

Technische Universität München

Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Carbon Composites

**Grenzflächenphänomene metallisch z-verstärkter
Kohlenstoffaserverbundverbindungen**

Michael Jürgens

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Kremling

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler

2. Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Horn

Die Dissertation wurde am 23.11.2016 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen
am 22.06.2017 angenommen.

ISBN: 978-3-8439-3252-3

Technische Universität München
Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Carbon Composites
Boltzmannstraße 15
D-85748 Garching bei München

Tel.: +49 (0) 89 / 289 – 15092
Fax.: +49 (0) 89 / 289 – 15097
Email: info@lcc.mw.tum.de
Web: www.lcc.mw.tum.de

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit führt an ein grundsätzliches Verständnis von Grenzflächenphänomenen heran, die zwischen einer in z-Richtung verstärkenden Metalleinlage und dem sie umgebenden kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff (CFK) wirken. Eine definierte Oberflächenmorphologie und -chemie wurde auf Edelstahl- und Titanverstärkungen eingestellt und ihr Einfluss auf mechanische und chemische Adhäsionseigenschaften in Abhängigkeit der Konditionierung in feuchtwarmer Umgebung (70°C, 85 % RH) untersucht. Erkenntnisse aus der mechanischen Prüfung auf zweierlei Ebenen erlauben die Darstellung der wirkenden Zusammenhänge zwischen dem Versagensverhalten und dem Delaminationswiderstand solcher verstärkten Lamine und Verbindungen. Eine Gesetzmäßigkeit wurde entwickelt zur Beschreibung der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungskraft und der lokalen Rissöffnung in der Betrachtung einzelner z-Verstärkungen. Auf dieser Grundlage baut die Bewertung auf, bruchmechanischer Eigenschaften nach dem Co-Bonding Prozess gefertigter Verbindungen, jeweils unter den Rissbeanspruchungsmoden I und II.

Oberflächenanalysen durch u.a. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) stellen die Abhängigkeit heraus zwischen den Adhäsionseigenschaften und der Oberflächenmorphologie (mechanische Adhäsion) und -chemie (Chemisorption). Das reibungsbehaftete Ausgleiten der z-Verstärkung aus dem Laminat hingegen ist dominiert allein durch die Morphologiegröße, zuvor eingestellt in einer Bandbreite von Mikro- bis Nanoskalierung. Erkenntnisse aus den mechanischen Prüfungen deuten weiterhin auf die Bedeutung der Steifigkeit der adhäsiv in das Laminat eingebundenen z-Verstärkung hin. Sie ist als die den Delaminationswiderstand auf Verbindungsebene wesentlich determinierende Größe anzusehen. Während des Aushärtungszyklus thermisch induzierte Eigenspannungen, aufgrund voneinander abweichender Wärmeausdehnungskoeffizienten des Laminats bzw. Metalls, haben wesentlichen Einfluss auf die Systemnachgiebigkeit, ebenso wie das Schwellen des Laminats nach der Auslagerung. So führt schließlich die Integration von Titanverstärkungen mit nanostrukturierter Oxidmorphologie zu einer überlegenen Rissenergiefreisetzung, die positiv korreliert mit zunehmender Feuchtigkeitsabsorption durch das Laminat.

Abstract

An assessment of interfacial phenomena acting between a titanium/stainless steel interleaving z-reinforcing sheet and the surrounding carbon fiber reinforced polymer (CFRP) is provided. Means of surface pretreatment were chosen to study on the reciprocal impact of the exposure to a hot/wet environment (70°C, 85 % RH) on mechanical and chemical adhesion properties. Insights derived from mechanical tests on two levels constitute a basic understanding of failure behavior and delamination resistance of such reinforced laminates and joints. A bridging law was established to describe the functional relationship between traction forces and crack opening displacement on a single pin level. On this basis, fracture toughness was assessed on a co-bonded beam level under Mode I and Mode II loading conditions.

Surface analyses through scanning electron microscopy (SEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicate adhesion properties to be determined by surface morphology (mechanical adhesion) and chemistry (chemisorption). However, frictional pullout of the spike off the laminate is dominated by the morphology size, provided on a micro- and nanoscale. Test results further suggest stiffness prior to debonding of the spike to determine delamination resistance on a joint level. Curing cycle induced thermal residual stresses due to laminate's and metal's CTE's mismatch as well as laminate's swelling post moisture ingress have a major impact on the system rigidity. Hence, introduction of titanium reinforcements featuring a laser induced nanostructured oxide morphology lead to superior fracture toughness, even increased post hot/wet conditioning.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	WERKSTOFFTECHNIK	5
2.1.1	Kohlenstoffaserverbund: Mechanische Eigenschaften, Versagen und Beständigkeit	5
2.1.2	Titan und die β -Titanlegierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	8
2.1.3	Titanoxide	10
2.1.4	Austenitische Chrom-Nickel-Stähle und die Legierung X5CrNi18-10	11
2.1.5	Chromoxide	12
2.2	KLEBEN VON HYBRIDVERBINDUNGEN	12
2.2.1	Klebertechnik	12
2.2.2	Galvanische Korrosion	18
2.2.3	Thermische Ausdehnung	19
2.3	OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNGSVERFAHREN FÜR KLEBEVERBINDUNGEN	21
2.3.1	Mechanische Vorbehandlung	21
2.3.2	Chemische Vorbehandlung	21
2.3.3	Physikalische Vorbehandlung	23
2.4	BRUCHMECHANIK	24
2.4.1	Grundlagen und Anwendung	24
2.4.2	Rissenergiefreisetzungsrates G	25
2.4.3	Messdatenauswertung	26
2.5	DELAMINATIONSEIGENSCHAFTEN Z-VERSTÄRKTER CFK/CFK-VERBINDUNGEN	27
2.5.1	Z-pinning (Kohlenstoffaserverstärkungen)	28
2.5.2	Z-pinning (metallische Verstärkungen)	32
2.5.3	Stitching	33
2.5.4	Beständigkeit z-verstärkter CFK/CFK-Verbindungen	35
3	EXPERIMENTELLES	37
3.1	PROBENAUFBAU UND -HERSTELLUNG	37
3.1.1	Prüfkörper für den Multipin-Auszug	37
3.1.2	DCB/ENF-Prüfkörper	38
3.2	OBERFLÄCHENBEHANDLUNG DER VERSTÄRKUNGSSTREIFEN	40
3.2.1	Konditionierung	40
3.2.2	Laservorbehandlung	41
3.2.3	Nasschemische Vorbehandlung	41
3.2.4	Sandstrahlen	42
3.3	PRÜFMETHODEN	42
3.3.1	Auslagerung	42
3.3.2	Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus I	43
3.3.3	Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus II	44
3.3.4	Rissenergiefreisetzungsrates G_I , Modus I	44
3.3.5	Rissenergiefreisetzungsrates G_{II} , Modus II	46
3.4	ANALYTISCHE METHODEN	47
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	47
3.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	47
4	ERGEBNISSE	49
4.1	MORPHOLOGISCHE ANALYSE NACH DER OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG	49

4.1.1	Sandstrahlen mit Al_2O_3	49
4.1.2	Saures / alkalisches Beizen	49
4.1.3	Laserbestrahlung	50
4.2	CHEMISCHE ANALYSE NACH DER OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG	52
4.2.1	Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Oberflächenkontamination	52
4.2.2	Chemische Analyse der z-Verstärkungsbleche für die Multipin-Prüfkörper	53
4.2.3	Chemische Analyse der z-Verstärkungsbleche für die DCB-/ENF-Prüfkörper	54
4.3	ENERGIEABSORPTION UND VERSAGENSVERHALTEN EINZELNER Z-VERSTÄRKUNGEN, MODUS I	56
4.3.1	Prüfung ohne vorherige Auslagerung	57
4.3.2	Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima	61
4.4	ENERGIEABSORPTION UND VERSAGENSVERHALTEN EINZELNER Z-VERSTÄRKUNGEN, MODUS II	65
4.4.1	Prüfung ohne vorherige Auslagerung	65
4.4.2	Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima	71
4.5	RISENERGIEFREISETZUNGSRATE, MODUS I	74
4.5.1	Prüfung ohne vorherige Auslagerung	74
4.5.2	Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima	79
4.6	RISENERGIEFREISETZUNGSRATE, MODUS II	82
4.6.1	Prüfung ohne vorherige Auslagerung	82
4.6.2	Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima	83
5	DISKUSSION	87
5.1	CHARAKTERISIERUNG DER OBERFLÄCHEN	87
5.1.1	Oberflächenmorphologie	87
5.1.2	Oberflächenchemie	89
5.1.3	Einflüsse des Herstellungsprozesses	90
5.2	ZUGBELASTUNG EINZELNER Z-VERSTÄRKUNGEN	92
5.2.1	Versagensverhalten und Energieabsorption	92
5.2.2	Thermisch induzierte Eigenspannungen	95
5.2.3	Spannungszustand bei plastischer Verformung	96
5.2.4	Einfluss der Auslagerung	97
5.3	SCHERBELASTUNG EINZELNER Z-VERSTÄRKUNGEN	98
5.3.1	Versagensverhalten und Energieabsorption	98
5.3.2	Spannungszustand bei plastischer Verformung	99
5.3.3	Einfluss der Auslagerung	101
5.4	BRUCHMECHANIK Z-VERSTÄRKTER CFK-VERBINDUNGEN, RISSÖFFNUNGSMODUS I	102
5.4.1	Versagensverhalten und Energiefreisetzung	102
5.4.2	Einfluss der Auslagerung	103
5.5	BRUCHMECHANIK Z-VERSTÄRKTER CFK-VERBINDUNGEN, RISSÖFFNUNGSMODUS II	105
5.5.1	Versagensverhalten und Energiefreisetzung	105
5.5.2	Einfluss der Auslagerung	106
5.6	DELAMINATION Z-VERSTÄRKTER CFK-VERBINDUNGEN ANHAND DER FUNKTIONALEN BEZIEHUNG $F(\delta)$ UND LIMITIERUNGEN	107
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
A.	ANHANG	115
B.	LITERATURVERZEICHNIS	117

Nomenklatur

Formelzeichen	Einheit	Kurzbeschreibung
T_G	$^{\circ}C$	Glasübergangstemperatur
c	%	Konzentration
K	$MPa\sqrt{m}$	Spannungsintensitätsfaktor
J	kJm^{-2}	J-Integral
G	kJm^{-2}	Rissenergiefreisetzungsrate
E	Nmm^{-1}	E-Modul
U	J	Elastische Systemenergie
W	J	(Äußere) Arbeit
R	J	Bruchenergie
γ	kJm^{-2}	Spezifische Oberflächenenergie
A	mm^{-2}	Bruchfläche
G_C	kJm^{-2}	Kritische Rissenergiefreisetzungsrate
a	mm	Risslänge
Δa	mm	Rissfortschritt
F	N	Kraft
K	Nmm^{-1}	Steifigkeit
C	mmN^{-1}	Nachgiebigkeit
b	mm	Breite Fügepartner
δ	mm	Rissuferöffnung DCB-Probenkörper
I	m^4	Flächenträgheitsmoment
$ \Delta $	mm	Risslängenkorrektur
h	mm	Höhe Fügepartner
L	mm	Spannweite ENF-Probenkörper
j	$m^{-2}s^{-1}$	Diffusionsstrom
D	m^2s^{-1}	Diffusionskoeffizient
α	$10^{-6}K^{-1}$	Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient
P, F	N	Überbrückungskraft
δ	mm	Lokale Rissöffnung
$z(x_i)$	mm	Lokale Rissöffnung an Pinreihe i
x_i	mm	Position der Pinreihe i
h	$6,63 \cdot 10^{-34}Js$	Planck-Konstante
ν	s^{-1}	Frequenz eines Photons
φ	$^{\circ}$	Auftreffwinkel (Laserbestrahlung)
ρ	rad	Winkel im z-Verstärkungsradius
R	mm	z-Verstärkungsradius
S	m^3	Statisches Moment

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AITM	Airbus Industrie Test Method
ALM	Additive Layer Manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
CC	Compliance Calibration
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CMT	Cold Metal Transfer
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient (engl. Coefficient of Thermal Expansion)
DCB	Double Cantilever Beam
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
EDZ	Ebener Dehnungszustand
ENF	End Notched Flexure
ESZ	Ebener Spannungszustand
HT	Hohe Festigkeit (engl. High Tensile Strength, Kohlenstofffaser)
IM	Mittlerer Modul (engl. Intermediate Modulus, Kohlenstofffaser)
IR	Infrarot
MBT	Modified Beam Theory
PDMS	Polydimethylsiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscopy
SLS	Single Lap Shear
UAZ	Ultrasonically Assisted Z-Fibre™
UD	Unidirektional
UV	Ultraviolett
VE	Voll entsalzt
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
zfP	Zerstörungsfreie Prüfung
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

1 Einleitung

Energie- und Kosteneffizienz sind wesentliche Treiber für die Entwicklung neuer Flugzeugstrukturen. Sowohl Kunden als auch die Gesetzgebung stellen steigende Anforderungen an das Produktdesign mit den Zielen höherer Wirtschaftlichkeit und reduziertem Schadstoffausstoß. Der zu konventionellen Werkstoffen alternative Einsatz von kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK) birgt das Potenzial signifikanter Gewichtsreduzierung aufgrund seiner überlegenen spezifischen mechanischen Eigenschaften [1]. Über 50 % der Struktur aktueller Flugzeugmuster (Airbus A350 XWB, Boeing 787) sind bereits aus dem Leichtbaumaterial gefertigt, gegenüber lediglich 7 % für den 1974 in den Markt eingetretenen Airbus A300 [2].

Voraussetzung zur Nutzung dieses Leichtbaupotenzials ist u.a. die Berücksichtigung eines werkstoffgerechten Designs von Fügestellen. Strukturelles Kleben ermöglicht eine im Vergleich zu mechanischen Fügeverfahren homogene Spannungsverteilung und ist integrierbar in den Aushärtungszyklus zumindest eines CFK-Fügepartners. Zertifizierungsvorgaben bedingen dabei die Sicherstellung der Festigkeit jeder hergestellten kritischen Verbindung durch mechanische Prüfung oder den Festigkeitsnachweis mittels zerstörungsfreier Prüfmethoden (zFP) [3]. Alternativ ist die Versagensfläche auf ein Maß zu begrenzen, mit dem eine zuvor definierte Restfestigkeit nicht überschritten wird. In der Praxis ist dies als zurzeit einzige wirtschaftliche und technische Möglichkeit umgesetzt, als Hybridfügung unter Verwendung von Nieten, sogenannten „Chicken Rivets“. Durch die Bohrung des Laminats jedoch werden die Fasern als primäres lasttragendes Element getrennt, der Querschnitt des Laminats signifikant reduziert und zudem sind Delaminationen in unmittelbarer Umgebung wahrscheinlich [4,5].

Eine Vielzahl an z-Verstärkungstechnologien existiert zur Erhöhung der Schadenstoleranz von CFK-Laminaten und -Klebungen. Verfahren wie klassisches z-Pinning mit Kohlenstofffaser- oder Metallverstärkungen [6], „Stitching“ [7], additiv gefertigte [8] und geschweißte [9] Verstärkungselemente weisen eine niedrigere Größenordnung im Bereich von 0,2 mm - 2 mm auf. So verbleibt nach ihrer Integration in das Laminat die Integrität der Fasern nahezu unverändert. Ein zweiter Lastpfad durch die mechanische Verankerung der Lagen bzw. der Fügepartner wirkt lokal rissstoppend und erhöht die Schadenstoleranz der Fügung unter Inkaufnahme einer geringen Faserondulation um die z-Verstärkungen.

Basierend auf konsekutivem Dünnschleifstanz- und -biegen ermöglicht ein innovativer Ansatz das Einbringen einer kosten- und zeiteffizient herzustellenden integralen Verstärkungsstruktur zwischen zwei CFK-Fügepartnern vor oder während dem Co-Bonding-Prozess [10,11]. In Bezug stehende Untersuchungen dokumentieren signifikant verbesserte transversale Eigenschaften z-verstärkter Lamine durch die Unterdrückung der Rissöffnungsmoden I und II [12-15]. Gegenüber einzelnen Kohlenstofffaser- oder Metallverstärkungen erlaubt die kontinuierliche metallische Struktur aus der Stanz-/Biegesequenz die Vorbehandlung der vergrößerten Oberfläche und so weitere mechanische Verankerung mit dem umgebenden Epoxidharz/-klebstoff in der Größenordnung zwischen Mikro- und Nanoskalierung.

Initiale Untersuchungen sind primär der Fertigungsprozessetablierung und der globalen mechanischen Verbindungscharakterisierung gewidmet [11]. Diese Arbeit erweitert die gewonnenen Erkenntnisse um ein Verständnis des Versagensverhaltens der z-Verstärkungen und den zugrundeliegenden Grenzflächenphänomenen zwischen der metallischen Oberfläche und dem anliegenden Polymer. Sie erörtert ferner die Fragestellung nach der Übertragbarkeit auf die Delaminationseigenschaften einer derartig z-verstärkten Kohlenstofffaserverbundverbindung. Insbesondere stehen dabei im Fokus die Abhängigkeiten von der eingestellten Oberflächemorphologie und -chemie und von den klimatischen Umgebungsbedingungen, jeweils unter dominierender Schub- und Zugbelastung, also Rissöffnungsmoden I und II. Vereinfacht ist die Struktur der Arbeit der schematischen Darstellung in Abbildung 1-1 zu entnehmen.

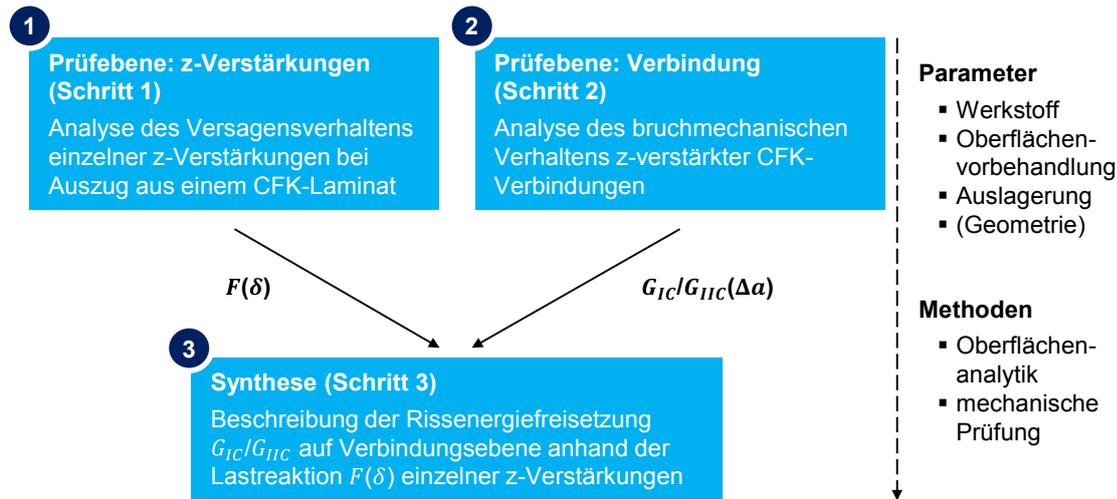


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Strukturierung der Arbeit ($F(\delta)$ – Funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ , $G_{IC}/G_{IIc}(\Delta a)$ – Rissenergiefreisetzungsrates für den Rissöffnungsmodus I/II)

Für zwei Metalle, den austenitischen Edelstahl X5CrNi18-10 und die Titan β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al wurden dazu mechanische Prüfungen durchgeführt, in einem ersten Schritt auf der Ebene einzelner z-Verstärkungen. Frühere Untersuchungen beschreiben die Umsetzung von „Multi-Pin“-Auszugsversuchen und die funktionale Beziehung zwischen Überbrückungskraft und Rissöffnung folgt demnach einer trilinearen Gesetzmäßigkeit. Vier Parameter konstituieren die Kraftreaktion der Kohlenstofffaser „z-Pins“, im Einzelnen die Maximalkraft bei initialer Ablösung von dem Laminat, die Maximalkraft bei reibungsbehaftetem Ausgleiten und die entsprechenden Traversenwege bzw. daraus abgeleitet die Rissöffnungen [16,17]. Sowohl Werkstoffeigenschaften als auch die Struktur grenzen die in dieser Arbeit diskutierten stanzgebogenen metallischen z-Verstärkungen wesentlich ab von den miteinander nicht unmittelbar verbundenen Kohlenstofffaser „z-Pins“. So wurde unter Berücksichtigung des integralen Charakters der metallischen Verstärkungsstruktur eine dedizierte Prüfmethode entwickelt. Auf makroskopischer Ebene ist der Einfluss des Wärmeausdehnungskoeffizienten, des E-Moduls und der Festigkeit der Verstärkungselemente auf die Gesetzmäßigkeit der Kraftreaktion während des Auszugs analysiert. Darüber hinaus wurden Verfahren der mechanischen, nasschemischen und physikalischen Oberflächenvorbereitung angewendet zur Beschreibung der Grenzflächenphänomene zwischen den z-Verstärkungen und der Epoxidmatrix auf einer Mikro- und Nanoskala.

Einer Anzahl von Methoden wurde nachgewiesen, bei Anwendung zu einer verbesserten Langzeitstabilität von Klebungen auf Titan und Edelstahl zu führen [18,19]. Adhäsionseigenschaften konnten durch nanostrukturierte Oberflächen nach nasschemischen Prozessen wie alkalischem Beizen und Anodisieren optimiert werden. Herausforderungen wie das Erfüllen hoher Umweltauflagen und spezifischer, metall- bzw. legierungsabhängiger Badansätze jedoch fördern die Entwicklung alternativer, physikalischer Technologien [20,21]. Laserinduziertes Nanostrukturieren einer Titan $\alpha + \beta$ -Legierung wurde in diesem Zusammenhang entwickelt zur Verbesserung mechanischer und chemischer Adhäsionseigenschaften [21]. Die Adaption des Verfahrens zur Anwendung auf der metallischen Verstärkungsstruktur beider Legierungen ist Bestandteil dieser Arbeit und die bezogene oberflächenanalytische Diskussion vordergründig gegenüber jener der mechanischen und nasschemischen Alternativen.

In einem zweiten Schritt schließen sich den Versuchen zum Auszug einzelner z-Verstärkungen unter Verwendung sonst identischer Parameter bruchmechanische Untersuchungen an, bei anliegendem Rissbeanspruchungsmodus I und II. In Abhängigkeit der Risslänge wird so der Widerstand gegen Delaminationsfortschritt bewertet anhand des Rissfeldparameters der Energiefreisetzungsrates G_I und G_{II} . Die Verbindungsherstellung folgt dabei dem zweistufigen Co-Bonding Prozess und so ist auch die Anwendung der analytischen Methoden ausgerichtet zur

Bewertung der Robustheit der Vorbehandlungsmethoden gegenüber prozessinduzierten Kontaminationen.

Zur Darstellung des Effekts von Feuchtigkeitsdiffusion in z-verstärkten Laminaten wurde das Versuchsprogramm gespiegelt zur Prüfung nach Konditionierung in feuchtwarmem Klima. Frühere Arbeiten weisen auf eine Degradierung, Konstanz oder Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften nicht verstärkter Lamine hin, als mögliche Konsequenz von Matrixplastifizierung und Schwächung der Faser/Matrix-Grenzfläche. Ebendieser Schädigungsmechanismus begründet eine geringere maximale Überbrückungskraft an der z-Verstärkung im elastischen Abschnitt der trilinearen Gesetzmäßigkeit nach Langzeitauslagerung der Prüfkörper [22,23]. So wird im weiteren Verlauf der Arbeit die Sensitivität der Oberflächenmorphologie und -chemie gegenüber Grenzflächendiffusionsprozessen als determinierendes Element bzgl. des Einflusses von feuchtwarmer Umgebung auf Verbindungsebene bewertet.

In einer Synthese beider Prüfebene schließlich lassen sich die Delaminationseigenschaften einer metallisch z-verstärkten Verbindung anhand der funktionalen Beziehung zwischen Überbrückungskraft und Rissöffnung in Abhängigkeit der beschriebenen Parameter und des anliegenden Rissbeanspruchungsmodus charakterisieren.

2 Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit diskutierten Grenzflächenphänomene sind potenziell getrieben von den Domänen der Werkstoff- und Klebetechnik. Verfahren der Oberflächenvorbehandlung sind in Abhängigkeit der Randbedingung als Maßnahme zur Einstellung hinreichender Adhäsionseigenschaften abzuleiten. So ist dem folgenden Kapitel zunächst ein Überblick zu entnehmen, der die wesentlichen Eigenschaften verwendeter Werkstoffe, zu beachtende Effekte bei der klebtechnischen Paarung artfremder Werkstoffe und geeignete Alternativen zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen aufzeigt. Eine zusammenfassende Darstellung einschlägiger Arbeiten zu dem Delaminationsverhalten z-verstärkter CFK-Lamine und -Verbindungen und zugrundeliegenden Versagensmechanismen bildet die Referenz für einen Vergleich der in diesem Bezug zu analysierenden Technologie des Blechstanzens und -biegens. Bruchmechanische Grundlagen konstituieren dabei den analytischen Rahmen zur energiebasierten Bewertung der im weiteren Verlauf der Arbeit betrachteten rissbehafteten Verbindungen.

2.1 Werkstofftechnik

2.1.1 Kohlenstofffaserverbund: Mechanische Eigenschaften, Versagen und Beständigkeit

Faserverbundkunststoffe finden zunehmend Einsatz in Höchstleistungsstrukturen in der Luft- und Raumfahrt. Ihre mechanischen Eigenschaften sind dabei bestimmt von der Anordnung der Fasern als eigentlichem Träger von Festigkeit und Steifigkeit [1,24].

Für das in dieser Arbeit diskutierte Versuchsprogramm (siehe Abschnitt 3.3) wurden ausschließlich Torayca® T800S-Kohlenstofffasern (Toray Inc.) mittleren Moduls (IM) und hoher Festigkeit (HT) verwendet, benetzt und zusammengehalten von einem HexPly® M21-Epoxidmatrixsystem (Hexcel Composites GmbH, Stade (DE)), deren Lamine aus unidirektionalem Prepreg u.a. Anwendung finden im Flugzeugbau der jüngsten Generation. Ihre wesentlichen Materialeigenschaften können Tabelle 2-1 entnommen werden.

Tabelle 2-1: Zusammenfassung wesentlicher mechanischer und physikalischer Materialeigenschaften der T800S Kohlenstofffaser, sowie des Faserverbundes [25-27]

Mechanische und physikalische Materialeigenschaften	Faser T800S	Matrix M21	Faserverbund M21/35 %/198 g/m ² /T800S
Filamentdurchmesser / μm	5	-	-
Zugfestigkeit R_m / MPa	5880	147	2981
Druckfestigkeit / MPa	-	-	1657
Bruchdehnung A / %	2	5	-
Zugmodul E / GPa	294	3,5	170
Druckmodul / GPa	-	-	139
Interl. Zugscherfestigkeit (ILSS) / MPa	-	-	96
In-plane Zugscherfestigkeit / MPa	-	-	94
Dichte / g/cm ³	1,80	1,28	1,58
Wärmeausdehnungskoeffizient α (RT) / K ⁻¹	longitudinal	-	$-9 \cdot 10^{-8}$
	transversal	-	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Neben dem stark anisotropen mechanischen und physikalischen Eigenschaftsprofil des Laminats, gilt es insbesondere das Epoxidharz (EP-Harz) als Flüssigphase (zu Beginn des 2. Aushärtezyklus, siehe Abschnitt 3.1.2) bzw. adhäsiv wirkende Festkörperphase zwischen Klebstoff und metallischem Substrat zu berücksichtigen. Während der Polyaddition als zugrundeliegendem Reaktionsmechanismus lagert sich das H-Atom eines Härters (z.B. ein Diamin) am Sauerstoffatom der EP-Gruppe an. Dabei entstehen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen), die für die gute

Haftung von EP-Harzen auf einer Vielzahl von Substraten verantwortlich ist und deren Anwendung u.a. auch als Klebstoff begründet [24,28,29] (siehe Abschnitt 2.2.1).

Für den vorliegenden integrierten Aushärtungs-/Fügeprozess nach dem Co-Bonding Verfahren findet jedoch eine Vermischung der Phasen von EP-Matrix und Klebstoff in der Nähe der Phasengrenzen vor der vollständigen Aushärtung des Klebstoff-/Substratepoxidpolymers statt, so dass kein Klebprozess zweier Fügepartner in Festkörperphase vorliegt. Ein möglicher Einfluss auf das Versagensverhalten der Verbindungen lässt sich auch anhand ihrer Bruchbilder bzw. -arten beurteilen (siehe Abschnitt 2.2.1).

Delamination in Faserverbundlaminate

Ansätze zur Beschreibung des Versagensverhaltens (duktil, spröde, ver-/entfestigend) und der Versagensart (Faser-/Matrixbruch) von Faserverbundlaminaten basieren auf dem komplexen Zusammenspiel von Fasern und Matrix. So ist das Laminatversagen nach [30] zurückzuführen auf das Versagen seiner einzelnen Bestandteile bzw. der Adhäsion zwischen ihnen. Matrixrisse, Faserspliss, -bruch und -knicken, sowie Faser-Matrix-Ablösungen setzen sich fort auf Einzelschichtebene und rufen je nach Belastungsform Zug- oder Druckversagen auf Laminatenebene hervor.

Delamination, d.h. interlaminares Versagen tritt dabei entweder als Folge von intralaminarem Versagen (Matrixrisse, Faserspliss, Faser-Matrix-Ablösungen) oder aufgrund der herstellungsbedingt porösen Beschaffenheit der Zwischenschicht auf (siehe Abbildung 2-1).

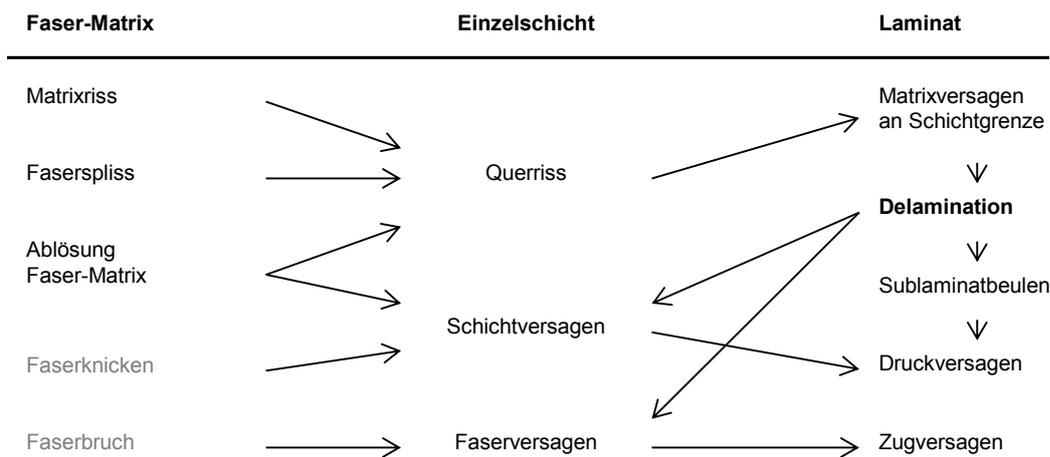


Abbildung 2-1: Einordnung von Delamination in die Versagensvorgänge innerhalb einer Faserverbundstruktur [30]

In dem Bereich der Grenzfläche zwischen den einzelnen Lagen bildet sich eine überwiegend aus Matrixmaterial bestehende Phase aus, in der während des Herstellungsprozesses Luftbläschen eingeschlossen werden. Diese Poren können Risswachstum initiieren, ohne dabei zwangsläufig Fasern zu durchtrennen. Innerhalb der Lamine stellt die Zwischenschicht daher eine wesentliche, strukturell kritische Schwachstelle dar; ihr Versagen wird auch als Zwischenschichtbruch bezeichnet [31,32], ein Spezialfall des Matrixbruchs. Rissinitiierung und -wachstum findet aufgrund von Zugspannungen orthogonal zum Laminat, d.h. zur Zwischenschicht, oder bei Schubspannungen in der Ebene der Zwischenschicht statt. Zusammenfassend spricht man von interlaminaren Spannungen.

Für das Auftreten dieser Spannungszustände und folgender Delaminationen existiert eine Vielzahl von Ursachen. So führen zum einen das transversal isotrope Materialverhalten der unidirektionalen Einzelschichten und die geforderten Gleichgewichtsbedingungen in der Grenzfläche selbst bei ausschließlich uniaxialer Belastung zu Spannungen an den freien Rändern, vorzugsweise in Dickenrichtung (siehe Abbildung 2-2). Die Kontraktionen unidirektionaler (UD) Einzelschichten in einem Multiaxialverbund unterscheiden sich voneinander wesentlich und begrün-

den Zugspannungen in UD-Schichten parallel, bzw. Druckspannungen in UD-Schichten quer zur Belastungsrichtung [33]. Das resultierende Biegemoment ruft insbesondere am Rand hohe Normalspannungen und in möglicher Konsequenz interlaminares Versagen, sogenannte Randdelaminationen hervor [34-37].

Weiterhin sind Kohlenstofffaserverbunde in Luftfahrzeugstrukturen Schlageinwirkungen ausgesetzt. Hohe interlaminare Schub- und Normalspannungen sind die Folge, die lokales Versagen der Grenzschicht hervorrufen können [38].

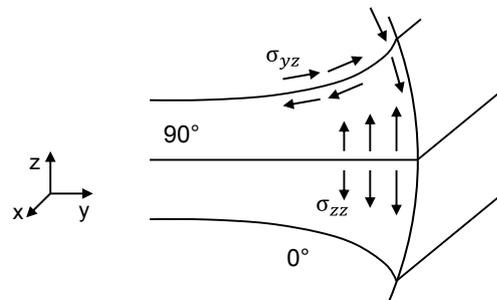


Abbildung 2-2: Delamination durch Spannungen an den freien Rändern [39]

Üblicherweise treten Kombinationen von Versagensarten auf. Wie eingangs erwähnt kann initial intralaminare Versagen durch Rissfortschritt zur Grenzschicht wachsen und als Delamination fortschreiten. Bei verändertem Spannungszustand oder lokalen Fehlstellen ist ein erneutes Wechseln der Delaminationsebene möglich, durch die Einzelschicht hindurch in die vorherige oder eine neue Grenzschicht. Eine retrospektive Bewertung des Versagens entsprechend seines Entstehens ist demnach komplex [30,40].

Eine Übersicht über bruchmechanische Methoden zur Bewertung des Widerstandes von Laminaten und Laminatklebungen bei Belastungen auf Zug (transversal zur Laminebene) und Scherung (longitudinal zur Laminebene) ist Abschnitt 2.4 zu entnehmen.

Beständigkeit von CFK-Laminaten

Als Strukturwerkstoff ist kohlenstoffaserverstärktes Polymer, neben mechanischen Beanspruchungen, Einflüssen der Einsatzbedingungen ausgesetzt, dies gilt im Besonderen für die luftfahrttechnische Anwendung. Feuchtigkeit kann aufgrund der mangelnden Diffusionsdichtheit der Polymermatrix absorbiert werden und in Konsequenz ihre Glasübergangstemperatur T_G , ihre Wärmeformbeständigkeit und somit jene des Verbundes herabsetzen. In Einheit mit hoher Temperatur führt dieser Diffusionsprozess zu einer signifikanten Veränderung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Laminats und kann dessen Einsatzbereich stark beschränken [41,42].

Die Abhängigkeit der Wasseraufnahme von Temperatur und Feuchtigkeit ermöglicht die Beschreibung des Diffusionsverhaltens und der Sättigungskonzentration als Funktion dieser Parameter in Form der Fick'schen Gleichungen (detailliertere Beschreibung in Abschnitt 2.2.1). Nach [43] und [44] lässt sich die Feuchtigkeitsaufnahme anhand folgender Teilprozesse darstellen:

- Absorption am Interface zur Verbundoberfläche
- Absorption durch das Matrixpolymer
- Diffusion innerhalb des Matrixpolymers
- Wassertransport entlang von Mikrorissen durch Kapillarkräfte
- Wassereinlagerung in Fehlstellen (Poren, Lunker) durch Diffusion und Wassertransport

Flemming [41] verweist auf Untersuchungen [43,44], die insbesondere den Druckeigenschaften des Verbunds eine hohe Abhängigkeit von Auslagerungs- und Prüfbedingungen bescheinigen.

Ist ein Faserverbundlaminat transversal nicht verstärkt, so sind seine mechanischen Eigenschaften in dieser Richtung matrixdominiert (vgl. Abbildung 2-1). Der Temperaturbereich über den ebendiese Eigenschaften stabil bleiben, kann aufgrund des Absorptionspotentials des Polymers bei vorheriger Auslagerung stark reduziert werden [45-47]. Tabelle 2-2 zeigt die Veränderung wesentlicher mechanischer Kennwerte bei Raumtemperatur (RT) zu $T = 149\text{ °C}$, d.h. unter Isolation des Effekts der Reduzierung von T_G (s.o.).

Tabelle 2-2: Einfluss der Auslagerung auf die mechanischen Eigenschaften eines Kohlenstofffaser Epoxid-Laminats (AS/3501-5) und seiner reinen Matrix (3501-5); Veränderung in % (R_m – Zugfestigkeit, A – Bruchdehnung, E – E-Modul; Prüfung bei RT zu $T = 149\text{ °C}$) [45]

		R_m / %	A / %	E / %
Veränderung der Kennwerte durch Auslagerung	Epoxidmatrix	- 21	0	- 13
	Laminat (transversal)	- 63	- 60	- 8

Sowohl transversale Zugfestigkeit als auch E-Modul eines unidirektionalen Kohlenstofffaser/Epoxid-Laminats und seiner reinen Epoxidmatrix zeigen in der Tendenz ähnliche Veränderungen. Zwei Mechanismen werden formuliert, nach denen der Abfall der Zugfestigkeit deutlich stärker ausfällt. Einerseits verbleiben Eigenspannungen im Laminat aufgrund von Schwellungen durch die Feuchtigkeitsaufnahme. Zum anderen diskutieren die Autoren eine mögliche Sensitivität des Faser/Matrix-Interfaces auf die Absorption von Feuchtigkeit [45].

2.1.2 Titan und die β -Titanlegierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

Titan und seine Legierungen finden zunehmend Anwendung im modernen Passagierflugzeugbau. Hohe spezifische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit sind werkstofftypische Eigenschaften, die in ihrer Kombination mit galvanischer Neutralität gegenüber faserverstärkten Kunststoffen die Korrelation zwischen steigendem CFK- und Titananteil in der Flugzeugstruktur begründen [48,49].

Die Vielfalt der Materialeigenschaften lässt sich auf die Gittermodifikationen des Leichtmetalls zurückführen. Bei der Herstellung der in dieser Arbeit diskutierten Verstärkungselemente kommt der Umformbarkeit besondere Bedeutung zu, da durch den Biegeprozess hohe Umformgrade am inneren und äußeren Biegeradius auftreten (vgl. Abschnitte 3, 5.2 und 5.3). Diese ist stark abhängig von der Kristallstruktur und nimmt von der hexagonal dicht gepackten α -Phase über die kubisch raumzentrierte β -Phase zum kubisch flächenzentrierten Gitter zu. Gültig für alle metallischen Werkstoffe, erklärt dieser Zusammenhang die bessere plastische Verformbarkeit des β -Titans im Vergleich zum α -Titan. Eine homogene Umformbarkeit erfordert nach dem von Mises Kriterium fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme, von denen das hexagonale α -Titan über nur vier, die kubisch raumzentrierte β -Phase über fünf unabhängige Verknüpfungen aus Gleitebene und -richtung verfügt [50].

Legierungselemente des Titans lassen sich in neutrale, α - und β -stabilisierende Elemente unterteilen. Oberhalb der Transustemperatur von $882\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ kristallisiert reines Titan in der β -Phase. β -stabilisierende Elemente (β -isomorph: Mo, V, Ta, Nb; β -eutektoid: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) erweitern dieses Phasengebiet hin zu niedrigeren Temperaturen, wie in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt ist [48].

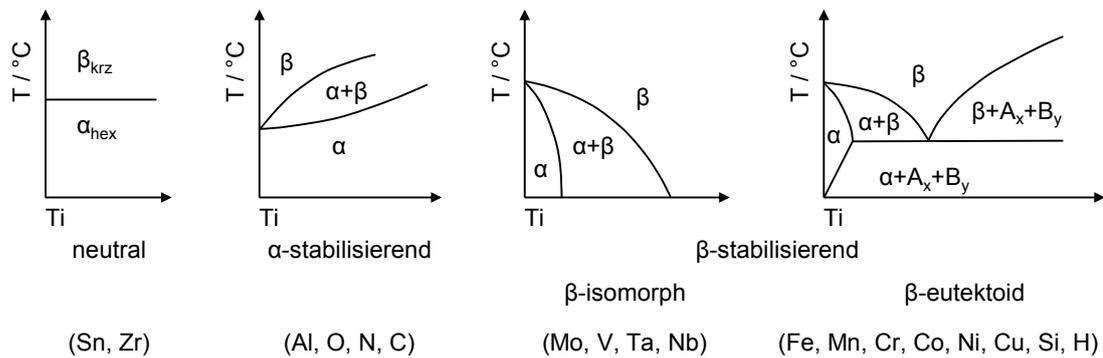


Abbildung 2-3: Abhängigkeit der Phasengebiete von den Legierungselementen des Titan [48]

Durch eine gezielte Legierungsentwicklung lassen sich neben physikalischen Eigenschaften wie E-Modul und Dichte auch das Korrosions- und Oxidationsverhalten beeinflussen. Insbesondere die im Vergleich zu Werkstoffen der α -Legierungsklasse geringere Korrosionsbeständigkeit von β -Legierungen ist hinsichtlich der diskutierten Anwendung im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 4.5.2). Tabelle 2-3 zeigt in der Tendenz das Eigenschaftsprofil der drei Grundlegierungssysteme α , $(\alpha + \beta)$, β .

Tabelle 2-3: Eigenschaftsprofil der drei Titan-Grundlegierungssysteme α , $(\alpha + \beta)$, β [48,50]

	α	$\alpha + \beta$	β
Dichte	+	+	-
Festigkeit	-	+	++
Duktilität	-/+	+	+/-
Bruchzähigkeit	+	-/+	+/-
Zeitstandfestigkeit	+	+/-	-
Korrosionsverhalten	++	+	+/-
Oxidationsverhalten	++	+/-	-
Schweißbarkeit	+	+/-	-
Kaltverformbarkeit	--	-	-/+

Die Gefüge von Ti-Legierungen werden üblicherweise durch thermomechanische Behandlung eingestellt. Anhand der metastabilen β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al sind nachfolgend die wesentlichen Prozessschritte dorthin beschrieben.

Unter den Titanlegierungen besitzen β -Titanlegierungen die höchsten spezifischen Festigkeiten und bieten zudem hohe Zähigkeit sowie Ermüdungsfestigkeit. Für die Wahl der hochlegierten, metastabilen β -Legierung Ti-15-3 (Handelsname) spricht insbesondere ihre Umformbarkeit bei Raumtemperatur bis hin zur Herstellung von feinen Blechstrukturen [48,51]. Masseanteile der β -Stabilisatoren von 15 % (V) bzw. 3 % (Cr) entsprechen einem Mo-Äquivalent von 12 %, der den Mindestwert von 10 % zur Unterdrückung einer martensitischen Umwandlung während des Abschreckvorgangs oberhalb der Raumtemperatur übertrifft. Es wird eine metastabile β -Phase erreicht, aufgrund der β -Stabilisierungselementkonzentration unterhalb der Grenze zur Bildung stabiler β -Titanlegierungen [48,52].

Üblicherweise lässt sich die thermomechanische Behandlung höher legierter β -Legierungen unterteilen in einen Umformprozess oberhalb der Transustemperatur und in eine anschließende Wärmebehandlung, bestehend aus Lösungsglühen / Abschrecken in Wasser und anschließendem Aushärten [53]. Abbildung 2-4 zeigt ein ZTU-Diagramm einer lösungsgeglühten und ausscheidungsgehärteten Ti-15-3-Legierung.

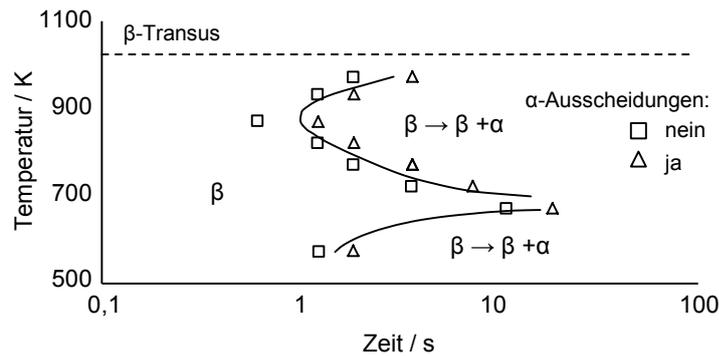


Abbildung 2-4: ZTU-Diagramm einer lösungsgeglühten und ausscheidungsgehärteten Ti-15-3-Legierung [54]

Lösungsglühtemperatur, Auslagerungszeit und -temperatur üben wesentlichen Einfluss auf Morphologie, Größe, Ansiedlung und Volumenanteil von α -Ausscheidungen und somit auf die Härte der Legierung aus. Primäre α -Phase an den β -Korngrenzen kann durch schnelles Abschrecken oberhalb der Transustemperatur (Ti-15-3: ca. 750° C) vermieden werden. Fein verteilte sekundäre α -Phasen an den β -Korngrenzen erhöhen weiterhin die Härte reziprok zur plastischen Verformbarkeit und sind stark abhängig vom Niveau der Auslagerungstemperatur. Wichtig bei der Betrachtung des Einflusses der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften ist das Zusammenspiel von α -Ausscheidungen an den Korngrenzen und Korngröße der β -Phase. Eine Reduzierung der Letztgenannten kann demnach u.a. für die Legierung Ti-15-3 eine Verzögerung der Bildung von Rissen an den Korngrenzen bewirken [53-55].

2.1.3 Titanoxide

Titan zeigt trotz des Normalpotentials von -1,63 V zur Normalwasserstoffelektrode sehr gutes Korrosionsverhalten. Eine wenige Nanometer dünne und dichte, passivierende Oxidschicht bildet sich innerhalb von wenigen Sekunden und schützt das Metall vor weiteren korrosiven Angriffen [56,57].

Sauerstoff geht mit bis zu 33 At% in der α -Phase in Lösung, wie dem Ti-O Phasendiagramm entnommen werden kann [57-59]. Demnach finden sich in der Literatur Beschreibungen verschiedener Stöchiometrien, wie u.a. Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 [58-60]. Von drei möglichen Oxidationsstufen des Titans bildet die vierwertige Ti^{4+} den thermodynamisch stabilsten Zustand aus und führt so bevorzugt zur Bildung von TiO_2 ($2 O^{2-}$). Neben der Differenzierung über ihre Stöchiometrien lassen sich Titanoxide anhand ihrer Morphologie und Kristallstruktur unterscheiden. Dabei existiert Titandioxid in den Modifikationen Rutil, Brookit, Anatas, amorph, in absteigender Ordnung hinsichtlich ihrer thermodynamischen Stabilität [61,62].

Die Titanoberfläche stellt die Grenzfläche zur Umwelt dar und ist Bindungspartner bei der Adhäsion mit anderen Stoffen. Seiner Stöchiometrie kommt in diesem Kontext hohe Bedeutung zu: unter normalen Umgebungsparametern ist Titandioxid oberflächlich mit Hydroxylgruppen (OH^-) gesäumt, die wesentlich Einfluss nehmen auf die Adhäsionseigenschaften von Bindungen mit organischen Systemen wie Klebstoffen und Matrixsystemen von Faserverbunden [63,64]. In ternären Systemen können weitere Oxide auftreten, die sich unter bestimmten Voraussetzungen stabiler zeigen, als die beschriebenen Titanoxide [65]. Im vorliegenden Fall der β -Titanlegierung können sich bspw. $\alpha-Al_2O_3$ -Deckschichten bilden, die aber in der Praxis bei niedrigen Aluminiumkonzentrationen wie 3 Ma% häufig nicht auftreten [57]. Im Grundsatz konnte Schutz [66] bei eingehender Untersuchung des Korrosionsverhaltens von höher legiertem β -Titan keine relevanten Defizite dokumentieren hinsichtlich Stabilität und passivierender Wirkung der TiO_2 -Deckschicht im Vergleich zu umfassend diskutierten α -/ $(\alpha+\beta)$ -Legierungen [56,57]. So wurde lediglich eine erhöhte Oxidationsrate bei Einsatztemperaturen von $T > 600$ °C für hohe Legierungszusätze von Zn, Zr und V (Ti-15-3) ermittelt.

Die Grenzflächenbetrachtung von TiO_2 und seiner unmittelbaren Umgebung ist im Zusammenhang dieser Arbeit von Bedeutung bei der Existenz eines elektrolytischen Mediums. Primär abhängig von der Normalpotentialkombination der Bindungspartner kann galvanische Korrosion auftreten, dessen Prozesse in Abschnitt 2.2.2 gesondert beschrieben sind.

2.1.4 Austenitische Chrom-Nickel-Stähle und die Legierung X5CrNi18-10

Neben Legierungen mit martensitischem und ferritischem Gefüge stellen Austenite den überwiegenden Teil der Stähle mit hoher Korrosionsbeständigkeit dar. Die Legierung X5CrNi18-10 (Werkstoffnummer 1.4301) mit 0,05 % C, 18 % Cr und 10 % Ni ist die Bekannteste unter ihnen. Seine große Bedeutung korreliert mit dem geringsten notwendigen Anteil an den teuren Legierungszusätzen Chrom und Nickel zur Sicherstellung eines zuverlässigen austenitischen Gefüges, qualitativ dargestellt in Abbildung 2-5 [67,68].

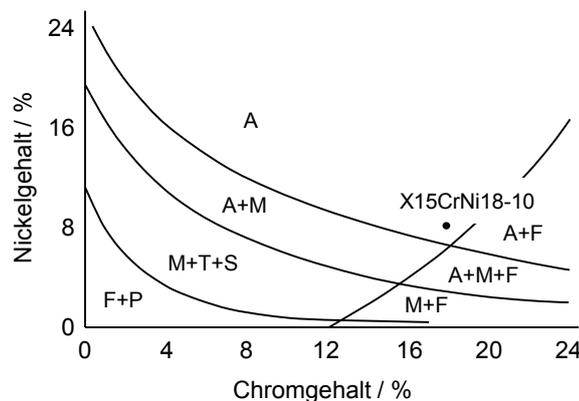


Abbildung 2-5: Gefügeschaubild von Cr-Ni-Stählen nach Maurer mit einem Kohlenstoffgehalt von $c_c \approx 0,2\%$ nach dem Abschrecken von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser [67] mit qualitativer Positionierung der Legierung X15CrNi18-10 (A – Austenit, F – Ferrit, M – Martensit, P – Perlit, S – Sorbit, T – Troosit)

Mit Rücksicht auf die in dieser Arbeit betrachteten, durch Stanzbiegen hergestellten Verstärkungselemente sind drei wesentliche Charakteristika dieses Edelstahl von Bedeutung. So erlaubt seine hohe Umform- und gute Verarbeitbarkeit Prozesssicherheit bei den lokal hohen Umformgraden in der Biegung. Die Streckgrenze der austenitischen Cr-Ni-Stähle ist dabei mit $R_{p0,2} \approx 200\text{ MPa}$ recht niedrig, die Zugfestigkeit jedoch hoch im Bereich $500\text{ MPa} \leq R_m \leq 950\text{ MPa}$. Dort drückt sich ihre große Kaltverfestigbarkeit aus, die einhergeht mit einer Reduzierung der Korrosionsbeständigkeit, wie üblich bei energiereichen „Gefügestörungen“. Wichtige mechanische und physikalische Eigenschaften der Legierung X15CrNi18-10 sind in Abgrenzung zu der alternativ verwendeten Titan β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Tabelle 2-4 zu entnehmen.

Tabelle 2-4: Zusammenfassung wesentlicher mechanischer und physikalischer Materialeigenschaften der verwendeten Edelstahl- bzw. Titanlegierung (α im Bereich von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$) [69,70]

Werkstoff	$R_{p0,2}$ / MPa	R_m / MPa	A / %	E / GPa	α / 10^{-6}K^{-1}
X5CrNi18-10	360	700	50	200	16,5
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	1100	1190	11	107	9

Auffällig und für die Integration der Verstärkungselemente in das Faserverbundlaminate relevant ist der (gegenüber dem Titan) hohe Wärmeausdehnungskoeffizient α . Seine Größe ist unmittelbar verbunden mit der Ausbildung thermisch induzierter Eigenspannungen (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Wesentliches Merkmal korrosionsbeständiger Cr-Ni-Stähle ist ein hoher Chromgehalt von $c_{Cr} = 12\%$. So bildet sich an der Oberfläche eine submikroskopische ($t \leq 50\text{ nm}$), passivierend wirkende und die chemische Beständigkeit erhöhende Deckschicht aus Chromoxid aus [68].

2.1.5 Chromoxide

Zur Vermeidung von Korrosionsschäden trägt primär die Affinität unedler Metalle wie Fe, Cr, Al, Ti zum Sauerstoff bei. Die Effektivität der sich ausbildenden Passivschicht (s.o.) ist dabei abhängig einerseits von der Legierung und der daraus resultierenden Position in der praktischen galvanischen Spannungsreihe (vgl. Tabelle 2-6). Stahllegierungen mit Konzentrationen von $c_{Cr} \geq 18\%$ und $c_{Ni} = 8\%$ sind nicht nur in wässrigen Lösungen, sondern auch in verschärft korrosiver Umgebung beständig und daher von hoher Relevanz für u.a. die chemische Industrie. Im Bereich von $15\% \leq c_{Cr} \leq 30\%$ ist das an der Oberfläche ausgebildete Oxid ein Mischoxid $(Cr,Fe)_2O_3$, das eine darunterliegende Schicht mit Verarmung an Chrom abdeckt. Die Oxidationsgeschwindigkeit folgt dem parabolischen Verlauf der Zunderkonstante in Abhängigkeit des Chromgehalts und die in dieser Arbeit verwendete Legierung mit $c_{Cr} = 18\%$ liegt nahe dem Minimum [68,71].

Grundsätzlich führt das verringerte Reaktionsvermögen der passiven Deckschicht zu einer Einschränkung einerseits der Ausbildung zwischenmolekularer Bindungen als auch des Potentials der Oberfläche für Chemiesorption zum anderen. Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit einer Klebung mit korrosionsbeständigen Stählen leiten sich direkt aus dem Entwicklungsziel für diese Legierungen ab. So ist die Beständigkeit gegenüber feuchtwarmem Klima der Fügeartikelwerkstoffe auch durch die Klebung zu gewährleisten. Warmaushärtende Einkomponenten-Epoxidharzklebstoffe sind in dieser Hinsicht kaltaushärtenden Zweikomponentensystemen aufgrund ihrer höheren Glasübergangstemperatur überlegen [72]. Ohne weitere Beschichtung, Strukturierung oder chemischer Änderung der Oberfläche schließlich bildet die Grenzfläche zwischen Oxid und Klebstoff die nicht beständige Schwachstelle in der Klebung. Insbesondere für mechanisch bearbeitete Oberflächen zeigen sich nach Feuchtigkeitseinwirkung stark reduzierte Festigkeitswerte [73,74].

2.2 Kleben von Hybridverbindungen

2.2.1 Klebetechnik

Vor- und Nachteile von Klebeverbindungen

Als alternative und ergänzende Technologie zu mechanischen Fügeverfahren kommt der Klebung in strukturellen Verbindungen voneinander abweichender Werkstoffe eine wesentliche Bedeutung zu. Insbesondere dünnwandige Strukturen mit definierten Lastpfaden sind dabei prädestiniert für die Applizierung von Klebstoffen im Verbindungsbereich [75]. Auftretende Kräfte werden über die gesamte Fügefläche geleitet und für mechanisches Fügen typische Spannungsspitzen treten nicht auf; das Ermüdungs-, Vibrations- und Dämpfungsverhalten der Struktur lässt sich dadurch optimieren. Zudem ist der Masseneintrag in die Verbindung durch zusätzliche Elemente wie Nieten oder Bolzen deutlich größer als die äquivalent nötige Klebstoffmenge. Grundsätzlich lassen sich somit Gewicht und Kosten einsparen. Weiterhin wirkt die Klebstoffschicht galvanischer Korrosion durch ihre isolierende Wirkung bei dem Fügen von Fügepartnern aus unterschiedlichen Werkstoffen entgegen. Auch die Verbindungssteifigkeit ist c.p. höher, da der Kraftfluss über die gesamte Fügefläche verteilt vorliegt (s.o.).

Dem gegenüber stehen Nachteile, die bei dem Design und der Herstellung von Klebeverbindungen zu berücksichtigen sind. So ist die Oberflächenvorbehandlung entscheidend für das Bruchverhalten, d.h. für die Haltbarkeit dieser nichtlösbaren Verbindung. Oft sind die nötigen Bedingungen bspw. bei Reparaturen nicht oder nur kosten- und zeitintensiv vorzuhalten. Zuverlässige zerstörungsfreie Prüfverfahren zur Bewertung der Festigkeit von Klebungen existieren

bisher nicht. In Kombination mit dem Degradierungsverhalten bei erhöhten Temperaturen und unter Medieneinfluss ist die Tragfähigkeit der adhäsiven Verbindung in Abhängigkeit seiner Lebensdauer nicht verlässlich zu bestimmen [75,76].

Klassische Adhäsionsmodelle

Adhäsion bezeichnet das Klebeverbindungen zugrunde liegende Phänomen des makroskopisch zweidimensionalen Aneinanderhaftens artgleicher oder artfremder Substanzen. Adhäsions- und Kohäsionsbindungskräfte bestimmen die Verbindungsfestigkeit, wobei Erstgenannte zwischen Fügepartner und Klebeschicht und Letztgenannte innerhalb der Klebeschicht wirken [74,77]. Die Beschreibung dieser Kräfte leistet eine Vielzahl von Adhäsionsmodellen, unter denen insbesondere das mechanische und das chemische Adhäsionsmodell kontrovers diskutiert werden [21,74,77-80]. Abbildung 2-6 stellt die klassischen Theorien in einer Übersicht dar.

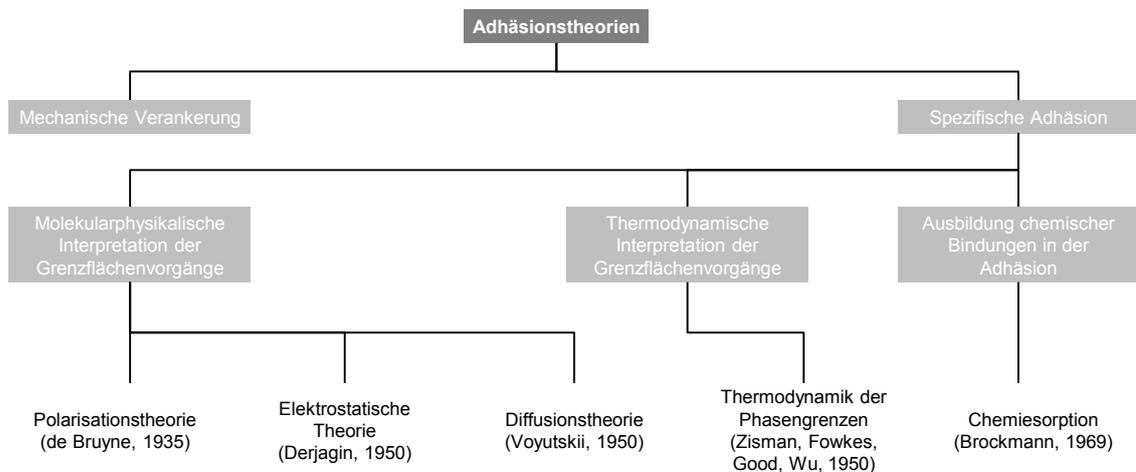


Abbildung 2-6: Übersicht der Adhäsionstheorien [74,77,78]

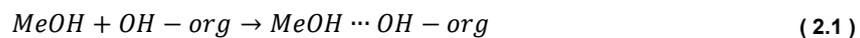
Das mechanische Adhäsionsmodell basiert auf Poren, Kapillaren und Hinterschneidungen, die durch geeignete Oberflächenvorbereitungsverfahren erzeugt werden und die formschlüssige Verankerung von Klebstoff und Substrat ermöglichen [74]. Eine dreidimensionale Topografie auf der Substratoberfläche erwirkt dabei die Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und der quantitativen Erhöhung reaktiver Stellen an den Strukturen verschiedener Größenordnungen. Unter der Voraussetzung ausreichend niedriger Viskosität und in Abhängigkeit der Strukturmorphologie, füllt das Adhäsiv aufgrund von Kapillarwirkung Vertiefungen und Hinterschneidungen auf und verhindert das Abgleiten von Schichten bei Beanspruchung der Verbindung orthogonal oder parallel zur Grenzflächenschicht [74,77]. Die Dimensionen der Oberflächentopographie reichen dabei von gering ausgeprägten Makro- und Mikrostrukturierungen bis hin zu fein nanostrukturierten Oberflächen (siehe Tabelle 2-5).

Tabelle 2-5: Gruppen der Oberflächentopographien [21,81-83]

Gruppe	Größenordnung / μm	Beschreibung
1	> 1 0,1 – 1	Makrostruktur, gering ausgeprägt Mikrostruktur, gering ausgeprägt
2	> 1	Makrostruktur, gleichmäßig ausgeprägt
3	0,1 – 1	Mikrostruktur, gleichmäßig ausgeprägt
4	< 0,1	Nanostruktur, gleichmäßig ausgeprägt

Kurtovic [21] hat gezeigt, dass Modifizierungen der Oberflächentopographie <100 nm (Gruppe 4) zu erheblichen Verbesserungen der Verbindungseigenschaften führen und der Ansatz des mechanischen Adhäsionsmodells entgegen der Ansicht von Brockmann [78] durchaus einen wesentlichen Beitrag zur Erklärung dieser Korrelation leistet.

Teil der spezifischen Adhäsionstheorie ist nach Brockmann [77] die chemische Adsorption. Auch als Chemiesorption bezeichnet, beschreibt der Prozess die irreversible Sorption von Klebstoffmolekülen an der Substratoberfläche. Bei dem als Hauptvalenzbindung zu den Oberflächenatomen anzusehenden Bindungszustand werden hohe Bindungskräfte mit Bindungsenergien von ca. 50 – 500 kJ/mol erreicht [74]. Sekundäre, auf molekularphysikalischen Vorstellungen der Grenzflächenvorgänge basierende Bindungen (bspw. Dipole) lassen dagegen max. 50 kJ/mol zu [84]. An der Grenzfläche zwischen Metall bzw. Metalloxid und Luft sind häufig OH-Gruppen nachweisbar, mit denen eine organische Beschichtung (OH-org) in Reaktion treten kann [85].



Im Fall von Kohäsionsbrüchen liegen die hohen Festigkeitswerte der Grenzschicht über denen der Klebschichtfestigkeit, die jedoch nicht auf die gesamte Klebung übertragbar sind. Ihre Bindungskräfte reichen nur begrenzt in die Klebschicht hinein und verlagern den schwächsten Punkt der Verbindung in die angrenzenden Molekularschichten. Demnach treten dort (weak boundary layer) grenzflächennahe Kohäsionsbrüche bei partieller chemischer Adsorption auf [74,86]. Vollständige Chemiesorption führt zu einer Verlagerung der durch zwischenmolekulare Kräfte geprägten schwachen Schicht in die Klebschicht [74].

Weitere Modelle beruhen auf der Gleichgewichtsbetrachtung von Phasengrenzflächenspannungen des Systems Klebstoff / Substrat / Umgebungsmedium (Thermodynamik der Phasengrenzen [74,77,87-90]), der Bildung von permanenten oder oszillierenden Dipolen (physikalische Bindung nach der Polarisierungstheorie [78,91]) und der Diffusion von Makromolekülen aus dem Klebstoff in den Substratwerkstoff (Diffusionstheorie [74,78,87,92]).

Zur Diskussion des vorliegenden Anwendungsfalls sind diese Mechanismen jedoch nur eingeschränkt geeignet. So existieren aufgrund chemisch-physikalischer Wechselwirkungen keine reinen Phasengrenzen [78]. Weiterhin erzeugen physikalische Bindungen gemäß der Polarisierungstheorie nicht ausreichend hohe Kräfte und sind partiell instabil unter Einfluss hochpolarer Stoffe wie Wasser. Sie können daher sehr gute, wasserbeständige Adhäsionseigenschaften nicht beschreiben [78,97]. Da Kunststoff-Makromoleküle des Klebstoffs nicht in den Metallsubstratwerkstoff diffundieren können, entfällt zudem die Diffusionstheorie als Erklärungsansatz für die Adhäsion zwischen einem polymeren Klebstoff und den metallischen z-Verstärkungen [74].

Klebstoffe

Klebstoffe werden zur adhäsiven Verbindung zweier artgleicher oder -fremder Fügepartner genutzt und müssen dazu zwei Voraussetzungen erfüllen: Eine hohe molekulare Beweglichkeit des Klebstoffs ermöglicht seine Anpassung an die Topografie der starren Fügepartneroberflächen bis in den Nanometerbereich und somit einen Stoffschluss des Klebstoffs mit der Substratphase. Wird die Verbindung nach dem Fügeprozess belastet, muss der Klebstoff zur Übertragung von Zug-, Scher- und Schälkräften hingegen eine geringe molekulare Beweglichkeit aufweisen [77].

Abbildung 2-7 zeigt eine schematische Darstellung der in der Literatur diskutierten Vielzahl von Klebstoffsystemen mit unterschiedlichen Verarbeitungseigenschaften sowie Festigkeits- und Beständigkeitseigenschaften [77,78].

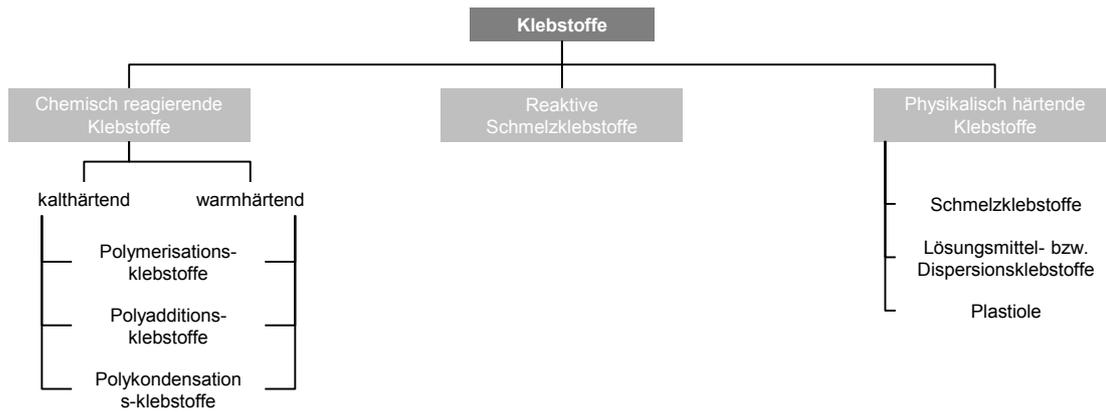


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der verschiedenen Klebstoffsysteme anhand ihres Aushärtemechanismus [77,78]

Strukturelle Klebeverbindungen in der Luftfahrtindustrie werden vorwiegend unter Verwendung chemisch reagierender, warmhärtender Systeme hergestellt. Für die Untersuchungen im Kontext dieser Arbeit findet aufgrund der Kompatibilität der chemischen Struktur mit jener des Matrixwerkstoffs ausschließlich ein Einkomponenten-Klebstoffsystem auf Epoxidharzbasis Verwendung. Reaktive Schmelzklebstoffe und physikalisch härtende Klebstoffe sind daher im Folgenden nicht näher beschrieben.

Die Substanzen der großen Gruppe der reaktiven Klebstoffsysteme sind niedermolekular, daher fließfähig oder niedrigviskos und enthalten reaktive chemische Gruppen, die miteinander reagieren können. Diese Reaktion führt zu polymeren Stoffen hoher Molekularmasse und hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit [74]. Im Vergleich zu Mehrkomponentenklebstoffen sind Einkomponentensysteme in der Verarbeitung einfacher handhabbar, benötigen zur Aushärtung jedoch meistens Wärmezufuhr. Warmhärtende Systeme erfordern im Aushärtungsprozess häufig Temperaturen zwischen 60 °C und 180 °C und ermöglichen gegenüber kalthärtenden Systemen potentiell höhere Klebefestigkeiten.

Epoxidharze dienen u.a. als Basisharze und bilden bei ihrer Vernetzung bzw. Härtung OH-Gruppen aus, die bei der Klebstoffverbindung mit der Substratoberfläche von hoher Bedeutung sind (s.o.) [19,21,24,74,78,93].

Beständigkeit von Klebeverbindungen

Eine Klebung ist neben mechanischen Beanspruchungen (Zug-/Druck-, Scher- und Schälkräfte) auch chemisch-physikalischen Belastungen durch das umgebende Klima ausgesetzt (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Relevant ist insbesondere die Ermittlung des zeitabhängigen Verhaltens der Klebung bei mechanischer und chemisch-physikalischer Belastung, da unter diesen Randbedingungen sowohl Klebstoff- als auch Grenzflächeneigenschaften von der Zeit abhängig sind [74].

So leistet die Diffusion von Wasser aus der Umgebung in die Klebschicht den größten Beitrag zur Degradation der Klebeeigenschaften [87,94]. Für Stahlklebungen unter Verwendung eines Epoxidklebstoffsystems ist die Abnahme der Klebefestigkeit nach Auslagerung unter hydrothermalen Bedingungen bzw. in Wasser Abbildung 2-8 zu entnehmen [95].

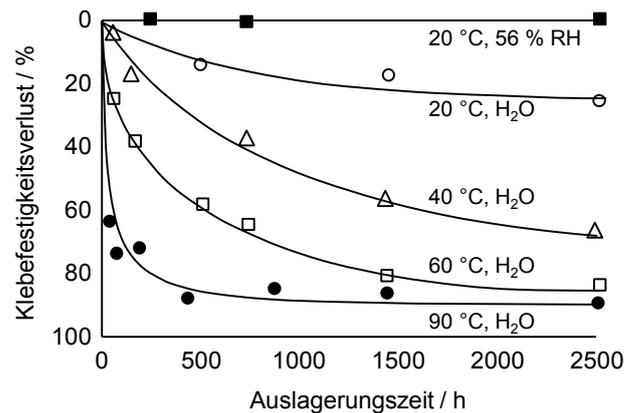


Abbildung 2-8: Abnahme der Klebefestigkeit eines Epoxidklebstoffsystems nach Auslagerung unter hydrothermalen Bedingungen und in Wasser [95]

Aufgrund des hohen Dipolmoments und der geringen Größe des Wassermoleküls findet ein Transport des Wassers an die Grenzflächen der Klebung statt, wobei eine anliegende mechanische Belastung den Schädigungsvorgang beschleunigt [87,94]. Sowohl Diffusionsprozesse als auch Kapillarkräfte können ursächlich sein für diesen Schädigungsmechanismus. Ihr Auftreten ist unabhängig voneinander, d.h. sie können getrennt, aber auch in Kombination wirken. Während der Diffusion findet ein Konzentrationsausgleich zweier Phasen statt, dessen Thermodynamik theoretisch durch die Fick'schen Gesetze beschrieben wird. Unter der Voraussetzung konstanten Drucks und konstanter Temperatur gilt die Beziehung zwischen Diffusionsstrom j und abnehmender Konzentration dc pro Strecke dx [87]:

$$j = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.2)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist materialabhängig und kann für Faserverbundverbindungen aus Epoxidsystemen (Klebstoff und Matrixwerkstoff) für diverse Umgebungsbedingungen [69] entnommen werden.

Wasser kann weiterhin durch Kapillarkräfte aufgrund von Rissen, Poren oder Spalten in die Klebeschicht migrieren und zu einer Schädigung der Klebung führen. Hohe Kapillardrücke begründen die hohe Geschwindigkeit dieses Migrationsvorgangs [74].

An der Klebstoff-Substrat-Grenzfläche können unter Wassereinwirkung chemisch-physikalische Reaktionen stattfinden. Bei der sogenannten Konkurrenzadsorption zwischen funktionellen Gruppen des Klebstoffs und den Wassermolekülen (relative Kleinheit, großes Dipolmoment) führt an der Oxidoberfläche adsorbiertes Wasser zu einer partiellen Trennung von Klebstoffbindungen; eine Haftminderung ist die Folge [74,87,97].

Zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von Klebungen mit metallischem Substrat kann mittels Oberflächenbehandlung die Oberflächenchemie des Fügepartners in der Art verändert werden, dass sich vorzugsweise kovalente, primäre Bindungen zwischen Klebstoff und Metalloxid ausbilden. Für sandgestrahlte Oberflächen wurden sekundäre Bindungen (bspw. Van-der-Waals Bindungen) in der Grenzschicht zu einem Epoxidklebstoff nachgewiesen [98], die unter hydrothermalen Bedingungen instabil und anfällig für Konkurrenzadsorption mit Wasser sind. Lewis et al. [99] zeigen die Stabilisierungsmöglichkeit der Grenzfläche einer Aluminiumklebung durch Ausbildung von chemischen Bindungen auf, die gegen das Dipolmoment des Wassermoleküls bestehen. Oberflächenbehandlungen von Titanfügepartnern, die zu der Ausbildung einer porösen Oxidschicht führen, konnten die Langzeitbeständigkeit von Klebeverbindungen in feucht warmem Klima verbessern [18,100,101]. Zum einen kann der Klebstoff in die Kavitäten an der Substratoberfläche eindringen und somit eine mechanische Verankerung bei-

der Phasen herstellen [79,103]. Andererseits nimmt die Dichte von kovalenten Bindungen zwischen Klebstoff und Fügepartner mit der Vergrößerung der reaktiven Fläche zu [104].

Neben den Feuchtigkeitseinflüssen auf die Klebstoff-Substrat-Grenzfläche kann Feuchtigkeit reversible und irreversible Effekte bzgl. der Klebeschicht hervorrufen.

- Plastifizierung (reversibel), Quellung
- Hydrolyse
- Ausbildung von Rissen

Diffundiert Wasser in den Klebstoff, können Plastifizierungs- und Quellvorgänge die Eigenschaften der Klebeschicht beeinflussen. Der Plastifizierungseffekt führt zu einer Reduzierung der Glasübergangstemperatur T_g , ermöglicht jedoch aufgrund seiner Reversibilität bei Trocknung die Herstellung des ursprünglichen Eigenschaftsprofils [105].

Nach dem Modell von Cognard [106] bewirkt die Diffusion von Wasser weiterhin eine Anlagerung von Wassermolekülen an polare Bereiche der polymeren Klebeschicht. In der Folge kondensiert das Wasser bei einer ausreichend hohen Feuchtigkeitskonzentration in grenzschichtnahe Poren. Hohe osmotische Drücke können dabei Quellvorgänge und in Konsequenz Delaminationen in der Klebeschicht hervorrufen.

In Klebstoffen sind insbesondere Estergruppen anfällig für Hydrolyse. Ein hoher pH-Wert und Wasser können in Kombination eine Hydrolyse der Estergruppen initiieren, was für den Fall einer möglichen Kettenspaltung die Klebstofffestigkeit herabsetzt [107].

Unter statischer Mode I Beanspruchung (siehe Abschnitt 2.4) lassen sich bruchmechanische Effekte an der Klebung nachweisen. Im Anrissbereich und an der Grenzfläche zwischen Klebstoff- und Substratphase findet den Untersuchungen von Bascom [108] folgend Rissinitiierung bzw. -fortschritt statt.

Bruchverhalten von Klebeverbindungen

Unabhängig von Substratwerkstoff und Klebstoff wird zur Beschreibung der Bruchursachen von Klebungen nach DIN EN ISO 10356 zwischen den in Abbildung 2-9 dargestellten Brucharten unterschieden [74].

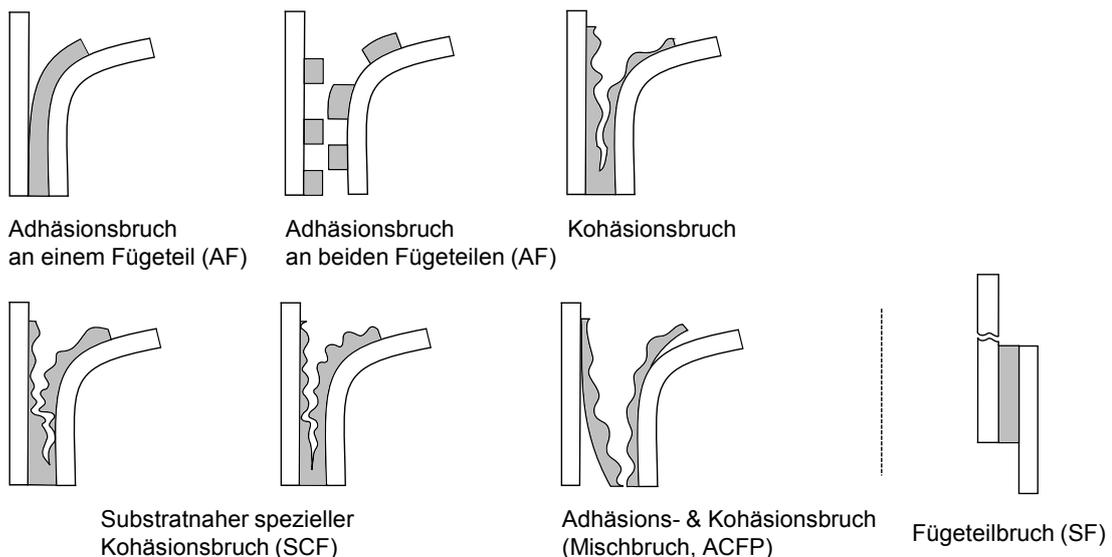


Abbildung 2-9: Brucharten von Klebungen nach DIN EN ISO 10356 [74]

Sind weder auf dem Fügepartner Klebschichtreste noch an der Klebschicht Fügepartnerreste nachweisbar, liegt ein reiner Adhäsionsbruch vor. In ausführlichen Untersuchungen wurden Klebschichtpolymeranteile auf dem Fügepart nachgewiesen; makroskopisch adhäsives Bruchverhalten liegt demnach mikroskopisch nicht in idealisierter Form vor [97,109]. Bickermann [110] bewertet die Möglichkeit der Trennung exakt zwischen den Atom- bzw. Moleküllagen der beteiligten Phasen als äußerst unwahrscheinlich. Demnach tritt kohäsives Versagen in einer extrem dünnen Schicht zwischen Klebstoff und Substratoberfläche, der „weak boundary layer“ auf (s.o., [86]). Folgende Gründe für die Existenz dieser Schicht werden diskutiert:

- Nebenvalenzkräfte, wirkend im Bereich parallel angeordneter Fadenmoleküle.
- Gaseinschlüsse im Grenzschichtbereich.
- Strukturell unterschiedliche Ausbildung des Polymers im Grenzschichtbereich, verglichen mit der Klebschichtmitte.
- Bildung von chemisorptiven Bindungen im Grenzschichtbereich (s.o.) [86], wodurch dazu benötigte reaktive Gruppen nur noch in reduzierter Konzentration vorliegen und die Vernetzungsfähigkeit der Klebstoffmoleküle mit nachfolgenden Molekülen einschränken.
- Inhomogene Bereiche der Polymerstruktur im Grenzschichtbereich aufgrund chemischer Reaktionen zwischen Oxid- und/oder Hydroxidschichten des metallischen Substrats und den Klebstoffmolekülen.

Der Bruch verläuft annähernd in der Entfernung der chemisorbierten Schichten in die Klebschicht hineinreichend. Dieser Schwachstellenbereich wird nach Habenicht [74] in besonderer Weise durch die Morphologie der Oberfläche beeinflusst.

Klebschichten versagen in Abhängigkeit des vorliegenden Spannungszustands sowie des Vernetzungszustands und der Morphologie der Polymere. Unabhängig vom möglichen Verlauf des Kohäsionsbruchs (spröde oder zäh), findet das Versagen im Klebstoff statt und die Verbindung zwischen Substrat und Klebeschicht bleibt im Gegensatz zum Adhäsionsbruch intakt. Liegen Informationen über Klebungen vor, wie bspw. ihre Lebensdauer und Alterung, so sind auf der Grundlage von mathematischen Zusammenhängen Lebensdauerprognosen von geklebten Verbindungen möglich. Dies begründet die Notwendigkeit kohäsiven Versagens zur Bauteilauslegung [74].

2.2.2 Galvanische Korrosion

Steigende Anforderungen an die spezifische Festigkeit von Strukturen haben das Erfordernis eines Materialmix hervorgebracht, um ihre beabsichtigte Leistungsfähigkeit zu erreichen. Häufig sieht man sich den Herausforderungen von Degradationserscheinungen der verwendeten Werkstoffe ausgesetzt, verursacht durch den Prozess der galvanischen Korrosion [111]. Stehen ein Metall und ein leitender Werkstoff durch ein Elektrolyt in elektrischem Kontakt zueinander, so ergibt sich eine Potentialdifferenz und damit ein Stromfluss. Dieser ist derart gerichtet, dass der unedlere, anodische Werkstoff korrodiert und der edlere, kathodische Korrosionspartner vom Prozess unberührt bleibt. In Abhängigkeit der Potentialdifferenz zueinander, des vorliegenden Elektrolyten und der ausgesetzten Flächen der Werkstoffe ergibt sich die Angriffsrate bzgl. der Anode. In der elektrochemischen Spannungsreihe wird die relative Tendenz eines Werkstoffs zur galvanischen Korrosion angegeben, in der Regel gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Dabei steigt die Tendenz des anodischen Materials zur Korrosion mit zunehmendem Abstand der Werkstoffe zueinander auf der Spannungsreihe [112,113].

Kohlenstofffaserverbundwerkstoffe in Kontakt mit Aluminiumlegierungen sind ein Beispiel für galvanische Korrosion zwischen einem leitenden Nichtmetall und einer Legierung. Geraten die Fasern des Verbundes in direkten Kontakt mit dem Aluminium in elektrolytischer Umgebung, so korrodiert das Aluminium als unedlerer, anodischer Werkstoff. Das Potential hängt neben der

Metallauflösung und der kathodischen Anreicherung auch von kinetischen Faktoren wie dem Spannungsabfall an Widerständen bspw. durch Oxidschichten ab. Dieses sog. freie Korrosionspotential des Materials wird gleich der elektrochemischen Spannungsreihe in Abhängigkeit des Elektrolyten üblicherweise gegenüber der Normalwasserstoffelektrode aufgetragen und als praktische elektrochemische Spannungsreihe bezeichnet. Tabelle 2-6 zeigt entsprechende Werte u.a. der für die betrachtete Anwendung relevanten Titan- und Edelstahllegierungen [113,114].

Tabelle 2-6: Praktische elektrochemische Spannungsreihe für ausgewählte Materialien gegenüber der Normalwasserstoffelektrode in Salzwasser, in Anlehnung an [114]

Material	Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode / V
Magnesium	-1,68 – -1,6
Aluminiumlegierungen	-1 – -0,78
Edelstahl; Güten 302, 304	-0,12 – -0,02
Titanlegierungen	-0,12 – -0,02
Gold, Platin	0,08 – 0,2
Graphit	0,2 – 0,35

Die wenige Nanometer dünne und dichte, passivierende Oxidschicht des Titans (und des Edelstahls) [56,57,66] schützt das Metall weiterhin durch ihre isolierende Wirkung vor anodischer Korrosion. Quantitativ wirkt sich diese Eigenschaft im Vergleich des Potentials mit jenem von Aluminiumlegierungen aus, deren Differenz zu Graphit (Kohlenstofffaser) mit max. -1,35 V gegenüber -0,47 V deutlich größer ist. Werkstoffkombinationen zwischen CFK und Titanlegierungen finden daher zunehmend Einsatz im Flugzeugbau, einhergehend mit Herausforderungen bspw. in der spanenden Verarbeitung [115] und in der Vorbehandlung zur klebtechnischen Verbindung (siehe auch Abschnitt 2.3). Neben weitgehender galvanischer Neutralität zueinander wirken dabei auch ihre ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten als Treiber zur Verwendung von Titan in CFK-Hybridstrukturen.

2.2.3 Thermische Ausdehnung

Temperaturunterschiede führen bei Strukturen aus Werkstoffen mit voneinander abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. coefficient of thermal expansion, CTE) und Steifigkeiten zu thermisch induzierten Eigenspannungen. Faserverbundstrukturen sind dabei nicht nur im Betrieb Temperaturänderungen ausgesetzt, sondern bereits bei der Fertigung. Das für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendete Prepreg M21/T800S (siehe Abschnitt 2.1.1) vernetzt im Autoklav bei max. 180°C [26] und aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (s.o.) longitudinal und transversal zur Faserrichtung bilden sich bei Abkühlung Eigenspannungen im Laminat aus. Dieses Phänomen zeigt sich gleichermaßen für integriert gefertigte Hybridverbunde aus CFK-Laminat und Metallen, wobei unter Verwendung insbesondere von UD-Laminaten Druckeigenspannung in Faserrichtung im CFK-Laminat und Zugspannungen im metallischen Fügepartner entstehen. Abbildung 2-10 ist eine Übersicht dilatometrisch ermittelter CTE der Edelstahllegierung X5CrNi18-10 [69] und der Titanlegierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al [116] und den entsprechenden aus [27] entnommenen Daten für das Prepreg M21/T800S zu entnehmen.

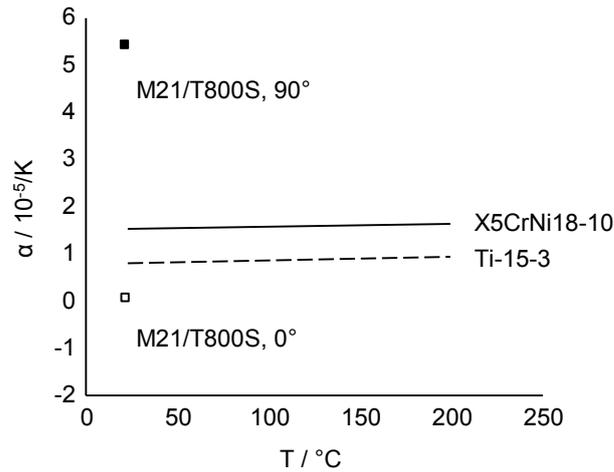


Abbildung 2-10: Dilatometrisch bestimmte Wärmeausdehnungskoeffizienten für die Edelstahl- und Titanlegierungen X5CrNi18-10 bzw. Ti-15-3, jeweils transversal zur Walzrichtung [69,116] und Einordnung der gemittelten Daten ($-54^{\circ}\text{C} < T < 151^{\circ}\text{C}$) bei RT für das Prepreg M21/T800S longitudinal (0°) und transversal (90°) zur Faserrichtung [27]

Im Bereich von -50°C bis 200°C folgen die CTE sowohl der Metalle als auch des Harzsystems einem linearen Verlauf. Für das epoxidharzbasierte Prepregsystem IMS65/MTM-44-1 weist Both [116] longitudinal zur Faserrichtung, also in der Orientierung mit faserdominiertem CTE, dem entgegen eine S-förmige Funktion des CTE von der Temperatur nach. Üblicherweise gilt für Kohlenstofffasern: $\alpha_{CF}(RT) < 0$, jedoch in niedrigeren Größenordnungen wie bspw. 10^{-8} für das System M21/T800S.

Die Temperaturdifferenz ΔT ist zur Ermittlung der Spannungsverteilung im Verbund zu beziehen auf die spannungsfreie Temperatur T_0 bzw. auf die relevante Umgebungstemperatur T_E . Zur sinnvollen Wahl von T_0 sind nachfolgend aus der Literatur entnommene Annahmen beschrieben, zusammengestellt nach [116]. In Klammern ist dabei respektive die für das in dieser Arbeit betrachtete Epoxidharz M21 ermittelte T_0 angegeben [26].

$T_0 = T_{cure} (= 180^{\circ}\text{C})$ – der spannungsfreie Zustand liegt bei der auf das Laminat bzw. den Verbund während des Aushärtungszyklus aufgetragenen maximalen Temperatur T_{cure} . Üblicherweise ist der Aushärtungszyklus in der Art abgestimmt, eine hohe Glasübergangstemperatur T_g bei einem möglichst hohen Vernetzungsgrad und somit optimierte thermomechanische Verbundeigenschaften zu erreichen. Epoxidharze weisen in der Regel T_0 in der Umgebung von T_{cure} auf und die Näherung von $T_0 = T_{cure}$ ist meist hinreichend.

$T_0 = T_g (= 203^{\circ}\text{C})$ – Ist T_g wie in diesem Fall durch den Hersteller angegeben, oder lässt sie sich experimentell bestimmen, so wird eine Abschätzung nach $T_0 = T_g$ empfohlen (s.o.). Möglichkeiten zur Bestimmung von T_g existieren bspw. mit der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) oder der dynamischen Differentialkalometrie (engl. differential scanning calometry, DSC).

$T_0 = T_{g,onset} - 20^{\circ}\text{C} (= 175^{\circ}\text{C})$ – Für $T < T_{g,onset}$ ist die Annahme eines linearen Aufbaus von thermisch induzierten Eigenspannungen gültig [117]; $T_{g,onset}$ markiert dabei den Beginn des Glasübergangsbereichs. Mit hinreichender Sicherheit befindet sich $T_0 = T_{g,onset} - 20^{\circ}\text{C}$ im energieelastischen Bereich und der Matrixwerkstoff kann die bei der Abkühlung auftretenden Spannungen aufnehmen und den Kraftfluss weiterleiten zwischen angrenzenden Fasern bzw. Laminaten.

Berechnungen unter Berücksichtigung von Temperaturintervallen $\Delta T = T - T_{g,onset} - 20^{\circ}\text{C}$ zeigen auf, dass nach Abkühlung eines CFK-Kreuzverbundes hohe Spannungen in den 90° -Lagen quer zur Faserlängsrichtung auftreten und die Restfestigkeit signifikant herabsetzen können.

Weiterhin wurde c.p. eine Spannungsüberhöhung um das bis zu Siebenfache für CFK/Stahl-Hybridlamine ermittelt; die Verwendung von Titan führt demnach zur deutlichen Reduzierung auf ca. $\frac{1}{3}$ dieser Werte, u.a. begründet durch die Zusammenhänge in Abbildung 2-10.

2.3 Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Klebeverbindungen

Mit der Oberflächenvorbehandlung werden beim Vorbereiten der Substrate für Klebeverbindungen zwei wesentliche Ziele verfolgt. Einerseits gilt es, Verunreinigungen und Verschmutzungen zu entfernen und somit einen definierten, reproduzierbaren Oberflächenzustand herzustellen. Zum anderen sollen durch eine veränderte Oberflächenmorphologie die Adhäsionseigenschaften signifikant verbessert werden, prioritär mittels chemischer Bindungen und mechanischer Verankerungen zwischen Klebstoff und Substrat. In der Literatur wird zwischen mechanischen, chemischen / elektrochemischen und physikalischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren unterschieden (siehe Abbildung 2-11, [74,77,78,118]):

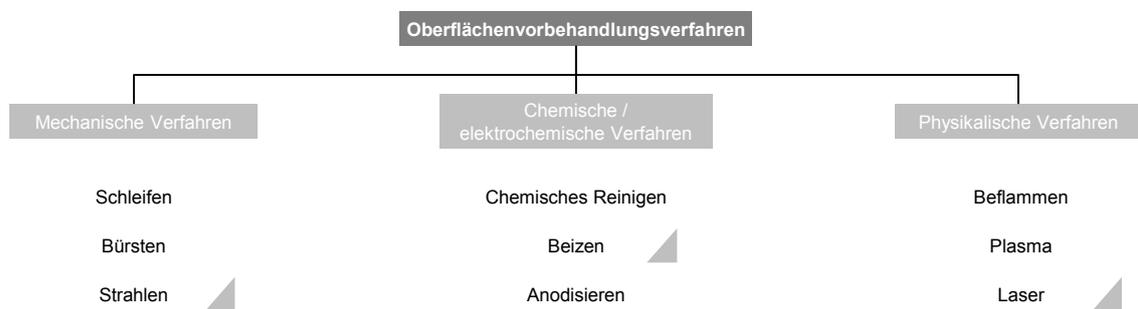


Abbildung 2-11: Gliederung der Oberflächenvorbehandlungsverfahren nach [74,77,78,118]

Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe (siehe Abschnitt 2.1) werden die markierten Verfahren folgend beschrieben. Als Referenz zum Beizen und der Laservorbehandlung dient das Strahlen der jeweils vorliegenden Substratoberflächen.

2.3.1 Mechanische Vorbehandlung

Wie Schleifen und Bürsten, führt der mechanische Werkstoffabtrag von der Fügeiloberfläche zu einem Reinigungseffekt bei gleichzeitiger Vergrößerung der wahren und daher wirksamen Oberfläche durch die Schaffung einer makroskopisch rauen Oxidschicht (siehe 2.2.1, [74,78,87]). Sollen die Klebungen hohen Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit bei gleichzeitiger mechanischer Belastung genügen, sind üblicherweise die fertigungstechnisch aufwendigen chemischen / elektrochemischen Verfahren anzuwenden [74]. Für das Strahlverfahren als einfache Alternative zur Oberflächenvorbehandlung von Titan konnten unter diesen Randbedingungen für Al_2O_3 als Strahlgut die qualitativ hochwertigsten Ergebnisse mit der geringsten Streuung erzielt werden [119].

2.3.2 Chemische Vorbehandlung

Reinigungs- und Entfettungsschritte sind die initialen Prozesse der chemischen Oberflächenvorbehandlung von Substraten für Klebeverbindungen. Durch die chemische Reinigung werden Kontaminationen wie Öle und Fette von der Oberfläche entfernt. In wässrigen Lösungen wirken dazu Tenside, Komplexbildner und Builder, von denen Letztgenannte zu einem kontrollierten chemischen Angriff der natürlichen Oxidschicht führen können [74,85,120,121]. Alternativ ist der Einsatz von organischen Lösemitteln wie Methylethylketon oder Aceton möglich, wobei dazu nur vor einer Behandlung in wässriger Lösung geraten wird; im direkten Vergleich sind Letztgenannte überlegen [122].

Infolge des Fertigungsprozesses entstehen Grenzschichtverformungen auf der Substratoberfläche, die zur Herstellung eines reproduzierbaren, initialen Oberflächenzustands durch Beizprozesse abgetragen werden müssen (siehe Abschnitt 2.3).

Titan kann unter Bildung eines Titanfluoridkomplexes aufgelöst werden. Flusssäurehaltigen Lösungen kommt daher beim Beizen von Titan eine große Bedeutung zu, von denen meist Salpeter-/Flusssäuregemische angewendet werden. Birch [123] hat anhand photoelektrochemischer Untersuchungen nachgewiesen, dass nach dem Beizen mit einer HF/HNO₃-Lösung (5 Vol.-% Flusssäure, 45 Vol.-% Salpetersäure) eine amorphe Oxidschicht vorliegt.

Austenitische Edelstähle mit Chromgehalten größer 15 Gew.-% sind in ähnlicher Weise geeignet für die Vorbehandlung in einer HF/HNO₃-Lösung. Dabei löst die Flusssäure die bestehende Chromoxiddeckschicht auf und der Metallabtrag wird im Oxidationsprozess durch die Flusssäure umgesetzt. In Abhängigkeit der HF-Konzentration ist eine Rate von maximal 2 µm/h möglich, wobei ein Abtrag von mehr als 8 µm selektiven Korngrenzenangriff zur Folge haben kann. Grundlegende Untersuchungen wurden dahingehend von Covino et al. [124] durchgeführt, deren Gegenstand u.a. die Funktion der Lösungsrate von der HNO₃-Konzentration und der Beiztemperatur ist.

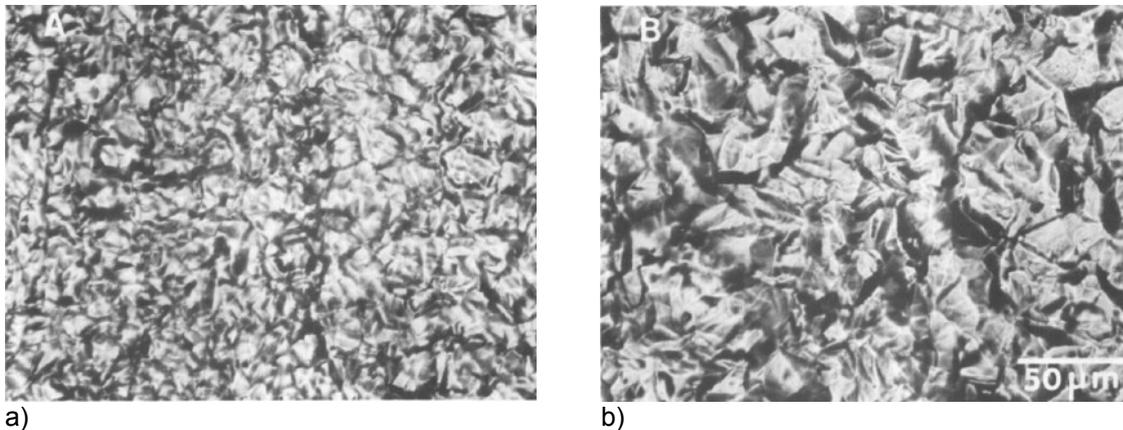


Abbildung 2-12: REM-Aufnahmen einer X5CrNi18-10 Oberfläche nach Vorbehandlung in einer HF/HNO₃-Lösung, a) Übersicht, b) Detail [124]

Turco5578® der Henkel AG & Co. KGaA (Düsseldorf (DE)) ist ein auf Natronlauge basierendes, alternatives Beizverfahren, geeignet für die Vorbehandlung von Titan, Niob und Titanlegierungen [125]. Natriummetasilikat und Diphosphate sind weitere Bestandteile der Beizlösung, die bei erhöhten Temperaturen von 80-95 °C Beizraten zwischen 5 µm/h und 51 µm/h erreicht. An der Titanoberfläche findet untenstehende Reaktion gemäß (2.3) statt.



Ursprünglich als Konditionierungsverfahren entwickelt, lässt sich durch das Beizen mit Turco5578® eine Oxidschicht mit großer Makrorauigkeit und geringer Mikrorauigkeit einstellen. In verschiedenen Untersuchungen, insbesondere zur weit verbreiteten α + β-Legierung Ti-6Al-4V, wurden Oxidschichtdicken von 17,5 nm – 40 nm dokumentiert [18,19,87,100,101,126]. Für die aufgrund der genannten Eigenschaften (Abschnitt 2.1.2) in dieser Arbeit betrachteten β-Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al existieren in diesem Kontext keine umfassenden, oberflächenanalytischen Diskussionen, sodass die in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Oxidstrukturen auch anhand der für α-Legierungen erzielten Morphologien [19,127] zu bewerten ist (Abbildung 2-13).

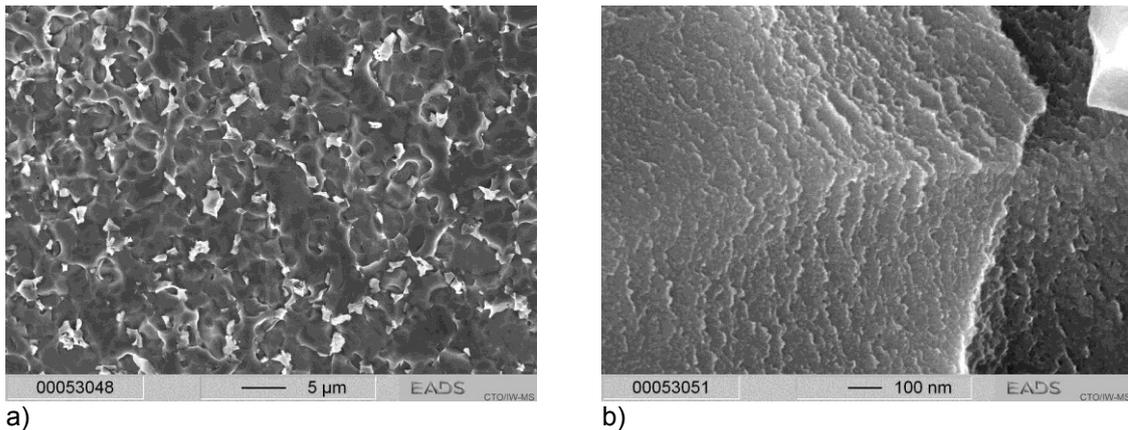


Abbildung 2-13: REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V Oberfläche nach Vorbehandlung mit Turco5578, a) Übersicht, b) Detail [19]

Wichtige Vorbehandlungsverfahren für Titanlegierungen basieren weiterhin auf elektrochemischen Prozessen. Gute Qualitäten hinsichtlich der Kriterien aus Abschnitt 2.2.1 liefern chromatfreie Prozesse wie bspw. das TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren [19,128,129] und das Anodisieren unter Verwendung alkalischer Elektrolyte [130,131]. Es ist jedoch einerseits nachgewiesen, dass die Nanoröhren nur schwach angebunden sind an den Grundwerkstoff und große Sensitivität gegenüber Schälbelastungen aufweisen [19]. Zum anderen sind für das in der Luftfahrt häufig verwendete Ti-6Al-4V entwickelte Badansätze nicht übertragbar auf andere Legierungsgruppen wie die hier diskutierte Titan β -Legierung.

2.3.3 Physikalische Vorbehandlung

Als umweltschonende Alternative zur chemischen / elektrochemischen Oberflächenvorbehandlung von metallischen Substraten zeigen physikalische Verfahren hohe Potentiale auf bzgl. der Schaffung einer klebtechnisch günstigen, offenporigen Oberflächentopographie und einer geeigneten chemischen Struktur der zumeist entstehenden Oxidschichten (vgl. Abschnitt 2.2.1). Neben dem Beflammen und der Plasmabestrahlung trifft dies insbesondere auf die Laservorbehandlung von Oberflächen zu. Gepulste Lasersysteme mit Wellenlängen vom ultravioletten (UV) bis zum infraroten Bereich (IR) und mit Pulslängen von Femtosekunden bis Nanosekunden ermöglichen eine schonende Vorbehandlung von Oberflächen für eine Vielzahl von Anwendungen [21,132-135].

Sowohl die o.g. Effekte der geänderten chemischen Zusammensetzung und Morphologie der Oberfläche [133-135], als auch Reinigungseffekte wie eine verringerte Kohlenstoffkonzentration [135] begründen verbesserte Werte für die Festigkeit von Klebeverbindungen mit Substratwerkstoffen aus Stahl (bei einer Wellenlänge von 248 nm, 308 nm und 1064 nm) bzw. Aluminium (1064 nm).

Einflussfaktoren wie Abtastrate, Wellenlänge, Bearbeitungsgeschwindigkeit, Linienabstand, Stromstärke und Frequenz steuern Tiefe und Weite, d.h. die Dimension der erzeugten Struktur und gleichsam ihre geometrische Erscheinung [21]. Verbesserte Klebefestigkeiten resultieren demnach aus der Vergrößerung der wirksamen Oberfläche für zusätzliche chemische Wechselwirkungen zwischen Klebstoff- und Substratphase, unterstützt durch einen höheren Anteil an Titanoxid auf der Oberfläche [132,136,137]. Am Beispiel der α -Legierung Ti-6Al-4V konstatiert Kurtovic [21], dass zudem nanoskalierte Kavitäten der erschaffenen Morphologie adhäsionstheoretisch dem mechanischen Modell folgend zu einer erhöhten Klebefestigkeit führen (Abbildung 2-14).

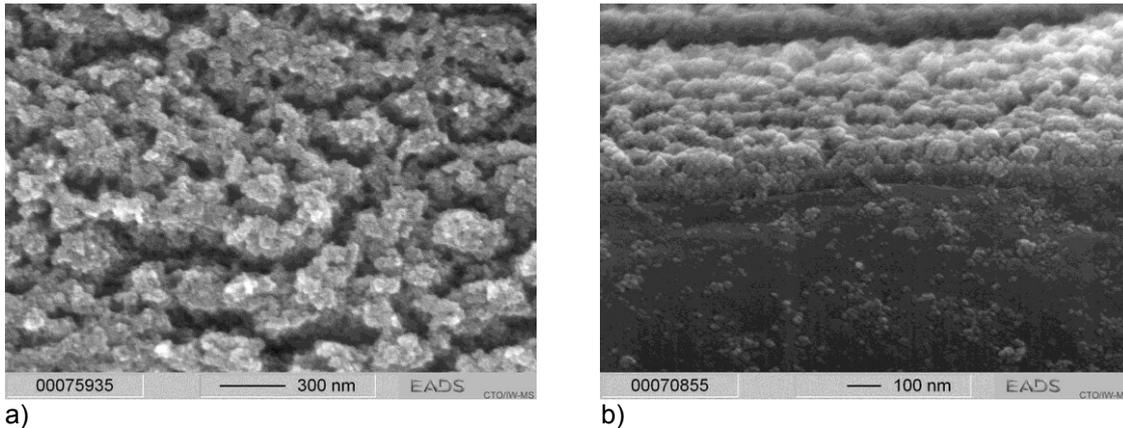


Abbildung 2-14: REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V Oberfläche nach Vorbehandlung durch NIR-Laserbestrahlung, a) Übersicht, b) Bruchansicht [21]

Demnach besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die dargestellte Oberflächenmorphologie auf allen metallischen Werkstoffen zu erzeugen. Der Nachweis zur Umsetzbarkeit und ihr Potential zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften müssen für die in dieser Arbeit betrachteten Legierungen (Ti- β und Austenit X5CrNi18-10, siehe Abschnitt 2.1) jedoch noch erbracht bzw. dargestellt werden. Ungeklärt ist weiterhin die Einflussnahme des Auftreffwinkels zwischen Laserstrahl und Substrat auf die Oberflächentrukturierung. Orthogonalität diesbezüglich ist für die betrachteten z-Verstärkungselemente aufgrund geometrischer Randbedingungen nicht umsetzbar (siehe Abschnitt 4.1.3).

2.4 Bruchmechanik

2.4.1 Grundlagen und Anwendung

Gegenstand der Bruchmechanik ist die Beschreibung der vollständigen oder teilweisen Trennung eines ursprünglich ganzen Körpers [138]. Ziel dabei ist es u.a., die belastungsabhängige Ausbreitung eines Risses in einem Körper zu prognostizieren und eine Aussage zu treffen, ob diese letztendlich zu seinem Bruch führt. Findet Rissausbreitung auch ohne zusätzliche äußere Kraftbeaufschlagung statt, ist das Risswachstum instabil und das Bauteilversagen ist nicht kontrollierbar. Stabiles Risswachstum hingegen findet nur bei Laststeigerung statt, ist daher vorhersehbar und wird bei der Konstruktion und Auslegung von Bauteilstrukturen berücksichtigt [138,139].

Abhängig vom Bruchverhalten des Körpers werden Größen aus der linearen und nichtlinearen Bruchmechanik herangezogen zur Charakterisierung des lokalen Zustands an der Risspitze bzw. des globalen Verhaltens des Risses bei der Ausbreitung. Für den Anwendungsfall der vorliegenden Arbeit ist der Bereich der plastischen Zone an der Risspitze klein gegenüber der Risslänge. Aus dieser Voraussetzung folgt die Einzelfallbetrachtung anhand der linear-elastischen Bruchmechanik [138]; Risszustand und -ausbreitung lassen sich dabei u.a. durch den Rissfeldparameter K (Spannungsintensitätsfaktor), bzw. anhand von J (J-Integral) und G (Energiefreisetzungsrate) aus der Betrachtung der Energiebilanz beschreiben [138,140]. Für linear-elastisches Werkstoffverhalten gilt die Verknüpfung von K und G über den Elastizitätsmodul E , wobei eine Fallunterscheidung zwischen ebenem Spannungs- (ESZ) und Dehnungszustand (EDZ) vorgenommen wird [141]:

$$G = \frac{K^2}{E'} \quad \text{mit} \quad E' = E \text{ (ESZ)} \quad \text{und} \quad E' = E(1 - \nu^2) \text{ (EDZ)} \quad (2.4)$$

Nach Hübner und Jillek [142] führen nichtlineare Effekte in der Prozesszone wie plastische Verformung, Reibung, Kornbrücken (Metalle) zu einem Anstieg der Risszähigkeit mit zunehmendem Risswachstum [143,144]. Körper aus Faserverbundwerkstoff zeigen diesen typischen R-

Kurvenverlauf in ähnlicher Weise, allerdings primär ausgelöst durch Bildung von Faserbrücken bzw. kontinuierlich alternierenden Delaminationsebenen. Wächst der Riss interlaminar, beschreiben zwei für Polymere charakteristische Phasen die R-Kurve, bzw. die Abhängigkeit zwischen Risswiderstand und -fortschritt. Die Rissspitze stumpft ab, wölbt sich vor und eine Stretchzone entsteht, bevor der Bereich stabilen Risswachstums beginnt [145,146]. Voraussetzung dabei ist kohäsives Versagen, im konkreten Anwendungsfall des Verbundharzes oder des Klebstoffs im Interface zwischen Metall und dem Faserverbundlaminat.

Rissfeldparameter sind mit einer der drei Rissbeanspruchungsarten verknüpft und werden mit dem entsprechenden Index versehen (siehe Abbildung 2-15). Modus I-Belastungen normal zur Rissfront führen zu einem Öffnen des Risses; die Rissebene ist dabei Symmetrieebene bzgl. der Rissufer. Modus II umfasst solche Schubbeanspruchungen, die ein entgegen gerichtetes Gleiten der Rissoberflächen in der Rissebene herbeiführen. Ein nicht ebener Schubspannungszustand führt bei Rissen unter Modus III-Belastung zu einem Gleiten quer zum Rissfortschritt [140].

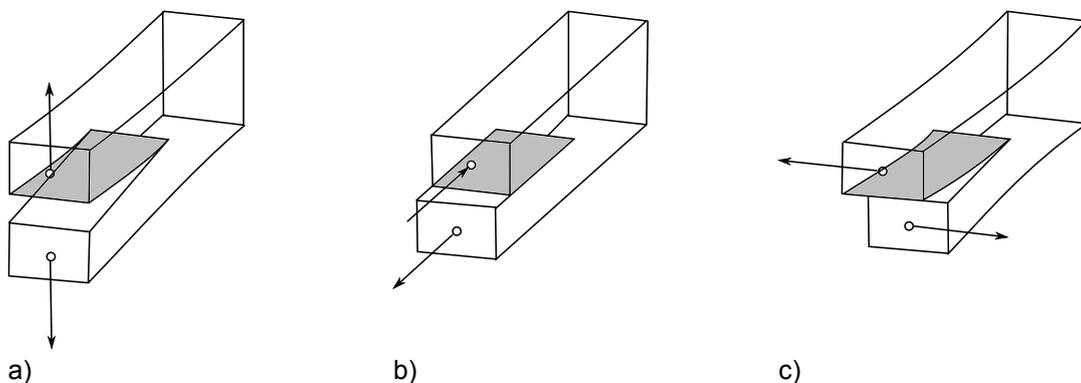


Abbildung 2-15: Grundlegende Rissbeanspruchungsmoden der Bruchmechanik; a) Modus I, b) Modus II, c) Modus III

In der vorliegenden Arbeit werden von den grundlegenden Beanspruchungsarten der Bruchmechanik die Moden I und II betrachtet.

2.4.2 Rissenergiefreisetzungsrate G

Zur Bewertung des Delaminationswiderstandes von rissbehafteten Körpern aus Faserverbundwerkstoff wird üblicherweise die Energiebilanz bei Rissausbreitung betrachtet [147-149]. Der verfügbaren potentiellen Energie $-\Delta\Pi$ (elastische Energie U des Systems und äußere Arbeit W) steht dabei die zur Erzeugung neuer infinitesimaler Bruchflächen $2\Delta A$ benötigten Bruchenergie R gegenüber [150]:

$$\frac{\partial(W - U)}{\partial A} = -\frac{\partial\Pi}{\partial A} \stackrel{!}{=} \frac{\partial R}{\partial A} = 2\gamma \quad (2.5)$$

Gemäß dem Bruchkriterium nach Griffith [151] findet Initiierung und Aufrechterhaltung einer Rissausbreitung unter quasistatischer Last statt, sofern die zugrunde liegende Energiefreisetzungsrate G größer ist als die Dissipation R aus dem Bruchvorgang. Die letztgenannte Größe ist ein werkstoffabhängiger Kennwert G_c und entspricht der spezifischen Oberflächenenergie 2γ der entstehenden Rissebenen. Sei die Körperbreite $b = 1$ und der Rissfortschritt als da definiert, so gilt nach obiger Definition:

$$-\frac{d\Pi}{da} = G = G_c = 2\gamma \quad (2.6)$$

Wirken überlagerte Beanspruchungsmoden I und II, so addieren sich die Energiefreisetzungsraten G_I und G_{II} zu der Systemenergiefreisetzungsrate G [152]. Instabiles Risswachstum tritt je nach Modus ein, wenn nach o.g. Bruchkriterium die folgende Bedingung erfüllt ist [153]:

$$\frac{\partial G}{\partial A} > \frac{\partial G_C}{\partial A} \quad (2.7)$$

Weiterhin gilt im Bruchzustand:

$$\frac{\partial G}{\partial A} < \frac{\partial G_C}{\partial A} \quad \text{stabiles Risswachstum} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial G}{\partial A} = \frac{\partial G_C}{\partial A} \quad \text{kritischer Punkt} \quad (2.9)$$

Dabei ist die i.A. und auch für diese Arbeit gültige Abhängigkeit $G_C = R(\Delta a)$ berücksichtigt, ansonsten gilt vereinfacht für konstante G_C [154]:

$$\frac{\partial G}{\partial A} < 0 \quad (2.10)$$

2.4.3 Messdatenauswertung

Gängige Methoden zur Bewertung des Widerstandes eines Probenkörpers gegen Rissausbreitung sind die Flächenmethode, die Compliance Calibration (CC) Methode sowie die Auswertung nach der Modified Beam Theory (MBT). Für den Ansatz über die Balkentheorie sprechen die Möglichkeit zur Erstellung einer R-Kurve inkl. $G_C(\Delta a = 0)$ und die konservative Messdatenbewertung [155]; er liegt daher der Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten bruchmechanischen Messdaten zugrunde.

Rissbeanspruchungsmodus I

Der Zusammenhang aus (2.5) kann für eine lineare Struktur auch dargestellt werden als

$$G_C = \frac{F^2 \partial C}{2b \partial a} \quad (2.11)$$

mit der Nachgiebigkeit $C \equiv \delta/F$ [156]. Unter Anwendung der Euler-Bernoulli Balkentheorie gilt für die Öffnung der Rissufer eines Double Cantilever Beam (DCB) Probenkörpers (siehe Abschnitt 3.3.4):

$$\delta = \frac{2Fa^3}{3EI} \quad (2.12)$$

Die partielle Ableitung der Nachgiebigkeit $\partial C/\partial a$ unter Verwendung von (2.12), eingesetzt in (2.11) liefert die Berechnungsvorschrift

$$G_{IC} = \frac{3F\delta}{2ba} \quad (2.13)$$

für einen an der Delaminationsfront eingespannten Probenkörper. Da dieser Zustand unter Testbedingungen nicht eintritt, wird die Rotation der Fügepartner, d.h. die Verschiebung des Kraftangriffspunkts bzgl. der Rissfront durch eine um $|\Delta_I|$ erhöhte Delaminationslänge a berücksichtigt. Auf Grundlage der Messdaten F , δ und a lässt sich $|\Delta_I|$ der Darstellung von $C^{1/3}$ über a

entnehmen und entspricht dabei dem Abstand zwischen dem Schnittpunkt des Graphen mit der Abszisse und dem Koordinatenursprung (siehe Abbildung 2-16).

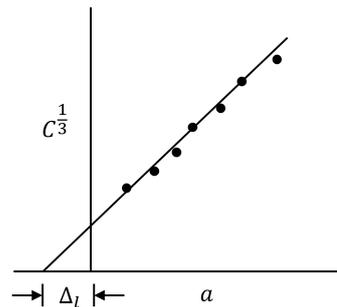


Abbildung 2-16: Ermittlung der Risslängenkorrektur $|\Delta|$ [155]

Gleichung (2.13) ändert sich entsprechend zu [157]:

$$G_{IC} = \frac{3F\delta}{2b(a + |\Delta_I|)} \quad (2.14)$$

Der Biegemodul E der in dieser Arbeit betrachteten hybriden Probekörper sollte unabhängig sein von a und keinen Einfluss nehmen auf die Werte von G_{IC} [157]. Er kann jedoch mit zunehmender Delaminationslänge aufgrund von Phänomenen wie der Bildung von Faserbrücken ansteigen [155].

Rissbeanspruchungsmodus II

In Analogie zur Bestimmung der kritischen Rissenergiefreisetzungsrates unter Mode I Beanspruchung lassen sich Werte für den Delaminationswiderstand eines End Notched Flexure (ENF) Probekörpers [158] unter Schubbelastung (Mode II) ermitteln.

Die partielle Ableitung der Probennachgiebigkeit nach der Risslänge

$$\frac{\partial C}{\partial a} = \frac{9a^2}{8Ebh^3} \quad (2.15)$$

und der Ausdruck des Biegemoduls E anhand der Nachgiebigkeit C liefert unter Verwendung von (2.11)

$$G_{IIC} = \frac{9F(a + |\Delta_{II}|)^2\delta}{2b(2L^3 + 3(a + |\Delta_{II}|)^3)} \quad (2.16)$$

Für die Risslängenkorrektur $|\Delta_{II}|$ aufgrund der Verschiebung des Kraftangriffspunkts gilt der lineare Zusammenhang [159]:

$$|\Delta_{II}| = 0,42|\Delta_I| \quad (2.17)$$

Die Entsprechungen für a und die Spannweite L können Abbildung 3-5 entnommen werden.

2.5 Delaminationseigenschaften z-verstärkter CFK/CFK-Verbindungen

Durch die Integration lasttragender Elemente in Dickenrichtung eines Faserverbundlaminats oder einer Fügung solcher Laminats lassen sich neben Schadenstoleranz und Zugfestigkeit weiterhin ihre Restdruckfestigkeit *poste Impact* und ihr geringer Delaminationswiderstand signi-

fikant erhöhen. In Abhängigkeit der bei der Herstellung von Verbindung und Verstärkungselementen verwendeten Materialien und Prozesse sind unterschiedliche Technologien bekannt, wie bspw. das z-Pinning [6], das Tufting / Stitching [7], im Cold Metal Transfer (CMT) Schweißverfahren [9], sowie additiv [8] hergestellte Verstärkungselemente, oder das in dieser Arbeit diskutierte Blechstanzen und -biegen von Verstärkungsstrukturen [11]. Insbesondere für die beiden erstgenannten Technologien existieren grundlegende Untersuchungen zu ihrem Einfluss auf die Delaminationseigenschaften von CFK-Laminaten und -Fügungen.

2.5.1 Z-pinning (Kohlenstofffaserverstärkungen)

Neuartige Technologien zur Verstärkung von CFK-Laminaten und -Verbindungen in Dickenrichtung wie Stitching und Tufting wurden erfolgreich getestet für die Anwendung von Infusionsverfahren. Versuche, vorimprägnierte Lamine (Prepregs) auf diese oder ähnliche Art zu verstärken, führen üblicherweise zu starken Faserschädigungen und damit zur Reduzierung der mechanischen Eigenschaften in Lamineebene. Alternativ ermöglicht das z-Pinning das Verstärken von in strukturellen Anwendungen in der Luftfahrt häufig verwendeten Prepreg-Halbzeugen [6,160].

Bei dem „Ultrasonically Assisted Z-Fibre™“ (UAZ®)-Verfahren wird zur Herstellung verstärkter Lamine in einem ersten Schritt ein zweilagiger Schaum auf der Laminatoberfläche appliziert, versehen mit der zuvor definierten Anordnung und Anzahl von z-Pins. Ultraschalldruckwellen lassen den Schaum geringer Dichte kollabieren und führen zur Penetration des Laminats und des dazwischen liegenden, stabilisierenden Schaums höherer Dichte durch die z-Pins. Abschließend folgt das Abscheren der Überlänge der z-Pins und des sie umgebenden Schaums. Prozessinduzierte mikrostrukturelle Veränderungen wie Faserondulationen und -bruch, harzreiche Zonen, reduzierte Faservolumengehalte und Fehlstellungen der z-Pins können je nach Anwendungs-/Lastfall positive oder negative Auswirkungen auf Schadenstoleranz und mechanische Eigenschaften des Laminats herbeiführen. Für mindestens biaxial ausgerichtete Lamine ist die thermische Ausdehnung während und nach dem Aushärtungsprozess lediglich in z-Richtung unbegrenzt. Parallel zu ebendieser sind die z-Pins angeordnet, die je nach Faserart und -typ aufgrund ihrer geringen oder negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie hoher Steifigkeiten nur geringe Längenänderungen erfahren. In der Abkühlphase während oder nach dem Aushärtungszyklus führt dies zu thermisch induzierten Spannungen zwischen z-Pin (Druckspannungen) und dem umgebenden Laminat (Zugspannungen). Spannungskonzentrationen an der Grenzfläche können das Vierfache des entfernten Restspannungsfelds erreichen und bei Überschreiten der Matrixzugfestigkeit partielles oder vollständiges Grenzflächenversagen zwischen z-Pin und Laminat bewirken [6,161,162]. In Konsequenz dieser Störungen degradieren grundsätzlich elastische Eigenschaften [163,164], Festigkeit [164,166] und Ermüdungseigenschaften [163-165] der z-verstärkten Lamine.

Bei zielgerichteter Anwendung des Verstärkungsprozesses lassen sich dessen Nachteile jedoch überkompensieren, insbesondere durch die signifikante Erhöhung des Delaminationswiderstandes bei Belastungsmoden I und II unter statischer Last [12,17,23,161,167-169] bzw. bei Ermüdungsbeanspruchung [15,171,172] und der Schadenstoleranz nach Impact-Belastung [170,173,174].

Mode I/II Risszähigkeit

Gemäß ihrer Orientierung optimieren z-Pins die anisotropen Werkstoffeigenschaften orthogonal zur Lamineebene deutlich. Der erhöhte Delaminationswiderstand führt zur Verbesserung von Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung, Schadenstoleranz und Verbindungseigenschaften [6].

Effektiv wirkt das z-pinning ab einer Rissöffnung typischerweise von 2-5 mm. Für kleinere Risslängen sind Effekte nicht oder nur begrenzt nachweisbar [167,173,175,176]; auch eine Reduzierung der Risszähigkeit aufgrund der Störung der Grenzschicht(en) zwischen den Fügepartnern

bzw. Lagen ist möglich. Abbildung 2-17 zeigt die Abhängigkeit der Mode I und Mode II Risszähigkeit von CF/Epoxid-Laminaten von der z-Pin Volumendichte [12,166]. Es besteht ein linearer Zusammenhang, der eine Verdopplung des Mode I Delaminationswiderstands [166] und einen Anstieg um 50 % unter Mode II Belastung [12] beschreibt mit der Erhöhung der Pinkonzentration um 0,5 %. Die Öffnung der Rissoberflächen wird dabei effektiver unterdrückt als ihr entgegen gerichtetes Gleiten (vgl. auch Abschnitt 2.4.1) [23].

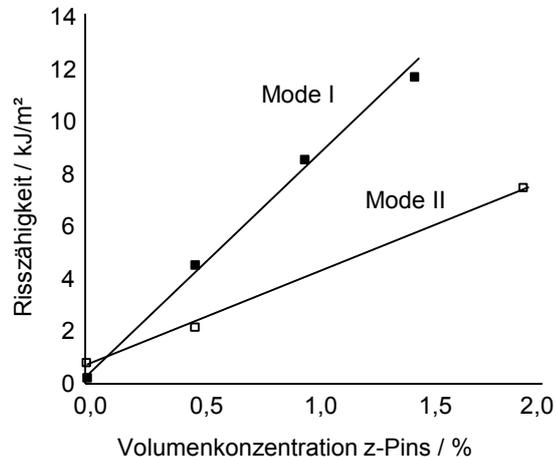


Abbildung 2-17: Abhängigkeit der Risszähigkeit z-Pin-verstärkter DCB- und ENF-Prüfkörper unter Mode I- [166], respektive Mode II-Rissöffnungsmodus [12] von der z-Pin Volumenkonzentration

Neben Vorteilen in der Energiebetrachtung, erhöhen z-Pins weiterhin die Schadenstoleranz während des Rissfortschritts. Das Bruchverhalten von spröden Matrixsystemen provoziert üblicherweise instabiles Risswachstum; z-Verstärkungen wirken dem entgegen, stabilisieren die Rissfront und führen daher zur Prognosefähigkeit bzgl. des Versagensverhaltens der betrachteten Struktur. Da Faserverbundstrukturen in der Luftfahrt häufig zyklischen Belastungen ausgesetzt sind, ist die Gültigkeit dieser Eigenschaft auch für das Ermüdungsverhalten von Laminaten und Verbindungen von großer Bedeutung. Pingkarawat und Mouritz [15] belegen die Wirksamkeit der Technologie vergleichbar zu quasistatischem Lastfall (Mode I), abhängig von Pinkonzentration und -durchmesser. Unter analogem Vorgehen führen komplementäre Untersuchungen in [171,172] zu ähnlichen Schlussfolgerungen unter Schubbeanspruchung, d.h. bei dem Abgleiten der Bruchflächen gegeneinander (Mode II).

Für Mode I und Mode II Beanspruchungen lassen sich jeweils ihre wesentlichen Verstärkungseffekte voneinander abgrenzen [17,177]. So werden bei Belastungen normal zur Rissfront drei wesentliche Mechanismen diskutiert, elastische Verformung, initiales Pinauslösen und durch Reibung begleitetes Ausgleiten des z-Pins. Führen die aushärtungszyklusbedingten thermisch induzierten Spannungen zum Grenzflächenversagen zwischen z-Pin und Laminat (s.o., vgl. auch 2.2.3), entfällt der Mechanismus des AuslöSENS und es verbleiben elastische Dehnung (reversible Energieabsorption) und Reibungseffekte (irreversibler Anteil). Hinter der Rissfront bildet sich über mehrere Millimeter ein Bereich aus, in dem Brücken aus z-Verstärkungen zwischen den Fügepartnern die eingebrachte Rissenergie an der Risspitze reduziert und in Folge den Delaminationswiderstand anhebt. Der vglw. hohe Anteil der Energiedissipation durch den Mechanismus des Pinausgleitens in dieser Brückenzone (auch: bridging zone) ist auch abhängig von den reibungsinduzierten Spannungen im Querschnitt des Pins und seiner Zugfestigkeit, dessen Überschreiten zum Pinbruch und Freisetzen der zuvor elastisch gespeicherten Energie führt. In der Energiebilanz ist dieser vorwiegend für dicke Laminat wahrscheinlich Vorgang zu vernachlässigen. Abhängig vom Winkel der z-Pin-Fehlstellung (s.o.) tritt eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Mode II Verstärkungskomponente auf; reinen Mode I Belastungen sind z-Pins technologiespezifisch nicht ausgesetzt [6,23].

Neben der elastischen Komponente (Scherung), dem Pinauslösen und dem Reiben bei Ausgleiten aus dem Laminat, wirkt unter Mode II Belastung ein weiterer Verstärkungseffekt [6,23]. Das entgegen gerichtete Gleiten provoziert bei großem Versatz der Rissoberflächen snubbing, bei dem die z-Verstärkungen scherungsinduziert in der Ebene, d.h. an den Bruchflächen ablenken. Aufgrund der zusätzlichen bzw. der stark erhöhten Querkraftkomponente steigen konsequent die Reibkräfte zwischen z-Pin und Laminat und somit die dissipierte Energie während des Ausgleitens [178]. Je nach Gleitrichtung der Rissoberflächen lässt sich der Effekt durch die Anpassung des Anstellwinkels der z-Pins verstärken [17,178-180].

Versagensmechanismen Einzelpinauszug

Liu und Yan [177] beschreiben die bei Rissöffnungsmodus I zugrunde liegenden Verstärkungs- und Energieabsorptionsmechanismen auf der Ebene einzelner z-Pins. Die dabei wirkende Gesetzmäßigkeit ist eine funktionale Beziehung zwischen Überbrückungskraft (auch: bridging force) und der zugehörigen Änderung der Rissöffnung δ (siehe Abbildung 2-18 b)). Zur Reduzierung von Streueffekten und zur Vereinfachung der Probenhandhabung ist das Prüfkörperdesign zur Ermittlung der wesentlichen Kenngrößen adaptiert [16,23] hinsichtlich einer Multipin-Anordnung im Bereich zwischen 3x3 und 7x7 z-Verstärkungen (vgl. Abbildung 2-18 a)).

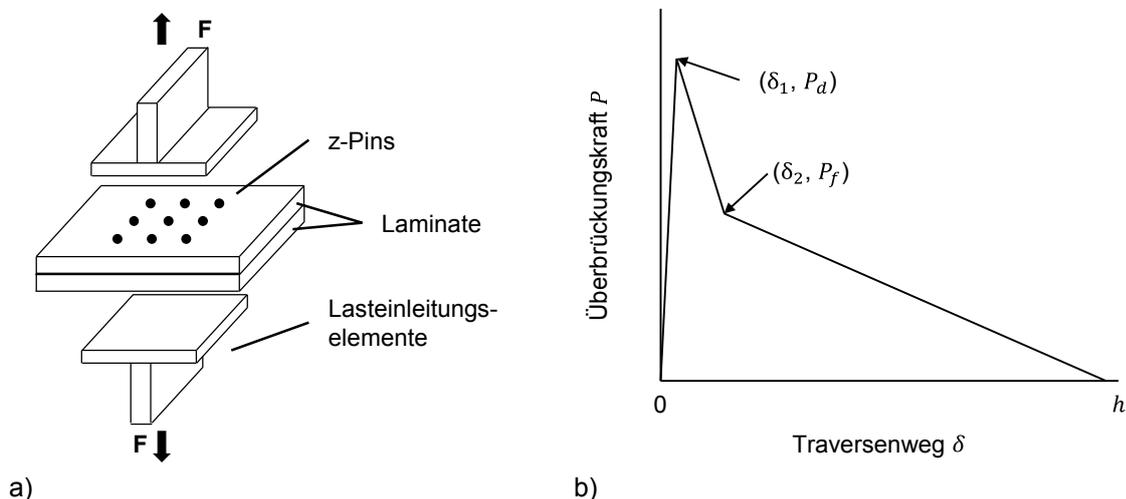


Abbildung 2-18: a) Multi-Pin-Probenkörperdesign und b) funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft P und der lokalen Rissöffnung δ am z-Pin [177]

Während der (Zug-)Prüfung wird die Adhäsion zwischen den beiden CFK-Laminaten durch die Integration einer Trennfolie unterbunden, sodass Kraftfluss lediglich entlang der z-Verstärkungen besteht. Anhand der Aufzeichnungen aus [16] konstatieren die Autoren eine trilineare Gesetzmäßigkeit zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Verstärkungselementen und des sie umgebenden Laminats. In einer ersten Phase ($0 \leq \delta \leq \delta_1$) ist der z-Pin vollständig und adhäsiv integriert und die Überbrückungskraft ist bestimmt durch die elastische Deformation des z-Pins. Sobald die Grenzflächenspannungen die Grenzflächenfestigkeit überschreiten ($P_d(\delta_1)$), löst sich die Anbindung des z-Pins vom Laminat und der Riss wächst während der zweiten Phase ($\delta_1 \leq \delta \leq \delta_2$). Der angebundene Bereich ermöglicht elastische Deformation bis zu der Kraft $P_f(\delta_2)$, die das vollständige Ablösen des z-Pins markiert. In der dritten Phase dieser Gesetzmäßigkeit ($\delta_2 \leq \delta \leq h$) sind die Brückenkräfte demnach lediglich durch das reibungsbehaftete Ausgleiten bestimmt. Vier grundlegende Parameter, P_d , P_f , und δ_1 , δ_2 respektive definieren also die Grenzen der trilinearen funktionalen Beziehung zwischen Überbrückungskräften und Rissöffnung, gemäß:

$$P = \begin{cases} \frac{\delta}{\delta_1} P_d & 0 \leq \delta \leq \delta_1 \\ \frac{\delta_2 - \delta}{\delta_2 - \delta_1} P_d + \frac{\delta - \delta_1}{\delta_2 - \delta_1} P_f & \delta_1 \leq \delta \leq \delta_2 \\ P_f + \frac{\delta_2 - \delta}{h - \delta_2} P_f & \delta_2 \leq \delta \leq h \end{cases} \quad (2.18)$$

Zur Beschreibung der Delaminationseigenschaften von z-Pin verstärkten DCB-Probekörpern (s.o.) anhand dieser Zusammenhänge, überführen Liu und Yan [177] ein dediziertes Modell nach [181] in eine analytische Lösung. Es sei dazu gegeben ein DCB Probekörper, dessen Verstärkungselemente in n_c Spalten und n_r Reihen mit den Abständen d_c und d_r respektive vorliegen.

In iterativen Prozessschritten wird die Rissöffnung als Funktion der Risswachstumsrichtung x , $z(x_i)$ an der Pinreihe i und damit unter Anwendung der trilinearen Gesetzmäßigkeit aus (2.18) die Überbrückungskraft P_i ermittelt, in Abhängigkeit der schrittweise vergrößerten, halben Rissöffnung Δ_c an der Lasteinleitung F . Annäherungsweise ist die Überbrückungskraft $P_1(x_1)$ für die Risslänge a bei kleinen Inkrementen von da zu vernachlässigen und nach der Biegelinie für Bernoulli-Balken ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$EIz'' = \begin{cases} Fx & 0 \leq x \leq x_1 \\ Fx - P_1(z)(x - x_1) & x_i \leq x \leq a \end{cases} \quad (2.19)$$

Unter Berücksichtigung aller Pinreihen a können die obigen Gleichungen allgemein gelöst werden nach:

$$EIz = \begin{cases} \frac{1}{6}Fx^3 + Cx + EI\Delta_c & 0 \leq x \leq x_1 \\ \frac{1}{6}Fx^3 - \sum_{j=1}^i \frac{1}{6}P_j(x - x_j)^3 + Cx + EI\Delta_c & x_i \leq x \leq x_{i+1}, i = 1, 2 \dots n_c - 1 \\ \frac{1}{6}Fx^3 - \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{6}P_j(x - x_j)^3 + Cx + EI\Delta_c & x_{n_c} \leq x \leq a \end{cases} \quad (2.20)$$

Für die Rissöffnung der i -ten Pinreihe gilt:

$$EIz(x_i) = \frac{Fx_i^3}{6} - \sum_{j=1}^i \frac{1}{6}Fx^3 P_j(x_i - x_j)^3 + Cx + EI\Delta_c \quad 0 \leq x \leq x_1, i = 1, 2, n_c - 1 \quad (2.21)$$

mit

$$C = -\frac{1}{2}Fa^2 + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{2}P_j(a - x_j)^2 \quad (2.22)$$

$$F = \frac{1}{2a^3} \left[\sum_{j=1}^{n_c} P_j(a - x_j)^2 (2a^2 + x_j) + 6EI\Delta_c \right] \quad (2.23)$$

Die Rissöffnung wird inkrementell erhöht, bis die Energiefreisetzungsrate die kritische Energiefreisetzungsrate übersteigt und daher Rissfortschritt stattfindet; die Iterationsschleife beginnt erneut.

Ähnlich detaillierte analytische Ansätze zur Beschreibung der Bruchmechanik z-Pin verstärkter Laminare unter Belastungsmodus II existieren nicht. Jedoch sind Kenntnisse dokumentiert über das Versagensverhalten einzelner, primär schubbelasteter Kohlenstofffaser z-Pins (vgl. Abbildung 2-19). Die zugrundeliegende Mikromechanik ist einer ersten Einschätzung nach dabei eine komplexe Kombination aus z-Pin Auszug, Bruch und Fragmentierung der harzreichen Zonen in z-Pin Umgebung; die dabei absorbierte Energie ist letztlich abhängig von der Balance dieser Versagensmechanismen [13].

2.5.2 Z-pinning (metallische Verstärkungen)

Alternativ zu der Verwendung von Kohlenstofffaserverstärkungen ist die Integration metallischer z-Pins möglich. Cartié et al. [17] beschreiben die Versagensmechanismen eines einzelnen metallischen z-Pins in Abhängigkeit geometrischer Parameter und stellen diese seiner Entsprechung aus Kohlenstofffasern gegenüber (siehe Abbildung 2-19).

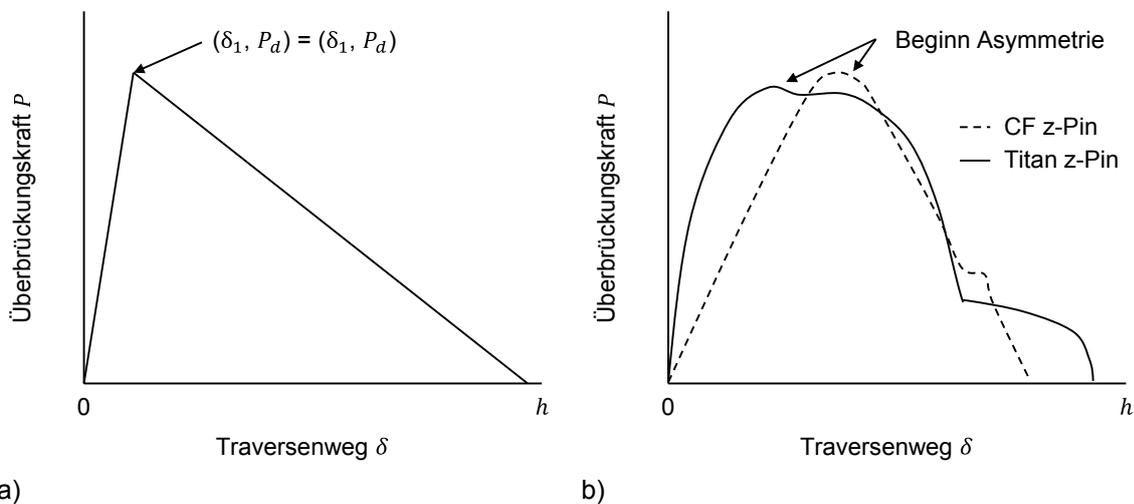


Abbildung 2-19: Typische funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft P und der lokalen Rissöffnung δ am z-Pin aus Kohlenstofffaser bzw. Titan für a) Mode I-Belastung und b) Mixed Mode Belastung mit maximaler Mode II-Komponente [17]

Ausgeprägt schwache Adhäsion zwischen der z-Verstärkung und dem sie umgebenden Epoxidharz begründet die bilineare Gesetzmäßigkeit in Abbildung 2-19 a). Für beide z-Pin Werkstoffe, T300/BMI und Reintitan, entspricht die Höhe der Grenzflächenfestigkeit P_d dem Kraftniveau P_f , das das vollständige Auslösen des z-Pins aus dem Laminat markiert (vgl. auch Abschnitt 2.5.1). Nach dem Shear Lag Modell [182] zur Ermittlung der Grenzflächenspannung τ_I zwischen Faser bzw. z-Pin und Laminat besteht die einfache Abhängigkeit zum Verhältnis aus P_d und der z-Pinoberfläche A_p :

$$\tau_I = \frac{2P_d}{A_p} \quad (2.24)$$

Trotz großer Streuung lassen sich auch für Versuche unter Schubbelastung charakteristische Phasen ableiten zur Beschreibung des Versagensverhaltens des einzelnen z-Pins [17]. Nach dem Ablösen der z-Verstärkung vom umgebenden Laminat gleitet diese axial aus. Der Prozess des Herausziehens verläuft dabei nach Erreichen der Maximalkraft asymmetrisch und der z-Pin verbleibt einseitig eingebettet; lediglich ein Ende dissipiert nun Energie durch Grenzflächenreibung (vgl. Abbildung 2-19 b)).

In der Umgebung des z-Pins führt seine Verformung zu plastischen Eindrücken in das Laminat. Mit Eintreten der Asymmetrie des Auszugsvorgangs verlagert sich der plastifizierte Bereich des freien Endes des Verstärkungselements in die Ebene zwischen den beiden Fügepartnern. Zur

weiteren signifikanten Plastifizierung des z-Pins reichen die induzierten Spannungen nicht mehr aus. Der Bereich zwischen beiden Zonen plastischer Verformung ist annähernd linear ausgebildet.

2.5.3 Stitching

Üblicherweise führt die Integration von in z-Richtung verstärkenden Strukturen in ein Faserverbundlaminat zur Degradation seiner Eigenschaften in der Ebene (s.o.). In Adaption von aus der Textiltechnik bekannten Prozessen wurde das „Stitching“ eingeführt, also ein Verfahren, das das Einnähen von Verstärkungen quer zur Laminebene beschreibt. „Tufting“, also das Knüpfen ist eine Abwandlung des Nähens und erlaubt die vertikale Integration von Garnen durch einseitige Penetration in das Laminate [183]. Ursprünglich durchgeführt unter Verwendung von Stahldrähten mit einem Durchmesser von ca. 0,33 mm [184], erhält in Weiterentwicklung die Verwendung von feinen Faserverstärkungen die wesentliche Laminatestruktur mit einem dem zweidimensionalen Laminate ähnlichen Faservolumengehalt [7].

Gegenüber dem z-Pinning ergeben sich zudem Vorteile im Herstellungsprozessdesign; so ist hinsichtlich einer Anwendung in der Serienfertigung eine voll automatisierte Schrittfolge denkbar zur Produktion quasiisotroper, schadenstoleranter Faserverbundlamine [185]. Die feinen Garnen erlauben dabei die Variation der Konzentration, Geometrie und Materialeigenschaften der z-Verstärkungen innerhalb einer größeren Bandbreite [185-187]. Ähnlich dem z-Pinning liegt die Stärke dieser Technologie nicht in der Erhöhung von Maximallasten (bei Rissinitiiierung), sondern in der Erhöhung der Schadenstoleranz, d.h. dem Erhöhen des Widerstands gegen Rissausbreitung durch Delamination [188,189]. Durch die Vernähungen werden, wie in 2.5.1 beschrieben, Reaktionskräfte erzeugt, die das lokale Spannungsfeld in der Umgebung der Risspitze reduzieren [7,190].

Mode I/II Risszähigkeit

Grundsätzlich existiert auch für das Verstärken von Laminaten durch Nähen ein Optimum bzgl. der interlaminaren Eigenschaften in Abhängigkeit der Pindichte. Frühe Untersuchungen an CF/Epoxy-Verbund von Ogo [187] zeigen einerseits das Potential der Technologie auf zur Steigerung des Widerstands gegen Rissausbreitung um das bis zu Zwölfwache für Rissöffnungsmodus I. Bei Belastung unter Rissöffnungsmodus II liegt der Zugewinn an Delaminationswiderstand lediglich bei max. 8 % und seine Sensitivität bzgl. steigender Nahtdichte ist gering (siehe Abbildung 2-20).

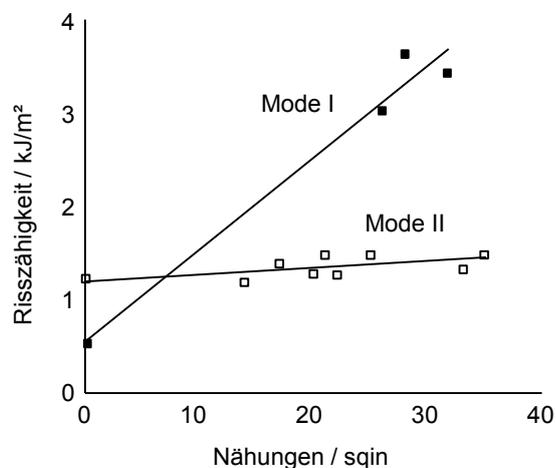


Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Risszähigkeit durch Stitching verstärkter DCB- und ENF-Prüfkörper unter Mode I-, respektive Mode II-Rissöffnungsmodus von der Nähendichte [187]

Pingkarawat et al. [191] und Herwan et al. [192] zeigen in aktuellen Arbeiten an in z-Richtung genähten CF/Epoxy-Verbunden deutlich geringere Abweichungen auf zwischen den beiden Belastungsmodi I (+ 500 %) und II (+ 140 %), die grundsätzliche Annahme der besseren Eignung der Technologie zur Unterdrückung der Rissöffnung unter Schälbelastungen bleibt jedoch unberührt. Einschränkend sei hier die Verwendung unterschiedlicher Garne aus thermoplastischem Werkstoff [191] und Vectran [192] angemerkt, die teils weiteren funktionalen Charakter aufweisen wie bspw. selbstheilende Eigenschaften des Verbunds.

Wie bei allen z-Verstärkungstechnologien geht eine Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften des Laminates bzw. der Verbindung mit der Degradation der Eigenschaften in der Ebene einher, jeweils in Abhängigkeit der Faser-/Garndichte zwischen 20 und 30 % [183,187,193]. Begründet wird dies einerseits durch die Bildung von Fehlstellen innerhalb des Laminats, die, wie zuvor erwähnt, gering aber nicht vernachlässigbar ist im Vergleich zu übrigen Technologien zur z-Verstärkung. Zudem knicken die horizontalen Fasern in den oberflächennahen Lagen ein und reduzieren so die Festigkeit insbesondere bei Druckbelastung [194].

Versagensmechanismen Einzelpinauszug

Von der in 2.5.1 beschriebenen Gesetzmäßigkeit für das z-Pinning unterscheidet sich die funktionale Beziehung zwischen der wirkenden Überbrückungskraft P und der Rissöffnung δ_1 wesentlich durch die signifikant geringer ausfallende Komponente des reibungsbehafteten Ausgleitens des Garns aus dem Laminat [183,195]. Abbildung 2-21 stellt repräsentativ die Kraft-Weg-Verläufe für das Ausziehen von Kohlenstofffaserknüpfungen aus einem CF/Epoxy-Verbund dar.

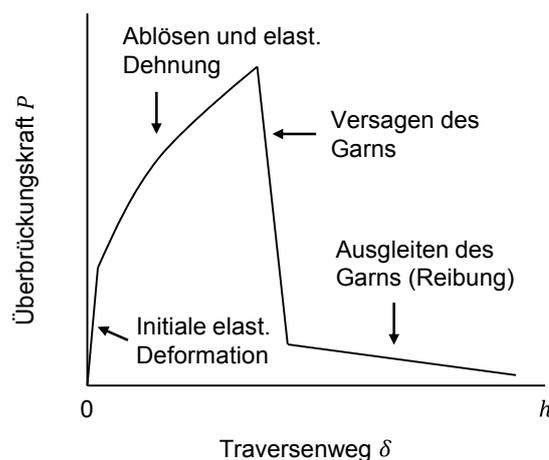


Abbildung 2-21: Funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft P und der lokalen Rissöffnung δ an der Kohlenstofffaserknüpfung [195]

Treiber et al. [195] unterscheiden vier Phasen zur Beschreibung des Versagensverhaltens der z-Verstärkungen. Harzreiche Zonen in der Umgebung der Knüpfungen weisen überwiegend härtungsprozessinduzierte Anrisse auf und ermöglichen in einer ersten Phase so die vertikale Ausrichtung und elastische Dehnung der Fasern. Gegenüber einer perfekt eingebundenen Faser resultiert ein größerer Weg, über den sie aus dem Laminat gezogen wird. Für unidirektionale Laminatschichten fällt die Breite dieser Harznester geringer aus. Entlang der harzreichen Zonen zeigen die eingeknüpften Garne die Tendenz zur Aufweitung und vergrößern so die reibungsbehaftete Oberfläche. Üblicherweise tritt das Versagen der Probekörper zum Auszug einzelner z-Knüpungen in der Rissebene auf, sodass der energieabsorbierende Anteil der Garnfragmente zu vernachlässigen ist [183,195].

Bei Belastung unter Mixed-Mode Konditionen mit maximalem Schubanteil (Mode II) bleibt die generische Unterteilung des Kraft-Weg-Verlaufs in eine Gesetzmäßigkeit nach Abbildung 2-21 gültig. Die Bedeutung der einzelnen Phasen hinsichtlich ihres Anteils an der gesamten Energie-dissipation lässt sich jedoch stark steuern durch die Wahl des Lagenaufbaus der Prüfkörper. In

entlang der Schubrichtung unidirektionalen Laminaten (0°) führt das Abscheren der Fügepartner aneinander zur Fragmentierung der Matrix durch die z-Knüpfnungen, beginnend in den sie umgebenden harzreichen Zonen. Dieser Effekt tritt nicht auf für die unidirektionale Anordnung quer zur Schubrichtung (90°). Zwischen den beiden Extrema liegt also ein Kompromiss aus Energieabsorption durch hohe Verformung bei vglw. niedrigem Kraftniveau (0°) bzw. durch ein hohes Kraftniveau bei vglw. niedriger Verformung (90°) [195].

Die experimentell ermittelten funktionalen Beziehungen lassen sich letztlich als Reaktions- bzw. Überbrückungskraft $P(x)$ in Abhängigkeit der Rissöffnung $z(x)$ in (2.20) die analytische Betrachtung nach Liu und Yan [177] aus Abschnitt 2.5.1 integrieren.

2.5.4 Beständigkeit z-verstärkter CFK/CFK-Verbindungen

In Abschnitt 2.1.1 beschriebene Teilprozesse der Wasseraufnahme durch CFK-Laminat können zu einer Plastifizierung des Matrixwerkstoffs und zur Schwächung des Faser/Matrix-Interfaces führen. In Konsequenz zeigen sich verbesserte, degradierte oder unveränderte bruchmechanische Eigenschaften des Laminats [22,196-199].

Bisher gewonnene Erkenntnisse hinsichtlich der Einflussnahme von Feuchtigkeitsabsorption durch z-verstärkte Laminat auf ihre bruchmechanischen Eigenschaften beschränken sich im Wesentlichen auf die Arbeit von Mouritz [23,200] an mit Kohlenstofffaser z-Pins versehenen Fügepartnern (vgl. Abschnitt 2.5.1). Neben dem Effekt der Auslagerung (75°C , 85 % RH) bzgl. der Delaminationseigenschaften unter Mode I Belastung, wird auch der Einfluss der Feuchtigkeitsaufnahme auf das Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen bewertet (siehe Abbildung 2-22).

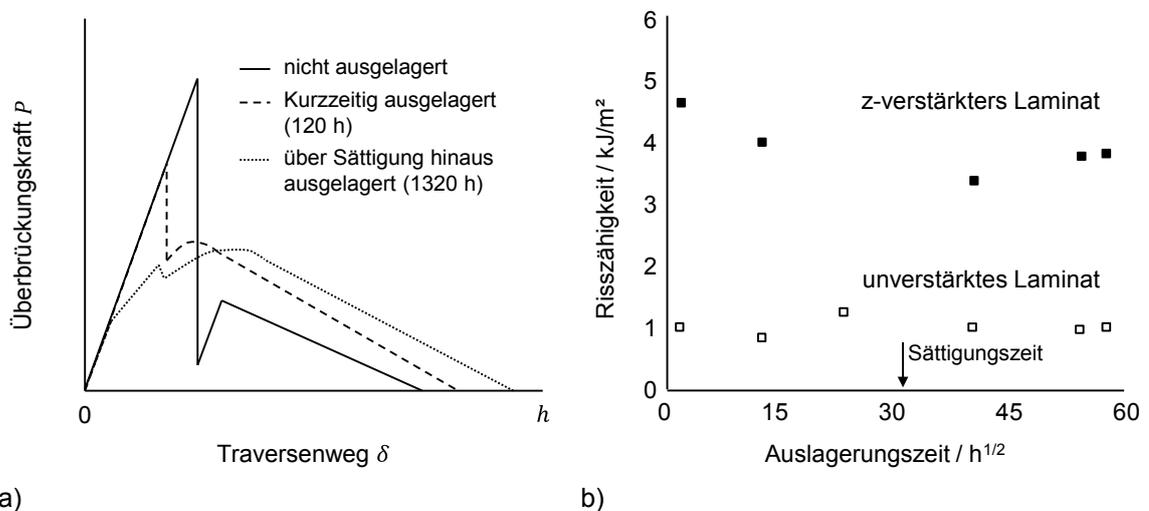


Abbildung 2-22: Effekt der Alterung auf a) das Niveau der Überbrückungskraft P der funktionalen Beziehung zur lokalen Rissöffnung δ am z-Pin [23,200]; b) die Mode I Risszähigkeit z-Pin verstärkter und unverstärkter Laminat [23]

Aus der Umgebungsatmosphäre diffundiert mit der Zeit Feuchtigkeit in das Laminat, vorzugsweise entlang der z-Verstärkungen, d.h. der natürlichen Diffusionsrichtung. Mit diesem Prozess ist die Schwächung des Grenzflächenbereichs verbunden und die Grenzflächenfestigkeit P_d , also auch der elastische Anteil der Energieabsorption werden herabgesetzt (siehe Abbildung 2-22 a)). Der Zusammenhang zwischen Auslagerungszeit und Degradation von P_d hat dabei progressiven Charakter bis zur vollständigen „Aufweichung“ des Grenzflächenbereichs bei Sättigung. In der Phase nach dem Grenzflächenversagen bleibt das Lastniveau, beginnend mit P_f und damit die dissipierte Energie während des z-Pinausgleitens unberührt von der Schwächung des Matrixwerkstoffs. Es wurde gegenteilig ein leichter Anstieg der Überbrückungskraft $P(\delta)$ mit zunehmender Feuchtigkeitsaufnahme dokumentiert [23,200].

Abbildung 2-22 b) ist auch für den Bereich jenseits der Sättigung weitest gehende Unabhängigkeit der Risszähigkeit G_{IC} von der Auslagerungszeit zu entnehmen. Die globale Zone vor der Rissfront, in der Überbrückung durch z-Pins stattfindet, ist nach Mouritz [23] durch Reibungskräfte während des Ausgleitens der z-Pins dominiert. Elastische Deformation der z-Verstärkungen ist demnach lediglich unmittelbar vor der Rissfront zu beobachten und ihr Anteil an der Erhöhung der globalen Risszähigkeit ist begrenzt. Wie zuvor beschrieben ist das reibungsbehaftete Ausgleiten des z-Pins aus dem Laminat nicht negativ beeinflusst von der Feuchtigkeitsabsorption und in Konsequenz gilt dies auch für die Risszähigkeit unter Mode I Belastung G_{IC} .

3 Experimentelles

Im Detail ist folgend der Aufbau und die Geometrie der Prüfkörper für die mechanischen und bruchmechanischen Untersuchungen beschrieben. Dabei verwendete Prüfvorschriften erläutern das Vorgehen bei der Bewertung des Einflusses der in dieser Arbeit variierten Parameter. U.a. sind dies physikalische, nasschemische und mechanische Alternativen zur Vorbehandlung der Verstärkungsbleche. Die Beschreibung der Verfahren im Einzelnen erlaubt die Nachvollziehbarkeit und die Reproduktion der jeweils entstehenden Oberflächenmorphologie und -chemie. Oberflächenanalytische Methoden schließlich erlauben die Analyse ebendieser.

3.1 Probenaufbau und -herstellung

3.1.1 Prüfkörper für den Multipin-Auszug

Spezifika der diskutierten z-Verstärkungstechnologie verlangen eine Adaption des in 2.5.1 vorgestellten Prüfkörperdesigns aus [16]. Gegenüber der z-Pinning-Technologie sind die metallischen Verstärkungselemente in z-Richtung einer CFK/CFK-Verbindung nicht kontinuierlich integriert, sondern punktsymmetrisch angeordnet mit den Symmetriepunkten im Trägerblech. Der Kraftfluss wird also dort umgelenkt und das Versagensverhalten gegenüberliegender Verstärkungselemente überlagert sich. Um dies zu vermeiden und Rückschlüsse auf das Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen ziehen zu können, sei im Folgenden der in Abbildung 3-1 a) dargestellte Prüfkörperaufbau betrachtet.

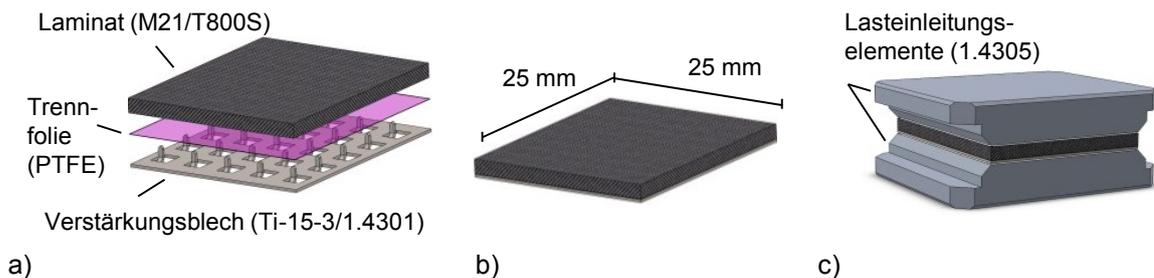


Abbildung 3-1: Aufbau von Prüfkörpern für den 5 x 5 Multipin-Auszug a) vor und b) nach dem Aushärten, c) versehen mit metallischen Lasteinleitungselementen

Die nach Abschnitt 3.2 vorbehandelten Verstärkungselemente sind auf einer Grundfläche von 25 x 25 mm einseitig angeordnet in einem 5 x 5-Raster unter Berücksichtigung von [16,23] und penetrieren einen Laminataufbau $\{0/90/0/-45/+45\}_s$. Dabei sollen für die Schubversuche Fasern quer zur Schubrichtung das Fragmentieren des Laminats durch die z-Verstärkungen unterdrücken [195]. Eine dünne Polytetrafluorethylen-Folie (PTFE, $t = 50 \mu\text{m}$) zwischen Trägerblech ($t = 0,4 \text{ mm}$) und Laminat ($t = 1,93 \text{ mm}$) stellt dabei sicher, dass lediglich die z-Verstärkungen eine adhäsive Verbindung mit dem sie umgebenden Matrixwerkstoff eingehen können. Lasteinleitungselemente (1.4305) sind adhäsiv (Scotch-Weld® 9323 B/A, 3M Deutschland GmbH) mit der Ober- und Unterseite (Laminat bzw. Verstärkungsblech) der Prüfkörper verbunden. Aufgrund der in 3.3.2 vorgegebenen Versuchskinematik ist die Position des Trägerblechs somit durch den Traversenweg vorgegeben, was bei einer symmetrischen Anordnung (Laminat/Verstärkungsblech/Laminat) mit beidseitiger Bepinnung nicht möglich ist und zu einer nicht definierten Asymmetrie des Auszugsvorgangs führt [17] (siehe Abschnitt 2.5.2).

Abbildung 3-2 zeigt die Anordnung der Verstärkungselemente auf dem Trägerblech. Ihre Abstände zueinander und damit ihre Dichte basieren auf dieser Arbeit vorangestellten Untersuchungen zum Einfluss der Pinanordnung auf mechanische Eigenschaften einschnittiger CFK/CFK-Überlappverbindungen unter quasistatischer und Ermüdungsbelastung [202,203].

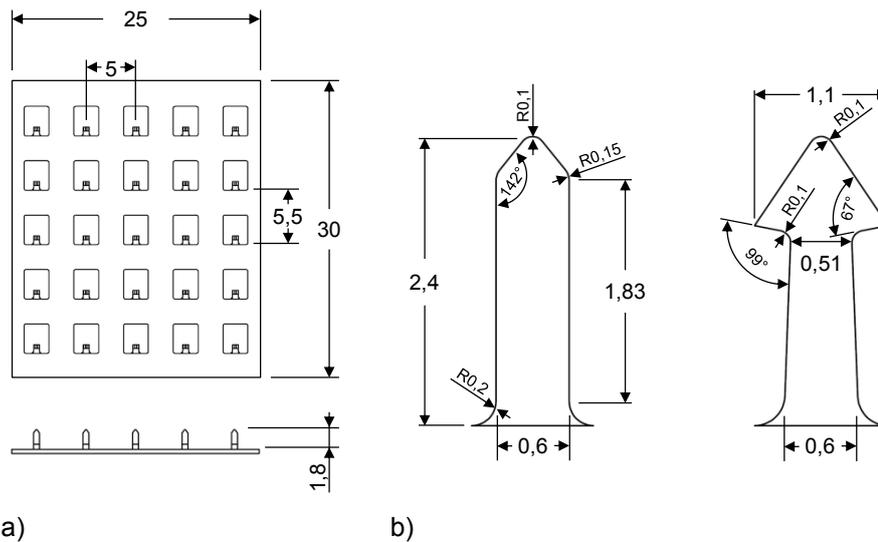


Abbildung 3-2: Anordnung und Dimensionierung der Verstärkungselemente für die Multipin-Auszugsversuche

Die Hinterschnittgeometrie der Pins in Abbildung 3-2 b) ist der Arbeit von Nogueira [11] entnommen und soll in den Auszugsversuchen eine Indikation liefern, ob der Einfluss der Strukturierung der metallischen z-Verstärkungen durch Oberflächenvorbehandlung gegenüber einer makroskopischen Verankerung messbar ist.

3.1.2 DCB/ENF-Prüfkörper

Üblicherweise werden die kritischen Energiefreisetzungsraten G_{IC}/G_{IIC} als Werkstoffkennwerte ermittelt. In dieser Arbeit hingegen sollen die nach identischer Vorgehensweise [155] gewonnenen Messergebnisse Rückschlüsse erlauben auf den Widerstand gegen Rissausbreitung einer CFK/CFK-Verbindung (siehe Abbildung 3-3).

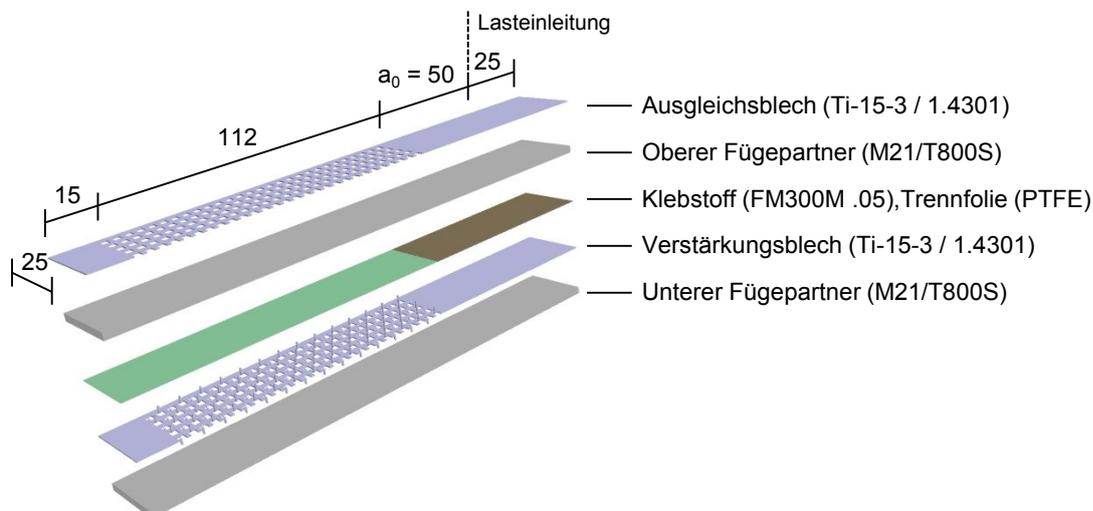


Abbildung 3-3: Aufbau von Prüfkörpern für die Versuche zur Ermittlung des Mode I Delaminationswiderstandes von CFK/CFK-Verbindungen (Maße in mm)

Der hier angewendete Herstellungsprozess nach dem Co-bonding-Verfahren ist ausführlich in [11] beschrieben. Gemäß Abschnitt 3.2 dringen dabei vorbehandelte metallische Verstärkungselemente ($t = 0,4$ mm) in den unteren der beiden CFK-Fügepartner ein und lenken dort Fasern um, trennen diese aber nicht. Eine flexible, silikonhaltige Platte auf dem Verstärkungsblech ermöglicht eine festkörperrückstandsfreie Oberfläche und verhindert das Biegen der Verstärkungselemente unter Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckniveaus über dem Aufbau

während des ersten Aushärtungszyklus'. Filmklebstoff (FM[®] 300M .05, Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ (US)) und PTFE-Folie ($t = 50 \mu\text{m}$) zur Erzeugung des künstlichen Anrisses werden anschließend auf den ausgehärteten und erneut nach 3.2 vorbehandelten unteren Fügepartner appliziert. Es folgen das Aushärten des zweiten Fügepartners und das Fügen der Probehälften während des zweiten Aushärtungszyklus'. Gestützt durch eine Finite Elemente Analyse (FEA) unter Anwendung des Cohesive Zone Ansatzes lässt sich eine Auslenkung der Balken in z-Richtung um bis zu 40 % von der Symmetrie-/Fügeebene im Punkt der Lasteinleitung bestimmen. Zur Symmetrieanpassung wurde dem Aufbau daher ein Blech identisch der des Verstärkungsblechs hinzugefügt, jedoch ohne z-Verstärkungen. So sinkt die o.g. Auslenkung auf max. 6 %. Für alle Hybrid-Balkenproben resultiert demnach ein Aufbau gemäß $[(0/90/0/-45/+45)_s]/\text{Metall}||[(0/90/0/-45/+45)_s]/\text{Metall}$ mit nomineller Laminatdicke $t = 1,93 \text{ mm}$, wobei "||" die Position des künstlichen Anrisses indiziert (siehe Abbildung 3-3).

Um zwischen dem Effekt der makromechanischen Verankerung der z-Verstärkungen in dem Laminat und den wirkenden Adhäsionsmechanismen zwischen der Metalloberfläche und den Epoxidsystemen zu unterscheiden, wurden äquivalent Prüfkörper mit unstrukturierten, durchgängigen Blechen gefertigt und getestet. Für eine Auswahl dieser Konfiguration liegt die Stapelfolge der Laminare zur Einschätzung des Einflusses transversalen Rissfortschritts gespiegelt vor; entsprechende Kennzeichnungen sind in den Abschnitten 4 und 0 berücksichtigt. Anhand der Erkenntnisse vorbereitender Arbeiten [202,203] und aufgrund fertigungstechnischer Einschränkungen bzgl. des konsekutiven Blechstanz- und Biegeprozesses ergibt sich ein Streifen-Design nach Abbildung 3-4.

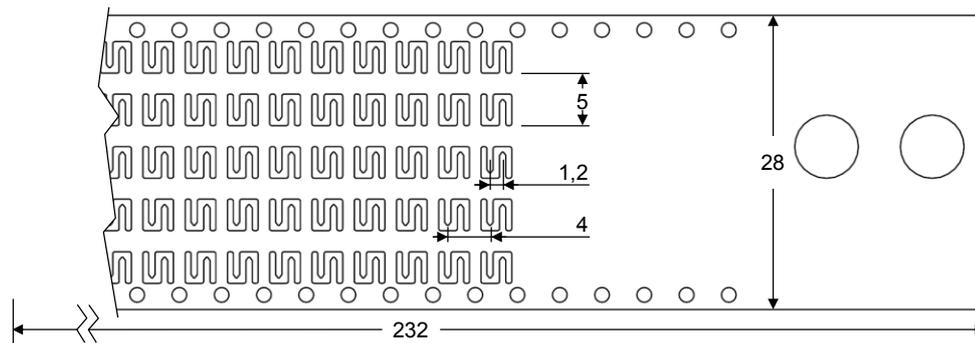


Abbildung 3-4: Stanzprofil des metallischen Verstärkungsblechs für DCB- bzw. ENF-Probekörper; die oberen und unteren Lochreihen, sowie die beiden Bohrungen rechts in der Zeichnung zur Fixierung des Blechs während des Stanz- bzw. Aushärtungsprozesses entfallen durch die Nachbearbeitung der Prüfkörper (Maße in mm)

Aus der dargestellten Anordnung resultiert eine Flächendichte der Verstärkungselemente von 1,2 % als Kompromiss aus der Schwächung der CFK/Metall-Grenzfläche und dem zunehmenden Verankerungseffekt der Pins im Laminat.

In Anlehnung an [158] wurden schließlich aus den geprüften DCB-Proben Prüfkörper gemäß Abbildung 3-5 zur Ermittlung der Energiefreisetzungsrates unter Rissöffnungsmodus II herausegetrennt.

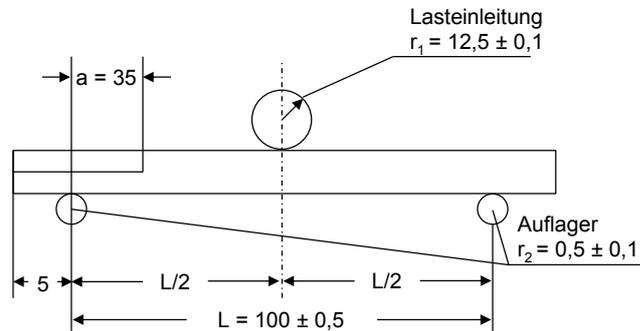


Abbildung 3-5: Maße für den Zuschnitt der ENF-Probekörper aus den geprüften Balkenproben (DCB) für die Versuche zur Ermittlung des Mode II Delaminationswiderstandes von CFK/CFK-Verbindungen (Maße in mm) [158]

Zur Dokumentation des Rissfortschritts während der Prüfung dient eine normgerechte Skala, eingeritzt in eine zuvor aufgetragene weiße Lackschicht auf den Probenseiten, jeweils erneuert für die ENF-Probekörper nach Prüfung unter Mode I-Belastung.

3.2 Oberflächenbehandlung der Verstärkungstreifen

3.2.1 Konditionierung

In Abbildung 3-6 sei zunächst eine Übersicht über die Vorbehandlungsschritte in Abhängigkeit der Autoklavzyklen und eine Einordnung der XPS-Analysen (vgl. Abschnitte 3.4.2, 4.2 und 5.1.2) dargestellt.

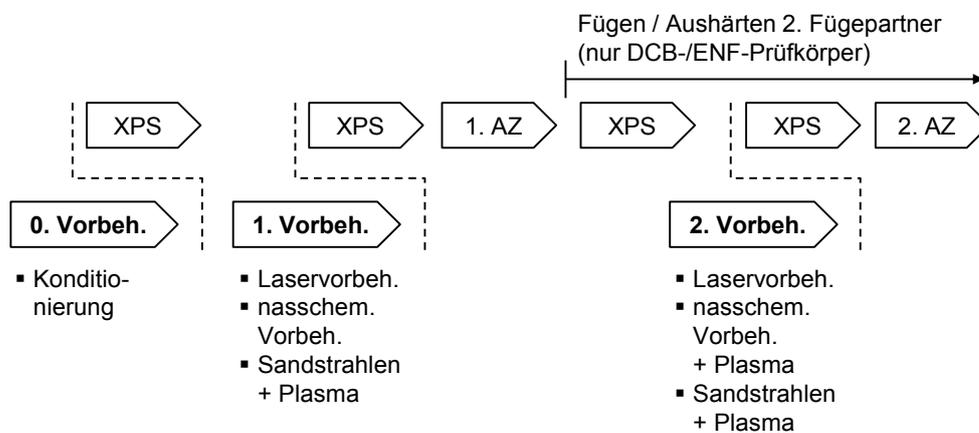


Abbildung 3-6: Prozessschaubild für die Probenfertigung (XPS – XPS-Analyse, AZ – Autoklavzyklus)

Alle nasschemisch und physikalisch vorzubehandelnden metallischen Oberflächen wurden in einem ersten Schritt alkalisch gereinigt, um Kontaminationen aus vorgelagerten Prozessen der Blechherstellung und -umformung zu entfernen. In einem nachgeschalteten Ultraschallprozess erfolgte die Reinigung der Oberflächen von resultierenden Ablagerungen. Zwischen beiden Schritten wurden die Fügepartner einer Kombination aus Tauch- und Spritzspülen für 3 min in vollentsalztem (VE)-Wasser ausgesetzt. Die Parameter zur Oberflächenkonditionierung lassen sich dedizierten Arbeiten entnehmen [19,21] und sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Parameter zur chemischen Konditionierung der metallischen Oberflächen [19]

	Entfetten und Reinigen	Ultraschall
Produkte	P3 Almeco 18 (Henkel)	VE-Wasser
Temperatur / °C	70 ± 3	23 ± 3
Behandlungszeit / min	15	5
Konzentration / g/l	30	-
Spülen	VE-Wasser; < 30 µS/cm; (Dauer: 3 min)	VE-Wasser; < 30 µS/cm; (Dauer: 3 min)
Trocknungstemperatur	-	RT

3.2.2 Laservorbehandlung

Die physikalische Vorbehandlung wurde mit einem nanosekundengepulsten Neodym dotierten Yttrium-Orthovanadat-Laser (Nd:YVO₄) durchgeführt (Powerline E25 system, Rofin-Sinar Laser GmbH, Hamburg (DE)). Polarisiertes Licht tritt bei diesem System mit einer Wellenlänge von 1064 nm aus und der Arbeitspunkt liegt demnach im Nahinfrarotbereich.

Kurtovic [21,201] diskutiert den Einfluss wesentlicher Leistungs- und Scankopfparameter und ihrer Abhängigkeiten untereinander auf die Bildung einer Nanostruktur auf Ti-6Al-4V-Substraten und empfiehlt aufgrund analytischer und mechanischer Untersuchungen an Klebeverbindungen die in Tabelle 3-2 dargestellten Konfigurationen.

Tabelle 3-2: Parameterauswahl zur physikalischen Vorbehandlung von Ti-6Al-4V-Oberflächen [21,201]

	Konfiguration 1	Konfiguration 2
Leistungsdichte / GW/cm ²	1,45	3 x 1,45
Impulsdauer / ns		13
Frequenz / kHz		10
Stromstärke / A		43
Brennweite / mm		160
Linienabstand / µm	80	20
Wiederholrate / -	1	3
Geschwindigkeit / mm/s	800	400

Für die Vorbehandlung der Metallsubstrate findet in dieser Arbeit Konfiguration 1 Anwendung. Neben dem Linienabstand unterscheiden sich beide Parametersätze in der Wiederholrate und der Geschwindigkeit. Vorversuche haben gezeigt, dass die Anwendung beider Konfigurationen sowohl für die Titan- als auch für die Edelstahllegierung zu einer vergleichbaren, offenporigen Nanostruktur auf den Oberfläche führt. Unter Berücksichtigung nicht signifikanter Unterschiede im Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften [21] kann sich insbesondere die höhere Prozess-durchlaufzeit der Konfiguration 2 als nachteilig herausstellen hinsichtlich Hochskalierung für eine potentielle Serienanwendung der Technologie.

3.2.3 Nasschemische Vorbehandlung

Zur Strukturierung der metallischen Oberflächen durch Beizen wurden die Edelstahl- bzw. Ti-tansubstrate anhand der in 2.3.2 diskutierten Erkenntnisse einer sauren HF/HNO₃- [123,124] bzw. alkalischen Turco5578®-Lösung [18,19,87,100,101,126] ausgesetzt. Zugehörige Prozessparameter sind Tabelle 3-3 zu entnehmen.

Tabelle 3-3: Parameter zur chemischen Vorbehandlung der metallischen Oberflächen

	Saures Beizen	Alkalisches Beizen
Ansatz / Produkt	HF/HNO ₃ -Lösung	Turco 5578®-Lösung
Temperatur / °C	RT	95 ± 3
Behandlungszeit / min	5	5
Konzentration / g/l	30	500
Spülen	VE-Wasser; < 30 µS/cm; (Dauer: 3 min)	VE-Wasser; < 30 µS/cm; (Dauer: 3 min)
Reinigung		Ultraschallbad
Trocknungstemperatur	RT	RT

Im Ultraschallbad lassen sich schließlich mögliche Ablagerungen entfernen, hervorgerufen durch den alkalischen Prozess.

3.2.4 Sandstrahlen

Zur mechanischen Vorbehandlung wurden die metallischen Substrate mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) bestrahlt, gemäß dem in Tabelle 3-4 dargestellten Parametersatz

Tabelle 3-4: Parameter zur mechanischen und physikalischen Vor- bzw. Nachbehandlung der metallischen Oberflächen

	Sandstrahlen	Plasmabestrahlen
Korngröße / µm	250-500	-
(Strahl-) Druck / bar	7	3
Strahlwinkel / °	45	90
Abstand zur Oberfläche / cm	15	12
Anzahl Zyklen / -	1	12
Geschwindigkeit / mm/s	-	60

Für die nasschemisch und mechanisch vorbehandelten Oberflächen soll eine nachgeschaltete Plasmabestrahlung dabei primär prozessbedingte Kontaminationen wie Silikone in Verbindungen umwandeln, die weniger schädlich sind für die resultierenden Adhäsionseigenschaften. Es wurde dazu eine Rotationsdüse RD1004 (Plasmatreat GmbH, Steinhagen (DE)) eingesetzt.

3.3 Prüfmethoden

3.3.1 Auslagerung

Alle in dieser Arbeit diskutierten Versuche fanden unter Verwendung nicht ausgelagerter Probestkörper statt, sowie ihrer in demselben Autoklavzyklus gefertigten Äquivalente, die vor der Prüfung für 2400 h Feuchtigkeit und Wärme ausgesetzt wurden.

Unter Bedingungen von 70 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit wurden die Proben in einer WK3-1000/70 Klimakammer (Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen (DE)) ausgelagert. Reinstwasser wurde genutzt zur Befüllung der Bodenwanne der Prüfkammer; Kontrollen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit sicherten Abweichungen von < 1 °K bzw. < 3 % ab. Während der Auslagerungszeit wurde die Massenzunahme der Proben durch absorbiertes Wasser aufgezeichnet mit einer LC 1200 S Waage (Sartorius AG, Göttingen (DE)) bei einer Abweichung von ≤ 0,001 g (maximaler Fehler). Zwischen der Entnahme aus der Klimakammer und der Prüfung bei Raumtemperatur lag maximal eine Stunde, während der die Prüfkörper zusammen mit einem feuchten Papiertuch in einer Kunststofftasche versiegelt wurden.

3.3.2 Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus I

In Abschnitt 3.1.1 sind Einschränkungen dargestellt hinsichtlich der Gestaltung der Probenkörper und der Versuchsdurchführung im Vergleich zu dem aus der Literatur bekannten Entwurf für Auszugs- und Scherversuche von durch metallische oder Kohlenstofffaser z-Pins oder Garne verstärkten CFK-Laminaten bzw. Verbindungen (siehe Abschnitt 2.5).

Abbildung 3-7 zeigt das in 3.1.1 beschriebene Probendesign, integriert in den Versuchsaufbau zur Ermittlung der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungs- bzw. Reaktionskraft F und der Rissöffnung δ unter Belastungsmodus I.

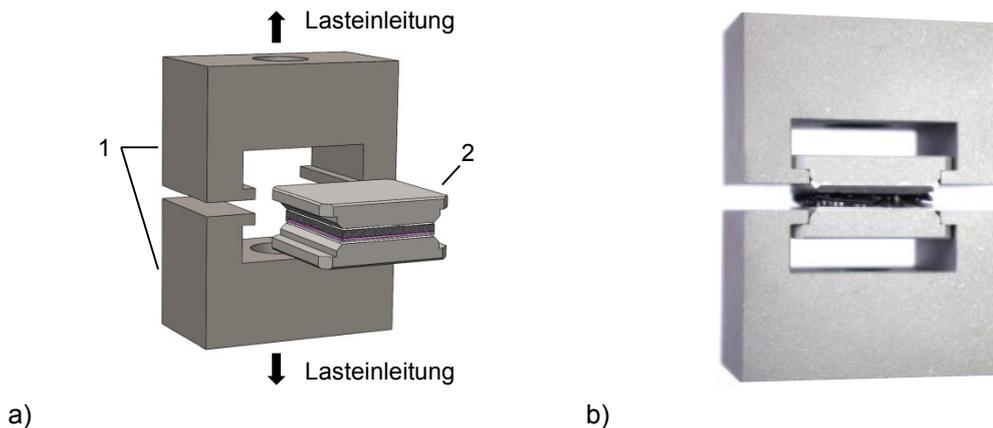


Abbildung 3-7: Versuchsaufbau für den 5 x 5 Multipinauszug zur Ermittlung der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ unter Belastungsmodus I; a) im Entwurf, b) in der Versuchsdurchführung (1 – Einspannungen, 2 – Prüfkörper)

Die Lagerung der Einspannungen ist dabei in der Ebene orthogonal zur Zugrichtung mit Freiheitsgraden versehen in der Art, dass die Lasteinleitung in den Prüfkörper möglichst homogen erfolgt. So konnten Schälereffekte an den Probenkanten in Form einer Präferenz zur dortigen Schadensinitiierung während der Versuchsdurchführung nicht dokumentiert werden.

Alle Proben wurden auf einer Z010 10 kN statischen Materialprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm (DE)) bei konstanter Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min axial, d.h. quer zur Probenebene belastet bis zum vollständigen Auszug der metallischen Verstärkungselemente aus dem Laminat. Das durch die Kraftmessdose ausgegebene Signal der Normalkraft wurde dabei durch die Anzahl der 5x5 Pins dividiert und so auf die durchschnittliche Überbrückungskraft eines einzelnen Verstärkungselements normiert. Da das Kraft-/Traversenwegsignal die Steifigkeit des Prüfsystems berücksichtigt, folgten nachgelagerte Prüfungen zur Berechnung der wahren Gesetzmäßigkeit $P(\delta)$. Die Lasteinleitungselemente (siehe Abbildung 3-1) wurden dazu ohne Prüfkörper verklebt und mit derselben Traversengeschwindigkeit auf bis zu 9 kN belastet. Als lastabhängiger Traversenweg $\delta(P)$ wurde die Ausgabe zur Auswertung von den Datensätzen der originären Versuche subtrahiert. Der statistische Mittelwert der Prüfergebnisse ergibt sich dabei aus fünf pro Konfiguration geprüften Probekörpern. Tabelle 3-5 sind alle in dieser Arbeit diskutierten Probenkonfigurationen für die Multipinauszugsversuche zu entnehmen.

Tabelle 3-5: Matrixdarstellung der in den Multipinauszugsversuchen untersuchten Konfigurationen, je Belastungsmodus I, Belastungsmodus II, Prüfung ohne vorherige Auslagerung, Prüfung nach vorheriger Auslagerung

Werkstoff	Geometrie	mechanisch			physikalisch		eingetrennt
		Sandstr.	HF/HNO ₃	Turco5578®	Laser		
X5CrNi18-10	gerade	x	x		x	x	
	Pfeilkopf				x	x	
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	gerade	x		x	x	x	
	Pfeilkopf				x	x	

Diese Kombinationen aus Werkstoff, Geometrie des Verstärkungselements und der applizierten Methode zur Vorbehandlung wurde auch verwendet für nachfolgend beschriebene Versuche zur Beschreibung des Versagensverhaltens der z-Verstärkungen unter Schubbeanspruchung, jeweils ohne und nach Auslagerung vor der Prüfung.

3.3.3 Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus II

Aus einer ursprünglich zur Ermittlung der Scherfestigkeit von Schrauben und Bolzen entwickelten Prüfvorrichtung wurde eine Adaption abgeleitet zur Prüfung der aus Abbildung 3-1 bekannten Proben unter Scherbelastung. Ihr Aufbau ist Abbildung 3-8 zu entnehmen.

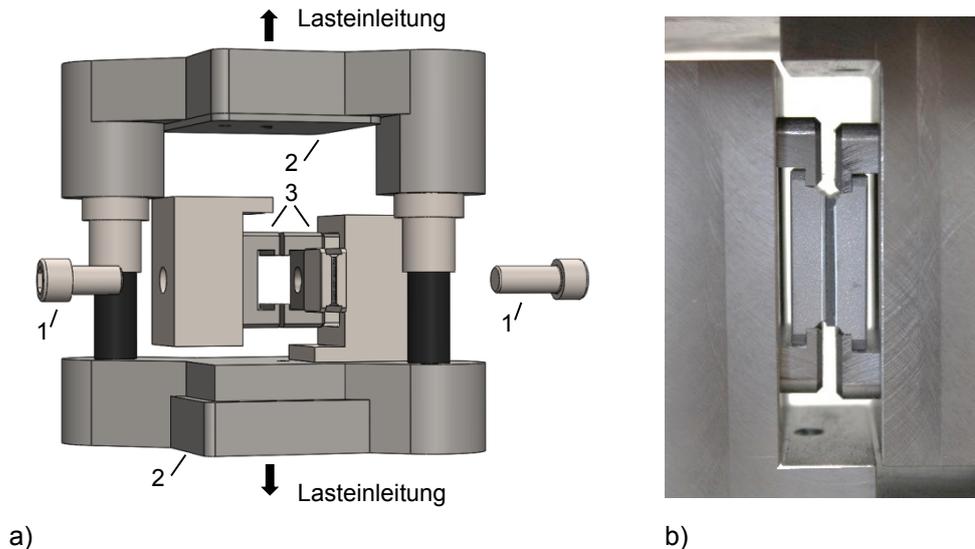


Abbildung 3-8: Versuchsaufbau für den 5 x 5 Multipin-Auszug zur Ermittlung der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungs- bzw. Reaktionskraft F und der Rissöffnung δ unter Belastungsmodus II; a) im Entwurf, b) in der Versuchsdurchführung (1 – Positionierschrauben, 2 – kugelgelagerte obere und untere Struktur der Prüfvorrichtung, 3 – Einspannungen)

Dieser Arbeit auch als Referenz dienende Untersuchungen [13] zeigen die in der praktischen Anwendung mangelnde Umsetzbarkeit auf von reiner Mode II Belastung z-verstärkter Laminate oder ihrer Verbindungen. Aufgrund von Rissöffnungsmechanismen bzw. ihnen zugrundeliegenden Verformungsvorgängen der z-Pins und Unebenheiten in der Rissebene ist eine Mischbelastung (Mixed Mode) nicht zu vermeiden [195], sondern vielmehr eine maximale Mode II Komponente anzustreben. Die zuvor in Abbildung 3-8 dargestellte Prüfvorrichtung erlaubt die Auslenkung des Probekörpers quer zur Zugrichtung zur Vermeidung von Störeinflüssen unebener Rissufer.

Bis auf die Orientierung des Traversenwegs in „Druckrichtung“, nicht in Zugrichtung, bleibt die Vorgehensweise gegenüber den Auszugsversuchen unter Belastungsmodus I unverändert.

3.3.4 Rissenergiefreisetzungsrates G_I , Modus I

Alle nach [155] gefertigten Probekörper zur Ermittlung der kritischen Rissenergiefreisetzungsrates G_{IC} unter Belastungsmodus I wurden auf einer Z250 250 kN statischen Materialprüfmaschine (Zwick) geprüft, bei einer konstanten axial, d.h. quer zur Probenebene gerichteten Traversengeschwindigkeit von 2 mm/min. Neben dem digital durch das Prüfsystem aufgezeichneten Kraft/Weg-Signal ist zur Berechnung der interlaminaeren Risszähigkeit nach (2.14) die Korrelation zu dem Rissfortschritt nötig. Dazu wurden mithilfe zwei seitlich fixierter, in Rissfortschrittsrichtung auf einer Schiebelehre beweglicher Distanzmikroskope, die initiale Risslänge a_0 (vgl. Abbildung 3-3) und die aktuelle Risslänge in diskreten Schritten von der am Probenrand aufge-

brachten Skala abgelesen und mit der aktuellen Traversenposition und dem dazugehörigen Signal verknüpft (vgl. Abbildung 3-9).

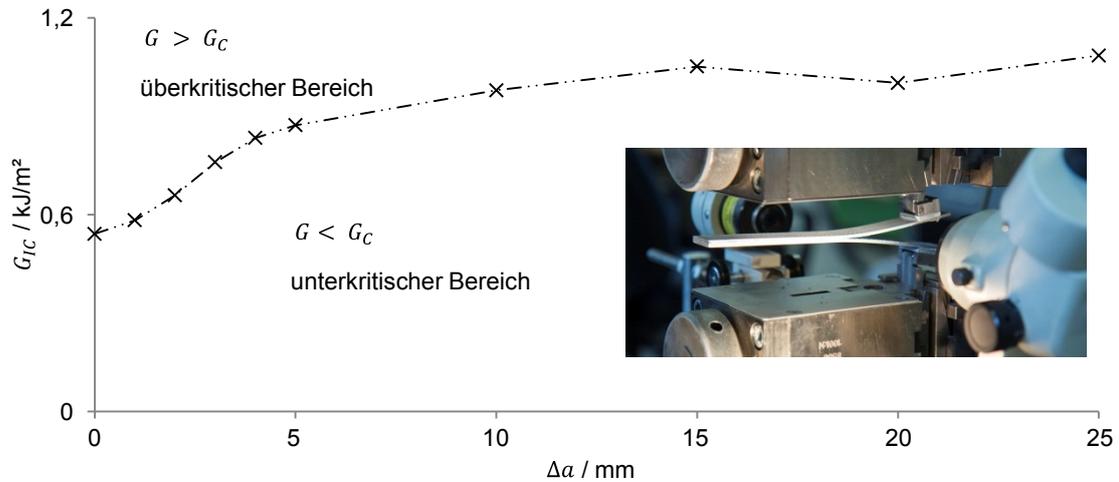


Abbildung 3-9: Exemplarischer Auftrag von Risszähigkeit G_{IC} vs. Risslänge einer geklebten CFK/CFK-Verbindung unter Belastungsmodus I und der Versuchsaufbau mit zwei Distanzmikroskopen zu ihrer Bestimmung

Bei Erreichen einer diskreten Risslänge a in normgerechten [155] Abständen von 1 mm für $0 \text{ mm} \leq \Delta a < 5 \text{ mm}$ bzw. 5 mm für $5 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 25 \text{ mm}$ unter Beobachtung des Rissfortschritts durch das in Abbildung 3-9 im Vordergrund positionierte Mikroskop löst sein Bediener softwaregestützt die Dokumentierung des zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Kraft/Weg-Paares aus. Um die Lage der Rissfront zu beurteilen, vergleicht und dokumentiert der Bediener des zweiten Mikroskops die Abweichung beider gemessener Risslängen. Tabelle 3-6 sind alle in dieser Arbeit diskutierten Probenkonfigurationen für die bruchmechanischen Versuche zu entnehmen.

Tabelle 3-6: Matrixdarstellung der in den Versuchen zur Ermittlung der Risszähigkeit G_{IC} und G_{IIC} untersuchten Konfigurationen, je Belastungsmodus I, Belastungsmodus II, Prüfung ohne vorherige Auslagerung, Prüfung nach vorheriger Auslagerung; *geschliffen und mit Isopropanol gereinigt

Werkstoff	Blech	Interfacelage	mechanisch	nasschemisch		physikalisch
			Sandstrahlen	HF/HNO ₃	Turco5578®	Laser
X5CrNi18-10	z-verst.	0°	x	x		x
	plan	0°	x			x
		45°	x	x		x
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	z-verst.	0°	x		x	x
	plan	0°	x			x
		45°	x		x	x
Referenz	n.a.	0°	x*	n.a.	n.a.	n.a.
	n.a.	45°	x*	n.a.	n.a.	n.a.

Für die Referenzproben und solche Konfigurationen, nicht versehen mit einer z-Verstärkungsstruktur, sondern mit einem planen Blech wurde gemäß Abschnitt 3.1.2 weiterhin die Orientierung der Interfacelagen variiert, zur Beurteilung des Einflusses der Oberflächenvorbehandlung auf die Transversalität des Risswachstum im Laminat. Diese Konfigurationsmatrix gilt in dieser Form auch für die jeweils im selben Autoklavzyklus gefertigten Proben zur Auslagerung vor der Prüfung und für die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Ermittlung der interlaminaeren Risszähigkeit G_{IIC} unter Belastungsmodus II.

3.3.5 Rissenergiefreisetzungsrates G_{II} , Modus II

Mit Einschränkungen wurde in Anlehnung an [158] einem zu 3.3.4 analogen Vorgehen zur Ermittlung des Delaminationswiderstandes der Prüfkörper bei Schubbelastung gefolgt. Neben der Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min weichen die Parameter der Rissaufzeichnung ab, begründet durch das Versagensverhalten der Proben im Versuchsverlauf. Vorversuche haben gezeigt, dass der Riss innerhalb der ersten 5 mm in Sprüngen von > 2 mm voranschreitet und eine millimetergenaue Aufzeichnung daher nicht sinnvoll ist. Im Bereich von $\Delta a \geq 20$ mm findet Risswachstum nur langsam statt. Es ergibt sich demnach eine Skalierung in Abständen von 5 mm für $0 \leq a \leq 20$ mm. Die Aufzeichnung der R-Kurve (vgl. Abbildung 3-10) ist eine vorgekommene Adaption von [158].

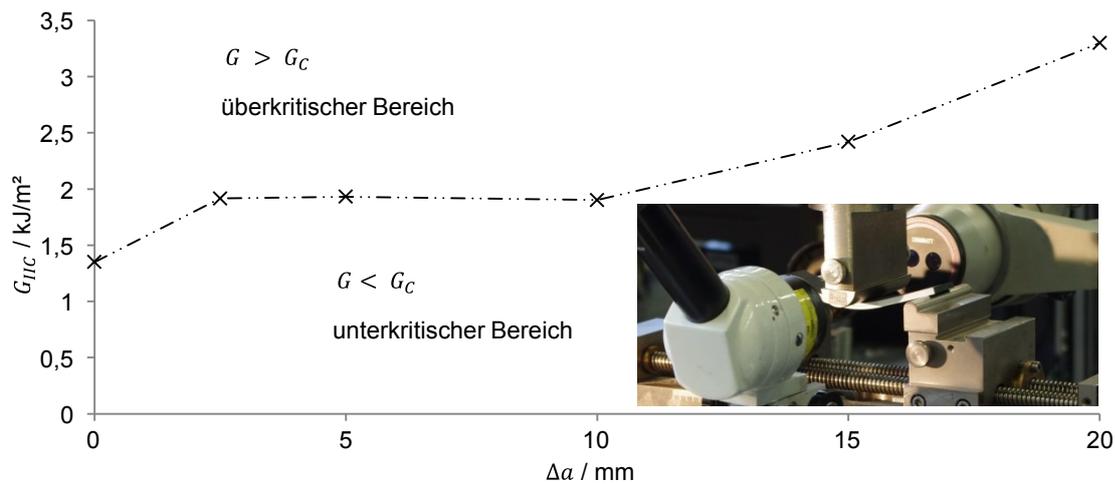


Abbildung 3-10: Exemplarischer Auftrag von Risszähigkeit G_{IIc} vs. Risslänge einer geklebten CFK/CFK-Verbindung unter Belastungsmodus II und der Versuchsaufbau mit zwei Distanzmikroskopen zu ihrer Bestimmung

Zur Auswertung in Abschnitt 4.6 wurden die Werte für G_{IIc} auch der Norm folgend nach (2.16) bestimmt, wobei $a(G_{IIc})$ die Rissposition bei bzw. nach initialem Kraftabfall im Kraft/Weg-Verlauf des Versuchs markiert (vgl. Abbildung 3-11).

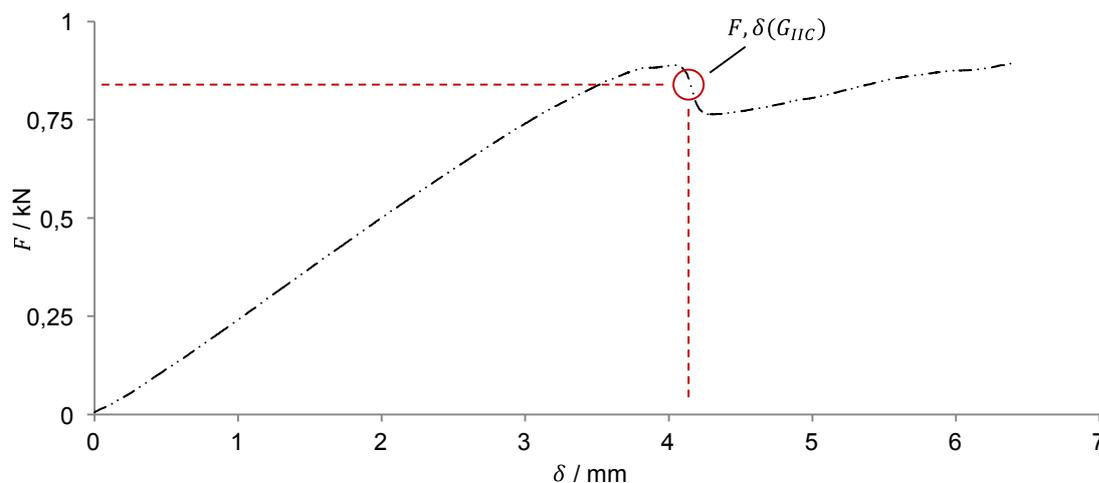


Abbildung 3-11: Exemplarische Darstellung zur Berechnung der Risszähigkeit unter Belastungsmodus II gemäß [158] als Funktion von unter anderem der Kraft und dem Traversenweg bei initialem Kraftabfall nach Delaminationsinitiierung

In der Phase zwischen Delaminationsinitiierung und Aufzeichnung der Parameter zur Berechnung von G_{IIc} findet Risswachstum Δa statt und dies findet in Abschnitt 4.6 Berücksichtigung gemäß $a = a_0 + \Delta a$.

3.4 Analytische Methoden

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Unter den in Abschnitt 4.1 untersuchten Substraten weisen die physikalisch vorbehandelten Oberflächen Morphologien im Bereich < 100 nm auf und erfordern so eine rasterelektronenmikroskopische Analyse zur Bewertung der entstandenen Strukturen sowie der Bruchflächen. Alle Untersuchungen wurden mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Auriga der Carl Zeiss AG (Oberkochen (DE)) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Bei sowohl den Ober- als auch insbesondere den Bruchflächen ist keine vollständige Leitfähigkeit gewährleistet. Um die Aufladung des Probekörpers zu vermeiden, wurde eine Platin-Sputterschicht auf die Oberfläche mit einem Beschichtungsgerät K575 der Emitech Ltd. in einer Argonatmosphäre bei 20 mA und 10^{-1} mbar für 10 s aufgebracht. Zur Ermittlung der Morphologiedicken und zur Bewertung der Grenzfläche zwischen Metalloxid und Polymer im Querschnitt ist ein Bruch der Proben notwendig. Zur Versprödung des Materials wurden diese zuvor flüssigem Stickstoff für ca. 10 s ausgesetzt. Das statistische Mittel der Quantifizierung der Oxidschichtdicke ergibt sich dabei aus fünf Messungen an unterschiedlichen Positionen der Bruchfläche.

3.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Oberflächenchemie des Substrats hat wesentlichen Einfluss auf dessen Adhäsionseigenschaften in einer Verbindung mit einem polymeren System wie Matrixwerkstoffen oder Klebstoffen (siehe Abschnitt 2.2.1). Mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) lassen sich qualitative und quantitative Analysen durchführen, sowohl der Oberflächenzusammensetzung als auch chemischer Bindungszustände. Messungen durch Photoelektronenspektroskopie beruhen auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der das Auslösen von Photoelektronen aus einem Festkörper durch Interaktion definierter elektromagnetischer Strahlung mit in der Probenoberfläche gebundenen Elektronen beschreibt. Photonen regen diese zunächst an und initiieren ihre Emission, sofern die Anregungsenergie $\Delta E_e = h\nu$ größer ist als die Bindungsenergie ΔE_b . Von der Differenz aus Strahlungsenergie und ermittelter kinetischer Energie E_{kin} der emittierten Elektronen lässt sich nach

$$\Delta E_b = h\nu - E_{kin} \quad (3.1)$$

auf die Bindungsenergie rückschließen, die charakteristisch für das emittierende Element ist. Zur Anregung in den Verfahren der Photoelektronenspektroskopie wird zwischen elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen im ultravioletten Band und den charakteristischen Linien der Röntgenstrahlung (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) unterschieden. Üblicherweise findet hier monochromatische Al K_{α} -Strahlung Anwendung, so auch für die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Untersuchungen (1486,6 eV). Infolge signifikanter Interaktion der emittierten Elektronen mit der sie umgebenden Materie ist ihre Austrittstiefe begrenzt auf einen Bereich von 0,5 nm – 10 nm. Die gewonnenen Daten liefern demnach Informationen über die obersten Atomlagen [204].

Alle XPS-Analysen der in dieser Arbeit diskutierten Oberflächen wurden mit einem Quantum 2000 Photospektrometer der Physical Electronics GmbH (Ismaning (DE)) durchgeführt. Den aufgenommenen Spektren lagen Durchmesser des Analysebereichs von 200 μm zugrunde und der Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator betrug 45° ; der Atmosphärendruck lag bei 10^{-11} bar. Hochaufgelöste Spektren wurden mit einer Passenergie von 11,75 eV, Übersichtsspektren mit einer Passenergie von 117,4 eV aufgenommen. Zur nachträglichen Korrektur

von Effekten durch Aufladung wurden die hochaufgelösten Spektren gegenüber dem C1s Niveau bei 248,8 eV referenziert. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgt durch Integration unter den Peaks nach Abzug des Untergrunds nach Shirley [205] und anhand der atomaren Sensitivitätsfaktoren nach Moulder [206] lassen sich die Konzentrationen für das gesuchte Element an der Oberfläche ermitteln. Alle je Element bestimmten Konzentrationen wurden schließlich auf das Normal von 100 % bezogen. Die Auswertung verlief dabei softwaregestützt (Multipak V. 9.3, Physical Electronics).

4 Ergebnisse

Aus den drei wesentlichen Untersuchungsansätzen gewonnene Daten wurden mit Bezug zur Zielsetzung dieser Arbeit aufbereitet. Die Ergebnisse sind folgend systematisch gegliedert nach den oberflächenanalytischen, sowie den mechanischen und bruchmechanischen Methoden zur Analyse der diskutierten z-Verstärkungstechnologie.

4.1 Morphologische Analyse nach der Oberflächenvorbehandlung

4.1.1 Sandstrahlen mit Al_2O_3

Morphologien mechanisch vorbehandelter Oberflächen der für die Verstärkungsbleche verwendeten Metalle X5CrNi18-10 und Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al sind Abbildung 4-1 zu entnehmen.

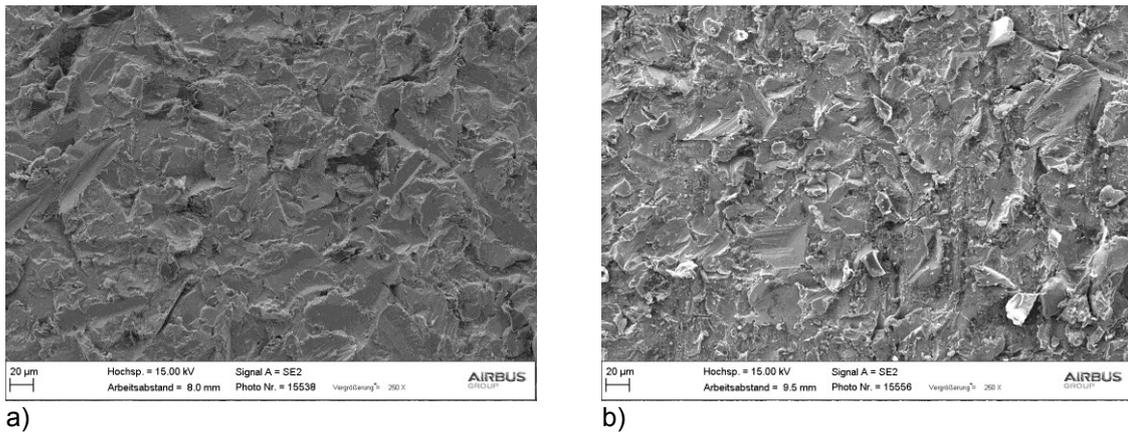


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen der a) X5CrNi18-10 und b) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Oberflächen nach mechanischer Vorbehandlung durch Bestrahlung mit Al_2O_3

Der Einordnung nach Venables [81] folgend liegen für beide Metalle deutlich erkennbar gleichmäßig ausgeprägte Makrostrukturen in der Größenordnung $> 1 \mu\text{m}$ vor (vgl. Tabelle 2-5). Für die Titanprobekörper zeigt sich eine fragmentierte, sprödebrüchige Oberfläche nach dem Sandstrahlen mit Al_2O_3 , gegenüber dem duktileren austenitischen Edelstahl. Helle, punktförmige Bereiche weisen auf Strahlgutrückstände auf den Oberflächen beider Metalle hin.

4.1.2 Saures / alkalisches Beizen

Hochauflösende Aufnahmen der nasschemisch vorbehandelten Oberflächen in Abbildung 4-2 zeigen gleichmäßig ausgeprägte Mikrostrukturen im Bereich von $0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$.

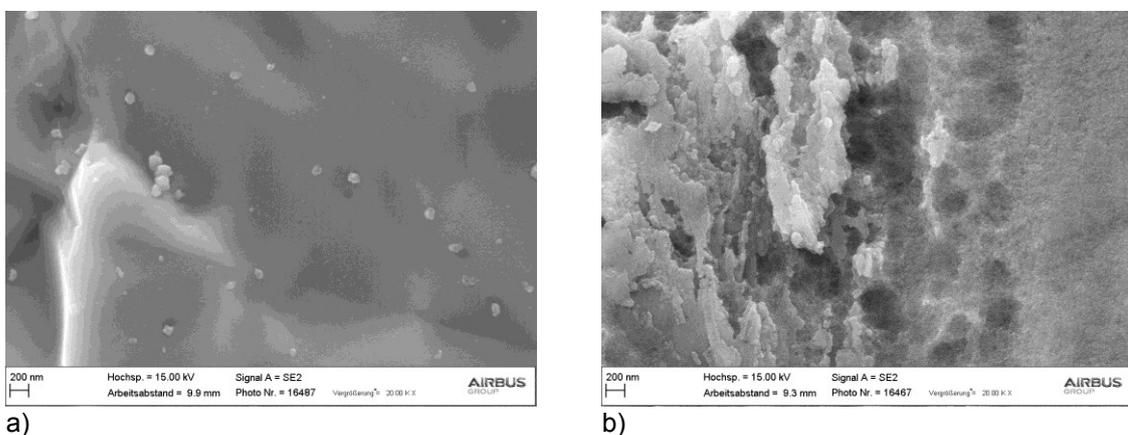


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen der a) X5CrNi18-10 und b) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Oberflächen nach nasschemischer Vorbehandlung in sauren (HF/HNO_3) bzw. alkalischen Lösungen (Turco5578®)

Ähnlich vorheriger Untersuchungen [127,201] können keine nanostrukturierten Oberflächenmorphologien nachgewiesen werden, weder für das saure, noch für das alkalische Beizen. Edelstahl zeigt nach Anwendung des letztgenannten Prozesses eine eher ebene Oberflächenstruktur mit vglw. wenig harten Übergängen. Auf der Oberfläche der Titan β -Legierung hingegen ist eine offenporige Mikromorphologie zu erkennen mit ansatzweise lamellarer Strukturierung. Oxidschichtdicken im Bereich von 20-30 nm wurden nachgewiesen in [19,127] für eine $\alpha+\beta$ -Legierung. Das Aussetzen von X5CrNi18-10 einer sauren Lösung hingegen ist der Bildung einer Oxidschicht abträglich aufgrund seiner üblicherweise chromlösenden Eigenschaft [124].

4.1.3 Laserbestrahlung

Aus den Untersuchungen der Auswirkung verschiedener Laserparameter [21] lässt sich die Empfehlung ableiten, zur Herstellung einer adhäsiven Verbindung eine offenporige Nanostruktur (vgl. Abschnitt 2.3.3) mit einer Dicke von mindestens 150 nm auf dem metallischen Substrat zu erzeugen. In Abbildung 4-3 b) sind geometrische Randbedingungen dargestellt, denen die Laservorbereitung der hier diskutierten metallischen Verstärkungsbleche unterliegen. Bei Überschreiten eines kritischen Auftreffwinkels φ des Laserstrahls auf die Oberfläche der z-Verstärkung, fällt diese in den Schatten des darüber liegenden Pins. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Schichtdicken der offenporigen Nanostruktur von dem Auftreffwinkel (Abbildung 4-3 c)) wurden ihrer eigentlichen Charakterisierung Messungen vorgelagert für eine Einordnung gegenüber dem o.g. Grenzwert. Die Messpunkte nach dem Kryobruch liegen dabei jeweils innerhalb eines der in Abbildung 4-3 a) dargestellten Makrospots der Laserpulse.

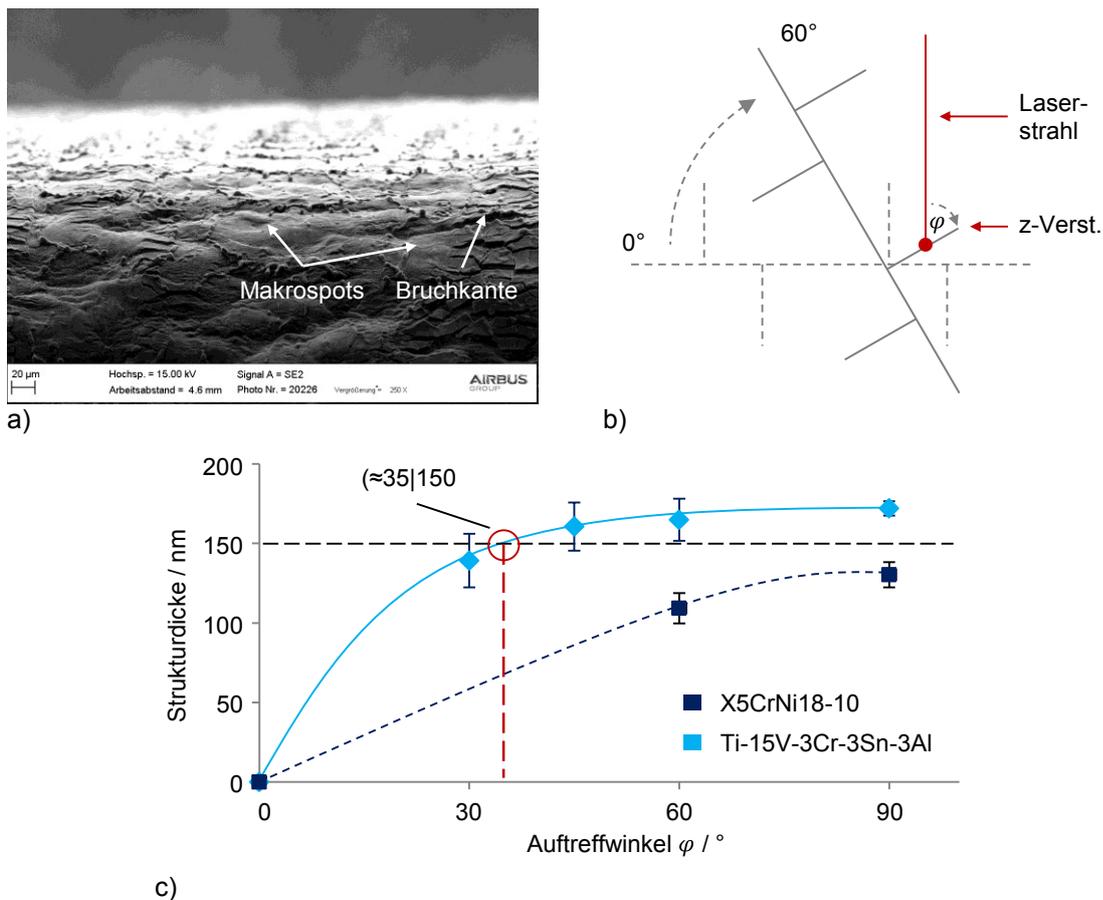


Abbildung 4-3: a) REM-Aufnahmen des gebogenen Probekörpers mit Indikation von Makrospots durch Laserpulse; b) geometrische Randbedingungen bei der Laservorbereitung; c) Abhängigkeit der Strukturdicke von dem Auftreffwinkel des Laserstrahls auf der z-Verstärkung

Alle Messungen an den Titanprobekörpern bestätigen eine Schichtdicke > 150 nm für Neigungswinkel der z-Verstärkungselemente ab 45° . Der Trendlinie in Abbildung 4-3 c) ist zu entnehmen, dass dies zudem eine eher konservative Einschätzung ist und hinreichende Strukturen bereits ab ca. 35° vorliegen. Die Laserbestrahlung der Edelstahloberflächen führt zu pauschal niedrigeren Schichtdicken. Selbst bei Orthogonalität zwischen Laserstrahl und Oberfläche konnten maximale Werte von $130 \text{ nm} \pm 8$ ermittelt werden, gegenüber $172 \text{ nm} \pm 4$ für die Titan β -Legierung. Im Vergleich zu dem gemessenen Wert bei 45° ($161 \text{ nm} \pm 15$) spiegelt sich auch der asymptotische Kurvenverlauf wider. Messungen an Edelstahlprobekörpern waren für Auftreffwinkel $< 60^\circ$ nicht durchführbar mangels Möglichkeit zur deutlichen Abgrenzung des offenen Oxids von den darunterliegenden Schichten.

Allen nachfolgend beschriebenen und in Abschnitt 0 diskutierten Ergebnissen von Versuchen an Proben mit laservorbehandelten z-Verstärkungen liegt ein Auftreffwinkel von 60° vor, als Kompromiss aus Einschränkungen im Versuchsaufbau für größere Winkel und möglichst geringer Reduzierung der Strukturdicke bei kleineren Winkeln. Die Trägerbleche wurden jeweils im 90° -Winkel bestrahlt.

Morphologien der Titan β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al und des Edelstahls X5CrNi18-10 nach physikalischer Vorbehandlung durch Laserbestrahlung sind nachfolgend dargestellt in Abbildung 4-4.

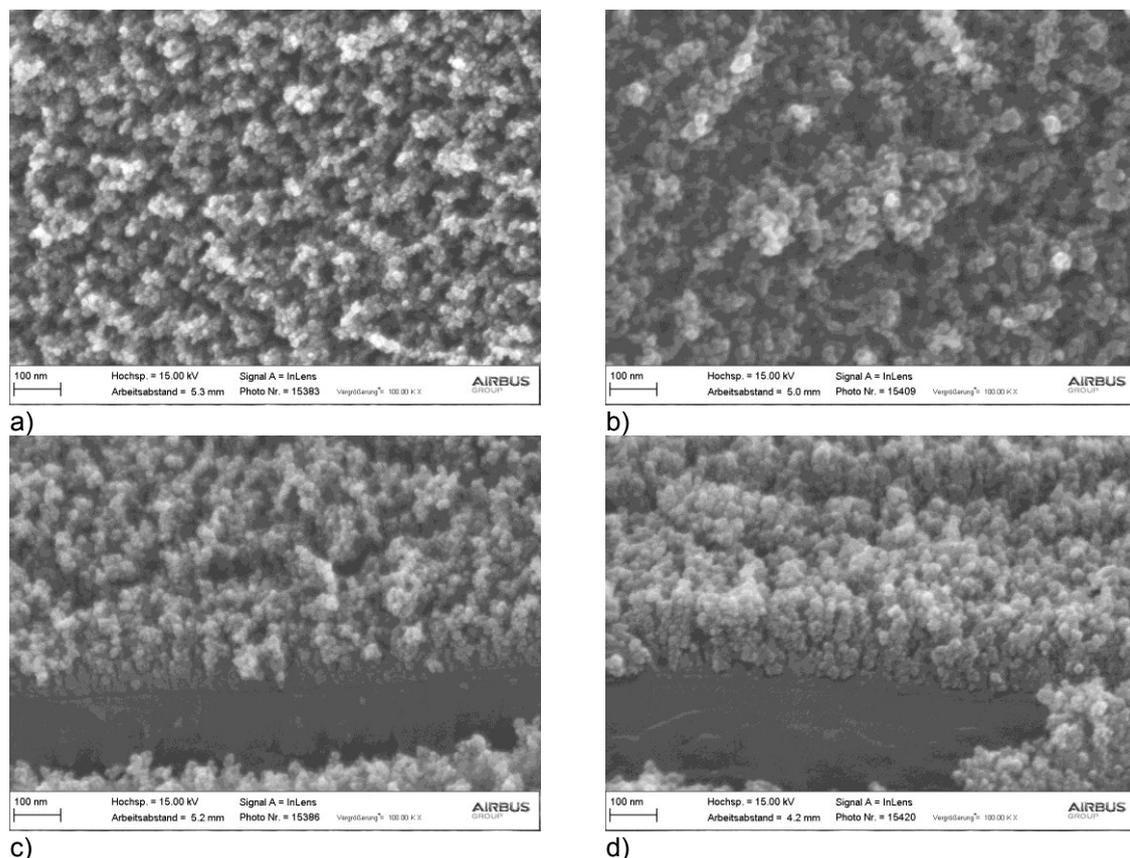


Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen der a) X5CrNi18-10 und b) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Oberflächen nach physikalischer Vorbehandlung durch Laserbestrahlung und Seitenansicht der Oxidschicht nach Kryobruch von c) X5CrNi18-10 und d) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (jeweils Auftreffwinkel von 60°)

Vergleichbar mit Untersuchungen an Ti-6Al-4V [21], zeigen beide Metalle eine homogene, offenporige Nanostruktur mit gleichmäßigen Abständen zwischen den gut sichtbaren Erhebungen und Kavitäten in der Größenordnung < 100 nm. Dieses nanostrukturierte Oxid weist eine Schichtdicke von ca. $109 \text{ nm} \pm 9$ (Edelstahl) bzw. $165 \text{ nm} \pm 13$ (Titan) auf, bildet die Oberfläche

des metallischen Grundkörpers aus und liegt über einem weiteren, kompakten Oxid mit einer Höhe von ca. 40 nm (Edelstahl) bzw. 20 nm (Titan).

Neben den voneinander abweichenden Dimensionen der Oxidstruktur ergeben sich anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4-4 zwei weitere wesentliche Unterschiede in den Oberflächenmorphologien von Edelstahl und Titan. Sowohl in der Draufsicht als auch in der Seitenansicht sind gröber und rauer ausgebildete Erhebungen und Kavitäten dokumentiert für Titan gegenüber den Edelstahl-Probekörpern. Demgegenüber ist der Übergang der offenporigen Oxidmorphologie in das kompakte, darunterliegende Oxid weicher ausgeprägt für die Edelstahllegierung. Unmittelbar unter diesem Oxid, an der Grenzfläche zu dem Grundmaterial ist weiterhin ein Spalt sichtbar. In Abschnitt 0 wird diskutiert, in wie fern dessen Ursprung im Vorbehandlungsprozess oder aber in der Probenpräparation liegt.

4.2 Chemische Analyse nach der Oberflächenvorbehandlung

4.2.1 Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Oberflächenkontamination

Hinsichtlich der Auswahl des Druckplattenmaterials für den Co-bonding Prozess und ihrem Einfluss auf sowohl Art und Menge Oberflächenkontamination der z-Verstärkungsbleche wurden gemäß Abbildung 4-5 zwei Alternativen gegenübergestellt (vgl. Abschnitt 3.1.2).

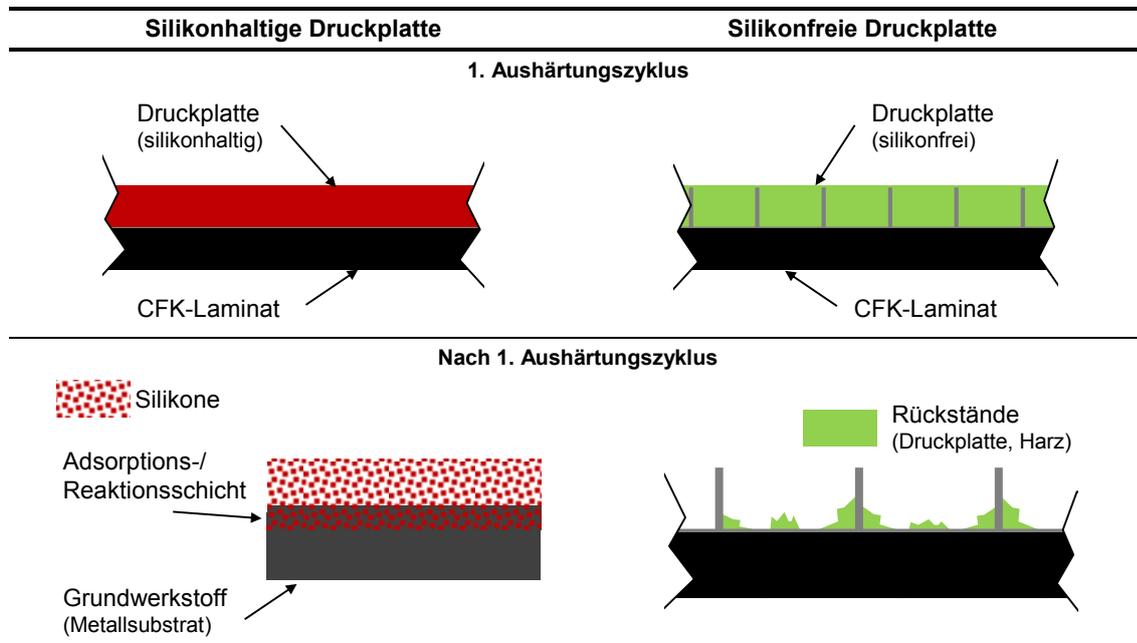


Abbildung 4-5: Gegenüberstellung der alternativen Verwendung von silikonhaltigen bzw. silikonfreien (Viton®) Druckplatten zum Schutz der metallischen z-Verstärkungen vor Verbiegen bzw. der Vakuumfolie vor Penetration

Viton® wird in [11] vorgeschlagen als Werkstoff für die Druckplatte zum Schutz der metallischen z-Verstärkungen vor Verbiegen bzw. der Vakuumfolie vor Penetration während des ersten Zyklus des Co-Bonding Prozesses. Insbesondere jedoch für die nasschemischen und physikalischen Methoden zur Oberflächenvorbehandlung der Verstärkungsbleche erweisen sich die Rückstände als Verklebung von Viton® mit Epoxidharz wie in Abbildung 4-5 schematisch dargestellt als nicht rückstandslos entfernbar. So wird in dieser Arbeit alternativ eine silikonhaltige Druckplatte verwendet, für die die metallischen Oberflächen frei von Festkörperrückständen verbleiben, insbesondere auch die Bereiche der Biegeradien. In Abschnitt 4.2.3 ist u.a. dargestellt, wo und in welcher Art und Konzentration Silikonrückstände auf den Metallsubstraten vorkommen, jeweils abhängig von dem Schritt der Fertigungsprozesskette vor oder nach dem sich die Probekörper zum Zeitpunkt der Messung befinden. Möglich sind Ablagerungen auf der Oberfläche, Einlagerungen in der Adsorptions-/Reaktionsschicht oder eine Kombination aus

beidem. Alle in 4.2.2 und 4.2.3 angegebenen Werte sind dabei Mittel aus jeweils drei verschiedenen Messpunkten.

4.2.2 Chemische Analyse der z-Verstärkungsbleche für die Multipin-Prüfkörper

Ziel der Versuche zur Ermittlung der Energieabsorption einzelner z-Verstärkungen ist die generische Beschreibung ihres Versagensverhaltens, primär abhängig von Werkstoff und Oberflächenvorbehandlung und Geometrie. Zuvor beschriebene fertigungsprozessbedingte Kontaminationen sind in dem hier zugrunde liegenden einfachen Autoklavzyklus daher weitgehend ausgeschlossen (vgl. Abschnitt 3.1.1). Tabelle 4-1 ist die Oberflächenzusammensetzung zu entnehmen für die Edelstahl- und Titanverstärkungsbleche bei einer Informationstiefe von 3 nm - 5 nm. Ihre Einordnung folgt den nach in Abschnitt 3.2 dargestellten Methoden zur Oberflächenvorbehandlung vor der Integration in den Prepreg Lagenaufbau (vgl. auch Abbildung 3-6).

Tabelle 4-1: Auswahl der durchschnittlichen Oberflächenzusammensetzung und chemische Bindungszustände für die metallischen Verstärkungselemente nach der Konditionierung und vor der Integration in den Prepreg Lagenaufbau (Übersichtsspektrum; Angaben in At.-%)

Werkstoff	Vorbehandlung	Ti	Al	V	O	C	N	Fe	Cr	Ni
X5CrNi18-10	Isopropanol				41,7	45,0		3,9	4,8	0,3
	physikalisch (Laser)	-	-	-	53,7	28,1	1,7	10,3	4,0	2,1
	nasschemisch (HF/HNO ₃)	-	-	-	35,9	43,3	-	3,7	2,3	0,5
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	-	6,1	-	52,5	31,3	1,9	7,9	1,1	0,2
Zuordnung			Al ₂ O ₃		Oxide/Hydroxide	Kontaminationen		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	Isopropanol	5,4	0,9	0,7	35,4	53,2	3,3		0,6	
	physikalisch (Laser)	13,6	1,8	2,7	52,8	25,2	1,7	-	1,4	-
	nasschemisch (Turco5578®)	12,6	0,9	2,4	45,8	36,6	-	-	1,1	-
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	6,9	9,8	1,0	52,7	26,5	0,6	1,1	0,8	-
Zuordnung	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅		Oxide/Hydroxide	Kontaminationen				

Mit Isopropanol gereinigte Oberflächen weisen hohe Anteile von Kohlenstoff sowohl für die Edelstahl (45 At.-%) als auch für die Titanverstärkungen (53,2 At.-%) auf; die Sauerstoffkonzentrationen liegen bei 41,7 At.-% und 35,4 At.-% respektive.

Deutlich ausgeprägt ist die Erhöhung des Sauerstoffanteils nach physikalischer Vorbehandlung. Laserbestrahlung von Edelstahl- und Titanoberflächen führt zu Konzentrationen von 53,7 At.-% bzw. 52,8 At.-% ähnlich den Werten für die auf das Sandstrahlen folgende Plasmabestrahlung mit 52,5 At.-% und 52,7 At.-%. Dem gegenüber weisen nasschemisch mit Turco5578®

(45,8 At.-%) und insbesondere mit HF/HNO₃ (35,9 At.-%) vorbehandelte Titan- bzw. Edelstahl-oberflächen reduzierte Sauerstoffkonzentrationen auf. Die Entwicklung der Oberflächenkontaminationen durch Kohlenstoff verhält sich reziprok für beide Metalle. So zeigen sich die Werte der β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al deutlich reduziert nach der Vorbehandlung mit den physikalischen Prozessen auf 25,2 At.-% (Laserbestrahlung) bzw. 26,5 At.-% (Plasmabestrahlung). Auf den Oberflächen der Edelstahlverstärkungen sind in dieser Reihenfolge leicht höhere Konzentrationen nachgewiesen von 28,1 At.-% und 31,3 At.-%. Unter allen Verfahren ist der Einfluss der sauren Beize auf den Kohlenstoffgehalt der Oberfläche am geringsten ausgeprägt (43,3 At.-%); durch den alkalischen Prozess auf Titan lassen sich diesen Untersuchungen nach Werte von durchschnittlich 36,6 At.-% erreichen.

Weiterhin auffällig ist der Verlauf der Konzentration der primären Legierungsbestandteile. Auf der sandgestrahlten Titanoberfläche wurden gegenüber den Vergleichswerten deutlich geringere Ti-Atomkonzentrationen gemessen (6,9 At.-%), korrelierend mit erhöhtem Aufkommen (9,8 At.-%, Titan) an Aluminium. Auf den sandgestrahlten Edelstahloberflächen ist die Existenz von Aluminium (6,1 At.-%) allein auffällig, da sie nicht Legierungsbestandteil ist; sie geht einher mit einer leicht reduzierten Fe-Konzentration. Auch der Zusammenhang zwischen Fe-Konzentration und gegenläufiger Kohlenstoffkonzentration bzw. -kontamination für die diskutierten Vorbehandlungsverfahren sei an dieser Stelle erwähnt.

In Tabelle 4-1 sind Zuordnungen vorgenommen der angegebenen Elemente zu wahrscheinlichen chemischen Bindungszuständen. Die XPS-Übersichtsspektren erlauben jedoch keine bspw. einer Elektronenenergieverlustspektroskopiemessung (EELS) ähnliche Präzision und die in Anlehnung an [19,21] getroffenen Annahmen gelten daher vorbehaltlich weiterführender Untersuchungen.

4.2.3 Chemische Analyse der z-Verstärkungsbleche für die DCB-/ENF-Prüfkörper

Den nachfolgend beschriebenen XPS-Spektren liegen die in Tabelle 4-1 dargestellten Oberflächensamensetzungen als Ausgangszustand zugrunde. Sie sind in einer systematischen Analyse mit den kritischen Schritten des Aushärtungsprozesses verknüpft. Tabelle 4-2 zeigt den Einfluss des ersten Autoklavzyklus bei Druckbeaufschlagung unter den in Abschnitt 4.2.1 begründeten Bedingungen auf den Grad der Aktivierung und Kontaminierung der metallischen Oberfläche. Insbesondere ist hier hinsichtlich der Verwendung einer silikonhaltigen Druckplatte (Polydimethylsiloxan, PDMS) die Entwicklung von Art und Konzentration der auftretenden Silikonverbindungen dokumentiert.

Tabelle 4-2: Auswahl der durchschnittlichen Oberflächensamensetzung für die metallischen Verstärkungselemente nach dem 1. Autoklavzyklus (Übersichtsspektrum; Angaben in At.-%, sofern nicht anders indiziert)

Werkstoff	Vorbehandlung	C	O	Si	Si2p / eV
X5CrNi18-10	physikalisch (Laser)	47,6	29,3	22,9	102,5 (PDMS)
	nasschemisch (HF/HNO ₃)	48,6	28,6	22,6	102,4
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	47,6	31,2	20,6	102,6
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	physikalisch (Laser)	47,7	29,6	22,5	102,4
	nasschemisch (Turco5578®)	49,7	28,1	22,1	102,4
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	47,8	30,6	21,2	102,6

Unabhängig der angewendeten Methoden zur Oberflächenvorbehandlung lässt sich die Oberflächenchemie unmittelbar nach dem 1. Aushärtungszyklus ähnlich charakterisieren für beide

Metalle, X5CrNi18-10 und Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. PDMS-Rückstände (102,4 eV – 102,6 eV) von der Druckplatte bilden eine fast gänzlich deckende Schicht ($\geq 22,1$ At.-%) auf den analysierten Oberflächen. Kohlenstoffkonzentrationen als weiterer Indikator für den Kontaminierungsgrad liegen auf hohem Niveau zwischen 47,7 At.-% und 49,7 At.-%. Sauerstoff auf zu klebenden Oberflächen fördert insbesondere in der Form von Hydroxylgruppen (OH-) die Adhäsionseigenschaften durch Chemisorption, einer Reaktion der organischen OH- Gruppen des polymerischen Klebstoffs bzw. Harzes (vgl. Abschnitte 2.1.1 und 2.2.1). Sein Anteil im Bereich von 28,1 At.-% - 29,6 At.-% ist hier jedoch der PDMS-Verbindung zuzuordnen.

Zur Vorbereitung für den folgenden Füge- und Aushärtungsprozess mit dem bzw. des 2. Fügepartners wurden die Fügeflächen einer weiteren Vorbehandlung ausgesetzt. Die entsprechenden XPS-Übersichtsspektren sind Tabelle 4-3 zu entnehmen.

Tabelle 4-3: Auswahl der durchschnittlichen Oberflächenzusammensetzung für die metallischen Verstärkungselemente nach der 1. Vorbehandlung nach dem 1. Autoklavzyklus (Übersichtsspektrum; Angaben in At.-%, sofern nicht anders indiziert)

Werkstoff	Vorbehandlung	C	O	Si	Si2p / eV
X5CrNi18-10	physikalisch (Laser, Trägerblech)	20,8	57,7	5,5	102,1
	nasschemisch (HF/HNO ₃)	49,8	28,0	22,2	102,5
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	38,2	43,0	1,6	At.-% zu gering
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	physikalisch (Laser, Trägerblech)	15,7	46,8	4,3	102,5
	nasschemisch (Turco5578®)	35,7	40,8	10,1	102,5
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	39,1	43,3	1,0	At.-% zu gering

Insbesondere hinsichtlich des Kontaminierungs- und Aktivierungsgrades führt das saure Beizen auf den Edelstahloberflächen zu keiner signifikanten Veränderung der Oberflächenzusammensetzung. Demgegenüber verbleiben nach der nasschemischen Vorbehandlung der Titanoberflächen im alkalischen Prozess deutlich reduzierte Kontaminationen an Kohlenstoff (35,7 At.-%); Siliziumverbindungen in Form von PDMS-Rückständen sind überdies um die Hälfte verringert. Die Sauerstoffkonzentration als Indikator für die Oberflächenaktivierung steigt den Messungen zufolge auf 40,8 At.-%. Sandgestrahlte Oberflächen zeigt eine ähnliche Entwicklung der Oberflächenchemie, jedoch in jede Richtung (d.h. für die hervorgehobenen Elemente) stärker ausgeprägt. Es sei hier auf die Reduzierung der Konzentration der Siliziumverbindungen auf 1,0 At.-% (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) bzw. 1,6 At.-% (X5CrNi18-10) hingewiesen – zu gering zur Bestimmung ihrer Erscheinungsform. Unter allen Verfahren zeigt die physikalische Vorbehandlung durch Laserbestrahlung die größten Reinigungs- und Aktivierungseffekte auf dem Trägerblech. Kohlenstoffgehalte sinken dabei auf bis zu 15,7 At.-% (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) und die Sauerstoffkonzentration steigt auf max. 57,7 At.-% (X5CrNi18-10). PDMS ist nachweisbar im Bereich von 4,3 At.-% - 5,5 At.-%.

Auf Grundlage der o.g. Analyseergebnisse einerseits und der in Abbildung 4-3 b) dargestellten geometrischen Randbedingungen andererseits folgt ein letzter Vorbehandlungsschritt vor dem 2. Autoklavzyklus. So ist die Silikonkonzentration nach Anwendung der nasschemischen Prozesse für beide Metalle überkritisch, bzw. grenzwertig nach der Laserbestrahlung [207,208]. Da im bisherigen Prozess der Laservorbehandlung lediglich die Oberfläche des Trägerblechs im 90°-Winkel und die z-Verstärkungsoberfläche im 0°-Winkel bestrahlt wurde, wird der Laserkopf im folgenden Schritt um 60° geneigt, sodass die Oberfläche des Trägerblechs einer Bestrahlung im 30°-Winkel und die z-Verstärkungsoberfläche im 60°-Winkel ausgesetzt sind (vgl. Abbildung 4-3 b) und c)). Die nasschemisch vorbehandelten Oberflächen werden einer Plasmanachbe-

handlung unterzogen zur Umwandlung der Silikone in den Adhäsionseigenschaften weniger schädliche Siliziumverbindungen, identisch dem Prozess für die mit Korund bestrahlten Oberflächen. In Tabelle 4-4 sind die Konzentration der Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen, sowie für Silizium weiterhin die Art der Verbindungen angegeben.

Tabelle 4-4: Auswahl der durchschnittlichen Oberflächenzusammensetzung für die metallischen Verstärkungselemente nach der 2. Vorbehandlung nach dem 1. Autoklavzyklus, sowie für die Bruchfläche der nasschemisch vor- und physikalisch nachbehandelten X5CrNi18-10-Oberfläche (Übersichtsspektrum; Angaben in At.-%, sofern nicht anders indiziert)

Werkstoff	Vorbehandlung	C	O	Si	Si2p / eV
X5CrNi18-10	physikalisch (Laser, Trägerblech)	33,6	49,9	1,2	At.-% zu gering
	physikalisch (Laser, Pinoberfläche)	49,0	39,9	1,0	At.-% zu gering
	nasschemisch (HF/HNO ₃ + Plasma)	17,0	59,0	22,1	103,3 (SiO _x)
	nasschemisch (HF/HNO ₃ , Bruchfläche)	68,9	19,3	11,8	102,4
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	38,2	43,0	1,6	At.-% zu gering
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	physikalisch (Laser, Trägerblech)	21,9	41,4	1,0	At.-% zu gering
	physikalisch (Laser, Pinoberfläche)	42,1	41,4	1,9	At.-% zu gering
	nasschemisch (Turco5578® + Plasma)	16,9	56,3	8,9	102,5
	mechanisch (Sandstr. + Plasma)	39,1	43,3	1,0	At.-% zu gering

Die zuvor beschriebenen Maßnahmen unterscheiden sich in der Art und im Ausmaß ihres Effekts auf die Entwicklung der Oberflächenkontamination und -aktivierung hin zum Status vor der Fügung bzw. der Integration der z-Verstärkungen in den nicht ausgehärteten Fügepartner. Messungen im Anschluss an die Plasmanachbehandlung der nasschemisch vorbehandelten Oberflächen weisen die Umwandlung der Siliziumverbindungen von Silizium zu Silikat (SiO_x, 103,3 eV) in der Informationstiefe von 3 nm - 5 nm nach, bei nahezu unveränderter Siliziumkonzentration. Zudem zeigen sich die Edelstahl- bzw. Titanoberflächen deutlich reduziert in ihrem Kohlenstoffgehalt von 17,0 At.-% bzw. 16,9 At.-% und aktiviert hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration von 59,0 At.-% bzw. 56,3 At.-%.

Auf dem Trägerblech, aus dem die z-Verstärkungen um 90° herausgebogen wurden, liegen für beide Metalle nach der Laserbestrahlung weiter verringerte Siliziumkonzentrationen im Bereich jener der sandgestrahlten Oberflächen vor, daher auch nicht nachweisbar bzgl. ihrer Verbindung. Auffällig ist weiterhin die nun gegenläufige Entwicklung für die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff, wobei deren Konzentrationen in dieser Reihenfolge steigen respektive sinken. Auf der Oberfläche der z-Verstärkung werden zwar ähnlich geringe Konzentrationen an Siliziumverbindungen gemessen, zwischen 1,0 At.-% (X5CrNi18-10) und 1,9 At.-% (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al). Die Kohlenstoffkonzentration jedoch entspricht dem zu Beginn, nach dem 1. Autoklavzyklus gemessenen Niveau. Auf der Titanoberfläche gemessene Sauerstoffgehalte von durchschnittlich 41,4 At.-% entsprechen den Werten für das Trägerblech; die Diskrepanz für die Edelstahloberfläche ist etwas größer (39,9 At.-% gegenüber 49,9 At.-%).

4.3 Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus I

Sowohl die Durchführung als auch die Auswertung von Auszugsversuchen einzelner (metallischer) z-Verstärkungen sind nicht standardisiert, sondern wurden von Forschungsgruppen eingeführt, adaptiert und weiterentwickelt (vgl. Abschnitte 2.5 und 3.1.1). Neben der reinen Erfas-

sung und Darstellung der Daten liefern die folgenden Abschnitte auch eine Grundlage zur Bewertung ihrer Reproduzierbarkeit und Differenzierbarkeit. Unter Berücksichtigung der Vielzahl an untersuchten Parametern, folgt die Darstellung einer Gruppierung der Messergebnisse nach Variation der Oberflächenstrukturierung der z-Verstärkungen, ihrer Geometrie und den Umgebungsbedingungen, denen sie vor der Prüfung ausgesetzt waren.

4.3.1 Prüfung ohne vorherige Auslagerung

Funktionale Beziehung $F(\delta)$ und Energieabsorption

Prüfkörper mit geraden Verstärkungselementen wurden allen in Abschnitt 3.2 beschriebenen Vorbehandlungsmethoden unterzogen, wobei jede dieser Methoden ein Los von fünf Proben bildet. Abbildung 4-6 zeigt die Ergebnisse der mechanischen Prüfung in Form ihrer jeweils repräsentativen Verläufe der Überbrückungskraft F in Abhängigkeit des (korrigierten) Traversenwegs bzw. der Rissöffnung δ für den Multipinauszug.

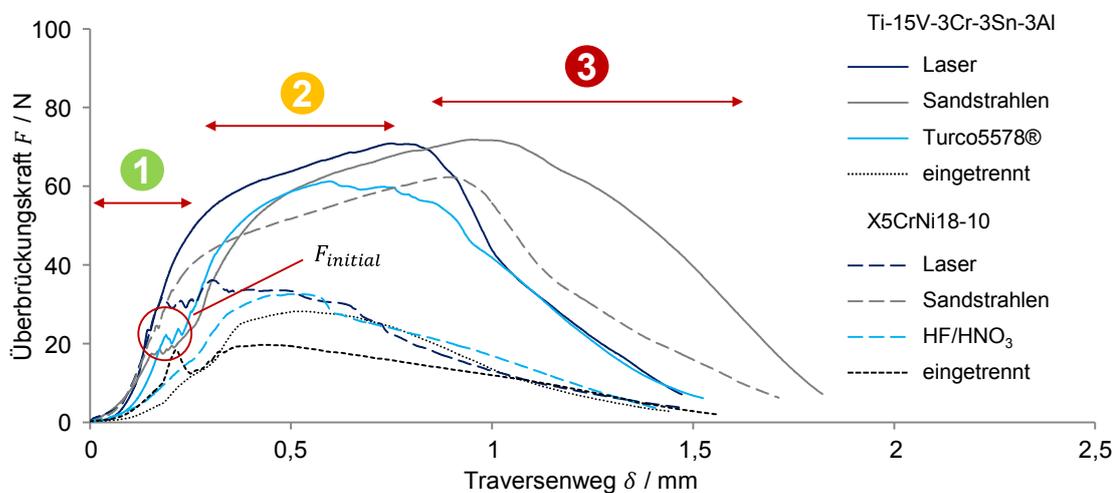


Abbildung 4-6: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ für metallische z-Verstärkungen mit gerader Geometrie (senkrechter Auszug der z-Verstärkungen)

Alle gemessenen funktionalen Beziehungen zwischen der Überbrückungskraft und dem Traversenweg folgen weder einem trilinearen Schema nach [16,177] für z-Pins aus Kohlenstoffasern, noch den zuvor in Abschnitt 2.5 beschriebenen übrigen generischen Verläufen für metallische z-Pins [17] bzw. genähte Laminat [195]. Jedoch folgt auch der überwiegende Teil der dargestellten Verläufe der in Abbildung 4-6 indizierte Dreiteilung in wesentliche Abschnitte des Versagensverhaltens der hier diskutierten z-Verstärkungen.

- (1) Linearer Anstieg der anliegenden Überbrückungskraft $F(\delta)$
- (2) Linearer Anstieg der anliegenden Überbrückungskraft mit verringerter Steigung von $F(\delta)$
- (3) Finaler, nichtlinearer Anstieg von $F(\delta)$ bis zum Erreichen der Maximalkraft F_{max} und konsekutivem, vglw. spontanem (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) bzw. kontinuierlichem (X5CrNi18-10) Lastabfall

Ausgenommen der Chargen mit Trennmittel vorbehandelter Verstärkungselemente, zeigen alle Konfigurationen eine Diskontinuität der Überbrückungskraft in Phase (1). Dieses Phänomen war während der Prüfung akustisch wahrnehmbar und ist in Abbildung 4-6 gekennzeichnet durch die Kreismarkierung. An diesem Punkt erreicht die an den Edelstahlverstärkungen anliegende

Kraft nahezu ihr maximales Niveau. Ein konsekutiver linearer Abschnitt ist im Vergleich zu den Konfigurationen mit Titanverstärkungen nur gering ausgeprägt. Vielmehr wird ein nichtlinearer, diskontinuierlicher Abschnitt gefolgt von dem zuvor genannten linearen Lastabfall bis hin zum finalen Auszug der z-Verstärkung. Die an den Titanverstärkungen anliegenden Brückenkräfte steigen weiter an und weisen dabei gegenüber der Aufzeichnung vor der Diskontinuität eine leicht verringerte Steigung von 290,29 N/mm, 261,44 N/mm und 276,7 N/mm auf, für physikalisch, nasschemisch und mechanisch vorbehandelte Verstärkungselemente. Für Konfigurationen mit eingetrennten Verstärkungselementen war die Ermittlung entsprechender Werte schwierig, eine Charakteristik geringerer Steifigkeit aufweisend von 184,2 N/mm. Gegenüber ihren Gegenstücken aus Titan, weicht die für die Edelstahlverstärkungen ermittelte Steigung signifikant ab hin zu höheren Werten. Insbesondere gilt dies für die nanostrukturierten Oberflächen mit 388,11 N/mm; 247,47 N/mm und 289,4 N/mm wurden bestimmt für nasschemisch und mechanisch vorbehandelte Verstärkungselemente. Einschränkend sei hier erwähnt, dass diesen Werten aufgrund der Kurvencharakteristik der Edelstahlkonfigurationen teils kürzere Messbereiche zugrunde lagen.

Repräsentative Verläufe für alle Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie am oberen Auslauf der Verstärkungen (vgl. Abbildung 3-2) sind Abbildung 4-7 zu entnehmen.

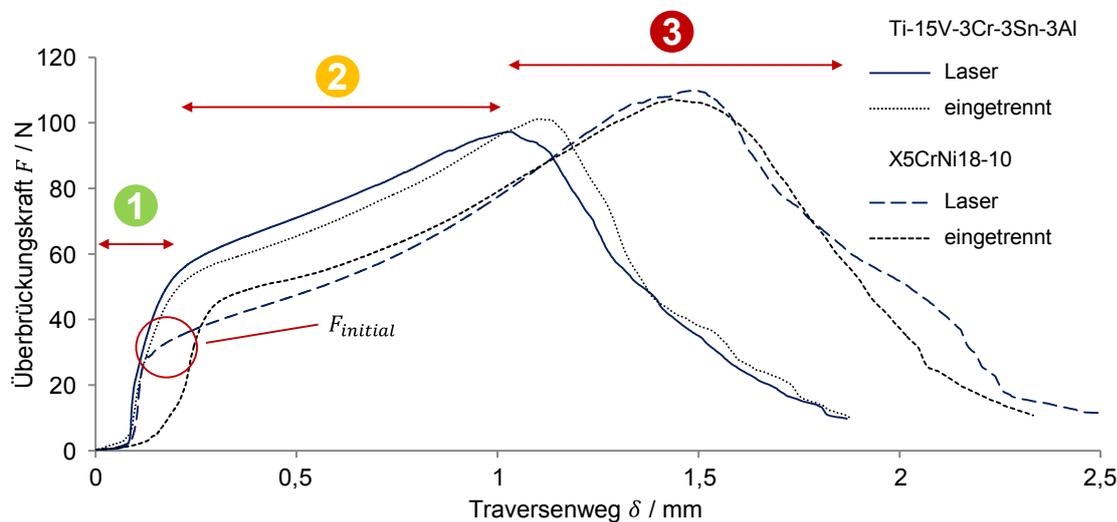


Abbildung 4-7: Einfluss von Hinterschnittgeometrie der z-Verstärkungen und Adhäsion zu dem Epoxidharz auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ (senkrechter Auszug)

Titanverstärkungselemente führen zu einer niedrigeren Überbrückungskraft bei Initialversagen (ausgenommen der Konfigurationen mit nasschemischer Vorbehandlung), verglichen mit Daten für die Edelstahlelemente sowohl für z-Verstärkungen mit gerader als auch mit Hinterschnittgeometrie (siehe Abbildung 4-8). Letztgenannte Chargen weisen dabei jedoch eine hohe Streuung auf. Unter beiden untersuchten Metallen zeigen die laservorbehandelten Verstärkungselemente den alternativen Verfahren überlegene Werte von $23,07 \text{ N} \pm 0,5$ gegenüber $25,41 \text{ N} \pm 2,36$ für Titan und Edelstahl respektive (gerade Geometrie). Insbesondere für Titan entspricht das einem Anstieg von 22 % im Vergleich zum standardisierten mechanischen Bestrahlen mit Korund (2 % für die Edelstahlelemente). Konträr zum Überbrückungskraftniveau bei Initialversagen, tragen z-Verstärkungen aus Titan eine doppelt so hohe Maximallast, verglichen mit jenen gefertigt aus Edelstahl, ausgenommen der sandgestrahlten Oberflächen.

Deutlich ausgeprägt ist der zusammenhängende Kurvenverlauf von $F(\delta)$ für beide diskutierte Verstärkungselementgeometrien. Die Kraft an Verstärkungselementen mit Hinterschnittgeometrie folgt der initiierten Steigung für die Verstärkungen gerader Geometrie bis hin zu einer weiteren Erhöhung der Maximalkraft F_{max} um ca. 45 % (laservorbehandelte Verstärkungen). Steigungen laserstrukturierter Titan- und Edelstahlverstärkungen mit Hinterschnittgeometrie verbleiben nach dem Initialversagen nahezu unverändert bis zum Eintritt der Kurvencharakteristik

in den 2. Abschnitt, wobei die Verstärkungen aus Edelstahl bzgl. der Titanverstärkungen einen negativen Kraftoffset aufweisen. Die Steifigkeit der Prüfkörper von 327,06 N/mm und 401,38 N/mm respektive unter Normalbelastung entspricht näherungsweise den Werten, aufgezeichnet für die entsprechenden Konfigurationen mit gerader Geometrie.

Abbildung 4-8 zeigt die Korrelation zwischen der absorbierten Energie, d.h. der geleisteten Arbeit während des Auszugs der z-Verstärkung aus dem Laminat und der jeweils maximal anliegenden Überbrückungskraft.

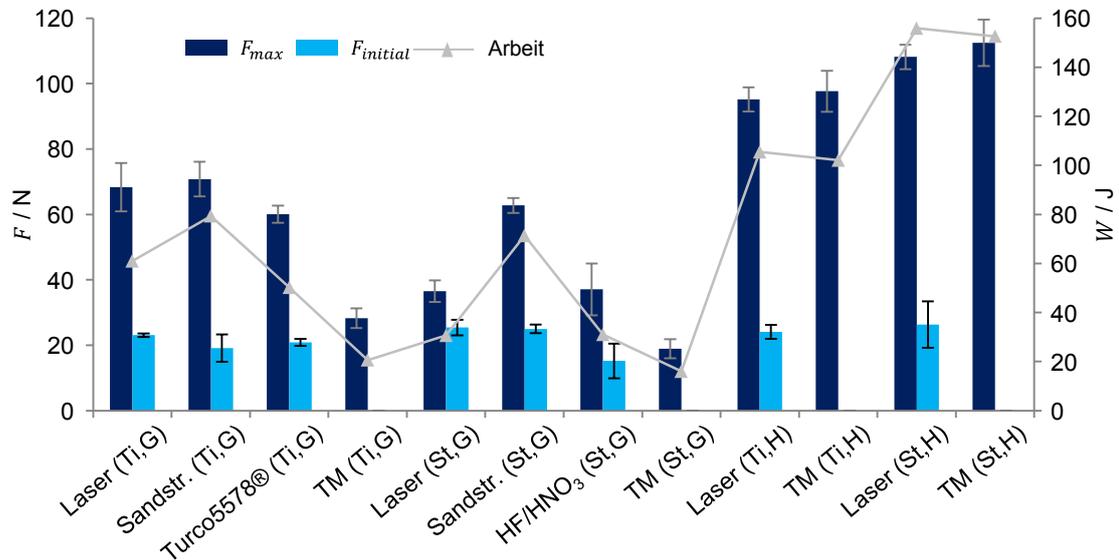


Abbildung 4-8: Durchschnittliche Maximal- und Initialkraft und Energieabsorption für den z-Verstärkungsauszug senkrecht aus dem Laminat (G – gerade z-Verstärkungsgeometrie, H – Hinterschnittgeometrie, TM – Trennmittel)

Unter den Konfigurationen gerader Geometrie sind die Titanverstärkungen ihren Pendanten aus Edelstahl deutlich überlegen. Sandgestrahlte Oberflächen weisen dabei die größte Fläche unter ihren Verläufen der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ auf, mit einem ausgedehnten zweiten und einem konvex ausgeprägten dritten Abschnitt. Deutlich wird dies insbesondere in einem Vergleich mit den geraden Edelstahlverstärkungen, von denen lediglich die mechanisch mit Al_2O_3 Vorbehandelten ($71,35 \text{ mJ} \pm 6,68$) sich dem Niveau ihrer Titangegegenstücke ($79,32 \text{ mJ} \pm 10,39$) annähern. Weiterhin ist für die Konfigurationen mit Hinterschnittdesign eine Sensitivität wahrnehmbar gegenüber der Methode zur Oberflächenvorbehandlung, die beschränkt ist auf den ersten Abschnitt der funktionalen Beziehung zwischen Überbrückungskraft und der assoziierten Rissöffnung, dargestellt durch die initial beschriebenen Kurvencharakteristika.

Versagensverhalten der z-Verstärkungen

Eine repräsentative Auswahl an Prüfkörpern je Konfiguration wurde nach dem Versagen metallografisch und lichtmikroskopisch zur Beschreibung ihres Deformationsverhaltens analysiert. Abbildung 4-9 zeigt die daraus abgeleitete schematische Darstellung.

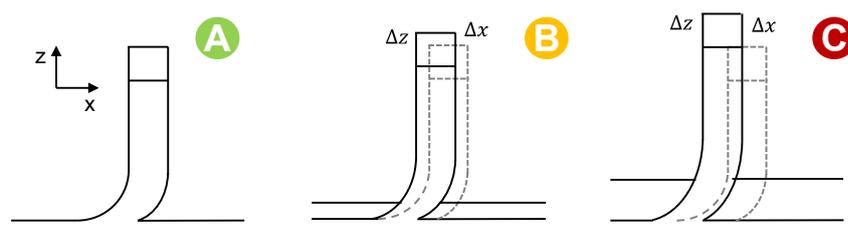


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Deformationsverhaltens der z-Verstärkungen während des Auszugs senkrecht aus dem Laminat

Unter Berücksichtigung der Quantifizierung in Tabelle 4-5 der obig dargestellten Beobachtungen können zwei Schadenszustände definiert werden. Insbesondere solche mit Trennmittel vorbehandelte (Titan und Edelstahl) und sauer gebeizte und laserbestrahlte (nur Edelstahl) z-Verstärkungen mit gerader Geometrie zeigen keine oder nur sehr geringfügige Deformationen in x- oder z-Richtung, ähnlich dem Ausgangszustand (A) aus Abbildung 4-9. Dabei weisen jedoch Risse im den Radius der z-Verstärkung umgebenden Harz einerseits und eine während der Prüfung beobachtete laterale Auslenkung des Verstärkungsblechs gegenüber dem Laminat andererseits auf eine elastische Verformung der z-Verstärkung hin, gemäß Zustand (B) (vgl. Abbildung 4-10 a)). Zur Bestätigung dieser Beobachtung wurde je Konfiguration ein Prüfkörper bis zum Ende der Linearität des Abschnitts (1) belastet (vgl. Abbildung 4-6) und subsequently entlastet. Ein diesen Zusammenhang entkräftender Spalt zwischen Verstärkungsblech war nicht oder nur sehr gering ausgeprägt.

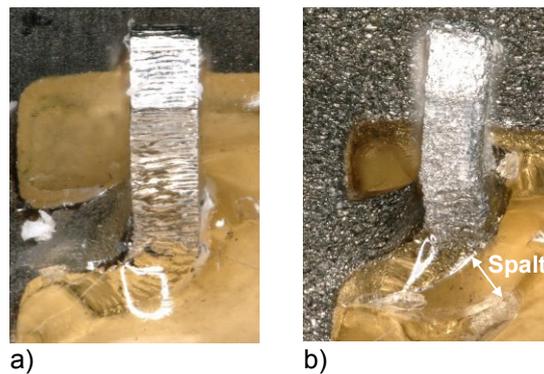


Abbildung 4-10: Ansichten der z-Verstärkungen (X5CrNi18-10) nach dem senkrechten Auszug mit a) Trennmittel vorbehandelter Oberfläche (Spalt nicht/kaum erkennbar) und b) sandgestrahlter Oberfläche (Spalt deutlich erkennbar)

Für alle übrigen Konfigurationen wurden signifikante verbleibende Verformungen in x- und z-Richtung dokumentiert, wie schematisch dargestellt als Zustand (C) in Abbildung 4-9. Die lichtmikroskopische Analyse löst dabei neben der zuvor beschriebenen Harzrisse in der Umgebung des Radius der z-Verstärkung auch die stark ausgeprägten Spalte zwischen dem Radius und dem umschließenden Harz auf (siehe Abbildung 4-10 b)).

Tabelle 4-5: Verformung der z-Verstärkungen nach Versagen durch senkrechten Auszug aus dem Laminat (Sdev – Standardabweichung, La. – Laser, Tu. – Turco5578®, S.Str. – Sandstrahlen, TM – Trennmittel, F/S – HF/HNO₃; Angaben in μm bzw. in %)

	gerade								Hinterschnitt			
	Titan				Edelstahl				Titan		Edelstahl	
	La.	Tu.	S.Str.	TM	La.	F/S	S.str.	TM	Laser	TM	Laser	TM
$\overline{\Delta x}$	202	126	308	41	20	78	331	58	522	560	862	871
Sdev	33	28	44	30	4	5	14	3	71	53	11	24
$\overline{\Delta z}$	368	245	320	23	-30	79	377	71	765,0	804	1127	1181
Sdev	25	22	61	11	72	33	124	85	70,6	21	6	61
$\overline{\Delta xz}$	420	276	444	47	36	111	501	92	926	980	1419	1467

Sandgestrahlte Oberflächen führen zu den größten verbleibenden Verformungen unter solchen z-Verstärkungen mit gerader Geometrie, in Tabelle 4-5 ausgedrückt durch $\overline{\Delta_{xz}} = 420 \mu\text{m}$ bzw. $501 \mu\text{m}$ für Titan bzw. Edelstahl. Insbesondere in z-Richtung zeigen neben den mit Al₂O₃ mechanisch bestrahlten auch die mit Trennmittel vorbehandelten Edelstahlverstärkungen deutlicher ausgeprägte Verformungen ($\overline{\Delta z} = 71 \mu\text{m} \pm 85$ gegenüber $23 \mu\text{m} \pm 11$), jedoch unter Berücksichtigung vglw. hoher Streuung. Weiterhin ist der hohe Plastifizierungsgrad bemerkenswert für die laserstrukturierten z-Verstärkungen aus Titan, der nahe den Werten für die sandge-

strahlten Gegenstücke liegt. Dementgegen sind für die Edelstahlelemente nach physikalischer Vorbehandlung Verformungen nicht signifikant nachweisbar, auch im Vergleich zu den Chargen mit Trennmittel vorbehandelter Oberflächen. Die Einführung der Hinterschnittgeometrie führt zu einer Verdopplung der gemessenen plastischen Verformung und für beide Konfigurationen übertreffen die aus Edelstahl gefertigten Verstärkungen ($\overrightarrow{\Delta xz} = 1419 \mu\text{m}$ und $\overrightarrow{\Delta xz} = 1467 \mu\text{m}$) die Titanelemente ($\overrightarrow{\Delta xz} = 926 \mu\text{m}$ und $\overrightarrow{\Delta xz} = 980 \mu\text{m}$) in ihrer Plastifizierung deutlich.

4.3.2 Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima

Funktionale Beziehung $F(\delta)$ und Steifigkeit

Zur Bewertung der Sensitivität des Energieabsorptionsverhaltens gegenüber erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit, wurden die Prüfkörper gemäß der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Bedingungen in feuchtwarmem Klima ausgelagert und c.p. der Prüfung unterzogen. In Abbildung 4-11 sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfung als repräsentative Verläufe der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und dem (korrigierten) Traversenweg δ dargestellt.

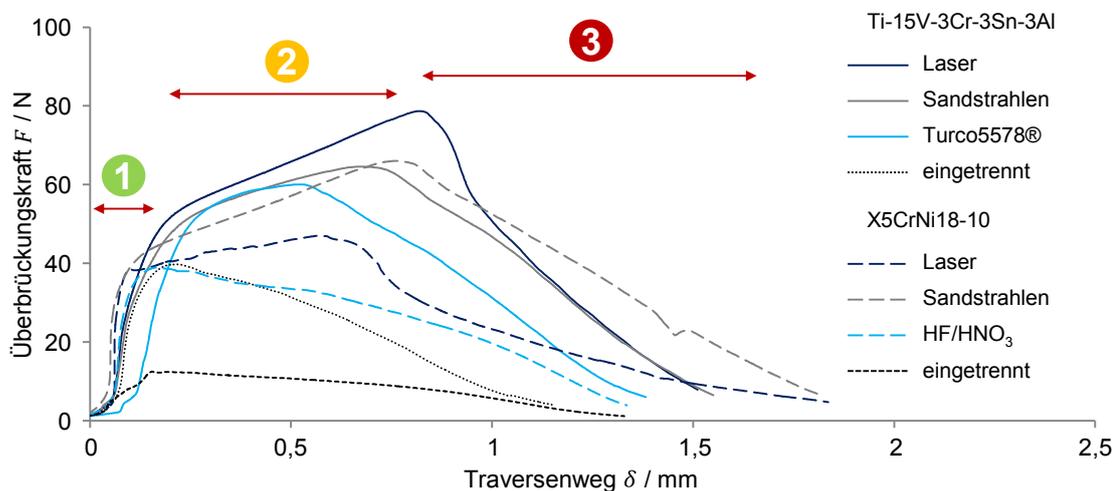


Abbildung 4-11: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ für metallische z-Verstärkungen mit gerader Geometrie (senkrechter Auszug der z-Verstärkungen), jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h)

Die zuvor im vorherigen Abschnitt anhand der Ergebnisse für die nicht ausgelagerten Prüfkörper beschriebene Dreiteilung der Gesetzmäßigkeit zwischen Überbrückungskraft und Traversenweg $F(\delta)$ ist auch für die vor der Prüfung unter feuchtwarmen Bedingungen (siehe Abschnitt 3.2.1) konditionierten Serien gültig. Es ergeben sich jedoch Änderungen in den Charakteristika der Verläufe der drei Abschnitte, die sich qualitativ folgend darstellen.

- (1) Verkürzung und deutliche Erhöhung der Steigung; Teilung in zwei Subabschnitte a) und b), insbesondere der Konfigurationen mit Titanverstärkungen
- (2) Verkürzung und gemäß (1) früherer Beginn, keine Änderung der Steigung
- (3) Phase der Nichtlinearität von $F(\delta)$ bis zum Erreichen der Maximalkraft F_{max} deutlich verkürzt und Übergang zu konsekutivem vglw. spontan ausgeprägt; Kurvenverläufe gleichen sich grundsätzlich an für Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al und X5CrNi18-10 Lastabfall gegenüber den nicht ausgelagerten Serien
- (1)-(3) Alle Serien aller Abschnitte betrifft eine Charakteristik weicherer Übergänge

Während der Prüfung war eine Diskontinuität für alle Konfigurationen mit strukturierten Titanverstärkungen akustisch wahrnehmbar, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Jedoch zeigt sich diese in den Verläufen von $F(\delta)$ nicht ausgeprägt, sondern als fließender Übergang zu einem konsekutiven Subabschnitt verringerter Steigung (s.o., vgl. auch Abbildung 4-13). Demgegenüber ist eine ähnlich deutliche Zweiteilung der Steigung im 1. Abschnitt der Edelstahlserien lediglich für solche z-Verstärkungen mit laserstrukturierten Oberflächen nachweisbar. Konträr zu ihren Pendanten ohne vorherige Konditionierung erreichen diese weiterhin ihr maximales Kraftniveau gegen Ende des zweiten Abschnitts, nicht etwa bereits nach der Diskontinuität in Abschnitt (1). Die Steigung bis zur Rissöffnung $\delta(F_{max})$ ist dabei geringer ausgeprägt als für sandgestrahlte Verstärkungselemente, sie setzt sich jedoch deutlich ab im Vergleich zu den übrigen Edelstahlkonfigurationen. Ähnlich der Diskontinuität in Abschnitt (1) fallen auch die Übergänge zwischen den drei Abschnitten der konditionierten Serien kontinuierlich und weitgehend ohne Unregelmäßigkeiten des Kraftsignals aus. Dabei zeigen sich die entsprechenden Rissöffnungsänderungen $\Delta\delta$ deutlich verkürzt.

In Abbildung 4-12 sind repräsentative Verläufe für alle Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie am oberen Auslauf der Verstärkungen dargestellt.

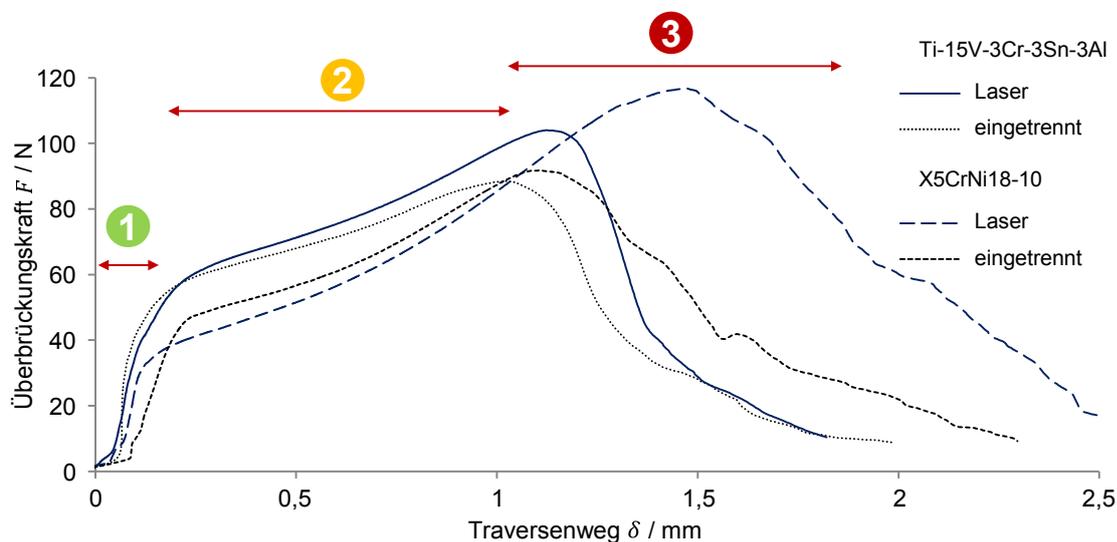


Abbildung 4-12: Kombiniertes Einfluss von Hinterschnittgeometrie der z-Verstärkungen und Adhäsion zu dem umgebenden Harz auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ (senkrechter Auszug der z-Verstärkungen), jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h)

Kongruent zu den Beobachtungen aus den Versuchen mit gerader z-Verstärkungsgeometrie führt die Konditionierung vor der Prüfung auch für z-Verstärkungen mit Hinterschnittgeometrie nicht zu einer generischen Änderung der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ . Aufgrund der erneut hohen Streuung trüge darüber hinaus eine rein detailliert quantitative Analyse wenig Aussagekraft. In einer Betrachtung der relativen Veränderung der Steifigkeiten gegenüber den Serien ohne vorherige Auslagerung jedoch werden signifikante Unterschiede auch zwischen den beiden untersuchten z-Verstärkungsgeometrien offensichtlich. Abbildung 4-13 zeigt die prozentuale Änderung ausgewählter Werte aufgrund der Konditionierung vor der Prüfung. Den Steifigkeiten liegen Mittelwerte der zwei Subabschnitte (s.o.) zugrunde. Da der steifere erste Subabschnitt grundsätzlich länger ausfällt, für ein größeres $\Delta\delta$, führt dies zu einer eher konservativen Abschätzung.

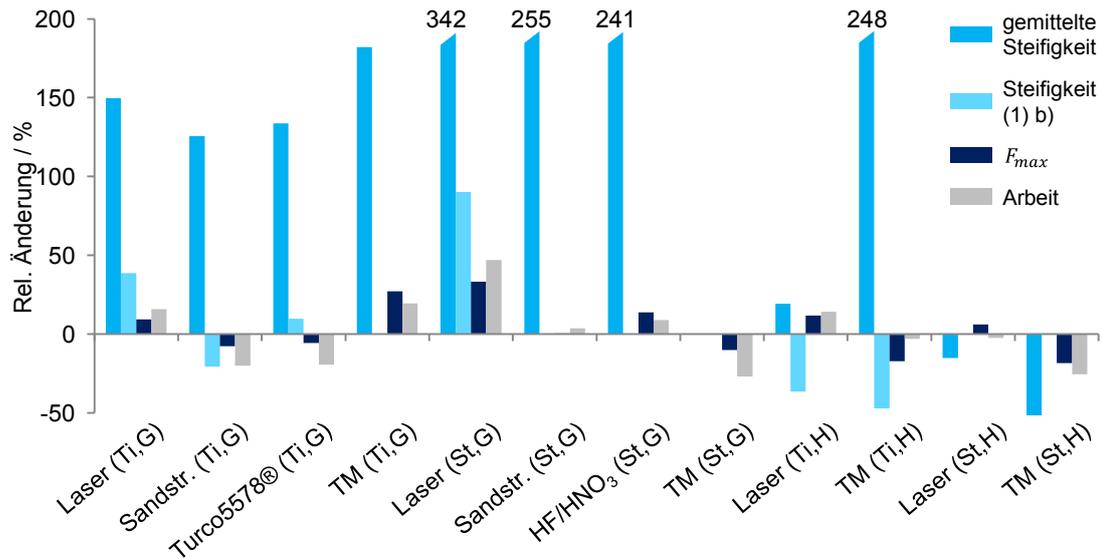


Abbildung 4-13: relative Änderung der mittleren Steifigkeit, der Steifigkeit des Subabschnitts (1) b), der Maximalkraft und der Energieabsorption für den z-Verstärkungsauszug senkrecht aus dem Laminat, der bei 70 °C und 85 % RH (2400 h) ausgelagerten Serien jeweils gegenüber den nicht konditionierten Serien (G – gerade z-Verstärkungsgeometrie, H – Hinterschnittgeometrie, TM – Trennmittel)

Es ist kein konsistenter Trend auszumachen für die Serien mit makroskopisch im Laminat verankerten z-Verstärkungen (Hinterschnittgeometrie). Sie heben sich jedoch hierdurch von den Konfigurationen gerader z-Verstärkungsgeometrie ab. Hier zeigen sich Steifigkeitssteigerungen im Bereich von $125\% \leq \frac{\Delta k}{k_{RT}} \leq 182\%$ (Titan) jeweils gegenüber den Werten der in 4.3.1 beschriebenen Linearitäten nach der in Abbildung 4-6 indizierte Diskontinuität. Jene relativen Änderungen für die Edelstahlverstärkungen übertreffen diese weiterhin deutlich mit $241\% \leq \frac{\Delta k}{k_{RT}} \leq 342\%$ und weisen eine im Vergleich größere Sensitivität gegenüber der vorgelagerten Konditionierung auf; mit Trennmittel vorbehandelte Verstärkungselemente sind aufgrund ihrer zuvor beschriebenen Kurvencharakteristik nicht für einen Vergleich geeignet. Für solche Serien, die durch einen linearen zweiten Subabschnitt (1) b) gekennzeichnet sind finden sich ihre Steigungen aufgetragen in der Darstellung aus Abbildung 4-13. Bis auf die Konfigurationen mit mechanisch vorbehandelten z-Verstärkungen führt die Konditionierung auch hier zu deutlich erhöhten Steifigkeiten. In dieser Betrachtung zeigen ferner solche Serien mit makroskopisch verankerten Verstärkungselementen Konsistenz in der Art, dass einerseits lediglich für Titanverstärkungen ein zweiter linearer Subabschnitt vorliegt und dass dieser zum anderen weniger steif ausfällt gegenüber den Vergleichsmessungen ohne vorherige Auslagerung.

In der absoluten Betrachtung der Steifigkeiten (Subabschnitt (1) a)) fällt das durchschnittlich ähnlich hohe Niveau für die Vorbehandlungsmethoden zur Strukturierung der geraden Titanverstärkungen auf, von denen die Physikalische (Laserstrukturierung) zu den höchsten (1047,03 N/mm) und die Nasschemische zu den niedrigsten Werten (935,02 N/mm) führt. Unter den Edelstahlkonfigurationen (gerade Geometrie) liegen die Steigungen zwischen 842,86 N/mm (nasschemisch) und 3638,76 N/mm (mechanisch). Auch im zweiten Subabschnitt wurden mit 402,5 N/mm (Titan) und 738,03 N/mm (Edelstahl) die höchsten Steifigkeiten gemessen; einschränkend war dies für Edelstahl die diesbzgl. einzig messbare Serie (s.o.). Gemäß der relativen Änderung aus Abbildung 4-13 sind die Werte der Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie ihren Gegenstücken gerader z-Verstärkungen auch absolut unterlegen. Konsequenter bilden eingetrennte Stahlverstärkungen die Ausnahme.

Änderungen der übrigen Werte, also der durchschnittlichen Maximalkraft F_{max} und der für den z-Verstärkungsauszug aufgewendeten Arbeit W , sind wahrnehmbar, fallen jedoch mindestens eine Größenordnung niedriger aus. Auch nach der Konditionierung besteht der positive Zu-

sammenhang zwischen diesen sich ändernden Kenngrößen (F_{max} , W), wie angedeutet in Abbildung 4-8. Alle Serien mit Laserstrukturierung weisen erhöhte Maximalkraftwerte auf und die entsprechende Energieabsorption erfährt lediglich für die Edelstahlverstärkung mit Hinterschnittgeometrie einen zu vernachlässigenden Rückgang.

Versagensverhalten der z-Verstärkungen

Die lichtmikroskopische Analyse erlaubt äquivalent zu dem Vorgehen in Abschnitt 4.3.1 eine qualitative Beschreibung als auch eine Quantifizierung des Deformationsverhaltens der z-Verstärkungen bei senkrechtem Auszug aus dem Laminat. So besitzt die Darstellung in Abbildung 4-9 auch für die Prüfungen nach der Konditionierung in feuchtwarmem Klima ihre Gültigkeit. Relative Änderungen der nach plastischer Verformung bleibenden Verschiebungen $\overline{\Delta x}$, $\overline{\Delta z}$ und ihrer Resultierenden $\overline{\Delta xz}$ gegenüber den Werten ohne vorherige Auslagerung (vgl. Tabelle 4-5) sind nachfolgend in Tabelle 4-6 dargestellt.

Tabelle 4-6: relative Veränderung der Verformung der z-Verstärkungen nach Versagen durch senkrechten Auszug aus dem Laminat jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h, La. – Laser, Tu. – Turco5578®, S.Str. – Sandstrahlen, TM – Trennmittel, F/S – HF/HNO₃; Angaben in %)

	gerade								Hinterschnitt			
	Titan				Edelstahl				Titan		Edelstahl	
	La.	Tu.	S.Str.	TM	La.	F/S	S.str.	TM	Laser	TM	Laser	TM
$\overline{\Delta x}$	19	25	3	141	1053	3	-12	-100	4	-12	-20	-13
$\overline{\Delta z}$	34	-5	27	50	100	102	60	-84	-2	-6	-10	-23
$\overline{\Delta xz}$	31	2	16	123	2688	61	34	-88	0	-8	-14	-19

Konfigurationen mit geraden Verstärkungselementen zeigen einen Zuwachs in ihrer während des Auszugs erfahrenen bleibenden Verformung, ausgenommen der Prüfkörper mit Trennmittel benetzter Edelstahlelemente. Die relative Änderung der Vektoren $\overline{\Delta x}$, $\overline{\Delta z}$ und $\overline{\Delta xz}$ folgt dabei keinem allgemeinen Trend, insbesondere keinem funktionellen Zusammenhang. So weisen physikalisch und mechanisch vorbehandelte Titanverstärkungen größere Zuwächse für $\overline{\Delta z}$ auf gegenüber $\overline{\Delta x}$ und dem gegenläufige relative Veränderungen für die eingetrennten Oberflächen. Ähnlich verhalten sich nasschemisch und mechanisch vorbehandelte Stahloberflächen gegenüber der laserstrukturierten z-Verstärkung. Großen Änderungen der Vertikal- bzw. Lateralverschiebungen liegt demnach eine vglw. große bzw. geringe Verformung ohne vorherige Konditionierung zugrunde.

Mit Ausnahme der alkalisch gebeizten Oberflächen in $\overline{\Delta z}$ -Richtung zeigen alle Titanverstärkungen mit gerader Geometrie positive relative Änderungen; unter den oberflächenstrukturierten z-Verstärkungen weisen solche mit laserinduzierter Nanostrukturierung den größten Zuwachs auf. Gegenüber den nur schwach ausgeprägten Verformungen für die Prüfkörper mit eingetrennten Verstärkungselementen ohne vorherige Konditionierung liegen für ebendiese Konfiguration allgemein und für alle betrachteten Vektoren die größten relativen Änderungen vor.

Ähnlich den Beobachtungen für Titan lässt sich bzgl. des Verformungsverhaltens ein Zuwachs der lateralen und vertikalen Verschiebungen für strukturierte, ausgenommen sandgestrahlte Oberflächen dokumentieren ($\overline{\Delta x}$ -Richtung). Darunter führt gleichsam die Laserstrukturierung zu den größten Verformungsänderungen, jedoch in einer darüber liegenden Größenordnung. An dieser Stelle sei ein Bezug angedeutet auf die in Abbildung 4-13 dargestellten relativen Änderungen während der mechanischen Prüfung aufgezeichneter bzw. berechneter Größen, insbesondere der aufgewendeten Arbeit W . Mit Trennmittel vorbehandelte Edelstahlverstärkungen weisen entgegen der obig beschriebenen Beobachtungen absolut leicht reduzierte Werte für

$\overrightarrow{\Delta x}$, $\overrightarrow{\Delta z}$ und $\overrightarrow{\Delta xz}$ auf, ihre Änderungen in Tabelle 4-6 fallen jedoch nach Bezug auf die bereits vor der Konditionierung geringen Verformungen sehr groß aus.

Prüfkörper der Serien mit Hinterschnittgeometrie zeigen überwiegend geringere Lateral- und Vertikalverschiebungen; einzig laservorbearbeitete Titanoberflächen bilden hier eine Ausnahme ($\overrightarrow{\Delta x}$). Die Änderungen der bleibenden Verformungen der Edelstahlverstärkungselemente liegen schließlich grundsätzlich über jenen der Titanverstärkungen.

4.4 Energieabsorption und Versagensverhalten einzelner z-Verstärkungen, Modus II

Auszugsversuche einzelner Verstärkungselemente oder in einem Multipindesign führen nicht zu reinem Rissöffnungsmodus II [13]; vielmehr liegt für die folgend beschriebenen Daten eine Mixed Mode Belastung vor, mit angestrebtem maximalem Mode II Anteil (vgl. Abschnitte 2.5 und 3.3.3).

4.4.1 Prüfung ohne vorherige Auslagerung

Funktionale Beziehung $F(\delta)$ und Energieabsorption

Äquivalent zu dem Vorgehen für den Auszug senkrecht aus dem Laminat (siehe Abschnitt 4.3) wurden Prüfkörper mit z-Verstärkungen gerader Geometrie allen in Abschnitt 3.2 beschriebenen Vorbehandlungsmethoden unterzogen. Dabei bildet jede dieser Methode ein Los von fünf Proben. In Abbildung 4-14 sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfung als repräsentative Verläufe der funktionalen Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und dem (korrigierten) Traversenweg bzw. der Rissöffnung δ dargestellt.

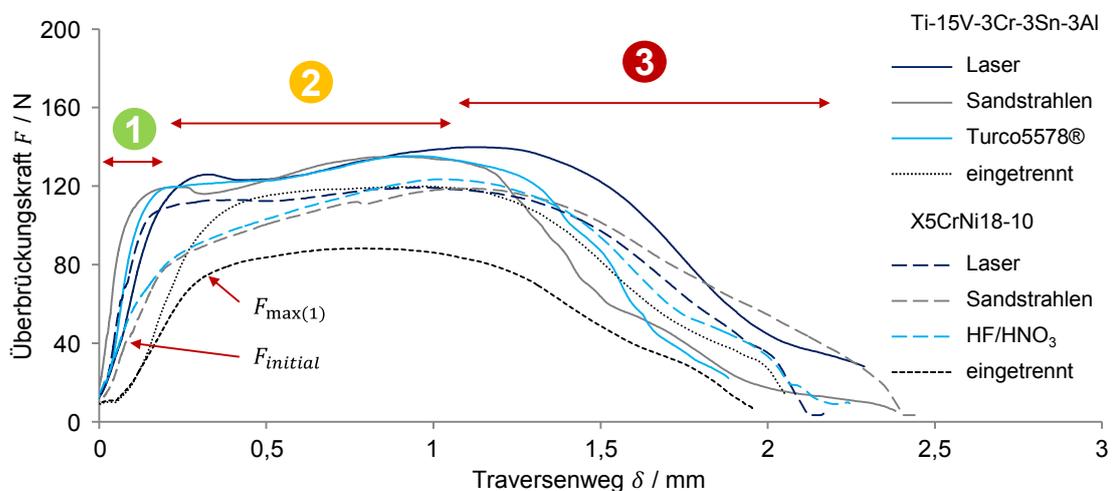


Abbildung 4-14: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ für metallische z-Verstärkungen mit gerader Geometrie (Auszug durch Scherung der z-Verstärkungen)

In ihrem generischen Verlauf gleichen die Kurven der Versuche unter Scherbelastung jenen, die in Abbildung 4-6 dem senkrechten Auszug aus dem Laminat zugeordnet sind. Es lässt sich demnach zwischen drei wesentlichen Abschnitten unterscheiden im Versagensverhalten der z-Verstärkungen mit gerader Geometrie.

- (1) Linearer Anstieg der anliegenden Überbrückungskraft $F(\delta)$ mit insbesondere für die Titankonfigurationen teils ausgeprägtem Sattelpunkt
- (2) Verlauf der anliegenden Überbrückungskraft mit je nach Konfiguration linearem Anstieg bis hin zu einer nichtlinearen Krümmung von $F(\delta)$

- (3) Finaler, nichtlinearer Anstieg von $F(\delta)$ bis zum Erreichen der Maximalkraft F_{max} und konsekutivem, kontinuierlichem Lastabfall

Diskontinuitäten in der Linearität in Abschnitt (1) sind anhand der dargestellten Verläufe lediglich für den Auszug sandgestrahlter Edelstahlverstärkungen nachweisbar. Akustische Signale während der Prüfung jedoch deuten auf ein wenn auch deutlich weniger ausgeprägtes Phänomen für die übrigen Konfigurationen hin, wie beschrieben in Abschnitt 4.3.1: ausgenommen davon sind die Konfigurationen mit Trennmittel vorbehandelter Verstärkungsbleche und sauer gebeizten Edelstahlverstärkungen. Für beide Metalle folgt ein linearer Anstieg in Abschnitt (2) mit stark reduzierter Steigung. Demgegenüber ist diese Phase des Versagensverhaltens nach Vorbehandlung der z-Verstärkungen mit Trennmittel nichtlinear (gekrümmt), diskontinuierlich ausgeprägt unabhängig von dem zugrunde liegenden Werkstoff. Diese zwei Gruppen grenzen auch den Verlauf der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ in Abschnitt (3) voneinander ab. Alle Prüfkörper mit eingetrennten Verstärkungselementen erreichen ihre Maximalkraft bereits zuvor im zweiten Abschnitt und die anliegende Last fällt nun nach einer Übergangsphase inhomogen ab bis zum finalen Auszug der z-Verstärkung. Alle übrigen Chargen physikalisch, mechanisch und nasschemisch vorbehandelter Verstärkungselemente erreichen wie unter Rissöffnungsmodus I F_{max} zu Beginn von Abschnitt (3) nach einem finalen, nichtlinearen Anstieg von $F(\delta)$ und vor einem kontinuierlichen Lastabfall bis zum Auszug der z-Verstärkung aus dem Laminat.

Den Übergang zwischen den ersten beiden Abschnitten bildet ein Sattel- oder Wendepunkt im Kurvenverlauf, ausgeprägt insbesondere für die Titankonfigurationen und angedeutet für Lamine mit laserstrukturierten Edelstahlverstärkungen. Diese Sattel-/Wendepunktbildung unterliegt jedoch einer nennenswerten Streuung; hier dokumentierte Beobachtungen sollen eine in ihrer Tendenz allgemein gültige Formulierung der Kurvencharakteristik entwickeln. Es bestehen weiterhin Zusammenhänge, einerseits zwischen dem kritischen Punkt aber damit verbunden auch dem maximalen Lastniveau $F_{max(1)}$ in Abschnitt (1) und der zuvor im linearen Bereich anliegenden Steigung. Für Kurven ohne ausgeprägten Wendepunkt sei $F_{max(1)}$ hier definiert als die Überbrückungskraft F am Sattelpunkt zwischen Abschnitt (1) und (2), wie in Abbildung 4-14 dargestellt. Ein durch den kritischen Punkt bzw. Extrempunkt hervorgerufenes hohes Niveau der maximalen Überbrückungskraft in (1) geht einher mit einer hohen Steigung für die mit Titanverstärkungen versehenen Konfigurationen im Vergleich zu ihren Edelstahlpendants. Zwei Sonderfälle bilden die Konfigurationen mit Trennmittel vorbehandelter z-Verstärkungen aus Titan und laserstrukturierten Edelstahlverstärkungselementen, die in der Prüfung den zuvor beschriebenen ähnliche Phänomene jedoch in reduziertem Ausmaß hervorrufen. Die Sensitivität des Kraftniveaus gegen Ende des ersten Abschnitts gegenüber der Vorbehandlung scheint besonders ausgeprägt zu sein für die Edlestahlelemente, wohingegen Titanverstärkungen unabhängig der Vorbehandlungsmethoden (ausgenommen: Trennmittel) auch in diesem Bereich eine nur geringe Streuung aufweisen. Laserstrukturierte Verstärkungselemente mit gerader Geometrie führen zu grundsätzlich höheren Steifigkeiten von $943,29 \text{ N/mm} \pm 152,79$ und $517,69 \text{ N/mm} \pm 159,04$ gegenüber ihren mechanisch ($916,98 \text{ N/mm} \pm 333,43$ und $429,79 \text{ N/mm} \pm 146,62$) und nasschemisch ($849,40 \text{ N/mm} \pm 183,43$ und $437,39 \text{ N/mm} \pm 105,21$) vorbehandelten Gegenstücken, jeweils für die Titan- und Edlestahlgierungen. Auffällig bei dieser Betrachtung ist die signifikante Datenabweichung bei Konfigurationen mit sandgestrahlten Edelstahlverstärkungen vor und nach der zuvor erwähnten Diskontinuität in Abschnitt (1). So fällt die Steifigkeit von ursprünglich $863,30 \text{ N/mm} \pm 257,12$ auf um ca. 50 % verringerte Werte ab.

Repräsentative funktionale Beziehungen $F(\delta)$ für alle Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie am oberen Auslauf der Verstärkungen (vgl. Abbildung 3-2) sind Abbildung 4-15 zu entnehmen.

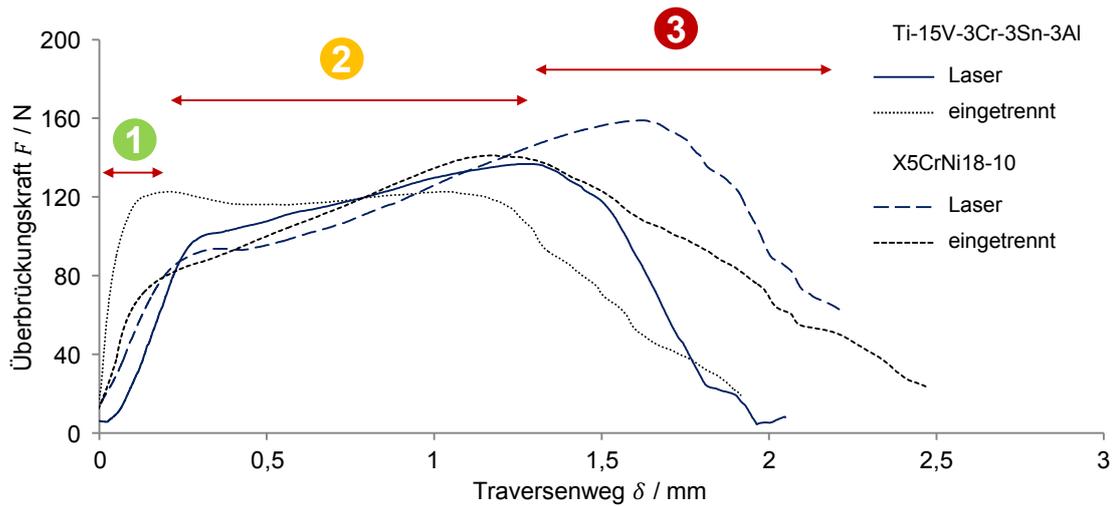


Abbildung 4-15: Einfluss von Hinterschnittgeometrie der z-Verstärkungen und Adhäsion zu dem Epoxidharz auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ (Auszug durch Scherung)

In einer Gegenüberstellung der Kurvenverläufe für gerade Geometrien und solchen mit Hinterschnitt ist kein direkter Zusammenhang auszumachen, in der Art, dass für letztgenannte ähnlich den Versuchen zum senkrechten Auszug aus dem Laminat eine Verlängerung der Verläufe für die geraden z-Verstärkungen zu beschreiben wäre. Unter Scherbelastung weisen die Steigungen in Abschnitt (1) deutlich geringere Werte auf gegenüber den Konfigurationen mit Verstärkungselementen ohne Hinterschnitt. So sinkt die Steifigkeit für die laservorbehandelten z-Verstärkungen auf $621,72 \text{ N/mm} \pm 173,48$ bzw. $420,50 \text{ N/mm} \pm 34,77$ (Titan und Edelstahl respektive) und jene für die mit Trennmittel vorbehandelten Oberflächen steigt auf $828,25 \text{ N/mm} \pm 349,02$ bzw. $578,31 \text{ N/mm} \pm 335,24$; sie nähern sich unter Berücksichtigung der großen Streuung demnach an. Weiterhin liegt das Lastniveau $F_{\max(1)}$ für die laservorbehandelten Verstärkungselemente gegen Ende des ersten bzw. zu Beginn des zweiten Abschnitts niedriger. Für beide Metalle zeigt sich dies unterschiedlich stark ausgeprägt mit um ca. 15 % (Titan) bzw. 4 % (Edelstahl) reduzierten Werten laserstrukturierter Oberflächen (vgl. Abbildung 4-16). Ohne Berücksichtigung solcher Kurven mit ausgeprägtem Sattelpunkt ist eine ähnliche Abweichung messbar für mit Trennmittel vorbehandelte Titanverstärkungen von ca. 14 %; ihre Edelstahlpendants liegen näherungsweise auf dem gleichen Niveau.

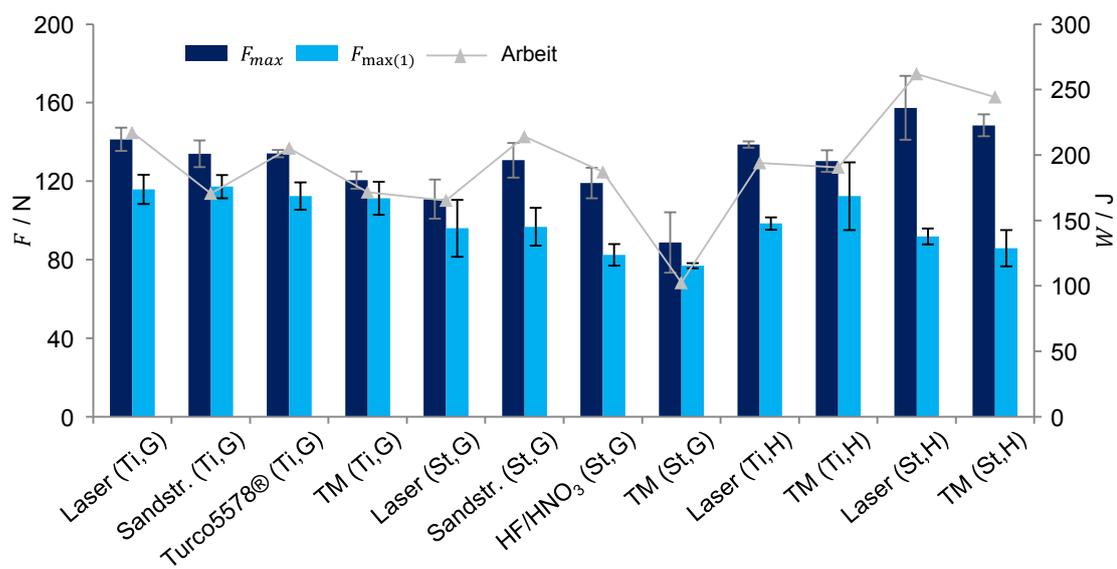


Abbildung 4-16: Durchschnittliche Werte für F_{\max} , $F_{\max(1)}$ und für die Energieabsorption für den z-Verstärkungsauszug durch Scherung aus dem Laminat (G – gerade z-Verstärkungsgeometrie, H – Hinterschnittgeometrie, TM –Trennmittel)

Die in Abbildung 4-16 dargestellte Entwicklung der Größen mit der Oberflächenvorbehandlung und der Geometrie der z-Verstärkungen weist auf weitere Zusammenhänge hin, wie bspw. zwischen der Maximalkraft F_{max} und der Kraft $F_{max(1)}$ im Übergang zwischen Abschnitt (1) und Abschnitt (2). So lassen sich die Beschreibungen der Kurvenverläufe aus Abbildung 4-16 bestätigen, in der Art, dass beide Lastniveaus nah bei einander liegen für mit Trennmittel vorbehandelte gerade Verstärkungselemente. Sowohl für Konfiguration mit Titan- als auch für solche mit Edelstahlverstärkungen werden hier die niedrigsten Werte von F_{max} und $F_{max(1)}$ erreicht; absolut markiert die Edelstahlkonfiguration das mit Abstand niedrigste Lastniveau unter den Prüfergebnissen. Hinsichtlich der übrigen Vorbehandlungsmethoden sind größere Unterschiede zwischen den beiden Größen messbar aufgrund höherer Werte für F_{max} bei tendenziell konstanten Kräften $F_{max(1)}$. Insbesondere ist dies ausgeprägt für die z-Verstärkungen aus Titan im Allgemeinen und für die Laserstrukturierung der selbigen im Besonderen. Eine Sensitivität gegenüber der Vorbehandlung ist demnach primär für die Maximalkraft F_{max} zu beobachten. Unter den Konfigurationen mit geradem Verstärkungsdesign wird weiterhin ein deutlich niedrigeres Lastniveau jeweils bei $F_{max(1)}$ gemessen für die Stahlverstärkungen gegenüber der Verwendung von Titan. Ausgenommen der sandgestrahlten Oberflächen gilt dieser Zusammenhang auch für F_{max} , wobei vergleichbar mit den Ergebnissen für Rissöffnungsmodus I das Verhältnis der absorbierten Energie bzw. eingebrachten Arbeit W zu F_{max} etwas größer ist als für die Titanverstärkungen (insbesondere nach der Bestrahlung mit Al_2O_3).

Stärker ausgeprägt ist dieser Zusammenhang für z-Verstärkungen mit Hinterschnittgeometrie. Bei ebenfalls reduzierten Werten von $F_{max(1)}$ liegen sowohl für laserstrukturierte als auch für mit Trennmittel vorbehandelte z-Verstärkungen aus Edelstahl höhere Maximalkräfte vor und darüber hinaus darauf bezogen auch eine proportional höhere Energieabsorption.

In der Gegenüberstellung beider Geometrien schließlich ist die Gleichwertigkeit der laserstrukturierten Titanverstärkungen bzgl. der Maximalkraft, insbesondere jedoch die Unterlegenheit der Hinterschnittgeometrie auffällig hinsichtlich der absorbierten Energie und der Maximalkraft in Abschnitt (1).

Versagensverhalten der z-Verstärkungen

Äquivalent zu den Versuchen unter Rissöffnungsmodus I wurde eine repräsentative Auswahl an Prüfkörpern je Konfiguration nach dem Auszug aus dem Laminat lichtmikroskopisch analysiert zur Beschreibung ihres Deformationsverhaltens. Abbildung 4-17 illustriert den daraus abgeleiteten Prozess schematisch.

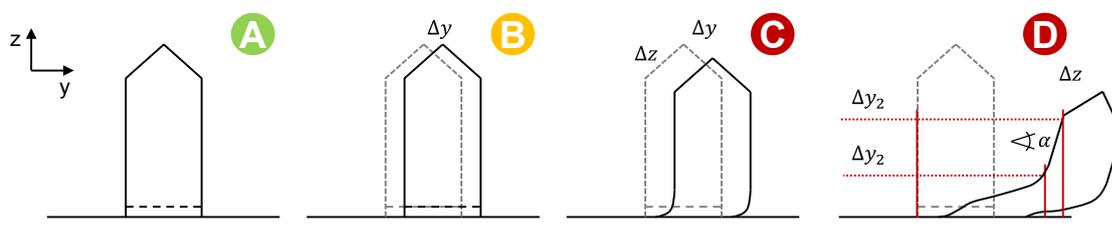


Abbildung 4-17: Schematische Darstellung des Deformationsverhaltens der z-Verstärkungen während des Auszugs aus dem Laminat durch Scherung

Elastische Verformung vom Ausgangszustand (A) in Zustand (B) der z-Verstärkungen ist während der Versuchsdurchführung zu beobachten als lateraler Versatz zwischen dem Laminat und dem Verstärkungsblech. Nach Entspannung des Versuchsaufbaus ist der Ausgangszustand des Prüfkörpers optisch wieder hergestellt. Anhand der der Quantifizierung in Tabelle 4-7 des Zustands (D) lässt sich verbleibende, also plastische Verformung für jede der untersuchten Konfigurationen dokumentieren. Dabei werden die z-Verstärkungen nicht nur abgelenkt, sondern insbesondere im Bereich von seinem ursprünglichen Radius bis zur gemessenen Verfor-

mung $\overline{\Delta y_1}$ stark eingeschnürt und gestreckt (vgl. Abbildung 4-18). Zu Beginn der plastischen Verformung, indiziert als Zustand (C), gilt noch Gleichheit von $\overline{\Delta y_1}$ und $\overline{\Delta y_2}$. Aufgrund der zunehmenden Ablenkung der z-Verstärkung während des Auszugs nimmt die Differenz zwischen diesen beiden Maßen zu.

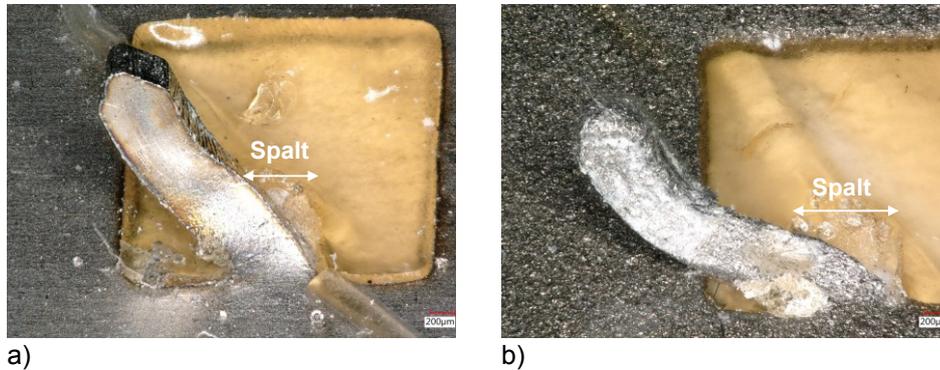


Abbildung 4-18: Ansichten der z-Verstärkungen (X5CrNi18-10) nach dem Auszug durch Scherung mit a) Trennmittel vorbehandelter Oberfläche (Spalt nicht/kaum erkennbar) und b) sandgestrahlter Oberfläche (Spalt deutlich erkennbar)

Sandgestrahlte Oberflächen führen zu den größten verbleibenden Verformungen von Verstärkungselementen mit gerader Geometrie, nachvollziehbar sowohl anhand der repräsentativen Mikroskopie in Abbildung 4-18 b) als auch der Quantifizierung der lateralen Relativverschiebungen $\overline{\Delta y_1} = 1335 \mu\text{m} \pm 51$ und $\overline{\Delta y_2} = 1923 \mu\text{m} \pm 59$ (Titan) bzw. $\overline{\Delta y_1} = 1540 \mu\text{m} \pm 121$ und $\overline{\Delta y_2} = 2089 \mu\text{m} \pm 81$ (Edelstahl). Die Tendenz der stärkeren Verformung aus Edelstahl gefertigter z-Verstärkungen ist nicht übertragbar für andere Methoden der Oberflächenvorbehandlung, vergleichbar mit den Beobachtungen in Abschnitt 4.3.1. So ist die Diskrepanz hervorzuheben in der Verschiebung $\overline{\Delta y_2}$, auch von mit Trennmittel vorbehandelter Edelstahlverstärkungen, verglichen mit ihren Gegenstücken aus Titan. Diese weisen eine anhand dieses Maßes bewertete um bis zu ca. 16 % größeren Plastifizierung auf. Dementgegen zeigen beide Metalle eine ähnliche Entwicklung der Verschiebung $\overline{\Delta y_1}$, die sich als in Abhängigkeit zunehmender Skalierung der Oberflächenstruktur aufsteigend beschreiben lässt.

Tabelle 4-7: Verformung der z-Verstärkungen nach Versagen durch Scherung aus dem Laminat (Sdev – Standardabweichung, La. – Laser, Tu. – Turco5578®, S.Str. – Sandstrahlen, TM – Trennmittel, F/S – HF/HNO₃, V/A – Anzahl abgeschorener z-Verstärkungen; Angaben in μm bzw. in %)

	gerade								Hinterschnitt			
	Titan				Edelstahl				Titan		Edelstahl	
	La.	Tu.	S.Str.	TM	La.	F/S	S.str.	TM	Laser	TM	Laser	TM
$\overline{\Delta y_1}$	1150	1170	1335	881	1130	1203	1540	912	837		1582	1257
Sdev	42	55	51	121	37	37	121	44				
$\overline{\Delta y_2}$	1644	1518	1923	1357	1545	1515	2089	1161	1510	1373	2051	1993
Sdev	62	35	59	188	66	22	81	46	40	87	61	121
V/A	28	15	78	5	0	0	2	0	65	31	40	21
Sdev	21	9	13	3	0	0	5	0	18	6	17	10

Im Verhältnis $\overline{\Delta y_2}/\overline{\Delta y_1}$ ergeben sich für die aus der Titanlegierung stanzgebogenen z-Verstärkungen höhere Werte, verglichen mit den Edelstahlverstärkungen von maximal ca. 21 % (mit Trennmittel vorbehandelt) und im Durchschnitt ca. 9 %. Daraus folgt eine stärkere Neigung α des oberen, jenseits von $\overline{\Delta y_1}$ liegenden Teils der z-Verstärkung (vgl. Abbildung 4-18).

Das Plastifizierungsverhalten der mit einer Hinterschnittgeometrie versehenen z-Verstärkungen weicht den obigen Ausführungen bzgl. insbesondere für die Titanverstärkungen signifikant ab.

So ist ihre Spitze deutlich schwächer gekrümmt zu dem sie mit dem Blech verbindenden Steg und eine Position y_1 ist nicht für alle Prüfkörper einer Stichprobe eindeutig zu bestimmen. Auch die Streckung um $\overrightarrow{\Delta y_2}$ ist deutlich geringer ausgeprägt gegenüber den Edelstahlverstärkungen, für beide Vorbehandlungen. Von den Verstärkungselementen aus Titan wird weiterhin ein höherer Anteil durch Scherversagen abgetrennt (vgl. Tabelle 4-7). Unter den Konfigurationen mit gerader Geometrie ist dieses Verhältnis jedoch noch deutlicher ausgeprägt und von den lediglich verformten, also nicht abgetrennten z-Verstärkungen zeigen beide Geometrien kongruent zu den Kennwerten in Abbildung 4-16 ähnliche Werte für die Lateralverschiebung.

Neben den Verformungen der Verstärkungselemente treten auch Fragmentierungen des Harzes bzw. des Laminats auf. So zeigt Abbildung 4-18 b) Reste der verdrängten Fragmente aus dem Harznest im Bereich des für den Biegeprozess ausgestanzten Fensters. Auch unter den Hinterschnitten der z-Verstärkungen mit dieser Geometrie sind polymere Bruchstücke nachweisbar. Abbildung 4-19 zeigt in diesem Bezug die dem Verstärkungsblech gegenüberliegende Oberfläche des Laminats.



a) **Abbildung 4-19:** Ansichten von Laminatbruchflächen nach Auszug der z-Verstärkung durch Scherung; a) nasschemisch vorbehandelt (X5CrNi18-10) und gerade Geometrie, b) physikalisch vorbehandelt (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) und gerade Geometrie, c) mit Trennmittel vorbehandelt (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) und Hinterschnittgeometrie

Eine markante Einkerbung ist zu erkennen in Richtung der Lateralverschiebung von der z-Verstärkung bzw. dem Verstärkungsblech gegenüber dem Laminat. Dabei scheint eine leichte Präferenz vorzuliegen bzgl. der Ablenkung des Verstärkungselements in Richtung der an der Grenzfläche vorliegenden Faserorientierung. In offenbar unterschiedlichem Ausmaß zeigen sich sowohl Fragmentierungen (primär Abbildung 4-19 a)) als auch Ausbrüche und Ablösungen (primär Abbildung 4-19 b) und c)) des Harzpolymers. Dieser Mechanismus scheint einer statistischen Verteilung zu folgen und unabhängig zu sein von dem Faktor der applizierten Oberflächenvorbehandlung. Allein für Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie ist ein Muster zu erkennen, demnach im Bereich des Radius der z-Verstärkung fehlstellenbehaftete Zonen eine tendenziell geringfügig, jedoch wahrnehmbar stärkere Ausprägung zeigen. An freiliegenden Fasern bspw. sind Poren zu erkennen (Abbildung 4-19 b)), die sich von Harzausbrüchen durch den Übergang zum umgebenden Matrixpolymer abgrenzen lassen. Jedoch auch Harznester sind nachweisbar nach der Ausbildung einer faserfreien Zone durch die Penetration und Verdrängung der Fasern in Eindringrichtung der Verstärkungselemente während des Aushärtungs-/Fügezyklus.

4.4.2 Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima

Funktionale Beziehung $F(\delta)$ und Steifigkeit

Äquivalent zu den Untersuchungen zum senkrechten Auszug der z-Verstärkungen (siehe Abschnitt 4.3) wurden die Prüfkörper zum Auszug durch Scherung gemäß der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Bedingungen in feuchtwarmem Klima ausgelagert und c.p. der Prüfung unterzogen. In Abbildung 4-20 sind die Ergebnisse als repräsentative Verläufe der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ dargestellt.

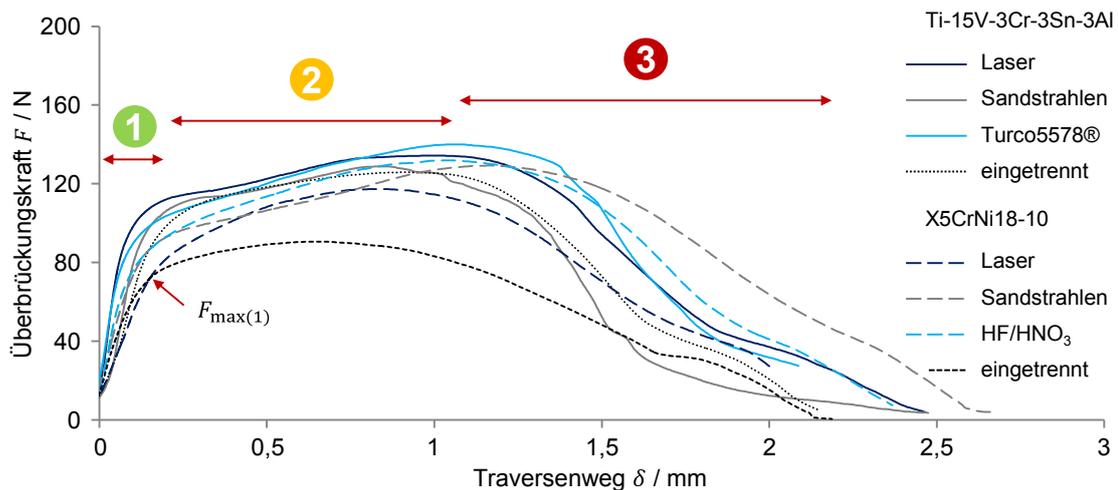


Abbildung 4-20: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ für metallische z-Verstärkungen mit gerader Geometrie (Auszug durch Scherung der z-Verstärkungen); jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h)

Übereinstimmend mit dem Effekt der Konditionierung auf den generischen Verlauf der Gesetzmäßigkeit zwischen Überbrückungskraft und Traversenweg $F(\delta)$ unter dominierender Mode I-Belastung (siehe Abschnitt 4.3.2), bleibt die Gültigkeit ihrer Dreiteilung auch bei Scherung der z-Verstärkungen erhalten. Änderungen in den Charakteristika der Verläufe ergeben sich überwiegend global, nicht primär bezogen auf die einzelnen Abschnitte.

- Konsolidierung der Kurvenverläufe innerhalb einer Serie, d.h. Verringerung ihrer Streuung
- Verringerung der Auftrittswahrscheinlichkeit eines Wendepunkts im Übergang zwischen Abschnitt (1) und (2); Reduzierung seiner Ausprägung hin zu einem Sattelpunkt

Weder akustisch noch anhand der Messdatenausgabe konnte eine Diskontinuität in der Linearität des Abschnitts (1) nachgewiesen werden. Auch liegt keine Zweiteilung in Subabschnitte unterschiedlicher Steigungen vor, ähnlich der Beobachtungen in Abschnitt 4.3.2.

Hinsichtlich der Ausbildung eines Wendepunkts im Kurvenverlauf im Übergang von Abschnitt (1) zu Abschnitt (2) (also einem lokalen Minimum nach $F_{\max(1)}$) sind insbesondere die Konfigurationen mit mechanisch vorbehandelten z-Verstärkungen betroffen und der Effekt der Konditionierung zeigt sich demnach vorrangig für ebendiese Serien. So stellen sich die Wendepunkte tendenziell schwächer ausgeprägt dar und lokale kritische Punkte erscheinen weniger in der Form von lokalen Extrema als eher von Sattelpunkten.

Demgegenüber weisen die Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie weder Einheitlichkeit in der Reduzierung der Streuung innerhalb einer Serie auf, noch liegt eine konsequente reduzierte Ausprägung der Wende-/Sattelpunkte vor. Repräsentative funktionale Beziehungen $F(\delta)$ sind Abbildung 4-21 zu entnehmen.

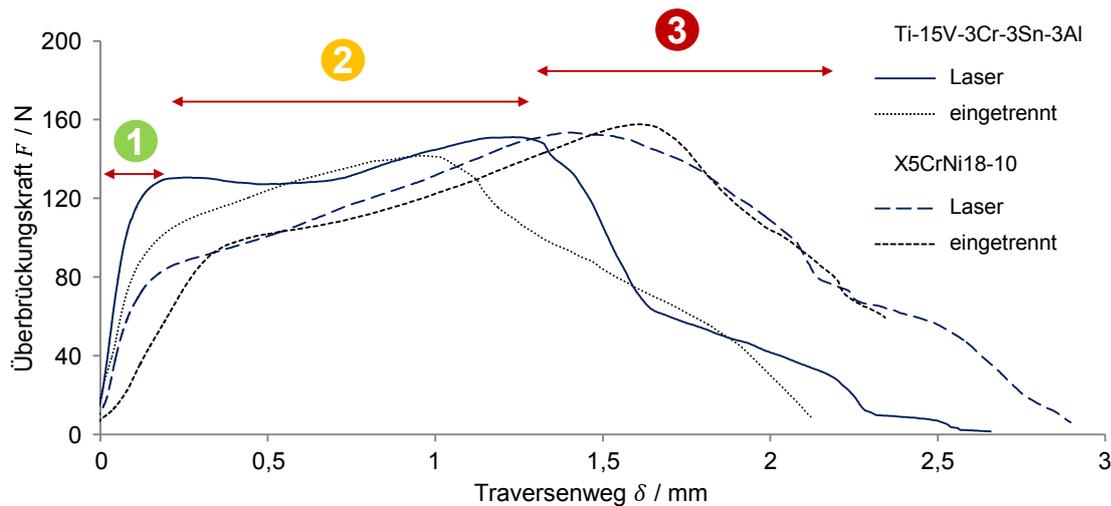


Abbildung 4-21: Kombiniertes Einfluss von Hinterschnittgeometrie der z-Verstärkungen und Adhäsion zu dem umgebenden Harz auf die funktionale Beziehung zwischen der Überbrückungskraft F und der Rissöffnung δ (Auszug durch Scherung der z-Verstärkungen); jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h)

Kongruent zu den Ergebnissen der Prüfungen ohne vorherige Konditionierung existiert ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Steifigkeiten der Linearität des Abschnitts (1) und der Ausformung des Übergangs zum subsequenten Abschnitt (2). In einem Vergleich der relativen Änderung charakteristischer Größen nach der Konditionierung ($\frac{\Delta k}{k_{RT}}$, F_{max} , $F_{max(1)}$, W , siehe Abbildung 4-22), analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 4.3.2, lässt sich diesbzgl. zwischen unterschiedlichen Sensitivitäten der untersuchten Methoden zur Oberflächenvorbehandlung unterscheiden. So liegt grundsätzlich eine höhere Steifigkeit aller Prüfkörper mit laserstrukturierten z-Verstärkungen vor; darunter insbesondere ausgeprägt für die Titanelemente. Auffällig ist zudem ein deutlicher Anstieg der Steigungen für Konfigurationen mit eingetrennten Verstärkungselementen gerader Geometrie, unabhängig der Werkstoffwahl. Serien alkalisch gebeizter Titan- und mechanisch vorbehandelter Titan- und Edelstahlverstärkungen hingegen weisen verringerte Steifigkeiten auf. Diese Beobachtungen gehen einher mit einerseits einem zwar weniger stark ausgebildeten aber dennoch deutlich wahrnehmbaren kritischen Punkt als Sattelpunkt (s.o.) für die geraden, laservorbereiteten Titanverstärkungen. Weiterhin zeigen Konfigurationen mit eingetrennten geraden z-Verstärkungen gegenüber den aus Abschnitt RT bekannten Kurven mit schwach ausgeprägten Sattelpunkten nur geringfügig veränderte, darunter für Edstehlelemente vorrangig konsolidierte Verläufe. Zum anderen ist der Steifigkeitszuwachs für laserstrukturierte, gerade z-Verstärkungen gering, verglichen mit jenem der Titanpendants, bei nach der Konditionierung kontinuierlicheren Übergängen zwischen den Abschnitten (1) und (2). Dieser Zusammenhang ist ferner gültig für die mechanische (Titan, Edelstahl) und nasschemische (Titan) Vorbehandlung, wobei sich der Trend verstärkt zeigt in Form einer Steifigkeitsreduzierung. Zusammenfassend sei jedoch die stärkere Korrelation zwischen den absoluten Werten der Steifigkeit und dem Kurvenverlauf (vgl. Abschnitt 4.4.1) betont gegenüber jener der relativen Steifigkeitsänderung und der Ausbildung der beschriebenen kritischen Punkte.

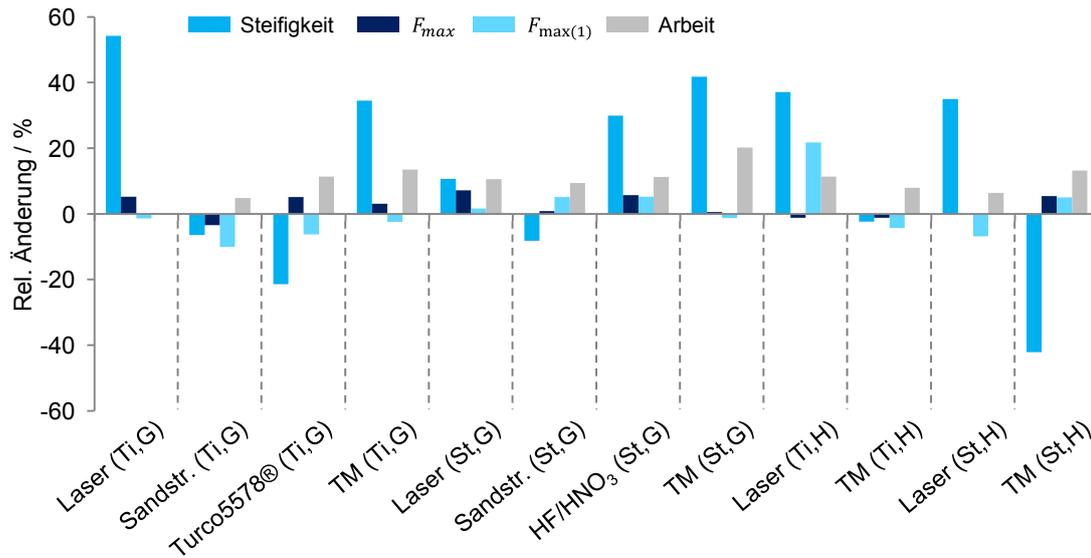


Abbildung 4-22: relative Änderung der Steifigkeit, der Maximalkraft, der Maximalkraft in Abschnitt (1) und der Energieabsorption für den z-Verstärkungsauszug durch Scherung aus dem Laminat, der bei 70 °C und 85 % RH (2400 h) ausgelagerten Serien jeweils gegenüber den nicht konditionierten Serien

Einerseits zeigen sich ähnlich der Gegenüberstellung in Abbildung 4-13 im Grundsatz deutlich höhere relative Änderungen für die Steifigkeiten ($\frac{(\Delta k)_{max}}{k_{RT}} = +54$ %, Titan, laserstrukturiert) gegenüber den Äquivalenten für F_{max} , $F_{max(1)}$, und W ($\frac{(\Delta W)_{max}}{W_{RT}} = +20$ %, Edelstahl, eingetrennt). Entgegen dem Verhalten unter Rissöffnungsmodus I liegen die betrachteten Werte für den z-Verstärkungsauszug durch Scherung aus dem Laminat jedoch näherungsweise innerhalb einer Größenordnung.

Die Auslagerung der Prüfkörper vor der Prüfung führt bei allen untersuchten Konfigurationen zu einer erhöhten Energieabsorption während des Auszugs, wohingegen die Korrelation zur Änderung der Maximalkraft nur schwach ausgeprägt ist. Bezüglich der Maximalkraft in Abschnitt (1) $F_{max(1)}$ sind vglw. geringe relative Änderungen messbar, darunter tendenziell ein leichter Abfall für die Titan- bzw. eine Zunahme für die Edlestahlelemente. Auch hier zeigen sich die Serien mit Hinterschnittgeometrie der z-Verstärkungen uneinheitlich hinsichtlich relativer Änderungen und ein durchgehender Trend ist nicht zu beobachten.

Versagensverhalten der z-Verstärkungen

Äquivalent zu den Untersuchungen ohne Konditionierung in feuchtwarmem Klima wurde zur Beschreibung des Deformationsverhaltens eine lichtmikroskopische Analyse durchgeführt, einer repräsentativen Auswahl an Prüfkörpern je Konfiguration nach dem Auszug aus dem Laminat. Die schematische Darstellung in Abbildung 4-17 illustriert demnach auch für die Belastung nach Auslagerung hinreichend genau die Verformung der z-Verstärkungen für charakteristische Phasen während der Prüfung. Alle Änderungen der nach plastischer Verformung verbleibenden lateralen Relativverschiebungen $\overline{\Delta y_1}$ und $\overline{\Delta y_2}$ sind mit Bezug auf die Werte ohne vorherige Auslagerung (Tabelle 4-7) nachfolgend Tabelle 4-8 zu entnehmen. Die Anzahl der durch Scherverversagen abgetrennten Verstärkungselemente ist aufgrund der auch hier vorliegenden großen Streuung nicht als relative Änderung ausgewertet, sondern absolut, bezogen auf die Gesamtzahl (25) angegeben.

Tabelle 4-8: Relative Änderung der Verformung der z-Verstärkungen nach Versagen durch Scherung aus dem Laminat; jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h, La. – Laser, Tu. – Turco5578®, S.Str. – Sandstrahlen, TM – Trennmittel, F/S – HF/HNO₃, V/A – Anzahl abgeschorener z-Verstärkungen; Angaben in %)

	gerade								Hinterschnitt			
	Titan				Edelstahl				Titan		Edelstahl	
	La.	Tu.	S.Str.	TM	La.	F/S	S.str.	TM	Laser	TM	Laser	TM
$\overline{\Delta y_1}$	18	7	4	18	9	8	-2	15	-	-	1	-
$\overline{\Delta y_2}$	14	11	3	8	15	16	-3	22	-16	-3	5	2
V/A	46	18	70	0	0	0	0	0	30	16	31	24
Sdev	28	12	13	0	0	0	0	0	18	11	21	12

Unter allen untersuchten Konfigurationen zeigen solche Prüfkörper mit gerader z-Verstärkungsgeometrie signifikante Zuwächse bzgl. der betrachteten bleibenden Lateralverschiebung Δy , also in Richtung der größeren Flächenträgheit des Querschnitts der Verstärkungselemente (vgl. Abschnitt 4.4.1). Ausnahmen bilden Serien Al₂O₃ bestrahlter, also makroskopisch strukturierter Oberflächen; Edelstahl- und Titanelemente erfahren dabei einen leichten Rückgang bzw. Zuwachs zwischen -3 % und +4 %.

In der Tendenz weisen die Edelstahlverstärkungen gerader Geometrie größere relative Änderungen der Gesamtverformung $\overline{\Delta y_2}$ gegenüber $\overline{\Delta y_1}$ auf. Ihre Gegenstücke aus Titan verhalten sich bzgl. dieses Verhältnisses reziprok. Die relative Änderung dieser Werte nach der Konditionierung unter feuchtwarmen Bedingungen führt einerseits zu einer Homogenisierung des Verhältnisses der Gesamtverformung zur Verformung zum Biegewinkel α , $\frac{\overline{\Delta y_2}}{\overline{\Delta y_1}}$ (vgl. Abbildung 4-17) auf 1,39 (Titan) bzw. 1,37 (Edelstahl) von zuvor 1,43 bzw. 1,31 respektive. Absolut ergeben sich dadurch und unter Berücksichtigung der Werte aus Tabelle 4-7 ähnliche Deformationen für beide Werkstoffe jeweils in Abhängigkeit der zuvor angewendeten Oberflächenvorbehandlung. Diesen Beobachtungen gegenläufig zeigen sich die dokumentierten Lateralverschiebungen der z-Verstärkungen mit Hinterschnittgeometrie. Die nach den Untersuchungen ohne vorherige Auslagerung gemessene Diskrepanz zwischen Titan- und Edelstahlverstärkungen nimmt für die nach der Konditionierung geprüften Serien zu, wobei Verformungen $\overline{\Delta y_1}$ lediglich an den laserstrukturierten Edelstahlelementen zu bestimmen waren. In diesem Zusammenhang bestätigt sich die Erkenntnis aus Abschnitt 4.4.1, dass Titanverstärkungen mit Hinterschnittgeometrie und insbesondere strukturierter Oberfläche weder bzgl. ihrer plastischen Verformung noch hinsichtlich der in Abbildung 4-22 dargestellten Größen wie bspw. der durch den Auszug durch Scherung absorbierten Energie höhere Werte aufweisen.

Aufgrund der o.g. hohen Streuung der Daten für den Anteil der durch Scherversagen abgetrennten z-Verstärkungen sei an dieser Stelle lediglich eine rückläufige Tendenz diesbzgl. erwähnt, vorrangig für solche Verstärkungselemente mit Hinterschnittgeometrie.

4.5 Rissenergiefreisetzungsrates, Modus I

Als weitere Grundlage zur Bewertung des Einflusses der Energieabsorptionsmechanismen einzelner z-Verstärkungen auf die Delaminationseigenschaften einer CFK/CFK-Verbindung sind in diesem und im folgenden Abschnitt die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Risswiderstandes unter den Rissöffnungsmoden I und II beschrieben.

4.5.1 Prüfung ohne vorherige Auslagerung

R-Kurven für z-verstärkte Prüfkörper

Alle Prüfkörper wurden kongruent zu den in den Abschnitten 4.3 und 4.4 dargestellten Versuchen zum Auszug der Verstärkungselemente gefertigt und nach dem in Abschnitt 3.3.2 darge-

stellten Vorgehen durchgeführt. Einschränkungen in der Fertigung wie die Verwendung einer trennmittelhaltigen Druckplatte und daraus folgend die Wiederholung der Vorbehandlung der geprüften Rissfläche sind bedingt durch den Herstellungsprozess der Co-Bonding Verbindung und beschrieben in Abschnitt 3.1.2. Jede Konfiguration bildet ein Los von fünf Prüfkörpern. Abbildung 4-23 zeigt den Durchschnitt der verbundenen Messpunkte für z-verstärkte Verbindungen als Verläufe einer R-Kurve, also der funktionalen Beziehung zwischen dem Widerstand gegen Rissöffnung G_{IC} und dem Rissfortschritt Δa .

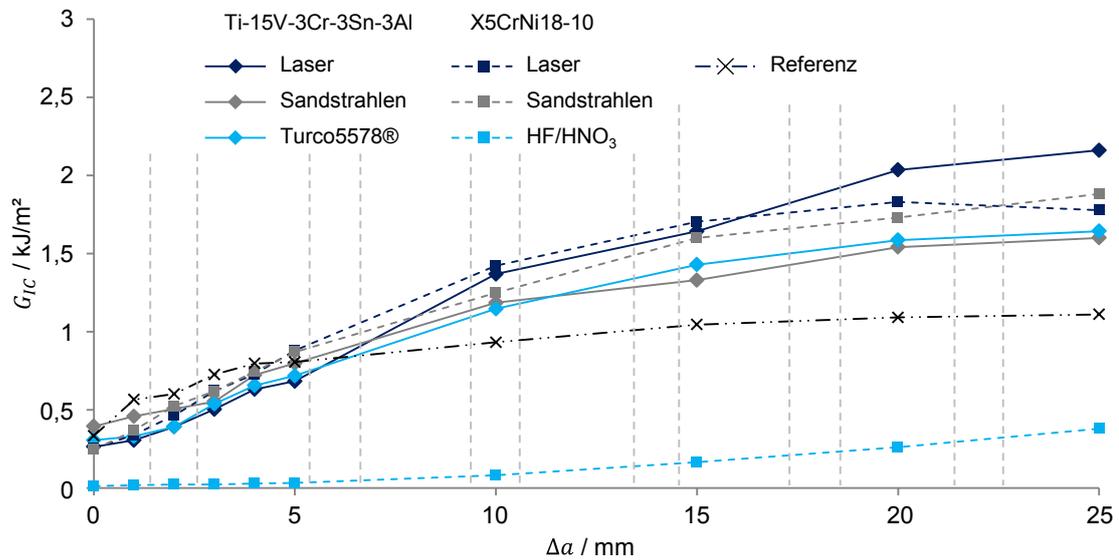


Abbildung 4-23: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IC} und dem Rissfortschritt Δa z-verstärkter CFK/CFK-Klebung unter Rissöffnungsmodus I; gestrichelte Vertikallinien indizieren die Position der Verstärkungselemente

Die Integration der hier diskutierten metallischen z-Verstärkungen führt zu einer signifikanten Erhöhung des Widerstands der Verbindung gegen Rissausbreitung. Originär zur Beschreibung Lamineigenschaften angewandt, weist der hier auf Verbindungen übertragene Kennwert der Risszähigkeit Werte von $G_{IC}(\Delta a = 25 \text{ mm})$ im Bereich von $1,6 \text{ kJ/m}^2$ - $2,2 \text{ kJ/m}^2$ auf. Dabei markieren die Konfigurationen mit sandgestrahlten Titanverstärkungen bzw. den laservorbereiteten Titanverstärkungen die untere bzw. obere Grenze einer Steigerung entsprechend von ca. 45 % bzw. 100 % gegenüber der (geklebten) Referenzkonfiguration. Für sauer gebeizte Edelstahlverstärkungen jedoch wird ein starker Abfall des Delaminationswiderstands berechnet, mit einer Energiefreisetzungsrate von $0,4 \text{ kJ/m}^2$ um ca. 64 % geringer als die Referenzklebung. So war auch die Dokumentation des Rissfortschritts während der Versuche nur schwierig und mit Einschränkungen in der Präzision durchführbar aufgrund seiner vglw. hohen Geschwindigkeit. Auf den Oberflächen der z-Verstärkungen aus Titan angewendet, führt die Strukturierung durch Laserbestrahlung zu dem größten Widerstand gegen Rissfortschritt ($\Delta a = 25 \text{ mm}$), der Alternative der mechanischen Vorbehandlung durch Bestrahlen mit Al_2O_3 um ca. 38 % überlegen. Für ihre Pendanten aus Edelstahl zeigen sich deutlich geringere Abweichungen zwischen beiden Vorbehandlungsverfahren; für große Risslängen ($\Delta a = 25 \text{ mm}$) ist sogar leicht gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Grundsätzlich lässt sich eine Zweiteilung der risslängenabhängigen Energiefreisetzungsrate $G_{IC}(\Delta a)$ feststellen. So weisen die z-verstärkten Verbindungen diesbezüglich niedrigere Werte auf für $\Delta a \leq 5 \text{ mm}$ gegenüber der geklebten Referenz, wobei sich diese Konfigurationen in dem Bereich durch eine positive bzw. negative Steigung respektive voneinander absetzen. Weiterhin ist die für Rissfortschritt notwendige Energiefreisetzungsrate innerhalb dieses Nahbereichs nach der Rissinitiierung für laservorbereitete Verstärkungsbleche den übrigen Vorbehandlungsmethoden unterlegen. Während laservorbereitete Titanverstärkungen für Risslängen $5 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 10 \text{ mm}$ überlegene Werte zeigen, schließen die Konfigurationen mit z-

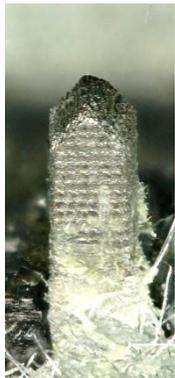
Verstärkungen aus Edelstahl bereits bei $\Delta a \approx 5$ mm zueinander auf. Davon ausgenommen sind ausdrücklich nasschemisch vorbehandelte Edelstahlelemente mit einer maximalen kritischen Energiefreisetzungsrate von $G_{IC}(\Delta a = 25 \text{ mm}) = 0,4 \text{ kJ/m}^2$, die deutlich unterhalb liegt von den Werten für die geklebte Referenz.

Mit einer Risslänge von $5 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 7 \text{ mm}$ beginnend, ist für alle z-verstärkten Konfigurationen ein signifikant höheres Maß an Energie aufzuwenden zur Erzeugung eines inkrementellen Wachstums der Rissufer. Deutlich wird dies in einem Vergleich des relativen Anstiegs der kritischen Energiefreisetzungsraten gegenüber der geklebten Referenz. Im Bereich des initialen Rissfortschritts ($\Delta a = 5 \text{ mm}$) erreichen die Werte der rein geklebten Verbindung ca. 72 % ihres Maximums; der für $\Delta a \geq 5 \text{ mm}$ fortschreitend großen Steigung für die z-verstärkten Konfigurationen entsprechend, liegt dieses Verhältnis für solche Prüfkörper hingegen bei lediglich 29 %.

Fraktographische Analyse

In einer initialen lichtmikroskopischen Analyse (Abbildung 4-24) sind den Bruchflächen deutlich differenzierbare Versagensarten zu entnehmen der, sofern vorhanden, adhäsiven Verbindung zwischen der Metalloberfläche und dem an sie angrenzenden Epoxidsystem. So weisen solche Konfigurationen mit nasschemisch vorbehandelten Stahlverstärkungen gemäß eines dominant adhäsiven Versagens (vgl. Abschnitt 2.2.1) nur geringe Mengen an Klebstoff- bzw. Klebstoff/Harz-Rückständen auf.

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al



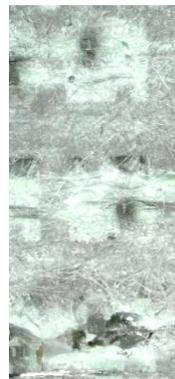
physikalisch
(Laser)



nasschem.
(Turco5578®)



mechanisch
(Al₂O₃)



X5CrNi18-10



physikalisch
(Laser)



nasschem.
(HF/HNO₃)



mechanisch
(Al₂O₃)

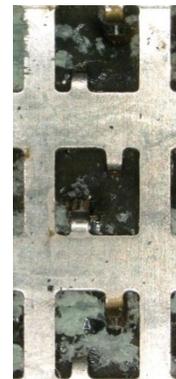
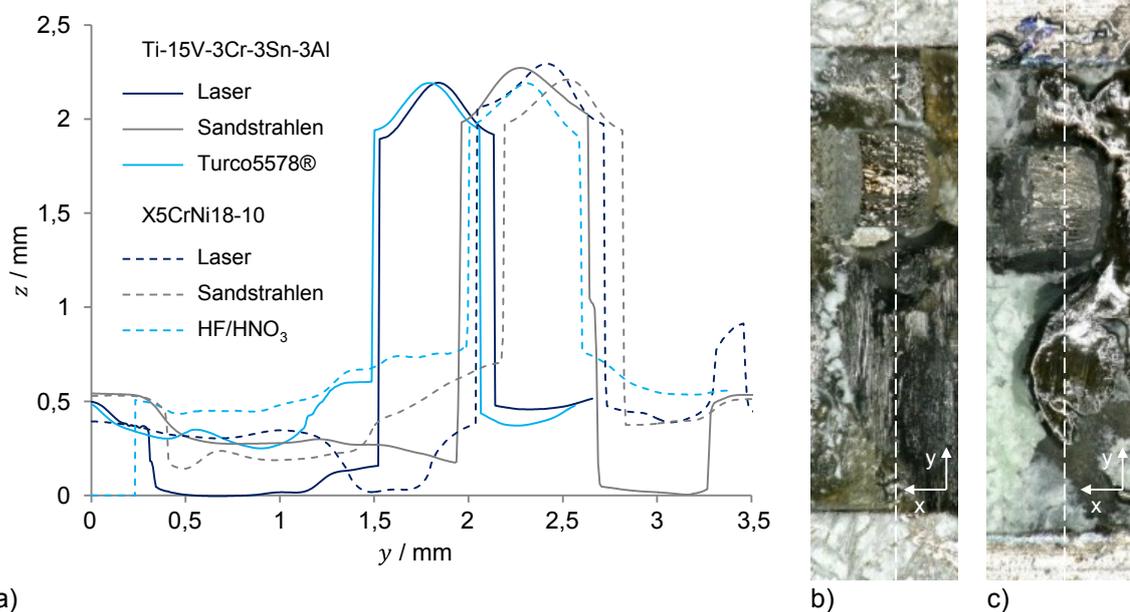


Abbildung 4-24: Frontansichten und Draufsichten von z-Verstärkungen nach Prüfung (100- und 20-fache Vergrößerung respektive)

Mit Turco5578® vorbehandelte Verstärkungsbleche zeigen auf ihren Oberflächen voneinander abgrenzbare Bereiche jeweils mit und ohne Polymerrückständen; ein Adhäsionsbruch an beiden Fügeteilen und ein Mischbruch sind hier mögliche Versagensarten und aufgrund des zur

Herstellung der Verbindung angewendeten Co-Bonding Prozesses nicht voneinander abzugrenzen. Die erstgenannte Alternative ist jedoch weniger wahrscheinlich nach der integrierten Vernetzung der Epoxidsysteme von Harz und Klebstoff. Laserstrukturierte und mit Korund bestrahlte Titan- und Edelstahloberflächen weisen den nasschemischen Vorbehandlungsmethoden gegenüber teils grenzflächennahes bzw. rein kohäsives Versagen der Klebstoff/Harz-Interphase auf. Sie unterscheiden sich weiterhin durch deutlich erkennbare Harz-/Klebstoffausbrüche/-ablösungen in einer Tiefe von ca. 400 μm nach der Laserbestrahlung im Stanzbereich der Verstärkungsbleche (vgl. Abbildung 4-25 a)). Faserablösungen von dem umgebenden Epoxidharz sind deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 4-25 b)) und so folgt ein Auszug der Harznester aus dem Stanzprofil. Der Riss schreitet demnach oberhalb der ersten Faserlage fort, nicht entlang der beabsichtigten Rissebene, wie für die übrigen Konfigurationen dokumentiert wurde (vgl. Abbildung 4-25 c)). Auf den nasschemisch und mechanisch vorbehandelten Oberflächen in diesem Bereich sind weiterhin ursprünglich in den harzreichen Phasen vorhandene Poren angedeutet, die sich von der Umgebung durch ihre spiegelnde „Bruchfläche“ abgrenzen (vgl. Abbildung 4-25 c)).



a) Repräsentative Profile der Frontansicht von z-Verstärkungen nach Versagen unter Belastungsmodus I (DCB-Probekörper) für alle untersuchten Konfigurationen und Indikation der hierfür verwendeten Schnittlinie am Beispiel b) laser- bzw. c) nasschemisch vorbehandelter Oberflächen (jeweils z-Verstärkungen aus Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al)

R-Kurven für Prüfkörper mit kontinuierlicher Blecheinlage

In Abbildung 4-26 ist analog zu Abbildung 4-23 ein Vergleich der Verläufe der R-Kurven für alle hybriden Konfigurationen mit c.p. integrierten geometrisch unstrukturierten, d.h. kontinuierlichen Metallblechen (vgl. Abschnitt 3.1.2) dargestellt.

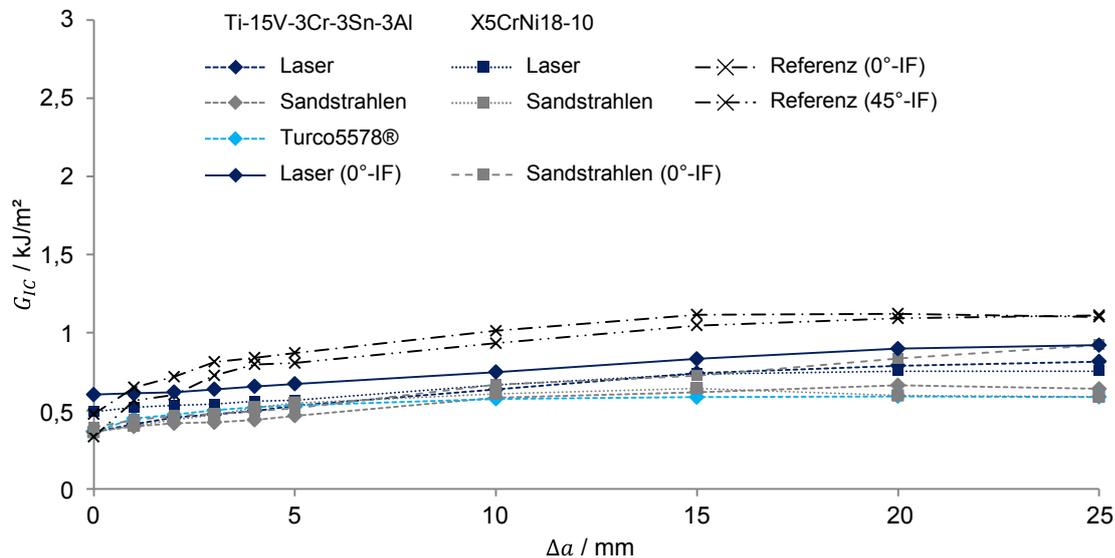


Abbildung 4-26: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IC} und dem Rissfortschritt Δa von CFK/Metall-Hybridklebungen unter Rissöffnungsmodus I (IF – Interface, 0°/45°-IF – 0°-/45°-Lagen in der Rissebene)

Unter solchen Konfigurationen mit einer 45°-Lage in der Rissebene führt einerseits die Laservorbehandlung des Metallblechs ähnlich den z-verstärkten Prüfkörpern zu einer erhöhten kritischen Energiefreisetzungsrate von ca. 21 % gegenüber der Bestrahlung mit Korund (sowohl Edelstahl als auch Titan) bzw. von ca. 27 % nach nasschemischer Vorbehandlung mit Turco5578® (Titan). Jedoch sind diese Werte unter Vorbehalt zu bewerten, da nach partiell transversalem/intralaminarem Rissfortschritt insbesondere für große Risslängen Δa nicht die CFK/Metall-Klebung die das Versagen dominierende Element ist, sondern unter Bildung von Faserbrücken eine Kombination von Delaminationsvorgängen an ebendieser Grenzfläche im Übergang zwischen Metall und Polymer aber auch zwischen den folgenden +/-45°-Lagen. Im Bereich kleiner Risslängen von $\Delta a \leq 5$ mm fallen die Unterschiede über alle Vorbehandlungsmethoden deutlich geringer bzw. nicht signifikant aus. Hier verläuft die Rissfront aufgrund der Orientierung der Grenzflächenlage (45°) zu ≥ 75 % zwischen der Hybridklebung und ca. zu diesem Teil ist die Quantifizierung des Delaminationswiderstandes durch die Metall-/Polymerklebung bestimmt.

In einem Vergleich mit einer Auswahl an untersuchten Konfigurationen mit c.p. einer 0°-Lage an der Grenzfläche (vgl. Abschnitt 3.1.2) ist zum einen die insbesondere zu Beginn erhöhte kritische Energiefreisetzungsrate nach Laservorbehandlung der Bleche (Titan) auffällig gegenüber ihren Pendanten mit einer 45°-Grenzflächenlage. Prüfkörper mit sandgestrahlten Stahlblechen weisen einen dem entgegengesetzten Trend auf einer für größere Δa steigenden Differenz in der kritischen Energiefreisetzungsrate auf bis zu 37 %. Demgegenüber zeigen die Referenzklebungen (0°- vs. 45°-Grenzflächenlage) sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr ähnliche Verläufe mit leicht höheren Werten zu Beginn der Prüfung für die 0°-Konfiguration. Grundsätzlich wird bei der Prüfung der Hybridproben über die gesamte Risslänge $\Delta a = 25$ mm betrachtet lediglich zu Beginn ($\Delta a \leq 2$ mm) die kritische Energiefreisetzungsrate der Referenz erreicht; im übrigen Verlauf ist der Energiebedarf für weiteren Rissfortschritt in der CFK/CFK-Klebung signifikant höher. So ergeben sich insbesondere für $\Delta a \leq 5$ mm absolute Unterschiede (Differenzen) im Anstieg der

Werte von G_{IC} im Bereich von $38 \leq \Delta G_{IC} \leq 131 \%$ für Konfigurationen mit nasschemisch/physikalisch vorbehandelten Titaneinlagen (gegenüber der Referenz, jeweils 45° -Grenzflächenlage) bzw. für physikalisch vorbehandelte Titaneinlagen (ebenfalls gegenüber der Referenz, jedoch jeweils 0° -Orientierung).

Die lichtmikroskopische Analyse der metallischen Bruchflächen deckt Brucharten/Bruchverhalten in Abhängigkeit der Methoden zur Oberflächenvorbehandlung auf, die kongruent sind zu der zuvor anhand von Abbildung 4-24 dargestellten Analyse der z-Verstärkungsbleche.

4.5.2 Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima

R-Kurven für z-verstärkte Prüfkörper

Zur Ermittlung des Einflusses erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die zuvor in Abschnitt 4.5.1 vorgestellten bruchmechanischen Eigenschaften, wurden die Prüfkörper gemäß der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Bedingungen in feuchtwarmem Klima ausgelagert und c.p. der Prüfung unterzogen. In Abbildung 4-27 ist der Durchschnitt der verbundenen Messpunkte für alle Konfigurationen mit z-Verstärkungselementen als Verläufe von R-Kurven dargestellt, äquivalent zu Abbildung 4-23.

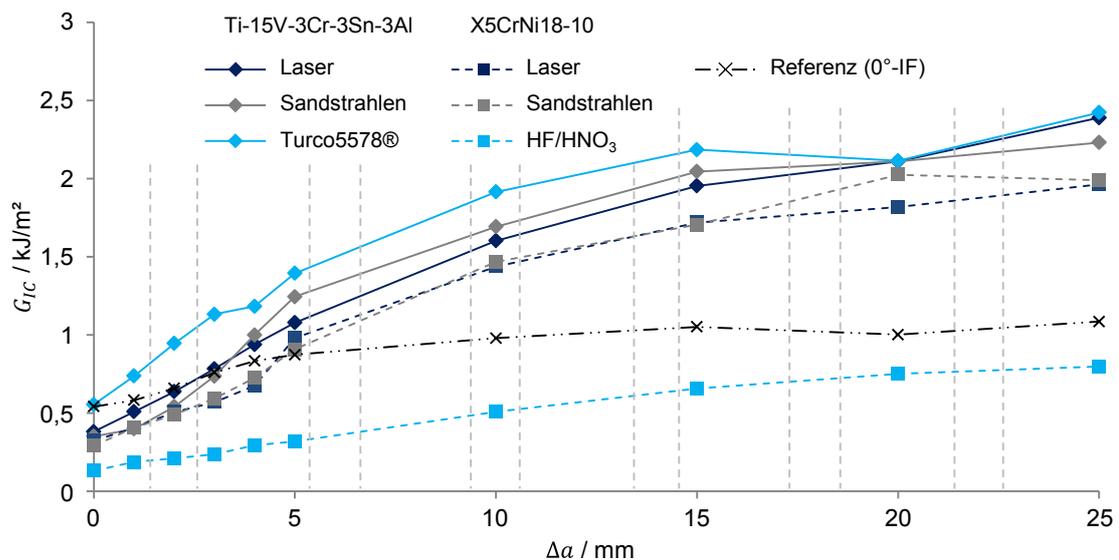


Abbildung 4-27: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IC} und dem Rissfortschritt Δa z-verstärkter CFK/CFK-Klebungen unter Rissöffnungsmodus I, jeweils nach Auslagerung bei 70°C und 85% RH (2400 h); gestrichelte Vertikallinien indizieren die Position der Verstärkungselemente

Eine Anhebung der R-Kurven hin zu höheren G_{IC} -Werten ist für alle z-verstärkten Prüfkörper zu beobachten, die einer feuchtwarmen Konditionierung ausgesetzt waren. Dieses Phänomen ist stärker ausgebildet mit fortschreitendem Risswachstum. Konfigurationen mit Titanverstärkungen sind solchen Laminaten / Verbindungen deutlich überlegen, deren Verstärkungselemente aus Edelstahl hergestellt wurden. Auch hier zeigt sich der o.g. Trend eines wachsenden Abstands des Delaminationswiderstands zwischen beiden Gruppen mit zunehmender Risslänge Δa (z.B. Titan gegenüber Edelstahl jeweils nach Laserstrukturierung: $\Delta G_{IC}(\Delta a = 25 \text{ mm}) \approx 0,4 \text{ kJ/m}^2$).

Ähnlich der ohne vorherige Auslagerung geprüften Konfigurationen weisen die z-verstärkten Prüfkörper eine zunehmende Steigung innerhalb der initialen 5 mm Rissfortschritt auf, gegensätzlich der geklebten Referenz. In dieser frühen Phase des Risswachstums führt die Integrati-

on der z-Verstärkungen aus Titan zu einem im Mittel geringeren Widerstand gegen Delamination gegenüber der rein geklebten Laminat.

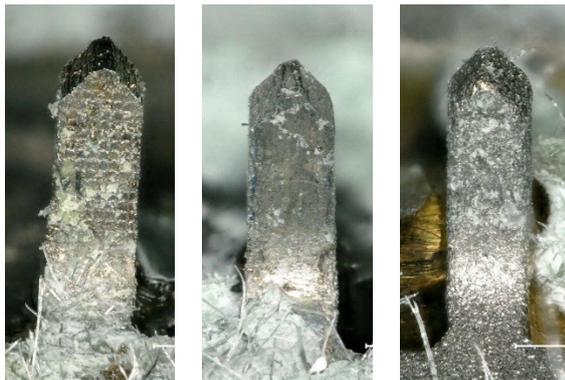
Bis zu einer Risslänge von 20 mm führt die Vorbehandlung der Titanverstärkungen mit Turco5578® zu einer kritischen Rissenergiefreisetzungsrates der Verbindung, die deutlich über dem Niveau jener der übrigen Konfigurationen liegt. In diesem Bereich der R-Kurve ($\Delta a = 20$ mm) zeigt sich in ihrem Verlauf ein Knick, also ein Abfall der G_{IC} -Werte, am stärksten ausgeprägt für die nasschemischen Titanverstärkungen. Sandgestrahlte Edelstahlbleche führen hier zu gegensätzlichem Verhalten.

Herausstechend ist schließlich der allgemein hohe Anstieg des Delaminationswiderstands für solche Konfigurationen mit nasschemisch vorbehandelten Edelstahlverstärkungen gegenüber ihren Pendanten ohne vorherige Auslagerung. Hier lässt sich ein Zuwachs von $G_{IC} > 110$ % auf ca. $0,8 \text{ kJ/m}^2 \pm 0,1$ ermitteln. Dieser Wert liegt bemerkenswert nah an dem Niveau sowohl für die zuvor konditionierte als auch nicht konditionierte geklebte Referenz ($1,1 \text{ kJ/m}^2 \pm 0,1$) – ohne Hinweise auf wirkende Adhäsionsmechanismen zwischen dem polymeren Matrixwerkstoff und der metallischen Oberfläche der z-Verstärkung (vgl. Abbildung 4-28).

Fraktographische Analyse

Typische Bruchflächen für alle nach vorhergehender Auslagerung in feuchtwarmem Klima geprüften Konfigurationen sind in Abbildung 4-28 dargestellt.

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al



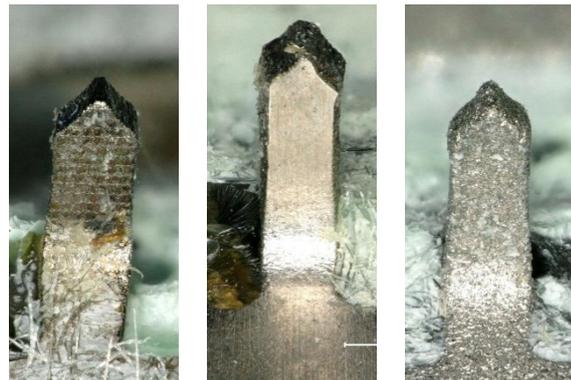
physikalisch
(Laser)

nasschem.
(Turco5578®)

mechanisch
(Al_2O_3)



X5CrNi18-10



physikalisch
(Laser)

nasschem.
(HF/HNO_3)

mechanisch
(Al_2O_3)

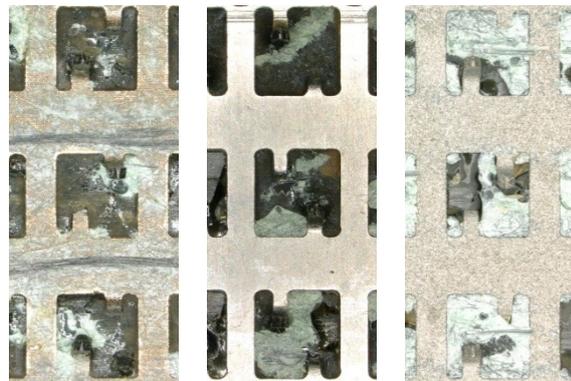


Abbildung 4-28: Frontansichten und Draufsichten von z-Verstärkungen, jeweils nach Auslagerung bei 70°C und 85 % RH (2400 h) und anschließender Prüfung (100- und 20-fache Vergrößerung respektive)

Laservorbehandelte Oberflächen zeigen wie in Abbildung 4-24 ihre charakteristische makroskopische Struktur mit überlappenden kreisförmigen Spots (vgl. Abbildung 4-3). Stärker ausgeprägt für die Titanlegierung ist eine Bedeckung der z-Verstärkungen auszumachen mit sowohl

Epoxidmatrix als auch -klebstofffragmenten; auf der tragenden Blechstruktur sind von dem CFK-Fügepartner abgelöste Faserbündel zu erkennen. Demgegenüber weisen die Edelstahlverstärkungselemente nur wenige Bereiche mit makroskopisch sichtbaren Epoxidrückständen auf und das Trägerblech ist zwar deckend mit Klebstoffrückständen versehen, zeigt jedoch überwiegend grenzflächennahes Versagen. Im Vergleich zu den nicht ausgelagerten Prüfkörpern ist für die nasschemisch vorbehandelten Titanverstärkungen insbesondere auf dem Trägerblech ein Wechsel der Brucharten dokumentiert von ausschließlich kohäsivem Versagen hin zu einem Mischbruch bzw. Adhäsionsbruch an beiden Fügeteilen (s.o.). Nur wenige Polymerrückstände sind verstreut auf der Oberfläche der eigentlichen z-Verstärkung zu erkennen. Die nasschemische Vorbehandlung der Verstärkungsbleche aus Edelstahl in der sauren HF/HNO₃-Lösung führt ohne makroskopisch wahrnehmbaren Einfluss auf das Bruchverhalten nach adhäsivem Versagen zur Offenlegung der flachen und glatten Morphologie auf den Oberflächen sowohl der tragenden Struktur als auch der z-Verstärkungen (vgl. Abbildung 4-24). An ihrer Schnittkante jedoch sind Epoxidrückstände nachweisbar nach dem Auszug. Sandgestrahlte Oberflächen der Trägerbleche zeigen gegenüber ihren Pendanten nicht ausgelagerter Prüfkörper Mischversagen (Titan) bzw. überwiegend adhäsives Versagen (Edelstahl). Die Bruchflächen der z-Verstärkungen weisen vereinzelt Polymerrückstände auf.

R-Kurven für Prüfkörper mit kontinuierlicher Blecheinlage

Analog zu Abbildung 4-27 sind Abbildung 4-29 Verläufe der R-Kurven zu entnehmen für alle Konfigurationen mit c.p. integrierten unstrukturierten, d.h. kontinuierlichen Metallblechen.

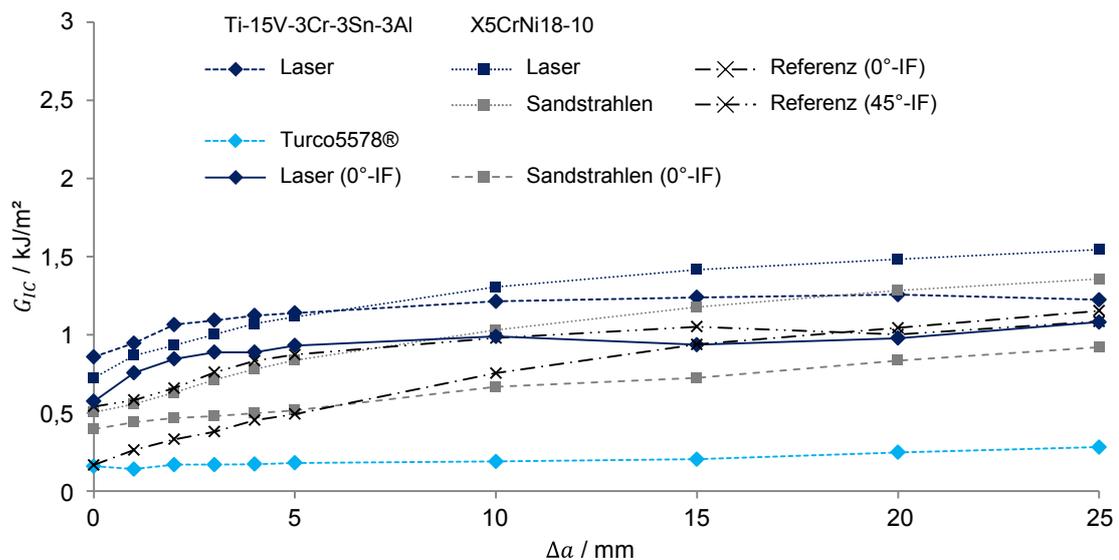


Abbildung 4-29: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IC} und dem Rissfortschritt Δa von CFK/Metall-Hybridklebungen unter Rissöffnungsmodus I, jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h, 0°-/45°-IF – 0°-/45°-Lagen in der Rissebene)

Für annähernd alle Serien nicht z-verstärkter Hybridkonfigurationen ist ein Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrates nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmer Umgebung dokumentiert, verglichen mit ihren ohne Konditionierung geprüften Gegenständen (vgl. Abbildung 4-27). So führt die Auslagerung zu erhöhten Werten von G_{IC} ($\Delta a = 5$ mm) für laserstrukturierte Titan- (+114 %) und Edelstahl einlagen (+97 %). R-Kurven für die mit Korund bestrahlten Titan- und sauer gebeizten Stahlbleche an der Rissebene jedoch konnten nicht bestimmt werden, da die Klebung spontan versagt hat während des Anfahrens der Vorkraft von 30 N. Die Integration von mit Turco5578® vorbehandelten Titanblechen und ihre Konditionierung in feuchtwarmer

Umgebung führen in Kombination zu einem starken Abfall der G_{IC} -Werte, ihre zugehörige funktionale Abhängigkeit von dem Rissfortschritt Δa ließ sich dennoch aufstellen.

Ein Vergleich des Delaminationswiderstands konditionierter und nicht konditionierter Serien im Bereich von $\Delta a \approx 5$ mm liegt nahe, da diese bis auf die zuvor genannten Konfigurationen (0° -Grenzflächenlage) aufgrund der 45° -Lage in der Rissebene transversalem Risswachstum unterlagen. Die kritische Energiefreisetzung ist hier zu ca. 80 % durch die grenzflächennahen Adhäsionseigenschaften determiniert (s.o.) und es treten die während der Versuche aufgenommenen Maximallasten auf. Wie zuvor beschrieben, führt die rein physikalische Vorbehandlung zu überlegenem Delaminationswiderstand innerhalb der ersten 5 mm des Rissfortschritts und darüber hinaus. Gegenüber der geklebten Referenz (0° - und 45° -Grenzflächenlage) zeigen die Konfigurationen mit laserstrukturierten Oberflächen Zuwächse von 131 % und 7 % respektive. Die Integration sandgestrahlter Bleche führt zu gegenläufigem Verhalten mit einem Zuwachs/Verlust von +70 % (45°) und -40 % (0°).

4.6 Rissenergiefreisetzungsrates, Modus II

4.6.1 Prüfung ohne vorherige Auslagerung

Alle Prüfkörper wurden gemäß Abbildung 3-5 aus den geprüften DCB-Proben herausgetrennt und zur Versuchsdurchführung nach dem in Abschnitt 3.3.5 dargestellten Vorgehen verwendet. Da der Riss nach transversalem Rissfortschritt aus den vorherigen Versuchen unter Belastungsmodus I nicht mehr in der ursprünglichen Rissebene zwischen dem Laminat und der Metalleinlage verläuft, sind folgend lediglich Konfigurationen mit einer 0° -Lage an der Fügefläche berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.1.2) und integriert in einem Diagramm dargestellt. Abbildung 4-30 zeigt den Durchschnitt der verbundenen Messpunkte für z-verstärkte und nicht z-verstärkte Verbindungen als Verläufe der funktionalen Beziehung zwischen dem Widerstand gegen Rissöffnung unter Belastungsmodus II G_{IIc} und dem Rissfortschritt Δa . Aufgrund der nicht wie in 4.5 exakt definierten Lage der z-Verstärkungen entfallen die gestrichelten Vertikallinien zu ihrer Indizierung. Im Bereich von $0 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 5 \text{ mm}$ lag weiterhin eine hohe Rissfortschrittsänderung vor, sodass die Risslänge hier nicht in 1 mm-Schritten aufgezeichnet werden konnte.

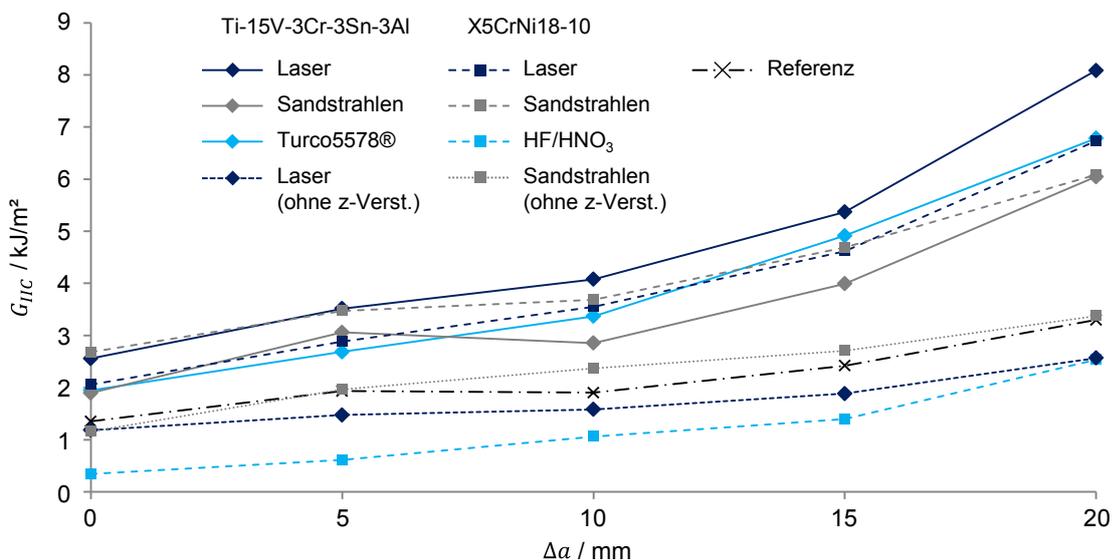


Abbildung 4-30: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IIc} und dem Rissfortschritt Δa z-verstärkter und nicht z-verstärkter CFK/CFK-Klebung unter Rissöffnungsmodus II

Ausgehend von der Rissposition bei bzw. nach initialem Kraftabfall im Kraft/Weg-Verlauf des Versuchs (vgl. Abbildung 3-11) zeigt sich eine deutlich erhöhte kritische Energiefreisetzungsrates G_{IIc} im Bereich von +31 % bis +76 % (nasschemisch vorbehandelte und laserstrukturierte Ti-

tanverstärkungen respektive) gegenüber der rein geklebten Referenz (vgl. Abbildung 4-33). Für die Edelstahl-elemente lässt sich die Bestrahlung mit Korund als bzgl. der kritischen Energiefreisetzung effizienteste Vorbehandlungsmethode beschreiben mit Werten nahe jenen der laserstrukturierten z-Verstärkungen (Titan, $3,5 \text{ kJ/m}^2 \pm 0,18$ vs. $3,52 \text{ kJ/m}^2 \pm 0,28$). Die Integration nasschemisch vorbehandelter Stahlbleche resultiert ähnlich der Untersuchungen unter Belastungsmodus I (siehe Abschnitt 4.5) in der niedrigsten kritischen Rissenergiefreisetzungsrates ($0,71 \text{ kJ/m}^2 \pm 0,14$) unter allen geprüften Konfigurationen. Nachgiebigkeiten C der z-verstärkten Verbindungen liegen zwischen $2,21 \text{ }\mu\text{m/N} \pm 0,14$ (Titan) und $2,5 \text{ }\mu\text{m/N} \pm 0,16$ (Edelstahl), entsprechend einer deutlichen Abnahme im Vergleich zu den Referenzprüfkörpern ($3,98 \text{ }\mu\text{m/N} \pm 0,16$) aufgrund der versteifend wirkenden integrierten Metallbleche. Dennoch weicht dabei der jeweilige Traversenweg der deutlich erhöhten Maximalkraft $\delta(F_{max})$ nicht signifikant von den entsprechenden Werten der rein geklebten Verbindung ab und übertrifft diese darüber hinaus bzgl. $\delta_{max}(\Delta a = 20 \text{ mm})$.

Unter Berücksichtigung der Fläche unter dem $F(\delta)$ -Verlauf und der R-Kurven in Abbildung 4-30 wird die steigende Divergenz nach dem initialen Kraftabfall deutlich, des Delaminationswiderstands als Funktion des Rissfortschritts zwischen der geklebten Referenz und den z-verstärkten Konfigurationen im Grundsätzlichen und den laservorbereiteten z-Verstärkungen im Besonderen. Unterschiede im Anstieg der R-Kurven sind dabei auffällig bspw. für Prüfkörper mit sandgestrahlten und alkalisch gebeizten Titanverstärkungen. Die Integration laserstrukturierter Titanbleche resultiert in einem ähnlichen Verlauf/Anstieg von 133 %. Grundsätzlich übertreffen sowohl die absoluten Werte als auch die relativen Anstiege nach initialem Kraftabfall jene der Referenz. Mit ihr gemessene $G_{IICmax}(\Delta a = 20 \text{ mm}) = 3,3 \text{ J/m}^2 \pm 0,33$ werden angenähert von Prüfkörpern, die mit sauer gebeizten Stahlelementen z-verstärkt sind ($2,54 \text{ J/m}^2 \pm 0,75$; Anstieg von 239 %) ohne Hinweise auf wirkende Adhäsionsmechanismen zwischen der polymeren Matrix und der metallischen z-Verstärkungsfläche (vgl. Abbildung 4-28).

Aufgrund der vorgegebenen geometrischen Randbedingungen während der Prüfung weicht das Deformationsverhalten der z-Verstärkungen zwischen den Konfigurationen nicht signifikant voneinander ab und stellt sich nach lichtmikroskopischer Analyse gemäß Abbildung 4-31 dar.

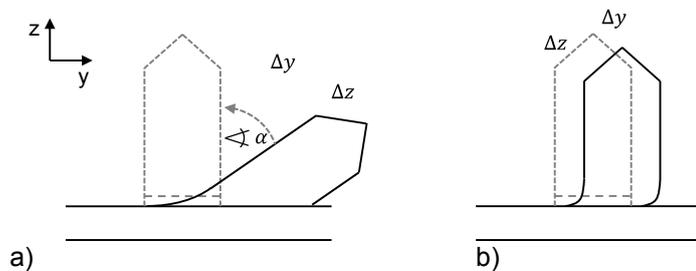


Abbildung 4-31: plastische Deformation der metallischen z-Verstärkungen unter Mode II-Belastung (ENF-Prüfkörpergeometrie), a) dominiert durch Biegung bei $\Delta a = 0 \text{ mm}$ und b) dominiert durch Scherung bei $\Delta a = 20 \text{ mm}$

Verformungsart und -grad nach Versuchsdurchführung sind demnach begrenzt durch maximale und minimale Werte von Δy , Δz und α jeweils zu Beginn und am Ende der Rissfortschrittsskala. In Abstufungen in Abhängigkeit der Position der z-Verstärkung ändern sich diese Größen also zwischen der Gestalt bei $\Delta a = 0 \text{ mm}$ (Abbildung 4-31 a)) und $\Delta a = 20 \text{ mm}$ (Abbildung 4-31 b)). Die dazu führenden Verformungen sind dabei offenbar durch Biegung bzw. durch Scherung dominiert.

4.6.2 Prüfung nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima

Äquivalent zu den Untersuchungen unter Belastungsmodus I (siehe Abschnitt 4.5) wurden die Prüfkörper gemäß der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Bedingungen in feuchtwarmem Klima ausgelagert und c.p. der Prüfung unterzogen. In Abbildung 4-32 ist der Durchschnitt der ver-

bundenen Messpunkte dargestellt für z-verstärkte und nicht z-verstärkte Verbindungen als Verläufe der funktionalen Beziehung zwischen dem Widerstand gegen Rissöffnung unter Belastungsmodus II G_{IIc} und dem Rissfortschritt Δa .

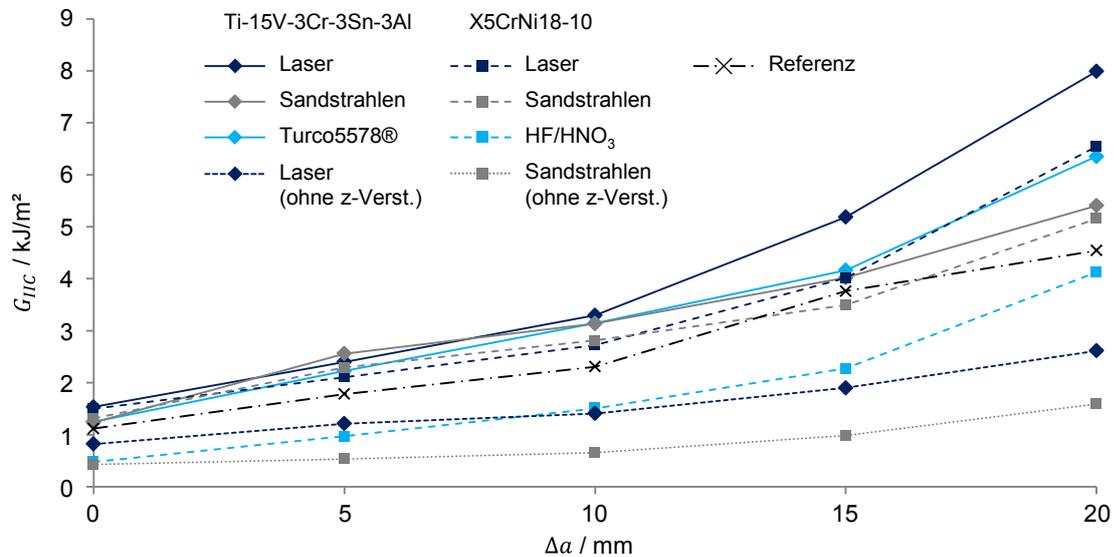


Abbildung 4-32: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die funktionale Beziehung zwischen der Risszähigkeit G_{IIc} und dem Rissfortschritt Δa z-verstärkter und nicht z-verstärkter CFK/CFK-Klebung unter Rissöffnungsmodus II, jeweils nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h)

In der Prüfung nach Konditionierung in feuchtwarmer Umgebung weisen alle Konfigurationen geringere kritische Rissenergiefreisetzungsraten G_{IIc} gegenüber ihren Pendanten ohne vorherige Auslagerung auf, ausgenommen der mit nasschemisch vorbehandelten Stahlverstärkungen versehenen Prüfkörper (vgl. Abbildung 4-33). Unter den z-verstärkten Konfigurationen zeigen die Werte für die sandgestrahlten z-Verstärkungen (Stahl) mit -40 % den stärksten Rückgang; auch die Verbindungen mit laserstrukturierten Blechen zeigen sich empfindlich gegenüber Feuchtigkeitseinfluss mit -35 % (Titan) und -26 % (Edelstahl). Einzig die Serien an Prüfkörpern mit nasschemisch vorbehandelten Stahlverstärkungen folgen dem Trend der Ergebnisse aus den Prüfungen unter Belastungsmodus I. So führt die Konditionierung c.p. zu einer Erhöhung der erforderlichen Energie für weiteren Rissfortschritt nach initialem Kraftabfall um +116 %.

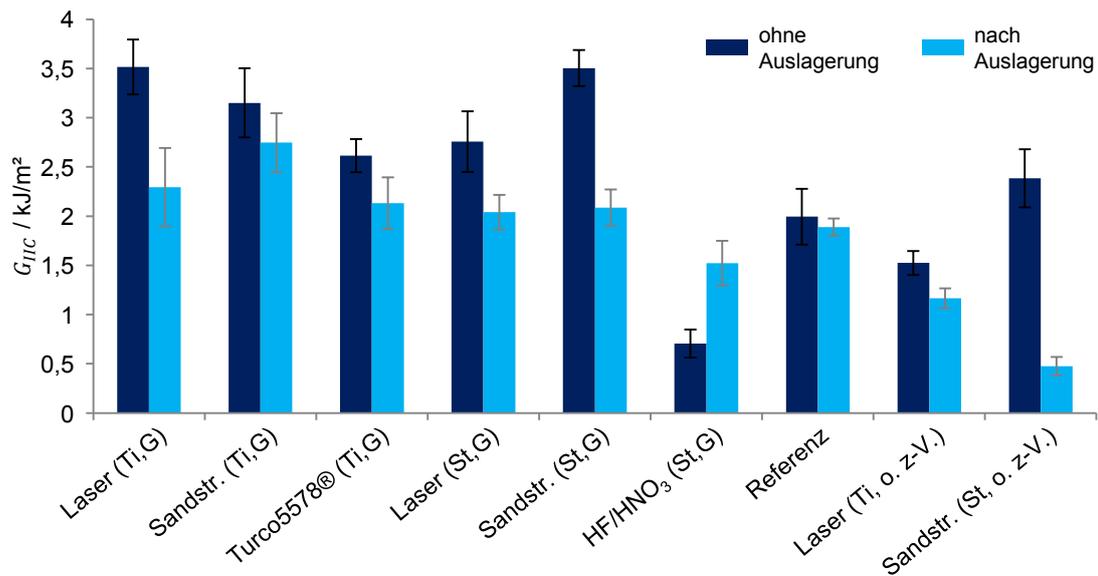


Abbildung 4-33: Gegenüberstellung der kritischen Rissenergiefreisetzungsrates G_{IIC} z-verstärkter und nicht z-verstärkter CFK/CFK-Klebung ohne und nach Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH (2400 h, o. z-V. – ohne z-Verstärkungen)

Ähnlich den Untersuchungen aus Abschnitt 4.5 ist die Divergenz zwischen den geklebten Referenzkonfigurationen für die beiden betrachteten klimatischen Randbedingungen niedrig und entsprechend geringer fällt der Abstand gegenüber den z-verstärkten Konfigurationen aus.

Unter Berücksichtigung der nicht normgerecht prüfbar nicht z-verstärkten Hybridkonfiguration (Titan, sandgestrahlt) mit 45°-Grenzflächenlage (vgl. Abschnitt 4.5.2) und den Werten für die nicht z-verstärkten Serien aus Abbildung 4-33, ist der qualitative Unterschied der G_{IIC} -Werte auffällig, für Hybridverbindungen mit sandgestrahlten metallischen Fügeflächen, ohne und nach vorherige Konditionierung. Laserstrukturierte Metalloberflächen zeigen sich dem gegenüber deutlich weniger sensitiv. Grundsätzlich waren die Werte von $\delta(G_{IIC})$ für die Serien ausgelagerter Prüfkörper schwierig zu bestimmen aufgrund des wenig ausgeprägten Lastabfalls in den aufgezeichneten Kurven. In diesen Verläufen von $F(\delta)$ zeigen sich die gemittelten Steigungen im elastischen Bereich leicht verringert mit $C = 2,24 \mu\text{m}/\text{N} \pm 0,07$ (Titan) bzw. erhöht mit $C = 2,44 \mu\text{m}/\text{N} \pm 0,18$ (Edelstahl), d.h. ihre Nachgiebigkeiten nähern sich an auf eine Abweichung von 8 % (ohne vorherige Auslagerung: 12%). Auffällig ist weiterhin die deutlich erhöhte Nachgiebigkeit der geklebten Referenzprüfkörper um 17 % auf $4,67 \mu\text{m}/\text{N} \pm 0,16$. Die gemessenen $\delta(F_{max})$ verringern (z-verstärkte Konfigurationen) bzw. erhöhen (Referenz) sich hierbei nach der Konditionierung der Prüfkörper und so verringert sich nach der Berechnungsvorschrift (vgl. Abschnitt 2.4.3) die Diskrepanz der normgerecht ermittelten Werte für G_{IIC} zu jenen der z-verstärkten Konfigurationen.

Im Verlauf der kritischen Rissenergiefreisetzungsrates als Funktion des Rissfortschritts steigen die Werte von $G_{IIC}(\Delta a)$ für die Serien laserstrukturierter z-Verstärkungen nach dem Punkt des initialen Kraftabfalls deutlich stärker an gegenüber den nicht konditionierten Serien (+248 % bzw. +221 % vs. +133 % bzw. +144 %, jeweils Titan bzw. Edelstahl) und so fallen insbesondere die $G_{IICmax}(\Delta a = 20 \text{ mm})$ nach Feuchtigkeitseinfluss deutlich weniger stark ab (-1 % bzw. -3 %) gegenüber den gemessenen G_{IIC} nach initialem Kraftabfall (s.o.). Für die übrigen Konfigurationen ist dieser Effekt gleichsam existent, jedoch weniger stark ausgeprägt. Wie zuvor beschrieben bildet die Serie nasschemisch vorbehandelter Edelstahlverstärkungen die grundsätzliche Ausnahme eines konstant höheren Niveaus der kritischen Energiefreisetzung im Verlauf der R-Kurve und weist auch in dieser Betrachtung gegenläufiges Verhalten auf mit +171 % vs. +259 %.

5 Diskussion

Der Einfluss der einleitend beschriebenen Parameter wie Werkstoff, Oberflächenvorbehandlung und klimatischer Randbedingungen auf die im vorherigen Kapitel dargestellten Ergebnisse der (bruch-)mechanischen Prüfungen wird folgend diskutiert. In einer Synthese schließlich sind die Delaminationseigenschaften der untersuchten metallisch z-verstärkten Verbindungen anhand des Versagensverhaltens einzelner Verstärkungselemente charakterisiert. Limitierungen zeigen dabei die Einschränkungen auf in der Übertragbarkeit der Erkenntnisse von der niedrigeren zur höheren Prüfebene unter den gegebenen Randbedingungen.

5.1 Charakterisierung der Oberflächen

5.1.1 Oberflächenmorphologie

Mechanische Verfahren zur Oberflächenbehandlung sind weitgehend untersucht und ihr Einfluss auf die entstehende Struktur und Morphologie der Oberfläche in der Literatur beschrieben [74,78,87]. Das Bestrahlen mit Korund ist in dieser Arbeit Referenz für die nasschemischen und die experimentelle physikalische Methode (Laserbestrahlung) und repräsentiert die Gruppe der Oberflächentopographien mit der höchsten Größenordnung (s.u.) [81]. So zeigt Abbildung 4-1 a) und b) typisch zerklüftete und verformte Morphologien [78] sowohl für die Edelstahl- als auch Titansubstrate, einhergehend mit der Vergrößerung der wahren und somit wirksamen Oberfläche [74]. Nach dem Materialabtrag freiliegende Bruchflächen sind determiniert durch die Duktilität des Substrats und weisen zweierlei Arten der Kontamination auf. Anhand des Signals eines Rückstreudetektors lassen sich oberflächliche Elemente hoher und niedriger Ordnungszahl durch eine kontrastierende Darstellung voneinander abgrenzen. Abbildung 5-1 b) zeigt beispielhaft ein solches Rückstreusignal der Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Titanoberfläche und erlaubt eine Korrelation der topographischen Erhabenheiten (helle Bereiche) aus Abbildung 5-1 a) und den dunklen Bereichen niedriger Ordnungszahl in Abbildung 5-1 b). Auch ihre scharfkantige Form legt die Bestimmung dieser Partikel als Prozesskontamination nahe. Auf eine mögliche Elementzuordnung wird in Abschnitt 5.1.2 eingegangen.

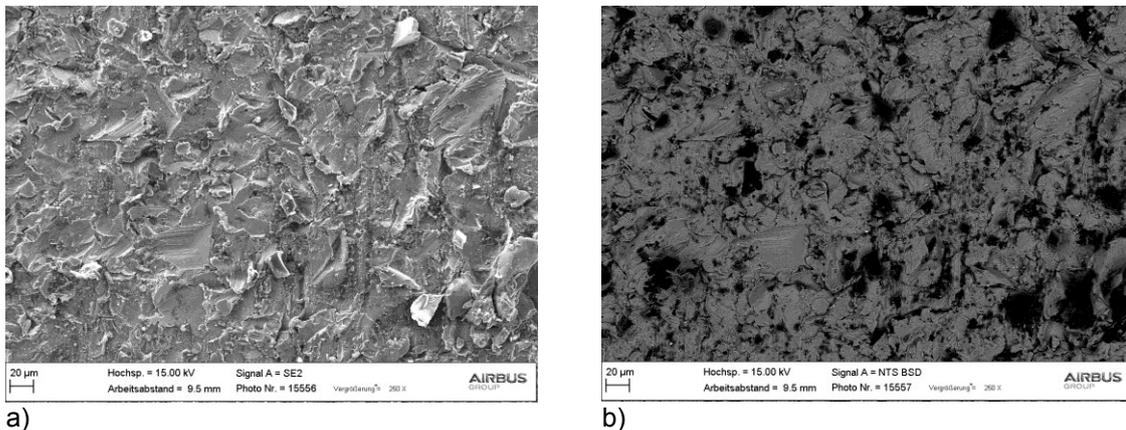


Abbildung 5-1: REM-Aufnahme und Signal des Rückstrahlendetektors ebendieser der Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Oberflächen nach mechanischer Vorbehandlung durch Bestrahlung mit Al_2O_3

Vereinzelte, sehr kleine helle Punkte deuten darüber hinaus auf Prozessrückstände hin, bestehend aus Elementen höherer Ordnungszahl mit jedoch deutlich geringerer Flächendichte.

Eingehende Untersuchungen beschreiben sowohl Struktur als auch Morphologie der in alkalischer (Turco5578®) oder saurer Beize (HF/HNO_3) entstehenden Oxid- bzw. Deckschicht [19,,87,123,124,127]. Die vglw. ebene Oberflächenstruktur in saurer Lösung gebeizter Edelstahlsubstrate zeigt einerseits eine mikrostrukturelle Größenordnung ähnlicher der sauer gebeizten Titanoberflächen. Ihre Morphologie jedoch weist eine Topographie nahezu ohne mikro-

skopisch sichtbare Hinterschnitte auf. Insbesondere anhand von Abbildung 4-2 lässt sich die zerklüftete Oxidschicht mit Dicken von 20-30 nm [127] abgrenzen gegenüber der Deckschicht der Edelstahloberfläche. Unterschiede in der Morphologie gegenüber Referenzen aus der Literatur sind durchaus wahrnehmbar. So dominiert in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ein selektiver Korngrenzenangriff die Struktur der Edelstahloberfläche durch die saure Beize. Aufnahmen von Covino et al. [124] dagegen weisen kein derartiges Phänomen auf; die dort dargestellte Morphologie jedoch deckt sich bzgl. mangelnden Potentials zur Ausbildung einer mechanischen Verankerung mit dem Matrix-/Klebstoffpolymer. Hinsichtlich der Titanlegierungen konnte darüber hinaus eine schuppenartige Nanostruktur für die hier diskutierte β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al nicht nachgewiesen werden gegenüber den Ergebnissen aus Untersuchungen an einer $\alpha+\beta$ -Legierung Ti-6Al-4V [19]. Ihre Einordnungen gemäß der Größenordnungen ihrer Oberflächentopographien jedoch kann in dieselbe Gruppe erfolgen. Durch die Auswahl geeigneter Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung konnten Topographien erzeugt werden, die jeweils eine dieser Gruppen aus der erweiterten Klassifizierung gemäß Tabelle 2-5 repräsentieren (siehe Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Gruppen der Oberflächentopographien und Einordnung der untersuchten Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung

Gruppe	Verfahren	Größenordnung / μm	Beschreibung
2	Bestrahlen mit Al_2O_3	> 1	Makrostruktur, gleichmäßig ausgeprägt
3	HF/ HNO_3 , Turoc5578®	0,1 – 1	Mikrostruktur, gleichmäßig ausgeprägt
4	Laserbestrahlung	< 0,1	Nanostruktur, gleichmäßig ausgeprägt

So wird eine Differenzierung topographieabhängiger Reibungs- und Adhäsionseffekte während des z-Verstärkungsauszugs ermöglicht. Auch für die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Werkstoffe Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al und X5CrNi18-10 liegen nach alkalischer bzw. saurer Beize Gruppe 3 Strukturen vor; Oberflächen nach mechanischer Bearbeitung sind Gruppe 2 zuzuordnen. Vergleichbar mit den von Kurtovic [21] entwickelten Strukturen auf Ti-6Al-4V-Substraten, entspricht die homogene, offenporige Nanotopographie nach der Laserbestrahlung aus Abbildung 4-4 a) und b) der Definition für Strukturen der Gruppe 4 [19].

In Abhängig der Leistungsdichte und der Linienbreite der Laserbestrahlung entstehen auf den Metallsubstraten sich wiederholende, überlappende Kreismuster (vgl. Abbildung 4-3 a)) in makroskopischer Ordnung [201]. Frühere Untersuchungen [21] beschreiben die Entstehung dieser Laserspots anhand des Kolbenmodells von Hügel und Graf [209] wonach bei dem Auftreffen des Laserpulses auf die Oberfläche ein höherer Druck im Inneren des Spots aufgeschmolzenes Material an seine äußeren Ränder drängt. Sowohl innerhalb als auch auf den Rändern der Makrospots zeichnet sich unter mikroskopischer Betrachtung die offenporige Nanostruktur ab. Die Strukturdicken stehen dabei u.a. in Abhängigkeit zu dem bestrahlten Substrat und dem anliegenden Auftreffwinkel. So wird für die Titanlegierung unter Verwendung des in 3.2.2 dokumentierten Parametersatzes das empfohlene Minimum der Strukturdicke von 150 nm [21] bei einem Winkel von ca. 35° erreicht; max. wurden Werte von ca. 170 nm bei 90° gemessen. Auf dem Edelstahlsubstrat zeigen Messungen eine durchschnittliche Dicke von max. 130 nm (90°). Für beide Legierungen liegt eine monoton steigende funktionale Beziehung zugrunde, ähnlich einer Wurzelfunktion, zwischen Strukturdicke und Auftreffwinkel im Bereich von $0-90^\circ$. Vergleichsweise geringe Auftreffwinkel reichen demnach zur Einkopplung in die Substratoberfläche aus. Geringere Strukturdicken weisen morphologisch bedingt eine kleinere, aktive Oberfläche auf und insbesondere unter Einfluss von Feuchtigkeit kann dies zu einer Degradation der Adhäsionseigenschaften führen [21,87,94,95].

5.1.2 Oberflächenchemie

Neben dem durch die Morphologie determinierten Mechanismus der mechanischen Adhäsion tragen chemische Adhäsionseffekte (Chemisorption) wesentlich zu den allgemeinen Adhäsionseigenschaften einer derartig gefügten Verbindung bei [74,77-80]. XPS-Analysen an kritischen Punkten der Fertigungsprozesskette (siehe Abschnitte 4.2 und 5.1.3) belegen eine ausgeprägte Sensitivität der Zusammensetzung der Oberflächenchemie gegenüber der diskutierten Methoden zur Oberflächenvorbehandlung. Alkalisch gereinigte und subsequent vorbehandelte Oberflächen stellen den Ausgangszustand vor der Integration der z-Verstärkungen in das Laminat (1. Autoklavzyklus) dar. Insbesondere mechanisch und nasschemisch vorbehandelte Analyseflächen weisen Kontaminationen auf in Form von Aluminiumoxid bzw. Kohlenstoff. Einerseits sind für mechanisch bestrahlte Probekörper Aluminiumkonzentrationen von durchschnittlich 6,1 At.-% auf der Edelstahloberfläche nachgewiesen. Zum anderen zeigen Messungen an Titanoberflächen entsprechende Konzentrationen von 9,8 At.-%, wobei ihre nicht mechanisch vorbehandelten Gegenstücke Werte von 1,8 At.-% (physikalisch) und 0,9 At.-% (nasschemisch) aufweisen. Es liegt demnach nahe, dass Fragmente des Strahlguts nach dem Auftreffen auf der Substratoberfläche und seiner plastischen Deformation dort verkeilt verbleiben und sichtbar werden im Rückstreusignal (vgl. Abbildung 5-1 b)). Ein Messbereich der XPS-Analyse von 200x200 µm unterstützt diese Annahme. Das von Brockmann [78] dargestellte Phänomen der Überführung des Strahlguts in einen Plasmazustand durch die hohe Impactenergiedichte ist hier aufgrund seiner thermischen Beständigkeit wenig wahrscheinlich.

Gegenüber Edelstahl c.p. erhöhte Werte für Titan sind in dieser Betrachtung auf das im Bulkmaterial vorhandene Aluminium als Legierungsbestandteil zurückzuführen (s.o.). Verunreinigungen durch Elemente höherer Ordnungszahl können metallischen Ursprungs sein und mit dem Strahlgut als Träger auf die Oberfläche gelangen, wie bspw. die Eisenkonzentration von durchschnittlich 1,1 At.-% auf dem Titanprobekörpern andeutet.

Kontaminationen liegen darüber hinaus in Form von Kohlenstoffverbindungen vor. Neben Konzentrationen von 26,5 (Titan) bzw. 31,1 (Edelstahl) für die mechanisch vorbehandelten und bereits durch Plasmabestrahlung aktivierten Oberflächen sind insbesondere nach dem alkalischen bzw. sauren beizen jeweils gegenüber dem physikalischen Prozess erhöhte Werte nachweisbar im Bereich von 36,6 At.-% (25,2 At.-%) und 43,4 At.-% (28,1 At.-%). Badrückstände (Na, alkalische Beize) jedoch oder übrige Kontaminierungen durch Elemente wie Cl, Ca oder F liegen entgegen Messungen an Ti-6Al-4V vorheriger Arbeiten [19,21] nicht vor. Auch nach der Laserbestrahlung sind in diesem Bezug kontaminationsfreie Oberflächen dokumentiert für beide untersuchten Metalle. Kurtovic [21] begründet dies mit einer hinreichend hohen Energiedichte der Strahlung von min. 0,43 GW/cm², die durch die Interaktion mit der Metalloberfläche ein hochenergetisches Plasma erzeugt und derartige Kontaminationen vaporisiert [209]. Leicht erhöhte Werte für die Edelstahlsubstrate sind potentiell auf ein diesbzgl. schlechteres Absorptionsverhalten bei einer Wellenlänge von 1064 nm zurückzuführen. So steht weniger Energie an der Oberfläche zur Verfügung für den Dekontaminierungsprozess.

Eine stöchiometrische Zuordnung der Elementkonzentrationen nach der Vorbehandlung anhand der XPS-Messungen ist nach der Bestimmung ihrer Peaklage im hochaufgelösten Spektrum möglich (siehe Tabelle 5-2). Weiterhin finden sich in der Literatur Anhaltspunkte für die Bildung von Oxidschichten an Luft. So wird die vierwertige Oxidationsstufe des Titans als seine Stabilste beschrieben, zur bevorzugten Bildung von TiO₂ führend [61,62]. Auswertungen von hochauflösenden XPS-Spektren bzw. Analysen durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zuvor genannter Untersuchungen legen ebendiese Zuordnung nahe, auch nach dem alkalischen Beizen mit Turco5578® [19] bzw. der Laserstrukturierung [21]. Die Oxidschichtbildung an der hier betrachteten Edelstahllegierung wurde sowohl für hohe [210] als auch niedrige Temperaturen [211] diskutiert. Unter beiden Randbedingungen bildet sich demnach eine dünne, stabile Chromoxidschicht (Cr₂O₃) bei jeweils unterschiedlichen zugrundeliegenden Mechanismen (vgl. auch Abschnitt 2.1.5). Diese Beobachtungen stützen den Rückschluss von der Peaklage (O1s) auf die Oxidbildung; demnach seien die oberflächlich nachgewiesenen Chrom-

konzentrationen (Tabelle 4-1) diesem Oxid zugeordnet. Der Rückgang des oberflächlichen Chromgehalts nach der Laserbestrahlung kann auf die vglw. geringe Oxidationsgeschwindigkeit für die vorliegende Eisen-Chrom-Legierung und dem Mischoxid $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ zurückgeführt werden, bei hoher Abkühlrate und schnell wachsendem FeO (vgl. Abschnitt 2.1.5).

In Abschnitt 2.2.1 ist mit Bezug zu dem Adhäsionsmechanismus der Chemisorption die Relevanz von Hydroxylgruppen auf metallischen bzw. metalloxydischen Oberflächen angedeutet für eine Reaktion mit dem organischen Harz-/Klebstoffpolymer [85]. Zur Belegung der These etwaiger Gleichwertigkeit chemischer und mechanischer Adhäsion hinsichtlich der Klebefestigkeit laserstrukturierter Metalloberflächen [21], wurden hochaufgelöste Spektren aufgezeichnet der O1s- sowie Ti2p und Fe2p/Cr2p-Orbitale. Dort enthaltene Informationen erlauben u.a. eine Aussage über die Konzentration funktioneller Gruppen und an das Metall gebundenen Sauerstoffs. Tabelle 5-2 stellt die Verteilung der Bindungen mit Sauerstoff auf der Oberfläche beider Legierungen dar, anhand gemittelter Werte der Integrale unter den Peaks (Vorgehen nach Shirley [205], vgl. Abschnitt 3.4.2).

Tabelle 5-2: durchschnittliche Zusammensetzung der Bindungen mit Sauerstoff auf der Oberfläche der metallischen z-Verstärkungen vor der Integration in den Prepreg Lagenaufbau (hochauflösendes Spektrum, Angaben in At.-%)

Werkstoff	TiO ₂	Ti-OH	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr-/Fe-OH	H ₂ O
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	63,0	15,7	-	-		21,3
X5CrNi18-10	-	-	25,7	53,7	n.n.	20,6

Einschränkend sei erwähnt, dass die gemessenen Angaben bzgl. der Hydroxylgruppen aufgrund der Funktionsweise des Analyseverfahrens konservativ einzuschätzen sind und real höher ausfallen. Bei einer Austrittstiefe der während der XPS-Messung emittierten Elektronen von max. 10 nm werden die Kavitäten, und somit der Großteil der aktiven Oberfläche nicht erfasst. Diese Kausalität wurde im Kontext des TiO₂-Nanoröhren-Anodisierens beschrieben, dem derselbe Ansatz zugrunde liegt, der Verbesserung der Adhäsionseigenschaften durch die Erzeugung einer offenporigen Nanostruktur [19]. Dabei weist die laserstrukturierte Oberfläche mit 15,7 At.-% gegenüber 10 At.-% einen signifikant höheren Anteil funktionaler Gruppen auf. Messungen derselben Arbeit an einer mit Turco5578® gebeizten Oberfläche zeigen lediglich 9 At.-%, trotz ihres repräsentativen Charakters aufgrund der kompakten im Nanometerbereich nicht strukturierten Oxidschicht. Auf die allgemeine Oberflächenzusammensetzung bezogen, fallen die Anteile der Hydroxylgruppen für die laservorbehandelten Oxidschichten noch größer aus, da die Sauerstoffkonzentrationen verglichen mit den nasschemisch bzw. mechanisch vorbehandelten Oberflächen entweder signifikant höher bzw. zumindest auf ähnlichem Niveau liegen. Auf der Edelstahloberfläche konnten keine metallischen Hydroxylgruppen nachgewiesen werden, da eine eindeutige Zuordnung der Peaks in den hochaufgelösten XPS-Spektren nicht möglich ist (bspw. Fe-OH und Cr₂O₃ im O1s-Spektrum).

5.1.3 Einflüsse des Herstellungsprozesses

Die Einstellung sowohl der Morphologie als auch der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche sind insbesondere für die experimentelle physikalische Vorbehandlungsmethode eingeschränkt durch die Zweistufigkeit des Aushärtungs- bzw. Fügeprozesses für die Prüfkörper der DCB- bzw. ENF-Geometrie (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2). Gegenüber der in Abschnitt 5.1.1 diskutierten Oxidstrukturdickenabhängigkeit von dem anliegenden Auftreffwinkel des Laserstrahls bestehen bzgl. der Oberflächenchemie vielfältigere und komplexere Kausalitäten. So variieren in Abhängigkeit von dem Schritt der Fertigungsprozesskette hier relevante Indikatoren für Aktivierung und Kontaminierung der Oberfläche (Abbildung 5-2).

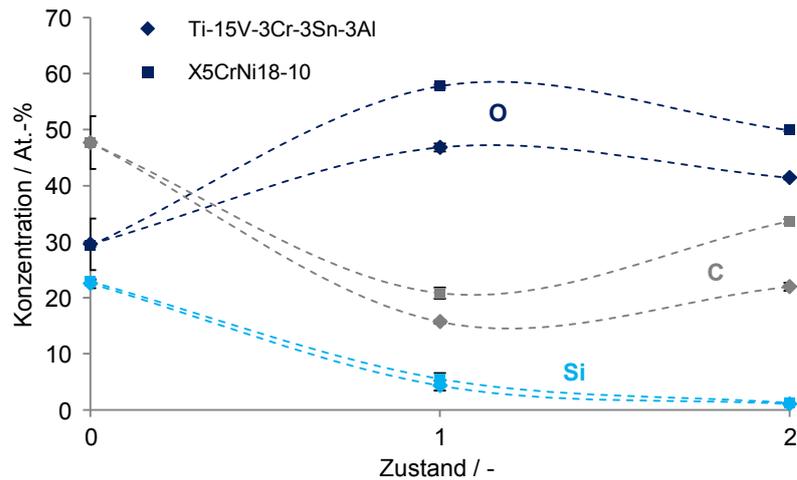


Abbildung 5-2: Abhängigkeit ausgewählter Indikatoren für Aktivierung und Kontaminierung von dem Fertigungsprozessstatus (0 – nach 1. Aushärtungszyklus, 1 – nach 1. Vorbehandlung nach 1. Aushärtungszyklus, 2 – 2. Vorbehandlung nach 1. Aushärtungszyklus; gemessen auf der Trägerblechoberfläche)

Dargestellt ist eine Übersicht der Entwicklung der Elementkonzentration von Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium auf Grundlage der Daten aus Abschnitt 4.2, beginnend mit dem Zustand nach dem 1. Aushärtungszyklus. Neben den bereits beschriebenen Reinigungs- und Aktivierungseffekten der Laserbestrahlung ist die Effektivität auch bei nicht orthogonalem Auftreffwinkel auffällig. Zustand 2 bezieht sich in der obigen Darstellung auf die Oberflächenzusammensetzung des Trägerblechs nach seiner Bestrahlung unter einem Winkel von 30° (vgl. Abbildung 4-3 b)). Demnach führen diese Randbedingungen jedoch zu einer den in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Effekten insbesondere bzgl. der Kohlenstoffkontamination gegensätzlichen Entwicklung. Als Kohlenstoffquelle kommen unter c.p. identischen Umgebungsbedingungen die Fenster der Stanzprofile (vgl. Abbildung 3-4) infrage, die nach dem 1. Aushärtungszyklus mit dem Harzpolymer gefüllt sind und von denen Auslösungen ausgehen können. Potentiell werden diese als feine Fragmente oder Partikel auf dem Trägerblech oder der z-Verstärkung nachgewiesen, nachdem sich mit der Neigung des Fügeteils gemäß Abbildung 4-3 b) auch die Richtung der Resultierenden der auf sie wirkenden Kräfte (Impuls nach Impact, Gravitation, etc.) ändert.

Mögliche PDMS-Quellen hingegen sind auf die durch die Druckplatte auf die Fügefläche übertragenen Kontaminationen begrenzt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Anhand der $\text{Si}2p$ -Peaklage bei 102,1 eV (Edelstahl) bzw. 102,5 eV (Titan) sind die gemessenen Konzentrationen an Siliziumverbindungen bei Zustand 1 als PDMS (Silikon) nachgewiesen. So findet eine Oxidation zu einer SiO_x -Verbindung entweder nicht statt oder die Konzentration ihres Reaktionsprodukts liegt unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze auf der Analysefläche vor. Bei Zustand 2, also nach der Bestrahlung des Trägerblechs bzw. der z-Verstärkungsoberfläche unter 30° bzw. 60° konnte die Art der Siliziumverbindung aufgrund der geringen Konzentrationen von < 2 At.-% nicht bestimmt werden. Es ist also durchaus möglich, dass Silikate vorliegen und somit die Erklärung des Reinigungseffekts anhand des Kolbenmodells [209] – auch entsprechend den Beobachtungen bzgl. der Kohlenstoffkontaminationen (s.o.) – beschränkt ist auf eine orthogonale Bestrahlung des Substrats. Unabhängig von dieser Betrachtung jedoch führen Siliziumrückstände in diesen Konzentrationen nicht zu einer Degradation der Adhäsionseigenschaften [207,208].

Zur Begegnung der bei Zustand 1 nach der nasschemischen Vorbehandlung auf der Fügefläche deckenden Silikonschicht (Edelstahl, HF/HNO_3 , vgl. Abbildung 5-3 a)) bzw. überkritischen Konzentration (Titan, Turco5578®), wurde eine Plasmabestrahlung nachgeschaltet. Gemäß der in Tabelle 4-4 dokumentierten Analyseergebnisse stellt sich für die Edelstahloberfläche eine Umwandlung ein der Siliziumverbindungen von PDMS in SiO_x , während die Silikonrückstände auf dem Titansubstrat lediglich reduziert, nicht in veränderter Form vorliegen.

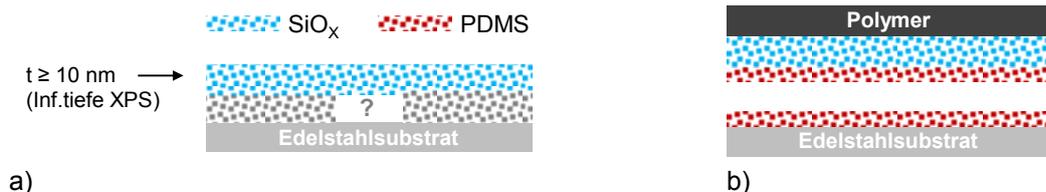


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung des Ergebnisses der hochaufgelösten XPS-Messung a) nach der Plasmabestrahlung des sauer gebeizten Edelstahlsubstrats (Zustand 2) und b) der Bruchfläche

Nach dem makroskopisch offensichtlich adhäsiven Versagen der Klebeverbindung (vgl. Abschnitte 4.5 und 4.6) lässt sich anhand einer hochaufgelösten XPS-Messung an der Edelstahlbruchfläche ein Ti2p-Peak bei 102,4 eV bestimmen. So ist nachgewiesen, dass in einer Tiefe über die über die Austrittstiefe der emittierten Elektronen hinausgehend die PDMS-Verbindungen nicht umgewandelt verbleiben (vgl. Abbildung 5-3 b)).

5.2 Zugbelastung einzelner z-Verstärkungen

5.2.1 Versagensverhalten und Energieabsorption

Von den in Abschnitt 4.3 dargestellten Prüfergebnissen aller Konfigurationen lässt sich auf eine starke Abhängigkeit schließen der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ und somit der absorbierten Energie von der Oberflächenmorphologie und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der z-Verstärkung. Eine qualitative Darstellung der Einflussnahme dieser und weiterer im Versuchsprogramm variiertes Parameter leistet Abschnitte 5.2 und 5.3 abschließend Abbildung 5-11. Grundsätzliche Charakteristika des Versagensverhaltens jedoch bleiben konfigurationsübergreifend erhalten (siehe Abbildung 5-4).

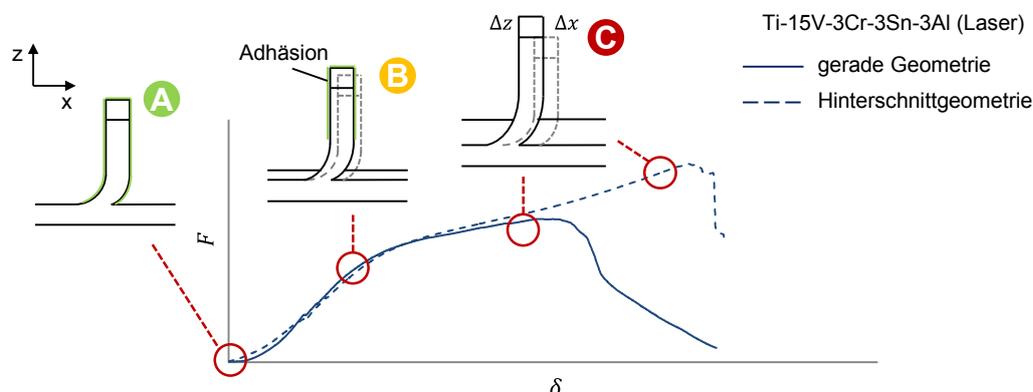


Abbildung 5-4: Versagensverhalten der z-Verstärkungen an markanten Punkten während des senkrechten Auszugs aus dem Laminat: (A) vollständig adhäsiv angebundene z-Verstärkung; (B) teilweise bis vollständig abgelöste und elastisch deformierte z-Verstärkung; (C) vollständig abgelöste, elastisch und plastisch deformierte z-Verstärkung (insbesondere im Bereich des Biegeradius)

Nach dem initialen Versagen, also jenem akustisch wahrnehmbaren Trennen der adhäsiven Verbindung zwischen der ursprünglich vollständig angebundene z-Verstärkungsoberfläche und dem umgebenden Harzpolymer, schreitet der Riss fort in z-Richtung entlang des Verstärkungselements. Das Initialversagen markiert die Überführung von Zustand (A) nach (B) und leitet das reibungsbehaftete Ausgleiten ein des nicht angebundene Teil der z-Verstärkung aus dem Laminat [16,177]. In dieser Phase (1) (vgl. Abbildung 4-6) ist die Gesamtsteifigkeit des Prüfkörpers primär determiniert durch die adhäsive Anbindung und letztlich die Materialeigenschaften. Als ein System parallel geschalteter Steifigkeiten des Laminats und des umgebenden Faserverbundes betrachtet, verringert sich die Steigung im Verlauf von $F(\delta)$ leicht mit zunehmendem Rissfortschritt. Der vglw. geringe E-Modul von Titan führt zu einer Herabsetzung der Gesamtsteifigkeit des Systems und zu höheren Spannungskonzentrationen, d.h. früher eintre-

tender Ablösung gegenüber Edelstahlverstärkungen am unteren Ende der z-Verstärkung im Bereich der größten Relativverschiebung, unterstützt von dem durch den Biegeradius induzierten Moment. Thermisch induzierte Eigenspannungen jedoch fallen höher aus für die Edelstahlverstärkungen aufgrund ihres größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten (vgl. Abschnitt 5.2.2), eine ähnliche Größenordnung und Morphologie der Oberfläche vorausgesetzt. Insbesondere Serien eingetrennter Verstärkungselemente unterstützen diese Annahme, da hier weder Chemiesorption noch vorbehandlungsinduzierte mechanische Adhäsion vorliegen. Konsequenterweise liegt das Kraftniveau und folglich die Energieabsorption für die Edelstahlverstärkungen signifikant niedriger nach initialem, adhäsivem Versagen. Von allen untersuchten Methoden zur Oberflächenvorbehandlung erzeugt das Bestrahlen mit Korund die höchstskalierte Morphologie (vgl. Abschnitt 5.1.1), führt zu ausgeprägter Grenzflächenreibung und somit zu einem Maximum an absorbierter Energie für beide Legierungen. Eine chemisch aktivierte und gereinigte Oberfläche auf einer laserinduziert offenporig nanostrukturierten Oxidmorphologie weist die besten Adhäsionseigenschaften auf und erhöht so die Überbrückungskraft $F_{initial}$ bei Initialversagen. Sobald der Riss jedoch bis zur Spitze der z-Verstärkung fortgeschritten ist, sind die Nanokavitäten entweder infiltriert durch das Harzpolymer und die Rissufer, d.h. die Reibungsflächen sind geglättet. Darüber hinaus wird die Grenzflächenfestigkeit zwischen der Nanostruktur und dem Bulkmaterial als potentielle Schwachstelle identifiziert. Zur Aufklärung wurde ein solches Polymerfragment rasterelektronenmikroskopisch bestimmt, das ursprünglich verbunden war mit der Oberfläche einer Edelstahlverstärkung (siehe Abbildung 5-5 a)).

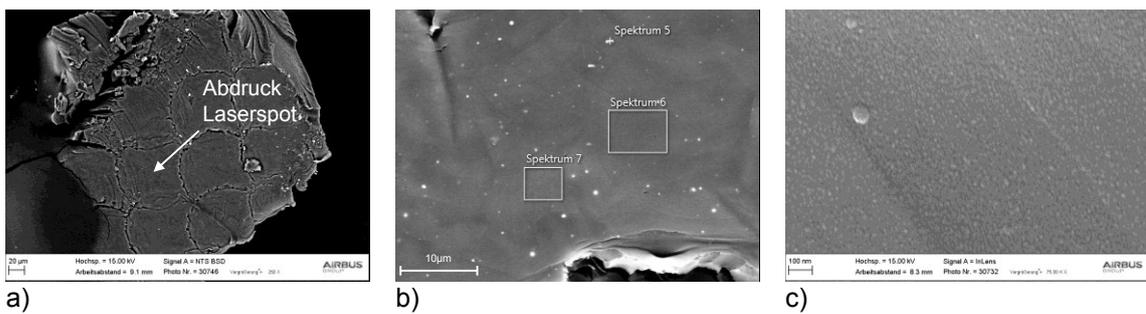


Abbildung 5-5: a) Draufsicht und b) hochauflösende Detailaufnahme der EDX-analysierten Bruchfläche eines Polymerfragments, ursprünglich verbunden mit einer nanostrukturierten Edelstahlverstärkung (indiziert durch die makroskopisch zirkularen Laserspoteindrücke; $2\% < w_{Fe} < 3\%$, $w_{Cr} \approx 0,5\%$, Informationstiefe $\approx 2\ \mu\text{m}$); c) Morphologie der z-Verstärkungsbruchfläche

Eine subsequente energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Analyse ebendieser Oberfläche bestätigt Eisen- und Chromrückstände (vgl. Abbildung 5-5 b)). Unter Berücksichtigung der gegenüber Abbildung 4-4 a) signifikant abweichend ausfallenden Morphologie der Bruchfläche des Verstärkungselements gemäß Abbildung 5-5 c), wird die Annahme stark gestützt eines durch eine schwache Bulkmaterial/Oxidstruktur-Grenzfläche charakterisierten „Adhäsivbruchs“. Ähnliche Analysen an einer Titanoberfläche belegen demgegenüber eine überlegene Festigkeit dieser Grenzfläche. So zeigt Abbildung 5-6 ein gemischtes Versagen.

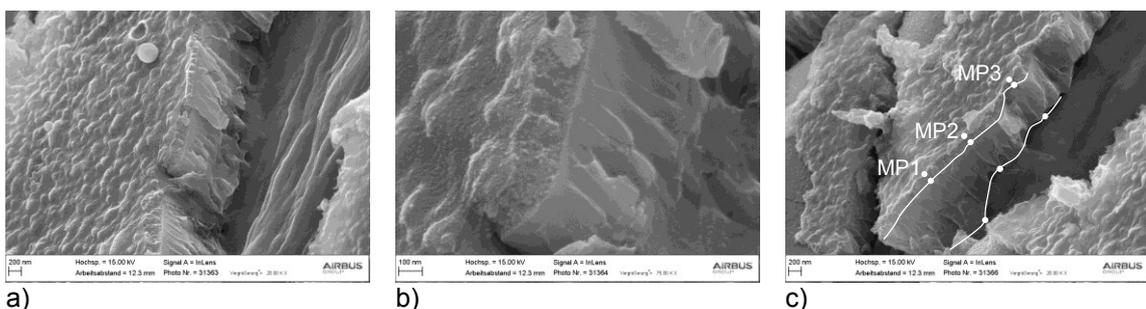


Abbildung 5-6: a) Seitenansicht und b) hochauflösende Detailaufnahme der Bruchfläche einer Titanverstärkung; c) Indizierung von Grenzflächen und Messpunkten zur Schichtdickenbestimmung (MP – Messpunkt; außenliegende Nanostruktur: $146\ \text{nm} \pm 14$; darunterliegende, kompakte Oxidschicht: $760\ \text{nm} \pm 186$)

Die Nanostruktur ist in jedem Fall infiltriert durch das Harzpolymer (vgl. Abbildung 5-6 a)) und sofern das Polymer versagt, befindet sich die Bruchfläche direkt oberhalb der offenporigen Struktur. Findet das Versagen jedoch im Titansubstrat statt, liegt die Bruchfläche nicht primär unter der Nanostruktur (vgl. Abbildung 5-6 c), Hintergrund), sondern sie trennt vielmehr eine weitere kompakte Oxidschicht von dem Bulkmaterial (vgl. Abbildung 5-6 a), Vordergrund), wobei beide Grenzflächen offenbar fester sind gegenüber jenem zuvor für Edelstahl diskutierten Interface. Auch im Rahmen von Untersuchungen an Ti-6Al-4V [21] wurde ein kompaktes Oxid nachgewiesen, jedoch mit einer deutlich geringeren Dicke von max. 60 nm.

Gegenüber den Untersuchungen von Cartié [17] übertreffen die induzierten Spannungen die Dehngrenze des Metalls für die in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Oberflächenstrukturierungen. Dies leitet zu Beginn von Abschnitt (2) die plastische Deformation ein (siehe Abschnitt 5.2.3), beginnend am z-Verstärkungsansatz aufgrund des anliegenden Biegemoments (s.o.). So weisen die Edelstahlverstärkungen für bestimmte Vorbehandlungen (Bestrahlung mit Korund, Trennmittel) größere verbleibende Verformungen auf, bei niedrigerem Niveau der Überbrückungskraft gegenüber ihren Pendants aus Titan. Ein kausaler Zusammenhang zwischen der plastischen Verformung in x- und z-Richtung und dem Eintritt der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ lässt sich zweifach belegen. Eine Reihe von Prüfkörpern wurde dazu bis zum Beginn der Nichtlinearität in Abschnitt (1) belastet und anschließend sofort entlastet. Keine dieser Proben zeigt darauf folgend nennenswerte bleibende Verformungen. Darüber hinaus sind gemäß Abbildung 4-10 a) und Tabelle 4-5 keine signifikanten Plastifizierungen dokumentiert für Prüfkörper solcher Serien, deren Verlauf von $F(\delta)$ Abschnitt (2) nicht erreicht; darunter insbesondere für eingetrennte, aber auch laserstrukturierte und sauer gebeizte z-Verstärkungen. Das Ausmaß der plastischen Verformungen ist ein guter Indikator für die Effektivität der Methoden zur Oberflächenvorbehandlung und entspricht dabei weitestgehend der Menge absorbierter Energie während des senkrechten Auszugs der Verstärkungselemente gerader Geometrie aus dem Laminat. Für ebendiese z-Verstärkungen ohne Hinterschnittgeometrie ist Abschnitt (3) ausschließlich determiniert durch reibungsbehaftetes Ausgleiten nach adhäsiven Versagen auf der ganzen Oberfläche gegen Ende des zweiten Abschnitts. Abhängig von der angewendeten Vorbehandlung fällt der entsprechende Kurvenverlauf tendenziell konkav oder konvex aus. Wie für den vorherigen Abschnitt beschrieben, führt die Bestrahlung mit Korund offensichtlich zu höheren Reibungskoeffizienten und resultiert in einem vorzugsweise konvexen Verlauf von $F(\delta)$.

Verstärkungselemente mit Hinterschnittgeometrie tragen die anliegende Last darüber hinaus in einer Verlängerung von Abschnitt (2) und plastifizieren s-förmig auch nach vollständigem Versagen der Adhäsion. Abschnitt (3) beginnt bei Erreichen eines zur Fragmentierung des Laminats ausreichenden Kraftniveaus und beschreibt den folgenden Auszug in z-Richtung. In den Abschnitten (2) und (3) dominiert dabei die geometrieinduzierte mechanische Verankerung die Effekte der Adhäsion oder Reibung, also Verankerungen in Nano-, Micro-, oder Milliskalierung während des Auszugs. Demnach ist der Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf das Versagensverhalten lediglich in Abschnitt (1) von Bedeutung und die mechanischen Eigenschaften des Metalls gewinnen fortan an Relevanz. In Bezug zu dem Verhältnis von Energieabsorption W und Maximalkraft F_{max} profitieren die Edelstahlverstärkungen offensichtlich von ihrer größeren Bruchdehnung, wobei Prüfkörper mit z-Verstärkungen aus Titan relativ hohe Lasten Lasten tragen während der Fragmentierung des Laminats.

Grundsätzlich zeigen c.p. beide untersuchten Geometrien, gerade und mit Hinterschnitt versehen, einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf $F(\delta)$ bis zum vollständigen Auszug der geraden z-Verstärkungen in Abschnitt (3). So lässt sich die Hinterschnittgeometrie eher als Erweiterung der geraden z-Verstärkung beschreiben, ohne dabei Einfluss zu nehmen auf den generischen Charakter des Versagensverhaltens der Verstärkungsstruktur.

5.2.2 Thermisch induzierte Eigenspannungen

Zur qualitativen Bewertung des Einflusses der Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Verst.}$ der Verstärkungselemente auf verbleibende, thermisch induzierte Eigenspannungen sei vereinfachend die Längenänderung in y-Richtung am Querschnitt der z-Verstärkung betrachtet, gemäß Abbildung 5-7.

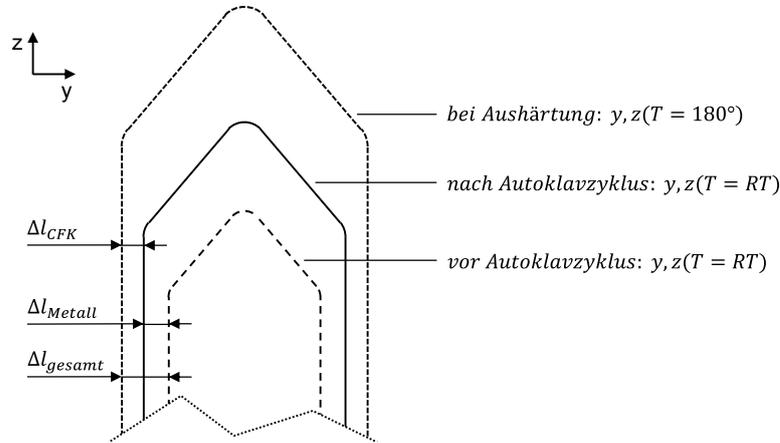


Abbildung 5-7: schematische Darstellung des Querschnitts der z-Verstärkung vor, während und nach des Aushärtungszyklus im Autoklav und Indizierung einhergehender Längenänderungen in y-Richtung

Im Gleichgewichtszustand nach dem Aushärtungszyklus, also der Integration der z-Verstärkungen in das Laminat gilt bzgl. der thermisch induzierten Eigenspannung σ_{th} :

$$\sigma_{th} = \sigma_{th,Verst.} = \sigma_{th,Laminat} \quad \text{mit} \quad \sigma_{th,Verst.} = E_{Verst.} \cdot \varepsilon_{Metall} \quad (5.1)$$

Unter der vereinfachenden Annahme des Bezugs aller betrachteten absoluten Längenänderungen Δl auf dieselbe Ausgangslänge l_0 , lässt sich $\sigma_{th,Verst.}$ ausdrücken als:

$$\sigma_{th,Verst.} = E_{Verst.} \cdot (\varepsilon_{gesamt} - \varepsilon_{CFK}) \quad (5.2)$$

Äquivalent gilt für das die z-Verstärkung umgebende Laminat:

$$\sigma_{th,Laminat} = E_{Laminat} \cdot \varepsilon_{CFK} \quad (5.3)$$

Und es folgt aus den Gleichungen (5.1) und (5.2):

$$\sigma_{th} = E_{Verst.} \cdot (\varepsilon_{gesamt} - \varepsilon_{CFK}) = E_{Laminat} \cdot \varepsilon_{CFK} \quad (5.4)$$

Unter Berücksichtigung von $\varepsilon_{gesamt} = \alpha_{Verst.} \cdot \Delta T$ und den Gleichungen (5.1) und (5.3) leitet sich der Ausdruck ab für die Annäherung der thermisch induzierten Eigenspannungen nach:

$$\sigma_{th} = \alpha_{Verst.} \cdot \frac{E_{Laminat} \cdot E_{Verst.}}{E_{Laminat} + E_{Verst.}} \cdot \Delta T \quad (5.5)$$

So wird die lineare Abhängigkeit des Spannungszustands an der Grenzfläche von der Materialwahl für die Verstärkungselemente deutlich. Die dabei getroffene vereinfachende Annahme identischer Werte für l_0 liefert dabei unter Berücksichtigung der annähernd symmetrischen Randbedingungen und dem mittleren z-Verstärkungsabstand gemäß Abbildung 3-2 a) eine eher konservative qualitative Einschätzung. Aufgrund sehr kleiner Werte von $\frac{\Delta l}{l_0}$ sei diese im diskutierten Zusammenhang als hinreichend genau betrachtet.

5.2.3 Spannungszustand bei plastischer Verformung

In Abschnitt 5.2.1 wird eine Zuordnung getroffen des Eintritts der Abhängigkeit $F(\delta)$ in Abschnitt (2) (vgl. Abbildung 5-4) zu der Dehngrenze $Rp_{0,2}$ des verwendeten z-Verstärkungsmetalls. Zur Stützung dieser anhand des mikroskopisch analysierten Deformationsverhaltens getroffenen Annahme sei folgend der Spannungszustand in der z-Verstärkung betrachtet, bei einer (vereinfachend) zentral an ihrer Spitze angreifenden Kraft F . Abbildung 5-8 zeigt einen Freischnitt in einer um den Winkel ρ mit dem Radius R gedrehte Ebene; maximale Spannungen sind bei senkrechtem Auszug aus dem Laminat für sehr kleine ρ zu erwarten, das in Tabelle 4-5 dokumentierte Verformungsverhalten berücksichtigend (vgl. auch Abbildung 4-10 b)). Vereinfachend sei $\rho = 0$ angenommen, bei einer Breite $b = 1 \text{ mm}$ am Ansatz der z-Verstärkung.

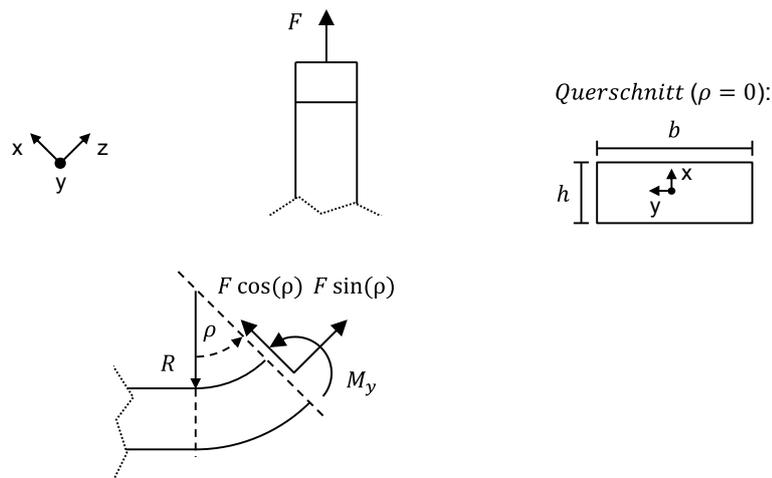


Abbildung 5-8: Freischnitt an der z-Verstärkung unter $\rho = \frac{\pi}{2}$ zur Abschätzung der maximal wirkenden Spannung unter Belastung durch die anliegende Vertikalkraft F bei z-Verstärkungsauszug aus dem Laminat

In der Schnittebene wirken die Komponenten der anliegenden Vertikalkraft F als Normal- und Schubspannungen σ_z bzw. τ_{zx} , sowie die Biegespannungen σ_B . Aus der Superposition der normal wirkenden Spannungen $\sigma_N = \sigma_z + \sigma_B$ folgt:

$$\sigma_N = \frac{F \sin(\rho)}{bh} + \frac{M_y x}{I_y} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} M_y = F \left(R + \frac{h}{2} \right) (1 - \sin(\rho)) \\ I_y = \frac{bh^3}{12} \end{cases} \quad (5.6)$$

Da sich anhand des Spannungsverlaufs gemäß Abbildung 5-10 a) auf Maxima für $x = \pm \frac{h}{2}$ schließen lässt und alle freien Oberflächen der z-Verstärkung bzw. die Kanten des Querschnitts schubspannungsfrei sind, sei τ_{zx} in der Vergleichsspannungsbeschreibung nicht berücksichtigt. Gemäß der duktilen bis spröden Werkstoffeigenschaften der untersuchten Metalle findet die Gestaltänderungshypothese nach von Mises [212] Anwendung und es folgt:

$$\sigma_v = |\sigma_N| \quad (5.7)$$

Unter Berücksichtigung der geometrischen Randbedingungen ergibt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Vergleichsspannung σ_v und der wirkenden Kraft F :

$$\sigma_v(F) = 26,25 \text{ mm}^{-2} F \quad (5.8)$$

In der Gegenüberstellung der Vergleichsspannung mit den Materialkennwerten der Metalle wird die zur Plastifizierung nötige Kraft F_p ermittelt. Da in der betrachteten äußeren Faser im Innen-

radius durch den Herstellprozess bereits hohe Umformgerade vorliegen, wird nicht mit den Dehngrenzen des Ausgangszustands verglichen, sondern mit entsprechenden Werten für den kaltverfestigten Werkstoff (vgl. Tabelle 2-4):

$$F_{P,1.4301} = \frac{Re_{KV,1.4301}}{26,25mm^{-2}} \approx \frac{680Nmm^{-2}}{26,25mm^{-2}} \approx 25,9N \quad (5.9)$$

$$F_{P,Ti15-3} = \frac{Re_{KV,Ti15-3}}{26,25mm^{-2}} \approx \frac{1100Nmm^{-2}}{26,25mm^{-2}} \approx 41,9N \quad (5.10)$$

Beide Werte decken sich in guter Näherung mit dem in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Versagensverhalten der Edelstahl- und Titanverstärkungen bei senkrechtem Auszug aus dem Laminat.

5.2.4 Einfluss der Auslagerung

Ausnahmslos ist für alle Konfigurationen mit gerader z-Verstärkungsgeometrie ein signifikanter Anstieg dokumentiert, der Steigung ihres linearen Verlaufs von $F(\delta)$ in Abschnitt (1) (vgl. Abbildung 4-13). Offensichtlich führt die Diffusion und insbesondere die Grenzflächendiffusion des Wassers zu einem bereits in [45,105,106,213] beschriebenen Anschwellen des Laminats und somit zu einer Reduzierung der zuvor während des Aushärtungsprozesses induzierten thermischen Eigenspannungen (vgl. Abschnitt 5.2.2). Konsequenter steigt die Systemsteifigkeit für solche Serien, dessen z-Verstärkungen von wenigen Poren o.ä. Fehlstellen umgeben sind, also primär für gerade Geometrien. Gestützt wird diese Folgerung auch durch Konsistenz des Zusammenhangs bzgl. der verwendeten Werkstoffe. So zeigen die von den thermischen Spannungen stärker betroffenen Konfigurationen mit Edelstahlverstärkungen deutlich höhere Steifigkeitszuwächse. Weiterhin belegen die Aufnahmen der Bruchflächen der ausgelagerten Prüfkörper (siehe Abbildung 4-28) eine tendenziell verschlechterte Adhäsion; ein als Konkurrenzadsorption [74,87,97] bekannter Effekt der Konditionierung in feuchtwarmem Klima [87,94,95], der der Steifigkeit des Systems zumindest nicht zuträglich ist. Kontextbezogen ist auch das in Abschnitt 5.2.1 als das Initiieren des Adhäsionsversagens beschriebene akustische Signal während der Prüfung nicht wahrnehmbar. Für die Titanverstärkungen ist Abschnitt (1) ferner charakterisiert durch eine Teilung in zwei Substeifigkeiten, wobei der Übergang als Indikator für Adhäsionsversagen interpretiert wird und mit einer Verringerung der Steifigkeit einhergeht auf ein Niveau, das zumindest nicht geringer ausfällt als jenes c.p. ohne Konditionierung.

Serien eingetrennter Edelstahlverstärkungen sind einerseits nicht zu bewerten hinsichtlich eines Steifigkeitsanstiegs nach der Auslagerung, da der zugrundeliegende Messabschnitt schlicht zu kurz ausfällt, mit und ohne vorheriger Konditionierung. Zum anderen weisen Größen wie die für den Auszug aufgewendete Arbeit oder das maximale Lastniveau keinen Zuwachs auf. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Werte für die sauer gebeizten z-Verstärkungen und eingetrennten Titanverstärkungen scheint zur (partiellen) Kompensierung der thermischen Eigenspannungen durch weitere Reduzierung von Δl_{Metall} (vgl. Abbildung 5-7) eine Struktur mit einer Mindestgrößenordnung erforderlich zu sein. Demgegenüber ist trotz der geringen Strukturdicke von 130 nm - 150 nm die Erhöhung der Systemsteifigkeiten besonders ausgeprägt für die physikalisch vorbehandelten Oberflächen. Aufgrund der reduzierten, normal zur Oberfläche wirkenden Eigenspannungen steigt der Schubanteil bei Auszug entsprechend und das in Abschnitt 5.2.1 diskutierte morphologiespezifische Grenzflächenversagen reagiert weniger sensitiv. So lässt sich weiterführend auf die Abhängigkeit schließen der Änderungen des Maximalkraftniveaus und der Energieabsorption von den Adhäsionseigenschaften. Laserstrukturierte Oberflächen weisen demnach diesbzgl. höhere relative Werte auf gegenüber etwa den makroskopisch rauen Morphologien nach der mechanischen Bestrahlung. Erneut zeigt sich in diesem Zusammenhang die Notwendigkeit zur Differenzierung zwischen den dominierenden Mechanismen der chemischen bzw. mechanischen Adhäsion einerseits und auftretenden Reibungseffekten durch reine mechanische Verankerung andererseits. In jedem Fall ist es möglich, durch Maß-

nahmen zur Oberflächenaktivierung und -strukturierung markante Eigenschaften wie die Steifigkeit und das Potenzial während des Auszugs zu dissipierender Energie zumindest aufrecht zu erhalten und darüber hinaus verfahrensabhängig zu erhöhen. Insbesondere der Vergleich mit verwandten Technologien nicht vorbehandelter z-Verstärkungen (vgl. Abbildung 2-22) unterstreicht schließlich die Notwendigkeit einer geeigneten Wahl der Vorbehandlungsmethode [23,200].

5.3 Scherbelastung einzelner z-Verstärkungen

5.3.1 Versagensverhalten und Energieabsorption

Gegenüber den in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Kurvencharakteristika zeigen die Prüfergebnisse für den Auszug unter Scherbelastung zwar ebenfalls signifikante Abhängigkeiten der funktionalen Beziehung $F(\delta)$, also der absorbierten Energie von der Oberflächenmorphologie, den mechanischen Eigenschaften und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der z-Verstärkung (vgl. Abbildung 5-11 b)). Die Abweichungen zwischen den betrachteten Konfigurationen fallen jedoch wesentlich geringer aus. In Abbildung 5-9 sind die grundsätzlichen Charakteristika des Versagensverhaltens dargestellt.

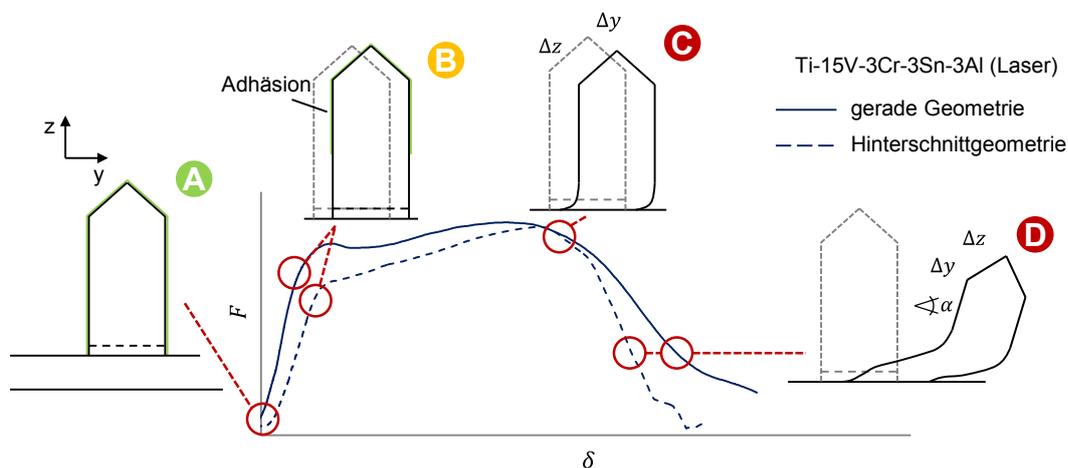


Abbildung 5-9: Versagensverhalten der z-Verstärkungen an markanten Punkten während des Auszugs durch Scherung aus dem Laminat: (A) vollständig adhäsiv angebundene z-Verstärkung; (B) teilweise bis vollständig abgelöste und elastisch deformierte z-Verstärkung; (C) vollständig abgelöste, elastisch und plastisch deformierte z-Verstärkung (insbesondere im Bereich des Biegeradius); (D) Einschnürung im Radiusbereich vor dem vollständigen Auszug bzw. der vollständigen Abscherung

Aufgrund der Versuchskinematik bei Scherbelastung der Verstärkungselemente erfahren alle untersuchten Konfigurationen die bereits in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Effekte der Abschnitte (1) - (3). So ist bspw. ein einfaches Ausgleiten ohne plastische Verformung nicht möglich, durch die Beschränkung der Freiheitsgrade in y-Richtung der z-Verstärkung relativ zum Laminat.

Das initiale adhäsive Versagen der Anbindung der z-Verstärkungen an das umgebende Harzpolymer ist unter Zug- bzw. Druckbelastung der Grenzfläche mit Ausnahme der eingetrennten Oberflächen zwar akustisch wahrnehmbar, zeigt sich in den Kurvenverläufen von $F(\delta)$ jedoch nur unwesentlich repräsentiert. Gegenüber dem geraden Auszug findet die elastische Verformung unter Scherbelastung lokal noch stärker begrenzt statt und ein Großteil des Verstärkungselements verbleibt mit seiner Oberfläche angebunden. So kann das Adhäsionsversagen und eben die plastische Verformung als ein integrierter Prozess angesehen werden, wobei Erstgenanntes kontinuierlich fortschreitet und demnach kein diskontinuierliches Kraftsignal verursacht.

Im Übergang von Abschnitt (1) zu (2) bilden sich insbesondere für oberflächenstrukturierte Titanverstärkungen Extrema in Form von Sattel- oder Wendepunkten aus. Dazu weisen frühere Untersuchungen an durch z-Pinning verstärkten Laminaten [17,195] auf Spannungs-

/Kraftüberhöhungen zu Beginn der Plastifizierung der z-Verstärkungen hin und erklären dies durch sogenanntes „Ploughing“, also der Fragmentierung der harzreichen Zone am Pin-Umfang an den Rissufern bzw. der Scherebene. Unter Berücksichtigung des Spannungszustands (siehe Abschnitt 5.3.2) ist dies auch in diesem Zusammenhang eine schlüssige Argumentation. So verkürzt ein potentiell Harznest im Gegensatz zu Lufteinschlüssen den wirkenden Hebel, reduziert das Biegemoment und die in der z-Verstärkung wirkenden Normalspannungen. Titanverstärkte Lamine weisen dabei geringere thermisch induzierte Eigenspannungen auf (vgl. Abschnitt 5.2.2) und verstärken den Effekt aufgrund ihrer besseren Integration. Auch mit Bezug auf Abbildung 4-19 treten diese Fragmentierungen tendenziell stärker ausgeprägt auf für strukturierte Oberflächen, in Deckung mit den Ergebnissen der mechanischen Prüfung (vgl. Abbildung 4-14). Denkbar ist weiterhin die Auswirkung einer leicht asymmetrischen Spannungsverteilung über die 25 Verstärkungselemente pro Prüfkörper. So ist nachvollziehbar, dass in diesem Fall die Belastung einzelner Verstärkungselemente bisweilen stärker ausfällt, die Plastifizierung eher eintritt und die Last an den übrigen Verstärkungen c.p. steigt. Unter vollständig symmetrischen Bedingungen hingegen ist ein höheres Niveau der Überbrückungskraft und der Steifigkeit denkbar, repräsentiert durch die beobachteten Extrema und die Steifigkeiten in den Verläufen von $F(\delta)$.

Grundsätzlich niedrigere Steifigkeiten für die mit Hinterschnittgeometrie versehenen strukturierten Verstärkungselemente sind auf das größere Ausmaß der Fehlstellen zurückzuführen, induziert durch die Penetration ihres größeren Querschnitts in das Laminat während des Aushärtungsprozesses (vgl. [11], Abbildung 4-19 c)). Auch auf die absorbierte Energie bezogen, ist der Vorteil insbesondere für die Titanverstärkungen begrenzt, gegenüber ihren Pendanten mit gerader Geometrie und im Vergleich zu dem geraden Auszug aus dem Laminat. Ihre geringere Bruchdehnung führt in Einheit mit einem notwendigen Maß an Oberflächenrauigkeit und adhäsiver Anbindung an das umgebende Polymer zu einem Versagen durch Abscheren am z-Verstärkungsansatz, bevor der makroskopisch verankernd wirkende Hinterschnitt eine Lastreaktion zeigen kann bzw. diese groß genug ausfällt, um eine plastische Verformung zu provozieren. Lediglich mechanisch strukturierte Edelstahlverstärkungen wurden zu geringem Anteil von dem Trägerblech getrennt; darüber hinaus sind aufgrund der höheren Bruchdehnung größere Plastifizierungen möglich, jedoch nicht gleichbedeutend mit einem in Konsequenz höheren Niveau an absorbierter Energie. Die physikalische und nasschemische Vorbehandlung weist diesbzgl. trotz ähnlicher Umformgrade deutlich geringere Werte auf, vor dem Hintergrund nicht vorhandener Makrorauigkeit und demnach reduzierter Reibungsarbeit. Gegen Ende des Abschnitts (3), bei Zustand (D) gemäß Abbildung 5-9 zeigt sich für alle Konfigurationen mit derartiger plastischer Verformung hinsichtlich der Schadenstoleranz der Verbindung eher unwichtige Phänomene der an den Rissufern in Belastungsrichtung (y-Richtung) schleifenden z-Verstärkungen („Snubbing“ [17,178]). Unabhängig von der Oberflächenstruktur und ihrer Anbindung an das Polymer zeigen die Hinterschnitte der Edelstahlverstärkungen eine Lastreaktion während des Auszugs und führen dabei zu größeren Verformungen und steigender Energieabsorption.

So bleibt schließlich auch unter Scherbelastung der z-Verstärkungen die Bedeutung ihrer Werkstoffeigenschaften hervorzuheben. Neben den diskutierten mechanischen Eigenschaften liegt die Betonung auf dem Wärmeausdehnungsverhalten. Die Systemsteifigkeit einerseits und das Versagensverhalten im Detail andererseits sind abhängig von den thermisch induzierten Spannungen. Indikatoren dafür sind bspw. der für die Titanverstärkungen von der Oberflächenstrukturierung weitgehend unabhängige Eintritt in Abschnitt (2) der plastischen Verformung und das konträre Verhalten für die Edelstahllegierung.

5.3.2 Spannungszustand bei plastischer Verformung

Äquivalent zu dem Ansatz in Abschnitt 5.2.3 sei folgend der Bereich der Initiierung plastischer Verformung (vgl. Abbildung 4-17) in einer einfachen Spannungsanalyse betrachtet; sowohl Freischnitt als auch das Koordinatensystem bleiben dabei unverändert. Der Winkel ρ jedoch sei

aufgrund der hier dominierenden Schubkraftkomponente und des größeren Querschnitts am Ansatz der z-Verstärkung als $\rho = \frac{\pi}{2}$ angenommen. Für die wirkende Flächenlast in y-Richtung sei eine Ersatzkraft, also die Überbrückungskraft F definiert. Im Freischnitt unter $\rho = \frac{\pi}{2}$ liegen demnach Schubspannungen τ_{zy} und Biegespannungen $\sigma_B = \sigma_z$ an und aus ihrer Superposition folgt:

$$\sigma_N = -\frac{FS_y}{I_x h} + \frac{M_x y}{I_x} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} M_x = F \left(R + \frac{h}{2} \right) (1 - \cos(\rho)) \\ I_x = \frac{hb^3}{12} \\ S_y = -\frac{h}{2} \left(\frac{h^2}{4} - y^2 \right) \end{cases} \quad (5.11)$$

Abbildung 5-10 b) zeigt die Verläufe der Schub- und Biegespannungen, sowie der Vergleichsspannung abhängig von der y-Koordinate.

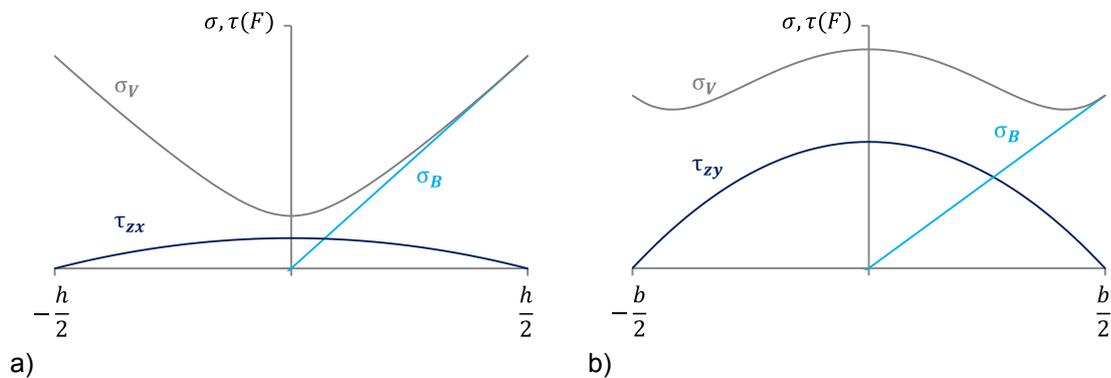


Abbildung 5-10: Verlauf der Vergleichsspannung nach von Mises σ_v gegenüber ihrer Schub-, Normal- und Biegespannungskomponenten τ_{zx} , τ_{zy} und σ_B für a) den senkrechten z-Verstärkungsauszug ($\rho = 0$ und b) den z-Verstärkungsauszug durch Scherung ($\rho = \frac{\pi}{2}$)

Im Verlauf der Vergleichsspannung sind maximale Werte für $y = 0$ zu entnehmen, für $\sigma_B = \sigma_z = 0$, sodass F_p anhand der maximal auftretenden Schubspannungen ermittelt werden kann:

$$\sigma_v(F) = \sqrt{3 \left(\frac{3F}{2bh} \right)^2} = 10,83 \text{ mm}^{-2} F \quad (5.12)$$

So folgt für die Edelstahl- bzw. Titanlegierung:

$$F_{P,1.4301} \approx \frac{680 \text{ Nmm}^{-2}}{10,83 \text{ mm}^{-2}} \approx 62,79 \text{ N} \quad (5.13)$$

$$F_{P,Ti15-3} \approx \frac{1100 \text{ Nmm}^{-2}}{10,83 \text{ mm}^{-2}} \approx 101,57 \text{ N} \quad (5.14)$$

Auch für den Fall des Auszugs der z-Verstärkung durch Scherung aus dem Laminat decken sich demnach beide Werte in guter Näherung mit dem in Abschnitt 5.3.1 diskutierten Versagensverhalten.

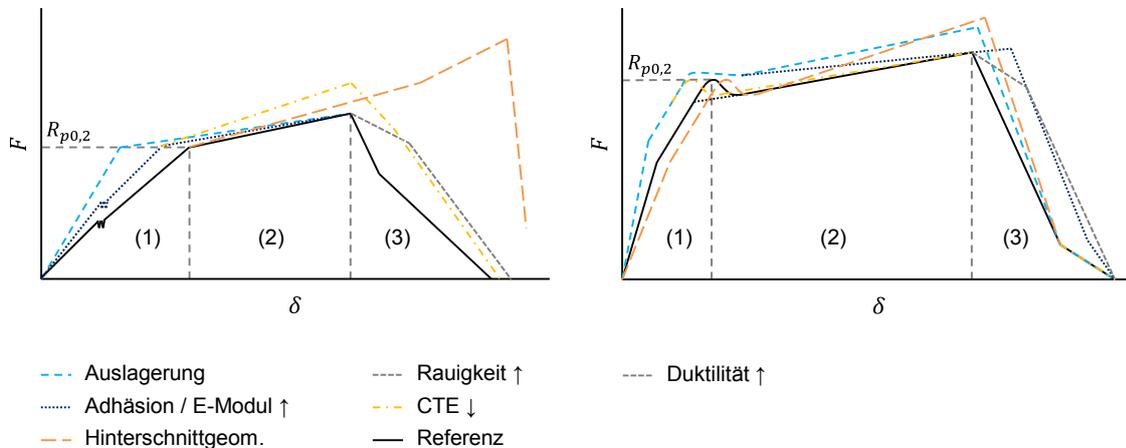
5.3.3 Einfluss der Auslagerung

Kongruent zu den in Abschnitt 5.2.4 diskutierten Beobachtungen tritt als Effekt der Feuchtigkeitsdiffusion entlang der Grenzfläche insbesondere der Steifigkeitszuwachs des Systems Prüfkörper hervor. So profitieren im Einzelnen auch unter Schubbelastung die laserinduziert im Nanometerbereich strukturierten Oberflächen von dem Anschwellen des sie umgebenden Laminats, darunter insbesondere jene der Titanverstärkungen. Normalspannungen werden reduziert und die diesbzgl. sensitiven Grenzflächen (vgl. Abschnitt 5.2.1) entlastet. Gegenüber den Beobachtungen bei geradem Auszug aus dem Laminat weisen nicht nur eingetrennte Titanverstärkungen, sondern auch ihre Gegenstücke aus Edelstahl messbare Steifigkeitsanstiege auf. Unter Berücksichtigung der Auszugskinetik der z-Verstärkung (vgl. Abbildung 5-9) liegt nahe, dass lokal auch ohne nennenswerte Makrorauigkeit hohe Reibungskräfte vor dem reibungsbehafteten Ausgleiten vorliegen, jeweils erhöht durch das verringerte Maß Δl_{Metall} . Ein ohne Auslagerung ohnehin nicht als Diskontinuität im Verlauf von $F(\delta)$, sondern nur akustisch wahrnehmbares Adhäsionsversagen ist für den linearen Anstieg in Abschnitt (1) für keine Konfiguration dokumentiert. Vor dem Hintergrund nachweisbaren kohäsiven Versagens der nanostrukturierten Oberflächen nach der Auslagerung (vgl. Abbildung 4-28) wird dies auf die steigende Duktilität [105] einerseits bzw. für adhäsives Versagen auf Konkurrenzadsorption [74,87,97] an der Grenzfläche andererseits zurückgeführt.

Trotz der allgemein reduzierten Ausprägung von Extrempunkten im Übergang von Abschnitt (1) zu Abschnitt (2), ist ein Zusammenhang nach der Konditionierung zwischen dem Steifigkeitszuwachs und der Existenz ebendieser Extrema in Form von nunmehr Sattelpunkten herzustellen. Einerseits liegt für den Großteil aller untersuchten Konfigurationen gerader Geometrie ein im Vergleich zu $F_{\text{max}(1)}$ signifikanter Anstieg der Maximalkraft F_{max} vor, einhergehend mit einem globalen Anstieg der während des Auszugs dissipierten Energie W . So führen die reduzierten Eigenspannungen an der Grenzfläche zwischen Metall und Polymer zu einer größeren Kraftreaktion nach etwa der Fragmentierung des Matrixwerkstoffs („Ploughing“), einhergehend mit einem global ansteigenden Niveau von W . Demnach sind zuvor als Wendepunkte erscheinende Extrema eher als Sattelpunkte wahrnehmbar. Zum anderen besteht weiterhin die Korrelation von einer hohen Steifigkeit mechanisch und chemisch adhäsiv gut angebundener Verstärkungselemente unter vglw. homogener Spannungsverteilung innerhalb des Probekörpers mit der Ausprägung der diskutierten Extrema. So ist diese Kausalität auch übertragbar auf die c.p. relative Änderung lediglich einer dieser Größen, in diesem Kontext eben das grundsätzlich niedrigere Spannungsniveau.

Die relativen Änderungen der Steifigkeit und der übrigen in Abbildung 4-22 dargestellten Größen F_{max} , $F_{\text{max}(1)}$ und W liegen innerhalb einer Größenordnung bei gleichsam deutlich höheren Werten für Erstgenannte. Offenbar drückt sich demnach die Feuchtigkeitsabsorption des Laminats im Verhältnis stärker durch die Reduzierung von „Setzeffekten“ zu Beginn der Prüfung gegenüber der Steifigkeitsänderung aus. Sobald eine Last an den Prüfkörpern anliegt, wirkt diese überwiegend in Richtung des Großteils der thermisch induzierten Eigenspannung und der Effekt des Setzens, also das Überbrücken von bspw. ebendiesen Spannungen ist in seinem Ausmaß verringert. Neben der Veränderung markanter Größen der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ stellt sich darüber hinaus qualitativ eine Angleichung ihrer Kurvenverläufe innerhalb einer Serie ein. So wirken die Eigenspannungen rückschließend als Treiber für eine Zunahme der Streuung, dem die Volumenausdehnung des Laminats entgegensteht. Zudem sei an dieser Stelle auf den in [105] diskutierten Anstieg der Duktilität des Polymers nach Feuchtigkeitsaufnahme hingewiesen, möglicherweise ebenfalls zu einer Homogenisierung der Kurvenverläufe führend. Ähnlich jedoch den Prüfungen durch senkrechten Auszug der z-Verstärkungen aus dem Laminat, gilt dies nur beschränkt für solche Konfigurationen mit Hinterschnittgeometrie. Aufgrund der induzierten Fehlstellen zeichnet sich keine Konsistenz ab bzgl. einer Abhängigkeit zwischen den betrachteten Parametern, also der Oberflächenvorbehandlung, der Konditionierung und der Geometrie.

Abschließend ist der Effekt der für beide Belastungsarten variierten Parameter auf die drei Phasen (1)-(3) der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ qualitativ dargestellt in Abbildung 5-11.



a)

b)

Abbildung 5-11: Qualitative Darstellung der Einflussnahme der im Versuchsprogramm variierten Parameter auf die funktionale Beziehung $F(\delta)$ bei a) senkrechtem Auszug und b) Auszug durch Abscheren der z-Verstärkungen aus dem Laminat

Zu entnehmen ist jeweils die bzgl. der Energiedissipation W positiv einflussnehmende Veränderung der Randbedingungen. Der Referenzkurve von $F(\delta)$ liegt eine hinreichende Integration der z-Verstärkung in das Laminat zugrunde, die generischen Verläufe aus Abbildung 5-4 und Abbildung 5-9 repräsentierend.

5.4 Bruchmechanik z-verstärkter CFK-Verbindungen, Rissöffnungsmodus I

5.4.1 Versagensverhalten und Energiefreisetzung

Das Energiefreisetzungsverhalten der bruchmechanisch geprüften z-verstärkten Lamine ist wesentlich determiniert durch die in Abschnitt 5.1 diskutierte Oberflächencharakteristik. Durch eine mechanische Verankerung und eine Vergrößerung der aktivierten Oberfläche sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene wird ein im Grundsatz signifikanter Widerstand gegen Risswachstum, d.h. Delamination erreicht. Wesentliche energieabsorbierende Mechanismen der Untersuchungen in [16,23,177] zeigen sich somit optimiert in der hinzugefügten Dimension der Oberflächenmorphologie und -chemie.

Unter Rissöffnungsmodus I führt die Erzeugung der metalloxydischen Nanokavitäten mit einer erhöhten Konzentration funktioneller Gruppen auf ihrer Oberfläche zu einer signifikanten Erhöhung der Rissenergiefreisetzungsrates. Die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen an zweierlei Metalleinlagen, kontinuierlich und z-verstärkend, belegen eine Abhängigkeit des Effekts der vorliegenden Oberflächenvorbehandlung von dem Winkel der Lasteinleitung. So ist die Grenzfläche für die kontinuierlichen Bleche unter Modus I beansprucht, wobei Grenzflächen zwischen z-Verstärkungen und umgebenden Harzpolymer Schubspannungen ausgesetzt sind. Edelstahlverstärkungen zeigen gegenüber einer empfohlenen Strukturdicke (150 nm [21]) niedrigere Werte von 130 nm einerseits und vglw. geringe Festigkeiten relevanter Grenzflächen (vgl. Abschnitt 5.2.1) andererseits. Unter dem Einfluss der höheren thermisch induzierten Spannungen sind die dominierenden energieabsorbierenden Mechanismen des reibungsbehafteten Ausgleitens nach initialem Adhäsionsversagen der z-Verstärkung demnach geschwächt. Von einer dementsprechend höherskalierten Morphologie $> 1 \mu\text{m}$ wird ein höherer Reibungskoeffizient erwartet; sein Effekt jedoch zeigt sich offensichtlich erst ab einer steigenden Zahl wirkender z-Verstärkungsreihen dominant.

Innerhalb der ersten 5 mm des Risswachstums weisen die R-Kurven z-verstärkter Lamine einen näherungsweise konvexen Verlauf auf, gemäß einer steigenden Änderung ihrer Werte mit dem Inkrement der Risslängenzunahme. Konträr dazu verhalten sich die Mittelwerte der Serien der geklebten Referenz und legen die Annahme nahe einer in diesem frühen Abschnitt des Rissfortschritts nicht ausreichenden Anzahl der Delamination entgegenwirkender z-Verstärkungen zur Überkompensierung des „effect of defects“. Letztgenannte sind technologiebedingt nicht vermeidbar, lediglich zu reduzieren.

Nasschemische Vorbehandlungen erweisen sich als vglw. ungeeignet zur Verbesserung der Adhäsion zu den Metallsubstraten aufgrund der in Abschnitt 5.1.3 diskutierten herstellungsprozessinduzierten Kontaminationen auf den Fügeflächen. So liegt substratwerkstoffabhängig Silizium in zwei Verbindungsformen vor. Nach der Prozessfolge aus alkalischem Beizen und Plasmanachbehandlung bedingt die überkritische (> 5 At.-% [207]) Silikonkonzentration für die Titansubstrate einen Mischversagen (vgl. Abbildung 2-9). Das in Abbildung 5-3 dargestellte Phänomen der unvollständigen Umwandlung in SiO_x -Verbindungen dagegen verhindert jegliche in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Adhäsionsmechanismen zwischen Polymer und Edelstahl Oberfläche. Neben oberflächenanalytischen Erkenntnissen und solchen der Vorbehandlung birgt dieses Phänomen die Möglichkeit, zwischen der rein makroskopisch auf z-Verstärkungsebene wirkenden mechanischen Verankerung mit dem Laminat und den Adhäsionseigenschaften von dem Polymer zu der Oberfläche zu differenzieren. Demnach wird unter Berücksichtigung der R-Kurvenverläufe aus Abbildung 4-23 die Relevanz deutlich einer hinreichenden adhäsiven Anbindung der z-Verstärkungen.

Verbindungen mit kontinuierlicher Metalleinlage und 45° -Lage an der Fügefläche erfahren transversales Risswachstum durch die gegenüber dem Klebstoff sprödere Polymermatrix [202]. Transversale Rissinitiierung wird dabei durch die vglw. schwache Faser/Matrix-Anbindung an den mechanisch bearbeiteten Probenkanten in Längsrichtung verursacht. So ist der unmittelbare Effekt der Oberflächenvorbehandlung auf die Energiefreisetzungsrate reduziert mit steigender Messlänge. Darauf kann von einer diagonal in 50 % Adhäsions- und 50 % Laminatversagen aufgeteilten Bruchfläche geschlossen werden. Versuche unter Variation des Lagenaufbaus hin zu einer 0° -Orientierung an der Fügefläche bestätigen in diesem Bezug insbesondere für große Risslängen Δa einen höheren Delaminationswiderstand. Gegenüber den z-verstärkten Konfigurationen ist durch keine der auf den kontinuierlichen Blechen applizierten Oberflächenvorbehandlung das Niveau der kritischen Rissenergiefreisetzungsrate der geklebten Referenzkonfiguration zu erreichen. Unter Berücksichtigung der für bspw. die Laserverobhandlung kohäsives Versagen indizierenden Bruchfläche erscheinen dem trotz des applizierten Ausgleichsblechs leichte Asymmetrien der Balkensteifigkeiten (vgl. Abschnitt 3.1.2) und somit an der Riss Spitze auftretende Mixed-Mode-Belastungen ursächlich [214].

5.4.2 Einfluss der Auslagerung

Unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung führt die grenzflächennahe Feuchtigkeitsdiffusion über das Anschwellen des Laminats zu einer signifikanten Erhöhung der risslängenabhängigen Energiefreisetzung $G_{IC}(\Delta a)$ für die z-verstärkten Verbindungen. Insbesondere anhand der Ergebnisse der Prüfungen an Konfigurationen sauer gebeizter (HF/HNO_3) Edelstahlelemente ist dieser Zusammenhang ersichtlich. Ihre Bruchfläche ist unverändert durch rein adhäsives Versagen gekennzeichnet, bei gleichzeitig dem größten Zuwachs bzgl. des Delaminationswiderstands c.p. nach Konditionierung in feuchtwarmem Klima. Zuvor bereits erwähnte und in Abschnitt 5.1.3 diskutierte XPS-Analysen belegen nicht vorhandene Adhäsion durch eine nachgewiesene PDMS-Deckschicht auf der Bruchfläche, sodass ein Wertevergleich rein auf Grundlage der makroskopischen Verankerung der z-Verstärkungen in dem Laminat vorliegt. So lässt sich auch in der bruchmechanischen Betrachtung eine Reduzierung der thermisch induzierten Eigenspannungen auf die Verringerung des Maßes Δl_{Metall} zurückführen. Abhängig von dem Ausmaß des Schwelleneffekts ist darüber hinaus eine Umkehrung des Vorzeichens hin zu einem Druckspannungszustand denkbar.

Wesentliche Determinante sind konsequent auch in diesem Zusammenhang die thermischen Werkstoffeigenschaften der z-Verstärkungen (vgl. Abschnitt 5.2.2). Gegenüber den Untersuchungen ohne vorgelagerte Konditionierung ist eine deutliche Abgrenzung zwischen den R-Kurven für Edelstahl- und Titanverstärkungen möglich. So stellt sich der Spannungszustand zwischen Laminat und Verstärkungselement als eine die Energieabsorption essentiell bestimmende Variable dar, während der fortschreitenden Rissöffnung, also dem Ablösen und reibungsbehafteten Ausgleiten. Dieser Zusammenhang zeigt sich bspw. im Bereich des Rissfortschritts von $\Delta a \approx 20$ mm anhand eines für den Großteil der Serien mehr oder weniger stark ausgeprägten Knicks im Kurvenverlauf, verursacht durch einen Lastabfall unmittelbar nach dem vollständigen Ablösen und der Initiierung des reibungsbehafteten Auszugs der z-Verstärkung aus dem Laminat kurz vor oder nach der Risslängenmessung. Darüber hinaus zeichnen sich auch unter Serien von Prüfkörpern derselben Verstärkungslegierung abweichende Verläufe der R-Kurven ab. Innerhalb der Gruppe der titanverstärkten Verbindungen führt die Anwendung der Laservorbehandlung zu einer unterlegenen Rissenergiefreisetzungsrates im Bereich von $15 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 20 \text{ mm}$, insbesondere im Vergleich mit den Werten für alkalisch gebeizte (Turco5578®) Verstärkungsbleche. Es sei an dieser Stelle auf das wellenlängenabhängige Absorptionspotential der Epoxidmatrix hingewiesen. Bei einer hier vorliegenden Laserbestrahlung im Nahinfrarotbereich (1064 nm, vgl. Abschnitt 3.2.2) absorbiert die Epoxidmatrix weniger als 20 % der in das Laminat induzierten Energie. Der übrige Anteil koppelt in die oberste Faserlage ein und löst ihre Anbindung [215], gestützt von der in Abbildung 4-25 dargestellten fraktographischen Analyse. Unter Berücksichtigung des niedrigeren Ausmaßes dieses Verhaltens für nicht ausgelagerte Prüfkörper ($5 \text{ mm} \leq \Delta a \leq 10 \text{ mm}$) seien in diesem Bezug folgende zwei Kausalitäten angenommen. Der Effekt der Adhäsion durch die aktivierte, laserinduzierte Nanomorphologie auf der Titanoberfläche reicht zur Überkompensierung des „effect of defects“ an der Grenzfläche zwischen dem Trägerblech und dem Laminat lediglich aus, unter der Bedingung einer Mindestanzahl lasttragend wirkender z-Verstärkungen. Ähnlich der Verläufe für die nicht konditionierten Prüfkörper visualisiert diesen Zielkonflikt eine positive Steigung der R-Kurven verstärkter Verbindungen gegenüber der negativen Steigung für die geklebte Referenz in der frühen Phase des Risswachstums (ca. initiale 5 mm). Weiterhin ist, wie zuvor angedeutet, der Einfluss des Adhäsionseffekts auf den Delaminationswiderstand unter Schubbeanspruchung reduziert (Grenzfläche zwischen Verstärkungselement und umgebenden Polymer), im Gegensatz zu der Oberflächenrauigkeit nach der Auslagerung der Verbindungen in feuchtwarmem Klima. Bezüglich der Grenzfläche zwischen dem Trägerblech und dem darüber liegenden Laminat jedoch determinieren die Adhäsionseigenschaften die für inkrementelles Risswachstum nötige Energie, unberührt von dem Schwellen aufgrund des Freiheitsgrades des Laminats in z-Richtung.

Dem erhöhten Widerstand gegen Rissausbreitung sowohl für Hybridverbindungen mit kontinuierlichen Metalleinlagen als auch für die geklebte Referenzkonfiguration nach der Auslagerung liegt offensichtlich ein anderer Mechanismus zugrunde. Im Fall eines vorwiegend kohäsiven Versagens der Metall/Laminat-Klebung bzw. -Verbindung, plastifiziert die Mischung aus Epoxidklebstoff und -harz und so ist zusätzliche Energie bei inkrementellem Rissfortschritt freigesetzt [22,105,214].

Eine offenporige Nanostruktur auf beiden laservorbehandelten Substraten, der Titan β -Legierung und dem Edelstahl, unterstützt von dem Reinigungs- und Aktivierungseffekt (Reduzierung der C- und Si-Verbindungen und vglw. hohe Konzentrationen reaktiver Gruppen) führt über die überlegenen Adhäsionseigenschaften zu größerer plastischer Verformung der Verstärkungselemente und somit zur Erhöhung der Energiefreisetzung unter Belastungsmodus I (vgl. Abschnitte 5.1 und 5.2). Bereits dieser Arbeit vorhergehende Untersuchungen [21] belegen die hier analysierte Beständigkeit der Oberflächenmorphologie und -chemie gegen die Degradierung ihrer Adhäsionseigenschaften nach Feuchtigkeitsdiffusionsvorgängen. Dabei verhindern jedoch während der Laserbestrahlung der z-Verstärkungen unter einem Auftreffwinkel von 60° von den Harznestern im Stanzprofil gelöste Kohlenstoffrückstände möglicherweise einen noch größeren Effekt (vgl. Abschnitt 5.1.3). Die Sensibilität von Titanoberflächen ist bekannt, insbe-

sondere für mechanische und nasschemische Vorbehandlungsmethoden [201,216] und die unterlegene Klebefestigkeit der diskutierten Hybridverbindungen wird weiter herabgesetzt durch die überkritische Silikonkonzentration [207] nach dem alkalischen Beizen und der nachgeschalteten Plasmabehandlung. Zuvor beschriebene Delaminationseigenschaften z-verstärkter Verbindungen nach Auslagerung berücksichtigend, erscheinen diese Beobachtungen zunächst widersprüchlich gegenüber den entsprechenden Werten der Rissenergiefreisetzung. Die Analyse der Bruchfläche legt den Rückschluss einer nicht durch Barrieren wie Harzagglomerationen und der dreidimensionalen z-Verstärkungsgeometrie behinderten transversalen Feuchtigkeitsdiffusion nahe. So entspricht der Anstieg der effektiven Klebefläche näherungsweise dem zusätzlich absorbierten Wasser (~ 30 %) und der Effekt der Faser/Matrix-Ablösung nach der Laservorbehandlung überkompensiert demnach die Sensibilität konventionell vorbehandelter Titanoberflächen gegenüber dem Eindringen von Feuchtigkeit. Der Transport des Wasser verläuft vorzugsweise entlang der natürlichen Richtung an der Metall/Epoxid-Grenzfläche durch Diffusion oder Kapillarwirkung [23,87,106] und führt insbesondere bei Turco5578® und mit Korund bestrahlten Oberflächen zu einem Mischbruch oder adhäsivem Versagen. Von den niedrigen bruchmechanischen Kennwerten für Hybridverbindungen mit kontinuierlichen, alkalisch gebeizten Metalleinlagen ist die Annahme gestützt, dass Adhäsionseigenschaften nach der Konditionierung in feuchtwarmem Klima nicht dominierend Einfluss nehmen auf den Delaminationswiderstand z-verstärkter Verbindungen.

5.5 Bruchmechanik z-verstärkter CFK-Verbindungen, Rissöffnungsmodus II

5.5.1 Versagensverhalten und Energiefreisetzung

Gemäß der in Abbildung 3-5 dargestellten Lasteinleitung für die bruchmechanischen Untersuchungen unter Schubbeanspruchung wirken riss-schließende Kraftkomponenten und diese tragen so zur wesentlichen Abgrenzung bei gegenüber den in Abschnitt 5.4 diskutierten Prüfungen unter Belastungsmodus I. Demnach zeigen während des gesamten Prüfvorgangs alle von der Rissfront passierten z-Verstärkungen eine Lastreaktion in Abhängigkeit der Risslänge Δa , sofern, wie hier dokumentiert, ihre Bruchdehnung nicht überschritten wird und kein Abscheren erfolgt. Mit zunehmender Risslänge steigen die Riss-schließungskräfte und das Verhältnis von an den Verstärkungselementen anliegenden Schub- zu Biegespannungen steigt überproportional (vgl. Abbildung 4-31), mit Bezug zu den Reibungseffekten ausgesetzten Fügepartnern der geklebten Referenzkonfiguration. Insbesondere anhand der R-Kurvenverläufe solcher Verbindungen mit nicht adhäsiv integrierten (vgl. Abschnitt 5.1.3), sauer mit HF/HNO₃ gebeizten Edelstahlverstärkungen ist dieser Mechanismus belegbar. Wie in den Abschnitten 2.5.1 und 5.3.1 angedeutet, bezeichnet „snubbing“ dabei das bzgl. des jeweilig gegenüberliegenden Rissufers entgegengerichtete Abgleiten- bzw. Ablenken der z-Verstärkungen an der Bruchfläche [17,178]. Konträr zu den Beobachtungen in Abschnitt 4.5 überkompensiert die Kraftreaktion der z-Verstärkungen den „effect of defects“ unmittelbar zu Beginn der Prüfung, wobei dies anteilig auch auf das Fertigungskonzept der ENF-Prüfkörper zurückzuführen ist. So wirken bei initialer Kraftbeaufschlagung mechanische Verankerungen auch vor dem durch die vorhergehende Mode I-Prüfung vorgegebenen Anriss bei a_0 , auch als Hinweis für den Entwurf einer derartigen Verbindung im Bauteil dienend.

Die für die diskutierten Vorbehandlungen vorliegenden Adhäsionsmechanismen und Grenzflächenphänomene sind in den vorherigen Subkapiteln bereits eingehend analysiert. Und so führt gleichsam bei Rissöffnung unter Belastungsmodus II die Kombination aus mechanischer (offenporige Nanostruktur) und chemischer Adhäsion (Reinigung, Aktivierung) nach der Laservorbehandlung über eine den übrigen Konfigurationen überlegenen Anbindung der z-Verstärkungen an das umgebende Polymer zu ihrer ausgeprägten Plastifizierung, d.h. Energieabsorption. Darüber hinaus ist auch die Grenzfläche zwischen dem Trägerblech und dem darüber liegenden Gemisch aus Epoxidklebstoff und -harz einer Schubbelastung ausgesetzt. Durch die Laserbestrahlung von den Fasern getrennte Harznester im Stanzprofil können gegenüber ihrem Auszug normal zur Rissebene aufgrund in ebendieser beschränkter Freiheits-

grade eine Kraftreaktion zeigen und erlauben so einen relativ höheren Widerstand gegen Delaminationsfortschritt.

Auffällig ist schließlich die Entwicklung der Rissenergiefreisetzung mit inkrementeller Zunahme von Δa für die nicht verstärkten Hybridverbindungen kontinuierlicher Metalleinlagen (0° -Faserorientierung an der Grenzfläche, vgl. Abschnitt 4.6.1). Unter Schälbelastung nachweislich überlegene Adhäsionseigenschaften für die laserinduzierte Nanostrukturierungen [21,201] können bei bruchmechanischen Untersuchungen (Titan) unter Rissöffnungsmodus II gegenüber einer korundgestrahlten Fügefläche (Edelstahl) nicht bestätigt werden. Einerseits betrifft dieser Vergleich zwei unterschiedliche Metalle; das zu den in Abbildung 4-26 dargestellten Verläufen gegensätzliche Verhalten erlaubt in diesem Bezug jedoch zumindest eine qualitative Bewertung. Zudem ist aufgrund des nicht vollständigen Steifigkeitsausgleichs der Fügepartner (vgl. Abschnitt 3.1.2) von einer konservativeren Abschätzung der berechneten Risszähigkeit auszugehen. Gemäß dem in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Versagensverhalten der ermittelten Grenzflächen liegen für die Bruchflächen der laservorbehandelten Substrate niedrigere Reibkoeffizienten (vgl. Abschnitt 5.4.1) gegenüber jenen der mechanisch vorbehandelten Metalleinlagen.

5.5.2 Einfluss der Auslagerung

Nach der Konditionierung in feuchtwarmem Klima und subsequenter Prüfung ist die Erkenntnis eines erhöhten Delaminationswiderstands durch eine von Effekten der Oberflächenvorbehandlung weitgehend bereinigte verbesserte Integration der z-Verstärkungen in das Laminat dominierend. Dabei liegen die in den Abschnitten 5.2.4 und 5.3.3 diskutierten Kausalitäten zugrunde, die jeweils an den Prüfkörpern der Serie nicht adhäsiv mit dem Harzpolymer verbundenen Stahlverstärkungsoberflächen beobachtet werden konnten (kongruent zu Abschnitt 5.4.2).

Normgerecht [158] ist die Risszähigkeit unter dominierender Schubbelastung G_{IIC} unmittelbar abhängig von dem Bereich maximaler Last im Verlauf von $F(\delta)$. Da der lineare, elastische Bereich ebendieser Kurven der z-verstärkten Verbindungen kürzer ausfällt und der Lastabfall nach dem Kraftmaximum deutlich weniger stark ausgeprägt ist, liegen die berechneten Werte durchschnittlich teils signifikant unter der ohne vorherige Auslagerung gemessenen „kritischen Rissenergiefreisetzungsrates“. Die Duktilität des ursprünglich vglw. spröden Epoxidsystems steigt [22,105,214] und bei einem insbesondere zu Beginn schrägen Auszug der z-Verstärkung aus dem Laminat (vgl. Abbildung 4-31) und somit lokal sehr begrenzten Kontaktflächen, zeigt sich eine reduzierte Lastreaktion bei dem lokalen Kraftmaximum. Sich angleichende Steifigkeiten im ersten, linearen Abschnitt der funktionalen Beziehung von $F(\delta)$ zwischen mit Titan und Edelstahl verstärkten Verbindungen weisen auf eine Überlagerung der Effekte hin, also der Plastifizierung einerseits und dem Schwellen des Polymers zum anderen. Deutlich geringere für die geklebte Referenzkonfiguration gemessene Steigungen deuten dabei die Dominanz der Klebstoff- bzw. Grenzflächeneigenschaften nach der Konditionierung an, gegenüber der Reduzierung nach dem Aushärten verbleibender thermisch induzierter Eigenspannungen im z-verstärkten Laminat.

Je weiter der Riss im Messbereich von $0 \leq \Delta a \leq 20$ fortschreitet, umso stärker nimmt der Verformungsgrad der sich bei Δa befindlichen z-Verstärkungen zu. So scheint der für wachsende Δa sinkenden Diskrepanz ($G_{IIC} - G_{IIC,Ausl.}$) eine Überkompensierung der bspw. durch Konkurrenzadsorption [74,87,97] geschwächten Grenzfläche durch den z-Verstärkungseffekt zugrunde zu liegen. Insbesondere mechanisch vorbehandelte Oberflächen weisen Mischversagen bis überwiegend adhäsives Versagen auf und Energieabsorption ist dominiert von Reibungseffekten (vgl. Abbildung 4-28). Schließlich steht die Ausprägung der hier diskutierten Effekte der Auslagerung also in Abhängigkeit des Rissfortschritts. Dennoch determinieren auch für große Δa die Grenzflächen- bzw. Adhäsionseigenschaften den Umformgrad und somit die Energiefreisetzung der unter Dreipunktbiegung beanspruchten Verbindung. Feuchtigkeitsdiffusion gegenüber weitgehend passive, laserstrukturierte Oberflächen führen primär ab Risslängen ≥ 15 mm

zu überlegener Energiefreisetzung, wie bereits anhand der Untersuchungen für Rissöffnungsmodus I diskutiert (vgl. Abschnitt 5.4.2).

5.6 Delamination z-verstärkter CFK-Verbindungen anhand der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ und Limitierungen

Äquivalent zu dem Ansatz für durch klassisches z-Pinning verstärkte Lamine [16,177] nach Formel (2.18), erlaubt die Reduzierung auf eine qualitative Darstellung auch für die in dieser Arbeit diskutierte Technologie eine Eingrenzung der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ aus Abbildung 4-6 in diskrete Abschnitte, gemäß:

$$F(\delta) = \begin{cases} \frac{F_{\max(1)}}{\delta_1} \delta & 0 \leq \delta \leq \delta_1 & \text{Abschnitt (1)} \\ F_{\max(1)} + \frac{F_{\max} - F_{\max(1)}}{\delta_2 - \delta_1} \delta & \delta_1 \leq \delta \leq \delta_2 & \text{Abschnitt (2)} \\ F_{\max} - \frac{F_{\max}}{h - \delta_2} \delta & \delta_2 \leq \delta \leq h & \text{Abschnitt (3)} \end{cases} \quad (5.15)$$

Sowohl F_{\max} als auch $F_{\max(1)}$ bilden in dieser Betrachtung den Schnittpunkt aus der jeweils zu ihnen bzw. von ihnen hin- und fortführenden idealisierten Gerade. So liegt das Niveau von $F_{\max(1)}$ bzw. F_{\max} leicht oberhalb von F_p (vgl. Abschnitt 5.2.3) bzw. dem realen Maximalwert zur repräsentativen Darstellung der nachfolgenden Steigung in den Abschnitten (2) und (3). Für nicht adhäsiv an das Laminat angebundene z-Verstärkungen liegt eine bilineare Gesetzmäßigkeit [16,177] vor und in Abhängigkeit der in dieser Arbeit diskutierten Oberflächenvorbereitungen lässt sich die Bandbreite zur Trilinearität darstellen. Diese und weitere in den Abschnitten 5.1-5.3 beschriebenen Erkenntnisse determinieren in Summe wesentlich das Energiefreisetzungsverhalten der Balkenprüfkörper, d.h. der Verbindungen, sie sehen sich ebendort jedoch abweichenden Randbedingungen ausgesetzt.

In einer Adaption des analytischen Ansatzes nach Liu und Yan [177,181] aus Abschnitt 2.5.1, lässt sich die Beziehung $F(\delta)$ für eine z-verstärkte Verbindung bei Beanspruchung unter Rissöffnungsmodus I gemäß Abbildung 5-12 auflösen. Eingangsgrößen bilden dabei die Gesetzmäßigkeiten aus Formel (5.15) bzw. Abschnitt 4.3.1, die in Abschnitt 3.1.2 skizzierten Prüfkörperabmaße sowie das Signal $F(\delta)$ der geklebten Referenzkonfiguration (vgl. Abbildung 4-23).

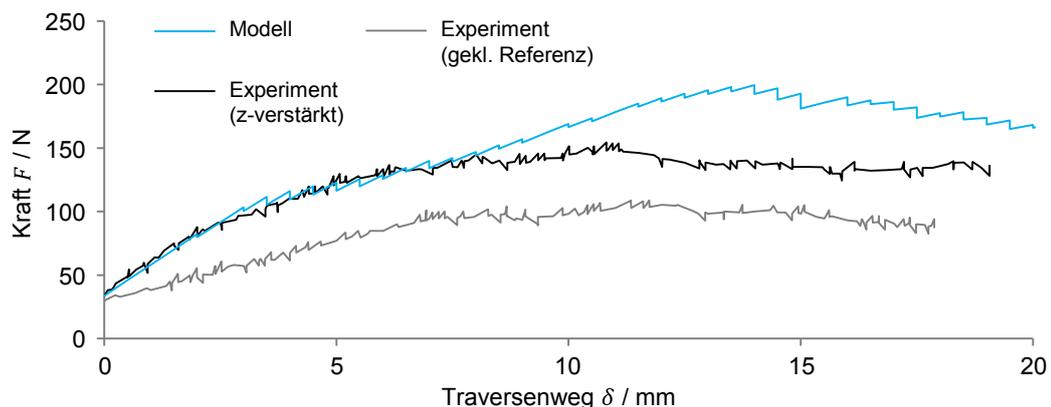


Abbildung 5-12: Analytische Lösung [217] in Anlehnung an [177,181] der Kraftreaktion einer metallisch z-verstärkten CFK-Verbindung unter Verwendung der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ für eine sandgestrahlte Edelstahloberfläche

Grundsätzlich ist der Ansatz zur Beschreibung der Kraftreaktion durch klassisches z-Pinning verstärkter Lamine offensichtlich übertragbar auf die hier beschriebene Verstärkungstechnologie. Zwei voneinander abzugrenzende Betrachtungen der Randbedingungen begründen die

mangelnde Deckungsgleichheit der Kurven einerseits und nicht unmittelbare Übertragbarkeit des Effekts der Oberflächenvorbehandlung auf die bruchmechanischen Untersuchungen zum anderen. Ab einer Rissöffnung von $\delta \geq 8$ mm weichen experimentell und analytisch ermittelte Daten von zuvor weitgehender Deckungsgleichheit ab und entwickeln quantitativ in ihren Verläufen eine signifikante Diskrepanz zueinander. Der analytischen Lösung sind Annahmen vorausgesetzt, denen das Fertigungskonzept der betrachteten metallisch z-verstärkten Prüfkörper nicht vollständig entspricht. So wird in der Modellbildung von symmetrischen Bedingungen bzgl. der Rissebene ausgegangen, die technologiebedingt nicht erfüllt, lediglich angenähert sein können. Es besteht der Zwang für den Riss auf einer Seite des Trägerblechs fortzuschreiten, sodass Steifigkeitsabweichungen entstehen, abgemildert durch die Integration von Ausgleichsblechen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dies impliziert eine an der Risspitze induzierte Schubspannungskomponente und führt zu einem eher konservativen Verlauf der experimentell bestimmten Kurve. Zudem stellen die als Eingangsgröße in der mechanischen Prüfung ermittelten Gesetzmäßigkeiten nach Abschnitt 4.3 einen axialen Auszug aus dem Laminat dar. Je weiter die Rissöffnung δ jedoch voranschreitet, umso größer ist aufgrund der Balkenkrümmung der durch Biegung der z-Verstärkung an ihrer Grenzfläche zum Polymer hervorgerufene Spannungsanteil. Lokale Spannungskonzentrationen führen so potentiell zu frühzeitigem Versagen der Adhäsion oder des das Metall umgebenden Polymers.

Neben der qualitativ zufriedenstellenden Darstellbarkeit der bruchmechanischen Eigenschaften, wirken weiterhin wesentliche, anhand der Auszugsversuche beschriebene Grenzflächenphänomene in der Prüfung auf Verbindungsebene. So korrelieren die aus den überlegenen Adhäsionseigenschaften resultierenden Steifigkeiten und Maximalkräfte nach der Laservorbehandlung mit den R-Kurvenverläufen der entsprechenden Serien. Mit zunehmendem Rissfortschritt, also steigendem Anteil von an z-Verstärkungen anliegender Rissöffnung $\geq 0,3$ mm (vgl. Abbildung 4-6) zeigt sich für die Edelstahlelemente ($\Delta a \geq 15$ mm) der Effekt der thermisch induzierten Eigenspannungen nach initialem Adhäsionsversagen. Sandgestrahlte Oberflächen erlauben hier einen weiteren Anstieg der Überbrückungskraft und führen auch durch ihre Makrorauigkeit zu höherer Energiefreisetzung für großen Rissfortschritt ($\Delta a \geq 20$ mm). Der Effekt des Laminatschwellens nach Feuchtigkeitsaufnahme ist für die beiden zur Diskussion gestellten Ebenen der mechanischen Prüfung in jeweils unterschiedlicher Ausprägung messbar. So ist der prozentuale Zuwachs des Delaminationswiderstands tendenziell gering für kleine Risslängen, steigt folgend auf sein Maximum und nähert sich regressiv seiner Asymptote an. Eine Korrelation zu dem Anstieg der Systemsteifigkeit einzelner in das Laminat integrierter z-Verstärkungen erschließt sich offensichtlich. Während zu Beginn des Rissfortschritts lediglich die Plastifizierung des Polymers wirkt, im Sinne der Erhöhung der Rissenergiefreisetzung [22,105,214], führt der Steifigkeitsanstieg für kleine am Verstärkungselement anliegende Rissöffnungen (Abschnitt (1), vgl. Abbildung 4-6) zu einer weiteren Erhöhung des relativen Anstiegs des Delaminationswiderstands. Der Maximalwert korreliert in Annäherung mit dem initialen Erreichen der Höchstzahl sich im ersten Abschnitt befindlicher z-Verstärkungen bei konsekutivem Fortschritt der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ der ersten Reihe an Verstärkungselementen in die folgenden Abschnitte. Absolut verbleibt diese Höchstzahl konstant, ihr Anteil an der Summe aller wirkenden z-Verstärkungen sinkt jedoch auf ein konstantes Verhältnis, entsprechend jener zuvor beschriebenen Entwicklung der relativen Erhöhung der Rissenergiefreisetzung. Einschränkend sei betont, dass eine unmittelbare Korrelation der bezogenen Änderungen mit den diskutierten Oberflächenvorbehandlungen bzw. den verwendeten Legierungen letztlich nicht zweifellos nachzuweisen ist. Das komplexe Zusammenspiel der oberflächenvorbehandlungsabhängigen Grenzflächenphänomene zwischen den Verstärkungselementen und dem sie umschließenden Polymer ist bereits in Abschnitt 5.4.2 erörtert. Grundsätzlich jedoch bleiben die beschriebenen Zusammenhänge hinsichtlich des Effekts der Feuchtigkeitsdiffusion in ihrer Gültigkeit davon unberührt. Zusammenfassend leistet Tabelle 5-3 eine qualitative Bewertung des Einflusses wesentlicher Charakteristika der trilinearen Gesetzmäßigkeit $F(\delta)$ auf die Energiefreisetzungsrates unter Rissöffnungsmodus I, in Abhängigkeit der im Versuchsprogramm variierten Parameter.

Tabelle 5-3: Vereinfachte, qualitative Bewertung der Einflussnahme der Charakteristika der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ auf die Energiefreisetzungsrates (senkrechter Auszug bzw. Rissöffnungsmodus I, vgl. Abbildung 5-11 a))

Parameter	Steifigkeit	Maximalkraft	Arbeit	Energiefreisetzungsrates
Auslagerung	++	+	+	++
Adhäsion / E-Modul ↑	+	+	+	+
Rauigkeit ↑	o	+	++	+
CTE ↓	+	++	+	++

In einer Gegenüberstellung des Versagensverhaltens metallischer z-Verstärkungen unter dominierender Schubbeanspruchung offenbaren sich Schwierigkeiten in der Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus der Belastung einzelner Verstärkungselemente (siehe Abbildung 4-17) auf Verbindungsebene (siehe Abbildung 4-31 a) vs. b)) mit dem Ziel einer analytischen Modellbildung. So lässt sich die funktionale Beziehung $F(\delta)$ gleichermaßen in die wesentlichen Abschnitte nach Formel (5.15) einteilen; die Kraftreaktion jedoch ist schlicht nicht repräsentativ für die ENF-Geometrie im Bereich kleiner Δa für fortgeschrittene Prüfdauer (Risspitze nahe $\Delta a = 20$ mm, vgl. Abschnitt 5.5.1).

Mit zunehmender Unterdrückung der vertikalen Rissöffnung ist eine Annäherung der R-Kurvenverläufe für die untersuchten Konfigurationen und somit eine Einschränkung des Effekts der Oberflächenvorbehandlung der z-Verstärkungen zu beobachten. Ausgenommen davon sind bzgl. der in Abbildung 4-16 gegenübergestellten Kennwerte Serien laserstrukturierter Titanverstärkungen, sowie nicht adhäsiv angebundener sauer gebeizter Edelstahlelemente. Im Bereich $\Delta a < 15$ mm scheint die Energieabsorption das verbindende Element darzustellen; dabei gilt es aus dem zuvor beschriebenen Zusammenhang zweierlei zu berücksichtigen. Einerseits erfahren lediglich die vorderen Reihen Rissöffnungen, die an jene aus der Betrachtung einzelner Verstärkungselemente heranreichen. Weiterhin ist die Kraftreaktion an dieser Position nicht durch die in Abbildung 5-9 bzw. Formel (5.15) beschriebene Gesetzmäßigkeit repräsentiert (s.o.). So ist aus der vorbehaltlichen Übertragbarkeit im Allgemeinen eine Einschränkung im Speziellen abzuleiten, auf den Vergleich des Einflusses der Oberflächenmorphologie und -chemie zwischen beiden Prüfebenen.

Nach vorheriger Auslagerung in feuchtwarmem Klima stellt sich gegenüber ihren Äquivalenten unter Rissöffnungsmodus I eine entgegen gerichtete Entwicklung ein, der relativen Änderung der Energiefreisetzungsrates für die z-verstärkten Verbindung unter dominierender Schubbeanspruchung (vgl. Abschnitt 5.5.2). Sie ist durch eine Annäherung von negativen Werten hin zu einer Abweichung von $1\% \leq \frac{G_{IIC} - G_{IIC,Ausl.}}{G_{IIC}} \leq 15\%$ (Titan, laserstrukturiert bzw. Edelstahl, mechanisch bestrahlt) zu beschreiben. Ihre Verläufe in Abhängigkeit der Risslänge teilen dabei keine einheitliche Entwicklung für die untersuchten Konfigurationen, die Beobachtungen für die Prüfungen bei vertikaler Rissöffnung nicht bestätigend. Wie bereits in Abschnitt 5.5.2 angedeutet, ist dieses Verhalten begründet durch die Kombination aus der Plastifizierung des Polymers und im Vergleich zu reiner Schubbeanspruchung aus verändertem Kraftfluss resultierenden höheren Spannungskonzentrationen zwischen ebendiesem und der z-Verstärkung für kleine Risslängen Δa . Sandgestrahlte Oberflächen führen für beide Legierungen zu nur geringen Änderungen von Kennwerten wie Steifigkeit oder Energieabsorption nach der Auslagerung und so weisen die entsprechenden Verbindungen für $\Delta a = 20$ mm den größten Abfall bzgl. ihrer lokalen Energiefreisetzung auf. Laserstrukturierte Verstärkungselemente hingegen zeigen eine Konservierung des Niveaus ihrer Pendanten ohne vorherige Konditionierung aufgrund ihrer bzgl. der Adhäsionseigenschaften Passivität gegenüber der grenzflächendominierten Feuchtigkeitsdiffusion. Eine eindeutige Bestimmung des verbindenden Elements aus Steifigkeit oder Energieabsorpti-

onspotential für die diskutierten Oberflächenvorbehandlungen ist jedoch nicht möglich. Vielmehr scheint in der Diskussion des Rissöffnungsmodus II eine Kombination beider Eigenschaften zu wirken, wie ein Vergleich jeweils hoher Werte für die eingetrennten Edelstahlverstärkungen mit dem großen Zuwachs an Delaminationswiderstand (HF/HNO₃, nicht adhäsiv mit Polymer verbunden) andeutet. Auch die laservorbehandelten Oberflächen stützen diese Annahme anhand der uneinheitlichen Entwicklung beider Kennwerte nach der Auslagerung in der Betrachtung einzelner in das Laminat integrierter z-Verstärkungen (vgl. Abbildung 4-22). Äquivalent zu Tabelle 5-3 ist Tabelle 5-4 eine qualitative Bewertung des Einflusses wesentlicher Charakteristika der trilinearen Gesetzmäßigkeit $F(\delta)$ auf die Energiefreisetzungsrates unter Rissöffnungsmodus II, in Abhängigkeit der im Versuchsprogramm variierten Parameter zu entnehmen.

Tabelle 5-4: Vereinfachte, qualitative Bewertung der Einflussnahme der Charakteristika der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ auf die Energiefreisetzungsrates (Auszug durch Scherung bzw. Rissöffnungsmodus II, vgl. Abbildung 5-11 b))

Parameter	Steifigkeit	Maximalkraft	Arbeit	Energiefreisetzungsrates
Auslagerung	++	+	+	++ (ohne vorh. Adhäsion)
Adhäsion / E-Modul ↑	++	o	o	+
Duktilität ↑	o	o	+	o
CTE ↓	++	o	o	+

In Abgrenzung schließlich zu früheren Untersuchungen an klassisch mit Kohlenstofffasern (z-Pinning [12,166]) oder durch Nähen mit Garnen [187] z-verstärkten Laminaten bzw. Verbindungen ist das signifikant höhere Energieabsorptionspotential der metallischen Verstärkungselemente unter Schubbeanspruchung gegen die größere Flächenträgheit ihres Querschnitts ersichtlich. Die Anisotropie konventionell zur z-Verstärkung verwendeter Werkstoffe drückt sich also in einer mit der Verstärkungsdichte konstant in Abhängigkeit stehender höherer Rissenergiefreisetzung unter Rissöffnungsmodus I aus. Hier diskutierte Ergebnisse legen offensichtlich ein dem entgegengesetztes Verhältnis dar von deutlich größerem Delaminationswiderstand unter Rissöffnungsmodus II.

Hinsichtlich des Effekts der Feuchtigkeitsabsorption durch das Laminat existieren Untersuchungen auf beiden Prüfebene für die Beanspruchung unter vertikaler Rissöffnung, Modus I [23]. Kongruent sind diese Beobachtungen mit jenen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, in der Übertragbarkeit der Sensitivität des Versagensverhaltens einzelner z-Verstärkungen auf die Delaminationseigenschaften der entsprechenden Verbindungen. Ohne in den Ausführungen präzise auf die Ursachen verringerter Anbindung der z-Pins (Kohlenstofffaser) an das sie umgebende Polymer einzugehen, wird der reduzierten maximalen Überbrückungskraft ein „Aufweichen“ der unmittelbar an der Grenzfläche liegenden Epoxidmatrix zugrunde gelegt. Dem folgt eine leichte, jedoch nicht signifikante Degradierung der Risszähigkeit des verstärkten Laminats, begründet durch den Effekt der Feuchtigkeitsdiffusion lediglich in dem linearen Abschnitt der trilinearen Gesetzmäßigkeit $F(\delta)$. Der Widerspruch zu den eingehend analysierten Erkenntnissen (s.o.) aus den Abschnitten 4.3.2 und 4.5.2 ist augenscheinlich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Metallische z-Verstärkungen ermöglichen die signifikante Erhöhung des Delaminationswiderstands von Kohlenstofffaserverbundverbindungen bzw. -laminaten unter den Rissöffnungsmoden I und II. Die vorliegende Arbeit zeigt sowohl das Verstärkungsmetall als auch die Oberflächenmorphologie und -chemie als in diesem Bezug determinierende Stellgrößen auf, jeweils in Abhängigkeit des vorliegenden Lastfalls und der klimatischen Umgebungsbedingungen.

Auf makroskopischer Ebene ist das Versagensverhalten der metallischen Verstärkungselemente unter orthogonalem Auszug aus dem Laminat deutlich abzugrenzen einerseits von jenem konventioneller, aus Kohlenstofffasern gefertigter Äquivalente. Primär erlauben die Werkstoffeigenschaften eine Differenzierung zwischen der bekannten trilinearen Gesetzmäßigkeit und der für die diskutierte Technologie ermittelten funktionalen Beziehung von $F(\delta)$. So verursacht das am Biegeradius induzierte Moment Spannungskonzentrationen und der gegenüber den Kohlenstofffaserverstärkungen geringere E-Modul der verwendeten Metalle führt zu einem frühzeitigen initialen Adhäsionsversagen mit einer konsekutiven Phase der plastischen Verformung. Bei vergleichbarer Oberflächenvorbehandlung ist dieser Effekt konsequent stärker ausgeprägt für die Titanlegierung, wird jedoch zum Teil kompensiert durch die geringeren thermisch induzierten Eigenspannungen zwischen z-Verstärkung und umgebenden Laminat. Diese entstehen während des Aushärtungsprozesses im Autoklav bzw. der angeschlossenen Abkühlung und begründen das grundsätzlich höhere Energieabsorptionspotential der Titanverstärkungen.

In der Bewertung des Versagensverhaltens anhand von in mikro- bis nanoskalierten Oberflächen resultierenden Vorbehandlungen der Verstärkungselemente erschließt sich weiterhin die Dualität zwischen Klebefestigkeit (Adhäsion) und Restfestigkeit (Reibung) bzgl. ausgewerteter Größen wie der anliegenden Kraft und der absorbierten Energie. Adhäsionseigenschaften stehen vorrangig in Abhängigkeit der Oberflächenchemie und -morphologie; Reibungsbehaftetes Ausgleiten der z-Verstärkungen aus dem Laminat tritt nach dem Adhäsionsversagen ein und korreliert mit der Größenordnung der induzierten Morphologie. Auf der Oberfläche sowohl der β -Legierung Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al als auch des Edelstahls X5CrNi18-10 wurde eine im Bereich < 100 nm strukturierte Oxidmorphologie nach der Nahinfrarotlaserbestrahlung nachgewiesen. Das Harz-/Klebstoffpolymer infiltriert während der Aushärtung die Kavitäten der Struktur und ermöglicht eine mechanisch adhäsive Verbindung. Chemische Adhäsion ist dabei gefördert durch Reinigungs- und Aktivierungseffekte, die nachweisbar sind auf der TiO_2 - bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Deckschicht. Reduzierte Kohlenstoff- und erhöhte Sauerstoffkonzentrationen deuten jeweils auf einen geringeren Kontaminierungsgrad bzw. eine aktivere Oberfläche hin. Gegenüber alternativen, nasschemischen Verfahren sind zudem signifikant höhere Anteile reaktiver Gruppen (OH-) an der Sauerstoffkonzentration als Hauptvalenzbindungspartner für die organischen OH-Gruppen des Polymers nachweisbar. Als nachteilig hingegen erweist sich die weitgehende Transparenz des Epoxidharzes für die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm. So ist nach dem Einkoppeln des Strahls in die oberste Faserlage eine Lösung der Anbindung der darüber liegenden Polymerschicht zu beobachten, mit der Folge eines reduzierten Widerstands gegen Rissöffnung in diesem Bereich und einer Kohlenstoffkontaminierung der Fügefläche. Nasschemisch mikroskalierte Oberflächen weisen eine höhere Rauigkeit auf und führen so potenziell zu größerer Energieabsorption nach dem initialen Adhäsionsversagen. Jedoch zeigen sich beide Verfahren, das saure (HF/HNO_3 , Edelstahl) und alkalische Beizen (Turco5578®, Titan) sensitiv gegenüber prozessbedingten Kontaminationen, darunter insbesondere Siliziumverbindungen in Form von Silikon. Die Strukturierung der Oberfläche durch Bestrahlen mit Korund erweist sich hinsichtlich der Oberflächenchemie schließlich als Kompromiss zu den untersuchten physikalischen und nasschemischen Alternativen. So resultieren unter Berücksichtigung der Struktur $> 1 \mu\text{m}$ in der Betrachtung einzelner in das Laminat integrierter metallischer z-Verstärkungen maximale Werte für die während des Auszugs dissipierte Energie.

Die Kraftreaktion der Prüfkörper unter dominierender Schubbelastung weist bzgl. dem Initial- und Maximalversagen sowie Plastifizierung und Energieabsorption zugrunde liegenden Mecha-

nismen Analogien auf. Da darüber hinaus der z-Verstärkungsauszug entgegen der Öffnung der Rissufer, also der Lasteinleitung verläuft, sind ebendiese Kennwerte im Wesentlichen aufgrund des beschränkten Freiheitsgrads in z-Richtung durch das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Metalle determiniert. So sinkt der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und der Geometrie der Verstärkungselemente und eine Nivellierung der funktionalen Beziehung $F(\delta)$ ist zu beobachten. Z-Verstärkungen mit Hinterschnittgeometrie erlauben bereits bei senkrechtem Auszug aus dem Laminat keine eindeutige Differenzierung zwischen der applizierten Oberflächenvorbehandlung. Unter Schubbeanspruchung der Prüfkörper zeigt sich zudem eine signifikant reduzierte Systemsteifigkeit, bedingt durch einen querschnittsinduzierten, ausgedehnten Bereich an Fehlstellen unterhalb des Hinterschnitts.

Mit der Konditionierung in feuchtwarmem Klima tritt Diffusion des Wassers bevorzugt entlang der Grenzfläche zwischen den Verstärkungselementen und dem Polymer ein. Im grenzflächen-nahen Bereich führt dies zu einer Ausdehnung des Epoxidharzes und konsequent zu einer Reduzierung der thermisch induzierten Eigenspannungen. Sowohl bei senkrechtem Auszug aus dem Laminat als auch unter Schubbelastung der Prüfkörper ist ein signifikanter Anstieg der Systemsteifigkeit diesem Schwelleffekt zuzuordnen. Während für den erstgenannten Lastfall dabei zumindest ein wirkender Adhäsionsmechanismus (bspw. mechanisch, chemisch) vorausgesetzt wird, zeigt sich unter Schubbeanspruchung aufgrund des in z-Richtung beschränkten Freiheitsgrads auch ohne nennenswert eingestellte Oberflächenmorphologie/-chemie ein Steifigkeitsanstieg im ersten, linearen Abschnitt der Beziehung $F(\delta)$. In der mikroskopischen Betrachtung der Versagensflächen schließlich stellen sich insbesondere die laserbestrahlten Oberflächen als beständig gegenüber Effekten wie der Konkurrenzadsorption heraus, mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

Mithilfe eines einfachen analytischen Ansatzes ist die ermittelte trilineare Gesetzmäßigkeit $F(\delta)$ qualitativ übertragbar auf das Delaminationsverhalten einer derartig z-verstärkten, rissbehafteten Kohlenstofffaserverbundklebung unter Beanspruchungsmodus I. Oberflächenanalytische Methoden und bruchmechanischen Untersuchungen erlauben dabei eine klare Differenzierung zwischen zwei Dimensionen mechanischer Verankerung in der Bandbreite von einer Milli- bis Nanoskalierung. Fertigungsprozessbedingt weisen sauer gebeizte Edelstahlverstärkungen keine Adhäsion zu dem umgebenden Polymer auf und so ist zweierlei nachweisbar. Einerseits führt die milliskalierte Verankerung durch die z-Verstärkungen zu einer erheblichen Energiefreisetzung in der Trennung sonst nicht verbundener Fügepartner. Darüber hinaus ist das Schwellen des Laminats zu belegen anhand eines signifikant erhöhten Delaminationswiderstands, der sich jenem der rein geklebten Referenzkonfiguration annähert. Mit zunehmendem Rissfortschritt und somit abnehmenden Anteil der sich in dem steifigkeitsdominierten Abschnitt (1) von $F(\delta)$ befindlichen Verstärkungselemente sinkt auch der Effekt der Feuchtigkeitsabsorption; der Steifigkeitszuwachs ist konsequent das beide Prüfebene verbindende Element.

Unter Rissbeanspruchungsmodus II ist die modellhafte Übertragung von der Betrachtung einzelner z-Verstärkungen auf die Verbindungsebene in dieser Form nicht möglich. Es liegen abweichende Freiheitsgrade während der Prüfung zu Grunde und so ist die Belastung an dem ENF-Balkenprüfkörper nur lokal repräsentiert unter Berücksichtigung des nach oben auslenkenden oberen Fügepartners. Dennoch bestehen die aufgestellten Korrelationen zwischen Werkstoffwahl und Rissenergiefreisetzung unter dominierender Schubbeanspruchung, äquivalent zu den Untersuchungen bei vertikaler Öffnung der Rissufer. Nach der Konditionierung in feuchtwarmem Klima zeichnen sich Risswiderstandskurven auf geringerem Niveau ab. Bei sonst unveränderten Randbedingungen liegen im Kraftfluss Spannungskonzentrationen am Biegeradius der Verstärkungselemente an, die eine Kraftreaktion anliegenden Epoxidharzes provoziert. Diese ist schließlich reduziert nach der Plastifizierung des Polymers durch die Absorption von Wasser.

Als wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ergeben sich Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung der Vorbehandlungsprozesse als auch der Eingrenzung des Anwendungsbereichs der diskutierten Technologie. Die laserinduzierte Nanostrukturierung der metallischen Oberflächen führt einerseits zu überlegenen Adhäsionseigenschaften und auf der Ebene z-verstärkter Kohlenstoffaserverbundverbindungen zur effektivsten Optimierung der Energiefreisetzung. Im Bereich nahe der Rissinitiierung jedoch drückt sich die Nachteilhaftigkeit des Verfahrens in dieser Anwendung aus. Eine Reproduzierbarkeit der Oberflächenchemie und -morphologie mit einem System größerer Wellenlänge ($3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 8 \mu\text{m}$) würde das Trennen der Verbindung zwischen der obersten Faserlage und dem darüber liegenden Epoxidgemisch im Stanzprofil des Verstärkungsblechs verhindern und den Delaminationswiderstand weiter erhöhen. In einem optimalen Szenario ist weiterhin eine integrierte Vorbehandlung sowohl des Metalls als auch des Polymers denkbar.

Die geringe Rissenergiefreisetzungsrates zu Beginn des Rissfortschritts noch unterhalb jener einer geklebten Referenz ist dessen ungeachtet eine grundlegende Schwachstelle von z-Verstärkungstechnologien [6]. Im Speziellen zeigt sich diese unter Beanspruchungsmodus I auch für die diskutierte Technologie des Blechstanzens und -biegens unabhängig der angewendeten Oberflächenvorbehandlung. Lufteinschlüsse und Harzkonzentrationen wirken potenziell rissinitiierend, ausgehend von der Fügefläche und insbesondere bei schwingender Belastung führt dies zu einer Beeinträchtigung der Lebensdauer der Verbindung. Da der vorgesehene Anwendungsbereich einer Flugzeugprimärstruktur Schwingungen ausgesetzt ist, gilt es ebensolche Fehlstellen durch Adaption des Integrationsprozesses der z-Verstärkungen in das Laminat zu vermeiden. Gegenüber Impactbelastungen hingegen weist die Technologie dieser Argumentation folgend eine deutlich geringere Sensitivität auf [218] und die Übertragung von bestehenden militärischen Anwendungen [219] auf schlagbelastete zivile Luftfahrtstrukturen ist zu diskutieren.

A. Anhang

A.a Betreute Studienarbeiten

Arbeit	Name	Titel der Arbeit	Hochschulbetreuer
Masterarbeit	M. Tiago v.Hafe Pérez Ferreira da Silva	Crack bridging of surface structured z-reinforcements in CFRP laminates	Prof. Dr. Pedro Ponces Camanho
Masterarbeit	Philipp Strobach	Oberflächenbehandlung von metallischen 3D- Verstärkungselementen für CFK-CFK-Klebeverbindungen nach dem Co-Bonding Verfah- ren	Prof. Dr.-Ing. Horst Baier

B. Literaturverzeichnis

- [1] Niu MCY. Composite Structures. Hong Kong: Conmitlit Press; 1996.
- [2] Airbus Operations GmbH. Interner Bericht; 2013.
- [3] Federal Aviation Administration. FAA regulations AC 20-107B 9/8/2009, 14 CFR part 23 (5). Washington, D.C. (US): FAA; 2009.
- [4] Kolesnikov B, Herbeck L, Fink A. CFRP/titanium hybrid material for improving composite bolted joints. *Composite Structures* 2008;83(4):368-380.
- [5] Hart-Smith LJ. Design and Analysis of bolted and riveted joints. In: Tong L, editor. Recent advances in structural joints and repairs for composite materials. Dordrecht (NL): Kluwer Academic Publishers; 2003, p. 211-254.
- [6] Mouritz AP. Review of z-pinned composite laminates. *Composites* 2007;38A(12):2383-2397.
- [7] Dransfield K, Baillie C, Mai YW. Improving the delamination resistance of CFRP by stitching – a review. *Composites Science and Technology* 1994;50(3):305-317.
- [8] Parkes PN, Butler R, Meyer J, de Oliveira A. Static strength of metal-composite joints with penetrative reinforcement. *Composite Structures* 2014;118:250-256.
- [9] Ucsnik S, Scheerer M, Zaremba S, Pahr DH. Experimental investigation of a novel hybrid metal-composite joining technology. *Composites* 2010;41A(3):369-374.
- [10] Furfari D, Pacchione M. Verfahren zum Anbinden eines Faserverbundbauteils an ein Strukturbauteil eines Luft- und Raumfahrzeuges und eine entsprechende Anordnung. Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt, Amtliches Kennzeichen 10 2009 047 671; Eintragung: 2009.
- [11] Nogueira AC. Investigation of a Damage Tolerant Joining Technology for Lightweight Structures. München (DE): Dr. Hut Verlag; 2014.
- [12] Cartié DDR. Effect of z-fibres™ on the delamination behaviour of carbon fibre / epoxy laminates. Dissertation. Cranfield (UK): Cranfield University Library; 2000.
- [13] Cartié DDR, Troulis M, Partridge IK. Delamination of Z-pinned carbon fibre reinforced laminates. *Composites Science and Technology* 2006;66(6):855-861.
- [14] Hojo M, Nakashima K, Kusaka T, Tanaka M, Adachi T, Fukuoka T, Ishibashi M. Mode I fatigue delamination of Z-anchor-reinforced CF/epoxy laminates. *International Journal of Fatigue* 2010;32(1):37-45.
- [15] Pingkarawat K, Mouritz AP. Improving the mode I delamination fatigue resistance of composites using z-pins. *Composites Science and Technology* 2014;92:70-76.
- [16] Dai S-C, Yan W, Liu H-Y, Mai Y-W. Experimental study on z-pin bridging law by pullout test. *Composites Science and Technology* 2004;64(16):2451-2457.
- [17] Cartié DDR, Cox BN, Fleck BN. Mechanisms of crack bridging by composite and metallic rods. *Composites* 2004;35A(11):1325-1336.
- [18] 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* 2004;39(1):1-49.
- [19] Mertens T. Untersuchung von selbstorganisierten anodischen Titanoxidschichten als Vorbehandlung für das strukturelle Kleben von Titanlegierungen. Aachen (DE): Shaker Verlag; 2013.

- [20] Broad R, French J, Sauer J. CLP new, effective, ecological surface pretreatment for highly durable adhesively bonded metal joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1999;19(2-3):193-198.
- [21] Kurtovic A. Laserinduzierte Nanostrukturierung von Titanoberflächen für das strukturelle Kleben – Einfluss auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und Adhäsionseigenschaften. Dissertation. Paderborn (DE): Universitätsbibliothek Paderborn; 2014.
- [22] Zhou J, Lucas JP. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy. *Composites Science and Technology* 1996;53:57-64.
- [23] Mouritz AP. Delamination properties of z-pinned composites in hot-wet environment. *Composites* 2013;52A:134-142.
- [24] Ehrenstein, GW. Faserverbund-Kunststoffe. München (DE) [u.a.]: Carl Hanser Verlag; 2006.
- [25] T800S Data Sheet. Santa Ana, CA (US): Toray Carbon Fibers America, Inc; 2015.
- [26] HexPly® M21 180°C (350°F) curing epoxy matrix: Product Data. Stamford, CT (US): Hexcel Corporation; 2015.
- [27] Bowen CR, Giddings P, Salo A, Kim HA. Modeling and characterization of piezoelectrically actuated bistable composites. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 2011;58(9),1737-1750.
- [28] Neitzel M, Mitschang P. Handbuch Verbundwerkstoffe. München (DE) [u.a.]: Carl Hanser Verlag; 2004.
- [29] Heißler H. Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik. In: Eyerer P, editor. *Kunststoffe und Elastomere in der Praxis*. Stuttgart (DE) [u.a.
- [30] Ochoa OO, Reedy JN. Finite element analysis of composite laminates, *Solid Mechanics and its Applications* 7. Dordrecht (NL): Kluwer Academic Publishers; 1992.
- [31] Miller AG, Lovell DT, Seferis JC. The evolution on an aerospace material: Influence of design, manufacturing and in-service performance. *Composite Structures* 1994;27(1-2):193-206.
- [32] Puck A. Festigkeitsanalyse von Faser-Matrix-Laminaten, Modelle für die Praxis. München (DE) [u.a.]: Carl Hanser Verlag; 1996.
- [33] Niederstadt G, Hermann AS, Rohwer K, Hanselka H, Hoffmann U, Block J Hillger W. Ökonomischer und ökologischer Leichtbau mit faserverstärkten Polymeren. Sindelfingen (DE): Expert-Verlag; 1997.
- [34] Kim RY. Experimental observation of free-edge delamination. In: Pagano NJ, editor. *Interlaminar response of composite materials*. New York, NY (US): Elsevier Science Publishers B.V.; 1989, p. 111-160.
- [35] Parisch H. A continuum-based shell theory for non-linear applications. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 1995;38(11):1855-1883.
- [36] Wang SS, Choi I. Boundary layer effects in composite laminates: Part I - Free edge singularities. *ASME Journal of Applied Mechanics* 1982;49(3):541-548.
- [37] Wang SS, Choi I. Boundary layer effects in composite laminates: Part II - Free edge solutions and basic characteristics. *ASME Journal of Applied Mechanics* 1982;49(3):549-560.
- [38] Blackman BRK, Williams JG. Impact and high rate testing of composites: An overview. In: Mota Soares CA, Mota Soares CM, Freitas MJ, editors. *Mechanics of Composite*

- Materials and Structures, Volume I. Tróia (PT): NATO Advanced Study Institute; 1998, p. 215-224.
- [39] Stiftinger MA. Semi-Analytical Finite Element Formulations for Layered Composite Shells with Consideration of Edge Effects. Düsseldorf (DE): VDI-Verlag; 1996.
- [40] Garg AC. Delamination – A damage mode in composite structures. *Engineering Fracture Mechanics* 1988;29(5):557-584.
- [41] Flemming M, Roth S. Faserverbundbau Eigenschaften: mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2003.
- [42] Shen C-H, Springer GS. Effects of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials. *Journal of Composite Materials* 1977;11(1):2-16.
- [43] Seyffert C. Untersuchungen zum Druckverhalten von CFK-Materialien aus hochfesten Fasern und Matrixsystemen mit hohen Temperatureinsatzgrenzen. Studienarbeit. Stuttgart (DE): Institut für Flugzeugbau, Universität Stuttgart; 1986.
- [44] Roth S, Seyffert C. Kurzqualifikation; Dornier GmbH Berichtsnummer SK50-1002/87; 1987.
- [45] Browning CE, Husman GE, Whitney JM. Moisture Effects in Epoxy Matrix Composites. In: Elliot SY, Berg CA, Mc Garry FJ, editors. *Composite Materials: Testing and Design (Fourth Conference)*, ASTM STP 617. West Conshohocken, PA (US): American Society for Testing and Materials; 1977, p. 481-496.
- [46] Hertz J. High Temperature Strength Degradation of Advanced Composites. *Space Shuttle Materials* 1970;3:9-16.
- [47] Browning CE, Whitney JM. The Effects of Moisture on the Properties of High Performance Structural Resins and Composites. *Fillers and Reinforcements for Plastics, Advances in Chemistry Series* 1974;134:137-148.
- [48] Peters M, Leyens C. Titan und Titanlegierungen. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2002.
- [49] Rendings KH. Titanium Products Used at AIRBUS. In: Lütjering G, Albrecht J, editors. *Science and Technology Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*. Hamburg (DE): Wiley-VCH; 2003, p. 2658-2666.
- [50] Leyens C, Peters M. Titanium and Titanium Alloys. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2002.
- [51] Vassel A. Microstructural Instabilities in Beta Titanium Alloys. In: Boyer RR et al, editors. *Beta Titanium Alloys in the 1990's*. Warrendale, PA (US): TMS; 1993, p. 173-185.
- [52] Ankem S, Seagle S. Heat Treatment of Metastable Beta Titanium Alloys. In: Boyer RR et al, editors. *Beta Titanium Alloys of the 1980's*. Warrendale, PA (US): TMS; 1984, p. 107-126.
- [53] Terlinde G, Fischer G. Beta-Titanlegierungen. In: Peters M, Leyens C, editors. *Titan und Titanlegierungen*. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2002, p. 139-161.
- [54] Furuhashi T, Maki T, Makino T. Microstructure control by thermomechanical processing in β -Ti-15-3 alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 2001;117(3):318-323.
- [55] Kawabe Y, Muneki S. Strengthening Capability of Beta Titanium Alloys. In: Eylon D et al, editors. *Beta Titanium Alloys of the 1990's*. Warrendale, PA (US): TMS; 1993, p. 187-197.
- [56] Zwicker U. Titan und Titanlegierungen. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 1974.

- [57] Leyens C. Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides. In: Leyens C, Peters, M, editors. Titanium and Titanium Alloys. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2005, p. 187-230.
- [58] Wahlbeck PG, Gilles PW. Reinvestigation of the Phase Diagram for the System Titanium–Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society* 1966;49(4):180-183.
- [59] Okamoto H. O-Ti (Oxygen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2011;32(5):473-474.
- [60] Podshivalova A, Karpov I. Thermodynamic analysis of the stability of titanium oxides in the TiO-TiO₂ range. *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Translation of Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)* 2007;52(7):1147-1150.
- [61] Winkler J. Titanium dioxide. Hannover (DE): Vincentz; 1977.
- [62] Ranade MR, Navrotsky A, Zhang HZ, Banfield JF, Elder SH, Zaban A, Borse PH, Kulkarni SK, Doran GS, Whitfield HJ. Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2002;99(2):6476-6481.
- [63] Hermann M, Boehm HP. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. II. Saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 1969;368(1-2):73-86.
- [64] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 2003;48(5-8):53-229.
- [65] Brady MP, Pint BA, Tortorelli PF, Wright IG, Hanrahan RJ. High-temperature oxidation and corrosion of intermetallics. In: Schütze M, editor. *Corrosion and Environmental Degradation of Materials*. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2000, p. 229-325.
- [66] Schutz RW. Environmental Behavior of Beta Titanium Alloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 1994;46(7):24-29.
- [67] Schulze G, Bargel HJ. Eisenwerkstoffe. In: Bargel HJ, Schulze G, editors. *Werkstoffkunde*. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2008, p. 143-270.
- [68] Ilschner B, Singer RF. *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik – Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2010.
- [69] Datenblatt: 1.4301. Witten (DE): Deutsche Edelstahlwerke GmbH; 2015.
- [70] Timetal® 15-3 data sheet. Exton, PA (US): Titanium Metals Corporation; 2000.
- [71] Engell HJ, Grabke HJ. Die Eigenschaften des Stahls in Abhängigkeit von Gefüge und chemischer Zusammensetzung – Chemische Eigenschaften. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, editor. *Werkstoffkunde Stahl*. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 1984, p. 434-483.
- [72] Boroske M, Kollek H, Vohwinkel F. Untersuchungen zum Kleben von rostfreiem Stahl. *Adhäsion* 1985;29(10):10-17.
- [73] Hanke G. Klebebinden – Fadenheften – Fadensiegeln. *Der Polygraph* 1992;45(13):24-26.
- [74] Habenicht G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2008.
- [75] Campbell FC, editor. *Joining – Understanding the Basics*. Materials Park, OH (US): ASM International; 2011.

- [76] Ebnesajjad S, editor. Handbook of Adhesives and Surface Preparation. Oxford (UK): Elsevier; 2011.
- [77] Brockmann W, Geiß PL, Klingen J, Schröder B. Klebtechnik. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2005.
- [78] Brockmann W, Geiß PL, Klingen J, Schröder KB. Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2012.
- [79] Ditchek BM, Breen KR, Sun TS, Venables JD, Brown SR. Bondability of Ti Adherends. 12th National SAMPE Technical Conference, Seattle, WA (US), October, 1980.
- [80] Giunta RK, Kander RG. Analysis of the Interphase of a Polyimide Bonded to Chromic Acid Anodized Ti-6Al-4V. The 23rd Annual Meeting of the Adhesion Society; 2000, p. 444-446.
- [81] Venables JD. Review: Adhesion and durability of metal-polymer bonds. Journal of Materials Science 1984;19(8):2431-2453.
- [82] Ditchek BM, Breen KR, Sun TS, Venables JD. Morphology and composition of titanium adherends prepared for adhesive bonding. 25th National SAMPE Symposium and Exhibition. San Diego, CA (US), May, 1980.
- [83] Liu J, Chaudhury MK, Berry DH, Seebergh JE, Osborne JH, Blohowiak KY. Effect of Surface Morphology on Crack Growth at a Sol-Gel Reinforced Epoxy/Aluminum Interface. The Journal of Adhesion 2006;82(5):487-516.
- [84] Pizzi A, Mittal KL. Handbook of adhesive technology, 2nd Edition. New York, NY (US): M. Dekker; 2003.
- [85] Kollek H, Zorll U. Reinigen und Vorbehandeln: Erfolgsgrundlage für Lackierprozesse. Hannover (DE): Vincentz; 1996.
- [86] Bikerman JJ. Causes of Poor Adhesion: Weak Boundary Layers. Industrial & Engineering Chemistry 1967;59(9):40-44.
- [87] Kinloch AJ. Durability of structural adhesives. London (UK): Applied Science Publishers; 1983.
- [88] Sharpe LH, Schonhorn H. Surface Energetics, Adhesion and Adhesive Joints. Advances in Chemistry 1964;43:189-201.
- [89] Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1805;95:65-87.
- [90] Dupré A. Théorie mécanique de la chaleur. Paris (FR): Gauthier-Villars; 1869.
- [91] de Bruyne NA, Houwink IR. Klebetechnik: die Adhäsion in Theorie und Praxis. Stuttgart (DE): Berliner Union; 1957.
- [92] Voyutskii S. Autohesion and adhesion of high polymers. Weinheim (DE): Wiley VCH; 1963.
- [93] Hara O. Curing Agents for Epoxy Resin. Three Bond Technical News 1990;32(20):1-10.
- [94] Comyn J, Brewis DM, Tredwell ST. Bonding of Aluminium Alloy with some Phenolic Adhesives and a Modified Epoxide Adhesive, and Strength Changes on Exposure to Moist Air at 50°C. The Journal of Adhesion 1987;21(1):59-78.
- [95] Gledhill RA, Kinloch AJ. Environmental Failure of Structural Adhesive Joints. The Journal of Adhesion 1974;6(4):315-330.

- [96] Parker BM. The Strength of Bonded Carbon Fibre Composite Joints Exposed to High Humidity. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1990;10(3):187-191.
- [97] Brockmann W. Über Haftvorgänge beim Metallkleben. *Adhäsion* 1969;13(9):335-342.
- [98] Kinloch AJ, Little MSG, Watts JF. The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints. *Acta Materialia* 2000;48(18-19):4543-4553.
- [99] Lewis BF, Bowser WM, Horn JL, Luu T, Weinberg WH. Inelastic electron tunneling spectroscopy of phenol and hydroquinone chemisorbed on alumina. *Journal of Vacuum Science and Technology* 1974;11(1):262-265.
- [100] Critchlow GW, Brewis DM. Review of surface pretreatments for titanium alloys. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 1995;15(3):161-172.
- [101] Molitor P, Barron V, Young T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2001;21(2):129-136.
- [102] Ditchek BM, Breen KR, Sun TS, Venables JD, Brown SR. Bondability of Ti Adherends. 12th National SAMPE Technical Conference. Seattle, WA (US), October, 1980.
- [103] Giunta RK, Kander RG. Analysis of the Interphase of a Polyimide Bonded to Chromic Acid Anodized Ti-6Al-4V. In Anderson GL, editor. *Proceedings of Adhesion Science for the 21st Century*. Myrtle Beach, SC (US): The Adhesion Society; 2000, p. 444-446.
- [104] Assefpour-Dezfuly M, Vlachos C, Andrews EH. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. *Journal of Materials Science* 1984;19(11):3626-3639.
- [105] Jurf RA, Vinson JR. Effect of moisture on the static and viscoelastic shear properties of epoxy adhesives. *Journal of Materials Science* 1985;20(8):2979-2989.
- [106] Cognard J. Blistering of Glass-Epoxy Amine Adhesive Joints in Water Vapour at High Pressure. An Indication of Interfacial Crumpling. *The Journal of Adhesion* 1994;47(1-3):83-93.
- [107] Schneberger GL. *Adhesives in manufacturing*, editor. New York, NY (US): M. Dekker; 1983.
- [108] Bascom WD. Water at the Interface. *The Journal of Adhesion* 1970;2(3):161-183.
- [109] Brockmann W. Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen. *Adhäsion* 1975;19:4-14.
- [110] Bikerman JJ. *The Science of Adhesive Joints*. New York, NY (US): Academic Press; 1986.
- [111] Hack HP. *Galvanic Corrosion: Overview*. ASTM STP 978. West Conshohocken, PA (US): American Society for Testing and Materials; 1988, p. 1-2.
- [112] Oldfield JW. *Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion*. In: Hack HP, editor. *Galvanic Corrosion*, ASTM STP 978. West Conshohocken, PA (US): American Society for Testing and Materials; 1988, p. 5-22.
- [113] Campbell FC, editor. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. Materials Park, OH (US): ASM International; 2008.
- [114] Hack HP. Evaluation of galvanic corrosion. *ASM Handbook* 1987;13:234-238.
- [115] Zaeh MF, Wiedenmann R. Laserunterstütztes Fräsen – Prozessuntersuchung zum laserunterstützten Fräsen von Titanlegierungen. *Werkstattstechnik online* 2011;101:482-486.

- [116] Both J. Tragfähigkeit von CFK-Metall-Laminaten unter mechanischer und thermischer Belastung. München (DE): Dr. Hut Verlag; 2014.
- [117] Schuermann H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2005.
- [118] Adams KH. Oberflächenvorbehandlung: Lackieren, Kleben, Emaillieren. Weinheim (DE): Wiley VCH; 2009.
- [119] Mahoon A, Cotter J. A New Highly Durable Titanium Surface Pretreatment For Adhesive Bonding. 10th National SAMPE Technical Conference. Kiamesha Lake, NY (US), October, 1978.
- [120] Hofmann H, Spindler J. Verfahren der Oberflächentechnik. München (DE): Carl Hanser Verlag; 2004.
- [121] Krammer C. Aluminium-Taschenbuch: Umformung von Aluminium-Werkstoffen, Gießen von Aluminium-Teilen, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Recycling und Ökologie. Düsseldorf (DE): Aluminium-Verlag; 1999.
- [122] Snogren RC. Handbook of surface preparation. New York, NY (US): Palmerton Publishing; 1974.
- [123] Birch JR, Burleigh TD. Oxides Formed on Titanium by Polishing, Etching, Anodizing, or Thermal Oxidizing. *Corrosion* 2000;56(12):1233-1241.
- [124] Covino BS, Scalera JV, Driscoll TJ, Carter JP. Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃/HF mixtures. *Metallurgical Transactions A* 1986;17(1):137-149.
- [125] Wegmann RF, Van Twisk J. Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding. Norwich, NY (US): William Andrew Publishing; 2012.
- [126] Allen KW. Adhesion 12. New York, NY (US) [u.a.]: Elsevier Applied Science; 1988.
- [127] Mertens T, Gammel FJ, Kolb M, Rohr O, Kotte L, Tschöcke S, Kaskel S, Krupp U. Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2012;34:46-54.
- [128] Grimes CA, Mor GK. TiO₂ nanotube arrays. Synthesis, properties, and applications. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2009.
- [129] Sobieszczyk S. Self-Organized Nanotubular Oxide Layers on Ti and Ti Alloys. *Advances in Materials Sciences* 2009;9(2):25-41.
- [130] Matz C. Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1988;8(1):17-24.
- [131] Matz C. Titanklebungen gezielt verbessert. *Adhäsion* 1987;31(11):21-27.
- [132] 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 and Adhesives* 2004;24(2):127-134.
- [133] Jahani HR, Moffat B, Mueller RE, Fumo D, Duley W, North T, Gu B. Excimerlaser surface modification of coated steel for enhancement of adhesive bonding. *Applied Surface Science* 1998;127-129:767-772.
- [134] Wong RCP, Hout AP, Kim JK, Yu TX. Improvement of adhesive bonding in aluminium alloys using a laser surface texturing process. *Journal of Materials Processing Technology* 1997;63(1-3):579-584.

- [135] Rechner R, Jansen I, Beyer E. Influence on the strength and aging resistance of aluminium joints by laser pre-treatment and surface modification. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2010;30(7):595-601.
- [136] Baburaj EG, Starikov D, Evans J, Shafeev GA, Bensaoula A. Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2007;27(4):268-276.
- [137] Zimmermann S, Specht U, Spieß L, Romanus H, Krischok S, Himmerlich M, Ihde J. Improved adhesion at titanium surfaces via laser-induced surface oxidation and roughening. *Materials Science and Engineering* 2012;558A:755-760.
- [138] Gross D, Seelig T. *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2011.
- [139] Richard HA, Sander M. *Ermüdungsrisse – Erkennen, sicher Beurteilen, vermeiden*. Wiesbaden (DE): Vieweg + Teubner; 2012.
- [140] Richard HA. *Grundlagen und Anwendungen der Bruchmechanik*. *Technische Mechanik* 1989;11(2):69-80.
- [141] Reese E. *Zur Anwendung des R-Kurven-Verfahrens der elastisch-plastischen Bruchmechanik auf Polymere*. München (DE): Herbert Utz Verlag Wissenschaft; 1996.
- [142] Hübner H, Jillek W. Subcritical crack extension and crack resistance in polycrystalline alumina. *Journal of Materials Science* 1977;12(1):117-125.
- [143] Rösler J, Harders H, Bäker M. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Wiesbaden (DE): Springer Vieweg; 2012.
- [144] Swain MV. R-curve behaviour in a polycrystalline alumina material. *Journal of Materials Science* 1986;5(12):1313-1315.
- [145] Williams JG. Introduction To Elastic-Plastic Fracture Mechanics. In: Moore DR, Pavan A, Williams JG, editors. *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford (UK): Elsevier; 2001, p. 119-122.
- [146] Grellmann W, Seidler S, editors. *Kunststoffprüfung*. München (DE): Carl Hanser Verlag; 2011.
- [147] Brunner A, Blackman BRK, Davies P. A status report on delamination resistance testing of polymer-matrix composites. *Engineering Fracture Mechanics* 2008;75(9):2779-2794.
- [148] Stelzer S, Pinter G, Brunner A. Comparison of Quasi-static and Cyclic Fatigue Delamination Resistance of Carbon Fiber Reinforced Polymer-matrix Laminates under Different Mode Loading. *Procedia Materials Science* 2014;3:1087-1097.
- [149] Greenhalgh ES. *Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites*. Cambridge (UK): Woodhead Publishing; 2009.
- [150] Kuna M. *Numerische Beanspruchungsanalyse von Rissen*. Wiesbaden (DE): Vieweg + Teubner; 2010.
- [151] Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1921;221A:163-198.
- [152] Irwin GR. Fracture. In: Flügge S, editor. *Handbuch der Physik*. Berlin (DE): Springer; 1958, p. 551-590.
- [153] Fiolka M. *Theorie und Numerik volumetrischer Schalenelemente zur Delaminationsanalyse von Faserverbundlaminaten*. Kassel (DE): Kassel University Press; 2008.

- [154] Broek D. Elementary engineering fracture mechanics. Leiden (NL): Martinus Nijhoff Publishers; 1986.
- [155] ASTM International Norm. ASTM D 5528: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken, PA (US): ASTM; 2013.
- [156] Irwin GR, Kies JA. Critical energy rate analysis of fracture strength. *Welding Journal* 1954;33:193-198.
- [157] Hashemi S, Kinloch AJ, Williams JG. Corrections Needed in Double Cantilever Beam Tests for Assessing the Interlaminar Failure of Fiber-composites. *Journal of Material Science Letters* 1989;8(2):125-129.
- [158] Airbus Industrie Test Method. AITM 1.0006: Carbon Fiber Reinforced Plastics Determination of interlaminar fracture toughness energy. Blagnac (FR): Airbus Industrie; 1994.
- [159] Davies P, Blackman BRK, Brunner AJ. Mode II Delamination. In: Moore DR, Pavan A, Williams JG, editors. *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. Oxford (UK): Elsevier; 2001, p. 307-335.
- [160] Tong L, Mouritz AP, Bannister MK. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*. Oxford (UK): Elsevier; 2002.
- [161] Barret DJ. The mechanics of z-fibre reinforcement. *Composite Structures* 1996;36:23-32.
- [162] Sweeting RD, Thomson RS. The effect of thermal mismatch on z-pinned laminate composite structures. *Composite Structures* 2004;66(1-4):189-195.
- [163] Chang P, Mouritz AP, Cox BN. Properties and failure mechanisms of z-pinned laminates in monotonic and cyclic tension. *Composites* 2006;37A(10):1501-1513.
- [164] Chang P, Mouritz AP, Cox BN. Flexural properties of z-pinned composite laminates. *Composite Science and Technology* 2007;38(2):224-251.
- [165] Mouritz AP. Compression properties of z-pinned composite materials. *Composites Science and Technology* 2007;67(15-16):3110-3120.
- [166] Freitas G, Magee C, Dardzinski P, Fusco T. Fibre insertion process for improved damage tolerance in aircraft laminates. *Journal of Advanced Materials* 1994;25:36-43.
- [167] Troulis M, Cartie DDR, Bartattoni L, Partridge IK. Z-pinned woven laminates: Interlaminar fracture results and pinning quality considerations. 6th international conference on deformation and fracture of composites, Manchester (UK), April, 2001.
- [168] Yan W, Liu H-Y, Mai Y-W. Mode II delamination toughness of z-pinned laminates. *Composites Science and Technology* 2004;64(13-14):1937-1945.
- [169] Massabò R, Cox BN. Concepts of bridged mode II delamination cracks. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1999;47(6):1265-1300.
- [170] Childress JJ, Freitas G. Z-direction pinning of composite laminates for increased survivability. AIAA Conference, Irvine, CA (US), February, 1992.
- [171] Pegorin F, Pingkarawat K, Mouritz AP. Comparative study of the mode I and mode II delamination fatigue properties of z-pinned aircraft composites. *Materials & Design* 2015;65:139-146.
- [172] Pegorin F, Pingkarawat K, Daynes S, Mouritz AP. Mode II interlaminar fatigue properties of z-pinned carbon fibre reinforced epoxy composites. *Composites* 2014;67A:8-15.

- [173] Rezai A, Cartié DDR, Partridge IK, Irving P, Aston T, Negre P, Langer J. Interlaminar damage resistance of z-fibre reinforced structural CFRP. ICCM-13 Conference, Beijing (CN), June, 2001.
- [174] Zhang X, Hounslow L, Grassi M. Improvement to low-velocity impact and compression-after-impact performance of z-fibre pinning. ICCM-14 Conference, San Diego, CA (US), July, 2003.
- [175] Stringer LG, Hiley MJ. Through-thickness reinforcement of composites: z-pinning, stitching and 3D weaving. ICCM-14 Conference. San Diego, CA (US), July, 2003.
- [176] Partridge IK, Cartié DDR, Troulis M, Grassi M, Zhang, X. Evaluating the mechanical effectiveness of z-pinning. 36th SAMPE Technical Conference, September, San Diego, CA (US), November, 2004.
- [177] Liu H-Y, Yan W. Z-pin bridging in composite delamination. In: Sridharan S, editor. Delamination behaviour of composites. Cambridge (UK): Woodhead Publishing; 2008, p. 674-704.
- [178] Cox BN. Snubbing effects in the pullout of a fibrous rod from a laminate. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* 2005;12(2):85-98.
- [179] Rugg KL, Cox BN, Massabò R. Mixed mode delamination of polymer composite laminates reinforced through the thickness by z-fibres. *Composites* 2002;33(2):177-190.
- [180] Cox BN. Mechanisms and models for delamination in the presence of through-thickness reinforcement. *Advanced Composite Letters* 1999;8:249-56.
- [181] Liu H-Y, Yan W, Mai Y-W. Z-fibre bridging force in composite delamination. In: Blackman BRK, Pavan A, Williams JG, editors. *Fracture of polymers, composites and adhesives II*. Amsterdam (NL): Elsevier; 2003, p. 491-502.
- [182] Cox HL. The Elasticity and Strength of Paper and Other Fibrous Materials. *British Journal of Applied Physics* 1952;3(3):72-79.
- [183] Dell'Anno G, Cartié DDR, Partridge IK, Rezai A. Exploring mechanical property balance in tufted carbon fibre/epoxy composites. *Composites* 2007;38(11):2366-2373.
- [184] Huang SL, Richey RJ, Deska EW. Cross reinforcement in a GR/EP laminate. Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers; 1978.
- [185] Morales A. Structural stitching of textile preforms. 22nd International SAMPE Technical Conference. Boston, MA (US), November, 1990.
- [186] Liu D. Delamination resistance in stitched and unstitched composite planes subjected to composite loading. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1990;9(1):59-69.
- [187] Ogo, Y. The effect of stitching on in-plane and interlaminar properties of carbon/epoxy fabric laminates. Masterarbeit. University of Delaware, Newark, DE (US), May 1987.
- [188] Shu D, Mai YW. Delamination buckling with bridging. *Composites Science and Technology* 1993;47(1):25-33.
- [189] Lee C, Liu D. Tensile strength of stitching joint in woven glass fabrics. *Journal of Engineering Materials and Technology* 1990;112(2):125-30.
- [190] Prichard JC, Hogg PJ. The role of impact damage in post-impacted compression testing. *Composites* 1990;21(6):503-511.
- [191] Pingkarawat K, Wang CH, Varley RJ, Mouritz AP. Effect of mendable polymer stitch density on the toughening and healing of delamination cracks in carbon-epoxy laminates. *Composites* 2013;50A:22-30.

- [192] Herwan J, Kondo A, Morooka S, Watanabe N. Effects of stitch density and stitch thread thickness on mode II delamination properties of Vectran stitched composites. *Plastics, Rubber and Composites* 2014;43(9):300-308.
- [193] Dow MB, Smith DL. Damage tolerant composite materials produced by stitching carbon fibres. 21st International SAMPE Technical Conference. Atlantic City, NJ (US), September, 1989.
- [194] Farley GL, Dickinson LC. Removal of surface loop from stitched composites can improve compression and compression-after-impact strengths. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1992;11(6):633-42.
- [195] Treiber JWG, Cartié DDR, Partridge IK. Determination of crack bridging laws in tufted composites. ICCM-17 Conference, Edinburgh, GB, July, 2009.
- [196] Ray BC. Temperature effect during humid ageing on interface of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloids and Interface Science* 2006;298:111-7.
- [197] Kootsookos A, Mouritz AP. Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites. *Composites Science and Technology* 2004;64:1503-1511.
- [198] Selzer R, Friedrich K. Influence of water up-take on interlaminar fracture properties of carbon fibre-reinforced polymer composites. *Journal of Material Science* 1995;30:334-338.
- [199] Asp LE. The effects of moisture and temperature on the interlaminar delamination toughness of a carbon/epoxy composite. *Composites Science and Technology* 1998;58:967-977.
- [200] Mouritz AP. Environmental durability of z-pinned carbon fibre-epoxy laminate exposed to water. *Composites Science and Technology* 2012;72(13):1568-1574.
- [201] Kurtovic A, Brandl E, Mertens T, Maier HJ. Laser induced surface nano-structuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2013;45:112-117.
- [202] Juergens M, Nogueira AC, Lang H, Hombergsmeier E, Drechsler K. Influence of an optimized 3D-reinforcement layout on the structural mechanics of co-bonded CFRP joints. ECCM16 Conference, Sevilla (ES), June, 2014.
- [203] Juergens M, Kurtovic A, Mertens T, Kolb M, Greitemeier D, Lang H, Hombergsmeier E, Drechsler K. Influence of surface treatment and design of 3D-reinforcements on delamination resistance & mechanical properties of CFRP/CFRP joints under static & fatigue loading. ICCM-20 Conference, Copenhagen (DK), July, 2015.
- [204] Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Berlin (DE) [u.a.]: Springer; 2010.
- [205] Shirley DA. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review* 1972;5B:4709-4714.
- [206] Moulder JF, Chastain J, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Chanhassen, MN (US): Physical Electronics, 1995.
- [207] Hartwig A, Stepanski H. Silizium – Das Chamäleon der Klebetechnik. Die Dosis macht das Gift. *Adhäsion* 2014;6:24-29.

- [208] Markatos DN, Tserpes KI, Rau E, Brune K, Pantelakis S. Degradation of Mode-I Fracture Toughness of CFRP Bonded Joints Due to Release Agent and Moisture Pre-Bond Contamination. *The Journal of Adhesion* 2014;90(2):156-173.
- [209] Hügel H, Graf T. *Laser in der Fertigung: Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. Wiesbaden (DE): Vieweg + Teubner; 2010.
- [210] Huntz AM, Reckmann A, Haut C, Sévérac C, Herbst M, Resende FCT, Sabioni ACS. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering* 2007;447A(1-2):266-276.
- [211] Langevoort JC, Sutherland I, Hanekamp LJ, Gellings PJ. On the oxide formation on stainless steels AISI 304 and incoloy 800H investigated with XPS. *Applied Surface Science* 1987;28(2):167-179.
- [212] Von Mises R. *Mechanik der festen Körper im plastisch-deformablen Zustand*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 1913;1913:582-592.
- [213] Scott P, Lees JM. Uptake swelling and thermal expansion of CFRP tendons. *Proceedings of Civil Engineers Structures and Buildings* 2009;162:263-273.
- [214] Fink A, Camanho P. Reinforcement of composite bolted joints by means of local metal hybridization. In: Camanho P, Tong L, editors. *Composite joints and connections: Principles, Modelling and Testing*. Cambridge (UK): Woodhead Publishing; 2011, p. 3-34.
- [215] Fischer F, Kreling S, Jäschke P, Frauenhofer M, Kracht D, Dilger K. Laser Surface Pre-Treatment of CFRP for Adhesive Bonding in Consideration of the Absorption Behaviour. *Journal of Adhesion* 2012;88(4-6):350-363.
- [216] Mertens T, Kollek H. On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2010;30(6):466-477.
- [217] Von Hafe Pérez Ferreira da Silva MT. Crack bridging of surface structured z-reinforcements in CFRP laminates. *Materarbeit* (betreut durch Michael Jürgens, Prof. P. Camanho). Porto (PT): Universidade do Porto; 2016.
- [218] Heimbs S, Juergens M, Breu C, Ganzenmüller G, Wolfrum J. Investigation and Improvement of Composite T-Joints with Metallic Arrow-Pin Reinforcement. XIII SEM International Congress and Exposition on Experimental and Applied Mechanics. Orlando, FL (US), June, 2016.
- [219] Anon LK. z-Pins strengthen the Super Hornet, save weight and cost. *The Integrator* 2001;3:1-2.