

Fakultät für Maschinenwesen  
Lehrstuhl für Zerstörungsfreie Prüfung

# **Zerstörungsfreie Prüfmethoden zur Oberflächencharakterisierung von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen**

Sebastian Markus Heckner

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Prof. Dr. Sonja Berensmeier  
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Große  
2. Hon.-Prof. Dr. Sebastian Eibl

Die Dissertation wurde am 15.05.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die promotionsführende Einrichtung Fakultät für Maschinenwesen am 24.07.2017  
angenommen.



## **Danksagung**

Mein Dank für die erfolgreiche Durchführung meiner Doktorarbeit gebührt in erster Linie meinen Doktorvätern Herrn Professor Große und Herrn Professor Eibl, die das Vorhaben erst ermöglichten. Diese haben mich nicht nur bei meiner fachlichen, sondern auch bei meiner persönlichen Weiterentwicklung gefördert.

Die Anfertigung der Doktorarbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit Airbus Group Innovations am Standort Ottobrunn. Aus diesem Grund möchte ich mich ebenfalls bei den Kollegen für deren Unterstützung bedanken. Zu Beginn der Doktorarbeit war die Zusammenarbeit mit Hr. Georg Wachinger ein wichtiger Startpunkt, um von den Erfahrungen im Bereich des strukturellen Klebens in der Luftfahrt zu lernen. Besonderer Dank gilt ebenso Hr. Helmut Oberpriller, der mir bei Fragestellungen aus dem Bereich der Chemie immer tatkräftig zur Seite stand und meine Thesen nüchtern beurteilte. Im Bereich der Messtechnik möchte ich mich bei Herrn Dr. Andreas Helwig bedanken, mit dem ich einen engen Austausch zur multivariaten Datenanalyse pflegte. Im Bereich der CFK-Materialien und der Klebetechnik konnte ich maßgeblich von den Erfahrungen von Herrn Thomas Meer lernen. Ebenso gebührt großer Dank für die fachliche Betreuung Hr. Dr. Matthias Geistbeck. Im Bereich der Oberflächenanalyse konnte ich von der langjährigen Erfahrung von Hr. Maximilian Kolb profitieren. Darüber hinaus möchte ich mich bei den vielzähligen weiteren Personen, die mir auf dem Weg zur Doktorarbeit geholfen haben, herzlich bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für deren Unterstützung bedanken.

## **Kurzfassung**

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden zur mobilen zerstörungsfreien Prüfung (ZfP) der Oberflächeneigenschaften von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) entwickelt. Dabei liegt der Fokus auf der Detektion von thermisch degradiertem CFK, der Feuchteaufnahme in das CFK-Laminat und der Verunreinigung der Oberfläche mit siloxanbasierten Trennmitteln.

Für diese Aufgabe werden in dieser Arbeit die Techniken FTIR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Laserdesorption gekoppelt mit einem Gaschromatograph-Ionenmobilitätsspektrometer (GC-IMS) hinsichtlich ihrer Aussagekraft untersucht. Dabei werden Proben mit definierten Oberflächeneigenschaften hergestellt und anschließend mit etablierten stationären Referenzmethoden charakterisiert. Da die Feuchteverteilung einer Probe aktuell nicht durch Referenzmethoden messbar ist, wird diese mit Hilfe eines Simulationsmodells berechnet.

Für alle vorstehend beschriebenen Messaufgaben wird eine geeignete Methodik entwickelt. Die thermische Degradation wird aussagekräftig von der FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Jedoch sind für die Messung die thermische Historie und die Oberflächenmorphologie entscheidend. Deshalb wird ein Algorithmus entwickelt, der diesen Sachverhalt entsprechend berücksichtigt und eine Quantifizierung der Schädigung ermöglicht.

Bei der Bestimmung der Feuchtekonzentration eines CFK-Bauteils mittels FTIR-Spektroskopie ist es lediglich möglich, die oberflächennahe Feuchtekonzentration zu erfassen. Aus diesem Grund wird eine Methodik entwickelt, die es zulässt, von der Feuchtekonzentration der Oberfläche auf die gesamte Feuchteaufnahme des Bauteils zu schließen.

Siloxanhaltige Trennmittelrückstände können in Konzentrationen, die während der Produktion in der Luftfahrtindustrie auftreten, mittels der RFA nachgewiesen werden.

### *Schlagwörter:*

Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK), Zerstörungsfreie Prüfung (ZfP), mobile Messtechnik, Klebetechnik, FTIR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Laserdesorption, Gaschromatograph-Ionenmobilitätsspektrometer (GC-IMS), thermische Degradation, Feuchteaufnahme, Trennmittelrückstände

## **Abstract**

This thesis addresses different methods for mobile nondestructive testing (NDT) of surface properties of carbon fibre reinforced polymers (CFRP). The focus is placed on the detection of thermally degraded CFRP, moisture uptake into CFRP laminates and surface contamination with siloxane based release agent residues.

For this purpose the techniques of FTIR spectroscopy, X-Ray fluorescence (XRF) and laser desorption coupled to a Gas Chromatograph-Ion Mobility Spectrometer (GC-IMS) are investigated in terms of their validity. Samples with defined surface properties are produced and characterised by established stationary reference methods. Moisture distribution inside a CFRP laminate is not measureable using a reference method so it is calculated using a simulation.

For all the measuring tasks described above, a suitable method has been developed. The thermal degradation is significantly detectable by FTIR spectroscopy. However, the thermal history and the surface morphology are crucial. Therefore an algorithm is developed which considers these circumstances and enables a quantification of the damage.

Determination of the moisture concentration in a CFRP part by FTIR spectroscopy is limited to areas near the surface. For this reason a method is developed which indicates the total moisture uptake from the surface moisture concentration.

Siloxane based release agent residues in amounts that typically occur during the production of aerospace parts can be determined by XRF.

### *Keywords:*

Carbon fiber reinforced polymer (CFRP), non-destructive testing (NDT), mobile measurement technology, adhesive bonding, FTIR-Spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), laser desorption, gas chromatograph-ion mobility spectrometer (GC-IMS), thermal degradation, moisture uptake, release agent residues

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>II</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Formelverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Thermische Degradation von CFK	4
2.2 Feuchtaufnahme in CFK	9
2.3 Kontamination von CFK mit Trennmitteln	12
2.4 Methodische Grundlagen	14
2.4.1 Zerstörungsfreie Prüftechnik	14
2.4.2 Grundlagen der Multivariaten Analyse	15
<b>3 Charakterisierung der verwendeten Analytik und der Strahlquellen</b>	<b>19</b>
3.1 FTIR-Spektroskopie	19
3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	21
3.3 Laserreinigung	22
3.4 Laserdesorption und Analyse in einem Gaschromatograph gekoppelt mit einem Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (GC-IMS)	24
3.5 Referenzanalytik	26
3.5.1 Thermogravimetrische-Analyse gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie (TGA-FTIR)	26
3.5.2 UV-VIS-NIR-Spektroskopie	26
3.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	27
3.5.4 Gravimetrische Bestimmung der Gewichtsveränderung	29
3.5.5 Profilometrie	29
3.5.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	30
3.5.7 Mikroskopie	31

3.6	Mechanische Prüfung	31
3.6.1	Scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit (ILSF)	31
3.6.2	Mode-1-Bruchzähigkeit einer Klebeverbindung	31
3.6.3	Klebefestigkeit ermittelt mit einem Zentrifugen-Test	33
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>36</b>
4.1	Verwendete CFK-Materialien und Hilfsmittel	36
4.2	Verwendete Klebstoffe	38
4.3	Probenkonditionierung und Versuchsdurchführung	38
4.3.1	Thermische Degradation von CFK	38
4.3.2	Feuchteaufnahme in CFK	40
4.3.3	Kontamination von CFK mit Trennmitteln	45
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Detektion von thermisch degradierten CFK</b>	<b>48</b>
5.1	Bewertung der Datenvorbehandlungsmethoden von FTIR-Spektren	48
5.2	Bewertung der Temperaturverteilung in einer ILSF-Probe während der thermischen Konditionierung in einem Umluftofen	51
5.3	Bewertung der ILSF und der Gewichtsveränderung von thermisch konditionierten Proben	52
5.4	Bewertung der FTIR-Spektren der unterschiedlichen Materialien und Szenarien	56
5.4.1	Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten und anschließend geschliffenen Oberflächen	57
5.4.2	Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten Proben	69
5.4.3	Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten Proben	73
5.5	Bestimmung des Einflusses des Oberflächenzustands auf die Vorhersage und dessen automatisierte Bestimmung	82
5.6	Bestimmung des Einflusses des CFK-Materials auf die Vorhersage und deren automatisierte Bestimmung	86
5.7	Zusammenführung der Algorithmen zur automatisierten Vorhersage des Materials, des Oberflächenzustands sowie der verbleibenden ILSF	88
5.8	Bewertung der Ergebnisse	89
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Bestimmung des Feuchtegehalts von CFK</b>	<b>91</b>
6.1	Bestimmung der Feuchtekonzentration an homogen gesättigten Proben	91
6.2	Bestimmung der Feuchtekonzentration an inhomogen gesättigten Proben	102
6.3	Simulation der Feuchteverteilung im CFK-Laminat	106
6.3.1	Bestimmung der Simulationsparameter	106
6.3.2	Simulation der Feuchteverteilung in homogen gesättigten Proben	109

6.3.3	Simulation der Feuchteverteilung der inhomogen gesättigten Proben	113
6.3.4	Simulation eines optimierten Messzyklus	115
6.4	Bewertung der Ergebnisse	122
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Detektion von Trennmitteln auf CFK</b>	<b>123</b>
7.1	Analyse der Verdampfungseigenschaften, der optischen Absorptionseigenschaften und einer kritischen Schichtdicke von siloxanhaltigem Trennmittel	123
7.2	Bestimmung der Laserparameter zur Reinigung der Oberfläche	130
7.2.1	Leistungsprofil	130
7.2.2	Bestimmung der Laserabtragsbreite und -tiefe	131
7.2.3	Bestimmung der Siloxan-Reinigungsleistung	133
7.2.4	Bestimmung der mechanischen Klebefestigkeit	134
7.3	Laserdesorption und Kopplung mit einem GC-IMS-Analysator	138
7.4	FTIR-Spektroskopie	147
7.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	151
7.6	Bewertung der Ergebnisse	152
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Vorschläge zur technischen Weiterentwicklung</b>	<b>154</b>
<b>9</b>	<b>Bewertung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>Anhang</b>		<b>158</b>
A.1	Ergänzungen zu den Grundlagen und Materialien	158
A.2	Zusammenfassung der Auswertungen zur thermischen Degradation der Materialien M21E, M18/1 und RTM6	164
A.3	Messdaten zur Bestimmung der Feuchte-Diffusionsparameter	178
A.4	Trennmitteldetektion auf CFK-Oberflächen	187
A.5	Im Rahmen der Dissertation entstandene Patentanmeldungen	188
A.6	Im Rahmen der Dissertation entstandene Veröffentlichungen	188
A.7	Im Rahmen der Dissertation betreute Studienarbeiten	189
<b>Abbildungsverzeichnis</b>		<b>190</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>		<b>200</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>204</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

8552	Vorimprägniertes Faser-Harzsystem HexPly 8552 von Hexcel
AS4C	HexTow AS4C Kohlenstofffaser von Hexcel
At.-%	Atomprozent
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
C	Kohlenstoff
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
D	Diffusionskoeffizient
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
DCB	Double Cantilever Beam (Doppelbalkenprobe)
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DR	Diffuse Reflexion
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie
EPC	Electronic Pneumatic Controller (Elektronischer Pneumatischer Controller)
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen
F	Fluor
FAR	Federal Aviation Regulations (US-Bundesluftfahrtregelungen)
FTIR	Fourier- Transformations-Infrarot-Spektroskopie
G1C	Interlaminar fracture toughness energy in mode I (Interlaminare Energiefreisetzungsratesrate Mode-1)
GC	Gaschromatograph
Gew.-%	Gewichtsprozent
IGC	Inverse-Gaschromatographie
ILSF	Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit
IM7	HexTow IM7 Kohlenstofffaser von Hexcel
IMA	HexTow IMA Kohlenstofffaser von Hexcel
IMS	Ionen-Mobilitäts-Spektrometer
IR	Infrarot
L3	Octamethyltrisiloxan
L5	Dodecamethylpentasiloxan

Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
M18/1	Vorimprägniertes Faser-Harzsystem HexPly M18/1 von Hexcel
M21E	Vorimprägniertes Faser-Harzsystem HexPly M21E von Hexcel
Marbocote	Marbocote 45 TRE ECO
MCT	Mercury-Cadmium-Tellurid
MLR	Multiple lineare Regression
O	Sauerstoff
OH	Hydroxylgruppe
OSEE	Optisch stimulierte Elektronen Emission
PC	Principal Component (Hauptkomponente)
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PLS	Partial Least Squares (Regression der partiellen kleinsten Quadrate)
PLS-DA	Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-Diskriminanzanalyse)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rF	Relative Luftfeuchte
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RMSE	Root Mean Square Error (Mittlere quadratische Abweichung)
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction (Mittlerer Fehler der Vorhersage)
RTM	Resin Transfer Moulding (Harzinjektionsverfahren)
RTM6	Bezeichnung für RTM-Infusionsharzsystem HexFlow RTM6 von Hexcel
SBS	Short Beam Shear
SHM	Structural Health Monitoring
Si	Silizium
SRB	Superlease Blue
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-FTIR	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie
VAP	Vacuum Assisted Process (Vakuum-Infusionsverfahren)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

## Formelverzeichnis

$\bar{M}_w$ [-]	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
$\bar{x}_j$ [-]	Mittelwert
$\hat{y}_i$ [-]	Vorhergesagter Wert
$G_{1c}$ [J/m <sup>2</sup> ]	Energiefreisetzungsrate
$\nabla$ [-]	Nabla
$A$ [mm <sup>2</sup> ]	Flächenintegral
$a, b$ [-]	Konstante
$A_K$ [mm <sup>2</sup> ]	Klebefläche
$b$ [mm]	Breite
$b_i$ [-]	Regressionskoeffizient
$c$ [%]	Feuchtekonzentration
$d$ [mm]	Differenz des Risses aus Endlänge und Anfangslänge
$D$ [mm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
$D_0$ [mm <sup>2</sup> /s]	Temperaturunabhängiger Diffusionskoeffizient
$D_f$ [mm]	Defokussierung
$D_x$ [mm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient in Dickenrichtung
$e, f$ [-]	Residuum
$E_A$ [J]	Aktivierungsenergie
$F$ [ml/min]	Trägergasfluss
$f_r$ [kHz]	Repetitionsrate
$F_R$ [N]	Maximale Kraft im Augenblick des Versagens
$F_z$ [N]	Zugkraft
$h$ [mm]	Höhe
$j$ [-]	James-Martin Korrekturfaktor
$m$ [g]	Masse
$M_\infty$ [g]	Maximal erreichbare Gewichtszunahme
$M_d$ [Gew.-%]	Trockengewicht
$M_i$ [g]	Gewichtszunahme zum Zeitpunkt $i$
$M_m$ [Gew.-%]	Maximales Sättigungsgewicht
$M_t$ [Gew.-%]	Feuchteaufnahme zum Zeitpunkt $t$
$M_w$ [Gew.-%]	Gewicht nach Feuchteaufnahme

$n_p$ [-]	Anzahl der Proben
$r$ [mm]	Radius
$R^2$ [-]	Bestimmtheitsmaß
$s_j$ [-]	Standardabweichung
$T$ [K]	Absolute Temperatur
$t$ [s]	Zeit
$T_g$ [°C]	Glasübergangstemperatur
$V_{\text{erklärt}}$ [-]	Erklärte Varianz
$v_s$ [mm/s]	Scangeschwindigkeit
$V_{\text{verbleibend}}$ [-]	Verbleibende Varianz
$w$ [μm]	Bahnabstand
$w_i$ [-]	Gewichtung der Probe
$x_i$ [-]	Variablen
$y_i$ [-]	Gemessener Wert
$\delta$ [-]	Delta
$\sigma$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Klebefestigkeit
$\omega$ [rad/s]	Winkelgeschwindigkeit

## **1 Einleitung und Zielsetzung**

Aufgrund der Globalisierung und der positiven wirtschaftlichen Entwicklung von Schwellenländern hat sich die Nachfrage nach Flugreisen und Güterlufttransporten in den vergangenen 20 Jahren in Deutschland und der Welt mehr als verdoppelt [1]. Die Nachfrage reißt auch im kommenden Jahrzehnt laut Prognosen großer Flugzeug- und Triebwerkhersteller nicht ab. Somit rechnet Airbus für die globale Gesamtflotte mit einem Anstieg im Zeitraum von 2012 bis 2031 um 110 % auf insgesamt 32.550 Flugzeuge [2].

Im Jahr 2005 betrug der CO<sub>2</sub>-Ausstoß des Luftverkehrs am Gesamtausstoß bereits 2,5 %. Mit einer steigenden Zunahme des Flugverkehrs ist neben erhöhter Lärmbelästigung auch von einem erhöhten Schadstoffausstoß auszugehen. Um die Belastungen für Mensch und Umwelt trotz der steigenden Nachfrage zu begrenzen, formulierte die Bundesregierung in ihrer Luftfahrtstrategie ehrgeizige Ziele. Demnach sollen bis zum Jahr 2050 die CO<sub>2</sub>-Emissionen, bezogen auf das Jahr 2000, um 75 % gesenkt werden. Zur Erreichung dieses Ziels und zur Erhaltung der Stellung der europäischen Luftfahrtindustrie, sind in den kommenden Jahren erhebliche Anstrengungen in Forschung und Technologieentwicklung nötig [2].

Ein wesentlicher Beitrag kann durch die Verbesserung von Zellen und Triebwerken erreicht werden. Diese stehen deshalb im Mittelpunkt zukünftiger Entwicklungen. Besonderes Potenzial in der Verbesserung der Zellen liegt dabei im Leichtbau. Dies wird durch die Verwendung neuer Materialien, wie kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe (CFK), möglich. Dieser Werkstoff zeichnet sich durch ein hervorragendes Leistungsgewicht aus, wodurch enorme Gewichtseinsparungen möglich sind [3-5]. Dies wirkt sich positiv auf den Treibstoffverbrauch und den Schadstoffausstoß aus. Aus diesem Grunde wurden in den vergangenen 30 Jahren zunehmend Werkstoffe aus Aluminium durch CFK ersetzt. So besitzt ein modernes Passagierflugzeug wie die A350 von Airbus bereits über 50 Gewichtsprozent CFK-Bauteile [6].

Die derzeit gängige Verbindungstechnik für CFK-Strukturbauteile ist das Nieten oder Bolzen. Diese Techniken sind über Jahrzehnte erprobt, gelten als sicher und entsprechen den besonders hohen Sicherheitsanforderungen in der Luftfahrt. Jedoch sind mit der genannten Verbindungstechnik auch Nachteile, wie die sehr hohen Stückkosten der Passbolzen sowie die sehr kostenintensive Montage mit aufwändigem Bohren und Setzen, verbunden. Zusätzlich werden beim Bohren Faserverläufe durchtrennt, was zu einer Schwächung des Materials führt. Diese Schwächung wird durch eine stärkere Ausführung der Fügeteile kompensiert, hierdurch entsteht aber zusätzliches Gewicht. Das durch Bolzen und Nieten verursachte Mehrgewicht an einer Flugzeugstruktur kann insgesamt bis zu 7 % betragen [7]. Pro eingespartem Kilogramm Gewicht können die Betriebskosten um ca. 150 Euro im Jahr reduziert werden. Daraus ergibt sich eine erhebliche Steigerung der Kosteneffizienz [8].

Eine materialgerechte Verbindungstechnik, bei der keine Trennung des Faserverlaufs stattfindet, ist das Kleben [9]. Klebeverbindungen werden bereits zur Fertigung oder Reparatur von CFK-Strukturen eingesetzt. Diese Verbindungen müssen aber anschließend redundant über Bolzen- und Nietverbindungen abgesichert werden, da aktuell reine Klebungen für Strukturbauteile in der Luftfahrt nicht zugelassen sind [10].

Eine kritische Größe des Klebprozesses ist der Zustand der Oberfläche. Ist die Oberfläche durch eine Kontamination verunreinigt (beispielsweise diffundierte Feuchte oder Trennmittelreste) oder liegt eine thermische Degradation vor, wird die Haftung verringert, was eine Abnahme der Klebefestigkeit zur Folge hat. Derzeit gibt es keine verlässlichen zerstörungsfreien Prüfmethoden (ZfP), um den Oberflächenzustand qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Ziel der Arbeit ist es, mit Hilfe mobiler zerstörungsfreier Prüftechniken, diese Lücke zu schließen. Dabei liegt der Fokus auf der Detektion von thermischen Degradationen, der Feuchtaufnahme in das CFK-Laminat und siloxanbasierten Trennmittelresten.

**Thermisch degradierte** CFK-Bauteile können durch Überhitzung im Autoklav entstehen aber auch durch Hitzeeinwirkung während des Bauteillebens bedingt sein. Um thermisch degradierte Bereiche an Neuteilen zu identifizieren oder nach dem Abtragen von schadhafte Stellen eines Bauteils dessen Zustand zu erfassen, ist eine zerstörungsfreie Prüftechnik notwendig.

Ein weiteres Problem ist die Affinität von CFK-Materialien, **Feuchte** aus der Umgebung aufzunehmen. Dies führt bei Klebeverbindungen zu einer Erniedrigung der erreichbaren Festigkeit.

In der Fertigung von CFK-Bauteilen werden **Formtrennmittel** als Hilfsstoffe eingesetzt. Die Trennmittel erleichtern die Entformung, damit Schädigungen am Bauteil verhindert werden. Diese Hilfsstoffe verbleiben teilweise auf der CFK-Oberfläche und verhindern beim Kleben eine vollständige Anbindung an die Oberfläche.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Eignung der FTIR-Spektroskopie als ZfP-Methode für die Detektion einer thermischen Degradation, der Feuchtaufnahme und siloxanbasierten Trennmittelresten untersucht. Eine besondere Anforderung stellt hierbei die Datenverarbeitung, welche den Einsatz von multivariaten Datenanalysen erforderlich macht.

Für die Detektion von Trennmitteln werden neben der FTIR-Spektroskopie, die Röntgenfluoreszenzspektroskopie und die Laserdesorption gekoppelt mit einem GC-IMS-Analysator, hinsichtlich ihrer Eignung untersucht.

Für die Erprobung der unterschiedlichen Techniken sind Proben mit einem definierten Oberflächenzustand erforderlich. Die Herstellung von homogen kontaminierten Proben ist dabei eine wesentliche Herausforderung und wird ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Mit den genannten Techniken werden Methoden entwickelt, die neben der Prozesskontrolle beim Kleben von Neubauteilen auch für Reparaturanwendungen geeignet sind. Damit wird zur Klärung der Schadensursache ein wesentlicher Beitrag geleistet und auch für die schnellstmögliche Wiederherstellung der Einsatzbereitschaft von Luftfahrzeugen Sorge getragen.

## **2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen**

### **2.1 Thermische Degradation von CFK**

Aus der Literatur ist hinreichend bekannt, dass es bei Überhitzung von CFK-Bauteilen zu Degradationserscheinungen kommt [11-30].

Die während der Degradation stattfindenden Vorgänge sind sehr komplex und haben unterschiedliche Auswirkungen auf die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des CFK. Auf diese wird nachfolgend eingegangen.

In dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) wird anhand von epoxidharzbasierten CFK-Laminaten und Reinharzproben festgestellt, dass die thermische Degradation von einer Veränderung der molekularen Beweglichkeit begleitet wird. Die Glasübergangstemperatur nimmt während der Lagerung bei 210 °C zunächst zu, bis nach ca. 100 h ein Maximum erreicht wird, um anschließend nach 1000 h unter den Ausgangswert zu fallen [14]. Leveque führt das auf Kettenbrüche zurück [14]. Ebenso wird gezeigt, dass sich die Kriechdehnung qualitativ vergleichbar verhält. Es ist zunächst ein Anstieg und anschließend ein Abfall zu beobachten [14].

Allgemein kann mit Erhöhung der thermischen Last eine Versprödung des Materials beobachtet werden [14]. Dies kann auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden. In der Anwesenheit von Sauerstoff entsteht während der thermischen Belastung eine oxidierte Oberflächenschicht [31]. Das geht einher mit Kettenbrüchen und dem Ausgasen von leichtflüchtigen Verbindungen aus dem Material, was sich in einer Abnahme des Gewichts, Zunahme der Dichte und in Schwund auswirkt [31-33]. Die oxidierte Randschicht verhält sich steifer und spröder als das Bulkmaterial. Dies führt zu einem Steifigkeitssprung und begünstigt eine Rissinitiierung. Darüber hinaus führt die oxidierte Randschicht zu einer Abnahme des Volumens in diesem Bereich, welche mit der Bildung von inneren Spannungen verbunden ist [34]. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Faser- und Matrix-Material führen zu weiteren Spannungen in der Randschicht [14, 35]. Eine Simulation dieser Einflüsse ergibt signifikante Steigerungen der mechanischen Spannungen an der Interphase zwischen Faser und Matrix [33, 36, 37].

Ist ein Riss entstanden, nimmt die Oxidation der Randschicht zu. Der Riss öffnet neue Diffusionswege in das Innere des Materials. Dies bewirkt eine Zunahme der Oxidationsschicht. Die Überlagerung der verschiedenen Effekte führt letztlich zu weiteren Schädigungen über Delamination bis hin zum Versagen des CFK-Laminats [14].

Durch zyklische thermische Last, wie sie in der Luftfahrt beispielsweise bei Start und Landung von Flugzeugen auftritt, wird eine Beschleunigung der Degradationserscheinungen verursacht. Durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der oxidierten Randschicht im Vergleich zum Kernmaterial entstehen neue Risse, welche wieder neue Diffusionswege für Sauerstoff eröffnen [38]. Darüber hinaus besitzt auch die Atmosphäre, in der die

thermische Konditionierung erfolgt, einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von Rissen. Im Vergleich zu einer Stickstoffumgebung ist bei einer Sauerstoffumgebung die Anzahl an Rissen um den Faktor 20 erhöht [39].

Ebenfalls beeinflusst der Druck die Degradation, da durch erhöhten Druck mehr Sauerstoffteilchen für die oxidative Reaktion zur Verfügung stehen [15]. Die beschleunigte Degradation durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur wird bei mehreren Autoren benutzt, um eine beschleunigte Alterung für wissenschaftliche Untersuchungen zu erreichen [15, 24].

Die Orientierung der Faserlage an thermisch degradierten Bauteilen zu den freien Kanten hat ebenfalls Einfluss auf die Rissbildung. So wird gezeigt, dass mit der Ausrichtung in einem  $\pm 45^\circ$  Winkel zur freien Oberfläche die Entstehung von Rissen im Vergleich zu einer  $90^\circ$  Ausrichtung signifikant reduziert wird [40].

Die ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge haben auf die mechanischen Eigenschaften, je nach Belastung, unterschiedlich starke Auswirkungen.

In Zugversuchen kann nachgewiesen werden, dass bei Belastungen in Faserrichtung, unter Berücksichtigung einer moderaten thermischen Degradation, keine nennenswerten Veränderungen des Zugmoduls gemessen werden [32]. Bei einer Faserorientierung von  $\pm 45^\circ$  ändert sich das Verhalten. Die Degradation der Matrix wird durch die Abnahme der Faser-Matrix Bindung deutlich. Jedoch wird unter  $\pm 45^\circ$  zunächst bei kürzeren Konditionierungszeiten eine Zunahme des Zugmoduls gemessen. Dies könnte eventuell in Zusammenhang mit einer Zunahme der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) stehen, wie Leveque [14] berichtet.

Als Konsequenz der veränderten Materialeigenschaften durch eine thermische Degradation wird in mehreren Veröffentlichungen eine Veränderung der Struktureigenschaften angesprochen. Beispielsweise wird von Einflüssen auf die Kerbdruckfestigkeit (open hole compression strength), die interlaminare Energiefreisetzungsraten ( $G1C$ ,  $G2C$ ) und die Restdruckfestigkeit nach Schlagbeanspruchung (compression after impact) berichtet [16, 20]. Darüber hinaus ist eine Abnahme der Strukturfestigkeit für gewebte CFK-Bauteile belegt [35].

Die thermische Degradation eines Bauteils zählt gemäß DIN EN 50035 zu einem chemischen Alterungsvorgang, bei dem die Molekülstruktur verändert wird [41]. Dabei wird unter anderem zwischen einem rein thermischen Altern bei hoher Temperatur in inerter Umgebung und einem thermo-oxidativen Altern bei zusätzlicher Anwesenheit von Sauerstoff unterschieden [41].

Eine thermische Degradation von Luftfahrtbauteilen kann generell bei der Fertigung, dem Betrieb und der Reparatur erfolgen.

Bei der Herstellung von großflächigen Bauteilen können fertigungsbedingt Temperaturgradienten entstehen, die eine lokale Überhitzung des Bauteils zur Folge haben. Während der Fertigung von CFK-Bauteilen in der Luftfahrt wird in allen Fertigungsverfahren die Aushärtung

mit Unterdruck vorgenommen. Beispielsweise wird bei einer Aushärtung in einem Autoklaven der Autoklav selbst mit Überdruck betrieben, jedoch das Bauteil unter einem Vakuumsack mit Unterdruck gehärtet. Dementsprechend ist bei diesem Szenario eine verringerte Menge an Luftsauerstoff in direktem Kontakt zur Oberfläche.

Während des Betriebs eines Luftfahrzeugs besteht die Gefahr der Überhitzung von Bauteilen. Hauptsächlich sind dies Bauteile im Bereich des Abgasstrahls. Darüber hinaus muss die generelle Gefahr von Blitzschlägen in die Struktur einkalkuliert werden. Im Betrieb eines Luftfahrzeugs ist das CFK-Material durch eine Lackierung von äußeren Einflüssen geschützt und somit wahrscheinlich einer geringen oxidativen Schädigung ausgesetzt. Hierzu fehlen zum aktuellen Zeitpunkt Untersuchungen. Mittels der FTIR-Spektroskopie kann der Zustand des Harzes unter der Lackschicht nicht gemessen werden, da der IR-Strahl bereits an dem Lack absorbiert wird und somit nur ein Spektrum der Lackschicht aufgenommen wird. Eine Kalibrierung auf die Degradation des Lacksystems ist sehr aufwendig, da vermutlich für jedes unterschiedliche Lacksystem eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden müsste. Zudem steht nicht fest, ob der Degradationszustand des Lackes dem des Bauteils entspricht. In diesem Anwendungsfall besteht eine pragmatische Lösung im mechanischen Entfernen des Lackes durch Abschleifen.

Liegt ein thermischer Schaden vor, so muss für die Reparatur von CFK-Bauteilen zunächst der Schadensbereich genau identifiziert werden. Bei der Reparatur von CFK-Bauteilen werden Schäftungen in das Bauteil eingebracht und anschließend wieder mit CFK-Material aufgebaut. Bei diesem Vorgang wird zunächst die zu bearbeitende Oberfläche abgeschliffen. Durch den Schleifvorgang werden die obersten Harzschichten abgetragen. Dies ist der Bereich, der hauptsächlich von Oxidation betroffen ist.

Mit der FTIR-Spektroskopie wird die molekulare Zusammensetzung qualitativ sowie auch quantitativ gemessen. Das Faser-/Matrixverhältnis beeinflusst das FTIR-Spektrum sowie Veränderungen der chemischen Struktur durch die thermische Degradation. Abbildung 2.1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Szenarien mit deren charakteristischen Oberflächeneigenschaften.

Zunächst besteht ein Unterschied in der Höhe der Bedeckung der äußersten C-Fasern mit Harz. Diese Harzdeckschicht entsteht während der Aushärtung von Bauteilen, da der anliegende Unterdruck das Harz aus den Fasern zieht und zu einer Anreicherung des Harzes über den C-Fasern führt. Die thermisch-oxidative und die rein thermische Degradation werden an Proben mit einer Harzdeckschicht über der letzten Faserlage durchgeführt, während an den geschliffenen Oberflächen die Harzdeckschicht entfernt wird.

Des Weiteren wird der Einfluss der Anwesenheit von Sauerstoff während der thermischen Degradation untersucht indem die Degradation mit Zugang und eingeschränktem Zugang von Sauerstoff an die Oberfläche durchgeführt wird. Der verminderte Zugang von Sauerstoff stellt

dabei eine Aushärtung im Autoklaven dar. An den geschliffenen Oberflächen, wie sie im Reparaturfall entstehen, wird die sauerstoffreiche Harzdeckschicht durch den Schleifprozess entfernt.

Obwohl die rein thermisch-oxidative Degradation in der Realität nicht an Luftfahrtbauteilen vorkommt, wird diese untersucht, um festzustellen, wie groß der Einfluss der Oxidation auf das Regressionsergebnis ist. Dabei ist zu klären, ob es möglich ist, Auswertemodelle kalibriert an thermisch-oxidativ degradierten Proben auf lediglich thermisch degradierte Proben anzuwenden. Dies würde eine Vereinfachung für den Kalibrieraufwand darstellen, da die Probenpräparation mit einem geringeren Aufwand verbunden ist.

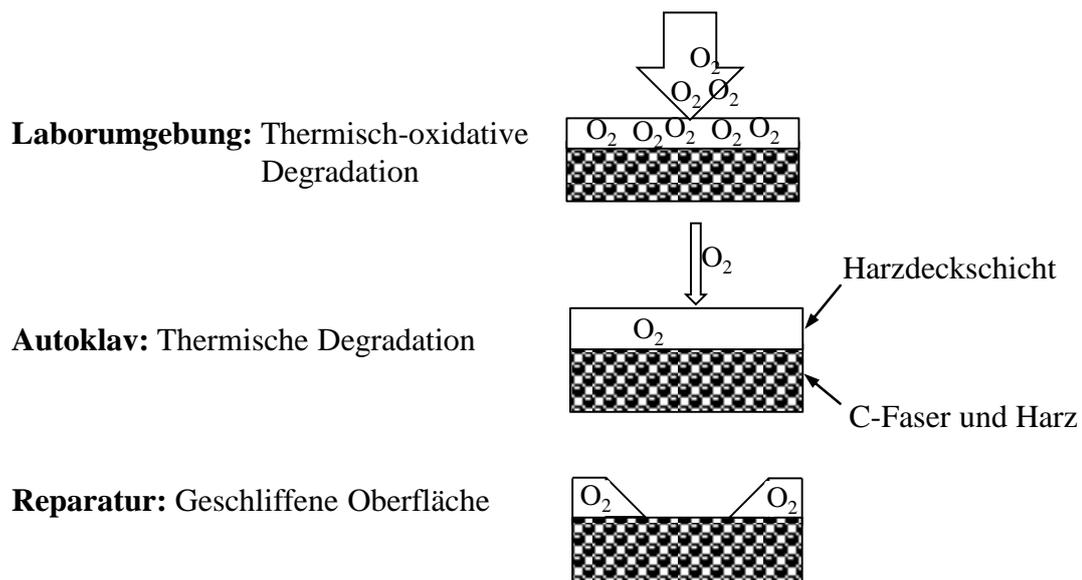


Abbildung 2.1: Szenarien der betrachteten thermischen Degradation.

Eibl zeigt in seinen Untersuchungen mit der FTIR-Spektroskopie die Möglichkeit auf, eine thermische Degradation auf einer CFK-Oberfläche und im Inneren eines CFK-Bauteils nachzuweisen [12]. Dabei werden der Einfluss der Temperatur von 100 °C bis 340 °C und Konditionierungszeiten bis zu 400 Tagen untersucht. Sowohl mit FTIR-Spektren aufgenommen an der Oberfläche, als auch im Inneren eines CFK-Bauteils, kann ein PLS-Modell für die Vorhersage der verbleibenden ILSF aufgestellt werden. Für die Messungen am Lack stellt sich heraus, dass die Degradation des Lackes, schneller als die des CFK-Materials, abläuft. Damit können bereits geringe thermische Belastungen detektiert werden.

Die entwickelte Auswertemethodik wird durch Eibl an einer CFK-Platte überprüft, welche mit einem Heißlüfter bei ca. 250 °C für 14 Tage thermisch degradiert wird. Durch die punktuelle Einbringung der Wärme entsteht ein Temperaturgradient in Breiten- und Längsrichtung der CFK-Platte. Dieser Temperaturgradient wird auch durch ein Mapping mit FTIR-Messungen wiedergegeben. Das Mapping zeigt eine gute Übereinstimmung mit mechanischen ILSF-Kennwerten, die aus dieser Probenplatte generiert werden.

In der Literatur werden bereits von Wolfrum und Eibl Untersuchungen zur Druckfestigkeit, Zugfestigkeit und der Interlaminaren Scherfestigkeit (ILSF) an thermisch degradierten CFK-Proben durchgeführt [13]. In diesen Untersuchungen zeigen die unterschiedlichen mechanischen Prüfverfahren für das Material 8552/IM7 keine signifikanten Variationen der relativen Festigkeit abhängig vom Grad der thermischen Degradation. Am Material M18/1 wird sogar eine höhere Sensitivität der ILSF im Vergleich zur Druck- und Zugfestigkeit gemessen. Die Bestimmung der ILSF ist aufgrund der kleinen Dimensionierung der Proben und des geringen Prüfaufwands mit dem geringsten Aufwand verbunden.

In Untersuchungen von Howie [42] wird ein bereits ausgehärtetes CFK-Bauteil unter einem Vakuumsack unter Vakuum mittels Heizpads thermisch degradiert und anschließend geschliffen. Dieser Vorgang wird mit drei CFK-Platten für je eine Stunde bei 226 °C, 240 °C und 254 °C durchgeführt. Für die FTIR-Messungen findet das FTIR-Spektroskop Exoscan Anwendung. Zur Kalibrierung des Gerätes werden short-beam-shear (SBS)-Proben in einem Umluftofen zwischen 196 °C und 279 °C für 30 bis 510 Minuten thermisch-oxidativ geschädigt und anschließend geschliffen. Für die Auswertung der Spektren wird der PLS-Algorithmus mit der Zielgröße des mechanischen Kennwerts des SBS verwendet. Mit dieser Kalibrierung wird anschließend ein Mapping auf den thermisch degradierten CFK-Platten durchgeführt. Das Mapping ergibt, dass die punktuelle Einbringung von Wärme durch das Heizpad zu einer Degradation führt. Zudem zeigt sich, dass mit erhöhter Temperatur die Vorhersagen eine stärkere Degradation anzeigen. Von einer Überprüfung der prognostizierten SBS-Werte mit den wirklichen SBS-Werten der CFK-Platten wird nicht berichtet.

Zur Beurteilung des Grades einer thermischen Degradation eines Bauteils muss bestimmt werden können, welche Lasten das Bauteil in seinem vorliegenden Zustand noch übertragen kann. Dabei ist nicht nur die Höhe der Last sondern zugleich auch der Lastfall von Bedeutung, z.B. auch überlagerte Spannungsfälle.

Für die IR-Spektroskopie bedeutet dies, dass bei der Beurteilung eines Bauteils für die Vorhersage, auch die mechanischen Kennwerte bekannt sein müssen, für welche das Bauteil in der Konstruktionsphase ausgelegt wird.

Grundsätzlich ist nicht nur zwischen den unterschiedlichen Lastfällen zu unterscheiden, sondern zugleich auch der Laminataufbau des CFK-Bauteils zu berücksichtigen. Dieser hat erheblichen Einfluss auf die Festigkeit der unterschiedlichen Lastfälle. Aufgrund der hohen Anzahl an Varianten von Lastfällen und Laminataufbauten kann dies nicht abgeprüft werden.

Alternativ könnte für die Beurteilung auch ein mechanischer Kennwert herangezogen werden, welcher als sensitivster Kennwert bekannt ist. Diese Herangehensweise hätte den Vorteil, dass jeder Lastfall damit geprüft werden könnte, jedoch den Nachteil eines hohen Ausschusses an Bauteilen. Die Bauteile würden in Bezug auf den sensitivsten Kennwert zum Teil versagen, jedoch die tatsächlichen Lastanforderungen immer noch erfüllen. Derzeit gibt es keine Erfah-

rungen, welches mechanische Prüfverfahren ausreichend sensitiv ist, um die Anforderungen zu erfüllen.

## **2.2 Feuchtaufnahme in CFK**

Die Wasseraufnahme von Epoxidharzen und CFK-Laminaten ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Für Epoxidharze sind hier typische maximale Aufnahmewerte von 1 bis 7 Gewichtsprozent (Gew.-%) bekannt [43]. Dabei sind die Menge und die Auswirkungen abhängig von vielen Faktoren, wie der chemischen Zusammensetzung des Polymers, der Polarität des Polymers, dem Aushärtegrad, der thermischen Historie und der Mikrostruktur [44-50].

In der Literatur finden sich einige Untersuchungen zur Fragestellung, in welchem Zustand das Wasser im Polymer vorliegt. Dabei wird vorwiegend zwischen gebundenem und freiem Wasser unterschieden [46]. Unter freiem Wasser wird verstanden, dass sich das Wasser in Nanoporen befindet und kaum Wechselwirkung mit dem Polymer aufweist [43, 51, 52]. Bei gebundenem Wasser wird davon ausgegangen, dass sich das Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen am Polymer anlagert. Dies geschieht über polare Gruppen wie den Hydroxylgruppen (OH) im Polymer [48, 53, 54]. Basierend auf den Ergebnissen von Sorptions- und Desorptionsversuchen, wird von Zhou und Lucas [54] gefolgert, dass neben einfachen Wasserstoffbrückenbindungen auch mehrfache Brückenbindungen möglich sind. Während einfache Bindungen niedrige Aktivierungsenergien besitzen und zum Plastifizieren des Polymers führen, besitzen mehrfach gebundene Wassermoleküle höhere Aktivierungsenergien und benötigen dementsprechend höhere Temperaturen für die Desorption [55]. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen steigt mit zunehmender Dauer und Temperatur der Lagerung in einer feuchten Umgebung. Die mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen wirken im Polymer vernetzend.

Eine Unterscheidung von gebundenem und freiem Wasser im Polymer kann über niederfrequente dielektrische Messungen, magnetic resonance imaging oder positron annihilation lifetime (PAL) Messungen, erfolgen [48, 50, 56].

Die stattfindenden Sorptions- und Desorptionsprozesse sind reversibel. Allerdings können erhöhte Temperaturen notwendig sein, um den Desorptionsvorgang vollständig abzuschließen. Dies geschieht bevorzugt bei Temperaturen über dem  $T_g$  [49].

Die ablaufenden Prozesse bei der Diffusion von Wasser in ein Epoxidharz sind sehr komplex und nach dem Stand der Technik nicht vollständig erklärbar. Musto stellt dar, dass gebundenes Wasser mit einem dualen Modell unter Berücksichtigung von freiem und gebundenem Wasser beschrieben werden kann [57].

Untersuchungen zur Druckfestigkeit von CFK-Laminaten beschreiben Plastifizierung als eine Folge von Hot-Wet-Lagerungen. Durch die Plastifizierung wird die Matrixfestigkeit herabge-

setzt. Dies führt zum verfrühten Knicken der Fasern, aufgrund einer herabgesetzten Stützfähigkeit der Matrix [58, 59].

Die Abnahme der Stützfähigkeit der Matrix wirkt sich auch auf die mechanische Belastbarkeit von Strukturbauteilen aus. Feng et al. überprüfen die Beulsteifigkeit eines epoxidbasierten versteiften CFK-Panels aus CCF300/5228A in trockenem und feuchtem Zustand. Durch die Feuchteinlagerung wird die Beulsteifigkeit um bis zu 22,2 % herabgesetzt [60].

Auch für Klebevorgänge kann der Einfluss der Feuchteaufnahme in das CFK-Laminat negative Auswirkungen haben. Parker zeigt dies sowohl anhand von unterschiedlich stark feuchtegesättigten CFK-Proben, als auch an unterschiedlichen, epoxidbasierten Filmklebstoffen [61]. Für die untersuchten Materialien wird festgestellt, dass bei zunehmender Aushärtetemperatur (120 °C auf 170 °C) der negative Einfluss der Feuchte auf die Klebefestigkeit abnimmt.

Aufgrund der Untersuchungen wird empfohlen, dass der Feuchtegehalt des Laminates vor dem Kleben nicht höher als 0,4 Gew.-% betragen sollte. Dies deckt sich mit Erkenntnissen aus dem Projekt ENCOMB, wonach eine Detektionsgrenze von 0,5 Gew.-% Feuchteaufnahme gefordert wird [62].

Neuere Untersuchungen von Markatos bestätigen die negativen Effekte der Feuchte im CFK-Laminat auf die Klebefestigkeit [63]. Es kann eine Abnahme der Bruchzähigkeit von 25 % an dem Epoxidharz M21E mit einer Feuchteaufnahme von 1,32 Gew.-% beobachtet werden.

Canal zeigt mit Hilfe einer Simulation, dass für einen epoxidbasierten Filmklebstoff die Wasserdiffusion in den Klebespalt hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Feuchteabgabe des CFK-Laminats bestimmt wird [64]. Die Feuchte diffundiert von einem gesättigten Fügepartner während des Klebeprozesses in den Klebespalt. Der Filmklebstoff hat ein höheres Absorptionsvermögen als das CFK und entzieht dem CFK die Feuchte. Die Geschwindigkeit, in der die Feuchte im Klebespalt aufgenommen wird, ist folglich limitiert durch die Geschwindigkeit der Feuchteabgabe des CFK-Materials.

In dieser Arbeit wird die Eignung der Infrarot-Spektroskopie zur Detektion der Feuchteaufnahme untersucht. Die FTIR-Spektroskopie charakterisiert das Harzsystem maximal bis zur ersten Faserlage, da die Fasern von den Energien in diesem Wellenlängenbereich nicht durchdrungen werden können. Für die Detektion von Feuchte im Laminat stellt diese Limitierung der Informationstiefe ein Problem dar. In der Realität besitzen Bauteile keine homogene Verteilung der Feuchtekonzentration über den Bauteilquerschnitt. Durch Änderungen der Umgebungsbedingungen, die ein Bauteil erfährt, ist besonders der Randbereich betroffen. Es findet zügig eine Annäherung der Feuchtesättigung des Randbereichs an die Umgebungsbedingungen statt. Durch diesen Vorgang ist der Feuchtegehalt des Randbereichs nicht mehr repräsentativ für die Gesamtfeuchtesättigung des Bauteils. Dies kann zu Fehlinterpretation führen, beispielsweise durch einen nassen Randbereich und einen trockenen Kern des Bauteils.

Um abschätzen zu können, wie die Verteilung der Feuchte im CFK-Laminat ausfällt, werden in dieser Arbeit Simulationen angewendet. Bei diesen handelt es sich um eindimensionale Modelle, welche die durchschnittliche Feuchtaufnahme und den Verlauf der Feuchtekonzentration in Bauteildickenrichtung des Laminats berechnen.

Die Simulation basiert auf den Grundlagen der Fick'schen Gesetze. Die Diffusion von Wasser für Epoxidharze kann mit ihnen in guter Annäherung bestimmt werden. Dies wurde bereits in mehreren Arbeiten untersucht [46, 50, 60, 65, 66]. Wong beschreibt eine Abweichung von den Fick'schen Gesetzen durch zyklische Sorption und Desorption, Variationen des Aushärtetrads sowie Oxidationsvorgängen [67].

Die Feuchtaufnahme  $M_t$  in Gewichtsprozent kann über die Zunahme der Masse gravimetrisch nach Gl. (2.1) ermittelt werden, wobei  $M_d$  dem Gewicht des Laminats im trockenen Zustand und  $M_w$  dem Gewicht des Laminats nach Feuchtaufnahme entspricht.

$$M_t = \frac{M_w - M_d}{M_d} \cdot 100 \text{ [Gew. - \%]} \quad (2.1)$$

Gl. (2.2) beschreibt die Diffusion der Feuchte mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  und der Feuchtekonzentration  $c$  [68].

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \nabla^2 \cdot c \quad (2.2)$$

Für den eindimensionalen Fall reduziert sich die Gleichung mit der Raumkoordinate  $x$  in Dickenrichtung des Laminats und dem Diffusionskoeffizient  $D_x$  in Dickenrichtung des Laminats zu [56]:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D_x \cdot \frac{\delta^2 \cdot c}{\delta \cdot x^2} \quad (2.3)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_x$  in Dickenrichtung der Probe kann experimentell über die Gewichtszunahme bis zur vollständigen Sättigung nach Gl. (2.4) bestimmt werden. Dabei wird die Steigung  $k$  des linearen Verlaufs der Sättigungskurve  $M_t$  über der Wurzel der Zeit berechnet. Zur Bestimmung von  $D_x$  wird zusätzlich die maximal erreichbare Gewichtszunahme  $M_\infty$  bei einer bestimmten relativen Luftfeuchte sowie die Dicke des Laminats  $h$  benötigt [49, 56].

$$D_x = \frac{\pi \cdot h^2}{16 \cdot M_\infty^2} \cdot (k)^2 \quad (2.4)$$

Die Arrhenius-Gleichung stellt mit Hilfe der Aktivierungsenergie  $E_A$  und dem temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizient  $D_0$  einen Zusammenhang zu dem Diffusionskoeffizienten  $D_x$  nach Gl. (2.5) her, wobei  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die universale Gaskonstante ist.

$$D_x = D_0 e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (2.5)$$

Die Auftragung von  $\ln D_x$  nach  $1/T$  entspricht der Steigung des Koeffizienten  $-E_A/R$ . Durch Multiplikation mit  $R$  wird  $E_A$  berechnet. Der temperaturunabhängige Diffusionskoeffizient  $D_0$  ist der Y-Achsenschnittpunkt und kann ebenfalls in der Auftragung von  $\ln D_x$  nach  $1/T$  bestimmt werden.

Experimentelle Daten zeigen, dass die maximal aufgenommene Feuchte  $M_m$  nicht von der Temperatur abhängt, jedoch eine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte  $rF$  der Umgebung besitzt. Shen und Springer fanden eine Abhängigkeit von  $M_m$  von  $rF$ , die in Abhängigkeit der Konstanten  $a$  und  $b$  in Gl. (2.6) beschrieben werden kann [69].

$$M_m = a \cdot rF^b \quad (2.6)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  werden in dieser Arbeit durch eine Funktionsanpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet.

### 2.3 Kontamination von CFK mit Trennmitteln

Trennmittel werden bei der Fertigung von CFK-Bauteilen als Entformungshilfsmittel eingesetzt. Meist basiert deren Trennwirkung auf der Zugabe von Siloxan, Fluorkohlenwasserstoffen oder Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen wie Ölen oder Wachsen [4].

Die Trennmittel werden während des Fertigungsprozesses entweder als flüssiges Formentrennmittel oder über ein vorimprägniertes Abreißgewebe, das Peel Ply, auf die Oberfläche aufgebracht. Nach dem Entformen der Bauteile oder dem Entfernen des Abreißgewebes verbleiben Trennmittelreste auf der CFK-Oberfläche.

Neben der Funktion als Entformungshilfe hat das Abreißgewebe die Aufgabe, Bauteiloberflächen vor äußeren Einwirkungen während Transport oder Lagerung zu schützen. Durch diesen Vorteil ist die Verwendung von Abreißgeweben in Fertigungsprozessen der Luftfahrt bevorzugt.

Die trennende Wirkung der eingesetzten Entformungshilfen hat jedoch negative Auswirkungen für nachfolgende Fertigungsschritte, wie Lackieren oder Kleben [70, 71]. Im Bereich des Klebens wird eine Klebeverbindung, welche nicht die maximal mögliche Klebefestigkeit erreicht und zudem ein adhäsives Versagensbild aufweist, als „Weak Bond“ bezeichnet. Die Hauptursache ist dabei eine unzureichende Adhäsion zwischen der Füge teiloberfläche und dem Klebstoff [7, 10, 72].

In mehreren Studien wird bereits gezeigt, dass durch Trennmittelreste auf CFK-Oberflächen die Klebefestigkeit signifikant reduziert wird [7, 62, 70, 73-78].

Besonders umfangreich beschreibt Meer derartige Untersuchungen [77]. Hier werden vier unterschiedliche Abreißgewebe untersucht, zwei davon mit siloxanhaltigen Trennmitteln sowie je eines mit fluor- und wachshaltigen Trennmitteln. Die CFK-Oberflächen werden nach

dem Entfernen des Abreißgewebes mit unterschiedlich intensiven Plasmabehandlungen bearbeitet. Es wird berichtet, dass die Intensität der Plasmabehandlung in direktem Zusammenhang mit der Klebefestigkeit steht. Mittels XPS-Messungen kann gezeigt werden, dass neben der Reinigung der Oberfläche auch eine Aktivierung durch Einbringung reaktiver Gruppen in die Oberfläche erfolgt. Die reaktiven Gruppen reagieren allerdings mit den Molekülen in der Umgebung weiter, sodass die Wirkung der Aktivierung zeitlich begrenzt ist. Darüber hinaus lässt sich anhand der Untersuchungen erkennen, dass die Betrachtung der Mode-1-Energiefreisetzungsrates (G1C), bestimmt an der geklebten Doppelbalkenprobe (engl. Double Cantilever Beam DCB), eine hohe Sensitivität besitzt, um die mechanische Schwächung der Klebeverbindung aufzuzeigen.

Der Einfluss der Trennmittelrückstände tritt besonders stark hervor, wenn nach dem Verkleben und vor dem mechanischen Testen die Proben feuchten Bedingungen ausgesetzt sind. Meer zeigt dies, indem er Proben herstellt und anschließend trocken oder mit unterschiedlichen Vorkonditionierungen bezüglich Zeit und Luftfeuchte lagert und anschließend mechanisch testet. An trockenen Proben werden keine Weak Bonds festgestellt, jedoch können Weak Bonds teilweise an Proben mit einer Feuchteconditionierung nachgewiesen werden [77].

Von Meer et al. wird ebenfalls berichtet, dass mit einer Feuchteconditionierung ab einem oberflächlichen Siliziumgehalt von 2 Atomprozent (At.-%) aus dem siloxanbasierten Trennmittel eine Weak Bond zu erwarten ist [7]. Dieses Ergebnis deckt sich relativ gut mit Ergebnissen aus dem europäisch geförderten Projekt ENCOMB, in dem eine starke Abnahme des G1C-Wertes von ca.  $1000 \text{ J/m}^2$  bei 2,5 At.-% Silizium (Si) auf  $400 \text{ J/m}^2$  bei 6,7 At.-% Si gemessen wird [62]. Hier wird der Siloxangehalt an der Oberfläche durch ein Tauchbeschichtungsverfahren variiert.

Als sinnvoller Grenzwert für die Detektion von siloxanhaltigem Trennmittel kann ein Wert von 2 At.-% Si aus der XPS-Messung angenommen werden. Dieser Grenzwert ist ebenfalls für die Applikation von Lack bei Airbus bekannt und in einer Airbus-Prozess-Spezifikation festgehalten [62].

Während Defekte des CFK-Laminates, wie Delaminationen, Einschlüsse und Poren beispielsweise mit der klassischen Ultraschallinspektion nachgewiesen werden können, gibt es derzeit keine verlässlichen und reproduzierbaren Methoden zum Nachweis von Weak Bonds in CFK-Klebungen [79, 80]. Als besonders erfolgsversprechend wird von Ehrhart die Nichtlineare Ultraschall Inspektion, der Laser Proof Test und die Methoden der Shearographie sowie aktiven Thermografie identifiziert [79]. Bisher können jedoch keine nennenswerten Fortschritte erzielt werden. Mit Hilfe der Ultraschall-Frequenzanalyse konnte ein tendenzieller Nachweis zur Detektion von Weak Bonds erbracht werden, welcher derzeit noch validiert wird [81].

Neben dem Nachweis von Weak Bonds fehlen derzeit ebenfalls verlässliche nicht-zerstörende Techniken zum Nachweis von Trennmitteln auf CFK-Oberflächen. Hierzu sind bereits Untersuchungen durchgeführt worden mit unterschiedlichen Techniken wie der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), FTIR-Spektroskopie, Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS), Laser-induzierter Fluoreszenz, Aerosol Wetting, Optisch stimulierte Elektronen Emission (OSEE), THz/GHz Reflektrometry, aktiver Thermografie und elektronischer Nase [62].

Die Ergebnisse weichen sehr stark voneinander ab. Während einige Techniken wie OSEE, Thz/GHz Reflektrometry, aktive Thermografie, Laser-induzierte Fluoreszenz keine Indikation für siloxanbasierte Trennmittel geben, können mit den Techniken LIBS, Aerosol Wetting und FTIR-Spektroskopie auch geringe Gehalte nachgewiesen werden [62]. Die einzelnen Techniken besitzen jedoch auch spezifische Nachteile. Beispielsweise ist das Aerosol Wetting Verfahren für stark-strukturierte Oberflächen ungeeignet, wie sie beispielsweise nach dem Abzug von Abreißgewebe vorliegen.

## **2.4 Methodische Grundlagen**

### **2.4.1 Zerstörungsfreie Prüftechnik**

Mittels Zerstörungsfreien Prüfmethode (ZfP) wird das Ziel verfolgt, Qualitätsmängel an Bauteilen aufzudecken, ohne dabei das Bauteil in seinen Gebrauchseigenschaften einzuschränken [5, 82, 83].

Die klassischen Zerstörungsfreien Prüfmethode nutzen beispielsweise die Wechselwirkung des Bauteils mit Röntgen- oder Gammastrahlen, Ultraschall, Wirbelströmen oder magnetischem Streufluss aus [83-86]. Viele der konventionellen zerstörungsfreien Prüftechniken sind seit langem bekannt und werden erfolgreich eingesetzt.

Die Prüfung von Verbundbauteilen stellt aufgrund des inhomogenen Materialaufbaus und der daraus resultierenden anisotropen Materialeigenschaften eine Herausforderung dar. Bisher werden bereits erfolgreich die Thermografie, Ultraschallanalyse, Sichtprüfung, Laser-Ultraschall, Klangprüfung und Röntgen-Computertomographie an CFK-Bauteilen in der Flugzeugindustrie eingesetzt. Mit diesen Verfahren lassen sich Fehlstellen im Laminat wie beispielsweise Poren feststellen.

Jedoch ist es derzeit nicht möglich, mit diesen Verfahren eine Oberflächencharakterisierung durchzuführen. Gängige Praxis in der Luftfahrt ist der Water-Break-Test, mit dem Benetzungseigenschaften mittels einer Sichtprüfung erfasst werden. Da dieses Verfahren schlecht reproduzierbar ist und die Oberfläche mit Wasser in Kontakt kommt, werden alternative Technologien benötigt.

Messmethoden, mit dem Ziel eine Oberflächencharakterisierung durchzuführen, werden unter dem Begriff Extended Nondestructive Testing (Extended NDT) Verfahren zusammengefasst [87].

#### 2.4.2 Grundlagen der Multivariaten Analyse

Anlass der Verwendung der multivariaten Datenanalyse in dieser Arbeit ist die hohe Anzahl an Messdaten und deren Komplexität (Informationen können an unterschiedlichen Stellen auftreten) bei der FTIR-Spektroskopie. Ziel der multivariaten Datenanalyse ist es, eine Datenreduktion zu erreichen und, basierend auf dem verringerten Datensatz, ein Modell zur Vorhersage von Eigenschaften zu erstellen. Für die Auswertung der Daten in dieser Arbeit wird die Principal Component Analysis (PCA, dt. Hauptkomponentenanalyse), die Partial Least Squares Regression (PLS, dt. Regression der partiell kleinsten Quadrate) und die Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA, dt. PLS-Diskriminanzanalyse) verwendet.

Der PCA liegt die Überlegung zu Grunde, einen vorliegenden Datensatz mit einer geringeren Anzahl an Variablen darzustellen. Zu diesem Zweck werden neue Variablen, sogenannte latente Variablen, eingeführt. Sie stellen ein neues Koordinatensystem dar. Dabei bestehen die latenten Variablen aus einer Linearkombination der ursprünglichen Daten. Die latenten Variablen werden so bestimmt, dass sie in Richtung der maximalen Varianz der Originaldaten gerichtet sind. Je mehr latente Variablen eingeführt werden, desto geringer wird deren Anteil an der zu erklärenden Varianz. Durch den Verzicht auf höhere latente Variablen wird die Anzahl der Variablen verringert und es wird eine Datenreduktion erreicht. Der Anteil, der nicht durch die verringerte Anzahl an latenten Variablen erklärt werden kann, wird als Residuum bezeichnet. Das Residuum wird Null, sofern die gleiche Anzahl an latenten Variablen wie Originalvariablen vorhanden ist. Die PCA ist ein strukturaufklärendes Verfahren, das es erlaubt, anhand der Auftragung der Originaldaten auf den latenten Variablen Gruppen zu erkennen.

Um die erhaltenen Informationen quantitativ auszuwerten, ist eine Erweiterung des Algorithmus notwendig. Hierzu wird eine multiple lineare Regression (MLR) durchgeführt. Dabei werden in Gl. (2.7) die Regressionskoeffizienten  $b_i$  an den Variablen  $x_i$  mit einem Least-Square-Verfahren so bestimmt, dass das Residuum  $e$  minimal wird [88].

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_nx_n + e \quad (2.7)$$

Anstatt mit den originalen Daten eine MLR durchzuführen, wird bei dem PLS-Algorithmus eine MLR mit den Abbildungen auf die latenten Variablen durchgeführt. Daraus ergibt sich in Matrixschreibweise über den Regressionskoeffizienten  $b$  eine direkte Verbindung der ursprünglichen  $X$ -Daten mit der Zielgröße der  $Y$ -Daten nach Gl. (2.8) [88]. Analog zur MLR entsteht ein nicht erklärbarer Rest des Residuums  $f$ .

$$Y = Xb + f \quad (2.8)$$

Im Gegensatz zur PCA erfolgt bei dem PLS-Algorithmus nicht nur eine Optimierung der Lage der latenten Variablen zu den  $X$ -Daten, sondern zugleich auch zu den  $Y$ -Daten. Es wird eine PCA sowohl auf der Seite der  $X$ -Daten wie auch auf der Seite der  $Y$ -Daten durchgeführt und über neue Matrizen miteinander verknüpft. Die vollständige mathematische Umsetzung ist wesentlich komplexer und kann der Fachliteratur entnommen werden [88, 89].

Ein Verfahren zur Klassifikation von Daten ist die Partial-Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA). Dieser Algorithmus verwendet für die Zielgrößen nicht wie bei der PLS quantitative Werte, sondern Kategorien. Ein unbekannter Datensatz wird einer Kategorie zugeschrieben, für welche die höchste Wahrscheinlichkeit besteht.

Zur Beurteilung der Qualität einer Vorhersage wird in dieser Arbeit die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler (engl. Root Mean Square Error RMSE) nach Gl. (2.9) angegeben. Dieser wird auch mittlerer Fehler genannt [88]. Die Berechnung des  $RMSE$  erfolgt in der Arbeit ausschließlich für Vorhersagen (engl. Prediction) von unbekanntem Datensätzen, dies wird mit einem „P“ in der Abkürzung  $RMSEP$  deutlich gemacht. Für die Berechnung wird die Wurzel aus dem Quotienten der Summe der Fehlerquadrate zwischen dem vorhergesagten Wert  $\hat{y}_i$ , dem gemessenen Wert  $y_i$  und der Anzahl der Proben  $n_p$  bestimmt [88].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}} \quad (2.9)$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal eines Modells ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Es gibt den Anteil der durch die unabhängige Variable  $x$  erklärten Varianz an der gesamten Varianz der Zielgröße  $y$  an. Für eine perfekte Vorhersage ohne Residuen beträgt das Bestimmtheitsmaß den Wert 1. Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung des Mittelwerts der Zielgröße  $\bar{y}$  nach Gl. (2.10) [88]. In der Interpretation der Vorhersagen ist neben der Beurteilung der Qualitätskenngrößen auch eine Identifikation nötig, welche Variablen signifikant zu der Regression beitragen. Damit kann bei der FTIR-Spektroskopie eruiert werden, welche Wellenzahlen einen Beitrag zu Regression leisten und ob dieser Zusammenhang plausibel ist.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.10)$$

Um dies zu prüfen, wird das Selectivity Ratio (SR) nach Gl. (2.11) berechnet. Dieser stellt das Verhältnis aus erklärter Varianz  $V_{\text{erklärt}}$  gegenüber der verbleibenden Varianz  $V_{\text{verbleibend}}$  für jede Variable dar [90-92]. Die Höhe des Selectivity Ratio zeigt den Rang der Wichtigkeit einer Variablen für das Regressionsergebnis an [92].

$$SR_i = \frac{V_{\text{erklärt}}}{V_{\text{verbleibend}}} \quad (2.11)$$

Die Auswertemethodik der multivariaten Analyse wird in dieser Arbeit für Messdaten aus der FTIR-Spektroskopie verwendet. Um die erzeugten Messdaten besser vergleichbar zu machen, wird vor der multivariaten Analyse eine Datenvorbehandlung durchgeführt. Dazu wird für alle Datenvorbehandlungen zunächst eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Dabei entscheidet ein gewichteter Partial Least Squares Algorithmus, welche Variablen am geeignetsten sind, um eine Basislinie zu bestimmen. Es wird davon ausgegangen, dass die Basislinienverschiebung an diesen Variablen repräsentativ für alle Variablen des Spektrums ist. Um diese Variablen zu bestimmen, wird in einem iterativen Prozess ein Polynom an das Spektrum angepasst und die Variablen bestimmt, welche sich unter- sowie oberhalb des Polynoms befinden. Dabei werden die Variablen unter dem Polynom als ausschlaggebender angenommen. Anschließend wird ein Polynom n-Grades an die ermittelten Variablen angepasst und der Verlauf des Polynoms von dem originalen Spektrum abgezogen [93].

Um eine Angleichung der Daten in deren Höhenskalierung zu erreichen, werden bei der Normalisierung der Daten für jedes Spektrum die betrachteten absoluten Werte so skaliert, dass sie in der Summe nach Gl. (2.12) den Wert Eins ergeben [93]. Dazu wird nach Gl. (2.12) der Gewichtungsfaktor  $w_i$  für die Probe  $i$  berechnet, mit  $n$  die Anzahl der Variablen,  $x_i$  den Vektor der betrachteten Werte der Probe und  $j$  der Nummer der Variable.

$$w_i = \sum_{j=1}^n |x_{i,j}| \quad (2.12)$$

Anschließend wird das normalisierte Spektrum  $x_{i,norm}$  berechnet, indem die Werte  $x_i$  nach Gl. (2.13) mit dem Gewichtungsfaktor  $w_i$  dividiert werden.

$$x_{i,norm} = \frac{x_i}{w_i} \quad (2.13)$$

Um das Rauschen in den Daten zu vermindern, kann eine Savitzky-Golay-Glättung durchgeführt werden. Dabei wird das Spektrum lokal mit einem Polynom  $n$ -ten Grades nach Gl. (2.14) angenähert. Anschließend werden die durch das Polynom bestimmten Werte übernommen.

$$a = \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3 + \dots + \varepsilon x^n \quad (2.14)$$

Der Bereich, über den das Polynom an das Spektrum angenähert wird, wird über die Anzahl der Stützstellen vorgegeben [88]. Die Stärke der Glättung nimmt mit steigender Anzahl an Stützstellen zu. Des Weiteren kann das Polynom für eine Savitzky-Golay-Ableitung verwendet werden. Dazu wird das Polynom abgeleitet und es können Basislinieneffekte aus den Spektren entfernt werden.

Für alle multivariaten Analysen wird als letzte Datenvorbehandlung eine Autoskalierung durchgeführt. Dies ist nötig, da bei der Wahl der latenten Variablen diese meist in Richtung der größten Absolutwerte ausgewählt werden. Somit erfolgt eine Unterschätzung von Messwerten mit kleinen Mittelwerten. Um dieses Problem zu umgehen, ist es nötig, die Messwerte zu standardisieren. Dabei werden spaltenweise der Mittelwert  $\bar{x}_j$  und die Standardabweichung  $s_j$  bestimmt. Anschließend werden nach Gl. (2.15) alle Werte  $x_{ij}$  in einer Spalte vom Mittelwert abgezogen und durch die Standardabweichung dividiert [93].

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \tag{2.15}$$

### 3 Charakterisierung der verwendeten Analytik und der Strahlquellen

#### 3.1 FTIR-Spektroskopie

Für die Fourier-Transformierte-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie ausgenutzt. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete mittlere Infrarot umfasst den Wellenzahlenbereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (Wellenlänge:  $2,5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ ).

Werden organische Moleküle oder deren funktionelle Gruppen mit elektromagnetischen Wellen aus dem Infrarotbereich bestrahlt, so können diese in Schwingungen und/oder Rotationen versetzt werden. Die durch Anregungsvorgänge absorbierten Wellenlängen geben somit Aufschluss über die vorhandenen organischen Moleküle [94].

In der FTIR-Spektroskopie sind Messungen in Transmission oder Reflexion möglich. An CFK-Bauteilen können aufgrund der hohen Absorption der Carbonfasern nur Reflexionsmessungen durchgeführt werden. Die FTIR-Spektren werden in dieser Arbeit in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und diffuser Reflexion (DR) aufgenommen.

Aufnahmen in diffuser Reflexion eignen sich im Besonderen für CFK-Bauteile. Dabei werden, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, die elektromagnetischen Wellen orthogonal zur Messoberfläche eingestrahlt. Die diffus reflektierten Wellen werden mittels Hohlspiegel zu einem Detektor weitergeleitet.

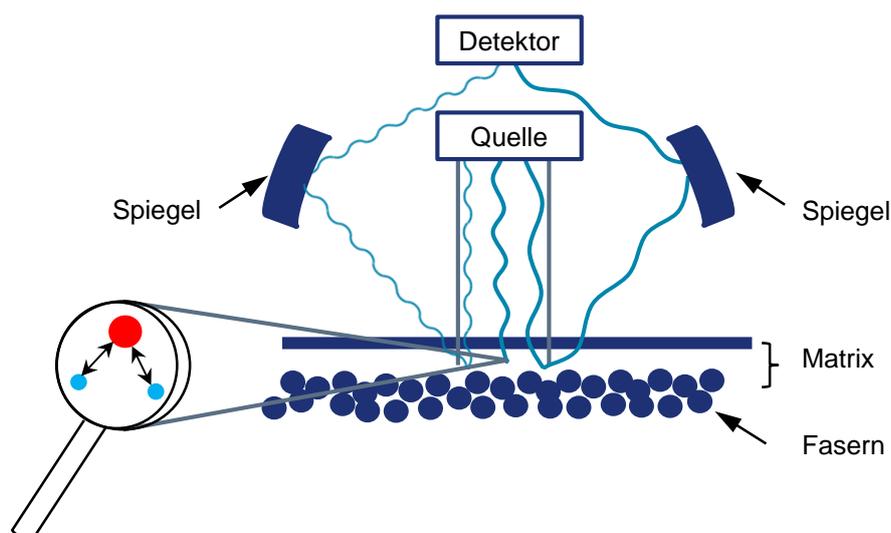
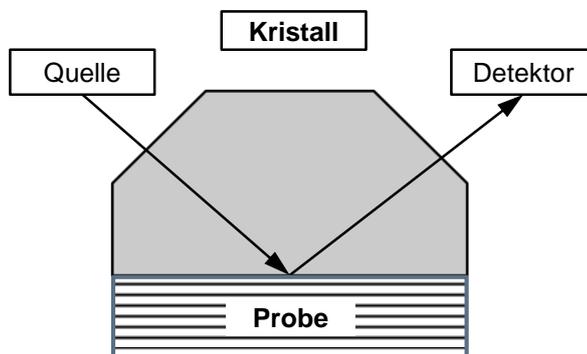


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Aufnahme-technologie der diffusen Reflexion.

Für ATR Aufnahmen wird ein Kristall an der Probenoberfläche formschlüssig aufgebracht. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, entsteht eine Reflexion an der Grenzfläche von Kristall und Probe. Typische Eindringtiefen werden im Bereich von  $0,1\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$  angesetzt [95]. Aufnahmen

mit einem ATR-Kristall besitzen den Nachteil, dass der Kristall für eine Messung mit der Probe vollständig in Kontakt sein muss. Dies ist bei rauen Oberflächen gar nicht oder im besten Falle nur unter einem gewissen Druck möglich.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Aufnahmetechnologie der abgeschwächten Totalreflexion (ATR).

Neben der Rauigkeit führen die anisotropen Materialeigenschaften von CFK-Bauteiloberflächen zu weiteren Problemen. Aufgrund von Schichtdickenschwankungen der Matrix über der letzten Faserlage ergeben sich unterschiedliche Weglängen der elektromagnetischen Wellen durch das Matrixmaterial, was durch Intensitätsunterschiede im Signal erkennbar wird.

Die Carbonfasern führen sowohl zu einer Absorption als auch einer diffusen Streuung der einfallenden elektromagnetischen Wellen, wodurch die gemessenen Intensitäten im Vergleich zu metallischen Werkstoffen allgemein geringer ausfallen.

Eine weitere Herausforderung für die FTIR-Spektroskopie bei der Analyse von Oberflächenkontaminationen ist, dass im Vergleich zu metallischen Oberflächen bereits das Matrixmaterial aus einem organischen Material besteht und somit bereits ausgeprägte Absorptionsbanden im FTIR-Spektrum besitzt. Es müssen teilweise Veränderungen zu einer ohnehin schon bestehenden Absorptionsbande detektiert werden.

Für die durchgeführten Untersuchungen wird das tragbare FTIR-Spektrometer Exoscan 4100 von Agilent Technologies Incorporation und das FTIR-Mikroskop Nicolet IN10 von Thermo Fisher verwendet.

Die verwendeten FTIR-Spektrometer unterscheiden sich im technischen Aufbau und ihrem Anwendungszweck. Während das Nicolet IN10 rein für den Laborbetrieb ausgelegt ist, kann das Exoscan aufgrund seiner tragbaren Auslegung auch außerhalb des Labors eingesetzt werden. Die wichtigsten Unterschiede der verwendeten FTIR-Spektrometer sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.1: Verwendete FTIR-Spektrometer mit charakteristischen Eigenschaften und den verwendeten Messparametern.**

	Exoscan 4100	Nicolet IN10
Detektor	Deuteriertes Triglycinsulfat Detektor (DTGS)	Flüssigstickstoff gekühlter Mercury-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor
Aufnahme Technologien	Diffuse Reflexion (DR), ATR	ATR
Mess-Spot	DR: Kreisdurchmesser von 2,5 mm ATR: Kreisdurchmesser von 2,0 mm	Rechteck mit variabler Kantenlänge bis 400 $\mu\text{m}$
Anzahl an Scans	64	128
Auflösung	8 $\text{cm}^{-1}$	4 $\text{cm}^{-1}$

Die Messungen mit dem FTIR-Spektrometer Exoscan werden auf CFK-Oberflächen in diffuser Reflexion durchgeführt. Für die Aufnahme der FTIR-Spektren von flüssigen Substanzen wird der ATR-Aufsatz des Exoscans verwendet. Dazu wird ein Tropfen der flüssigen Substanz auf den ATR-Kristall pipettiert. Vor und nach der Messung wird der ATR-Kristall mit Aceton gereinigt. Aufnahmen mit dem FTIR-Mikroskop Nicolet IN10 werden nur mit der ATR-Aufnahmetechnologie angefertigt.

Die Auswertung der FTIR-Spektren erfolgt über die Verwendung multivariater Analysen, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Für diese Auswertung werden die Daten mit den in Tabelle 0.1 dokumentierten Methoden vorbehandelt.

### 3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine zerstörungsfreie Methode in der chemischen Analytik zur Bestimmung der Art und Menge von Elementen, um die chemische Zusammensetzung in einer Probe aufzuklären [96].

Dabei werden die Atome der Probe mittels Röntgenstrahlung angeregt und als Folge der Wechselwirkung wird die sekundäre Röntgenstrahlung gemessen [97]. Die Wellenlänge der sekundären Strahlung ist dabei charakteristisch für ein Element und die gemessene Intensität für die Menge eines Elements. Somit ist eine qualitative und quantitative Elementanalyse möglich.

Die Entstehung der sekundären Strahlung kann anhand des Schalenmodells erklärt werden. Die negativ geladenen Elektronen umkreisen den positiv geladenen Atomkern. Je näher sich dabei ein Elektron am Kern befindet, desto höher ist die Energie, die nötig ist, um es zu entfernen. Nach der Quantentheorie nehmen die Elektronen diskrete Energieniveaus an.

Ist die Anregungsenergie größer als die Bindungsenergie eines Elektrons in einer Schale, so kann das Elektron das Atom verlassen. Die so entstandene Leerstelle wird nun von einem Elektron aus einer höheren Schale nachbesetzt. Bei diesem Vorgang wird die Energiedifferenz der Schalen in Form von Röntgenstrahlung emittiert [96].

Für die Detektion der sekundären Strahlung sind aktuell zwei unterschiedliche Detektorsysteme bekannt. Bei wellenlängendispersiven Geräten erfolgt eine spektrale Aufspaltung der Wellenlängen durch Beugung an einem Kristall. Dabei erfolgt eine sequentielle Aufnahme der unterschiedlichen Wellenlängen. Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse misst ein Halbleiterdetektor die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen. Dabei entstehen auf einem Halbleiter Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Diese Gerätebauart besitzt den Vorteil, dass alle Wellenlängen simultan gemessen werden und die kompaktere Bauart einen mobilen Einsatz ermöglicht. Die Nachweisempfindlichkeit, sowie die Auflösung ist jedoch geringer als die der wellenlängendispersiven Geräte [97, 98].

Über die Austrittstiefe der sekundären Röntgenstrahlung kann keine generelle Aussage gemacht werden. Diese reicht vom Millimeter- bis in den unteren Mikrometerbereich und ist stark von den zu untersuchenden Materialien abhängig [99, 100]. Je schwerer ein Element ist, desto höher ist die Austrittstiefe.

Bei den Versuchen zur Röntgenfluoreszenz wird das tragbare Gerät XL3T der Firma Analyticon verwendet. Es besitzt einen energiedispersiven Detektor mit einer Röntgenstrahlungsquelle von bis zu 50 keV. Für die Versuche zur Detektion des leichten Elements Silizium wird die Anregungsenergie auf 8 keV begrenzt. Hiermit wird verhindert, dass die maximal mögliche Zählrate des Detektors durch die Detektion schwerer Elemente bereits erreicht wird.

Darüber hinaus verfügt das Gerät über die Möglichkeit, den Bereich zwischen Probe und Detektor mit Helium zu spülen. Dies bewirkt vor allem bei der Messung niederenergetischer Strahlung eine geringere Absorption durch die Umgebungsluft. Der Messspot besitzt einen Durchmesser von 8 mm.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird in dieser Arbeit für die Detektion von Siloxantrennmittelrückständen auf CFK-Oberflächen eingesetzt [101]. Für die Messungen wird dabei eine Aufnahmezeit von 90 s verwendet. Die RFA-Untersuchungen werden an tauchbeschichteten und lasergereinigten Proben durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.3).

### **3.3 Laserreinigung**

Die Abkürzung Laser steht für „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ und beschreibt damit die Funktionsweise der Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung. Dies wird umgesetzt, indem ein Lasermedium (Festkörper, Flüssigkeit oder Gas) mittels einer Pumpquelle angeregt wird und die Elektronen der Atome auf höhere Energien-

veaus angehoben werden. Durch Anregung der stimulierten Atome mit einem Photon der ausstrahlenden Energie nimmt das Atom wieder seinen Grundzustand ein und emittiert dabei ein Photon mit identischer Wellenlänge und Frequenz wie das stimulierende Photon. Das neu entstandene Photon wirkt dabei als Initiator für weitere stimulierte Emissionen und eine Kettenreaktion entsteht [102, 103].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Laserbearbeitung für die Reinigung von siloxanbeschichteten CFK-Oberflächen verwendet sowie als Desorptionsmethode zur Analyse des Oberflächengehalts von Siloxan auf einer CFK-Oberfläche. Für die Herstellung von definiert Siloxan-kontaminierten CFK-Proben wird nach Abzug eines siloxanhaltigen Abreißgewebes die Oberfläche mit unterschiedlich intensiven Laserbehandlungen gereinigt.

Die Reinigung der CFK-Oberfläche von Trennmitteln wird bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [71, 104-110]. Dabei besteht die Herausforderung in der Wahl geeigneter Laserparameter. Diese sollten so gewählt werden, dass eine möglichst hohe Reinigungsleistung bei gleichzeitig geringem Abtrag der Harzmatrix erzeugt wird. Im Idealfall sollte die C-Faser nach der Reinigung keine Beschädigungen aufweisen und noch von einer Matrixschicht bedeckt sein, um deren schützende Funktion aufrecht zu erhalten.

Die ersten Anwendungen der Laserbearbeitung auf CFK, die in der Literatur beschrieben sind, beziehen sich hauptsächlich auf das Trennen. Zum damaligen Zeitpunkt werden überwiegend für das Trennen langwellige dauerstrichbetriebene CO<sub>2</sub>-Laser untersucht. Diese haben den Vorteil der einfachen Verfügbarkeit und sind vergleichsweise preiswert bei hoher Leistungsfähigkeit. Jedoch hat sich für die Bearbeitung von CFK herausgestellt, dass die Wellenlänge und der Dauerstrichbetrieb zu einem übermäßigen Energieeintrag führen, was zu einer ausgedehnten Wärmeeintragszone führt [111, 112].

Um die Wärmeeintragszone zu verringern, werden die Scangeschwindigkeiten der Laser erhöht, kurzwellige Laser und ein zyklischer Abtrag gewählt und anstatt des Dauerstrichbetriebs gepulst betriebene Anlagen verwendet. Durch die gepulste Laserenergie kann der Wärmeeintrag in das Material stark eingeschränkt bzw. unterbunden werden und es entsteht ein „kalter Abtrag“ [113].

Für die Umsetzung der beiden Ziele der Laserreinigung und der Laserdesorption ist Voraussetzung, dass durch die Bearbeitung die Oberfläche nicht geschädigt wird. Aus diesem Grund wird für die Versuche die gepulste Diodenlaserquelle AVIA 266-3 von Coherent Inc. verwendet. Dieser Laser emittiert eine Wellenlänge von 266 nm mit einer maximalen Leistung von 3 W bei Pulsdauern unter 20 ns. Das Strahlprofil entspricht dabei einem Gauß-Profil mit einer TEM<sub>00</sub>-Mode [114].

### 3.4 Laserdesorption und Analyse in einem Gaschromatograph gekoppelt mit einem Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (GC-IMS)

Die mittels der Laserbearbeitung frei gewordenen Gase werden in dieser Arbeit mit einer Kopplung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS) analysiert. IMS-Geräte werden bereits für die Detektion von Sprengstoff und Rauschgift im großem Maßstab eingesetzt [115-118]. Die Vorteile dieser Technik liegen in der hohen Nachweisempfindlichkeit, der Möglichkeit des Online-Monitorings, dem einfachen Aufbau und dem Miniaturisierungspotential [115].

Zur Messung wird das Probengas ionisiert und anschließend in einem elektrischen Feld gegen ein Driftgas beschleunigt. Ionen unterschiedlicher Masse und/oder Struktur erreichen dabei aufgrund von Stoßvorgängen unterschiedliche Geschwindigkeiten, wodurch am Detektor unterschiedliche Driftzeiten gemessen werden [115].

Die Selektivität dieser Geräte kann durch die Vortrennung mit einem Gaschromatograph (GC) erhöht werden [119]. Dabei wird die Verteilung der Bestandteile der gasförmigen Probe entsprechend den Verteilungskoeffizienten zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase ausgenutzt [120].

Baulich besteht der Gaschromatograph aus einer beschichteten Trennsäule, in die, unter einem Trägergasfluss, punktförmig die Probe aufgegeben wird. Die unterschiedlichen Bestandteile der Gasprobe besitzen unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten, wodurch diese zeitlich aufgetrennt werden und nach gewissen Retentionszeiten zum Detektor gelangen [119].

Die in Abbildung 3.3 aus der GC eluierten Komponenten werden im IMS analysiert. Aufgrund der geringen Driftzeiten (Millisekunden) des IMS gibt es eine quasi kontinuierliche Messung des IMS Profils.

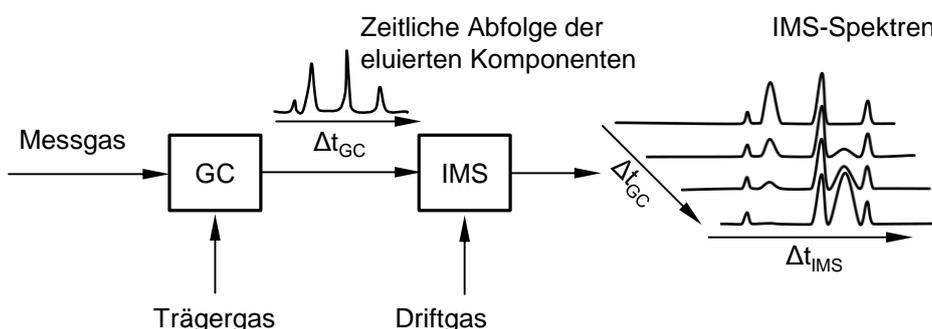


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Ablaufs der Messung einer GC-IMS-Analyse [119].

Die Versuche werden mit dem GC-IMS der G.A.S. GmbH durchgeführt. Dabei wird als Träger- und Driftgas Stickstoff verwendet. Der Gasfluss wird über Electronic Pneumatic Controller (EPC) geregelt. Für die Vortrennung in der GC wird die Kapillarsäule OV-5 (5 % Diphenyl- und 95 % Dimethylpolysiloxane) verwendet. Die Ionisierung erfolgt über eine Tritium-

Ionisierungsquelle und positiv geladene Ionen werden detektiert. Die Probenaufgabe erfolgt über ein auf 80 °C temperiertes 6 Wege Ventil mit einer Probennahmeschleife von 1 ml. Für die Messungen werden die Trennsäule des GC sowie das IMS konstant auf einer Temperatur von 45 °C bzw. 55 °C gehalten. Die Flussgeschwindigkeiten im GC sowie IMS werden standardmäßig auf 150 ml/min eingestellt. Die Flussrate wird mit dem Durchflussmessgerät ADM 3000 Flowmeter von J&W Scientific bestimmt.

Für die Versuche wird die Desorptionsglocke auf 150 °C sowie die Leitungen zwischen Glocke und GC-IMS auf 80 °C beheizt. Zur Temperierung werden die Heizschnüre HS42 mit einem NiCr-Ni Stabfühler sowie der Regler HAT22 von Horst GmbH verwendet.

Das verwendete Messprogramm ist in Tabelle 3.2 dokumentiert. Hier ist die Stellung des 6-Wege-Ventils, die Datenaufnahme, der Gasfluss durch den Gaschromatographen sowie die Pumpleistung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Mit der Pumpe wird das Probengas innerhalb von 0,76 s in die Probennahmeschleife gepumpt. Anschließend wird die Stellung des 6-Wege-Ventils verändert und mittels eines Stickstoffstroms von 100 ml/min für 5 s das Probengas auf die GC-Säule geleitet. Daraufhin wird das 6-Wege-Ventil geschlossen und der Gasfluss durch die GC-Säule auf 10 ml/min vermindert und für 3 min konstant gehalten. Abschließend wird bis 59 min der Gasfluss linear auf 100 ml/min erhöht.

**Tabelle 3.2: Verwendetes Messprogramm des GC-IMS-Analysators.**

Zeit [min:ss:ms]	6-Wege-Ventil	Aufnahme	Gasfluss GC	Pumpleistung
00:00:000				~25 % = ~160 ml/min
00:00:760				Aus
00:00:780	Offen	Beginn	100 ml/min	
00:05:780	Geschlossen		100 ml/min	
00:05:800			10 ml/min	
03:05:800			10 ml/min	
59:00:000		Stop	100 ml/min	

Eine Zusammenstellungszeichnung der verwendeten Desorptionsglocke kann dem Anhang in Abbildung 0.1 entnommen werden. Die Desorptionsglocke besteht aus Drehteilen aus Edelstahl V2A. Als Fenstermaterial wird Quarzglas der Edmund Optics GmbH gewählt, welches für die verwendete Laser-Wellenlänge durchlässig ist.

In Abbildung 3.4 ist der Messaufbau schematisch abgebildet. Das Volumen unter der Glocke wird vor der Messung mit Stickstoff gespült. Dazu wird die Verbindung des GC-IMS mit der beheizten Leitung der Glocke gelöst und der Bypass geschlossen. Die Spülung erfolgt für 20 s bei einer Flussrate von 100 ml/min. Anschließend wird die Verbindung der beheizten Leitung

mit dem GC-IMS wieder hergestellt und der Bypass geöffnet. Um eine stabile Konstruktion zu erreichen, wird die Glocke auf der Oberfläche mit Parallel-Schraubzwingen befestigt.

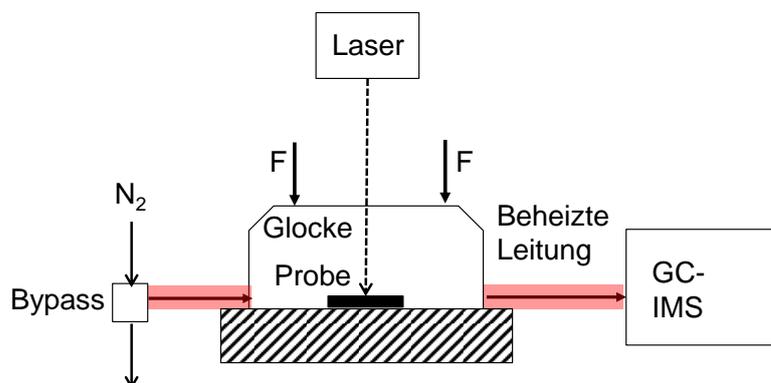


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Desorption und anschließender Analyse im GC-IMS.

### 3.5 Referenzanalytik

#### 3.5.1 Thermogravimetrische-Analyse gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie (TGA-FTIR)

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenveränderung einer Probe bei einer definierten Heizrate oder isothermen Bedingungen gemessen. Der dabei zu beobachtende Masseverlust ist charakteristisch für chemische und physikalische Vorgänge wie Verdampfen, thermische Zersetzung, Reduktion oder Oxidation [121].

Im Rahmen dieser Arbeit wird mittels der TGA Q5000IR von TA Instruments Inc. eine Charakterisierung der Verdampfungstemperatur von siloxanhaltigen Trennmittelrückständen durchgeführt. Um eine Identifikation der frei gewordenen Bestandteile zu ermöglichen, wird die TGA mit der FTIR-Spektroskopie über eine beheizte Transferleitung mit 225 °C gekoppelt. Das verwendete FTIR-Spektrometer Nicolet iS10 von Thermo Fisher Scientific Inc. misst die bei der TGA entstandenen Gase in einer Gaszelle bei 250 °C. Die Messungen werden mit gereinigter trockener ( $T_D < -60\text{ °C}$ ) Druckluft und Stickstoff (Reinheit 5.0) durchgeführt. Dabei besteht eine Messung aus der Mittelung von 32 Einzelspektren. Die Einzelspektren werden bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, wofür 41 s benötigt werden. Die Heizrate der TGA beträgt 10 K/min und der Trägergasfluss 40 ml/min. Für die mit dieser Technik untersuchten silikonhaltigen Marbocote-Rückstände wird typischerweise 8 mg in Pulverform als Einwaage verwendet.

#### 3.5.2 UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Zur Beurteilung des Absorptionsvermögens in einem Wellenlängenbereich von 200-3300 nm von Polydimethylsiloxan (PDMS)  $\bar{M}_w$  1250 und einem Epoxidharz werden UV-VIS-NIR-Spektren mit dem Gerät U-4100 der Hitachi AG aufgenommen. Die Messungen werden in

Transmission aufgenommen. Für die Messung des flüssigen PDMS wird eine Quarzglas-küvette mit einer Weglänge von 1 mm verwendet.

### 3.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) wird in dieser Arbeit als Referenzmethode zur Bestimmung des Siloxangehalts an der CFK-Oberfläche verwendet. Da Siloxane das Element Silizium (Si) enthalten, ist die Menge der gemessenen Silizium-Atome charakteristisch für die Menge an Siloxanverbindungen auf der Oberfläche.

Mit dieser Methode ist es möglich, eine qualitative und quantitative Analyse von Feststoffen mit einer Informationstiefe von bis zu 9 nm durchzuführen [122, 123].

Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dabei werden durch elektromagnetische Strahlung, hier Röntgenstrahlung, Photoelektronen aus dem Festkörper gelöst. Dieser Prozess lässt sich vereinfacht in drei Schritte einteilen: Zunächst wird ein Photon absorbiert und ein Elektron emittiert. In einem zweiten Schritt wandert das Elektron an die Oberfläche und wird schließlich in einem dritten Schritt in ein Vakuum überführt, wo es gemessen wird. Aus der eingestrahnten Energie eines Photons, der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen und der Austrittsarbeit lässt sich die Bindungsenergie bestimmen [124].

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für die gemessenen Elemente. Die Anzahl der detektierten Elektronen lässt einen Rückschluss auf die Menge des Elements zu. Bei der Auftragung der Daten wird auf der Abszissenachse die Bindungsenergie (eV) und auf der Ordinatenachse die Anzahl an Counts pro Sekunde (c/s) aufgetragen.

Für die quantitative Analyse wird zunächst eine Glättung mit einem Savitzky-Golay-Glättungsalgorithmus mit 5 Punkten durchgeführt. Anschließend wird für jedes vorkommende Element je ein Peak ausgewählt wie es in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Typischerweise werden dazu die Element-Peaks verwendet, welche die größten Peakflächen besitzen, um die Genauigkeit zu erhöhen. Für die ausgewählten Peaks wird eine Shirley-Untergundkorrektur durchgeführt und die jeweilige Peakfläche bestimmt [125]. Die Peakflächen werden durch einen definierten Empfindlichkeitsfaktor dividiert [126, 127]. Anschließend werden sie an den zuvor gewählten Element-Peakpositionen auf 100 % normiert. Der prozentuale Anteil der Peakfläche eines Elements an der gesamten Peakfläche gibt den mengenmäßigen Anteil eines Elements in Atomprozent (At.-%) wieder.

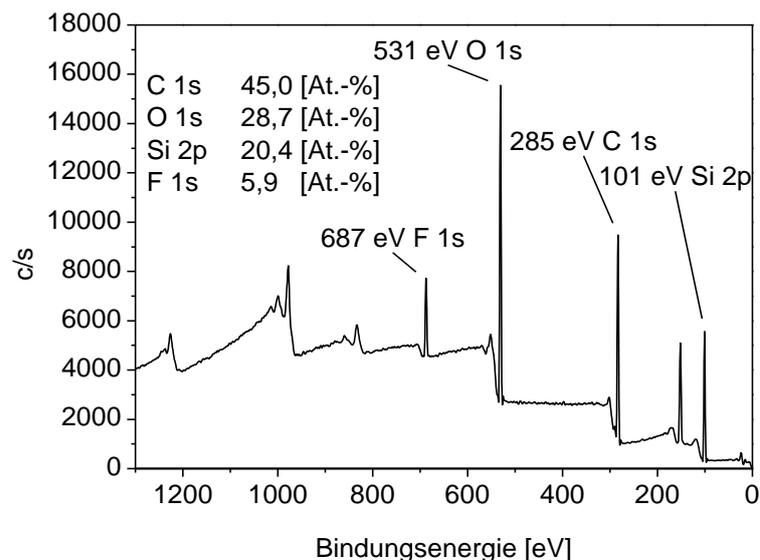


Abbildung 3.5: XPS-Übersichtsspektrum einer Siloxan-kontaminierten CFK-Oberfläche mit einer Auswertung in At.-% der ausgewählten Elemente.

Um Siloxane von Siliziumdioxid unterscheiden zu können, ist die Auswertung hochaufgelöster XPS-Spektren nötig. Dazu muss eine Peakkorrektur durchgeführt werden. Dies wird an den CFK-Proben anhand des C-Peaks durchgeführt. Dabei wird das Spektrum auf der Abszissenachse so verschoben, daß der C1s-Peak sich an der definierten Position von 284,8 eV befindet. Diese Korrektur ist nötig, da sich die Oberfläche während des Messvorgangs elektrisch auflädt. Die Messpunkte werden mittels eines Gauß-Fits (vgl. Abbildung 3.6) angepasst. Nun können Peak-Shifts herangezogen werden, um den Bindungszustand der Elemente zu charakterisieren. Mit dieser Methode ist es möglich, anhand der Lage des Si2p-Peaks in Abbildung 3.6 zwischen Siloxan und Siliziumdioxid zu unterscheiden [128].

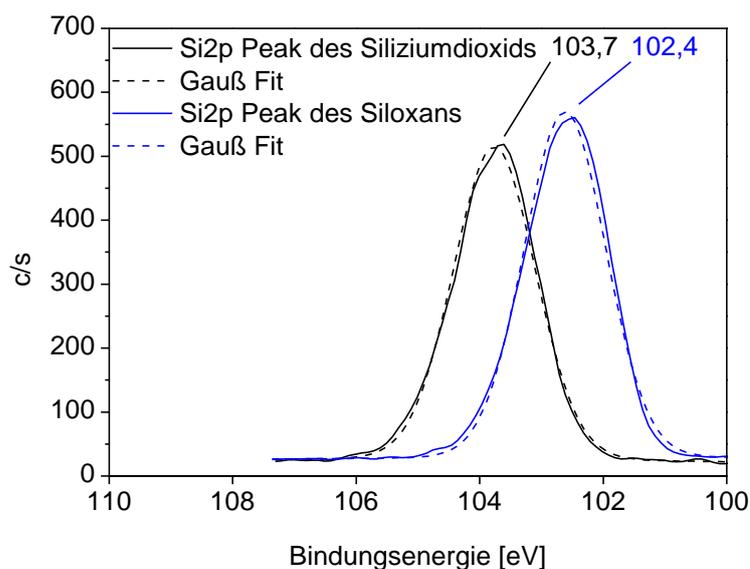


Abbildung 3.6: Hochaufgelöste XPS-Spektren an Siloxan und Siliciumdioxid. Anhand des Shifts der Bindungsenergie kann zwischen Siloxan und Siliziumdioxid differenziert werden.

Neben der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Si-Anteile an der Oberfläche wird in dieser Arbeit die XPS auch für eine Abschätzung der Schichtdicke eines kritischen Siloxangehalts an der Oberfläche für das strukturelle Kleben bestimmt. Dazu wird mittels Argon-Ionen bei 2 kV die Oberfläche abgetragen. Die unter diesen Bedingungen herrschende Sputterrate wird an einem Silizium-Wafer kalibriert. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird während des Sputterns die Zeit gemessen, bis das Si-Signal auf 50 % des Ausgangswerts gefallen ist [129]. Eine genauere Bestimmung ist ohne erheblichen Aufwand nicht möglich, da Störeffekte wie beispielsweise Sputter-Mixing, die Rauigkeit der Messoberfläche oder die Fokussierung des Ionen-Strahls einen Einfluss haben [130, 131]. Zudem wird für diese Abschätzung die Sputterrate der Oxidschicht für die Siloxanoberfläche angenommen, wodurch ein unbekannter Fehler entsteht.

In dieser Arbeit wird das XPS Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe der Fa. Physical Electronics verwendet. Hier wird als Strahlungsquelle Aluminium-K $\alpha$  Strahlung verwendet. Mit dieser Methode werden typischerweise Informationstiefen von 3 bis 5 nm bei einem Messdurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  erreicht. Mit dieser Messanordnung ist es möglich, Elementanalysen ab der Ordnungszahl 3 bei einer Nachweisgrenze von bis zu 0,5 At.-% durchzuführen. Der Einstrahlwinkel zur Messoberfläche beträgt 90°. Der Take-off-Angle zwischen Messoberfläche und Detektor beträgt 45°. Die Messung erfolgt im Probenraum bei einem Druck von  $10^{-8}$  mbar.

### 3.5.4 Gravimetrische Bestimmung der Gewichtsveränderung

Die Bestimmung der Gewichtsveränderung wird in dieser Arbeit als Referenzmethode für die Szenarien der thermischen Degradation und der Feuchteaufnahme verwendet. Für die Bestimmung wird die Laborwaage R 160 P von Sartorius AG verwendet mit einer Standardabweichung von  $< \pm 0,02$  mg für die hier betrachteten Proben von unter 30 g [132]. Die Berechnung der Gewichtsveränderung durch Feuchteaufnahme erfolgt nach Gl. (2.1). Die der thermischen Degradation nach Gl. (3.1) mit dem Gewicht  $M_{\text{vor Degradation}}$  vor der Auslagerung im Ofen und  $M_{\text{nach Degradation}}$  nach der Auslagerung im Ofen.

$$M_t = \frac{M_{\text{nach Degradation}} - M_{\text{vor Degradation}}}{M_{\text{vor Degradation}}} \cdot 100 [\text{Gew. -\%}] \quad (3.1)$$

### 3.5.5 Profilometrie

Zur Bestimmung der Laserabtragstiefen wird das Profil mittels des Profilometers DektakXT von Bruker Corporation bestimmt. Dabei handelt es sich um ein taktils/berührendes Tastschnittverfahren mit einer runden Tastspitze (Radius 2  $\mu\text{m}$ ). Bei diesem Verfahren wird die Tastspitze mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Messoberfläche geführt und dabei die vertikale Auslenkung gemessen. Die Tastspitze kann mit einer Masse von 0,03 bis 15 mg beaufschlagt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Masse von 1 mg gewählt und eine

horizontale Auflösung von  $\sim 0,5 \mu\text{m}/\text{Messpunkt}$ . Dabei kann eine vertikale Auslenkung von maximal  $524 \mu\text{m}$  erreicht werden. Die vertikale Auflösung des Geräts liegt bei den verwendeten Einstellungen unter  $< 10 \text{ nm}$  bei einer Wiederholbarkeit bis auf  $\pm 0,6 \text{ nm}$  [133]. Die Messungen werden durchgeführt nach DIN EN ISO 3274 [134].

Die Bestimmung des Profils erfolgt an einem laserbearbeiteten  $5 \times 15 \text{ mm}^2$  Rechteck. Dabei wird das Profil senkrecht zur Laserbearbeitungsrichtung bestimmt. Für jeden Laserparameter werden die Messungen an drei Stellen wiederholt. Die beobachteten Standardabweichungen fallen aufgrund der hohen Wiederholbarkeit des Verfahrens und der hohen Anzahl der Messpunkte sehr gering aus. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft die Messung an einer Probe an drei unterschiedlichen Stellen dargestellt.

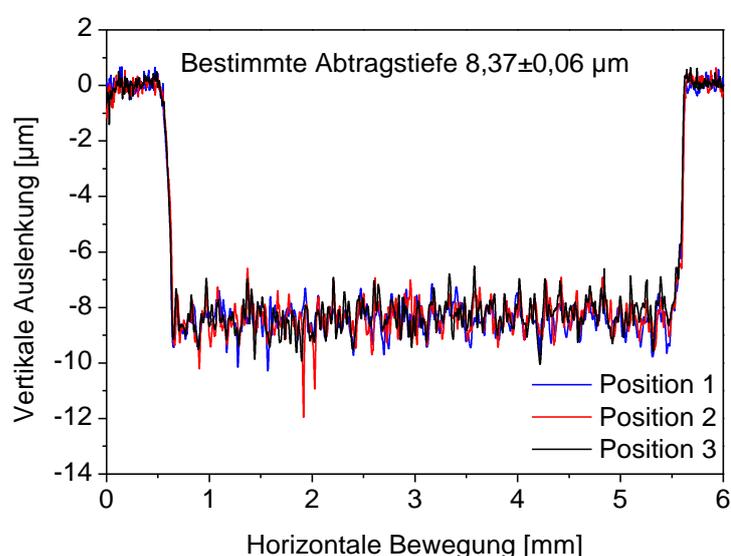


Abbildung 3.7: Bestimmung des Tiefenabtrags einer laserbehandelten Probe an drei unterschiedlichen Stellen.

### 3.5.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Eine Untersuchung der Oberflächenmorphologie der laserbehandelten Oberflächen erfolgte mittels des Rasterelektronenmikroskops Auriga von der Carl Zeiss AG. Die Aufnahmen werden mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 1 und 15 kV in einem Hochvakuum von  $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  durchgeführt. Das Hochvakuum sorgt dafür, dass die Elektronen nicht an Gasmolekülen gestreut oder absorbiert werden [135]. Mittels einer Platinschicht wird die Leitfähigkeit der Proben erhöht. Diese wird mittels eines Verdampfungsverfahrens mit dem Beschichtungsgerät K575 von Quorum Technologies Ltd. bei 20 mA und  $1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$  in einer Argon Atmosphäre aufgebracht.

Zur Erzeugung von Bildern wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche gerasert. Bei der Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie entstehen Sekundärelektronen [135]. Diese werden von einem Detektor empfangen und die Signale zu einem Bild zusammengesetzt. Mit diesen Geräten sind typischerweise ca. 40-mal bessere Punktauflösungen und

100- bis 800-mal bessere Tiefenschärfeauflösungen möglich als mit einem Lichtmikroskop [136].

### 3.5.7 Mikroskopie

Eine Vermessung der Laserstrahldurchmesser sowie Schichtdickenbestimmungen wird in Auflicht mittels Lichtmikroskop VHX-2000 mit der Linse VH-Z100R von Keyence AG durchgeführt. Diese Kombination ermöglicht eine bis zu 1000-fache Vergrößerung.

## 3.6 Mechanische Prüfung

### 3.6.1 Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSF)

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSF) beschreibt nach Norm DIN EN 2563 die maximale Scherspannung in der halben Dicke einer Probe zum Augenblick des ersten Versagens [137]. Zur Bestimmung werden fünf Wiederholproben mit den Abmessungen  $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  auf zwei Auflagern geprüft. Die Lasteinleitung erfolgt über einen Stempel, welcher mittig zum Probekörper justiert ist. Aufgrund der geringen Längsabmessungen der Probekörper überwiegen die Schubspannungen bei der Prüfung gegenüber den Biegespannungen.

Die ILSF berechnet sich nach Gl. (3.2) aus der maximalen Kraft im Augenblick des Versagens  $F_R$ , der Breite  $b$  sowie der Höhe  $h$  des Prüfkörpers.

$$\tau = \frac{3 \cdot F_R}{4 \cdot b \cdot h} \quad (3.2)$$

Der ILSF-Test besitzt aufgrund der Vereinfachungen (Vernachlässigung der Biegebeanspruchung) einen eher vergleichenden Charakter und kann beispielsweise zur Chargenkontrolle herangezogen werden. Die ermittelten Scherfestigkeiten eignen sich nicht für die Auslegung von Bauteilen. Der ILSF-Test gibt Hinweise auf die Güte der Faser-Matrix-Haftung [4, 137]. Ein Vorteil des Testverfahrens ist der geringe Material-, Bearbeitungs- und Prüfaufwand. Die ILSF wird im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der thermischen Degradation verwendet. Zur Bestimmung des ILSF wird die Universalprüfmaschine 5566 von Instron verwendet. Die Prüfung wird bei  $23 \text{ °C}$  und einer Prüfgeschwindigkeit von  $1 \pm 0,2 \text{ mm/min}$  durchgeführt.

### 3.6.2 Mode-1-Bruchzähigkeit einer Klebeverbinding

Die Energiefreisetzungsrates (G1C) bezeichnet die Energie, welche nötig ist, um einen Rissfortschritt zu erzeugen [3]. Unter der Mode-1-Rissbeanspruchung fallen alle Beanspruchungen senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung. Diese treten bei Zug- und Biegebelastungen auf [138]. Für die Bestimmung wird die Zugkraft  $F$  und die Rissaufweitung einer geklebten Doppelbalkenprobe (Engl. Double Cantilever Beam DCB) gemessen.

In dieser Arbeit wird der G1C-Wert nach einer Airbus-internen Norm, welche in Anlehnung an ISO 25217 [139], ASTM D 5528-13 [140] und DIN EN 6033 [141] entwickelt wurde, durchgeführt. Hauptunterschied hierbei ist, dass der Anriss auf 50 mm verlängert wird und somit eine homogenere Rissausbreitung gegeben ist. Durch den erweiterten Anriss, kann die Streuung reduziert werden.

Die Probenabmessungen können Abbildung 3.8 entnommen werden. Zur definierten Rissinitiation wird auf einer Länge von 40 mm eine ETFE Trennfolie eingelegt. Als Vorbereitung der Probe wird mit einer Traversengeschwindigkeit von 5 mm/min der Riss erweitert, bis er eine Länge von 50 mm vom Rand der Probe besitzt. Somit verbleibt für die mechanische Prüfung eine Risslänge von 60 mm.

Die Proben sind aus 12 Lagen Hexply 8552/IM7 unidirektional aufgebaut. Für die Verklebung der Doppelbalkenprobe wird der Filmklebstoff Hysol EA 9695.050 PSF NW verwendet.

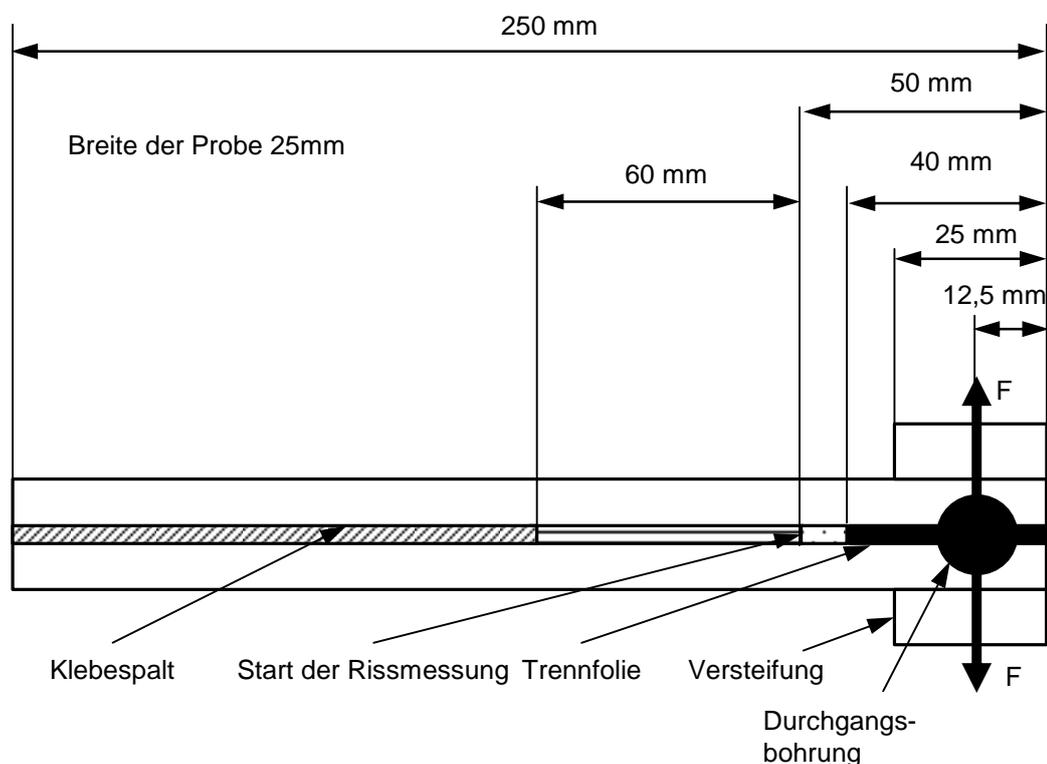


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Probenabmessungen des DCB.

Zur Einspannung in die Prüfeinrichtung wird eine Versteifung mit Scotch-Weld DP 490 an die Doppelbalkenprobe geklebt. Dabei erfolgt die Aushärtung in einer Presse bei 60 °C über 2 Stunden. Anschließend wird die Probe mit einer 2 mm Durchgangsbohrung versehen, durch die ein Bügelpaar geführt wird, über den die Krafteinleitung geschieht. Die Prüfung wird mit einer Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt.

Zur Auswertung wird das Flächenintegral  $A$  des Last-Traversenweges in Abbildung 3.9 berechnet. Aus dem Flächenintegral, der Breite der Probe  $b$  sowie der mikroskopisch bestimm-

ten Differenz  $d$  des Risses aus Endlänge und Anfangslänge wird nach Gl. (3.3) der G1C-Wert berechnet.

$$G_{1C} = \frac{A}{d \cdot b} \cdot 10^6 \quad (3.3)$$

Neben dem mechanischen G1C-Wert liefert dieses Verfahren ebenso Informationen über die Versagensart durch die Auswertung des Bruchbilds nach DIN EN ISO 10365 [142]. Die mechanische Prüfung wird an der Universalprüfmaschine 5566 von Instron durchgeführt. Die auftretenden Schälbelastungen während der DCB-Prüfung sind für Klebungen eine ungünstige Beanspruchungsart. Haftungsprobleme werden bei diesem Test besonders sichtbar. Daher eignet sich diese Methode sehr gut zur Detektion von Weak Bonds.

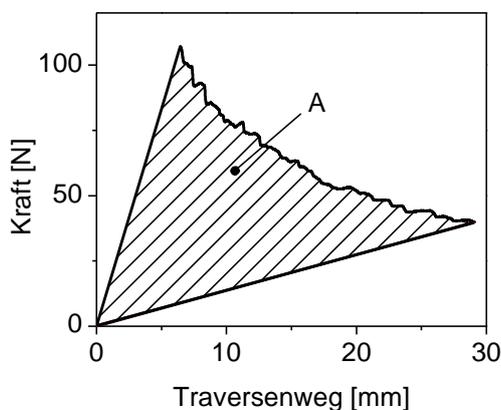
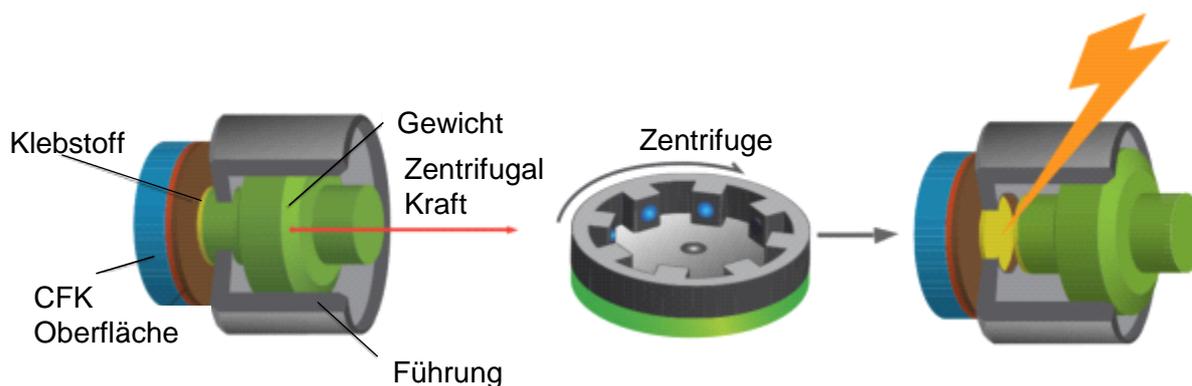


Abbildung 3.9: Bestimmung des Flächenintegrals des Last-Traversenweges.

### 3.6.3 Klebefestigkeit ermittelt mit einem Zentrifugen-Test

Neben dem DCB-Test wird im Rahmen der Arbeit ein weiteres Verfahren zur Klebefestigkeitsprüfung herangezogen. Die Verwendung des DCB-Tests ist ein vergleichsweise aufwendiges Verfahren, da die Probenvorbereitung besonders zeitintensiv ist. Als Alternative kann der Zentrifugen-Test in Anlehnung an DIN EN ISO 4624 [143] ein geeignetes Verfahren sein [144-147]. Dabei wird ein Aluminiumstempel auf die CFK-Oberfläche geklebt und ein Gewicht auf den Stempel geschraubt. Die Proben werden anschließend nach Abbildung 3.10 in einer Zentrifuge eingespannt und die Zentrifuge in Rotation versetzt.



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung der Bestimmung der Klebefestigkeit mittels des Zentrifugen-Tests [148].

Die mit der Umdrehungszahl der Zentrifuge ansteigenden Zentrifugalkräfte führen ab dem Erreichen einer kritischen Last zum Versagen der Klebung. Anhand des Gewichts  $m$ , der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und dem Radius  $r$  kann die Zugkraft  $F_z$  auf den Stempel nach Gl. (3.4) zum Zeitpunkt des Versagens berechnet werden.

$$F_z = m \cdot \omega^2 \cdot r \quad (3.4)$$

Anhand der Klebefläche  $A$  und der Zugkraft ist die Berechnung der Klebefestigkeit  $\sigma$  nach Gl. (3.5) möglich.

$$\sigma = \frac{F_z}{A} \quad (3.5)$$

Theoretisch ist es möglich, 8 Proben gleichzeitig in der Zentrifuge zu testen. In der Realität hat sich jedoch gezeigt, dass das Versagen der ersten Probe schlagartig zum Versagen aller Proben führt. Es ist anzunehmen, dass durch das Versagen der ersten Probe eine Impulsübertragung auf die verbleibenden Proben erfolgt, was zu einem quasi simultanen Versagen führt.

Aus diesem Grund wird in den Versuchen immer nur eine Probe getestet. Um einen Gewichtsausgleich zu erzeugen, wird gegenüber der Testprobe eine Dummy-Probe eingesetzt, welche über eine unlösbare Schraubverbindung der Probe mit dem Gewicht verbunden ist.

Die Stempel werden mit einer pastösen Klebstoff-Mischung aus 20 % Hysol EA 9396 und 80 % Hysol EA 9395 geklebt (siehe Kapitel 4.2). Dabei werden die Messungen insgesamt fünf Mal durchgeführt.

Als Probenmaterial wird der identische unidirektionale Aufbau der G1C-Proben aus dem Material 8552/IM7 verwendet. Um eine Durchbiegung der Proben und damit Schälbelastungen während des Zentrifugen-Test zu verhindern, wird das Probenmaterial mit dem Filmklebstoff Hysol EA 9695 .050 PSF NW (Härtung vgl. Abbildung 0.7) und einem ca. 4 mm dickem RTM6/HTS12K (Tenax) CFK-Laminat [(0/90)(+/-45)]<sub>2s</sub> verstärkt. Der Härtezyklus wird

nach Herstellerangaben durchgeführt (vgl. [156]). Damit wird eine Gesamtdicke der Proben von 5,5 mm erreicht. Die Breite und Länge der Proben beträgt 25 x 25 mm<sup>2</sup>.

Die größten Vorteile des Zentrifugen-Test liegen in der einfachen Probenvorbereitung durch klein dimensionierte Proben, einer Reduzierung von Einspannkraften und einer geringen Streuung von 15 % [149].

## 4 Materialien

### 4.1 Verwendete CFK-Materialien und Hilfsmittel

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen an den epoxidbasierten Harzsystemen 8552 [150], RTM6 [151], M21E [152], M18/1 [153] mit den Carbonfasern IM7 [154], IMA [155] und AS4C [156] von Hexcel vorgenommen.

Bei den Materialien 8552, M21E, M18/1 handelt es sich um mit Harz vorimprägnierte Fasern, sogenannte Prepregs, welche in einem Autoklavprozess in Anlehnung an die Herstellerangaben ausgehärtet werden. Die verwendeten Aushärtungszyklen sind in den Abbildungen 0.2 bis 0.4 im Anhang dokumentiert. Der schematische Lagenaufbau ist in Abbildung 4.1 für die verwendeten Prepregmaterialien dargestellt.

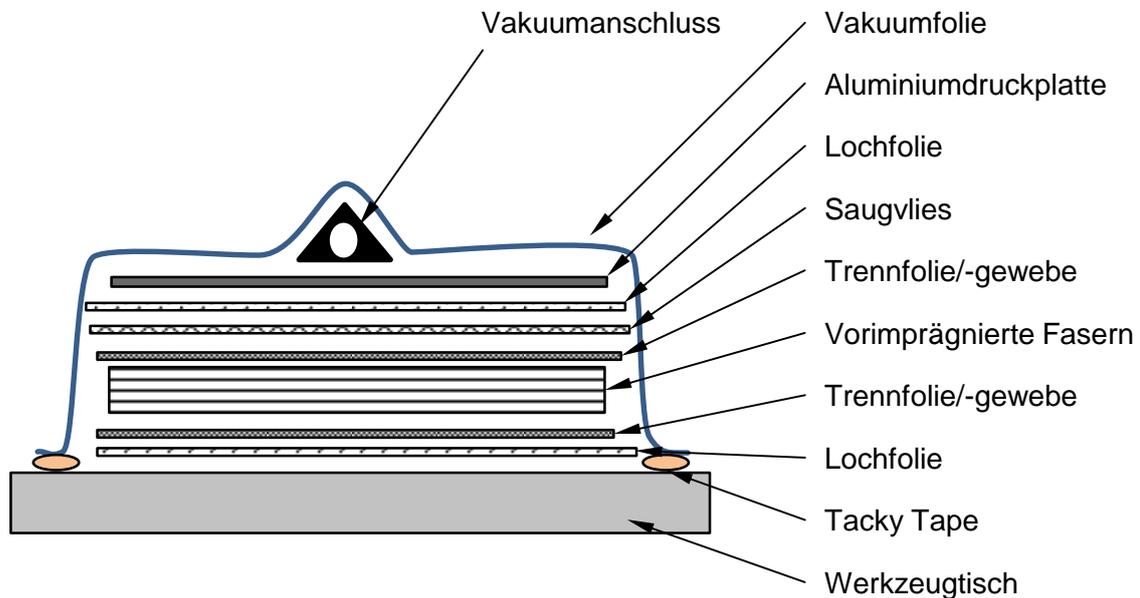
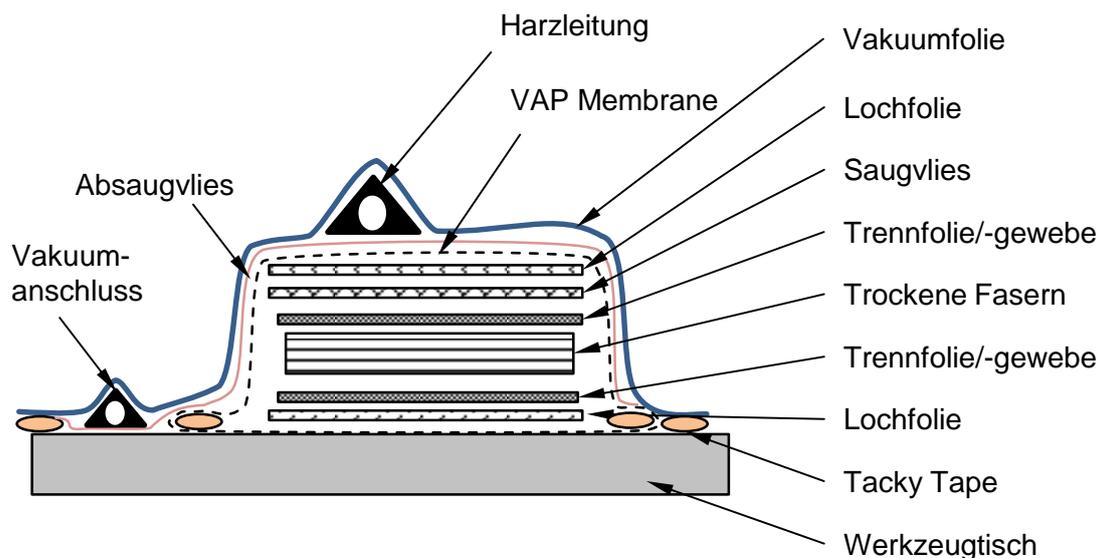


Abbildung 4.1: Schematischer Lagenaufbau für die Herstellung von CFK-Platten in einem Autoklav

Das Material RTM6 wird im VAP (Vacuum Assisted Process) Harzinjektionsverfahren (RTM) verarbeitet. Bei diesem Verfahren wird in Abbildung 4.2 zwischen der Preform und dem Vakuumsack eine Membran verwendet, welche durchlässig für Luft und zugleich undurchlässig für Harz ist. Die Harzinjektion erfolgt mittels Vakuumsaugung. Hierdurch sind Bauteile mit hohem Faservolumengehalt und einer verringerten Anzahl an Fehlstellen gegenüber klassischen Harzinjektionsverfahren möglich [157]. Die Aushärtung erfolgt im Ofen bei 180 °C. Die Temperatur der Transferleitung beträgt 110 °C und die der Injektionsanlage 100 °C. Der relative Druck des Harzrücklaufs beträgt 400 mbar.



**Abbildung 4.2:** Schematischer Lagenaufbau für die Herstellung von CFK-Platten in einem VAP RTM Verfahren.

Bei den betrachteten Harzsystemen handelt es sich um Epoxidharze mit Aminhärtner. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften werden thermoplastische Zähigkeitsmodifizierer eingesetzt. Für das Material 8552 und M18/1 wird Polyethersulfon (PES) bzw. Polyethylimid (PEI) verwendet [24, 158]. Bei M21E wird vermutlich ebenfalls ein Zähigkeitsmodifizierer eingesetzt, jedoch gibt es hierzu keine dokumentierten Erkenntnisse. In Tabelle 4.1 sind die Eigenschaften der verwendeten CFK-Materialien dargestellt.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Materialkomponenten der untersuchten Materialien [24, 158-160].

Material	8552	RTM6	M21E	M18/1
Fasertyp	IM7	IMA	IM7	AS4C
Zähigkeitsmodifizierer	PES	-	Nicht dokumentiert	PEI
Laminataufbau	UD	UD	UD	Gewebe [0] <sub>4s</sub>
Lagenanzahl für ILSF-Proben/Dicke	16/2 mm	16/2 mm	16/2 mm	8/2 mm
Lagenanzahl für G1C-Proben/Dicke	12/1,5 mm			

Zur Durchführung der unterschiedlichen Versuche muss teilweise der dargestellte Laminataufbau erweitert werden. Zur Bestimmung der Laserparameter und des Verlaufs der thermischen Degradation über den Querschnitt einer Probe wird eine zusätzliche Harzschicht über der obersten Faserlage benötigt. Dazu werden Proben aus 8552/IM7 in einem zweistufigen Aushärtungsprozess hergestellt. Zunächst werden die Lamine auf einen Aushärtegrad von ca. 85 % gehärtet, wozu die Temperatur des Aushärtungszyklus aus Abbildung 0.3 auf 150 °C bei ansonsten gleichen Bedingungen gesenkt wird. Anschließend werden vier Reinharzlagen 8552 an der Oberfläche aufgebracht und in dem regulären Aushärtezyklus aus Abbildung 0.3 ausgehärtet. Als Trennmittel wird Marbocote TRE 45 ECO verwendet. Die Aushärtung erfolgt auf einer glatten Druckplatte, um eine glatte CFK-Bauteiloberfläche zu erhalten. Dieser

Prozess führt zu einer Harzdeckschicht über der letzten Faserlage von ca. 80 µm anstatt ca. 20 µm.

Die thermischen Degradationsversuche werden an allen Materialien mit dem Hochtemperaturabreißgewebe E5555 von Richmond durchgeführt. Die Bestimmung der Feuchteaufnahme erfolgt nur an dem Material 8552/IM7 mit dem Abreißgewebe E5555 von Richmond.

Für die Herstellung von Siloxan-kontaminierten CFK-Oberflächen werden das Material 8552/IM7 und das flüssige Formentrennmittel Marbocote TRE 45 ECO von Marbo America Inc. verwendet, sowie das Abreißgewebe Superlease Blue (SRB) mit siloxanbasiertem Trennmittel von Airtech International Inc. und die Trennfolie A6200 aus Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) von Cytec Corp.

## **4.2 Verwendete Klebstoffe**

Zur Bestimmung der Energiefreisetzungsrate an der Doppelbalkenprobe (G1C) wird der Filmklebstoff Hysol EA 9695 .050 PSF NW von Henkel Corporation verwendet. Die Aushärtung wird im Autoklav mit den in Abbildung 0.7 dargestellten Aushärtezyklus durchgeführt.

Für die Bestimmung der Klebefestigkeit in der Zentrifuge wird eine Mischung aus 20 Gew.-% Hysol EA 9396 und 80 Gew.-% Hysol EA 9395 verwendet. Die Anmischung erfolgt in dem Speedmixer DAC 150FV von FlackTek Inc. Der Mixvorgang wird zwei Mal für 30 s bei 3000 Umdrehungen pro Minute durchgeführt.

## **4.3 Probenkonditionierung und Versuchsdurchführung**

### **4.3.1 Thermische Degradation von CFK**

Die thermische Degradation wird in dieser Arbeit ausschließlich mit der FTIR-Spektroskopie untersucht. Für die in Kapitel 2.1 beschriebenen Szenarien (thermisch, thermisch-oxidativ, geschliffen) ist jeweils eine unterschiedliche Probenvorbereitung notwendig.

Die verwendeten CFK-Proben sind gemäß DIN EN 2563 [137] zur Bestimmung der ILSF 10 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> groß. Die materialspezifischen Herstellungsprozesse sind in Kapitel 4.1 beschrieben.

Für die Erzeugung einer thermischen Degradation werden Proben in den zwei baugleichen Umluftöfen Kendro von Heraeus Group gelagert. Für die thermische Degradation der Proben werden die in Tabelle 4.2 markierten Bedingungen für Zeit und Temperatur gewählt.

**Tabelle 4.2: Konditionierungsbedingungen zur Erzeugung einer thermischen Degradation in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.**

	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h					
0,75 h					
1 h					
1,5 h					
2 h					
3 h					
4 h					
6 h					
8 h					
16 h					
24 h (1 d)					
48 h (2 d)					
72 h (3 d)					
120 h (5 d)					
240 h (10 d)					

Für die Validierung des PLS-Algorithmus werden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen untersucht. Zunächst werden für die Auswertung mittels PLS-Regression für alle Konditionierungsbedingungen je 10 Spektren für die Kalibrierung und je 10 Spektren für die Validierung gewählt. Des Weiteren werden je 10 Spektren der schwarz markierten Felder in Tabelle 4.2 für die Kalibrierung verwendet und zur Validierung je 10 Spektren der grau gefärbten Felder. Auf diesem Weg kann die Vorhersagegenauigkeit auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen untersucht werden.

Proben mit einer thermisch-oxidativen Degradation werden direkt im Umluftofen hergestellt. Im Umluftofen befindet sich der Luftsauerstoff der Umgebung, was zu einer Oxidation der Probenoberfläche führt. Zur Herstellung von Proben für eine rein thermische Degradation wird der Zugang von Sauerstoff an die Oberfläche eingeschränkt. Dazu wird das Hochtemperaturabreißgewebe Richmond E 5555 als oberste und unterste Decklage im Laminataufbau verwendet. Nach der Aushärtung der CFK-Laminat werden die Proben in einem Umluftofen degradiert. Nach der Entnahme aus dem Umluftofen wird das Abreißgewebe entfernt und auf der freigelegten Oberfläche mit dem FTIR-Spektrometer gemessen.

Zur Herstellung von geschliffenen Oberflächen werden die Proben in einem Umluftofen thermisch belastet und anschließend mit der Fräse FP1 von der Firma Deckel AG bei einer Drehzahl von 400 U/min abgeschliffen. Als Fräskopf wird ein rundes Vollmaterial mit dem Durchmesser 3 cm in die Fräse eingespannt. Das Vollmaterial wird mit doppelseitigem Klebeband beklebt und daran das Schleifpapier mit der Körnung von 240 befestigt. Die Schleiftiefe beträgt für die Materialien 8552/IM7 und M21E jeweils 75 µm und für M18/1 und RTM6 jeweils 125 µm.

Zur Bestimmung des Grades der Degradation wird als Referenzwert die ILSF gemäß Kapitel 3.6.1 bestimmt. Je Konditionierungsbedingung wird die ILSF an 5 Proben ermittelt. Die Bestimmung der ILSF an den geschliffenen Proben ist nicht möglich, da die Proben nach dem Schleifvorgang nicht mehr der Norm entsprechen. Als Referenzwert wird für diese Proben der ILSF-Wert der thermisch-oxidativ degradierten Proben verwendet.

Als weiterer Referenzwert wird die Gewichtsveränderung gravimetrisch ermittelt. Dazu werden je 7 Proben mit und ohne Abreißgewebe für 21 Tage bei 70 °C rückgetrocknet und das Gewicht bestimmt. Anschließend werden die Proben in einem Ofen thermisch degradiert und direkt nach der Entnahme aus dem Ofen gewogen. Aus der Massendifferenz vor und nach der thermischen Degradation kann die Gewichtsveränderung berechnet werden.

Die FTIR-Spektren werden bei den thermisch und thermisch-oxidativ degradierten Proben an 5 Proben für eine Konditionierungsbedingung aufgenommen. Mit vier Messungen je Probe stehen 20 FTIR-Spektren für eine Konditionierungsbedingung zur Verfügung. Die FTIR-Messungen an den geschliffenen Proben werden an einer Probe aufgenommen. Dazu werden je 5 Messungen am oberen und unteren Rand durchgeführt, sowie 10 Messungen in der Mitte.

Für die Messungen der Temperaturverteilung in einer ILS-Probe wird eine Probe mit zwei Thermoelementen unter der ersten Faserlage sowie mittig in der Probe hergestellt. Ein weiteres Thermoelement dient zur Kontrolle der Temperatur im Ofen. Der Test wird mit den Thermoelementen TT-KI-40 von OMEGA Engineering GmbH mit einem Drahtdurchmesser von 80 µm aus einer Nickel-Chrom/Nickel (Typ K) Legierung durchgeführt. Die Aufzeichnung der Temperatur erfolgte am Temperaturlogger GL 800 von Graphtec Corporation mit einer Aufzeichnungsrate von 1 s.

Zur Bestimmung der Dicke der oxidierten Randschicht einer thermisch-oxidativ geschädigten Probe erfolgte eine FTIR-Messung mit dem Mikroskop über den Querschnitt der Probe. Dazu wird die Probe in dem Einbettharz EpoFix von Struers ApS eingebettet. Die Härtung dauerte 48 h bei Raumtemperatur. Das Mischungsverhältnis in Gew.-% ist 25 Anteile Harz zu 3 Anteilen Härter. Die entformten Proben werden mit dem Tischschleifgerät LaboPol-21 und dem automatischen Probenbeweger LaboForce 3 von Struers ApS geschliffen. Die Körnung der Schleifscheiben von LECO Corporation wird von 320 über 800, 1200, 2500 auf 4000 im 10 Minutentakt erhöht. Zwischen dem Wechsel der Schleifstufen wird das Schleifgerät mit Wasser gereinigt.

### **4.3.2 Feuchtaufnahme in CFK**

Im Rahmen der Arbeit wird untersucht, ob es möglich ist, mit der FTIR-Spektroskopie eine Kalibrierung auf die Gesamtfeuchtaufnahme an homogen gesättigten Proben zu erstellen. Anschließend wird der Messzyklus um eine Desorptionsphase (beheizbare Desorptionsglocke) und Sorptionsphase (Lagerung in einem Ofen) erweitert, um einen Feuchtgradienten

über die Bauteildicke zu erzeugen. Über die Auswertung der Feuchteverarmung bzw. der Feuchteanreicherung während des Messzyklus soll eine Verbesserung der Qualität der Vorhersage sowie die Vorhersage an Proben mit einer inhomogenen Feuchteverteilung über den Bauteilquerschnitt ermöglicht werden.

Für die Herstellung von definiert feuchtegesättigten Proben werden zwei unterschiedliche Methoden angewendet. Zunächst werden bei beiden Methoden die Proben mit den Abmessungen von  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$  vor dem Auslagern bei  $70 \text{ °C}$  rückgetrocknet, bis die Massenabnahme gegen einen Grenzwert konvergiert. Dieser Grenzwert wird als Nullwert der Feuchte definiert.

Erste Methode: Für die Feuchtesättigung werden in einem geschlossenen Behältnis ( $22 \times 29 \times 21 \text{ cm}^3$ ) Proben mit einer übersättigten 400 ml Lösung aus Salz und Wasser in einem Becherglas gelagert. Aufgrund der Verringerung des Dampfdrucks bzw. der Erhöhung der Siedetemperatur der Salzlösung entsteht in einem geschlossenen Behältnis eine definierte relative Luftfeuchte, welche nur von der Temperatur abhängt [161].

Um unterschiedliche relative Luftfeuchtekonzentrationen zu erstellen, werden übersättigte Salzlösungen gemäß Tabelle 4.3 erzeugt. Die höchste Luftfeuchtekonzentration entsteht bei einer reinen Wasserlösung. Die Versuche werden bei  $20 \text{ °C}$ ,  $50 \text{ °C}$ ,  $70 \text{ °C}$  und  $80 \text{ °C}$  durchgeführt, um die Bestimmung der Aktivierungsenergien und der Diffusionskoeffizienten zu ermöglichen.

**Tabelle 4.3: Relative Luftfeuchte einer übersättigten  $\text{H}_2\text{O}$ -Salzlösung in einem geschlossenen Raum nach Schneider [162].**

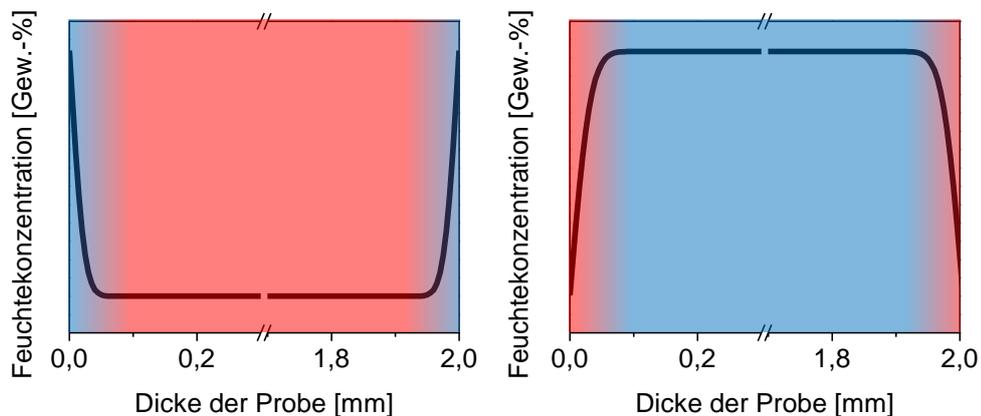
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math> und übersättigte Lösungen</b>	<b>Relative Luftfeuchte bei <math>20 \text{ °C}</math> [%]</b>	<b>Relative Luftfeuchte bei <math>50 \text{ °C}</math> [%]</b>	<b>Relative Luftfeuchte bei <math>70 \text{ °C}</math> [%]</b>	<b>Relative Luftfeuchte bei <math>80 \text{ °C}</math> [%]</b>
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	100	100	100	100
<b><math>\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4</math></b>	98	96	95,5	95
<b><math>\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}</math></b>	86	82	79	78
<b><math>\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}</math></b>	76	75	74	74
<b><math>\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}</math></b>	58	50	50,5	51
<b><math>\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2</math></b>	34	31	29,5	28

Diese Probenkonditionierung besitzt den Vorteil, dass die Wasseraufnahme der Proben nach Erreichen eines Grenzwertes abgeschlossen ist und sich eine homogene Feuchtekonzentration über die Probendicke einstellt.

Als alternative Methode zur Feuchtesättigung von CFK-Proben werden Proben in der Klimakammer VC7034 von Vötsch bei 70 °C und 85 % relativer Luftfeuchte gelagert.

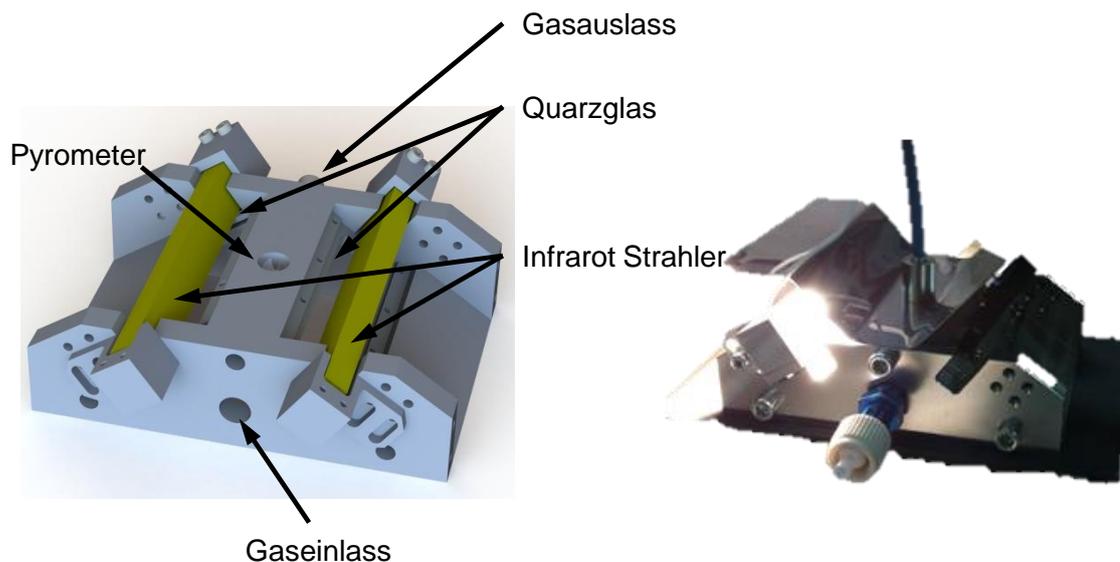
Bei diesem Vorgehen nimmt die Wasseraufnahme der Proben mit der Lagerzeit zu. Die Proben werden zwischen 1 und 91 Tagen gelagert. Nach der Entnahme entspricht die Wasseraufnahme nicht der maximal möglichen Feuchtesättigung bei den Bedingungen in der Feuchte-kammer. Dies bedeutet, dass die Proben eine inhomogene Feuchtekonzentration in Bauteildickenrichtung besitzen. Um homogene Proben zu erhalten, wird über eine Barriere der Austausch von Feuchte mit der Umgebung unterbunden. Durch diesen Vorgang kommt es zu einem Ausgleich der Feuchte des Randbereichs mit dem Inneren des Bauteils. Dazu werden die in der Klimakammer vorkonditionierten Proben in den Flachbeuteln AT20 von der Firma Long Life for Art aus Aluminium-Verbundfolie und dem Tisch-Schweißgerät Sealkid 235 von Audion (Stufe 9) verschweißt. Um eine Interaktion zwischen Verbundfolie und CFK-Oberfläche zu vermeiden, werden die Proben in einer Aluminiumfolie eingeschlagen. Anschließend werden die Proben bei 40 °C in dem Ofen L3/12/S27 von Nabertherm gelagert.

Neben den homogen gesättigten Proben werden Proben mit einer inhomogenen Feuchteverteilung über den Bauteildicken untersucht. Dazu werden zwei Extremfälle betrachtet. Zum einen wird eine Probe mit einem trockenen Rand und einem nassen Bauteilkern betrachtet, zum anderen der entgegengesetzte Fall eines nassen Randes und eines trockenen Bauteilkerns. Um Proben zu erhalten, die diesem Feuchtigkeitsprofil entsprechen, wird eine trockene Probe in einem Becherglas mit kochendem destilliertem Wasser für 5 Minuten gelagert. Für den anderen Fall wird eine feuchte Probe (aus einem geschlossenen Behältnis mit einem Becherglas dest. H<sub>2</sub>O) für 10 Minuten in einem Vakuumofen bei 100 °C und unter 0,25 mbar gelagert. Durch die beiden unterschiedlichen Konditionierungen sind Konzentrationsgradienten über die Dicke der Proben gemäß Abbildung 4.3 zu erwarten.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten in Dickenrichtung einer trockenen Probe nach Lagern in kochendem destilliertem Wasser für 5 Minuten (links) und einer feuchten Probe nach Lagern in einem Vakuumofen bei 100 °C für 10 Minuten (rechts).

Zur Erhöhung der Informationstiefe von Feuchtemessungen mittels FTIR-Spektroskopie wird die Messmethodik um einen zusätzlichen Desorptions- und Sorptionsprozess erweitert. Zu diesem Zweck wird eine Desorptionsglocke verwendet. Die Hauptmaße der Glocke betragen  $140,5 \times 100 \times 40 \text{ mm}^3$ . Der schematische Aufbau und ein Bild können Abbildung 4.4 entnommen werden. Die Gesamtzeichnung ist Abbildung 0.2 zu entnehmen. Es wird das Pyrometer M13 von Raytek und das Quarzglas GE124 fused quartz von Science Services verwendet. Die zwei verwendeten Halogen-Infrarot-Strahler besitzen jeweils eine Leistung von 300 W bei 230 V.



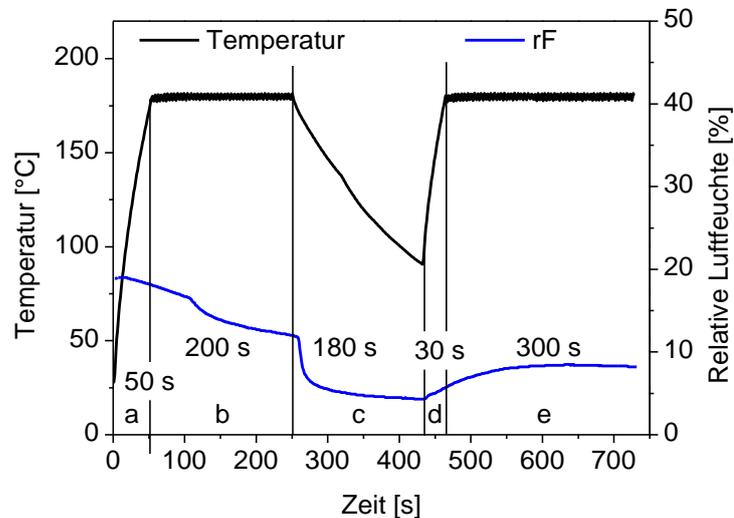
**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau und ein Bild der Desorptionsglocke.

Der typische Verlauf der Temperatur und der relativen Luftfeuchte unterhalb der Desorptionsglocke während einer Desorptionsphase kann Abbildung 4.5 entnommen werden. Eine Desorptionsphase besteht aus zwei Heizphasen.

In der ersten Heizphase wird innerhalb von 50 s auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend die Temperatur für 200 s konstant gehalten. Die Temperatur wird zu  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, da dies annähernd der Aushärtetemperatur ( $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ) der Harzmatrix entspricht und somit keine Schädigung des Materials bei einer kurzzeitigen Erhitzung auf diese Temperatur zu erwarten ist. Während der ersten Heizphase herrscht unter der Glocke eine relative Luftfeuchte von 18 %.

In der zweiten Heizphase wird für 30 s auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und für 300 s auf dieser Temperatur gehalten. Vor Beginn dieser Heizphase wird der Raum unter der Desorptionsglocke mit trockener Luft gespült, wodurch die relative Luftfeuchte abnimmt. Aufgrund der niedrigen Luftfeuchte unter der Glocke wird die Feuchte vom Material desorbiert und die Feuchtekonzentration des Randbereichs verringert. Vor und nach der Desorptionsphase werden jeweils 10 FTIR-Messungen durchgeführt.

Anschließend werden der Desorptionsvorgang sowie die FTIR-Messungen wiederholt, um zu überprüfen, ob durch die erste Desorption bereits eine ausreichende Feuchtabgabe im Randbereich hervorgerufen wird.

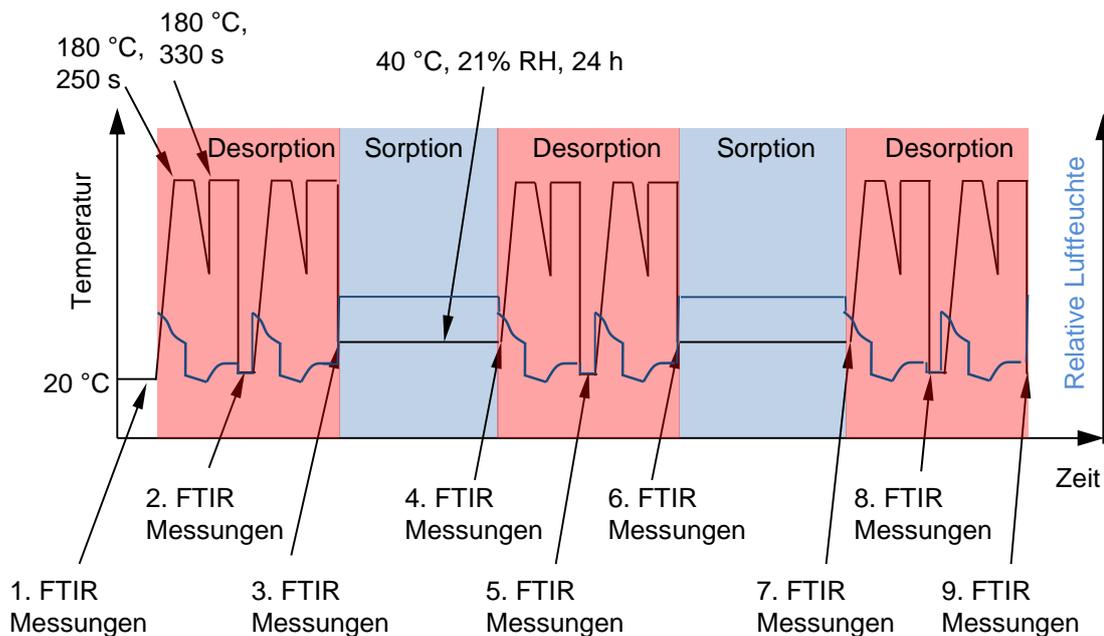


**Abbildung 4.5:** Zeit-, relative Luftfeuchte-, und Temperaturverlauf der zwei Heizphasen einer Desorptionsphase.

- a:** Glocke geschlossen 18 %rF, Umgebungstemperatur 20 °C, Beginn der ersten Heizphase
- b:** Temperatur unter der Glocke konstant 180 °C. Unterdruck an Glocke, Erniedrigung an Luftfeuchte durch Anziehen von trockener Luft
- c:** Spülen mit trockener Luft. Dabei nimmt die Temperatur von 180 °C auf ca. 90 °C ab.
- d:** Beginn der zweiten Heizphase
- e:** Unterdruck an Glocke, Feuchte Desorption aus Bauteil

Nach den ersten beiden aufeinanderfolgenden Desorptionsphasen kann davon ausgegangen werden, dass im Randbereich der Probe die Feuchtekonzentration abnimmt. Um einen höheren Informationsgehalt aus dem Inneren des Materials zu erhalten, werden die Lamine zur Anregung eines Konzentrationsausgleichs zwischen dem Inneren und dem Randbereich der Probe für 24 h bei 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 21 % in einem Ofen gelagert. Durch diesen Schritt wird der getrocknete Randbereich wieder mit Feuchte angereichert. Diese Anreicherung hängt stark von den Umgebungsbedingungen und der verbleibenden Feuchte im Inneren der Probe ab.

Nach der 24-stündigen Auslagerung im Ofen, wird der Messzyklus, bestehend aus FTIR-Messungen, vor dem Desorptionsvorgang, nach dem ersten und nach dem zweiten Desorptionsvorgang, wiederholt. Anschließend wird erneut eine Lagerung im Ofen für 24 h vorgenommen. Die identischen FTIR-Messungen und Desorptions-Behandlungen werden durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist der gesamte Messzyklus schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung des Messzyklus aus FTIR-Messungen und unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen.

Abschließend werden im Ergebnisteil dieser Arbeit Feuchteverteilungen im Laminat simuliert. Für die Simulation werden die Grundlagen der Diffusion aus Kapitel 2.2 in Wolfram Mathematica 10 von Wolfram Research mit dem Programmcode aus Abbildung 0.8 abgebildet und verifiziert. Ziel der Simulation ist es, die Verteilung der Feuchte im Bauteil während des Messzyklus darzustellen. Damit kann nachvollzogen werden, welche Auswirkungen die Diffusionsprozesse von Sorption und Desorption auf den mittels der FTIR-Spektren gemessenen Feuchtegehalt über den Messzyklus besitzen. Anhand der erlangten Erkenntnisse wird anschließend mit der Simulation das Optimierungspotential hinsichtlich Messzeit und -genauigkeit aufgezeigt.

### 4.3.3 Kontamination von CFK mit Trennmitteln

In dieser Arbeit werden die zwei spektroskopischen Verfahren der FTIR-Analyse und der RFA sowie das Laserdesorptions-GC-IMS auf ihre Eignung zum Nachweis von siloxanhaltigen Trennmitteln auf CFK-Oberflächen untersucht.

Zur oberflächlichen Beschichtung von CFK mit Siloxanrückständen werden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Als auftragendes Verfahren wird ein Tauchbeschichtungsverfahren (Dip Coating) verwendet.

#### Tauchbeschichtungsverfahren

Hierzu werden Lösungen mit den unterschiedlichen Massenverhältnissen von 99:1, 95:5, 90:10, 80:20 und 0:100 von n-Hexan und dem flüssigen siloxanhaltigen Trennmittel Mar-

bocote 45 TRE ECO (nachfolgend mit Marbocote abgekürzt) hergestellt. Die Wahl des Lösungsmittels n-Hexan erfolgt aufgrund der guten Löslichkeit für Siloxan [163].

In Abbildung 4.7 ist der Prozess des Tauchbeschichtungsverfahrens dargestellt. Dabei werden die Proben mit einer Größe von  $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$  bei einer definierten Abzugsgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ cm/s}$  in die Hexan/Marbocote Lösung getaucht und wieder herausgezogen. Nach dem Prozess haftet die Lösung an der Oberfläche der Probe, die für 15 Minuten an der Halterung getrocknet wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleiben lediglich Marbocote-Rückstände an der Oberfläche der Probe zurück. Die Abzugsgeschwindigkeit hat dabei einen Einfluss für die Menge an anhaftenden Rückständen an der Oberfläche der Probe [164]. Um Bedingungen zu schaffen, wie sie während des Aushärtens herrschen, werden die Proben nach dem Tauchbeschichten in einem Vakuumofen bei  $180 \text{ °C}$  und  $25 \text{ mbar}$  für 120 Minuten gelagert. Zur Bestimmung der zurückbleibenden Menge an Siloxanrückständen werden je Kontaminierungsgrad neun XPS-Messungen an unterschiedlichen Positionen auf der Probe durchgeführt.

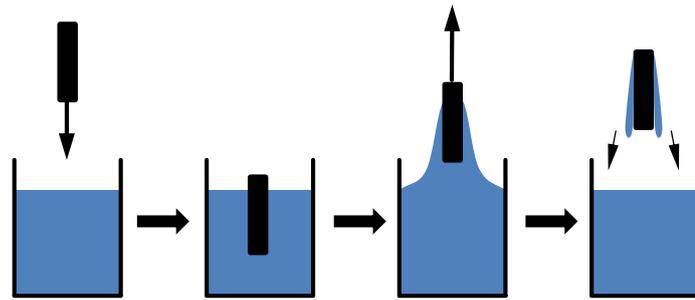


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Tauchbeschichtungsverfahrens.

### Laserreinigung

Als weitere Methode zur Herstellung von Siloxan-kontaminierten CFK-Oberflächen wird nach Abzug des siloxanhaltigen Abreißgewebes SRB von der Oberfläche des 8552/IM7 Laminats eine Laserreinigung durchgeführt. Das Abreißgewebe ist beschichtet mit siloxanhaltigen Trennmitteln, welche nach dem Abzug auf der Oberfläche einen Siloxanrückstand von ca.  $10 \text{ At.-% Si}$  hinterlassen [77, 165]. Die Findung geeigneter Laserparameter orientiert sich daran, den Oberflächenabtrag möglichst gering zu halten und gleichzeitig die Bearbeitungsgeschwindigkeit zu maximieren. Um die volle Laserleistung zu nutzen, wird die maximale mittlere Leistung in den Versuchen von  $2,8 \text{ W}$  verwendet. Durch die Defokussierung des Laserstrahls die bearbeitete Fläche variiert. Je höher die Defokussierung ausfällt, desto geringer wird die Energiedichte. Die Laserversuche werden mit der Strahlquelle Avia 266-3 von Coherent Inc. durchgeführt.

Zunächst erfolgt eine Charakterisierung der verwendeten Strahlquelle hinsichtlich des Leistungsprofils, der Abtragsbreiten und -tiefen, der Reinigungsleistung und der Bestimmung der

Klebefestigkeiten auf den bearbeiteten Oberflächen. Zur Bestimmung der Abtragsbreiten und -tiefen werden Proben mit einer erhöhten Harzdeckschicht aus einem zweistufigen Aushärtprozess, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, verwendet. Zur Überprüfung der Reinigungswirkung der Laserbearbeitung wird der Siloxangehalt an den Oberflächen mit drei XPS-Messungen je Probe bestimmt. Die Klebefestigkeit auf den laserbehandelten Oberflächen wird anhand der Doppelbalkenprobe sowie des Zentrifugen-Tests nach Kapitel 3.6.2 bzw. Kapitel 3.6.3 bestimmt.

#### FTIR-Spektroskopie

Für die FTIR-Spektroskopie werden Proben mit der Trennfolie RM 6200 mit den Abmaßen  $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$  hergestellt und die Oberflächen mittels Aceton gereinigt. Der Siloxangehalt an der Oberfläche wird mit Hilfe des Tauchbeschichtungsverfahrens variiert. Es werden je Probe 20 FTIR-Messungen durchgeführt. Diese werden für je 10 Messungen zur Kalibrierung sowie zur Validierung der PLS-Regression verwendet. Für die Bestimmung des Siloxangehalts an der Oberfläche werden neun XPS-Messungen an unterschiedlichen Stellen der jeweiligen Probe durchgeführt.

#### RFA

An den für die FTIR-Spektroskopie hergestellten und charakterisierten Proben werden zusätzlich RFA-Analysen vorgenommen. Diese werden an der Oberfläche an 5 unterschiedlichen Positionen je Probe wiederholt. Neben den tauchbeschichteten Proben werden für die RFA auch lasergereinigte Proben gemessen. Dabei werden 8 RFA-Spektren an unterschiedlichen Positionen aufgenommen.

#### Laser-GC-IMS

Für Machbarkeitsanalysen der Laser-GC-IMS werden zunächst die Versuche an eingetrockneten flüssigen Siloxantrennmittelrückständen auf einer Aluminiumfolie durchgeführt. Dazu wird das Trennmittel Marbocote TRE 45 ECO in einer Aluminiumschale für 48 Stunden bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend für 48 Stunden bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  abgedampft. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, verbleibt ein weißer Rückstand in einer Schichtdicke von ca.  $30 \text{ }\mu\text{m}$  in der Aluschale. Damit ist die Schichtdicke ausreichend hoch, um sicherzustellen, dass der Laserstrahl bei der Laserbearbeitung nicht den Rückstand durchdringen kann. Anschließend werden die Laser-GC-IMS Versuche mit dem optimierten Messzyklus auf CFK-Oberflächen durchgeführt. Die verwendeten CFK-Oberflächen werden nach dem Abzug der Trennfolie A6200 (Trennmittel basiert auf ETFE) über das Tauchbeschichtungsverfahren mit Siloxan kontaminiert. Die Größe der Proben beträgt  $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$ .

Eine Übersicht der unterschiedlichen Proben für die unterschiedlichen Messtechniken zeigt Tabelle 0.2.

## **5 Ergebnisse der Detektion von thermisch degradierten CFK**

Zu Beginn des Kapitels werden die Vor- und Nachteile einer Datenvorbehandlung diskutiert. Diese stellen die Grundlage für die weiteren Untersuchungen dar. Um sicherzustellen, dass die Proben eine homogene thermische Last während der Degradation im Ofen erfahren, wird die Temperaturverteilung innerhalb der Probe bestimmt. Die Qualität der Vorhersagen hängt von der Qualität der Referenzwerte (Festigkeit und Gewichtsabnahme) ab, aus diesem Grund werden diese gesondert diskutiert.

Anschließend erfolgt eine Analyse der unterschiedlichen thermischen Degradationsszenarien beispielhaft für das Material 8552. Hier wird je nach Szenario überprüft, welche Bandenlagen der PLS-Algorithmus zur Auswertung verwendet, und diskutiert, ob diese Bandenänderungen chemischen Veränderungen zugeordnet werden können.

Die Zusammenfassungen der Auswertungen der Materialien M18/1, M21E und RTM6 können dem Anhang entnommen werden. Diese werden mit der identischen Methodik durchgeführt die auch an dem Material 8552 angewendet wird.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird die Möglichkeit untersucht, mit einem Algorithmus die unterschiedlichen Oberflächenzustände sowie Materialien zu unterscheiden. Darauf aufbauend, erfolgt eine Verknüpfung der Algorithmen für eine automatisierte Vorhersage des Materials, des Oberflächenzustands und der verbleibenden ILSF.

### **5.1 Bewertung der Datenvorbehandlungsmethoden von FTIR-Spektren**

Neben den rein chemischen Informationen beinhaltet das FTIR-Spektrum weitere Informationen, wie die Dicke der Harzschicht über der letzten Faserlage. In Abhängigkeit der Harzschichtdicke wird z.B. die gesamte Signalintensität und die Basislinie verändert.

Um den Einfluss der Harzdicke über der letzten Faserlage auf das FTIR-Spektrum (aufgenommen in Diffuser-Reflexion) zu belegen, wird mittels Laserbearbeitung die Oberfläche einer Harzprobe definiert abgetragen. Bei einmaliger Laserbearbeitung mit einer Defokussierung von 24 mm werden ca. 1,15  $\mu\text{m}$  abgetragen (siehe Kapitel 7.2.2). Nach mehrfacher Laserbearbeitung kann das Harz nahezu vollständig abgetragen werden, ohne dabei Fasern zu zerstören. In Abbildung 5.1 ist ersichtlich, dass mit Erhöhung der Anzahl an Laserbearbeitungen und damit einer Abnahme an Schichtdicke über der letzten Faserlage, die Intensität des Signals und die Basislinie abnehmen. Durch die Abnahme der Harzmenge an der Oberfläche nimmt der Anteil an gemessenen C-Fasern zu. Die C-Fasern absorbieren das Signal und somit wird weniger Strahlung reflektiert.

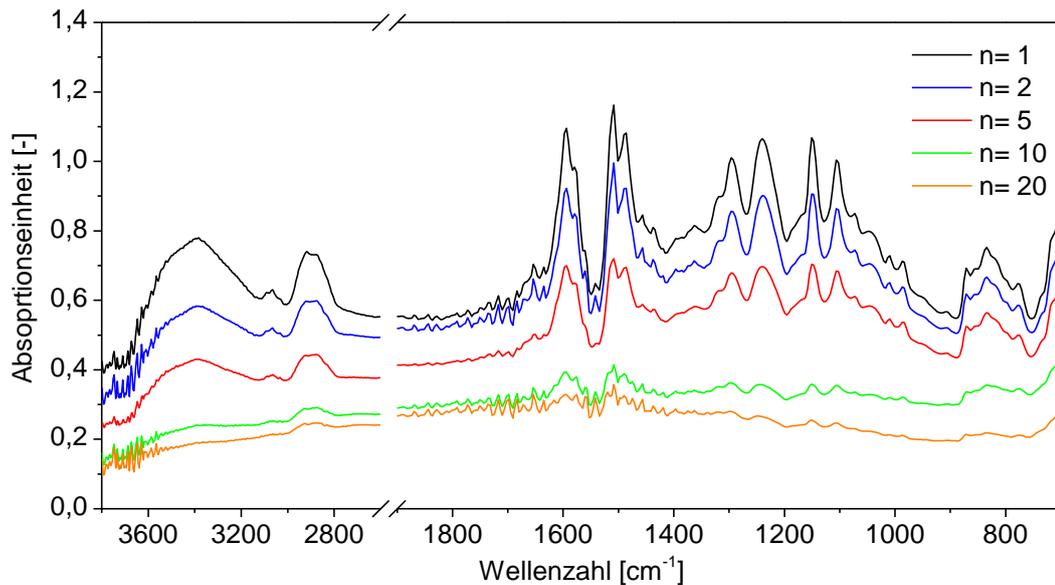


Abbildung 5.1: FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.

Um trotz des Einflusses der Harzdickenunterschiede vergleichbare Spektren zu erhalten, wird eine Datenvorbehandlung verwendet. In Abbildung 5.2 wird der Basislinienversatz mit einer Basislinienverschiebung korrigiert. Mit dieser Methode kann der Nulldurchgang auf der Ordinate nach vereinheitlicht werden.

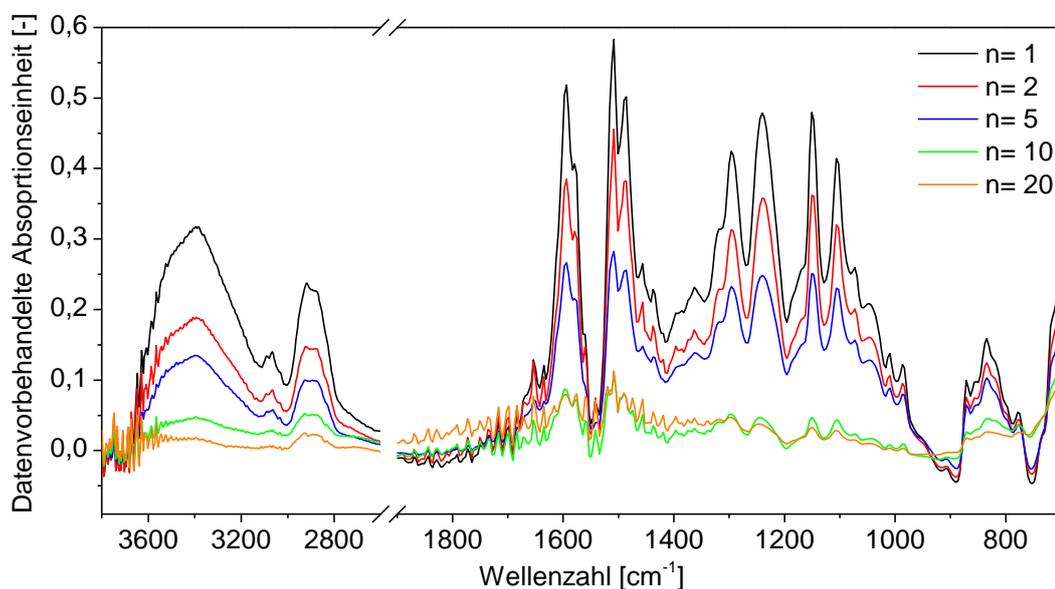
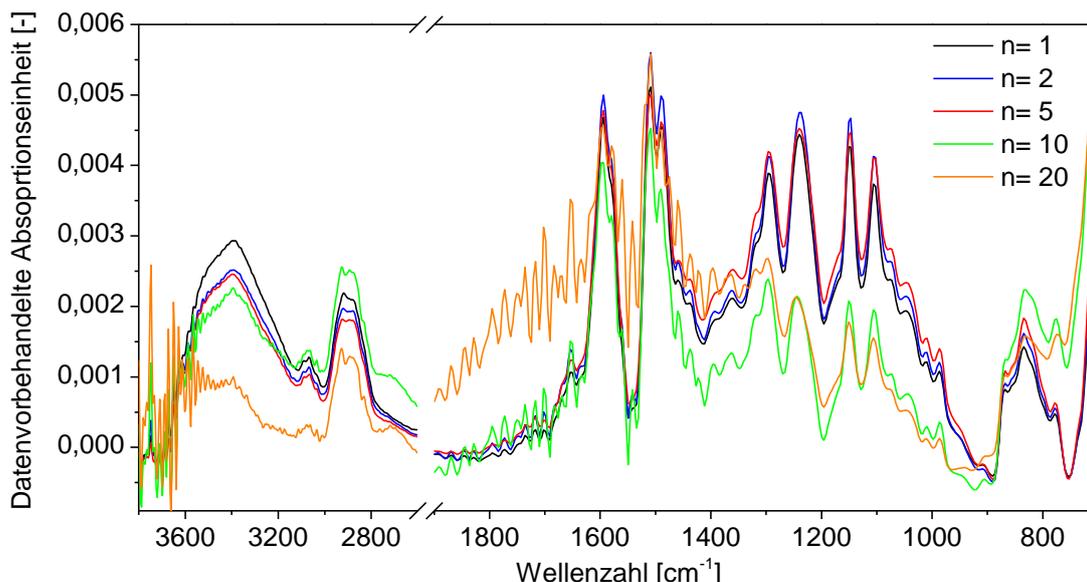


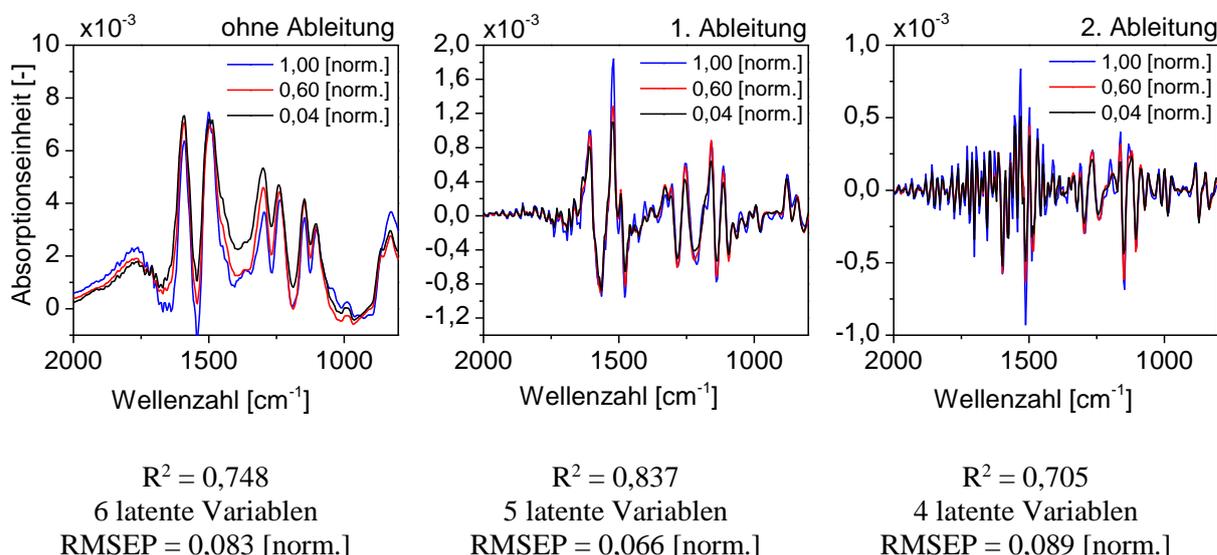
Abbildung 5.2: Basislinienkorrigierte FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.

Um vergleichbare Intensitäten zu erhalten, wird in Abbildung 5.3 zusätzlich eine Normalisierung auf die Fläche durchgeführt. Anschließend wird das Rauschen mit einer Glättung verringert. Mit diesen Maßnahmen können Signalunterschiede in einem gewissen Rahmen vergleichbar gemacht werden.



**Abbildung 5.3:** Basislinien-korrigierte, geglättete (3pt.) und normalisierte (Fläche=1) FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.

Eine Datenvorbehandlung, welche es ermöglicht, eine höhere Differenzierung innerhalb der Daten zu erzeugen, ist die Derivateanalyse [166]. Dabei werden die FTIR-Spektren mathematisch abgeleitet. Dies wird in Abbildung 5.4 anhand von FTIR-Spektren an thermisch-oxidativ und anschließend geschliffenen Proben demonstriert.



**Abbildung 5.4:** Vergleich der Vorhersagen ohne und mit erster und zweiter Ableitung der FTIR-Spektren auf die Vorhersagequalität der auf den Wert eins normierten verbleibenden ILSF von thermisch oxidierten und geschliffenen 8552-Proben.

Ohne Ableitung sind bereits Unterschiede in den Spektren zu erkennen. Nach der 1. und 2. Ableitung sind die spektralen Unterschiede immer noch erkennbar, jedoch hat sich die Position auf der Abszissenachse verändert. Ein Vergleich der Kennwerte für eine PLS-Regression

mit diesen Daten zeigt, dass durch die Verwendung der ersten Ableitung, im Vergleich ohne eine Ableitung, die Anzahl an latenten Variablen sowie der RMSEP reduziert wird. Dies ist auf Basislinienverschiebungen zurückzuführen, welche durch die erste Ableitung entfernt werden [88].

Das Beispiel veranschaulicht, dass die Verwendung einer Ableitung als Datenvorbehandlung zwar das Regressionsergebnis verbessern kann, jedoch den Nachteil besitzt, dass die Bandenstruktur schlechter erkennbar ist [88, 167].

Mittels des „Selectivity Ratio“ der PLS-Regression kann festgestellt werden, welche Wellenzahl Einfluss auf das Regressionsergebnis hat. Bei Verwendung der ersten Ableitung als Datenvorbehandlung entsteht nun das Problem, dass das Selectivity Ratio nicht mehr mit der ursprünglichen Bandenlage übereinstimmt. Bei Verwendung der zweiten Ableitung ist die Lage der Banden unter Berücksichtigung gewechselter Vorzeichen nun identisch, jedoch entstehen zusätzlich auch neue Banden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wird für die nachfolgenden Auswertungen zur Interpretation der Spektren nur die Datenvorbehandlung 1 aus Tabelle 5.1 ohne Verwendung einer Ableitung durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass der Selectivity Ratio zur Bandeninterpretation herangezogen werden kann. Für die Entwicklung von Algorithmen zur automatisierten Vorhersage wird, aufgrund der erhöhten Vorhersagegenauigkeit, die Datenvorbehandlung 2 mit der ersten Ableitung verwendet.

**Tabelle 5.1: Datenvorbehandlungsmethoden für die nachfolgenden FTIR-Spektren Auswertungen.**

Datenvorbehandlung 1	Datenvorbehandlung 2
Basislinienkorrektur (Automatic Weighted Least Squares)	Basislinienkorrektur (Automatic Weighted Least Squares)
Normalisierung der Fläche = 1	Normalisierung der Fläche = 1
Glättung: Savitzky-Golay, 3 Punkte	1. Ableitung: Savitzky-Golay, 7 Punkte
Autoskalierung	Autoskalierung

## 5.2 Bewertung der Temperaturverteilung in einer ILSF-Probe während der thermischen Konditionierung in einem Umluftofen

Um festzustellen, welche Zeit vergeht, bis die Temperatur einer Probe der Temperatur des Ofens entspricht, wird eine ILSF-Probe (20 x 10 x 2 mm<sup>3</sup>) mit eingebetteten Thermoelementen hergestellt. Dabei wird das Thermoelement in der Dickenmitte der Probe sowie unter der ersten Faserlage angebracht. Aus Abbildung 5.5 ist ersichtlich, dass die Temperatur im Probeninneren nach ca. 4 Minuten der Temperatur des Ofens entspricht. Der Ofen erreicht die

Solltemperatur von 220°C und 260°C nach ca. 3 Minuten. Bei einer Temperatur von 300°C dauert dies ca. 6 Minuten.

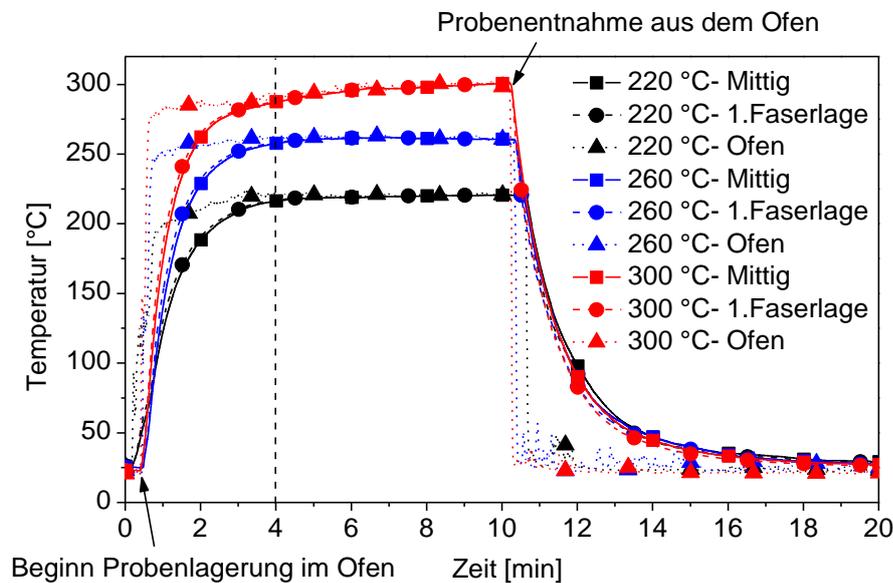


Abbildung 5.5: Messung der Temperatur einer 8552/IM7 ILSF-Probe mittig in Dickenrichtung sowie unter der ersten Faserlage mit Thermoelementen während der Einlagerung und der Entnahme aus einem vorgeheizten Ofen.

Da die Auslagerungszeiten der Proben zwischen 30 Minuten und 10 Tagen variieren, kann der Einfluss der Aufheizphase als vergleichsweise unbedeutend erachtet werden. Ebenso ist ein weiteres thermisches Degradieren der Proben nach der Entnahme aus dem Ofen als sehr gering einzuschätzen, da nach ca. 2 Minuten die Temperatur der Proben bereits unter 100 °C fällt. Die nachfolgend angegebenen Auslagerungszeiten entsprechen dem Zeitraum vom Positionieren der Proben, in dem bereits auf Solltemperatur vorgeheizten Ofen, bis zur Entnahme.

### 5.3 Bewertung der ILSF und der Gewichtsveränderung von thermisch konditionierten Proben

In Tabelle 5.2 ist für das Material 8552/IM7 die Abnahme des Gewichts der ILSF-Proben ( $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ) während einer thermisch-oxidativen und thermischen Degradation in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur aufgetragen. Die Gewichtsbestimmung erfolgt an 7 Probekörpern welche gemeinsam einfach bestimmt werden. Mit zunehmender Zeit und Temperatur nimmt das Gewicht der Proben ab. Die Gewichtsabnahme erfolgt dabei stetig und die Messdaten sind konsistent. Die Gewichtsabnahme der thermischen Degradation ist tendenziell stärker als die der thermisch-oxidativen Degradation. Dies ist vermutlich auf die Verwendung des Abreißgewebes bei den Proben zur thermischen Degradation zurückzuführen, wodurch eine porösere Oberflächenstruktur entsteht. Diese Struktur ermöglicht eine erhöhte Diffusion von leicht flüchtigen Anteilen aus dem Material.

Diese Beobachtung lässt sich ebenfalls auf die anderen Materialien (M21E, M18/1 und RTM6) übertragen und die zugehörigen Daten sind dem Anhang in Tabelle 0.3 bis Tabelle 0.5 zu entnehmen.

**Tabelle 5.2: Gewichtsveränderung für thermisch und thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7 ILSF-Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Die Messung der Gewichtsveränderung der Proben erfolgte mit einer Einfachbestimmung.**

[Gew.-%]	Thermisch/ Thermisch-oxidativ degradiert				
	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
<b>0,5 h</b>		-0,16/-0,12	-0,28/-0,25	-0,88/-0,80	-1,44/-1,41
<b>0,75 h</b>	-0,09/-0,07		-0,38/-0,37		-1,71/-1,72
<b>1 h</b>	-0,13/-0,10	-0,24/-0,19	-0,51/-0,49	-1,29/-1,35	-2,09/-2,01
<b>1,5 h</b>		-0,4/-0,34		-1,68/-1,65	
<b>2 h</b>	-0,21/-0,18	-0,4/-0,38	-0,87/-0,84	-1,73/-1,73	
<b>3 h</b>	-0,27/-0,23		-1,07/-1,03		
<b>4 h</b>	-0,32/-0,28	-0,59/-0,61	-1,1/-1,09		
<b>6 h</b>		-0,83/-0,78			
<b>8 h</b>	-0,53/-0,44	-0,9/-0,87	-1,25/-1,19		
<b>16 h</b>	-0,74/-0,70				
<b>24 h (1 d)</b>	-0,88/-0,75	-1,4/-1,35			
<b>48 h (2 d)</b>	-1,21/-1,09	-1,77/-1,75			
<b>72 h (3 d)</b>	-1,68/-1,25	-2,36/-2,06			
<b>120 h (5 d)</b>	-1,71/-1,53	-2,42/-2,45			
<b>240 h (10 d)</b>	-2,17/-1,95	-3,46/-3,13			

Tabelle 5.3 zeigt, dass die ILSF-Werte im Verlauf teilweise Unstetigkeiten aufweisen. Dies wird beispielhaft für das Material 8552/IM7 für eine thermisch-oxidative Schädigung aufgezeigt. Hier ist der Messwert bei 240 °C und 2 h Auslagerungskondition nicht vertrauenswürdig, da die ILSF-Werte bei 240 °C für 4 h, 6 h und 8 h höher ausfallen. Zudem ist eine signifikante Erniedrigung der mechanischen Festigkeit bei 240 °C für 240 h und 300 °C für 1 h zu beobachten. Bei der Betrachtung der thermisch geschädigten Proben wird diese starke Abweichung nicht beobachtet und es ist von Ausreißern auszugehen.

Nach der DIN EN 2563 zur Bestimmung der ILSF besitzt die Prüfung vollständige Gültigkeit, wenn das Schubversagen in einer oder mehreren Ebenen stattfindet. Tritt hingegen beim Biegen oder bei einer plastischen Verformung ein Versagen auf, so kann der erhaltene Messwert nur für Vergleiche innerhalb einer Prüfreihe verwendet werden [137]. Die Unterscheidung, welcher Fall vorliegt, ist nicht immer klar ersichtlich und es treten teilweise auch mehrere Fälle innerhalb einer Prüfreihe auf. Ausreißer in einer Prüfreihe werden aus der Auswertung entfernt. Es werden jedoch immer mindestens 3 Proben ausgewertet. Für die untersuchten Materialien M21E, M18/1 und RTM6 sind die verbleibenden ILSF in Tabelle 0.6 bis Tabelle 0.8 im Anhang dokumentiert.

Tabelle 5.3: ILSF für thermisch/thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben.

<b>Thermisch/ Thermisch-oxidativ degradiert</b>					
<b>Referenzprobe 121,3±3,1</b>					
[N/mm <sup>2</sup> ]	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
<b>0,5 h</b>		89,8±7,6/	93,7±2,4/	79,2±4,3/	69,5±4,1/
			93,5±5,9	98,9±4,1	80,5±5,1
<b>0,75 h</b>	99,3±4,6/		92,8±4,5/		65,6±3,1/
	101,3±1,1		90,8±5,5		72,6±3,5
<b>1 h</b>	97,51±2,0/	91,7±4,3/	88,6±5,4/	73,6±5,2/	49,9±5,9/
	99,6±3,0	95,0±5,0	91,6±5,8	77,4±5,2	4,3±1,2
<b>1,5 h</b>		94,6±3,5/		75,8±2,6/	
		97,8±6,8		70,2±4,5	
<b>2 h</b>	95,0±2,9/	90,6±3,2/	94,8±2,8/	73,9±2,6/	
	100,0±4,6	90,0±8,1	88,5±4,4	77,6±4,5	
<b>3 h</b>	93,5±4,7/		91,7±2,8/		
	97,4±2,3		91,1±1,9		
<b>4 h</b>	92,4±2,2/	89,6±5,7/	88,2±3,6/		
	94,3±3,0	93,2±7,9	88,7±2,0		
<b>6 h</b>		91,0±2,1/			
		93,9±2,8			
<b>8 h</b>	90,3±3,3/	86,4±4,3/	92,4±2,8/		
	101,6±6,2	91,9±3,7	88,1±4,0		
<b>16 h</b>	86,2±5,9/				
	94,0±4,8				
<b>24 h (1 d)</b>	95,1±3,8	90,5±2,5/			
	/97,8±2,4	91,5±8,0			
<b>48 h (2 d)</b>	94,6±6,9/	94,7±3,6/			
	91,1±4,0	88,1±9,1			
<b>72 h (3 d)</b>	86,2±5,8/	80,3±9,5/			
	96,3±3,3	91,9±5,9			
<b>120 h (5 d)</b>	90,7±4,5/	94,1±4,6/			
	92,7±1,8	82,0±3,9			
<b>240 h (10 d)</b>	92,2±4,8/	79,2±3,6/			
	90,2±4,1	18,7±0,8			

Generell kann zwischen den ILSF-Werten von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten Proben kaum ein Unterschied festgestellt werden. Dies ist zurückzuführen auf das Versagen in der Probenmitte auf Schubbelastung. Da in diesem Bereich kein Zugang von Sauerstoff herrscht, ist auch kein verfrühtes Versagen unter einer thermisch-oxidativen Degradation zu erwarten.

In Tabelle 5.4 ist der mittlere Fehler (Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Mittelwerte) der ILSF-Werte dargestellt. Die Berechnung erfolgt analog zu der Gl. (2.9), nur mit dem Unterschied, dass statt der vorhergesagten Werte, die Mittelwerte der ILSF verwendet werden. In Bezug auf die normalisierten ILSF-Werte schwanken die Abweichungen von

2,98 % für das Material M18/1 bis zu 10,17 % für RTM6. Die Schwankung der ILSF-Werte ist ein Problem für die Kalibrierung des PLS-Algorithmus mit diesen Referenzwerten. Die Vorhersage der verbleibenden ILSF kann nicht besser ausfallen als die für die Kalibrierung ermittelten ILSF-Werte.

**Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Anzahl an Ausreißern und dem mittleren Fehler der ILSF-Werte bei einem gesamten Datensatz von 195 Proben je Material und Zustand. Ausreißer werden definiert als Proben, die eine höhere Abweichung als 10 % vom Mittelwert besitzen.**

Material	Ausreißer Absolut / Relativ %	Mittlerer Fehler der ILSF (N/mm <sup>2</sup> )	Mittlerer Fehler der ILSF (normiert)	Mittlerer Fehler der ILSF (%)
8552 / IM7 thermisch-oxidativ	9 / 4,6	4,45	0,037	3,67
8552 / IM7 thermisch	11 / 5,6	4,02	0,033	3,31
M21E / IMA thermisch-oxidativ	16 / 8,2	4,40	0,047	4,67
M21E / IMA thermisch	27 / 13,8	3,31	0,035	3,51
M18/1 / IMA thermisch-oxidativ	1 / 0,5	2,53	0,034	3,37
M18/1 / IMA thermisch	17 / 8,7	2,24	0,030	2,98
RTM6 / IMA thermisch-oxidativ	50 / 25,6	5,14	0,076	7,59
RTM6 / IMA thermisch	21 / 10,7	6,80	0,102	10,17

Bei Betrachtung der Referenzwerte für die FTIR-Spektroskopie zeigt sich, dass die gravimetrisch bestimmten Gewichtsveränderungen eine stetige Abnahme mit zunehmender Degradation aufweisen. Hingegen sind bei den bestimmten ILSF-Werten teilweise Unstetigkeiten vorhanden. Aus der Auftragung der Gewichtsabnahme über die ILSF in Abbildung 5.6 lässt sich eine schlechte lineare Korrelation erkennen mit einem  $R^2$  für thermisch und thermisch-oxidativ degradierten Proben von 0,47 bzw. 0,61. Da die Gewichtsveränderung eine eher schwache lineare Korrelation zu der ILSF besitzt, erscheint es nicht sinnvoll, diesen Wert zur quantitativen Schadensbeurteilung heranzuziehen. Jedoch lässt sich damit, vor allem für sehr starke thermische Degradationen, eine Plausibilitätskontrolle durchführen.

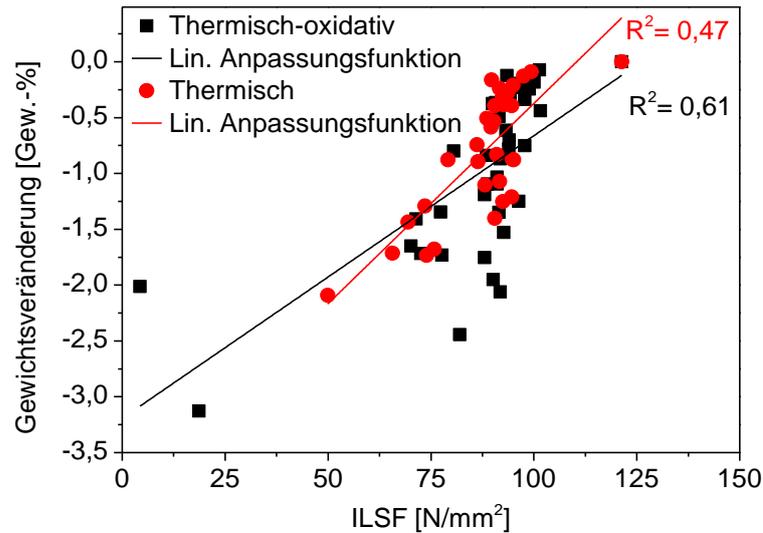


Abbildung 5.6: Lineare Korrelation der ILSF mit der Gewichtsveränderung für thermisch und thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben.

## 5.4 Bewertung der FTIR-Spektren der unterschiedlichen Materialien und Szenarien

In Abbildung 5.7 sind die FTIR-Spektren der Referenzproben von 8552, M18/1, M21E und RTM-6 dargestellt. Die Spektren weisen im niedrigen Wellenzahlen-Bereich von 1800-800  $\text{cm}^{-1}$  wenige Gemeinsamkeiten auf. Lediglich die Banden des Epoxidrings bei 1610  $\text{cm}^{-1}$  und 1510  $\text{cm}^{-1}$  treten in allen Materialien auf. Für das Material M18/1-AS4C sind an den Banden von 1724  $\text{cm}^{-1}$  und 1774  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen Bestandteile von PEI, sowie für das Material 8552/IM7 die Bestandteile von PES bei 1486  $\text{cm}^{-1}$  und 1579  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden [168].

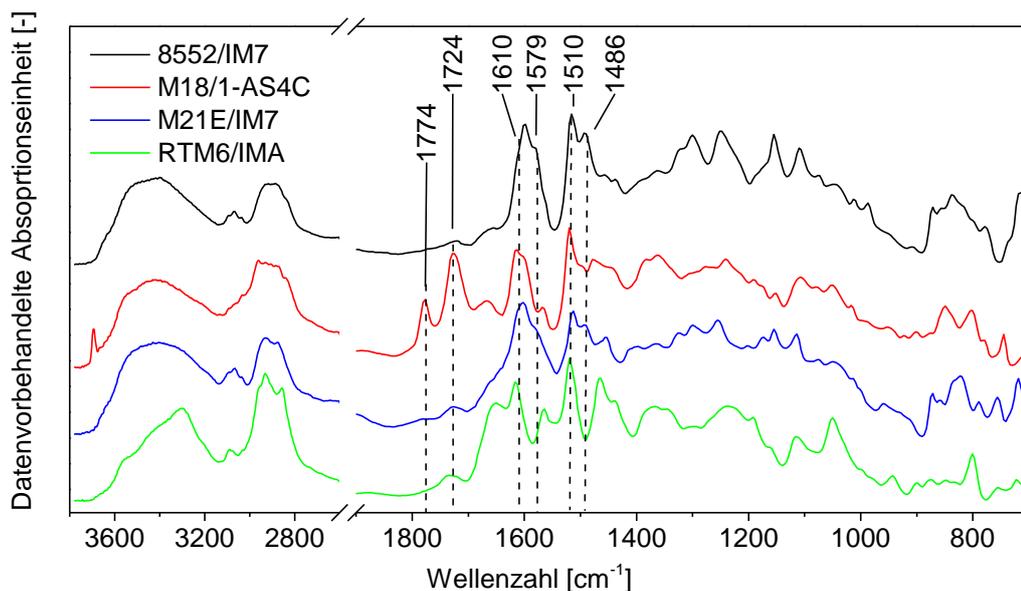


Abbildung 5.7: Vergleich der FTIR-Spektren der unterschiedlichen CFK-Materialien aufgenommen an den Referenzproben.

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der CFK-Materialien besitzen die FTIR-Spektren eine unterschiedliche Bandenstruktur. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Materialien getrennt voneinander auszuwerten, um ein möglichst genaues PLS Berechnungsmodell zu erhalten.

Die Spektren der unterschiedlichen Degradationsszenarien für das Material 8552 für eine verbleibende ILSF von ca. 80 % sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Diese besitzen überwiegend ähnliche Bandenlagen, jedoch unterschiedliche Bandenintensitäten. Für den Fall der thermisch-oxidativ geschädigten Oberflächen wird bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  eine neue Absorptionsbande gebildet. Auch hier empfiehlt es sich, zunächst die Spektren der unterschiedlichen Oberflächenzustände einzeln zu betrachten.

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse wird nachfolgend eine detaillierte Betrachtung des Materials 8552/IM7 durchgeführt und die Oberflächenszenarien getrennt voneinander betrachtet.

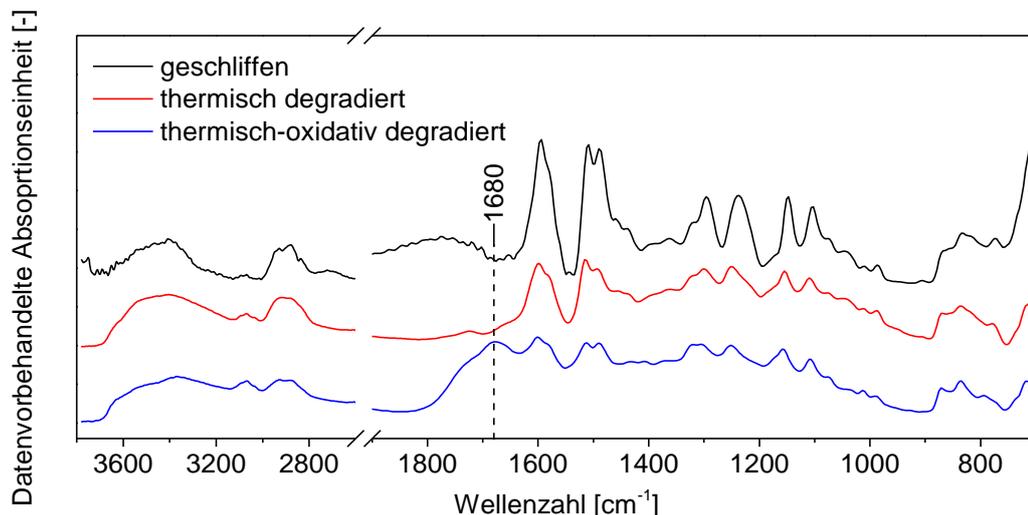


Abbildung 5.8: Vergleich der FTIR-Spektren für die drei unterschiedlichen thermischen Degradationsszenarien für das Material 8552/IM7 bei einer verbleibenden ILSF von ca. 80 %.

#### 5.4.1 Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten und anschließend geschliffenen Oberflächen

Für die Reparatur von CFK-Bauteilen wird die Oberfläche angeschliffen. Das Anschleifen der Oberfläche bewirkt eine verminderte Schichtdicke von Reinharz über der letzten Faserlage. Dies hat, wie in Kapitel 5.1 dargestellt, einen Einfluss auf das gemessene FTIR-Signal. Der Einfluss besteht so lange, bis nach Erreichen der ersten Faserlage das Verhältnis aus Faser zu Harz konstant bleibt. Um sicherzustellen, dass die Schleiftiefe ausreichend ist, wird zunächst die Schleiftiefe bestimmt, die für alle Proben des Materials 8552 angewandt wird.

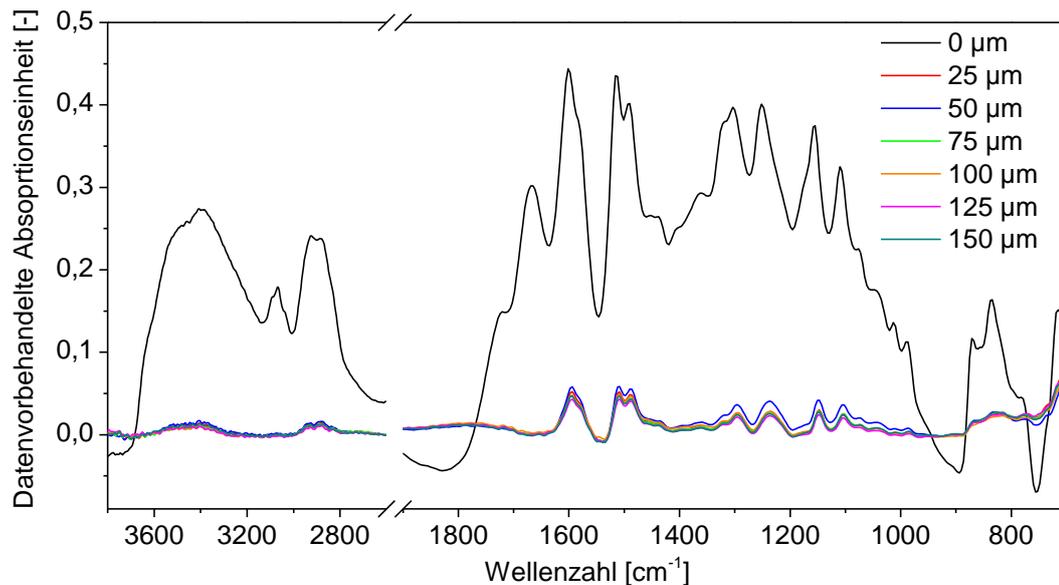


Abbildung 5.9: FTIR-Spektren aufgenommen an dem Material 8552/IM7-CFK nach Abschleifen von 0-150 µm.

Abbildung 5.9 zeigt am Beispiel von 8552/IM7 CFK, dass nach dem Abtragen von 25 µm und mehr, Spektren gemessen werden, die in ihrer Intensität und Bandenlage sehr ähnlich sind. Die Schleiftiefe wird für dieses Material auf 75 µm festgelegt. Mit der identischen Vorgehensweise wird die Schleiftiefe bei den weiteren Materialien festgelegt, siehe Abbildung 0.9 bis Abbildung 0.11 im Anhang.

Zunächst wird das Material 8552/IM7 und das Szenario der angeschliffenen Oberfläche betrachtet. In Abbildung 5.10 sind oben die FTIR-Spektren von drei repräsentativen Proben nach einer Datenvorbehandlung dargestellt (Datenvorbehandlung 1 aus Kapitel 4.3.1). Die Glättung mit 3 Punkten wird zurückhaltend gewählt, um möglichst keine Veränderung der Banden zu erzeugen. Die vorbehandelten Daten werden mittels eines PLS-Regressionsalgorithmus zur Vorhersage der verbleibenden ILSF verwendet. Die Anwendung des PLS-Algorithmus hat den Vorteil, dass ein komplexes Muster quantitativ interpretiert werden kann, birgt jedoch den Nachteil, dass nicht zwingend ein kausaler Zusammenhang zu den Messdaten vorhanden sein muss. Um diesen kausalen Zusammenhang nachzuweisen, muss zunächst bestimmt werden, welche Bandenlagen für die mathematische Interpretation ausgewählt werden. Aus diesem Grund wird nachfolgend das Selectivity Ratio herangezogen. Anhand des Verlaufs des Selectivity Ratios kann identifiziert werden, welche Bandenlagen einen Einfluss auf das Regressionsergebnis besitzen. Um die ursprünglichen Bandenlagen mit dem Selectivity Ratio wiederzugeben, wird aus diesem Grund eine schwache Datenmanipulation gewählt.

Über die Betrachtung des Selectivity Ratio in Abbildung 5.10 werden die am stärksten in die Berechnung eingehenden Bandenlagen identifiziert und ebenfalls im FTIR-Spektrum gekenn-

zeichnet. Für die chemische Interpretation der FTIR-Spektren werden die Bandenlagen herangezogen. Bei der mathematischen Regression müssen jedoch nicht zwingend die Lage der Banden für die Vorhersage verwendet werden. Dies hängt mit der Berechnung der latenten Variablen zusammen. Diese werden so gelegt, dass mit einer möglichst geringen Anzahl die Zielgröße bestmöglich beschrieben wird. Das kann dazu führen, dass dieser Bedingung nicht die Bande, sondern eventuell die Bandenflanke besser gerecht wird und dementsprechend in die Berechnung einfließt. Somit kann das Selectivity Ratio als Indikator für einen wichtigen Bereich interpretiert werden, jedoch muss nicht zwingend die Bandenlage des Selectivity Ratio mit einer Bandenlage im FTIR-Spektrums übereinstimmen. Diese Beobachtung wird von Kandpal bereits für NIR-Spektren gemacht [91].

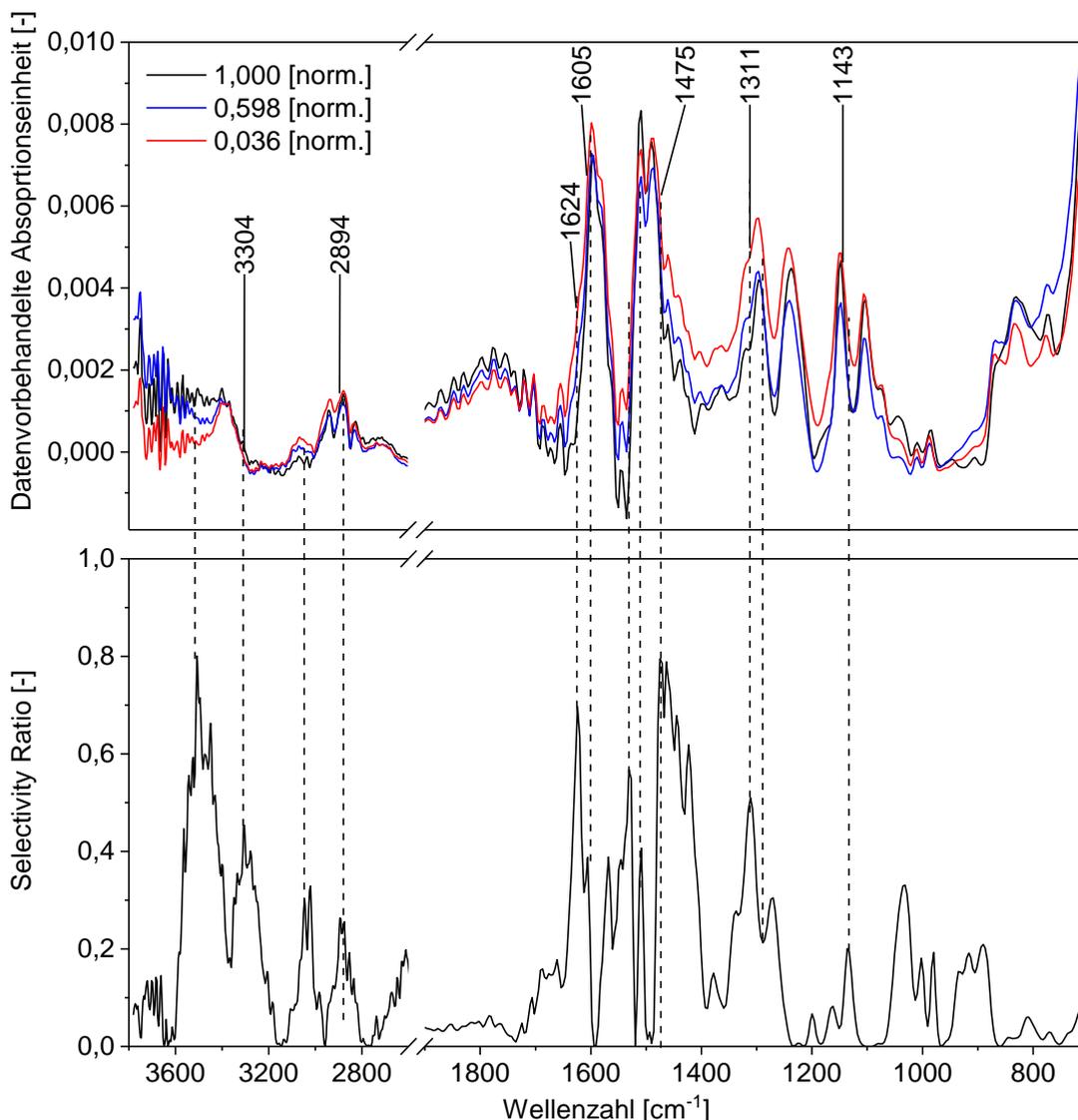
In Abbildung 5.10 konnten mehrere Regionen identifiziert werden, welche spektrale Veränderungen aufweisen. Diese werden zugleich von dem PLS-Algorithmus für die Vorhersage verwendet.

Das Selectivity Ratio weist bei  $3505\text{ cm}^{-1}$  und  $3304\text{ cm}^{-1}$  einen großen Einfluss auf die Regression auf. Die Banden der FTIR-Spektren sind in diesem Bereich charakteristisch für O-H- beziehungsweise N-H-Schwingungen [24, 169]. Diese Veränderungen werden bereits von Dao als Folge einer thermischen Degradation dokumentiert [24]. Die Bande bei  $3021\text{ cm}^{-1}$  steht für die Wasserstoffverbindung am Aromaten und bei  $2894\text{ cm}^{-1}$  für gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen.

Ebenso erkennt der Algorithmus den Abbau der Epoxidbande bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  [170], jedoch wird zur Interpretation eher die Flanke der Bande bei ca.  $1624\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Informationen der gleichen Molekülgruppe treten bei  $1512\text{ cm}^{-1}$  auf und werden ebenfalls vom Algorithmus richtig erkannt, allerdings wird auch hier die Flanke bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  zur Interpretation herangezogen.

Der Peak des Selectivity Ratios bei  $1475\text{ cm}^{-1}$  kann als Überlagerung mehrerer Effekte interpretiert werden. Zum einen lässt sich bei der PES Bande von  $1489\text{ cm}^{-1}$  [12] eine geringfügige Erniedrigung erkennen, zum anderen wird die Bande in Richtung zu  $1486\text{ cm}^{-1}$  leicht verschoben. Darüber hinaus sind in dem Bereich der Flanke von  $1470\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  mehrere Schwingungen der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppe vorhanden.

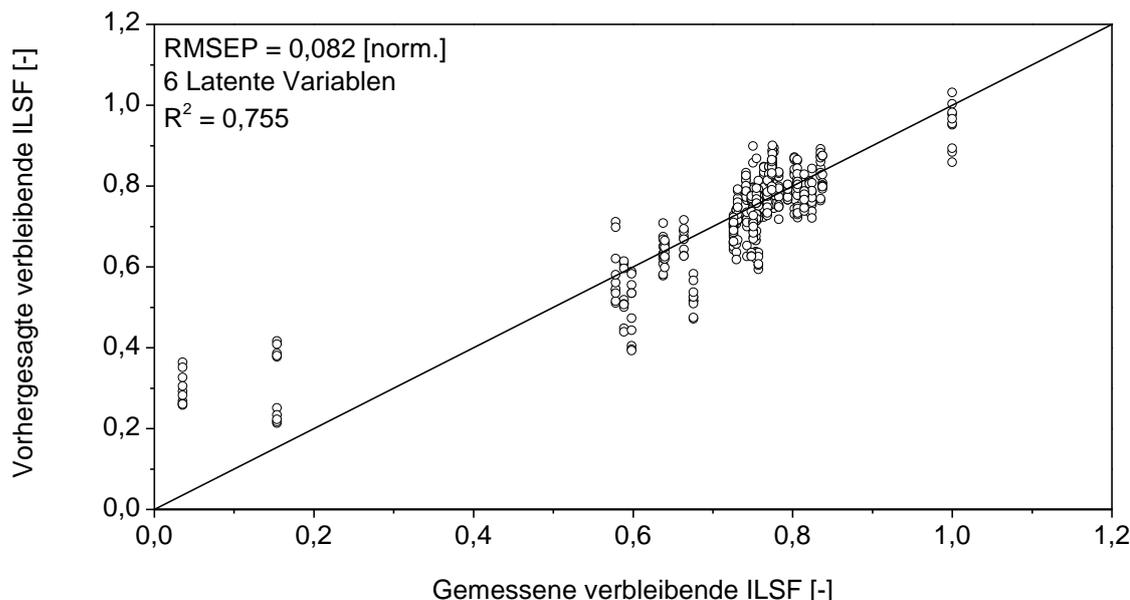
Im Bereich des Selectivity Ratios bei  $1311$  und  $1136\text{ cm}^{-1}$  sind beide Peaks auf die  $\text{SO}_2$ -Gruppen zurückzuführen [171].



**Abbildung 5.10:** FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eine normierte ILSF für thermisch degradierte und anschließend geschliffene 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren sind mit Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.

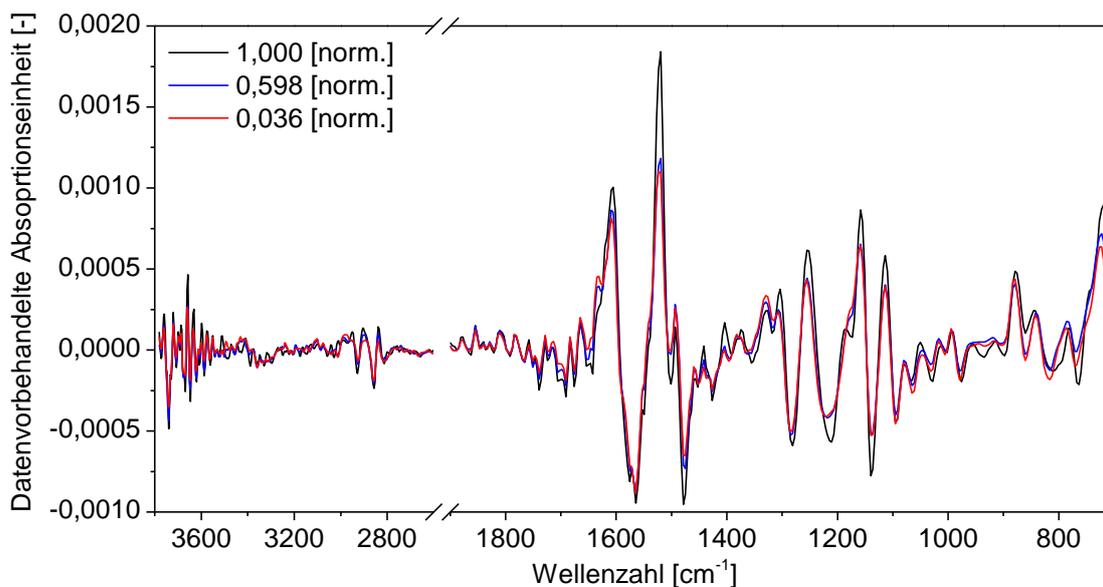
Die aus der Literatur bekannten Veränderungen in den FTIR-Spektren werden von der PLS-Regression richtig erkannt und somit ist ein kausaler Zusammenhang zwischen der erhaltenen chemischen Information und der Vorhersage vorhanden.

Die Vorhersage der PLS-Regression auf die verbleibende ILSF in Abbildung 5.11 zeigt bei Verwendung von 6 latenten Variablen einen mittleren Fehler der Vorhersage (RMSEP) von 0,082 [norm.]. Bezogen auf den maximal auftretenden Wert entspricht dies einer Abweichung von 8,2%. Aus der Bewertung der Referenzwerte ergibt sich, dass die ILSF-Werte bereits einen mittleren Fehler (RMSE) von 3,7% aufweisen (vgl. Tabelle 5.4). Somit ist der mittlere Fehler, der von der von der Messmethodik stammt, wesentlich geringer.



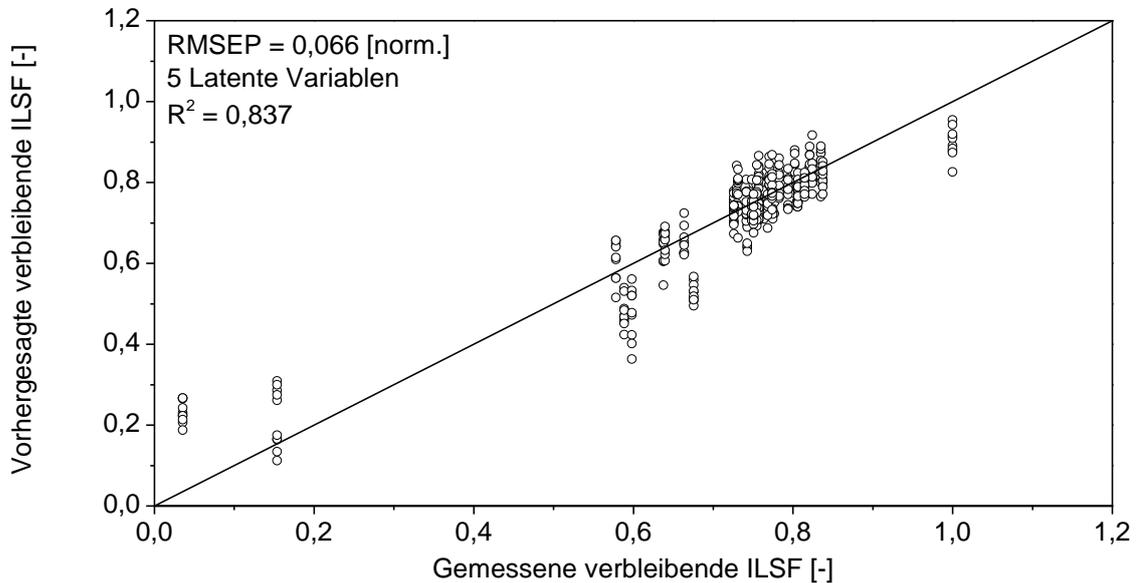
**Abbildung 5.11:** Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF für thermisch degradierte 8552/IM7-Proben bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen und mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeiteten Spektren.

In den dargestellten FTIR-Spektren in Abbildung 5.10 scheint die Basislinienkorrektur mit dem Automatic Weighted Least Squares Algorithmus nicht in der Lage zu sein, alle Einflüsse von Harzschichtdickenschwankungen zu beseitigen. Des Weiteren besitzen die Spektren noch ein hohes Rauschen. Diese Einflüsse können durch Verwendung der ersten Ableitung mit gleichzeitiger Glättung, wie in Abbildung 5.12 dargestellt, weiter reduziert werden.



**Abbildung 5.12:** FTIR-Spektren, aufgenommen an drei thermisch degradierten und anschließend geschliffenen 8552/IM7-Oberflächen. Die Probennummern beziehen sich auf die auf eins normierte verbleibende ILSF. Die FTIR-Spektren sind mit der 1. Ableitung aus der Datenvorbehandlung 2 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).

Durch die geänderte Datenvorbehandlung wird die Vorhersage entsprechend Abbildung 5.13, verbessert. Die Anzahl der latenten Variablen konnte um eine verringert und der RMSEP auf 0,066 [norm.] gesenkt werden.

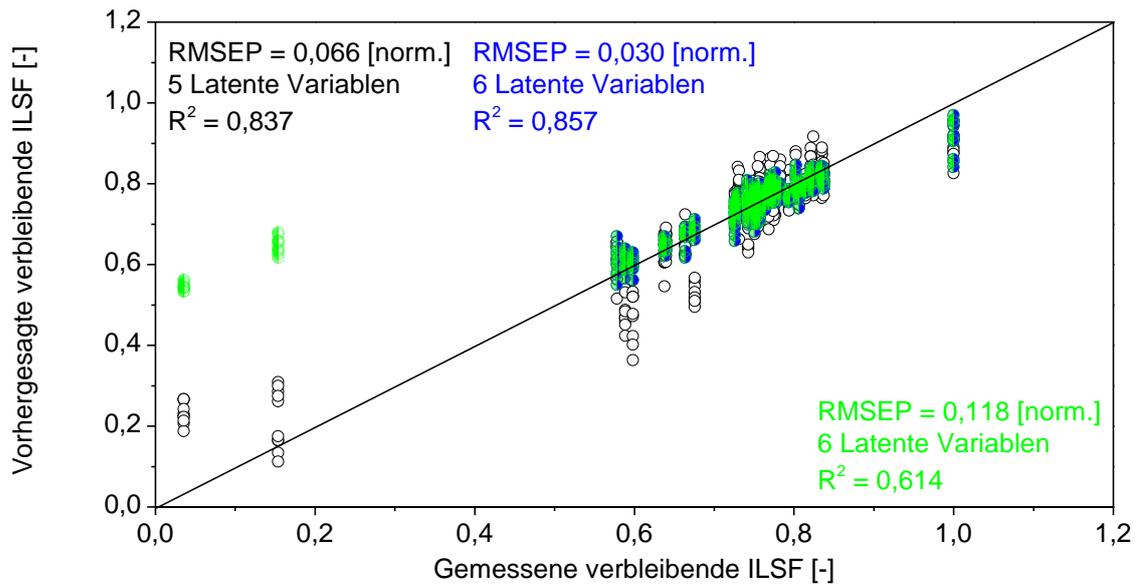


**Abbildung 5.13:** Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen. Die FTIR-Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 2 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.

Bei den vorhergesagten Werten in Abbildung 5.13 besitzen die Messpunkte mit einer verbleibenden ILSF-Festigkeit von unter 0,2 [norm.] einen besonders großen Fehler. Die exakte Bestimmung von ILSF-Werten unter 0,2 [norm.] ist nicht von großer Bedeutung, da in einem Anwendungsfall das zu untersuchende Material ohnehin sehr stark degradiert ist und ausgesondert werden würde.

Um die Vorhersagequalität weiter zu erhöhen, werden in dem Kalibrierungs- und Validierungsdatensatz die Werte unter 0,2 [norm.] entfernt. Anschließend wird eine erneute Vorhersage durchgeführt. Das Regressionsergebnis kann in Abbildung 5.14 in blau entnommen werden, wobei eine signifikante Verbesserung mit einer Abnahme des RMSEP von 0,066 [norm.] auf 0,030 [norm.] erzielt wird. Werden die Messpunkte unterhalb von 0,2 [norm.] für die Validierung verwendet, ergibt sich das Regressionsergebnis in grün in Abbildung 5.14. Die Kennwerte des RSMEP und  $R^2$  verschlechtern sich signifikant. Dies ist durch die sehr schlechte Vorhersage der ILSF-Werte unter 0,2 [norm.] erklärbar, welche in der Berechnung der Kennwerte einen hohen Einfluss haben.

Für die Regression erscheint es sinnvoll, nur die Bereiche in der Kalibrierung zu betrachten, in deren Rahmen auch quantitativ gemessen werden soll. Somit ist es zweckmäßig, einen Grenzwert einzuführen, ab dem keine quantitative Messung mehr nötig ist, aber die qualitative Aussage einer unzureichenden Qualität gemacht werden kann.



**Abbildung 5.14:** Vergleich des Regressionsergebnisses bei Verwendung des kompletten Datensatzes für Kalibrierung und Validierung (Schwarz), Kalibrierung und Validierung nur Werte über 0,2 (blau), Kalibrierung nur Werte über 0,2 und Validierung mit dem kompletten Datensatz (grün).

Um zu untersuchen, wie die Qualität der Vorhersage der verbleibenden ILSF nach der thermischen Konditionierung für nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen ausfällt, wird die Anzahl der Kalibrierungspunkte verringert und für die Validierung genutzt. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.15 dargestellt. Für jede Konditionierungsbedingung (Zeit, Temperatur) werden insgesamt 20 FTIR-Spektren aufgenommen. Um die Vorhersage auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen zu überprüfen, werden je 10 FTIR-Spektren zur Kalibrierung des Modells verwendet und das Modell mit je 10 FTIR-Spektren bei anderen Konditionierungsbedingungen validiert.

Um das Vorhersageergebnis bewerten zu können, ist es erforderlich das bestmögliche Ergebnis dieser Messmethodik zu kennen. Dies ist der Fall, wenn ein Modell kalibriert und validiert wird mit FTIR-Spektren, aufgenommen an Proben mit den identischen Konditionierungsbedingungen. Eine vollständige Darstellung der verwendeten Kalibrierungspunkte befindet sich in Tabelle 4.2 in schwarz und in grau bezüglich der Validierungspunkte.

FTIR-Spektren des gesamten Datensatzes

	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h		20	20	20	20
0,75 h	20		20		20
1 h	20	20	20	20	20
1,5 h		20		20	
...					

FTIR-Spektren zur Vorhersage für nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen

Kalibrierung

	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h		1-10	1-10	1-10	1-10
0,75 h					
1 h	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10
1,5 h					
...					

Validierung

	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h					
0,75 h	11-20		11-20		11-20
1 h					
1,5 h		11-20		11-20	
...					

FTIR-Spektren für eine bestmögliche Vorhersage

Kalibrierung

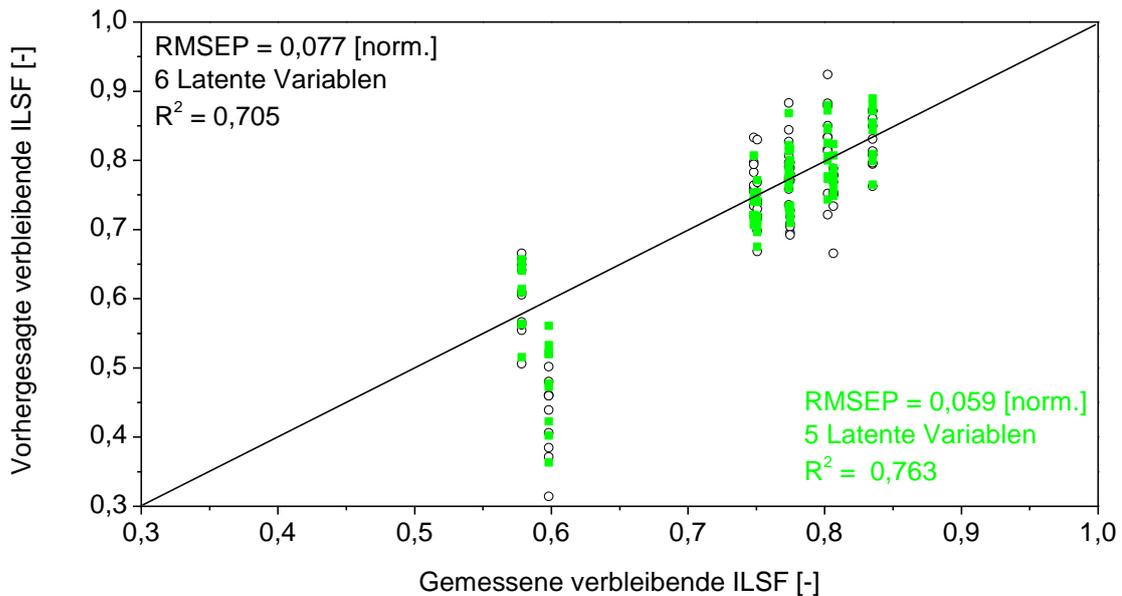
	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h		1-10	1-10	1-10	1-10
0,75 h	1-10		1-10		1-10
1 h	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10
1,5 h		1-10		1-10	
...					

Validierung

	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
0,5 h		11-20	11-20	11-20	11-20
0,75 h	11-20		11-20		11-20
1 h	11-20	11-20	11-20	11-20	11-20
1,5 h		11-20		11-20	
...					

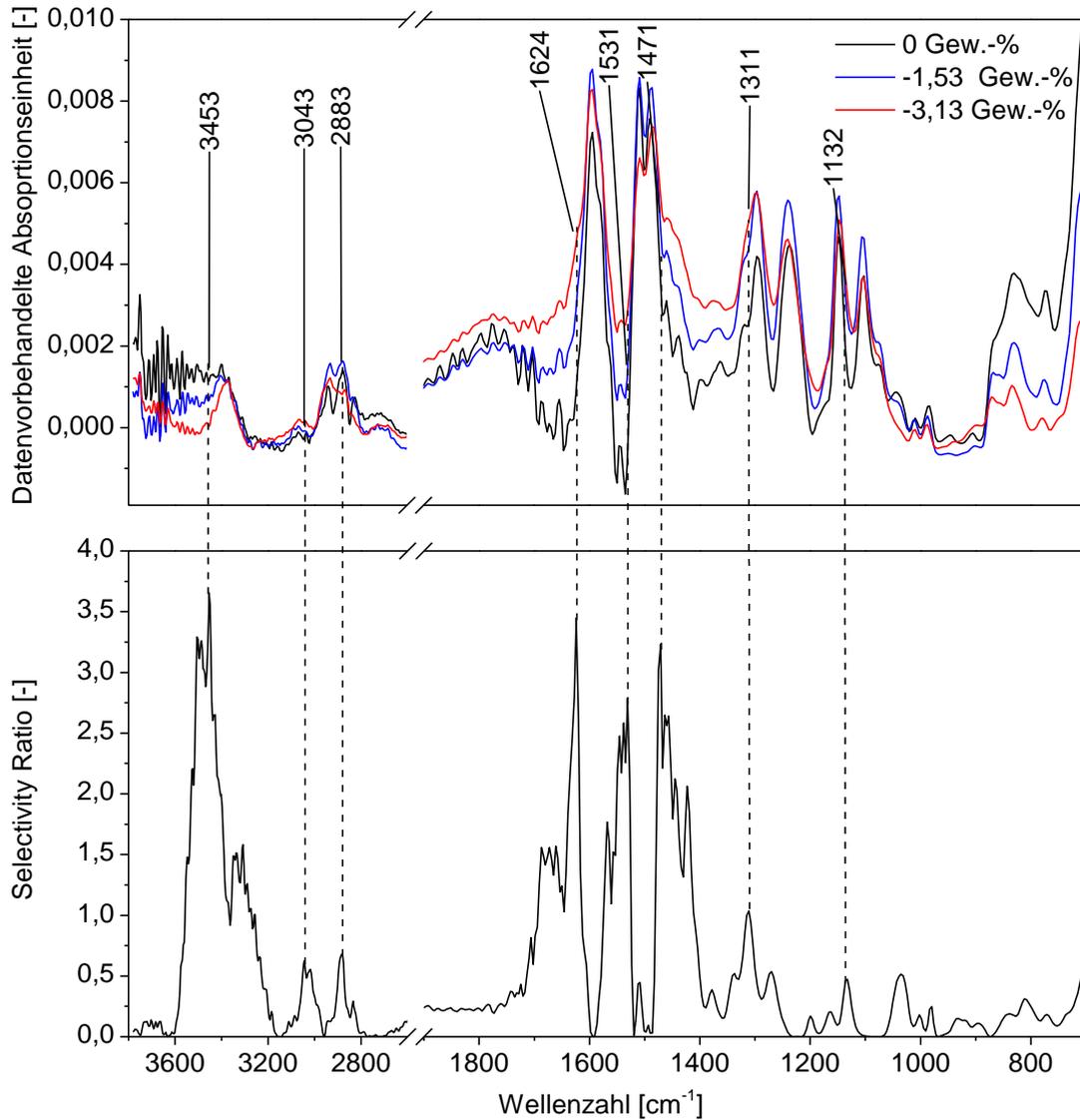
**Abbildung 5.15:** Schematische Darstellung der Aufteilung des gesamten Datensatzes zur Kalibrierung und Validierung zur Überprüfung der Vorhersagequalität auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen sowie einer bestmöglichen Vorhersage. Die Eintragungen in den Tabellen geben die Anzahl der FTIR-Spektren wieder.

In Abbildung 5.16 ist in schwarz das Ergebnis für die Vorhersage auf die Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren, dargestellt. In grün ist das Ergebnis der bestmöglichen Vorhersage dargestellt. Der RMSEP ist gegenüber der optimalen Vorhersage um 22 % erhöht. Hinsichtlich eines unbekanntem Zustands ist eine erhöhte Abweichung zu erwarten, da der Algorithmus hierfür interpolieren bzw. bei Randpunkten der Versuchsmatrix extrapolieren muss. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die Materialien M18/1, M21E und RTM6 im Anhang in Tabelle 0.20 beobachtet. Für diese Materialien zeigt sich eine ähnliche Zunahme des RMSEP von 20,5 % bei M18/1 bis 27,4 % bei RTM6.



**Abbildung 5.16:** Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren, in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün.

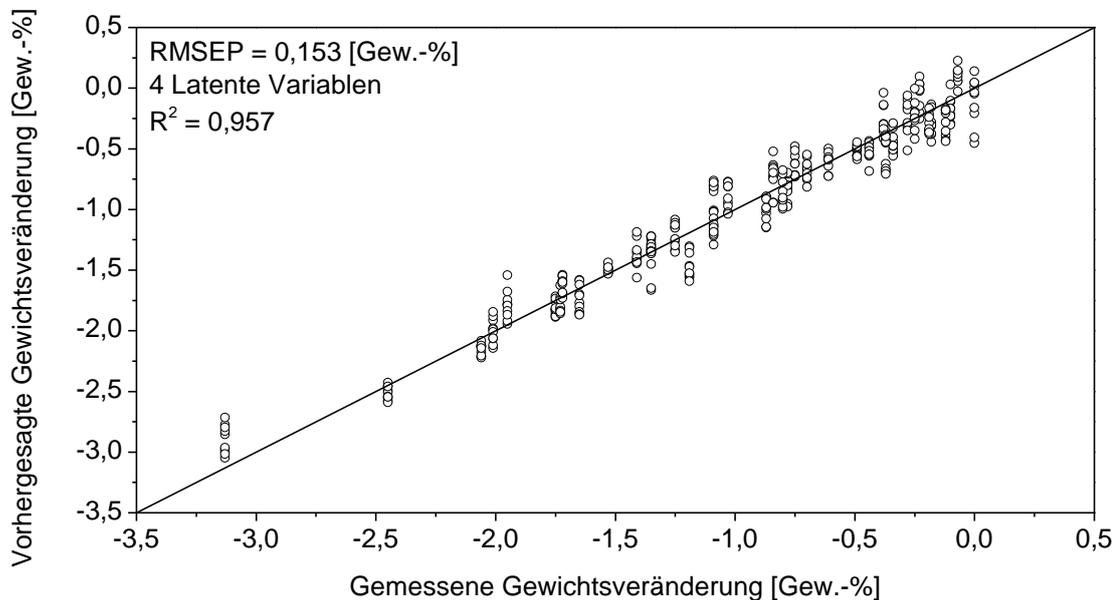
Nachfolgend wird eine Vorhersage auf den gravimetrisch bestimmten Massenverlust getroffen. Abbildung 5.17 oben zeigt drei Spektren für eine unbeschädigte, eine moderat und eine stark geschädigte Probe. Wie bei der Bewertung der FTIR-Spektren für die Vorhersage der verbleibenden ILSF wird auch hier das Selectivity Ratio herangezogen. Damit werden die Bereiche identifiziert, welche einen hohen Einfluss auf die Vorhersage besitzen. Im Vergleich zu Abbildung 5.10 wird deutlich, dass der Algorithmus die ähnlichen bzw. identische Bereiche wie für die Regression auf die ILSF-Werte zur Vorhersage verwendet ( $3453\text{ cm}^{-1}$ ,  $3043\text{ cm}^{-1}$ ,  $2883\text{ cm}^{-1}$ ,  $1624\text{ cm}^{-1}$ ,  $1531\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1311\text{ cm}^{-1}$ ,  $1132\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 5.17: FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression für die Vorhersage der Gewichtsveränderung thermisch degradierten und anschließend angeschliffener 8552/IM7-Proben. Die FTIR Spektren werden mit Datenvorbehandlung 1 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).**

Bei der Betrachtung der Vorhersage der Gewichtsveränderung in Abbildung 5.18 ist auffällig, dass die Vorhersagequalität besser ausfällt als für die verbleibende ILSF. Zum Beispiel beträgt das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Regression der ILSF 0,755, während für die Gewichtsveränderung ein  $R^2$  von 0,957 erreicht wird. Wird der RMSEP der Vorhersage der Gewichtsveränderung von 0,15 Gew.-% bezogen auf die maximal auftretende Gewichtsveränderung von 3,13 Gew.-%, so ist der Fehler der Vorhersage 4,8 %. Damit ist die Vorhersagegenauigkeit im Vergleich zur Vorhersage der verbleibenden ILSF in Abbildung 5.11 mit einem RMSEP von 8,2 % um ca. 40 % genauer. Die wesentlich bessere Vorhersage der Gewichtsveränderung lässt zwei Folgerungen zu. Entweder liegt für die Vorhersage der Gewichtsveränderung eine höher korrelierende spektrale Information vor oder die Bestimmung der Gewichtsveränderung ist präziser. Da bei der Bewertung der ILSF-Werte einige Unstetigkeiten

vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der ILSF einen Haupteinfluss besitzen. Unter Verwendung der ersten Ableitung wird der RMSEP noch weiter auf 0,099 Gew.-% verbessert. Dies entspricht bezogen auf die maximal auftretende Gewichtsveränderung von 3,13 Gew.-% einer Abweichung von 3,2 %.



**Abbildung 5.18:** Vorhersage der Gewichtsveränderung einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen. Die FTIR Spektren werden mit Datenvorbehandlung 1 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).

Mit der Bewertung der Referenzwerte in Kapitel 5.3 wird dargestellt, dass die Gewichtsveränderung eine eher schlechte lineare Korrelation mit der ILSF aufweist. Aus diesem Grund ist die sehr gute Vorhersagequalität der Gewichtsveränderung alleine in der Realität nicht ausreichend für eine Schadensbeurteilung. Jedoch kann die Vorhersage der Gewichtsveränderung für eine Plausibilitätskontrolle verwendet werden. Damit ist es zumindest möglich, die Abschätzung zu treffen, ob ein vorhergesagter ILSF-Wert in dessen Größenordnung stimmen kann.

Nachfolgend wird überprüft, ob eine präzise Vorhersage von Zeit und Temperatur möglich ist. Bei einer präzisen Vorhersage könnte die verbleibende ILSF aus den ermittelten Zeit und Temperaturwerten abgelesen bzw. interpoliert werden. Für die Auslagerungstemperatur der Referenzprobe wird die Aushärtetemperatur im Autoklav von 185 °C angenommen.

Die Kennwerte für die Vorhersage der Temperatur und Zeit sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Hier ist die Qualität der Vorhersage für die Zeit mit einem absoluten RMSEP von 25,2 h gering. Die Temperatur wird hingegen mit einem absoluten RMSEP von 8,3 °C besser vorhergesagt.

Die ungenaue Vorhersage der Zeit kann auf die Zusammenfassung von einer großen Spanne an Zeiten zurückgeführt werden. So erfolgt beispielsweise für die Vorhersage bei 220 °C die

Bündelung der Zeiten von 0,5 h bis 10 Tagen. Die große Abweichung der Zeit bei der Vorhersage verhindert ein Ablesen der verbleibenden ILSF aus den tabellierten Werten. Die relativ genaue Vorhersage der Temperatur könnte bei dem vorliegenden Datensatz zumindest für eine Abschätzung der verbleibenden ILSF verwendet werden und für die Ursachenklärung eines Schadens hilfreich sein. Dabei kann anhand der vorhergesagten Temperatur eine Zuordnung der Ursache erfolgen, beispielsweise könnte ein Schaden bei hoher Temperatur durch einen Brand von Kerosin ausgelöst worden sein. Um detailliertere Aussagen zu treffen, wird eine größere Versuchsmatrix benötigt, da in dem untersuchten Datensatz bei hohen Temperaturen nur eine geringe Anzahl an Proben untersucht wird.

**Tabelle 5.5: Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage von ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur mittels einer PLS-Regression anhand von FTIR-Spektren für thermisch degradiertes und angeschliffenes 8552/IM7-CFK.**

	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung
<b>RMSEP</b>	0,082 [norm.]	0,066 [norm.]	0,153 [Gew.-%]	0,099 [Gew.-%]	25,2 [h]	25,1 [h]	8,5 [°C]	8,3 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	8,2 %	6,6 %	4,9 %	3,2 %	10,5 %	10,5 %	2,8 %	2,8 %
<b>Latente Variablen</b>	6	5	4	4	9	4	8	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,755	0,837	0,957	0,982	0,810	0,811	0,897	0,903
<b>Datenbereich</b>	0,04 bis 1,0 [norm.]		0 bis -3,13 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		185 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/Spektren</b>	39/780							

Im Anhang in Tabelle 0.9 bis Tabelle 0.11 sind die Qualitätskenngrößen zusammengefasst für die Vorhersagen der ILSF, Gewichtsveränderung, Temperatur und Zeit für die Materialien M18/1, M21E und RTM6 mit einer thermisch degradierten und geschliffenen Oberfläche. Die Auswertung erfolgt dabei mit der identischen Methodik, die in diesem Kapitel angewendet wird. Die Vorhersage der verbleibenden relativen ILSF variiert von 5,3 % für das Material M18/1 bis zu 11,1 % für das Material RTM6. Für das Material RTM6 bestätigt sich die Beobachtung, dass eine hohe Streuung der ILSF-Werte zu einer hohen Streuung in der Vorhersage führt. Auch bei den anderen Materialien zeigt sich, dass der Fehler der Vorhersage der Gewichtsveränderung wesentlich geringer ausfällt. Der Fehler der Vorhersage der verbleibenden ILSF beträgt 4,4 % für M21E bis 5,1 % für RTM6. Ebenso ist die Vorhersage der Temperatur mit 3,3 % für RTM6 und bis zu 3,7 % für M18/1 im Vergleich zu der Zeit von 11,1 % für M21E bis zu 13,5 % bei M18/1 wesentlich genauer.

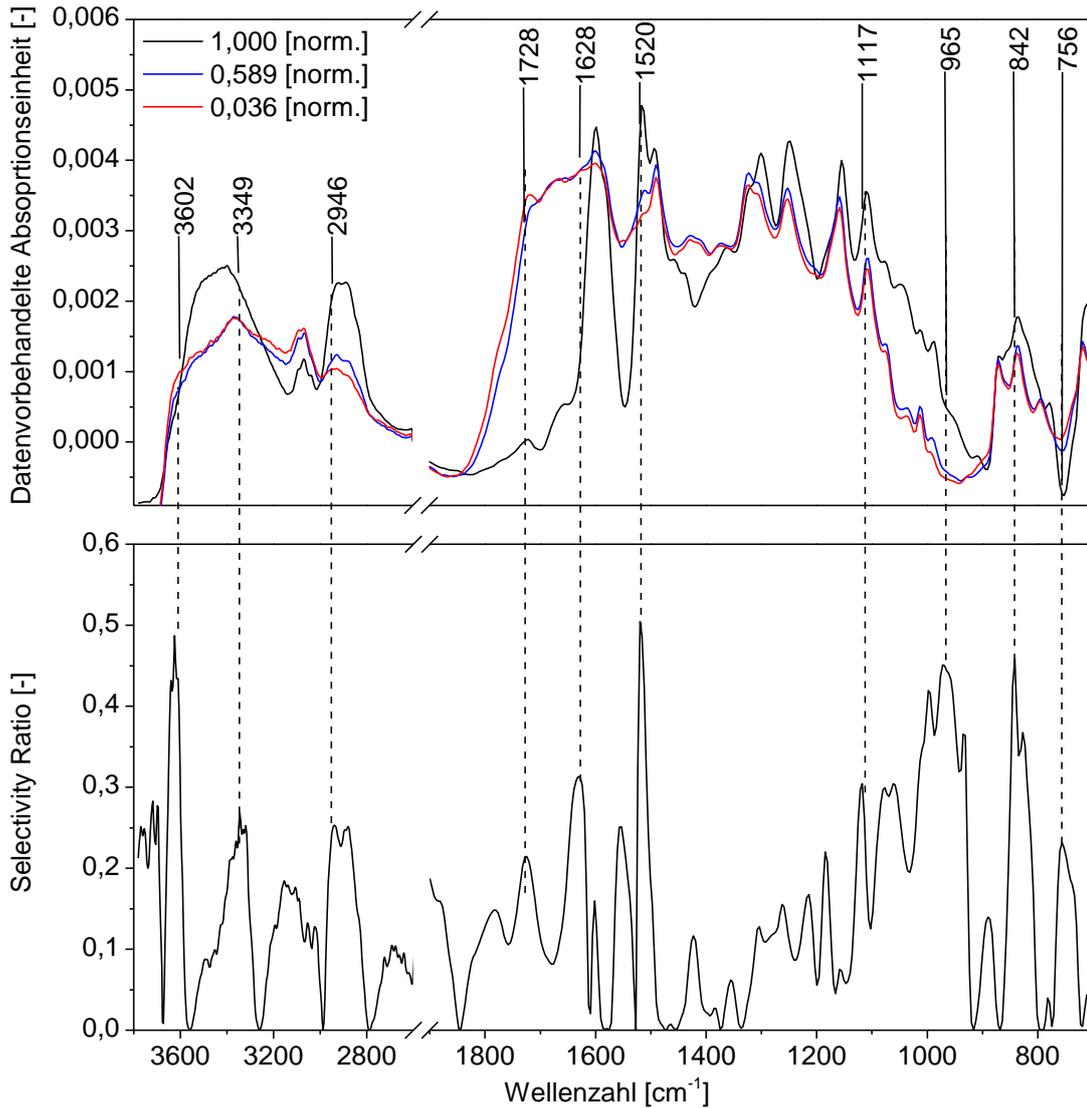
#### **5.4.2 Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten Proben**

Die thermisch-oxidative Schädigung tritt in der Realität nicht in vollem Umfang auf, da die Bauteile entweder unter dem Einfluss von Unterdruck hergestellt werden oder beim Betrieb von Luftfahrzeugen mit einer Lackschicht bedeckt sind, was einen Schutz der Oberfläche darstellt. Nachfolgend wird diskutiert, welche Materialveränderungen bei einer thermisch-oxidativen Schädigung ablaufen, um sie anschließend mit einer rein thermischen Schädigung zu vergleichen. Analog zum vorherigen Kapitel wird mittels der FTIR-Spektren eine PLS-Regression durchgeführt und mit dem Selectivity Ratio werden die Bandenlagen mit hoher Signifikanz für die Regression identifiziert. In Abbildung 5.19 zeigen sich für die FTIR-Spektren bei hohen Wellenzahlen, wie auch schon bei den geschliffenen Oberflächen, Veränderungen der Banden bei  $3600\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$  (O-H),  $3380\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $3110\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  (Ar-H),  $2980\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$  (C-H und  $\text{CH}_2$ ) [24]. Anhand des Selectivity Ratios ist erkennbar, dass diese Bandenlagen auch für die PLS-Regression verwendet werden, jedoch zeigt sich auch hier, dass teilweise die Bandenflanken den Banden vorgezogen werden.

Degradationserscheinungen werden ebenfalls durch einen Abbau des Epoxidrings bei  $1611\text{ cm}^{-1}$  und  $1514\text{ cm}^{-1}$ , sowie einer Veränderung der Substituenten am Epoxidring bei Wellenzahlen zwischen  $860\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  deutlich [24, 172]. Darüber hinaus kommt es zu einer Veränderung der Aryl-Sulfon-Verbindung bei  $1105\text{ cm}^{-1}$  [24, 172].

Durch die Banden der Substituenten am Epoxidring und der Bande von  $\text{SO}_2$  bei  $718\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch die Bandenflanken eine Veränderung bei  $756\text{ cm}^{-1}$  [172, 173].

Der signifikanteste Unterschied zu den geschliffenen Oberflächen liegt in der Bildung von Carbonylverbindungen C=O bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  [24].



**Abbildung 5.19:** FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eins normierte ILSF für thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.

Bei der Vorhersage der verbleibenden ILSF werden in Abbildung 5.20 ähnliche Vorhersagequalitäten wie an den angeschliffenen Oberflächen mit einem RMSEP von 0,096 [norm.] erreicht. Auch hier werden die ILSF-Werte unter 0,2 [norm.] schlecht vorhergesagt und besitzen dementsprechend einen hohen negativen Einfluss auf die Vorhersagequalität.

Analog zur geschliffenen Oberfläche wird auch bei der thermisch-oxidativen Degradation die Vorhersage durch Verwendung der ersten Ableitung mit einem Savitzky-Golay-Filter verbessert. Dabei werden nur noch 3 latente Variable verwendet und es ergibt sich in Tabelle 5.6 ein RMSEP von 0,106 [norm.] und ein  $R^2$  von 0,633.

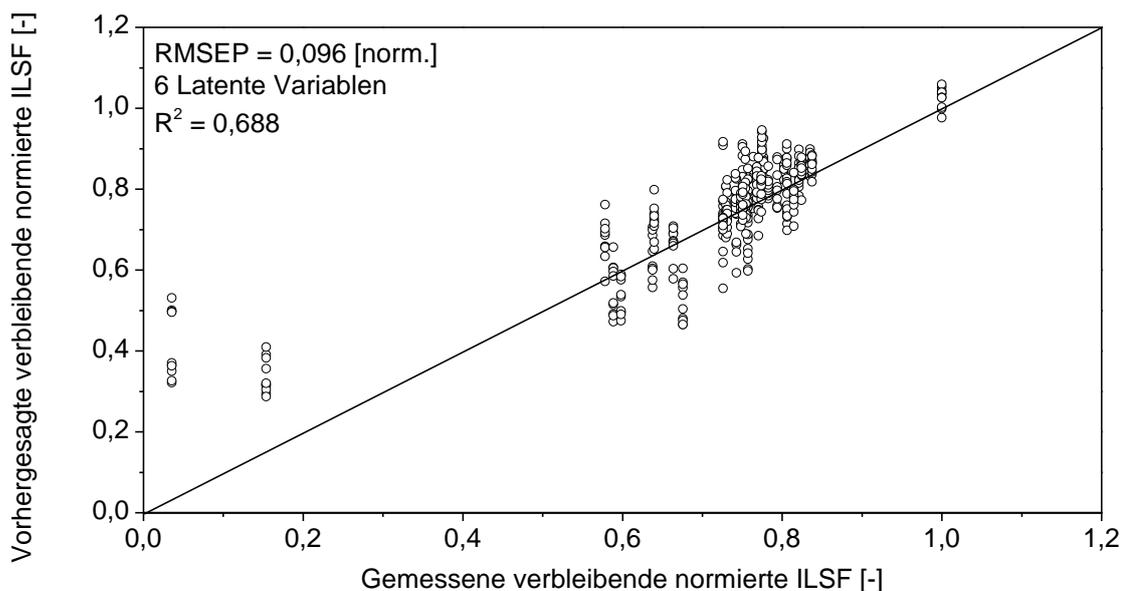


Abbildung 5.20: Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF für thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ geschädigten Oberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.

Analog zu den geschliffenen Oberflächen wird in Abbildung 5.21 bei der thermisch-oxidativen Schädigung überprüft, wie die Genauigkeit für die Vorhersage auf nicht in der Kalibrierung enthaltene Konditionierungsbedingungen ausfällt (vgl. Abbildung 5.15). Hier zeigt sich eine Erhöhung des RMSE von 273 %. Dieser ist auf besonders starke Schwankungen der ILSF-Werte unter 0,6 [norm.] zurückzuführen.

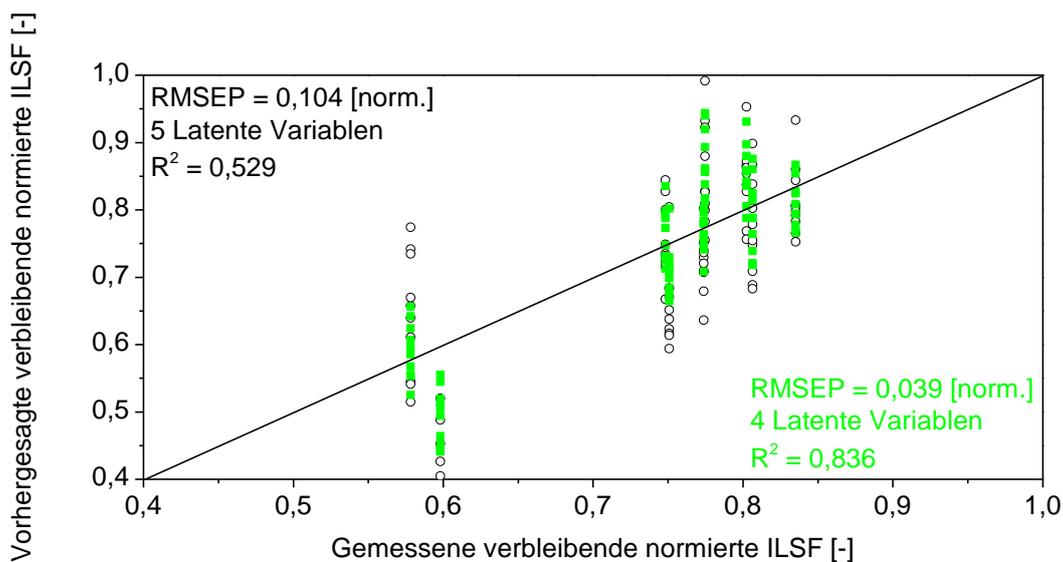


Abbildung 5.21: Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün (vgl. Abbildung 5.15).

An den Materialien M18/1, M21E und RTM6 im Anhang in Tabelle 0.21 fällt die Erhöhung bei der Vorhersage auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen mit 12,0 % für M18/1 bis 18,5 % für M21 E wesentlich geringer aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die an diesen Materialien bestimmten ILSF keine signifikanten Ausreißer enthalten (vgl. Tabelle 5.4).

Die Kennwerte für die Vorhersage der Gewichtsveränderung, der Zeit und der Temperatur sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Hier werden ähnliche Beobachtungen analog zu den Vorhersagen mit FTIR-Spektren an geschliffenen Oberflächen gemacht. Für die Vorhersage der Gewichtsveränderung und der Temperatur wird ein relativ kleiner Fehler gemessen. Die Zeit ist hingegen mit einem relativ großen Fehler behaftet.

**Tabelle 5.6: Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage von ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur mit FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ geschädigten 8552/IM7-Proben.**

Vor- behand- lung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,096 [norm.]	0,106 [norm.]	0,152 [Gew.-%]	0,131 [Gew.-%]	24,2 [h]	22,9 [h]	8,1 [°C]	6,8 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	9,6 %	10,6 %	4,8 %	4,2 %	10,1 %	9,5 %	2,7 %	2,3 %
<b>Latente Variablen</b>	6	3	6	5	7	5	6	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,688	0,633	0,962	0,971	0,830	0,844	0,932	0,938
<b>Datenbe- reich</b>	0,04 bis 1 [norm.]		0 bis -3,13 [Gew.-%]		0,5 bis 240 [h]		185 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/Spektren</b>	195/780							

Im Anhang in Tabelle 0.12 bis Tabelle 0.14 sind die Qualitätskenngrößen zusammengefasst für die Vorhersagen der ILSF, Gewichtsveränderung, Temperatur und Zeit für die Materialien M18/1, M21E und RTM6 für thermisch-oxidativ degradierte Proben. Die Auswertung erfolgte dabei mit der identischen Methodik, die in diesem Kapitel angewendet wird.

Die Vorhersage der verbleibenden relativen ILSF von 5,4 % für das Material M18/1 bis zu 13,4 % für das Material RTM6. Wie bereits im vorherigen Kapitel beobachtet, bestätigt sich die Beobachtung an dem Material RTM6, dass eine hohe Streuung der ILSF-Werte zu einer hohen Streuung in der Vorhersage führt. Auch zeigt sich, dass der Fehler der Gewichtsabnahme wesentlich besser ausfällt (von 4,8 % für RTM6 bis 5,4 % bei M21E) als die Vorhersage auf die verbleibende ILSF. Ebenso ist die Vorhersage der Temperatur mit 2,3 % für

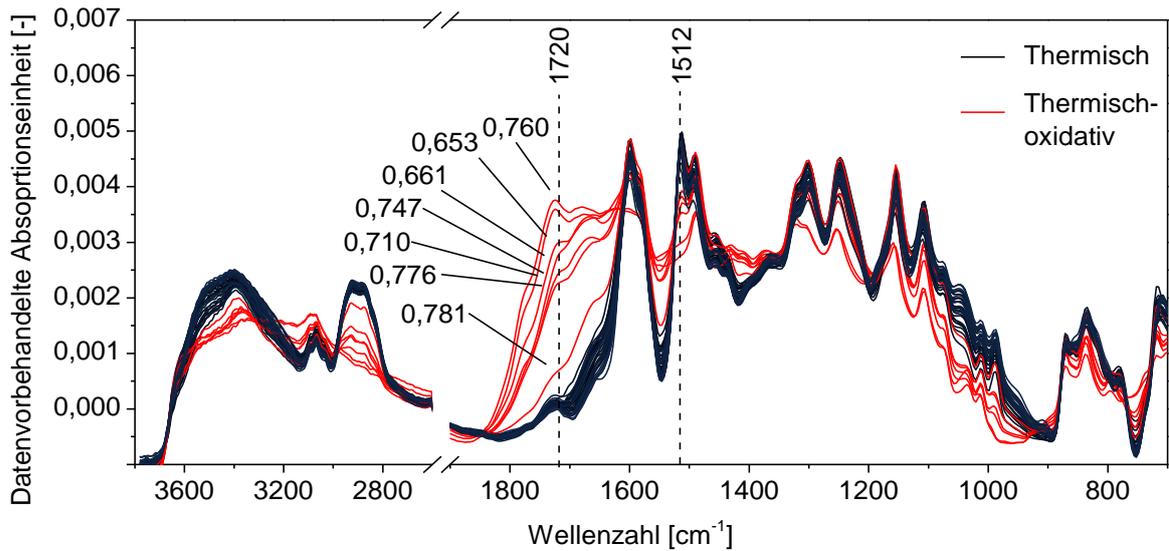
M21E und bis zu 2,9 % für RTM6 im Vergleich zu der Zeit von (10,8 % für M18/1 bis zu 11,5 % bei RTM6 und M21E) wesentlich besser.

### **5.4.3 Auswertung der FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten Proben**

Für die Herstellung rein thermisch geschädigter Proben wird ein hochtemperaturfestes Abreißgewebe als oberste und unterste Decklage im Laminataufbau verwendet. Während der Aushärtung wird das Abreißgewebe von Harz durchtränkt. Nach der Aushärtung werden die Proben in einem Umluftofen thermisch degradiert. Nach der Entnahme aus dem Ofen wird das Abreißgewebe entfernt. Dabei wird das Harz, welches sich in dem Abreißgewebe befindet, von der Oberfläche entfernt. Somit wird eine Oberfläche erzeugt, die nicht in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft degradiert ist. Ob das Abreißgewebe eine ausreichende Schutzwirkung vor Sauerstoff sicherstellt, wird zunächst mittels der Oberflächen-FTIR-Spektren überprüft.

In Abbildung 5.22 sind die Mittelwertspektren des Kalibrierungssatzes für alle Temperaturen und Zeiten der thermischen Konditionierung dargestellt. Anhand der Lage der Carbonylbande C=O bei ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  kann von einer Reaktion des Harzes mit Luftsauerstoff ausgegangen werden [172]. Es werden sieben Mittelwertspektren (in rot: thermisch-oxidativ) mit einer signifikanten Bildung von Carbonylgruppen identifiziert, welche einen normierten ILSF-Wert zwischen 0,653 und 0,776 besitzen. Diese werden in den nachfolgenden Untersuchungen ausgeschlossen, damit die Mechanismen einer rein thermischen Degradation untersucht werden können.

Anhand der Abbildung 5.22 lässt sich erkennen, dass sich die Abbaumechanismen signifikant ändern. Während die thermisch-oxidative Degradation mit einem starken Abbau des aromatischen Rings des Epoxidharzes bei  $1512\text{ cm}^{-1}$  einhergeht, ist dies für die rein thermische Degradation nicht zu beobachten.



**Abbildung 5.22:** FTIR-Spektren aufgenommen nach der Entfernung des Abreißgewebes von thermisch degradierten 8552/IM7-Probekörpern. Die Schutzwirkung des Abreißgewebes hat dabei an den Proben mit den roten Spektren nicht ausgereicht.

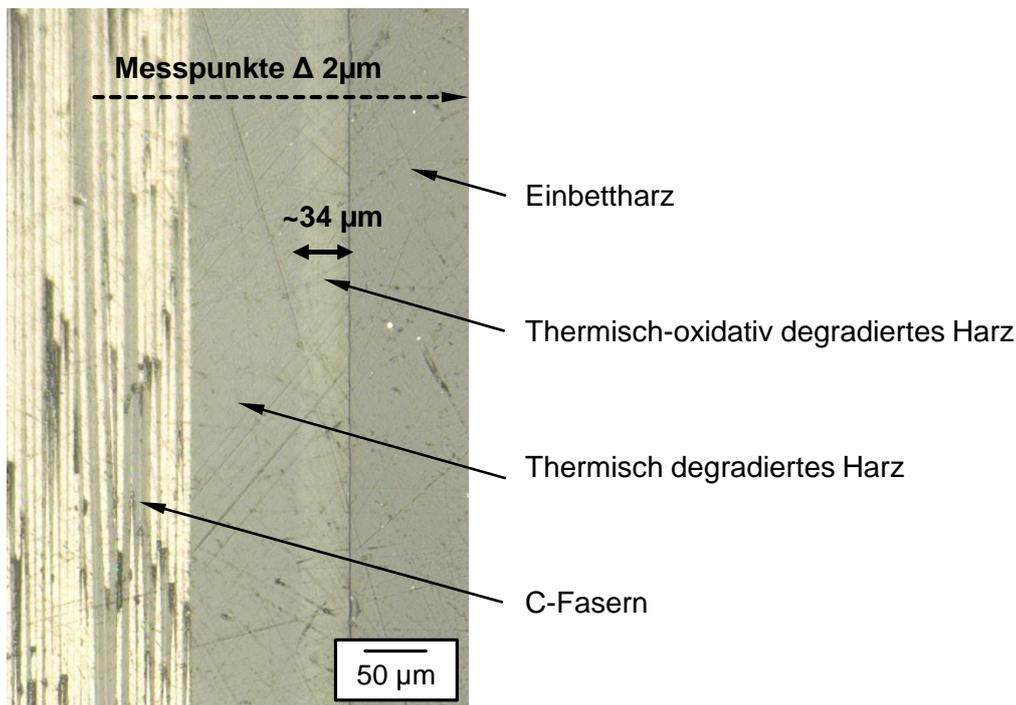
In Tabelle 5.7 sind die Temperaturen und Zeiten den zugehörigen ILSF-Werten zugeordnet. Es zeigt sich, dass bei dem hier betrachteten Probenprogramm die Carbonylbildung nach langen Auslagerungszeiten und niedrigen Temperaturen auftritt. Unter diesen Bedingungen ist anscheinend die Diffusion des Sauerstoffs ausreichend, um das harzgetränkte Abreißgewebe zu durchdringen. Bei den restlichen Temperaturen und Zeiten ist die Schutzwirkung des Abreißgewebes ausreichend.

**Tabelle 5.7:** Zuordnung der Konditionierungsbedingungen (Temperatur und Zeit) zu den ILSF-Werten, bei denen keine ausreichende Schutzwirkung des Abreißgewebes und eine thermisch-oxidative Degradation vorliegen.

ILSF [norm.]	Temperatur [°C]	Zeit [h]
0,781	240	48
0,710	220	72
0,661	240	72
0,747	220	120
0,776	240	120
0,760	220	240
0,653	240	240

Um eine Abschätzung zu treffen, wie schnell Oxidationsvorgänge ablaufen, wird eine CFK-Probe mittels eines FTIR-Mikroskops in ATR-Aufnahme über den Querschnitt analysiert. Als Probe werden dazu 8552/IM7-CFK mit einer Deckschicht aus 4 Reinharzlagen gewählt, welche in einem Semi-Cure-Prozess aufgebracht werden. Die Probe wird für 120 h bei 240 °C in einem Umluftofen gelagert. In Abbildung 5.23 ist ein Lichtmikroskopbild des Querschnitts

dargestellt. Das FTIR-Mikroskop führt bei der Messung in einem Abstand von  $2\ \mu\text{m}$  ein Mittelwertspektrum aus 128 Scans bei einer Auflösung von  $4\ \text{cm}^{-1}$  durch. Die dabei inspizierte Fläche beträgt  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ . Die Messung beginnt auf der C-Faser und bewegt sich anschließend senkrecht von der C-Faser ins Einbettharz. Bei den Aufnahmen werden somit die 4 Bereiche, bestehend aus C-Faser, thermisch degradiertem Harz, thermisch-oxidativ geschädigtem Harz und Einbettharz, aufgenommen. Das Lichtmikroskopbild in Abbildung 5.23 weist bereits einen Randbereich mit einer gelblichen Verfärbung auf, welche auf eine Oxidationsschicht hinweist. Diese wird per Lichtmikroskop bei 5 Messungen zu einer mittleren Schichtdicke von ca.  $34\ \mu\text{m}$  bestimmt.



**Abbildung 5.23:** Auflicht-Mikroskopaufnahme eines Querschliffs einer thermisch-oxidativ degradierten CFK-Probe mit zusätzlichen Harzdeckschichtlagen nach einer thermisch-oxidativen Degradation über 120 Stunden bei  $240\ ^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 5.24 sind für die 4 unterschiedlichen Bereiche repräsentative FTIR-Spektren dargestellt. Die C-Faser besitzt eine hohe Absorption und keinerlei spektrale Information. Der thermisch degradierte Bereich zeigt eine starke Absorptionsbande des aromatischen Rings des Epoxidharzes bei  $1510\ \text{cm}^{-1}$ . Der thermisch-oxidativ geschädigte Bereich weist bei  $1660\ \text{cm}^{-1}$  und  $1720\ \text{cm}^{-1}$  eine starke Absorptionsbande der Carbonylverbindung auf und gleichzeitig nimmt die Bande des aromatischen Rings des Epoxidharzes bei  $1510\ \text{cm}^{-1}$  ab.

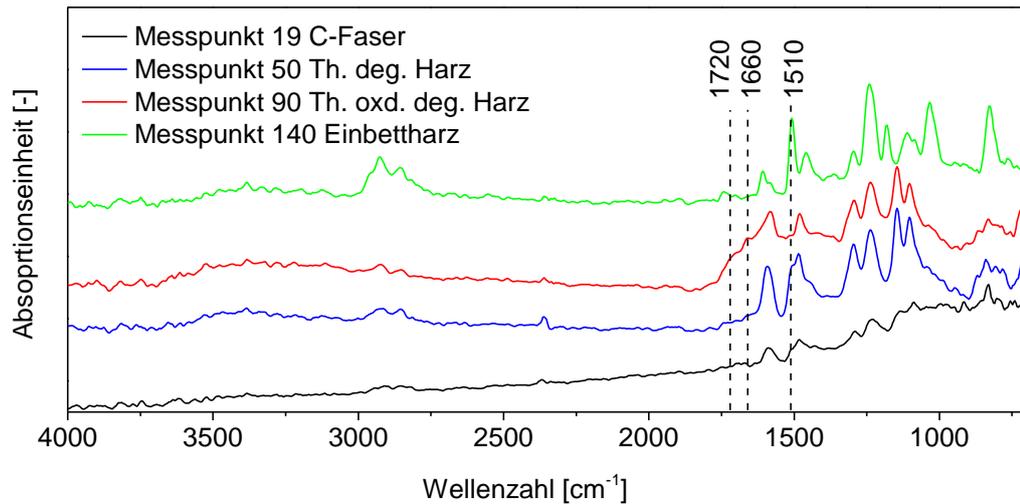
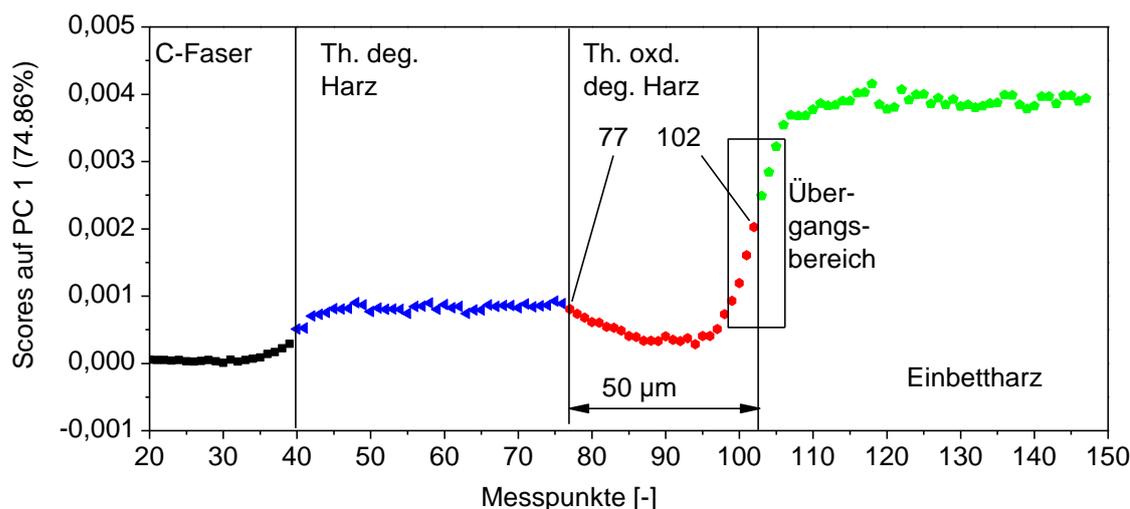


Abbildung 5.24: Vier charakteristische FTIR-Spektren über den Querschnitt einer thermisch-oxidativ geschädigten Probe.

Die Zuordnung eines Spektrums zu einem Bereich ist nicht immer eindeutig, da teilweise Mischzustände vorliegen. Dies kann beispielweise durch den Schleifvorgang bei der Probenvorbereitung hervorgerufen werden. Mit Hilfe der PCA-Analyse ist es möglich, Datensätze zu vereinfachen und mittels einer geringen Anzahl an Hauptkomponenten (engl. Principal Component PC) darzustellen. In Abbildung 5.25 ist die erste Hauptkomponente, welche bereits 75 % aller Informationen wiedergibt, dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Spektren in den unterschiedlichen Bereichen lassen sich diese voneinander unterscheiden.

Der Übergang von thermisch-oxidativ degradiertem Harz zum Einbettharz ist dabei nicht so eindeutig festzulegen wie beispielsweise zwischen thermisch degradiertem Harz und thermisch-oxidativ geschädigtem Harz. Es wird eine Trennung auf halber Distanz im Übergangsbereich gewählt. Mit den bestimmten Grenzen ergibt sich nach den FTIR-Mikroskop Untersuchungen eine oxidierte Randschicht von ca.  $(102-77) \times 2 \mu\text{m} = 50 \mu\text{m}$ . Diese Erkenntnis steht nicht in Übereinstimmung mit den Mikroskopbildern, aus denen sich eine Dicke der oxidierten Randschicht von  $34 \mu\text{m}$  ergibt (vgl. Abbildung 5.23). Grund hierfür ist die geringere Sensitivität der verwendeten Lichtmikroskopie gegenüber der FTIR-Spektroskopie.



**Abbildung 5.25:** Auftragung der ersten Hauptkomponente einer PCA-Analyse über die Messungen aufgenommen an dem Querschliff einer thermisch-oxidativ geschädigten CFK-Probe.

Zur Ermittlung der Harzschichtdicken werden diese in Abbildung 5.26 mikroskopisch bestimmt. Jede Messung wird mit dem Lichtmikroskop an fünf unterschiedlichen Stellen durchgeführt und der Mittelwert bestimmt. Vor dem Abzug des Abreißgewebes beträgt die Dicke aus harzgetränktem Abreißgewebe und Harz über der letzten Faserlage ca. 90 µm.

Nach Abzug des Abreißgewebes verbleibt ein Profil aus Tiefen und Höhen auf der Oberfläche. Diese minimalen und maximalen Abstände werden an je fünf unterschiedlichen Stellen bestimmt und daraus der Mittelwert zu 13 bzw. 30 µm gebildet. Durch Abzug des Abreißgewebes werden somit mindestens  $(90-30) \mu\text{m} = 60 \mu\text{m}$  harzgetränktes Abreißgewebe entfernt.

Die mittels der FTIR-Spektroskopie bestimmte thermisch-oxidativ geschädigte Schicht von 50 µm müsste somit nach Entfernung des Abreißgewebes komplett entfernt sein. Da die an der Oberfläche aufgenommenen Spektren nach Abzug des Abreißgewebes in Abbildung 5.22 jedoch noch eine thermisch-oxidativ geschädigte Schicht anzeigen, ergibt sich eine Diskrepanz. Diese Unstimmigkeit ist auf die unterschiedliche Probenherstellung zurückzuführen. Während die FTIR-Mikroskop-Spektren über den Querschnitt einer CFK-Probe mit Reinharzdecklagen aufgenommen werden, werden die FTIR-Oberflächenspektren nach Abzug des Abreißgewebes aufgenommen. Das in Harz getränkte Abreißgewebe in Abbildung 5.26 zeigt eine poröse Materialstruktur, wodurch Sauerstoff schneller in größere Tiefen eindringen kann. Es hat sich gezeigt, dass der hier verwendete Probenaufbau keinen ausreichenden Schutz vor Oxidationsvorgängen für lange Lagerungszeiten bietet. Um die Schutzwirkung zu erhöhen, könnte ein Aufbau aus mehreren Lagen Abreißgewebe und Reinharzschichten gewählt werden.

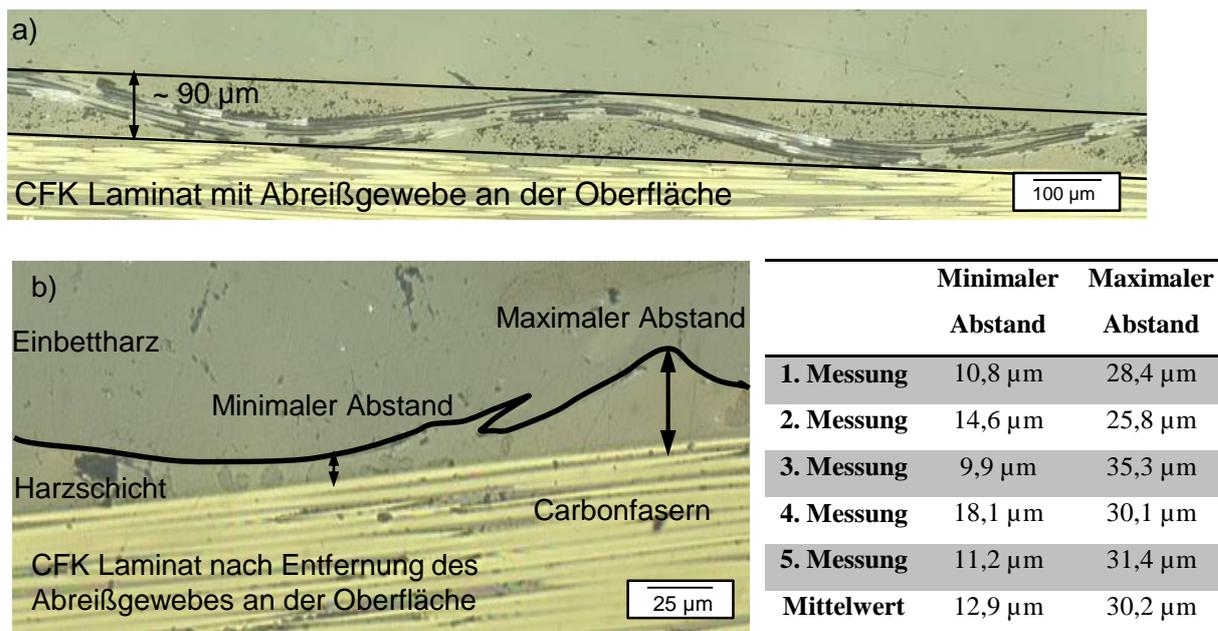
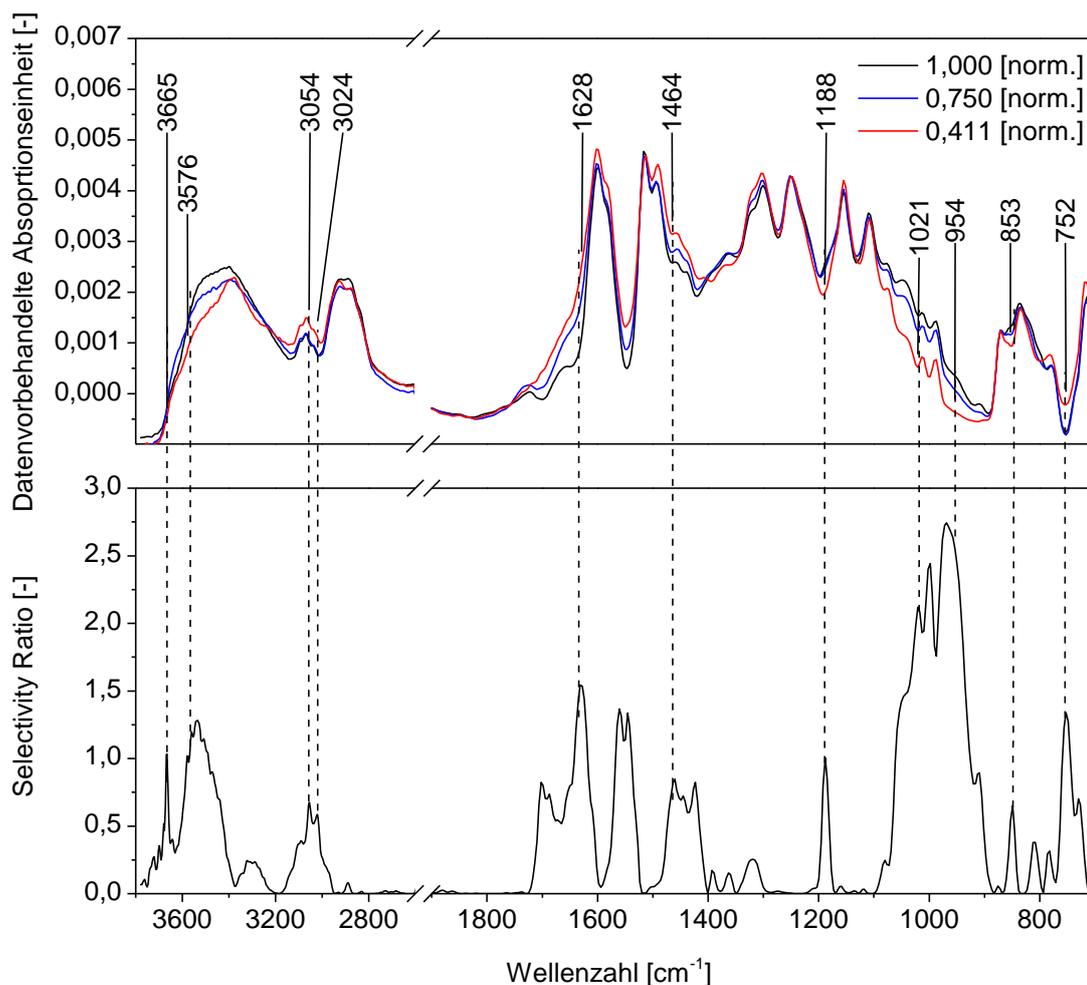


Abbildung 5.26: Zusammenfassung der mikroskopisch bestimmten Harzüberdeckungen über der letzten Faserlage am Schlibbild einer 8552/IM7-Probe vor (a) und nach (b) Abzug des Abreißgewebes.

Der durch die Abwesenheit von Sauerstoff veränderte Abbaumechanismus sollte sich auf die PLS-Regression auswirken, da die Spektren nun Informationen bei anderen Wellenzahlen im Spektrum enthalten. Dies zeigt sich bei der Betrachtung von Abbildung 5.27. Auch hier fließt wieder der Bereich von  $3600\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$  in die Berechnung für die Regression ein. Analog werden auch hier nicht die Banden, sondern verstärkt die Flanken der Banden in die Regression einbezogen. Das Selectivity Ratio bei  $1188\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Veränderung des  $\text{SO}_2$  Bande bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  zurückzuführen. Um  $853\text{ cm}^{-1}$  befinden sich die Schwingungen der substituierten Aromaten und bei  $752\text{ cm}^{-1}$  ist die Lage des Tals aus der Bande bei  $718\text{ cm}^{-1}$  von der  $\text{SO}_2$  Schwingung zu beobachten.

Im Gegensatz zur thermisch-oxidativen Schädigung lässt sich bei der thermischen Schädigung nur eine sehr geringe Abnahme der Epoxid-Bandenintensität bei  $1512\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Dies zeigt sich ebenfalls durch Fehlen eines Ausschlages beim Selectivity Ratio. Darüber hinaus ist die Bildung einer Carbonylbande bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  signifikant schwächer ausgebildet. Die dennoch vorhandene Carbonylbande könnte aus der Reaktion von sauerstoffhaltigen Verbindungen im Materialinneren ausgelöst sein oder ebenfalls auf eine gewisse Durchlässigkeit der Abreißgewebe für Sauerstoff begründet sein.



**Abbildung 5.27:** FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eins normierte ILSF für thermisch degradierte 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.

Auch ohne die Bildung der Carbonylverbindung kann mit dem FTIR-Spektrum eine gute Vorhersage der verbleibenden ILSF in Abbildung 5.28 erreicht werden. Der RMSEP liegt mit 3,2 % sehr gering bei 7 latenten Variablen und einem  $R^2$  von 0,899.

Im Vergleich zu den angeschliffenen Oberflächen und thermisch-oxidativ degradierten Oberflächen ist die Vorhersage wesentlich präziser. Dies ist auf die geringere Streuung der gemessenen ILSF-Werte zurückzuführen (vgl. Tabelle 5.4). Hier sind keine starken Ausreißer sichtbar geworden und keine sehr niedrigen ILSF-Werte unter 0,2 vorhanden.

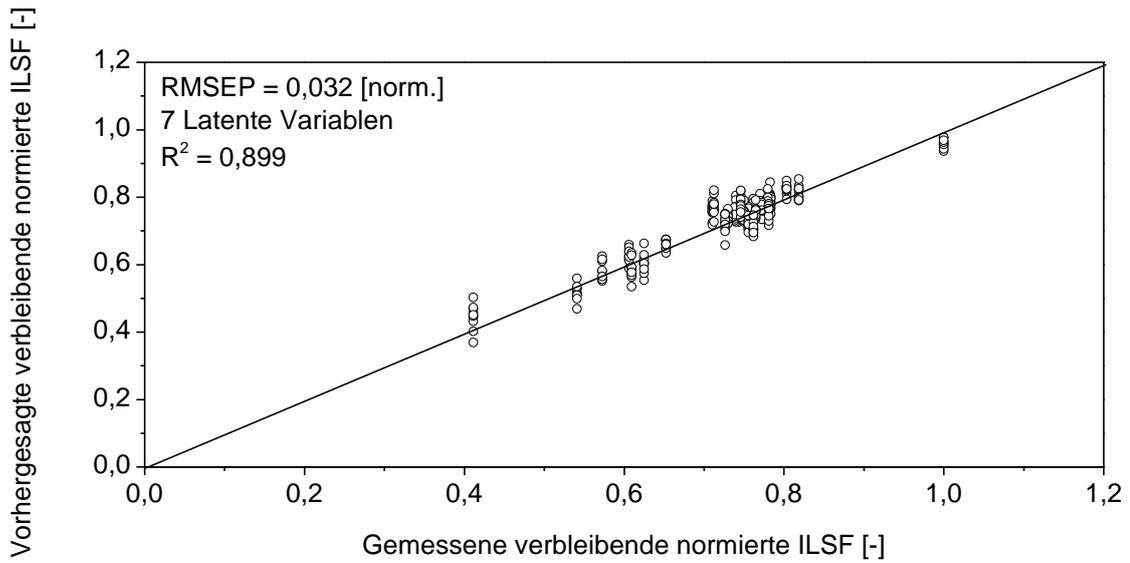


Abbildung 5.28: Vorhersage der verbleibenden ILSF einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch geschädigten Oberflächen.

Durch Verwendung der ersten Ableitung verringert sich die Anzahl der latenten Variablen auf 5 bei einem annähernd gleich gebliebenen RMSEP von 3,7 % und  $R^2$  von 0,859.

Die Vorhersage von nicht kalibrierten Konditionierungsbedingungen (analog zu Abbildung 5.15) zeigt in Abbildung 5.29 gegenüber einer optimalen Kalibrierung eine Erhöhung des RMSEP von ca. 20 %.

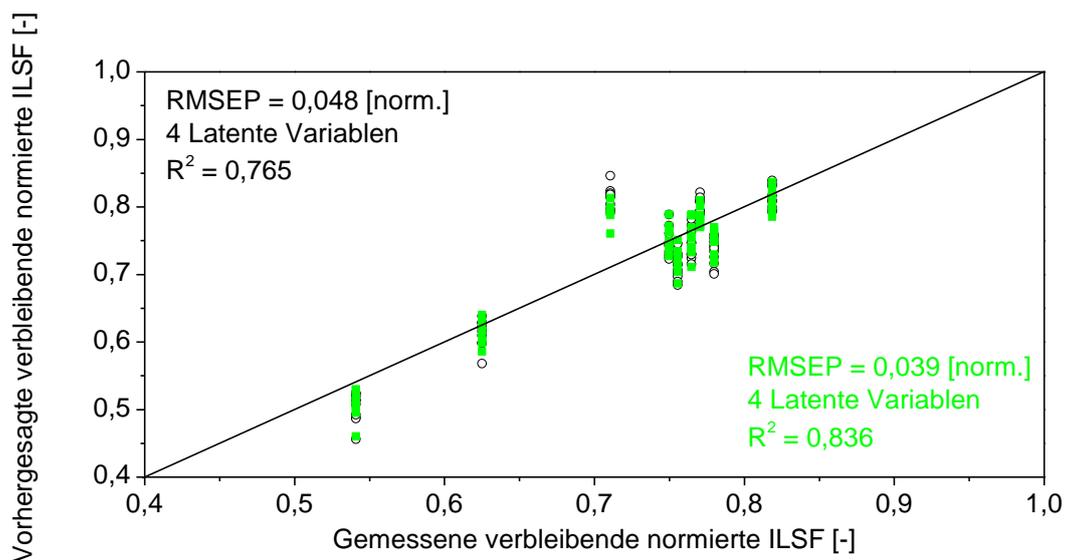


Abbildung 5.29: Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren, in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün (vgl. Abbildung 5.15).

Auch hier ist es möglich, einen unbekanntem Zustand zuverlässig vorherzusagen. Dies wird ebenfalls für die Materialien M18/1, M21E und RTM6 in Tabelle 0.22 festgestellt. Hier zeigt sich eine Steigerung des RMSEP auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen von 25 % für M21E bis zu 74 % für M18/1.

Die Vorhersage der Gewichtsveränderung, der Zeit und der Temperatur in Tabelle 5.8 ergibt eine ähnliche Vorhersagequalität wie auf den geschliffenen Oberflächen und thermisch-oxidativ geschädigten Oberflächen. Auch hier zeigt sich wieder, dass für die Vorhersage des Grades der thermischen Degradation die Regression auf die verbleibende ILSF die genaueste Vorhersage bietet. Die schlechte Vorhersage der Zeit verhindert ein Ablesen aus den tabellierten Festigkeitswerten in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur aus der Versuchsmatrix.

**Tabelle 5.8: Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage der Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur für thermisch degradierte 8552/IM7-Proben.**

Vor- behand- lung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,032 [norm.]	0,034 [norm.]	0,087 [Gew.-%]	0,080 [Gew.-%]	6,7 [h]	5,5 [h]	7,2 [°C]	6,8 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	3,2 %	3,4 %	4,2 %	3,8 %	14,0 %	11,5 %	2,4 %	2,3 %
<b>Latente Variablen</b>	7	4	5	5	4	4	6	4
<b>R<sup>2</sup></b>	0,899	0,886	0,978	0,981	0,531	0,683	0,941	0,948
<b>Datenbe- reich</b>	0,41 bis 1,0 [norm.]		0 bis (-2,09) [Gew.-%]		0,5 bis 48 [h]		185 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	160/640							
Ausgeschlossene Zeit- und Temperatur-Bedingungen aufgrund der unzureichenden Schutzwirkung des Abreißgewebes vor thermisch-oxidativer Degradation: 220 °C: 72 h, 120 h, 240 h 240 °C: 48 h, 72 h, 120 h, 240 h								

Im Anhang in Tabelle 0.15 bis Tabelle 0.17 sind die Qualitätskenngrößen zusammengefasst für die Vorhersagen der ILSF, Gewichtsveränderung, Temperatur und Zeit für die Materialien M18/1, M21E und RTM6 für thermisch degradierte Proben. Die Auswertung erfolgt dabei mit der identischen Methodik, die in diesem Kapitel angewendet wird.

Der RMSEP zur Vorhersage der verbleibenden ILSF variiert in Bezug auf den maximal auftretenden Wert von 6,2 % für das Material M21E bis zu 8,4 % für das Material RTM6. Bei den anderen Materialien zeigt sich, dass der Fehler der Gewichtsabnahme wesentlich geringer ausfällt von 3,59 % für RTM6 bis 5,5 % bei M18/1. Ebenso ist die Vorhersage der Tempera-

tur mit 3,0 % für RTM6 und bis zu 3,6 % für M18/1 und M21E im Vergleich zu der Zeit von 8,8 % für M18/1 bis zu 13,6 % bei M21E wesentlich geringer. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Beobachtungen für die thermisch-oxidativ und anschließend geschliffenen sowie den thermisch degradierten Proben.

### 5.5 Bestimmung des Einflusses des Oberflächenzustands auf die Vorhersage und dessen automatisierte Bestimmung

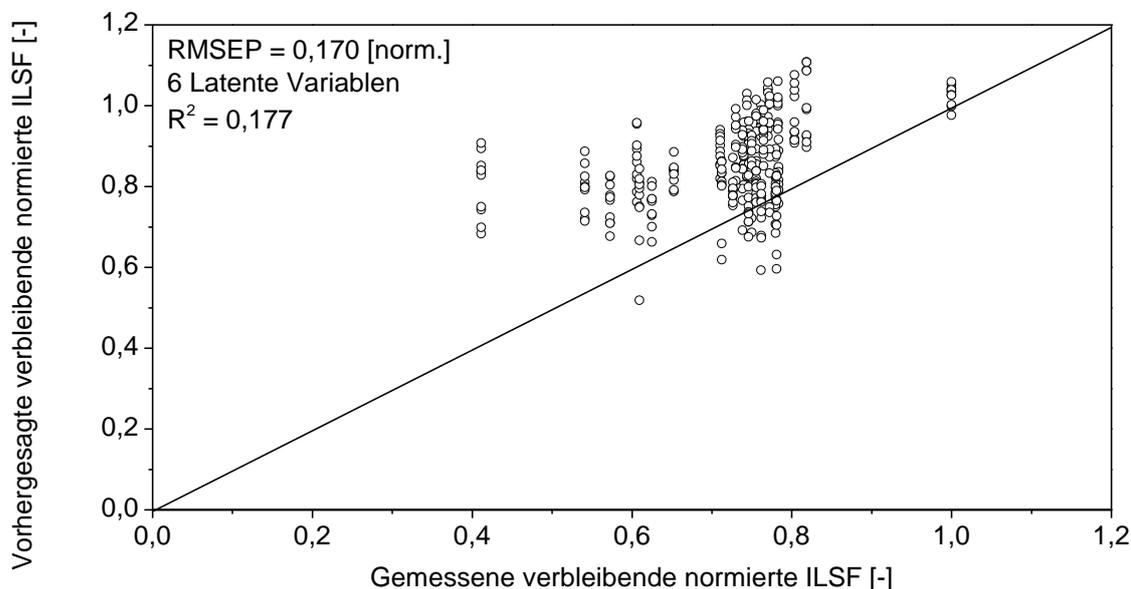
Um zu untersuchen, ob die Unterscheidung der einzelnen Szenarien für die PLS-Regression von Bedeutung ist, sowie zur Beurteilung des auftretenden Fehlers, werden die Kalibrierungen der drei Szenarien verwendet und mit den drei Validierungssätzen der drei Szenarien überprüft. Aus Tabelle 5.9 wird ersichtlich, dass lediglich für die Kalibrierung auf einer geschliffenen Oberfläche eine gute Vorhersage auch für die thermische Degradation möglich ist. Bei allen weiteren Kombinationsmöglichkeiten, bei denen Kalibrierung und Validierung nicht auf den gleichen Oberflächen durchgeführt werden, ergeben sich für die Vorhersage sehr schlechte Kennwerte.

**Tabelle 5.9: Vorhersagekennwerte zur Bestimmung der ILSF aus PLS-Modellen unter Verwendung unterschiedlicher Kalibrierungs- und Validierungsdatensätze für die unterschiedlichen Oberflächenzustände am Material 8552/IM7-CFK.**

		Validierung		
		Thermische Degradation	Thermisch-oxidative Degradation	Geschliffene Oberfläche
<b>Kalibrierung</b>	Thermische Degradation	<b>R<sup>2</sup> 0,899</b> <b>RMSEP 0,032</b>	R <sup>2</sup> 0,026 RMSEP 0,337	R <sup>2</sup> 0,017 RMSEP 0,855
	Thermisch-oxidative Degradation	R <sup>2</sup> 0,177 RMSEP 0,170	<b>R<sup>2</sup> 0,688</b> <b>RMSEP 0,096</b>	R <sup>2</sup> 0,064 RMSEP 1,395
	Geschliffene Oberfläche	R <sup>2</sup> 0,683 RMSEP 0,067	R <sup>2</sup> 0,101 RMSEP 0,175	<b>R<sup>2</sup> 0,752</b> <b>RMSEP 0,082</b>

In Abbildung 5.30 ist beispielhaft das Regressionsergebnis bei Kalibrierung auf eine thermisch-oxidativ geschädigte Probe und die Validierung mit thermisch degradierten Proben dargestellt. Dieser Fall ist repräsentativ für eine Kalibrierung des Systems mit Proben aus einem Umluftofen und der Anwendung der Regression an Bauteilen, gehärtet in einem Autoklaven. Neben der schlechten Vorhersagequalität ist das Ergebnis der Vorhersage der verbleibenden ILSF besser als die in Wirklichkeit gemessenen Werte. Beispielsweise wird die gemessene normierte ILSF von 0,4 [norm.] laut dem Algorithmus zu einem Mittelwert von ca. 0,8 [norm.] vorhergesagt. Dies würde in der Realität bedeuten, dass das Bauteil in Wirklichkeit nur noch eine Restfestigkeit von 40 % besitzt, jedoch aufgrund der Messung von einer Restfestigkeit von 80 % ausgegangen wird. Die in diesem Beispiel gezeigte Unterschätzung

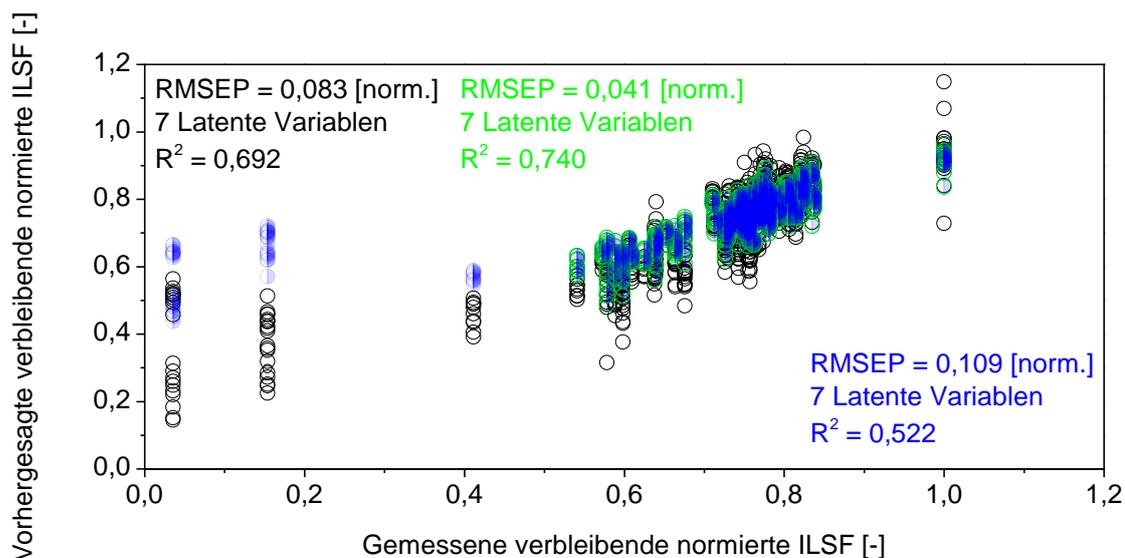
des Degradationsgrades ist durch geringer ausgeprägte Bandenveränderungen oder sogar dem Fehlen von Bandenveränderungen erklärbar. Beispielsweise ist für die thermisch-oxidative Degradation die Bildung von Carbonylbanden charakteristisch, während diese bei der thermischen Degradation kaum oder gar nicht auftreten.



**Abbildung 5.30:** Vorhersage der PLS-Regression mit einer Kalibrierung auf FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten Oberflächen und validiert mit FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten Oberflächen.

Um dennoch eine Methodik zu entwickeln, die eine Anwendung ohne Expertise in der Interpretation der FTIR-Spektren erlaubt, wird nachfolgend untersucht, ob bei Kalibrierung auf alle drei Szenarien in einem Modell eine Vorhersage der verbleibenden ILSF möglich ist. Dazu werden die FTIR-Spektren der drei Szenarien der thermischen, thermisch-oxidativen und der nach der thermischen Degradation geschliffenen Oberflächen in einer Kalibrierung verwendet.

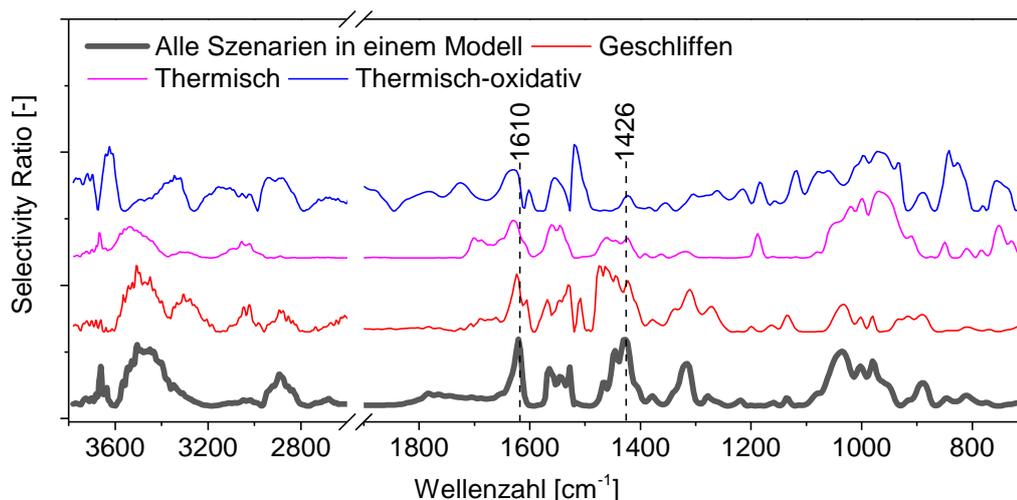
Abbildung 5.31 zeigt, dass bei Verwendung der drei Szenarien in einem Modell (in schwarz dargestellt) mit einem RMSEP von 0,083 [norm.] eine ähnliche Qualität erreicht wird, wie bei einer thermisch-oxidativen (RMSEP 0,101 [norm.]) sowie einer geschliffenen Oberfläche (RMSEP 0,066 [norm.]). Wie bereits beobachtet, wird die Vorhersage wesentlich verbessert, wenn die ILSF-Werte unter 0,5 vernachlässigt werden, hier in grün dargestellt. Hierdurch werden Vorhersagen auf die Werte unter 0,5 zwar verschlechtert (in blau dargestellt), jedoch sind diese immer noch auf einem niedrigen Niveau, sodass diese bei einer Prüfung als ungenügend identifiziert werden können.



**Abbildung 5.31:** Vergleich des Regressionsergebnisses bei Verwendung der drei Szenarien der thermischen, thermisch-oxidativen und der nach der thermischen Degradation geschliffenen Oberflächen für die Kalibrierung und Validierung in schwarz. Kalibrierung und Validierung nur mit ILSF-Werten über 0,5 in grün. Kalibrierung nur Werte über 0,2 und Validierung mit dem kompletten Datensatz in blau.

Da bei der Kalibrierung eines Modells für ein Szenario die Regressionskoeffizienten passend nur für dieses Szenario gewählt werden, kann das Vorhersage Modell nicht für präzise Vorhersagen an einem unbekanntem Szenario angewendet werden. Eine genauere Vorhersage ist jedoch möglich, wenn eine Kalibrierung für alle Szenarien in einem Modell verwendet wird. Hierzu wählt der PLS-Algorithmus bei der Kalibrierung die Regressionskoeffizienten so aus, dass der Fehler der Vorhersage für alle Szenarien minimal wird.

In Abbildung 5.32 werden die unterschiedlichen Selectivity Ratios der unterschiedlichen Szenarien miteinander verglichen. Die einzelnen Szenarien zeigen teilweise deutliche Abweichungen voneinander. Das Selectivity Ratio für alle Szenarien in einem Modell lässt erkennen, dass für die Auswertung Bereiche verwendet werden, welche bereits zur Vorhersage der einzelnen Szenarien Anwendung fanden. Somit ist beispielsweise der Wellenzahlenbereich um  $1610\text{ cm}^{-1}$  und  $1426\text{ cm}^{-1}$  für die Vorhersage aller Szenarien in einem Modell relevant.



**Abbildung 5.32:** Vergleich des auf eins normierten Selectivity Ratio für unterschiedliche thermische Degradationsszenarien der 8552/IM7-Proben.

Bei dem Vergleich der Vorhersagekennwerte in Tabelle 5.10 ist ersichtlich, dass der RMSEP der Kalibrierung aller Szenarien in einem Modell, sich auf einem ähnlichen Niveau befindet, wie für die Vorhersage der thermischen-oxidativen Degradation. Im Vergleich zu den Regressionsergebnissen von thermisch degradierten und anschließend geschliffenen und den rein thermisch degradierten Oberflächen ist die Vorhersage aller Szenarien in einem Modell schlechter.

Die Beobachtung, dass die Vorhersage aller drei Szenarien in einem Modell im Allgemeinen schlechtere Ergebnisse erzeugt, wie die Vorhersage jedes Szenarios einzeln betrachtet, lässt sich anhand der weiteren untersuchten Materialien in Tabelle 0.18 bestätigen. Hier wird für alle drei Materialien beobachtet, dass der RMSEP der Vorhersage der ILSF aller Szenarien in einem Modell schlechter ausfällt als die Vorhersage für die einzelnen Szenarien.

**Tabelle 5.10:** Vergleich der Vorhersagekennwerte der PLS-Modelle auf die normierte ILSF bei Verwendung einer Kalibrierung auf alle Szenarien im Vergleich zu der Vorhersage der einzelnen Szenarien.

	Alle Szenarien	Geschliffen	Thermisch-oxidativ	Thermisch
<b>RMSEP</b>	0,083 [norm.]	0,066 [norm.]	0,106 [norm.]	0,034 [norm.]
<b>Latente Variablen</b>	7	5	3	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,692	0,837	0,633	0,859

Um bei einem unbekanntem Oberflächenzustand mit der gleichen Qualität Vorhersagen zu treffen wie für ein bekanntes Szenario, wird die Möglichkeit überprüft, mit einem PLS-DA-Algorithmus eine automatisierbare Unterscheidung des vorliegenden Szenarios herbeizuführen. Das Ergebnis der Unterscheidung nach dem PLS-DA-Algorithmus ist in Tabelle 5.10 zusammengefasst und zeigt, dass eine perfekte 100 % richtige Klassifikation möglich ist. Für

die Materialien M21E, M18/1 und RTM6 können die Ergebnisse der Klassifikationsgenauigkeit dem Anhang in Tabelle 0.19 entnommen werden. Die Materialien M21E und RTM6 weisen, mit einer falschen Einordnung von 0,3 % bzw. 0,4 % ebenfalls eine sehr hohe Klassifikationsgenauigkeit auf. Lediglich an dem Material von M18/1 wird eine erhöhte Abweichung gemessen. Dabei werden 5,6 % der Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten Oberflächen, einer thermisch-oxidativen Degradation zugeordnet. Dies lässt sich auf eine unzureichende Schutzwirkung des Abreißgewebes von Sauerstoff zurückführen.

**Tabelle 5.11: Klassifikationsgenauigkeit des PLS-DA-Algorithmus der untersuchten Oberflächenzustände.**

		Tatsächlicher Oberflächenzustand		
		Thermische Schädigung	Thermisch-oxidative Schädigung	Geschliffene Oberfläche
Vorhergesagter Oberflächenzustand	Thermische Schädigung	100 %	0 %	0 %
	Thermisch-oxidative Schädigung	0 %	100 %	0 %
	Geschliffene Oberfläche	0 %	0 %	100 %

Für die Auslegung der Vorhersage lassen sich die Erkenntnisse wie folgt zusammenfassen. Die Vorhersage der einzelnen Szenarien fällt besser aus als die Vorhersage aller Szenarien in einem Modell, jedoch ist die Vorhersage auf alle Szenarien in einem Modell nur geringfügig schlechter. Mit einem PLS-DA-Algorithmus lassen sich die einzelnen Szenarien voneinander unterscheiden. Dies gibt die Möglichkeit, bei einer Vorhersage zuerst den Oberflächenzustand und anschließend die verbleibende Restfestigkeit zu bestimmen. Zur Überprüfung einer Vorhersage könnte die Vorhersage aller drei Szenarien in einem Modell als Vergleich dienen.

## 5.6 Bestimmung des Einflusses des CFK-Materials auf die Vorhersage und deren automatisierte Bestimmung

Das übergeordnete Ziel der Untersuchungen ist es, eine automatisierte Ermittlung der thermischen Degradation für die Materialien 8552, RTM6, M18/1 und M21E zu erreichen.

Dazu werden zwei Möglichkeiten der Umsetzung miteinander verglichen. Zum einen wird eine Variante erstellt, welche die Restfestigkeit aller Materialien und Oberflächenzustände in Form eines Modells erstellt. Zum anderen wird im nächsten Kapitel untersucht, wie die Bestimmung mittels einer automatisierten Fallunterscheidung des Materials und nachfolgend des Oberflächenzustandes ausfällt. Sind Material und Oberflächenzustand bekannt, kann eine Vorhersage der ILSF gemäß der PLS-Regression der einzelnen Szenarien erfolgen.

Bei der Verwendung aller vier CFK-Materialien und drei Oberflächenzuständen wird das in Abbildung 5.33 dargestellte Regressionsergebnis erreicht. Der RMSEP der Vorhersage hat jedoch auf ca. 0,140 [norm.] zugenommen. Dies ist auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Materialien sowie des Oberflächenzustands (Oxidation, Faser/Harz Anteil) zurückzuführen. Der PLS Algorithmus ist kaum noch in der Lage in dieser heterogenen Datenstruktur Varianzen zu finden, die mit dem Grad der thermischen Degradation korrelieren.

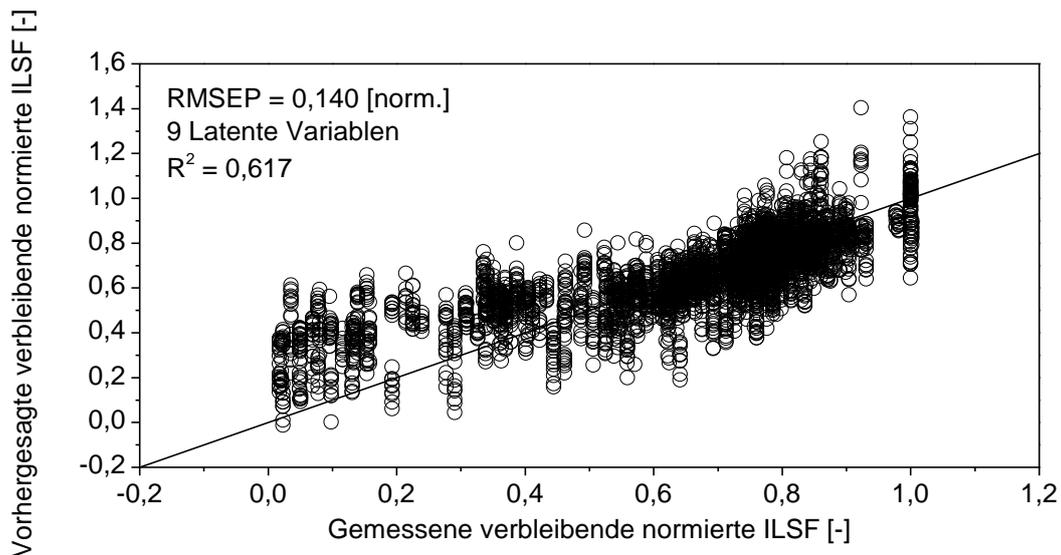


Abbildung 5.33: Vorhersage auf die verbleibende ILSF bei Kalibrierung und Validierung aller Materialien und Oberflächenzustände.

Eine Identifizierung des vorliegenden Materials, unabhängig vom Oberflächenzustand, ist mit dem PLS-DA-Algorithmus möglich. In Tabelle 5.12 ist für 8552 und M18/1 eine perfekte Klassifikation erreicht worden. Für M21E und RTM6 wird eine falsche Klassifikation von jeweils 0,3 % gemessen.

Tabelle 5.12: Vorhersagegenauigkeit des Materials mittels des PLS-DA Algorithmus.

		Tatsächliches Material			
		M21 E [%]	8552 [%]	RTM 6 [%]	M18/1 [%]
Vorhergesagtes Material	M21 E [%]	<b>99,7</b>	0,0	0,3	0,0
	8552 [%]	0,1	<b>100,0</b>	0,0	0,0
	RTM 6 [%]	0,2	0,0	<b>99,7</b>	0,0
	M18-1 [%]	0,0	0,0	0,0	<b>100,0</b>

### 5.7 Zusammenführung der Algorithmen zur automatisierten Vorhersage des Materials, des Oberflächenzustands sowie der verbleibenden ILSF

Für die automatisierte Vorhersage des Grades einer thermischen Schädigung können aus den zuvor erlangten Erkenntnissen nachstehende Schlussfolgerungen gezogen werden. In Bezug auf den Degradationsgrad ist es sinnvoll, die Vorhersagen direkt auf die verbleibende ILSF zu beziehen, da Temperatur und Zeit einer zu hohen Streuung unterliegen und die gravimetrisch bestimmte Gewichtsabnahme eine schlechte lineare Korrelation (vgl. Abbildung 5.6) mit der ILSF besitzt. Die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn das Modell für das korrekte Material und dem korrekten Oberflächenzustand erstellt ist. Aus diesem Grund wird, wie in Abbildung 5.34 schematisch dargestellt, basierend auf Fallunterscheidungen, eine Identifikation durchgeführt. Mittels eines PLS-DA-Algorithmus wird zuerst eine Bestimmung des vorliegenden Materials durchgeführt, anschließend erfolgt eine Bestimmung des Oberflächenzustands. Abschließend wird mittels eines PLS-Algorithmus die verbleibende ILSF bestimmt.

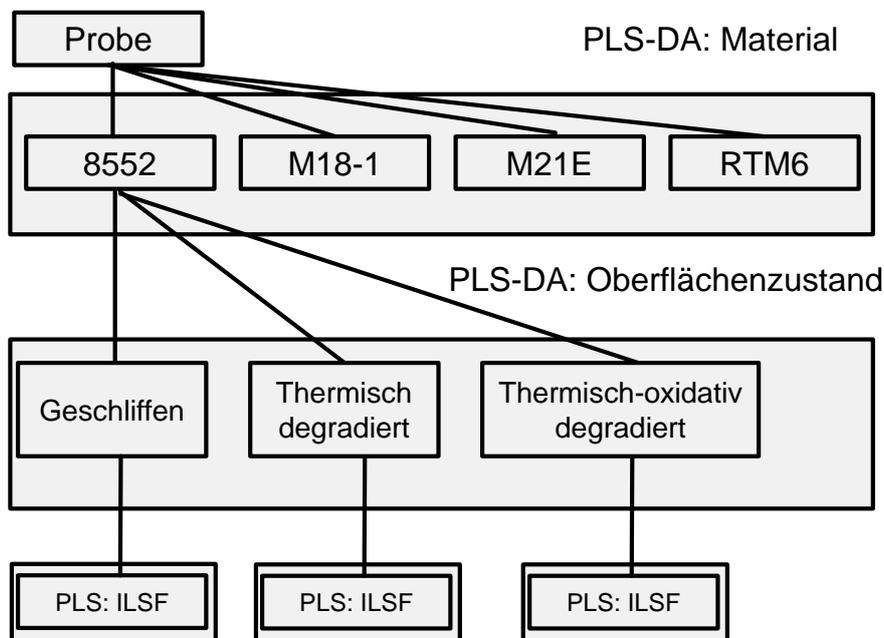


Abbildung 5.34: Schematischer Ablauf der automatisierten Bestimmung des Materials, des Oberflächenzustands und der verbleibenden ILSF.

Die Validierung des Algorithmus ergab für die Bestimmung des Materials eine falsche Einordnung von 0,11 % oder eine nicht mögliche Einordnung von 2,11 %. Die nicht bestimmbar Materialien würden für Messungen in der Realität keinen relevanten Einfluss besitzen, da die Fehlmessungen vom Algorithmus automatisiert erkannt werden und dies lediglich eine Wiederholungsmessung zur Folge hätte.

Bei der Bestimmung des Oberflächenzustands kam es zu einem Fehler von 2,95 % Prozent. Dieser setzt sich aus den Fehlern beim Material von 2,22 % und zusätzlich 0,73 % falschen Einordnungen zusammen. Auch bei diesem Vorgang ist der Fehler mit 0,73% falschen Einordnungen, der vom Messsystem nicht erkannt wird, sehr gering. Der RMSEP zur Vorhersage

der verbleibenden ILSF über alle betrachteten Materialien und Oberflächenzustände beträgt 0,083 [norm.]. Der Fehler ist somit erheblich geringer als bei der Erstellung eines gemeinsamen Modells über alle Materialien und Oberflächenzustände von 0,140 [norm.].

## **5.8 Bewertung der Ergebnisse**

Die dargestellten Untersuchungen zeigen, dass es mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie möglich ist, eine Charakterisierung von thermisch degradierten CFK-Oberflächen durchzuführen.

Die Temperatur kann mittels des PLS-Algorithmus sehr genau bestimmt werden, jedoch kann ohne die Kenntnis über die Dauer einer thermischen Last kein Rückschluss auf den Grad der Degradation gemacht werden. Ähnlich verhält es sich mit der Gewichtsveränderung. Diese kann relativ genau bestimmt werden, jedoch korreliert sie nicht, zumindest nicht linear, mit der verbleibenden ILSF.

Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass für die Vorhersage die Regression auf die verbleibende Restfestigkeit die genauesten Ergebnisse im Vergleich zur Temperatur, Zeit und der Gewichtsveränderung liefert. Die betrachteten Proben der Szenarien unterscheiden sich hauptsächlich durch die Anwesenheit von Sauerstoff während der Degradation und dem Harz/Faser-Gehalt an der Messoberfläche.

Die Vorhersagen sind stark abhängig von den vorliegenden Szenarien. Entsprechen Kalibrierung und Validierung nicht dem gleichen Szenario, so ist keine genaue Vorhersage möglich. Dies birgt die Gefahr einer Fehlinterpretation und kann vermieden werden, wenn eine Kalibrierung für alle Szenarien in einem Modell erzeugt wird oder mit Hilfe eines PLS-DA-Algorithmus der Oberflächenzustand ermittelt wird.

Auf den vorhandenen Ergebnissen aufbauend, wird ein weiterer PLS-DA-Algorithmus zur Vorhersage der vier hier betrachteten Materialien entwickelt. Abschließend werden alle entwickelten Modelle miteinander verknüpft und ein Modell zur automatisierten Bestimmung des Materials, des Oberflächenzustands und der verbleibenden ILSF erstellt.

Im Rahmen der Untersuchungen hat sich die Streuung der ILSF-Werte von thermisch degradierten Proben als störend für die Vorhersagen mittels der FTIR-Spektroskopie herausgestellt. Hier besteht aktuell Optimierungsbedarf.

Für Messungen im Feld empfiehlt sich die Entwicklung eines Verfahrens, bei dem die Oberfläche reproduzierbar angeschliffen wird. Darüber hinaus fanden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen statt, die Auskunft über eine kurzzeitig hohe thermische Belastung auf die Degradation geben. Ebenso wird bei der mechanischen Prüfung das Ermüdungsverhalten der CFK-Proben nicht berücksichtigt.

Die entwickelte Methodik ist nur an den hier betrachteten vier Materialsystemen anwendbar, eine Übertragung auf andere Epoxidharz-basierte CFK-Systeme ist unwahrscheinlich. Jedoch

könnte die Kalibrierung des Geräts um weitere Materialien erweitert werden. Darüber hinaus muss festgehalten werden, dass die Kalibrierung nur für moderat geschädigte Proben anwendbar ist ( $ILSF > 0,5$ ). Bei sehr stark degradierten Proben sind nur noch Informationen über die Abbauprodukte vorhanden. Ab einem gewissen Grad der Degradation werden diese nicht mehr weiter verändert und sind somit auch nicht weiter differenzierbar.

## 6 Ergebnisse der Bestimmung des Feuchtegehalts von CFK

Zunächst werden Untersuchungen an homogen gesättigten 8552/IM7-Proben durchgeführt, um eine generelle Machbarkeit der Quantifizierung von Feuchte in einem CFK-Laminat mittels FTIR-Spektroskopie nachzuweisen. Anschließend wird der Messprozess um einen Desorptions- und Sorptionsprozess erweitert, um die Genauigkeit des Verfahrens zu erhöhen und eine Messmethodik zu entwickeln, die auch Rückschlüsse auf inhomogen gesättigte CFK-Lamine zulässt. Zum Schluss wird die Feuchteverteilung im Laminat simuliert. Basierend auf den gewonnenen Informationen wird das vorhandene Optimierungspotential des Messzyklus hinsichtlich der Dauer und der Genauigkeit aufgezeigt.

### 6.1 Bestimmung der Feuchtekonzentration an homogen gesättigten Proben

Die Kalibrierung des Messsystems wird an homogen gesättigten Proben durchgeführt. Um die Proben zu konditionieren, wird ein Becherglas mit einer Salzlösung in einem geschlossenen Behälter gelagert. Die Proben befinden sich in Probenhaltern in dem geschlossenen Behälter. Durch Verwendung mehrerer Behälter mit unterschiedlichen Salzlösungen lassen sich unterschiedliche relative Luftfeuchten erzeugen. Durch Lagerung der Behälter in einem Ofen bei 70 °C wird der Diffusionsvorgang beschleunigt. Die Lagerung im Ofen erfolgt für 70 Tage. Nach der Entnahme befinden sich die Proben, je nach relativer Luftfeuchte während der Lagerung, in einem homogen gesättigten Zustand. Um eine möglichst große Datenbasis an FTIR-Spektren zu erreichen, werden die Proben mehrfach gemessen. Dazu wird an den Proben an 4 unterschiedlichen Tagen in Abstand von einem Tag, fünf Tagen und 20 Tagen das Gewicht bestimmt und FTIR-Spektren aufgenommen. Es werden je Probe 10 FTIR-Messungen an unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Zur Validierung der Daten wird der Datensatz geteilt und je eine Hälfte der Spektren wird zur Kalibrierung und zur Validierung verwendet. Die Auswertung der FTIR-Spektren erfolgt mittels PLS-Algorithmus.

In Abbildung 6.1 sind die Mittelwertspektren von Proben mit einer homogenen Sättigung von 0 Gew.-%, 0,52 Gew.-%, 0,72 Gew.-% und 1,28 Gew.-% dargestellt. Die Spektren werden mit einer Basislinienkorrektur und einer Normalisierung der Fläche korrigiert. Es sind zwei Regionen bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  -  $3471\text{ cm}^{-1}$  und um  $1645\text{ cm}^{-1}$  identifiziert worden, welche einen kausalen Zusammenhang zwischen der Feuchteaufnahme und den FTIR-Spektren besitzen. In dem Bereich von  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3600\text{ cm}^{-1}$  ist die OH-Schwingung und bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  die HOH-Schwingung von Wasser zu erkennen [46, 48]. Mit zunehmendem Feuchtegehalt nimmt die Bandenintensität in diesen beiden Bereichen zu.

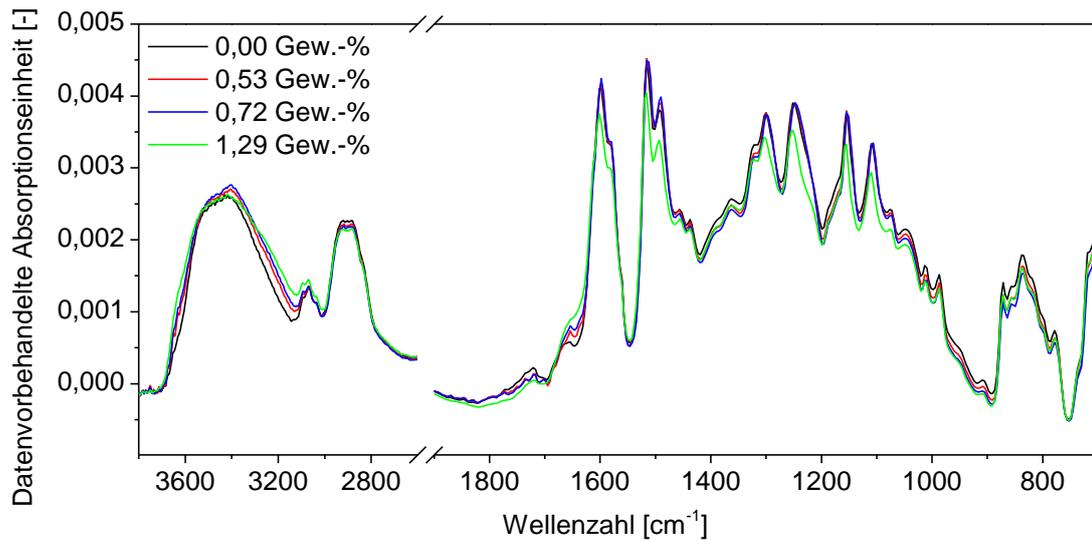


Abbildung 6.1: FTIR-Mittelwertspektren aufgenommen an homogen feuchtegesättigten 8552/IM7-Proben nach einer Basislinienkorrektur und einer Normalisierung der Fläche.

Die Auswertung des Selectivity Ratios der PLS-Regression in Abbildung 6.2 zeigt die für die Regression verwendeten Bandenlagen an. Für die PLS-Regression werden die FTIR-Spektren neben einer Basislinienkorrektur und einer Normalisierung der Fläche noch zusätzlich mit einer Autoskalierung korrigiert (siehe Datenvorbehandlung 3 in Tabelle 0.1). Demnach besitzt der Bereich um 3624 cm<sup>-1</sup>, 3200 cm<sup>-1</sup> und 1643 cm<sup>-1</sup> einen starken Einfluss auf die PLS-Regression. Dies deckt sich mit den veränderten Bandenlagen aus den FTIR-Spektren.

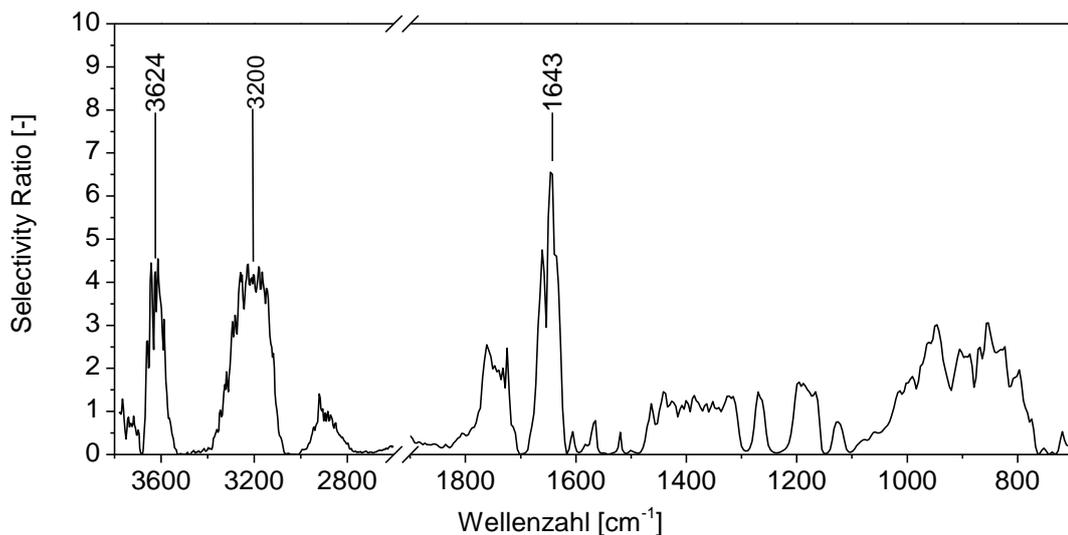
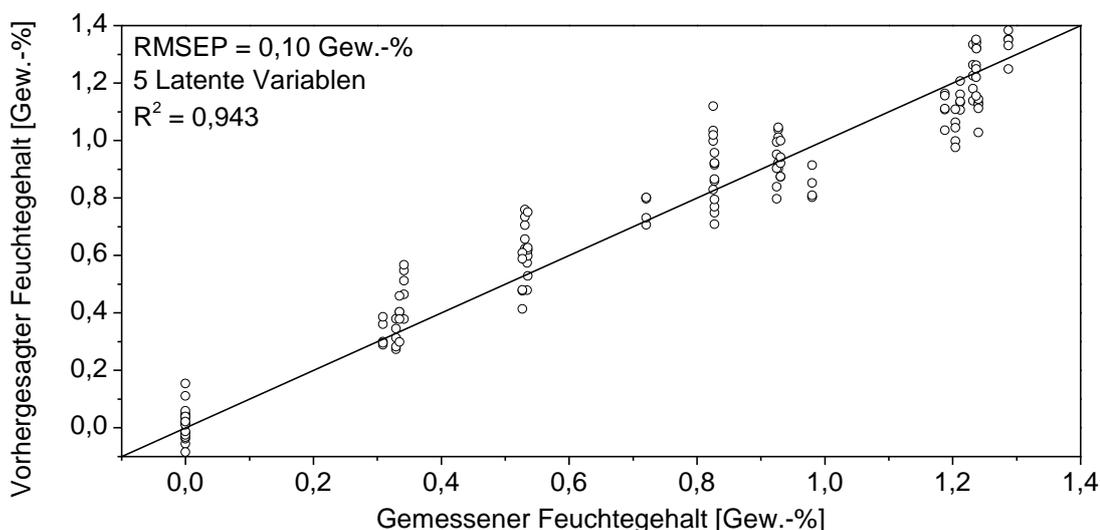


Abbildung 6.2: Selectivity Ratio des PLS-Algorithmus für die Vorhersage der Feuchteaufnahme aus FTIR-Spektren aufgenommen an homogen gesättigten CFK-Proben mit der Datenvorbehandlung 3 (vgl. Tabelle 0.1).

Die Vorhersage der Feuchteaufnahme mittels PLS-Regression kann der Abbildung 6.3 entnommen werden. Für die gemessene Feuchteaufnahme kann ein RMSEP von 0,10 Gew.-%

bestimmt werden. Dies bedeutet, dass die zu erwartenden Abweichungen bei einer maximalen Feuchtekonzentration von 1,3 Gew.-% bei ca. 7,7 % liegen.



**Abbildung 6.3:** Regressionsergebnis des PLS-Algorithmus für die Vorhersage der Feuchteaufnahme aus FTIR-Spektren aufgenommen an homogen gesättigten CFK-Proben. Die Spektren sind mit Datenvorbehandlung 3 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).

Durch Verwendung der 2. Ableitung mit Datenvorbehandlung 4 in Tabelle 0.1 kann die Vorhersage verbessert werden. Die 2. Ableitung ist in der Lage, lineare Effekte wie Drifts aus den Spektren zu entfernen. Dies hat sich bei diesen Datensätzen als vorteilhaft erwiesen [88]. In Tabelle 6.1 sind die Kennwerte für die Vorhersage dargestellt. Der RMSEP wird von 0,10 Gew.-% auf 0,09 Gew.-% leicht erniedrigt, allerdings bei einer latenten Variablen weniger. Dies führt im Allgemeinen zu einem stabileren und verlässlicheren Modell [88]. Aus diesem Grund werden die nachfolgenden Modelle zur Bestimmung der Feuchteaufnahme mit dieser Vorbehandlung durchgeführt. Die Stabilität der PLS-Regression ist im Allgemeinen höher, wenn mehr Daten für die Kalibrierung Verwendung finden. Aus diesem Grund werden für die weiteren Untersuchungen alle Spektren zur Kalibrierung verwendet.

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der Vorhersagekennwerte für die Feuchteaufnahme bei Verwendung einer optimierten Datenvorbehandlung.

$R^2$	Latente Variablen	RMSEP
0,953	4	0,09 Gew.-%

Eine grundlegende Limitierung der FTIR-Spektroskopie besteht in der beschränkten Informationstiefe. Die Kohlenstofffasern werden von der Strahlung nicht durchdrungen und somit wird lediglich eine Information über das darüber liegende Harz gewonnen. Die Harzschichtdicke über der obersten Faserlage wird bereits in Kapitel 5.4.3 (Abbildung 5.26) im Mittel zu ca. 20  $\mu\text{m}$  bestimmt. Um die Informationstiefe und damit die Genauigkeit der FTIR-Spektroskopie zu erhöhen, wird die Messung um Desorptions- und Sorptionsprozesse erwei-

tert, wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt. Nachfolgend werden Messreihen an homogen gesättigten Proben aufgenommen. Für diese Proben ist die Erweiterung um die Desorptions- und Sorptionsprozesse zwar nicht erforderlich, da anhand der ersten FTIR-Messung ohne Desorptions- und Sorptionsprozess der Feuchtegehalt bereits vorhergesagt wird. Jedoch sind diese Messreihen anschließend als Kalibrierungsdatensatz zur Vorhersage von inhomogenen Proben erforderlich.

Für diese Messungen werden unterschiedliche Proben verwendet. Ein Teil der Proben wird in einem geschlossenen Behälter für 70 Tage mit einem Becherglas unterschiedlicher Salzlösungen in einem Ofen bei 70 °C gelagert. Der andere Teil der Proben wird in einer Klimakammer unter konstanten Bedingungen von 70 °C und 85 %rF gelagert und in unterschiedlichen Zeitintervallen herausgenommen. Um einen Feuchteausgleich mit der Umgebung zu vermeiden, werden die Proben in Aluminium-Verbundfolie-Flachbeutel verschweißt. Anschließend erfolgt eine Lagerung bei 40 °C. Während der Lagerung wird innerhalb der Probe ein Feuchteausgleich erzeugt.

Die erste und zweite Messreihe wird an Proben in einem geschlossenen Behälter mit unterschiedlichen Salzlösungen durchgeführt. Die 3. Messreihe wird an Proben aus der Klimakammer durchgeführt. An den Proben aus der 1. Messreihe kann lediglich eine Kreuzvalidierung durchgeführt werden, da kein Datensatz für eine unabhängige Validierung zur Verfügung steht. Für die Auswertung der 2. Messreihe wird eine Kalibrierung auf die 1. Messreihe vorgenommen, zur Validierung findet die 2. Messreihe Anwendung. Entsprechend wird für die 3. Messreihe zur Kalibrierung die 1. Messreihe verwendet, zur Validierung die 3. Messreihe. In Tabelle 6.2 sind die verwendeten Datensätze zur Kalibrierung und Validierung dargestellt. Für die inhomogen gesättigten Proben werden zur Kalibrierung die 1. und die 2. Messreihe verwendet und zur Validierung die inhomogenen durchfeuchteten Proben und die 3. Messreihe.

**Tabelle 6.2: Zusammenfassung der verwendeten Datensätze für Kalibrierung und Validierung.**

	<b>Kalibrierung</b>	<b>Validierung</b>
<b>1. Messreihe</b>	1. Messreihe	Kreuzvalidierung
<b>2. Messreihe</b>	1. Messreihe	2. Messreihe
<b>3. Messreihe</b>	1. Messreihe	3. Messreihe
<b>Inhomogene Proben</b>	1. Messreihe + 2. Messreihe	Inhomogene Proben + 3. Messreihe

## 1. Messreihe

Vor jeder FTIR-Messung wird das Gewicht der Proben gravimetrisch erfasst. Abbildung 6.4 stellt die Veränderung des gravimetrisch bestimmten Feuchtegehalts zu den Zeitpunkten der FTIR-Messungen dar. Durch die Wärmebehandlungen ist eine abfallende Tendenz des Feuchtegehalts zu erkennen.

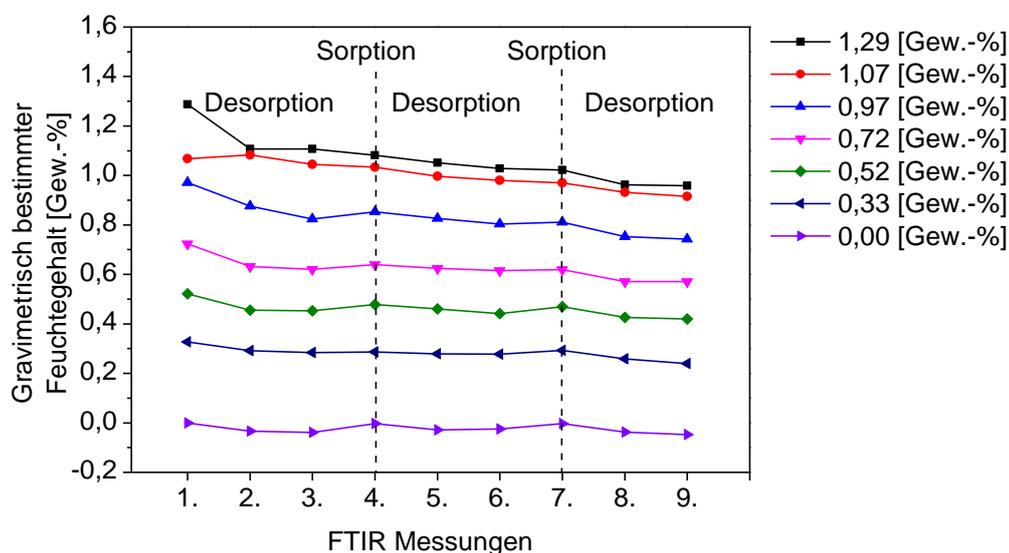


Abbildung 6.4: Gravimetrisch bestimmter Feuchtegehalt der Proben zum Zeitpunkt der FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6.

Die Vorhersage des Feuchtegehalts der FTIR-Messungen ergibt einen wesentlich differenzierteren Verlauf in Abbildung 6.5. Aus den ersten FTIR-Messungen, ohne Desorptions- und Sorptionsphase, werden Feuchtegehalte ermittelt, welche im Rahmen der Messgenauigkeit des Verfahrens gut mit den gravimetrisch bestimmten Werten übereinstimmen.

Nach der ersten Desorptionsphase ist ein starker Abfall des vorhergesagten Feuchtegehalts aus der 2. FTIR-Messung zu erkennen. Dies bestätigt die Annahme, dass durch die Desorptionsphase eine Verarmung der Feuchtekonzentration an der Oberfläche stattfindet. Nach der zweiten Desorptionsphase ist bei der 3. FTIR-Messung keine eindeutige Tendenz zu erkennen, teilweise fallen und steigen die gemessenen Werte. Dies deutet darauf hin, dass nach der ersten Desorptionsphase ein Feuchteniveau erreicht wird, welches innerhalb der Informationstiefe der FTIR-Spektroskopie durch die zweite Desorptionsphase nicht weiter verändert wird.

Nach der ersten Sorptionsphase wird ein Anstieg des vorhergesagten Feuchtegehalts bei der 4. FTIR-Messung beobachtet. Dies bestätigt die Annahme, dass durch das Lagern der Proben für 24 h bei 40 °C und 21 %rF ein Feuchteausgleich des Inneren mit dem Randbereich der Probe sowie der Umgebung stattfindet. Die anschließende 5. und 6. Messung zeigt qualitativ die identischen Verläufe wie die 2. und 3. Messung. Auch nach einer weiteren Sorptionsphase wiederholen sich die Verläufe qualitativ von der 8. bis 9. Messung.

Auffällig ist darüber hinaus die Vorhersage von Feuchtegehalten unter 0,0 Gew.-%. Dies deutet darauf hin, dass an diesen Proben ein Feuchtegehalt gemessen wird, der niedriger ist als der Feuchtegehalt der Referenzprobe 0,0 Gew.-%. Es ist jedoch nicht davon auszugehen, dass die absoluten Werte unter 0,0 Gew.-% korrekt vorhergesagt werden. Der PLS-Algorithmus muss auf diese Werte extrapolieren und es ist dementsprechend von einem erhöhten Fehler auszugehen. Die Definition der 0,0 Gew.-% ist keine triviale Fragestellung. In der Literatur wird berichtet, dass die Feuchteabgabe von Epoxidharzen teilweise erst bei erhöhten Temperaturen (115 °C bis 160 °C [54]) stattfindet. Jedoch kann die Temperatur für den Trocknungsprozess nicht beliebig erhöht werden, da thermische Degradationserscheinungen stattfinden können, welche ebenso zu einem Massenverlust beitragen. Für die praktische Umsetzung bedeutet dies, dass man konstante Trocknungsbedingungen wählen muss und diese konsistent als 0,0 Gew.-% definiert.

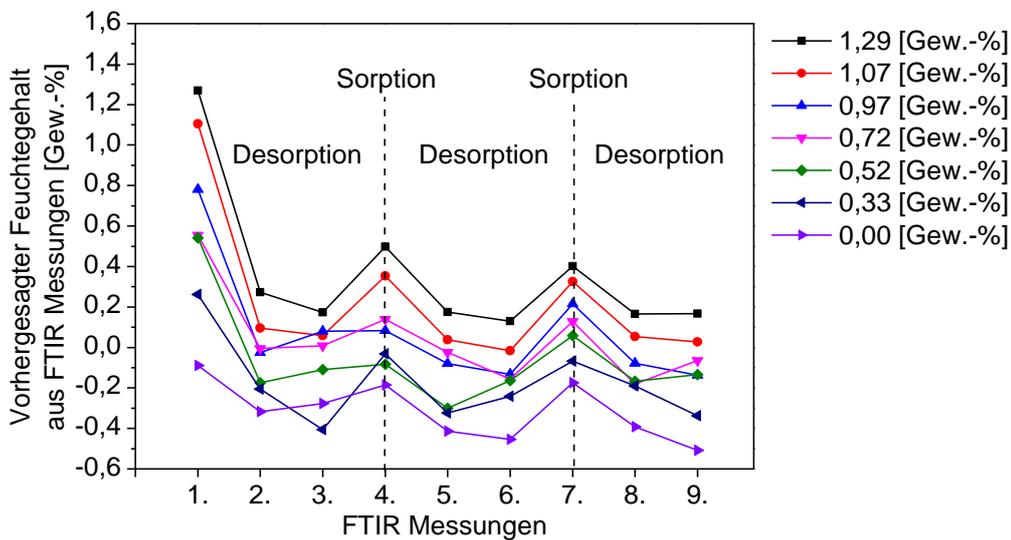


Abbildung 6.5: Vorhersage des Feuchtegehalts über die FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6 an unterschiedlich feuchtegesättigten Proben.

Im Anschluss wird das Muster in Abbildung 6.5 aus den vorhergesagten Feuchteaufnahmen über die Anzahl der FTIR-Messungen mittels des PLS-Algorithmus ausgewertet. Als Datenvorbehandlung werden die Daten vor der PLS-Regression autoskaliert. Abbildung 6.6 zeigt das Ergebnis der PLS-Regression.

Alle Messpunkte werden mit einem RMSECV aus der Kreuzvalidierung von 0,078 Gew.-% gut vorhergesagt. Nur der Messpunkt von 0,97 Gew.-% zeigt eine höhere Abweichung.

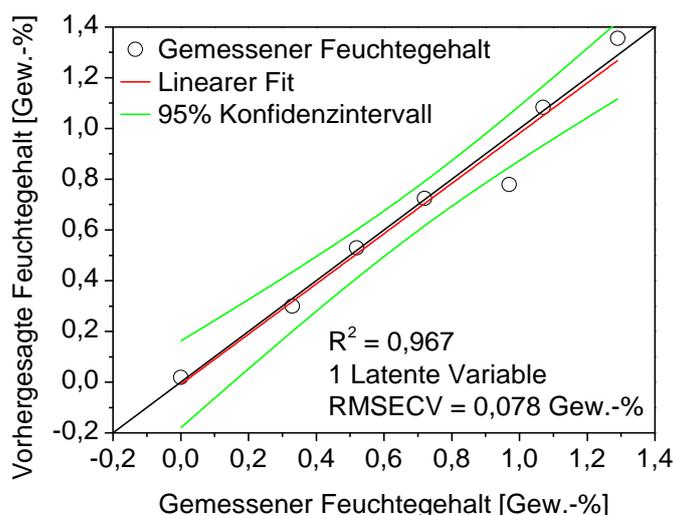


Abbildung 6.6: PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahmen über die FTIR-Messungen des Messzyklus aus Abbildung 6.5.

Bei der in Abbildung 6.6 dargestellten PLS-Regression kann aufgrund der niedrigen Anzahl an Messpunkten nur eine Kreuzvalidierung der Daten durchgeführt werden. Aus diesem Grund werden die Messungen an Proben mit einem ähnlichem Feuchtegehalt in Messreihe 2 wiederholt.

## 2. Messreihe

In Abbildung 6.7 sind die vorhergesagten Feuchtegehalte über die Messungen aufgetragen. Es ergeben sich ähnliche Verläufe wie in der 1. Messreihe.

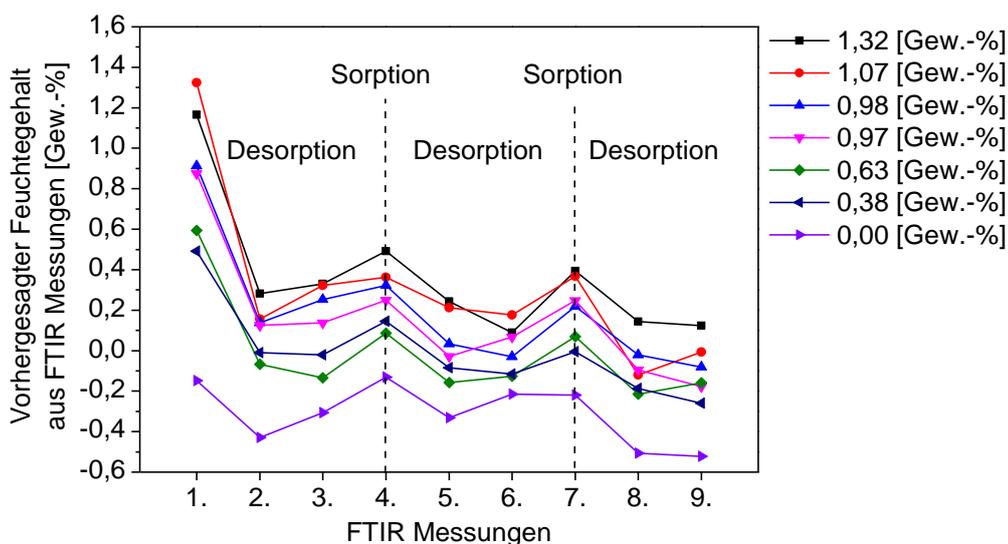


Abbildung 6.7: Vorhersage des Feuchtegehalts über die FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6 an unterschiedlich feuchtegesättigten Proben.

Die Vorhersage der PLS-Regression in Abbildung 6.8 besitzt eine mittlere quadrierte Abweichung von 0,124 Gew.-%. Bezogen auf den maximal auftretenden Wert von 1,32 Gew.-% entspricht dies einer Abweichung von 9,4 %. Die erhöhte Abweichung von 0,124 Gew.-% gegenüber der 1. Messreihe in Abbildung 6.6 von 0,078 Gew.-% kann auf die unterschiedlichen Validierungsmethoden zurückgeführt werden. Während die erste Messreihe nur mit einer Kreuzvalidierung ermittelt werden kann, wird bei der 2. Messreihe eine unabhängige Validierung mit einem weiteren Datensatz durchgeführt. Die letzte Methode ist dabei aussagekräftiger.

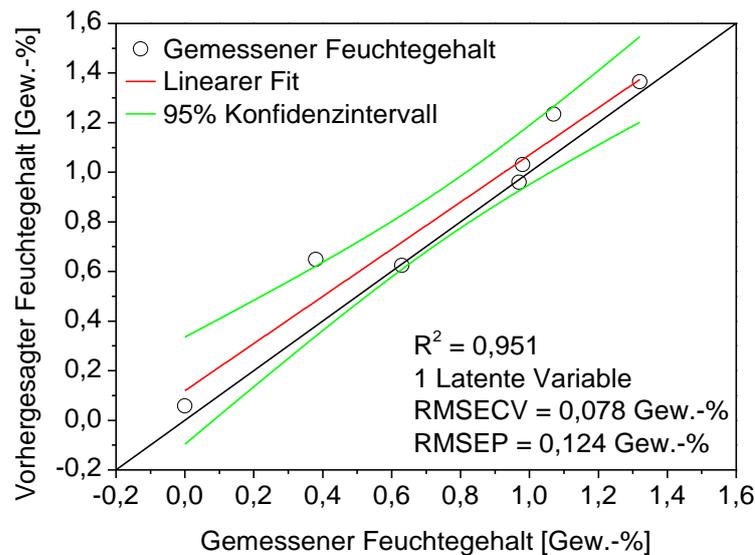


Abbildung 6.8: PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahme über die FTIR-Messungen aus Abbildung 6.7.

### 3. Messreihe

Neben der Herstellung von Proben in den geschlossenen Behältnissen mit übersättigten Salzlösungen (vgl. Kapitel 4.3.2) werden Proben in einer Klimakammer definiert mit Feuchte gesättigt. Nach der Entnahme der Proben aus der Klimakammer werden gemäß Abbildung 6.9 die Feuchtesättigungen gemessen. Anschließend werden die Proben in Aluminium-Verbundfolie-Flachbeutel verschweißt und für 37 bis 92 Tage in einem Ofen gelagert. Anhand Abbildung 6.9 kann gezeigt werden, dass die Aluminium-Verbundfolie-Flachbeutel einen Austausch von Feuchte mit der Umgebung unterbinden und der Gesamtfeuchtegehalt zwischen der Entnahme aus der Klimakammer und der Entnahme aus dem Aluminium-Verbundfolie-Flachbeutel sich nicht signifikant verändert.

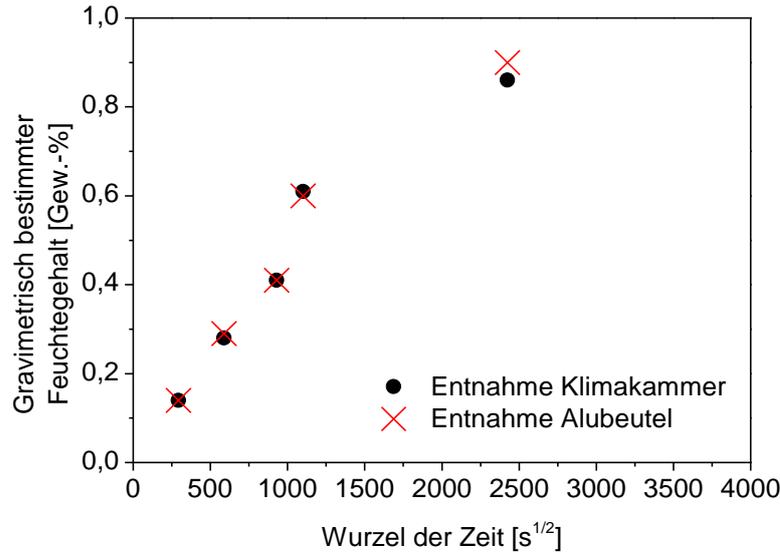


Abbildung 6.9: Feuchtaufnahme von 8552/IM7-Proben in einer Klimakammer bei 70 °C und einer relativen Luftfeuchte von 85 %.

Die FTIR-Messungen in Abbildung 6.10 an den Proben aus der Klimakammer ergeben qualitativ die identischen Verläufe des Feuchtegehalts wie an den Proben aus den Behältnissen mit den übersättigten Salzlösungen. Zusätzlich wird eine trockene Probe aus dem Ofen mit 0,0 Gew.-% und eine gesättigte Probe mit 1,08 Gew.-% aus der Klimakammer verwendet.

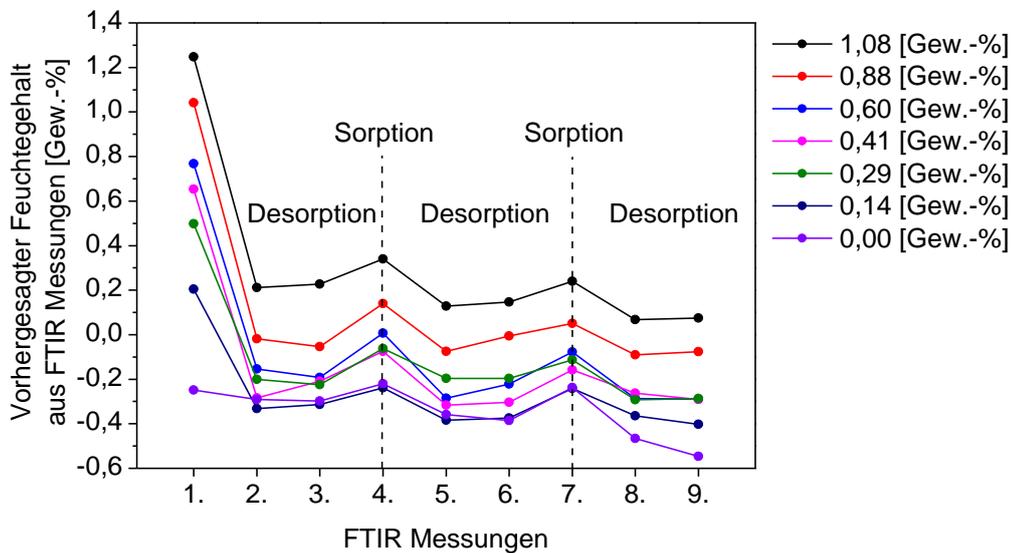


Abbildung 6.10: Vorhergesagter Feuchtegehalt aus FTIR-Messungen über die Messungen an Proben aus einer Klimakammer.

Die Vorhersagegenauigkeit bleibt auf einem ähnlichen Niveau wie bei den Proben aus den Behältnissen mit übersättigten Salzlösungen. Es ergibt sich aus Abbildung 6.11 ein RMSEP von 0,098 Gew.-%. Bezogen auf den Maximalwert entspricht dies einer Abweichung von 9 %.

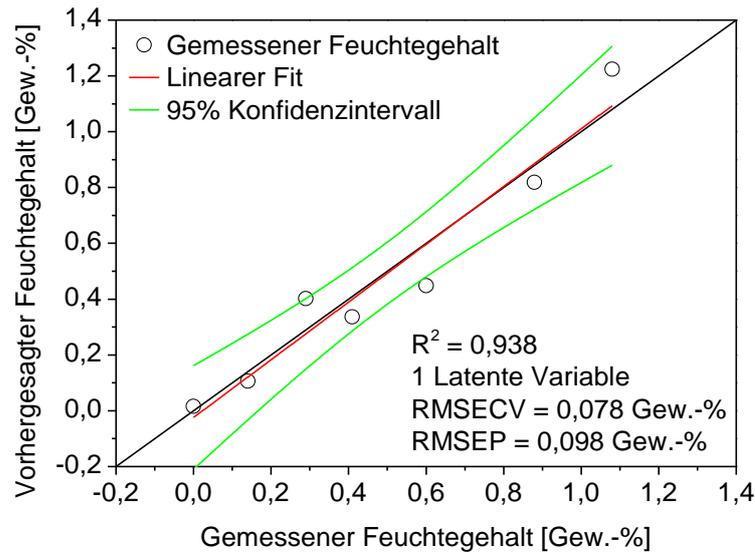


Abbildung 6.11: PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahme über die FTIR-Messungen aus Abbildung 6.10.

Es wird gezeigt, dass die Probenkonditionierung mittels einer Klimakammer und verschweißten Aluminium-Verbundfolie-Flachbeuteln eine geeignete Methode ist, um homogen gesättigte Proben herzustellen.

Um die Messmethodik zu optimieren und eine Aussage zu erhalten, welche Anzahl an Messungen benötigt wird, wird nachfolgend das Selectivity Ratio der PLS-Regression betrachtet. Es ist zu evaluieren, welche FTIR-Messungen einen hohen Einfluss auf die Vorhersage haben. Dazu werden die ersten beiden Testreihen zur Kalibrierung verwendet und die dritte Testreihe zur Validierung. Abbildung 6.12 zeigt, dass die erste, zweite, vierte, fünfte und siebte Messung einen hohen Einfluss auf die Vorhersagegenauigkeit besitzen. Hier bestätigt sich die Erkenntnis, dass die FTIR-Messungen nach dem zweiten Desorptionsschritt (3., 6. und 9. Messung) keine signifikanten und reproduzierbaren Veränderungen enthalten. Hier steigen und fallen die vorhergesagten Feuchtegehalte aus den FTIR-Messungen ohne erkennbares Muster (vgl. Abbildung 6.5, Abbildung 6.7 und Abbildung 6.10).

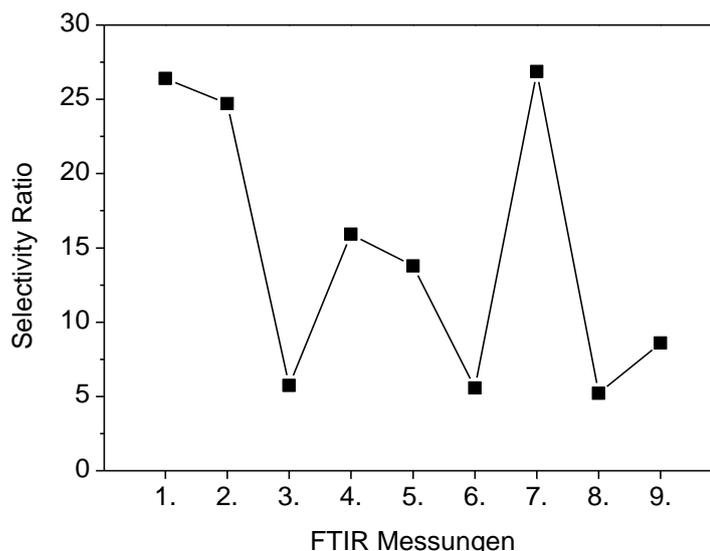


Abbildung 6.12: Selectivity Ratio aus der PLS-Regression zur Vorhersage der Feuchteaufnahme.

Zunächst wird untersucht, welche Vorhersagegenauigkeit durch Verwendung aller 9 FTIR-Messungen erreicht wird. Auf dieser Basis wird der Datensatz dann schrittweise reduziert.

Werden für die Vorhersage alle Messungen verwendet, so wird ein RMSEP von 0,10 Gew.-% erreicht. Wird nur noch die 1., 2., 4., 5., 7. Messung mit einem Selectivity Ratio über 10 verwendet, so bleibt der RMSEP annähernd konstant mit 0,097 Gew.-%. Unter Verwendung der Messungen mit den drei höchsten Selectivity Ratios der 1., 2. und 7. FTIR-Messung, wird der beste RMSEP erreicht von 0,07 Gew.-%.

Für eine Optimierung der Messmethodik bezüglich der Messzeit ist die Verwendung der 7. Messung nicht optimal, da hier die Gesamtmessdauer 48 Stunden beträgt. Aus diesem Grund wird untersucht, wie sich das Modell verhält, wenn nur Daten aus der ersten und zweiten Messung verwendet werden. Es ergibt sich ein etwas erhöhter RMSEP von 0,085 Gew.-%. Diese Abweichung ist allerdings auf einem niedrigen Niveau.

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Vorhersage der Feuchteaufnahme bei Variation der ausgewerteten FTIR-Messungen.

FTIR-Messungen	Latente Variablen	R <sup>2</sup>	RMSEP [Gew.-%] Kalibrierung: 1.+2. Messreihe Validierung: 3. Messreihe
1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9.	1	0,939	0,104
1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9.	1	0,944	0,097
1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9.	1	0,968	0,070
1, 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9.	1	0,978	0,085

In Bezug auf die weitere Optimierung der Messmethodik bezüglich der Vorhersagequalität und der Messzeit lässt sich ableiten, dass eine zweite Desorptionsphase vor der 3., 6. und 9.

FTIR-Messung unnötig ist. Die Information, welche aus der 7. Messung generiert wird, hat einen großen Einfluss auf das Messergebnis. Es müsste dementsprechend versucht werden, diese Informationen über die Anpassung der Parameter der Desorptions- und Sorptionsphase zu einem früheren Zeitpunkt zu generieren. Dazu sind fundierte Informationen über das Diffusionsverhalten der Feuchte im Laminat notwendig.

## 6.2 Bestimmung der Feuchtekonzentration an inhomogen gesättigten Proben

Die bisherigen Untersuchungen werden an homogen feuchtegesättigten Proben durchgeführt. Um zu testen, ob die verwendete Messmethodik auch auf inhomogen gesättigte Proben übertragbar ist, werden zwei Extremfälle untersucht.

Dazu werden zwei inhomogen gesättigte Proben, wie sie in Kapitel 4.3.2 beschrieben sind, hergestellt. Diese besitzen eine inhomogene Feuchteverteilung im Randbereich der Probe. Eine Probe mit maximaler Sättigung wird einer kurzzeitig intensiven Trocknung unterzogen, was einen trockenen Randbereich und einen feuchten Probenkern zur Folge hat. Die andere Probe wird im trockenen Zustand kurzzeitig in kochendes Wasser gegeben, was zu einem feuchten Randbereich und einem trockenen Probenkern führt (vgl. Kap. 4.3.2).

In Tabelle 6.4 sind die gravimetrisch bestimmten Veränderungen des Feuchtegehalts durch die beiden Konditionierungen dargestellt. Bezogen auf den Gesamtfeuchtegehalt sind die Veränderungen von 0,04 bzw. 0,05 Gew.-% sehr gering.

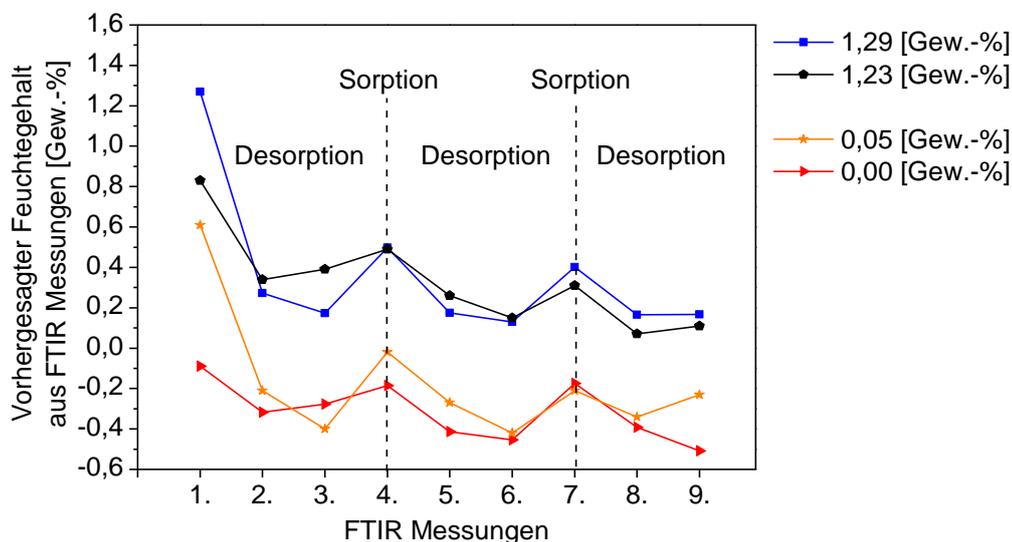
**Tabelle 6.4: Feuchtegehalt der Proben vor und nach der Konditionierung in einem Ofen bzw. in destilliertem Wasser.**

Konditionierungsbedingung	Feuchtegehalt vor der Konditionierung [Gew.-%]	Feuchtegehalt nach der Konditionierung [Gew.-%]	Relative Veränderung [%]	Probenbezeichnung
<b>Destilliertes Wasser 100 °C, 5 Minuten</b>	0,00	0,05	3,9	0,05 [Gew.-%]
<b>Vakuumofen 100 °C, 10 Minuten</b>	1,27	1,23	3,2	1,23 [Gew.-%]

Der Abbildung 6.13 sind die Ergebnisse der FTIR-Vorhersagen über die FTIR-Messungen der homogenen (1,29 Gew.-%, 0,0 Gew.-%) und inhomogenen (1,23 Gew.-%, 0,05 Gew.-%) feuchtegesättigten Proben zu entnehmen. Bei der Betrachtung der 1. Messung zeigt sich, dass das Messergebnis der FTIR-Vorhersage ohne Desorptions- und Sorptionsprozess zu falschen Vorhersagen führt.

Die Probe mit einer Feuchteaufnahme von 0,05 Gew.-% wird anhand der ersten Messung ein Wert von 0,6 Gew.-% zugeschrieben. An diesem Wert wird die Gefahr der Fehlinterpretation

deutlich. Wenn nur die erste Messung betrachtet wird, würde die Aussage entstehen, dass ein Bauteil sich in einem feuchten Zustand befindet und eine Rücktrocknung basierend auf diesem Messwert vorzunehmen ist. Die prognostizierte Zeit der Rücktrocknung würde zu lange ausfallen, da lediglich der äußere Bereich des Bauteils einen erhöhten Anteil an Feuchte besitzt und dieser sehr schnell (innerhalb von Minuten) rückgetrocknet werden kann.

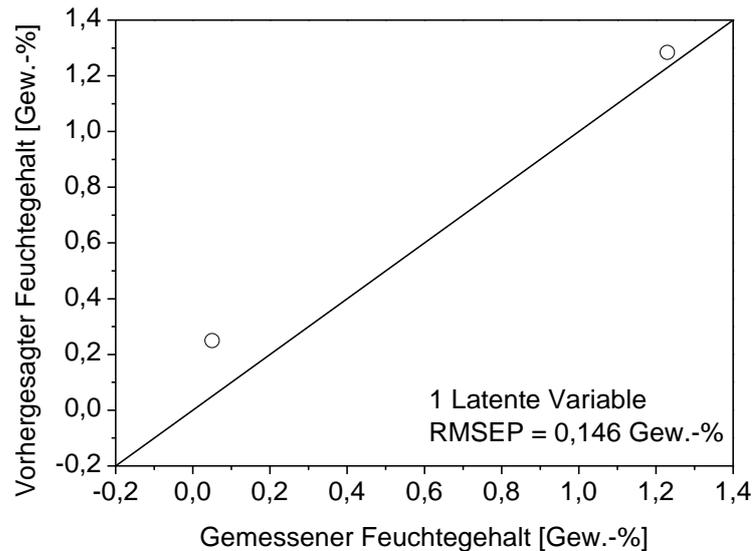


**Abbildung 6.13: Vergleich der Ergebnisse der Vorhersage der FTIR-Messungen von inhomogen und homogen feuchtegesättigten 8552/IM7-Proben.**

Die Probe mit einer inhomogenen Feuchteaufnahme von 0,05 Gew.-% zeigt, ebenso wie die Versuche an einer trocknen Probe (0,0 Gew.-%) im Verlauf der FTIR-Messungen eine Abnahme des vorhergesagten Feuchtegehalts unter 0,0 Gew.-%. Dies könnte ein Hinweis sein, dass die Proben nach der Desorptionsphase weniger Feuchte besitzen als beim Zustand der Kalibrierung. Es ist nicht davon auszugehen, dass die absoluten Werte unter null richtig vorhergesagt werden, da in diesem Bereich der PLS-Algorithmus die Werte nur durch Extrapolation berechnen kann.

Basierend auf den Messwerten in Abbildung 6.13 wird analog zu den homogen gesättigten Proben eine PLS-Regression durchgeführt. Als Kalibrierung werden die Sorptions/Desorptions-Kurven aus der 1. und 2. Messreihe der homogen gesättigten Proben verwendet und zur Validierung werden die Sorptions/Desorptions-Kurven der inhomogenen Proben aus Abbildung 6.13 verwendet.

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Unter Verwendung aller FTIR-Messungen wird ein RMSEP von 0,146 Gew.-% erreicht. Dies bedeutet im Vergleich zu den vorherigen Messreihen eine erhöhte Abweichung. Unter Berücksichtigung der Probenkonditionierung ist jedoch darauf zu verweisen, dass das hier betrachtete Szenario eine Extremsituation darstellt und so nicht in der Realität vorkommt. Obwohl die erste Messung eine völlig falsche Aussage liefern würde, erkennt der Algorithmus den vorliegenden Zustand.



**Abbildung 6.14:** Ergebnis der Vorhersage der Feuchteaufnahme mit einer PLS-Regression an inhomogen gesättigten 8552/IM/7-Proben.

In Tabelle 6.5 wird untersucht, welche Messungen einen signifikanten Einfluss auf die Vorhersage besitzen. Als Basis wird von der Vorhersage mit allen Messungen in Zeile 1 ausgegangen. Aus Abbildung 6.12 und Tabelle 6.3 ist bekannt, dass bei Messungen an homogen gesättigten Proben die Messungen 1, 2, 4, 5 und 7 einen hohen Einfluss auf das Messergebnis besitzen. Diese Erkenntnis lässt sich anhand der Ergebnisse in Tabelle 6.5 in Zeile 2 für die inhomogen feuchtegesättigten Proben nicht bestätigen. Im Gegensatz zu den homogen feuchtegesättigten Proben wirkt sich die exklusive Verwendung der 1., 2., 4., 5. und 7. Messungen negativ aus mit einem resultierenden RMSEP von 0,202 Gew.-%. Die gleiche Erkenntnis geht aus Zeile 3 hervor. Durch weiteres Ausschließen von Messung 4 und 5 kann mit einem RMSEP von 0,205 Gew.-% nicht das Niveau erreicht werden wie unter Verwendung aller Messungen. Die nach der Selectivity Ratio weiter nachrangig signifikanten Messungen zeigen eine weitere Verschlechterung bis schließlich mit Zeile 5 nur noch ein RMSEP von 0,505 Gew.-% erreicht wird.

Diese Beobachtungen erlauben die Aussage, dass für eine optimale Auswertung von inhomogen gesättigten Proben dem PLS-Algorithmus andere FTIR-Messungen übergeben werden müssen als für homogen gesättigte Proben. Die Begründung dafür liegt in dem Diffusionsverhalten der Feuchte in den Proben. An den inhomogenen feuchtegesättigten Proben besitzt der Randbereich einen nicht repräsentativen Feuchtegehalt für die gesamte Probe. Durch Verwendung der ersten Messungen von 1 bis 5, welche repräsentativ für den Randbereich sind, fließt dieser Bereich besonders stark in die Vorhersage ein. Dementsprechend fällt der Fehler der Vorhersage erhöht aus.

Dies legt die Vermutung nahe, dass durch die Verwendung der späteren Messungen 5 bis 9 die Vorhersage der realen Feuchteaufnahme in der Probe verbessert wird. Um dies zu über-

prüfen, wird in Tabelle 6.5 von Zeile 6 bis 12 sukzessive die Anzahl der Messungen verringert. Es wird ersichtlich, dass der geringste Fehler des RMSEP von 0,069 Gew.-% in Zeile 10 erreicht wird. Hierfür werden nur die Messungen 6 bis 9 verwendet. Der Messfehler befindet sich nun auf einem ähnlichen Niveau wie bei homogen gesättigten Proben in Abbildung 6.13. Dies bestätigt die Annahme, dass bei den inhomogen gesättigten Proben durch das Vernachlässigen der ersten Messungen der Fehler der Vorhersage verringert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass es trotz der limitierten Eindringtiefe der FTIR-Spektroskopie möglich ist mit Hilfe von Sorptions- und Desorptionsphasen Informationen über tieferliegende Bereiche zu erhalten. Dies konnte an zwei Extrembeispielen gezeigt werden. Bisher gibt es keine Erfahrungen ob sich die Methodik auch für beliebige inhomogene Feuchteverteilungen eignet. Zuvor ist es jedoch nötig zu definieren wie eine kritische inhomogene Feuchteverteilung für die jeweilige Applikation aussieht (z.B. Kleben). Aufbauend auf diesem Wissen muss dargestellt werden welche inhomogenen Feuchteverteilungen in der Realität auftreten können. Dies kann beispielsweise durch Simulationen überprüft werden.

**Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Vorhersage der Feuchtaufnahme bei Variation der ausgewerteten FTIR-Messungen.**

<b>Zeile</b>	<b>FTIR-Messungen</b>	<b>Latente Variablen</b>	<b>Homogen gesättigte Proben RMSEP [Gew.-%] Kalibrierung: 1.+2. Messreihe Validierung: 3. Messreihe</b>	<b>Inhomogen gesättigte Proben RMSEP [Gew.-%] Kalibrierung: 1.+2. Messreihe Validierung: Inhomogene Proben</b>
1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,104	0,146
2	1, 2, 3, 4, 5, <del>6</del> , 7, 8, <del>9</del>	1	0,097	0,202
3	1, 2, <del>3</del> , 4, 5, <del>6</del> , 7, 8, <del>9</del>	1	0,070	0,205
4	1, 2, <del>3</del> , 4, 5, <del>6</del> , 7, 8, <del>9</del>	1	0,085	0,322
5	1, <del>2</del> , 3, 4, 5, 6, 7, 8, <del>9</del>	1	0,205	0,505
6	<del>1</del> , 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,131	0,128
7	<del>1</del> , <del>2</del> , 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,132	0,110
8	<del>1</del> , <del>2</del> , 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,132	0,125
9	<del>1</del> , <del>2</del> , <del>3</del> , 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,136	0,099
10	<del>1</del> , <del>2</del> , <del>3</del> , 4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0,132	0,069
11	<del>1</del> , <del>2</del> , 3, 4, 5, <del>6</del> , 7, 8, 9	1	0,121	0,147
12	<del>1</del> , <del>2</del> , 3, 4, 5, <del>6</del> , 7, 8, 9	1	0,101	0,252

### 6.3 Simulation der Feuchteverteilung im CFK-Laminat

Im Folgenden wird ein Simulationsmodell aufgestellt, um das Feuchteprofil in Bauteildickenrichtung darstellen zu können. Basierend auf diesen Ergebnissen soll im Anschluss weiteres Optimierungspotential erschlossen werden.

#### 6.3.1 Bestimmung der Simulationsparameter

Die Erstellung eines Simulationsmodells zur Diffusion der Feuchte im CFK-Laminat ist in der Literatur bereits mehrfach diskutiert worden. In einigen Arbeiten wird gezeigt, dass die Diffusionsvorgänge mittels der Fick'schen Gesetze und einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden können [60, 64, 65]. In Abbildung 6.15 sind die Feuchteaufnahmen von Proben bei 20 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit dargestellt.

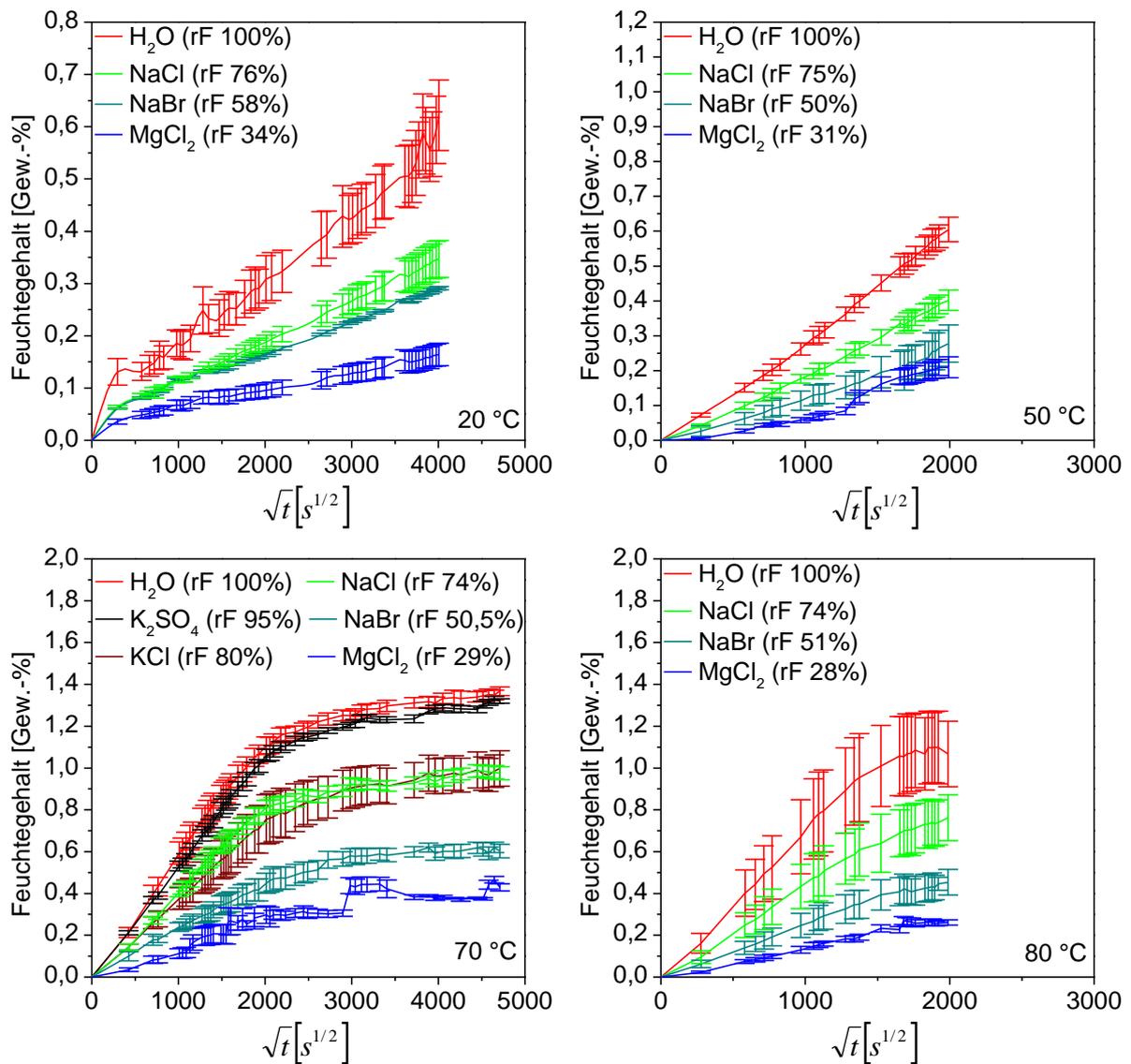


Abbildung 6.15: Gravimetrisch erfasste Feuchteaufnahme von 2 mm dicken 8552/IM7-Proben in Abhängigkeit der Zeit und der relativen Luftfeuchte für die Temperaturen von 20 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C.

Zu jeder Temperatur und relativer Luftfeuchte wird dieser Verlauf an je drei Proben bestimmt. Die Feuchteaufnahme zeigt teilweise Unstetigkeiten im Verlauf und hohe Standardabweichungen, dies ist maßgeblich auf die manuelle Handhabung der Proben zurückzuführen und sollte für weitere Untersuchungen automatisiert werden.

Zur Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Gl. (2.4) ist die Steigung des linearen Bereichs aus der Auftragung des Feuchtegehalts über die Wurzel der Zeit nötig. Für die Berechnung der Steigung wird zunächst die gravimetrisch erfasste Feuchteaufnahme linear zwischen den Messpunkten interpoliert. Dabei werden 170 Punkte für die lineare Interpolation verwendet, womit äquidistante Abstände der Messpunkte erreicht werden. Dies ist notwendig, damit bei der linearen Anpassungsfunktion keine Überbewertung von Bereichen mit einer erhöhten Anzahl an Messpunkten stattfindet. Die gewählten Bereiche zur Bestimmung der Steigungen sind für 20 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C in Abbildung 0.12 bis Abbildung 0.15 dokumentiert. Die aus den Steigungen berechneten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

Anschließend werden aus der maximalen Gewichtszunahme  $M_m$  bei 70°C in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte  $rF$  die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der Gl. (2.6) in Abbildung 6.16 mit einer Anpassungsfunktion bestimmt. Um eine möglichst genau Anpassungsfunktion zu erhalten, werden hier noch zwei weitere Feuchtebedingungen gewählt. Dazu werden übersättigte Salzlösungen aus  $K_2SO_4$  ( $rF$  95,5 %) und  $KCl$  ( $rF$  80 %) verwendet.

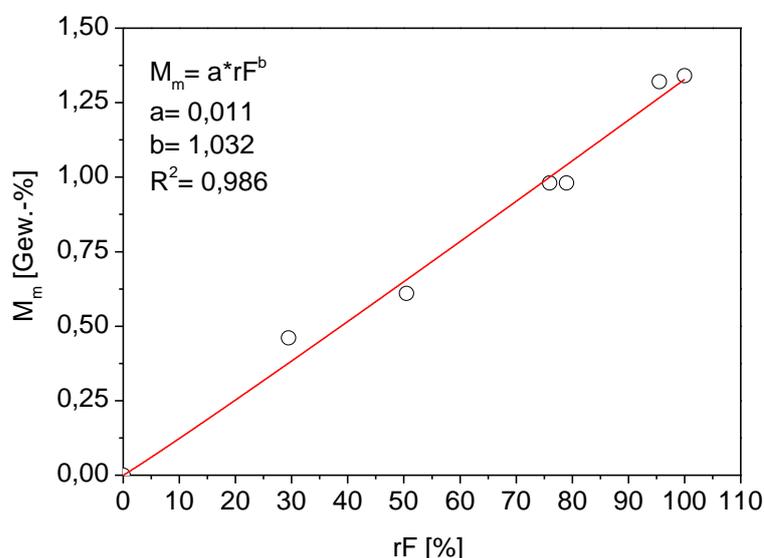


Abbildung 6.16: Bestimmung des Zusammenhangs von maximaler Feuchteaufnahme ( $M_m$ ) und der relativen Luftfeuchte nach Shen und Springer [69].

Bei der Auftragung von  $\ln D$  nach  $1/T$  entspricht die Steigung dem Koeffizienten  $-E_A/R$  in Abbildung 6.17. Durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante  $R$  wird die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnet und mit Hilfe der Berechnung des Achsenschnittpunkts von  $\ln(D)$

wird der Diffusionskoeffizient  $D_0$  berechnet. Eine Beispielrechnung befindet sich im Anhang in Abbildung 0.16.

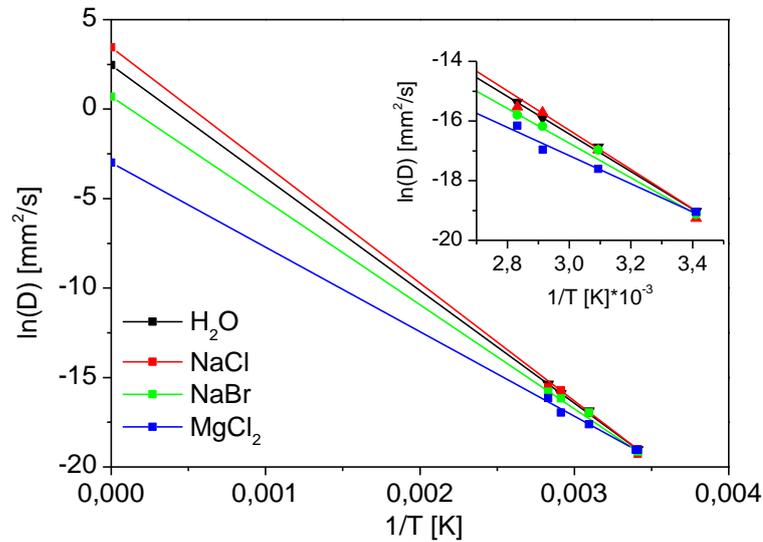


Abbildung 6.17: Auftragung von  $\ln D$  nach  $1/T$  zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  und des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_0$ .

Die berechneten Diffusionskoeffizienten in Tabelle 6.6 besitzen eine hohe Spannweite von  $31,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  bis  $0,05 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Tendenziell lässt sich erkennen, dass Proben, die bei hoher relativer Luftfeuchte gesättigt werden, höhere Diffusionskoeffizienten und höhere Aktivierungsenergien aufweisen.

Tabelle 6.6: Diffusionskoeffizienten, Steigungen und Aktivierungsenergien der Absorptionmessungen bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$ .

	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaBr	MgCl <sub>2</sub>	Mittelwert	Vergleichswerte [174]	Optimierte Parameter
<b>D<sub>20°C</sub> [mm<sup>2</sup>/s]</b>	5,5E-09	4,3E-09	4,9E-09	5,3E-09			
<b>D<sub>50°C</sub> [mm<sup>2</sup>/s]</b>	4,7E-08	4,3E-08	4,3E-08	2,2E-08			
<b>D<sub>70°C</sub> [mm<sup>2</sup>/s]</b>	1,2E-07	1,4E-07	9,4E-08	4,3E-08			
<b>D<sub>80°C</sub> [mm<sup>2</sup>/s]</b>	2,3E-07	1,8E-07	1,4E-07	9,6E-08			
<b>Steigung [K]</b>	-6372	-6654	-5782	-4718			
<b>E<sub>a</sub> [kJ/mol]</b>	53,0	55,3	48,0	39,2	48,9	34-41	48,0
<b>D<sub>0</sub> [mm<sup>2</sup>/s]</b>	15,6	31,0	2,0	0,05	12,2	0,14- 2,6	2,78

Um dennoch möglichst repräsentative Werte für die Diffusionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie für die Simulation zu verwenden, wird der Mittelwert von  $D_0$  und  $E_A$  für alle

Feuchtebedingungen zu  $E_a = 48,9$  kJ/mol und  $D_0 = 12,2$  mm<sup>2</sup>/s berechnet. Auf der Basis der gemittelten  $D_0$ - und  $E_A$ -Werte wird iterativ eine Optimierung der Simulationsparameter durchgeführt, welche zu den optimierten Simulationsparametern in Tabelle 6.6 führt. Dabei wird zunächst eine Anpassung von  $D_0$  und anschließend eine Anpassung von  $E_a$  durchgeführt. Die Auswirkungen auf die simulierten Sorptionswerte sind in Abbildung 0.17 dargestellt. Einen starken Einfluss auf das Simulationsergebnis besitzt die Anpassung von  $D_0$ . Die Anpassung von  $E_a$  ist dagegen eher unbedeutend.

### 6.3.2 Simulation der Feuchteverteilung in homogen gesättigten Proben

Mit den ermittelten Simulationsparametern wird nachfolgend die Veränderung der Feuchteverteilung an homogen gesättigten Proben analysiert, welche durch den in Abbildung 4.6 beschriebenen Messzyklus hervorgerufen wird. Eine detaillierte Auflistung der Randbedingungen befindet sich in Tabelle 0.23.

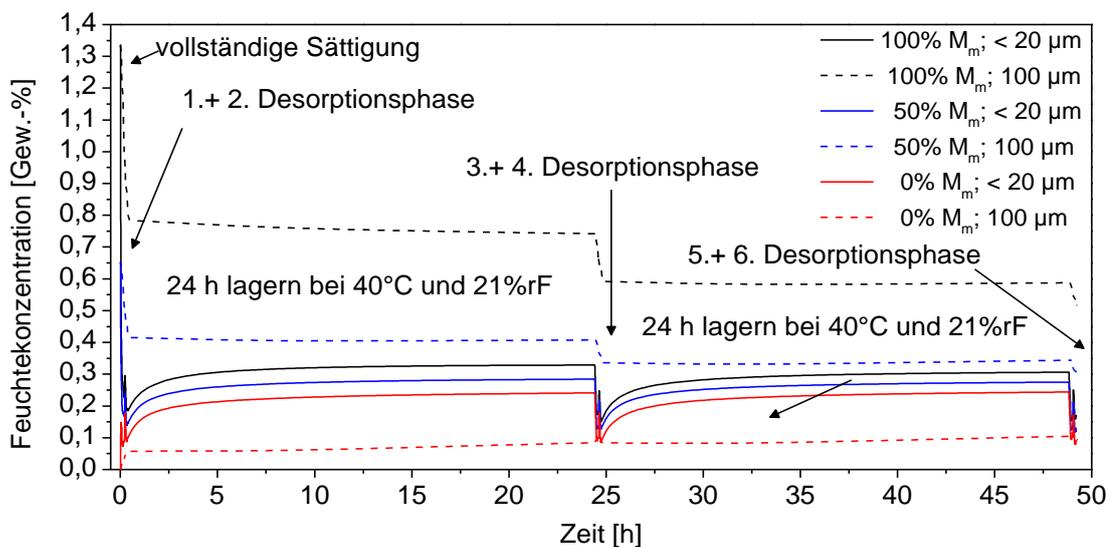
Das Simulationsmodell basiert auf den Grundlagen der Fick'schen Gesetze. Die Betrachtung der Diffusion geschieht eindimensional in Dickenrichtung der Probe. Nach Gl. (2.6) wird die maximale Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte beschrieben. Durch diesen Zusammenhang wird der Randbereich der Probe beschrieben. Durch Lösung der Differentialgleichung nach Gl. (2.3) wird entlang der Dickenrichtung der Probe die Feuchtekonzentration in Abhängigkeit von der Zeit und der Raumkoordinate berechnet.

Zur Validierung des Simulationsmodells werden die gemessenen und simulierten Feuchteaufnahmen über die Zeit in Abbildung 0.17 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass generell eine gute Übereinstimmung der simulierten und der gemessenen Daten beobachtet werden kann.

Die Informationstiefe der FTIR-Spektroskopie an einer CFK-Oberfläche reicht maximal bis zur ersten Faserlage. Somit ist es mit der FTIR-Spektroskopie nur möglich, den Feuchtegehalt der Harzdeckschicht zu messen. Analog zu Kapitel 5.4.3 wird von einer Harzschicht über der ersten Faserlage von ca. 20 µm ausgegangen. Deshalb wird für die nachfolgende Auswertung die gemittelte Feuchtekonzentration im Messbereich von 0-20 µm Abstand (< 20 µm) von der Oberfläche ausgewertet. Dieser Wert gibt die Informationstiefe der FTIR-Spektroskopie wieder. Zum anderen wird die Feuchtekonzentration in einer Tiefe von 100 µm ausgewertet, um Ausgleichsvorgänge darzustellen.

Die Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der Zeit der unterschiedlichen Proben mit den Sättigungen von 100 %  $M_m \cong 1,34$  Gew.-% und 50 %  $M_m \cong 0,65$  Gew.-% sind qualitativ identisch. Zunächst wird während der ersten und zweiten Desorptionsphase (vgl. Kap. 4.3.2) eine starke Abnahme der Feuchtekonzentration beobachtet. Während der Sorptionsphase, der 24 h Lagerung, nimmt die Feuchtekonzentration im Randbereich (< 20 µm) zu. Das resultierende Niveau ist abhängig von der ursprünglichen Sättigung des Materials. Nach 24 Stunden wiederholt sich der Zyklus in qualitativ gleichwertiger Weise. Für eine zu Beginn trockene Probe

0 %  $M_m$  wird trotz der trockenen Bedingungen unter der Desorptionsglocke eine Zunahme der Feuchte während der Desorptions-/ Sorptionsphase beobachtet.

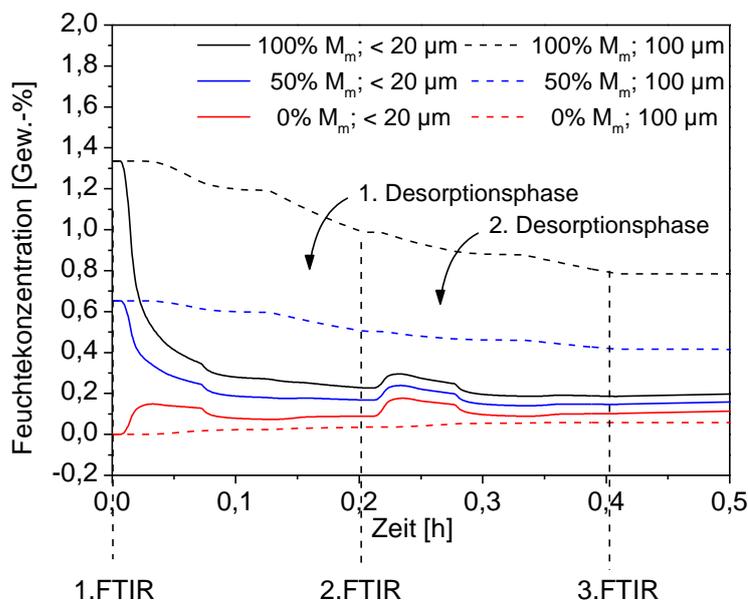


**Abbildung 6.18:** Simulation der gemittelten Feuchtekonzentration von 0-20  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche und der Feuchtekonzentration in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  für 3 unterschiedlich stark gesättigte CFK-Proben.

Um ein genaueres Bild der Diffusionsvorgänge zu bekommen, wird der Bereich der ersten und zweiten Desorptionsphase in Abbildung 6.19 untersucht. Nach der ersten Desorptionsphase findet eine deutliche Reduktion des Feuchtegehalts im Randbereich statt. Während die Veränderung der Feuchtekonzentration beispielsweise für eine vollständig gesättigte Probe (100 %  $M_m$ ) nach der 1. Desorptionsphase in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  von 1,34 auf 0,99 Gew.-% fällt, ist im Randbereich in einer Tiefe von bis zu 20  $\mu\text{m}$  eine Abnahme auf 0,23 Gew.-% zu verzeichnen. Daraus ist ersichtlich, dass die Desorption im Randbereich sehr viel schneller abläuft als im Inneren des Materials. Dies ist über den größeren Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zwischen CFK-Oberfläche und der trockenen Luft in der Glocke zu erklären. Durch die 2. Desorptionsphase wird in einer Tiefe von bis zu 20  $\mu\text{m}$  absolut betrachtet nur eine geringe Abnahme von 0,23 auf 0,19 Gew.-% berechnet. Hingegen ist in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  die Feuchteabnahme noch vergleichsweise hoch (von 0,99 auf 0,79 Gew.-%). Die Proben mit einer geringeren Sättigung von 50 % verhalten sich qualitativ ähnlich. Bei einer trockenen Probe (0 %) wird anstatt einer Verarmung an Feuchte an der Oberfläche eine Zunahme beobachtet. Eine vollständig trockene Probe nimmt trotz der trockenen Bedingungen unter der Desorptionsglocke Feuchte auf. Die Simulation bestätigt, dass durch den Desorptionsprozess die Feuchte im Randbereich wesentlich stärker verringert wird als in tiefer liegenden Schichten.

Anhand Abbildung 6.19 lässt sich ebenfalls erklären, dass die 3. FTIR-Messung nur einen geringen Teil zur Vorhersage beiträgt. Die 3. FTIR-Messung besitzt laut Simulation im Randbereich bis 20  $\mu\text{m}$  eine annähernd identische Feuchtekonzentration wie die 2. FTIR-Messung.

Der Randbereich ist bereits nach der ersten Desorptionsphase so stark an Feuchte verarmt, dass durch eine weitere Desorptionsphase zwischen 2. und 3. FTIR-Messung kein nennenswerter Unterschied hervorgerufen wird. Bei Betrachtung des gesamten Messzyklus kann die 2. Desorptionsphase jedoch essentiell sein. Durch die 2. Desorptionsphase werden tiefer liegende Schichten trockener, was durch die Abnahme der Feuchtekonzentration in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  deutlich wird.



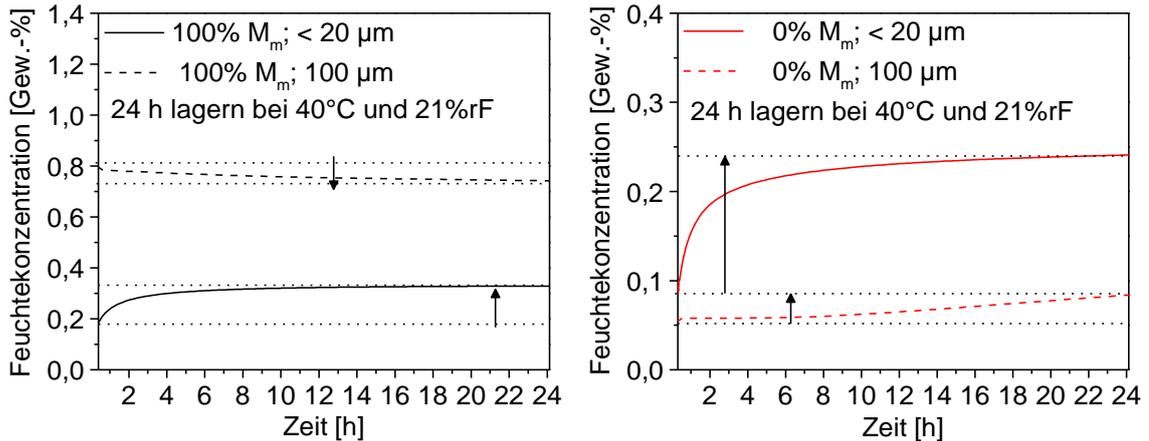
**Abbildung 6.19:** Simuliertes Feuchtekonzentrationsprofil in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlich gesättigten Proben für den Randbereich  $< 20 \mu\text{m}$  und in einer Tiefe von  $100 \mu\text{m}$ .

Aus der Interpretation der Parameter der PLS-Regression in Abbildung 6.12 ist bekannt, dass die 4. und die 7. FTIR-Messung einen großen Einfluss auf die Vorhersagequalität besitzen.

Die 4. und 7. FTIR-Messung werden nach der Sorptionsphase aufgenommen. Die Feuchtekonzentration während der ersten Sorptionsphase ist in Abbildung 6.20 für den Randbereich bis  $20 \mu\text{m}$  und einer Tiefe von  $100 \mu\text{m}$  bei einer komplett gesättigten Probe (links) und einer trockenen Probe (rechts) dargestellt. Bei der gesättigten Probe ist nach der Wärmebehandlung die Feuchte im Randbereich stark verringert. Dadurch entsteht ein Ausgleich der Feuchtekonzentration mit tiefer liegenden Schichten im Material und der Umgebung.

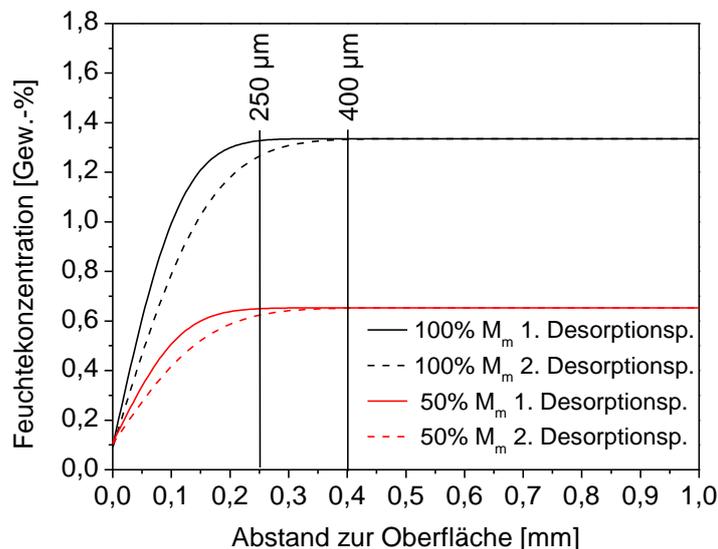
Die sich bei diesem Vorgang einstellende Feuchtekonzentration im Randbereich ist abhängig von der ursprünglichen Gesamtfeuchte der Probe. Damit ist die Feuchtekonzentration des Randbereichs repräsentativ für den Gesamtfeuchtegehalt.

Bei der trockenen Probe wird ein Anstieg der Feuchte sowohl im Randbereich als auch im Inneren des Materials verzeichnet. Anhand der Simulation lässt sich bestätigen, dass während der Sorptionsphase für 24 h bei erhöhter Temperatur ein Diffusionsausgleich des Randbereichs mit dem Inneren des Materials stattfindet.



**Abbildung 6.20:** Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration während der Sorptionsphase für 24 h im Randbereich bis  $20 \mu\text{m}$  und in einer Tiefe von  $100 \mu\text{m}$  für eine vollständig gesättigte  $100\% M_m$  und eine trockene  $0\% M_m$  Probe.

Mit Hilfe der Simulation kann eine Abschätzung getroffen werden, bis zu welcher Tiefe eine Beeinflussung der Feuchtesättigung durch eine Desorptionsphase erfolgt. In Abbildung 6.21 ist die Feuchtekonzentration über der Bauteildicke für ein  $100\%$  und ein  $50\%$  gesättigtes CFK-Laminat nach einer und zwei Desorptionsphasen dargestellt. Anhand dieses Ergebnisses kann abgeleitet werden, dass nach einer Desorptionsphase bereits der Feuchtegehalt bis zu einer Tiefe von  $250 \mu\text{m}$  und nach der zweiten Desorptionsphase eine Tiefe von  $400 \mu\text{m}$  beeinflusst wird. Die Tiefe der Beeinflussung ist nach der Simulation nicht abhängig von der ursprünglichen Feuchtesättigung einer Probe.



**Abbildung 6.21:** Simulierte Feuchtekonzentration über den Abstand zur Oberfläche an einer  $100\%$  und einer  $50\%$  gesättigten Probe nach einer bzw. zwei Desorptionsphasen.

### 6.3.3 Simulation der Feuchteverteilung der inhomogen gesättigten Proben

Anhand der Simulation lässt sich nachvollziehen, wie die Konzentrationsverteilung über die Bauteildicke an den inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2 ausfällt und wie der Feuchtegehalt trotz des ungünstigen Feuchteprofils in Bauteildickenrichtung korrekt vorhergesagt werden kann.

Zunächst wird die Feuchteverteilung nach der Konditionierung von inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2 in Abbildung 6.22 dargestellt. Dazu wird eine zu Beginn trockene Probe nach der Auslagerung für 5 Minuten in kochendem Wasser simuliert. Dabei werden 100 °C und 100% rF angenommen. Die vollständig gesättigte Probe wird für 10 Minuten im Vakuumofen bei 100 °C gelagert. Für die Simulation wird eine Temperatur von 100 °C und 0 % rF angenommen.

In der Simulation wird für die trockene Probe nach der Lagerung in kochendem Wasser eine Aufnahme von 1,4 %  $M_m$  der maximal möglichen Wasseraufnahme ( $M_m$ ) berechnet. Für die Trocknung einer vollständig gesättigten Probe im Vakuumofen wird eine Abnahme der Feuchtekonzentration auf 98,0 %  $M_m$  simuliert. Die simulierten Veränderungen der gesamten Feuchtekonzentration von 1,4 % bzw 2,0 % sind geringer als die gravimetrisch bestimmten Veränderungen in Tabelle 6.4 von 3,9 % bzw. 3,2 %. Dies kann durch die Wahl der Randbedingungen erklärt werden. In kochendem Wasser wird von einer relativen Luftfeuchte von 100 % rF ausgegangen. Diese Vereinfachung entspricht anscheinend nicht der Realität und die reale Diffusion ist unter diesen Bedingungen höher. Ebenso wird bei der Betrachtung der Trocknung von Proben im Vakuumofen der Unterdruck vernachlässigt. Dies führt ebenfalls zu einer Unterschätzung der wahren Diffusionsgeschwindigkeit.

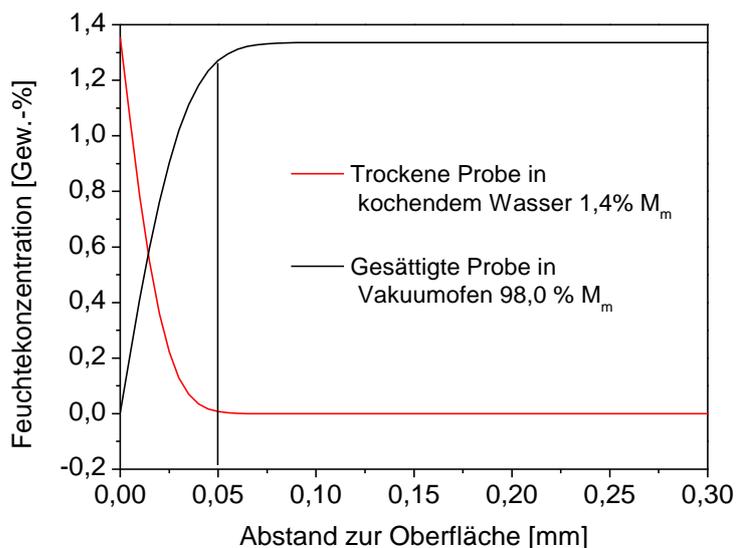


Abbildung 6.22: Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration über die Bauteildickenrichtung der inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.

Durch die Probenkonditionierung konnte eine hohe Diskrepanz zwischen der Feuchtekonzentration im Randbereich und dem „Bulk Material“ erzeugt werden. Anhand der Simulation kann von einer Veränderung der Feuchtekonzentration durch die Konditionierung von ungefähr 50  $\mu\text{m}$  ausgegangen werden. Somit bieten die präparierten Proben „ideale“ Bedingungen für eine Fehlinterpretation mittels FTIR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zeigen eine gute Vorhersage für inhomogen gesättigte Proben. Abbildung 6.23 zeigt den Verlauf der Feuchtekonzentration im Randbereich und in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  für die inhomogen gesättigten Proben. Dabei zeigt der linke Graph die trockene Probe (1,4 %  $M_m$ ), welche für 5 Minuten in kochendem Wasser gelagert wird und der rechte Graph eine vollständig gesättigte Probe (98,0 %  $M_m$ ) welche für 10 Minuten bei 100 °C in einem Vakuumofen konditioniert wird. Als Referenz ist jeweils die Feuchtekonzentration einer trockenen (0 %  $M_m$ ) bzw. komplett gesättigten (100 %  $M_m$ ) Probe dargestellt. In beiden Graphen ist zu erkennen, dass zum Zeitpunkt der ersten FTIR-Messung der Randbereich der inhomogen gesättigten Proben eine nicht repräsentative Feuchtekonzentration von 0,69 Gew.-% bzw. 0,49 Gew.-% aufweist. Nach der ersten Desorptionsphase ist in beiden Graphen eine starke Annäherung der Verläufe zwischen den inhomogenen Proben und den Referenzproben zu verzeichnen. Die zweite FTIR-Messung gibt bereits eine Feuchtekonzentration wieder, welche charakteristisch für den Gesamtfeuchtegehalt ist. Somit ist der Einfluss der Konditionierung innerhalb der ersten 50  $\mu\text{m}$  durch den Desorptionsschritt aufgehoben worden und verfälscht in den nachfolgenden FTIR-Messungen nicht die Vorhersage. Nach der zweiten Desorptionsphase sind die Verläufe der Feuchtekonzentration der inhomogenen Proben denen der entsprechenden Referenz wieder sehr ähnlich.

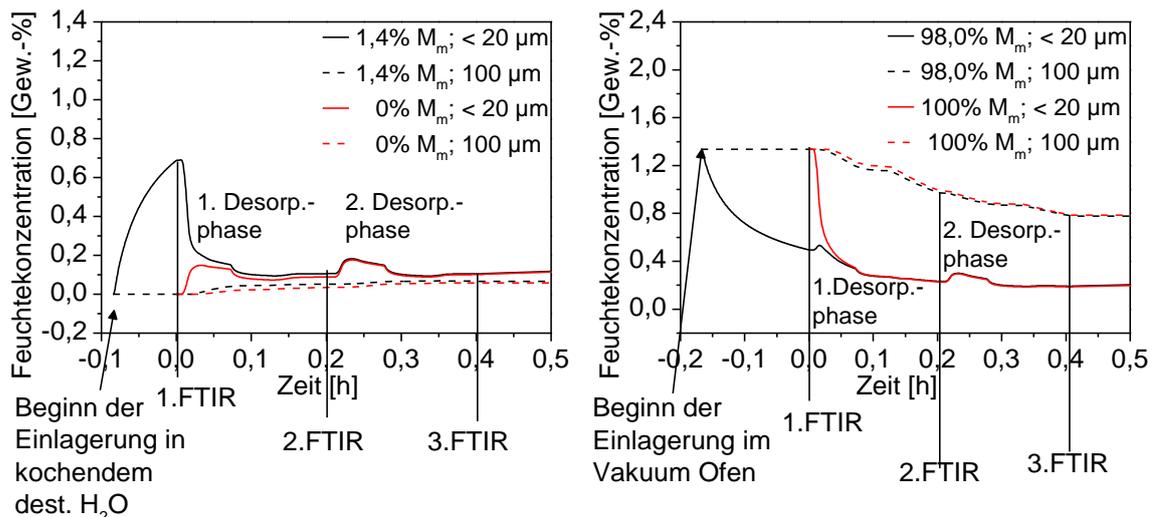
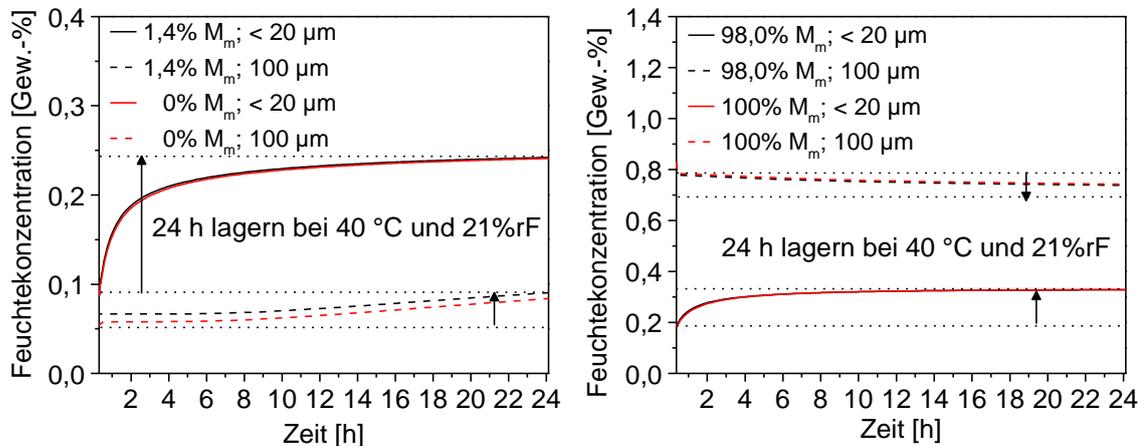


Abbildung 6.23: Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der Zeit während der Wärmebehandlung im Randbereich < 20  $\mu\text{m}$  und in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$ . Betrachtet werden die homogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.1 im Vergleich zu den inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.

Während der Sorptionsphase der Proben bei 40 °C und 21 %rF werden in Abbildung 6.24 keine signifikanten Änderungen der inhomogenen Proben gegenüber der Referenzproben verzeichnet.



**Abbildung 6.24:** Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der Zeit während der Auslagerung für 24 h im Randbereich < 20 µm und in einer Tiefe von 100 µm. Betrachtet werden die homogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.1 im Vergleich zu den inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.

### 6.3.4 Simulation eines optimierten Messzyklus

Um das Messverfahren bezüglich Genauigkeit und Messzeit zu optimieren, wird nachfolgend anhand einer Simulation das Optimierungspotential für die Auslegung der Desorptions- und Sorptionsphase aufgezeigt. Folgende Randbedingungen werden zu Grunde gelegt:

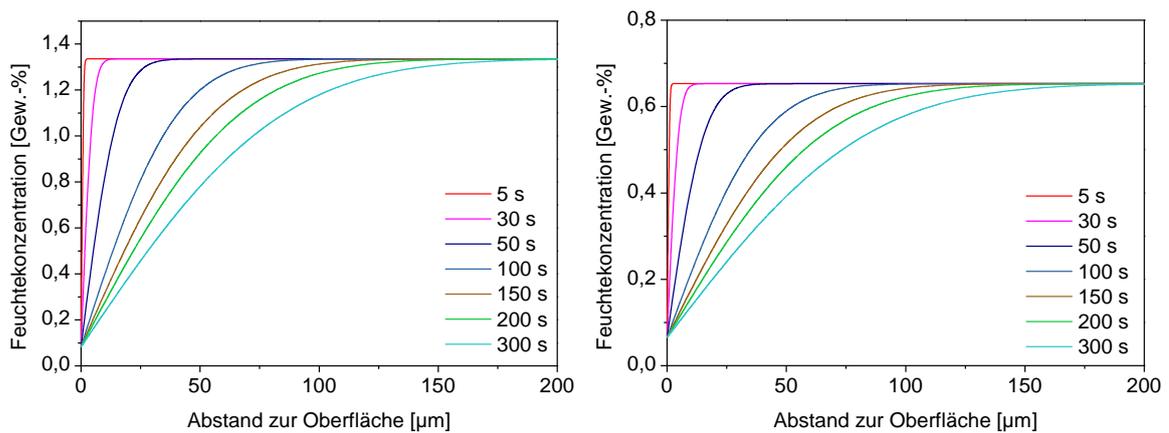
1. Um eine thermische Degradation zu verhindern, darf eine maximale Temperatur von 180 °C nicht überschritten werden.
2. Unter der Desorptionsglocke kann eine geringere relative Luftfeuchte von weniger als 5 % nicht erreicht werden.
3. Während der Sorption soll eine geringere Temperatur als 100 °C herrschen, um einen Phasenübergang zu vermeiden.

Um die bestmögliche Effizienz unter Berücksichtigung der Randbedingungen zu erzielen, wird die Desorptionsphase bei 180 °C und 5 % rF gewählt. Die Glocke besitzt in der Realität eine Heizrate von 20 °C auf 180 °C von ungefähr 3,2 K/s. Der Beginn der Desorptionsphase wird definiert als der Beginn der Heizphase der Desorptionsglocke. Somit wird nach ungefähr 50 s Desorptionszeit eine Temperatur von 180 °C erreicht.

Nach der Desorptionsphase wird eine Sorptionsphase durchgeführt, um eine Feuchteanreicherung zu erreichen. Über den Grad der Anreicherung wird dann auf die reale Feuchtekonzentration geschlossen. Unter Einhaltung der Randbedingungen wird der Sorptionsprozess mit 90 °C und 100 % rF gewählt.

Zunächst wird untersucht, welchen Einfluss die Dauer der Desorptionsphase besitzt. Abbildung 6.25 zeigt das Ergebnis der Simulation für eine 100 %- und eine 50 % gesättigte Probe nach einer Desorptionsphase zwischen 1 und 300 s.

Nach 50 s wird an einer 50 %- und 100 % gesättigten Probe eine Verarmung der Oberfläche bis zu 40  $\mu\text{m}$  erreicht, während nach 100 s bis zu 90  $\mu\text{m}$  und nach 300 s bis zu 190  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Die maximale Tiefe, aus der desorbiert wird, ist identisch. Darüber hinaus wird deutlich, dass mit zunehmender Desorptionszeit eine Verringerung der Feuchtekonzentration stattfindet.



**Abbildung 6.25:** Simulation der Feuchtekonzentration über den Abstand zur Oberfläche für eine 100 %  $M_m$  (links) und 50 %  $M_m$  (rechts) gesättigte CFK-Probe in Abhängigkeit der Zeit während der Desorption bei 180 °C und 5 %rF.

Zur Optimierung des Messzyklus ist es notwendig, eine möglichst gute Differenzierung zwischen den unterschiedlichen Sättigungsgraden zu erzeugen.

Um eine möglichst gute Differenzierung zu erhalten, ist es sinnvoll, den vorhandenen Messraum vollständig auszunutzen. Dieser erstreckt sich bei diesem Material von 0 Gew.-% bis zu einer maximalen Sättigung von 1,34 Gew.-%. Ideal wäre es, den vollständigen Messraum wie bei der Messung von homogen gesättigten Proben zu nutzen. Durch die Desorptionsphase wird der Messraum eingeschränkt, da durch den Trocknungsprozess die maximal messbare Feuchte verringert wird. Im Folgenden wird simuliert, welchen Einfluss die Dauer der Desorptionsphase auf die Differenzierbarkeit der Proben hat.

In Abbildung 6.26 ist die Feuchtekonzentration nach einer Desorptionsphase von 50 und 300 s für eine 100 %- und eine 50 % gesättigte Probe dargestellt. Mit zunehmender Desorptionszeit nimmt das Flächenintegral von 0-20  $\mu\text{m}$  ab und damit die Differenzierbarkeit zwischen den Proben. Es ergibt sich beispielsweise nach einer Desorptionszeit von 50 s ein Unterschied der gemittelten Feuchtekonzentration zwischen der 100 %- und 50 % gesättigten Probe um annähernd den Faktor 2, während bei der Betrachtung nach 300 s zwischen den Proben nur noch ein Faktor von ca. 1,5 vorliegt.

Nach einer Desorptionszeit von 50 s beträgt die gemittelte Feuchtekonzentration für eine 100 %  $M_m$  gesättigte Probe 0,75 Gew.-%. Für den optimierten Messzyklus erfolgt die erste FTIR-Messung nach der Desorptionsphase. Somit werden von dem maximal vorhandenen Messraum nur noch 56 % ausgenutzt. Mit der Erhöhung der Desorptionszeit auf 300 s wird für eine 100 %  $M_m$  gesättigte Probe nur noch 0,22 Gew.-% (entsprechend 16,6 % der gesamt möglichen Konzentration) ausgenutzt.

Für eine Probe mit einer Anfangssättigung von 50 % ist die messbare mittlere Feuchtekonzentration lediglich 0,15 Gew.-%. Bei den betrachteten Fehlern aus der Kalibrierung von einem RMSEP von 0,1 Gew.-% ist der betrachtete Messbereich ungenügend.

Mit zunehmender Desorptionszeit nimmt die Differenzierbarkeit der gemittelten Feuchtekonzentration ab, während gleichzeitig die Tiefe, in der die Desorption verläuft, zunimmt. Da die Tiefe, in der die Desorptionsprozesse verlaufen, entscheidend ist, um Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Vermeidung von Fehlinterpretationen zu finden.

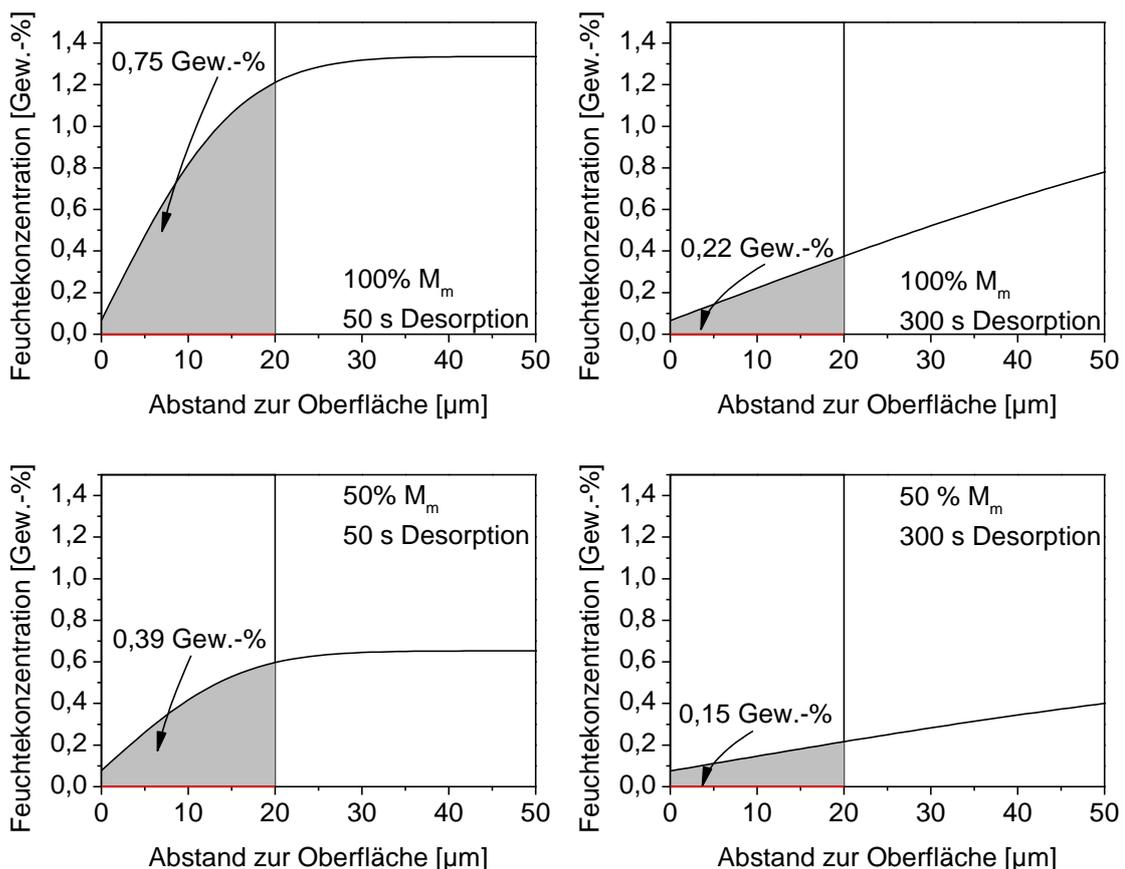
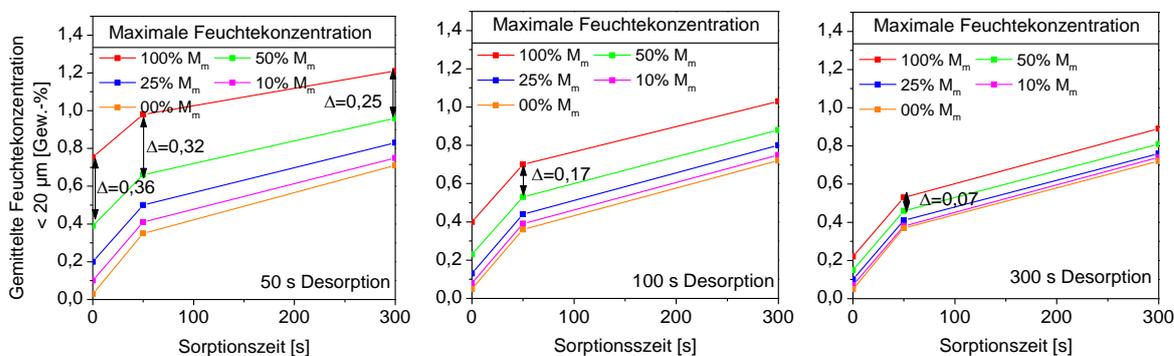


Abbildung 6.26: Simulierter Einfluss der Dauer der Desorptionsphase auf die mittlere Feuchtekonzentration einer 50 %  $M_m$  und einer 100 %  $M_m$  gesättigten CFK-Probe in Abhängigkeit der Desorptionsphase von 50 s und 300 s.

Um die Auslegung des Prozesses zu optimieren, wird nachfolgend eine Variation der Desorptionsphase von 50 s, 100 s und 300 s und der Sorptionsphase von 0 s, 50 s und 300 s simuliert. In Abbildung 6.27 ist die gemittelte Feuchtekonzentration im Randbereich bis 20  $\mu\text{m}$  dargestellt.

Während nach 50 s Desorptionszeit und 50 s Sorptionszeit der Abstand für eine 100 %  $M_m$  Probe gegenüber einer 50 %  $M_m$  Probe 0,32 Gew.-% beträgt, verringert sich der Abstand nach einer Desorptionszeit von 300 s auf nur noch 0,07 Gew.-%. Mit zunehmender Desorptionszeit nimmt somit die Differenzierbarkeit zwischen den unterschiedlich gesättigten Proben ab.

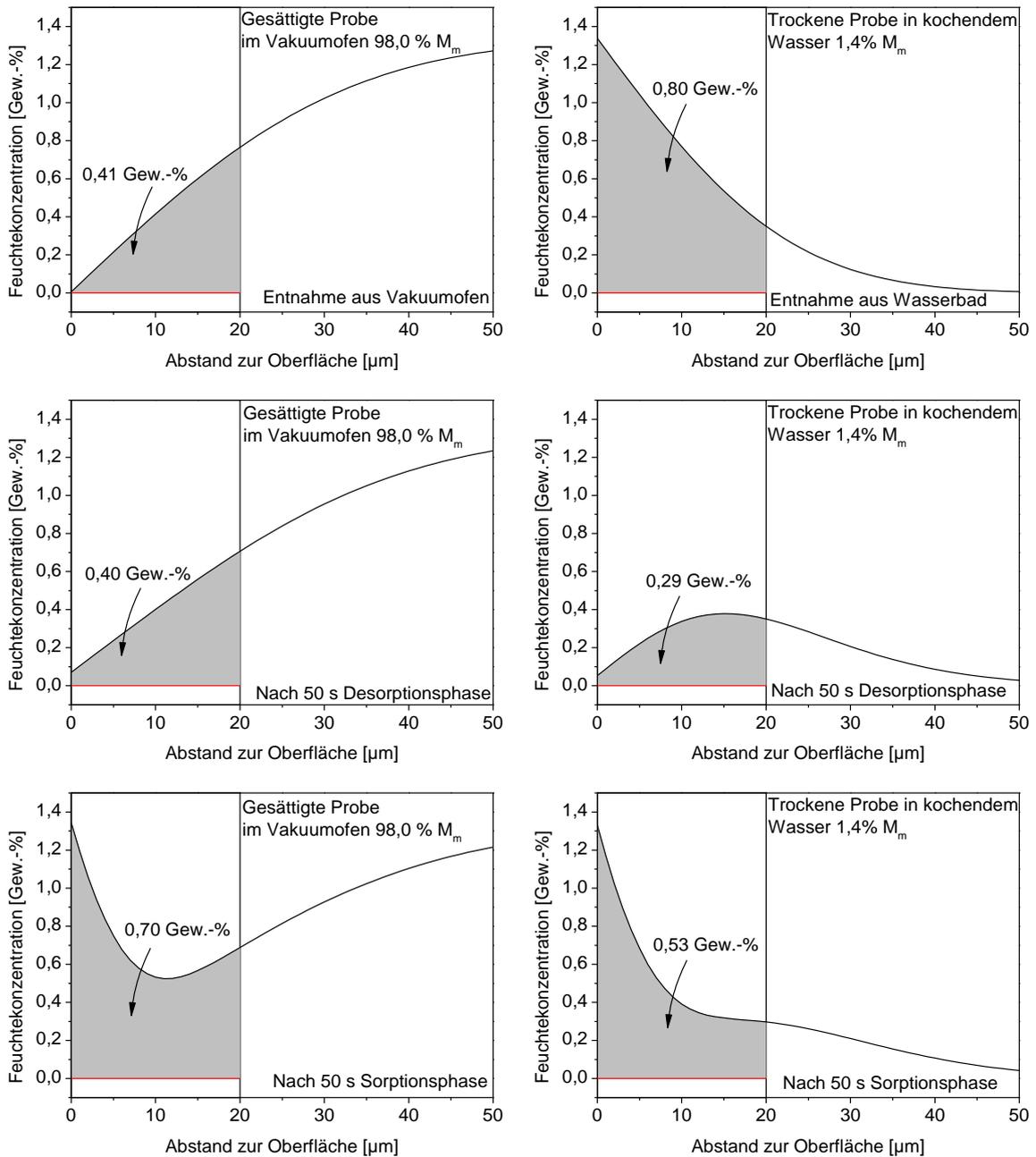
Der Einfluss der Sorptionszeit wird bei einer konstanten Desorptionszeit von 50 s deutlich. Beispielsweise ist zwischen einer 100 %  $M_m$  und einer 50 %  $M_m$  Probe bei einer Sorptionszeit von 0 s der Abstand 0,36 Gew.-%. Durch Erhöhung der Sorptionszeit auf 300 s wird die Differenz verringert auf 0,25 Gew.-%.



**Abbildung 6.27:** Simulierte gemittelte Feuchtekonzentration im Randbereich < 20  $\mu\text{m}$  nach einer Desorptionsphase von 50 s, 100 s und 300 s und daran anschließender Sorptionsphase von 0 s, 50 s und 300 s.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Zunahme sowohl der Desorptionsphase als auch der Sorptionsphase, zu einer schlechteren Differenzierbarkeit führen. Ist jedoch die Desorptionsphase zu kurz ausgelegt, verschlechtert sich die Vorhersage für inhomogene Proben. Dies wird in Abbildung 6.28 veranschaulicht. Es werden die Feuchtekonzentrationen über den Rand der zwei inhomogenen Proben simuliert. Nach der Entnahme aus dem Vakuumofen bzw. dem Wasserbad besitzen beide Proben eine ungünstige Feuchteverteilung für die Informationstiefe der FTIR-Spektroskopie. Nach einer Desorptionsphase von 50 s nehmen beide Proben ähnliche Feuchtekonzentrationen im Randbereich < 20  $\mu\text{m}$  von 0,40 Gew.-% bzw. 0,29 Gew.-% an. Nach einer Sorptionsphase von 50 s ergibt sich eine wesentlich bessere Differenzierbarkeit von 0,70 Gew.-% bzw. 0,53 Gew.-%. Bei der Desorptionsphase wird die Feuchtekonzentration des Randbereichs verringert. Während der Sorptionsphase wird die Feuchtekonzentration des Randbereichs erhöht. Dies geschieht aufgrund der anliegenden Feuchte von außen, durch die hier simulierten 100 % rF aber auch durch die Feuchte aus dem Bulk Material. Dadurch

steigt die Feuchtekonzentration im Randbereich der Probe mit einem feuchten Kern schneller an als an der Probe mit einem trockenem Kern.



**Abbildung 6.28:** Vergleich der Feuchtekonzentration im Randbereich von zwei inhomogen gesättigten Proben nach der Konditionierung (gemäß Kapitel 4.3.2), nach einer anschließenden Desorptionsphase von 50 s und nach einer anschließenden Sorptionsphase von 50 s.

Um eine Abschätzung treffen zu können, welche Desorptionszeit notwendig ist, um die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen inhomogenen Proben ohne Fehlinterpretation detektieren zu können, wird eine PLS-Regression mit den Daten aus der Simulation durchgeführt.

Dazu wird jeweils eine Desorptionszeit von 50 s, 100 s und 300 s simuliert. Anschließend wird eine Sorptionsphase von 0 s, 50 s und 300 s angenommen. Es wird davon ausgegangen, dass nach jeder Sorptionsphase die Feuchtekonzentration des Randbereichs bestimmt wird.

In Tabelle 6.7 sind die simulierten gemittelten Feuchtekonzentrationen des Randbereichs in Abhängigkeit der Desorptions- und Sorptionszeit dargestellt.

Es werden die Feuchtekonzentrationen im Randbereich der nassen Proben einer homogenen (100 %  $M_m$ ) mit einer inhomogenen (98,0 %  $M_m$ ) Feuchteverteilung verglichen. Analog dazu werden die trockenen Proben mit einer homogenen (0 %  $M_m$ ) und einer inhomogenen (1,4 %  $M_m$ ) Verteilung betrachtet.

Die Kalibrierung des PLS-Modells erfolgte mit den Simulationsdaten aus Tabelle 0.24 von homogen 100 %  $M_m$ , 50 %  $M_m$ , 25 %  $M_m$ , 10 %  $M_m$  und 0 %  $M_m$  gesättigten Proben.

**Tabelle 6.7: Zusammenfassung der simulierten mittleren Feuchtekonzentrationen des Randbereichs (< 20  $\mu\text{m}$ ) nach einer Desorptionszeit von 50 s, 100 s und 300 s sowie anschließender Sorptionszeit für 0 s, 50 s, 300 s.**

Desorptionsphase 180 °C; 5 %rF	50 s			100 s			300 s		
	0 s	50 s	300 s	0 s	50 s	300 s	0 s	50 s	300 s
Sorptionsphase 90 °C; 100 %rF									
<b>Inhomogene Probe 98,0 % <math>M_m</math> [Gew.-%]</b>	0,40	0,70	1,03	0,31	0,62	0,97	0,21	0,53	0,89
<b>Homogene Probe 100 % <math>M_m</math> [Gew.-%]</b>	0,75	0,98	1,21	0,40	0,70	1,03	0,22	0,53	0,89
<b>Inhomogene Probe 1,4 % <math>M_m</math> [Gew.-%]</b>	0,29	0,53	0,82	0,08	0,39	0,75	0,06	0,38	0,74
<b>Homogene Probe 00 % <math>M_m</math> [Gew.-%]</b>	0,03	0,35	0,71	0,05	0,36	0,72	0,05	0,37	0,72

Sofern die simulierten Feuchtekonzentrationen des Randbereichs zwischen homogenen und inhomogenen Proben einen ähnlichen Wert aufweisen, ist zu erwarten, dass der Fehler der Vorhersage mittel PLS-Regression abnimmt. Bei einer Desorptionszeit von 50 s ist eine große Differenz zwischen den Feuchtekonzentrationen des Randbereichs der homogenen und inhomogenen Probe zu erkennen. Beispielsweise wird für eine Sorptionsphase von 0 s an der Probe 98,0 %  $M_m$  eine Feuchtekonzentration von 0,40 Gew.-% gegenüber der Referenz 100 %  $M_m$  von 0,75 Gew.-% simuliert. Hingegen ist die Feuchtekonzentration bei einer Desorptionszeit von 300 s und einer Sorptionsphase von 0 s annähernd identisch für die Probe 98,0 %  $M_m$  mit 0,21 Gew.-% und die Referenzprobe 100 %  $M_m$  mit 0,22 Gew.-%.

Der geringer werdende Abstand zwischen homogenen und inhomogenen gesättigten Proben mit zunehmender Desorptionszeit hat, wie angenommen, einen positiven Effekt auf die Verringe-

nung des Fehlers der Vorhersage der PLS-Regression in Tabelle 6.8. Beispielsweise wird für die 98,0 %  $M_m$  Probe nach 50 s eine Feuchtekonzentration von 54,2 %  $M_m$  berechnet, während nach 300 s schon 95,8 %  $M_m$  vorhergesagt werden, was schon annähernd dem wahren Wert von 98,0 %  $M_m$  entspricht.

**Tabelle 6.8: Ergebnis der Vorhersage einer PLS-Regression mit den simulierten Feuchtekonzentrationen, kalibriert auf homogen gesättigten Proben bei der Vorhersage auf inhomogen gesättigte Proben in Abhängigkeit der Desorptionszeit.**

	Desorptionszeit		
	50 s	100 s	300 s
<b>Inhomogene Probe 98,0 % <math>M_m</math></b>	54,2 % $M_m$	77,0 % $M_m$	95,8 % $M_m$
<b>Inhomogene Probe 1,4 % <math>M_m</math></b>	29,6 % $M_m$	10,4 % $M_m$	6,3 % $M_m$

Die in der Realität zu beobachtenden Abweichungen werden gegenüber den hier simulierten Vorhersagen schlechter ausfallen, da in der Simulation nicht die Streuung der FTIR-Messungen mit einbezogen wird. Eine mögliche Verbesserung der Simulation könnte sein, die Streuung der Vorhersage des betrachteten FTIR-Messsystems mit zu berücksichtigen.

Aus der Erkenntnis, dass eine kurze Desorptionszeit zu einer Verringerung der Messgenauigkeit führt und zugleich eine lange Desorptionszeit nötig ist, um eine Fehlinterpretation an inhomogen gesättigten Proben zu vermeiden, ist ein Kompromiss zu finden.

Die betrachteten inhomogenen Proben besitzen eine Feuchteverteilung, die in der Realität so nicht auftreten wird, da die relative Luftfeuchte in der Umgebung sich nicht schlagartig verändert und keine extremen Bedingungen annimmt. Aus diesem Grund ist in der Realität ein geringerer Feuchtekonzentrationsgradient über den Bauteildicken vorhanden. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Fehlinterpretation ab.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass in einer Praxisanwendung eine Studie von meteorologischen Daten sinnvoll ist, um eine Abschätzung zu treffen, welche maximalen Umweltbedingungen möglich sind.

Da trotz des ungünstigen Feuchteprofils der inhomogen gesättigten Proben bei einer Desorptionszeit von 100 s eine relativ genaue Vorhersage möglich ist, wird eine optimierte Desorptionszeit von unter 100 s favorisiert. Anschließend sollte eine Sorptionsphase von 50 s, 100 s, 300 s stattfinden. Dies stellt eine konservative Abschätzung dar, wie sie in der Luft- und Raumfahrt üblich ist, um den gebotenen Sicherheitsanforderungen zu genügen.

Um eine genaue Aussage über die benötigte Desorptions- und Sorptionszeit zu erhalten, empfiehlt sich die Überprüfung der Simulationsergebnisse durch reale Versuche. Für den hier vorgeschlagenen Messzyklus aus FTIR-Messungen (je 10 Messungen a 30 s) mit einer

Desorptionsphase (100 s) und daran anschließend eine Sorptionsphase von 0 s, 50 s und 100 s ist von einer Gesamtmessdauer von unter 25 Minuten auszugehen.

#### **6.4 Bewertung der Ergebnisse**

Anhand der Untersuchungen konnte dargestellt werden, dass es grundsätzlich möglich ist, mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie die Feuchte an homogen gesättigten CFK-Proben zu bestimmen. Eine Verbesserung der Vorhersage wird durch eine Erweiterung des Messprozesses um eine Desorptions- und Sorptionsphase erreicht. Bei der Messung der hier betrachteten inhomogenen Proben wird gezeigt, dass nur durch diese Erweiterung des Messzyklus eine akkurate Vorhersage möglich ist.

Um ein tieferes Verständnis der Vorgänge zu erlangen, wird eine Simulation der Feuchtediffusion erstellt. Aufgrund der mathematischen Zusammenhänge ist die Bestimmung der Simulationsparameter sehr sensitiv hinsichtlich Schwankungen der Eingangsdaten, wodurch im Vergleich zu Literaturwerten teilweise unrealistisch hohe Abweichungen berechnet werden. Durch Exklusion auffälliger Datensätze, einer Mittelung der Diffusionsparameter und einer iterativen Anpassung der Diffusionsparameter an die experimentell bestimmten Daten, konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Eine Verbesserung in der Bestimmung der Diffusionsparameter kann durch eine automatische Massenbestimmung während der Sorption erreicht werden. Hierdurch erhöht sich die Anzahl der Messpunkte und die Streuung verringert sich. Darüber hinaus ist kein Einfluss mehr durch die Probenhandhabung gegeben. Für diesen Zweck sind bereits Geräte kommerziell verfügbar.

Das erhaltene Simulationsmodell zeigt, dass der postulierte Feuchteausgleich zwischen dem Randbereich und dem Inneren des Bauteils stattfindet und die sich dabei einstellende Feuchtekonzentration des Randbereichs repräsentativ für den Gesamtfeuchtegehalt ist. Anhand der Simulation konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der inhomogen gesättigten Proben mittels der Desorptions- und der Sorptionsphase möglich ist.

Mit Hilfe der Simulation konnte in Bezug auf Messgenauigkeit und Messzeit Optimierungspotential aufgezeigt werden. Die Messdauer konnte von anfänglich 48 Stunden auf unter 25 Minuten signifikant verkürzt werden. Desorptions- und Sorptionsphase müssen bei den extrem kurzen Messzeiten optimal aufeinander abgestimmt werden, um nicht am Ende Einbußen in der Messgenauigkeit hinnehmen zu müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht untersucht, wie sich eine inhomogene Feuchteverteilung im Bauteil auf die mechanischen Eigenschaften von Klebeverbindungen auswirkt. Dieses Thema ist von großer Bedeutung und sollte im Fokus weiterer Untersuchungen stehen.

## **7 Ergebnisse der Detektion von Trennmitteln auf CFK**

Zunächst erfolgt eine detaillierte Analyse der siloxanbasierten Trennmittel, welche Aufschluss über deren Verdampfungseigenschaften, die optischen Absorptionseigenschaften und die Schichtdicke gibt.

Anschließend werden in diesem Kapitel mehrere unterschiedliche Techniken zur Detektion von siloxanbasierten Trennmittel auf CFK-Oberflächen untersucht. Dafür werden unter anderem die zwei spektroskopischen Verfahren des FTIR sowie der RFA eingesetzt. Darüber hinaus wird die Laser gestützte Desorption mit der Analyse in einem Gaschromatograph gekoppelt mit einem Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (GC-IMS) untersucht. Die unterschiedlichen Verfahren zeigen unterschiedliche Sensitivitäten sowie spezifische Vor- und Nachteile, welche diskutiert werden.

### **7.1 Analyse der Verdampfungseigenschaften, der optischen Absorptionseigenschaften und einer kritischen Schichtdicke von siloxanhaltigem Trennmittel**

Die benötigten Temperaturen für die Überführung von Siloxanrückständen auf CFK-Oberflächen in die Gasphase sind entscheidend für die Auswahl einer geeigneten Desorptionstechnik. Um dies zu prüfen, werden TGA-Untersuchungen gekoppelt mit einem FTIR-Gasanalysator durchgeführt. Für die entstehenden Produkte ist die Anwesenheit von Sauerstoff entscheidend. Durch Untersuchungen von Camino et al. ist bekannt, dass sich Siloxane in Anwesenheit von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen unter Freisetzung von hauptsächlich Wasser und CO<sub>2</sub> in Siliziumdioxid umwandeln [175].

Zunächst wird untersucht, wie hoch der Anteil von Siloxan in Marbocote TRE 45 ECO ist. Dazu wird Marbocote für 48 Stunden in einem Aluminiumtiegel bei ca. 80 °C und anschließend bei 100 °C für 48 Stunden eingeengt. Bei diesem Vorgang verbleiben von anfänglichen 233,16 g nur 0,78 g als Rückstand in Form eines weißen Pulvers zurück. Dies entspricht einem Anteil von 0,33 Gew.-%. Ein Großteil von Marbocote TRE 45 ECO besteht aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, welche beim Erhitzen verdampfen [176].

Die Messung des Rückstandes in Sauerstoffumgebung in Abbildung 7.1 zeigt den Verlauf der Gewichtsabnahme während der TGA-Messung. Anhand der ersten Ableitung können mehrere Abbaustufen identifiziert werden. Die höchsten Umsetzungsraten werden bei 119 °C, 371 °C und 446 °C gemessen.

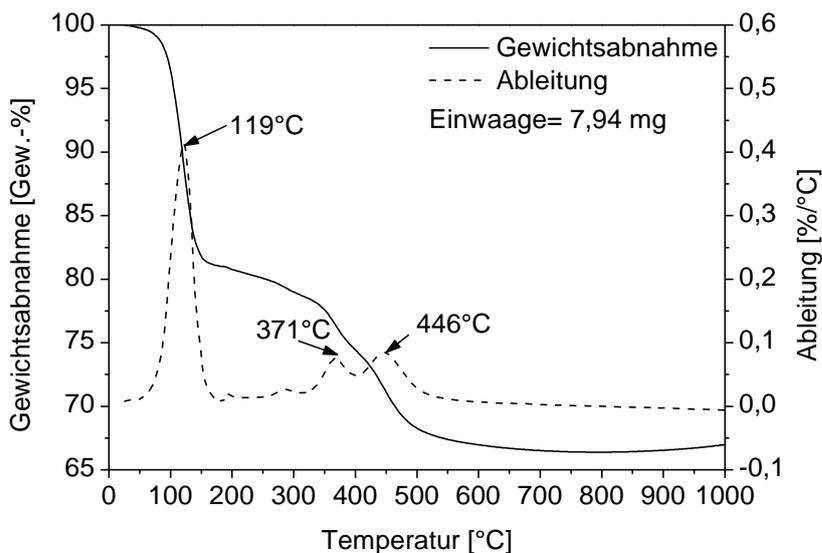


Abbildung 7.1: TGA-Untersuchung von Marbocote TRE 45 ECO-Rückstand in einer Sauerstoffumgebung.

Die Auswertung der FTIR-Spektren zu den Temperaturen mit den höchsten Umwandlungsraten von fest zu gasförmig ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Da die Messung der FTIR-Spektren anlagenbedingt nicht in kürzeren Messzeiten erfolgen kann, werden für die Auswertung der FTIR-Spektren die nächstgelegenen Temperaturen verwendet.

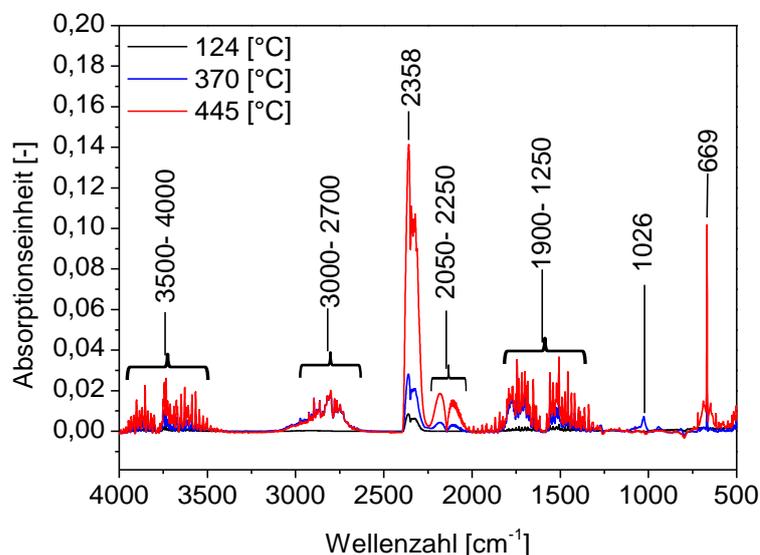
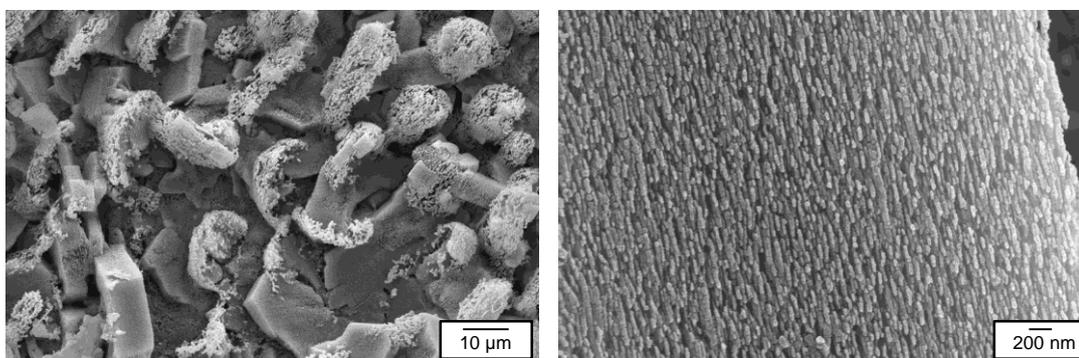


Abbildung 7.2: FTIR-Spektren der bei der TGA-Untersuchung freigesetzten Gase des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands. Die Messung wird durchgeführt in einer Sauerstoffumgebung.

Bei 124 °C zeigen sich schwache FTIR-Signale im Bereich des  $\text{CO}_2$  bei 2358  $\text{cm}^{-1}$  und 669  $\text{cm}^{-1}$  [177-179]. Mit zunehmender Temperatur nimmt das  $\text{CO}_2$ -Signal zu. Zwischen 370 °C und 445 °C entstehen neue IR-Banden des  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen 3500-4000  $\text{cm}^{-1}$  und 1250-1900  $\text{cm}^{-1}$  sowie des  $\text{CO}$  zwischen 2050-2250  $\text{cm}^{-1}$  [179, 180]. Ebenso sind noch Abbaupro-

dukte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von  $\text{CH}/\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  zwischen  $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  und ein schwaches Signal von Siloxan bei  $1026\text{ cm}^{-1}$  erkennbar [170].

Wie schon ausgeführt, wird bei Anwesenheit von Sauerstoff Siloxan in Siliziumdioxid umgewandelt. Als weiteres Produkt wird bei diesem Vorgang  $\text{CO}_2$  frei, welches deutlich im FTIR-Spektrum sichtbar wird. Da sich das Siliziumdioxid bis zu  $1000\text{ °C}$  nicht weiter zersetzt, verbleibt es im Tiegel und es finden keine signifikanten Zersetzungsprozesse mehr statt. Der gemessene Masseverlust zwischen  $81,6\text{ Gew.}\%$  und  $66,4\text{ Gew.}\%$  in der TGA-Messung entspricht einer Abnahme von  $19\%$ . Dies stimmt mit dem theoretisch berechneten Masseverlust von  $19\%$  für die Umwandlung von Dimethylsiloxan ( $148\text{ g/mol}$ ) in Siliziumdioxid ( $120\text{ g/mol}$ ) überein. Eine REM-Aufnahme des TGA-Rückstands ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Es ist eine kristalline Struktur zu erkennen.



**Abbildung 7.3:** REM-Aufnahme des TGA-Rückstands nach einer TGA-Untersuchung bis  $1000\text{ °C}$  in einer Sauerstoffumgebung.

Die Reste aus dem TGA-Tiegel werden mittels XPS-Untersuchungen in Abbildung 3.6 analysiert. Damit wird der Rückstand als Siliziumdioxid identifiziert.

Bei den Untersuchungen in einer inerten Stickstoffumgebung wird in Abbildung 7.4 eine vollständigere Umsetzung von der festen Phase in den gasförmigen Zustand beobachtet. Bei  $1000\text{ °C}$  verbleiben  $3,3\text{ Gew.}\%$  im Tiegel zurück. Die höchste Umsetzungsrate wird bei  $139\text{ °C}$  gemessen. Des Weiteren ist eine Verschiebung der Abbaustufen hin zu höheren Temperaturen sichtbar. Beispielsweise verschiebt sich die Abbaustufe des Siloxan von  $445\text{ °C}$  hin zu  $616\text{ °C}$ .

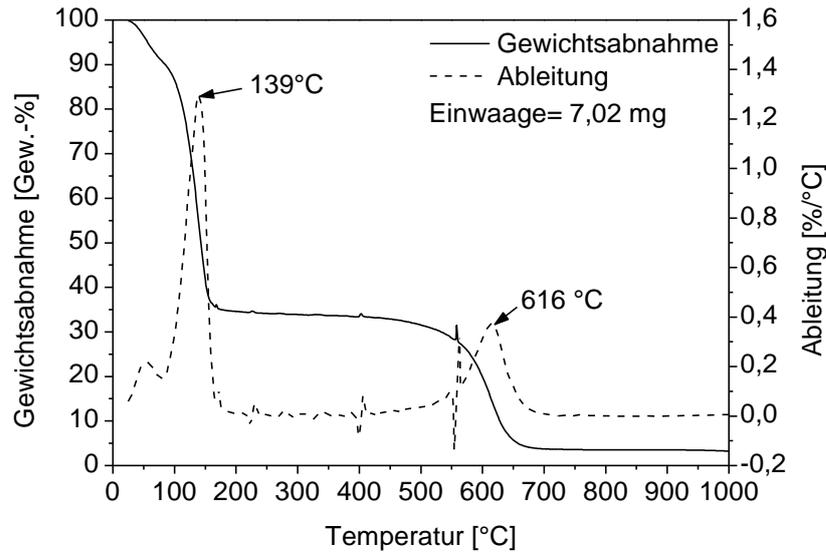


Abbildung 7.4: TGA-Untersuchung des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands in einer Stickstoffumgebung.

Für den Nachweis der Abbaustufe von Siloxan bei 616 °C ist in Abbildung 7.5 das FTIR-Spektrum dargestellt. Hier sind die charakteristischen Bandenlagen für Dimethylsiloxan bei  $1264\text{ cm}^{-1}$ ,  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $1026\text{ cm}^{-1}$  und  $806\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [181]. Bei  $112\text{ °C}$  wird, wie unter Sauerstoffumgebung, der Abbau der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zwischen  $2966\text{ cm}^{-1}$  bis  $2810\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

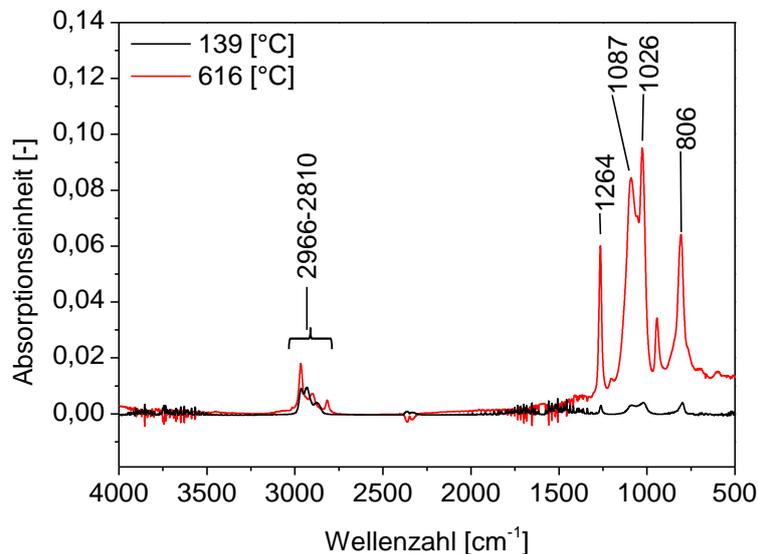


Abbildung 7.5: FTIR-Spektren der bei der TGA-Untersuchung freigesetzten Stoffe des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands. Die Messung wird durchgeführt in einer Stickstoffumgebung.

Aus den TGA-FTIR-Untersuchungen geht hervor, dass die Umwandlung von festem Siloxan in gasförmiges Siloxan unter inerter Atmosphäre ungefähr  $600\text{ °C}$  benötigt. Da aus den Untersuchungen zur thermischen Degradation bereits bekannt ist, dass ab  $220\text{ °C}$  Degradationserscheinungen des CFK auftreten, kann eine konventionelle Wärmezuführung (beispielsweise

Infrarotheizung) nicht ohne Schädigung des Substrats erfolgen. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Arbeit untersucht, inwiefern sich eine Desorption mittels Laserenergie für die Aufgabe eignet.

Die Auswahl der Laserwellenlänge hat einen entscheidenden Einfluss auf die Tiefe, in der die Laserenergie absorbiert wird [182, 183]. Unter optimalen Voraussetzungen sollte eine Wellenlänge gefunden werden, die im Siloxan vollständig absorbiert wird und für die das Harz vollständig transparent ist. Dies würde dazu führen, dass gezielt nur das Siloxan abgetragen wird, ohne das darunter liegende Harz zu beeinflussen. Abbildung 7.6 zeigt schematisch diesen Zusammenhang. Eine schlechtere Ausgangssituation herrscht, wenn das Siloxan für die Wellenlänge des Laserstrahls transparent ist und das Harz vollständig absorbiert. In diesem Fall kommt es zu einer Erwärmung des Harzes unter der Siloxanschicht und einer anschließenden Energieübertragung auf das Siloxan. Die Erwärmung des Harzes birgt die Gefahr einer thermischen Degradation.

Die ungünstigsten Voraussetzungen herrschen, wenn sowohl Harz sowie Siloxan für die Wellenlänge transparent sind. Die Energie würde in diesem Fall unter der Harzoberfläche bzw. an den Carbonfasern absorbiert werden und die Gefahr der Beschädigung von Fasern wäre gegeben. Zudem würde in diesem Fall der Anteil von verdampftem Siloxan vergleichsweise gering ausfallen.

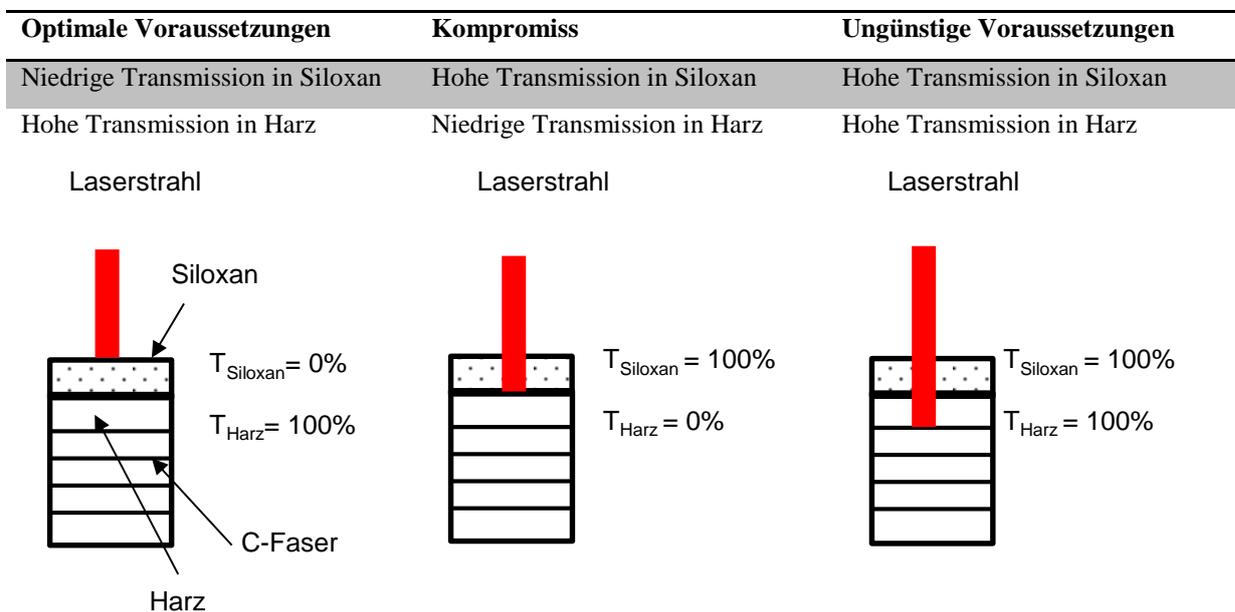


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der Eindringtiefe des Laserstrahls in Abhängigkeit der transmissiven Eigenschaften von CFK und Siloxan.

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Harzsystems 8552 und Siloxan wird das UV-VIS-NIR-Spektrum in Abbildung 7.7 gemessen. Das Harzsystem besitzt unterhalb einer Wellenlänge von 374 nm und oberhalb von 2730 nm starke Absorptionsbanden. Zur Aufnahme von FTIR-Spektren von Siloxan wird flüssiges PDMS mit einem Molekularge-

wicht von 1250 in eine Quarzglasküvette gefüllt. Das flüssige PDMS ist dabei repräsentativ für Siloxane, da die charakteristischen Verbindungen identisch sind und zu einem ähnlichen Spektrum führen. Die optische Weglänge durch die Quarzglasküvette beträgt 1 mm. Das Quarzglas besitzt eine hohe Absorption bei einer Wellenlänge von 2730 nm. Dies bedeutet, dass über diesen Bereich keine Aussage über das Absorptionsverhalten des PDMS getroffen werden kann. Das PDMS besitzt schwache Absorptionseigenschaften bei 1182 nm, 1690 nm und 1740 nm. Wesentlich stärkere Absorptionsbanden befinden sich bei 2290 nm, 2370 nm und 2470 nm. Diese Wellenlängen wären ideal für die Energieeinbringung, da in diesem Bereich das Harz transparent ist. Derzeit stehen für diese Wellenlänge keine geeigneten Laser oder LEDs mit ausreichender Leistung zur Verfügung.

Bei einer Wellenlänge von unter 374 nm ergibt sich die Möglichkeit, das Harz unter der Siloxanschicht zu erhitzen und damit die darüber liegende Siloxanschicht zu verdampfen. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Strahlquelle mit 266 nm werden nicht die optimalen Voraussetzungen zu Desorption geschaffen.

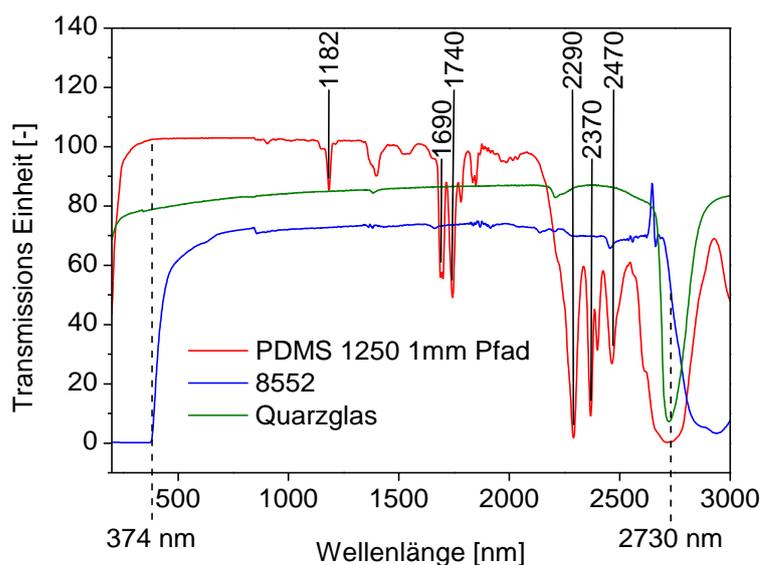
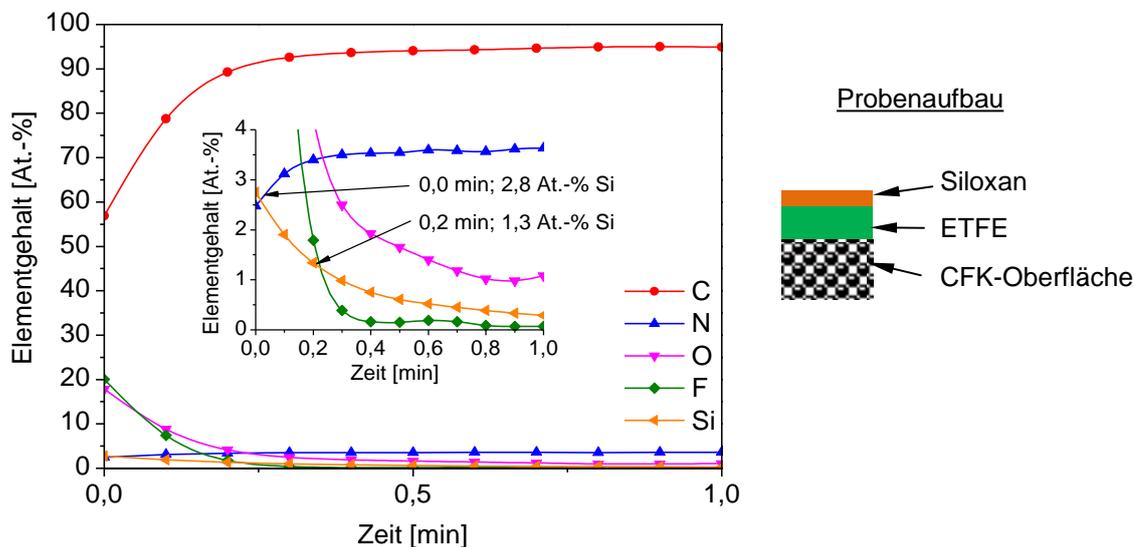


Abbildung 7.7: UV-VIS-NIR-Spektrum des Harzsystems 8552, der Quarzglas-Küvette und des flüssigen PDMS 1250 MW.

Eine weitere Eigenschaft, welche für eine Detektierbarkeit der Siloxanrückstände entscheidend ist, ist die Schichtdicke. Um diese zu ermitteln, wird an einer Probe mit einem kritischen Siloxangehalt von 2,8 At.-% Si die Schichtdicke mittels einer XPS-Messung bestimmt. Das Vorgehen bei dieser Messung ist in Kapitel 3.5.3 dargestellt. Abbildung 7.8 zeigt, dass der Si-Anteil an der Oberfläche vor Beginn des Sputterns 2,8 At.-% beträgt. Jedoch wird auch noch das Element Fluor gemessen, welches nicht aus dem Siloxan stammt. Bei der Fertigung der hier betrachteten Probe wird eine fluorhaltige Trennfolie (ETFE) im Fertigungsprozess verwendet. Nach dem Entfernen der Trennfolie verbleibt ein gewisser Anteil an Fluor auf der Oberfläche. Die Informationstiefe des XPS beträgt maximal 10 nm. Da in der XPS-Messung

noch deutlich Fluor Rückstände gemessen werden, kann die Abschätzung getroffen werden, dass die Schichtdicke des Siloxans deutlich unter 10 nm beträgt.

Eine genauere Abschätzung kann durch das Sputtern der Oberfläche gemacht werden. Die Sputterrate wird auf einem Silizium-Waver zu 6 nm/min bestimmt. Durch Störeffekte, wie beispielsweise Sputter mixing, die Rauigkeit der Oberfläche oder die Fokussierung des Ionenstrahls werden die gemessenen Konzentrationen wesentlich länger detektiert, als sie tatsächlich vorhanden sind [130, 131]. Aus diesem Grund ist es gängige Praxis die Sputterzeit zu verwenden, bis der Si-Anteil auf 50 % des Ausgangswertes abgefallen ist [129]. Nach ca. 0,2 min Sputtern wird eine Konzentration von 1,3 At.-% gemessen. Somit wird von einer Schichtdicke von ca.  $0,2 \text{ min} * 6 \text{ nm/min} = 1,2 \text{ nm}$  ausgegangen. Da die Sputterrate auf einem Silizium-Waver bestimmt wird und nicht auf einer Siloxanoberfläche, stellt der berechnete Wert nur eine grobe Abschätzung dar und dient zur Größeneinordnung.



**Abbildung 7.8:** Abschätzung der Schichtdicke einer Siloxan-kontaminierten CFK-Probe durch das Ab-sputtern der Oberfläche und Messen mittels XPS bei einer Sputterrate von 6 nm/min, kalibriert auf einem Silizium-Waver.

## 7.2 Bestimmung der Laserparameter zur Reinigung der Oberfläche

Im Rahmen der Untersuchungen wird die Laserbearbeitung für die Reinigung von Siloxantrennmitteln der CFK-Oberfläche sowie einer Laser-Desorption von Siloxantrennmitteln eingesetzt. Das Verfahren der Reinigung der Proben wird verwendet, um einen definierten Siloxangehalt an der Oberfläche zu erzeugen. Die Überführung von Siloxanen in die Gasphase wird genutzt, um die Gasphasenkonzentration an Siloxan zu messen und damit ein Messverfahren zur Bestimmung des Siloxangehalts an der Oberfläche zu etablieren. Für die Umsetzung der Ziele ist zunächst eine Charakterisierung der hier verwendeten Strahlquelle nötig.

### 7.2.1 Leistungsprofil

Die verwendete Strahlquelle besitzt die in Abbildung 7.9 gezeigte Abhängigkeit der mittleren Leistung von dem Diodenstrom und der Repetitionsrate. Die maximale Leistung von 3,0 Watt des Lasers in Fokusslage führt zu einer sehr hohen Abtragtiefe der Harzmatrix (8,4  $\mu\text{m}$  aus Abbildung 7.13).

Um die mittlere Leistung auf der Bearbeitungsoberfläche über die Laserparameter zu regulieren, gibt es nach Abbildung 7.9 die Möglichkeit, die Stromstärke oder die Repetitionsrate anzupassen. Bei beiden Möglichkeiten wird jedoch nicht die volle mittlere Leistung des Lasers ausgenutzt. Mit abnehmender Leistung nimmt auch der Abtrag ab, wodurch die Bearbeitungsgeschwindigkeit verringert wird.

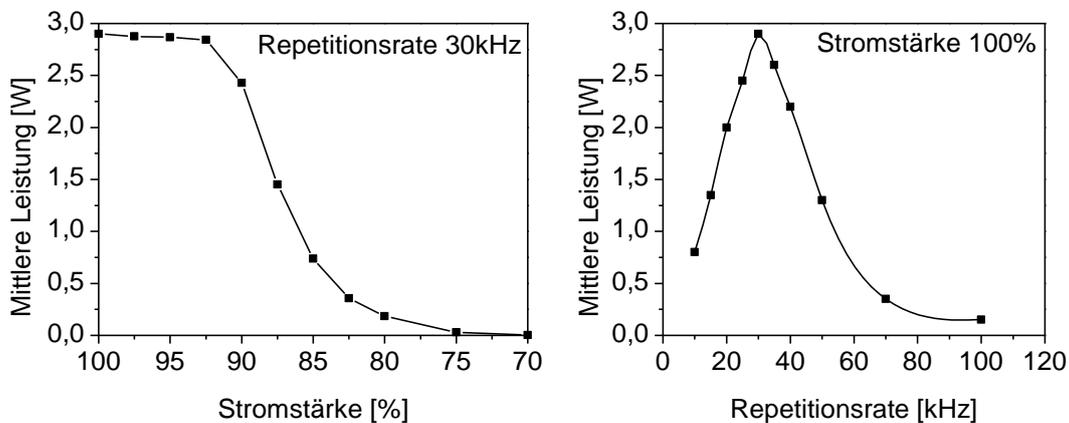


Abbildung 7.9: Abhängigkeit der mittleren Leistung vom Diodenstrom und der Repetitionsrate.

Neben der Leistung ist auch die bestrahlte Fläche für das Abtragsverhalten verantwortlich. Wird eine Bearbeitung außerhalb der Fokusslage, wie in Abbildung 7.10 dargestellt, durchgeführt, so wird die bestrahlte Fläche größer und die Energiedichte nimmt ab. Die Regulierung der Energiedichte über eine Anpassung der Fokusslage besitzt den Vorteil, dass die volle mittlere Leistung genutzt wird. Für die Reinigung der Oberfläche wird die Energiedichte durch die Veränderung der Fokusslage beeinflusst. Damit wird ein Prozess dargestellt, mit dem es

ermöglicht wird, eine optimierte Laserreinigung sowie eine zerstörungsfreie Prüfung der Trennmittel durchzuführen.

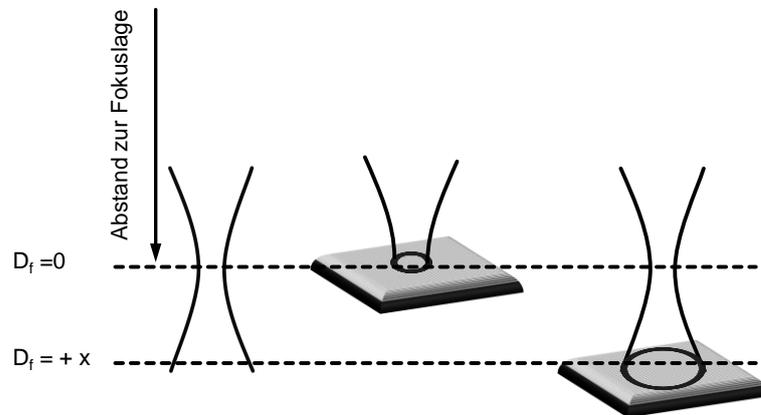


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Fokusslage auf die bestrahlte Fläche.

### 7.2.2 Bestimmung der Laserabtragsbreite und -tiefe

Um eine gleichmäßige Bearbeitung der Oberfläche zu gewährleisten, ist es nötig, die Bahnbreite einer Laserbearbeitung zu messen. Zur Messung wird eine Linie bei 30 kHz und einer mittleren Leistung von 2,8 Watt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v_s = 500$  mm/s abgefahren. Die Abtragsbreiten werden mittels Lichtmikroskopie an 5 unterschiedlichen Positionen bestimmt. Um die Abtragsbreite und die -tiefe mittels der Lichtmikroskopie bzw. der Profilometrie bestimmen zu können, ist eine glatte Oberfläche und eine ausgeprägte Harzdeckschicht nötig. Aus diesem Grund werden die Versuche an Proben durchgeführt, die nach Beschreibung in Kapitel 4.1 in einem zweistufigen Härtingsprozess auf einer Druckplatte mit zusätzlichen Reinharzschichten hergestellt werden.

Mit Erhöhung der Defokussierung nimmt die Abtragsbreite in Abbildung 7.11 zu.

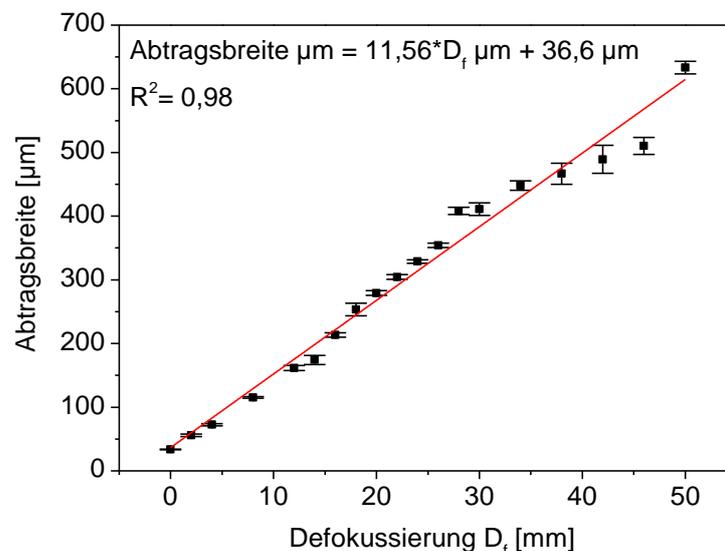


Abbildung 7.11: Mikroskopisch bestimmte Abtragsbreite in Abhängigkeit des Fokusabstands.

Aus den gemessenen Abtragsbreiten werden mit einer linearen Anpassungsfunktion die Steigung und der Ordinatenabschnitt berechnet. Mit Hilfe der linearen Funktion der Abtragsbreite  $\mu\text{m} = 11,56 \cdot D_f \mu\text{m} + 36,2 \mu\text{m}$  werden idealisierte Abtragsbreiten berechnet. Mit Hilfe der bestimmten Abtragsbreiten in Abhängigkeit von der Defokussierung wird für die vollflächige Bearbeitung ein Abstand zweier Laserbahnen zu 50 % Überlappung definiert. Der Tabelle 0.26 sind die verwendeten Abstände zweier Laserbahnen zu entnehmen. Damit entsteht ein Intensitätsprofil für jede Defokussierung, wie es in Abbildung 7.12 schematisch dargestellt ist.

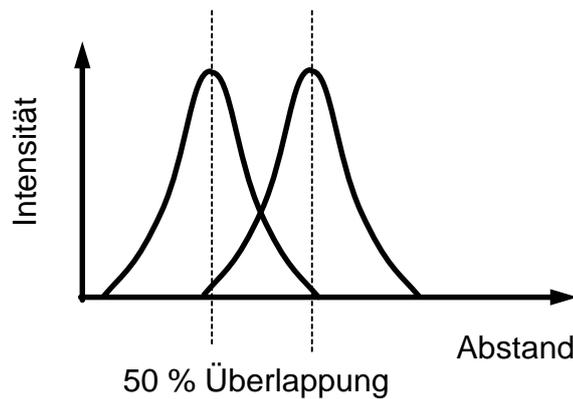


Abbildung 7.12: Schematisches Intensitätsprofil zweier benachbarter Laserbahnen.

Mit dem Profilometer DektakXT wird die Abtragstiefe durch die Laserbearbeitung bestimmt. Die Messung der Tiefe wird an drei unterschiedlichen Stellen wiederholt. Da das Profilometer bei den betrachteten CFK-Materialien nur bis in den einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich genau die Abtragstiefe bestimmen kann, wird neben einer einfachen Bearbeitung auch eine fünf- und zehnfache Bearbeitung untersucht. Die Abtragstiefe in Abbildung 7.13 (links) verhält sich linear zu der Anzahl der Bearbeitungen.

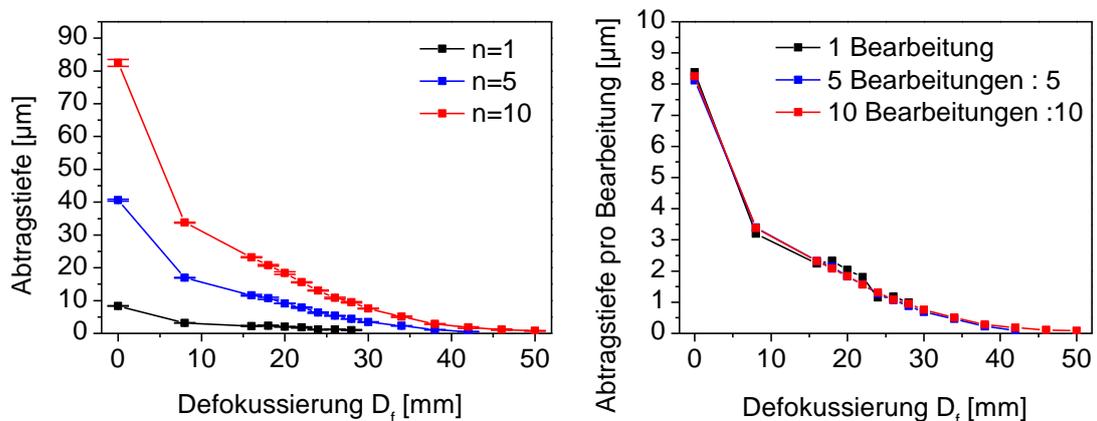


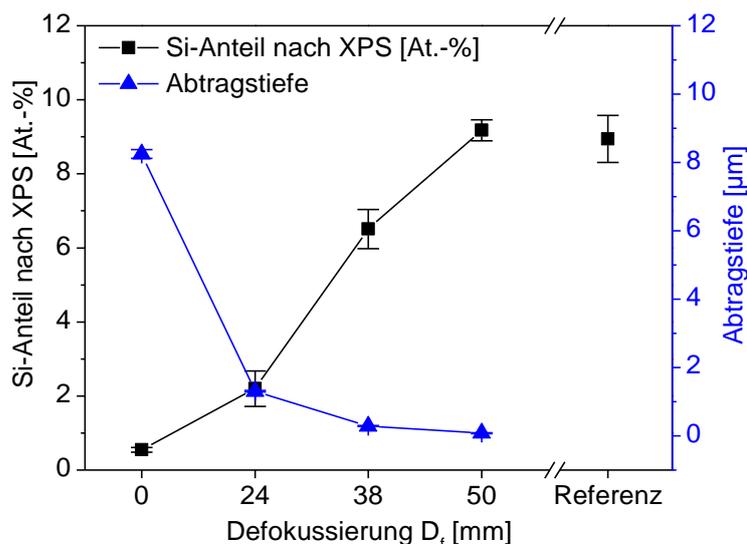
Abbildung 7.13: Bestimmung der Abtragstiefe (links) und der Abtragstiefe (rechts) pro Bearbeitung in Abhängigkeit der Defokussierung des Laserstrahls für eine einfache, fünffache und zehnfache Bearbeitung.

Dadurch kann bei hohen Defokussierungen die Abtragstiefe der einfachen Bearbeitung aus den Werten der fünffachen und zehnfachen Bearbeitung abgeschätzt werden, indem durch die Anzahl der Bearbeitungen dividiert wird. In Abbildung 7.13 (rechts) ist die Auftragung der Abtragstiefe pro Bearbeitung dargestellt. Für eine Defokussierung von 24 mm ergibt sich beispielsweise ein Abtrag von 1,2- 1,3  $\mu\text{m}$ , während bei einer Defokussierung von 50 mm nur noch ein Abtrag von  $780 \text{ nm} : 10 = 78 \text{ nm}$  stattfindet.

### 7.2.3 Bestimmung der Siloxan-Reinigungsleistung

Mit den bekannten Bahnbreiten aus dem vorherigen Kapitel 7.2.2 wird die Oberfläche nach dem Abzug des Abreißgewebes SRB behandelt. Mit Hilfe von XPS-Untersuchungen wird an 3 unterschiedlichen Positionen auf der Probe die Menge des Siloxanrückstands anhand der gemessenen Si At.-% Anteile nach der Laserbehandlung bestimmt.

In Abbildung 7.14 wird für die nichtbehandelte Referenz 8,9 At.-% Si gemessen. Bei einer Laserbearbeitung mit einer Defokussierung von 50 mm konnte noch keine Beeinflussung der gemessenen Si-Anteile an der Oberfläche festgestellt werden.



**Abbildung 7.14:** Bestimmung der Si-Anteile in At.-% anhand von XPS-Messungen und der Abtragstiefe nach einer Laserbehandlung in Abhängigkeit der Defokussierung.

Die zuvor berechnete Abtragstiefe bei  $D_f = 50 \text{ mm}$  beträgt 78 nm. Aus den Untersuchungen in Kapitel 7.1 ist bereits bekannt, dass die Schichtdicke einer kritischen Siloxantrennmittelkontamination von ca. 2,8 At.-% Si ungefähr 1,2 nm beträgt. Somit müsste bei der Bearbeitung mit  $D_f = 50 \text{ mm}$  bei einer Abtragstiefe von 78 nm bereits eine deutliche Erniedrigung des Siloxangehalts zu verzeichnen sein. Die Diskrepanz kann mutmaßlich auf die unterschiedlichen Oberflächenmorphologien zurückgeführt werden. Während die Bestimmung der Abtragstiefe an glatten Oberflächen erfolgte, findet die Laserreinigung an einer strukturierten Oberfläche statt. Die strukturierte Oberfläche nach Abzug des Trenngewebes SRB führt zu

Rillen an der Oberfläche. Durch diese Rillen könnte es möglich sein, dass im Bereich der Flanken der Rillen Bereiche entstehen, die zu einer Abschirmung des Laserstrahls führen. Diese Rillen sind in Abbildung 7.15 in den REM-Aufnahmen bei  $D_f$  von 24 mm zu erkennen.

Mit einer weiteren Abnahme der Defokussierung und zunehmender Energiedichte wird der Si At.-% Anteil verringert, bis in Fokusslage nur noch 0,6 At.-% Si gemessen werden.

Aus den REM-Bildern in Abbildung 7.15 wird ersichtlich, dass durch die Laserbearbeitung mit  $D_f$  von 0 mm die Fasern bereits teilweise freigelegt sind. Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass sich noch Siloxantrennmittel auf der Oberfläche befinden. Der gemessene Si-Anteil könnte beispielsweise von dem Schlichtematerial der Fasern stammen oder während der Laserbearbeitung auf die Oberfläche zurückgefallenes Siliziumdioxid sein. Eine Unterscheidung von Siloxan und Siliziumdioxid ist mittels XPS bei diesem niedrigen Gehalt nicht mehr möglich.

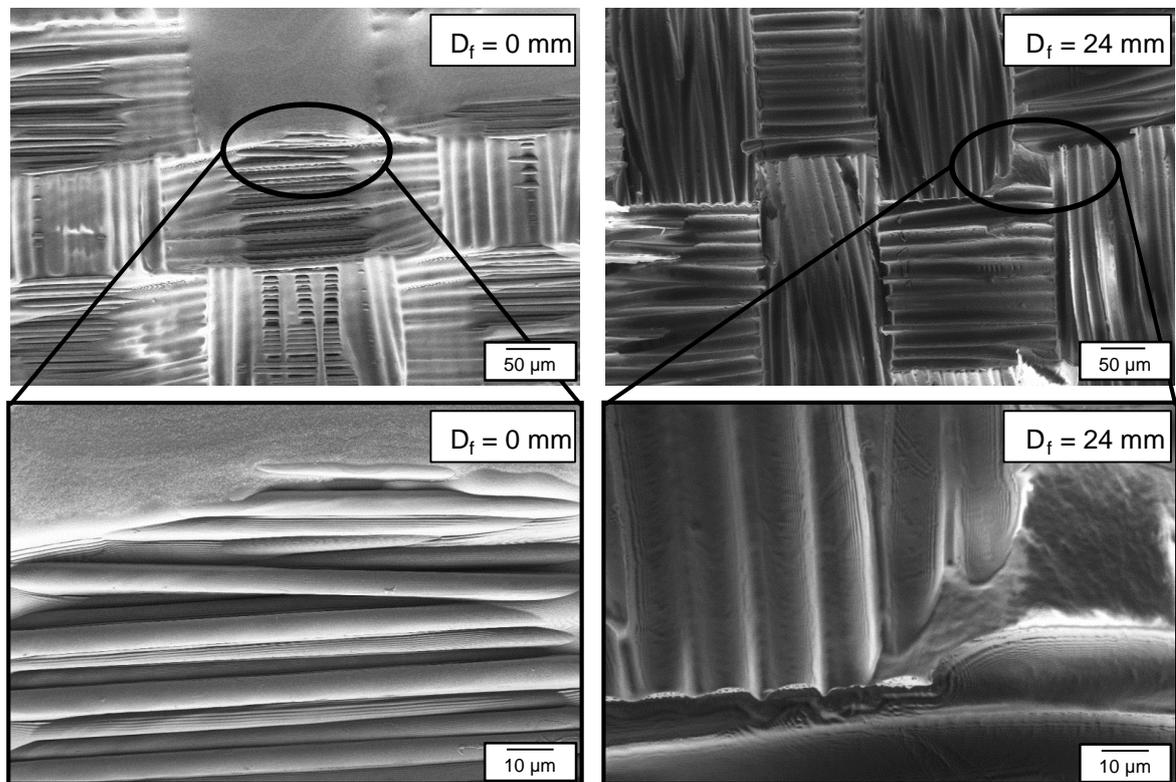
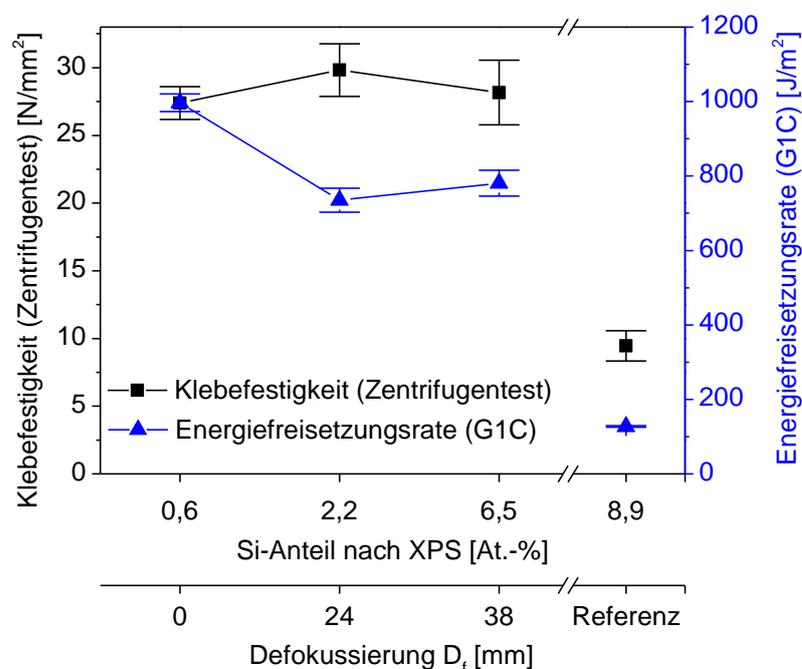


Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen einer lasergereinigten Oberfläche in Fokusslage  $D_f = 0$  mm und mit einer Defokussierung von  $D_f = 24$  mm.

#### 7.2.4 Bestimmung der mechanischen Klebefestigkeit

Um zu prüfen, ab welchem Si-At.-% Anteil an der Oberfläche von einer negativen Auswirkung auf die Klebefestigkeit ausgegangen werden kann, wird nachfolgend die Klebefestigkeit bestimmt. Zur Bestimmung werden der Zentrifugaltest und die Mode-1-Bruchzähigkeit untersucht. Dabei wird die Fokusslage von 50 mm nicht weiter untersucht, da hier keine signifikante Beeinflussung des Si-Gehalts an der Oberfläche erreicht wird.

Nach Abbildung 7.16 zeigt sich mit beiden Testverfahren eine tendenzielle Abnahme der Klebefestigkeit mit zunehmender Defokussierung. Eine besonders starke Abnahme der Klebefestigkeit wird ab 6,5 Si At.-% Anteilen beobachtet. Hier fällt beispielsweise die Mode-1-Bruchzähigkeit von  $781 \text{ J/m}^2$  auf  $127 \text{ J/m}^2$  ab. Dies entspricht einer Abnahme um den Faktor 6 und ist auf den hohen Siloxan-Anteil auf der Oberfläche zurückzuführen.



**Abbildung 7.16:** Zugfestigkeit, bestimmt mit dem Zentrifugal-Test und der Mode-1-Bruchzähigkeit, bestimmt mit dem DCB-Test an laservorbehandelten CFK-Oberflächen mit unterschiedlichen Defokussierungen  $D_f$ . Die Proben für den G1C-Test werden im geklebten Zustand für 1000 h bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und 85 % rF konditioniert.

Darüber hinaus wird eine deutliche Zunahme der Mode-1-Bruchzähigkeit von  $735 \text{ J/m}^2$  bei 2,2 Si At.-% auf  $997 \text{ J/m}^2$  bei 0,6 Si At.-% gemessen. Diese Zunahme um 26,2 % kann mit den dazugehörigen Bruchbildern in Abbildung 7.17 erklärt werden. Für die Interpretation der Bruchbilder ist nur der gekennzeichnete Auswertebereich von Interesse, da nur innerhalb dieses Bereiches der G1C-Wert ermittelt wird.

Die laserbehandelten Oberflächen weisen überwiegend ein kohäsives Versagen mit teilweisen Delaminationen im Randbereich der Probe auf. Bei einer Defokussierung von  $D_f = 0 \text{ mm}$  ist ein rein kohäsives Versagen zu beobachten ohne Delaminationen. Bei diesem Bruchbild wird der höchste G1C-Wert gemessen.

Mit einer Defokussierung auf 24 bzw. 38 mm sind zusätzlich Delaminationen beginnend von den Rändern der Proben zu erkennen. Dies geschieht vorzugsweise bei feucht gelagerten Proben. Dabei kommt es zum Versagen der Anbindung der C-Faser mit der Matrix. Dies wird im Bruchbild durch schwarze Bereiche sichtbar. Es handelt sich dabei um C-Fasern, die von einem Fügepartner aus dem Laminat gerissen werden und sich nun auf der Oberfläche des an-

deren befinden. Da die Energiefreisetzungsrates des Laminats wesentlich geringer ist als die des Klebstoffs, ist der erhaltene G1C-Wert für diese Proben verringert.

Ohne eine Laservorbehandlung zeigt sich ein rein adhäsives Versagen. Der Klebstoff löst sich komplett von einem Fügepartner ab. Bei diesen Proben ist durch das Vorhandensein einer zu großen Menge an Trennmittelrückständen keine Anbindung der Oberflächen möglich und es kommt zum Versagen bei geringer Last.

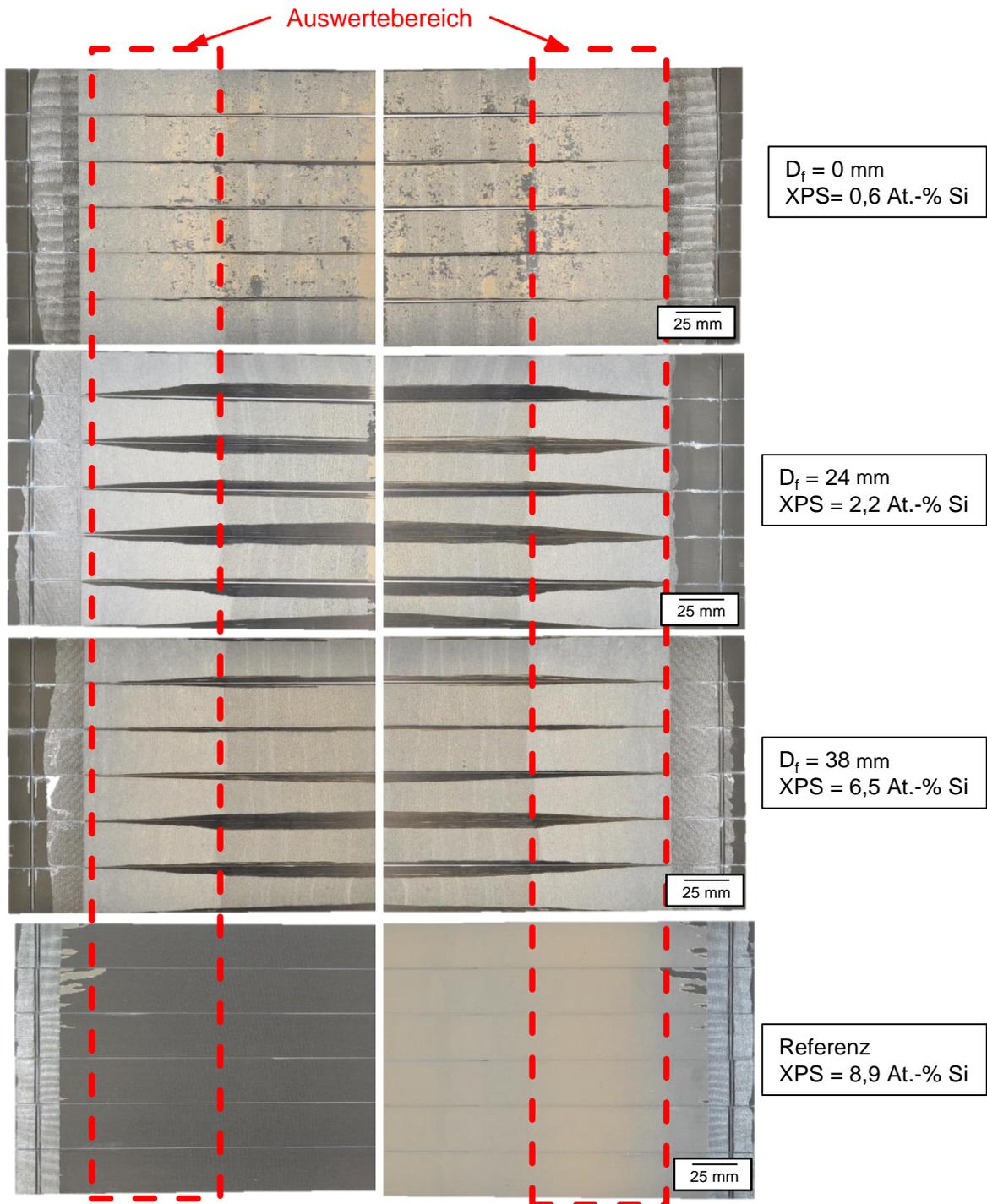
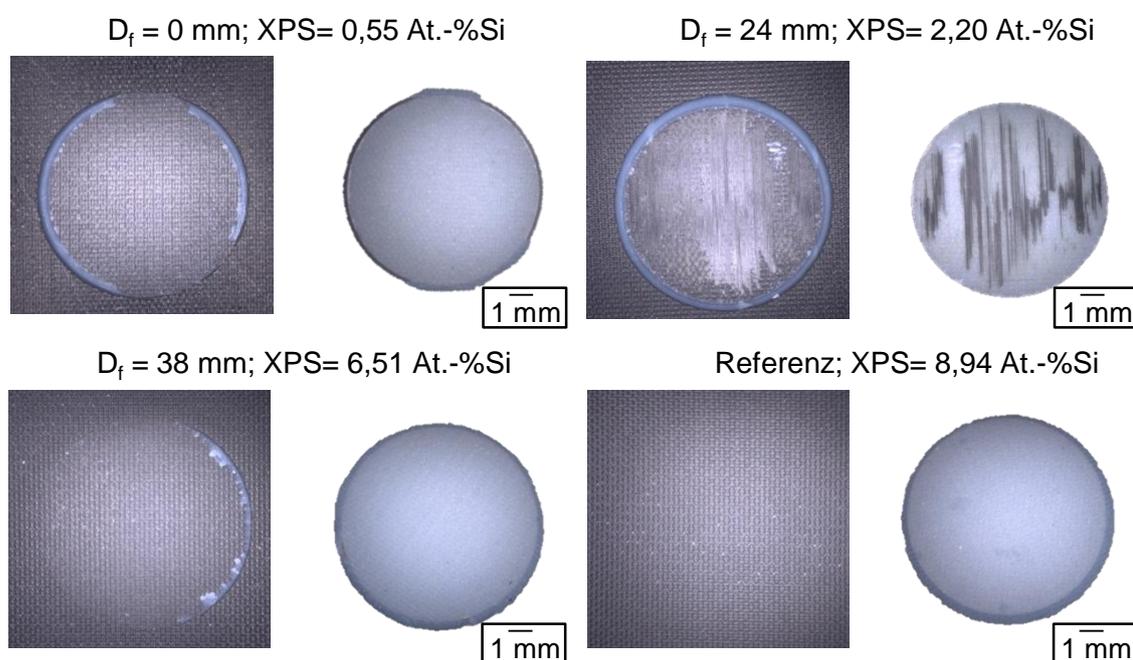


Abbildung 7.17: Bruchbild der Fügepartner (jeweils links und rechts) der G1C-Proben ohne und mit einer Laserbehandlung in unterschiedlichen Fokuslagen.

Das Versagensbild der Proben des Zentrifugen-Tests besteht aus der Stempelseite und der CFK-Prüfseite in Abbildung 7.18. Die laserbehandelten CFK-Oberflächen zeigen ein kohäsives Versagensbild. Der Riss erfolgt kohäsiv im Klebespalt, wodurch Klebstoffreste auf der CFK-Oberfläche sowie dem Stempel verbleiben. Bei einer Defokussierung von  $D_f = 24$  mm wird teilweise ein first ply failure (dt. Versagen der ersten Faserlage) erzeugt. Da dieses Versagensbild von einer sehr guten Klebung gekennzeichnet ist, wird für diese Probe auch die höchste Klebefestigkeit gemessen. Allerdings unterscheidet sich die gemessene Klebefestigkeit nicht signifikant von den anderen laserbehandelten Oberflächen.

Die unbehandelte Probe zeigt ein rein adhäsives Versagensbild. Auf der CFK-Oberfläche sind keine Klebstoffrückstände vorhanden. Dies ist auf die schlechte Anbindung des Stempels auf der CFK-Oberfläche aufgrund des hohen Anteils an Trennmitteln zurückzuführen.



**Abbildung 7.18:** Bruchbilder für Proben aus dem Zentrifugen-Test auf der CFK-Oberfläche und der Stempeloberfläche ohne und mit einer Laserbehandlung in unterschiedlichen Fokuslagen.

Die mechanischen Tests haben gezeigt, dass bei der verwendeten Materialkombination mit der hier betrachteten Laservorbehandlung eine signifikante Reduktion der Klebefestigkeit ab 6,5 At.-% Si-Anteile an der Oberfläche stattfindet. Veröffentlichungen von anderen Autoren für CFK-Klebungen zeigen einen niedrigeren tolerierbaren Si-Anteil an der Oberfläche von 2,0 bzw. 2,5 At.-%-Si [7, 62]. Die in dieser Arbeit untersuchte Materialkombination mit einer Laservorbehandlung scheint eine Silikon tolerantere Klebung zu sein.

Tendenziell wird mit dem Zentrifugen-Test wie auch mit der Bestimmung der Energiefreisetzungsrate der Verlust der Anbindung deutlich. Frühere Untersuchungen zeigten, dass die Feuchtevorkonditionierung einen erheblichen Einfluss auf die Klebefestigkeit besitzt [77].

Dies kann mit dem Zentrifugen-Test, zumindest bei erhöhten Temperaturen, nicht durchgeführt werden, da die Proben aus dem Zentrifugen-Test aufgrund der Materialunterschiede von CFK-Oberfläche und Aluminium-Stempel unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen. Dies könnte bei einer Konditionierung bereits zu einem negativen Einfluss auf die Klebefestigkeit führen. Hier besteht aktuell noch Forschungsbedarf, damit der Zentrifugen-Test, um eine Konditionierungsphase bei erhöhten Temperaturen erweitert werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit der Laservorbehandlung eine Reinigung der CFK-Oberfläche von Siloxanrückständen durchzuführen. Durch eine Variation der Defokussierung kann die bearbeitete Fläche signifikant erhöht werden. Dadurch ist es möglich, in der Zukunft leistungsstärkere Laserquellen zu verwenden um die Bearbeitungsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen.

### 7.3 Laserdesorption und Kopplung mit einem GC-IMS-Analysator

Zunächst werden die IMS-Driftzeiten der unterschiedlichen Siloxansubstanzen bestimmt. Dazu wird ein Prüfgas mit den in Tabelle 7.1 zusammengefassten Siloxansubstanzen erzeugt.

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Bestandteile des Prüfgases zur Bestimmung der IMS-Driftzeiten.

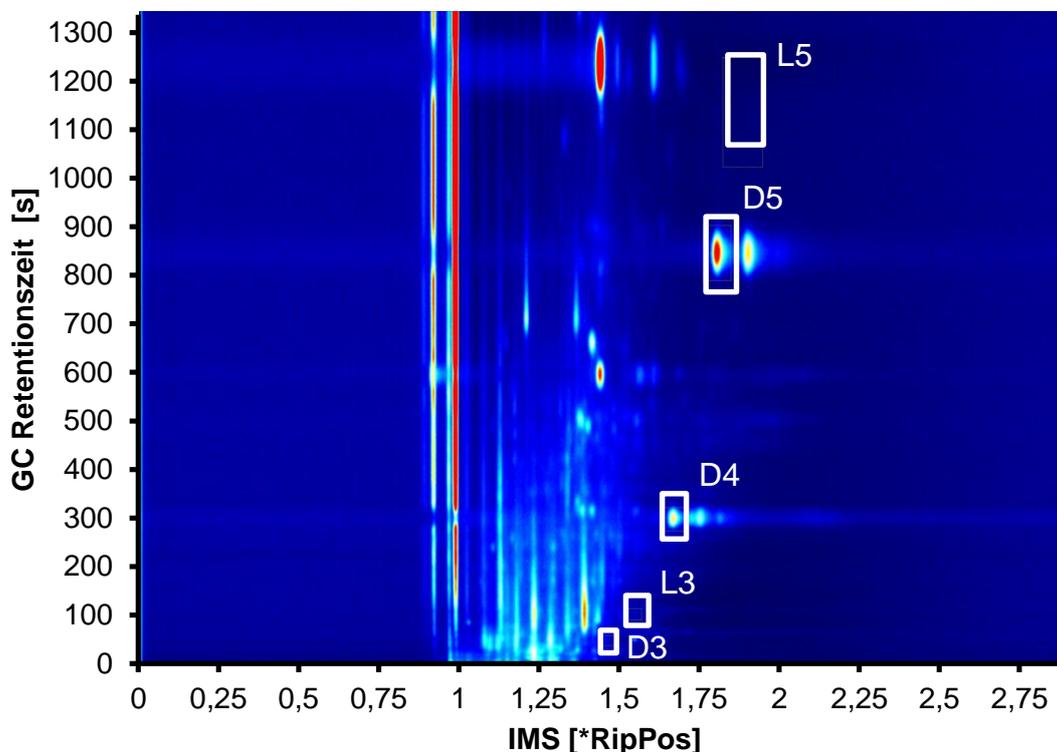
Bezeichnung	Abkürzung	IMS-Driftzeiten [Dt/RIPrel]
Hexamethylcyclotrisiloxan	D3	1,47
Octamethyltrisiloxan	L3	1,55
Octamethylcyclotetrasiloxan	D4	1,67
Decamethylcyclopentasiloxan	D5	1,82
Dodecamethylpentasiloxan	L5	1,88

Zur Bestimmung der Signale, die bei der Interaktion von Laser mit Siloxan entstehen, wird das Trennmittel Marbocote TRE 45 ECO in einer Aluschale eingeeengt. Die auf dem Aluminiumuntergrund zurückbleibende Siloxan Schichtdicke wird mittels mikroskopischer Schliffaufnahmen zu 34  $\mu\text{m}$  bestimmt.

Auf diesen Oberflächen wird zunächst der Einfluss des Pumpdiodenstroms untersucht. Dazu werden die Scangeschwindigkeit des Lasers auf 500 mm/s und der Bahnabstand auf 0,018 mm eingestellt, was sowohl in x und y Richtung einen Pulsüberlapp von ca. 50 % erzeugt. Die bearbeitete Fläche wird auf 8x8 mm<sup>2</sup> begrenzt bei einer Repetitionsrate von 30 kHz.

Die bei der Laserbearbeitung desorbierten Gase werden in Abbildung 7.19 als zyklische Siloxane identifiziert. Dieses Ergebnis deckt sich mit Literaturergebnissen aus Pyrolyseuntersuchungen, bei denen der Anteil der entstehenden gasförmigen Produkte einen zu 99,5 % zyklischen Anteil besitzt [184]. Es werden weitere Signale gemessen, welche keiner der in Tabelle

7.1 angegebenen Siloxanverbindungen zugeordnet werden konnten. Diese Signale werden nicht identifiziert und auch nicht für eine Auswertung herangezogen.



**Abbildung 7.19:** Auswertung der GC-IMS Spektren in topografischer Darstellung mit den charakteristischen Positionen der Siloxane für die Laserbearbeitung mit 30 kHz und 3,0 Watt (Rip-Pos = Reaktant-Ionen-Peak Position [185]).

Durch Erhöhung der Laserenergie verändern sich die Anteile des zyklischen Siloxan. Während bei geringen Leistungen in Abbildung 7.20 hauptsächlich D3 und D4 (siehe Bezeichnung in Tabelle 7.1) erzeugt werden, wird bei einer hohen Leistung überwiegend D4 und D5 detektiert. Bei einer Leistung von 1,6 und 2,0 Watt werden die geringsten Intensitäten gemessen. Dieser Effekt ist nicht erklärbar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass unterschiedliche Heizraten und unterschiedliche Temperaturen Einfluss auf die entstehenden Anteile der zyklischen Siloxanmoleküle haben. So wird von Radhakrishnan in Pyrolyseuntersuchungen gezeigt, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur der gemessene Anteil von kurzkettigen zyklischen Siloxanmolekülen zunimmt [184]. Dementsprechend sollten bei hohen Laserleistungen bevorzugt kurzkettige Moleküle detektiert werden.

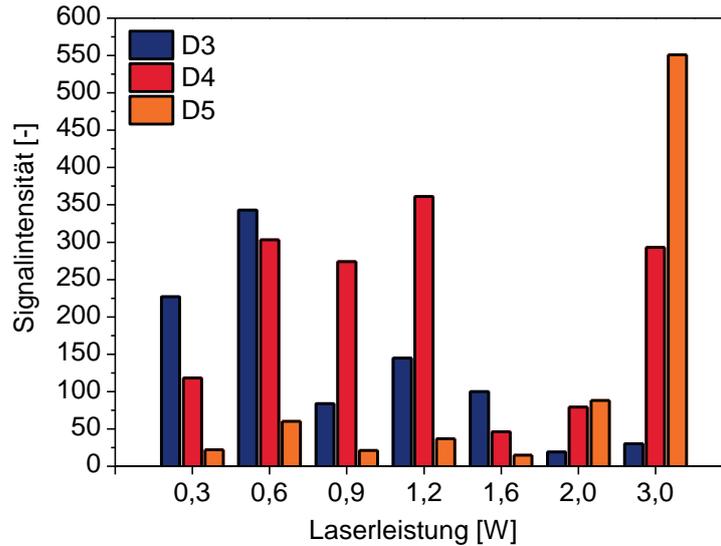


Abbildung 7.20: IMS-Intensitäten von zyklischen Siloxan Molekülen D 3-5 in Abhängigkeit der Laserenergie bei konstanter Repetitionsrate  $f_r = 30$  kHz, Scangeschwindigkeit  $v_s = 500$  mm/s und Bahnabstand  $w = 18$   $\mu$ m.

Während der Bearbeitung ist visuell insbesondere bei einer Laserleistung von 3 W zu erkennen, dass der Laserstrahl nicht mehr vollständig die Oberfläche erreicht. Abbildung 7.21 zeigt schematisch die Beobachtung.

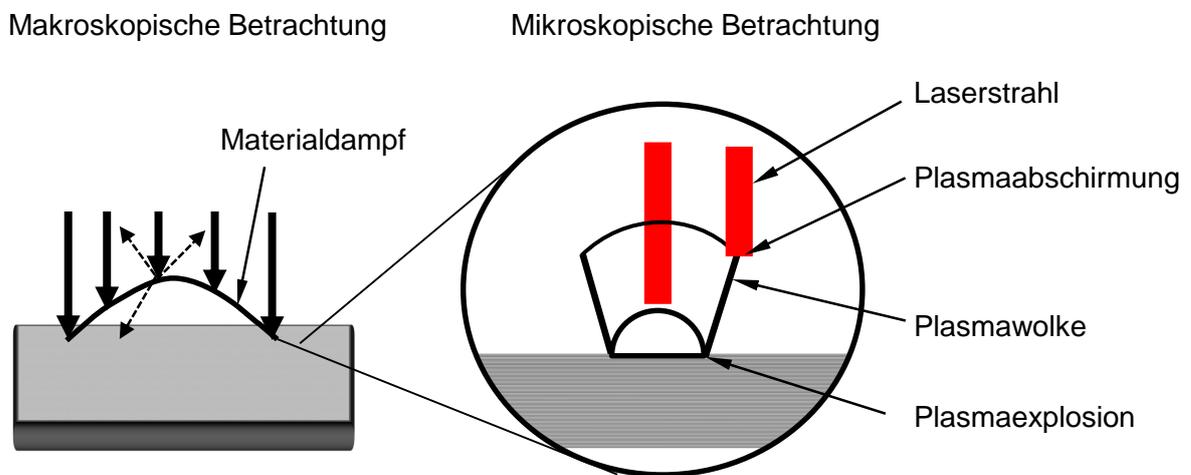
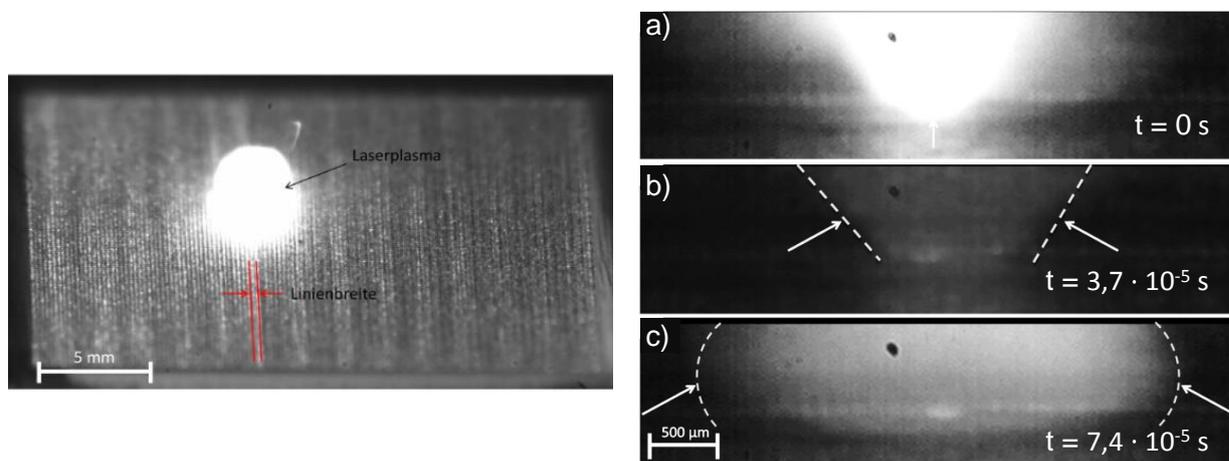


Abbildung 7.21: Schematische Darstellung der Ausbildung eines Materialdampfes über der Oberfläche der laserbehandelten CFK-Oberfläche.

Makroskopisch betrachtet, entsteht durch die Bearbeitung über der Oberfläche eine Materialdampf- wolke, von der der Laserstrahl zum Teil absorbiert und reflektiert wird. Somit ist es möglich, dass nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Energie zur Desorption an der Oberfläche zur Verfügung steht. Dies würde erklären, dass bei einer hohen Leistung eher langkettige Moleküle entstehen, da die Laserstrahlung bei dem Passieren der Materialdampf- wolke einen Großteil ihrer Energie verliert.

Neben der Entstehung des Materialdampfs wird ebenfalls eine Plasmaexplosion an der Oberfläche beobachtet. Dies ist schematisch in Abbildung 7.21 dargestellt. Die Entstehung eines Plasmas an der Oberfläche mit einem im Nanosekundenbereich gepulsten Laser ist bekannt und wird von Kurtovic auf einer Titanoberfläche mit einer High Speed Kamera beobachtet (siehe Abbildung 7.22) [186].



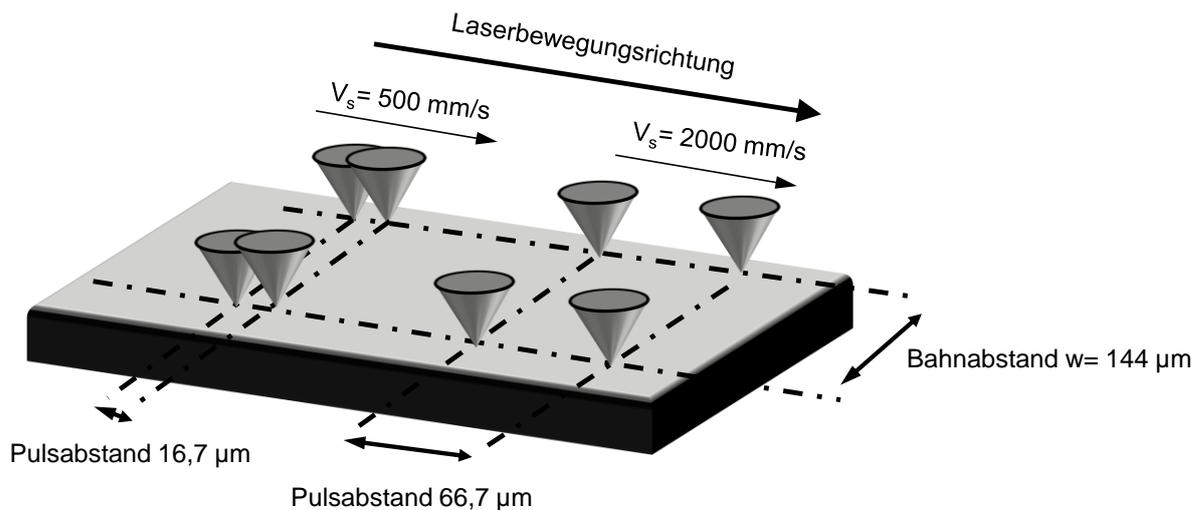
**Abbildung 7.22:** High Speed Kameraaufnahme einer Plasmaexplosion an der Oberfläche bei der Laserstrahlbearbeitung einer Titan-Oberfläche mit einem Nanosekunden gepulsten 1064 nm Laser [186]. Links befindet sich eine Übersichtsaufnahme, während rechts von a) bis c) drei Bildsequenzen einer Nahaufnahme dargestellt sind.

Die Aufnahmen von Kurtovic werden mit einer Aufnahmerate von 27000 1/s aufgenommen, was einer Belichtungszeit pro Bild von  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  entspricht. Kurtovic zeigt, dass sich nach dem Erzeugen des Plasmas eine 3 mm breite Plasmawolke ausbildet, obwohl der Laserspotdurchmesser nur ca. 0,1 mm betrug. Die Aufnahme der ausgebreiteten Plasmawolke entstand zwei Bilder nach der Entstehung der Plasmaexplosion. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wolke mindestens für  $2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  besteht.

Ausgehend von der Überlegung, dass eine Plasmaexplosion und die danach entstehende Plasmawolke für mindestens  $7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  besteht und deren räumliche Ausbreitung größer als der Laserspotdurchmesser ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine Interaktion zweier aufeinanderfolgender Laserpulse erfolgt (vgl. Abbildung 7.22 a-c). In den Versuchen wird bisher eine Pulswiederholrate von 30 kHz verwendet. Bei dieser Pulsrate beträgt der zeitliche Abstand zweier Pulse ca.  $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ . Somit wäre es denkbar, dass der erste Puls dazu führt, dass die Oberfläche des CFK-Materials zunächst durch die Plasmaexplosion abgesprengt wird und die darauffolgenden Pulse mit den abgesprengten Partikeln interagieren. Dies führt zu einer vollständigen Zersetzung oder Ionisierung der Moleküle.

Um zu untersuchen, ob die Interaktion der Laserpulse mit der entstehenden Plasmawolke einen negativen Einfluss auf die detektierten Signale hat, wird nachfolgend der Abstand zweier Pulse in Laserbewegungsrichtung vergrößert. Dazu wird die Scangeschwindigkeit von

500 mm/s auf 2000 mm/s bei konstantem Abstand zweier Laserbahnen von  $144 \mu\text{m}$  und einer konstanten Pulsrate von 30 kHz erhöht. In Abbildung 7.23 ist der Einfluss des Pulsabstands in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit  $v_s$  sowie des Linienabstands dargestellt. Mit der Erhöhung der Scangeschwindigkeit  $v_s$  nehmen die Abstände zweier Pulse zu. Während bei 500 mm/s zwei aufeinanderfolgende Laserpulse eine Überlappung (Abstände der Mittelpunkte) von ca. 45 % besitzen, ist bei 2000 mm/s keine Überlappung mehr vorhanden. Dadurch sinkt die durch Laserpulse bearbeitete Fläche in Bezug auf die Gesamtfläche von ca. 44,7 % auf 11,2 %.



**Abbildung 7.23:** Schematische Darstellung der Abstände der entstehenden Plasmawolken in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit  $v_s$  und des Bahnabstands  $w$ .

Abbildung 7.24 zeigt, dass die detektierten Moleküle D3 und D4 eine wesentlich höhere Intensität bei einer Lasergeschwindigkeit von 2000 mm/s gegenüber 500 mm/s aufweisen.

Obwohl die bearbeitete Fläche niedriger ist, sind die gemessenen Intensitäten höher. Daraus lässt sich ableiten, dass die Interaktion aufeinanderfolgender Laserpulse mit dem entstehenden Plasma oder Materialdampf negative Auswirkungen auf den Desorptionsvorgang der Moleküle D3 und D4 besitzt. Die Pulsüberlappung in Scanrichtung kann anlagenbedingt aufgrund der beschränkten Scangeschwindigkeit nicht weiter erhöht werden. Um dennoch den Abstand zwischen den Pulsen weiter zu erhöhen, wird die Puls-Repetitionsrate erniedrigt.

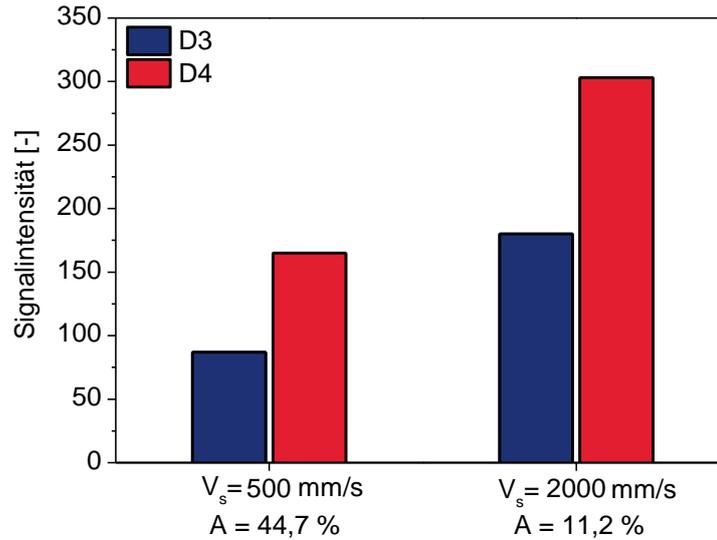


Abbildung 7.24: Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei unterschiedlichen Lasergeschwindigkeiten  $v_s$  und Flächenüberdeckungen A. Bei konstanter Repetitionsrate  $f_r = 30 \text{ kHz}$ , Leistung  $P 2,8 \text{ W}$  und Bahnabstand  $w = 144 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 7.25 ist erkennbar, dass die gemessenen Intensitäten bei 11,4 kHz maximal werden. Dies bedeutet, dass sich eine weitere Erhöhung des Abstands zweier Pulse positiv auf die entstehenden Moleküle D3 und D4 auswirkt. Bei 7,6 kHz hat sich die Leistung auf 0,2 W erniedrigt.

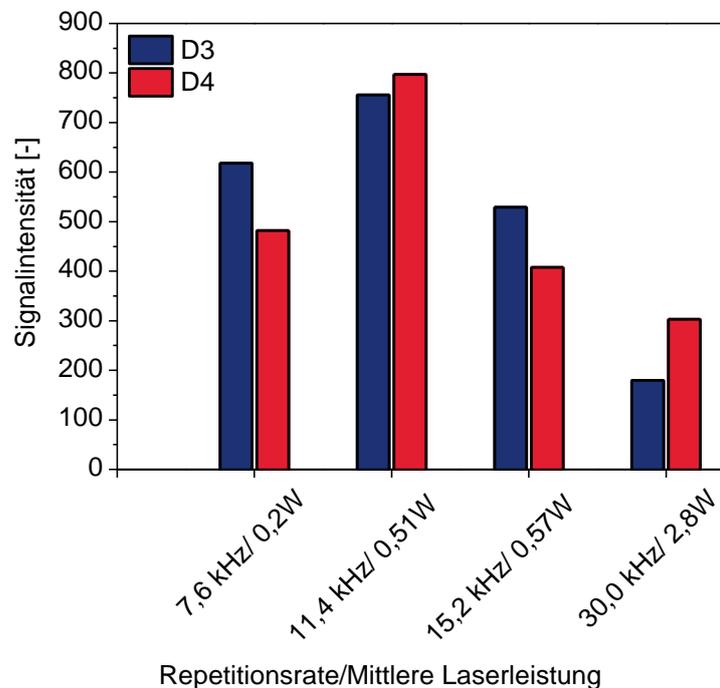
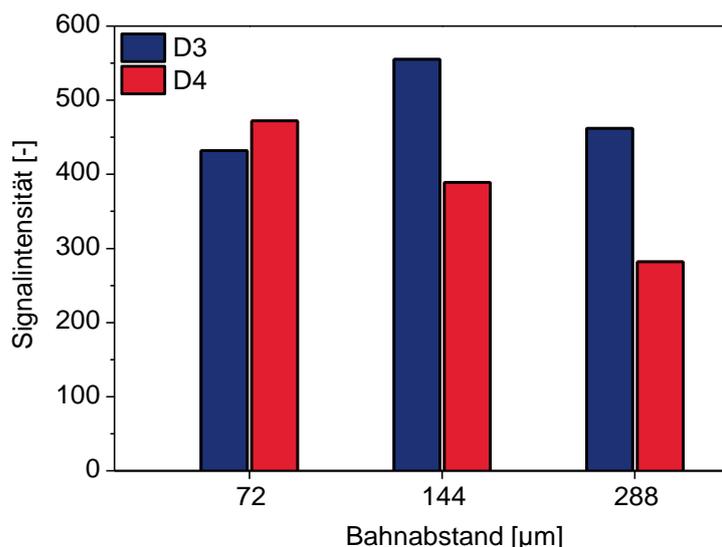


Abbildung 7.25: Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei Variation der Laser Repetitionsrate. Bei konstantem Bahnabstand  $w = 144 \mu\text{m}$  und Scangeschwindigkeit  $v_s = 2000 \text{ mm/s}$ .

Trotz der geringeren Leistung ist auch hier noch im Vergleich zu 30 kHz eine hohe Signalintensität messbar. Die Untersuchung zeigt, dass mit einer verringerten Anzahl von Pulsen und damit erhöhtem Abstand zwischen zwei Pulsen eine Erhöhung der Intensität der Messsignale von D3 und D4 möglich ist. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Interaktion eines Pulses mit dem entstehenden Plasma oder Materialdampf zu einer geringeren Konzentration der Desorptionsprodukte D3 und D4 führt.

Die nachfolgenden Untersuchungen werden mit einer Repetitionsrate von 15,2 kHz durchgeführt. Unterhalb dieser Repetitionsrate ist aufgrund der technischen Ausführung der Anlage die mittlere Leistung nicht reproduzierbar.

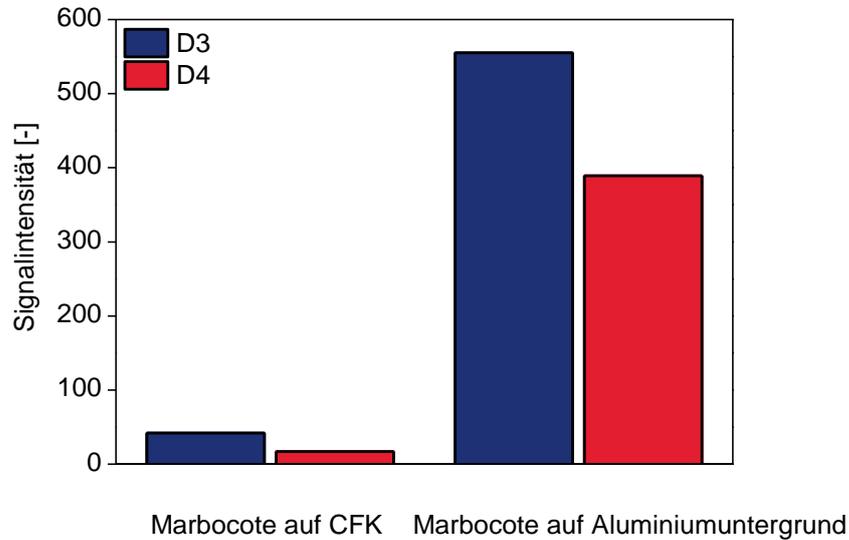
Um analog zu den vorherigen Untersuchungen den Pulsüberlapp in Richtung des Bahnabstands zu optimieren, wird dieser zwischen 72, 144 und 288  $\mu\text{m}$  variiert, was ungefähr dem zwei-, vier- und achtfachen des Spotdurchmessers entspricht. Aus Abbildung 7.26 geht hervor, dass mit dem Linienabstand von 144  $\mu\text{m}$  die höchste Signalintensität für D3 gemessen wird.



**Abbildung 7.26:** Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei Variation des Bahnabstands entsprechend dem 2, 4 und 8-fachem Spotdurchmesser, bei konstanter Repetitionsrate  $f = 15,2$  kHz, Mittlerer Leistung  $P = 0,57$  W und Scangeschwindigkeit  $v_s = 2000$  mm/s.

Mit den optimierten Parametern aus Leistung, Repetitionsrate, Scangeschwindigkeit und Bahnabstand wird nachfolgend eine tauchbeschichtete 8552/IM7-Probe in unverdünntem Marbocote untersucht. Dadurch werden typischerweise ca. 20 At.-% Si-Gehalt aus der XPS-Messung erreicht (vgl. Abbildung 7.29). In Abbildung 7.27 sind die gemessenen Intensitäten an der tauchbeschichteten Probe im Vergleich zu dem Marbocote auf Aluminiumuntergrund dargestellt. Auf der CFK-Oberfläche konnte trotz der hohen Konzentration an Siloxanrückständen und der optimierten Laserparameter kein Siloxan nachgewiesen werden. Die gemess-

senen Intensitäten entsprechen dem Rauschen der Messtechnik bei einem Blindversuch ohne desorbierte Siloxanrückstände.



**Abbildung 7.27:** Vergleich der gemessenen Signalintensität einer tauchbeschichteten CFK-Probe und einem Aluminiumuntergrund mit Trennmittelrückständen. bei konstanter Repetitionsrate  $f = 15,2$  kHz, mittlerer Leistung  $P = 0,57$  W, Bahnabstand  $w = 144$   $\mu\text{m}$  und Scangeschwindigkeit  $v_s = 2000$  mm/s .

Da es trotz der optimierten Laserparameter nicht möglich ist, die Siloxanspuren auf der CFK-Oberfläche nachzuweisen, wird der Messaufbau erweitert.

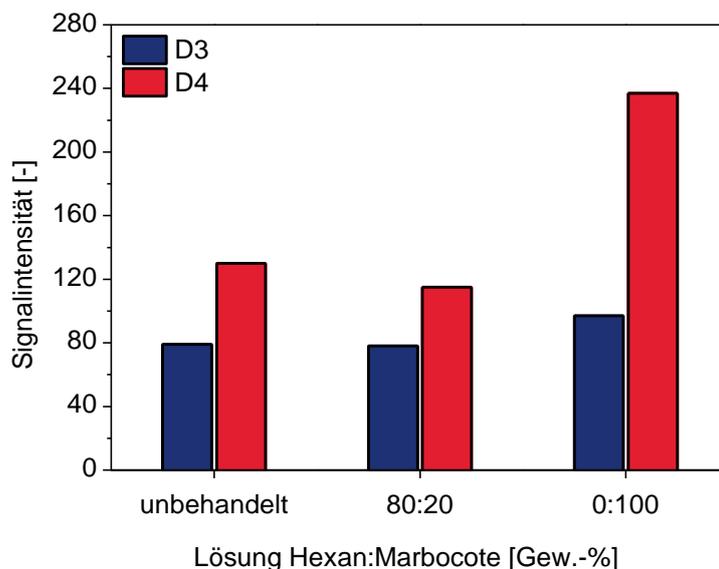
Es wird ein Adsorptions-/Desorptionsröhrchen (280 mg Carbotrap C) am Gasauslass der Glocke angebracht.

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen wird während der Laserbearbeitung die Glocke stetig mit einer Flussrate (gemessen am Ausgang der Glocke) mit Stickstoff von 10 ml/s gespült. Das bei der Laserbearbeitung frei werdende Siloxan wird an dem Adsorptionsmaterial adsorbiert. Somit wird eine Anreicherung von Siloxan ermöglicht. Es werden insgesamt zehn Laserbehandlungen im Abstand von zehn Sekunden durchgeführt. Die Laserbehandlung erfolgt mit den optimierten Parametern bei einer Repetitionsrate  $f$  von 15,2 kHz, mittleren Leistung 0,57 W, Scangeschwindigkeit  $v_s = 2000$  mm/s und einem Bahnabstand  $w$  von 144  $\mu\text{m}$ .

Nach dem Anreichern wird das Adsorptionsröhrchen von der Glocke entfernt und mit der Inertgasspülung über einen geschlossenen Bypass verbunden. Der geschlossene Bypass wird für mindestens 20 Sekunden aufrechterhalten, um eine völlige Spülung mit Inertgas zu gewährleisten. Anschließend wird der Bypass geöffnet und das Adsorptionsröhrchen mittels eines Heizlüfters auf 250 °C erhitzt und 20 Sekunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach beginnt die Messung mit dem GC-IMS.

Die Abbildung 7.28 stellt die Auswertung des Messzyklus mit dem Adsorptionsröhrchen dar. Es konnten nun Siloxansignale zumindest an den tauchbeschichteten Probe in unverdünntem

Marbocote (Hexan:Marbocote 0:100) detektiert werden. Die gemessenen Intensitäten fallen im Vergleich zu den Messungen auf dem Aluminiumuntergrund mit Marbocote niedrig aus (beispielsweise Abbildung 7.27). An der tauchbeschichteten CFK-Probe in unverdünntem Marbocote kann Siloxan tendenziell nachgewiesen werden. Die unbehandelte Probe und die in 20-prozentiger Marbocote-Lösung tauchbeschichteten Proben können nicht voneinander unterschieden werden. Hier fehlt dem Messaufbau die nötige Sensitivität.



**Abbildung 7.28:** Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 an unterschiedlich stark kontaminierten CFK-Proben aus dem Tauchbeschichtungsverfahren.

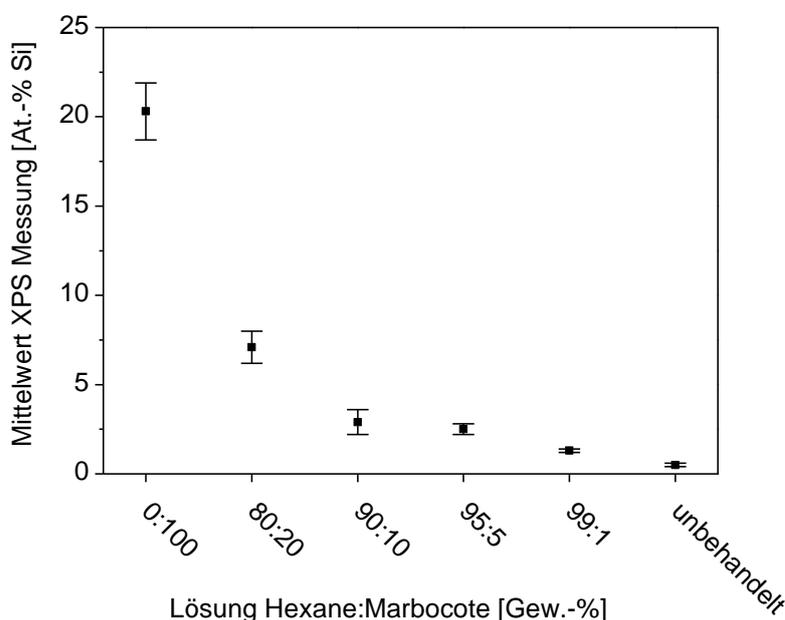
Durch die Verwendung der Adsorptionsröhrchen ist es möglich, hohe Konzentrationen, ähnlich der tauchbeschichteten CFK-Probe in unverdünntem Marbocote, nachzuweisen. Dieses Vorgehen macht es möglich, die Nachweisgrenzen dieser Messmethode zu erhöhen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, mittels Laserenergie Siloxan-Moleküle von einer CFK-Oberfläche zu desorbieren. Dabei hat sich die Interaktion des Lasers mit dem Untergrund als komplex dargestellt. Hauptproblem ist, dass es bei der Interaktion des Lasers mit der Oberfläche zur Bildung von Materialdampf kommt, wodurch nachfolgende Laserpulse teilweise absorbiert werden. Optimierungspotential des Aufbaus liegt in der Verwendung einer Wellenlänge, welche für das Siloxan eine höhere und für das CFK-Harz eine niedrigere Absorption besitzt. Dafür eignen sich die Wellenlängen von 2290 nm, 2370 nm und 2470 nm (siehe theoretische Überlegungen und experimenteller Nachweis in Kapitel 7.1). Ratsam ist ebenso eine Modifizierung des GC-IMS-Analysators. Die Probennahme über das 6-Wege-Ventil besitzt den Nachteil, dass nicht die komplette Gasmenge analysiert wird. Hier wäre es sinnvoll, das komplette Probengas direkt auf die GC-Säule zu leiten. Ebenso könnte durch Verwendung einer Kühlfalle auf ein Adsorptionsröhrchen verzichtet werden. Weiterhin besteht Bedarf in der Automatisierung des Messablaufs. Es sollte eine Kopplung der Laser-

desorption und des GC-IMS-Analysator erfolgen. Mit den dargestellten Verbesserungsvorschlägen besteht ein hohes Potenzial, mit dieser Technik die benötigte Sensitivität zu erreichen. Zudem ergibt sich bei dieser Technik das Potenzial, noch weitere Kontaminationsstoffe wie beispielsweise Hydrauliköl oder Kerosinreste detektieren zu können.

#### 7.4 FTIR-Spektroskopie

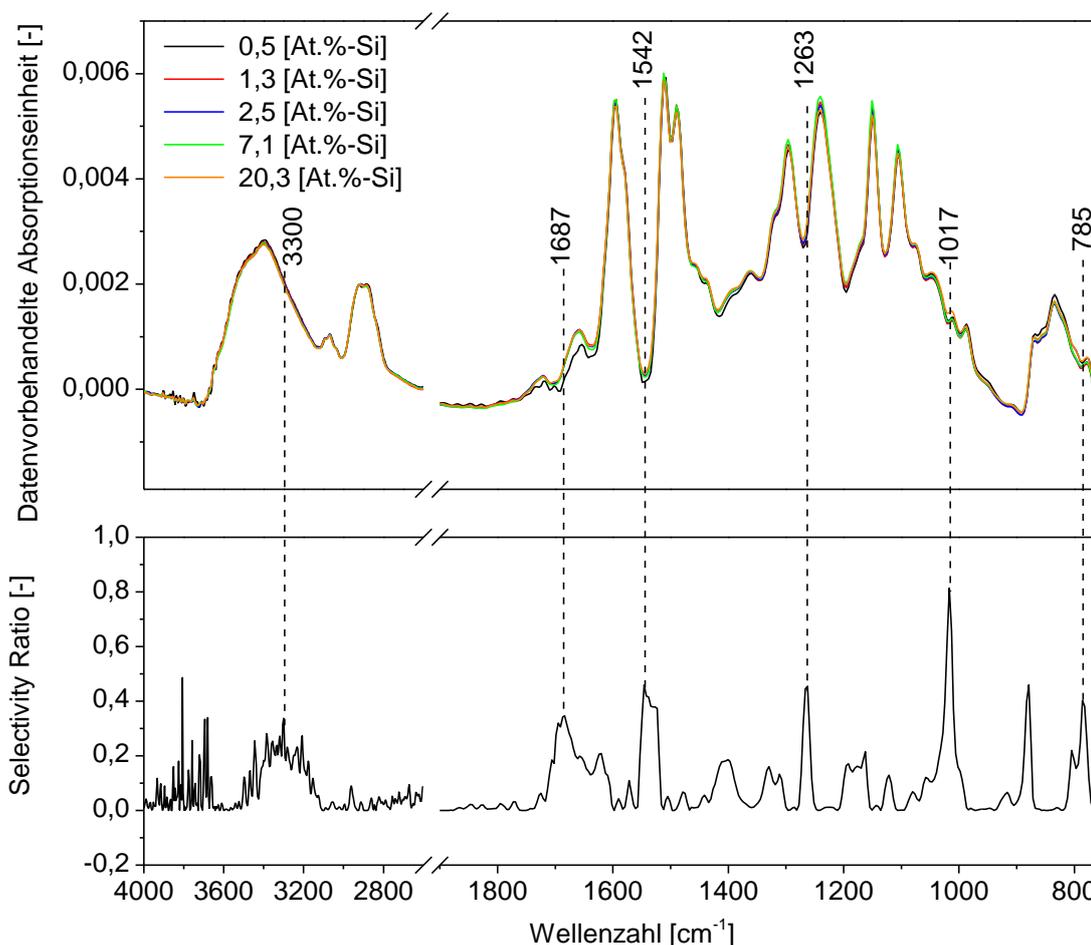
Zur Detektion von Trennmittel mit der FTIR-Spektroskopie werden Spektren an tauchbeschichteten Proben aufgenommen. Um sicherzustellen, dass die Proben eine homogene Verteilung der Trennmittel-Kontamination aufweisen, wird die Homogenität der Proben mittels neun XPS-Messungen an unterschiedlichen Positionen überprüft. Anhand der Auftragung der At.-% Si-Anteile in Abbildung 7.29 ist ersichtlich, dass die Probe aus dem Tauchbeschichtungsverfahren in 90 Gew.-% Hexan und 10 Gew.-% Marbocote eine Standardabweichung besitzt, die Überschneidungen mit der Probe aus 95 Gew.-% Hexan und 5 Gew.-% Marbocote aufweist. Alle anderen Proben besitzen eine ausreichende Homogenität. Auch auf der unbehandelten Probe werden geringe Mengen an Si an der Oberflächenzusammensetzung gemessen. Diese könnten unter Umständen aus Verunreinigungen des Autoklaven stammen. Die mittels XPS gemessenen Werte sind jedoch so gering, dass sie im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens liegen und vernachlässigt werden können.



**Abbildung 7.29:** Ermittlung der Homogenität der Trennmittel kontaminierten CFK-Proben anhand von neun Wiederholungsmessungen je Probe.

In Abbildung 7.30 sind die Mittelwert-FTIR-Spektren dargestellt, aufgenommen an den tauchbeschichteten Proben mit dem jeweiligen Si-Anteil in At.-% der Oberflächenzusammensetzung. Die Einzelspektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 aus Tabelle 0.1 bearbeitet. Generell lassen sich nur wenige Veränderungen erkennen. Die Betrachtung des Selectivity

Ratio der PLS-Regression zeigt an, dass für die Regression hauptsächlich die Banden bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1687\text{ cm}^{-1}$ ,  $1542\text{ cm}^{-1}$ ,  $1263\text{ cm}^{-1}$ ,  $1017\text{ cm}^{-1}$  und  $785\text{ cm}^{-1}$  beitragen.



**Abbildung 7.30: FTIR-Spektren und das Selectivity Ratio für die PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an tauchbeschichteten CFK-Oberflächen.**

Die Ausschläge des Selectivity Ratios bei  $1263\text{ cm}^{-1}$ ,  $1017\text{ cm}^{-1}$  und  $785\text{ cm}^{-1}$  besitzen einen kausal erklärbaren Zusammenhang zu den Veränderungen der FTIR-Spektren. In Abbildung 7.31 ist dieser Bereich vergrößert dargestellt, mit einer Referenzmessung von reinem Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einem Molekulargewicht von  $1250\text{ g/mol}$  und dem Differenzspektrum von (20,3 At.-%) - (0,5 At.-%). Das PDMS besitzt sehr starke Bandenintensitäten bei  $1259\text{ cm}^{-1}$ ,  $1013\text{ cm}^{-1}$  und  $785\text{ cm}^{-1}$ , welche charakteristisch für Siloxanverbindungen sind. Die geringfügigen Unterschiede der Bandenlage können durch die verschiedenen Aufnahme-technologien erklärt werden. Die Referenzsubstanz wird mittels eines ATR-Kristalls gemessen, während die CFK-Oberfläche in diffuser Reflexion aufgenommen wird.

Die Banden bei  $1263\text{ cm}^{-1}$  und  $785\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für  $\text{CH}_3$ -Verbindungen. Während die Bande bei  $1013\text{ cm}^{-1}$  auf Si-O-Si-Verbindungen zurückzuführen ist [181, 187, 188].

Die Bandenlagen bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1687\text{ cm}^{-1}$  und  $1542\text{ cm}^{-1}$  besitzen keinen kausalen Zusammenhang mit der Kontamination. Die Varianz an diesen Bandenlagen kann beispielsweise

durch Rauschen oder einer chemischen Veränderung der Probe, welche nicht durch die Kontamination hervorgerufen wird (beispielsweise Feuchteaufnahme), ausgelöst sein. Die aufgenommenen Spektren zeigen keine eindeutige Indikation für eine Oberflächenkontamination durch Siloxan.

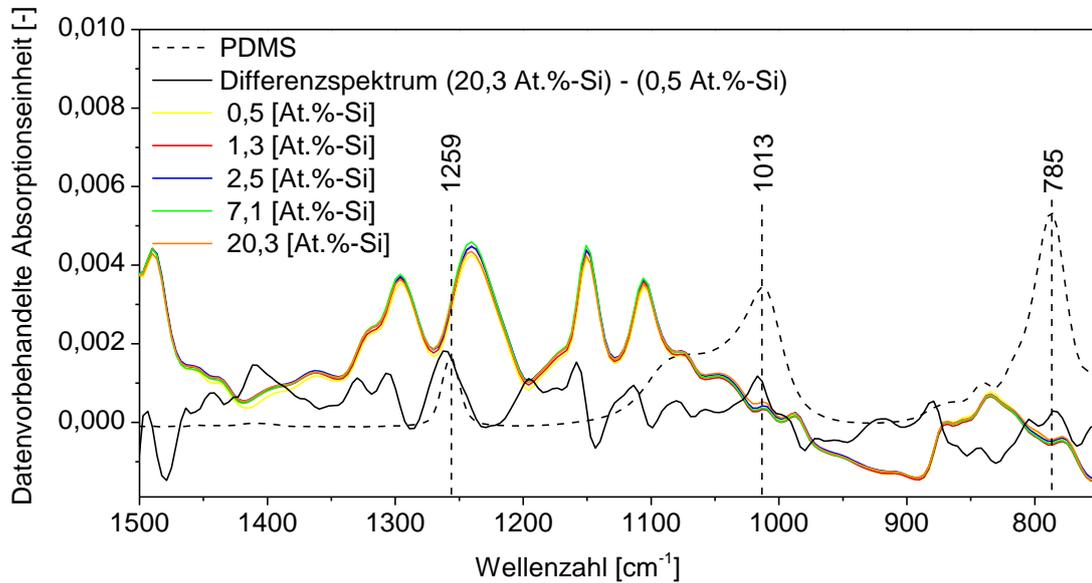
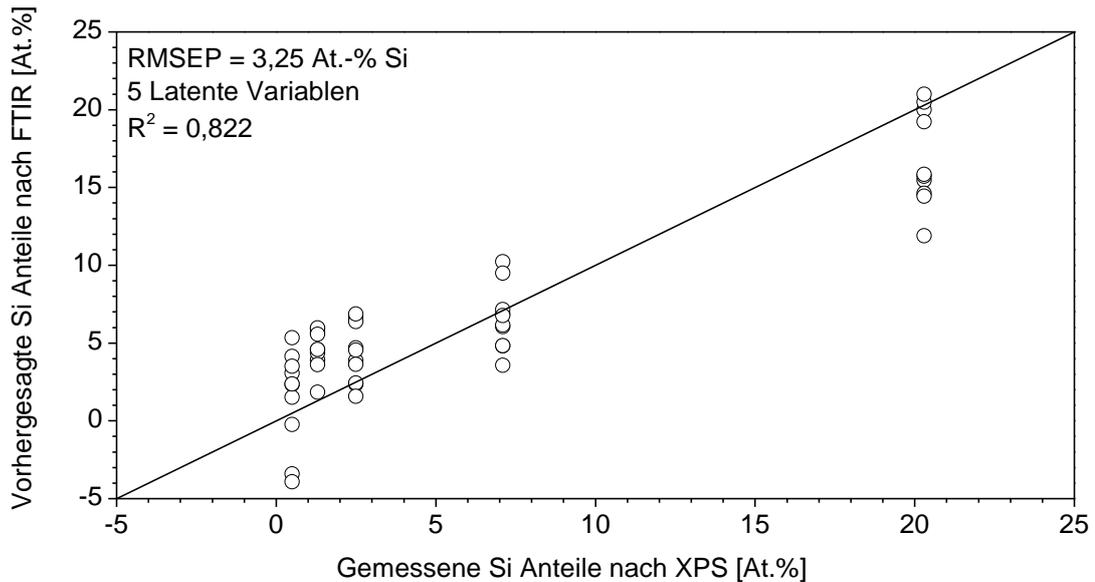


Abbildung 7.31: FTIR-Spektren der mit Siloxan tauchbeschichteten CFK-Proben, ein PDMS Referenzspektrum und ein Differenzspektrum.

Die Betrachtung der Vorhersage in Abbildung 7.32 zeigt eine schlechte Korrelation der vorhergesagten Werte in Bezug auf die an der Oberfläche mit XPS-Referenzmessungen bestimmten Si-Anteile. Der Korrelationskoeffizient zeigt eine geringe Korrelation mit  $R^2 = 0,822$ . Ebenso ist der RMSEP mit 3,25 At.-%-Si sehr hoch. Im Bereich zwischen 1,3 und 7,1 At.-% Si überlappt sich der Großteil der vorhergesagten Werte. Lediglich die Proben mit 20,3 At.-% Si Anteil an der Oberfläche lassen sich von den anderen Proben unterscheiden.



**Abbildung 7.32:** Ergebnisse der mittels PLS-Regression vorhergesagten Werte anhand der FTIR-Spektren.

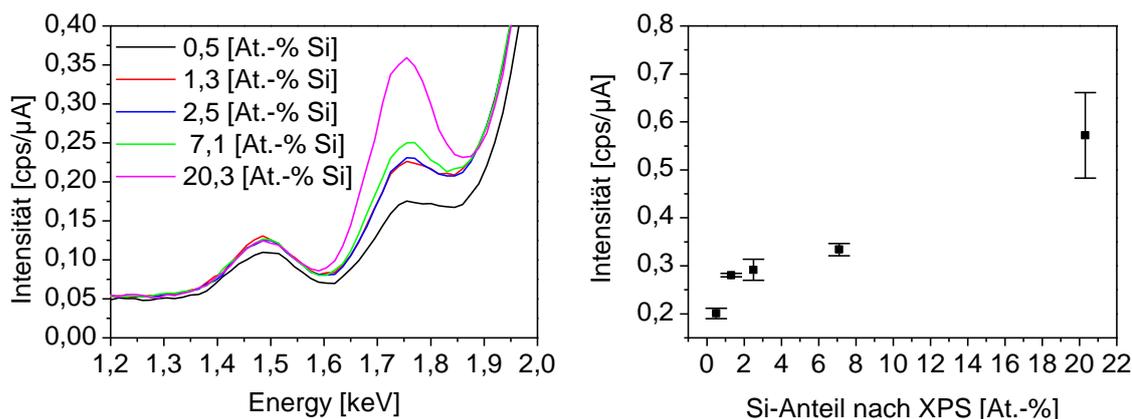
Durch die Verwendung einer Ableitung mit der optimierten Datenvorbehandlung 5 aus Tabelle 0.1 im Anhang kann der RMSEP auf 2,09 At.-%-Si bei Verwendung von nur 4 latenten Variablen verbessert werden (siehe Anlage Abbildung 0.18). Jedoch ist auch hier die Streuung der niedrigen Konzentrationen sehr hoch. Ebenso verhält es sich unter Verwendung eines ATR-Kristalls. Hier wird lediglich ein RMSEP von 5,9 At.-% Si erreicht.

Damit ist die in dieser Arbeit verwendete FTIR-Spektroskopie ungeeignet für die Detektion von luftfahrttypischen Konzentrationen an Siloxantrennmittelrückständen auf CFK-Oberflächen. Applikationsuntersuchungen, wie sie von Tang und Rein durchgeführt wurden, konnten nicht bestätigt werden [189]. Das Hauptproblem für die Detektion ist, dass die FTIR-Spektren fast ausschließlich Informationen des Harzes wiedergeben und fast keine Informationen des siloxanbasierten Trennmittels an der Oberfläche. Dies ist zurückzuführen auf die große Diskrepanz der Schichtdicken von Matrix und Siloxan, die der IR-Strahl durchdringt. Während das Harz, abhängig vom Fertigungsprozess des CFK-Bauteils, eine Dicke bis zu Werten im zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich erreichen kann, ist der Siloxanrückstand nach der gemachten Abschätzung in Kapitel 7.1 im einstelligen nm-Bereich aufgetragen. Es ergibt sich ein Schichtdickenunterschied von mindestens einem Faktor  $10^3$ . Dadurch können die sehr geringen Mengen nicht mittels der hier beschriebenen FTIR-Spektroskopie detektiert werden.

## 7.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Untersuchungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse werden an den identischen Proben wie für die FTIR-Spektroskopie (Kapitel 7.4) durchgeführt. Aus den XPS-Messungen ist bereits bekannt, dass die Probe mit einem Si At.-% Gehalt von 2,9 eine schlechte Homogenität der Siloxanrückstände besitzt. Aus diesem Grund wird diese Probe in der Auswertung ausgeschlossen.

Je Probe werden 5 Einzelmessungen durchgeführt, welche zu den Mittelwertspektren in Abbildung 7.33 führen. Dabei wird der Bereich von 1,75 keV, welcher charakteristisch für Si-Atome ist, dargestellt. Die Mittelwertspektren der Proben mit 1,3 und 2,5 At.-% Si-Gehalt an der Oberfläche zeigen eine schlechte Differenzierbarkeit. Dies ist auch ersichtlich bei der Betrachtung des Flächenintegrals in Abbildung 7.33. Es ist lediglich eine tendenzielle Unterscheidung möglich, jedoch keine eindeutige Zuordnung. Eine wesentlich bessere Differenzierung gelingt bei der Betrachtung der Referenzprobe mit einem Siliziumgehalt von 0,5 At.-%. Diese ist in der Auftragung sowohl der Mittelwertspektren als auch der Flächenintegrale deutlich von den Siloxan-kontaminierten Proben unterscheidbar.



**Abbildung 7.33:** Mittelwertspektren der mit der RFA aufgenommenen Spektren an tauchbeschichteten Proben mit unterschiedlichen Mengen an Siloxanrückständen auf der Oberfläche gemessen in Si At.-% Anteilen mittels XPS (links). Auftragung des Flächenintegrals der Si-Peaks über die Referenzmessungen mittels XPS (rechts).

Um die Methodik an anderen Proben zu validieren, werden Proben mit einem definierten Siloxanrückstand mittels einer Laserreinigung erzeugt. Dabei wird nach dem Entfernen des SRB-Abreißgewebes eine Reinigung der Oberfläche mit unterschiedlichen Laserparametern, wie sie in Kapitel 7.2.2 dargestellt sind, durchgeführt.

Die Auswertung mittels RFA in Abbildung 7.34 zeigt das Flächenintegral des Si-Peaks über dem gemessenen Siliziumgehalt aus der XPS-Referenzmessung. Zusätzlich ist noch die Energiefreisetzungsrates an den laserbehandelten Oberflächen aus Abbildung 7.16 dargestellt. Die Messungen der RFA werden an Wiederholproben durchgeführt und mittels ebenfalls drei XPS-Messungen der Si-Gehalt an der Oberfläche bestimmt. Aus diesem Grund sind die Si-

Anteile an der Oberfläche nicht direkt vergleichbar mit denen der G1C-Werte, jedoch sind sie ähnlich.

Die gemessenen RFA-Intensitäten zeigen eine deutliche Differenzierung der variierenden Si-Anteile an der Oberfläche. Während der G1C-Wert ab einem Siliziumgehalt von 6,5 At.-% signifikant abfällt, können niedrigere Siliziumgehalte von 0,5 und 1,5 At.-% noch deutlich voneinander differenziert werden. Damit ist sichergestellt, dass die Messtechnik hinsichtlich der betrachteten Materialkombination sensitiv genug ist, um sogar unkritische Mengen an Siloxanrückständen für eine Klebeverbindung voneinander zu differenzieren.

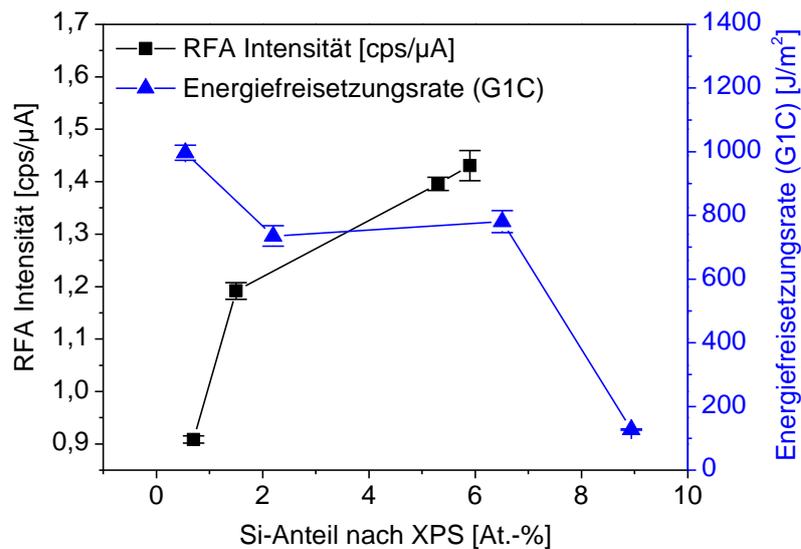


Abbildung 7.34: Auswertung des Flächenintegrals der Si-Peaks sowie der G1C-Klebefestigkeiten in Abhängigkeit des Siloxan-Gehalts an der Oberfläche vor dem Kleben, bestimmt mittels drei XPS-Referenzmessungen.

Anhand der Untersuchungen zeigt sich, dass die RFA eine geeignete Methode zum Nachweis von Siloxanrückständen auf CFK-Oberflächen ist. Mit der Kombination aus Laserreinigung und anschließender Prüfung mittels RFA kann ein Prozess dargestellt werden, der eine siloxanfreie Oberfläche erzeugt und mit dem diese auch nachweisbar ist.

## 7.6 Bewertung der Ergebnisse

Für die Detektion der hier betrachteten Siloxantrennmittel zeigen sich zwei Kernprobleme. Einerseits besitzen die betrachteten Stoffe unter Stickstoff eine hohe Verdampfungstemperatur von über 600 °C, andererseits wird eine kritische Schichtdicke im Mittel auf ungefähr 1,2 nm abgeschätzt.

Aufgrund der hohen Verdampfungstemperatur sind konventionelle Desorptionstechniken nicht anwendbar, da hierdurch die CFK-Oberfläche geschädigt wird. Folglich kommt eine Laserdesorption zur Anwendung. Jedoch können mit dem verwendeten Laser nicht die besten Bedingungen für die Desorption geschaffen werden. Dies zeigte sich in analytischen Untersu-

chungen zum optischen Absorptionsverhalten von Trennmittel und Harz. Als weiteres Problem der Laserdesorption stellt sich die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materialdampf über der CFK-Oberfläche heraus. Je stärker diese Wechselwirkung ausfällt, um so geringer sind die gemessenen Signale. Aufgrund der identifizierten Probleme kann die Sensitivität der Messmethodik nicht ausreichend gesteigert werden. Deshalb ist eine Anwendung auf einer kontaminierten CFK-Oberfläche mit einem kritischen Gehalt von Siloxanrückständen nicht erfolgreich durchführbar. Die grundsätzliche Machbarkeit einer Laserdesorption von Siloxanrückständen kann dargestellt werden, ebenfalls eine Reihe von Optimierungsmöglichkeiten.

Als Haupthindernis für die Detektion mittels der FTIR-Spektroskopie wird die geringe Schichtdicke, in der die Siloxanrückstände auf der Oberfläche verbleiben, identifiziert. Zwischen der Informationstiefe der FTIR-Spektroskopie und der Trennmittelschichtdicke liegt ein Faktor von mindestens  $10^3$ . Damit besitzt das Messsignal nur Informationen bezüglich des Harzes. Die Signale des Trennmittels werden durch das Rauschen überdeckt.

Wesentlich besser ist die Sensitivität bei der Röntgenfluoreszenzanalyse zu bewerten. Hier kann sowohl an tauchbeschichteten Proben als auch an lasergereinigten Proben der Anteil an siloxanbasierten Trennmitteln bestimmt werden.

Neben den im Detail untersuchten Methoden zur Detektion von siloxanbasierten Trennmitteln sind Machbarkeitsuntersuchungen mit der Inversen Gaschromatographie (IGC) durchgeführt worden [74, 190-199]. Dieses Verfahren bietet aufgrund der theoretischen Grundlagen (Messung der Oberflächenenergie) das höchste Beurteilungspotential hinsichtlich geeigneter Zusammensetzung der Oberfläche für eine Klebung. Die Messung der Oberflächenenergien, unabhängig von der Morphologie, ist ein universaler Indikator für die Benetzbarkeit. Damit wird in der Theorie die Erfassung jeglicher Oberflächenkontaminationen ermöglicht und der negative Einfluss auf eine Klebung feststellbar. Die Messungen sind mit einer Filmzelle für flache Bauteile durchgeführt worden. Die Machbarkeitsuntersuchungen konnten nicht erfolgreich verifiziert werden, weshalb die Ergebnisse kein Bestandteil der Arbeit sind. Hier empfehlen sich detailliertere Untersuchungen in der Zukunft.

## **8 Zusammenfassung und Vorschläge zur technischen Weiterentwicklung**

In der vorliegenden Arbeit werden ZfP-Methoden entwickelt, welche für die betrachteten Oberflächeneinflüsse einer thermischen Degradation, der Feuchteaufnahme ins Laminate und der oberflächlichen Kontamination mit siloxanhaltigen Trennmitteln eine Detektion ermöglichen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Detektion nach den Kapiteln im Ergebnisteil der Arbeit zusammengefasst und Vorschläge für deren Weiterentwicklung gegeben.

### Thermische Degradation von CFK

Für die thermische Degradation werden die drei Szenarien der rein thermischen Degradation, der thermisch-oxidativen Degradation sowie der geschliffenen Oberflächen nach der Degradation untersucht. Dabei wird festgestellt, dass der Oberflächenzustand durch die Anwesenheit von Sauerstoff während der Degradation und durch den Faser/Harz-Gehalt der Messoberfläche, einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis hat sowie bei Nichtbeachtung zu einer falschen Interpretation führen kann. Um dennoch eine Methodik zu entwickeln, welche es auch ohne IR-Expertise erlaubt, eine Bewertung durchzuführen, wird ein Algorithmus entwickelt, der den Oberflächenzustand und die vier hier betrachteten CFK-Systeme erkennt und berücksichtigt. Der Algorithmus arbeitet äußerst zuverlässig. Die Ergebnisse erreichen einen mittleren Fehler für die Vorhersage der interlaminaren Scherfestigkeit von 8,8 %. In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die hohe Streuung der ILSF-Werte zu einer Verminderung der Vorhersagequalität führt. Mit einem mechanischen Testverfahren mit geringerer Streuung können bessere Ergebnisse erwartet werden.

Um die Messmethodik weiter zu verbessern, sollte zunächst geklärt werden, ob es mechanische Prüfmethode gibt, welche eine geringere Streuung als der hier verwendete ILSF-Test besitzen. Dabei könnte der in dieser Arbeit für die Trennmitteldetektion verwendete Zentrifugen-Test eine mögliche Alternative sein. Dieser Test bietet die Möglichkeit einer Charakterisierung der verbleibenden Festigkeit der Oberfläche und ist zugleich ein schnelles und kostengünstiges Verfahren.

Doch auch bei Verwendung eines mechanischen Testverfahrens mit geringerer Streuung werden Varianzen unvermeidbar sein. Um den Einfluss der Varianz zu verringern, können die mechanischen Kennwerte über eine Anpassungsfunktion an den wahren Wert angenähert werden und anschließend die idealisierten bzw. berechneten Werte für die Kalibrierung verwendet werden. Eine weitere Verbesserung des Messverfahrens besteht in der Erhöhung der Anzahl an FTIR-Messungen. Mit der Zunahme an Aufnahmen kann die Anzahl der vorhergesagten Werte erhöht werden. Dadurch bildet der Mittelwert den wahren Wert genauer ab. Dies ist aus technischer Sicht derzeit möglich, da zwischenzeitlich tragbare FTIR-Spektroskope zur

Verfügung stehen, mit deren Hilfe Aufnahmen signifikant schneller (Faktor 3) durchgeführt werden können. Folglich können mit dem gleichen Messaufwand mehr Spektren aufgenommen werden, die zu einem stabileren Vorhersagemodell führen. Eine weitere Verbesserung der Messmethodik ist durch eine Erhöhung der Konditionierungsbedingungen in Abhängigkeit der Zeiten und Temperaturen für die thermische Degradation zu erwarten.

#### Feuchteaufnahme in CFK

Bei der Detektion der Feuchteaufnahmen mittels FTIR-Spektroskopie ist die limitierte Informationstiefe der Methodik ein Problem. Da lediglich der Randbereich erfasst wird, kann nicht ohne weiteres eine Aussage über die Gesamtfeuchteaufnahme eines Bauteils gemacht werden. Um dieses Problem zu lösen, wird der Messzyklus durch den Einsatz einer hierfür entwickelten Desorptionsglocke um eine zusätzliche Desorptions- und Sorptionsphase erweitert. Hiermit konnte an der Oberfläche eine Feuchtekonzentration erzeugt werden, welche charakteristisch für das gesamte Bauteil ist. Diese Methodik wird an Proben mit einer homogenen und inhomogenen Feuchteverteilung über den Bauteilquerschnitt validiert. Dabei werden Abweichungen von 0,1 Gew.-% für homogene bzw. 0,15 Gew.-% für inhomogene Proben gemessen.

Mit Hilfe eines Simulationsmodells konnten die ablaufenden Diffusionsprozesse im Inneren des Materials während der Desorptions- und Sorptionsphase dargestellt werden. Basierend auf dem daraus entwickelten Verständnis wird eine Optimierung des Messzyklus simuliert.

Damit kann gezeigt werden, dass die Informationstiefe und die Messgenauigkeit von der Stärke der Desorptionsphase abhängig sind. Schwache Desorptionsphasen führen zu einer vollständigeren Ausnutzung der Messskala, wohingegen starke Desorptionsphasen den Randbereich so sehr an Feuchte verarmen lassen, dass eine Differenzierung zwischen unterschiedlichen Feuchtegehalten erschwert wird.

Unabhängig von der optimalen Desorptionszeit kann durch die Optimierung des Messzyklus eine Verringerung des Messzyklus von 48 h auf unter 25 Minuten dargestellt werden.

Für eine weitere Verbesserung des Messsystems sollte die Wahl einer optimalen Desorptionszeit durch praktische Versuche evaluiert werden. Neben der Verwendung eines leistungsfähigeren FTIR-Spektrometers empfiehlt sich dessen Integration in die Desorptionsglocke und eine automatisierte Steuerung aller Prozessparameter. Mit einem integrierten Aufbau könnte es auch möglich werden, FTIR-Messungen während der Desorptions- und Sorptionsphasen durchzuführen und damit einen Verlauf der Feuchtekonzentration im Randbereich über die Zeit zu messen. Dabei wird die Bauteiltemperatur einen entscheidenden Einfluss auf das zu erhaltende FTIR-Signal besitzen. Dies wäre bei der Kalibrierung zu berücksichtigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Definition einer kritischen Feuchteverteilung, die zu einem Anbindungsproblem bei CFK-Klebungen führt, sowie der Einfluss der Dicke einer Probe, nicht betrachtet. Dies ist ein interessantes Thema für zukünftige Untersuchungen.

#### Detektion von Trennmitteln auf CFK

Als Hauptproblematik für die Detektion von siloxanbasierten Trennmitteln auf CFK-Oberflächen, wie sie typischerweise bei der Produktion von CFK-Bauteilen anfallen, wird die geringe Schichtdicke (Abschätzung 1,2 nm) sowie die hohe thermische Stabilität (in N<sub>2</sub> ca. 616 °C) identifiziert.

Als Problem für die Detektion mittels einer Laserdesorption und anschließender Analyse in einem GC-IMS hat sich die Laserinteraktion mit bereits desorbiertem Material herausgestellt. Diese Technik befindet sich auf einem niedrigen Entwicklungsniveau. Es bestehen viele Ansätze zur Optimierung. Für die Laserdesorption und eine anschließende Gasphasenanalyse besteht noch kein grundlegendes Verständnis in Bezug auf die Interaktion des Lasers mit der Oberfläche. Hier sind zukünftig noch Anstrengungen im Bereich der Forschung und Entwicklung erforderlich.

Die FTIR-Spektroskopie zeigt sich für dieses Szenario als nicht ausreichend sensitiv. Die FTIR-Spektroskopie benötigt eine geringere Informationstiefe, um die geringen Siloxan Schichtdicken zu messen.

Der erfolgreiche Nachweis von siloxanhaltigen Trennmitteln wird mit Hilfe der RFA erbracht. Dabei kann die geforderte Sensitivität erreicht werden. Dieses Gerät ist bereits tragbar ausgelegt und besitzt einen hohen technischen Entwicklungsstand. Mit einer Kombination aus Laservorbehandlung und Bestimmung des Siloxangehalts an der Oberfläche mittels RFA, kann ein Prozess dargestellt werden, der eine siloxanfreie Oberfläche erzeugt und mit dem diese auch nachweisbar ist. Die Röntgenfluoreszenz besitzt aktuell das Potential zum direkten Einsatz zur Messung von siloxanhaltigen Trennmitteln. Ein direkter Einsatz in einer Produktionsumgebung ist dabei zu empfehlen.

## **9 Bewertung und Ausblick**

Kurzfristig gibt es keine Aussicht für die Zertifizierung einer rein strukturellen Klebung von primären Strukturen in der Luftfahrt. Es sollte dennoch damit begonnen werden, neue Techniken, wie z.B. die hier vorgestellten Lösungsansätze, an realen Bauteilen und in realen Produktionsumgebungen zu erproben. Die gesammelten Daten könnten während der Wartungsintervalle mit den klassischen ZfP-Methoden abgeglichen werden. Versagt eine Klebung und die Last wird maßgeblich von einer Nietverbindung übertragen, wird dies mit den klassischen ZfP-Methoden detektiert. Mit dieser Datenbasis können realitätsnahe Grenzwerte an Oberflächenverunreinigungen definiert werden.

Ein weiterer prädestinierter Anwendungsfall der hier vorgestellten Prüftechnik ist der Lackiervorgang. Hier haben Kontaminationen den gleichen negativen Einfluss auf die Haftung zwischen Bauteil und Lack. Eine durchgängige Bewertung von lackierten Bauteilen kann die Zuverlässigkeit der ZfP-Methode erproben und den Lackierprozess entsprechend verbessern. Damit können Kosten gesenkt und die Qualität der Produkte verbessert werden. Aufwendige Nacharbeiten durch Haftungsprobleme des Lackes würden entfallen.

Um die Zertifizierung von strukturellen Klebeverbindungen zu erreichen, empfiehlt sich die Kombination neuartiger Konzepte. Hierzu zählen beispielsweise alternative Rissstopkonzepte oder die Entwicklung von online Rissüberwachungssystemen wie dem Structural Health Monitoring (SHM) [10, 200, 201]. Mit diesen Maßnahmen kann ein kritisches Risswachstum identifiziert und limitiert werden.

Mit den entwickelten Methoden und den Empfehlungen, die aus dieser Arbeit resultieren, wird es möglich, noch vor der Applikation eine Auskunft über die Klebbarkeit einer Oberfläche zu erhalten. Durch die Etablierung der Prüftechnik könnte langfristig Vertrauen in die Prozesse aufgebaut werden. Die Kombination mit zusätzlichen Techniken, wie neuartiger Rissstopkonzepte und SHM, lässt eine Zertifizierung von strukturell geklebten Bauteilen in absehbarem Zeitraum als erreichbares Ziel erscheinen.

Neben der Qualitätssicherung von CFK-Oberflächen für das Kleben, eignen sich die betrachteten Verfahren auch zur In-Service Reparatur. Damit kann im Besonderen bei thermischen Schädigungen die Schadensursache geklärt und die Fehlerquelle behoben werden, um die Einsatzbereitschaft von Luftfahrzeugen möglichst schnell wiederherzustellen.

Die Verwendung von rein geklebten Verbindungen in der Luftfahrt wird drastische Gewichtseinsparungen zur Folge haben. Damit wäre ein weiterer Schritt in Richtung der gesetzten Forderungen nach erhöhter Mobilität bei gleichzeitig erhöhter Umweltverträglichkeit und Effizienz umgesetzt.

## Anhang

### A.1 Ergänzungen zu den Grundlagen und Materialien

**Tabelle 0.1: Verwendete Algorithmen zur Datenvorbehandlung von FTIR-Spektren.**

Daten- vorbehandlung 1	Daten- vorbehandlung 2	Daten- vorbehandlung 3	Daten- vorbehandlung 4	Daten- vorbehandlung 5
Basislinien- korrektur (Auto- matic Weighted Least Squares)	Basislinien- korrektur (Auto- matic Weighted Least Squares)	Basislinien- korrektur (Auto- matic Weighted Least Squares)	Basislinien- korrektur (Auto- matic Weighted Least Squares)	Basislinien- korrektur (Auto- matic Weighted Least Squares)
Normalisierung der Fläche= 1	Normalisierung der Fläche= 1	Normalisierung der Fläche= 1	Normalisierung der Fläche= 1	Normalisierung der Fläche= 1
Glättung: Savitz- ky-Golay, 3 Punkte	1. Ableitung: Savitzky-Golay, 7 Punkte	Autoskalierung	2. Ableitung: Savitzky-Golay, 15 Punkte	1. Ableitung: Savitzky-Golay, 11 Punkte
Autoskalierung	Autoskalierung		Autoskalierung	Autoskalierung
Szenarien: Thermische De- gradation und Siloxan basierte Trennmittel	Szenario: Thermische De- gradation	Szenario: Feuchteaufnahme	Szenario: Feuchteaufnahme	Szenario: Siloxan basierte Trennmittel

**Tabelle 0.2: Übersicht der unterschiedlichen Techniken mit dem jeweiligen Probenaufbau.**

	Kontaminierungs- verfahren	Oberflächencharakteristik vor der definierten Kontaminierung	Anzahl der Kontaminationsstufen	Anzahl an XPS- Messungen
<b>FTIR- Spektroskopie</b>	Tauchbeschichtung	Abzug von Fluorkohlen- wasserstoff haltiger Trennfolie (A6200)	5 + Referenz	9
<b>Laser-GC- IMS</b>	Tauchbeschichtung	Abzug von Fluorkohlen- wasserstoff haltiger Trennfolie (A6200)	2 + Referenz	-
<b>RFA</b>	Tauchbeschichtung	Abzug von Fluorkohlen- wasserstoff haltiger Trennfolie (A6200)	5 + Referenz	9
	Laserreinigung	Abzug von siloxanhaltigem Abreibgewebe (SRB).	3 + Referenz	3

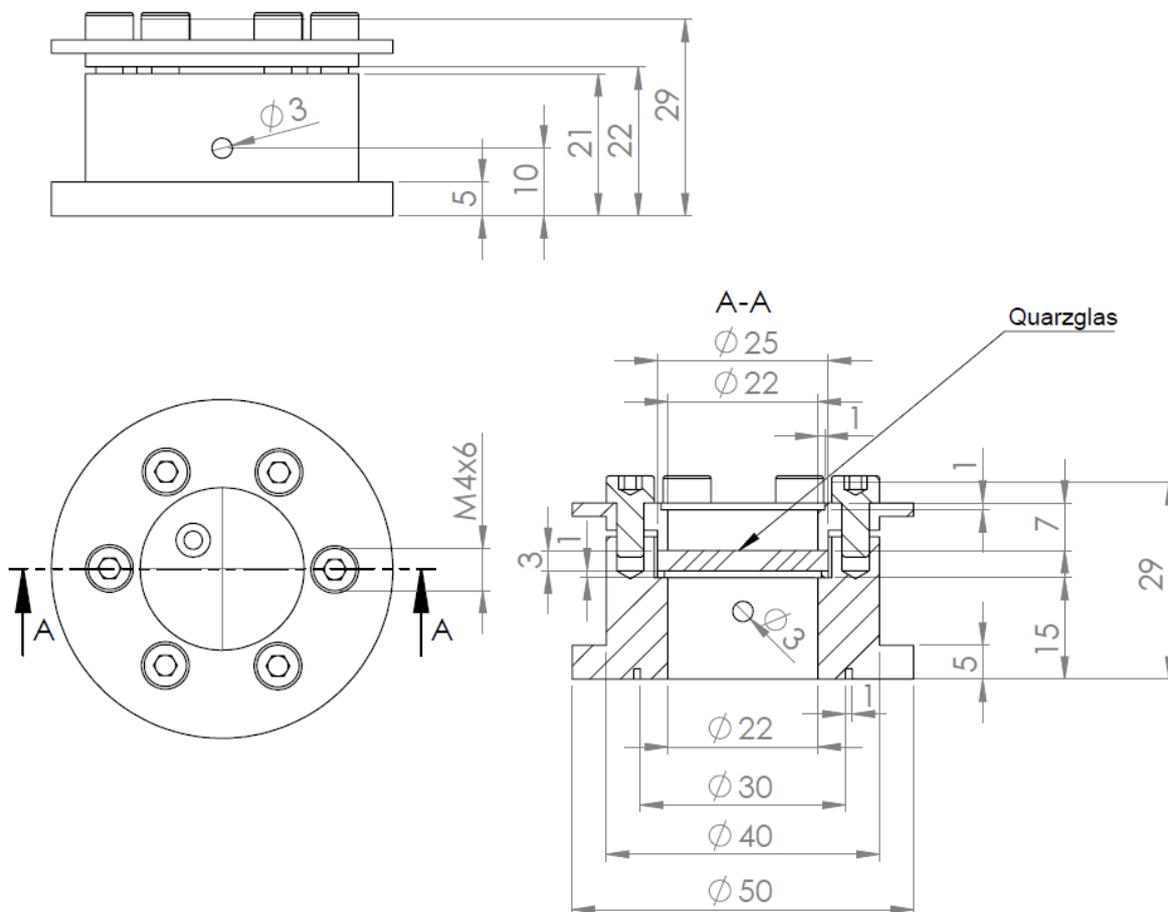


Abbildung 0.1: Zusammenstellungszeichnung der Desorptionsglocke für die Durchführung der Versuche der Laserbearbeitung und Kopplung mit einem GC-IMS.

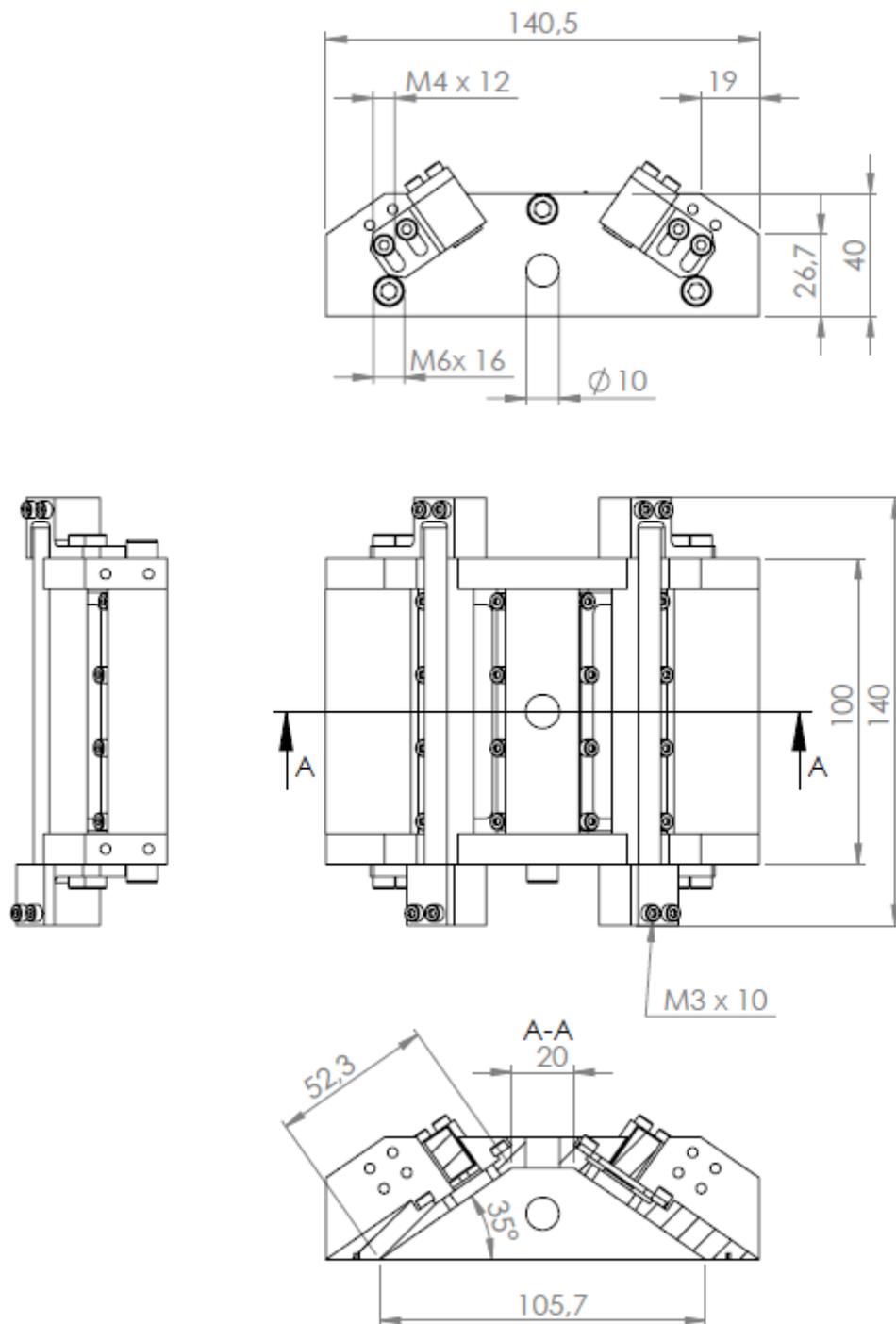
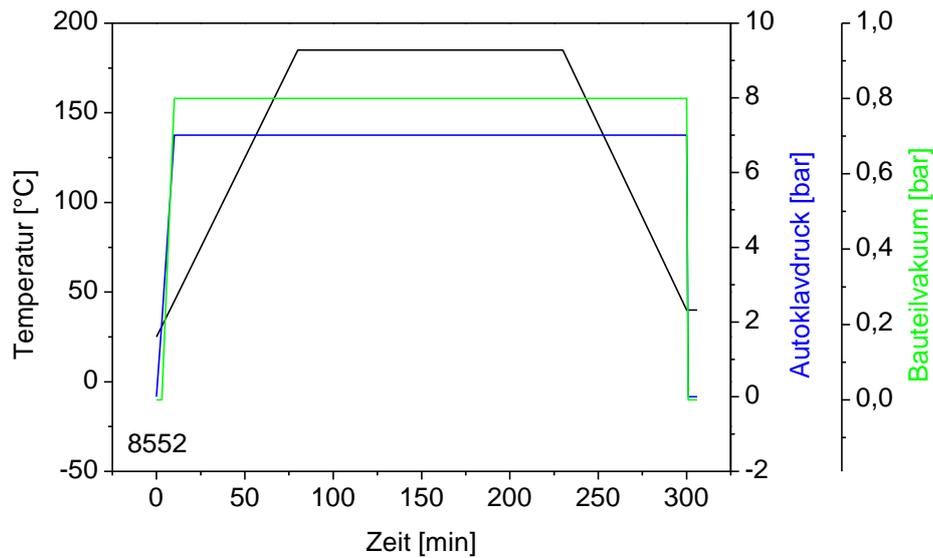
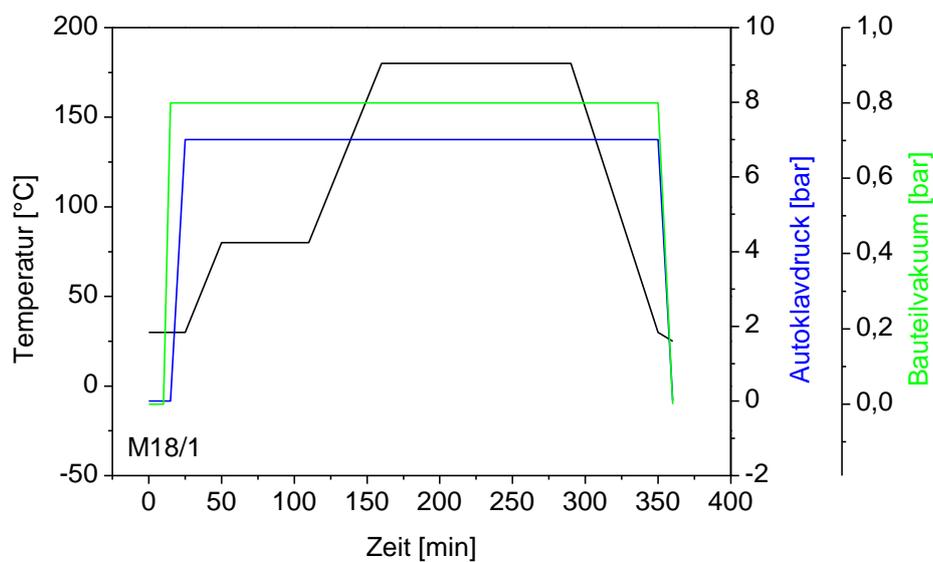


Abbildung 0.2: Zusammenstellungszeichnung der Desorptionsglocke für Versuche zur Bestimmung des Feuchtegehalts mittels FTIR-Spektroskopie.



**Abbildung 0.3:** Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material 8552/IM7.



**Abbildung 0.4:** Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material M18/1-AS4C.

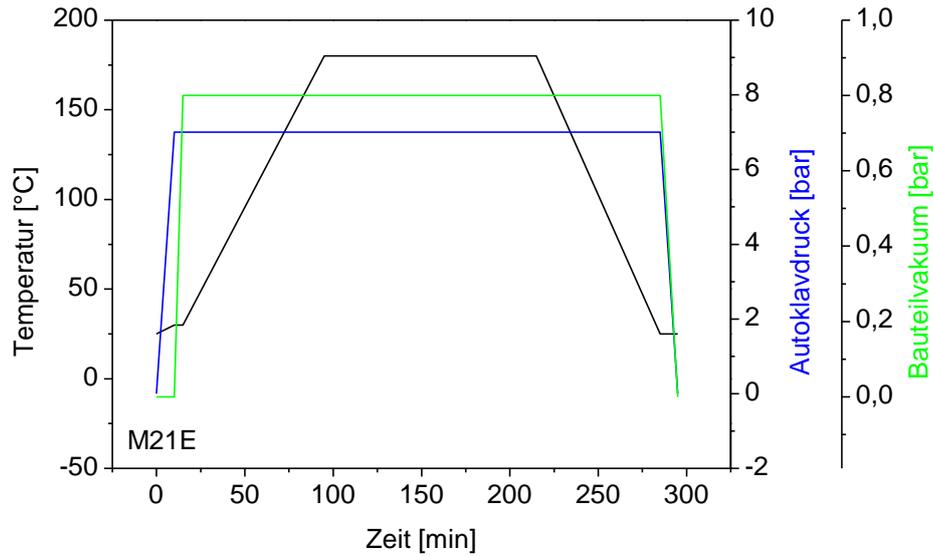


Abbildung 0.5: Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material M21E/IM7.

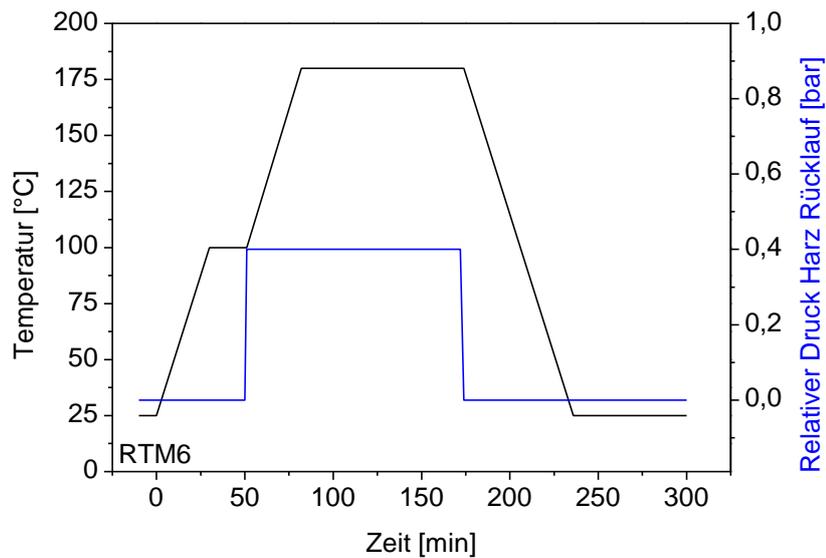
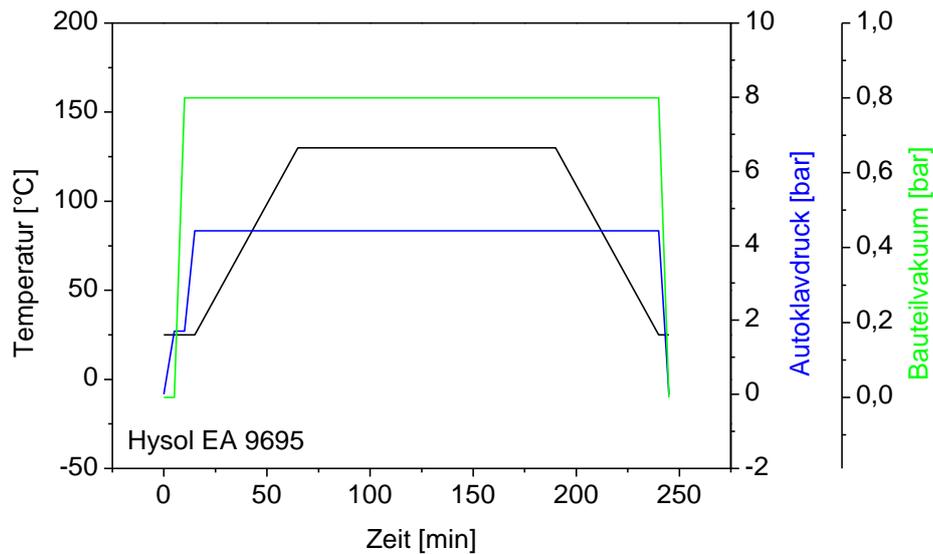


Abbildung 0.6: RTM-VAP-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit und des relativen Drucks des Harz Behälters für das CFK-Material RTM6/IMA.



**Abbildung 0.7:** Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für die Klebeverbindung von 8552/IM7 Laminaten mit Hysol EA 9695 für die Bestimmung der Energiefreisetzungsrate mittels G1C.

### Programmcode der Feuchtesimulation in Wolfram Mathematica

*Funktion der Maximalen Sättigung:*

```
maxsat[rh_] := 0.011rh1.032
```

*Diffusionskonstante in Abhängigkeit von T, d<sub>0</sub> und E<sub>act</sub>:*

```
diffconst[T,Eact,d0] := d0Exp[- $\frac{Eact}{kBT}$ ]
```

*Anfangssättigung:*

```
satini = 100;
```

*Verlauf der Zeit, relativen Luftfeuchte und Temperatur:*

```
inputdata = {{0, satini, 20}, {5, 18, 20}, {56, 18, 180}, {104, 16.6, 180}};
```

```
rhinput
```

```
= Interpolation[Transpose[ $\{\frac{1}{3600}$  inputdata[[All, 1]], inputdata[[All, 2]]}], InterpolationOrder  
→ 1]
```

```
Tinput
```

```
= Interpolation[Transpose[ $\{\frac{1}{3600}$  inputdata[[All, 1]], inputdata[[All, 3]]}], InterpolationOrder  
→ 1]
```

*Berechnung der Differentialgleichung:*

```

sol = NDSolve[
{
D[conc[x, t], {t, 1}] - diffconst[Tinput[t] + 273,0.497,10000]D[conc[x, t], {x, 2}] =
= 0, //Diffusionsformel
Derivative[1,0][conc][1, t] == 0, //Symmetrierandbedingung
conc[x, tmin] == maxsat[satini], //Startbedingung
conc[0, t] == maxsat[rhinput[t]] //Randbedingung am Bauteilrand
},
conc, //Gesuchte Funktion
{t, tmin, tmax}, //Grenzen Zeitvariable
{x, 0,1}, //Grenzen Ortsvariable
MaxStepSize -> 0.001 //Option für Rechengenauigkeit
}

```

Abbildung 0.8: Programmcode der Feuchtesimulation in Wolfram Mathematica.

## A.2 Zusammenfassung der Auswertungen zur thermischen Degradation der Materialien M21E, M18/1 und RTM6

**Tabelle 0.3: Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von M21E/IM7 Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.**

Thermisch/Thermisch-oxidativ degradiert					
[Gew.-%]	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
<b>0,5 h</b>		-0,18/-0,14	-0,29/-0,26	-0,77/-0,71	-1,22/-1,23
<b>0,75 h</b>	-0,13/-0,09		-0,42/-0,34		-1,55/-1,49
<b>1 h</b>	-0,15/-0,13	-0,24/-0,20	-0,52/-0,40	-1,17/-1,13	-1,89/-1,87
<b>1,5 h</b>		-0,36/-0,30		-1,44/-1,44	
<b>2 h</b>	-0,22/-0,19	-0,38/-0,33	-0,79/-0,72	-1,66/-1,57	
<b>3 h</b>	-0,27/-0,25		-0,86/-0,83		
<b>4 h</b>	-0,37/-0,28	-0,56/-0,55	-0,96/-0,96		
<b>6 h</b>		-0,71/-0,66			
<b>8 h</b>	-0,52/-0,43	-0,83/-0,77	-1,10/-1,08		
<b>16 h</b>	-0,81/-0,76				
<b>24 h (1 d)</b>	-0,88/-0,80	-1,36/-1,31			
<b>48 h (2 d)</b>	-1,21/-1,08	-1,85/-1,70			
<b>72 h (3 d)</b>	-1,44/-1,22	-2,31/-2,06			
<b>120 h (5 d)</b>	-1,79/-1,48	-2,72/-2,31			
<b>240 h (10 d)</b>	-2,49/-2,05	-3,78/-3,27			

Tabelle 0.4: Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von M18/1 AS4C Proben.

<b>Thermisch/Thermisch-oxidativ degradiert</b>					
<b>[Gew.-%]</b>	<b>220 °C</b>	<b>240 °C</b>	<b>260 °C</b>	<b>280 °C</b>	<b>300 °C</b>
<b>0,5 h</b>		-0,26/-0,21	-0,44/-0,42	-1,13/-1,12	-1,57/-1,58
<b>0,75 h</b>	-0,12/-0,11		-0,63/-0,62		-2,01/-1,98
<b>1 h</b>	-0,18/-0,16	-0,37/-0,37	-0,79/-0,81	-1,58/-1,58	-2,33/-2,39
<b>1,5 h</b>		-0,61/-0,63		-1,89/-1,89	
<b>2 h</b>	-0,35/-0,31	-0,66/-0,64	-1,11/-1,11	-2,10/-2,07	
<b>3 h</b>	-0,44/-0,44		-1,23/-1,29		
<b>4 h</b>	-0,55/-0,52	-0,88/-0,90	-1,4/-1,37		
<b>6 h</b>		-1,10/-1,07			
<b>8 h</b>	-0,83/-0,74	-1,21/-1,18	-1,52/-1,44		
<b>16 h</b>	-1,10/-1,08				
<b>24 h (1 d)</b>	-1,15/-1,09	-1,59/-1,56			
<b>48 h (2 d)</b>	-1,44/-1,32	-2,09/-1,97			
<b>72 h (3 d)</b>	-1,66/-1,53	-2,39/-2,36			
<b>120 h (5 d)</b>	-1,99/-1,71	-2,93/-2,8			
<b>240 h (10 d)</b>	-2,66/-2,16	-3,60/-3,45			

Tabelle 0.5: Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von RTM6/IMA Proben.

<b>Thermisch/Thermisch-oxidativ degradiert</b>					
<b>[Gew.-%]</b>	<b>220 °C</b>	<b>240 °C</b>	<b>260 °C</b>	<b>280 °C</b>	<b>300 °C</b>
<b>0,5 h</b>		-0,30/-0,29	-0,49/-0,48	-1,06/-0,98	-1,42/-0,94
<b>0,75 h</b>	-0,22/-0,16		-0,71/-0,62		-1,63/-1,68
<b>1 h</b>	-0,24/-0,20	-0,46/-0,44	-0,81/-0,75	-1,45/-1,42	-1,92/-2,06
<b>1,5 h</b>		-0,64/-0,67		-1,64/-1,63	
<b>2 h</b>	-0,40/-0,38	-0,71/-0,63	-1,13/-1,07	-1,79/-1,71	
<b>3 h</b>	-0,53/-0,46		-1,28/-1,20		
<b>4 h</b>	-0,63/-0,56	-0,91/-0,87	-1,38/-1,36		
<b>6 h</b>		-1,15/-1,10			
<b>8 h</b>	-0,89/-0,81	-1,29/-1,21	-1,47/-1,46		
<b>16 h</b>	-1,10/-1,06				
<b>24 h (1 d)</b>	-1,31/-1,22	-1,82/-1,65			
<b>48 h (2 d)</b>	-1,75/-1,51	-2,29/-1,91			
<b>72 h (3 d)</b>	-2,03/-1,66	-2,59/-2,15			
<b>120 h (5 d)</b>	-2,33/-1,85	-3,01/-2,42			
<b>240 h (10 d)</b>	-2,96/-2,27	-3,79/-2,89			

Tabelle 0.6: ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten M21E/IM7 Proben.

<b>Thermisch/ Thermisch-oxidativ degradiert</b>						
<b>Referenzprobe 94,1±3,6</b>						
[N/mm <sup>2</sup> ]	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
<b>0,5 h</b>		77,7±3,7/ 79,9±3,8	78,7±2,6/ 78,9±1,7	49,2±2,2/ 46,3±6,8	33,0±2,0/ 31,5±1,5	
	<b>0,75 h</b>	94,2±6,3/ 85,1±2,5		79,7±2,4/ 76,0±1,3	28,9±2,7/ 32,1±2,6	
<b>1 h</b>		84,3±1,8/ 81,0±3,2	79,0±4,3/ 80,4±3,4	76,9±4,8/ 75,2±4,8	40,8±2,4/ 39,8±3,8	22,5±0,8/ 7,3±4,1
	<b>1,5 h</b>		80,0±4,6/ 82,8±2,5		33,7±2,9/ 38,1±3,7	
<b>2 h</b>		80,5±4,1/ 81,5±2,7	79,2±3,6/ 82,3±3,3	64,3±3,0/ 71,9±7,7	34,8±2,3/ 13,1±2,9	
	<b>3 h</b>	85,0±4,0/ 81,0±3,0		67,7±2,4/ 63,2±6,0		
<b>4 h</b>		79,5±2,2/ 79,5±2,5	77,7±6,7/ 75,9±4,4	64,6±2,5/ 62,4±4,9		
	<b>6 h</b>		73,6±4,4/ 75,2±3,0			
<b>8 h</b>		78,2±5,8/ 80,6±2,3	72,3±2,7/ 74,4±7,7	60,4±3,9/ 51,5±3,2		
	<b>16 h</b>	80,1±3,0/ 81,9±3,2				
<b>24 h (1 d)</b>		81,0±5,8/ 78,1±3,9	65,9±1,8/ 69,1±4,5			
	<b>48 h (2 d)</b>	75,9±4,7/ 76,6±5,0	71,5±3,3/ 65,2±6,6			
<b>72 h (3 d)</b>		69,8±5,1/ 78,6±4,9	60,8±4,3/ 52,6±14,6			
	<b>120 h (5 d)</b>	68,3±3,9/ 73,8±3,6	53,6±3,8/ 60,3±11,9			
<b>240 h (10 d)</b>	75,0±2,5/ 73,9±2,5	61,4±1,8/ 18,2±2,1				

Tabelle 0.7: ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten M18/1-AS4C Proben.

<b>Thermisch/ Thermisch-oxidativ degradiert</b>					
<b>Referenzprobe 75,2±1,8</b>					
[N/mm <sup>2</sup> ]	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
<b>0,5 h</b>		58,2±3,5/ 56,9±4,2	53,5±0,9/ 53,8±2,3	25,6±2,5/ 29,1±1,4	26,6±2,4/ 27,3±2,7
	60,5±4,7/ 60,7±3,4		50,0±2,4/ 50,7±1,7		23,2±2,0/ 25,5±1,8
<b>1 h</b>	63,8±2,0/ 58,1±3,7	56,4±3,5/ 57,8±3,0	48,7±2,4/ 48,1±3,5	29,2±1,9/ 27,1±2,3	24,5±1,3/ 20,8±4,3
		55,1±1,7/ 52,2±3,2		23,1±2,5/ 30,1±2,0	
<b>2 h</b>	58,4±3,3/ 56,8±1,5	53,5±4,0/ 55,1±3,9	47,0±2,6/ 47,8±2,3	26,4±2,1/ 28,4±3,3	
		55,5±3,5/ 56,4±2,2	47,6±2,4/ 46,8±2,5		
<b>4 h</b>	50,9±2,7/ 54,9±2,7	49,0±3,5/ 51,7±3,4	47,3±1,5/ 46,9±1,4		
		53,1±1,4/ 46,9±3,6			
<b>8 h</b>	54,8±0,7/ 53,0±2,0	52,5±3,3/ 48,6±1,8	41,5±1,6/ 39,6±2,5		
	54,1±2,0/ 50,7±3,2				
<b>24 h (1 d)</b>	52,3±2,7/ 48,2±3,3	48,2±2,3/ 43,1±4,5			
	50,5±1,7/ 49,9±2,3	46,2±2,2/ 43,2±2,3			
<b>72 h (3 d)</b>	50,0±2,9/ 47,2±2,6	44,9±1,3/ 42,0±1,2			
	46,8±2,2/ 46,6±3,0	41,8±2,7/ 40,9±3,2			
<b>240 h (10 d)</b>	45,8±3,5/ 42,9±3,7	41,7±1,3/ 40,4±1,2			

Tabelle 0.8: ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten ILSF von RTM6/IMA Proben.

<b>Thermisch/ Thermisch-oxidativ degradiert</b>					
<b>Referenzprobe 66,9±2,8</b>					
[N/mm <sup>2</sup> ]	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
<b>0,5 h</b>		61,9±1,3/ 60,8±0,7	53,7±8,4/ 54,4±3,0	43,8±4,1/ 39,8±1,6	35,8±6,2/ 4,7±0,6
<b>0,75 h</b>	65,4±2,4/ 62,9±2,8		51,6±4,9/ 50,0±4,9		5,4±3,0/ 3,4±0,7
<b>1 h</b>	65,7±0,8/ 62,4±2,1	60,8±2,6/ 57,0±4,8	52,9±10,4/ 50,4±2,1	14,4±13,9/ 6,6±4,3	1,4±0,7/ 1,2±0,6
<b>1,5 h</b>		54,3±6,6/ 52,3±3,3		6,4±6,2/ 3,3±2,2	
<b>2 h</b>	60,3±1,3/ 60,1±1,0	54,6±6,2/ 52,0 ±4,8	49,8±49,8/ 31,3±11,6	7,8±6,0/ 1,6±0,8	
<b>3 h</b>	59,2±2,0/ 55,8±1,4		49,6±2,7/ 15,23±11,1		
<b>4 h</b>	58,7±2,6/ 57,1±2,9	55,6±1,7/ 51,4±1,7	24,7±18,2/ 31,9±16,2		
<b>6 h</b>		52,5±5,3/ 51,4±1,8			
<b>8 h</b>	56,5±4,2/ 50,7±6,4	52,6±5,3/ 41,1±12,1	24,7±16,3/ 9,03±2,5		
<b>16 h</b>	56,7±1,4/ 52,5±3,9				
<b>24 h (1 d)</b>	52,7±1,6/ 42,1±6,6	46,8±14,7/ 35,5±2,0			
<b>48 h (2 d)</b>	52,9±5,5/ 32,9±16,5	45,9±12,0/ 10,7± 5,0			
<b>72 h (3 d)</b>	54,4±1,7/ 34,2±14,5	42,4±12,2/ 30,1±9,6			
<b>120 h (5 d)</b>	51,7±5,8/ 51,4±1,5	31,3±8,7/ 19,9±1,8			
<b>240 h (10 d)</b>	51,7±6,6/ 48,2±4,8	29,2±5,7/ 8,9±4,3			

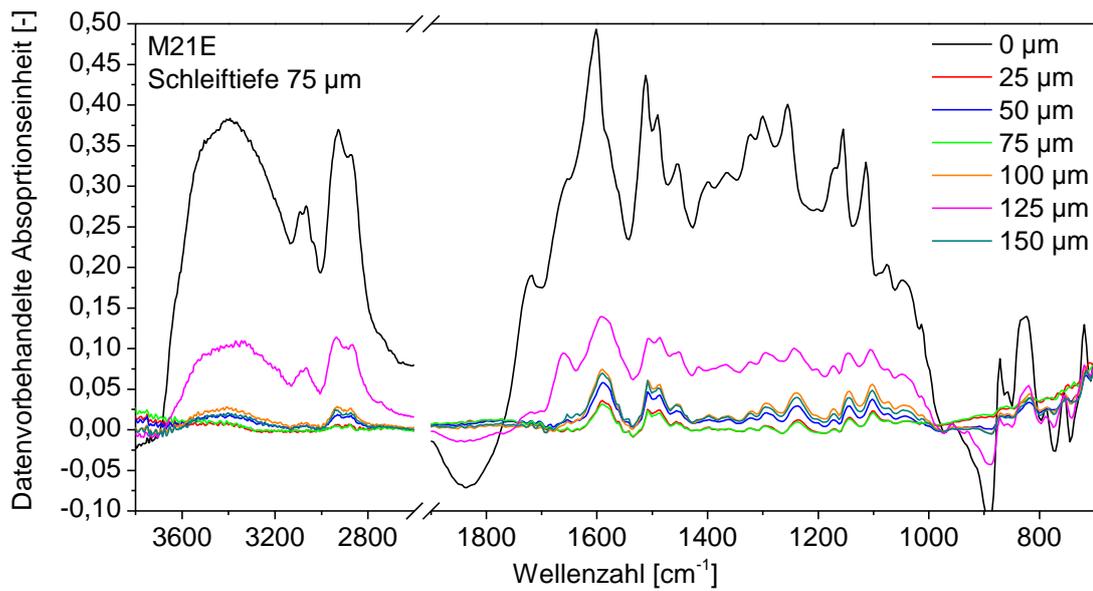


Abbildung 0.9: Bestimmung der Schleiftiefe von M21E/IM7.

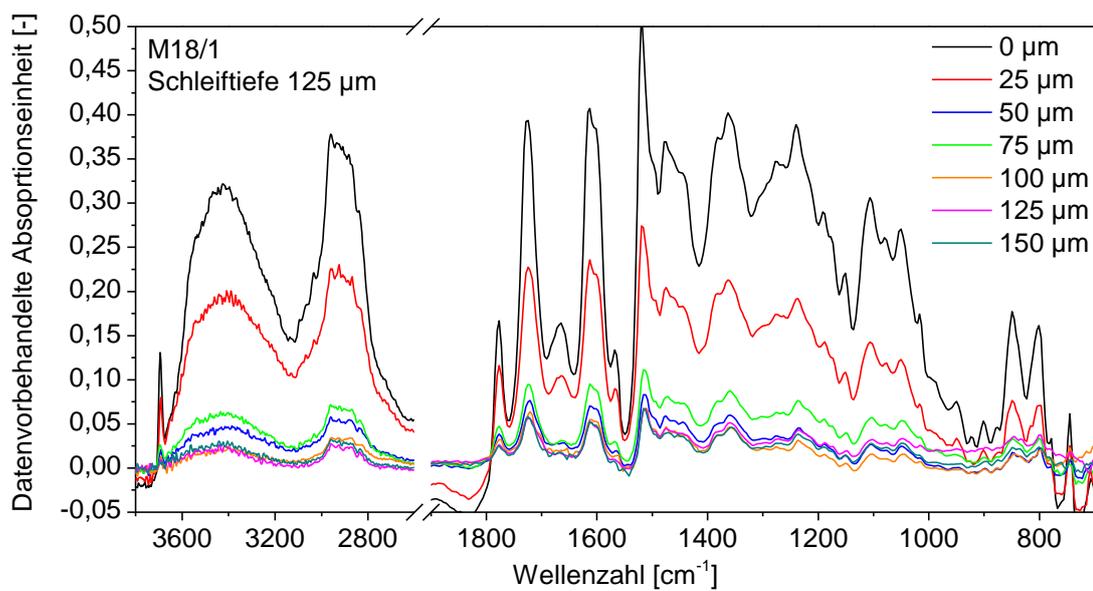


Abbildung 0.10: Bestimmung der Schleiftiefe von M18/1-AS4C.

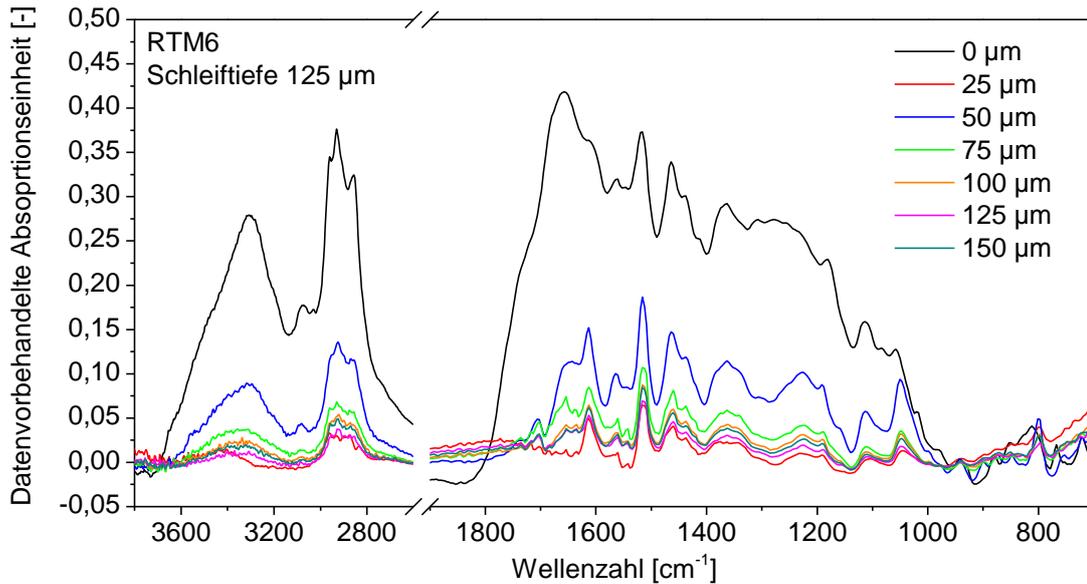


Abbildung 0.11: Bestimmung der Schleiftiefe von RTM6/IMA.

Tabelle 0.9: Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen M18/1-AS4C Oberflächen.

	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung
<b>Vorbehandlung</b>	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung	Ohne Ableitung	1. Ableitung
<b>RMSEP</b>	0,061 [norm.]	0,053 [norm.]	0,229 [Gew.-%]	0,173 [Gew.-%]	34,77 [h]	32,52 [h]	12,77 [°C]	11,03 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	6,1 %	5,3 %	6,6 %	5,0 %	14,5 %	13,5 %	4,3 %	3,7 %
<b>Latente Variablen</b>	8	5	4	4	8	4	8	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,834	0,873	0,915	0,951	0,639	0,686	0,770	0,829
<b>Datenbereich</b>	0,28 bis 1 [norm.]		0 bis -3,45 [Gew.-%]		0,5 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	39/780							

**Tabelle 0.10:** Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen M21E/IM7 Oberflächen.

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,087 [norm.]	0,094 [norm.]	0,146 [Gew.-%]	0,144 [Gew.-%]	24,46 [h]	26,73 [h]	12,17 [°C]	10,05 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	8,7 %	9,4 %	4,5 %	4,4 %	10,2 %	11,1 %	4,1 %	3,4 %
<b>Latente Variablen</b>	8	4	6	4	11	4	5	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,854	0,829	0,959	0,960	0,822	0,786	0,791	0,858
<b>Datenbe- reich</b>	0,08 bis 1 [norm.]		0 bis -3,27 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	39/780							

**Tabelle 0.11:** Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen RTM6/IMA Oberflächen.

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,103 [norm.]	0,111 [norm.]	0,140 [Gew.-%]	0,147 [Gew.-%]	37,16 [h]	29,87 [h]	13,81 [°C]	9,95 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	10,3 %	11,1 %	4,8 %	5,1 %	15,5 %	12,4 %	4,6 %	3,3 %
<b>Latente Variablen</b>	8	4	7	4	4	4	5	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,889	0,870	0,958	0,953	0,586	0,734	0,732	0,862
<b>Datenbe- reich</b>	0,02 bis 1 [norm.]		0 bis -2,89 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	39/780							

**Tabelle 0.12: Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten M18/1-AS4C Oberflächen.**

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,052 [norm.]	0,054 [norm.]	0,226 [Gew.-%]	0,173 [Gew.-%]	27,57 [h]	25,85 [h]	9,45 [°C]	7,71 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	5,2 %	5,4 %	6,5 %	5,0 %	11,5 %	10,8 %	3,2 %	2,6 %
<b>Latente Variablen</b>	6	3	6	5	4	4	6	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,853	0,870	0,920	0,951	0,780	0,802	0,889	0,919
<b>Datenbe- reich</b>	0,02 bis 1 [norm.]		0 bis -2,89 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	195/780							

**Tabelle 0.13: Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten M21E-IM7 Oberflächen.**

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,096 [norm.]	0,101 [norm.]	0,166 [Gew.-%]	0,178 [Gew.-%]	22,45 [h]	27,57 [h]	7,55 [°C]	6,92 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	9,6 %	10,1 %	5,1 %	5,4 %	9,4 %	11,5 %	2,5 %	2,3 %
<b>Latente Variablen</b>	5	3	5	4	5	4	6	4
<b>R<sup>2</sup></b>	0,834	0,804	0,950	0,939	0,852	0,773	0,930	0,933
<b>Datenbe- reich</b>	0,08 bis 1 [norm.]		0 bis -3,27 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	195/780							

**Tabelle 0.14:** Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten RTM6/IMA Oberflächen.

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,153 [norm.]	0,134 [norm.]	0,123 [Gew.-%]	0,140 [Gew.-%]	24,26 [h]	27,57 [h]	8,75 [°C]	8,58 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	15,3 %	13,4 %	4,3 %	4,8 %	10,1 %	11,5 %	2,9 %	2,9 %
<b>Latente Variablen</b>	3	4	7	4	7	4	7	8
<b>R<sup>2</sup></b>	0,778	0,812	0,968	0,958	0,846	0,773	0,898	0,898
<b>Datenbe- reich</b>	0,02 bis 1 [norm.]		0 bis -2,89 [Gew.-%]		0 bis 240 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	195/780							

**Tabelle 0.15:** Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten M18/1-AS4C Oberflächen.

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ableitung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,061 [norm.]	0,072 [norm.]	0,126 [Gew.-%]	0,132 [Gew.-%]	5,94 [h]	6,32 [h]	9,84 [°C]	10,72 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	6,1 %	7,2 %	5,3 %	5,5 %	8,25 %	8,8 %	3,3 %	3,6 %
<b>Latente Variablen</b>	8	5	6	5	7	5	8	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,874	0,813	0,964	0,959	0,903	0,891	0,871	0,848
<b>Datenbe- reich</b>	0,31 bis 1 [norm.]		0 bis -2,39 [Gew.-%]		0,5 bis 72 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	175/700							

Ausgeschlossene Zeit-/Temperatur-Bedingungen aufgrund unzureichender Schutzwirkung des Abreißgewebes vor thermisch-oxidativer Schädigung:

220 °C: 120 h, 240 h

240 °C: 120 h, 240 h

**Tabelle 0.16: Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten M21E/IM7 Oberflächen.**

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,052 [norm.]	0,062 [norm.]	0,094 [Gew.-%]	0,093 [Gew.-%]	3,24 [h]	3,26 [h]	10,38 [°C]	10,74 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	5,2 %	6,2 %	5,0 %	4,9 %	13,5 %	13,6 %	3,5 %	3,6 %
<b>Latente Variablen</b>	5	4	4	2	7	4	7	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,821	0,914	0,963	0,964	0,622	0,591	0,901	0,876
<b>Datenbe- reich</b>	0,24 bis 1 [norm.]		0 bis -1,89 [Gew.-%]		0 bis 24 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	150/600							
Ausgeschlossene Zeit-/Temperatur-Bedingungen aufgrund unzureichender Schutzwirkung des Abreißgewebes vor thermisch-oxidativer Schädigung: 220 °C: 48 h, 72 h, 120 h, 240 h 240 °C: 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 240 h								

**Tabelle 0.17: Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten RTM6/IMA Oberflächen.**

Vorbe- handlung	ILSF		Gewichtsveränderung		Zeit		Temperatur	
	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung	Ohne Ablei- tung	1. Ablei- tung
<b>RMSEP</b>	0,089 [norm.]	0,084 [norm.]	0,078 [Gew.-%]	0,069 [Gew.-%]	1,41 [h]	1,48 [h]	8,16 [°C]	9,01 [°C]
<b>RMSEP relativ</b>	8,9 %	8,4 %	4,06 %	3,59 %	8,81 %	9,25 %	2,72 %	3,00 %
<b>Latente Variablen</b>	5	4	7	4	9	5	8	5
<b>R<sup>2</sup></b>	0,912	0,921	0,978	0,982	0,857	0,831	0,929	0,908
<b>Datenbe- reich</b>	0,02 bis 1 [norm.]		0 bis -1,92 [Gew.-%]		0 bis 16 [h]		180 bis 300 [°C]	
<b>Anzahl Proben/ Spektren</b>	145/580							
Ausgeschlossene Zeit-/Temperatur-Bedingungen aufgrund unzureichender Schutzwirkung des Abreißgewebes vor thermisch-oxidativer Schädigung: 220 °C: 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 240 h 240 °C: 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 240 h								

**Tabelle 0.18:** Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen der Vorhersagen der normierten verbleibenden ILSF aus der PLS-Regression der Materialien M18/1-AS4C, M21E/IM7, RTM6/IMA für die unterschiedlichen Szenarien und alle Szenarien gleichzeitig.

		Alle Szenarien in einem Modell	Geschliffen	Thermisch-oxidativ	Thermisch
<b>M18/1</b>	RMSEP	0,080 [norm.]	0,053 [norm.]	0,054 [norm.]	0,063 [norm.]
	Latente Variablen	6	5	3	4
	R <sup>2</sup>	0,732	0,873	0,870	0,822
<b>M21E</b>	RMSEP	0,124 [norm.]	0,094 [norm.]	0,101 [norm.]	0,091 [norm.]
	Latente Variablen	6	4	3	5
	R <sup>2</sup>	0,691	0,829	0,804	0,842
<b>RTM6</b>	RMSEP	0,165 [norm.]	0,111 [norm.]	0,134 [norm.]	0,085 [norm.]
	Latente Variablen	7	4	4	4
	R <sup>2</sup>	0,719	0,870	0,812	0,921

**Tabelle 0.19:** Klassifikationsgenauigkeit des PLS-DA-Algorithmus der untersuchten Oberflächenzustände für M18/1-AS4C, M21E/IM7, RTM6/IMA.

		Tatsächlicher Oberflächenzustand			
		Geschliffene Oberfläche	Thermische Degradation	Thermisch-oxidative Degradation	
Vorhergesagter Oberflächenzustand	M18/1- AS4C	Geschliffene Oberfläche	100,0 %	0,0 %	0,0 %
		Thermische Degradation	0,00 %	94,4 %	1,1 %
		Thermisch-oxidative Degradation	0,0 %	5,6 %	98,9 %
	M21E/ IM7	Geschliffene Oberfläche	99,7 %	0,0 %	0,0 %
		Thermische Degradation	0,3 %	100,0 %	0,0 %
		Thermisch-oxidative Degradation	0,0 %	0,0 %	100,0 %
	RTM6/ IMA	Geschliffene Oberfläche	100,0 %	0,0 %	0,0 %
		Thermische Degradation	0,0 %	99,6 %	0,0 %
		Thermisch-oxidative Degradation	0,0 %	0,4 %	100,0 %

**Tabelle 0.20:** Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren für thermisch-oxidativ degradiertes und angeschliffenes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.

		Vorhersage auf kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Vorhersage auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Zunahme
<b>M18/1-AS4C</b>	RMSEP	0,044 [norm.]	0,053 [norm.]	20,5 %
	Latente Variablen	5	5	
	R <sup>2</sup>	0,907	0,869	
<b>M21E/IM7</b>	RMSEP	0,076 [norm.]	0,094 [norm.]	23,7 %
	Latente Variablen	4	5	
	R <sup>2</sup>	0,858	0,798	
<b>RTM6/IMA</b>	RMSEP	0,106 [norm.]	0,135 [norm.]	27,4 %
	Latente Variablen	4	4	
	R <sup>2</sup>	0,908	0,853	

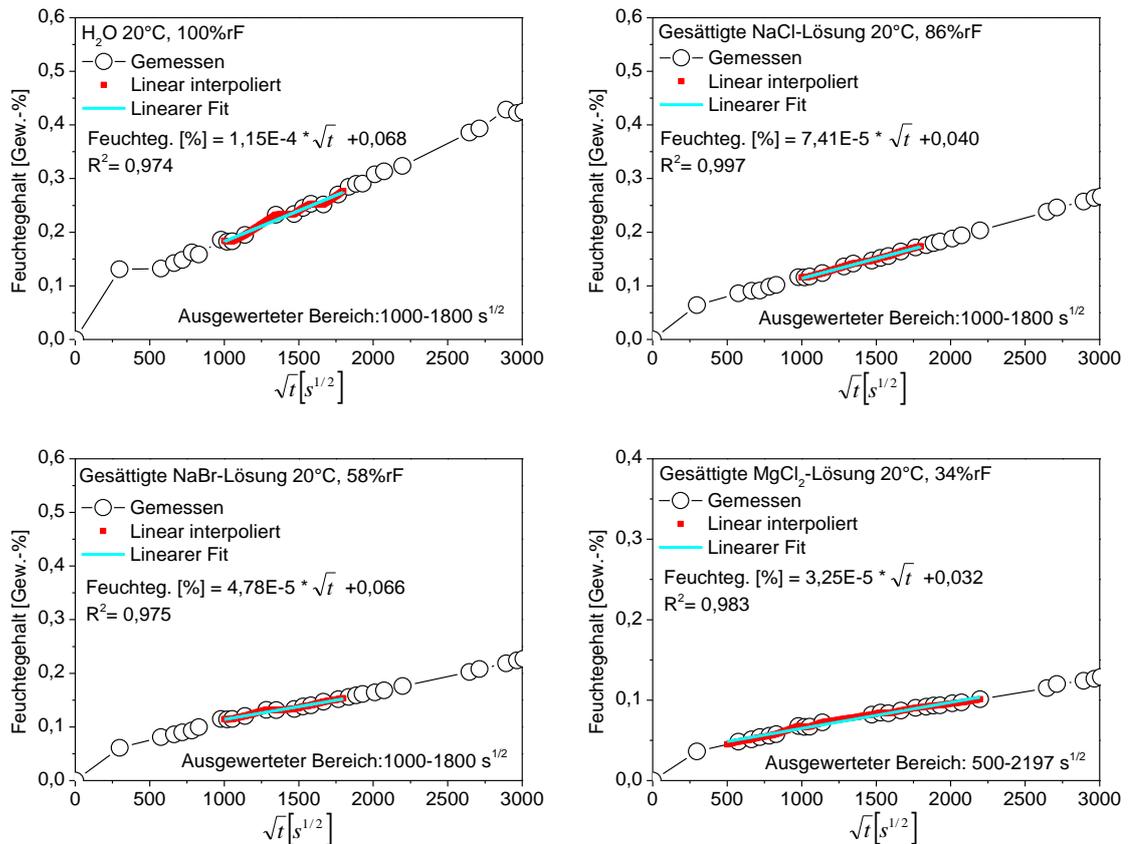
**Tabelle 0.21:** Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren für thermisch-oxidativ degradiertes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.

		Vorhersage auf kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Vorhersage auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Zunahme
<b>M18/1-AS4C</b>	RMSEP	0,041 [norm.]	0,046 [norm.]	12,0 %
	Latente Variablen	3	3	
	R <sup>2</sup>	0,927	0,906	
<b>M21E/IM7</b>	RMSEP	0,054 [norm.]	0,064 [norm.]	18,5 %
	Latente Variablen	3	3	
	R <sup>2</sup>	0,936	0,912	
<b>RTM6/IMA</b>	RMSEP	0,114 [norm.]	0,132 [norm.]	15,8 %
	Latente Variablen	4	5	
	R <sup>2</sup>	0,900	0,861	

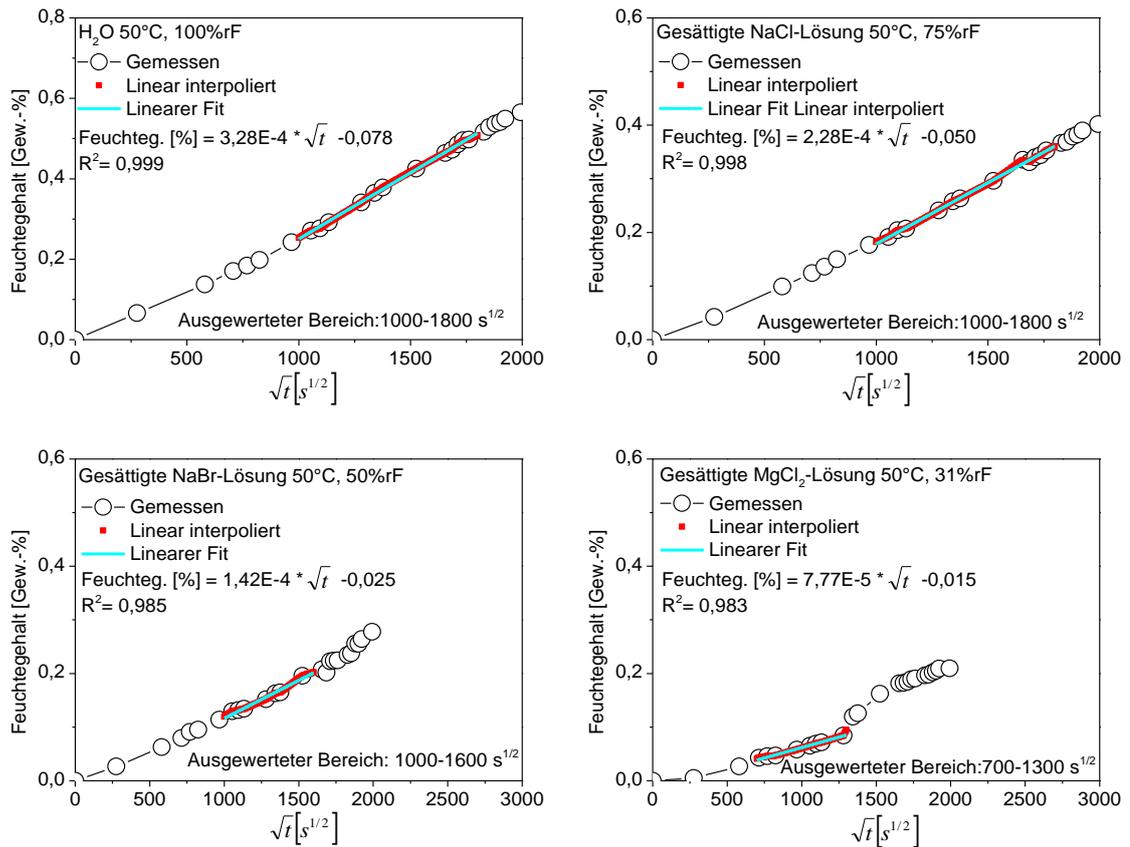
**Tabelle 0.22:** Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren für thermisch degradiertes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.

		Vorhersage auf kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Vorhersage auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen	Zunahme
<b>M18/1-AS4C</b>	RMSEP	0,039 [norm.]	0,068 [norm.]	74 %
	Latente Variablen	4	5	
	R <sup>2</sup>	0,836	0,863	
<b>M21E/IM7</b>	RMSEP	0,060 [norm.]	0,075 [norm.]	25 %
	Latente Variablen	4	4	
	R <sup>2</sup>	0,946	0,925	
<b>RTM6/IMA</b>	RMSEP	0,080 [norm.]	0,102 [norm.]	27,5 %
	Latente Variablen	4	3	
	R <sup>2</sup>	0,948	0,925	

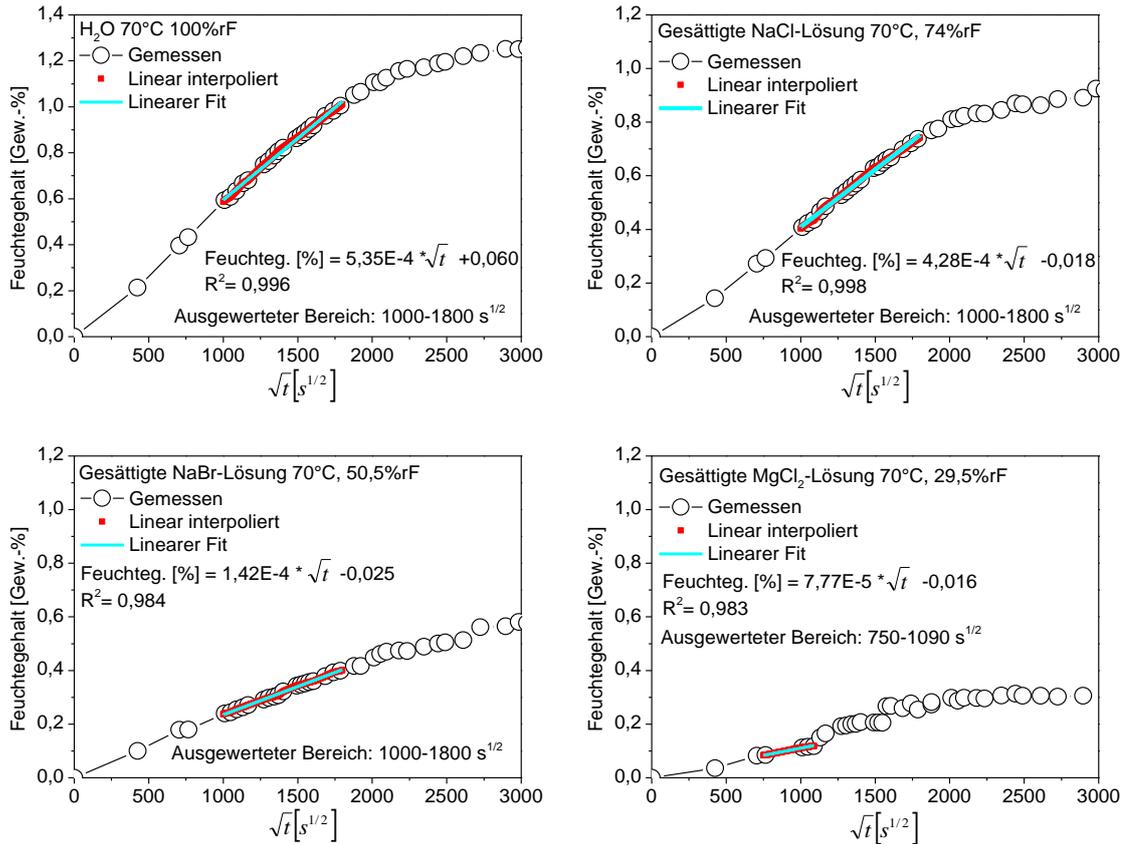
## A.3 Messdaten zur Bestimmung der Feuchte-Diffusionsparameter



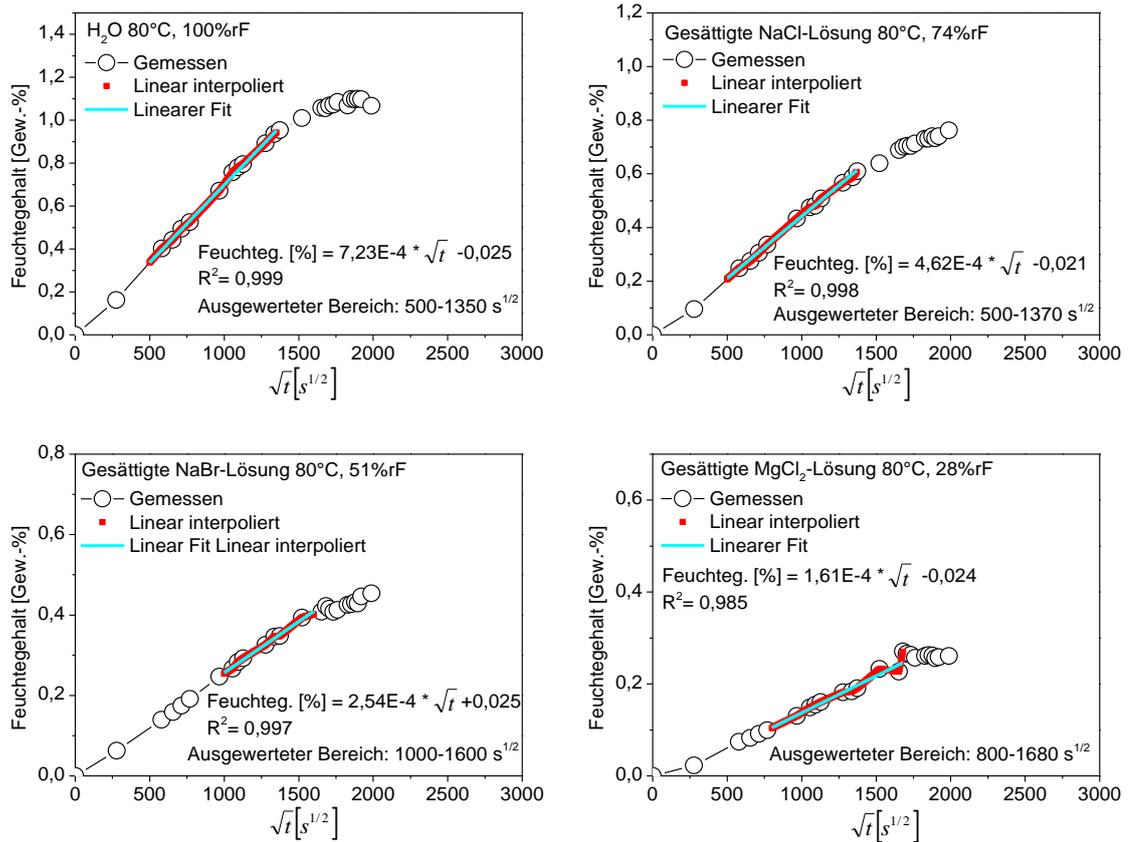
**Abbildung 0.12:** Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 20 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.



**Abbildung 0.13:** Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 50 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.

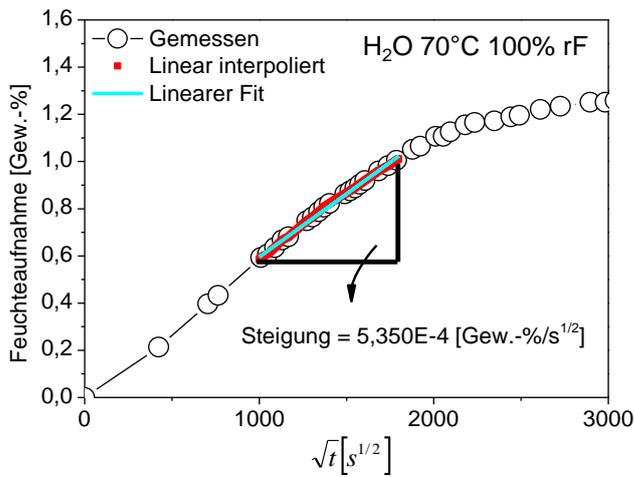


**Abbildung 0.14:** Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 70 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.

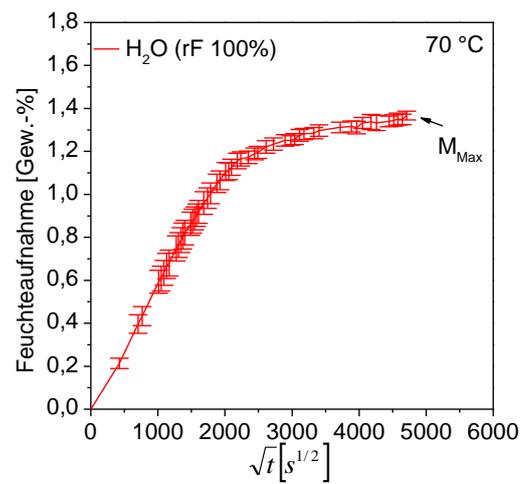


**Abbildung 0.15:** Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 80 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.

Bestimmung maximale Feuchteaufnahme und Steigungsdreieck



Vergleich Abbildung 0.14



Vergleich Abbildung 6.15

Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

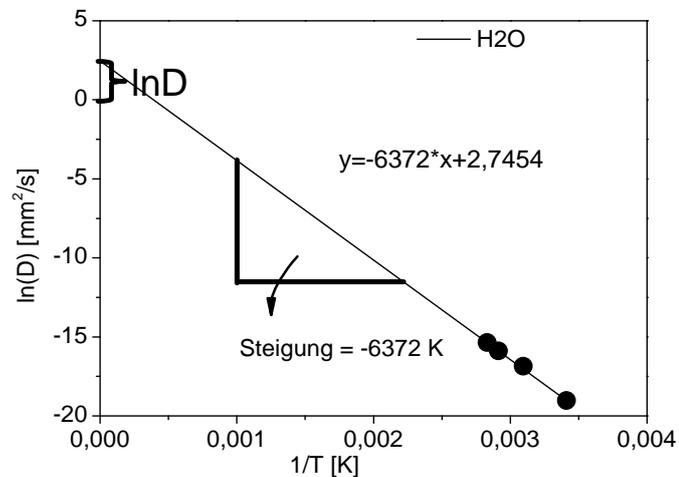
Dicke des Materials

$$D_x = \frac{\pi * h^2}{16 * M_{\infty}^2} * (k)^2$$

Maximale Feuchtesättigung      Steigung

$$D_{70^{\circ}C} = \frac{\pi * (2mm)^2}{16 * (1,34Gew.-%)^2} * \left(5,35E - 4 \frac{Gew.-%}{\sqrt{s}}\right)^2 = 1,2E-7 \frac{mm^2}{s}$$

Berechnung des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergie



Vergleich Abbildung 6.17

Berechnung der Aktivierungsenergie

$$\text{Steigung} = -6372K = \frac{-E_A}{R};$$

$$E_A = 6372K * 8,3144 \frac{J}{molK} = 53,0 \frac{kJ}{mol}$$

Berechnung des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_0$ 

$$\ln(D_0) = 2,7454$$

$$D_0 = e^{2,7454} = 15,6 \frac{mm^2}{s}$$

**Abbildung 0.16:** Ermittlung des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_0$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$ .

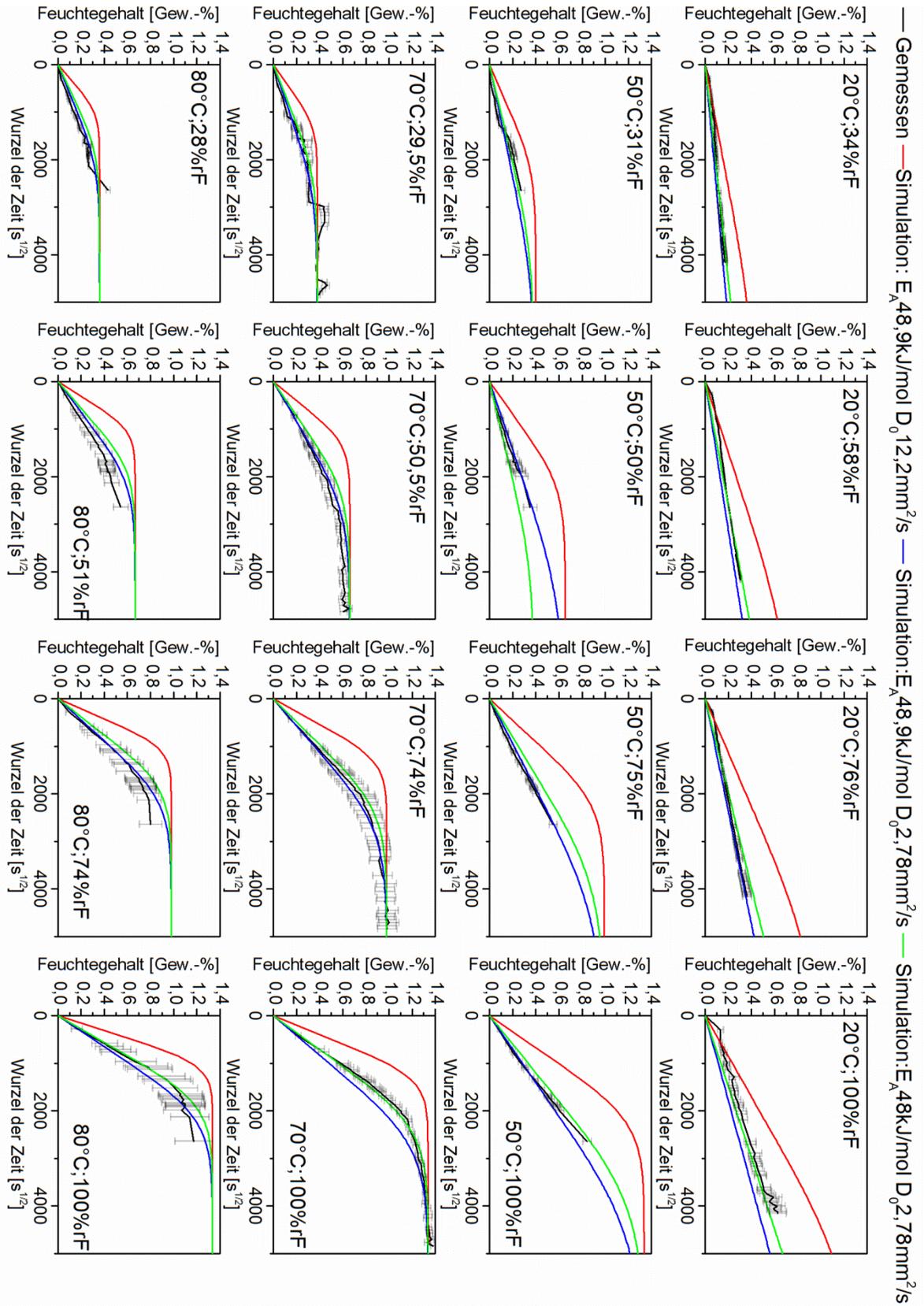


Abbildung 0.17: Anpassung der Simulationsparameter an die gemessenen Sorptionsverläufe durch Anpassung der Aktivierungsenergie  $E_A$  und des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_0$ .

Tabelle 0.23: Zeit, relative Luftfeuchte und Temperatur des simulierten Messzyklus.

<b>Zeit [s]</b>	<b>rF [%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
<b>0</b>	Startbedingung	20
<b>5</b>	18	20
<b>56</b>	18	180
<b>104</b>	16,6	180
<b>151</b>	13,9	180
<b>252</b>	11,8	180
<b>258</b>	11,8	174
<b>269</b>	6,1	164
<b>433</b>	4,4	90
<b>468</b>	5,9	180
<b>551</b>	8	180
<b>734</b>	8,2	180
<b>739</b>	8,2	20
<b>744</b>	18,9	20
<b>795</b>	18	180
<b>843</b>	16,6	180
<b>890</b>	13,9	180
<b>991</b>	11,8	180
<b>997</b>	11,8	174
<b>1008</b>	6,1	164
<b>1172</b>	4,4	90
<b>1207</b>	5,9	180
<b>1290</b>	8	180
<b>1473</b>	8,2	180
<b>1478</b>	21,3	40
<b>87878</b>	21,3	40
<b>87934</b>	18	180
<b>87982</b>	16,6	180
<b>88029</b>	13,9	180
<b>88130</b>	11,8	180

**Tabelle 0.24: Zusammenfassung der gemittelten Feuchtekonzentration nach einer Desorptions- und einer Sorptionsphase.**

<b>Desorptionsphase</b>		<b>50 s</b>			<b>100 s</b>			<b>300 s</b>		
<b>180 °C; 5 %rF</b>										
<b>Sorptionsphase</b>		<b>0 s</b>	<b>50 s</b>	<b>300 s</b>	<b>0 s</b>	<b>50 s</b>	<b>300 s</b>	<b>0 s</b>	<b>50 s</b>	<b>300 s</b>
<b>90 °C; 100 %rF</b>										
<b>100 % M<sub>m</sub> [Gew.-%]</b>		0,75	0,98	1,21	0,40	0,70	1,03	0,22	0,53	0,89
<b>50 % M<sub>m</sub> [Gew.-%]</b>		0,39	0,66	0,96	0,23	0,53	0,88	0,15	0,46	0,81
<b>25 % M<sub>m</sub> [Gew.-%]</b>		0,20	0,50	0,83	0,13	0,44	0,80	0,10	0,41	0,76
<b>10 % M<sub>m</sub> [Gew.-%]</b>		0,10	0,40	0,75	0,08	0,39	0,75	0,07	0,38	0,74
<b>0 % M<sub>m</sub> [Gew.-%]</b>		0,03	0,35	0,71	0,05	0,36	0,72	0,05	0,37	0,72

## A.4 Trennmitteldetektion auf CFK-Oberflächen

Tabelle 0.25: Zusammenfassung der mit XPS gemessenen Si-Anteile in At.-% an neun unterschiedlichen Positionen an tauchbeschichteten CFK-Proben.

Lösung	Mittelwert	Standardabweichung
Unbehandelt	0,5	0,1
99:1	1,3	0,1
95:5	2,5	0,3
90:10	2,9	0,7
80:20	7,1	0,9
0:100	20,3	1,6

Tabelle 0.26: Verwendete Bahnabstände in Abhängigkeit der Defokussierung des Laserstrahls. Der Bahnabstand wird dabei so gewählt, dass sich zwei Bahnen zu 50 % überlappen.

<b>D<sub>f</sub> [mm]</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>18</b>
Bahnabstand [μm]	18,3	29,9	41,4	64,5	87,7	99,2	110,8	122,3
<b>D<sub>f</sub> [mm]</b>	<b>20</b>	<b>22</b>	<b>24</b>	<b>26</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>34</b>	<b>38</b>
Bahnabstand [μm]	133,9	145,5	157,0	168,6	180,1	191,7	214,8	237,9
<b>D<sub>f</sub> [mm]</b>	<b>42</b>	<b>46</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>		
Bahnabstand [μm]	261,1	284,2	307,3	365,1	422,9	480,7		

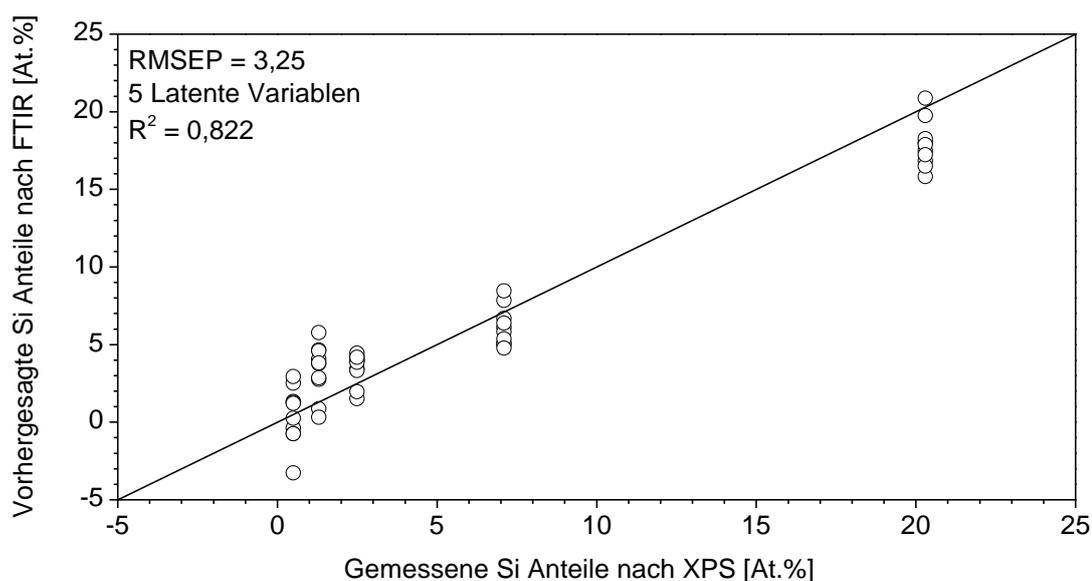


Abbildung 0.18: Ergebnis der vorhergesagten Silizium-Anteile anhand der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an tauchbeschichteten Proben.

## A.5 Im Rahmen der Dissertation entstandene Patentanmeldungen

Titel	Erfinder
<b>Oberflächencharakterisierung mittels GC-IMS in einem Absorption/Desorption-gestützten Prozess - Surface characterization by GC-IMS in an absorption/desorption supported process</b>	Heckner, Sebastian; Meer, Thomas; Wachinger, Georg; Geistbeck, Matthias; Helwig, Andreas; Göbel, Johann; Friedberger, Alois
<b>Portable and nondestructive measurement method for the detection of moisture uptake into plastics and fiber-reinforced plastics</b>	Heckner, Sebastian; Helwig, Andreas; Meer, Thomas; Geistbeck, Matthias
<b>Method for determining contamination on material surfaces using X-ray fluorescence spectroscopy</b>	Heckner, Sebastian; Wachinger, Georg; Meer, Thomas; Geistbeck, Matthias
<b>Qualitative und quantitative Kontaminationsbestimmung an Prepregs (ungehärteten Faser/Matrix-Verbundwerkstoffen) und Laminaten (gehärteten Verbundwerkstoffen)</b>	Wachinger, Georg; Helwig, Andreas ; Meer, Thomas; Geistbeck, Matthias; Friedberger, Alois; Heckner, Sebastian
<b>Quantifizierung von Verunreinigungen in CFK-Laminaten und an deren Oberflächen - Quantitation of contaminations inside CFRP laminates and on their surfaces</b>	Wachinger, Georg; Helwig, Andreas; Meer, Thomas; Geistbeck, Matthias; Friedberger, Alois; Heckner, Sebastian

## A.6 Im Rahmen der Dissertation entstandene Veröffentlichungen

**MEER, T., S. HECKNER und G. WACHINGER.** Erstellung von definierten Weak-Bonds und gibt es Möglichkeiten der Detektion. Vortrag. In: Carbon Composites e.V. (CCeV), 2015.

**WACHINGER, G., S. HECKNER und T. MEER.** Strukturelles Kleben in der Luftfahrt – die Oberfläche kennen und verändern. Vortrag. In: 7. Landshuter Leichtbau-Colloquium (LLC), 2015.

**MEER, T., C. TORNOW, M. NÄGELE, S. HECKNER, R. STÖBEL, D. KIEFEL und M. KALMS.** Klebt es oder klebt es nicht? (Teil 1). In: adhäsion Kleben & Dichten, 2015, 59(6), S. 24-29. ISSN 1619-1919. Verfügbar unter: doi:10.1007/s35145-015-0547-9

**MEER, T., C. TORNOW, M. NÄGELE, S. HECKNER, R. STÖSSEL, D. KIEFEL und M. KALMS.** Klebt es oder klebt es nicht? (Teil 2). In: adhäsion Kleben & Dichten, 2015, 59(7), S. 38-45. ISSN 1619-1919. Verfügbar unter: doi:10.1007/s35145-015-0557-7

**KRUSE, T., T. KÖRWIEN, S. HECKNER und M. GEISTBECK.** Bonding of CFRP primary aerospace structures. Crackstopping in composite bonded joints under fatigue. In: 20th International Conference on Composite Materials. Copenhagen, 19-24th July 2015. Verfügbar unter: <http://iccm20.org/fullpapers/file?f=KEBWMmg6Lm>

**HECKNER, S., M. GEISTBECK, C. GROSSE, S. EIBL und A. HELWIG.** FTIR spectroscopy as a nondestructive testing method for CFRP surfaces in aerospace. In: 7<sup>th</sup> International Symposium on NDT in Aerospace. Bremen, 16-18th Nov 2016.

**HECKNER, S., C. GROSSE, S. EIBL, A. HELWIG und M. GEISTBECK.** Mobile non-destructive testing methods for surface characterization of CFRP in aerospace. In: ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials. Munich, 26-30 th June 2016.

**WEIMER, C., A. FRIEDBERGER, A. HELWIG, S. HECKNER, C. BUCHMANN und F. ENGEL.** Increasing the productivity of CFRP production processes by robustness and reliability enhancement. In: CAMX Conference. Anaheim, California, 26-29 th Sep 2016.

#### A.7 Im Rahmen der Dissertation betreute Studienarbeiten

**BOUHAOUUEL, F.:** FTIR-Spektroskopie zur Überwachung der Plasmabehandlung an CFK-Oberflächen. Technische Universität München, Lehrstuhl für Zerstörungsfreie Prüfung. Bachelorarbeit. München, 2015.

**AHEC, Z.:** Further development and validation of a crack stop element in bonds through targeted surface modification of CFRP surface for the secondary bonding. Technische Universität München, Lehrstuhl für Carbon Composites. Masterarbeit. München, 2016.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Szenarien der betrachteten thermischen Degradation.	7
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der Aufnahmetechnologie der diffusen Reflexion.	19
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung der Aufnahmetechnologie der abgeschwächten Totalreflexion (ATR).	20
Abbildung 3.3:	Schematische Darstellung des Ablaufs der Messung einer GC-IMS-Analyse [119].	24
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Desorption und anschließender Analyse im GC-IMS.	26
Abbildung 3.5:	XPS-Übersichtsspektrum einer Siloxan-kontaminierten CFK-Oberfläche mit einer Auswertung in At.-% der ausgewählten Elemente.	28
Abbildung 3.6:	Hochaufgelöste XPS-Spektren an Siloxan und Siliciumdioxid. Anhand des Shifts der Bindungsenergie kann zwischen Siloxan und Siliziumdioxid differenziert werden.	28
Abbildung 3.7:	Bestimmung des Tiefenabtrags einer laserbehandelten Probe an drei unterschiedlichen Stellen.	30
Abbildung 3.8:	Schematische Darstellung der Probenabmessungen des DCB.	32
Abbildung 3.9:	Bestimmung des Flächenintegrals des Last-Traversenweges.	33
Abbildung 3.10:	Schematische Darstellung der Bestimmung der Klebefestigkeit mittels des Zentrifugen-Tests [148].	34
Abbildung 4.1:	Schematischer Lagenaufbau für die Herstellung von CFK-Platten in einem Autoklav	36
Abbildung 4.2:	Schematischer Lagenaufbau für die Herstellung von CFK-Platten in einem VAP RTM Verfahren.	37
Abbildung 4.3:	Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten in Dickenrichtung einer trockenen Probe nach Lagern in kochendem destillierten Wasser für 5 Minuten (links) und einer feuchten Probe nach Lagern in einem Vakuumofen bei 100 °C für 10 Minuten (rechts).	42
Abbildung 4.4:	Schematischer Aufbau und ein Bild der Desorptionsglocke.	43
Abbildung 4.5:	Zeit-, relative Luftfeuchte-, und Temperaturverlauf der zwei Heizphasen einer Desorptionsphase. a: Glocke geschlossen 18 %rF, Umgebungstemperatur 20 °C, Beginn der ersten Heizphase b: Temperatur unter der Glocke konstant 180 °C. Unterdruck an Glocke, Erniedrigung an Luftfeuchte durch Anziehen von trockener Luft c: Spülen mit trockener Luft. Dabei nimmt die Temperatur von 180 °C auf ca. 90 °C ab. d: Beginn der zweiten Heizphase e: Unterdruck an Glocke, Feuchte Desorption aus Bauteil	44
Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung des Messzyklus aus FTIR-Messungen und unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen.	45
Abbildung 4.7:	Schematische Darstellung des Tauchbeschichtungsverfahrens.	46

---

Abbildung 5.1:	FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.	49
Abbildung 5.2:	Basislinienkorrigierte FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.	49
Abbildung 5.3:	Basislinien-korrigierte, geglättete (3pt.) und normalisierte (Fläche=1) FTIR-Spektren auf einer CFK-Oberfläche nach Abtragung von Harz an der Oberfläche durch eine n-fache Abtragung mittels Laserbearbeitung.	50
Abbildung 5.4:	Vergleich der Vorhersagen ohne und mit erster und zweiter Ableitung der FTIR-Spektren auf die Vorhersagequalität der auf den Wert eins normierten verbleibenden ILSF von thermisch oxidierten und geschliffenen 8552-Proben.	50
Abbildung 5.5:	Messung der Temperatur einer 8552/IM7 ILSF-Probe mittig in Dickenrichtung sowie unter der ersten Faserlage mit Thermoelementen während der Einlagerung und der Entnahme aus einem vorgeheizten Ofen.	52
Abbildung 5.6:	Lineare Korrelation der ILSF mit der Gewichtsveränderung für thermisch und thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben.	56
Abbildung 5.7:	Vergleich der FTIR-Spektren der unterschiedlichen CFK-Materialien aufgenommen an den Referenzproben.	56
Abbildung 5.8:	Vergleich der FTIR-Spektren für die drei unterschiedlichen thermischen Degradationsszenarien für das Material 8552/IM7 bei einer verbleibenden ILSF von ca. 80 %.	57
Abbildung 5.9:	FTIR-Spektren aufgenommen an dem Material 8552/IM7-CFK nach Abschleifen von 0-150 $\mu\text{m}$ .	58
Abbildung 5.10:	FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eins normierte ILSF für thermisch degradierte und anschließend geschliffene 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren sind mit Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.	60
Abbildung 5.11:	Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF für thermisch degradierte 8552/IM7-Proben bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen und mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeiteten Spektren.	61
Abbildung 5.12:	FTIR-Spektren, aufgenommen an drei thermisch degradierten und anschließend geschliffenen 8552/IM7-Oberflächen. Die Probennomenklatur bezieht sich auf die auf eins normierte verbleibende ILSF. Die FTIR-Spektren sind mit der 1. Ableitung aus der Datenvorbehandlung 2 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).	61
Abbildung 5.13:	Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen. Die FTIR-Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 2 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.	62
Abbildung 5.14:	Vergleich des Regressionsergebnisses bei Verwendung des kompletten Datensatzes für Kalibrierung und Validierung (Schwarz), Kalibrierung	

	und Validierung nur Werte über 0,2 (blau), Kalibrierung nur Werte über 0,2 und Validierung mit dem kompletten Datensatz (grün).	63
Abbildung 5.15:	Schematische Darstellung der Aufteilung des gesamten Datensatzes zur Kalibrierung und Validierung zur Überprüfung der Vorhersagequalität auf nicht kalibrierte Konditionierungsbedingungen sowie einer bestmöglichen Vorhersage. Die Eintragungen in den Tabellen geben die Anzahl der FTIR-Spektren wieder.	64
Abbildung 5.16:	Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren, in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün.	65
Abbildung 5.17:	FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression für die Vorhersage der Gewichtsveränderung thermisch degradiertes und anschließend angeschliffener 8552/IM7-Proben. Die FTIR Spektren werden mit Datenvorbehandlung 1 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).	66
Abbildung 5.18:	Vorhersage der Gewichtsveränderung einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an angeschliffenen Oberflächen. Die FTIR Spektren werden mit Datenvorbehandlung 1 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).	67
Abbildung 5.19:	FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eins normierte ILSF für thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.	70
Abbildung 5.20:	Vorhersage der verbleibenden auf eins normierten ILSF für thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ geschädigten Oberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.	71
Abbildung 5.21:	Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün (vgl. Abbildung 5.15) .	71
Abbildung 5.22:	FTIR-Spektren aufgenommen nach der Entfernung des Abreißgewebes von thermisch degradierten 8552/IM7-Proben. Die Schutzwirkung des Abreißgewebes hat dabei an den Proben mit den roten Spektren nicht ausgereicht.	74
Abbildung 5.23:	Auflicht-Mikroskopaufnahme eines Querschliffs einer thermisch-oxidativ degradierten CFK-Probe mit zusätzlichen Harzdeckschichtlagen nach einer thermisch-oxidativen Degradation über 120 Stunden bei 240 °C.	75
Abbildung 5.24:	Vier charakteristische FTIR-Spektren über den Querschnitt einer thermisch-oxidativ geschädigten Probe.	76
Abbildung 5.25:	Auftragung der ersten Hauptkomponente einer PCA-Analyse über die Messungen aufgenommen an dem Querschliff einer thermisch-oxidativ geschädigten CFK-Probe.	77

---

Abbildung 5.26:	Zusammenfassung der mikroskopisch bestimmten Harzüberdeckungen über der letzten Faserlage am Schlibbild einer 8552/IM7-Probe vor (a) und nach (b) Abzug des Abreißgewebes.	78
Abbildung 5.27:	FTIR-Spektren und Selectivity Ratio der PLS-Regression auf die verbleibende auf eins normierte ILSF für thermisch degradierte 8552/IM7-Probenoberflächen. Die Spektren werden mit der Datenvorbehandlung 1 (vgl. Tabelle 0.1) bearbeitet.	79
Abbildung 5.28:	Vorhersage der verbleibenden ILSF einer thermisch degradierten 8552/IM7-Probe bestimmt mit einer PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch geschädigten Oberflächen.	80
Abbildung 5.29:	Vergleich des Regressionsergebnisses für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren, in schwarz; für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren, in grün (vgl. Abbildung 5.15).	80
Abbildung 5.30:	Vorhersage der PLS-Regression mit einer Kalibrierung auf FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten Oberflächen und validiert mit FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten Oberflächen.	83
Abbildung 5.31:	Vergleich des Regressionsergebnisses bei Verwendung der drei Szenarien der thermischen, thermisch-oxidativen und der nach der thermischen Degradation geschliffenen Oberflächen für die Kalibrierung und Validierung in schwarz. Kalibrierung und Validierung nur mit ILSF-Werten über 0,5 in grün. Kalibrierung nur Werte über 0,2 und Validierung mit dem kompletten Datensatz in blau.	84
Abbildung 5.32:	Vergleich des auf eins normierten Selectivity Ratio für unterschiedliche thermische Degradationsszenarien der 8552/IM7-Proben.	85
Abbildung 5.33:	Vorhersage auf die verbleibende ILSF bei Kalibrierung und Validierung aller Materialien und Oberflächenzustände.	87
Abbildung 5.34:	Schematischer Ablauf der automatisierten Bestimmung des Materials, des Oberflächenzustandes und der verbleibenden ILSF.	88
Abbildung 6.1:	FTIR-Mittelwertspektren aufgenommen an homogen feuchtegesättigten 8552/IM7-Proben nach einer Basislinienkorrektur und einer Normalisierung der Fläche.	92
Abbildung 6.2:	Selectivity Ratio des PLS-Algorithmus für die Vorhersage der Feuchteaufnahme aus FTIR-Spektren aufgenommen an homogen gesättigten CFK-Proben mit der Datenvorbehandlung 3 (vgl. Tabelle 0.1).	92
Abbildung 6.3:	Regressionsergebnis des PLS-Algorithmus für die Vorhersage der Feuchteaufnahme aus FTIR-Spektren aufgenommen an homogen gesättigten CFK-Proben. Die Spektren sind mit Datenvorbehandlung 3 bearbeitet (vgl. Tabelle 0.1).	93
Abbildung 6.4:	Gravimetrisch bestimmter Feuchtegehalt der Proben zum Zeitpunkt der FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6.	95

Abbildung 6.5:	Vorhersage des Feuchtegehalts über die FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6 an unterschiedlich feuchtegesättigten Proben.	96
Abbildung 6.6:	PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahmen über die FTIR-Messungen des Messzyklus aus Abbildung 6.5.	97
Abbildung 6.7:	Vorhersage des Feuchtegehalts über die FTIR-Messungen nach den Desorptions- und Sorptionszyklen aus Abbildung 4.6 an unterschiedlich feuchtegesättigten Proben.	97
Abbildung 6.8:	PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahme über die FTIR-Messungen aus Abbildung 6.7.	98
Abbildung 6.9:	Feuchtaufnahme von 8552/IM7-Proben in einer Klimakammer bei 70 °C und einer relativen Luftfeuchte von 85 %.	99
Abbildung 6.10:	Vorhergesagter Feuchtegehalt aus FTIR-Messungen über die Messungen an Proben aus einer Klimakammer.	99
Abbildung 6.11:	PLS-Regression der Feuchtaufnahme basierend auf den Vorhersagen der Feuchtaufnahme über die FTIR-Messungen aus Abbildung 6.10.	100
Abbildung 6.12:	Selectivity Ratio aus der PLS-Regression zur Vorhersage der Feuchtaufnahme.	101
Abbildung 6.13:	Vergleich der Ergebnisse der Vorhersage der FTIR-Messungen von inhomogen und homogen feuchtegesättigten 8552/IM7-Proben.	103
Abbildung 6.14:	Ergebnis der Vorhersage der Feuchtaufnahme mit einer PLS-Regression an inhomogen gesättigten 8552/IM/7-Proben.	104
Abbildung 6.15:	Gravimetrisch erfasste Feuchtaufnahme von 2 mm dicken 8552/IM7-Proben in Abhängigkeit der Zeit und der relativen Luftfeuchte für die Temperaturen von 20 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C.	106
Abbildung 6.16:	Bestimmung des Zusammenhangs von maximaler Feuchtaufnahme ( $M_m$ ) und der relativen Luftfeuchte nach Shen und Springer [69].	107
Abbildung 6.17:	Auftragung von $\ln D$ nach $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_A$ und des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_0$ .	108
Abbildung 6.18:	Simulation der gemittelten Feuchtekonzentration von 0-20 $\mu\text{m}$ unter der Oberfläche und der Feuchtekonzentration in einer Tiefe von 100 $\mu\text{m}$ für 3 unterschiedlich stark gesättigte CFK-Proben.	110
Abbildung 6.19:	Simuliertes Feuchtekonzentrationsprofil in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlich gesättigten Proben für den Randbereich $< 20 \mu\text{m}$ und in einer Tiefe von 100 $\mu\text{m}$ .	111
Abbildung 6.20:	Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration während der Sorptionsphase für 24 h im Randbereich bis 20 $\mu\text{m}$ und in einer Tiefe von 100 $\mu\text{m}$ für eine vollständig gesättigte 100% $M_m$ und eine trockene 0% $M_m$ Probe.	112
Abbildung 6.21:	Simulierte Feuchtekonzentration über den Abstand zur Oberfläche an einer 100 % und einer 50 % gesättigten Probe nach einer bzw. zwei Desorptionsphasen.	112

---

Abbildung 6.22:	Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration über die Bauteildickenrichtung der inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.	113
Abbildung 6.23:	Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der Zeit während der Wärmebehandlung im Randbereich $< 20 \mu\text{m}$ und in einer Tiefe von $100 \mu\text{m}$ . Betrachtet werden die homogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.1 im Vergleich zu den inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.	114
Abbildung 6.24:	Simulierter Verlauf der Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der Zeit während der Auslagerung für 24 h im Randbereich $< 20 \mu\text{m}$ und in einer Tiefe von $100 \mu\text{m}$ . Betrachtet werden die homogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.1 im Vergleich zu den inhomogen gesättigten Proben aus Kapitel 6.2.	115
Abbildung 6.25:	Simulation der Feuchtekonzentration über den Abstand zur Oberfläche für eine $100 \% M_m$ (links) und $50 \% M_m$ (rechts) gesättigte CFK-Probe in Abhängigkeit der Zeit während der Desorption bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und $5 \%rF$ .	116
Abbildung 6.26:	Simulierter Einfluss der Dauer der Desorptionsphase auf die mittlere Feuchtekonzentration einer $50 \% M_m$ und einer $100 \% M_m$ gesättigten CFK-Probe in Abhängigkeit der Desorptionsphase von 50 s und 300 s.	117
Abbildung 6.27:	Simulierte gemittelte Feuchtekonzentration im Randbereich $< 20 \mu\text{m}$ nach einer Desorptionsphase von 50 s, 100 s und 300 s und daran anschließender Sorptionsphase von 0 s, 50 s und 300 s.	118
Abbildung 6.28:	Vergleich der Feuchtekonzentration im Randbereich von zwei inhomogen gesättigten Proben nach der Konditionierung (gemäß Kapitel 4.3.2), nach einer anschließenden Desorptionsphase von 50 s und nach einer anschließenden Sorptionsphase von 50 s.	119
Abbildung 7.1:	TGA-Untersuchung von Marbocote TRE 45 ECO-Rückstand in einer Sauerstoffumgebung.	124
Abbildung 7.2:	FTIR-Spektren der bei der TGA-Untersuchung freigesetzten Gase des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands. Die Messung wird durchgeführt in einer Sauerstoffumgebung.	124
Abbildung 7.3:	REM-Aufnahme des TGA-Rückstands nach einer TGA-Untersuchung bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Sauerstoffumgebung.	125
Abbildung 7.4:	TGA-Untersuchung des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands in einer Stickstoffumgebung.	126
Abbildung 7.5:	FTIR-Spektren der bei der TGA-Untersuchung freigesetzten Stoffe des Marbocote TRE 45 ECO-Rückstands. Die Messung wird durchgeführt in einer Stickstoffumgebung.	126
Abbildung 7.6:	Schematische Darstellung der Eindringtiefe des Laserstrahls in Abhängigkeit der transmissiven Eigenschaften von CFK und Siloxan.	127
Abbildung 7.7:	UV-VIS-NIR-Spektrum des Harzsystems 8552, der Quarzglas-Küvette und des flüssigen PDMS 1250 MW.	128
Abbildung 7.8:	Abschätzung der Schichtdicke einer Siloxan-kontaminierten CFK-Probe durch das Abspalten der Oberfläche und Messen mittels XPS bei einer Sputterrate von $6 \text{ nm/min}$ , kalibriert auf einem Silizium-Waver.	129

Abbildung 7.9:	Abhängigkeit der mittleren Leistung vom Diodenstrom und der Repetitionsrate.	130
Abbildung 7.10:	Schematische Darstellung des Einflusses der Fokusslage auf die bestrahlte Fläche.	131
Abbildung 7.11:	Mikroskopisch bestimmte Abtragsbreite in Abhängigkeit des Fokusabstands.	131
Abbildung 7.12:	Schematisches Intensitätsprofil zweier benachbarter Laserbahnen.	132
Abbildung 7.13:	Bestimmung der Abtragtiefe (links) und der Abtragtiefe (rechts) pro Bearbeitung in Abhängigkeit der Defokussierung des Laserstrahls für eine einfache, fünffache und zehnfache Bearbeitung.	132
Abbildung 7.14:	Bestimmung der Si-Anteile in At.-% anhand von XPS-Messungen und der Abtragtiefe nach einer Laserbehandlung in Abhängigkeit der Defokussierung.	133
Abbildung 7.15:	REM-Aufnahmen einer lasergereinigten Oberfläche in Fokusslage $D_f = 0$ mm und mit einer Defokussierung von $D_f = 24$ mm.	134
Abbildung 7.16:	Zugfestigkeit, bestimmt mit dem Zentrifugal-Test und der Mode-1-Bruchzähigkeit, bestimmt mit dem DCB-Test an laservorbehandelten CFK-Oberflächen mit unterschiedlichen Defokussierungen $D_f$ . Die Proben für den G1C-Test werden im geklebten Zustand für 1000 h bei 70 °C und 85 % rF konditioniert.	135
Abbildung 7.17:	Bruchbild der Fügeteilpartner (jeweils links und rechts) der G1C-Proben ohne und mit einer Laserbehandlung in unterschiedlichen Fokusslagen.	136
Abbildung 7.18:	Bruchbilder für Proben aus dem Zentrifugen-Test auf der CFK-Oberfläche und der Stempeloberfläche ohne und mit einer Laserbehandlung in unterschiedlichen Fokusslagen.	137
Abbildung 7.19:	Auswertung der GC-IMS Spektren in topografischer Darstellung mit den charakteristischen Positionen der Siloxane für die Laserbearbeitung mit 30 kHz und 3,0 Watt (RipPos = Reaktant-Ionen-Peak Position [185]).	139
Abbildung 7.20:	IMS-Intensitäten von zyklischen Siloxan Molekülen D 3-5 in Abhängigkeit der Laserenergie bei konstanter Repetitionsrate $f_r = 30$ kHz, Scangeschwindigkeit $v_s = 500$ mm/s und Bahnabstand $w = 18$ µm.	140
Abbildung 7.21:	Schematische Darstellung der Ausbildung eines Materialdampfes über der Oberfläche der laserbehandelten CFK-Oberfläche.	140
Abbildung 7.22:	High Speed Kameraaufnahme einer Plasmaexplosion an der Oberfläche bei der Laserstrahlbearbeitung einer Titan-Oberfläche mit einem Nanosekunden gepulsten 1064 nm Laser [186]. Links befindet sich eine Übersichtsaufnahme, während rechts von a) bis c) drei Bildsequenzen einer Nahaufnahme dargestellt sind.	141
Abbildung 7.23:	Schematische Darstellung der Abstände der entstehenden Plasmawolken in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit $v_s$ und des Bahnabstands $w$ .	142
Abbildung 7.24:	Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei unterschiedlichen Lasergeschwindigkeiten $v_s$ und	

	Flächenüberdeckungen A. Bei konstanter Repetitionsrate $f_r = 30$ kHz, Leistung $P = 2,8$ W und Bahnabstand $w = 144$ $\mu\text{m}$ .	143
Abbildung 7.25:	Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei Variation der Laser Repetitionsrate. Bei konstantem Bahnabstand $w = 144$ $\mu\text{m}$ und Scangeschwindigkeit $v_s = 2000$ mm/s.	143
Abbildung 7.26:	Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 bei Variation des Bahnabstands entsprechend dem 2, 4 und 8-fachem Spotdurchmesser, bei konstanter Repetitionsrate $f = 15,2$ kHz, Mittlerer Leistung $P = 0,57$ W und Scangeschwindigkeit $v_s = 2000$ mm/s.	144
Abbildung 7.27:	Vergleich der gemessenen Signalintensität einer tauchbeschichteten CFK-Probe und einem Aluminiumuntergrund mit Trennmittelrückständen. bei konstanter Repetitionsrate $f = 15,2$ kHz, mittlerer Leistung $P = 0,57$ W, Bahnabstand $w = 144$ $\mu\text{m}$ und Scangeschwindigkeit $v_s = 2000$ mm/s .	145
Abbildung 7.28:	Signalintensität der gemessenen Moleküle D3 und D4 an unterschiedlich stark kontaminierten CFK-Proben aus dem Tauchbeschichtungsverfahren.	146
Abbildung 7.29:	Ermittlung der Homogenität der Trennmittel kontaminierten CFK-Proben anhand von neun Wiederholungsmessungen je Probe.	147
Abbildung 7.30:	FTIR-Spektren und das Selectivity Ratio für die PLS-Regression aus FTIR-Spektren aufgenommen an tauchbeschichteten CFK-Oberflächen.	148
Abbildung 7.31:	FTIR-Spektren der mit Siloxan tauchbeschichteten CFK-Proben, ein PDMS Referenzspektrum und ein Differenzspektrum.	149
Abbildung 7.32:	Ergebnisse der mittels PLS-Regression vorhergesagten Werte anhand der FTIR-Spektren.	150
Abbildung 7.33:	Mittelwertspektren der mit der RFA aufgenommenen Spektren an tauchbeschichteten Proben mit unterschiedlichen Mengen an Siloxanrückständen auf der Oberfläche gemessen in Si At.-% Anteilen mittels XPS (links). Auftragung des Flächenintegrals der Si-Peaks über die Referenzmessungen mittels XPS (rechts).	151
Abbildung 7.34:	Auswertung des Flächenintegrals der Si-Peaks sowie der G1C-Klebefestigkeiten in Abhängigkeit des Siloxan-Gehalts an der Oberfläche vor dem Kleben, bestimmt mittels drei XPS-Referenzmessungen.	152
Abbildung 0.1:	Zusammenstellungszeichnung der Desorptionsglocke für die Durchführung der Versuche der Laserbearbeitung und Kopplung mit einem GC-IMS.	159
Abbildung 0.2:	Zusammenstellungszeichnung der Desorptionsglocke für Versuche zur Bestimmung des Feuchtegehalts mittels FTIR-Spektroskopie.	160
Abbildung 0.3:	Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material 8552/IM7.	161
Abbildung 0.4:	Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material M18/1-AS4C.	161

Abbildung 0.5:	Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für das CFK-Material M21E/IM7.	162
Abbildung 0.6:	RTM-VAP-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit und des relativen Drucks des Harz Behälters für das CFK-Material RTM6/IMA.	162
Abbildung 0.7:	Autoklav-Aushärtezyklus in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit, des Autoklavdrucks und des Bauteilvakuums (Vakuum unter der Vakuumfolie) für die Klebeverbindung von 8552/IM7 Laminaten mit Hysol EA 9695 für die Bestimmung der Energiefreisetzungsrates mittels G1C.	163
Abbildung 0.8:	Programmcode der Feuchtesimulation in Wolfram Mathematica.	164
Abbildung 0.9:	Bestimmung der Schleiftiefe von M21E/IM7.	169
Abbildung 0.10:	Bestimmung der Schleiftiefe von M18/1-AS4C.	169
Abbildung 0.11:	Bestimmung der Schleiftiefe von RTM6/IMA.	170
Abbildung 0.12:	Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 20 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.	178
Abbildung 0.13:	Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 50 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.	179
Abbildung 0.14:	Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 70 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.	180
Abbildung 0.15:	Gemessene Feuchtegehalte von 8552/IM7-Proben während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis bei 80 °C und unterschiedlichen relativen Luftfeuchten. Die relative Luftfeuchte wird durch ein Becherglas mit unterschiedlichen Salzlösungen beeinflusst. An den gemessenen Daten wird eine lineare Interpolation durchgeführt und aus diesen Daten eine lineare Anpassungsfunktion bestimmt.	181
Abbildung 0.16:	Ermittlung des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_0$ und der Aktivierungsenergie $E_A$ .	183
Abbildung 0.17:	Anpassung der Simulationsparameter an die gemessenen Sorptionsverläufe durch Anpassung der Aktivierungsenergie $E_A$ und des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_0$ .	184

Abbildung 0.18: Ergebnis der vorhergesagten Silizium-Anteile anhand der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an tauchbeschichteten Proben.

187

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Verwendete FTIR-Spektrometer mit charakteristischen Eigenschaften und den verwendeten Messparametern.	21
Tabelle 3.2:	Verwendetes Messprogramm des GC-IMS-Analysators.	25
Tabelle 4.1:	Zusammenfassung der Materialkomponenten der untersuchten Materialien [24, 158-160].	37
Tabelle 4.2:	Konditionierungsbedingungen zur Erzeugung einer thermischen Degradation in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.	39
Tabelle 4.3:	Relative Luftfeuchte einer übersättigten H <sub>2</sub> O-Salzlösung in einem geschlossenen Raum nach Schneider [162].	41
Tabelle 5.1:	Datenvorbehandlungsmethoden für die nachfolgenden FTIR-Spektren Auswertungen.	51
Tabelle 5.2:	Gewichtsveränderung für thermisch und thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7 ILSF-Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Die Messung der Gewichtsveränderung der Proben erfolgte mit einer Einfachbestimmung.	53
Tabelle 5.3:	ILSF für thermisch/thermisch-oxidativ degradierte 8552/IM7-Proben.	54
Tabelle 5.4:	Zusammenfassung der Anzahl an Ausreißern und dem mittleren Fehler der ILSF-Werte bei einem gesamten Datensatz von 195 Proben je Material und Zustand. Ausreißer werden definiert als Proben, die eine höhere Abweichung als 10 % vom Mittelwert besitzen.	55
Tabelle 5.5:	Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage von ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur mittels einer PLS-Regression anhand von FTIR-Spektren für thermisch degradiertes und angeschliffenes 8552/IM7-CFK.	68
Tabelle 5.6:	Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage von ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur mit FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch-oxidativ geschädigten 8552/IM7-Proben.	72
Tabelle 5.7:	Zuordnung der Konditionierungsbedingungen (Temperatur und Zeit) zu den ILSF-Werten, bei denen keine ausreichende Schutzwirkung des Abreißgewebes und eine thermisch-oxidative Degradation vorliegen.	74
Tabelle 5.8:	Kennwerte der PLS-Regression für die Vorhersage der Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur für thermisch degradierte 8552/IM7-Proben.	81
Tabelle 5.9:	Vorhersagekennwerte zur Bestimmung der ILSF aus PLS-Modellen unter Verwendung unterschiedlicher Kalibrierungs- und Validierungsdatensätze für die unterschiedlichen Oberflächenzustände am Material 8552/IM7-CFK.	82
Tabelle 5.10:	Vergleich der Vorhersagekennwerte der PLS-Modelle auf die normierte ILSF bei Verwendung einer Kalibrierung auf alle Szenarien im Vergleich zu der Vorhersage der einzelnen Szenarien.	85
Tabelle 5.11:	Klassifikationsgenauigkeit des PLS-DA-Algorithmus der untersuchten Oberflächenzustände.	86

Tabelle 5.12:	Vorhersagegenauigkeit des Materials mittels des PLS-DA Algorithmus.	87
Tabelle 6.1:	Zusammenfassung der Vorhersagekennwerte für die Feuchteaufnahme bei Verwendung einer optimierten Datenvorbehandlung.	93
Tabelle 6.2:	Zusammenfassung der verwendeten Datensätze für Kalibrierung und Validierung.	94
Tabelle 6.3:	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Vorhersage der Feuchteaufnahme bei Variation der ausgewerteten FTIR-Messungen.	101
Tabelle 6.4:	Feuchtegehalt der Proben vor und nach der Konditionierung in einem Ofen bzw. in destilliertem Wasser.	102
Tabelle 6.5:	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Vorhersage der Feuchteaufnahme bei Variation der ausgewerteten FTIR-Messungen.	105
Tabelle 6.6:	Diffusionskoeffizienten, Steigungen und Aktivierungsenergien der Absorptionmessungen bei 20 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C.	108
Tabelle 6.7:	Zusammenfassung der simulierten mittleren Feuchtekonzentrationen des Randbereichs (< 20 µm) nach einer Desorptionszeit von 50 s, 100 s und 300 s sowie anschließender Sorptionszeit für 0 s, 50 s, 300 s.	120
Tabelle 6.8:	Ergebnis der Vorhersage einer PLS-Regression mit den simulierten Feuchtekonzentrationen, kalibriert auf homogen gesättigten Proben bei der Vorhersage auf inhomogen gesättigte Proben in Abhängigkeit der Desorptionszeit.	121
Tabelle 7.1:	Zusammenfassung der Bestandteile des Prüfgases zur Bestimmung der IMS-Driftzeiten.	138
Tabelle 0.1:	Verwendete Algorithmen zur Datenvorbehandlung von FTIR-Spektren.	158
Tabelle 0.2:	Übersicht der unterschiedlichen Techniken mit dem jeweiligen Probenaufbau.	158
Tabelle 0.3:	Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von M21E/IM7 Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.	164
Tabelle 0.4:	Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von M18/1 AS4C Proben.	165
Tabelle 0.5:	Gewichtsveränderung durch eine thermische und eine thermisch-oxidative Degradation von RTM6/IMA Proben.	165
Tabelle 0.6:	ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten M21E/IM7 Proben.	166
Tabelle 0.7:	ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten M18/1-AS4C Proben.	167
Tabelle 0.8:	ILSF von thermisch und thermisch-oxidativ degradierten ILSF von RTM6/IMA Proben.	168
Tabelle 0.9:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen M18/1-AS4C Oberflächen.	170

Tabelle 0.10:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen M21E/IM7 Oberflächen.	171
Tabelle 0.11:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren aufgenommen an thermisch degradierten und geschliffenen RTM6/IMA Oberflächen.	171
Tabelle 0.12:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten M18/1-AS4C Oberflächen.	172
Tabelle 0.13:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten M21E-IM7 Oberflächen.	172
Tabelle 0.14:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch-oxidativ degradierten RTM6/IMA Oberflächen.	173
Tabelle 0.15:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten M18/1-AS4C Oberflächen.	173
Tabelle 0.16:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten M21E/IM7 Oberflächen.	174
Tabelle 0.17:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen für die Vorhersage der normierten (norm.) ILSF, Gewichtsveränderung, Zeit und Temperatur aus der PLS-Regression von FTIR-Spektren, aufgenommen an thermisch degradierten RTM6/IMA Oberflächen.	174
Tabelle 0.18:	Zusammenfassung der Qualitätskenngrößen der Vorhersagen der normierten verbleibenden ILSF aus der PLS-Regression der Materialien M18/1-AS4C, M21E/IM7, RTM6/IMA für die unterschiedlichen Szenarien und alle Szenarien gleichzeitig.	175
Tabelle 0.19:	Klassifikationsgenauigkeit des PLS-DA-Algorithmus der untersuchten Oberflächenzustände für M18/1-AS4C, M21E/IM7, RTM6/IMA.	175
Tabelle 0.20:	Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren für thermisch-oxidativ degradiertes und angeschliffenes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.	176
Tabelle 0.21:	Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in	

	der Kalibrierung enthalten waren für thermisch-oxidativ degradiertes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.	176
Tabelle 0.22:	Vergleich des Regressionsergebnisses der Vorhersage der normierten ILSF für Konditionierungsbedingungen, welche in der Kalibrierung enthalten waren und für Konditionierungsbedingungen, welche nicht in der Kalibrierung enthalten waren für thermisch degradiertes M18/1-AS4C, M21E/IM7 und RTM6/IMA.	177
Tabelle 0.23:	Zeit, relative Luftfeuchte und Temperatur des simulierten Messzyklus.	185
Tabelle 0.24:	Zusammenfassung der gemittelten Feuchtekonzentration nach einer Desorptions- und einer Sorptionsphase.	186
Tabelle 0.25:	Zusammenfassung der mit XPS gemessenen Si-Anteile in At.-% an neun unterschiedlichen Positionen an tauchbeschichteten CFK-Proben.	187
Tabelle 0.26:	Verwendete Bahnabstände in Abhängigkeit der Defokussierung des Laserstrahls. Der Bahnabstand wird dabei so gewählt, dass sich zwei Bahnen zu 50 % überlappen.	187

## Literaturverzeichnis

- [1] BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN FLUGGESELLSCHAFTEN E.V. *Bedeutung des Luftverkehrs* [online] [Zugriff am: 17. September 2016]. Verfügbar unter: <http://www.bdf.aero/themen/wirtschaftliche-bedeutung/>
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE. *Die Luftfahrtstrategie der Bundesregierung*, 2014.
- [3] EHRENSTEIN, G.W. *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*. 2. völlig überarb. Aufl. München [u.a.]: Hanser, 2006. ISBN 3-446-22716-4.
- [4] ASSMANN, W., S. BACHSTEIN und M. BÄCHER. *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites. Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*. 4. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. ISBN 978-3-658-02754-4.
- [5] ROOS, E. und K. MAILE. *Werkstoffkunde für Ingenieure. Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. 5. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer Vieweg, 2015. In: *Springer-Lehrbuch*. ISBN 978-3-642-54988-5.
- [6] LÄSSIG, R., M. EISENHUT, A. MATHIAS, R.T. SCHULTE, F. PETERS, T. KÜHMANN und T. WALDMANN. Series production of high-strength composites. Perspective for the German engineering industry. Studie. In: *Roland Berger Strategy Consultants, Munich*, 2012.
- [7] MEER, T., C. TORNOW, M. NÄGELE, S. HECKNER, R. STÖBEL, D. KIEFEL und M. KALMS. Klebt es oder klebt es nicht? (Teil 1). In: *adhäsion Kleben & Dichten*, 2015, **59**(6), S. 24-29. ISSN 1619-1919. Verfügbar unter: doi:10.1007/s35145-015-0547-9
- [8] STRABMANN, B. *Es wird eng* [online]. *Die Passagiere kommen sich noch näher, doch dank raffinierten Lichtdesigns erscheint der Flug kürzer: Neues von der Flugzeugmesse*. Luftfahrt, 2007 [Zugriff am: 17. September 2016].
- [9] HABENICHT, G. *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei. Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*. 6., überarbeitete und ergänzte Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012. In: *Studium*. ISBN 978-3-8348-1585-9.
- [10] KRUSE, T., T. KÖRWIEN, S. HECKNER und M. GEISTBECK. Bonding of CFRP primary aerospace structures [online]. Crackstopping in composite bonded joints under fatigue. In: *20th International Conference on Composite Materials*. Copenhagen, 19-24th July 2015. Verfügbar unter: <http://iccm20.org/fullpapers/file?f=KEBWMmg6Lm>
- [11] SKOURLIS, T.P. und R.L. MCCULLOUGH. The effect of temperature on the behavior of the interphase in polymeric composites. In: *Composites Science and Technology*, 1993, **49**(4), S. 363-368. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/0266-3538(93)90068-R
- [12] EIBL, S. und J. WOLFRUM. Prospects to separately estimate temperature and duration of a thermal pre-load on a polymer matrix composite. In: *Journal of Composite Materials*, 2013, **47**(24), S. 3011-3025. Verfügbar unter: doi:10.1177/0021998312460714
- [13] WOLFRUM, J., S. EIBL und L. LIETCH. Rapid evaluation of long-term thermal degradation of carbon fibre epoxy composites. In: *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(3-4), S. 523-530. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2008.11.018
- [14] LEVEQUE, D., A. SCHIEFFER, A. MAVEL und J. MAIRE. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites. In: *Composites Science and Technology*, 2005, **65**(3-4), S. 395-401. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2004.09.016

- [15] TSOTSIS, T.K., S. KELLER, J. BARDIS und J. BISH. Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites. In: *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**(2), S. 207-212. ISSN 01413910. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0141-3910(98)00190-6
- [16] TSOTSIS, T.K., S. KELLER, K. LEE, J. BARDIS und J. BISH. Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature. In: *Composites Science and Technology*, 2001, **61**(1), S. 75-86. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0266-3538(00)00196-2
- [17] HANCOX, N. Thermal effects on polymer matrix composites: Part 2. Thermal degradation. In: *Materials & Design*, 1998, **19**(3), S. 93-97. ISSN 02613069. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0261-3069(98)00019-3
- [18] HANCOX, N. Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling. In: *Materials & Design*, 1998, **19**(3), S. 85-91. ISSN 02613069. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0261-3069(98)00018-1
- [19] VODICKA, R., B. NELSON, R. VODICKA und R. CHESTER. Long-Term Environmental Durability of F/A-18 Composite Material. Technischer Report. Australian Government Department of Defence Report Nummer: DSTO-TR-0826., 1999.
- [20] TSOTSIS, T.K. und S.M. LEE. Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: Failure mechanisms. In: *Composites Science and Technology*, 1998, **58**(3-4), S. 355-368. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0266-3538(97)00123-1
- [21] WANG, J.Z., H. PARVATAREDDY, T. CHANG, N. IYENGAR, D.A. DILLARD und K.L. REIFSNIDER. Physical aging behavior of high-performance composites. In: *Composites Science and Technology*, 1995, **54**(4), S. 405-415. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/0266-3538(95)00083-6
- [22] BOWLES, K.J. und G. NOWAK. Thermo-Oxidative Stability Studies of Celion 6000/PMR-15 Unidirectional Composites, PMR-15, and Celion 6000 Fiber. In: *Journal of Composite Materials*, 1988, **22**(10), S. 966-985. Verfügbar unter: doi:10.1177/002199838802201005
- [23] KERR, J. und J. HASKINS. Effects of 50,000 hours of thermal aging on graphite/epoxy and graphite/polyimide composites. In: *23rd Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, 1982. Verfügbar unter: doi:10.2514/6.1982-657
- [24] DAO, B., J. HODGKIN, J. KRSTINA, J. MARDEL und W. TIAN. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. II. Chemistry of thermal aging in a structural composite. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**(4), S. 3221-3232. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.24573
- [25] FLINN, B.D., A. TRACEY und T. HOWIE. Composite Thermal Damage Measurement with Handheld FTIR. University of Washington. In: *Joint Advanced Materials & Structures*, 2012.
- [26] DUVALL, R. und D. ROACH. Detection of Exposure Damage in Composite Materials Using Fourier Transform Infrared Technology. In: *53rd Annual ATA Non-Destructive Testing (NDT) Forum*. Washington, DC, 2010.
- [27] EHRHART, B., C. BOCKENHEIMER, N. CHOBAUT, A. GENDARD, M. SARAMBÉ und B. VALESKE. Preliminary Tests for the Development of New NDT Techniques for the Quality of Adhesive Bond Assessment. In: *DGZfP-Jahrestagung*. Bremen, 2011.
- [28] POLYTEC GMBH. Measurement of Composite Heat Damage Using the Exoscan Handheld FTIR. Application Note.
- [29] POLYTEC GMBH. Thermal Damage in Composites – Correlation of Short Beam Shear Data with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Application Note 204.

- [30] HIGGINS, F. Non-Destructive Evaluation of Composite Thermal Damage with Agilent's New Handheld 4300 FTIR. Application note. Publication number: 5991-4037EN., 2014.
- [31] DECELLE, J., N. HUET und V. BELLENGER. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. In: *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**(2), S. 239-248. ISSN 01413910. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0141-3910(03)00094-6
- [32] TSOTSIS, T.K. Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: experimental methods. In: *Journal of Composite Materials*, 1998, **32**(11), S. 1115-1135. Verfügbar unter: doi:10.1177/002199839803201104
- [33] LAFARIE-FRENOT, M.C., J.C. GRANDIDIER, M. GIGLIOTTI, L. OLIVIER, X. COLIN, J. VERDU und J. CINQUIN. Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program. In: *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(6), S. 965-974. ISSN 01413910. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.019
- [34] SCHIEFFER, A., J. MAIRE und D. LEVEQUE. A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites. In: *Composites Science and Technology*, 2002, **62**(4), S. 543-549. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0266-3538(01)00146-4
- [35] FAN, W., J.-I. LI und D. GUO. Effect of thermo-oxidative aging on three-dimensional and four-directional braided carbon fiber/epoxy composite. In: *Journal of Composite Materials*, 2015, **49**(25), S. 3189-3202. Verfügbar unter: doi:10.1177/0021998314561067
- [36] OLIVIER, L., C. BAUDET, D. BERTHEAU, J.C. GRANDIDIER und M.C. LAFARIE-FRENOT. Development of experimental, theoretical and numerical tools for studying thermo-oxidation of CFRP composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40**(8), S. 1008-1016. ISSN 1359835X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesa.2008.04.005
- [37] COLIN, X. und J. VERDU. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. In: *Composites Science and Technology*, 2005, **65**(3-4), S. 411-419. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2004.09.011
- [38] LAFARIE-FRENOT, M.C., S. ROUQUIÉ, N.Q. HO und V. BELLENGER. Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, **37**(4), S. 662-671. ISSN 1359835X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.002
- [39] LAFARIE-FRENOT, M.C. und S. ROUQUIE. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. In: *Composites Science and Technology*, 2004, **64**(10), S. 1725-1735. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2004.01.005
- [40] LAFARIE-FRENOT, M.C. und N.Q. HO. Influence of free edge intralaminar stresses on damage process in CFRP laminates under thermal cycling conditions. In: *Composites Science and Technology*, 2006, **66**(10), S. 1354-1365. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2005.09.006
- [41] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 50035:2012, *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [42] HOWIE, T., A. TRACEY, D. PATE, J. MORASCH und B. FLINN. *The detection of composite thermal damage with handheld FTIR* [online]. University of Washington, Materials Science and Engineering, Seattle, WA [Zugriff am: 1. September 2016]. Verfügbar unter: [https://depts.washington.edu/amtas/events/jams\\_14/papers/p13.Howie.pdf](https://depts.washington.edu/amtas/events/jams_14/papers/p13.Howie.pdf)

- [43] SOLES, C.L. und A.F. YEE. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, **38**(5), S. 792-802. ISSN 1099-0488. Verfügbar unter: doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<792::AID-POLB16>3.0.CO;2-H
- [44] DIAMANT, Y., G. MAROM und L.J. BROUTMAN. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, **26**(9), S. 3015-3025. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.1981.070260917
- [45] DING, Y., M. LIU, S. LI, S. ZHANG, W.-F. ZHOU und B. WANG. Contributions of the side groups to the characteristics of water absorption in cured epoxy resins. In: *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, **202**(13), S. 2681-2685. ISSN 1022-1352. Verfügbar unter: doi:10.1002/1521-3935(20010901)202:13<2681::AID-MACP2681>3.0.CO;2-E
- [46] LI, L., S. ZHANG, Y. CHEN, M. LIU, Y. DING, X. LUO, Z. PU, W. ZHOU und S. LI. Water transportation in epoxy resin. In: *Chemistry of materials*, 2005, **17**(4), S. 839-845. ISSN 0897-4756. Verfügbar unter: doi:10.1021/cm048884z
- [47] ENNS, J.B. und J.K. GILLHAM. Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**(9), S. 2831-2846. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.1983.070280914
- [48] GRAVE, C., I. MCEWAN und R.A. PETHRICK. Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **69**(12), S. 2369-2376. Verfügbar unter: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2369::AID-APP8>3.0.CO;2-6
- [49] ODEGARD, G.M. und A. BANDYOPADHYAY. Physical aging of epoxy polymers and their composites. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, **49**(24), S. 1695-1716. ISSN 1099-0488. Verfügbar unter: doi:10.1002/polb.22384
- [50] WANG, J., J. GONG, Z. GONG, X. YAN, B. WANG, Q. WU und S. LI. Effect of curing agent polarity on water absorption and free volume in epoxy resin studied by PALS. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, **268**(14), S. 2355-2361. ISSN 0168-583X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.nimb.2010.04.010
- [51] MIKOLS, W.J., J.C. SEFERIS, A. APICELLA und L. NICOLAIS. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies. In: *Polymer Composites*, 1982, **3**(3), S. 118-124. ISSN 1548-0569. Verfügbar unter: doi:10.1002/pc.750030304
- [52] PETHRICK, R.A., E.A. HOLLINS, L. MCEWAN, A. POLLOCK, D. HAYWARD und P. JOHNCOCK. Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets. In: *Polymer international*, 1996, **39**(4), S. 275-288. ISSN 1097-0126. Verfügbar unter: doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199604)39:4<275::AID-PI508>3.0.CO;2-I
- [53] APICELLA, A. und L. NICOLAIS. Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite. In: *Epoxy Resins and Composites I*, 2005, (72), S. 69-77. Verfügbar unter: doi:10.1007/3-540-15546-5\_3
- [54] ZHOU, J. und J.P. LUCAS. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. In: *Polymer*, 1999, **40**(20), S. 5505-5512. ISSN 00323861. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0032-3861(98)00790-3
- [55] ZHOU, J. und J.P. LUCAS. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. In: *Polymer*, 1999, **40**(20), S. 5513-5522. ISSN 00323861. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0032-3861(98)00791-5
- [56] LAPLANTE, G., A.V. OURIADOV, P. LEE-SULLIVAN und B.J. BALCOM. Anomalous moisture diffusion in an epoxy adhesive detected by magnetic resonance

- imaging. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**(2), S. 1350-1359. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.28106
- [57] MUSTO, P., G. RAGOSTA, G. SCARINZI und L. MASCIA. Probing the molecular interactions in the diffusion of water through epoxy and epoxy-bismaleimide networks. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, **40**(10), S. 922-938. ISSN 0887-6266. Verfügbar unter: doi:10.1002/polb.10147
- [58] SOUTIS, C. und D. TURKMEN. Moisture and Temperature Effects of the Compressive Failure of CFRP Unidirectional Laminates. In: *Journal of Composite Materials*, 1997, **31**(8), S. 832-849. Verfügbar unter: doi:10.1177/002199839703100805
- [59] SALA, G. Composite degradation due to fluid absorption. In: *Composites Part B: Engineering*, 2000, **31**(5), S. 357-373. ISSN 13598368. Verfügbar unter: doi:10.1016/S1359-8368(00)00025-1
- [60] FENG, Y., Y. HE, T. AN, R. CUI, Q. SHAO und C. FAN. Effect of hygrothermal condition on buckling and post-buckling performance of CCF300/5228A aero composite stiffened panel under axial compression. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, **34**(12), S. 989-999. ISSN 0731-6844. Verfügbar unter: doi:10.1177/0731684415585381
- [61] PARKER, B.M. Some effects of moisture on adhesive-bonded CFRP-CFRP joints. In: *Composite Structures*, 1986, **6**(1-3), S. 123-139. ISSN 02638223. Verfügbar unter: doi:10.1016/0263-8223(86)90073-5
- [62] HOFFMANN, M. *Extended non-destructive testing of composite bonds* [online]. *1st Project Periodic Report- ENCOMB*, 2012. Verfügbar unter: [http://cordis.europa.eu/publication/rcn/13818\\_en.html](http://cordis.europa.eu/publication/rcn/13818_en.html)
- [63] MARKATOS, D.N., K.I. TSERPES, E. RAU, S. MARKUS, B. EHRHART und S. PANTELAKIS. The effects of manufacturing-induced and in-service related bonding quality reduction on the mode-I fracture toughness of composite bonded joints for aeronautical use. In: *Composites Part B: Engineering*, 2013, **45**(1), S. 556-564. ISSN 13598368. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesb.2012.05.052
- [64] CANAL, L.P. und V. MICHAUD. Micro-scale modeling of water diffusion in adhesive composite joints. In: *Composite Structures*, 2014, **111**, S. 340-348. ISSN 02638223. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compstruct.2014.01.009
- [65] AOKI, Y., K. YAMADA und T. ISHIKAWA. Effect of hygrothermal condition on compression after impact strength of CFRP laminates. In: *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(6), S. 1376-1383. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2007.11.015
- [66] KUMAR, S.B., I. SRIDHAR und S. SIVASHANKER. Influence of humid environment on the performance of high strength structural carbon fiber composites. In: *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **498**(1-2), S. 174-178. ISSN 09215093. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.msea.2007.10.129
- [67] WONG, T.C. und L.J. BROUTMAN. Moisture diffusion in epoxy resins Part I. Non-Fickian sorption processes. In: *Polymer Engineering and Science*, 1985, **25**(9), S. 521-528. ISSN 0032-3888. Verfügbar unter: doi:10.1002/pen.760250903
- [68] VANLANDINGHAM, M.R., R.F. EDULJEE und J.W. GILLESPIE. Moisture diffusion in epoxy systems. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **71**(5), S. 787-798. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990131)71:5<787::AID-APP12>3.0.CO;2-A
- [69] SHEN, C.-H. und G.S. SPRINGER. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. In: *Journal of Composite Materials*, 1976, **10**(1), S. 2-20. Verfügbar unter: doi:10.1177/002199837601000101

- [70] PARKER, B.M. und R.M. WAGHORNE. Surface pretreatment of carbon fibre-reinforced composites for adhesive bonding. In: *Composites*, 1982, **13**(3), S. 280-288. ISSN 00104361. Verfügbar unter: doi:10.1016/0010-4361(82)90011-8
- [71] SEE, T.L., Z. LIU, S. CHEETHAM, S. DILWORTH und L. LI. Laser abrading of carbon fibre reinforced composite for improving paint adhesion. In: *Applied Physics A*, 2014, (117 (3)), S. 1045-1054. ISSN 0947-8396. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00339-014-8527-8
- [72] KRUSE, T., T. KÖRWIEN, M. GEISTBECK und T.A. SCHMID FUERTESA. Bonding of CFRP primary aerospace structures. Discussion of the certification boundary conditions and related technology fields addressing the needs for development. In: *16th european conference on composite materials*. Seville, 22. Juni 2014.
- [73] KANERVA, M. und O. SAARELA. The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: A review. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, **43**, S. 60-69. ISSN 01437496. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.01.014
- [74] JÖLLY, I., S. SCHLÖGL, M. WOLFAHRT, G. PINTER, M. FLEISCHMANN und W. KERN. Chemical functionalization of composite surfaces for improved structural bonded repairs. In: *Composites Part B: Engineering*, 2015, **69**, S. 296-303. ISSN 13598368. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesb.2014.10.020
- [75] P. HUKKE, T. MEER, R. STÖBEL, U. MEYER. Qualitätssichere Klebverbindungen mittels prozessintegrierter ZfP. In: *DGZfP-Jahrestagung 2013*. Dresden, 2013.
- [76] WACHINGER G, THUM C, LLOPART L, MAIER A, WEHLAN H und STÖVEN T. New Trends in CFRP Treatment and Surface Monitoring for Automated Structural Adhesive Bonding. In: *International conference on composite materials (Proceedings)*. Edinburgh, UK, 27. Juli 2009.
- [77] MEER, T. FFS- AD-Plasma Vorbehandlung für das strukturelle Kleben von CFK Flugzeugstrukturen. In: *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2014*. Augsburg, 2014.
- [78] FLINN, B. und M. PHARISS. The Effect of Peel-Ply Surface Preparation Variables on Bond Quality. Report DOT/FAA/AR-06/28. Office of Aviation Research and Development, 2006.
- [79] EHRHART, B., C. BOCKENHEIMER, C.-E. MULLER und B. VALESKE. Methods for the Quality Assessment of Adhesive Bonded CFRP Structures - A Resumé [online]. In: *2nd International Symposium on NDT in Aerospace*. Hamburg, 22. November 2010. Verfügbar unter: <http://www.ndt.net/article/aero2010/papers/we5b2.pdf>
- [80] JEENJITKAEW, C., Z. LUKLINSKA und F. GUILD. Morphology and surface chemistry of kissing bonds in adhesive joints produced by surface contamination. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010, **30**(7), S. 643-653. ISSN 01437496. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijadhadh.2010.06.005
- [81] MEER, T., C. TORNOW, M. NÄGELE, S. HECKNER, R. STÖSSEL, D. KIEFEL und M. KALMS. Klebt es oder klebt es nicht? (Teil 2). In: *adhäsion Kleben & Dichten*, 2015, **59**(7), S. 38-45. ISSN 1619-1919. Verfügbar unter: doi:10.1007/s35145-015-0557-7
- [82] SHULL, P.J. *Nondestructive evaluation. Theory, techniques, and applications*. New York: M. Dekker, 2002. In: *Mechanical engineering*. 142. ISBN 0203911067.
- [83] ERHARD, A. Aufgaben und Abgrenzung der Zerstörungsfreien Prüfung. In: *DGZfP-Jahrestagung*. Fürth, 14. Mai 2007.
- [84] GROSSE, C.U. Modules for an efficient and holistic application of NDT methods for fiber reinforced polymers. In: *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*. München, 26-30th June 2016.

- [85] GROSSE, C.U., M. GOLDAMMER, J.-C. GRAGER, G. HEICHLER, P. JAHNKE, P. JATZLAU, D. KIEFEL, M. MOSCH, R. OSTER, M.G.R. SAUSE und R. STÖßEL. Comparison of NDT Techniques to Evaluate CFRP - Results Obtained in a MAIzfp Round Robin Test. In: *19th World Conference on Non-Destructive Testing 2016*. München, 13. Juni 2016.
- [86] GRAGER, J.-C., M. SCHRAPP, H. MOOSHOFER, M.G.R. SAUSE, A.-M. ZELENYAK und C.U. GROSSE. Ultrasonic Imaging of Carbon Fiber-Reinforced Plastics Using the Full Matrix Capture Data Acquisition Technique. In: *19th World Conference on Non-Destructive Testing 2016*. Munich, 13. Juni 2016.
- [87] EHRHART, B., B. VALESKE, R. ECAULT, M. BOUSTIE, L. BERTHE und C. BOCKENHEIMER. Extended NDT for the quality assessment of adhesive bonded CFRP structures. In: *International Workshop Smart Materials, Structures & NDT in Aerospace Conference NDT in Canada*. Montreal, Quebec, Canada, 2. November 2011.
- [88] KESSLER, W. *Multivariate Datenanalyse in der Bio- und Prozessanalytik. Mit Beispielen aus der Praxis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 9783527312627.
- [89] WORLEY, B. und R. POWERS. Multivariate Analysis in Metabolomics. In: *Current Metabolomics*, 2013, **1**(1), S. 92-107. ISSN 2213-235X. Verfügbar unter: doi:10.2174/2213235X11301010092
- [90] KVALHEIM, O.M. Interpretation of partial least squares regression models by means of target projection and selectivity ratio plots. In: *Journal of Chemometrics*, 2010, **24**(7-8), S. 496-504. ISSN 08869383. Verfügbar unter: doi:10.1002/cem.1289
- [91] KANDPAL, L.M., S. LOHUMI, M.S. KIM, J.-S. KANG und B.-K. CHO. Near-infrared hyperspectral imaging system coupled with multivariate methods to predict viability and vigor in muskmelon seeds. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **229**, S. 534-544. ISSN 09254005. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.snb.2016.02.015
- [92] RAJALAHTI, T., R. ARNEBERG, A.C. KROKSVEEN, M. BERLE, K.-M. MYHR und O.M. KVALHEIM. Discriminating variable test and selectivity ratio plot: quantitative tools for interpretation and variable (biomarker) selection in complex spectral or chromatographic profiles. In: *Analytical chemistry*, 2009, **81**(7), S. 2581-2590. ISSN 0003-2700. Verfügbar unter: doi:10.1021/ac802514y
- [93] WISE, B.M., N.B. GALLAGHER, R. BRO, J.M. SHAVER, W. WINDIG und R.S. KOCH. *Chemometrics Tutorial for PLS\_Toolbox and Solo*. Handbuch, 2006. ISBN 0-9761184-1-6.
- [94] SKRABAL, P.M. *Spektroskopie. Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV-bis zum NMR-Bereich*. Zürich: vdf Hochschulverl, 2009. In: *UTB Chemie, Naturwissenschaften, Medizin*. 8355. ISBN 978 3 8252 8355 1.
- [95] GRÜNDKEMEYER, M. Moderne Analytikverfahren im Fokus. In: *JOT Journal für Oberflächentechnik*, 2014, **54**(7), S. 74-77. ISSN 0940-8789. Verfügbar unter: doi:10.1365/s35144-014-0389-5
- [96] MACHERAUCH, E. und H.-W. ZOCH. *Praktikum in Werkstoffkunde. 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. 12., überarb und erw. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014. In: *Lehrbuch*. ISBN 978-3-658-05037-5.
- [97] EHRHARDT, H. *Röntgenfluoreszenzanalyse. Anwendung in Betriebslaboratorien*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1989. ISBN 978-3-642-52296-3.
- [98] HAHN-WEINHEIMER, P., A. HIRNER und K. WEBER-DIEFENBACH. *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*. Braunschweig: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1984. ISBN 978-3-528-08565-0.

- [99] CESAREO, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN 3527306730.
- [100] HAYAKAWA, S., Y. MAKIYAMA, T. ESUMI, S. QIAO, A. MORIKAWA, S. TOHNO, H. NAMATAME und T. HIROKAWA. Simultaneous Detection of X-Ray Fluorescence and Conversion Electrons for Depth Selective XAFS Analysis. In: *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*. Stanford, CA, 9. Juli 2006.
- [101] HECKNER, S., T. MEER, M. GEISTBECK und G. WACHINGER. Verfahren zum Nachweis von Oberflächenverunreinigungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. A method for detecting surface contamination by X-ray fluorescence analysis, 2016. Patent. Verfügbar unter: <http://www.google.com/patents/DE102015221323B3?cl=en>
- [102] REIDER, G.A. *Photonik. Eine Einführung in die Grundlagen*. 3. Aufl. 2012. Vienna: Springer, 2012. In: *SpringerLink : Bücher*. ISBN 978-3-7091-1520-6.
- [103] SUBHASH, C.S., Z. HAIBO, G. CHUNLEI und C. WEIPING. Lasers: Fundamentals, Types, and Operations. In: *Wiley-VCH Verlag*, 2012. Verfügbar unter: doi:10.1002/9783527646821.ch1
- [104] BALDAN, A. Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. In: *Journal of Materials Science*, 2004, (39), S. 1-49. ISSN 0022-2461. Verfügbar unter: doi:10.1023/B:JMSC.0000007726.58758.e4
- [105] LITCHFIELD, R.E., G.W. CRITCHLOW und S. WILSON. Surface cleaning technologies for the removal of crosslinked epoxide resin. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, **26**(5), S. 295-303. ISSN 01437496. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijadhadh.2005.05.001
- [106] BÉNARD, Q., M. FOIS, M. GRISEL und P. LAURENS. Surface treatment of carbon/epoxy and glass/epoxy composites with an excimer laser beam. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, **26**(7), S. 543-549. ISSN 01437496. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijadhadh.2005.07.008
- [107] FISCHER, F., S. KRELING und K. DILGER. Surface Structuring of CFRP by using Modern Excimer Laser Sources. In: *Physics Procedia*, 2012, **39**, S. 154-160. ISSN 18753892. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.phpro.2012.10.025
- [108] VÖLKERMEYER, F., P. JAESCHKE, U. STUTE und D. KRACHT. Laser-based modification of wettability for carbon fiber reinforced plastics. In: *Applied Physics A*, 2013, **112**(1), S. 179-183. ISSN 0947-8396. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00339-012-7237-3
- [109] KRELING, S., F. FISCHER, R. DELMDAHL, F. GÄBLER und K. DILGER. Analytical Characterization of CFRP Laser Treated by Excimer Laser Radiation. In: *Physics Procedia*, 2013, **41**, S. 282-290. ISSN 18753892. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.phpro.2013.03.080
- [110] FISCHER F, KRELING S, DILGER K. Pre-treatment of CFRP for adhesive bonding using laser radiation. In: *Proceedings of the 15th european conference on composite materials*. Venice, 24. Juni 2012.
- [111] NEGARESTANI, R., L. LI, H.K. SEZER, D. WHITEHEAD und J. METHVEN. Nano-second pulsed DPSS Nd:YAG laser cutting of CFRP composites with mixed reactive and inert gases. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, **49**(5-8), S. 553-566. ISSN 0268-3768. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00170-009-2431-y
- [112] HERZOG, D., P. JAESCHKE, O. MEIER und H. HAFERKAMP. Investigations on the thermal effect caused by laser cutting with respect to static strength of CFRP. In:

- International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2008, **48**(12-13), S. 1464-1473. ISSN 08906955. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijmachtools.2008.04.007
- [113] DIRSCHERL, M. *Ultrakurzpulslaser. Grundlagen und Anwendungen*. Erlangen: BLZ Bayerisches Laserzentrum, 2005. In: *Anwenderfibel. 2*. ISBN 3-9809601-2-9.
- [114] COHERENT, I. Technisches Datenblatt AVIA 266-3 [online]. Santa Clara, CA, 2007. Verfügbar unter: [https://www.coherent.com/downloads/AVIA\\_266-3\\_DS\\_final.pdf](https://www.coherent.com/downloads/AVIA_266-3_DS_final.pdf)
- [115] GÜNZLER, H., A.M. BAHADIR, R. BORSDORF, K. DANZER, W. FRESENIUS, R. GALENSA, W. HUBER, M. LINSCHIED, I. LÜDERWALD, G. SCHWEDT, G. TÖLG und H. WISSER, Hg. *Analytiker-Taschenbuch 16*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. ISBN 978-3-642-60643-4.
- [116] EICEMAN, G.A. und J.A. STONE. Ion Mobility Spectrometers in National Defense. In: *Analytical chemistry*, 2004, **76**(21), S. 390 A-397 A. ISSN 0003-2700. Verfügbar unter: doi:10.1021/ac041665c
- [117] EWING, R. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. In: *Talanta*, 2001, **54**(3), S. 515-529. ISSN 00399140. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0039-9140(00)00565-8
- [118] YINON, J. Field detection and monitoring of explosives. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, **21**(4), S. 292-301. ISSN 01659936. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0165-9936(02)00408-9
- [119] WIEGLEB, G. *Gasmessstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. ISBN 978-3-658-10687-4.
- [120] ULLMANN, F. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. 4., neubearb. u. erw. Aufl. Weinheim u.a.: Verl. Chemie. ISBN 3-527-20000-2.
- [121] WEIßBACH, W., M. DAHMS und C. JAROSCHEK, Hg. *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. ISBN 978-3-658-03919-6.
- [122] ARIZA, M.J., E. RODRIGUEZ-CASTELLON, M. MUNOZ und J. BENAVENTE. Surface chemical and electrokinetic characterizations of membranes containing different carriers by x-ray photoelectron spectroscopy and streaming potential measurements: study of the effect of pH. In: *Surface and Interface Analysis*, 2002, **34**(1), S. 637-641. ISSN 01422421. Verfügbar unter: doi:10.1002/sia.1377
- [123] THERMO SCIENTIFIC. Angle Resolved XPS, Application Note: 31014, 2008.
- [124] HÜFNER, S. *Photoelectron spectroscopy. Principles and applications*. 3., rev. and enl. ed. Berlin: Springer, 2003. In: *Physics and astronomy online library*. ISBN 978-3-642-07520-9.
- [125] SHIRLEY, D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Physical Review B*, 1972, **5**(12), S. 4709-4714.
- [126] MOULDER, J.F., J. CHASTAIN und R.C. KING. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics, 1995. ISBN 0-9648124-1-X.
- [127] BEAMSON, G. und D. BRIGGS. *High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA300 database*. Chichester [England]: Wiley, 1992. ISBN 0471935921.
- [128] LEE, D. und S. YANG. Surface modification of PDMS by atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition and analysis of long-lasting surface hydrophilicity. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **162**(1), S. 425-434. ISSN 09254005. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.snb.2011.12.017
- [129] HOFMAN, S. Depth resolution in sputter profiling. In: *Appl. Phys*, 1977, (13), S. 205-207. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF00882481

- [130] MITCHELL, D.F. und M. GRAHAM. Comparison of Auger and SIMS analysis of a thin passive oxide film on iron-25% chromium. In: *Surface and Interface Analysis*, 1987, (10), S. 259-261.
- [131] ANDERSEN, H.H. The depth resolution of sputter profiling. In: *Appl. Phys.*, 1979, (18), S. 131-140. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF00934407
- [132] SARTORIUS AG. Sartorius Research R 160 P Electronic Semi-Microbalance Manual. Göttingen, Germany.
- [133] BRUKER CORPORATION. *DektakXT Stylus Profiler User Manual*. United States of America, 2011.
- [134] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 3274, *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [135] MULISCH, M. und U. WELSCH, Hg. *Romeis - Mikroskopische Technik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN 978-3-642-55190-1.
- [136] MACHERAUCH, E. und H.W. ZOCH. *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. ISBN 978-3-658-05038-2.
- [137] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN 2563:1997, *Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [138] RICHARD, H.A. und M. SANDER, Hg. *Ermüdungsrisse: Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. ISBN 978-3-8348-9232-4.
- [139] Internationale Organisation für Normung. ISO 25217:2009, *Adhesives — Determination of the mode I adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens*. Schweiz.
- [140] D30 Committee, *Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [141] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN 6033:2016, *Bestimmung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrates – Mode I – GIC*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [142] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 10365:1995, *Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [143] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 4624:2014-06, *Beschichtungsstoffe - Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [144] BECK, U., J. BAIER, G. HIDDE, S. HIELSCHER, K. KITTLER, T. LANGE, R. MIX und M. WEISE. Multiple-sample Approach: Reliable Ranking and Validated Statistics of Bonding and Adhesive Strength. In: *Dispersion Letters*, 2014, **5**, S. 1-5.
- [145] RIETZ, U., S. HIELSCHER, J. KERN, U. BECK und D. LERCHE. Centrifuge technology revolutionises adhesion testing. In: *Dispersion Letters*, 2013, **4**, S. 1-4. Verfügbar unter: <http://www.dispersion-letters.com/articles/postings/centrifuge-technology-revolutionises-adhesion-testing/>
- [146] PFUCH A, BECK U, LANGE, T KÜZÜN B, TWARDYGROSZ R. Wie Klebungen einfacher validiert werden können. In: *adhäsion Kleben & Dichten*, **2015**(9), S. 44-52.
- [147] RIETZ, U., D. LERCHE, U. BECK, S. HIELSCHER und J. KERN. Determination of bonding, adhesive and composite strength by means of centrifuge technology. In: *EURADH 2014 - 10th European Adhesion Conference*, Paper 47, 203-206.
- [148] L.U.M. GMBH. *LUMiFrac Spezifikationen* [online], 2010 [Zugriff am: 16. Oktober 2014]. Verfügbar unter: <http://www.lum-gmbh.de/lumifrac-spezifikationen.html>

- [149] KOERWIEN T. FFS - Statistische Ansätze zur Verbesserung der Zuverlässigkeit geklebter CFK Verbindungen. In: *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress*. Augsburg, 2014.
- [150] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexPly® 8552, 2012.
- [151] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexFlow® RTM 6, 2016.
- [152] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexPly® M21, 2007.
- [153] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexPly® M18/1, 2007.
- [154] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexTow® IM7, 2016.
- [155] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexTow® IMA, 2016.
- [156] HEXCEL COMPOSITES. Technisches Datenblatt HexTow® AS4C, 2010.
- [157] BRANDT, J., GESSLER, A., FILSINGER, J. New approaches in textile and impregnation technologies for the cost effective manufacturing of CFRP aerospace components. In: *ICAS*. Toronto, Canada, 8-13 September, 2002.
- [158] EIBL, S. Observing Inhomogeneity of Plastic Components in Carbon Fiber Reinforced Polymer Materials by ATR-FTIR Spectroscopy in the Micrometer Scale. In: *Journal of Composite Materials*, 2008, **42**(12), S. 1231-1246.
- [159] SIMMONS, M., D. BLAIR und S. MORTIMER. Structured thermoplastic in composite interleaves, 2011. Verfügbar unter: <http://www.google.ch/patents/US20110294387>
- [160] HEXCEL. Sicherheitsdatenblatt HexPly M21E, 2013.
- [161] STEPHAN, N. *Phänomenologische Untersuchungen zur Feuchteempfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen und deren Verwendung für neuartige Feuchtesensoren*. Dissertation. Potsdam: Universität Potsdam, 2007.
- [162] SCHNEIDER, A. Neue Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten wässrigen Salzlösungen und wässrigen Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen Temperaturen. In: *European Journal of Wood and Wood Products*, 1960, **18**(7), S. 269-272.
- [163] LEE, J.N., C. PARK und G.M. WHITESIDES. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. In: *Analytical chemistry*, 2003, **75**(23), S. 6544-6554. ISSN 0003-2700. Verfügbar unter: doi:10.1021/ac0346712
- [164] FANG, H.W., K.Y. LI, T.L. SU, T.C.K. YANG, J.S. CHANG, P.L. LIN und W.C. CHANG. Dip coating assisted polylactic acid deposition on steel surface: Film thickness affected by drag force and gravity. In: *Materials Letters*, 2008, **62**(21-22), S. 3739-3741. ISSN 0167577X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.matlet.2008.04.046
- [165] AIRTECH INTERNATIONAL INC. *Superlease Blue SRB. Data Sheet*. CA, USA, 2014.
- [166] KUS, S., Z. MARCZENKO und N. OBARSKI. Derivative UV-VIS Spectrophotometry in Analytical Chemistry. In: *Chemia analityczna*, 1996, (41), S. 899-327.
- [167] TALSKY G., MAYRING L., KREUZER H. Feinauflösende UV/VIS-Derivativspektrophotometrie höherer Ordnung. In: *Angewandte Chemie*, 1978, (90), S. 840-854.
- [168] VERLEYE, G.A.L., N.P.G. ROEGES und M.O. DEMOOR. *Easy identification of plastics and rubbers*. Shawbury, Shrewsbury: RAPRA Technology Ltd, 2010. ISBN 9781859572689.
- [169] DARA, I.H., A. ANKARA, G. AKOVALI und S. SUZER. Heat-damage assessment of carbon-fiber-reinforced polymer composites by diffuse reflectance infrared spectroscopy. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **96**(4), S. 1222-1230. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.21500
- [170] HESSE, M., S. BIENZ, H. MEIER und B. ZEEH. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 114 Tabellen*. 8. edition. Stuttgart [u.a.]: Thieme, 2012. ISBN 978-3-13-576108-4.

- [171] HOPKINS, A.G., S.-Y. TANG und C.W. BROWN. Infrared and Raman spectra of the low-temperature products from discharged sulfur dioxide. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1973, **95**(11), S. 3486-3490. Verfügbar unter: doi:10.1021/ja00792a007
- [172] MUSTO, P., G. RAGOSTA, P. RUSSO und L. MASCIA. Thermal-oxidative degradation of epoxy and epoxy-bismaleimide networks: kinetics and mechanism. In: *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, **202**(18), S. 3445-3458. ISSN 1022-1352. Verfügbar unter: doi:10.1002/1521-3935(20011201)202:18<3445::AID-MACP3445>3.0.CO;2-N
- [173] TIAN, W. und J. HODGKIN. Long-term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **115**(5), S. 2981-2985. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.31394
- [174] BAO, L.-R. und A.F. YEE. Effect of temperature on moisture absorption in a bis-maleimide resin and its carbon fiber composites. In: *Polymer*, 2002, **43**(14), S. 3987-3997. ISSN 00323861. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0032-3861(02)00189-1
- [175] CAMINO, G., S. LOMAKIN und M. LAZZARI. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. In: *Polymer*, 2001, **42**(6), S. 2395-2402. ISSN 00323861. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0032-3861(00)00652-2
- [176] MARBO AMERICA INC. Marbocote TRE 45 ECO Mold Release Agent Technical Data Sheet. Verfügbar unter: [http://www.marboamerica.com/Tech%20Data/TDS\\_TRE45%20ECO.pdf](http://www.marboamerica.com/Tech%20Data/TDS_TRE45%20ECO.pdf)
- [177] WILLIAMS, D.H. und I. FLEMING. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. 3d ed. London: McGraw-Hill, 1980. ISBN 0-07-084108-x.
- [178] REGE, S.U. und R.T. YANG. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on NaX zeolite and  $\gamma$ -alumina. In: *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**(12), S. 3781-3796. ISSN 00092509. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0009-2509(01)00095-1
- [179] ACREE, W.E., JR. und J. CHICKOS, Hg. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Infrared Spectra*. Gaithersburg MD, 2016.
- [180] KURZ, A. *Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen*. Univ.-Verlag der TU Berlin, 2014. ISBN 9783798326422.
- [181] LAUNER, P.J. Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations. In: *Silicone Compounds Register and Review*, 1987, S. 100-103.
- [182] BLECK-NEUHAUS, J. *Elementare Teilchen. Von den Atomen über das Standard-Modell bis zum Higgs-Boson*. 2. Aufl. 2013. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 3642325793.
- [183] WÖHRLE, D., M.W. TAUSCH und W.-D. STOHRER. *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN 9783527660889.
- [184] RADHAKRISHNAN, T.S. New method for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pyrolysis-GC studies: Thermal degradation of polydimethylsiloxanes. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, (73), S. 441-450. Verfügbar unter: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990718)73:3<441::AID-APP16>3.0.CO;2-J
- [185] STACH, J. Ionenmobilitätsspektrometrie — Grundlagen und Applikationen. In: H. GÜNZLER, A.M. BAHADIR, R. BORSODORF, K. DANZER, W. FRESENIUS, R. GALENSA, W. HUBER, M. LINSCHIED, I. LÜDERWALD, G. SCHWEDT, G. TÖLG und H. WISSER, Hg. *Analytiker-Taschenbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, S. 119-154. ISBN 978-3-642-60643-4.

- [186] KURTOVIC, A. *Laserinduzierte Nanostrukturierung von Titanoberflächen für das strukturelle Kleben. Dissertation.* Paderborn. Universität Paderborn, 2014.
- [187] CAI, D., A. NEYER, R. KUCKUK und H.M. HEISE. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. In: *Journal of Molecular Structure*, 2010, **976**(1-3), S. 274-281. ISSN 00222860. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.molstruc.2010.03.054
- [188] AL-OWEINI, R. und H. EL-RASSY. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R' Si(OR')<sub>3</sub> precursors. In: *Journal of Molecular Structure*, 2009, **919**(1-3), S. 140-145. ISSN 00222860. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.molstruc.2008.08.025
- [189] TANG, P.L. und A. REIN. Measure Release Agent on a Polymer Reinforced with Carbon Fiber. Application Note. Agilent Technologies, Inc., 2015.
- [190] THIELMANN, F. und E. BAUMGARTEN. Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **229**(2), S. 418-422. ISSN 0021-9797. Verfügbar unter: doi:10.1006/jcis.2000.6958
- [191] THIELMANN, F., D.J. BURNETT und HENG, JERRY Y Y. Determination of the surface energy distributions of different processed lactose. In: *Drug development and industrial pharmacy*, 2007, **33**(11), S. 1240-1253. ISSN 0363-9045. Verfügbar unter: doi:10.1080/03639040701378035
- [192] HO, R., M. NADERI, J.Y.Y. HENG, D.R. WILLIAMS, F. THIELMANN, P. BOUZA, A.R. KEITH, G. THIELE und D.J. BURNETT. Effect of milling on particle shape and surface energy heterogeneity of needle-shaped crystals. In: *Pharmaceutical research*, 2012, **29**(10), S. 2806-2816. ISSN 0724-8741. Verfügbar unter: doi:10.1007/s11095-012-0842-1
- [193] YLA-MAIHANIEMI, P.P., J.Y.Y. HENG, F. THIELMANN und D.R. WILLIAMS. Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersive surface energy distribution for particulates. In: *Langmuir*, 2008, **24**(17), S. 9551-9557. ISSN 0743-7463. Verfügbar unter: doi:10.1021/la801676n
- [194] HO, R., A.S. MURESAN, G.A. HEBBINK und J.Y.Y. HENG. Influence of fines on the surface energy heterogeneity of lactose for pulmonary drug delivery. In: *International journal of pharmaceuticals*, 2010, **388**(1-2), S. 88-94. ISSN 1873-3476. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijpharm.2009.12.037
- [195] STEELE, D.F., R.C. MORETON, J.N. STANIFORTH, P.M. YOUNG, M.J. TOBYN und S. EDGE. Surface energy of microcrystalline cellulose determined by capillary intrusion and inverse gas chromatography. In: *The AAPS journal*, 2008, **10**(3), S. 494-503. ISSN 1550-7416. Verfügbar unter: doi:10.1208/s12248-008-9057-0
- [196] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. *DIN ISO 9277:2010- Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren.* Berlin: Beuth Verlag, 2010.
- [197] HAGER, H., E. NÜRNBERG und P. SURMANN. *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis: Band 2: Methoden.* Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642612497.
- [198] MOHAMMADI-JAM, S. und K.E. WATERS. Inverse gas chromatography applications: a review. In: *Advances in colloid and interface science*, 2014, **212**, S. 21-44. ISSN 0001-8686. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.cis.2014.07.002
- [199] LOHSE, H. und S. PITMAN. Joining of plastics by adhesive bonding in automotive engineering. In: *JEC Composite Magazine*, 2006, **27**, S. 46-49.
- [200] ZHUANG, Y., F. KOPSAPTOPOULOS und F.-K. CHANG. Bondline integrity monitoring of adhesively bonded structures via an electromechanical impedance

- based approach. In: *10th International Workshop on Structural Health Monitoring*. Stanford,CA, USA, 2015.
- [201] TAKEDA, N., Y. OKABE und T. MIZUTANI. Damage detection in composites using optical fibre sensors. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 2007, **221**(4), S. 497-508. ISSN 0954-4100. Verfügbar unter: doi:10.1243/09544100JAERO148