Gegenseite der Bruchfläche abgebildet.

Durch die Begutachtung der Bruchflächen wird ersichtlich, dass das Versagen insbesondere im *Mixed-Mode*-Bereich auf Schichtversagen zurückzuführen ist. So ist bei Betrachtung der CFK-Gegenseite der jeweiligen Bruchfläche deutlich erkennbar, dass die DLC-Schicht nahezu vollständig vom Stahlsubstrat abgelöst wurde. Daraus ergeben sich maßgeblich zwei Erkenntnisse. Zum einen kann gefolgert werden, dass die Anhaftung DLC/Epoxidharz sehr stark bzw. im Vergleich zur Anhaftung Stahl/DLC signifikant stärker ist, zum anderen, dass die Adhäsion Stahl/DLC den limitierenden Faktor für die Gesamtverbindungsfestigkeit darstellt und hier eine weitere Optimierung wünschenswert wäre.

Zuletzt kann durch die Kombination von Korundstrahlen und einer Beschichtung mit der Si-dotierten DLC-Variante (Variante K2\_DLC:Si) insbesondere für  $G_{II}/G < 0,5$  die Verbindungsfestigkeit nochmals deutlich verbessert werden. Erkennbar ist auch, dass durch ein vorbereitendes Korundstrahlen – wie bereits bei anderen, zuvor genannten Varianten, welche diesen Behandlungsschritt beinhalten – die Streuung der Werte deutlich vermindert wird. Diese Variante kann somit hinsichtlich der Verbindungsfestigkeit als sehr verlässlich angesehen werden. Sowohl im *Mode I*-, als auch im *Mode II*-Bereich liegen die Werte der Energiefreisetzungsrate über den entsprechenden Werten des CFK. Dies lässt für die genannten Belastungszustände auf kohäsives Versagen schließen, was bei Betrachtung der Bruchflächen bestätigt wird (Abbildung 3.48).

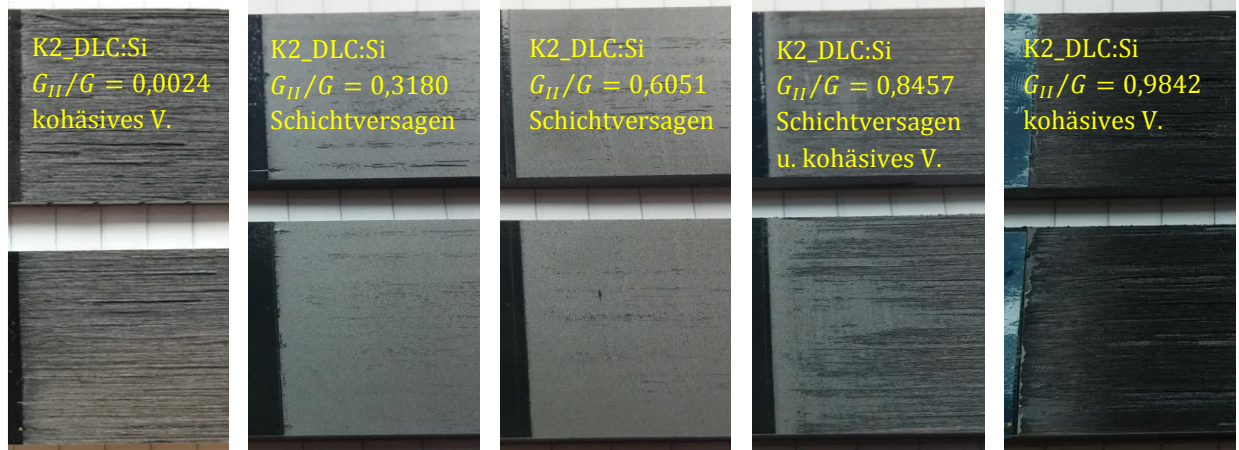


Abbildung 3.48: Exemplarische und repräsentative Aufnahmen von Bruchflächen der Variante K2\_DLC:Si: Kohäsives Versagen im *Mode I*- und *Mode II*-Bereich, Schichtversagen mit variierenden Anteilen kohäsiven Versagens im *Mixed-Mode*-Bereich. Oben ist jeweils die CFK-Gegenseite der Bruchfläche abgebildet.

Weitere Erkenntnisse über das charakteristische Versagensverhalten unter *Mode I*-Belastung lassen sich aus der Betrachtung der sogenannten Risswiderstandskurven (*R*-Kurven) gewinnen. Dabei werden neben dem Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  bzw.  $G_{DCB,c}^{tot}$  bei der Risslänge  $a = 0$  auch die Werte, die aus dem Rissfortschritt

gewonnen werden über der jeweils vorliegenden Risslänge  $a$  aufgetragen. Eine ansteigende  $R$ -Kurve weist dabei darauf hin, dass einem weiteren Risswachstum ein zunehmender Widerstand entgegensteht. Dieses Verhalten kann bei monolithischen Faserverbunden beispielsweise durch Ablenkung der Risspitze in angrenzende Faserlagen, welche ein weiteres Risswachstum behindern, aber auch durch sogenanntes *Fiber Bridging* auftreten. Analog kann bei Hybridlaminaten im Falle einer ansteigenden  $R$ -Kurve von einer Rissablenkung aus der Grenzflächenebene heraus in den angrenzenden Faserverbund und somit einem kohäsivem Versagen im weiteren Fortgang ausgegangen werden, was einem in der Praxis wünschenswertem Versagensverhalten entspricht.

So bleiben beispielsweise die Energiefreisetzungsraten der Varianten Ref und Si10% in etwa auf demselben Niveau wie der jeweilige Initialwert ( $G_{DCB,c}^{tot}$ ), was auf ein Risswachstum entlang der Grenzfläche (adhäsives Versagen) hinweist. Exemplarisch ist hierzu in Abbildung 3.50 die Bruchfläche eines Prüfkörpers der Variante Si10% gezeigt. Die Variante K2 zeigt einen ansteigenden Verlauf, die Werte der Energiefreisetzungsraten bleiben jedoch stets etwas unterhalb der Werte von monolithischem CFK, was auf einen hohen und zunehmenden Anteil kohäsiven Versagens hinweist. Auch dies kann bei Betrachtung der Bruchfläche (Abbildung 3.51) bestätigt werden. Als ein weiteres Beispiel dient die Variante DLC:Si (Abbildung 3.52), bei der im Anfangsbereich zunächst Grenzflächenversagen bzw. Grenzflächennahes Versagen zu erkennen ist, bevor der Riss in die angrenzende Faserlage abgelenkt wird und nur mehr kohäsives Versagen vorliegt. Dieses Versagensverhalten wird durch die deutlich ansteigende  $R$ -Kurve wiedergegeben.

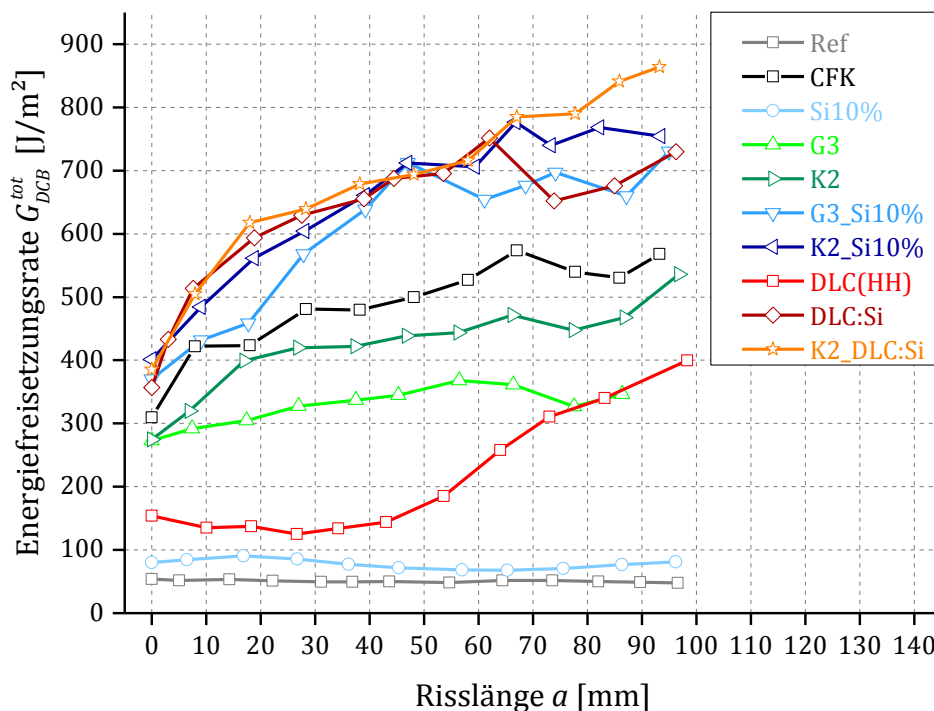


Abbildung 3.49: Exemplarische und repräsentative  $R$ -Kurven je eines Prüfkörpers

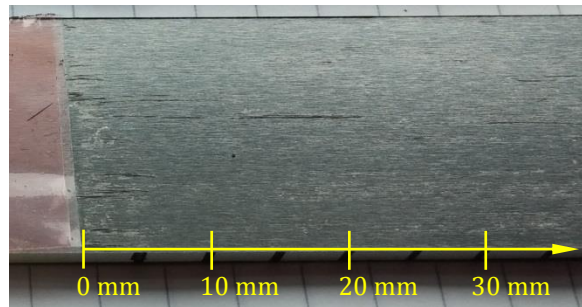


Abbildung 3.50: Exemplarische und repräsentative Bruchfläche eines Prüfkörpers der Variante Si10%: Rissausbreitung entlang der Grenzfläche

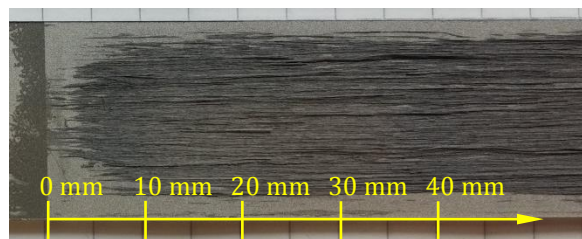


Abbildung 3.51: Exemplarische und repräsentative Bruchfläche eines Prüfkörpers der Variante K2: Zunehmender Anteil kohäsiven Versagens

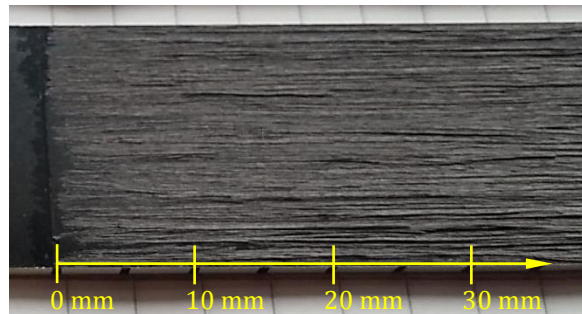


Abbildung 3.52: Exemplarische und repräsentative Bruchfläche eines Prüfkörpers der Variante DLC:Si: Anfängliches Grenzflächenversagen gefolgt von einer Rissablenkung und -ausbreitung innerhalb des CFK (kohäsives Versagen)

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass alle untersuchten Oberflächenmodifikationen zu einer deutlich nachweisbaren Verbesserung der Verbindungsfestigkeit Stahl/CFK führten. Aus den charakteristischen Verläufen der Energiefreisetzungsrate bzw. der Bruchzähigkeiten in Abhängigkeit des jeweiligen Belastungszustands (*Mode Mixity*) konnten konsistente Rückschlüsse auf das spezifische Versagensverhalten getroffen werden, welche durch visuelle Begutachtung der Bruchflächen bestätigt wurden. Somit stellen die angewandten Prüfverfahren eine konsistente Methodik dar, um das Versagensverhalten von Hybridlaminaten nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu evaluieren und erlauben zugleich einen direkten



Vergleich gegenüber den entsprechenden Kennwerten und dem Versagensverhalten monolithischer Faserverbundmaterialien.

### 3.3.4. Korrelation von ILSS-Wert und Mode II-Energiefreisetzungsrate

Analog zu ENF-Tests wird bei ILSS-Tests ein Schubversagen der Grenzfläche angestrebt. Eine gewisse Korrelation zwischen ILSS-Kennwert und *Mode II*-Energiefreisetzungsrate wird aus Abbildung 3.53 ersichtlich. So weist ein hoher ILSS-Wert tendenziell auf einen ebenfalls hohen  $G_{ENF,c}^{tot}$ -Wert ( $G_{IIc}$ -Wert) hin.

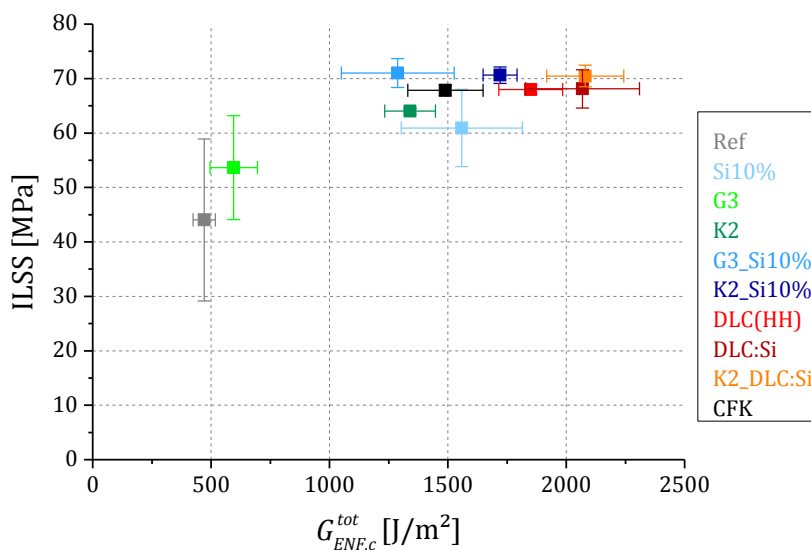


Abbildung 3.53: Korrelation von ILSS-Kennwert und *Mode II*-Energiefreisetzungsrate

Wie bereits beschrieben sättigt der ILSS-Wert bei etwa 70 MPa – also etwa dem für reines CFK ermittelten ILSS-Wert – ein, weshalb ein nichtlinearer Zusammenhang besteht.

Bei den in Abschnitt 3.3.1 geschilderten Untersuchungsergebnissen zeichnet sich ab, dass der ILSS-Wert das Versagensverhalten nicht umfassend beschreibt. So können Prüfkörper bzw. Oberflächenmodifikationen mit sprödem Versagensverhalten vergleichbare ILSS-Werte wie Prüfkörper mit duktilem, also einem äußerst gutmütigen Versagensverhalten aufweisen. Dies wird durch bloße Angabe des ILSS-Wertes nicht wiedergegeben. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Korrelation zwischen *Mode II*-Energiefreisetzungsrate und dem beim ILSS-Test zum Zeitpunkt des Versagenseinsatzes gegebenen Prüfstempelvorschub (Abbildung 3.54). Mit Ausnahme der Variante K2\_DLC:Si, welche sich durch ein besonders duktilen Versagensverhalten bei den ILSS-Tests auszeichnet, ist ein linearer Zusammenhang erkennbar. Nach Kenntnis des Autors bestehen in der Literatur keine Hinweise auf eine entsprechende Korrelation. Eine Erfassung des Prüfstempelvorschubs (und damit indirekt des Verformungsgrades) bei



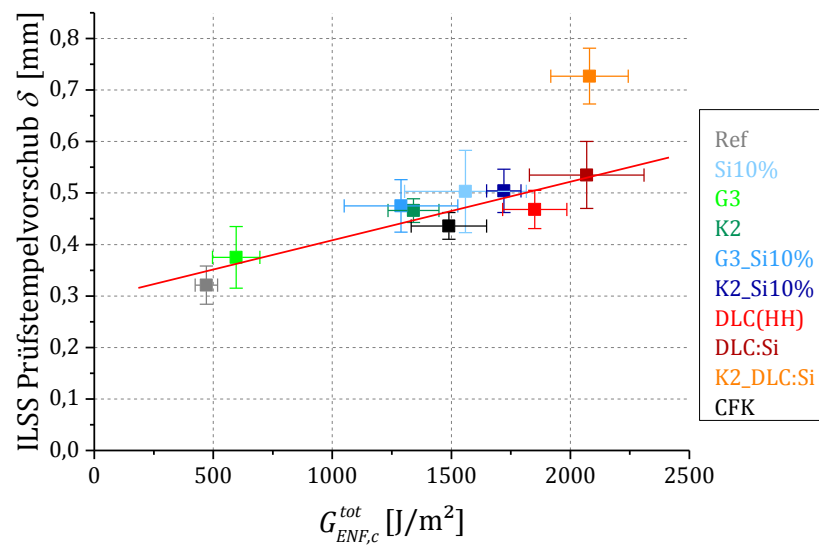


Abbildung 3.54: Lineare Korrelation von ILSS-Prufstempelvorschub zum Zeitpunkt des Versagenseinsatzes und *Mode II*-Energiefreisetzungsrates

zukünftigen Parameterstudien erscheint empfehlenswert, da hierdurch neben einer rein quantitativen Beschreibung durch den ILSS-Wert auch eine qualitative Aussage über das Versagensverhalten gegeben ist und zugleich eine Abschätzung hinsichtlich der zu erwartenden *Mode II*-Energiefreisetzungsrates möglich erscheint.



## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb des Projektverbundes FORCiM<sup>3</sup>A sollten CFK/Metall-Hybridstrukturen für den Einsatz im Maschinen- und Anlagenbau realisiert werden. Ein erfolgversprechender Einsatz von CFK/Metall-Hybridbauweisen, genauer einer *intrinsic* Werkstoffhybridisierung, bedingt die Entwicklung von Verfahren zur Oberflächenbehandlung, die eine mechanisch und chemisch stabile Grenzfläche bzw. Grenzschicht gewährleisten. Wird eine Grenzfläche mechanisch belastet, so kommt es bei Überschreiten einer kritischen Last zu Delaminationen, also einer Trennung der angrenzenden Schichten. Zum gegebenen Zeitpunkt existieren für werkstoffhybride Laminataufbauten keine standardisierten Prüfverfahren zur Ermittlung der bruchmechanischen Energiefreisetzungsraten unter rissöffnender Belastung (*Mode I*), Schubbelastung (*Mode II*) oder gemischten (*Mixed-Mode*) Belastungszuständen sowie allgemeiner zur Charakterisierung deren adhäsiver Eigenschaften und dem daraus resultierenden Versagensverhalten. Ziel dieser Arbeit war somit die Konzeption und Validierung diesbezüglich geeigneter mechanischer Prüfverfahren, um damit unterschiedliche Ansätze zur Verbesserung der Verbindungsgüte CFK/Metall zu evaluieren und schließlich gangbare Methoden zu identifizieren.

Zunächst wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Screening unterschiedlicher Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. -modifikation durch Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (ILSS-Kennwert) mittels eines Kurzbalkenbiegeversuchs durchgeführt. Dieses bei monolithischen FVK etablierte Prüfverfahren wurde hier auf symmetrisch aufgebaute Hybridlamine angewendet, welche eine 0,1 mm dünne, mit den entsprechenden Oberflächenmodifikationen versehene Stahllage (X5CrNi18-10) zwischen unidirektionalen CFK-Deckschichten aufweisen. Innerhalb des Screenings wurden sowohl gängige Oberflächenbehandlungen wie Strahlverfahren, Verklebungen und Haftvermittler (Silane) sowie darauf basierende Kombinationen, aber auch innovative Ansätze wie DLC-Beschichtungen und durch reaktives RF-Sputtern applizierte TiO<sub>2</sub>-Schichten evaluiert. Dabei zeigte sich, dass insbesondere durch TiO<sub>2</sub>-Schichten in Kombination mit einer nachfolgenden OH-Terminierung und Silanisierung, als auch durch DLC-Beschichtungen eine signifikante Erhöhung des ILSS-Kennwertes und damit der Verbindungsfestigkeit erzielt werden kann. Der ILSS-Wert von monolithischem CFK wurde dabei erreicht bzw. sogar übertroffen, was auf herausragende Adhäsionseigenschaften und ausgeprägtes kohäsives Versagen innerhalb der angrenzenden CFK-Lagen hinweist.

Untersuchungen zur Medienbeständigkeit der Verbindung wurden ebenfalls mittels ILSS-Tests durchgeführt. Zum einen wurde die Auswirkung einer Auslagerung in verschiedenen Medien, wie sie im praktischen Einsatz der FORCiM<sup>3</sup>A-Projektpartner gegeben sind, auf die Verbindungsfestigkeit von Hybridlaminaten mit unbehandelter Stahloberfläche untersucht, zum anderen erfolgten Auslagerungsversuche an einer Auswahl oberflächenmodifizierter Hybridlamine in *Hot/Wet*-Klima (85 °C/85 %r.F.). Dabei zeichnete sich die Tendenz ab, dass insbesondere stark saure sowie stark alkalische Medien die Verbindungsfestigkeit bereits nach vergleichsweise kurzer Auslagerungszeit drastisch herabsetzen. Dies kann durch Konkurrenzreaktionen der sauren bzw. alkalischen Gruppen mit den an der Grenzfläche zwischen Epoxidharz und unbehandeltem Stahl vorhandenen schwachen chemischen Bindungen erklärt werden. Bei Auslagerung in *Hot/Wet*-Klima erwiesen sich wiederum DLC-Beschichtungen sowie eine Silanisierung in Kombination mit unterschiedlichen Vorbehandlungen wie beispielsweise TiO<sub>2</sub>-Schichten als besonders beständig. Die mit der Auslagerung einhergehende Abnahme des ILSS-Wertes lag hier auf vergleichbarem Niveau wie bei monolithischem CFK.

Eine Auswahl von Oberflächenmodifikationen wurde mittels bruchmechanischer Prüfverfahren untersucht. Hierfür wurden die bei monolithischen FVK etablierten Prüfverfahren DCB-, ENF- und MMB-Test zur Prüfung von Hybridlaminaten adaptiert. Analog zu den ILSS-Tests wurden zu diesem Zweck symmetrisch aufgebaute Hybridlamine gefertigt, welche eine dünne, oberflächenbehandelte Stahlfolie zwischen CFK-Deckschichten aufweisen. Im Vergleich zu den Hybridlaminaten mit unbehandelter Stahloberfläche konnte durch alle untersuchten Oberflächenmodifikationen eine deutliche Verbesserung der Bruchzähigkeit erzielt werden. Charakteristische Unterschiede im Versagensverhalten der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen in Abhängigkeit des Belastungszustandes (*Mode Mixity*) wurden deutlich. Die Anhaftung der DLC-Schichten auf dem Stahlsubstrat konnte dabei als limitierender Faktor für die Gesamtverbindungsfestigkeit identifiziert werden.

Bei den bruchmechanischen Prüfverfahren waren analytische Korrekturen nötig, um sowohl das durch den Laminataufbau bedingte asymmetrische Versagen, als auch die durch den Fertigungsprozess eingebrachten, thermisch induzierten Eigenspannungen zu berücksichtigen (Abbildung 4.1). Diese Korrekturen wurden auf die direkt aus der Prüfung gewonnenen Kennwerte (*scheinbare* Energiefreisetzungsraten) angewendet und resultierten in Änderungen dieser Werte und der jeweils angestrebten *Mode Mixity*. Diese Methodik gewährleistet somit die Bestimmung verlässlicher Werte und ermöglicht schließlich einen direkten Vergleich zu den entsprechenden Werten monolithischer FVK-Materialien. Dabei wurde deutlich, dass eine Unterlassung entsprechender Korrekturen bei Hybridlaminaten mit höherem Grad der Inhomogenität (Laminataufbau) oder höherem Anteil thermisch induzierter Eigenspannungen (Temperaturdifferenz, Unterschied der CTEs) zu einer weitaus drastischeren Überschätzung der *wahren*

Energiefreisetzungsraten sowie zu einer Fehleinschätzung des realen Belastungszustandes führen kann.

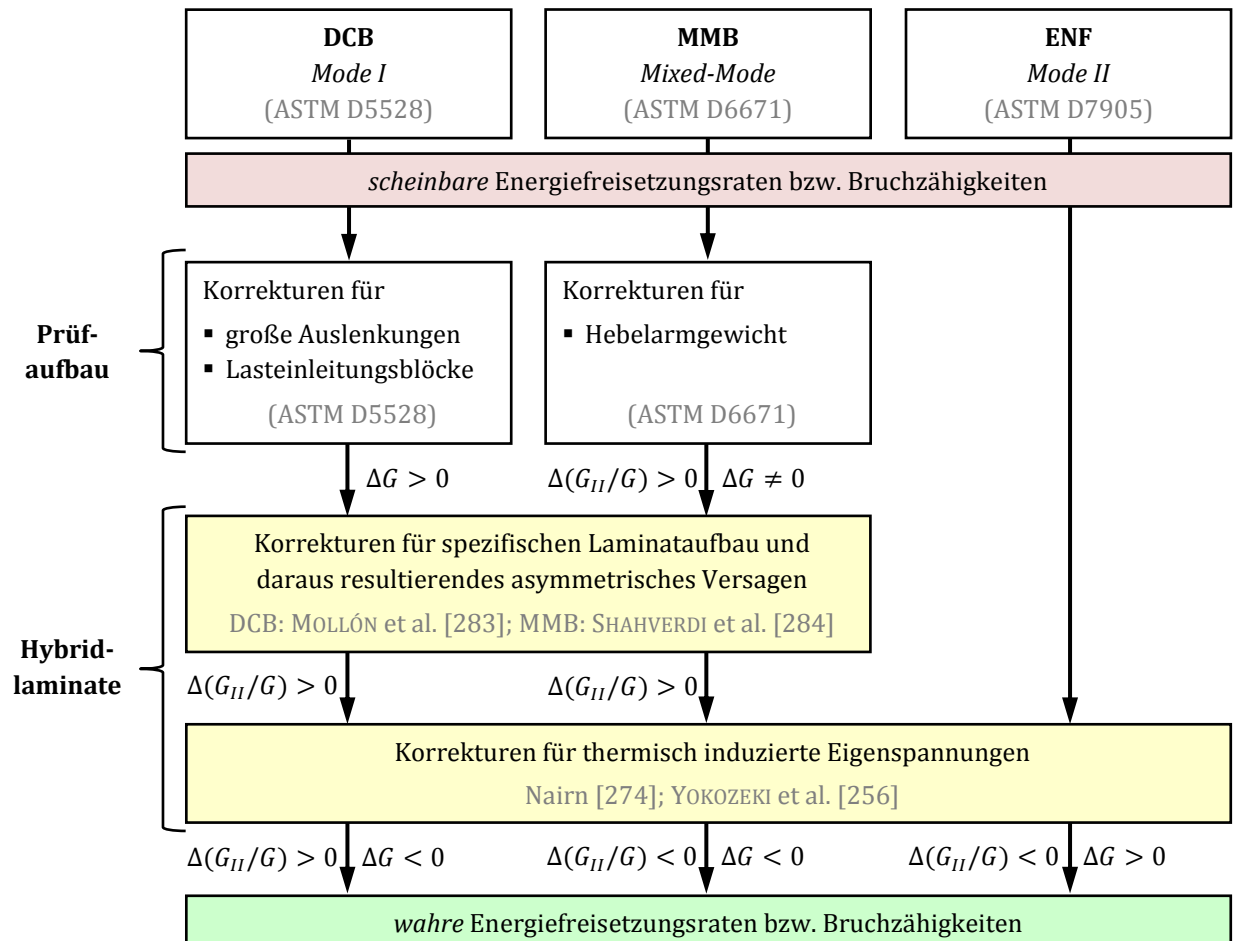


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der erarbeiteten Methodik zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Werte der Energiefreisetzungsrate. Die Änderung der jeweiligen Werte  $\Delta G$  sowie der jeweils angestrebten *Mode Mixity*  $\Delta(G_{II}/G)$  ist qualitativ skizziert.

Die Ergebnisse der bruchmechanischen Verfahren bestätigten die Ergebnisse der vorangegangenen ILSS-Tests. So konnte eine Korrelation zwischen den mittels ENF-Tests ermittelten *Mode II*-Energiefreisetzungsraten und ILSS-Werten bzw. dem zum Zeitpunkt des Versagenseinsatzes gegebenen Prüfstempelvorschub bei ILSS-Tests festgestellt werden. Trotz Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Versagenseinsatzes bei ILSS-Tests können diese somit als geeignetes Prüfverfahren für vergleichende Parameterstudien – wie hier durchgeführt – angesehen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die hier erstmalig am CFK/Stahl-Verbund als Übergangsschicht angewandten TiO<sub>2</sub>- und DLC-Beschichtungen

eine signifikante Steigerung der Verbindungsfestigkeit erzielt werden konnte. Die Medienbeständigkeit der Verbindung wurde ebenfalls maßgeblich erhöht. Gleichzeitig gewährleisteten die beiden Beschichtungsvarianten einen äußerst wirkungsvollen Schutz vor galvanischer Korrosion, was die genannten Beschichtungen beispielsweise auch im Hinblick auf CFK/Aluminium-Verbunde interessant erscheinen lässt. Erfreulicherweise konnte, basierend auf den innerhalb dieser Arbeit bzw. FORCiM<sup>3</sup>A erlangten Erkenntnissen, bereits ein Patentantrag<sup>38</sup> zum Einsatz von DLC-Beschichtungen als adhäsionsvermittelnde Schichten zwischen Metallen und FVK eingereicht werden. Durch Erhöhen der Oberflächenrauheit mittels Korundstrahlen vor dem Beschichten konnte in vielen Fällen eine weitere Verbesserung der Verbindungsgüte erzielt werden.

Die hier vorgestellte Methodik zur Berücksichtigung des Laminataufbaus und thermisch induzierter Eigenspannungen bei bruchmechanischen Prüfverfahren gewährleistet eine konsistente quantitative Bewertung der Bruchzähigkeit von hybriden Materialverbunden und ermöglicht einen direkten Vergleich zu entsprechenden Werten von monolithischen FVK-Materialien.

Zum tieferen Verständnis der adhäsiven Wirkmechanismen bedarf es weiterer Untersuchungen. So könnten im Rahmen weiterer Parameterstudien beispielsweise durch Benetzungsversuche oder weitere XPS-Analysen der Kenntnisstand vertieft und die adhäsiven Eigenschaften weiter optimiert werden. Die Verbindungseigenschaften unter zyklischer sowie statischer Dauerbelastung, optional unter Einfluss verschiedener Umgebungsbedingungen, bedürfen weiterer Untersuchungen.

---

<sup>38</sup> Europäische Patentanmeldung EP 2918406 A1 durch Fa. AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH

# Anhang

## A.1. Berücksichtigung des Laminataufbaus mittels Balkentheorie

Die untersuchten CFK/Stahl-Lamine weisen zwar makroskopisch betrachtet einen symmetrischen Lagenaufbau auf, die Trennung erfolgt jedoch an einer der beiden CFK/Stahl-Grenzflächen und somit nicht in der Mittelebene, weshalb die dabei entstehende Asymmetrie berücksichtigt werden muss. Der reale Laminataufbau kann im einfachsten Fall durch Berechnung der Prüfkörpernachgiebigkeit mittels der direkten bzw. klassischen Balkentheorie berücksichtigt werden. Allgemein wird der Prüfkörper dabei in drei Sublamine  $k$  unterteilt, welche durch ihre jeweilige, auf die Einheitsbreite  $b$  bezogene, Biegesteifigkeit  $D^{(k)}$  beschrieben werden können:

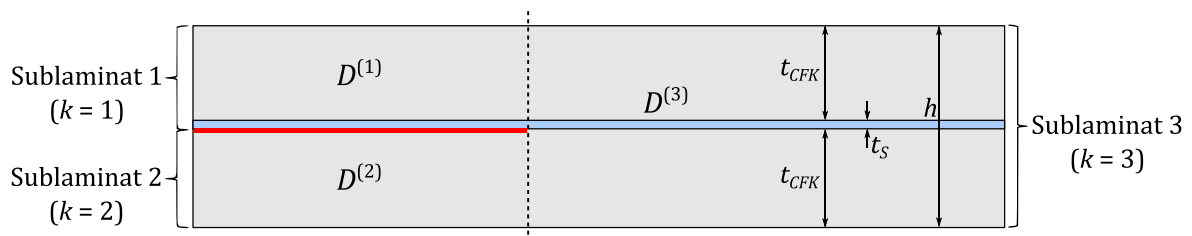


Abbildung A.1: Unterteilung des Prüfkörpers in drei Sublamine ( $k = 1 \dots 3$ ) mit den jeweiligen Biegesteifigkeiten  $D^{(k)}$

Für einen monolithischen und symmetrischen CFK-Prüfkörper lassen sich die auf die Einheitsbreite bezogenen Biegesteifigkeiten wie folgt angeben:

$$D_m^{(1)} = D_m^{(2)} = \frac{E_{CFK} \left(\frac{h}{2}\right)^3}{12} = \frac{E_{CFK} h^3}{96} \quad (A.1)$$

$$D_m^{(3)} = \frac{E_{CFK} h^3}{12} \quad (A.2)$$

Entsprechend gilt für das reale, asymmetrisch versagende Sandwich-Laminat:

$$D^{(1)} = \frac{E_{CFK}(t_{CFK}^3 + 3t_{CFK}t_S^2) + E_S(t_S^3 + 3t_{CFK}^2t_S)}{12} - \frac{B^2}{A} \quad (A.3)$$

$$D^{(2)} = \frac{E_{CFK}t_{CFK}^3}{12} \quad (A.4)$$

$$D^{(3)} = \frac{E_{CFK}t_{CFK}^3}{6} + \frac{E_{CFK}t_{CFK}(t_S + t_{CFK})^2}{2} + \frac{E_S t_S^3}{12} \quad (A.5)$$

Wobei durch  $B^2/A$  in Zusammenhang (A.3) die Verschiebung der neutralen Faser des asymmetrisch aufgebauten, zweikomponentigen Biegebalkens berücksichtigt wird:<sup>39</sup>

$$A = E_{CFK}t_{CFK} + E_S t_S \quad (A.6)$$

$$B = t_{CFK}t_S \left( \frac{E_S - E_{CFK}}{2} \right) \quad (A.7)$$

### A.1.1. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim DCB-Test

Die beiden Schenkel des DCB-Prüfkörpers verformen sich entsprechend ihrer jeweiligen Steifigkeit unterschiedlich, wenn die Prüfkraft  $F_I$  von außen aufgebracht wird:

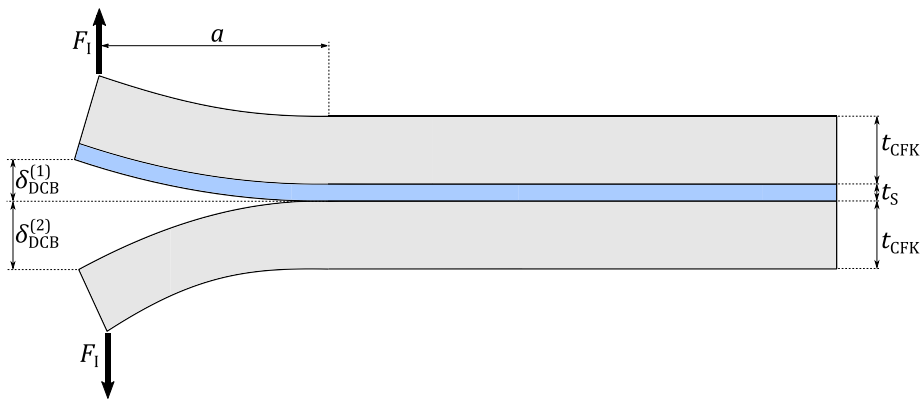


Abbildung A.2: Schematische Darstellung des DCB-Tests am Sandwich-Prüfkörper: Die Durchbiegung ist bei Sublaminate 2 aufgrund der geringeren Steifigkeit größer als bei Sublaminate 1.

<sup>39</sup> Für beliebig aufgebaute, mehrkomponentige Biegebalken muss die Verschiebung der neutralen Faser bei der Berechnung des Flächenträgheitsmoments über die Längsdehnungs-, Koppel- und Biegesteifigkeitsmatrizen berücksichtigt werden [286].



Die gesamte Öffnung  $\delta_{DCB}$  definiert dann die Nachgiebigkeit  $C_{DCB}$  des Prüfkörpers:

$$C_{DCB} = \frac{\delta_{DCB}}{F_I} = \frac{\delta_{DCB}^{(1)} + \delta_{DCB}^{(2)}}{F_I} = C_{DCB}^{(1)} + C_{DCB}^{(2)} \quad (A.8)$$

Die Nachgiebigkeit des DCB-Prüfkörpers bei monolithischem und symmetrischem (Index:  $m$ ) Aufbau  $C_{DCB,m}$  und beim realen Sandwich-Aufbau  $C_{DCB}$  berechnet sich nach der klassischen Balkentheorie und (A.8) folgendermaßen:

$$C_{DCB,m} = C_{DCB,m}^{(1)} + C_{DCB,m}^{(2)} = 2 \cdot \frac{a^3}{3bD_m^{(1)}} = \frac{2a^3}{3bD_m^{(1)}} \quad (A.9)$$

$$C_{DCB} = C_{DCB}^{(1)} + C_{DCB}^{(2)} = \frac{a^3}{3bD^{(1)}} + \frac{a^3}{3bD^{(2)}} \quad (A.10)$$

Nun lassen sich mit (2.41) die *Mode I*-Energiefreisetzungsraten berechnen:

$$G_{DCB(m)} = \frac{3F_{I(m)}\delta}{2ba} = \frac{3F_{I(m)}^2 C_{DCB(m)}}{2ba} \quad (A.11)$$

Nimmt man an, dass sowohl für den symmetrischen, monolithischen, als auch für den realen Sandwich-Prüfkörper die gleiche Kraft  $F_I$  gemessen wird, so ergibt sich für das Verhältnis der so bestimmten Energiefreisetzungsraten:

$$\frac{G_{DCB,m}}{G_{DCB}} = \frac{C_{DCB,m}}{C_{DCB}} \approx 1,017 \quad (A.12)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Steifigkeiten der beiden Biegebalken ergibt sich eine überlagerte *Mode II*-Komponente. MOLLÓN et al. [283] führten FE-Simulationen für monolithische DCB-Prüfkörper durch, bei denen der Riss nicht in der Mittelebene liegt (asymmetrischer DCB, ADCB). Sie erarbeiteten einen empirischen Zusammenhang, der die gewonnenen numerischen Ergebnisse analytisch wiedergibt. Die sich bei ADCB-Tests ergebende *Mode Mixture* lässt sich demnach folgendermaßen abschätzen:

$$\frac{G_{II}}{G} = -\mu\sqrt{1-\nu^2} + \mu \quad (A.13)$$

mit

$$\nu = \left[ 1 - \left( \frac{h^{(2)}}{h^{(1)}} \right)^3 \right] / \left[ 1 + \left( \frac{h^{(2)}}{h^{(1)}} \right)^3 \right] \quad \text{und} \quad \mu = 0,06\nu + 0,31 \quad (A.14)$$

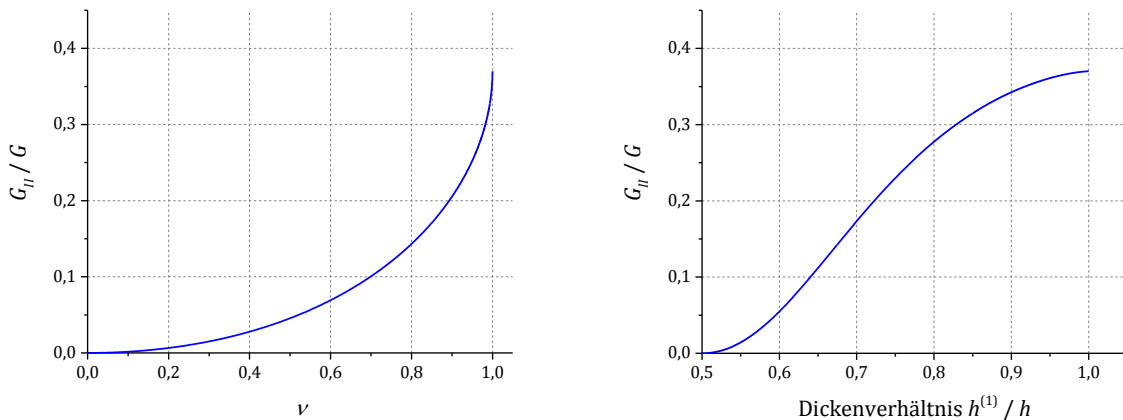


Abbildung A.3: Resultierende *Mode Mixity* beim ADCB-Test in Abhängigkeit von  $\nu$  (A.14) bzw. dem Verhältnis der Dicke des oberen Biegebalkens zur Gesamtdicke  $h^{(1)}/h$  nach [283]

Um diesen Zusammenhang auf den nicht-monolithischen Prüfkörper anwenden zu können, bietet es sich an, Sublaminat 1 gedanklich durch einen monolithischen Biegebalken gleicher Biegesteifigkeit und äquivalenter Dicke  $h^{(1)'}$  zu ersetzen:

$$D^{(1)} = \frac{E_{CFK}(h^{(1)'})^3}{12} \rightarrow h^{(1)'} = \left( \frac{12D^{(1)}}{E_{CFK}} \right)^{1/3} \approx 0,523h \quad (A.15)$$

Für den untersuchten Laminataufbau ergibt sich bedingt durch die geringe Asymmetrie typischerweise eine *Mode Mixity*  $G_{II}/G \approx 0,0019$ .

### A.1.2. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim ENF-Test

Bei ENF-Tests muss zunächst beachtet werden, dass sich die am linken Auflager ergebende Stützkraft  $F_{II}/2$  auf den oberen und unteren Biegebalken gemäß deren Biegesteifigkeiten aufteilt (Abbildung A.4).

Sofern keine intrinsischen Eigenspannungen vorhanden sind, berechnet sich  $\alpha$  wie folgt:

$$\alpha = \frac{C_{ENF}^{(2)}}{C_{ENF}^{(1)} + C_{ENF}^{(2)}} \quad (A.16)$$

Bei monolithischen und symmetrischen Proben, bzw. wenn dies vereinfachend angenommen wird, gilt  $\alpha = \beta = 0,5$ , da die Nachgiebigkeiten des oberen und unteren Biegebalkens identisch sind:

$$C_{ENF,m}^{(1)} = C_{ENF,m}^{(2)} = \frac{a^3}{3bD_m^{(1)}} \quad (\text{A.17})$$

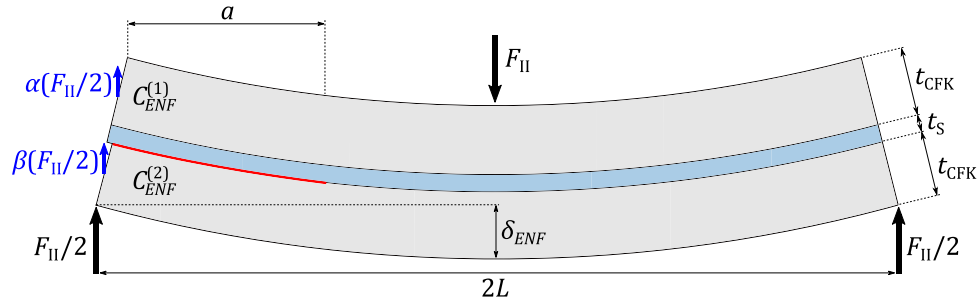


Abbildung A.4: Schematische Darstellung des ENF-Tests am asymmetrisch versagenden Sandwich-Prüfkörper: Die sich am linken Auflager ergebende Stützkraft teilt sich auf den oberen ( $\alpha F_{II}/2$ ) und unteren ( $\beta F_{II}/2$ ) Biegebalken auf.

Bei den untersuchten Sandwich-Laminaten berechnen sich  $C_{ENF}^{(1)}$  und  $C_{ENF}^{(2)}$  analog zu (A.10) wie folgt:

$$C_{ENF}^{(1)} = \frac{a^3}{3bD^{(1)}} \quad (\text{A.18})$$

$$C_{ENF}^{(2)} = \frac{a^3}{3bD^{(2)}} \quad (\text{A.19})$$

Aus den in Kapitel 2.3.3.3 (S. 92) gegebenen Betrachtungen ist jedoch bekannt, dass sich der obere Biegebalken (Sublaminat 1) aufgrund thermisch induzierter Eigenspannungen in Richtung des unteren Biegebalkens (Sublaminat 2) krümmt. Der Berührungspunkt der Biegebalken liegt deshalb nicht oberhalb des Auflagers im Abstand  $a$ , sondern am Prüfkörperende, im Abstand  $a_i$  (siehe Abbildung 2.41, S. 70) von der Rissspitze entfernt. Nach YOKOZEKI et al. [256] wird  $\alpha$  dann folgendermaßen bestimmt:

$$\alpha = \frac{C_{ENF}^{(2)} a^2 \left[ a + \frac{3}{2} (a_i - a) \right]}{\left( C_{ENF}^{(1)} + C_{ENF}^{(2)} \right) a_i^3} \quad (\text{A.20})$$

Die Nachgiebigkeit  $C_{ENF}$  des ENF-Prüfkörpers lässt sich nach [287] für den allgemeinen Fall folgendermaßen angeben:

$$C_{ENF} = \frac{4L^3 - 3aL^2 + a^3}{24bD^{(3)}} + \frac{3aL^2 + 5a^3}{192b[\alpha D^{(1)} + (1 - \alpha)D^{(2)}]} \quad (A.21)$$

Dabei beschreibt der erste Term den intakten Prüfkörperbereich und der zweite Term den Prüfkörperbereich mit Riss. Für den Spezialfall des monolithischen, symmetrischen Prüfkörperaufbaus ergibt sich mit (A.1) und (A.2) der aus [288] bekannte Zusammenhang für die Nachgiebigkeit des ENF-Prüfkörpers:

$$C_{ENF,m} = \frac{2L^3 + 3a^3}{E_{CFK}bh^3} \quad (A.22)$$

Nun lassen sich mit (2.50) die *Mode II*-Energiefreisetzungsraten berechnen:

$$G_{ENF(m)} = \frac{9a^2 F_{II(m)} \delta}{2b(2L^3 + 3a^3)} = \frac{9a^2 F_{II(m)}^2 C_{ENF(m)}}{2b(2L^3 + 3a^3)} \quad (A.23)$$

Nimmt man an auch hier an, dass sowohl für den symmetrischen, monolithischen, als auch für den realen Sandwich-Prüfkörper die gleiche Kraft  $F_{II}$  gemessen wird, so ergibt sich mit (A.20) für das Verhältnis der so bestimmten Energiefreisetzungsraten:

$$\frac{G_{ENF,m}}{G_{ENF}} = \frac{C_{ENF,m}}{C_{ENF}} \approx 0,986 \quad (A.24)$$

### A.1.3. Berücksichtigung des Laminataufbaus beim MMB-Test

SHAHVERDI et al. [284] erarbeiteten auf Grundlage der Balkentheorie sowie DE MORAIS et al. [289] und WILLIAMS [290] die folgenden Zusammenhänge für die *Mode I*- und *Mode II*-Komponente bei MMB-Tests an beliebig aufgebauten und asymmetrisch aufgespaltenen Laminaten:

$$G_I = \frac{[(2\psi + 1)(Fc + F_g c_g) - (F + F_g)L]^2}{8\psi\xi(1 + \psi)b^2L^2D^{(3)}} a^2 \quad (A.25)$$

$$G_{II} = \frac{[F(L + c) + F_g(L + c_g)]^2}{8\xi(1 + \psi)^2 b^2 L^2 D^{(3)}} [1 + \psi - \xi(1 + \psi)^2] a^2 \quad (A.26)$$

mit

$$\psi = \frac{D^{(2)}}{D^{(1)}} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{D^{(1)}}{D^{(3)}} \quad (\text{A.27})$$

Wie bereits bei den DCB- und ENF-Tests gezeigt, wird auch hier der Prüfkörper in drei Sublamine unterteilt. Die drei Bereiche des Prüfkörpers werden statt durch ihre Dickenverhältnisse [290] durch die Verhältnisse deren äquivalenter Biegesteifigkeiten beschrieben, was die Zusammenhänge auf beliebig aufgebaute, hybride Lamine anwendbar macht. Für monolithische und symmetrisch versagende Prüfkörper ( $\psi = 1$  und  $\xi = 1/8$ ) und unter Vernachlässigung des Hebelarmgewichts  $F_g$  ergeben sich die von REEDER und CREWS [249, 254] bekannten Zusammenhänge (vgl. (2.64) und (2.65)):

$$G_I = \frac{3F^2(3c - L)^2}{4b^2h^3L^2E_{1f}} a^2 \quad (\text{A.28})$$

$$G_{II} = \frac{9F^2(c + L)^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}} a^2 \quad (\text{A.29})$$

Nimmt man analog zu den Betrachtungen des DCB- und ENF-Tests an, dass sowohl für den symmetrisch und monolithischen, als auch für den realen Sandwich-Prüfkörper die gleiche Kraft  $F$  gemessen wird, so ergibt sich mit (A.25), (A.26) und  $G_{MMB} = G_I + G_{II}$  für das Verhältnis der so bestimmten Energiefreisetzungsraten:

$$\frac{G_{MMB,m}}{G_{MMB}} \approx 0,869 \quad (\text{A.30})$$

Wendet man die gegebenen Zusammenhänge (A.25) und (A.26) auf den vorliegenden Laminataufbau an, so zeigt sich, dass sich die *Mode Mixity* des realen Sandwich-Aufbaus im Vergleich zum monolithischen und symmetrischen Prüfkörperaufbau zu höheren *Mode II*-Anteilen verschiebt. Je nach angestrebter *Mode Mixity*  $G_{II}/G$  und individueller Gesamtdicke des Prüfkörpers erhöht sich das  $G_{II}/G$ -Verhältnis um etwa 9 bis 12 % bezogen auf die angestrebte, durch die Hebelverhältnisse gegebene *Mode Mixity*.

Anschaulich lässt sich dies folgendermaßen erklären: Umso größer  $\psi$ , also umso größer das Dicken- bzw. Steifigkeitsverhältnis von oberem zu unterem Biegebalken wird, desto „ENF-ähnlicher“ wird die Belastung. Im umgekehrten Fall wird die Belastung „DCB-ähnlicher“.

## A.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an DLC-Schichten

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) stellt eine der bedeutendsten Methoden zur zerstörungsfreien Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern dar. Mittels XPS ist es möglich, alle chemischen Elemente (außer Wasserstoff und Helium) nachzuweisen. Die Informationstiefe<sup>40</sup> beträgt dabei bis zu 3 nm [292], weshalb sie als oberflächensensitives Verfahren gilt. Neben einer Elementanalyse ermöglicht sie auch Rückschlüsse über den Bindungszustand der vorhandenen Elemente.

Die Funktionsweise der XPS basiert auf dem äußeren Photoeffekt [291, 292]. Wird ein Gas oder eine Festkörperoberfläche mit Licht bekannter Wellenlänge  $\omega$  (Photonen bekannter Energie  $E_{\text{photon}} = \hbar\omega$ ) bestrahlt, so werden Elektronen angeregt und als Photoelektronen mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  freigesetzt. Vereinfacht erfolgt dieser Prozess in drei Schritten [293]: Zunächst erfolgt die Anregung des Elektrons, anschließend der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche und schließlich dessen Austritt aus dem Festkörper. Über Zusammenhang (A.31) können nun bei bekannter Photonenenergie  $\hbar\omega$  und Austrittsarbeit des Spektrometers  $W_a = e\phi$  durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen  $E_{\text{kin}}$  sowohl Aussagen über die chemische Zusammensetzung, als auch die Bindungszustände (Bindungsenergie  $E_B$ ) der jeweiligen chemischen Elemente gemacht werden [291, 292].

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - e\phi - E_B \quad (\text{A.31})$$

Grundlegend besteht ein Photoemissionsspektrometer aus einer Lichtquelle, evtl. Filtern und Monochromatoren sowie einem Elektronendetektor bzw. Analysator (üblicherweise ein Halbkugelanalysator). Die Lichtquelle kann dabei eine Gasentladungslampe, eine Synchrotronstrahlungsquelle oder – wie hier verwendet – eine Röntgenröhre sein. Zumeist wird bei der XPS Röntgenstrahlung der  $K_\alpha$ -Linie der Elemente Aluminium (Al) oder Magnesium (Mg) verwendet, deren Energie 1486,7 eV bzw. 1253,7 eV beträgt [294].

Da die Messungen unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden müssen, ist das System mit Turbomolekularpumpen und vorgeschalteten Drehschieberpumpen sowie einer Ionengetterpumpe (IGP) und einer Titan-Sublimationspumpe (TSP) ausgestattet.

Erforderlich für eine qualitative Analyse ist zunächst die Aufnahme eines sog. *Übersichtsrumpfniveauspektrums*, welches durch die Auftragung der Intensität bzw. Zählrate (in [cps], engl. *Counts per Second*) über der charakteristischen kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen bzw. der Bindungsenergie  $E_B$  entsteht. Dessen

---

<sup>40</sup> Die Informationstiefe ist durch die geringe mittlere freie Weglänge der Photoelektronen begründet [291].

Hauptpeaks werden dabei mit dem jeweiligen Elementsymbol und Orbital bezeichnet (z.B. C1s, O1s, Si2p).

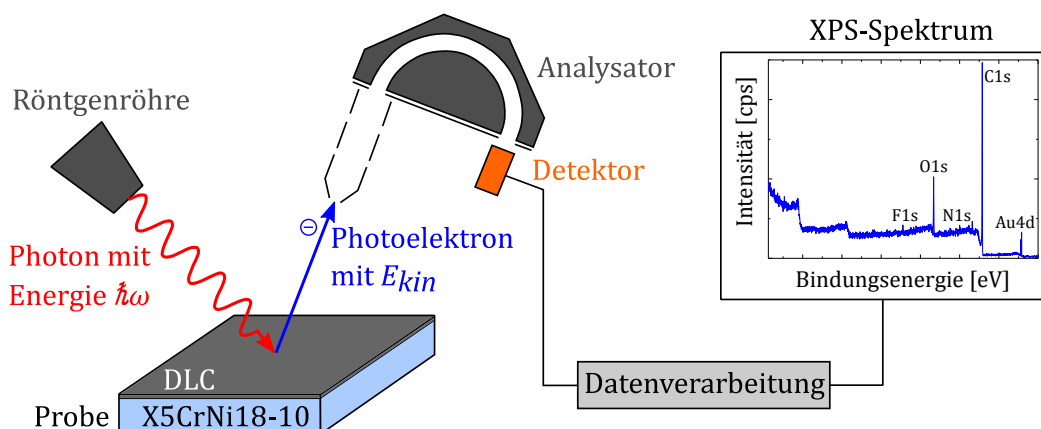


Abbildung A.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer XPS-Anlage

Die unterschiedliche chemische Umgebung des jeweils betrachteten Elements führt zu einer charakteristischen Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen, welche als chemische Verschiebung (engl. *Chemical Shift*) bezeichnet wird. Die Hauptpeaks können entsprechend in Subpeaks zerlegt werden, was schließlich eine Aussage über deren chemische Bindungszustände ermöglicht.

Um die energetische Auflösung bei einer quantitativen Untersuchung zu verbessern, bietet es sich an, einen Monochromator für die Röntgenstrahlung zu verwenden.

Neben den Hauptpeaks existieren üblicherweise sog. Satellitenlinien [293]. Hierzu zählen *Shake-up* und *Shake-off*-Linien, welche aus Zweielektronenprozessen resultieren. Beim Prozess der Photoemission wird das Elektron sehr schnell aus der atomaren Bindungsumgebung entfernt, was in einem System aus  $(N-1)$  Elektronen, also einem unbesetzten Zustand um den Atomkern resultiert. Dieser Zustand kann durch ein zweites Elektron aus einem Zustand niedrigerer Energie besetzt werden. Bleibt das zweite Elektron dabei gebunden, so bezeichnet man dies als *Shake-up*-Prozess. Verbleibt durch den Prozess der primären Photoemission genügend Energie im Atom, so wird es ebenfalls emittiert und man spricht von einem *Shake-off*-Prozess [293].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XPS-Messungen sowohl zur Analyse der Elementzusammensetzung der DLC-Varianten DLC(HH) und DLC:Si, als auch zur Analyse deren funktioneller Gruppen angewendet.<sup>41</sup> Beide Varianten wurden sowohl vor als auch nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) mittels XPS analysiert. Die entsprechenden Proben wurden zur Messung jeweils in einem Probenhalter mit kontaktierter Goldblende (Au4d-Peak in den Übersichtsspektren) fixiert.

<sup>41</sup> Die Messungen wurden durch Frau Elisabeth Lachner, die Aufbereitung der XPS-Spektren durch Herrn Matthias Bauer durchgeführt.

### A.2.1. Ergebnisse der XPS-Analyse an Variante DLC(HH)

In Abbildung A.6 sind die gemessenen Übersichtsspektren der Variante DLC(HH) vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) gezeigt, Tabelle A.1 führt die Elementzusammensetzungen sowie deren Änderung auf.

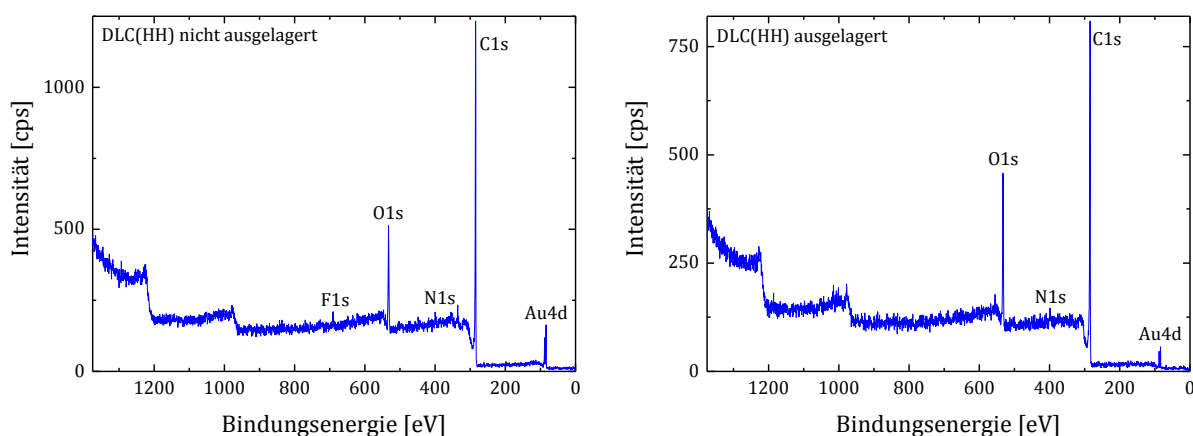


Abbildung A.6: Übersichtsspektren der Variante DLC(HH) vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)

Probe	C [at%]	O [at%]	N [at%]	F [at%]
DLC(HH) nicht ausgelagert	87,2	10,8	1,5	0,5
DLC(HH) ausgelagert	87,8	11,8	0,5	0,0
Änderung	+0,6	+1,0	-1,0	-0,5

Tabelle A.1: Elementzusammensetzung der Variante DLC(HH) vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) und deren Änderung

Wie zu erwarten findet man auf der DLC-Oberfläche größtenteils Kohlenstoff vor. Das Vorhandensein von Sauerstoff weist bereits auf die Existenz funktioneller Gruppen hin. Auch Spuren von Stickstoff und Fluor können nachgewiesen werden, wobei es sich bei letzterem vermutlich um eine Kontamination der Probenoberfläche handelt. Die *Hot/Wet*-Auslagerung führt zu keiner deutlichen Änderung der Elementzusammensetzung, es kann lediglich eine geringe Zunahme des Sauerstoffanteils festgestellt werden.

Eine Aufspaltung des C1s-Hauptpeaks in die entsprechenden Subpeaks (Abbildung A.7) ermöglicht eine Aussage über die chemischen Bindungszustände und damit das Vorhandensein funktioneller Gruppen. Wie erwartet und in Abschnitt 2.1.3.7 erläutert finden sich größtenteils C-C und C-H-Bindungen. Die gute Adhäsion DLC/Epoxidharz lässt sich durch die vorhandenen C-OR, C=O und COOR-Gruppen erklären [175]. Aus



Tabelle A.2 wird jedoch zugleich ersichtlich, dass die *Hot/Wet*-Auslagerung im Rahmen des Fehlers keine signifikante Änderung deren Anteile bewirkt. Das sich deutlich ändernde Versagensverhalten von spröde zu duktil (Abbildung 3.33, S. 132) des Gesamtverbundes lässt sich somit zunächst nicht vollständig erklären. Wie aus Abbildung 3.46 (S. 150) ersichtlich ist, kann das Versagen des Gesamtverbundes zu nicht unerheblichem Teil auf ein Versagen der Stahl/DLC-Grenzfläche zurückgeführt werden. Dabei ist zu bedenken, dass die Informationstiefe der XPS bei  $\leq 3$  nm liegt, wobei die Dicke der DLC-Schicht im gegebenen Fall 2-3  $\mu\text{m}$  beträgt. Änderungen der Bindungsverhältnisse, welche durch eindiffundiertes  $\text{H}_2\text{O}$  an der tieferliegenden Stahl/DLC-Grenzfläche möglicherweise hervorgerufen werden, sind somit mittels XPS nicht zugänglich.

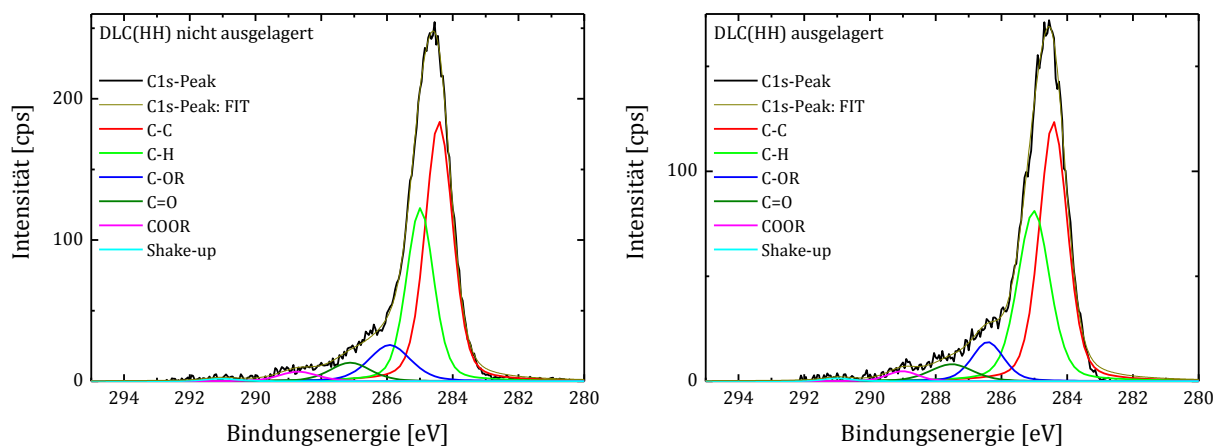


Abbildung A.7: Aufspaltung des C1s-Peaks der Variante DLC(HH) vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)

Probe	C-C [%]	C-H [%]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]	Shake-up [%]
DLC(HH) nicht ausgelagert	52,0	34,6	7,2	3,7	1,9	0,5
DLC(HH) ausgelagert	52,0	34,1	7,8	3,4	2,0	0,6
Änderung	-	-0,5	+0,6	-0,3	+0,1	+0,1

Tabelle A.2: Chemische Bindungen bzw. funktionelle Gruppen im C1s-Peak der Variante DLC(HH) vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) und deren Änderung

### A.2.2. Ergebnisse der XPS-Analyse an Variante DLC:Si

In Abbildung A.8 sind die gemessenen Übersichtsspektren der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) gezeigt, Tabelle A.3 führt die Elementzusammensetzungen sowie deren Änderung auf.

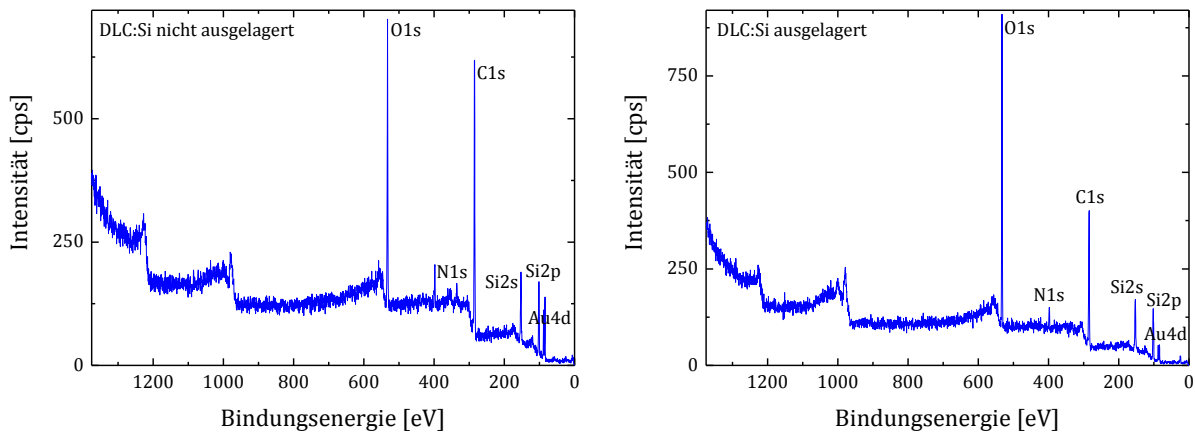


Abbildung A.8: Übersichtsspektren der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)

Probe	C [at%]	O [at%]	N [at%]	F [at%]	Si [at%]
DLC:Si nicht ausgelagert	58,3	15,7	4,0	-	22,0
DLC:Si ausgelagert	45,5	24,5	2,8	-	27,2
Änderung	-12,8	+8,8	-1,2	-	+5,2

Tabelle A.3: Elementzusammensetzung der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) und deren Änderung

Die Si-Dotierung dieser Variante ist hier deutlich nachweisbar, der Si-Anteil liegt im nicht ausgelagerten Zustand bei 22,0 at%. Damit ergibt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $C_{2,65}Si_x$ . Die Anteile von Sauerstoff und Stickstoff sind hier im Vergleich zur undotierten DLC-Variante (DLC(HH), Tabelle A.1) erhöht.

Auffallend ist zunächst, dass nach der *Hot/Wet*-Auslagerung neben einem höheren Sauerstoffanteil auch deutlich höhere Si-Anteile nachweisbar sind. Dies ist zunächst überraschend, da sich die stöchiometrische Zusammensetzung damit signifikant ändert ( $C_{1,67}Si_x$ ). Dies wird im Folgenden erläutert. Hierzu soll die Aufspaltung der C1s- (Abbildung A.9) und Si2p-Hauptpeaks (Abbildung A.10) eine Betrachtung der chemischen Bindungszustände ermöglichen und Aufschluss über vorhandene funktionelle Gruppen geben.

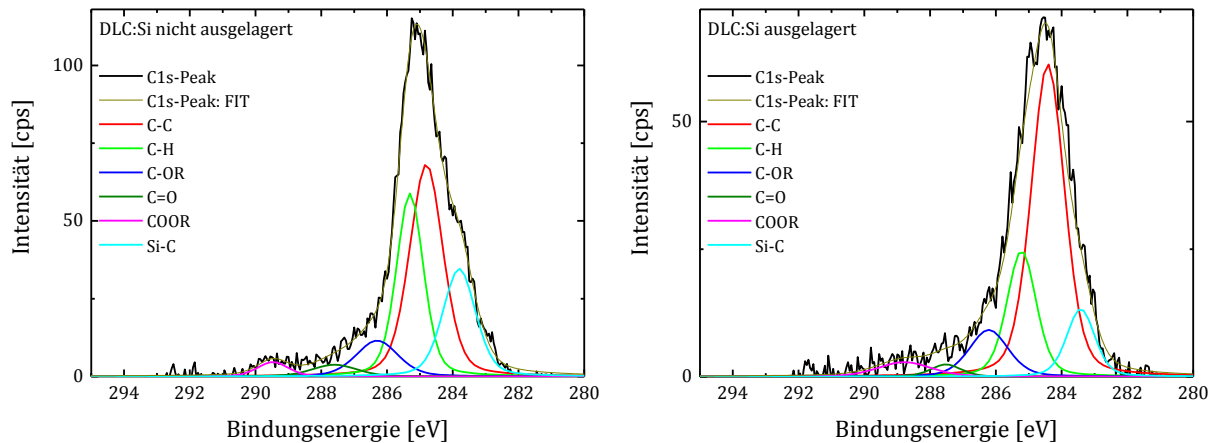


Abbildung A.9: Aufspaltung des C1s-Peaks der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)

Probe	Si-C [%]	C-C [%]	C-H [%]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]	Shake-up [%]
DLC:Si nicht ausgelagert	19,1	37,6	32,4	6,3	2,1	2,6	-
DLC:Si ausgelagert	11,7	53,9	21,7	8,1	2,1	2,5	-
Änderung	-7,4	+16,3	-10,7	+1,8	-	-0,1	-

Tabelle A.4: Chemische Bindungen bzw. funktionelle Gruppen im C1s-Peak der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) und deren Änderung

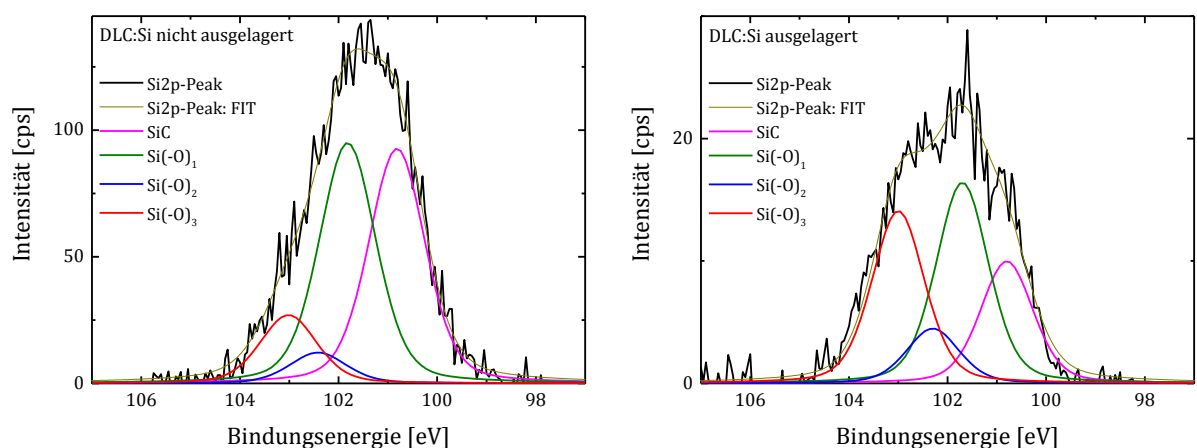


Abbildung A.10: Aufspaltung des Si2p-Peaks der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.)

Probe	Si-C [%]	Si(-O) <sub>1</sub> [%]	Si(-O) <sub>2</sub> [%]	Si(-O) <sub>3</sub> [%]	Si(-O) <sub>4</sub> [%]
DLC:Si nicht ausgelagert	40,9	41,9	5,4	11,9	-
DLC:Si ausgelagert	22,2	36,5	10,0	31,3	-
Änderung	-18,7	-5,4	+4,6	+19,4	-

Tabelle A.5: Chemische Bindungen bzw. funktionelle Gruppen im Si2p-Peak der Variante DLC:Si vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in *Hot/Wet*-Konstantklima (85 °C / 85 %r.F.) und deren Änderung

Aus Tabelle A.4 geht hervor, dass der Anteil der Si-C- und C-H-Bindungen an der Oberfläche signifikant vermindert wird und dabei gleichzeitig der Anteil der C-C-Bindungen zunimmt. Tabelle A.5 zeigt, dass das vorhandene Silizium durch die *Hot/Wet*-Bedingungen oxidiert wird: Der Anteil von Si-C und Si(-O)<sub>1</sub> nimmt zugunsten von Si(-O)<sub>2</sub> und Si(-O)<sub>3</sub> ab. Wie bereits aus den Übersichtsspektren (Tabelle A.3) hervorgeht, nimmt der Anteil von Silizium in [at%] an der Oberfläche insgesamt zu.

Zusammenfassend lässt dies den Schluss zu, dass durch das simultane Aufbrechen von Si-C-Bindungen und die Oxidation von Silizium oberflächennahe SiO<sub>x</sub>-Ausscheidungen gebildet werden. Dabei entsteht ein Konzentrationsgradient und Silizium diffundiert an die Oberfläche nach. Die Anteile funktioneller Gruppen (C-OR, C=O, COOR) ändern sich dabei nicht signifikant. So wird davon ausgegangen, dass die Bildung von SiO<sub>x</sub>-Ausscheidungen an der Oberfläche der DLC:Si-Schicht maßgeblich für das sich ändernde Versagensverhalten (duktile → spröde) des Gesamtverbundes verantwortlich ist. Gleichzeitig muss davon ausgegangen werden, dass die DLC-Schicht nahe der tiefer liegenden Stahl/DLC-Grenzschicht an Silizium verarmt und dadurch womöglich – wie in Abschnitt 2.1.3.7 erläutert – die adhäsiven Eigenschaften der Stahl/DLC-Grenzfläche ebenfalls geschwächt werden.

### A.3. Korrosionsmessungen an TiO<sub>2</sub>- und DLC-Schichten

Neben den adhäsionsverbessernden Eigenschaften von Oberflächenbehandlungen ist auch ihre Eignung zum Schutz vor galvanischer Korrosion (Kontaktkorrosion) für den Praxiseinsatz von Bedeutung. Aus diesem Grund wurden im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A, innerhalb der Arbeit von HARTWIG [176], gesputterte sowie ionenimplantierte TiO<sub>2</sub>-Schichten als Korrosionsschutz von X5CrNi18-10 Edelstahl untersucht. Die dort gewonnenen und für die vorliegende Arbeit maßgeblich relevanten Ergebnisse sollen hier

in kompakter Form wiedergegeben werden (Anhang A.3.2.1).<sup>42</sup> Analoge Untersuchungen wurden auch für die DLC-Varianten DLC(HH) und DLC:Si durchgeführt (Anhang A.3.2.2). Im Folgenden werden zunächst der grundlegende Messaufbau sowie die für ein grundlegendes Verständnis der hiermit durchgeführten potentiodynamischen und potentiostatischen Korrosionsmessungen wichtigen Zusammenhänge gegeben. Im Anschluss werden die entsprechenden Untersuchungsergebnisse vorgestellt.

Für eine umfassende Darstellung der Grundlagen der Korrosion wird auf die Arbeit von HARTWIG [176] sowie einschlägige Fachliteratur [295, 296] verwiesen.

### A.3.1. Experimentelle Vorgehensweise und Grundlegendes

Der in [176] verwendete Messaufbau ist in Abbildung A.11 dargestellt:

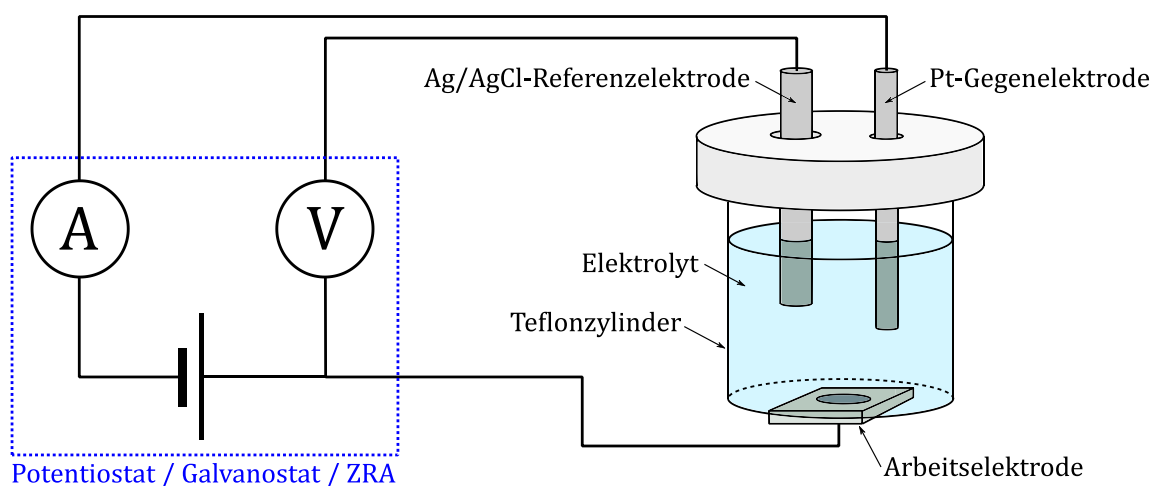


Abbildung A.11: Schematische Darstellung des Messaufbaus für elektrochemische Experimente nach [176]

Die Korrosionsmesszelle besteht aus einem Teflonzylinder mit einem Rundloch an dessen Boden. An dieses wird die zu vermessende Probe, über einen Nitrilkautschukring abgedichtet, angepresst und rückseitig elektrisch kontaktiert. Somit steht nur ein definierter Bereich der Probenoberfläche ( $A = 0,196 \text{ cm}^2$ ) mit dem Elektrolyten (110 ml NaCl,  $c = 0,5 \text{ mol/l}$ ) in Kontakt. Verwendet wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode und ein Platindraht ( $A = 0,552 \text{ cm}^2$ ) als Gegenelektrode. Mit der Probe als Arbeitselektrode stellt das System somit eine Dreielektrodenanordnung dar, d.h. die an der Probe angelegten Potentiale haben stets die Referenzelektrode als Bezugspunkt, wobei elektrische Ströme lediglich zwischen Probe und Gegenelektrode fließen. Zum Messen sowie Anlegen und

<sup>42</sup> Messdaten zur Verfügung gestellt von Herrn Dr. Alexander Hartwig

Variieren der Spannungen und Ströme dient ein Potentiostat vom Typ *Interface 1000* des Herstellers Gamry Instruments. Dieser kann als Potentiostat, Galvanostat oder als Null-Ohm Amperemeter (engl. *Zero Resistance Ammeter*, ZRA) genutzt werden. Somit können sowohl stabile Gleichspannungen zur potentiodynamischen Polarisation erzeugt, als auch hochgenaue Strommessungen (Messgenauigkeit  $10^{-12}$  A) bei galvanischen Korrosionsvorgängen realisiert werden [176].

### A.3.1.1. Potentiodynamische Polarisation

Bei potentiodynamischen Polarisationsmessungen (engl. *Potentiodynamic Polarization Scan*, PPS) wird die Probe über eine externe, mit 5 mV/s variierte Spannung kathodisch bzw. anodisch polarisiert. Der für jedes Spannungsintervall (5 mV) gemessene Strom gibt Aufschluss über die Stärke der dabei vorherrschenden kathodischen bzw. anodischen Reaktion. Trägt man die Spannung gegen den dekadischen Logarithmus des Stroms auf (EVANS-Diagramm), so lässt sich der Verlauf in charakteristische Bereiche unterteilen. Dies ist exemplarisch in Abbildung A.12 für eine unbeschichtete X5CrNi18-10 Probe gezeigt.

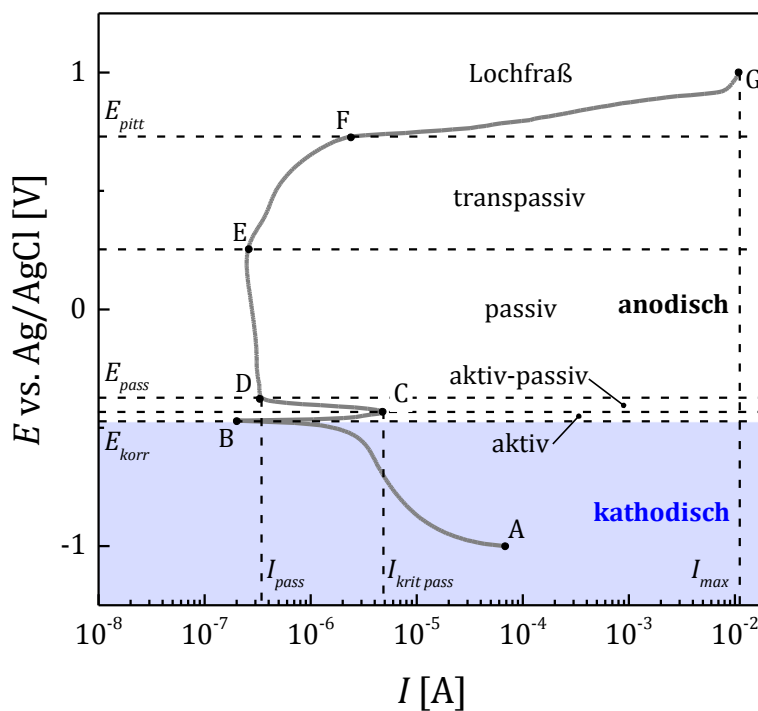


Abbildung A.12: Potentiodynamische Polarisationsmessung an X5CrNi18-10 in 0,5 mol/l NaCl-Lösung. Bei kathodischer Polarisation (A→B) wird der Strom maßgeblich durch Sauerstoffreduktion bestimmt, bei anodischer Polarisation (B→G) durch anodische Metallauflösung. Anodischer und kathodischer Bereich sind durch das Korrosionspotential  $E_{korr}$  voneinander abgegrenzt [176].

Am Punkt A ist die Probe durch das Anlegen von -1 V zunächst kathodisch polarisiert. Der dabei fließende Strom lässt sich hauptsächlich auf Sauerstoffreduktion zurückführen. Durch Erhöhen der Spannung nimmt der Strom bis zu einem Minimalwert (Punkt B) ab. Das Potential an diesem Punkt wird Korrosionspotential ( $E_{korrr}$ ) genannt. Bei diesem Wert stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen anodischen und kathodischen Teilreaktionen an der Probenoberfläche ein.

Erhöht man die Spannung weiter, so wird die Probe anodisch polarisiert und es schließt sich ein Regime (B→C) aktiver Metallauflösung an. Bei passivierbaren Metallen setzt ab Punkt C mit Erreichen des kritischen Passivierungsstroms  $I_{krit\ pass}$  der Aufbau einer Passivschicht (aktiv-passiv Übergang) ein.

Bei Punkt D ist die Passivschicht vollständig ausgebildet. Das zugehörige Potential wird Passivierungspotential  $E_{pass}$  bzw. FLADE-Potential genannt, der verbliebene Reststrom  $I_{pass}$  ist spannungsunabhängig bzw. nur durch Diffusion durch die Passivschicht beschränkt. Bei Überschreiten einer kritischen Spannung (Punkt E) setzt die Auflösung der Passivschicht ein. Dieser transpassive Bereich (E→F) ist durch einen Wiederanstieg des Stroms gekennzeichnet. Bei zu Lochfraß (engl. *Pitting*) neigenden Metallen schließt sich bei Überschreiten von  $E_{pitt}$  (Punkt F) ein Bereich an, der durch einen rapiden Anstieg des Stroms gekennzeichnet ist.

Bei Erreichen einer Spannung von  $\approx +1$  V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode setzt zudem Sauerstoffentwicklung ein, was als Umkehrreaktion zur Sauerstoffreduktion im kathodischen Bereich verstanden werden kann. Die Messung wird mit Erreichen von +1 V beendet. Der hier fließende Strom stellt zumeist den Maximalwert der Messung dar und wird folglich mit  $I_{max}$  bezeichnet [176].

#### A.3.1.2. Potentiostatische Messungen: Galvanische Korrosion

Eine Messung galvanischer Korrosionsvorgänge kann durch Kontaktieren der am Korrosionsvorgang beteiligten Materialien über den Potentiostaten erfolgen. Dieser fungiert hier als Null-Ohm Amperemeter. Eines der beiden Materialien wird dabei als Arbeitselektrode, das andere als Gegenelektrode geschaltet. Der dann zwischen den Materialien fließende Strom, getrieben durch die Differenz der beiden elektrochemischen Potentiale sowie dem Flächenverhältnis und Abstand der Elektroden, wird über die Zeit gemessen. Bei den innerhalb FORCiM<sup>3</sup>A bzw. [176] durchgeführten Experimenten zur galvanischen Korrosion zwischen (unbeschichtetem sowie TiO<sub>2</sub>- bzw. DLC-beschichtetem) Stahl X5CrNi18-10 und CFK wurde bei dem in Abbildung A.11 gezeigten Messaufbau die Pt-Gegenelektrode durch eine CFK-Elektrode ersetzt. Deren dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche betrug dabei ca. 11 cm<sup>2</sup>. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze der CFK-Elektrode lag bei ca. 2 cm. Die Messung des zwischen den Elektroden fließenden Stroms erfolgte über einen Zeitraum von ca. 16,5 h [176].

### A.3.2. Untersuchungsergebnisse

In den beiden folgenden Unterkapiteln werden die Untersuchungsergebnisse der TiO<sub>2</sub>- und DLC-Schichten vorgestellt. Bei den potentiodynamischen Messungen wurden jeweils drei Proben vermessen, um eine statistisch relevante, quantitative Beurteilung zu gewährleisten. Die potentiostatischen Messungen zur Untersuchung der galvanischen Korrosion wurden an jeweils einer Probe je Schichtdicke (TiO<sub>2</sub>) bzw. DLC-Variante durchgeführt, da hier vor allem der sich nach einiger Zeit konstant einstellende galvanische Korrosionsstrom  $I_{GK}$  von Interesse ist. Sowohl die unbeschichtete Stahloberfläche (Referenz), als auch die Oberflächen der TiO<sub>2</sub>- bzw. DLC-beschichteten Proben wurden vor dem Beschichten poliert, um den Einfluss von Oberflächenrauheit und Inhomogenitäten auszuschließen.

#### A.3.2.1. TiO<sub>2</sub>-Schichten

In Abbildung A.13 ist exemplarisch je eine repräsentative Messkurve von CFK, unbeschichtetem X5CrNi18-10 sowie der TiO<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt.

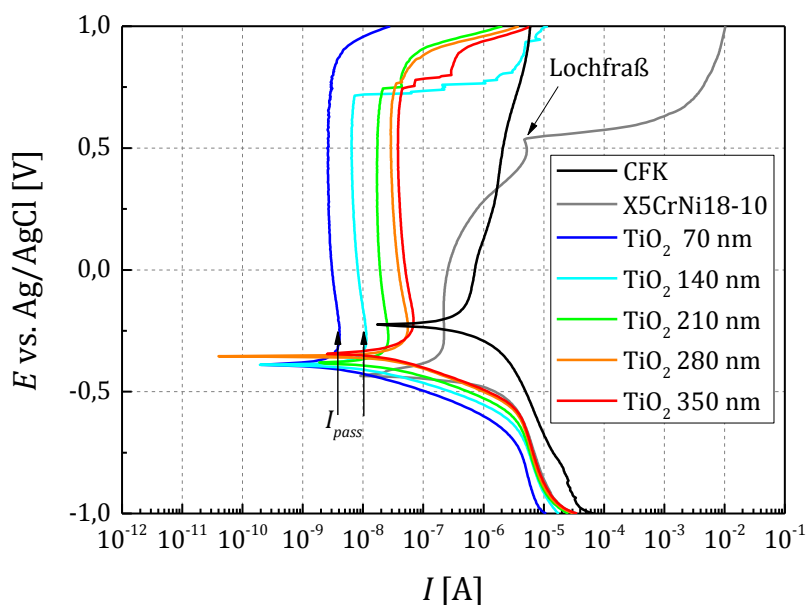


Abbildung A.13: Potentiodynamische Polarisationsskizzen in 0,5 mol/l NaCl-Lösung: CFK, unbeschichteter Stahl X5CrNi18-10 sowie reaktiv gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Dicke nach [176]

Aus den Verläufen können  $E_{korr}$ ,  $E_{pitt}$  und  $I_{max}$  direkt abgelesen werden. Der Strom im aktiven Bereich  $I_{akt}$  wird als mittlerer Strom über dem Potentialbereich zwischen den Punkten B und C (Abbildung A.12), also zwischen  $E_{korr}$  und dem Beginn der Passivierung



(erste Abnahme des Stroms), bestimmt. Der Passivstrom  $I_{pass}$  wird als mittlerer Strom im passiven Bereich bestimmt. Eine Auftragung von  $I_{akt}$  und  $I_{pass}$  gegenüber der Schichtdicke ist in Abbildung A.14 gegeben.

Zunächst ist ersichtlich, dass das Korrosionspotential von CFK um ca. 0,2 V über dem von X5CrNi18-10 liegt. Des Weiteren kann für den unbeschichteten Edelstahl X5CrNi18-10 sowohl im kathodischen, als auch im anodischen Bereich ein generell höherer Strom als bei den  $TiO_2$ -Schichten festgestellt werden.

Im Falle des unbeschichteten Edelstahls X5CrNi18-10 ist der Passivstrom nur über einen Potentialbereich von etwa 0,3 V stabil, bevor sich der transpassive Zustand anschließt und schließlich ab ca. 0,5 V vs. Ag/AgCl Lochfraß einsetzt.

Im Unterschied hierzu fällt bei den  $TiO_2$ -Schichten der sehr geringe und über einen weiten Potentialbereich nahezu konstante Passivstrom auf. Dabei ist deutlich erkennbar, dass mit zunehmender Schichtdicke der Passivstrom größer wird. Dieser kontraintuitive Zusammenhang wird in [176] auf das Auftreten von kolumnarem, polykristallinem Schichtwachstum bei Schichtdicken größer ca. 20 nm zurückgeführt. Diese säulenartigen Strukturen sind durch amorphe Zwischenräume getrennt. Es ist denkbar, dass an diesen amorphen Bereichen ein verstärkter lokaler Korrosionsangriff erfolgen kann [176].

In Abbildung A.14 sind  $I_{akt}$  und  $I_{pass}$  für die in [176] untersuchten Schichtdicken dargestellt. Die Schichtdickenabhängigkeit lässt sich durch eine parabolische Funktion der Form  $f(x) = A + Bx + Cx^2$  beschreiben. Es kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass sowohl  $I_{akt}$  als auch  $I_{pass}$  im Vergleich zu unbeschichtetem X5CrNi18-10 um einen Faktor von ca.  $10^1$  (350 nm Schichtdicke) bis ca.  $10^3$  (70 nm Schichtdicke) reduziert werden.

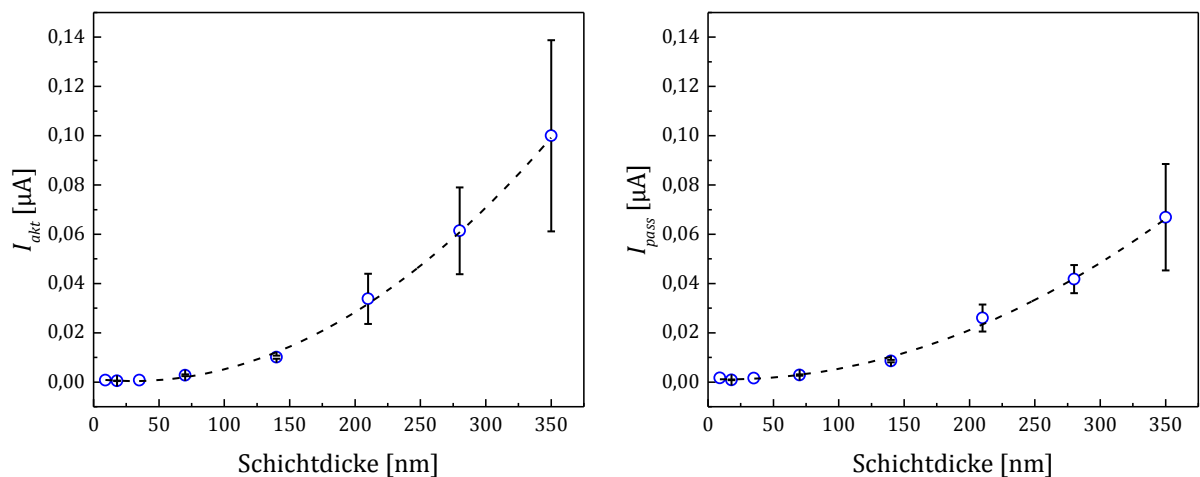


Abbildung A.14: Mittlerer Strom im aktiven ( $I_{akt}$ , links) und passiven ( $I_{pass}$ , rechts) Bereich in Abhängigkeit der Dicke reaktiv gesputterter  $TiO_2$ -Schichten nach [176]

Für eine 18 nm dicke Schicht wurden die geringsten Werte für  $I_{akt}$  und  $I_{pass}$  gemessen. Bei noch geringerer Schichtdicke (9 nm) wurden zwar ebenfalls sehr geringe Werte gemessen, jedoch zeigte diese starke Neigung zu Lochfraß, da hierbei keine vollständig geschlossene Schicht mehr vorlag. Somit kann nach [176] zusammenfassend festgehalten werden, dass eine möglichst dünne, aber noch deckende TiO<sub>2</sub>-Schicht den besten Schutz vor Korrosion verspricht.

Bei den Messungen bezüglich der galvanischen Korrosion von unbeschichtetem X5CrNi18-10 gegenüber CFK zeigt sich, dass sich vergleichsweise schnell ein konstanter Strom  $I_{GK}$  von ca. 1  $\mu\text{A}$  einstellt (Abbildung A.15). Durch mikroskopische Untersuchungen wurde deutlich, dass nach einer Dauer von 16,5 h die unbeschichtete Stahloberfläche bereits deutlich angegriffen ist (mikro-Lochfraß, sog. *Graufleckigkeit*) [176].

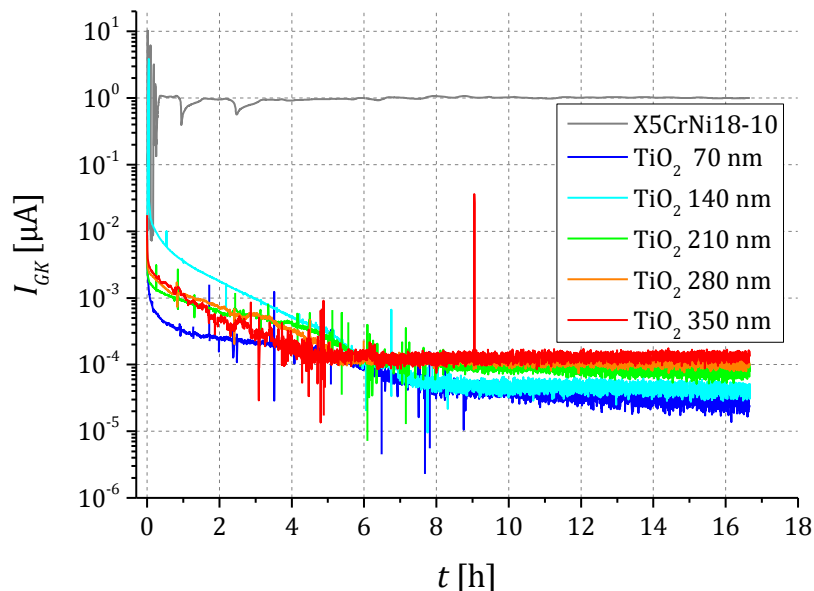


Abbildung A.15: Galvanische Korrosion gegenüber CFK nach [176]. Reaktiv gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten bewirken eine signifikante Reduktion des galvanischen Stroms  $I_{GK}$  und somit eine beinahe vollständige Inhibition galvanischer Korrosion.

Der galvanische Korrosionsstrom  $I_{GK}$  wurde durch die TiO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke um einen Faktor von ca.  $10^4$  reduziert, wobei auf den Probenoberflächen keine auf Korrosion zurückzuführenden Schäden nachweisbar waren. Auch hier erwies sich die dünnste untersuchte Schicht (70 nm) hinsichtlich dem Schutz vor galvanischer Korrosion am effektivsten [176].

## A.3.2.2. DLC-Schichten

Analog zu den Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$ -Schichten sind in Abbildung A.16 je drei Messungen der beiden DLC-Varianten (DLC(HH) und DLC:Si) den repräsentativen Messungen an CFK sowie unbeschichtetem X5CrNi18-10 gegenübergestellt. Sowohl im anodischen, als auch im kathodischen Bereich resultieren beide Varianten in einem deutlich reduzierten Strom, wobei sich hierbei die Variante DLC:Si über einen weiten Bereich als deutlich effektiver erweist. Der Strom geht am Beginn des passiven Bereichs auf Werte vergleichbarer Größenordnung wie bei den  $\text{TiO}_2$ -Schichten (Abbildung A.13) zurück. Streng genommen kann der sich anschließende Bereich im vorliegenden Fall jedoch nicht als „passiver Bereich“ bezeichnet werden, da es durch die DLC-Schicht nicht zur Ausbildung einer Passivschicht im herkömmlichen Sinne kommt. So zeigt sich im Weiteren auch ein atypischer Verlauf mit moderater Zunahme des Stroms anstelle eines über einen weiten Potentialbereich nahezu konstanten Passivstroms wie bei den  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Besonders hervorzuheben ist dabei jedoch, dass keine signifikante Zunahme des Stroms in noch höheren Potentialbereichen erkennbar ist, was auf eine vollständige Inhibition von lokal verstärktem, korrosivem Angriff (Lochfraß) hinweist.

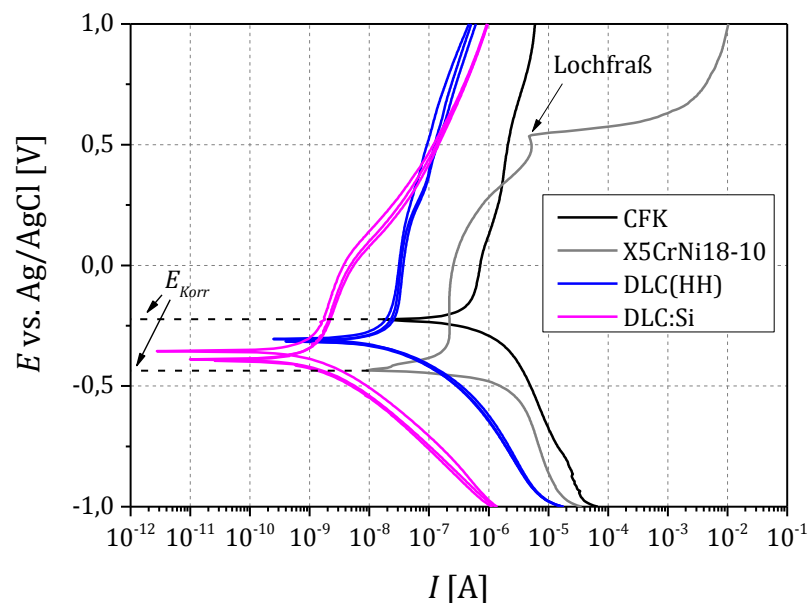


Abbildung A.16: Potentiodynamische Polarisationsmessungen in 0,5 mol/l NaCl-Lösung: CFK, unbeschichteter Stahl X5CrNi18-10 sowie jeweils drei mit den beiden DLC-Varianten beschichtete Proben

Bei den Untersuchungen bezüglich der galvanischen Korrosion gegenüber CFK zeigte sich, dass der galvanische Korrosionsstrom  $I_{GK}$  durch die DLC-Schichten im Vergleich zur unbeschichteten Stahloberfläche um einen Faktor größer  $10^3$  reduziert wird (Abbildung A.17).

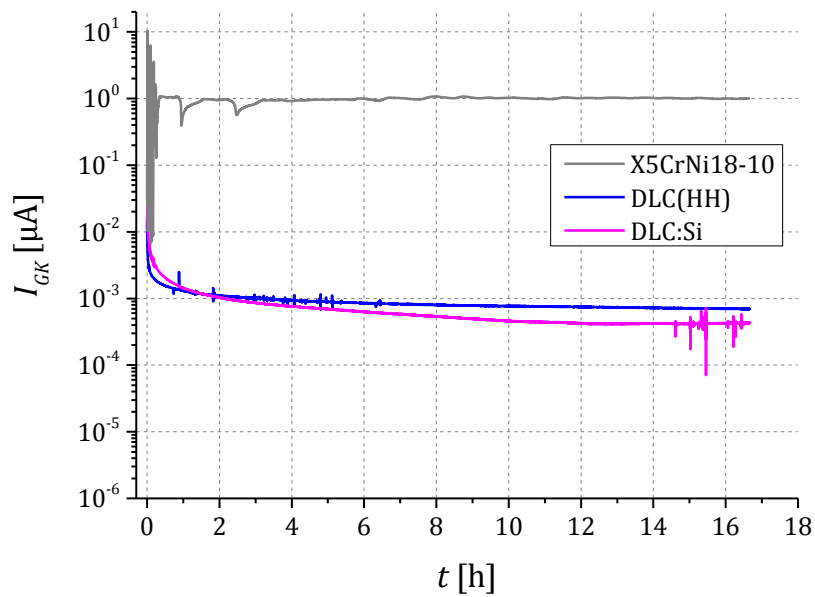


Abbildung A.17: Galvanische Korrosion gegenüber CFK. Beide DLC-Varianten bewirken eine signifikante Reduktion des galvanischen Stroms  $I_{GK}$  und somit eine beinahe vollständige Inhibition galvanischer Korrosion.

Abschließend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die hier untersuchten DLC-Beschichtungen neben ihren adhäsionsverbessernden Eigenschaften auch einen sehr wirksamen Schutz vor galvanischer Korrosion bei Kontakt mit CFK versprechen.

# Literaturverzeichnis

- [1] SCHÜRMAN, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (2007).
- [2] PETERSEN, E., STEFANIAK, D., HÜHNE, C.: Efficient Joint Design using Metal Hybridization in Fiber Reinforced Plastics. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 62–68 (2014).
- [3] VOGELANG, L. B., MARISSSEN, R., SCHIJVE, J.: A new fatigue resistant material: Aramide Reinforced Aluminium Laminate (ARALL). *Proceedings of 17th International Committee on Aeronautical Fatigue* (1981).
- [4] VOGELANG, L. B.: Development of a New Hybrid Material (ARALL) for Aircraft Structure. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22, 492–496 (1983).
- [5] MARISSSEN, R., VOGELANG, L. B.: Development of a new hybrid material: Aramid reinforced aluminium laminate (ARALL). *Proceedings of SAMPE (Society for the Advancement of Material and Process Engineering) Conference* (1981).
- [6] SINMAZÇELIK, T., AVCU, E., BORA, M. Ö., ÇOBAN, O.: A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods. *Materials and Design* 32, 3671–3685 (2011).
- [7] AFAGHI-KHATIBI, A., YE, L., MAI, Y.-W.: Hybrids and Sandwiches. In: *Comprehensive Composite Materials - Volume 2: Polymer Matrix Composites*. Pergamon (2000).
- [8] JOHNSON, W. S.: Impact and residual fatigue behaviour of ARALL and AS6/5245 composite materials. *NASA Technical Memorandum 89013* (1986).
- [9] VLOT, A.: Impact Loading on Fibre Metal Laminates. *International Journal of Impact Engineering* 18:3, 291–307 (1996).
- [10] LAWCOCK, G., YE, L., MAI, Y.-W., SUN, C.-T.: Effects of Fibre/Matrix Adhesion on Carbon-Fibre-Reinforced Metal Laminates - II. Impact Behaviour. *Composites Science and Technology* 57, 1621–1628 (1997).

- [11] REYES, G., CANTWELL, W. J.: The mechanical properties of fibre-metal laminates based on glass fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology* 60, 1085–1094 (2000).
- [12] SCHIJVE, J., VAN LIPZIG, H. T. M., VAN GESTEL, F. J. A., HOEYMAKERS, A. H. W.: Fatigue Properties of adhesively-bonded laminated Sheet Material of Aluminium Alloys. *Engineering Fracture Mechanics* 12, 561–579 (1979).
- [13] BEUMLER, T.: Flying GLARE - a contribution to aircraft certification issues on strength properties in non-damaged and fatigue damaged GLARE structures. *Dissertation, Delft University of Technology* (2004).
- [14] ROEBROEKS, G.: Towards Glare - the development of a fatigue insensitive and damage tolerant aircraft material. *Dissertation, Delft University of Technology* (1991).
- [15] VLOT, A.: GLARE: History of the development of a New Aircraft Material. Kluwer Academic Publishers (2001).
- [16] MARISSSEN, R.: Fatigue Crack Growth Predictions in Aramid Reinforced Aluminium Laminates (ARALL). *Journal of Aircraft* 25:2, 135–140 (1988).
- [17] KOLESNIKOV, B., HERBECK, L., FINK, A.: Fortschrittliche Verbindungstechniken von Faserverbundstrukturen. *Proceedings of Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2004* (2004).
- [18] FINK, A., CAMANHO, P. P., ANDRÉS, J. M., PFEIFFER, E., OBST, A.: Hybrid CFRP/titanium bolted joints: Performance assessment and application to a spacecraft payload adaptor. *Composites Science and Technology* 70, 305–317 (2010).
- [19] CAMANHO, P. P., FINK, A., OBST, A., PIMENTA, S.: Hybrid titanium–CFRP laminates for high-performance bolted joints. *Composites: Part A* 40, 1826–1837 (2009).
- [20] KOLESNIKOV, B., HERBECK, L., FINK, A.: CFRP/titanium hybrid material for improving composite bolted joints. *Composite Structures* 83, 368–380 (2008).
- [21] MASANIA, K., GEISSBERGER, R., LEONE, F., STUDER, J., STEFANIAK, D., DRANSFELD, C.: Steel Foil Reinforced Composites: Experimental and Numerical Study of Strength, Plasticity and Ply Size Effects. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 161–166 (2014).
- [22] CEPEDA-JIMÉNEZ, C. M., ALDERLIESTEN, R. C., RUANO, O. A., CARRENO, F.: Damage tolerance assessment by bend and shear tests of two multilayer composites: Glass fibre reinforced metal laminate and aluminium roll-bonded laminate. *Composites Science and Technology* 69, 343–348 (2009).
- [23] MARISSSEN, R.: Fatigue crack growth in ARALL, a hybrid aluminium-aramid composite material. *Report LR-574, Delft University of Technology* (1988).

- 
- [24] SCHIJVE, J.: Development of fibre-metal laminates, ARALL and GLARE, new fatigue resistant materials. *Proceedings of the 5th International Fatigue Conference (Fatigue 93)* (1993).
- [25] VLOT, A., GUNNINK, J. W.: *Fibre Metal Laminates: An Introduction*. Kluwer Academic Publishers (2001).
- [26] VLOT, A., GUNNINK, J. W., ALDERLIESTEN, R. C., VAN DER HOEVEN, W., DE BOER, A., T HART, W., VAN HENGEL, C. G., KUIJPERS, P. I., VAN OOST, R. C., ROEBROCKS, G. H. J. J.: Towards Technology Readiness of Fibre Metal Laminates. *Proceedings of 22nd Congress of International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS)* (2000).
- [27] LAWCOCK, G., YE, L., MAI, Y.-W.: Novel Fiber Reinforced Metal Laminates for Aerospace Applications - A Review: Part I - Background and General Mechanical Properties. *SAMPE Journal* 31:1, 23–31 (1995).
- [28] AFAGHI-KHATIBI, A., LAWCOCK, G., YE, L., MAI, Y.-W.: On the fracture mechanical behaviour of fibre reinforced metal laminates (FRMLs). *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 185, 173–190 (2000).
- [29] LIN, C. T., KAO, P. W., YANG, F. S.: Fatigue behaviour of carbon fibre-reinforced aluminium laminates. *Composites* 22:2, 135–141 (1991).
- [30] BROWN, A. R. G., COOMBER, D. E.: Behavior of Couples of Aluminium and Plastics Reinforced with Carbon Fibre. *British Corrosion Journal* 9, 232–235 (1972).
- [31] FISCHER, P., DELUCCIA, J. J.: Effects of Graphite/Epoxy Composite Materials on the Corrosion Behavior of Aircraft Alloys. In: *Environmental Effects on Advanced Composite Materials, ASTM STP 602*. American Society for Testing and Materials (1976).
- [32] TAVAKKOLIZADEH, M., SAADATMANESH, H.: Galvanic Corrosion of Carbon and Steel in Aggressive Environments. *Journal of Composites for Construction* 5:3, 200–210 (2001).
- [33] XUE, J., WANG, W.-X., TAKAO, Y., MATSUBARA, T.: Reduction of thermal residual stress in carbon fiber aluminum laminates using a thermal expansion clamp. *Composites: Part A* 42, 986–992 (2011).
- [34] ASANUMA, H., HAGA, O., IMORI, M.: Development of High Performance CFRP/Metal Active Laminates. *JSME International Journal* 49:1, 32–37 (2006).
- [35] DAYNES, S., WEAVER, P.: Analysis of unsymmetric CFRP-metal hybrid laminates for use in adaptive structures. *Composites: Part A* 41, 1712–1718 (2010).
- [36] HÜBLER, M., NISSELE, S., GURKA, M., BREUER, U.: An active Hybrid Structure - Fiber Reinforced Polymers and Shape Memory Alloys. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 110–114 (2014).

- [37] CAMANHO, P. P., TAVARES, C. M. L., DE OLIVEIRA, R., MARQUES, A. T., FERREIRA, A. J. M.: Increasing the efficiency of composite single-shear lap joints using bonded inserts. *Composites: Part B* 36, 372–383 (2005).
- [38] HART-SMITH, L. J.: Adhesively bonded Joints for Fibrous Composite Structures. *Proceedings of International Symposium on Joining and Repair of Fibre-Reinforced Plastics* (1986).
- [39] WILMES, H., KOLESNIKOV, B.: CFK/Titan, ein Hybridwerkstoff zur verbesserten Kopplung von Faserverbundwerkstoffen. *Proceedings of Congress Intelligente Leichtbau Systeme* (2002).
- [40] REYES, G., KANG, H.: Mechanical behavior of lightweight thermoplastic fiber–metal laminates. *Journal of Materials Processing Technology* 186, 284–290 (2007).
- [41] BOS, M.: Deformations- und Dehnungsanalyse von geschweißten Metall/Faser-Kunststoff-Verbunden mit optischen und thermischen Messverfahren. *Dissertation, Universität Kaiserslautern* (2009).
- [42] WAGNER, G., BALLE, F., EIFLER, D.: Ultrasonic Welding of Hybrid Joints. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 64:3, 401–406 (2012).
- [43] MONTAG, T., WULFSBERG, J.-P.: Use of the Refill Friction Stir Spot Welding (RFSSW) Process as a Technology for Bonding of Aluminium and Fibre Reinforced Plastics. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 138–145 (2014).
- [44] BISCHOF, C., POSSART, W.: Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademie-Verlag, Berlin (1983).
- [45] BISCHOF, C., BAUER, A., POSSART, W., KAPALLE, R., SCHULZE, R. D.: Zur Adhäsion in Metall-Polymer-Grenzschichten und ihrer praktischen Nutzung. *Acta Polymerica* 40:3, 214–221 (1989).
- [46] GLEICH, H.: Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie. *Dissertation, Universität Duisburg-Essen* (2004).
- [47] DAYSS, E.: Grenzflächenanalyse am Polymer-Metall-Verbund. *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* (1998).
- [48] LENNARD-JONES, J. E.: Cohesion. *The Proceedings of the Physical Society* 43:5, 461–482 (1931).
- [49] TOMLINSON, G. A.: Molecular Cohesion. *Philosophical Magazine and Journal of Science* 6:37, 695–712 (1928).



- [50] POTENTE, H.: Fügen von Kunststoffen - Grundlagen, Verfahren, Anwendungen. Carl Hanser Verlag, München (2004).
- [51] SCHULTZ, J., NARDIN, M.: Theories and Mechanisms of Adhesion. In: *Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications*. Marcel Dekker, New York (1999).
- [52] BISCHOF, C.: ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24, 33–41 (1993).
- [53] MITTAL, K. L., PIZZI, A.: Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications. Marcel Dekker AG, New York Basel (1999).
- [54] SHAHID, M., HASHIM, S. A.: Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22:3, 235–244 (2002).
- [55] SYKES, J. M.: Surface Treatments for Steels. In: *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals*. Applied Science Publishers (1982).
- [56] KMETH, R.: Untersuchung der Haftung von kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff auf oberflächenbehandelten 1.4301-Edelstählen. *Masterarbeit, Universität Augsburg* (2009).
- [57] ANDREWS, E. H., KINLOCH, A. J.: Mechanics of adhesive failure. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 332, 385–399 (1973).
- [58] ANDREWS, E. H., KINLOCH, A. J.: Mechanics of adhesive failure. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 332, 401–414 (1973).
- [59] GENT, A. N., SCHULTZ, J.: Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. *The Journal of Adhesion* 3:4, 281–294 (1972).
- [60] WAKE, W. C.: Adhesion and the Formulation of Adhesives. Applied Science Publishers, London (1982).
- [61] BROCKMANN, W., HENNEMANN, O. D., KOLLEK, H.: Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion. *Farbe und Lack* 86, 420–425 (1980).
- [62] SHARPE, L. H.: The Interphase in Adhesion. *Journal of Adhesion* 4, 51–64 (1972).
- [63] KINLOCH, A. J.: The science of adhesion - Part 1: Surface and interfacial aspects. *Journal of Materials Science* 15, 2141–2166 (1980).
- [64] BALDAN, A.: Review: Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science* 39, 1–49 (2004).

- [65] NIKOLOVA, D.: Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund. *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* (2005).
- [66] DE BRUYNE, N. A. DE: The nature of adhesion. *Aircraft Engineer* 18:12, 51–54 (1939).
- [67] BISCHOF, C., KAPELLE, R., POSSART, W.: Theoretische und experimentelle Probleme bei der Beschichtung von Bandstahl mit PVC. *Potsdamer Forschungen, Reihe B* 17, 11–36 (1979).
- [68] VOJUZKIJ, S. S.: Autohesion and adhesion of high polymers. Interscience Publishers, New York (1963).
- [69] DERJAGIN, B. V., KROTOVA, N. A., SMILGA, V. P.: Adhäsion fester Körper (russ.). Nauka, Moskau (1973).
- [70] POSSART, W., MÜLLER, I.: The electric double layer at the polymer-metal contact. A phenomenological model. *Physica Status Solidi (A)* 106:2, 525–534 (1988).
- [71] FLINN, R. A., TROJAN, P. K.: Engineering Materials and Their Applications (4th Edition). John and Wiley Sons, Inc. (1990).
- [72] ZISMAN, W. A.: Constitutional Effects on Adhesion and Abhesion. In: *Proc. Symp. Adhesion and Cohesion*. Elsevier, Amsterdam London New York (1961).
- [73] ZISMAN, W. A. In: *Adhesion and Cohesion*. Elsevier, Amsterdam New York (1962).
- [74] ZISMAN, W. A.: Influence of Constitution on Adhesion. *Industrial & Engineering Chemistry* 55:10, 18–38 (1963).
- [75] FOWKES, F. M.: Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry* 56:12, 40–52 (1964).
- [76] FOWKES, F. M. In: *Surfaces and Interfaces, I. Chemical and Physical Characteristics*. Syracuse University Press, New York (1967).
- [77] FOWKES, F. M. In: *Treatise on Adhesion and Adhesives, Vol. 1*. Marcel Dekker, New York (1967).
- [78] GOOD, R. J.: Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies VI. Surface Energies of Some Fluorocarbon Surfaces from Contact Angle Measurements. In: *Contact Angle, Wettability and Adhesion - Advances in Chemistry Series, Vol. 43*. American Chemical Society, Washington DC (1964).
- [79] GOOD, R. J.: Spreading pressure and contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science* 52:2, 308–313 (1975).
- [80] GOOD, R. J.: Surface free energy of solids and liquids: Thermodynamics, molecular forces, and structure. *Journal of Colloid and Interface Science* 59:3, 398–419 (1977).

- [81] GOOD, R. J., ELBING, E.: Generalization of Theory for Estimation of Interfacial Energies. *Industrial & Engineering Chemistry* 62:3, 54–78 (1970).
- [82] KAELBLE, D. H.: Surface and Interfaces. In: *Physical Chemistry of Adhesion*. Wiley-Interscience, New York (1970).
- [83] KAELBLE, D. H.: Surface Energy Criteria of Adhesion. In: *Physical Chemistry of Adhesion*. Wiley-Interscience, New York (1970).
- [84] WU, S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *Journal of Adhesion* 5:1, 39–55 (1973).
- [85] WU, S.: Surface Tension of Solids: Generalization and Reinterpretation of Critical Surface Tension. In: *Adhesion and Adsorption of Polymers, Vol. 12 of the series Polymer Science and Technology*. Springer US, New York (1980).
- [86] WU, S.: Formation of Adhesive Bonds - Wetting and Adhesion. In: *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York Basel (1982).
- [87] OWENS, D. K., WENDT, R. C.: Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13, 1741–1747 (1969).
- [88] GOOD, W. R.: A comparison of contact angle interpretations. *Journal of Colloid and Interface Science* 44:1, 63–71 (1973).
- [89] SHARPE, L. H., SCHONHORN, H.: Theory Gives Direction to Adhesion Work: New theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive. *Chemical & Engineering News* 41:15, 67–88 (1963).
- [90] YOUNG, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 65–87 (1805).
- [91] DUPRÉ, A. M.: *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris (1869).
- [92] GIRIFALCO, L. A., GOOD, R. J.: A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *The Journal of Physical Chemistry* 61:7, 904–909 (1957).
- [93] HABENICHT, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen (6. Auflage)*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2009).
- [94] SCHULZ, A.: *Mikrowellenplasmen zur praxisgerechten Oberflächenbehandlung. Präsentation auf der CCEV Fachtagung ZfP, Kleben und Engineering (26. Okt. 2012)*.
- [95] BROCKMANN, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben. *Adhäsion* 13, 335-342, 448-460 (1969).
- [96] BROCKMANN, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben. *Adhäsion* 14, 52-66, 250-252 (1970).

- [97] KENDALL, K.: Adhesion: Molecules and Mechanics. *Science* 263:5154, 1720–1725 (1994).
- [98] LEE, L.-H.: Molecular Bonding and Adhesion at Polymer-Metal Interphases. *Journal of Adhesion* 46, 15–38 (1994).
- [99] CHAKRABORTY, A. K., DAVIS, H. T., TIRELL, M.: A molecular orbital study of the interactions of acrylic polymers with aluminum: Implications for adhesion. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* 28:12, 3185–3219 (1990).
- [100] ANDREWS, E. H., KING, N. E.: Adhesion of epoxy resins to metals - Part 1. *Journal of Materials Science* 11, 2004–2014 (1976).
- [101] BISCHOF, C., BAUER, A.: Das "Mikroelektrolyt-Modell" - eine Möglichkeit zur Interpretation molekularer Wechselwirkungen in der Phasengrenzschicht Metall/Polymer. *Potsdamer Forschungen, Reihe B* 59, 89–97 (1989).
- [102] BIKERMAN, J. J.: Causes of poor Adhesion: Weak Boundary Layers. *Industrial and Engineering Chemistry* 59:9, 40–44 (1967).
- [103] BROCKMANN, W., KOLLEK, K.: Die Grenzschicht als dreidimensionales System, Voraussetzung für ein besseres Verständnis der Adhäsion in Klebungen. In: *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 1/2*. Deutsche Keramische Gesellschaft e.V. (1985).
- [104] POSSART, W., KRÜGER, J. K., WEHLACK, C., MÜLLER, U., PETERSEN, C., BACTAVATCHALOU, R.: Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. *Comptes Rendus Chimie* 9:1, 60–79 (2006).
- [105] BOUCHET, J., ROCHE, A.-A.: The Formation of Epoxy/Metal Interphases: Mechanisms and their Role in practical Adhesion. *The Journal of Adhesion* 78, 799–830 (2002).
- [106] BENTADJINE, S., PETIAUD, R., ROCHE, A. A., MASSARDIER, V.: Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates. *Polymer* 42:14, 6271–6282 (2001).
- [107] ROCHE A. A., BOUCHET, J., BENTADJINE, S.: Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22, 431–441 (2002).
- [108] ROCHE, A. A., AUFRAY, M.: Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 27:5, 387–393 (2007).
- [109] KINLOCH, A. J. In: *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. Chapman & Hall, London (1987).
- [110] DAVIS, M., BOND, D.: Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 19, 91–105 (1999).

- [111] CRITCHLOW, G. W., YENDALL, K. A., BAHRANI, D., QUINN, A., ANDREWS, F.: Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 26, 419–453 (2006).
- [112] LU Y. F., AOYAGI Y.: Laser induced dry cleaning in air - a new surface cleaning technology in lieu of carbon fluorochloride (CFC) solvents. *Japanese Journal of Applied Physics* 33, 430–433 (1994).
- [113] CRITCHLOW, G. W., COTTAM, C. A., BREWIS, D. M., EMMONY, D. C.: Further studies into the effectiveness of CO<sub>2</sub>-laser treatment of metals for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 17:2, 143–150 (1997).
- [114] RASCHE, M.: Handbuch Klebtechnik. Carl Hanser Verlag, München (2012).
- [115] MOLITOR, P., BARRON, V., YOUNG, T.: Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21:2, 129–136 (2001).
- [116] PARK, S. Y., CHOI, W. J., CHOI, H. S., KWON, H., KIM, S. H.: Recent Trends in Surface Treatment Technologies for Airframe Adhesive Bonding Processing: A Review (1995–2008). *The Journal of Adhesion* 86:2, 192–221 (2010).
- [117] HARRIS, A. F., BEEVERS, A.: The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 19, 445–452 (1999).
- [118] OGLE, M. H., THREADGILL, P. L., MADDOX, S. J.: Joints in Aluminium - INALCO '98, 1st Edition (Proceedings of 7th International Conference). Woodhead Publishing, Abington (1999).
- [119] DEGARMO, E. P.: Materials and Processes in Manufacturing, 10th edition. Wiley, New York (2005).
- [120] HARRIS, A. F., BEEVERS, A.: Grit blasting of surfaces for adhesive bonding. *Proceedings of Conference on Adhesives in Engineering V* (1998).
- [121] HITCHCOCK, S. J., CARROLL, N. T., NICHOLAS, M. G.: Some effects of substrate roughness on wettability. *Journal of Materials Science* 16:3, 714–732 (1981).
- [122] DRÖDER, K., BRAND, M., GERDES, A., GROSSE, T., GREFE, H., LIPPKY, K., FISCHER, F., DILGER, K.: An innovative Approach for joining of Hybrid CFRP-Metal Parts by mechanical Undercuts. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 54–60 (2014).
- [123] SCHIERL, A.: The CMT Process a Revolution in welding technology. *Welding in the World* 49, 38 (2005).
- [124] UCSNIK, S., KRUMM, M., REISINGER, S., KASPERL, S.: Bestimmung des Schädigungsverlaufes einer zugbelasteten hybriden Metall-FVK-Verbindung mittels

Computertomographie. *Proceedings of Fachtagung "Industrielle Computertermographie"* (2010).

- [125] SMITH, F.: COMELD - An innovation in composite to metal joining. *Presented at Composites Processing 2004*.
- [126] TU, W.: Comeld™ Joints: Optimisation of Geometric Parameters of the Protrusions. *Dissertation, Queen Mary, University of London* (2011).
- [127] HÜLSBUSCH, D., HAACK, M., SOLBACH, A., EMMELMANN, C., WALTHER, F.: Influence of pin site on tensile and fatigue behaviour of Ti-CFRP hybrid structures produced by laser additive manufacturing. *Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials* (2015).
- [128] HÜLSBUSCH, D., HAACK, M., RASEL, M., WALTHER, F.: Analyse des Schädigungsverhaltens verstärkter Ti-CFK-Hybridstrukturen. *Vortrag auf der Sitzung des DGM-Fachausschusses "Hybride Werkstoffe und Strukturen", Braunschweig, Dez. 2015*.
- [129] ALFANO, M., LUBINEAU, G., FURGIUELE, F., PAULINO, G. H.: Study on the role of laser surface irradiation on damage and decohesion of Al/epoxy joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 39, 33–41 (2012).
- [130] CRITCHLOW, G. W., BREWIS, D. M., EMMONY, D. C., COTTAM, C. A.: Initial investigation into the effectiveness of CO<sub>2</sub>-laser treatment of aluminium for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 15:4, 233–236 (1995).
- [131] CRITCHLOW, G. W., COTTAM, C. A., BREWIS, D. M., EMMONY, D. C.: Further studies into the effectiveness of CO<sub>2</sub>-laser treatment of metals for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 17:2, 143–150 (1997).
- [132] MAZZA, J. J.: Advanced Surface Preparation for Metal Alloys. *Proceedings of 83rd Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel*, 10-1 - 10-12 (1996).
- [133] MOLITOR P., YOUNG, T.: Investigations into the use of excimer laser irradiation as a titanium alloy surface treatment in a metal to composite adhesive bond. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24, 127–134 (2004).
- [134] HAUBRICH, J., SCHULZE, K., HAUSMANN, J.: Laser Treatments of Titanium Surfaces in different atmospheres for improved adhesion properties. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 23–31 (2014).
- [135] BROAD, R., FRENCH, J., SAUER, J.: New, effective, ecological surface pretreatment for highly durable adhesively bonded metal joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 19, 193–198 (1999).
- [136] UCT UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES: Silane Coupling Agents Guide. <http://www.amchro.com/PDFs/Silane/Neu-SilaneCouplingAgents08.pdf> (aufgerufen 11/2015).

- [137] KRAYDEN, INC.: Silane Coupling Agents - A Guide to Silane Solutions. [http://krayden.com/pdf/xia\\_silane\\_chemistry.pdf](http://krayden.com/pdf/xia_silane_chemistry.pdf) (aufgerufen 11/2015).
- [138] BREMONT, M., BROCKMANN, W.: Improvement of the Durability of Zinc-Coated Steel/Epoxy Bonded Joints. *The Journal of Adhesion* 41, 147–168 (1993).
- [139] STERMAN, S., MARSDEN, J. G.: Silane Coupling Agents. *Industrial & Engineering Chemistry* 58:3, 33–37 (1966).
- [140] HONKANEN, M., HOIKKANEN, M., VIPPOLA, M., VUORINEN, J., LEPISTÖ, T., JUSSILA, P., ALI-LÖYTTY, H., LAMPIMÄKI, M., VALDEN, M.: Characterization of silane layers on modified stainless steel surfaces and related stainless steel–plastic hybrids. *Applied Surface Science* 257, 9335–9346 (2011).
- [141] LEUNG, Y. L., ZHOU, M. Y., WONG, P. C., MITCHELL, K. A. R.: XPS studies of interfaces between  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and aluminum surfaces. *Applied Surface Science* 59:1, 23–29 (1992).
- [142] ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., GRASSI, V., FRIGNANI, A.: Protective Treatments of a Magnesium Alloy with Silanes. *Proceedings of EUROCORR 2001* (2001).
- [143] HOBBS, P. M., KINLOCH, A. J.: The Computational Molecular Modelling of Organosilane Primers. *The Journal of Adhesion* 66, 203–228 (1998).
- [144] FEDEL, M., OLIVIER, M., POELMAN, M., DEFLORIAN, F., ROSSI, S., DRUART, M.-E.: Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* 66, 118–128 (2009).
- [145] PIKE, R. A., PATARINI, V. M., ZATORSKI, R., LAMM, F. P.: Plasma-sprayed coatings as adherend surface pretreatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 12:4, 227–231 (1992).
- [146] DILLARD, J. G., WOLFE, K. L., HOLMES, B. L.: Plasma-Sprayed Aluminium and Titanium Adherends: III. Polymeric Coatings – The Effect of Plasma-Sprayed Polymer Coatings as Primers on the Durability of Adhesively Bonded Aluminum and Titanium. *The Journal of Adhesion* 62:1-4, 113–126 (1997).
- [147] DAVIS, G. D., GROFF, G. B., ZATORSKI, R. A.: Plasma Spray Coatings as Treatments for Aluminum, Titanium and Steel Adherends. *Surface and Interface Analysis* 25:5, 366–373 (1997).
- [148] HENCH, L. L., WEST, J. K.: The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* 90, 33–72 (1990).
- [149] MAZZA, J. J., GASKIN, G. B., DE PIERO, W. S., BLOHOWIAK, K. Y.: Sol-Gel Technology for low-VOC, nonchromated adhesive Bonding Applications (Report no.: AFRL-ML-WP-TR-2004-4063). *Air Force Research Laboratory Wright-Patterson Air Force Base* (2004).

- [150] LAVOLLÉE, C., GRESSIER, M., MENU, M.-J., GARCIA, J., SOBRINO, J.-M.: Innovative architected Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection on Low-Carbon Steel. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 92–100 (2014).
- [151] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R* 37, 129–281 (2002).
- [152] GRILL, A.: Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials* 8, 428–434 (1999).
- [153] ROBERTSON, J.: Properties of diamond-like carbon. *Surface and Coatings Technology* 50, 185–203 (1992).
- [154] VERCAMMEN, K., HAEFKE, H., GERBIG, Y., VAN HULSEL, A., PFLÜGER, E., MENEVE, J.: A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology* 133-134, 466–472 (2000).
- [155] CASIRAGHI, C., ROBERTSON, J., FERRARI, A. C.: Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials Today* 10, 44–53 (2007).
- [156] CATHERINE, Y.: Preparation Techniques for Diamond-like Carbon. In: *Diamond and Diamond-like Films and Coatings, NATO ASI Series B: Physics*. Plenum Publishing Corp., New York (1991).
- [157] LIEBERMANN, M. A., LICHTENBERG, A. J.: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley-Interscience, New York (1994).
- [158] PENG, X. L., CLYNE, T. W.: Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II — Interfacial toughness, debonding and blistering. *Thin Solid Films* 312:1-2, 219–227 (1998).
- [159] CEMIN, F., BOEIRA, C. D., FIGUEROA, C. A.: On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. *Tribology International* 94, 464–469 (2016).
- [160] AZZI, M., AMIRALTA, P., PAQUETTE, M., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., MARTINU, L.: Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. *Surface & Coatings Technology* 204, 3986–3994 (2010).
- [161] CHEN, C.-C., HONG, F. C.-N.: Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. *Applied Surface Science* 243:1-4, 296–303 (2005).
- [162] NÖTHE, M., BUURON, A., KOCH, F., PENKALLA, H. J., REHBACH, W. P., BOLT, H.: Characterization of a-C:H films with metal interlayers and mixed interfaces. *Surface and Coatings Technology* 116-119, 335–341 (1999).



- [163] NÖTHER, M., BREUER, U., KOCH, F., PENKALLA, H. J., REHBACH, W. P., BOLT, H.: Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. *Applied Surface Science* 179, 122–128 (2001).
- [164] MORSHED, M. M., MCNAMARA, B. P., CAMERON, D. C., HASHMI, M. S. J.: Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 163-164, 541–545 (2003).
- [165] DAMASCENO, J. C., CAMARGO JR, S. S., FREIRE JR, F. L., CARIUS, R.: Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. *Surface and Coatings Technology* 133-134, 247–252 (2000).
- [166] PAULING, L.: The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society* 9, 3570–3582 (1932).
- [167] CORDERO, B., GÓMEZ, V., PLATERO-PRATS, A. E., REVÉS, M., ECHEVERRÍA, J., CREMADES, E., BARRÁGAN, F., ALVAREZ, S.: Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, 2832–2838 (2008).
- [168] BONDI, A.: van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* 68:3, 441–451 (1964).
- [169] ABBAS, G. A., MCLAUGHLIN, J. A., HARKIN-JONES, E.: A study of ta-C, a-C:H and Si-a:C:H thin films on polymer substrates as a gas barrier. *Diamond and Related Materials* 13, 1342–1345 (2004).
- [170] ABBAS, G. A., ROY, S. S., PAPA-KONSTANTINOPOULOS, P., MCLAUGHLIN, J. A.: Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. *Carbon* 43:2, 303–309 (2005).
- [171] ASAKAWA, R., NAGASHIMA, S., NAKAMURA, Y., HASEBE, T., SUZUKI, T., HOTTA, A.: Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials. *Surface & Coatings Technology* 206, 676–685 (2011).
- [172] CUONG, N. K., TAHARA, M., YAMAUCHI, N., SONE, T.: Diamond-like carbon films deposited on polymers by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 174-175, 1024–1028 (2003).
- [173] OZEKI, K., NAGASHIMA, I., OHGOE, Y., HIRAKURI, K. K., MUKAIBAYASHI, H., MASUZAWA, T.: Gas barrier properties of diamond-like carbon films coated on PTFE. *Applied Surface Science* 255, 7286–7290 (2009).
- [174] TAKAHASHI, J., HOTTA, A.: Adhesion enhancement of polyolefins by diamond like carbon coating and photografting polymerization. *Diamond and Related Materials* 26, 55–59 (2012).

- [175] MOOSBURGER-WILL, J., JÄGER, J., STRAUCH, J., BAUER, M., LACHNER, E., HORN, S.: Fiber matrix adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin: influence of surface chemistry and surface morphology. (*to be submitted, Juli 2016*).
- [176] HARTWIG, A.: Titandioxid als Korrosionsschutz von X5CrNi18-10 Edelstahl und dessen Einsatzmöglichkeit in CFK-Metall Hybridstrukturen. *Dissertation, Universität Augsburg* (2015).
- [177] PADHY, N., KAMAL, S., CHANDRA, R., MUDALI, U. K., RAJ, B.: Corrosion performance of TiO<sub>2</sub> coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. *Surface and Coatings Technology* 204:16-17, 2782–2788 (2010).
- [178] SHEN, G. X., CHEN, Y. C., LIN, C. J.: Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films* 489:1-2, 130–136 (2005).
- [179] VLASA, A., VARVARA, S., POP, A., BULEA, C., MURESAN, L. M.: Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. *Journal of Applied Electrochemistry* 40:8, 1519–1527 (2010).
- [180] WANG, H., TANG, B., LI, X., MA, Y.: Antibacterial Properties and Corrosion Resistance of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Coatings on Stainless Steel. *Journal of Materials Science & Technology* 27:4, 309–316 (2011).
- [181] VENABLES, J. D.: Review: Adhesion and durability of metal-polymer bonds. *Journal of Materials Science* 19:8, 2431–2453 (1984).
- [182] HOU, Y.-Q., ZHUANG, D.-M., ZHANG, G., ZHAO, M., WU, M.-S.: Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Applied Surface Science* 218:1-4, 98–106 (2003).
- [183] RAMANI, K., WEIDNER, W. J., KUMAR, G.: Silicon sputtering as a surface treatment to titanium alloy for bonding with PEKEKK. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18:6, 401–412 (1998).
- [184] ZHANG, S.: *Thin Films and Coatings - Toughening and Toughness Characterization*. CRC Press, Boca Raton FL (2015).
- [185] ZHANG, S., ZHANG, X.: Critical review: Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films* 520, 2375–2389 (2012).
- [186] CHEN, Z., ZHOU, K., LU, X.: A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion. *Acta Mechanica* 225:2, 431–452 (2014).
- [187] SUO, Z., HUTCHINSON, J. W.: Sandwich Test Specimens for Measuring Interface Crack Toughness. *Materials Science and Engineering* 107, 135–143 (1989).

- [188] RICE, J. R., SIH, G. C.: Plane Problems of Cracks in Dissimilar Media. *Journal of Applied Mechanics* 32:2, 418–423 (1965).
- [189] RICE, J. R.: Elastic Fracture Mechanics Concepts for Interfacial Cracks. *Journal of Applied Mechanics* 55:1, 98–103 (1988).
- [190] KLINGBEIL, N. W., BEUTH, J. L.: Interfacial fracture testing of deposited metal layers under four-point bending. *Engineering Fracture Mechanics* 56:1, 113–126 (1997).
- [191] HUTCHINSON, J. W., SUO, Z.: Mixed-mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics* 29, 63–191 (1992).
- [192] LINDNER, T., FRIEDRICH, C., ZILLMANN, B., HOCKAUF, K., WIELAGE, B., LAMPKE, T.: Development of an Integration Zone for joining Polymer-Metal Hybrid Structures. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 13–16 (2014).
- [193] SICKERT, M., HABERSTROH, E.: Thermal Direct Joining for Hybrid Plastic Metal Structures. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 42–45 (2014).
- [194] JÜRGENS, M., NOGUEIRA, A., LANG, H., HOMBERGSMEIER, E., DRECHSLER, K.: Influence of a 3D-Reinforcement Design on the structural Mechanics of co-bonded CFRP-Joints. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 182–187 (2014).
- [195] RASCHE, M.: Der Zugscherversuch in der Klebtechnik. *Adhäsion* 11, 36–43 (1990).
- [196] YAHYA, N. A.: Failure analysis of bonded steel/CFRP laminate connections. *Dissertation, University of Glasgow* (2015).
- [197] FERREIRA, J. M., SILVA, H., COSTA, J. D., RICHARDSON, M.: Stress analysis of lap joints involving natural fibre reinforced interface layers. *Composites: Part B* 36, 1–7 (2005).
- [198] SATO, C., IKEGAMI, K.: Tensile Strength of Single Lap Joint and Scarf Joint between CFRP and Carbon Steel. *The Journal of Adhesion* 39, 29–41 (1992).
- [199] PEIRIS, N. A.: Steel Beams strengthened with Ultra High Modulus CFRP Laminates. *Dissertation, University of Kentucky* (2011).
- [200] SCHNERCH, D., DAWOOD, M., RIZKALLA, S., SUMNER, E., STANFORD, K.: Bond Behavior of CFRP Strengthened Steel Structures. *Advances in Structural Engineering* 9:6, 805–817 (2006).
- [201] CLAUSEN, J., VAN DER AUWERA, R., LARDONG, M.-C., PILLE, C., WÖSTMANN, F.-J., BUSSE, M.: Cast Aluminium - CFRP Composite Components with Transition Layer of a high performance Plastic. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 46–51 (2014).

- [202] LIU, H. B., ZHAO, X. L., AL-MAHAIDI, R.: Effect of Fatigue Loading on Bond Strength between CFRP Sheets and Steel Plates. *International Journal of Structural Stability and Dynamics* 10:1, 1–20 (2010).
- [203] BENEDEK, I., FELDSTEIN, M. M.: Fundamentals of Pressure Sensitivity. CRC Press, Boca Raton (2008).
- [204] POCIUS, A. V.: Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction. Carl Hanser Verlag, München Cincinnati Ohio (2012).
- [205] GROUVE, W. J. B., WARNET, L. L., AKKERMAN, R.: Critical assessment of the mandrel peel test for fiber reinforced thermoplastic laminates. *Engineering Fracture Mechanics* 101, 96–108 (2013).
- [206] KAWASHITA, L. F., MOORE, D. R., WILLIAMS, J. G.: The Development of a Mandrel Peel Test for the Measurement of Adhesive Fracture Toughness of Epoxy-Metal Laminates. *The Journal of Adhesion* 80:3, 147–167 (2004).
- [207] KISIN, S.: Adhesion changes at metal–polymer interfaces: Study of the copper–(acrylonitrile–butadiene–styrene) system. *Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven* (2007).
- [208] WEI, Y., HUTCHINSON, J. W.: Interface strength, work of adhesion and plasticity in the peel test. *International Journal of Fracture* 93, 315–333 (1998).
- [209] CARNEIRO, F. L. L. B.: Concrete tensile strength. RILEM Bull, Paris 13 (1953).
- [210] ATKINSON, C., SMELSER, R. E., SANCHEZ, J.: Combined mode fracture via the cracked Brazilian disk test. *International Journal of Fracture* 18:4, 279–291 (1982).
- [211] WANG, J.-S., SUO, Z.: Experimental Determination of Interfacial Toughness Curves using Brazil-Nut-Sandwiches. *Acta Metallurgica et Materialia* 38:7, 1279–1290 (1990).
- [212] AYATOLLAHI, M. R., ALIHA, M. R. M.: Cracked Brazilian disc specimen subjected to mode II deformation. *Engineering Fracture Mechanics* 72:4, 493–503 (2005).
- [213] PANG, H. L. J., BONG, S. N., SHI, X. Q., WANG, Z. P.: Mixed mode fracture toughness characterization for interface and interlayer cracks in adhesive bonded joints. *International Symposium on Electronic Materials and Packaging (EMAP 2000)*, 197–200 (2000).
- [214] TAN, T., MENG, J., RAHBAR, N., LI, H., PAPANDREOU, G., MARYANOFF, C. A., SOBOYEJO, W. O.: Effects of silane on the interfacial fracture of a parylene film over a stainless steel substrate. *Materials Science and Engineering C* 32, 550–557 (2012).
- [215] FIALA, Z., ZEMANKOVA, J.: Problems in determination of interfacial fracture toughness by Brazil nut specimen. *Proceedings of Euromech colloquium 358*, 93–104 (1997).

- [216] ARCAN, M., HASHIN, Z., VOLOSHIN, A.: A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials. *Experimental Mechanics* 18:4, 141–146 (1978).
- [217] BANKS-SILLS, L., ARCAN, M., BORTMAN, Y.: A mixed mode fracture specimen for mode II dominant deformation. *Engineering Fracture Mechanics* 20:1, 145–157 (1984).
- [218] CHOUPANI, N.: Interfacial mixed-mode fracture characterization of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 28:6, 267–282 (2008).
- [219] PANG, H. L. J.: Mixed mode fracture analysis and toughness of adhesive joints. *Engineering Fracture Mechanics* 51:4, 575–583 (1995).
- [220] PANG, H. L. J., SEETOH, C. W.: A Compact Mixed Mode (CMM) fracture specimen for adhesive bonded joints. *Engineering Fracture Mechanics* 57:1, 57–65 (1997).
- [221] PANG, H. L. J., ZHANG, X., SHI, X., WANG, Z. P.: Interfacial Fracture Toughness Test Methodology for Adhesive Bonded Joints. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 25:2, 187–191 (2002).
- [222] CHARALAMBIDES, P. G., LUND, J., EVANS, A. G., MCMEEKING, R. M.: A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces. *Journal of Applied Mechanics* 56:1, 77–82 (1989).
- [223] CHARALAMBIDES, P. G., CAO, H. C., LUND, J., EVANS, A. G.: Development of a test method for measuring the mixed mode fracture resistance of bimaterial interfaces. *Mechanics of Materials* 8:4, 269–283 (1990).
- [224] HOWARD, S. J., PHILLIPPS, A. J., CLYN, T. W.: The interpretation of data from the four-point bend delamination test to measure interfacial fracture toughness. *Composites* 24:2, 103–112 (1993).
- [225] HINZ, S., OMOORI, T., HOJO, M., SCHULTE, K.: Damage characterisation of fibre metal laminates under interlaminar shear load. *Composites: Part A* 40, 925–931 (2009).
- [226] TURNER, M. R., DALGLEISH, B. J., HE, M. Y., EVANS, A. G.: A fracture resistance measurement method for bimaterial interfaces having large debond energy. *Acta Metallurgica et Materialia* 43, 3459–3465 (1995).
- [227] LOH, W. K., CROCOMBE, A. D., ABDEL WAHAB, M. M., WATTS, J. F., ASHCROFT, I. A.: The effect of moisture on the failure locus and fracture energy of an epoxy-steel interface. *Journal of Adhesion Science Technology* 16:11, 1407–1429 (2002).
- [228] BLACKMAN, B. R. K., BRUNNER, A. J., WILLIAMS, J. G.: Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem. *Engineering Fracture Mechanics* 73, 2443–2455 (2006).

- [229] DAVIES, P., SIMS, G. D., BLACKMAN, B. R. K., BRUNNER, A. J., KAGEYAMA, K., HOJO, M., TANAKA, K., MURRI, G., ROUSSEAU, C., GIESEKE, B., MARTIN, R. H.: Comparison of test configurations for determination of mode II interlaminar fracture toughness from international collaborative test programme. *Plastics, Rubber and Composites* 28:9, 432–437 (1999).
- [230] BOTELHO, E. C., REZENDE, M. C., PARDINI, L. C.: Hygrothermal Effects Evaluation using the Iosipescu Shear Test for Glare Laminates. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 30:3, 213–220 (2008).
- [231] SCHULZE, K., HAUSMANN, J., HEILMANN, S., WIELAGE, B.: Bruchmechanische Untersuchung der Titan-PEEK-Grenzfläche in thermoplastischen Titan-CF/PEEK-Laminaten durch Mixed-Mode-Bending-Versuche. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 45:6, 537–545 (2014).
- [232] HAGEDORN, P.: Technische Mechanik, Band 2: Festigkeitslehre, 4. überarb. Aufl., C. H. Beck (2006).
- [233] WHITNEY, J. M., BROWNING, C. E.: On Short-Beam Shear Tests for Composite Materials. *Experimental Mechanics* 25, 294–300 (1985).
- [234] BLEIER, A.: Prüfverfahren zur Bestimmung exakter Werkstoffkennwerte einer unidirektionalen Schicht unter besonderer Berücksichtigung physikalischer Nichtlinearitäten. *Dissertation, Technische Universität Darmstadt* (2011).
- [235] MONDEN, A., SAUSE, M. G. R., HARTWIG, A., HAMMERL, C., KARL, H., HORN, S.: Evaluation of Surface modified CFRP-Metal Hybrid Laminates. *Proceedings of Euro Hybrid Materials and Structures 2014*, 32–40 (2014).
- [236] SAUSE, M. G. R.: In Situ Monitoring of Fiber-Reinforced Composites. Springer International Publishing (2016).
- [237] BOTH, C.: Tragfähigkeit von CFK-Metall-Laminaten unter mechanischer und thermischer Belastung. *Dissertation, Technische Universität München* (2014).
- [238] HASHEMI, S., KINLOCH, A. J., WILLIAMS, J. G.: Corrections needed in Double Cantilever Beam Tests for Assessing the Interlaminar Failure of Fiber Composites. *Journal of Materials Science Letters* 8, 125–129 (1989).
- [239] HASHEMI, S., KINLOCH, A. J., WILLIAMS, J. G.: The analysis of interlaminar fracture in uniaxial fibre-polymer composites. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 427:1872, 173–199 (1990).
- [240] BERRY, J. P.: Determination of Fracture Energies by the Cleavage Technique. *Journal of Applied Physics* 34:1, 62–68 (1963).

- [241] KAGEYAMA, K., HOJO, M.: Proposed Methods for Interlaminar Fracture Toughness Tests of Composite Laminates. *Proceedings of the 5th U.S./Japan Conference on Composite Materials*, 227–234 (1990).
- [242] O'BRIEN, T. K., MARTIN, R. H.: Results of ASTM Round Robin Testing for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Composite Materials. *Journal of Composites Technology and Research* 15:4 (1993).
- [243] WILLIAMS, J. G.: The Fracture Mechanics of Delamination Tests. *Journal of Strain Analysis* 24:4, 207–214 (1989).
- [244] DE MORAIS, A. B.: Analysis of mode II interlaminar fracture of multidirectional laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35:1, 51–57 (2004).
- [245] DUCEPT, F., DAVIES, P., GAMBY, D.: An experimental study to validate tests used to determine mixed mode failure criteria of glass/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 28, 719–729 (1997).
- [246] DAVIDSON, B. D.: Towards an ASTM Standardized Test for Determining GIIC of Unidirectional Laminated Polymeric Matrix Composites. *Proceedings of the 21st Annual American Society for Composites Technical Conference* (2006).
- [247] DAVIDSON, B. D., SUN, X.: Geometry and Data Reduction Recommendations for a Standardized End Notched Flexure Test for Unidirectional Composites. *Journal of ASTM International* 3:9 (2006).
- [248] DAVIDSON, B. D., TELLER, S. S.: Recommendations for an ASTM Standardized Test for Determining GIIC of Unidirectional Laminated Polymeric Matrix Composites. *Journal of ASTM International* 7:2 (2010).
- [249] REEDER, J. R., CREWS, J. H.: Mixed-Mode Bending Method for Delamination Testing. *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal* 28:7, 1270–1276 (1990).
- [250] REEDER, J. R., CREWS, J. H.: Nonlinear Analysis and Redesign of the Mixed-Mode Bending Delamination Test. *NASA Technical Memorandum 102777* (1991).
- [251] REEDER, J. R., CREWS, J. H.: Redesign of the Mixed-Mode Bending Delamination Test to Reduce Nonlinear Effects. *Journal of Composites Technology and Research* 14, 12–19 (1992).
- [252] REEDER, J. R.: Refinements to the Mixed-Mode Bending Test for Delamination Toughness. *NASA Langley Technical Report Server Technical Report* (2000).
- [253] REEDER, J. R.: A Criterion to Control Nonlinear Error in the Mixed-Mode Bending Test. In: *Composite Materials: Testing and Design*, Vol. 14. ASTM International, West Conshohocken, PA (2003).

- [254] CREWS, J. H., REEDER, J. R.: A Mixed-Mode Bending Apparatus for Delamination Testing. *NASA Technical Memorandum 100662* (1988).
- [255] BLANCO, N., TURON, A., COSTA, J.: An Exact Solution for the Determination of the Mode Mixture in Mixed-Mode Bending Delamination Test. *submitted for publication consideration to Composite Science and Technology* (1992).
- [256] YOKOZEKI, T., OGASAWARA, T., AOKI, T.: Correction method for evaluation of interfacial fracture toughness of DCB, ENF and MMB specimens with residual thermal stresses. *Composites Science and Technology* 68:3-4, 760–767 (2008).
- [257] WANG, Y., WILLIAMS, J. G.: Corrections for Mode II Fracture Toughness Specimens of Composite Materials. *Composites Science and Technology* 43:3, 251–256 (1992).
- [258] KINLOCH, A. J., WANG, Y., WILLIAMS, J. G., YAYLA, P.: The Mixed-Mode Delamination of Fibre-Composite Materials. *Composites Science and Technology* 47:3, 225–237 (1993).
- [259] ZENKERT, D.: An Introduction to Sandwich Construction. Engineering Materials Advisory Services Ltd., Warley, West Midlands (1997).
- [260] MIRAVETE, A.: Composites Properties and Applications - Proceedings of the ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9). University of Zaragoza, Zaragoza (1993).
- [261] GILLESPIE, J. W., CARLSSON, L. A., PIPES, R. B.: Finite Element Analysis of the End Notched Flexure Specimen for Measuring Mode II Fracture Toughness. *Composites Science and Technology* 27, 177–197 (1986).
- [262] DE MOURA, M. F. S. F., DE MORAIS, A. B.: Equivalent crack based analyses of ENF and ELS tests. *Engineering Fracture Mechanics* 75:9, 2584–2596 (2008).
- [263] OZDIL, F., CARLSSON, L. A.: Finite Element Analysis of Interleaved DCB Specimen. *Engineering Fracture Mechanics* 41:4, 475–485 (1992).
- [264] GILLESPIE, J. W., CARLSSON, L. A., PIPES, R. B., ROTHSCHILDS, R., TRETHERWEY, B., SMILEY, A.: Delamination Growth in Composite Materials, NASA-CR-178066. NASA, Langley (1986).
- [265] ZHANG, Y., VASSILOPOULOS, A. P., KELLER, T.: Mode I and II fracture behavior of adhesively-bonded pultruded composite joints. *Engineering Fracture Mechanics* 77, 128–143 (2010).
- [266] CARLSSON, L. A., SENDLEIN, L. S., MERRY, S. L.: Characterization of Face Sheet/Core Shear Fracture of Composite Sandwich Beams. *Journal of Composite Materials* 25, 101–116 (1991).



- [267] CARLSSON, L. A., MATTESON, R. C., VAILES, F., LOUP, D. C.: Crack path in foam cored DCB sandwich fracture specimens. *Composites Science and Technology* 65, 2612–2621 (2005).
- [268] AVILÉS, F., CARLSSON, L. A.: Analysis of the sandwich DCB specimen for debond characterization. *Engineering Fracture Mechanics* 75:2, 153–168 (2008).
- [269] QUISPITUPA, A., BERGGREEN, C., CARLSSON, L. A.: On the analysis of a mixed mode bending sandwich specimen for debond fracture characterization. *Engineering Fracture Mechanics* 76, 594–613 (2009).
- [270] ŠEVČÍK, M., SHAHVERDI, M., HUTAŘ, P., VASSILOPOULOS, A. P.: Analytical modeling of mixed-Mode bending behavior of asymmetric adhesively bonded pultruded GFRP joints. *Engineering Fracture Mechanics* 146, 228–242 (2015).
- [271] BLACKMAN, B. R. K., KINLOCH, A. J., PARASCHI, M., TEO, W. S.: Measuring the Mode I adhesive fracture energy,  $G_{Ic}$ , of structural adhesive joints: The results of an international round-robin. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23, 293–305 (2003).
- [272] TECHNISCHE DATENBLÄTTER GRUPPO LUCEFIN: X5CrNi18-19 (Edelstahl 1.4301). [http://www.lucefin.com/wp-content/files\\_mf/1.430189.pdf](http://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/1.430189.pdf) (Revision 2012).
- [273] BOTH, J., BARFUß, D., BAIER, H.: Mode II Delamination of CFRP-Metal Laminates at Bolted Joints. *Proceedings of 18th International Conference On Composite Materials* (2011).
- [274] NAIRN, J. A.: On the calculation of energy release rates for cracked laminates with residual stresses. *International Journal of Fracture* 139, 267–293 (2006).
- [275] CADY, W. A., VARADARAJAN, M.: RCA Clean Replacement. *Journal of the Electrochemical Society* 143:6, 2064–2067 (1996).
- [276] HAMMERL, C. - FA. AXYNTEC DÜNNSCHICHTTECHNIK GMBH: Persönliche Mitteilung, 11. März 2016.
- [277] LEPRINCE-WANG, Y., YU-ZHANG, K.: Study of the growth morphology of TiO<sub>2</sub> thin films by AFM and TEM. *Surface and Coatings Technology* 140, 155–160 (2001).
- [278] DAO, B., HODGKIN, J., KRSTINA, J., MARDEL, J., TIAN, W.: Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 4291–4303 (2006).
- [279] DAO, B., HODGKIN, J., KRSTINA, J., MARDEL, J., TIAN, W.: Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. II. Chemistry of Thermal Aging in a Structural Composite. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 3221–3232 (2006).

- [280] DAO, B., HODGKIN, J., KRSTINA, J., MARDEL, J., TIAN, W.: Accelerated Ageing Versus Realistic Ageing in Aerospace Composite Materials. III. The Chemistry of Thermal Ageing in Bismaleimide Based Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 105, 2062–2072 (2007).
- [281] DAO, B., HODGKIN, J., KRSTINA, J., MARDEL, J., TIAN, W.: Accelerated Ageing Versus Realistic Ageing in Aerospace Composite Materials. IV. Hot/Wet Ageing Effects in a Low Temperature Cure Epoxy Composite. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 4264–4276 (2007).
- [282] DAO, B., HODGKIN, J., KRSTINA, J., MARDEL, J., TIAN, W.: Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. V. The Effects of Hot/Wet Aging in a Structural Epoxy Composite. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 901–910 (2010).
- [283] MOLLÓN, V., BONHOMME, J., VINA, J., ARGÜELLES, A.: Theoretical and experimental analysis of carbon epoxy asymmetric dcb specimens to characterize mixed mode fracture toughness. *Polymer Testing* 29, 766–770 (2010).
- [284] SHAHVERDI, M., VASSILOPOULOS, A. P., KELLER, T.: Mixed-Mode I/II fracture behavior of asymmetric adhesively-bonded pultruded composite joints. *Engineering Fracture Mechanics* 115, 43–59 (2014).
- [285] MONDEN, A., SAUSE, M. G. R., HORN, S.: Surface modified Steel/Epoxy-based CFRP Hybrid Laminates under Mode I, Mode II and Mixed-Mode Load Conditions. *Proceedings of ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials* (2016).
- [286] NETTLES, A. T.: Basic Mechanics of Laminated Composites Plates. NASA Reference Publication 1351. NASA, Huntsville, AL (1994).
- [287] CARLSSON, L. A., GILLESPIE, J. W., PIPES, R. B.: On the Analysis and Design of the End Notched Flexure (ENF) Specimen for Mode II Testing. *Journal of Composite Materials* 20, 594–604 (1986).
- [288] RUSSELL, A. J.; STREET, K. N.: Moisture and Temperature Effects on the Mixed-Mode Delamination Fracture of Unidirectional Graphite/Epoxy. In: *Delamination and Debonding of Materials*. ASTM International, STP 876, Philadelphia, Pa. (1985).
- [289] DE MORAIS, A. B., PEREIRA, A. B.: Mixed mode I + II interlaminar fracture of glass/epoxy multidirectional laminates – Part 1: Analysis. *Composites Science and Technology* 66, 1889–1895 (2006).
- [290] WILLIAMS, J. G.: On the calculation of energy release rates for cracked laminates. *International Journal of Fracture* 36:2, 101–119 (1988).
- [291] HÜFNER, S.: Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 3. Auflage. Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg (2013).

- [292] SEAH, M. P.: A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS. *Vacuum* 34:3-4, 463–478 (1984).
- [293] ZIMMERMANN, B. J.: Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid (001). *Dissertation, Universität Osnabrück* (2010).
- [294] Experimental K-alpha x ray energies. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/kxray.html> (aufgerufen 05/2016).
- [295] PEREZ, N.: *Electrochemistry and Corrosion Science*. Springer (2004).
- [296] GROYSMAN, A.: *Corrosion for Everybody*. Springer, Dordrecht and New York (2009).



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität Augsburg und im Rahmen des Forschungsprojekts FORCiM<sup>3</sup>A (Bayerischer Forschungsverbund CFK/Metall-Mischbauweisen im Maschinen- & Anlagenbau).

Mein besonderer Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Horn für die Möglichkeit, diese Arbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II anfertigen zu können. Zudem ermöglichte seine großzügige Haltung gegenüber der Teilnahme an nationalen und internationalen Kongressen und Fachtagungen zahlreiche angeregte Diskussionen mit Experten außerhalb des Lehrstuhls.

Besonderen Dank spreche ich auch Herrn PD Dr. rer. nat. Markus Sause für die hervorragende Zusammenarbeit und Betreuung dieser Arbeit, seine bereitwillige Hilfe bei allen Fragen und Schwierigkeiten sowie die Erstellung des Erstgutachtens aus.

Essentielle Fragestellungen bezüglich der Arbeitsinhalte wurden gemeinsam mit Herrn PD Dr. rer. nat. Markus Sause und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Horn in zahlreichen Treffen erörtert und diskutiert.

Herrn Prof. Dr. techn. Roland Hinterhölzl danke ich für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Horn und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Michael Heine dafür, sich als weitere Mitglieder der Prüfungskommission zur Verfügung zu stellen.

Herrn Dr. rer. nat. Alexander Hartwig danke ich für die stets sehr angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen von FORCiM<sup>3</sup>A sowie die freundlicherweise zur Verfügung gestellten Messdaten der Korrosionsversuche.

Meinen Kollegen Dipl.-Phys. Elisabeth Lachner und M.Sc. Matthias Bauer danke ich für ihre bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen, Herrn Dr. rer. nat. Robert Horny danke ich für die DSC-Messungen.

Herrn Dr. rer. nat. Marcus Kuhn und Herrn Dr. rer. nat. Claus Hammerl von Fa. AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH danke ich für die gelungene Zusammenarbeit und die zur Untersuchung bereitgestellten DLC-Beschichtungen.

Meiner ehemaligen Masterandin M.Sc. Kerstin Wagner sowie ehemaligen Bachelorandinnen und Bacheloranden M.Sc. Nora Schorer, M.Sc. Benjamin Alaca und B.Sc. Sebastian Burger danke ich für ihre wertvollen Ergebnisse in der Frühphase, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Frau Dr. rer. nat. Judith Moosburger-Will, Herrn PD Dr. rer. nat. Markus Sause, Herrn Dr. rer. nat. Alexander Hartwig und Herrn Dr. rer. nat. Claus Hammerl danke ich für die vielen hilfreichen fachlichen Kommentare zu dieser Arbeit.

Ich danke den Kolleginnen und Kollegen Sabine Bessel, Katja Ziebe-Eifler, Jutta Hampel, Ingrid Zott, Susanne Denzer, Danuta Trojak, Beate Spörhase, Dipl.-Ing. Stefan Schmitt, Dr. rer. nat. Stefan Richler, Dipl.-Phys. Sebastian Gade und M.Sc. Simon Haug sowie allen weiteren, nicht namentlich genannten, welche auf verschiedene Art und Weise, im Großen wie im Kleinen, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dank gilt auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, deren technische Unterstützung oftmals kurzfristig in Anspruch genommen werden musste und deren präzise und zuverlässige Arbeitsweise die Durchführung vieler Versuche erst ermöglichte.

Herrn Dipl.-Ing. Philipp Fahr und Herrn Dipl.-Ing. Philipp Schäfer vom LCC der TU München danke ich für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Bildmaterial des innerhalb des Projekts FORCiM<sup>3</sup>A erarbeiteten hybriden Anbindungskonzepts.

Den Mitgliedern des DGM-Fachausschusses „Hybride Werkstoffe und Strukturen“ danke ich für zahlreiche aufschlussreiche Vorträge und angeregte Diskussionen.

Das Zustandekommen des Projekts FORCiM<sup>3</sup>A wurde durch die Bayerische Forschungstiftung (BFS) ermöglicht. Ohne die finanzielle Unterstützung der BFS sowie der unternehmerischen Projektpartner wäre die Anfertigung dieser Arbeit wohl nicht möglich gewesen, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen ehemaligen Kollegen und Studienkollegen Dr. rer. nat. Stefan Richler, M.Sc. Michael Kreissle, Dr. rer. nat. Ralf Kmeth, M.Sc. Alfred Grießer und Dipl.-Ing. Stefan Schmitt für die erheiternden, ablenkenden und aufbauenden Gespräche beim Mittagstisch.

Zuletzt bedanke ich mich sehr herzlich bei meiner Familie für ihre fortwährende Unterstützung, ganz besonders bei meiner geliebten Frau Julia und meiner lieben Tochter Mena, denen ich auch diese Arbeit widmen möchte.

Augsburg, Juli 2016

Andreas Monden