

**Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten
Epoxidharzsystemen mittels
bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Ing. Hans Walter
geboren am 06.09.1964 in Parchim

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. H. Altenbach

Gutachter:

1. Prof. Dr.rer.nat.habil. W. Grellmann
2. Prof. Dr.-Ing. G. Leps
3. Prof. Dr.-Ing. K. Friedrich

Halle (Saale), den 13. Oktober 2003

urn:nbn:de:gbv:3-000006587

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000006587>]

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand in der Arbeitsgruppe: „Werkstoffprüfung/Bruchmechanik“ des Institutes für Werkstoffwissenschaft der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und als Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, Berlin.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, dem verehrten **Prof. Dr. W. Grellmann**, für die Übertragung des interessanten Themas und für die stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Anfertigung der Arbeit. Für die vielen intensiven und fruchtbaren Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Dr. Ch. Bierögel herzlich bedanken.

Herrn Prof. B. Michel möchte ich ganz herzlich für sein stetes Interesse und für die richtungweisenden Diskussionen danken. Mein Dank gilt Herrn Prof. G. Leps und Prof. K. Friedrich für die freundliche Übernahme des Gutachtens.

Das Gelingen der Arbeit wäre ohne die vorzügliche Hilfsbereitschaft der Kollegen in der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung/Bruchmechanik nicht möglich gewesen. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Frau M. Sachse, Herrn S. Kunze und Herrn Dr. R. Lach für die praktische und unkonventionelle Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Zu weiterem Dank bin ich allen Mitarbeitern der Abteilung Mechanical Reliability und Micro Materials verpflichtet, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Frau A. Gollhardt, Frau Ch. Bombach, Frau C. Rocks, Herrn Dr. A. Schubert sowie Herrn Dr. R. Dudek. Weiterhin möchte ich mich bei den Kollegen vom Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg bei Herrn Prof. M. Fedtke, Frau Dr. E. Kahlert und Herrn Dr. T. Hasson für die Bereitstellung der modifizierten Materialien, für die kritische Durchsicht und die wertvollen Diskussionen bedanken.

Zudem danke ich Herrn Dr. H. Henning von der Leuna Harze GmbH, Merseburg für die schnelle und zuverlässige Bereitstellung der notwendigen Basismaterialien. Weiterhin danke ich Herrn Dr. P. Alpern von der Siemens AG, München für die sehr konstruktiven Diskussionen.

Dem Land Sachsen-Anhalt danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die kritische Durchsicht des Manuskripts gebührt Familie A. Lotz mein herzlicher Dank.

Ein besonderer Dank geht an meine liebe Frau Antje und meine beiden Töchter Meret und Malin für ihre Geduld und für ihre, wo es nur möglich war, tatkräftige Unterstützung.

Hans Walter

Berlin, im Januar 2004

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Allgemeine Grundlagen zur bruchmechanischen Charakterisierung von modifizierten Epoxidharzen	3
2.1 Stand und Entwicklungstendenzen bei der Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens	3
2.1.1 Struktur und Eigenschaften des Matrixwerkstoffes Epoxidharz	3
2.1.2 Einfluss von Prüftemperatur, Belastungsregime und Probengeometrie auf das Zähigkeitsverhalten	5
2.1.3 Variationen der Eigenschaften durch Modifizierungen des Epoxidharzes	8
2.1.4 Deformationsmechanismen von partikelgefüllten Epoxidharzsystemen	12
2.2 Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften von gefüllten Epoxidharzen	17
2.2.1 Vorhersagen thermomechanischer Eigenschaften	17
2.2.2 Abschätzung von Bruchprozessen auf der Basis von mikromechanischen Parametern	19
2.3 Experimentelle Ergebnisse zur Miniaturisierung	22
3 Experimentelles	28
3.1 Werkstoffe	28
3.2 Prüfkörperherstellung	30
3.3 Grundcharakterisierung der zu untersuchenden Epoxidharzsysteme	33
3.4 Charakterisierung der Morphologie	36
3.5 Experimentelle Methoden zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte	36
3.5.1 Allgemeiner Aufbau des Laser-Doppelscanners	36
3.5.2 Bestimmung von bruchmechanischen Werkstoffkennwerten	37
4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Charakterisierung des Bruch- und Deformationsverhaltens	39
4.1.1 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit von Kraft-Verlängerungs-Diagrammen mittels Laser-Doppelscanner an Miniaturprüfkörpern	39
4.1.2 Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie von Miniaturprüfkörpern zur Ermittlung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Kennwerte	41

4.1.2.1	Ermittlung von Zähigkeitskennwerten an Miniatur- und Normprüfkörpern	41
4.1.2.2	Einfluss der Prüfkörperdicke auf die Ermittlung von Zähigkeitskennwerten	43
4.1.2.3	Diskussion zum Einfluss der Prüfkörperdicke auf die bruchmechanischen Kennwerte	45
4.1.3	Abhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte von den Prüfbedingungen	49
4.1.3.1	Einfluss der Prüfgeschwindigkeit	49
4.1.3.2	Einfluss der Prüftemperatur	51
4.2	Wirkung von Modifikatoren und Zusatzstoffen auf das Bruchverhalten von Epoxidharzen	60
4.2.1	Ergebnisse zur Variation mit Modifikatoren	60
4.2.1.1	Modifizierung mit dem Flexibilisator Epilox [®] M 670	60
4.2.1.2	Modifizierung mit ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton	63
4.2.1.3	Diskussion zum Einfluss von Modifikatoren auf die Eigenschaften	69
4.2.2	Ergebnisse zur Variation von Füllstoffen	71
4.2.2.1	Modifizierung mit anorganischen Füllstoffen	71
4.2.2.2	Ergebnisse zur Variation von Füllstoffen und Flexibilisatoren	81
4.2.2.3	Diskussion zum Einfluss von anorganischen Füllstoffen und Weichmachern auf die Eigenschaften	83
4.2.2.4	Anwendung theoretischer Ansätze zur Abschätzung mechanischer Eigenschaften auf der Grundlage mikromechanischer Verbundgrößen	87
5	Bruchmechanische Bewertung von Epoxidharzanwendungen in der Mikroelektronik	93
5.1	Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit auf das Bruchverhalten hochgefüllter Epoxidharze	93
5.2	Diffusionsverhalten ausgewählter Epoxidharz-Verbundwerkstoffe	96
5.3	Ergebnisse und Diskussion	98
6	Zusammenfassung	107
	Anhang	
	Literaturverzeichnis	

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ASTM	American Standards for Testing Materials
ATBN	amintermierter Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuk
BADGE	Bisphenol-A-Diglycidether
CT	Compact Tension (bruchmechanischer Kompaktzugprüfkörper)
CTBN	Carboxyterminierter Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuk
C(T)OD	Crack (Tip) Opening Displacement (Rißspitzenöffnungsverschiebung)
DDK	Dynamischen Differenzkalorimetrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMBA	N,N-Dimethylbenzylamin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDZ	Ebener Dehnungszustand
EN	European Norm
E-Modul	Elastizitätsmodul
EP	Epoxidharz
ESIS	European Structural Integrity Society
ESZ	Ebener Spannungszustand
f(a/W)	Geometriefunktion
FBM	Fließbruchmechanik
FEM	Finite Elemente Methode
ISO	International Organization for Standardization
LEBM	Linear-Elastische Bruchmechanik
MHHPA	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
M	Matrix
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEI	Polyetherimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SiO ₂	Siliziumdioxid
SENB	Single Edge Notched Bend (Dreipunktbiegeprüfkörper)
TPE	Thermoplastische Elastomere
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiO ₂	Titandioxid
UPM	Universalprüfmaschine
V	Verbund

Formelzeichen

a	(mm)	Ausgangsriszlänge; physikalische Riszlänge, die vor Versuchsbeginn eingestellt wird
A	(Nmm)	Verformungsenergie
a _{eff}	(mm)	effektive Riszlänge beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
A _G	(Nmm)	Verformungsenergie; ergibt sich aus der Fläche unter dem Kraft-Verformungs-Diagramm bis F _{max}
A _{Pr}	(mm ²)	Prüfkörperquerschnitt
B	(mm)	Prüfkörperdicke
C		Konstante
D _{Diff}	(cm ² s ⁻¹)	Diffusionskonstante
D _m	(μm)	mittlerer räumlicher Teilchendurchmesser
D _{min,max}	(μm)	räumlicher Teilchendurchmesser; min- Minimum, max - Maximum
D ₅₀	(μm)	Medianwert von Teilchendurchmesser
E	(MPa)	Elastizitätsmodul
E _t	(MPa)	Elastizitätsmodul nach DIN EN ISO 527-1
E _B	(MPa)	Elastizitätsmodul nach ISO 178
E _{t, V, M, F}	(MPa)	Elastizitätsmodul V-Verbund, M-Matrix; F-Füllstoff
E _{t, T, RT}	(MPa)	Elastizitätsmodul T-Temperatur, RT-Raumtemperatur
E _Ä		Epoxidäquivalentgewicht
E'	(MPa)	Speichermodul (DMA)
f	(mm)	Verschiebung
f _d		Anteil defekter Teilchen
F	(N)	Kraft
F _Ä	(N)	Äquivalentverhältnis Anhydrid/Epoxidgruppen
F _Q *	(N)	Pseudoelastische Kraft

G	(N/mm)	Energiefreisetzungsrate
G _e	(MPa)	Gleichgewichts-Schermodul
G _{Ic}	(N/mm)	kritische Energiefreisetzungsrate bei quasistatischer Beanspruchung I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, c - statische Beanspruchung
G _{Id}	(N/mm)	kritische Energiefreisetzungsrate bei dynamischer Beanspruchung I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, d - dynamische Beanspruchung
H		Härtermenge
HB		Härtewert nach Brinell
HV		Härtewert nach Vickers
J	(N/mm)	J-Integral, mathematische Beschreibung des lokalen Spannungs-Dehnungs-Feldes
J ₀	(N/mm)	werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen J und ε
J _{Ic}	(N/mm)	kritischer J-Integral-Wert bei quasistatischer Beanspruchung I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, c - quasistatische Beanspruchung
J _{Id}	(N/mm)	kritischer J-Integral-Wert bei dynamischer Beanspruchung I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, d - dynamische Beanspruchung
K	(MPamm ^{1/2})	Spannungsintensitätsfaktor
K ₀	(MPamm ^{1/2})	werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen K und β
K _{Ic}	(MPamm ^{1/2})	Bruchzähigkeit, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, c - quasistatische Beanspruchung
K _{Id}	(MPamm ^{1/2})	Bruchzähigkeit, kritischer Wert beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, I - Geometrieunabhängigkeit bei Mode I Beanspruchung, d - dynamische Beanspruchung
K ^E _{Ic}	(MPamm ^{1/2})	K _{Ic} berechnet nach dem Äquivalentenergiekonzept
K _Q	(MPamm ^{1/2})	Spannungsintensitätsfaktor Q - geometrieabhängig
K _K	(MPa)	Kompressionsmodul
l	(m)	Ausgangslänge
l _{th}	(μm)	temperaturbezogene Länge
L	(μm)	Länge der Rissfront
L ₀	(mm)	Ausgangsmesslänge
L _S	(mm)	Strahlenabstand Laser-Doppelscanner
m		Konstante

M_c	(g/mol)	Netzkettenmolmasse
M_H	(g/mol)	Molekulargewicht des Harzes
M_W	(g/mol)	Molekulargewicht
M_t	M.-%	Feuchtegehalt
M_∞		Feuchtegleichgewicht
N	(mm)	Kerbbreite
N_{Riss}		Bewertungskriterium für Rissabstumpfungsverhalten
n		Konstante
n_K		werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen K und β
n_J		werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen J und ϵ
n_δ		werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen δ und ξ
n_S		Anzahl der Säureanhydridgruppen pro Mol ($n = 1$)
n_{Rot}		Rotationsfaktor
o		freier Parameter
p		freier Parameter
q		Konstante
r	(mm)	Radius
r_p	(mm)	Prozesszone
r_{pl}	(mm)	Radius der plastischen Zone
R	(mm)	maximaler Radius für K -dominiertes Gebiet
RT	(°C)	Raumtemperatur
R_W		Risswiderstand
S_A	(mm)	Abstand der Laserstrahlen im Laser-Doppelscanner
t	(s)	Zeit
T	(°C)	Temperatur
T_g	(°C)	Glasübergangstemperatur
T_{Rf}	(μm)	Mittlere Rissfront
v	(μm)	Rissöffnung
v_{init}	(μm)	Rissöffnung, unkorrigiert
v_1, v_2	(μm)	Rissöffnung an den Messstellen 1 und 2
v_L	(mm)	Kraftangriffspunktverschiebung
v_{Linit}	(mm)	Kraftangriffspunktverschiebung, unkorrigiert
v_T	(mm/min)	Traversengeschwindigkeit

v_{pl}	(mm)	plastischer Anteil der Verschiebung v
W	(mm)	Prüfkörperbreite
x_a	(mm)	Abstand der beiden Messstellen
x_F	(%)	Füllstoffgewichtsanteil
z	(mm)	Abstand des Aufnehmers zur Messung der Kerbaufweitung von der Probenoberfläche
α		Rissöffnungswinkel
$\alpha(T)$	($10^{-6}/K$)	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
β		Proportionalitätsfaktor im Geometriekriterium des LEBM-Konzeptes
γ		spezifische Bruchenergie
γ_d		spezifische Ablöseenergie der Partikel-Matrix-Grenzschicht
γ_F		spezifische Bruchenergie der Matrixfibrille
γ_M		spezifische Bruchenergie der Matrix
δ_0		werkstoffunabhängiger Parameter zur Beschreibung des empirischen Zusammenhanges zwischen δ und ξ
δ_{lc}	(mm)	kritische Rissöffnungsverschiebung beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, quasistatische Beanspruchung, geometrieunabhängig
δ_{ld}	(mm)	kritische Rissöffnungsverschiebung beim Einsetzen instabiler Rissausbreitung, dynamische Beanspruchung, geometrieunabhängig
σ_V		Verteilungsbreite
ϵ_M	(%)	Bruchdehnung Matrix
ϵ_B	(%)	Bruchdehnung nach DIN EN ISO 527
ϵ_{SE}	(%)	kritische Matrixdehnung (Schallemission)
η		Geometriefunktion
η_i		spezifische Deformations- und Bruchenergieanteile
λ_T	(μm)	mittlerer räumlicher Teilchenabstand
λ_E	(μm)	mittlerer gemessener ebener Teilchenabstand
ϕ_F	(M.-%)	Füllstoffmasseanteil
ϕ_M		maximale Packungsdichte für Füllstoffe
ϕ_v	(Vol.-%)	Füllstoffvolumenanteil
ϕ_{Vol}	(Vol.-%)	Füllstoffvolumenanteil
κ		Parameter
Φ		Frontfaktor

μ		Ähnlichkeitsfaktor (Geometrie)
ν		Querkontraktionszahl
ρ_F	(g/cm ³)	Dichte des Füllstoffes
ρ_M	(g/cm ³)	Dichte der Matrix
$\sigma_V^{(i)}$	(MPa)	kritische Verbundspannung
σ_{SE}	(MPa)	kritische Matrixspannung (Schallemission)
σ_M	(MPa)	Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527
σ_Y	(MPa)	Streckspannung (Streckgrenze) nach DIN EN ISO 527
ΔT		Temperaturdifferenz
Δm		relative Massezunahme
ΔM	(mg)	absolute Feuchtaufnahme
ψ		reduzierter Konzentrationsfaktor

1 Einleitung und Zielstellung

Der seit über vierzig Jahren erfolgreiche Einsatz von Epoxidharzen belegt die Bedeutung dieses polymeren Werkstoffes als einen der vielseitigsten Hochleistungskunststoffe. So werden Epoxidharze aufgrund der großen Eigenschaftsvielfalt und des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses für eine Vielzahl von Anwendungen u.a. in der Raumfahrt und Automobilindustrie verwendet. Weiterhin werden Epoxidharze infolge ihrer sehr guten elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften immer häufiger im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt. Die zunehmende Miniaturisierung in der Mikroelektronik erfordert speziell bei der Herstellung von elektronischen Schaltungen neue innovative Aufbau- und Verbindungstechnologien. Für diese Technologien werden neue Vergussmassen (Glob Top) entwickelt, die dem auf der Leiterplatte befestigten Chip einen zuverlässigen Schutz gegen klimatische und mechanische Einflüsse bieten. Im Weiteren werden Epoxidharze als Underfiller oder als Klebstoff verwendet, die in elektronischen Bauteilen eine hohe Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit gewährleisten sollen. Es ist zu erwarten, dass diese Werkstoffgruppe in den nächsten Jahren die wachsenden Anforderungen auf dem Gebiet der Hochleistungselektronik erfüllen kann und dadurch neue Einsatzgebiete erschlossen werden können.

Eine nicht zu vernachlässigende Eigenschaft polymerer Werkstoffe, die deren technische Anwendungen häufig begrenzt, ist die Zähigkeit, d.h. der Widerstand gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung bzw. Bruch. So kommt es bei einer Vielzahl von technischen Anwendungen z.B. bei thermischen Wechselbelastungen aufgrund der geringen Zähigkeit zum vorzeitigen Versagen. Von daher wird eine Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften angestrebt, wofür die Kenntnis festigkeits- und zähigkeitsbestimmender Deformations- und Bruchmechanismen erforderlich ist. Neben der Verbesserung der Eigenschaften durch Modifizierungen der Systeme stellt vor allem die Realisierung von Eigenschaftssynergien, z.B. zwischen Zähigkeit und Festigkeit und zwischen thermischem Verhalten und Zähigkeit, ein vorrangiges Ziel in der Werkstoffentwicklung dar. Mit Hilfe chemischer Modifizierungen, durch Zugaben von Kautschuk und/oder durch die Einarbeitung einer Vielzahl von Füllstoffen lassen sich bei diesem Polymersystem u.a. die Zähigkeitseigenschaften und damit deren Anwendungsmöglichkeiten wesentlich verbessern.

Durch unterschiedliche mechanische und thermische Werkstoffeigenschaften in einem solchen Gesamtverbund entstehen sehr komplexe Materialverhältnisse, die die gesamte mechanisch-thermische Zuverlässigkeit beeinträchtigen können. Infolge von Materialinhomogenitäten im Verbund, den herstellungsbedingten Eigenspannungen und den hohen thermischen sowie mechanischen Beanspruchungsgradienten können in diesen Systemen lokale Defekte in Form von Rissen auftreten. Dabei kommt bei diesen Verbunden einer Bewertung des Versagens mit Hilfe bruchmechanischer Methoden eine zunehmende Bedeutung zu. Die bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen ermöglichen eine differenzierte Beurteilung mechanischer Eigenschaften und können zusammen mit den klassischen Untersuchungsmethoden (z.B. Zugversuch) das makroskopische mechanische Verhalten umfassend wiedergeben. Für die Charakterisierung der Materialeigenschaften müssen Prüfkörpergröße und -gestalt so gewählt werden, dass eine Übertragbarkeit der Messergebnisse auf die jeweiligen Bauteile möglich wird. Als Dimensionierungsgröße müssen dazu von der Geometrie unabhängige Kenngrößen gewählt werden. Im Weiteren werden zur Beurteilung der Zuverlässigkeit mikroelektronischer Bauteile oftmals die numerischen Methoden der Finiten Elemente herangezogen, wofür als Eingangsparameter Materialkenndaten notwendig sind, die durch experimentelle Untersuchungen ermittelt wurden.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Optimierung der Zähigkeit sind quantitative Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen, die Kenntnisse vom Einfluss der Struktur auf das Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten erfordern. Die bruchmechanische Werkstoffcharakterisierung in Verbindung mit den Methoden zur Strukturanalyse und den Methoden zur Aufklärung von Verformungsmechanismen kann einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der Kunststoffentwicklung leisten.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, unter Nutzung der Konzepte der Bruchmechanik durch die Aufstellung von quantitativen Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen eine fundierte Erklärung für entstehende Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsmechanismen in modifizierten Epoxidharzen zu finden. Für die bruchmechanischen Untersuchungen bei quasistatischer Beanspruchung sollen die verwendeten Prüfkörper in ihrer Geometrie verkleinert werden.

Experimenteller Ausgangspunkt für die bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung bilden die Untersuchungen des Widerstandes gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung an Normprüfkörpern der technischen Bruchmechanik. Zur Übertragbarkeit von Werkstoffkenngrößen definierter kleiner Prüfkörpergeometrien werden umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur technischen Miniaturisierungsgrenze, der Gültigkeit der Geometriekriterien der bruchmechanischen Kenngrößen und der Dickenabhängigkeit durchgeführt. Diese Kenntnisse stellen die notwendigen Voraussetzungen für die weiteren Betrachtungen an modifizierten Epoxidharzen dar. Weiterhin müssen hierfür bereits bekannte Prüfmethode entsprechend den Erfordernissen so angepasst werden, dass eine reproduzierbare Bestimmung von Werkstoffeigenschaften an Prüfkörpern mit kleineren Dimensionen vorgenommen werden kann.

Auf der Suche nach Strategien zur Modifizierung von Epoxidharzen werden der Einfluss chemischer Strukturparameter sowie die Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit auf die bruchmechanischen Kenngrößen diskutiert.

Für eine gezielte Optimierung des Zähigkeitsverhaltens von Epoxidharzen steht eine Auswahl von Verstärkungs- und Füllstoffen zur Verfügung. Die Art und Menge der eingesetzten Modifikatoren können in der Regel das gesamte Eigenschaftsniveau wesentlich beeinflussen. Unter diesem Aspekt wird auf der Grundlage der Füllstoffmorphologie die Wirkung von anorganischen Füllstoffen auf das bruchmechanische Zähigkeitsverhalten von Epoxidharzverbunden systematisch untersucht. Zur Beurteilung der Ursachen für das Zähigkeitsverhalten werden neben den lichtmikroskopischen Untersuchungen rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalysen und experimentelle Ergebnisse der quantitativen Morphologieanalyse herangezogen.

Zur Vorhersage der zu erwartenden Verbundeigenschaften werden neben den experimentellen Untersuchungen entsprechende Modellansätze verwendet. Aus diesem Grunde werden zur Beschreibung der bruchmechanischen Zähigkeitseigenschaften die in der Literatur vorliegenden Ansätze hinsichtlich ihrer Eignung zur Zähigkeitsvorhersage von gefüllten Epoxidharzverbunden überprüft.

Für eine Vielzahl mikroelektronischer Anwendungen stellt der Einfluss von Umgebungsbedingungen (Temperatur, Feuchte) auf das mechanische Eigenschaftsniveau einen wesentlichen Faktor dar. An einem speziellen Applikationsfall aus der Mikroelektronik soll aus anwendungstechnischer Sicht der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zähigkeitseigenschaften hochgefüllter Epoxidharzsysteme untersucht werden.

2 Allgemeine Grundlagen zur bruchmechanischen Charakterisierung von modifizierten Epoxidharzen

2.1 Stand und Entwicklungstendenzen bei der Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens

2.1.1 Struktur und Eigenschaften des Matrixwerkstoffes Epoxidharz

Der Begriff "Epoxidharz" wird sowohl für das Prepolymer als auch für das vernetzte Harz verwendet. Das Prepolymer zeichnet sich durch reaktionsfähige Endgruppen $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ aus. In dem ausgehärteten System sind die Polymerketten durch diese reaktiven Gruppen über Polyadditionsreaktionen miteinander verknüpft. Epoxidharze unterscheiden sich von anderen polymeren Netzwerken durch die wesentlich höhere Netzwerkdichte. Typische Epoxidharze haben Netzkettenmolmassen (M_c -Werte) zwischen 200 und 400 g/mol. Durch eine geeignete Auswahl von Harz, Härtern und deren molare Verhältnisse, der Reaktionsbedingungen und durch Zugabe von Beschleunigern lassen Epoxidharze eine große Variabilität ihrer chemischen, elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften zu (Tabelle A1). Aufgrund seines breiten Spektrums an Variationen seiner Anwendungsmöglichkeiten und der relativ einfachen Verarbeitbarkeit hat sich dieser Werkstoff in Bereichen der Elektro- und Elektronikindustrie durchgesetzt. Eine große Zahl von Publikationen auf den Fachgebieten der Elektronik/Mikroelektronik sowie Luft- und Raumfahrt dokumentieren einen hohen Bedarf an speziellen Epoxidharzanwendungen [1-4].

Im Vergleich zu anderen Polymeren zeichnen sich Epoxidharze durch einen hohen Elastizitätsmodul und Festigkeit bei einer guten chemischen und thermischen Stabilität und während der Vernetzungsreaktion durch ein geringes Schrumpfungsverhalten (< 5 %) aus [2, 5]. Trotz der guten mechanischen Eigenschaften verfügen diese Polymersysteme jedoch über eine relativ geringe Bruchzähigkeit, d.h. vor dem Versagen treten keine plastischen Deformationen auf. Ein Vergleich relevanter Eigenschaften verschiedener Polymersysteme in Tabelle 2-1 zeigt, dass unmodifizierte Epoxidharze über ein relativ geringes Zähigkeitsniveau verfügen.

Zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit und zur Ableitung von Versagenskriterien für Bauteile bzw. Prüfkörper mit Rissen werden verschiedene Konzepte und Kriterien der Bruchmechanik herangezogen. Für die Beschreibung des Rissverhaltens spielt die Region in der Umgebung der Rissfront, die Prozesszone, eine wesentliche Rolle. Die mikroskopisch recht komplexen Prozesse können durch die bruchmechanischen Konzepte nur ungenau beschrieben werden, so dass dabei vorausgesetzt werden muss, dass die Ausdehnung der Prozesszone vernachlässigbar klein im Vergleich zu den makroskopischen Abmessungen des Körpers ist.

Je nach Werkstoffverhalten finden die Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM und LEBM mit Kleinbereichsfließen) oder die Konzepte der Fließbruchmechanik ihre Anwendung. Für die Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik müssen mögliche plastische Verformungen innerhalb oder außerhalb der Prozesszone auf sehr kleine Regionen beschränkt sein. Aufgrund der zahlreichen Literatur soll eine Einführung in die Bruchmechanik nur soweit gegeben werden, wie dies für das Verständnis im Rahmen der vorliegenden Arbeit notwendig ist [11-16].

Als Kennwerte für die LEBM werden der bruchkraftdeterminierte Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} bzw. K_{Id} sowie die Energiefreisetzungsrate G_{Ic} bzw. G_{Id} ermittelt. Mit dem Spannungsintensitätsfaktor steht eine Größe zur Verfügung, welche die Formulierung eines Bruchkriteriums erlaubt.

Tabelle 2-1 Ausgewählte mechanische und thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe [6-11]

Polymer	T _g (°C)	E _t (MPa)	σ _M (MPa)	α(T) (10 ⁻⁶ /K)	K _{Ic} (MPamm ^{1/2})
PA	50-78	< 3000	< 80	60	130
EP	145	< 4000	< 16	65	24-38
PVC	80	< 2500	< 60	60	75-90
PMMA	50	< 3000	< 80	80	60
PP	1	< 1600	< 40	160	65-160
PC	149	< 2500	< 70	60	70
PE	-125	< 1400	< 35	200	45-150

Danach kommt es zum Einsetzen des Rissfortschrittes (Bruch) wenn der Spannungsintensitätsfaktor K_I eine materialspezifische kritische Größe K_{Ic} (Bruchzähigkeit) erreicht. Bei einer energetischen Betrachtung nimmt beim Rissfortschritt die gespeicherte Verformungsenergie eines Systems ab. Die freigesetzte Energie steht dann dem Bruchprozess zur Verfügung. Bei linear-elastischem Deformationsverhalten kann der Spannungsintensitätsfaktor durch die Energiefreisetzungsrates ersetzt werden, da der Elastizitätsmodul, die Bruchspannung und die Bruchenergie im linearen Fall nicht unabhängig voneinander sind. Für den ebenen Dehnungszustand gilt:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (1)$$

Weitere Größen für die Beschreibung des Bruchverhaltens stellen die verformungs-determinierten Kennwerte δ_{Ic} bzw. δ_{Id} als Rissöffnungsverschiebung und die energie-determinierten Kennwerte J_{Ic} bzw. J_{Id} als Kenngrößen der Fließbruchmechanik (FBM) bei instabiler Rissausbreitung dar, wobei der J-Integral-Kennwert in der linear-elastischen Bruchmechanik äquivalent zu K und G anzusehen ist. Ein wesentlicher Vorteil für die Anwendung des J-Integrals besteht darin, dass dieser Parameter auch für elastisch-plastisches Materialverhalten herangezogen werden kann. Dabei ist jedoch zu beachten, dass eine Bewertung durch das J-Integral nur für relativ kleine Dehnungen zulässig ist. Zur Quantifizierung des Bruchzähigkeitsverhaltens von Epoxidharzen werden in der Praxis die ESIS P2-92 [17], ASTM E399-90 [18] und ASTM D5045-99 [19] herangezogen.

In der Literatur wurden für die Ermittlung und den Vergleich bruchmechanischer Werkstoffkennwerte an Epoxidharzsystemen vorwiegend zwei Prüfkörperformen, der Kompaktprüfkörper (CT)-Prüfkörper und der Dreipunktbiegeprüfkörper (SENB)-Prüfkörper, in unterschiedlichen Geometrien verwendet. Der Vorteil für die Anwendung von CT-Prüfkörpern gegenüber dem SENB-Prüfkörper besteht darin, dass bei gleicher Prüfkörperdicke ein geringeres Materialvolumen benötigt wird. Für die Belastung von SENB-Prüfkörpern werden hingegen kleinere Prüfkörperkräfte benötigt. Damit bei den CT-Prüfkörpern keine zusätzlichen Biegemomente auftreten, muss die Zugbeanspruchung genau in der Symmetrielinie wirken (Tabelle A2).

In [2] wird das Bruchverhalten von Epoxidharzen ausführlich beschrieben. Hierbei erfolgte eine Bewertung des makroskopischen Deformationsverhaltens von unmodifizierten Epoxidharzen vorwiegend durch Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik. Die Voraussetzungen dafür waren nahezu linear-elastische Verformungen bis zum Bruch, wobei relativ kleine plastische Zonen vor der Risspitze vernachlässigt wurden. Die dabei ermittelten bruchmechanischen Kennwerte bei Epoxidharzen zeigen ebenso eine Abhängigkeit von den Struktureigenschaften (Art der Ausgangskomponenten, Vernetzungs-

verhalten) und können durch äußere Beanspruchungsbedingungen (Temperatur, Zeit) außerordentlich beeinflusst werden.

2.1.2 Einfluss von Prüftemperatur, Belastungsregime und Probengeometrie auf das Zähigkeitsverhalten

Das Bruchverhalten von vernetzten Kunststoffen ist sehr kompliziert zu beschreiben, da bei diesen Systemen unterschiedliche chemische und physikalische Einflussfaktoren komplex zusammenwirken können. Für Epoxidharze wird das realisierte Eigenschaftsniveau vorwiegend durch die Netzwerkdicke und die Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Mit Zunahme der Netzwerkdicke komprimiert sich das polymere Netzwerk, wodurch die Maschenweite und die Kettenbeweglichkeit abnehmen. Die Folgen sind eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur, der Elastizität und der Festigkeit bei Verminderung der Bruchdehnung [20]. Ergebnisse in [21, 22] haben zeigen können, dass mit zunehmender Vernetzungsdichte auch ein Anstieg der Energiefreisetzungsrates erreicht wurde (Bild 2-1).

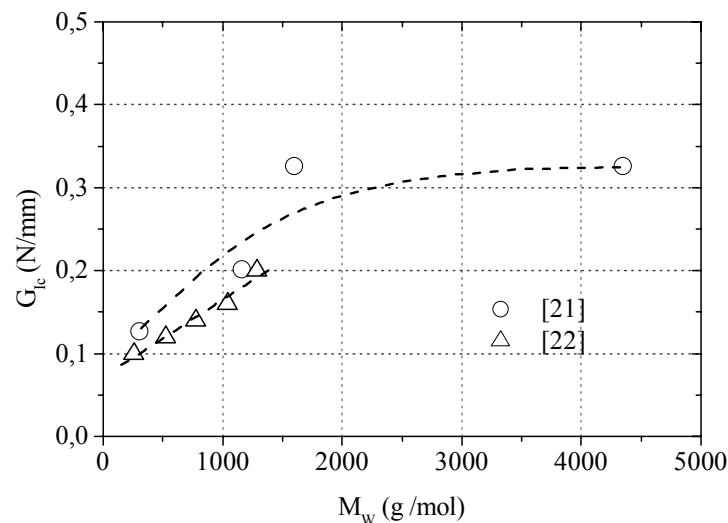


Bild 2-1 Energiefreisetzungsrates in Abhängigkeit vom Molekulargewicht [21, 22]

Auf das Rissinitiierungsverhalten zeigt nach [2, 23] die Vernetzungsdichte keinen Einfluss, eher auf das Rissausbreitungsverhalten. Hingegen wirkt sich die Molekulargewichtsverteilung deutlicher auf das Rissinitiierungsverhalten und weniger auf das Rissausbreitungsverhalten aus [2]. Die Temperatur, die Belastungsgeschwindigkeit, die Aushärtebedingungen und die Prüfumgebung können das Rissausbreitungsverhalten von Epoxidharzen außerordentlich beeinflussen. Für die verschiedenartigen Epoxidharzsysteme werden in der Literatur im Wesentlichen drei Arten des Rissausbreitungsverhaltens in Abhängigkeit von den Prüfbedingungen beschrieben: das a.) stabile, b.) instabile - kontinuierliche und c.) instabile - diskontinuierliche (Stick-Slip) Rissausbreitungsverhalten [2, 7, 22, 24, 25]. Unter dem Stick-Slip Verhalten (Stoppen und Gleiten) versteht man einen im Harz fortschreitenden Rissverlauf, wenn die Kraft-Kraftangriffspunkt-Verschiebung ein lokales Kraftmaximum erreicht und eine Arretierung des Risses beim Erreichen dieses Maximums erfolgt (Bild 2-2). Die Größe der "Riss sprünge" wird durch die Differenz der Kräfte F_i und F_a bzw. durch die Differenz der Spannungsintensitätsfaktoren K_i und K_a gekennzeichnet (i - initiation, a - arrest).

Das Stick-Slip Verhalten wird von plastischen Deformationen vor der Rissspitze begleitet. Als Ursache für dieses Versagen wird das Rissabstumpfungsverhalten vor der Rissspitze angesehen. Der abgestumpfte Riss führt zu einer Verzögerung der Rissausbreitung, wodurch es in der Umgebung des Risses zu einer Energieaufnahme kommt. Wird ein kritischer Energiewert erreicht, dann breitet sich der Riss weiter aus und die überschüssige Energie wird zur Bildung neuer Bruchflächen im Harz absorbiert, bis die vorhandene Energiemenge verbraucht ist und der Riss dann zum Stehen kommt. Das Auftreten des Stick-Slip Mechanismus ist sowohl von der Belastungsgeschwindigkeit als auch von der Prüftemperatur abhängig [22].

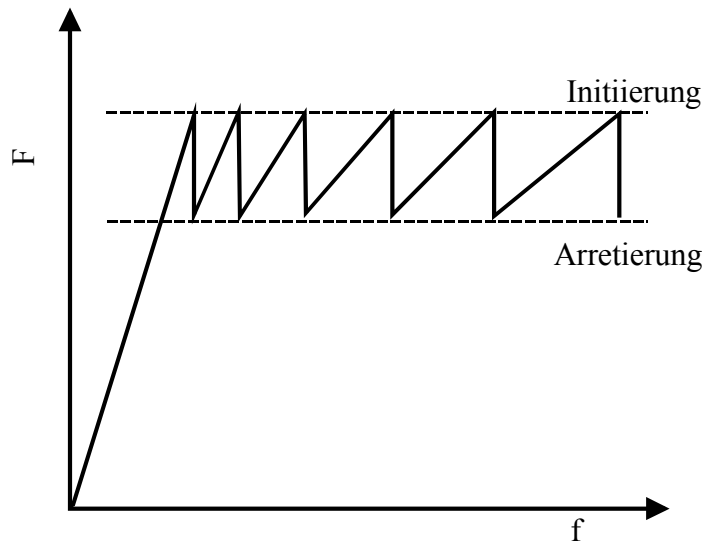


Bild 2-2 Schematische Darstellung des Stick-Slip Verhaltens nach [2, 26]

Bei relativ hohen Prüfgeschwindigkeiten ($v_T > 1$ mm/min) und/oder bei niedrigen Temperaturen ($T = T_g - 50$ K) wird hingegen ein kontinuierlich-sprödes Rissausbreitungsverhalten registriert. Die Kenngrößen nehmen geringe, von der anliegenden Prüfgeschwindigkeit unabhängige Werte an und zeigen bis zum Versagen ein nahezu linear-elastisches Verhalten an. Eine Erhöhung der Temperatur und eine Verringerung der Geschwindigkeit ($v_T < 1$ mm/min) führt zu einem diskontinuierlich-spröden Risswachstum, dem Stick-Slip Verhalten [7]. Mit weiter steigender Temperatur tritt dann ein Übergang zum kontinuierlich-zähen Rissausbreitungsverhalten auf. Der Stick-Slip Mechanismus kann mit Hilfe der Schallemissionsanalyse oder optischer Methoden nachgewiesen werden [27].

Hohe Temperaturen, nahe dem Glasübergangsbereich, und eine Verringerung der Prüfgeschwindigkeit führen im Epoxidharz zur Reduzierung der Fließspannung. Die Abnahme der Fließspannung führt vor der Rissspitze zu einer Vergrößerung lokaler plastischer Deformationsanteile. Der Riss stumpft stärker ab und führt zum Anstieg der Bruchzähigkeit. Vakil [22] beobachtete bei einer Gruppe von Epoxidharzsystemen eine kontinuierlich stabile Rissausbreitung unterhalb 0°C (keine Angaben zu T_g) und das instabile, Stick-Slip Verhalten oberhalb 0°C . Bei instabiler Rissausbreitung nimmt dabei die Bruchenergie für die Rissinitiierung mit der steigenden Temperatur zu, wobei die Bruchenergie für die Rissarretierung von der Temperatur jedoch unbeeinflusst bleibt. Dieses Verhalten kann mit der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung in Verbindung gebracht werden. Ebenso wurde bei Epoxiden mit dem Übergang vom ebenen Spannungszustand zum ebenen Dehnungszustand ein Wechsel der Rissausbreitung von kontinuierlich-zäh zu dem spröden Stick-Slip Verhalten beobachtet.

Die Belastungsgeschwindigkeit beeinflusst ebenfalls das Zähigkeitsverhalten dieser Werkstoffe dominant. Mit ansteigender Belastungsgeschwindigkeit kommt es zu einer Zunahme der Bruchzähigkeit K_{Ic} . Als Ursache für das geschwindigkeitsrelevante Rissausbreitungsverhalten werden viskoelastische Effekte in der Harzmatrix angeführt [7]. In vielen Fällen konnte aber auch bei höheren Temperaturen ein nahezu linear-elastisches Materialverhalten beobachtet werden. In [28] wurde unterhalb der Glasübergangstemperatur kein Einfluss der Prüftemperatur und Prüfgeschwindigkeit auf das Zähigkeitsverhalten festgestellt. Erst im Glasübergangsbereich erfährt die Bruchzähigkeit ein ausgeprägtes Maximum und fällt danach steil ab [24, 28].

In zahlreichen Arbeiten wurde das Deformationsverhalten von Epoxidharzsystemen bei unterschiedlichen Belastungsbedingungen untersucht [22, 28-32]. Nach Scherzer [30] sind für die plastischen Deformationsanteile unterhalb des Glasüberganges hauptsächlich das freie Volumen und die Packungsdichte die entscheidenden physikalischen Größen. Molekulare Umlagerungsprozesse ("plastisches Fließen") laufen um so leichter ab, je größer das freie Volumen ist. Die mechanischen (makroskopischen) Kenngrößen, wie Elastizitätsmodul und Festigkeit, und das Fließverhalten werden ebenso durch die Größe des freien Volumens bestimmt. Je nach Struktur der untersuchten Polymere können die plastischen Deformationsanteile Scherbänder oder Crazes sein. Über die Größe der einzelnen Schädigungszonen werden hierzu in der Literatur [2] keine einheitlichen Aussagen gegeben. Das plastische Deformationsverhalten wird im Epoxid durch überdehnte Bindungen hervorgerufen, die dann bei weiterer Belastung reißen. Es entstehen freie Radikale, die, aufgrund ihrer hohen Reaktivität, neue Endgruppen bilden können. Morgan [33] beobachtete vorwiegend ein crazeartiges Deformationsverhalten. Das unvollständige Aushärten des Epoxidharzes sowie das Vorhandensein von strukturellen Artefakten im Harz werden als Ursache für dieses Verhalten genannt. Crazing als Deformationsmechanismus wird für Duomere von anderen Autoren hingegen wenig favorisiert, da die vernetzten Molekülketten unfähig sind, sich bei Belastungen zu strecken bzw. zu lösen, was jedoch als eine unbedingte Voraussetzung hierfür angesehen wird [34]. Dagegen wird für unmodifizierte Epoxidharze das Scherfließen (Shear Yielding) als der primäre Deformationsmechanismus angeführt. Dabei hängt die Art der gebildeten Deformationsstrukturen sehr stark von der Vernetzungsdichte ab: Schwach vernetzte Systeme neigen zur Bildung von Crazes, in höher vernetzten Systemen entstehen Scherbänder, bei extrem hoher Vernetzung sind nur noch elastische Deformationen ohne plastische Deformationsanteile möglich.

Das Ausbilden von Scherbändern erfolgt durch hinreichend große Spannungen an der Riss Spitze, die zu lokal begrenzten kooperativen Kettenbewegungen der Matrix-Netzwerke führen und somit einen Anstieg der Zähigkeit bewirken. Fraktografische Analysen beschreiben die ausgebildeten Bruchflächen als „Fischaugenmuster“, Furchen, Flussmarkierungen oder als Spuren. Auf den Bruchflächen von Zugprüfkörpern konnten für die Schädigungsfelder vier typische Zonen beobachtet werden. In der ersten Zone treten lokale Defekte auf, die für eine Rissinitiierung verantwortlich, aber nicht immer nachweisbar sind. Dieser Zone folgt ein Bereich langsamen Risswachstums (spiegelartige Zone). Anschließend baut sich ein glatter Bereich auf, der, bis zum instabilen Verhalten, einem beschleunigten Risswachstum (400-500 m/s) zugeordnet werden kann. Für die vierte Zone wurde ein strukturiertes dreidimensionales Gebiet beobachtet.

Das Rissausbreitungsverhalten wird für unmodifizierte Epoxidharze hauptsächlich durch deren Fließgrenze beeinflusst. Eine hohe Fließspannung wird bei niedrigeren Temperaturen, hoher Dehnrates oder niedrigem Modifikatorgehalt erreicht. In Smith et al. [35] wurden auf den Bruchflächen bei tiefen Temperaturen keine ausgeprägten Schädigungsfelder registriert. Mit steigender Temperatur und mit abnehmender Belastungsge-

schwindigkeit konnte im Epoxidharz ein vorwiegend plastisches Materialverhalten mit lokalen Scherbändern und Mikrorissen beobachtet werden. Auf den Bruchflächen sind dann insbesondere fingerartige Strukturen aufgrund der geringen Fließspannung zu erkennen [36]. Das Vorhandensein von lokalen Scherbändern in Gebieten mit hohen Spannungskonzentrationen ist vorteilhaft für den Prozess der Rissabstumpfung, für die Umverteilung von lokalen Spannungsfeldern und für einen Zähigkeitsanstieg. Nach Schröder [10] folgt dem lokalen Scherfließen ein sogenanntes diffuses Scherfließen (entspricht der dritten Zone), wobei diese Scherfließprozesse im Wesentlichen durch die Vernetzungsdichte beeinflusst werden.

Die bruchmechanische Betrachtungsweise geht von einem bereits vorhandenen idealen scharfen Anriss im Werkstoff aus. Neben der Prüfkörpergeometrie haben die Art und Weise der Kerbeinbringung sowie Kerbform und -schärfe Auswirkungen auf die bruchmechanischen Kennwerte und können somit das Spannungsfeld vor der Risspitze wesentlich beeinflussen. Für Polymerwerkstoffe zeigt die Kerbschärfe einen unterschiedlichen Einfluss auf die Bruchzähigkeit. Für relativ zähe Kunststoffe (z.B. Polyamid) verringert sich die Bruchzähigkeit mit zunehmender Kerbschärfe, was auf eine erhöhte Spannungskonzentration und die damit im Zusammenhang stehenden erhöhten lokalen Belastungsgeschwindigkeiten im Kerbgrund zurückzuführen ist [6]. Für Polymere mit relativ sprödem Materialverhalten (PMMA, PC) wurde ebenfalls eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit mit zunehmender Kerbschärfe beobachtet. Das unterschiedliche Verhalten resultiert daraus, dass bei diesen Polymeren kaum ausgeprägte Deformationsmechanismen ablaufen [37]. Durch Newe [38] wurde im Vergleich der kritischen Bruchzähigkeit für Prüfkörper mit Metallklingenkerb und für Prüfkörper mit bei tiefen Temperaturen eingeschwungenem Ermüdungskerb die prinzipielle Anwendbarkeit des Klinsenkerbs für Polymerwerkstoffe aufgezeigt.

Für Epoxidharze liegen zum Einfluss der Kerbschärfe auf das Zähigkeitsverhalten keine Ergebnisse vor. Es ist zu erwarten, dass auf Grund des geringen Zähigkeitsniveaus die ermittelten Werte für die Bruchzähigkeit eher unabhängig vom Kerbradius sind. In Auswertung der Literatur wurden an gefüllten und unmodifizierten Epoxidharzen verschiedene Möglichkeiten der Kerbeinbringung vorgestellt, wodurch sich aber für diese Werkstoffgruppe kein Verfahren als besonders gut und reproduzierbar erwiesen hat (Tabelle A2) [2, 4, 34, 39, 40].

2.1.3 Variationen der Eigenschaften durch Modifizierungen des Epoxidharzes

Zahlreiche Untersuchungen an Epoxidharzen wurden mit dem Ziel verfolgt, das Eigenschaftsprofil, insbesondere die Bruchzähigkeit, zu optimieren. Hierbei zeichnen sich zwei wesentliche Strategien ab, um die Zähigkeitseigenschaften zu verbessern. Durch chemische Modifizierungen und/oder durch Einarbeitung von Partikeln in die Harzmatrix kann das Energieabsorptionsvermögen des gesamten Verbundsystems erhöht werden. Für eine erfolgreiche Anwendbarkeit dieser Methoden ist ein detailliertes Verständnis der bei Belastung, Deformation, Ermüdung und Bruch ablaufenden physikalischen Prozesse und ihrer Beziehungen zur molekularen Struktur und Morphologie der Harze notwendig. Durch die gezielte Modifizierung von Epoxidharzsystemen soll eine Optimierung des gewünschten Eigenschaftsprofils für die jeweiligen Anwendungen erreicht werden. So ist z.B. für eine Vielzahl technischer Anwendungen eine Erhöhung der Bruchzähigkeit bei gleichzeitiger Herabsetzung des Rissinitiationsverhaltens wünschenswert. In der Tabelle 2-2 werden verschiedene Möglichkeiten für die Modifizierung von Epoxidharzen aufgezeigt.

Durch Kombinationen mit reaktiven und nicht reaktiven Flexibilisatoren werden auf molekularer Ebene die starren Strukturen der Epoxidharzmatrix aufgelockert. Dadurch kann sich die Beweglichkeit des Netzwerkes erhöhen, wodurch eine zunehmende Energie-dissipation erreicht wird. Gleichzeitig vergrößert sich in der Umgebung der Risspitze die plastische Zone. Dieser Effekt tritt jedoch erst bei höheren Konzentrationen des Modifikators auf, wodurch sich aber andere mechanische Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul, von den Duromeren verschlechtern können [10].

Als nicht reaktive Variante werden Weichmacher wie Phthalate und Glykole, meist als kleine kugelförmige Partikel, eingesetzt, wobei jedoch nicht gebundene Weichmacheranteile zu einer nachträglichen Versprödung in dem Verbundsystem führen können. Als reaktive Flexibilisatoren werden elastifizierende Harze (Polyurethan, CTBN-Kautschuk, Silikone) und epoxidgruppenhaltige Verbindungen zugegeben. Erstmals wurde von McGarry [41] carboxyl-terminiertes Butadien/Acrylnitril Copolymer (CTBN), ein kautschukartiger Modifikator, zur Verbesserung der Zähigkeit verwendet. Hierbei wurden durch Copolymerisationen die Acrylnitril-Einheiten gezielt an die Matrix gebunden. In der Literatur werden seitdem eine Vielzahl von polymeren Materialien zur Zähigkeitsmodifizierung aufgeführt. Neben der Copolymerisation erfolgte eine Modifizierung der Harze durch Blockcopolymere, z.B. thermoplastische Elastomere (TPE). Durch Silikonelastomer modifizierte Harze führen ebenfalls zu einer Verbesserung der Zähigkeit, wobei durch den Zusatz von Polysiloxanen ein Abfall des E-Moduls um 30 % beobachtet wurde. Im Weiteren wurde durch die Zugabe von Polyestern in die Epoxidharzmatrix eine deutliche Zunahme der Zähigkeit erreicht [29].

Tabelle 2-2 Möglichkeiten der Epoxidharzmodifizierung [42]

Komponentengruppe	Reaktion	Vertreter
äußere Weichmachung	nicht reaktiv	- Phthalate - Steinkohleteere - Glykole
elastifizierende Harze	Reaktiv	- Polyurethan - CTBN- und ATBN-Kautschuk - Silikon
elastifizierende epoxidgruppenhaltige Verbindungen	Reaktiv	- höhermolekulare Epoxidharze - Reaktivverdünner - langkettige Glycidether
elastifizierend wirkende Härterkomponenten	Reaktiv	- Polyoxylalkylenamine (Jeffamine)

Eine weitere Möglichkeit der Zähigkeitsmodifizierung besteht durch die Beigabe von polymeren Mikropartikeln und anorganischen Füllstoffen. Während bei der Zugabe von weichen Polymeren ein sehr hoher Zähigkeitsanstieg registriert wurde, bewirken anorganische Füllstoffe nur einen moderaten Zähigkeitsanstieg [43]. Dabei sorgen diese Füllstoffe im Gesamtverbund, neben einer Kostenreduzierung, für eine Verbesserung der Dimensionsstabilität (thermische Ausdehnung, Volumenschrumpf beim Aushärten) und der mechanischen Eigenschaften (Elastizität, Festigkeit und nach Möglichkeit auch der Zähigkeit) [3]. In der Literatur werden weit über 16 verschiedene Typen von Füllstoffen für Epoxidharze aufgeführt, wobei als anorganische Füllstoffe vorwiegend SiO_2 , Al_2O_3 oder

TiO₂ bevorzugt eingesetzt werden [44]. Diese Füllstoffe zeichnen sich im Vergleich zur Harzmatrix durch hohe Elastizitätsmoduli aus und können im Gesamtverbund sowohl einen Anstieg der Elastizität, der Zugfestigkeit und der Bruchzähigkeit (Bild 2-3) bewirken als auch die elektrische und thermische Leitfähigkeit wesentlich verbessern. Das thermische Ausdehnungsverhalten wird hingegen deutlich reduziert [10, 43, 45].

Für die Modifizierung der Epoxidharze können sich die Füllstoffe durch folgende Eigenschaften unterscheiden [7, 46-48] :

- chemische Zusammensetzung (Reinheit, Herstellungseinflüsse)
- Füllstoffform (Aspektverhältnis, sphärisch, irregulär, plattenartig)
- Partikeldurchmesser, Größenverteilung, maximale Partikelgröße
- Härte und Dichte
- Eigenschaften in den Phasengrenzbereichen (Oberflächenenergie, spezifische Oberfläche, Oberflächenbehandlung, Affinität zur Feuchtigkeit oder stabilisierende Zusätze)
- Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung

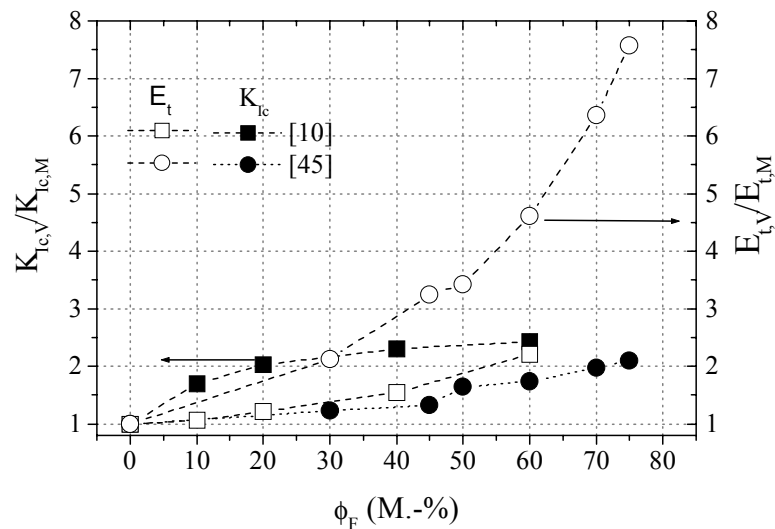


Bild 2-3 Variation der Bruchzähigkeit K_{Ic} und des E-Moduls E_t in Abhängigkeit vom Gehalt hochmoduliger Füllstoffe

Durch die Zugabe von hochmoduligen Füllstoffen konnte ein Wechsel des Rissausbreitungsverhaltens von einer instabilen Rissausbreitung (Füllstoffgehalt bis 30 Vol.-%) zu einer stabilen Rissausbreitung (Füllstoffgehalt ab 40 Vol.-%) beobachtet werden [45]. Dieses Verhalten kann im engen Zusammenhang zu den um die Partikel herum entstandenen Spannungsfeldern gesehen werden, da sich auch die Größe der plastischen Zone ändert und sich der Partikelabstand mit zunehmendem Füllstoffgehalt verkleinert, wobei dafür in der Literatur keine kritischen Größen angeführt werden. In Tabelle 2-3 wird schematisch der Einfluss der verschiedenen Modifikatoren auf das Eigenschaftsniveau von Epoxidharzsystemen quantitativ verglichen. Die Qualität der Partikel-Matrix-Haftung beeinflusst maßgeblich die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften im Verbundsystem. Sie wird von der Struktur und den Eigenschaften der Phasengrenzschicht und von den adhäsiven bzw. kohäsiven Bindungskräften an der Phasengrenzfläche bestimmt und lässt sich durch Modifizierungen verbessern. Die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen führen in der Umgebung der Einlagerungen zur Bildung von Grenzschichten. Diese sind jedoch aufgrund geringer Schichtdicken (5 - 500 nm) schwer zu quantifizieren [49]. Der

eigentliche Effekt einer optimalen Phasenhaftung liegt in einer Energiedissipation während der Mikrorissausbreitung zwischen Grenzschicht und Verbundmatrix. In zahlreichen Untersuchungen wird zur Beschreibung des Deformationsverhaltens die Partikel-Matrix-Haftung herangezogen, wobei die vorliegenden Haftungsmechanismen noch weitgehend ungeklärt sind [50-52]. In [53] werden zur Beschreibung der Haftung hauptsächlich mechanische Bindungen durch Diffusionseffekte und das Vorhandensein chemischer Bindungen, die jedoch keine fundierte Klärung für den Zusammenhang zwischen Haftung und Bruchzähigkeit liefern können, in die Betrachtung mit einbezogen. Hier sind zur Aufklärung weiterführende experimentelle Untersuchungen erforderlich.

Die Beschichtung hochmoduliger Partikel durch Polymerphasen stellt eine Weiterentwicklung der Füllstoffmodifizierung dar. Durch die relativ flexible Randschicht kommt es zu einer verbesserten Phasenkopplung. Die beschichteten Partikel können dadurch die aufgetragenen Spannungen besser abbauen und so die Rissinitiierung deutlich verzögern. Ergebnisse verschiedener Studien haben gezeigt, dass gekoppelte Methoden (Partikel und Elastomermodifizierung) die Bruchzähigkeit und die elastischen Eigenschaften der Epoxidharze wesentlich erhöhen können [10, 29]. Die Kombination von Polyester-Blockcopolymeren mit einer hohen Kristallinität und aminfunktionalisierte Mikroglaskugeln können zu einer deutlichen Zunahme (bis 45%) der Bruchzähigkeit und der Festigkeit bei unveränderter Glasübergangstemperatur führen. Dieser Synergieeffekt wurde auf die in situ-Bildung von Kern-Schalen-Partikeln durch Kristallisation der Polyester auf den Oberflächen der Mikroglaskugeln zurückgeführt. Dadurch konnten die Glaspartikel fest in die Epoxidharzmatrix eingebunden werden [29]. Schröder [10] zeigt in seiner Arbeit die Überlegenheit der sogenannten Hybridkomposite gegenüber den ausschließlich mit Weichkautschuk oder mit Glaspartikeln modifizierten Harzen. Der alleinige Einsatz von Elastomerpartikeln führt zu einer Zunahme der Zähigkeit und einer deutlichen Abnahme der Steifigkeit und Festigkeit. Hingegen bewirken die zugegebenen Glaspartikel nur einen geringfügigen Anstieg der Zähigkeit im Verbundsystem.

Tabelle 2-3 Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen [3, 31]

Eigenschaften	Hochmodulige Füllstoffe	Elastomere
Bruchzähigkeit	Zunahme	Zunahme
Zugfestigkeit	Konstanz	Abnahme
Elastizitätsmodul	Zunahme	Abnahme
Fließspannung	Zunahme	Abnahme
thermische Ausdehnung	Abnahme	Zunahme
Wasseraufnahme	Abnahme	keine Angaben

Neben der Füllstoffart zeigen mikrostrukturelle Parameter (Füllstoffvolumenanteil, Partikelgröße, -abstand) einen signifikanten Einfluss auf das mechanische Eigenschaftsniveau. So konnte mit abnehmendem Partikelabstand eine Zunahme der Bruchzähigkeit bzw. ein Spröd-Zäh-Übergang beobachtet werden (Bild 2-4) [54].

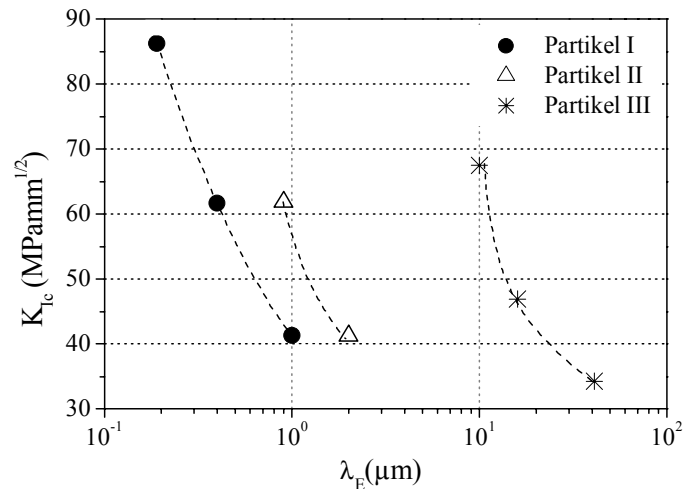


Bild 2-4 Einfluss des ebenen Partikelabstandes auf die Bruchzähigkeit [54]

Weiterhin wurde bei konstantem Füllstoffgehalt ein Anstieg der Bruchzähigkeit mit Zunahme der mittleren Partikelgröße erzielt (Bild 2-5) [55]. Im Vergleich zu den unbehandelten Partikeln wird bei $D_m > 10 \mu\text{m}$ jedoch nur noch ein moderater Anstieg der Bruchzähigkeit beobachtet. Das kann auf eine zunehmende Agglomeratbildung der oberflächenbehandelten Partikel hinweisen, die das Zähigkeitsverhalten im Verbundsystem nachteilig beeinflussen kann. Daraus folgt, dass für eine Beschreibung der Eigenschaften des Gesamtverbundes die entsprechenden morphologischen Parameter mit herangezogen werden müssen.

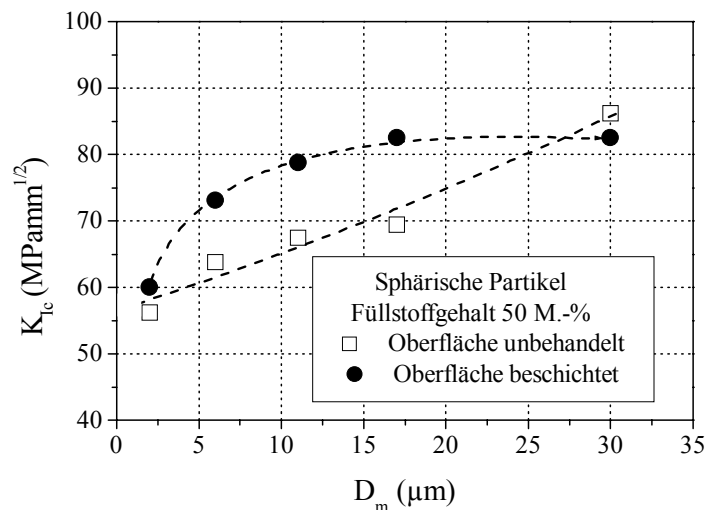


Bild 2-5 Abhängigkeit der Bruchzähigkeit K_{Ic} vom Teilchendurchmesser D_m [55]

2.1.4 Deformationsmechanismen von partikelgefüllten Epoxidharzsystemen

Für den Zähigkeitsanstieg in Epoxidharz-Verbundwerkstoffen werden in der Literatur verschiedene strukturelle Mechanismen diskutiert [2, 43] :

- Ablenkung des Risses durch die Partikel, die eine Vergrößerung der Bruchoberfläche bewirken
- Partikel-Matrix-Ablösung mit Energieverbrauch in der Grenzfläche
- Erhöhung der Energieabsorption durch Deformation der Füllstoffe
- Zunahme der plastischen Anteile in der Matrix

In Bild 2-6 sind die einzelnen Deformationsanteile elastomergefüllter Epoxidharze aufgeführt. Während einer Belastung tritt bei einigen Epoxiden in der Matrix ein energie-dissipierendes Aneinandergleiten von Kettensegmenten auf und führt auf der Bruchoberfläche zu Fließlinien aus Matrixmaterial, die häufig im Winkel von 45° zur Hauptspannungsrichtung orientiert sind (Bild 2-6a). Im Weiteren wurde in der Matrix das Scherfließen (Shear Yielding) beobachtet, das zum einen in die Bildung von Scherbänder (Shear bands) und zum anderen in ein diffuses Scherfließen (Diffuse Shear Yielding) (Bild 2-6b) unterteilt werden kann. Daneben werden in der Literatur auch die Deformationen der reaktiven Flexibilisatoren im Zusammenhang mit der Bildung von Hohlräumen (Voiding) (Bild 2-6c) dem Aufreißen von Elastomerpartikeln an der Rissoberfläche (Kavitation) (Bild 2-6d) und der Mikrorissbildung (Bild 2-6e) als energieverzehrende Mechanismen diskutiert. In vielen Fällen kann im Deformationsverhalten eine Weißfärbung, bedingt durch die Hohlräumbildung, beobachtet werden. Für den Fall, dass der Riss auf einen Partikel stößt, wird der Brückenbildungsmechanismus (Bridging) (Bild 2-6f) postuliert, bei dem sich Elastomerpartikel wie ein Gummiband über den fortlaufenden Riss legen. In Bild 2-6g wird der Rissablenkungsmechanismus (Crack Deflection) dargestellt, bei dem in der Regel keine Deformation von Matrix und Modifikator stattfindet. Es kommt zu einer Ablenkung bzw. Verzweigung des Risses.

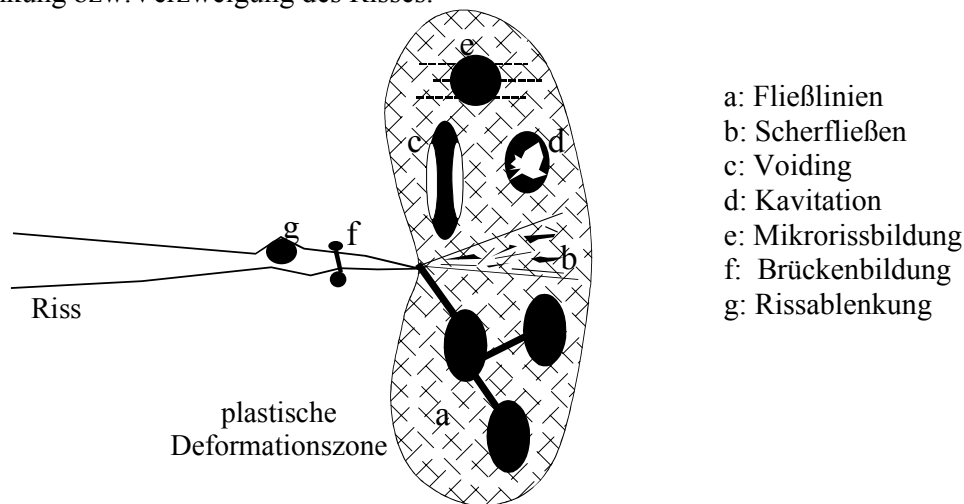


Bild 2-6 Schematische Darstellung der Deformationsmechanismen für reaktive Flexibilisatoren [29]

Die Mechanismen für den Anstieg der Zähigkeit im Epoxidharz können derzeit nicht vollständig geklärt werden. In [28] konnte das Rissausbreitungsverhalten in gefüllten Systemen ebenfalls in Bereiche, analog zu den ungefüllten Harzen, unterteilt werden. Der Bruchprozess (Zone I) beginnt an einem vorhandenen Defekt (oft an der Oberfläche nicht sichtbar). Der Defekt wächst langsam weiter (Zone II). Dabei lösen sich die ersten Partikel von der Matrix, was dem langsamen Risswachstum entspricht. Die Größe dieser Zone zeigt eine starke Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit und der Temperatur. In der dritten Zone kommt es zur Bildung von subkritischen Rissen. Durch sehr hohe Rissausbreitungsgeschwindigkeiten (kleiner 800 ms^{-1} !) entstehen flache und glatte Gebiete, die

einer beschleunigten instabilen Rissausbreitung zugeordnet werden können. Infolge von Spannungskonzentrationen und lokalen plastischen Deformationsfeldern vor der Risspitze kann es hierbei in der Harzmatrix zu einer Abstumpfung des Risses (Blunting) kommen. In der vierten Zone wurden wiederum strukturierte dreidimensionale Gebiete beobachtet, die einem Ablösen der Partikel von der Matrix entsprechen. Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich relativ gering. Zur Bildung neuer Oberflächen wird hierbei ein großer Anteil an Energie verbraucht. Das Auftreten dieser Zone ist thermisch aktiviert und zeigt eine starke Zeitabhängigkeit [28].

Für den Einsatz hochmoduliger Füllstoffe werden für das mikromechanische Deformationsverhalten ebenfalls verschiedene Formen diskutiert (Bild 2-7): Crack-Pinning-Mechanismus, Partikelbrückenbildung (a), Rissablenkung (b), Partikel-Matrix-Ablösung (Debonding) (c), Rissverzweigung (d), Mikrorissbildung (e) und die Bildung von lokalen Scherbändern in der Matrix [28, 43, 52].

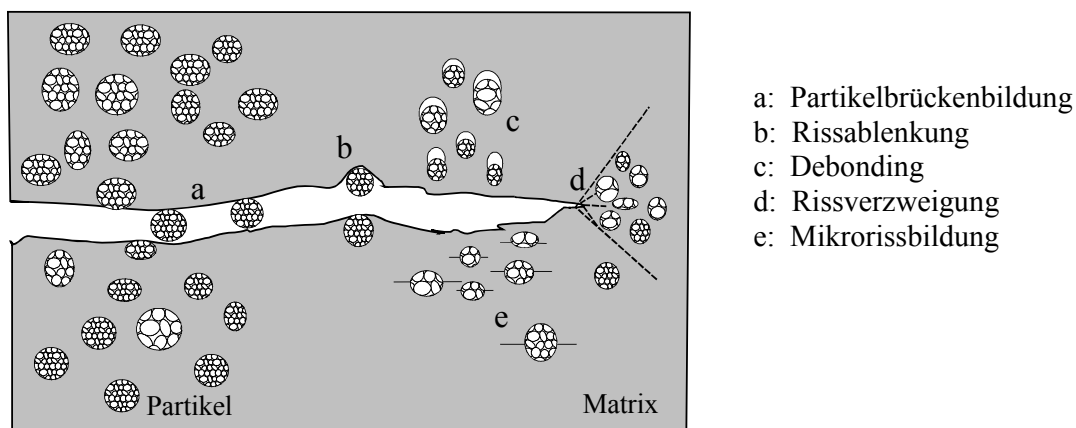


Bild 2-7 Schematische Darstellung von Zähigkeitsmechanismen von partikelgefüllten Epoxidharzen

Die einzelnen Deformationsformen zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Prüftemperatur und Prüfgeschwindigkeit (Bild 2-8). Im unteren Temperaturbereich wird sowohl bei kleinen als auch bei hohen Prüfgeschwindigkeiten hauptsächlich der Debondingprozess beobachtet. Im mittleren Temperaturbereich kommt es zu einer Abhängigkeit des Deformationsverhaltens von der Prüfgeschwindigkeit. So wurde hierbei neben dem Debondingprozess bei kleinen Prüfgeschwindigkeiten eher die Bildung von lokalen Deformationszonen vor der Risspitze (Verzweigung) registriert. Im hohen Temperaturbereich zeigt das Deformationsverhalten dagegen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit.

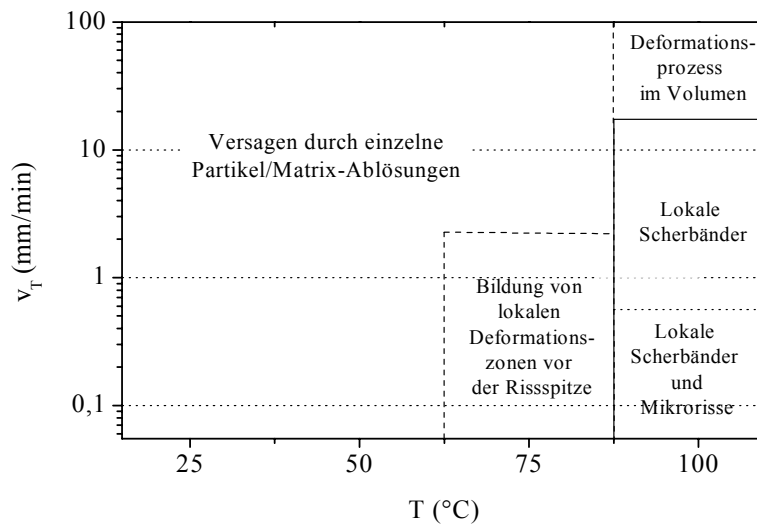


Bild 2-8 Deformationsformen von Epoxidharzwerkstoffen in Abhängigkeit von der Traversengeschwindigkeit und der Temperatur [28]

Hingegen kann der Einsatz von Füll- bzw. Verstärkungsstoffen im Verbundsystem während der Belastung vorrangig zu einer Rissablenkung an den Partikeln führen. Voraussetzungen für dieses Verhalten sind eine gute Haftung zwischen der Matrix und den Partikeln. Diese Ablenkung umfasst sowohl das Umlaufen des Risses um ein Hindernis (Partikel) als auch seine Verzweigung. Beides führt zu einer Vergrößerung der wirksamen Bruchflächen und somit zu einer Erhöhung der Zähigkeit [56]. In der Literatur liegen derzeit für diesen Mechanismus keine Angaben zur Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit vor. Als bedeutender zähigkeitserhöhender Mechanismus für teilchengefüllte Epoxidharze kann der Crack-Pinning-Prozess, als Rissabstumpfungsverhalten, angesehen werden (Bild 2-9). Die Wirkungsweise basiert auf einer Arretierung der Rissfront beim Auftreffen auf die Partikel. Die Rissausbreitung kommt zum Stillstand und der Riss dehnt sich bogenförmig zwischen den Partikeln aus ($L_{\text{Füllstoff}} > L_{\text{ungefüllt}}$). Mit weiterer Belastung vergrößert sich die Rissfront, wobei die Rissenergie auf eine größere Fläche verteilt wird und so zu einer Steigerung der Risszähigkeit infolge des erhöhten Energieverbrauchs führt.

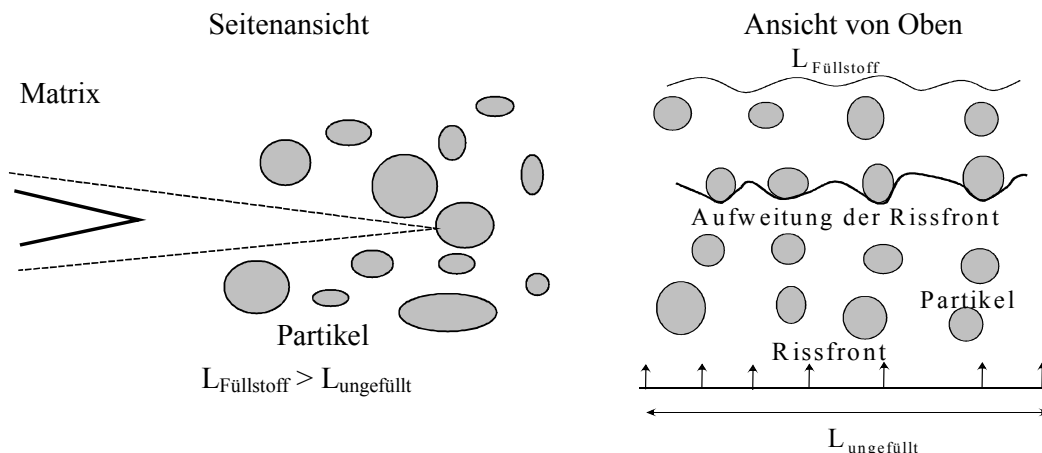


Bild 2-9 Schematische Darstellung des Crack-Pinning-Mechanismus (L - Länge der Rissfront)

Der Einfluss der Oberflächenbehandlung der jeweiligen Füllstoffe und mikrostrukturelle Angaben zu den Partikeln bezüglich der Auswirkungen auf diesen Mechanismus bleiben derzeit ungeklärt [10, 31, 56]. Im Weiteren kann dieser Verformungsmechanismus einen Zusammenhang zwischen dem Risswiderstand der Partikel und den makroskopisch ermittelten Bruchzähigkeiten im Gesamtverbund darstellen, jedoch nicht, wie bei anorganischen Partikeln, den Grad des Widerstandes gegenüber der Rissausbreitung aufzeigen [43]. In der Literatur liegen keine eindeutigen Ergebnisse zum Einfluss der Teilchengometrie (Partikelgröße und -abstand) auf das Deformationsverhalten von gefüllten Epoxidharzen vor. In den Untersuchungen von [56] beeinflusst der Partikeldurchmesser die Bruchzähigkeit nur gering (Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4 Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Bruchzähigkeit bei konstantem Füllstoffgehalt (Epoxid + 40 Vol.-% SiO₂) [56]

Partikeldurchmesser (μm)	Bruchzähigkeit ($\text{MPamm}^{1/2}$)
300	55,6
160	55,0
60	57,8
16	59,1

Spanoudakis et. al. [57] untersuchten den Einfluss von Partikelgröße und Füllstoffanteil auf das Zähigkeitsverhalten mit dem Ergebnis, dass relativ große Partikel ($D_m > 40 \mu\text{m}$) bei einem Füllstoffgehalt von ($\phi_F > 40 \%$) den größten Anstieg der Bruchzähigkeit bewirkten. Hingegen wurden bei einem Füllstoffgehalt von ($\phi_F < 10\%$), bei gleicher Partikelgröße, die geringsten Werte für die notwendige Bruchenergie erreicht. Nach [2] beeinflussen sehr kleine Partikel ($D_m < 0,2 \mu\text{m}$) das Zähigkeitsverhalten wesentlich stärker als große Partikel ($D_m > 50 \mu\text{m}$). Die großen Partikel neigen im Harz zur Brückenbildung und erzielen nur einen moderaten Zähigkeitsanstieg. Hingegen verbessern die kleinen Partikel innerhalb der Schadenszone das Fließvermögen der Matrix [58]. In Auswertung der Literatur zum Einfluss der Partikelgröße auf das Zähigkeitsverhalten werden oftmals keine Angaben zum Füllstoffgehalt gegeben. Nach [56] zeigen auch die Form der eingesetzten Partikel und die Partikelgrößenverteilung einen Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten. Für den Einsatz hochmoduliger Partikel wirkt sich eine bimodale Teilchengrößenverteilung eher zähigkeitsfördernd aus als im Vergleich zur unimodalen Verteilung [2]. Dabei wird deutlich, dass der Füllstoffgehalt und die Teilchengröße zusammen das Zähigkeitsverhalten merklich beeinflussen können [57]. Bei großen Teilchen kommt es bei einer Belastung an den Polen und Äquatorbereichen zu Spannungskonzentrationen, die im Harz Mikrorisse initiieren können. Kleine Partikel zeichnen sich durch eine größere spezifische Oberfläche aus und können die Zahl der Haftstellen zwischen Matrix und Füllstoff erhöhen. Dies führt im Verbundsystem zu einer Erhöhung der Festigkeit und zu einem Anstieg der Bruchzähigkeit. Für einen merklichen Anstieg der Bruchzähigkeit ist beim Einsatz von kleinen Partikeln jedoch eine kleinere Mindestmenge erforderlich. Für das Bruchverhalten von mit TiO₂-gefüllten Epoxiden konnte beispielsweise belegt werden, dass mit kleinen Partikelgrößen (20 nm) schon ab einem bestimmten Volumenanteil ($\phi_F > 10 \%$) vergleichbar höhere Zähigkeitswerte erreicht werden, als mit entsprechenden Partikeln größeren Durchmessers (1 μm) [59]. Das wird darauf zurückgeführt, dass geringe Mengen an Partikeln keine homogene Verteilung in der Matrix ermöglichen [10].

Das Ablöseverhalten zwischen Matrix und Partikel (Debonding) erweist sich als eine bedeutende Ursache für den Zähigkeitsanstieg in gefüllten Epoxidharzsystemen. Im

Weiteren lassen sich jedoch keine allgemeingültigen Aussagen über den idealen Füllstoff ableiten, der im Gesamtverbund ein optimales Zähigkeitsverhalten erreicht, ohne dabei gleichzeitig eine Abnahme anderer relevanter Eigenschaften zu verursachen. Die zum Teil gegensätzlichen Aussagen in der Literatur, z.B. zum Einfluss der Füllstoffe auf das mechanische Eigenschaftsniveau, beruhen oft auf unterschiedlichen Matrixwerkstoffen. Das Gesamtverhalten wird eben auch durch die Variation der Harzmatrix wesentlich beeinflusst. Die Modifizierung stellt immer einen Kompromiss zwischen den einzelnen Eigenschaften oder Kennwerten dar. Viele weitere, hier nicht näher erläuterte Randbedingungen (Aushärtebedingungen der Matrix, Oberflächenbehandlung der Partikel) tragen zusammen mit den o.a. Bedingungen zu einem breiten Spektrum der Materialeigenschaften von Epoxidharzen bei. Als Konsequenz daraus lässt sich Folgendes ableiten:

Für das jeweilige Basisharz-Härter-System muss im einzelnen nach Festlegung der zu verbessernden Kennwerte ein spezieller Füllstoff bzw. ein spezielles Füllstoffsystem ausgewählt und auf seine Tauglichkeit hinsichtlich der gewünschten und geforderten Eigenschaftsspektren untersucht werden.

2.2 Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften von gefüllten Epoxidharzen

Eine theoretische Beschreibung zur Voraussage der Verbundeigenschaften ist durch die Vielfalt der Einflussfaktoren problematisch. In der Literatur werden hierzu empirisch ermittelte Gesetzmäßigkeiten durch anwendungsgerechte Modelle mathematisch relativ einfach beschrieben. Da das Werkstoffverhalten unter verschiedenen Aspekten betrachtet wird, existieren für die Beschreibung der Eigenschaften unterschiedliche Modellansätze. Den verwendeten theoretischen Ansätzen ist jedoch gemeinsam, dass die entsprechenden Kenngrößen auf der Basis mikromechanischer Betrachtungen interpretiert werden, sich aber in ihren Ausgangsgrößen unterscheiden. Aus den experimentell ermittelten Werkstoffdaten soll dabei eine theoretische werkstoffinvariante Beschreibung des Materialverhaltens vorgenommen werden, die unabhängig von der jeweiligen Prüfkörpergeometrie ist.

2.2.1 Vorhersagen thermomechanischer Eigenschaften

Durch die Zugabe einer Vielzahl hochmoduliger Füllstoffarten konnte im Gesamtverbund eine Zunahme des Elastizitätsmoduls beobachtet werden. Für den Anstieg des E-Moduls werden als dominierende Einflussfaktoren die Füllstoffkonzentration, die Füllstoffgeometrie, der E-Modul der Komponenten im Verhältnis zur Matrix und die Art und Weise der Partikeleinlagerung genannt. Das Grenzflächen (Interface)- und Adhäsionsverhalten zeigt hingegen nur einen geringen Einfluss auf den Elastizitätsmodul [60]. Der Anstieg des E-Moduls bei statischer Beanspruchung kann für teilchengefüllte polymere Verbundsysteme durch den Ansatz nach Ishai und Cohen [48] wiedergegeben werden. Dabei gilt, dass zwischen Partikel und Matrix eine qualitativ gute Haftung besteht Gl. (2). Quantitative Aussagen zur Haftung konnten in der Literatur jedoch nicht gefunden werden. Dieser Ansatz geht von einer Obergrenze aus, nach der die Partikel bei einer Belastung einer einheitlichen Spannung ausgesetzt sind, sowie von einer Untergrenze, nach der die Partikel eine einheitliche Verschiebung erfahren. Die Berechnung des E-Moduls im Gesamtverbund wird im Wesentlichen durch den Füllstoffanteil beeinflusst. Dagegen werden geometrische Größen der eingesetzten Partikel (Durchmesser, Form und Abstand), die das Verhalten ebenfalls sehr stark beeinflussen können, durch diesen Ansatz nicht berücksichtigt, d.h. es wird nur die reine Füllstoffwirkung entsprechend einer modifizierten Mischungsregel bewertet.

$$E_{t,V} = E_{t,M} + \frac{E_{t,M} \cdot \phi_v}{\frac{E_{t,F} / E_{t,M}}{(E_{t,F} / E_{t,M}) - 1} - \phi_v^{1/3}} \quad (2)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des E-Modul-Anstieges in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt wird durch die modifizierte Kernergleichung nach Lewis und Nielsen [61] erwartet und kann durch den folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$E_{t,V} = E_{t,M} \frac{1 - AB\phi_v}{(1 - B\Psi)} \quad (3)$$

mit

$$A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu} \quad (4)$$

und

$$B = \frac{(E_{t,F} / E_{t,M}) - 1}{(E_{t,F} / E_{t,M}) + A} \quad (5)$$

und

$$\Psi = 1 + \frac{(1 - \phi_M)}{\phi_M^2} \phi_v \quad (6)$$

Für die maximale Packungsdichte ϕ_M werden in der Literatur Werte zwischen 0,61 (Kerner) und 0,74 (Moloney) angegeben. In [44, 61] sind Werte für ϕ_M für entsprechende Partikelgeometrien aufgeführt. Hierbei wird durch die maximale Packungsdichte der Einfluss der Partikelgeometrie auf das mechanische Werkstoffverhalten berücksichtigt, wobei in diesem Ansatz der Teilchenabstand jedoch unberücksichtigt bleibt. Neben dem E-Modul können weitere mechanische Kennwerte durch entsprechende Modellansätze vorausgerechnet werden. Für partikelgefüllte Systeme kann die kritische Bruchdehnung $\varepsilon_{B,V}$ durch folgenden Zusammenhang abgeschätzt werden [62]:

$$\varepsilon_{B,V} = \varepsilon_{B,M} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{3}{\pi} \phi_v^{1/3}} \right) \quad (7)$$

Zur Berechnung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Gesamtverbundes $\alpha(T)$ werden in der Literatur [63] einige Modellansätze verwendet, die auf der Grundlage einfacher Mischungsregeln basieren. Unter Zugrundelegung der thermoelastischen Größen Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)_F$, $\alpha(T)_M$, E-Modul $E_{t,F}$, $E_{t,M}$ und Querkontraktionszahl der Matrix ν_M und des Füllstoffes kann das Längenänderungsverhalten im Verbundsystem durch Gl. (8) berechnet werden.

$$\alpha(T)_{,V} = \phi_v \cdot \alpha(T)_{,F} + (1 - \phi_v) \cdot \alpha(T)_{,M} + (\alpha(T)_{,F} - \alpha(T)_{,M}) \cdot \frac{K_{K,F} \cdot K_{K,M}}{K_{K,M} - K_{K,F}} \left(\frac{1}{K_{K,V}} - \frac{\phi_v}{K_{K,F}} - \frac{1 - \phi_v}{K_{K,M}} \right) \quad (8)$$

Mit der Annahme eines inkompressiblen Materialverhaltens läßt sich aus dem E-Modul der Kompressionsmodul K_K nach Gl. (9) ermitteln:

$$K_{K,V,F,M} = \frac{E_{t,V,F,M}}{3(1 - 2\nu)} \quad (9)$$

mit $\nu = 0,33$ für Epoxidharz.

2.2.2 Abschätzung von Bruchprozessen auf der Basis von mikromechanischen Parametern

Das Bruch- und Deformationsverhalten von Verbundsystemen wird von vielen Einflussgrößen, wie Struktur der Matrix und Morphologie der Füllstoffe, und durch ihre jeweiligen Wechselwirkungsparameter bestimmt. Unter Verwendung relevanter mikromechanischer Kenngrößen werden in der Literatur einige Ansätze zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Faser- und Teilchenverbunden vorgenommen. Die verwendeten Modelle unterscheiden sich in ihren jeweiligen Randbedingungen und Eingangsparametern. Zum Einen werden zur Berechnung der Zähigkeitseigenschaften mikromechanische Größen wie Teilchengröße, Teilchenabstand, Wechselwirkungsparameter [6, 46, 64-67] herangezogen, und zum anderen werden experimentell ermittelte makroskopische Werkstoffeigenschaften zur Berechnung der Bruchzähigkeit verwendet [56]. Nur durch eine exakte mikromechanische Analyse sowie durch Festlegung der zugehörigen Randbedingungen kann eine theoretische Beschreibung des Werkstoffverhaltens in Bezug auf die Bruchzähigkeit vorgenommen werden. Zur Voraussage des Zähigkeitsverhaltens gefüllter Polymersysteme werden in der Literatur verschiedene Modellansätze diskutiert, die für die Bewertung der makroskopischen Werkstoffeigenschaften geeignet sind [69-72]. Die in [56, 64] aufgeführten Berechnungsmodelle beschreiben auf der Grundlage einfacher Gleichungen im Wesentlichen die Zähigkeit für Verbunde mit weicher Matrix und hochmoduligen Einlagerungen.

Auf der Basis des Crack-Pinning Mechanismus wurde von Lange [69] das „Line-Tension“-Modell entwickelt. Danach läßt sich die kritische Bruchenergie als Funktion des mittleren Abstands der Füllstoffpartikel λ_T und der eingeführten Linienenergie zwischen zwei Füllstoffpartikeln in einer sich ausbiegenden Rissfront T_{Rf} berechnen

$$G_{Ic,V} = G_{Ic,M} + \frac{T_{Rf}}{\lambda_T} \quad (10)$$

mit

$$\lambda_T = \frac{2 \cdot D_m (1 - \phi_v)}{3 \cdot \phi_v} \quad (11)$$

Die Betrachtung der sich ausbiegenden Rissfront als elliptischer Sekundärriss stellt eine interpretatorische Erweiterung dieses Modellansatzes dar. Daraus wurde das Verhältnis von $G_{Ic,V} / G_{Ic,M}$ als Funktion des mittleren Partikeldurchmessers und des Partikelabstandes ermittelt, wobei jedoch keine Randbedingungen für die Gültigkeit des Modellansatzes angegeben werden. In [10, 56, 57] wurden durch diesen Ansatz für die Bruchzähigkeit gute Übereinstimmungen zwischen den theoretisch ermittelten Werten und den experimentell bestimmten Daten erzielt. Auf der Grundlage einer relativ einfachen Berechnungsgleichung kann nach dem Modellansatz von Moloney und Kausch Gl.(12) ein kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} für Verbunde beschrieben werden [56, 64]. Dieser Ansatz stellt eine Erweiterung des „Line-Tension“-Konzeptes dar.

$$K_{Ic,V} = \sqrt{\left(\frac{E_t}{1 - \nu^2} \right) \left(G_{Ic,M} + \frac{2T_{Rf}}{\lambda_T} \right)} \quad (12)$$

mit

$$T_{Rf} = \frac{1}{6} \cdot D_m \cdot G_{Ic,M} \quad (13)$$

Bei einem linear-elastischen Materialverhalten kann die Energiefreisetzungsrate G_{Ic} durch den J_{Ic} -Kennwert ersetzt werden. In diesen Ansatz zur Beschreibung des Zähig-

keitsverhaltens von teilchengefüllten Verbundwerkstoffen gehen die Parameter der Rissgeometrie und der Einfluss der Prüfgeschwindigkeit und der Prüftemperatur nicht mit ein. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Matrix keine ausgeprägten plastischen Deformationsanteile aufweist. In dem Modellansatz von Hahn/Rosenfield [70] wird mit dem Term f_d (defekte Teilchen) ein energetischer Wechselwirkungsparameter eingeführt, der das Adhäsionsverhalten zwischen Partikel und Matrix erfassen soll. Diesem Ansatz fehlen jedoch auch die mikromechanischen Größen, wie Rissgeometrie und Volumenanteil, für eine Zähigkeitsvorhersage im Gesamtverbund. Bei dem Einsatz hochmoduliger Füllstoffe wird eine Bestimmung des Anteils defekter Teilchen schwierig, da nach [43] eine Partikeldeformation für diese Füllstoffart in einer relativ weichen Matrix unwahrscheinlich ist.

$$K_{Ic,V} = 2 \cdot \sigma_Y \cdot E_t \cdot \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \cdot \sqrt{D_m} \cdot f_d^{-1/6} \quad (14)$$

Der Ansatz von Novikov [71] beschreibt die Zähigkeit hauptsächlich durch den Volumenanteil und den Teilchendurchmesser. Die Berechnung der Bruchzähigkeit erfolgt jedoch allein durch die maximalen Spannungen in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt und Partikelgröße. Diesem doch sehr einfachen Ansatz, fehlen für eine gesicherte Vorhersage des Zähigkeitsverhaltens ebenfalls materialspezifische Strukturparameter oder Wechselwirkungsparameter.

$$K_{Ic,V} = \sigma_Y \cdot \left(2,57 + 6,8 \cdot \phi_v^{-0,884}\right) \sqrt{3 \cdot \pi \cdot D_m} \quad (15)$$

Die für die jeweiligen Modelle notwendigen Eingangsgrößen (E_t und σ_Y) lassen sich, mit Ausnahme der Teilchengeometrie, größtenteils nur über die Bestimmung makroskopischer Werkstoffeigenschaften ermitteln. Aufgrund des Fehlens von entsprechenden Wechselwirkungsparametern in den Gesamtverbunden kann das Zähigkeitsverhalten durch die vorgestellten Modellansätze für eine Vielzahl von polymeren Werkstoffen nur ungenügend beschrieben werden [64]. Daneben können die vorgestellten Modelle den Einfluss der Prüfbedingungen für die Berechnung des Zähigkeitsverhaltens nicht in ausreichendem Maße klären. Diesen Modellen fehlen materialspezifische Parameter, wie z.B. die spezifische Ablöseenergie zwischen Matrix und Teilchen, und eine exakte Beschreibung des Rissausbreitungsverhaltens. Aufgrund dieser Nachteile bei der Anwendung der vorgestellten Modellansätze ergibt sich die Notwendigkeit zur Abschätzung des Zähigkeitsverhaltens unter Einbeziehung mikromechanischer Größen. Das Verhalten von polymeren Verbunden wird dabei von zahlreichen strukturellen Parametern, wie Matrixstruktur, Morphologie der Füllstoffe und Grenzflächenverhalten zwischen Partikel und Matrix, beeinflusst [72]. In der Literatur werden einige theoretische Ansätze zur Beschreibung der Zähigkeit auf der Basis mikromechanischer Analysen aufgeführt [6, 64, 66, 68, 73]. Im Folgenden soll ein Modellansatz zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Epoxidharzverbundsystemen unter Verwendung mikroskopischer Größen diskutiert werden.

Zur Modellierung des Zähigkeitsverhaltens unter Einbeziehung von mikromechanischen Größen wurde der Ansatz von Lauke und Friedrich [74] (siehe [6]) angewendet und für teilchengefüllte Epoxidharze modifiziert. Dabei wird zunächst von einer energetischen Betrachtung des Risswiderstandsverhaltens ausgegangen. Für die Beschreibung des Bruchprozesses gilt, dass für den Risswiderstand das Verhältnis zwischen verbrauchter Energie und der für das Risswachstum notwendigen Energie im Gleichgewicht stehen muss und durch folgenden Ausdruck beschrieben werden kann:

$$R_w \left(1 - \frac{2\kappa E_V \sum \eta_i}{(\sigma_V^{(i)})^2} \right) = 2\gamma \quad (16)$$

Das Zähigkeitsverhalten von partikelgefüllten Verbundwerkstoffen wird in der Nähe der Risssspitze durch energiedissipative Mechanismen, wie das Debonding, das Scherfließen oder Crazing bestimmt. Dieser Bereich wird auch als Schadenszone definiert und umfasst die Dissipationszone und die Prozesszone (Bild 2-10). Unter der Voraussetzung geringer plastischer Deformationsanteile und eines spröden Matrixverhaltens kann der Bruchverlauf vor der Risssspitze in einzelne Teilprozesse aufgeteilt werden.

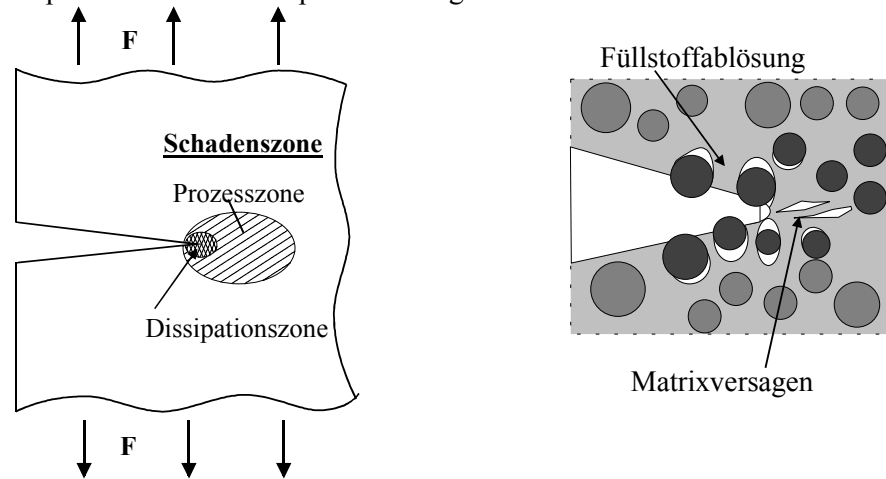


Bild 2-10 Schematische Darstellung der Schadenszone vor der Risssspitze

In der Dissipationszone erfolgt eine Umsetzung der elastisch gespeicherten Energieanteile vorwiegend durch den Debondingprozess und stellt den größten Anteil der Energiedissipation dar. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Partikel in der Matrix homogen verteilt sind und die um die Partikel auftretenden Spannungsfelder sich nicht oder nur wenig überlagern. Für die Bewertung des Bruchverhaltens an den Grenzflächen zwischen Matrix und Partikel werden hauptsächlich zwei Kriterien herangezogen:

- das Spannungskriterium, das auf der Berechnung lokaler Spannungsintensitäten beruht, und
- das Energiekriterium nach der Theorie von Griffith [51, 52].

Danach erfolgt ein Ablösen der Partikel von der Matrix nur dann, wenn die freie Energie im Verbundsystem abnimmt. Die freie Energie setzt sich dabei unter Berücksichtigung der Füllstoffeigenschaften (Oberflächenstruktur und Partikelgeometrie) aus der Oberflächenenergie und der Energiefreisetzung zusammen (Tabelle A8) [51, 52]. Nach [51] wird das Ablöseverhalten (Debonding) neben der Ablösespannung durch den Ablöswinkel beeinflusst, der wiederum von den spezifischen Oberflächenenergien der Teilchen abhängt, die jedoch experimentell nur sehr aufwendig durch Kontaktwinkelmessungen bestimmbar sind.

Tabelle 2-5 Ablösespannungen und -winkel von partikelgefüllten Epoxidharzen [51]

Matrix	Füllstoff	Gehalt	Oberfläche	Ablöswinkel (°)	Ablösespannung (MPa)
Epoxid	Glaskugeln ($D_m = 52 \mu\text{m}$)	< 5 M.-%	unbehandelt	61	nicht bestimmbar
			Beschichtet	66	43,5

Zur Beschreibung des Ablöseverhaltens in gefüllten Polymersystemen werden in [6, 52, 64, 72] kritische Spannungen herangezogen, die mit Hilfe von optischen Methoden [51] oder durch akustische Methoden (Schallemission) ermittelt werden können [6, 46, 52, 64].

Die Ablösespannungen zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Füllstoff- und Matrixeigenschaften. Bei den Epoxidharzen wurde eine Abnahme der Ablösespannung mit zunehmenden Partikeldurchmessern bei konstantem Füllstoffgehalt registriert. Die Partikel weisen auf der Oberfläche eine Vielzahl von Defekten auf, die mikroskopisch auf unterschiedliche Rauheiten hinweisen. Mit zunehmenden Partikeldurchmesser kommt es zu einem Anstieg dieser Defekte, was mit einer Verminderung der Kontaktfläche zwischen Partikel und Matrix verbunden ist (Tabelle A8). In der Prozesszone kommt es durch den Umsatz spezifischer Energieanteile zur Bildung neuer Oberflächen, wobei bei den Epoxidharzen nur geringe plastische Deformationsanteile auftreten dürfen, keine Fibrillierung der Matrix stattfindet und das viskoelastische Materialverhalten hierbei vernachlässigt werden kann. In der Tabelle 2-6 sind für die spezifischen Deformations- und Bruchenergieanteile die einzelnen energiedissipativen Zonen aufgeführt:

Tabelle 2-6 Spezifische Deformations- und Bruchenergieanteile

Bereich	Beschreibung	Gleichung
Dissipationszone	Debondingprozess (spezifische Ablöseenergie)	$\eta_d = \frac{6 \cdot \phi_v}{D_m} \gamma_d$ (17)
	nichtlineare viskoelastische Matrixdeformation	$\eta_s = \frac{\phi_v}{2} (C\varepsilon^{(1+n)} - \sigma_{SE} \varepsilon_{SE})_M$ (18)
Prozesszone	Matrixdeformation	$\gamma = (1 - \phi_v) \gamma_M$ (19)
	Bruch von Matrixstegen	$\eta_f = \frac{2\phi_v \lambda_T^2}{D_m^2} \gamma_f$ (20)

Ein relativ hoher Füllstoffgehalt und ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Mikrorissen führen in der Schadenszone zu einer kritischen Rissdichte, die einen kritischen Makroriss initiiert und damit das Versagensverhalten des Verbundsystems relevant beeinflusst. Für die untersuchten Epoxidharzverbunde können die Gl. (18) und Gl. (20) vernachlässigt werden. Durch Einsetzen der Gl.(17) und Gl.(19) in Gl. (16) kann dann der Bruchwiderstand eines Verbundsystemes berechnet werden.

$$R_w = \frac{2(1 - \phi_v) \gamma_M}{1 - 2\kappa E_{t,v} \cdot \frac{6\phi_v}{D_m} \gamma_d / (\sigma_V^{(i)})^2} \quad (21)$$

Anhand dieses Modells lassen sich bei instabiler Rissausbreitung kritische Werte für den Bruchwiderstand (Energiefreisetzungsrates und J-Integral) für mit hochmoduligen Partikeln gefüllte Epoxidharzsysteme ermitteln.

2.3 Experimentelle Ergebnisse zur Miniaturisierung

Die dynamische Entwicklung in der Mikroelektronik führt mit steigender Integrationsdichte zu ständig verfeinerten und komplexeren Strukturen. Für die Herstellung hochintegrierter elektronischer Bauteile wird eine Reihe von polymeren Werkstoffen verwendet [75,76]. Speziell für Umhüllmassen, Klebeverbindungen und als Underfill-Material kommen derzeit hochgefüllte Epoxidharzsysteme zum Einsatz. So nimmt beispielsweise durch die "Large-Scale"- Technologie die Integrationsdichte der auf den Package eingebundenen Chips enorm zu. Dieser Trend führt zu einigen werkstofftechnischen Problemen.

Unter zyklischen Temperaturbelastungen (-55 °C bis 125 °C) in den Mikrobauteilen nehmen die mechanischen Spannungen zu, die als Ursache für die Rissinitiation in dem Verkappungsmaterial auftreten können [45]. Für die volle Funktionsfähigkeit kleiner Komponenten und Systeme und für eine geeignete Werkstoffauswahl ist nach Möglichkeit eine umfassende und genaue Kenntnis der Werkstoffeigenschaften von großer Bedeutung [77]. Dabei tritt in zunehmendem Maße das Schädigungsverhalten (z.B. Bruch- und Rissverhalten) unter thermomechanischer Belastung in den Vordergrund. Durch die unterschiedlichen thermomechanischen Werkstoffeigenschaften im werkstofflichen Gesamtverbund entstehen sehr komplexe Materialverhältnisse, die die gesamte mechanisch-thermische Zuverlässigkeit beeinträchtigen können. Infolge von Materialinhomogenitäten im Werkstoffverbund, den herstellungsbedingten Eigenspannungen und hohen thermischen sowie mechanischen Beanspruchungsgradienten können in diesen Systemen lokale Defekte in Form von Rissen auftreten (Bild 2-11).

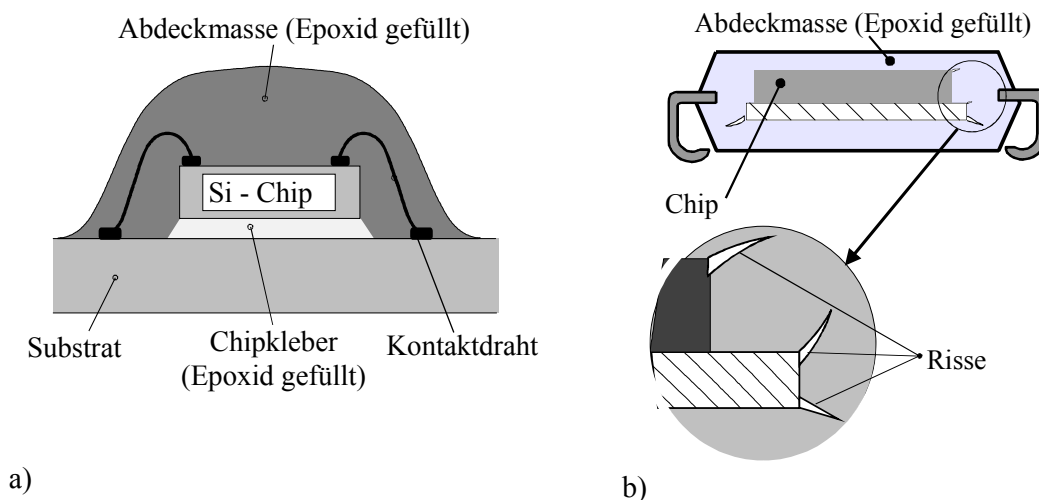


Bild 2-11 Aufbau eines Mikrochips (schematisch a) und das Defektverhalten b)

Zur Bewertung der mechanischen und thermischen Zuverlässigkeit dieser elektronischen Bauteile wird häufig die Finite Elemente Methode (FEM) herangezogen. Bedingt durch die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Schaltungen (Mikrosysteme) wirken sich Materialeigenschaften und Temperatureinflüsse in zunehmendem Maße struktur- und funktionsmäßig negativ aus. Dazu gehören vor allem Inhomogenitäten, lokale Materialspannungen und thermische Fehlanpassungen. Derartige Systemschädigungen werden mit dem Begriff „Fracture Electronics“ gekennzeichnet [78]. Als Eingangsparameter für die Eigenschaftsmatrix sind hierzu Materialkenndaten notwendig, die durch entsprechende experimentelle Untersuchungen ermittelt werden müssen. Die Dimensionierungsgrößen müssen dabei die Geometrieunabhängigkeit hinreichend erfüllen, um auch für diese Anwendungen ein Optimum an Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit gewährleisten zu können. Häufig sind dafür jedoch die Normprüfkörper der klassischen Werkstoffprüfung oder Bruchmechanik zur Beschreibung der Materialeigenschaften ungeeignet, da diese das reale Festigkeits- und Verformungsverhalten für diese Bauteildimensionen nur ungenau wiedergeben können [79]. Des Weiteren sind für die Entwicklung neuer angepasster Werkstoffsysteme große Prüfkörper (Normprüfkörper) sehr materialintensiv und daher oft nicht anwendbar. Weiterhin stehen zur Bewertung von Schadensfällen für die Herstellung von Prüfkörpern oft nur sehr geringe Mengen an Material zur Verfügung, so dass die Ermittlung der Eigenschaften bei Anwendung miniaturisierter Prüfkörper von Vorteil wäre. Für die Bestimmung von Materialparametern

an kleinen Prüfkörpern werden jedoch sehr hohe Anforderungen an die Präparation der Prüfkörper und die Handhabung sowie an die Messtechnik gestellt [80, 81]. Verschiedene Untersuchungsmethoden wurden dafür in den letzten Jahren entwickelt [82]. Aus Kostengründen wird oft versucht, die mechanischen Eigenschaften durch Umwertungen aus anderen experimentellen Untersuchungen zu erhalten. Eine häufig angewandte Technik ist die Berechnung von mechanischen Eigenschaften aus den Ergebnissen der Härtemessung. Diese „Umwertungs“-Methode ist jedoch mit sehr großen Fehlern verbunden. So wurden bei Umwertungen von Härtewerten an dünnen Metallschichten (HB oder HV) in Zugfestigkeitswerte Abweichungen bis zu 25 % [83], bezogen auf den wahren Wert, festgestellt. Insgesamt besteht für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten die Notwendigkeit einer Miniaturisierung von Prüfkörpern. Mit der Verwendung von kleinen Prüfkörpern soll es der Werkstoffentwicklung ermöglicht werden, eine umfassende Bewertung des Bruch- und Deformationsverhaltens von neu synthetisierten und modifizierten Werkstoffen effizient vornehmen zu können [84]. Mit zunehmender Miniaturisierung steigt dabei das Oberflächen-Volumen-Verhältnis sehr stark an, d.h. die Bedeutung von Eigenspannungen und von Fehlstellen nimmt zu, und die ermittelten Werkstoffeigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit und Verformungsfähigkeit werden in erheblichem Maße von der Güte der Oberflächen bestimmt. Weiterhin zeigen die Variationen des Prüfkörperquerschnittes Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Carpinteri [85] konnte darlegen, dass die Prüfkörpergeometrie einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte ausübt. Es wurde eine Abnahme von Festigkeit und Bruchdehnung mit zunehmender Prüfkörpergröße registriert (Tabelle 2-7). Dieser Einfluss der Prüfkörpergröße beruht zum einen auf der Zunahme von herstellungsbedingten Materialinhomogenitäten und zum anderen auf dem vermehrten Vorhandensein von lokalen Defekten in Form von kleinen Kerben. Als weitere Ursache wird vermutet, dass mit der Reduzierung der Prüfkörpergröße eine Abnahme der statistischen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von inneren Defekten (z.B. Voids) folgt, die zum vergleichsweise vorzeitigen Versagen führen können, wodurch eine Zunahme der Festigkeit und Bruchdehnung möglich wird.

Tabelle 2-7 Einfluss der Prüfkörpergeometrie auf die Bruchdehnung nach [85]

Prüfkörpervolumen (mm ³)	Ausgangsmesslänge L ₀ (mm)	Charakteristische Bruchdehnung (%)
1840	80	~ 3
125	25	~ 5
1,41	4	~ 8

Aussagen zur Abschätzung kritischer Werte für das Zähigkeitsverhalten in Abhängigkeit von der Prüfkörpergröße liegen derzeit nicht vor. In [60] konnte gezeigt werden, dass die Zähigkeitskennwerte für kleine Prüfkörper einen größeren Streubereich aufweisen und häufig unter den Werten von großvolumigen Prüfkörpern liegen [86]. Die Durchführung dieser Experimente setzt somit eine exakte Bestimmung aller relevanten Eingangsdaten voraus. In der Literatur erfolgt die Beschreibung der bruchmechanischen Größen in Abhängigkeit von der Geometrie vorwiegend an genormten Prüfkörpern. Für vergleichende bruchmechanische Untersuchungen mit anderen Polymeren, die mit Hilfe kleiner Prüfkörper durchgeführt wurden, liegen bisher nur wenige Ergebnisse vor. Dabei wurden hauptsächlich miniaturisierte Compact Tension (CT)-Prüfkörper verwendet. In Tabelle 2-8 sind die Abmessungen der jeweiligen CT-Prüfkörper aufgeführt. Eine bruchmechanische Bewertung an kleinen Prüfkörpern erfolgt bei Kunststoffen vorwiegend durch die Kon-

zepte der linear-elastischen Bruchmechanik. Bruchmechanische Ergebnisse unter Verwendung von Konzepten der Fließbruchmechanik einschließlich der Aufnahme von J - Δa - und δ - Δa -Risswiderstands-(R)-Kurven an Miniaturprüfkörpern liegen derzeit nicht vor. Für die Miniaturisierung eignet sich das J -Integral-Konzept besonders, da es sowohl im mikroskopischen als auch im makroskopischen Geometriebereich angewendet werden kann [78]. Die erforderlichen Mindestprüfkörperabmessungen für einen gültigen K_{Ic} -Test resultieren aus der Forderung, dass vor der Risspitze die plastische Zone kleiner sein muss als die Prüfkörperabmessungen in der Prüfkörperebene, d.h. der Höhe und Ligamentlänge, damit die Gesamtprüfkörper ein globales linear-elastisches Verhalten zeigen. Eine einfache Abschätzung erfolgt durch:

$$B, a, (W - a) > \beta \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (22)$$

Hinkley [84] konnte an verschiedenen Polymeren zeigen, dass die Prüfkörpergröße im Bereich $12 \text{ mm} < W < 60 \text{ mm}$ keinen Einfluss auf die bruchmechanischen Kennwerte hat. Für einen Vergleich von Kennwerten unterschiedlicher Prüfkörpergrößen wird in der Literatur die Forderung nach einem konstanten a/W -Verhältnis erhoben [83, 87]. So konnte für PEI im Bereich $0,3 < a/W < 0,8$ [84] und für Epoxidharze zwischen $0,36 < a/W < 0,88$ [83] vom a/W -Verhältnis unabhängige K_Q -Werte ermittelt werden. Die durch den Standard ASTM E399 [18] für Normprüfkörper festgelegte Einschränkung für das a/W -Verhältnis mit $0,2 < a/W < 1$ kann somit auch auf die Miniaturprüfkörper übertragen werden (Tabelle 2-8).

Tabelle 2-8 Geometrie von Compact-Tension (CT)-Prüfkörpern (Siehe Bild 3-4)

Werkstoff	Abmessungen						Quelle
	G (mm)	H (mm)	W (mm)	B (mm)	a (mm)	a/W	
PEI, PC, PSU, PMMA	16	15	12,7	13	4 -10	0,3 –0,8	[84]
Epoxid	12,7	13,4	10	3	3	0,3	[83]
Epoxid (gefüllt)	25,4	25,4	20,3	6,5	10	0,5	[4]
Epoxid (gefüllt)	10	8	7,5	7,5	2 - 5	0,26 – 0,65	[10]

Mit dem Einsatz miniaturisierter Prüfkörper werden erhöhte Anforderungen an deren Fertigung gestellt, wodurch bei diesen Prüfkörpergeometrien herkömmliche Bearbeitungs- und Prüfvorrichtungen oft nicht verwendet werden. Es bestehen insbesondere Probleme bei der Prüfkörperfixierung und einer reproduzierbaren Registrierung von z.B. Kraft-Verlängerungs-Kurven. So können Klemmspannvorrichtungen in die Prüfkörper Biegemomente einbringen, die unter Umständen bei kleinen Prüfkörpern nicht zuzuordnende Verformungen und Spannungen hervorrufen. Weiterhin ist für eine axialsymmetrische Fixierung ein erhöhter Montageaufwand notwendig. Für eine vollständige Aufzeichnung der Kraft-Verlängerungs-Kurve kann nur ein externer Wegaufnehmer mit einem hohen Auflösungsverhalten verwendet werden, um den Einfluss von Einspanneffekten zu minimieren. Zur Ermittlung relevanter Kennwerte kommt mit zunehmender Miniaturisierung ein messtechnisches Problem hinzu. Zur Erfassung der Messgröße bei gleichem

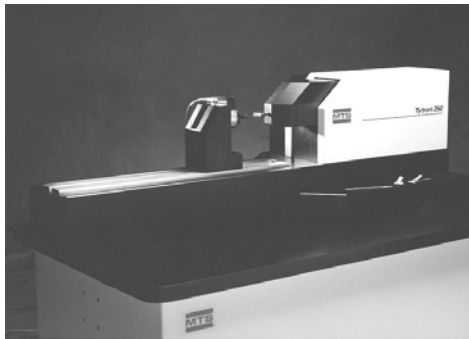
Auflösungsverhalten des Messgerätes vergrößert sich mit zunehmender Miniaturisierung des Prüfkörpers der systematische Fehler bezüglich des Erwartungswertes. So müssen die Möglichkeiten der Messdatenerfassung den jeweiligen Prüfkörperangaben angepasst werden. Als messtechnische Voraussetzung werden an Wegaufnehmer folgende Forderungen gestellt [88]:

- keine elastischen Rückwirkungen durch Slipeffekte,
- vernachlässigbares Eigengewicht der Dehnmessensorik,
- minimales Massenträgheitsmoment,
- keine thermischen Einwirkungen,
- keine Kerbwirkung des Sensors.

In [89] wird eine Methode vorgestellt, mit der an Miniflachzugprüfkörpern ($L_0 = 20 \text{ mm}$) mechanische Eigenschaften im Zugversuch quantitativ und mit guter Qualität reproduzierbar bestimmt werden. Zur Prüfkörperfixierung wurde hierfür eine patentierte Stifteinspannung verwendet. Die Datenerfassung erfolgt durch einen externen Wegaufnehmer, wie er häufig für Rissöffnungsmessungen an bruchmechanischen Prüfkörpern verwendet wird.

In Bild 2-12 werden beispielhaft neuentwickelte Mikro-Belastungsvorrichtungen dargestellt, die neben der Erfassung geringer Kräfte, mit Hilfe induktiver Wegaufnehmer exakte Registrierungen des jeweiligen Verformungsverhaltens von Mikroprüfkörpern zulassen. Das Mikroprüfkraftsystem erlaubt präzise kraft- bzw. dehnungsgeregelte Tests sowohl bei quasistatischer als auch bei dynamischer Belastung für unterschiedliche Prüftemperaturen. Für den Einsatz in konventionellen Universalprüfmaschinen wurde eine Mikrozugprüfvorrichtung entwickelt, die eine Kraftmessung im mN-Bereich und eine Wegmessung im pm-Bereich ermöglicht (Bild 2-12 rechts). Dadurch lassen sich an kleinen Mikroprüfkörpern z.B. aus dem Bereich Mikrosystemtechnik, Mikroelektronik, Mechatronik, Bio- und Chemosensorik zuverlässige Werkstoffkennwerte ermitteln.

Mikroprüfkraftsystem Tytron 250 (MTS)



Mikrozugprüfvorrichtung

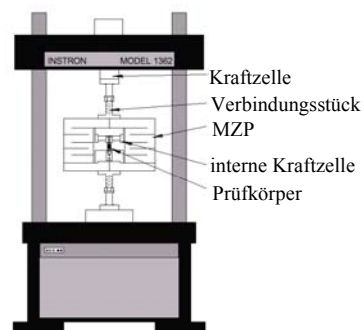


Bild 2-12 Beispiele für Neuentwicklungen von Mikro-Belastungsvorrichtungen

Mechanische Wegaufnehmer können für dünne ($B < 1 \text{ mm}$) und flexible Prüfkörper jedoch nur bedingt eingesetzt werden, denn deren Klemmschneiden führen an den Prüfkörpern zu Schädigungen, die eine exakte Beschreibung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens verfälschen würden. Hierfür sind externe, berührungslose Wegaufnehmer (Laserdoppelscanner, Videosysteme) erforderlich. Die konventionellen Prüfmethode der mechanischen Werkstoffcharakterisierung müssen entsprechend den Bedingungen und Anforderungen aus dem Mikrobereich angepasst und verifiziert werden. Für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften (Dehnung) polymerer Werkstoffe haben sich vorwiegend be-

rührungslose Messverfahren durchgesetzt. Es kommen hierbei zum einen akustische Verfahren und zum anderen optische Verfahren zum Einsatz, die eine exakte Wegmessung ermöglichen und dadurch eine sorgfältige Interpretation der experimentellen Ergebnisse zulassen. Als berührungslose optische Verfahren werden häufig die Methoden der Laser-Speckle-Interferometrie, das Micro-Moiré Verfahren, die Videoextensometrie sowie die Methode der Laserextensometrie angewendet. Diese Methoden zeichnen sich durch ein hohes Auflösungsvermögen aus und können dadurch sehr kleine, lokale Verformungen exakt und reproduzierbar erfassen.

3 Experimentelles

3.1 Werkstoffe

Für die experimentellen Untersuchungen wurde als Ausgangssystem ein geeignetes Epoxidharz-Härter-System auf der Basis von BADGE der Leuna-Harze GmbH verwendet. Dieses heißhärtende Epoxidharzsystem zeichnet sich durch einen geringen Schrumpf während der Vernetzungsreaktion aus. Als Härter wurde MHHPA eingesetzt. Um eine effektive Aushärtung dieses Epoxidharzes zu erreichen und die Reaktionszeit zu verkürzen, wurden den Harz-Härter-Formulierungen Beschleuniger zugegeben (Tabelle 3-1). Das entstehende Netzwerk wird bekannterweise von der Beschleunigerkonzentration maßgeblich beeinflusst.

Tabelle 3-1 Verwendete Epoxidharzsysteme

	Bezeichnung	Kurzbezeichnung	Handelsname	Hersteller
Ausgangsharz	Bisphenol-A-Diglycidether	BADGE	Epilox [®] A 17-01	Leuna-Harze GmbH
Härter	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid	MHHPA	Epilox [®] Härter	Leuna-Harze GmbH
Beschleuniger	N,N-Dimethylbenzylamin	DMBA	Epilox [®] Beschleuniger	Leuna-Harze GmbH

Im Weiteren werden die Auswirkungen von molekularen Strukturveränderungen auf das makroskopische Eigenschaftsniveau untersucht. Durch Kombination des Epoxidharzes mit reaktiven Flexibilisatoren sollten deren Eigenschaften vorteilhaft verändert werden. Neben der Zugabe von Flexibilisatoren erfolgt eine Variation des Härter-Systems. Die Modifizierung wurde mit dem Ziel durchgeführt, spannungsarme und thermostabile Netzwerke zu entwickeln, die sich durch ein hohes Zähigkeitsniveau auszeichnen. Für die Modifizierung wurden die Zusätze Epilox[®] M 670, γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton verwendet (siehe Tabelle 3-2). Mit dem reaktiven Flexibilisator Epilox[®] M 670 erfolgte eine Modifizierung des Harzes durch eine epoxidgruppenhaltige Verbindung, die aktiv am Härtingsprozess teilnimmt. Dadurch wurden in dem Netzwerk neben einer geringen Feuchtigkeitsaufnahme gute, technologisch angepasste Verarbeitungseigenschaften erwartet. Durch die relativ niedrige Viskosität gegenüber anderen flexibilisierend wirkenden Materialien lässt diese Komponente im Gesamtsystem einen hohen Füllgrad zu [90].

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Epoxidharze besteht in der Herstellung von Netzwerken, deren Volumina sich infolge von Ringöffnungsreaktionen während des Härtingsprozesses nicht verringern. Dieser Effekt wird durch Verwendung chemisch veränderter Epoxide oder spezieller Härter erreicht. Durch die Zugabe von Lactonen kommt es in dem Epoxidharz zur Bildung von Spiroorthoestern, die eine spiro-zyklische Struktur aufweisen und durch Ringöffnungsreaktionen Polyetheresternetzwerke bilden. Das ϵ -Caprolacton neigt im Epoxidharz zur Homopolymerisierung und kann dadurch die Vernetzungsreaktion beeinflussen. Beim γ -Butyrolacton konnte gezeigt werden, dass immer ein nicht umgesetzter Anteil im Reaktionsgemisch als relativ flüssige Komponente

im Netzwerk vorhanden bleibt. Eine umfassende Darstellung der Reaktionspartner und deren Verlauf wird in [5] ausführlich dargestellt.

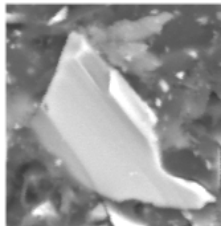
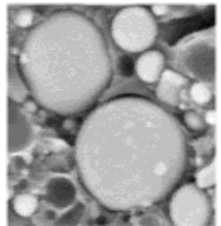
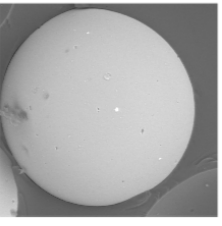
Tabelle 3-2 Modifizierung der Epoxidharze

	Bezeichnung	Kurzbezeichnung	Anteil	Hersteller
Modifikatoren	Epilox [®] M670	M670	15 % 20 %	Leuna-Harze GmbH
	γ -Butyrolacton	BL	0,5 und 1mol*	FLUKA
	ϵ -Caprolacton	CL	0,5 und 1mol*	FLUKA

* Molverhältnis BADGE : Modifikator : Härter = 1 : x : 0,05

Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bildet der Einfluss von anorganischen Zusatzstoffen auf das Bruch- und Deformationsverhalten von Epoxidharzen. Dabei wird der Einfluss der Teilchengometrie auf das Zähigkeitsverhalten der Epoxidharz-Verbunde untersucht. Als Füllstoffe werden Glasmehl und Mikroglasskugeln mit unterschiedlichen Geometrien eingesetzt. Um eine Verbesserung der Anbindung der Partikel an die Matrix zu erzielen, wurden die Oberflächen der Füllstoffe vom Hersteller durch eine Silanschicht modifiziert. In Tabelle 3-3 sind wesentliche Kennwerte der eingesetzten Füllstoffe dargestellt.

Tabelle 3-3 Verwendete Füllstoffe und deren Eigenschaften (Herstellerangaben)

	TecoSIL C 44 L	Spheriglass 5000	Spheriglass 2024
Kurzbezeichnung	GM	GK-M	GK-G
Eigenschaften			
Hersteller:	CE -Minerals	Potters Ballotini	Potters Ballotini
Partikelform :	Glasmehl	Mikroglasskugeln	Glaskugeln
D_m (μm) :	9 - 13	2 - 8	~180
Material :	keine Angaben	Glas	E-Glas
E-Modul (GPa) :	75	68	68
$\alpha(T)$ ($10^{-6}/\text{K}$):	2,1	keine Angaben	keine Angaben
Anteil (M.-%)	10 –70	50 – 70	60

3.2 Prüfkörperherstellung

Mit zunehmender Miniaturisierung entstehen höhere Anforderungen an die Prüfkörper und deren Herstellung. In der Literatur wird eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Herstellung von Prüfkörpern aufgeführt. Dabei werden häufig Formen aus Teflon und/oder Silikon verwendet (Bild 3-1). Die notwendigen Einsatztemperaturen sind von den unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen der jeweiligen Epoxidharze abhängig. Für die Herstellung von Normzugprüfkörpern in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 wurden die ungefüllten Epoxide in PTFE-Formen gegossen ($75 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$). Es wurde PTFE gewählt, weil sich aus diesem Polymermaterial durch den Fräsprozess beliebige Prüfkörperformen herstellen lassen und diese auch für hohe Einsatztemperaturen ($\approx 300 \text{ °C}$) geeignet sind. Weitere Vorteile dieser Formen sind die relativ einfache Handhabung und die Möglichkeit des mehrmaligen Verwendens (bis zu 10 Einsätze), ohne dass die Form dabei zerstört wird. Die Aushärtung erfolgte entsprechend den vom Hersteller empfohlenen Temperaturbedingungen (Bild 3-2). Die erste Stufe wird dabei bis zum Gelpunkt der Masse geführt, während bei der zweiten Stufe die endgültige Aushärtung erfolgt.

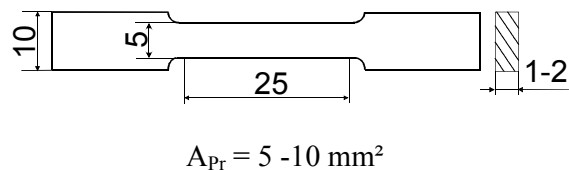
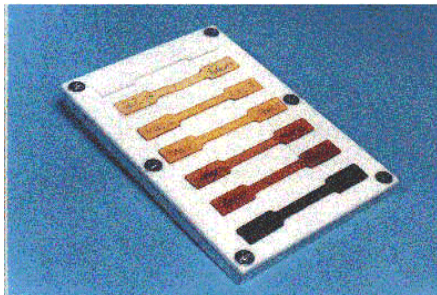


Bild 3-1 Zugprüfkörper - Herstellungsform (PTFE) und Abmessungen

Bei längerer Lagerung der Ausgangskomponenten tritt eine Rekrystallisation des Grundharzes auf. Deshalb wurde die Substanz auf 60 °C erwärmt und dann ca. 20 min temperiert, um das vollständige Aufschmelzen aller Mikrokristalle zu garantieren. Unreagiertes BADGE kann im Netzwerk als Weichmacher wirken und/oder je nach der Auskristallisation des Grundharzes zu einer Versprödung des Gesamtsystems führen [30]. Die hergestellten Prüfkörper zeichneten sich durch eine relativ konstante Breite aus. Dagegen konnten in der Prüfkörperdicke keine über die gesamte Prüfkörperlänge konstanten Werte erreicht werden. Hierzu mussten die Prüfkörper im Schleifprozess nachgearbeitet werden. Ein gravierender Nachteil für diese Art der Prüfkörperherstellung von hochgefüllten Epoxidharzen bestand darin, dass nach dem Vernetzungsprozess eine Entnahme der Prüf-körper aus der Form nur schwer möglich war. Oft kam es dabei, besonders bei den Prüfkörpern mit einem höheren Füllstoffgehalt ($\phi_F > 50\%$), zum vorzeitigen Bruch einzelner Prüfkörper, so dass sich die Verwendung des gewählten Formenmaterials als dafür nicht geeignet erwies. Deshalb wurden für die Bereitstellung von Zugprüfkörpern mit dem jeweiligen Harzverbund Prüfplatten hergestellt, aus denen dann die entsprechenden Schulterstäbe durch ein Fräswerkzeug heraus gearbeitet werden konnten.

Für die Rezepturermittlung wurde die Berechnung der Anteile aus Literaturangaben unter Berücksichtigung der Erfahrungen der Leuna-Harze GmbH vorgenommen. Dabei ergibt sich für die Härtermenge H (in M.-Teilen), bezogen auf 100 M.-Teile Harz, folgende Zusammensetzung:

$$H = \frac{M_H \cdot 100 \cdot F_A}{E\ddot{A} \cdot n_S} \quad (23)$$

Das Epoxidharzäquivalentgewicht $E\ddot{A}$ beschreibt die Harzmenge in g, die 16 g epoxidisch gebundenen Sauerstoff enthält. Für Bisphenol-A-Diglycidether wird ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 182 und 192 g angegeben [91, 92]. Die Rezepturermittlung und Aushärtung erfolgte gemäß dem folgenden Ablaufschema in Bild 3-2.

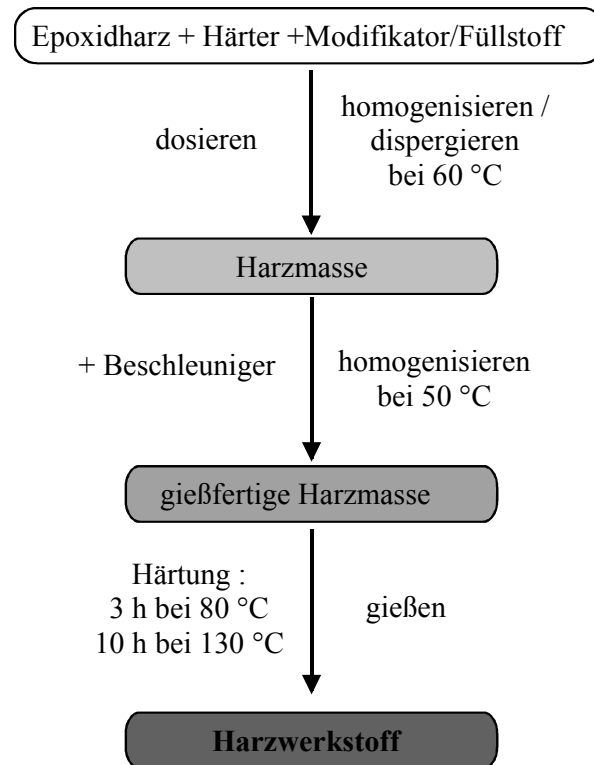


Bild 3-2 Ablaufschema zur Herstellung von Epoxidharzen

Aus den experimentellen Randbedingungen zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften und für die Verwendung thermomechanischer Prüfverfahren (DMA, TMA) wurde die Geometrie der Prüfkörper optimiert, um vergleichbare Anfangszustände der Prüfkörper für die jeweiligen Prüfverfahren vorzufinden (Bild A5). In der Tabelle A4 sind die entsprechenden Geometrieangaben für die Prüfkörper der einzelnen Untersuchungsmethoden im Vergleich zu den in den jeweiligen Normen geforderten Abmessungen aufgeführt. Mit einem relativ geringen Aufwand lassen sich aus den in Bild 3-3 dargestellten Abmessungen entsprechende, für die oben aufgeführten Methoden notwendige, Prüfkörper herstellen. Von Carpinteri [85] wurden Untersuchungen an Prüfkörpern verschiedener Abmessungen durchgeführt. Danach ist ein Vergleich der Ergebnisse an Prüfkörpern unterschiedlicher Größen nur dann möglich, wenn die Prüfkörper einander geometrisch ähnlich sind und sie der nachfolgenden Bedingung:

$\mu = B/A_{Pr} = \text{konstant}$
genügen.

Für die mechanische Charakterisierung durch den Zugversuch gilt, dass mit zunehmender Verkleinerung des Prüfkörpers eine Zunahme von Einspanneffekten auftritt, welche die Ergebnisse wesentlich beeinflussen können. Um den Einfluss von Materialinhomogenitäten zu minimieren, ist ein hoher Aufwand in der Prüfkörperherstellung erforderlich (Tabelle A5).

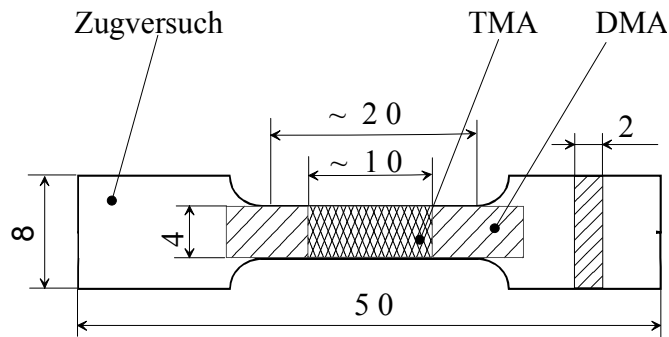


Bild 3-3 Geometrie und Abmessungen der miniaturisierten Zugprüfkörper

Für die Ermittlung und den Vergleich bruchmechanischer Kennwerte an Epoxidharzsystemen wurden CT-Prüfkörper gewählt. Damit bei den CT-Prüfkörpern keine zusätzlichen Biegemomente auftreten, muß die Zugbeanspruchung genau in der Symmetrielinie wirken. Für die Herstellung von CT-Prüfkörpern sind die Formen aus Teflon jedoch ungeeignet, da aufgrund der relativ komplizierten Geometrie keine zerstörungsfreie Entnahme möglich war. Dafür wurden Gießformen aus Elastosil M 4601 A/B der Fa. Wacker GmbH, Ludwigshafen, einem weichen Silikonkautschuk, verwendet. Dieser Kautschuk zeichnet sich durch eine relativ hohe Form- und Temperaturbeständigkeit ($T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$) aus. Mit diesem Formenmaterial können sowohl Zugstäbe als auch CT-Prüfkörper hergestellt werden, da sich mit einem entsprechenden "Master"-Prüfkörper jede beliebige Prüfkörperform mit einem relativ geringen Aufwand herstellen lässt. Die Prüfkörper zeichnen sich durch eine gute Formstabilität aus. Als Nachteil erwies sich neben der Neigung zur Lunkerbildung (modifiziertes Epoxidharz) die geringe Nutzungsdauer mit max. 4 Einsätzen. Die CT-Prüfkörper wurden, trotz der Nachteile, mit Hilfe von Silikonharzformen unter den oben aufgeführten Bedingungen angefertigt (Bild 3-4).

Die Prüfkörper wurden entsprechend der ASTM-Norm E 399 [18] in den gleichen Größenverhältnissen modelliert. Das geometrische Verhältnis zwischen Norm- und Miniaturprüfkörper beträgt ca. 2:1, und das Volumenverhältnis kann mit etwa 6:1 angegeben werden.

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte ist die Einbringung eines scharfen Kerbes in den zu untersuchenden Werkstoff notwendig. In der Literatur werden für die Einbringung des Kerbes in Epoxidharze mehrere Möglichkeiten vorgestellt (Tabelle A6). Dabei hat sich kein Verfahren als besonders gut erwiesen. Untersuchungen bezüglich des Einflusses unterschiedlicher Kerbradien auf die Zähigkeitskennwerte an spröden Materialien (PMMA und PVC) konnten die Abhängigkeit der Kennwerte von der Kerbschärfe nachweisen [93, 94]. Für Epoxidharzsysteme liegen diesbezüglich keine experimentellen Ergebnisse vor. Die bei Metallen übliche Erzeugung eines Anrisses durch Anschwingen des Prüfkörpers war aufgrund der zu erwartenden geringen Zähigkeit und der begrenzten experimentellen Möglichkeiten nicht möglich. Die bei thermoplastischen Kunststoffen praktizierte Kerbeinbringung mittels Metallklinge und manuellem oder pneumatischem Vorschub konnte bei den ausgehärteten Epoxidharzen nicht verwendet werden, da aufgrund der Materialeigenschaften oftmals ein Spröbruch der Prüfkörper initiiert wurde. Auch durch Variationen der Prüfkörpertemperatur ($50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$) verbesserte sich bei den untersuchten Prüfkörpermaterialien die Kerbeinbringung nicht. Von Hinkley [84] wurde die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Kerbtiefe untersucht. Es konnte für Epoxidharze gezeigt werden, dass die Kerblänge bis zu einem a/W -Verhältnis von 0,6 keinen nennenswerten Einfluss auf den Spannungsintensitätsfaktor ausübt. Aufgrund

dessen wurden in die Silikonformen die für die Kerbeinbringung notwendigen Metallklingen eingebettet, wobei der Radius der Metallklinge $0,2 \times 10^{-3}$ mm betrug.

	Nach ASTM E 399	Norm- prüfkörper (mm)	Miniatur- prüfkörper (mm)
	W	W = 40	W = 20,3
	H = 1,2 W	H = 48	H = 24,4
	G = 1,25 W	G = 50	G = 25,4
	s = 0,55 W	s = 22	s = 14
	D = 0,25 W	D = 10	D = 5
	N = 2	N = 2	N = 2
	$a_0 = 0,5$..0,65W	a = 20	a = 8,5
	l = 1,5	l = 1,5	l = 1,5
	Dicke B vorzugsweise 0,5 W	B = 6 ..10	B = 1 ..10

Bild 3-4 Prüfkörpergeometrie der verwendeten CT-Prüfkörper

Für alle Prüfkörper wurde das Verhältnis der Ausgangsrisslänge zur Prüfkörperdicke mit $a/W = 0,5$ ($\pm 0,05$) festgesetzt. Bei den untersuchten Prüfkörpern konnten keine kerbspitzennahen Werkstoffschädigungen festgestellt werden. Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Prüfkörper in einer Umgebungstemperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % 24 h gelagert.

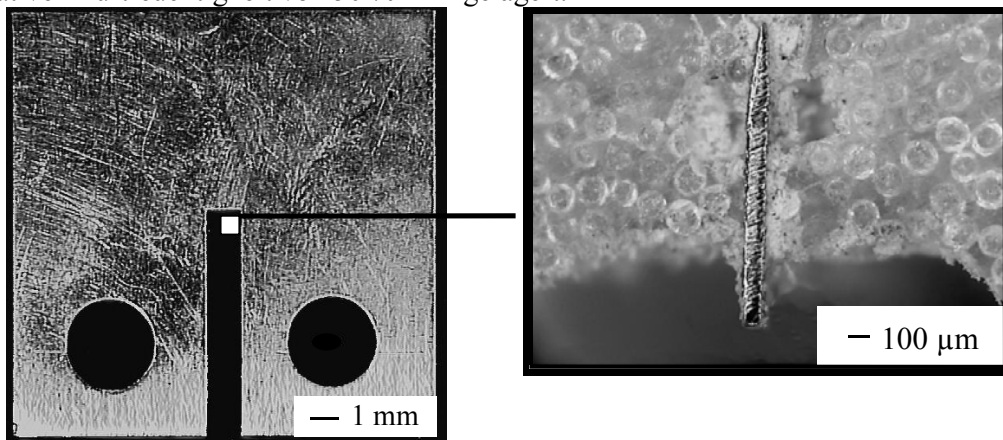


Bild 3-5 Form des eingebrachten Klingengerbes

3.3 Grundcharakterisierung der zu untersuchenden Epoxidharzsysteme

Um eine erste Bewertung und Einordnung der hergestellten Epoxidharze vornehmen zu können, wurde an allen Systemen das elastische Deformations- und Festigkeitsverhalten im uniaxialen, quasistatischen Zugversuch in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 ermittelt. Die Registrierung der Kraft-Verlängerungs-Kurven erfolgte an der UPM Zwick 1446 durch einen externen Längenänderungsaufnehmer (Multisens) mit einer Auflösung von $0,4 \mu\text{m}$ im direkten Prüfkörperkontakt. Es wurde eine Einspannlänge von 50 mm und eine Messlänge von 20 mm gewählt. Die Ermittlung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

wurde im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 160 °C mit einer Traversengeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt. Es wurden daraus die mechanischen Kenngrößen wie Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Streckgrenze bestimmt.

Für die Bestimmung des Füllstoffvolumengehaltes in den einzelnen Verbundsystemen war die Ermittlung der Dichte erforderlich. Die Dichtemessungen erfolgten in Anlehnung an DIN 53479 (Verfahren A) durch das Auftriebsverfahren mit einem Messsystem (Waage + Dichtemess-Kit) der Fa. Mettler-Toledo.

Um an den Epoxidharzen eine erste Bewertung der temperatur- und frequenz-abhängigen Eigenschaften vornehmen zu können, wurde die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) durchgeführt. Dabei wurde das elastische Verhalten und das Dämpfungsverhalten sowie auftretende Relaxationsmechanismen der polymeren Netzwerke im quasielastischen Beanspruchungsbereich untersucht. Aus dem Verlauf des dynamischen Speichermoduls und der mechanischen Dämpfung wurden die Bereiche definiert, in denen die Epoxidharzsysteme im harten, zähen und gummielastischen Zustand vorliegen. Daneben wird die Glasübergangstemperatur der einzelnen Werkstoffe und ihr Einsatztemperaturbereich ermittelt, da das mechanische Verhalten des Netzwerkes von seinem Glasübergangs- und dem mechanischen Relaxationsverhalten bei einer bestimmten Temperatur und Frequenz abhängig ist. Der Vernetzungsgrad und die Maschenweite spiegeln sich ebenfalls in der Glasübergangstemperatur wider. Der Glasübergangsbereich ist ein Maß für das Einsetzen der Segmentbeweglichkeit (Mikro-Brownsche Bewegungen) und ist direkt mit der Elastizität des Harzes verbunden.

Die Netzwerkstruktur der Epoxidharze bestimmt das mechanische Eigenschaftsprofil sehr deutlich. In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Beschreibung der mittleren Molmasse chemisch gebundener Netzketten oder der Netzkettendichte herangezogen. Die mittlere Molmasse M_c einer Netzkette zählt zu den wichtigen Parametern polymerer Netzwerke zwischen zwei Vernetzungspunkten. Es wird dabei zwischen Netzknoten, die durch chemische Bindungen entstehen, und physikalischen Vernetzungspunkten, die durch Verschlaufungen gebildet werden, unterschieden. Die mittlere Molmasse M_c chemisch gebundener Netzketten kann entsprechend der Gummielastizitätstheorie aus dem Gleichgewichts-Schermodul G_e bestimmt werden [29, 30].

$$G_e = \frac{\Phi \rho R T}{M_c} \quad (24)$$

mit

- Φ Frontfaktor (Definition: das Verhältnis des mittleren End-zu-End-Abstandes einer Kette im Netzwerk zu dem einer statisch geknäulten Kette. In der einfachen Form nimmt Φ für hochvernetzte Systeme (Epoxid) den Wert 1 an. Für freie Kettenenden in noch nicht vollständig vernetzten Epoxidharzen muß die Gleichung um einen Korrekturterm ergänzt werden.)
- ρ Dichte bei der Temperatur T in g/cm³
- R Gaskonstante = 8,314 J/Kmol
- T absolute Temperatur K

Diese Gleichung bildet die Basis für die Berechnung von Netzkettenmolmassen.

Der Schermodul G_e (analog auch der E-Modul) eines Epoxidharzes hängt unmittelbar von der Vernetzungsdichte ab. Für kleine Dehnungen (< 0,3 %) kann die Volumendeformation als annähernd konstant angesehen werden. Der Schermodul G_e kann dann durch $E'/3$ ersetzt werden [10, 34, 95]:

$$M_c = \frac{3\Phi \rho R T}{E'} \quad (25)$$

Als Voraussetzung für die Berechnung werden hinreichend langsame Dehnungen der Epoxide nahe des Gleichgewichtszustandes gefordert und eine Messtemperatur, die deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur im Plateaubereich des Moduls liegt (häufig bei $T_g + 40$ K). Die Analysen erfolgten in Anlehnung an die Norm ASTM D 5023-01 [96] bei einer konstanten fest eingestellten Frequenz von 1 Hz in einem Temperaturbereich zwischen -100 °C bis 250 °C, bei einer kontinuierlichen Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min. Dafür wurde das DMA-Prüfgerät Rheometrics DMTA Mark III im Dreipunktbiegemodus verwendet. Als Glasübergangstemperatur wurde entsprechend der Norm das globale Maximum in der $\tan \delta$ -Kurve definiert.

Bei der thermomechanischen Analyse wurde als Messgröße die Längenänderung eines Prüfkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur unter einer definierten Last aufgenommen. Die Auflösung des TMA-Gerätes (TMA 202 Fa. Netzsch) wird mit $0,01 \mu\text{m}$ angegeben, wodurch sehr kleine Veränderungen gut registriert werden können. Wird die relative Länge nach der Temperatur abgeleitet, so kann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ im betreffenden Temperaturintervall ermittelt werden.

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \frac{dl_{th}}{dT} \quad (26)$$

Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich zwischen RT und 200 °C bei einer Heizrate von 3 K/min im Expansionsmodus durchgeführt. Zur Bestimmung der notwendigen Wärmemenge, die für physikalische oder chemische Umwandlungen eines Stoffes aufgebracht werden muss oder entsteht, wird die Methode der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, DSC) angewendet. Bei diesem Prüfverfahren werden kalorische Effekte einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen. In Auswertung der Messergebnisse können die Glasübergangs- und Schmelztemperaturen sowie thermische Größen wie Wärmekapazität, spezifische Wärme und die Kristallinität bestimmt werden. Die thermische Analyse wurde am DSC-Gerät DSC 202 der Fa. Netzsch im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 200 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min durchgeführt.

Die charakteristischen Kenngrößen und die mechanischen Eigenschaften des Ausgangsharzes sind in der Tabelle 3-4 aufgeführt.

Tabelle 3-4 Charakteristische Eigenschaften des Ausgangsharzes

Eigenschaft	Dimension	Epoxidharz	Prüfmethode
E-Modul E_t	MPa	2300	DIN EN ISO 527
Zugfestigkeit σ_M	MPa	50	DIN EN ISO 527
Dichte ρ bei 23°C	g/cm^3	1,18	DIN 53479 Verfahren A
T_g (DMA)	°C	152	ASTM D 5023-01
M_c	g/mol	360	
$\alpha(T) < T_g$	$10^{-6}/\text{K}$	63	DIN 53 752
$\alpha(T) > T_g$	$10^{-6}/\text{K}$	180	
T_g (TMA)	°C	142	DIN EN ISO 11357-1

3.4 Charakterisierung der Morphologie

Zur Quantifizierung ausgewählter Bereiche auf den Bruchflächen wurden verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden wie Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Die Ermittlung der Ausgangsrislänge, der Rissverlängerung und weiterer Bruchflächenmerkmale erfolgte mit Hilfe der Lichtmikroskopie (Stemi 2000 Fa. Zeiss). Das Vermessen und Auswerten der Bruchflächen in x- und y-Richtung wurde mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung (KS100, Fa. INTEQ) durchgeführt.

Eine reproduzierbare Ermittlung von Teilchengrößen und Teilchenabständen ist die grundlegende Voraussetzung für Aussagen über die Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen gefüllter Epoxidharze. Für den Nachweis der Füllstoffmorphologie im Harz-Teilchen-Verbund wurde die Methode nach *Exner* [97] herangezogen, die in [64] an gefüllten Thermoplasten ausführlich beschrieben wird. Zur Durchführung der quantitativen Morphologieanalyse wurden Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (TESCAN VEGA TS 5130 MM) verwendet und über digitale Bildauswertung die einzelnen Teilchen ausgemessen und statistisch ausgewertet. Hierzu wurden die Oberflächen der Prüfkörper mit Kohlenstoff besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 KV.

3.5 Experimentelle Methoden zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte

3.5.1 Allgemeiner Aufbau des Laser-Doppelscanners

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte von Epoxidharzsystemen unter quasi-statischer Beanspruchung wurde die Universalprüfmaschine INSTRON 4507 mit speziell für Miniaturprüfkörper entwickelten CT-Klemmeinrichtungen verwendet. Zur Registrierung der Kraftangriffspunktverschiebung und der Rissöffnung sind für die miniaturisierten Prüfkörper berührungslose Methoden erforderlich [98, 99]. Mit Hilfe eines Laser-Doppelextensometers (Fa. Fiedler Optoelektronik, Lützen) wurde über die Rissflankenöffnung die Kraftangriffspunktverschiebung und die Rissöffnung berührungslos erfasst. Die Arbeitsweise des Lasermesssystems ist in Bild 3-6 dargestellt. Der Laser-Doppelscanner arbeitet im Durchstrahlungsmodus und verfügt über einen ortsfesten Laserstrahl zur Messung der Kraftangriffspunktverschiebung und einen bewegten Strahl, der die Rissöffnung ermittelt. Die Erprobung des Laser-Doppelscanners zur berührungslosen Erfassung der Kraftangriffspunktverschiebung und der Rissöffnung an Normprüfkörpern ist in [88] ausführlich dargestellt. Für die Anwendung bei CT-Prüfkörpern wird gefordert, dass sich diese durch geringe Konturrauhigkeiten auszeichnen, da diese die Messwerte sehr stark beeinflussen [100]. Ein Vergleich zwischen konventioneller Traversenwegmessung und der laser-optischen Messwerterfassung zeigt, dass über den Traversenweg ein bis zu 25 % erhöhter Risswiderstand ermittelt wurde und es somit zu einer Fehleinschätzung des Zähigkeitsverhaltens kommt [101]. Mit dem kombinierten Einsatz von Temperierkammer und Laser-Doppelscanner wurde der Einfluss der Prüftemperatur untersucht.

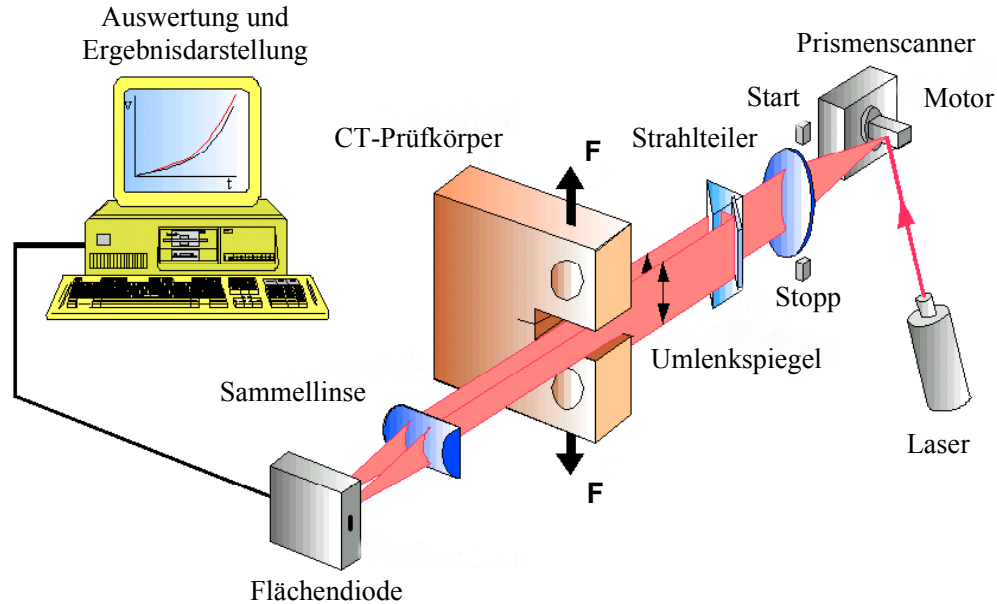


Bild 3-6 Laser-Doppelscanner zur Messung von Kraftangriffspunktverschiebung und Rissöffnung

3.5.2 Bestimmung von bruchmechanischen Werkstoffkennwerten

In der zitierten Literatur wird zur Bewertung der Zähigkeit von gefüllten und ungefüllten Epoxidharzen unter quasistatischer Beanspruchung oft der Spannungsintensitätsfaktor herangezogen, der das Spannungsfeld direkt vor der Risspitze beschreibt. Der kritische Wert des Spannungsintensitätsfaktors K unter den Bedingungen des ebenen Dehnungszustandes wird als Bruch- oder Risszähigkeit K_{Ic} bezeichnet.

Die Berechnung von K_{Ic} als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung erfolgt auf der Grundlage der linear-elastischen Bruchmechanik nach Gleichung (27)

$$K_{Ic} = \frac{F_{\max}}{B\sqrt{W}} f(a/W) \quad (27)$$

mit F_{\max} = Kraft beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
 B = Prüfkörperdicke
 W = Prüfkörperbreite.

Die endliche Geometrie eines Bauteils bzw. Prüfkörpers wird durch die Einführung eines Proportionalitätsfaktors $f(a/W)$ berücksichtigt, der eine dimensionslose Geometriefunktion von a/W ist und für eine Reihe von Prüfkörpern und Risskonfigurationen vorliegt [102]. Für CT-Prüfkörper berechnet sich $f(a/W)$ nach der folgenden Gleichung :

$$f(a/W) = 29,6(a/W)^{1/2} - 185,5(a/W)^{3/2} + 655,7(a/W)^{5/2} - 1017(a/W)^{7/2} + 638,9(a/W)^{9/2} \quad (28)$$

Der Spannungsintensitätsfaktor beschreibt das lastdeterminierte Werkstoffverhalten, wobei die Verformung der Prüfkörper in die Bewertung nicht mit eingeht. Zur Bewertung der Zähigkeitseigenschaften bei elastisch-plastischem Werkstoffverhalten polymerer Werkstoffe wird häufig das J-Integral-Konzept angewendet. Das J-Integral kann das Spannungs- und Verschiebungsfeld an der Risspitze bei der in Kunststoffen auftretenden linear-elastischen und elastisch-plastischen Verformung als Parameter bei statischer Bean-

spruchung eindeutig beschreiben. Für die Kennwertbestimmung kann das J-Integral als Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Risslänge für identisch belastete Prüfkörper interpretiert werden. Im Grenzfall der LEBM kann J sowohl als Energieparameter als auch als Spannungsintensitätsparameter angesehen werden, da die Spannungen und Deformationen einander proportional sind.

Die Berechnung des J-Integrals kann in der Regel nur mit Hilfe numerischer Methoden erfolgen. Neben diesen numerischen Lösungen für J ist es möglich, mit Hilfe von Näherungslösungen J-Integral-Werte experimentell zu ermitteln. Die Auswertung der bruchmechanischen Experimente zur Ermittlung des J-Integral-Wertes erfolgte durch folgende Gleichung:

$$J = \frac{\eta A_G}{B(W-a)} \quad (29)$$

Für CT-Probe gilt:

$$\eta = 2 + 0,552 \left(1 - \frac{a}{W} \right) \quad (30)$$

Zur Charakterisierung von verformungsdeterminierten Prozessen wird die kritische Rissöffnungsverschiebung δ_{lc} als Versagensparameter herangezogen. Diese Kenngröße ist ein Maß für die Aufweitung der Rissspitze und beschreibt lokale Deformationen nahe der Rissspitze. Die Rissöffnungsverschiebung setzt sich aus einem elastischen und einem plastischen Anteil zusammen [17]. Der elastische Anteil läßt sich unter Verwendung des Spannungsintensitätsfaktors berechnen :

$$\delta = \frac{K^2(1-\nu^2)}{2\sigma_Y E} + \frac{\nu_{pl}}{1+n} \left(\frac{a+z}{W-a} \right) \quad (31)$$

Ausgehend vom Türangelmodell wird die plastische Komponente vom plastischen Anteil der Kerbaufweitung ermittelt. Die Strecke $1/n_{ROT}(W-a)$ ergibt sich aus der Annahme eines in der Probe vor der Rissspitze liegenden Rotationspunktes, der durch die lineare Extrapolation des geradlinigen Anteils der Rissflanken festgelegt wird. Da sich der Rotationspunkt mit zunehmender Belastung auf die Rissspitze zu bewegt, ist der Rotationsfaktor n_{ROT} von der Belastung abhängig und strebt gegen einen Grenzwert. In der Literatur existieren keine allgemeingültigen Ansätze zur Beschreibung von n_{ROT} . Bei einer quasistatischen Belastung nimmt n_{ROT} im Moment des Bruches den Wert $n_{ROT} = 4$ an [103]. Durch Anwendung des Laser-Doppelscanner-Messsystems wird es möglich, über die Kraftangriffspunktverschiebung und über die Kerbaufweitung die Rissflankenöffnung des CT-Prüfkörpers berührungslos zu erfassen. Dadurch kann durch Anwendung des Strahlensatzes die Rissöffnungsverschiebung berechnet werden:

$$\delta = \nu_1 - \frac{a+z}{x_a} (\nu_1 - \nu_2) \quad (32)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung des Bruch- und Deformationsverhaltens

4.1.1 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit von Kraft-Verlängerungs-Diagrammen mittels Laser-Doppelscanner an Miniaturprüfkörpern

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte aus den Kraft-Verlängerungs-Kurven an Miniaturprüfkörpern wurde zunächst die Reproduzierbarkeit des Messsystems überprüft. Hierzu waren Prüfkörper notwendig, die sich bis zu einer definierten Kraft linear-elastisch verhalten und bei mehrmaligem Be- und Entlasten keine Veränderung in ihrem Verformungsverhalten zeigen. Dazu wurden miniaturisierte CT-Prüfkörper aus Messing mit verschiedenen Dicken (1 - 4 mm) ausgewählt. Für die Belastung wurde eine Endkraft von 250 N vorgegeben und die entsprechenden Öffnungsverschiebungen durch das Laser-Doppelscannersystem registriert. In der ersten Versuchsreihe wurden die Prüfkörper mit einer Dicke von 1 mm so in die Klemmeinrichtung der Prüfmaschine eingesetzt, dass die Kerböffnung zur linken Seite zeigte. Die Kraftangriffspunktverschiebung wurde durch den ortsfesten und die Kerbaufweitung durch den bewegten Laserstrahl ermittelt. Um einen Einfluss der Prüfkörpereinspannung auszuschließen, wurden die Prüfkörper so gedreht (Öffnung der Kerbe nach rechts), dass der bewegte Laserstrahl die Kraftangriffspunktverschiebung registrieren konnte (Bild 4-1).

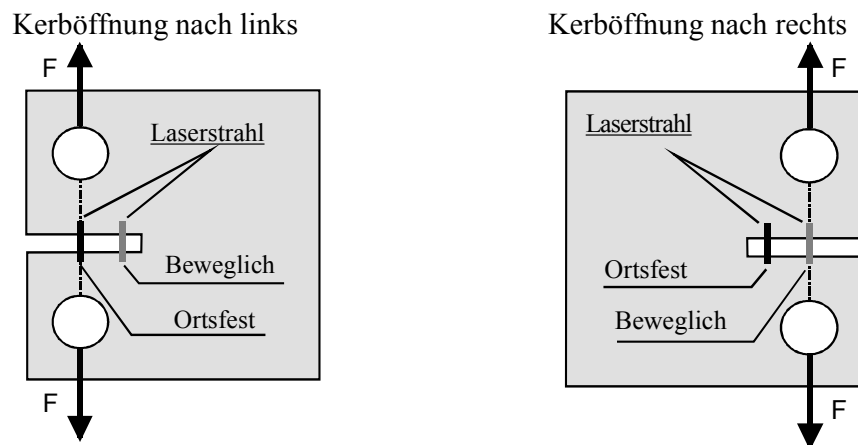


Bild 4-1 Prüfkörperfixierung in der Klemmvorrichtung der UPM

Die Prüfkörper wurden bis zu der vorgegebenen Endkraft mehrfach be- und entlastet. In Tabelle A7 sind die Breite des Kerbes, die Kraftangriffspunktverschiebung mit der jeweiligen Fläche und dazu entsprechend die Kerbaufweitung sowie die Anstiege der jeweiligen Messkurven aufgeführt. Die Auswertung zeigt, dass bei wiederholten Prüfkörperbelastungen die erzielten Ergebnisse in der Wegmessung nur geringfügig voneinander differieren. Die Experimente lassen sich somit reproduzierbar durchführen und analysieren. Bei der Prüfkörperfixierung mit der Öffnung nach rechts wurden ebenso nur geringe Abweichungen in der ermittelten Wegmessung für die Kraftangriffspunkte und die Rissöffnung erzielt (Bild A1). Die Wahl der Prüfkörpereinspannung zeigt somit keinen Einfluss auf die ermittelte Breite des Kerbes und auf die zu analysierende Fläche unter der Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurve. Bei geringer Längenzunahme ($< 2 \mu\text{m}$) wird jedoch eine relativ große Schwankungsbreite in der Aufzeichnung der Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurven ermittelt. Bedingt durch die gerätespezifische Wegauflösung von

0,2 μm (Herstellerangabe) kommt es bei sehr kleinen Wegmessungen zu einer deutlichen Zunahme der Messunsicherheit. Diese Tatsache muss bei der Bewertung von Materialien mit sehr geringem Verformungsverhalten beachtet werden.

In Bild 4-2 sind die Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurven einer 1 mm und einer 2 mm dicken Probe dargestellt. Mit der Verdoppelung der Prüfkörperdicke wird bei gleicher vorgegebener Kraft die halbe Wegzunahme registriert. Entsprechend dem Auflösungsvermögen des eingesetzten Laser-Doppelscanners zeigen die Untersuchungen, dass die Oberflächengüte der kleinen Prüfkörper sich wesentlich deutlicher auf das Kraft-Verlängerungs-Verhalten niederschlägt, als es bei den Normprüfkörpern beobachtet wurde. Hierbei wird mit Zunahme der Prüfkörperdicke ein deutlich höherer Fertigungsaufwand erforderlich sein. Um eine Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse dennoch zu gewährleisten, sollen für die weiteren Untersuchungen die verwendeten Prüfkörper unter den gleichen Voraussetzungen belastet werden.

Mit Hilfe des Laser-Doppelscanner-Systems wurde es möglich, über die Kraftangriffspunktverschiebung v_L und über die Rissöffnung v die Rissflankenöffnung berührungslos und reproduzierbar zu erfassen. Aus den ermittelten Kraft-Verlängerungs-Kurven konnten die bruchmechanischen Kennwerte durch die entsprechenden Gleichungen (siehe Kap. 3.5) ermittelt werden.

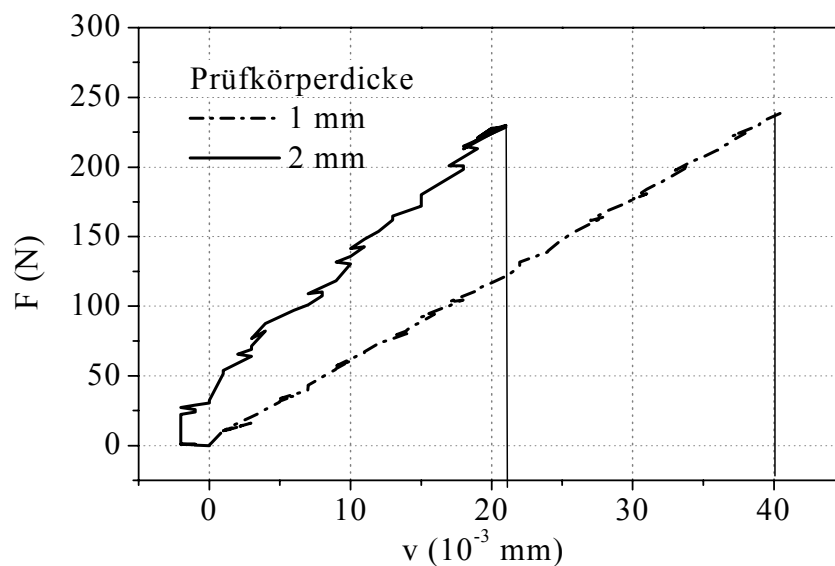


Bild 4-2 Einfluss der Prüfkörperdicke auf Kraft-Verlängerungs-Kurven
(Material: Messing)

Weiterhin konnte belegt werden, dass neben den Einflüssen des Klemmsystems und der Oberflächenrauigkeit der Kanten der CT-Probe geometrische Effekte auftreten, die durch eine Rotation und Translation des CT-Prüfkörpers bezüglich des ortsfesten Lasermess-Systems begründet sind. Unter der Voraussetzung einer deformationsfreien Kerbkante bei gleichzeitiger Messung der Rissöffnung v und der Kraftangriffspunktverschiebung v_L sind v_{ur} und $v_{L,ur}$ jeweils um den Betrag $(s - N) \sin \alpha$ und $\tan \alpha$ zu korrigieren. Ohne Geometriekorrektur des Lasers werden zu kleine Werte für die jeweilige Kerbaufweitung gemessen.

$$v_L = v_{L,ur} + (s - N) \sin \alpha \tan \alpha \quad (33a)$$

$$v = v_{ur} + (s - N) \sin \alpha \tan \alpha \quad (33b)$$

mit

$$\alpha = \arctan \frac{v_{L,ur} - v_{ur}}{2S_A} \quad (34)$$

4.1.2 Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie von Miniaturprüfkörpern zur Ermittlung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Kennwerte

4.1.2.1 Ermittlung von Zähigkeitskennwerten an Miniatur- und Normprüfkörpern

Die unmodifizierten Epoxidharze zeichnen sich durch ein dominant sprödes Materialverhalten aus. Als Ursache für die hohe Sprödigkeit wird in [30] angegeben, dass diese Polymerwerkstoffe nur über eine geringe Resistenz gegenüber der Bildung und Ausbreitung lokaler Mikrorisse verfügen. Mit zunehmender Belastung können dann diese lokalen Mikrorisse rasch zum makroskopischen Versagen führen. Im Weiteren wurde der Einfluss der Prüfkörperdicke auf das Risszähigkeitsverhalten untersucht.

Experimenteller Ausgangspunkt für die bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung war die Untersuchung des Widerstandes gegenüber instabiler Rissausbreitung bei quasistatischer Beanspruchung an Normprüfkörpern der technischen Bruchmechanik. Eine Zielstellung dieses Vorhabens war, die Geometrie der Prüfkörper zu minimieren und die Gültigkeit der Geometriekriterien der bruchmechanischen Kenngrößen und deren Dickenabhängigkeit zu überprüfen. Der Spannungsintensitätsfaktor ist von den äußeren Belastungen, der Risslänge sowie von den übrigen Abmessungen abhängig, da der Dehnungs- und Spannungszustand von der Geometrie beeinflusst wird. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Geometrien zu erhalten, wurden für die experimentellen Untersuchungen bei allen Prüfkörpern ein nahezu konstantes a/W -Verhältnis von 0,5 eingehalten. Die Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurven sind in Bild 4-3 dargestellt. Die erreichte Maximalkraft ist für den Normprüfkörper erwartungsgemäß größer. Die Miniaturprüfkörper erreichten hingegen geringere Verschiebungen. Die Werte für die Bruchzähigkeit wurden durch die Gl. (27) ermittelt. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Normprüfkörper konnte bei den bruchmechanischen Untersuchungen an den Miniaturprüfkörpern ein nahezu gleiches Niveau für die Bruchzähigkeit erzielt werden. Die experimentellen Ergebnisse lassen die Folgerung zu, dass an den hier vorgestellten kleinen CT-Prüfkörpern eine Bewertung der Bruchzähigkeit an Epoxidharzen vorgenommen werden kann und diese Resultate mit den Ergebnissen genormter Geometrien verglichen werden können.

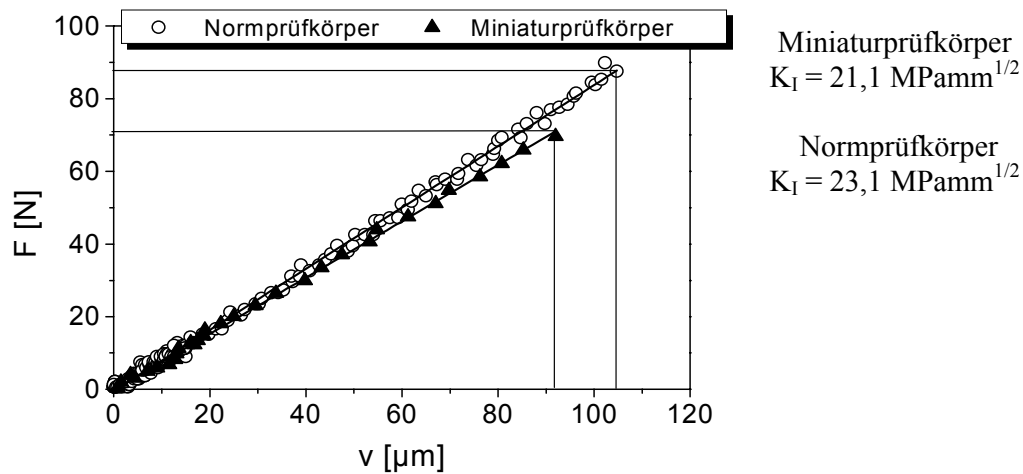


Bild 4-3 Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurven an Norm- und Miniaturprüfkörpern

Im Bild 4-4 ist ein Vergleich der K_Q -Werte von Norm-CT-Prüfkörpern gegenüber Miniatur-CT-Prüfkörpern aus den experimentell ermittelten Zähigkeitswerten und Literaturdaten aufgetragen [84, 87], wobei für die Epoxidharze voraussetzungsgemäß die Geometrieunabhängigkeit von Normprüfkörpern angenommen werden kann. Da die dargestellte Funktionalität einen Anstieg von nahezu 1 für die unterschiedlichen Werkstoffe aufweist, kann geschlussfolgert werden, dass für die folgenden Untersuchungen eine experimentelle Bewertung des Zähigkeitsverhaltens durch die Miniaturprüfkörper grundsätzlich erfolgen kann. Die für die Herstellung von Miniaturprüfkörpern benötigten Materialmengen reduzierten sich damit im Vergleich zu den bisher verwendeten Normprüfkörpern auf ein Viertel.

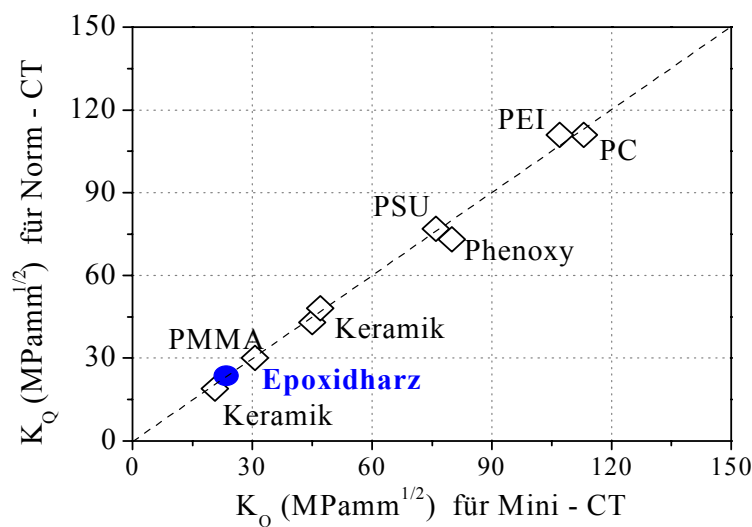


Bild 4-4 Vergleich der K_Q -Werte an Miniatur- und Norm-Prüfkörpern (● eigene Messwerte, ◇ Literaturwerte nach [84, 87])

Zunächst wurde für die weiteren Untersuchungen an diesen Miniaturprüfkörpern der Einfluss der Prüfkörperdicke auf die bruchmechanischen Kennwerte ermittelt, um die Prüfkörpergeometrie hinsichtlich der Dicke zu optimieren.

4.1.2.2 Einfluss der Prüfkörperdicke auf die Ermittlung von Zähigkeitskennwerten

Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit bruchmechanischer Kenngrößen zur Zähigkeitsbewertung realer Strukturen ist die Geometrieunabhängigkeit der an Prüfkörpern ermittelten Kennwerten. Eine Aufgabe der hier verwendeten Bruchkriterien ist es, eine von der Belastung und der Riss- und Bauteilgeometrie abhängige charakteristische Werkstoff-kenngröße einem entsprechenden Werkstoffkennwert gegenüberzustellen, um so Aussagen über kritische Belastungen zu erhalten. In zahlreichen Untersuchungen an Polymerwerkstoffen wurde bei entsprechenden Versuchsbedingungen eine Abhängigkeit der im Kraftmaximum der Kraft-Verschiebungs- bzw. Kraft-Durchbiegungs-Diagramme bestimmten Zähigkeitskennwerte von der Prüfkörperdicke B nachgewiesen [9, 13, 37, 104, 105]. Dabei wurde bei größeren Dicken eine Änderung von einem überwiegend ebenen Spannungszustand (ESZ) zu einem überwiegend ebenen Dehnungszustand (EDZ) mit gleichzeitiger Abnahme der Zähigkeit beobachtet. Die Geometrieabhängigkeit von Zähigkeitskennwerten besteht insbesondere dann, wenn die Prüfkörperdicke die Größenordnung der plastischen Zone aufweist, was durch den sich am Prüfkörperperrand ändernden Spannungszustand verursacht wird. Weiterhin dominiert im ebenen Spannungszustand durch eine fehlende Verfestigung des Werkstoffs ein relativ duktileres Verformungsverhalten. Es wird deshalb ein größerer Energiebetrag verbraucht als im ebenen Dehnungszustand. Die Bruchzähigkeit verringert sich mit zunehmender Prüfkörperdicke und erreicht einen konstanten Wert, wenn im Werkstoff ein EDZ vorliegt. Dabei erhöht sich der Geometrieinfluss mit der Zähigkeit des Werkstoffes. Bleiben die Werte oberhalb einer Mindestprüfkörperdicke B_{\min} zu großen Dicken konstant, so können sie als geometrieunabhängige bruchmechanische Kenngrößen das Werkstoffverhalten widerspiegeln.

Die Ermittlung derartiger Werkstoffkennwerte erfordert Mindestprüfkörperabmessungen, die das Vorhandensein eines überwiegenden Zustandes ebener Dehnung gewährleisten. Die bruchmechanischen Kennwerte erreichen bei vorliegendem ebenen Dehnungszustand (EDZ) einen Grenzwert, der dann nur noch vom Werkstoffgefüge, der Temperatur und der Beanspruchungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Zur Abschätzung der für die Einhaltung des EDZ notwendigen Geometriegrößen werden die Gln. (35-37) genutzt.

Für ungefüllte Epoxidharze wurden an Normprüfkörpern geometrieunabhängige Kennwerte bei einer Prüfkörperdicke von 6 mm ermittelt [7]. Für gefüllte Harzsysteme wurden Mindestprüfkörperdicken von 9 mm angegeben [4]. An Prüfkörpern aus unmodifizierten Epoxidharzen wurde der Einfluss der Prüfkörperdicke auf die bruchmechanischen Kennwerte bei Raumtemperatur untersucht. Die Auswertungen der Kraft-Kraftangriffspunkt-Verschiebungs-Diagramme erfolgte nach den Gln. (27-31). Die untersuchten Epoxidharze zeichneten sich bei Raumtemperatur durch ein nahezu linear-elastisches Werkstoffverhalten aus. Eine Bewertung der Zähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung konnte an den verwendeten Harzsystemen bei Raumtemperatur nicht vorgenommen werden.

In Vorversuchen wurden aus den CT-Prüfkörpern Prüfkörper für die DSC-Analyse entnommen, um den Einfluss der Prüfkörperdicke auf das Glasübergangverhalten zu untersuchen. In Bild 4-5 ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Prüfkörperdicke geringfügig abnimmt. Diese Abnahme kann auf ein von der Probendicke abhängiges Vernetzungsverhalten zurückgeführt werden. Bei den dünnen

Prüfkörpern (1-2 mm) wurde eine höhere Vernetzungsdichte erzielt, was sich auch durch eine höhere Festigkeit nachweisen läßt [106].

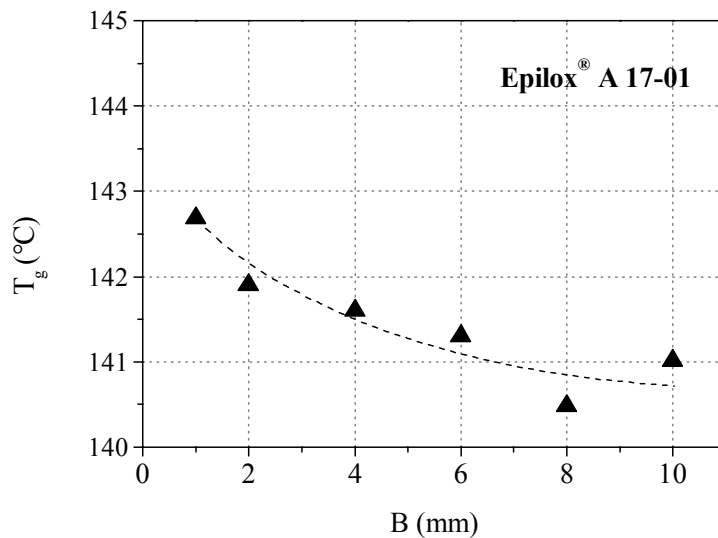


Bild 4-5 Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke (DSC-Messungen)

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde zur Bewertung der Dickenabhängigkeit die Bruchzähigkeit K_I als Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rissausbreitung herangezogen. Die Werte für das Risszähigkeitsverhalten sind in Bild 4-6 als Funktion der Prüfkörperdicke aufgetragen. Die ermittelten Ergebnisse korrelieren mit den Angaben zur Prüfkörperdicke und Festigkeit von Odom und Adams [106]. Danach steigt mit abnehmender Prüfkörperdicke die Festigkeit, da sich an den dünnen Prüfkörpern während der Härtung nur geringe Strukturfehler bilden können und sich dadurch ein nahezu vollständiges Netzwerk ausbilden kann.

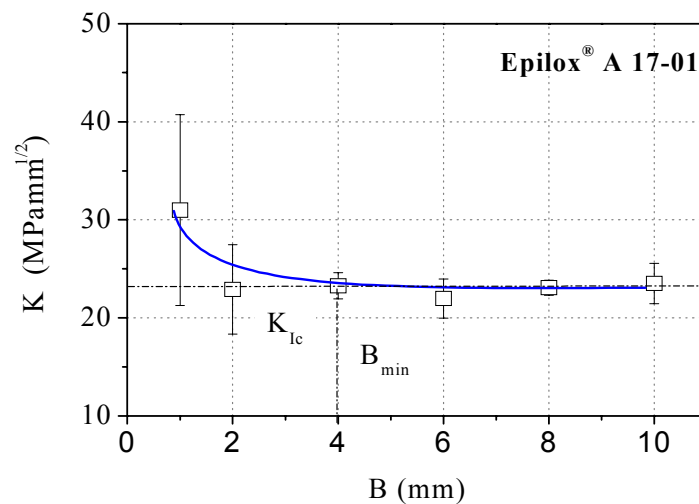


Bild 4-6 Spannungsintensitätsfaktor K in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke B

Die Dickenabhängigkeit der K_c -Werte zeigten einen von der Prüfkörperdicke unabhängigen Wert oberhalb von 2 mm (Bild 4-6). Allerdings streuen die ermittelten Werte bei den geringen Prüfkörperdicken sehr stark, so dass als kritischer Kennwert $K_{Ic} = 23 \text{ MPamm}^{1/2}$ bei einer Mindestprüfkörperdicke von 4 mm angenommen wurden.

Die bruchmechanischen Kenngrößen J und Rissöffnungsverschiebung δ weisen ebenfalls oberhalb von 4 mm von der Prüfkörperdicke unabhängige Werte (Bild 4-7) auf. Ab einer Prüfkörperdicke von 4 mm wurden für Epoxidharze geometrieunabhängige bruchmechanische Kennwerte erhalten.

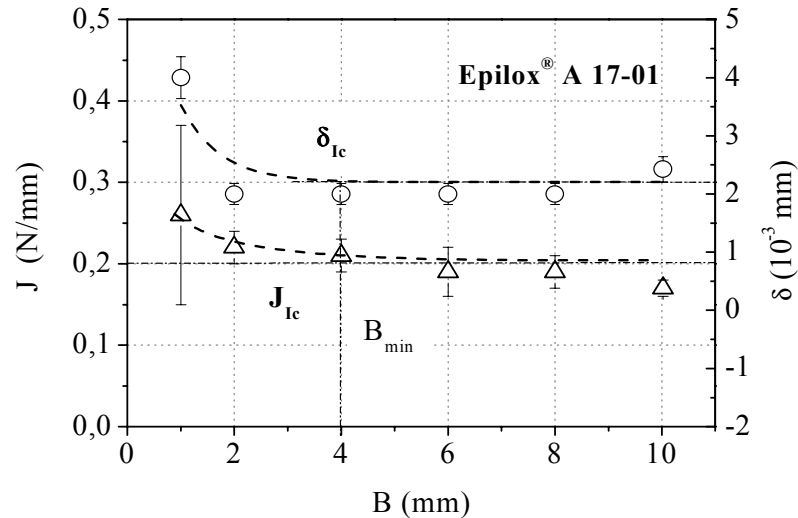


Bild 4-7 J-Integral-Wert und Rissöffnungsverschiebung δ in Abhängigkeit von der Prüfkörperdicke

4.1.2.3 Diskussion zum Einfluss der Prüfkörperdicke auf die bruchmechanischen Kennwerte

Aufgrund der Miniaturisierung von Bauteilen und der Notwendigkeit der Aufklärung mikromechanischer Deformationsprozesse gewinnen bruchmechanische Untersuchungen an Miniaturprüfkörpern eine zunehmende Bedeutung. Zur Bewertung des Zähigkeitsverhaltens an Kunststoffen wurden miniaturisierte CT-Prüfkörper verwendet. Bisher wurde der Einfluss der Prüfkörperdicke auf die Gültigkeit der K_Q -Werte mittels miniaturisierter Prüfkörper für Kunststoffe kaum untersucht. Deshalb ist es erforderlich, auch für diese Prüfkörperabmaße von der Prüfkörpergeometrie unabhängige bruchmechanische Werkstoffkennwerte zu ermitteln, so dass dadurch eine werkstoffgerechte Bewertung des zu erwartenden Bruch- und Deformationsverhaltens vorgenommen werden kann als Voraussetzung für eine optimale Werkstoffcharakterisierung und -entwicklung und die Gewährleistung der Übertragbarkeit von an Prüfkörpern ermittelten Kennwerten auf Bauteile. Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Geometrieunabhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte ist eine Analyse der Beanspruchungskriterien und deren Festlegung zur Formulierung der geometrischen Anforderungen an den jeweiligen Prüfkörper. Der Geometrieinfluss auf die bruchmechanischen Kennwerte lässt sich experimentell durch die Variation der Prüfkörperform und Prüfkörpergeometrie, insbesondere der Prüfkörperdicke B und der Ausgangsrisslänge a , charakterisieren. Der Übergang von den geometrieabhängigen K_Q -, J_Q - und δ_Q -Werten zu geometrieunabhängigen Kennwerten erfolgt für dieses Material unabhängig von dem Bruchmechanikkonzept. Mit diesem Übergang

geht ein Wechsel von einem dominierend ebenen Spannungszustand (ESZ) zu einem überwiegend ebenen Dehnungszustand (EDZ) einher. Die Abmaße für die entsprechenden Prüfkörpergeometrien, ab denen die bruchmechanischen Kennwerte konstant bleiben, werden als minimale Prüfkörperdicke, Kerbtiefe bzw. Ligamentbreite bezeichnet.

Die experimentelle Bestimmung der Mindestprüfkörperdicke B_{\min} ist aufgrund der erforderlichen hohen Prüfkörperanzahl sehr aufwendig. Daraus folgt die Notwendigkeit zur Festlegung allgemein gültiger Geometriekriterien, die entsprechend den unterschiedlichen Konzepten und ohne Kenntnis der konkreten Dickenabhängigkeit bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen abgeleitet werden können. Zur Beurteilung der Geometrieabhängigkeiten bruchmechanischer Kennwerte wurden empirisch ermittelte Geometriekriterien mit den Faktoren β , ε und ξ eingeführt. Diese ermöglichen eine Abschätzung der minimalen Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie, ohne eine umfangreiche experimentelle Ermittlung des Geometrieinflusses auf die bruchmechanischen Kennwerte vornehmen zu müssen. Durch die Gln. (35 - 37) wird eine Bestimmung von B_{\min} ermöglicht :

$$B_{\min} = \beta \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (35)$$

$$B_{\min} = \varepsilon \left(\frac{J_{Ic}}{\sigma_Y} \right) \quad (36)$$

$$B_{\min} = \xi \delta_{Ic} \quad (37)$$

Die Geometriefaktoren sind im Allgemeinen vom Werkstoff und von den Beanspruchungsbedingungen (Temperatur, Belastungsart) abhängig und werden oft als konstant angenommen. Für metallische Werkstoffe wurden diese Geometriefaktoren mit $\varepsilon = 25$, $\xi = 50$ und $\beta = 2,5$ festgesetzt, die auch häufig für Kunststoffe verwendet werden [12, 15]. Wie Angaben aus der Literatur [105, 107, 108] jedoch zeigen, sind diese Faktoren werkstoffabhängig und können nicht als allgemeingültig betrachtet werden. Die experimentell bestimmten Dickenabhängigkeiten können dafür genutzt werden, die Geometriekonstante zu berechnen. Für Epoxidharze können für β Werte zwischen 15 und 26,2 sowie für ε Werte zwischen 780 und 1200 angegeben werden [7,107].

Die Verwendung konstanter Werte für die Geometriefaktoren erweist sich als wenig praktikabel und würde zu einer Unter- bzw. Überschätzung der Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie führen, was zu erheblichen Konsequenzen für die Übertragbarkeit der an den Prüfkörpern ermittelten bruchmechanischen Kennwerte führt. Auf der Basis zahlreicher Messdaten wurden für die Geometriefaktoren ε , ξ , und β Abhängigkeiten von der jeweiligen Beanspruchungsgröße mit einem hohen Verallgemeinerungsgrad ermittelt. In den doppellogarithmischen Darstellungen (Bilder 4-8, 4-9, A2) [105, 108-110] der Geometriefaktoren in Abhängigkeit von den bruchmechanischen Kennwerten ergeben sich Geraden, die eine Beschreibung durch einen allgemeinen funktionellen Zusammenhang nach Gln. (38 - 40) ermöglichen.

$$\beta = K_0 K_{Ic}^{-n_k} \quad (38)$$

$$\varepsilon = J_0 J_{Ic}^{-n_j} \quad (39)$$

$$\xi = \delta_0 \delta_{Ic}^{-n_\delta} \quad (40)$$

Durch das Anpassen der Parameter ergeben sich empirische Zusammenhänge, die eine wesentliche Grundlage für die Abschätzung der minimalen Prüfkörperabmessungen bilden. K_0 , J_0 , δ_0 und n_k , n_j , n_δ sind werkstoffunabhängige Parameter. Durch Zusammenfas-

sen der Gln. (35-37) und Gln. (38-40) ergeben sich damit Abschätzungen der minimalen Prüfkörperdicke B_{min} (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1 Abschätzung der minimalen Prüfkörperdicke

Bruchmechanische Kenngröße	Bestimmung von B_{min}		K_0, J_0, δ_0	n_k, n_J, n_δ
Bruchzähigkeit K_{Ic}	$B_{min} = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \left(\frac{K_0}{K_{Ic}^{n_k}} \right)$	(41)	3466 MPamm ^{1/2}	1,73
J-Integral-Wert J_{Ic}	$B_{min} = \frac{J_{Ic}}{\sigma_Y} \left(\frac{J_0}{J_{Ic}^{n_J}} \right)$	(42)	224 N/mm	0,94
Rissöffnungsverschiebung δ_{Ic}	$B_{min} = \delta_{Ic} \left(\frac{\delta_0}{\delta_{Ic}^{n_\delta}} \right)$	(43)	3,6 mm	0,83

Die experimentell erhaltenen Werte können dann als geometrieunabhängige bruchmechanische Kennwerte angesehen werden, wenn die verwendete Prüfkörperdicke größer als die berechnete Mindestprüfkörperdicke B_{min} ist.

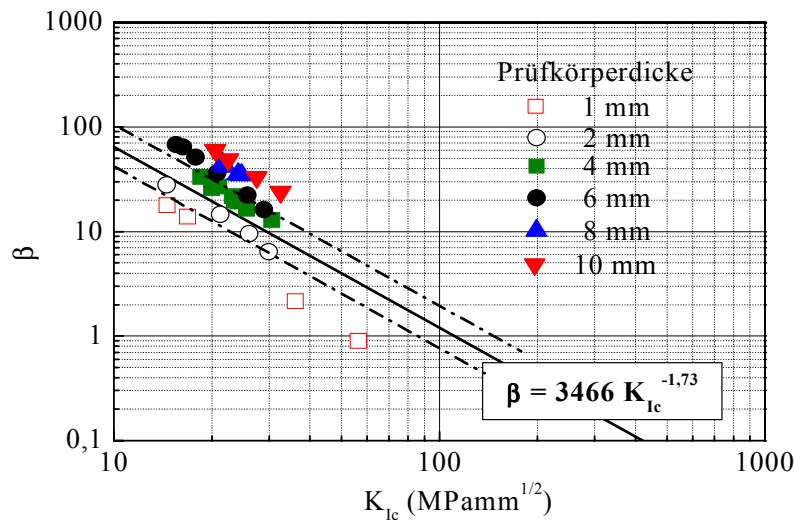


Bild 4-8 Einordnung der an Miniaturprüfkörpern ermittelten Geometriefaktoren β in die allgemeine Abhängigkeit $\beta = f(K_{Ic})$

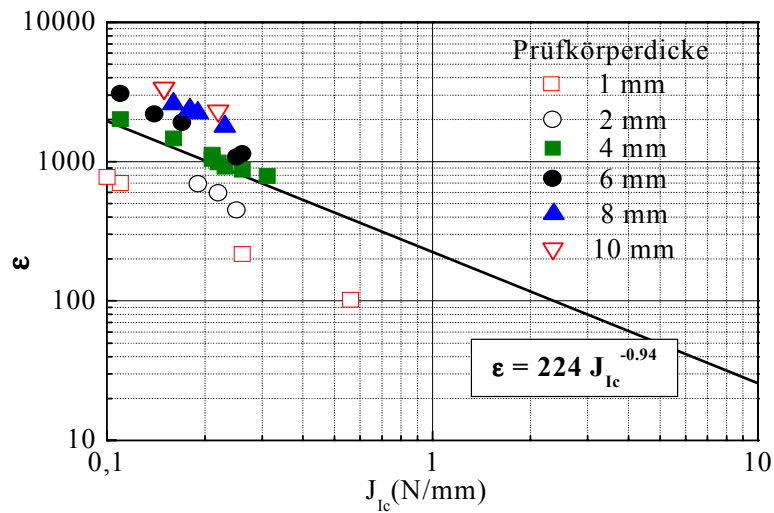


Bild 4-9 Einordnung der an Miniaturprüfkörpern ermittelten Geometriefaktoren ϵ in die allgemeine Abhängigkeit $\epsilon = f(J_{Ic})$

Mit den in den Gleichungen 41-43 dargestellten Zusammenhängen wird eine prinzipielle Möglichkeit gegeben, innerhalb des gesamten Zähigkeitsbereiches vom linear-elastischen Verhalten mit instabiler Rissausbreitung bis zum elastisch-plastischen Verhalten mit stabiler Rissausbreitung eine werkstoffspezifische Abschätzung der Anforderungen an die Prüfkörpergeometrie vorzunehmen. Unter Einbeziehung der Streubereiche können durch diese empirischen Zusammenhänge die Grenzen der Prüfkörperminiaturisierung bestimmt werden. Es gilt, dass für Wertepaare unterhalb des Streubereiches die Geometrieunabhängigkeit nicht mehr als gesichert angenommen werden kann, was für diese Epoxidharze unter Anwendung der miniaturisierten Prüfkörper mit einer Prüfkörperdicke von 1 mm bzw. 2 mm zutrifft. Die Wertepaare, die im Streubereich von $\beta(K)$ bzw. oberhalb anzutreffen sind, können als geometrieunabhängig betrachtet werden. Die Ergebnisse der Miniaturprüfkörper können für Epoxidharze ab einer Prüfkörperdicke von 4 mm für eine konservative Abschätzung des spannungsdeterminierten Zähigkeitsniveaus herangezogen werden. Diese Aussage kann auch auf die energie- bzw. verformungs-determinierten Kennwerte übertragen werden. Für die unmodifizierten Epoxidharze wurden an den miniaturisierten Prüfkörpern für Raumtemperatur folgende Geometriefaktoren ermittelt, die für Epoxidharze in dem o.a. Bereich liegen, aber deutlich von den Geometriefaktoren für die metallischen Werkstoffe abweichen (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2 Geometriefaktoren für das Epoxidharz Epilox[®] A 17-01

Material	β	ϵ	ξ
Epilox [®] A 17-01 (unmodifiziert)	18,9	950	200

Aus den Abschätzungen der Geometrie konstanten β , ϵ und ξ und den experimentell ermittelten bruchmechanischen Kennwerten werden für die weiteren Untersuchungen Prüfkörper mit einer Dicke von 4 mm verwendet. Diese Kennwerte können damit den Einfluss der Werkstoffstruktur, der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Umgebungstemperatur auf die Zähigkeit an miniaturisierten CT-Prüfkörpern wiedergeben. Aus den Darstellungen kann weiterhin abgeleitet werden, dass der Einfluss der Prüfkörpergeo-

metrie auf die bruchmechanischen Kennwerte für Kunststoffe (Epoxidharz) wesentlich dominanter als im Vergleich zu metallischen Werkstoffen ist. Die Geometriefaktoren ϵ , β und ξ weisen aufgrund der Temperatur- und Zeitabhängigkeit jedoch eine große werkstoffspezifische Variationsbreite auf. Daraus ergeben sich für die Festlegung von Einsatzgrenzen Konsequenzen, da sich bei unterschiedlichen Beanspruchungsbedingungen veränderte geometrische Anforderungen an die Prüfkörper ergeben [105]. Dennoch ist der funktionelle Zusammenhang von $\beta = f(K)$, $\epsilon = f(J)$ und $\xi = f(\delta)$ auch für eine quantitative Bewertung der erforderlichen Mindestprüfkörperabmessungen von Miniaturprüfkörpern an Epoxidharzen geeignet. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse an den hier vorgestellten kleinen CT-Prüfkörpern kann eine Bewertung des bruchmechanischen Werkstoffverhaltens für Epoxidharze vorgenommen werden.

4.1.3 Abhängigkeit bruchmechanischer Kennwerte von den Prüfbedingungen

4.1.3.1 Einfluss der Prüfgeschwindigkeit

In der Literatur werden Einflüsse der Prüfgeschwindigkeit auf das Zähigkeitsverhalten von Epoxidharzwerkstoffen diskutiert. So wird mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit sowohl eine Abnahme der Zähigkeitskennwerte als auch eine Zunahme beobachtet [2, 7, 30]. Es wurden für eine Prüfkörperdicke von 4 mm die Bruchzähigkeiten bei unterschiedlichen Traversengeschwindigkeiten ermittelt. Die untersuchten Epoxide zeigen bei allen Prüfgeschwindigkeiten ein nahezu elastisches Materialverhalten (Bild 4-10).

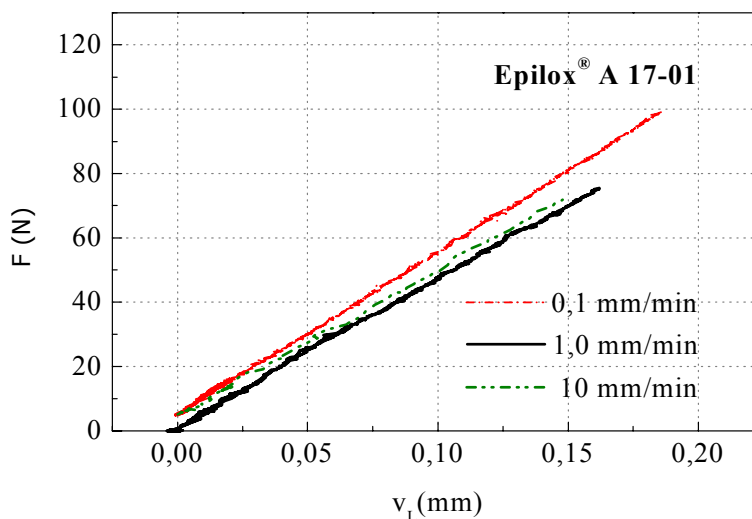


Bild 4-10 Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungs-Diagramm in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass bei allen Prüfgeschwindigkeiten die für die Epoxidharze charakteristischen Bruchflächen mit ausgeprägten longitudinalen Linien und glatten Bruchoberflächen beobachtet wurden [111] (Bild 4-11). Bei 0,1 mm/min verändern sich die Linien zu ausgeprägten flussartigen Strukturen, die einer Bildung von Matrixscherbändern zugeordnet werden können. Mit erhöhter Prüfgeschwindigkeit nehmen diese Linien wieder ab. Bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min sind nur noch wenige solcher Linien (Scherbänder) zu beobachten. Die Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungs-Diagramme zeigen, dass mit 0,1 mm/min die größte Kraft bei maximaler Verformung

erzielt wurde. Zwischen 1 mm/min und 10 mm/min konnten auf den Bruchflächen nur geringe Unterschiede im Verformungsverhalten beobachtet werden. Das für diese Epoxidharze registrierte spröde und instabile Rissausbreitungsverhalten wird in der Literatur ebenfalls für hohe Belastungsgeschwindigkeiten oder für tiefe Prüftemperaturen beobachtet [112, 113].

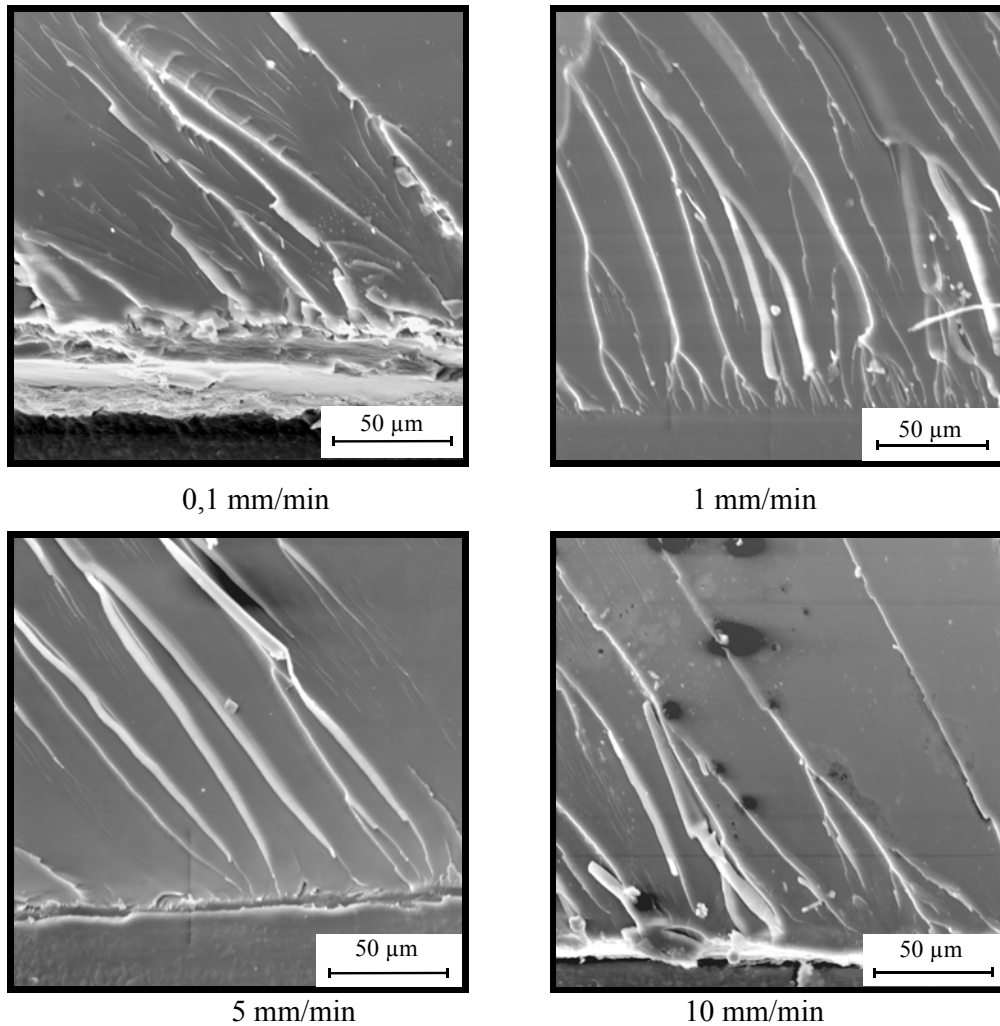


Bild 4-11 REM-Aufnahmen von Bruchflächen in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit von Epilox® A 17-01

Ausgeprägte Zonen, die dem Rissabstumpfungsprozess zugeordnet werden können, wurden für diese Epoxidharze nicht beobachtet. Das unterschiedliche Rissausbreitungsverhalten kann als Ergebnis kleiner Zonen plastischen Scherfließens vor der Risspitze gewertet werden. Mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit wurde bei allen Epoxiden unabhängig von der Prüfkörpergröße eine Abnahme der Zähigkeit gemessen (Bild 4-12, Bild 4-13). Dieses Verhalten kann mit dem Deformationsvermögen des Harzes durch die Bildung von geschwindigkeitsabhängigen Regionen plastischen Scherfließens begründet werden. Durch äußere Belastungen treten im Prüfkörper lokale Spannungsspitzen auf, die in der Harzmatrix u.a. durch sogenannte Schlupf- und Gleitprozesse sowie Konformationsänderungen bei langsamen Prüfgeschwindigkeiten wieder abgebaut werden können. Mit erhöhter Belastungsgeschwindigkeit können diese Prozesse im Epoxidharz nicht

mehr in vollem Umfang ablaufen, d.h. die Spannungsspitzen relaxieren nur noch wenig und die Zähigkeit nimmt im Harzsystem ab [2, 30].

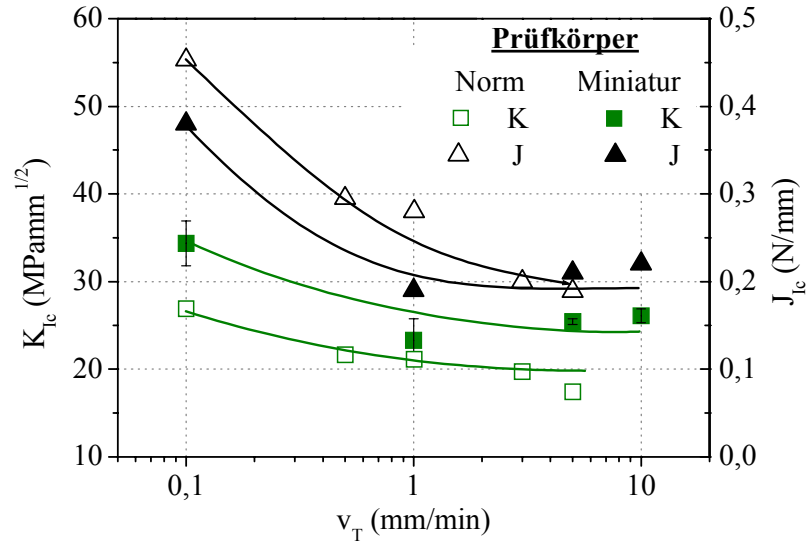


Bild 4-12 Abhängigkeit der bruchmechanischen Kennwerte K_{Ic} und J_{Ic} von der Prüfgeschwindigkeit für Epilox[®] A 17-01

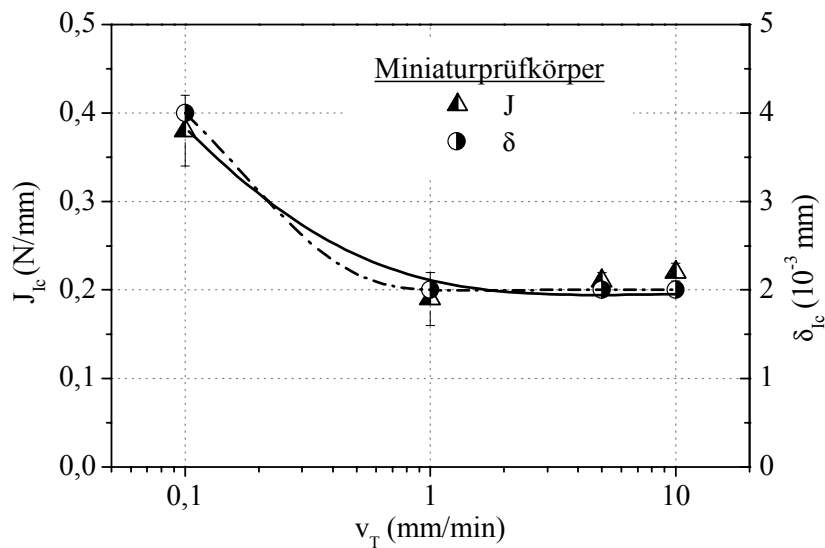


Bild 4-13 Abhängigkeit der bruchmechanischen Kennwerte J_{Ic} und δ_{Ic} von der Prüfgeschwindigkeit für Epilox[®] A 17-01

4.1.3.2 Einfluss der Prüftemperatur

Aus anwendungstechnischer Sicht ist die Festlegung der Temperatureinsatzgrenzen von Epoxidharzwerkstoffen besonders bedeutungsvoll. Dies erfordert eine Beschreibung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ergebnisse aus

dem Zugversuch zeigen, dass die unmodifizierten Epoxidharze bei Raumtemperatur ein nahezu linear-elastisches Werkstoffverhalten aufweisen und bis zum Glasübergangsbereich keine ausgeprägten Streckspannungen zu verzeichnen sind (Bild A3).

Mit zunehmender Prüftemperatur sinkt unter quasistatischer Beanspruchung der E-Modul und die Zugfestigkeit, hingegen nimmt die Bruchdehnung deutlich zu. Das Epoxidharz zeichnet sich im Glasübergangsbereich durch ein überwiegend plastisches Deformationsverhalten aus. Es wurden hierbei deutlich geringere Werte für den E-Modul ermittelt als bei Raumtemperatur (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3 Ermittelte Kennwerte aus dem Zugversuch

Prüftemperatur	23 °C	70 °C	120 °C	140 °C
E_t (MPa)	2600	2100	1200	250
σ_M (MPa)	50,0	49,0	28,5	5,0
ε_B (%)	2,2	2,2	3,3	30,2

Bruchmechanische Kennwerte reagieren sehr sensibel auf strukturelle Veränderungen, die durch einen Temperatureinfluss hervorgerufen werden. Bis 100 °C ändert sich das Zähigkeitsverhalten der Epoxidharze nur wenig (Bild A4). Mit weiter zunehmender Prüftemperatur kommt es zu einem Anstieg der Bruchzähigkeit. Oberhalb von 120 °C treten im Risspitzenbereich erhebliche plastische Verformungen auf. Die REM-Aufnahmen zeigen Bereiche (Bild 4-19, 4-20), die einer nahezu stabilen Rissausbreitung zugeordnet werden können. Es kommt zu einer deutlichen Ausbildung plastisch deformierter Bereiche, die nicht mehr als klein gegenüber der Risslänge angesehen werden können. Der Gültigkeitsbereich des LEBM-Konzeptes wäre damit überschritten. Das Zähigkeitsverhalten wird in diesem Temperaturbereich durch den Spannungsintensitätsfaktor unterschätzt. Um jedoch eine Vergleichbarkeit des Zähigkeitsverhaltens durch diese Kenngröße bis T_g noch zu gewährleisten, wurde für 140 °C unter Berücksichtigung der effektiven Risslänge a_{eff} das Äquivalentenergiekonzept nach Witt und Mayer [114] angewendet. Es beruht auf der Annahme, dass die Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungskurve geometrisch ähnlicher, aber unterschiedlich dicker Prüfkörper durch eine spezielle Masterkurve beschrieben werden kann. Die Fläche unter dieser Kurve hat die Dimension einer auf das Volumen bezogenen Energie. Über den Vergleich dieser Energien ist es möglich, aus dem Bruchverhalten kleiner Prüfkörper mit elastisch-plastischem Werkstoffverhalten auf das Bruchverhalten großer Probekörper mit elastischem Werkstoffverhalten zu schließen [12]. Für die experimentelle Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{Ic}^E wird die pseudoelastische Kraft F_Q^* nach Gleichung (44) bestimmt (Bild 4-12).

$$F_Q^* = \sqrt{2A_G \tan \alpha} \quad (44)$$

mit $\tan \alpha$ = Anstieg der Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungskurve im Ursprung

Für die untersuchten Epoxidharze erfolgte bei einer Prüftemperatur von 140 °C die Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{Ic}^E , unter Berücksichtigung der effektiven Risslänge, durch das Äquivalentenergiekonzept. Die dafür notwendige pseudoelastische Kraft wurde aus der Verformungsenergie bis zum Kraftmaximum ermittelt. Das Äquivalentenergiekonzept ist für diese Epoxidharzwerkstoffe unter der Annahme von $A_1 = A_2$ geeignet, das von der Temperatur abhängige Bruchverhalten zu beurteilen.

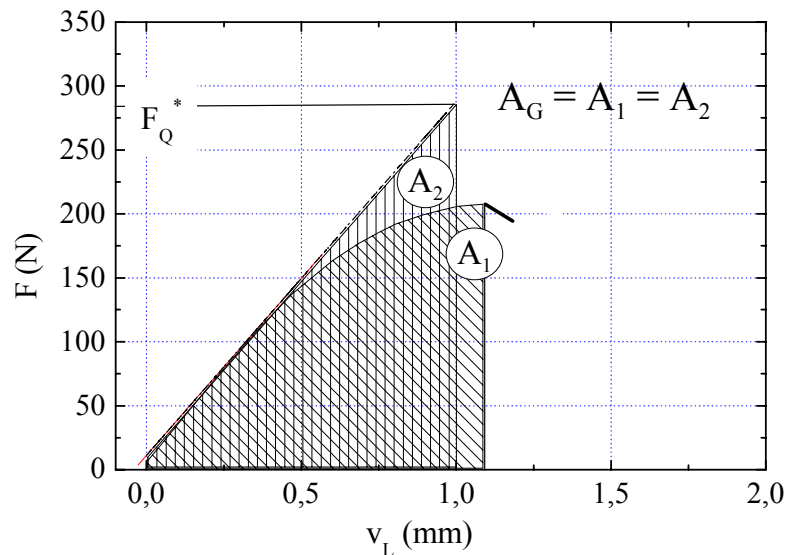


Bild 4-14 Auswertung der Kraftangriffspunktverschiebungs-Kurve zur Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{Ic}^E

Oberhalb T_g ist bei den Epoxidharzen ein Wechsel im Rissausbreitungsverhalten von instabil zu stabil zu beobachten, womit eine einheitliche bruchmechanische Zähigkeitsbewertung durch die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Prüftemperatur nicht mehr gegeben ist. Der Zähigkeitsanstieg durch die erhöhte Temperatur ist zum einen auf eine zunehmende Beweglichkeit der Netzwerkketten [10] und zum anderen auf die Reduzierung der Fließspannung und damit die Ausbildung größerer plastischer Bereiche vor der Risspitze, die mit einer möglichen Rissabstumpfung verbunden sind, zurückzuführen [2]. Scherzer [30] beschreibt das Deformationsverhalten im Glasübergangsbereich durch geringe intermolekulare Kräfte, wobei die Wechselwirkungen der einzelnen Netzketten untereinander nur noch relativ gering sind, aber noch so groß, dass die Festigkeit nicht ausschließlich durch die Netzknoten aufgebracht werden muss. Es werden in diesem Bereich erhebliche Dehnungen bei relativ geringen Kräften erzielt. Durch die thermische Induzierung kommt es vor der Risspitze zu einem ausgeprägten Rissabstumpfungsverhalten. Die bruchmechanischen Kenngrößen erreichen hierbei ihre höchsten Werte (Bilder 4-15 und 4-16). Oberhalb der Glasübergangstemperatur nehmen die intermolekularen Kräfte weiter ab. Mit zunehmender Prüftemperatur nehmen auch die Zugfestigkeit und die Fließspannung ab, und die bruchmechanischen Kennwerte fallen auf ein geringes Niveau.

Die Bruchzähigkeit und der Speichermodul sind als Funktion der Temperatur in Bild 4-17 dargestellt. Die Bruchzähigkeit erreicht hier ihren höchsten Wert bei ca. 140 °C. Der Speichermodul nimmt mit ansteigender Temperatur leicht ab und fällt dann oberhalb von 140 °C um 2 Dekaden ab. Dieser Temperaturbereich, in dem das Maximum der Bruchzähigkeit und der Steilabfall des Speichermoduls auftreten, kann als Glasübergangsbereich für die Epoxidharze betrachtet werden. Bei der Auswertung und den Angaben von Glasübergangstemperaturen herrscht in der Literatur aufgrund unterschiedlicher Normenvorschläge und Geräteangaben eine Unsicherheit [115-117]. Häufig wird die Temperatur des Maximums des Verlustfaktors als Glasübergangstemperatur herangezogen, da diese sich relativ leicht ermitteln lässt. Dieser Wert liegt bei den untersuchten Harzen um ca.

10 K höher und kann von daher zu einer Überbewertung der Einsatzgrenze des jeweiligen Harzes führen. Die Mikro-Brownsche Bewegung der Polymerketten beginnt nahe der Temperatur, bei der der Speichermodul abfällt [24]. Vor der Risspitze kommt es zur Ausbildung plastisch deformierter Bereiche, die einen Anstieg der Bruchzähigkeit bewirken. Oberhalb der Glasübergangstemperatur entstehen vor der Risspitze ausgeprägte fingerartige Strukturen, die mit einer Abnahme des E-Moduls und der Fließspannung verbunden sind und dadurch ein duktileres Werkstoffverhalten bewirken. Es werden nur kleine Werte für die Zähigkeit ermittelt.

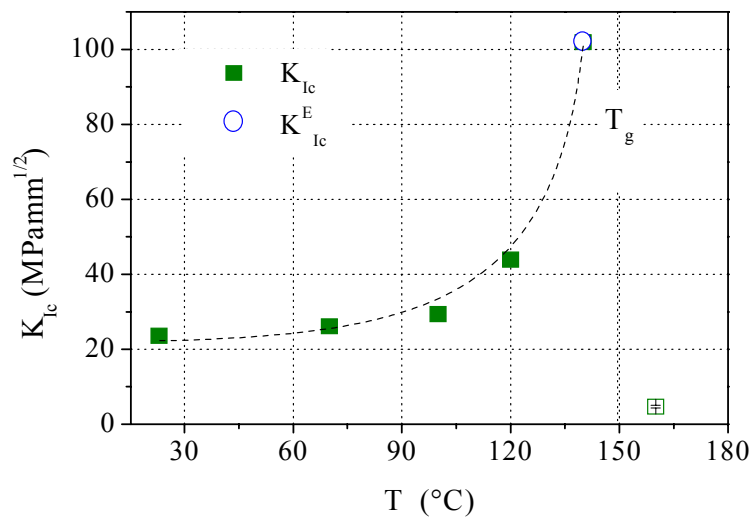


Bild 4-15 Temperaturabhängigkeit der bruchmechanischen Kennwerte K_{Ic} bzw. K_{Ic}^E

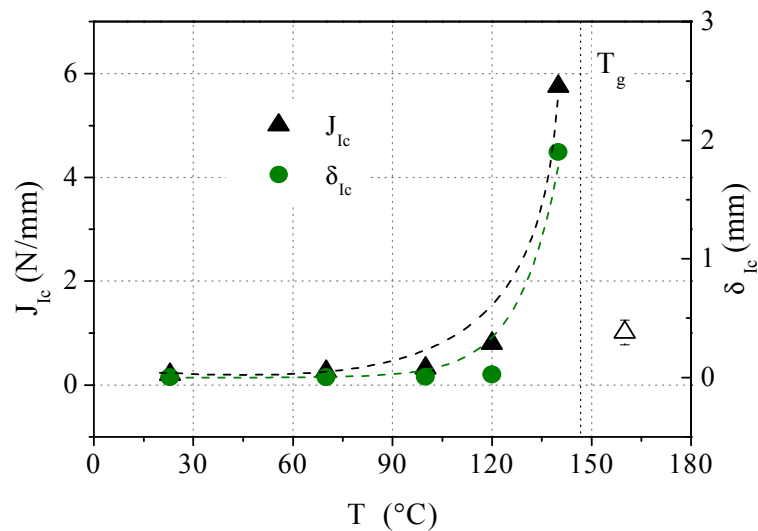


Bild 4-16 Temperaturabhängigkeit der bruchmechanischen Kennwerte J_{Ic} und δ_{Ic}

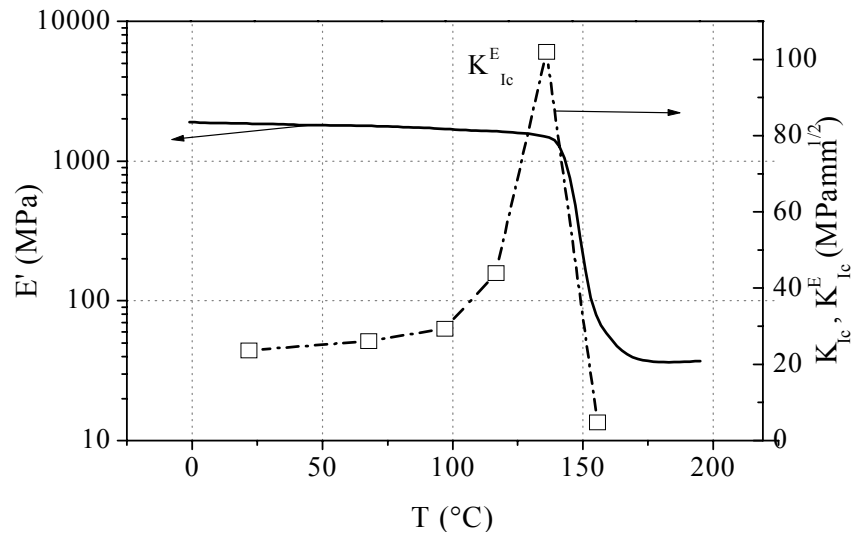


Bild 4-17 Vergleichende Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E' und der Bruchzähigkeiten K_{Ic} bzw. K_{Ic}^E

Aus der Literatur [2, 30, 112, 113] ist bekannt, dass aufgrund von Spannungskonzentrationen vor der Risspitze auch bei relativ spröden Epoxidharzwerkstoffen energieverzehrende Mechanismen während des Risswachstums auftreten und sich vor der Risspitze irreversible Verformungen in Form von plastischen Zonen bilden können. Die plastische Zone umfasst die gesamte Region, in der das Stoffverhalten vom linear-elastischen Verhalten abweicht. Für die Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik wird vorausgesetzt, dass diese plastische Zone im Vergleich zum K-bestimmten Gebiet klein ist ($r_p, r_{pl} \ll R$) (Bild 4-22). Dieses kann bei Epoxidharzen nur bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangsbereiches beobachtet werden. Um Korrelationen zwischen bruchmechanischen Kenngrößen und der Bruchflächenmikrostruktur aufzeigen zu können, wurden an ausgewählten Prüfkörpern licht- bzw. rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse der mikroskopischen Analyse zeigen, dass auf den Bruchflächen deutliche Unterschiede in der Abhängigkeit von der Prüftemperatur zu verzeichnen sind. Bei einer Prüftemperatur von 23 °C ist in der Übersichtsaufnahme zu erkennen, dass sich nach dem Kerbgrund relativ glatte konturlose Bereiche gebildet haben (Bild 4-18). Es sind keine ausgeprägten Schädigungsfelder zu sehen. Im Detailbild sind jedoch in diesen Bereichen kleine lokale flussbettartige Strukturen zu beobachten, die der Bildung von Scherbändern zugeordnet werden können.

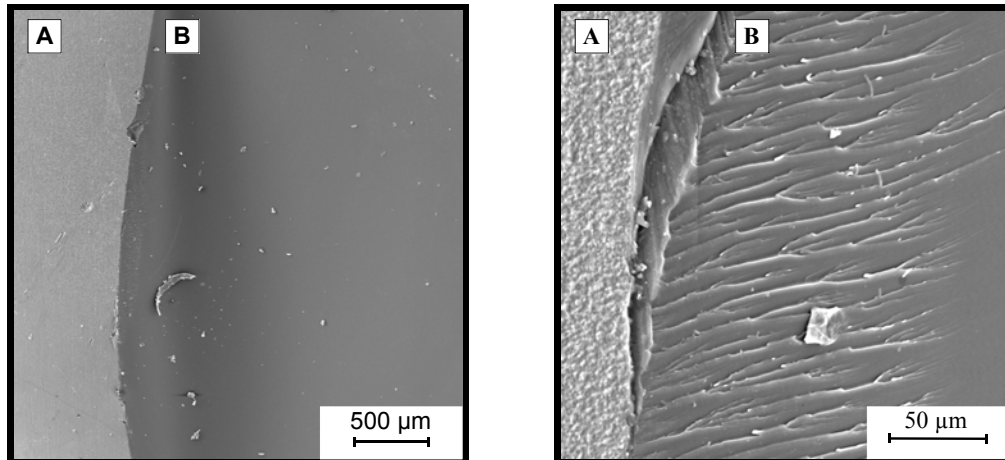


Bild 4-18 REM-Aufnahmen von Bruchflächen für Epilox[®] A 17-01 bei $T = 23 \text{ °C}$ (A: Klingengerb, B: Bruchfläche)

Mit zunehmender Prüftemperatur bilden sich die Scherbänder stärker aus. Sie können den plastischen Zonen zugeordnet werden. Die Bereiche erreichen eine Größe von ca. 150 µm . Mit weiter ansteigender Temperatur kommt es zunächst zu einer relativ geringen Zunahme dieses Bereiches. In der Nähe des Glasüberganges ($T > 120 \text{ °C}$) (Bild 4-19) nimmt auf der Bruchfläche die Bildung ausgeprägter Strukturen zu, die bei der Glasübergangstemperatur (140 °C) ihre maximale Größe erreichen. Oberhalb der Glasübergangstemperatur bilden sich infolge der Belastungen ausgeprägte schollenartige Strukturen aus (Bild 4-20).

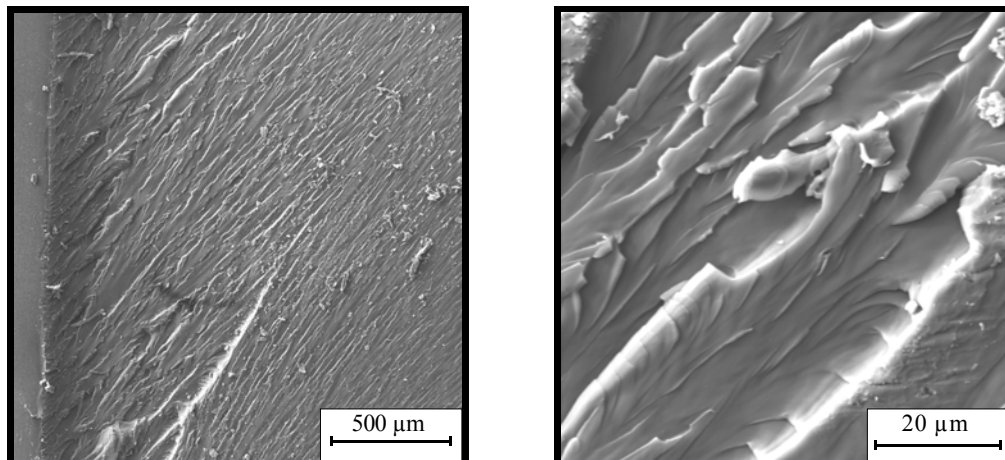


Bild 4-19 REM-Aufnahmen von Bruchflächen für Epilox[®] A 17-01 bei $T = 120 \text{ °C}$

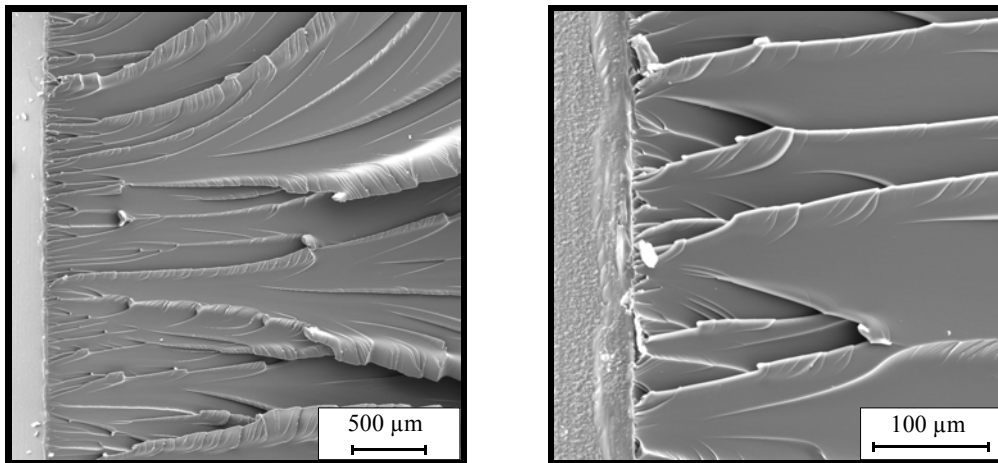


Bild 4-20 REM-Aufnahmen von Bruchflächen für Epilox[®] A 17-01 bei $T = 160\text{ °C}$

Innerhalb des Epoxidharzes führen lokale Schädigungen (Defekte) zu einem inhomogenen Werkstoffverhalten, das das Rissentstehungsverhalten wesentlich beeinflussen kann. Bei vernetzten Polymeren sind im allgemeinen die Molekülketten hauptsächlich durch Hauptvalenzbindungen verknüpft (Bild 4-21). Das spröde Werkstoffverhalten erklärt sich bei einer Verformung durch den Bruch zahlreicher Molekülketten in der relativ festen Struktur. Eine ideal fest verbundene Molekülstruktur entsteht nur, wenn auch die dafür notwendigen Herstellungsbedingungen ideal sind, d.h. ein abgestimmtes Verhältnis der eingesetzten Monomere und optimale Aushärtebedingungen vorliegen. Das ist jedoch in der Praxis oft nur schwer zu realisieren.

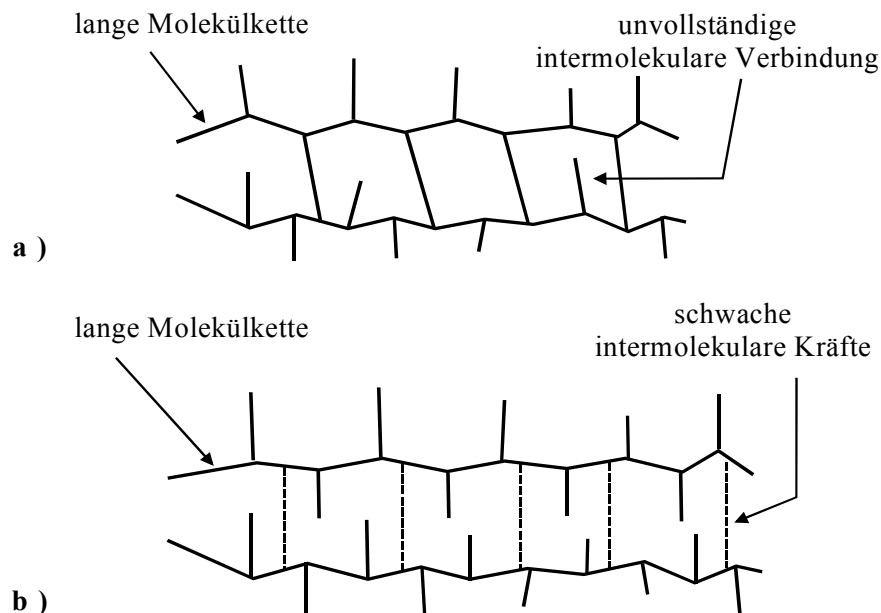


Bild 4-21 Schematische Darstellung der Molekülgestalt für
a) duroplastische und b) thermoplastische Polymerwerkstoffe

Das Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik geht davon aus, dass der Zustand in der Prozesszone bzw. vor der Risspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor ausreichend charakterisiert werden kann [16]. Die Prozesszone wird als das Gebiet bezeichnet, in dem ein subkritisches (stabiles) Risswachstum vorhanden ist [43]. Die Größe dieser

Region geht vom Anfangsriß bis zum Startpunkt der instabilen Rissausbreitung. Mit Hilfe des Dugdale-Modells ist eine quantitative Abschätzung der Größe der plastischen Deformationszone vor der Rissspitze möglich [14-16].

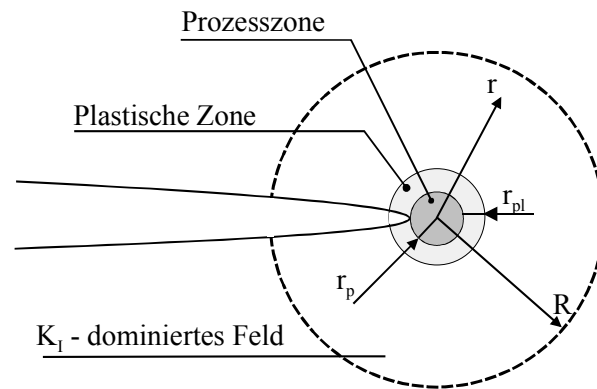


Bild 4-22 Anwendung des K-Konzeptes

In der Literatur [118-120] werden für Epoxidharze plastische Zonen bei *Raumtemperatur* zwischen 10 und 20 μm , bei sehr spröden Harzen zwischen 1 und 2 μm angegeben. Dieser Bereich wird der Stretchzone zugeordnet. Mit ansteigender Temperatur wird je nach Harzsystem eine Zunahme der plastischen Zone bis zu 1 mm beobachtet. Das Ausbilden der plastischen Zone wird in [118] mit dem Stick-Slip-Verhalten in Verbindung gebracht. Während der Belastung ist die Fixierung des Risses mit einer Vergrößerung der plastischen Zone vor der Rissspitze verbunden. Mit Erreichen einer kritischen Größe kommt es im plastifizierten oder erweichten Gebiet zum Rissfortschritt, bis der Riss wieder arretiert wird. Der Rissabstumpfungprozess steht im direkten Zusammenhang mit dem plastischen Scherfließen vor der Rissspitze [120]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Harzen konnte unter den jeweils gewählten experimentellen Bedingungen das zitierte Stick-Slip-Verhalten nicht nachgewiesen werden. Sichtbare Zonen, die einem Rissabstumpungsverhalten zugeordnet werden können, sind auf den Bruchflächen nicht zu erkennen. Für das spröde Werkstoffverhalten ist eine quantitative Abschätzung der plastischen Zone vor der Rissspitze nicht möglich. Somit kann zur Beschreibung des Spannungsfeldes vor der Rissspitze im unteren Temperaturbereich der Spannungsintensitätsfaktor herangezogen werden.

Auch im Temperaturbereich $RT < T < T_g$ lassen sich keine Bereiche ermitteln, die auf ein ausgeprägtes Abstumpungsverhalten vor der Rissspitze hinweisen.

Hingegen kommt es oberhalb 120 $^{\circ}\text{C}$ zu einer deutlichen Ausprägung der plastisch deformierten Bereiche. Diese Bereiche stellen eine Überlagerung des plastischen Fließens und des Abstumpungsverhaltens vor der Rissspitze dar. Oberhalb der Glasübergangstemperatur bilden sich auf der Bruchfläche aufgrund geringer werdender Fließspannungen ausgedehnte Rissverzweigungen, die für das duktile Werkstoffverhalten verantwortlich sind. Für modifizierte Epoxidharze können vorwiegend zwei separate Mechanismen zur Rissabstumpfung diskutiert werden:

- Der erste Mechanismus umfasst die *thermisch induzierte Rissabstumpfung*, die durch eine adiabatische Erwärmung vor der Rissspitze entsteht. Dieses Verhalten konnte hauptsächlich bei Epoxidharzen oberhalb von 0 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden, wobei diese Angaben im Verhältnis zur Glasübergangstemperatur zu sehen sind. Dieses Rissabstumpungsverhalten wird für modifizierte Epoxidharze als die häufigste Ursache für eine hohe Zähigkeit genannt. Durch den Energieeintrag in die Probe kann bei plastischer Deformation an der Rissspitze eine Erwärmung an der

Prüfkörperoberfläche registriert werden. Mit Hilfe der Videothermografie können die thermischen Emissionen vor der Risspitze quantifiziert werden.

- Der zweite Mechanismus umfasst die *plastische Rissabstumpfung* durch Scherfließprozesse vor der Risspitze. Dieser Mechanismus tritt vorwiegend bei sehr langsamen Dehnungsraten auf.

Für eine theoretische Abschätzung des Rissabstumpfungsverhaltens wird in [87] ein empirischer Parameter eingeführt, der eine Einteilung in die zwei Mechanismen ermöglichen soll:

$$N_{Riss} = \sqrt{\left(\frac{e_y}{2}\right) \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_M}\right)} \quad (45)$$

$e_y \sigma_c$ - Parameter

e_y für ungefülltes Epoxid = 0,03 und für gefülltes Epoxid = 0,025 [87]

σ_c für ungefülltes Epoxid = 340 MPa und für gefülltes Epoxid = 200 MPa [87]

Als ein Bewertungskriterium gilt:

$N_{Riss} < 0,70$ vorwiegend thermisch induziertes Rissabstumpfungsverhalten

$N_{Riss} > 0,80$ Rissabstumpfung vorwiegend durch plastische Fließprozesse (ohne thermische Effekte), d.h. nahe dem Gleichgewichtszustand

Die Ergebnisse aus der Bruchflächenanalyse zeigen, dass das Rissausbreitungsverhalten an unmodifizierten Epoxidharzen vorwiegend durch den o.a. zweiten Mechanismus (plastische Fließprozesse) hervorgerufen wird und weniger durch ein thermisch induziertes Rissabstumpfungsverhalten. Der empirische Zusammenhang (Tabelle 4-3) zwischen der Zugfestigkeit und dem Parameter N_{Riss} kann das beobachtete Verhalten wiedergeben. Danach wird für die ausgewählten Prüftemperaturen das Rissabstumpfungsverhalten größtenteils durch Scherfließprozesse hervorgerufen.

Tabelle 4-4 Angaben zum Rissabstumpfungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur für Epilox[®] A 17-01 (unmodifiziert)

Epoxidharz	Temperatur	σ_M (MPa)	N_{Riss}	Rissabstumpfungsverhalten	
				thermisch induziert	Scherfließen
Unmodifiziert	23	50	0,83		X
	70	46	0,90		X
	100	47	0,89		X
	120	28	1,48		X
	140	5	8,6		X
	160	1	41		X

Polymere Werkstoffe zeichnen sich neben der Temperaturabhängigkeit durch ein zeitabhängiges Werkstoffverhalten aus. Auf das viskoelastische Materialverhalten von Epoxidharzsystemen wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Die reale Struktur von Epoxiden zeigt jedoch freie Molekülketten, die für viskoelastische Effekte im Gesamtsystem verantwortlich sind. Es konnte nachgewiesen werden, dass das viskoelastische Werkstoffverhalten hauptsächlich vor der Risspitze auftritt und somit als Ursache für den

Rissabstumpfungprozess angesehen werden kann. Das in der Literatur beobachtete Stick-Slip-Verhalten kann als Ergebnis der Rissabstumpfung und des allgemeinen Spannungs-Dehnungs-Verhaltens angesehen werden. Während der Rissarretierung treten bei kleinen Belastungsraten viskoelastische Verformungen in den Vordergrund, die bis zum Erreichen der Elastizitätsgrenze des Gesamtsystems dominierend bleiben, bevor es zum Rissfortschritt kommt. Bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten und niedrigeren Temperaturen ist der Anteil an viskoelastischen Verformungen gering und die Zähigkeit verringert sich. Die auftretenden Riss sprünge werden demzufolge größer. Die Prüfgeschwindigkeit und die Temperatur können das unterschiedliche Rissausbreitungsverhalten entscheidend beeinflussen.

4.2 Wirkung von Modifikatoren und Zusatzstoffen auf das Bruchverhalten von Epoxidharzen

4.2.1 Ergebnisse zur Variation mit Modifikatoren

Durch den molekularen Einbau von langen, beweglichen Einheiten in die Harzmatrix soll die Zähigkeit des Gesamtsystems verbessert werden. Der Austausch starrer Netzketten durch flexible Komponenten erhöht die Beweglichkeit des Netzwerkes. Während der Rissausbreitung können sich vor der Risspitze größere plastische Zonen ausbilden, die zu einer Erhöhung der Zähigkeit beitragen. Durch die Zugabe von Modifikatoren sollen die Auswirkungen von Strukturveränderungen auf die makroskopischen Eigenschaften von Epoxidharznetzwerken untersucht werden. Die Eigenschaften der Epoxidharze sind vor allem von den Herstellungsbedingungen abhängig. Bei den unmodifizierten Netzwerken beeinflussen neben den Strukturparametern vor allem Verschlaufungen (physikalische Vernetzungsstellen), freie Kettenenden und nicht einheitliche Maschengrößen (Verteilung der Maschen) das makroskopische Werkstoffverhalten.

4.2.1.1 Modifizierung mit dem Flexibilisator Epilox[®] M 670

Dem Epoxidharzsystem wurde ein Flexibilisator Epilox[®] M 670 entsprechend den Bedingungen des Herstellers zugegeben. Durch den Zusatz von Flexibilisatoren entstehen elastische Netzwerke. Die Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse in Bild 4-23 lassen erkennen, dass sich der Modifikator homogen in das Netzwerk einbaut und erwartungsgemäß eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur bzw. der α -Relaxation von 152 °C auf 110 °C zur Folge hat. Eine Änderung der Netzwerkstruktur wirkt sich somit auf das gesamte mechanische und thermische Eigenschaftsniveau von Epoxidharzen aus.

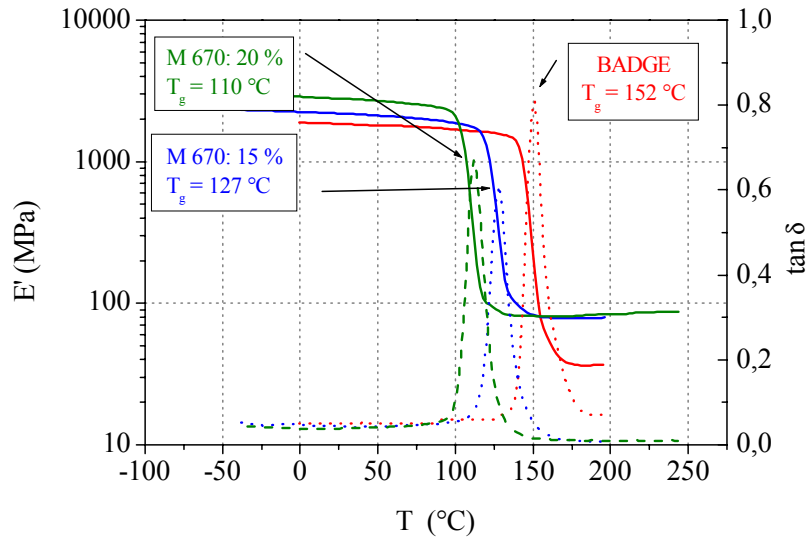


Bild 4-23 Speichermodul E' und Verlustfaktor eines mit dem Flexibilisator Epilox[®] M 670 modifizierten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Temperatur

In der Literatur [2, 29, 113] werden verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der Netzkettenmolmasse bzw. der Netzkettdichte diskutiert. Mit Hilfe der Gummielastizitätstheorie lässt sich über den Speichermodul oberhalb des Glasübergangsbereiches ($T_g + 30$ K) die Netzkettenmolmasse M_c bestimmen. Die Berechnung erfolgt nach Gl. 25. Dieser funktionelle Zusammenhang gilt streng genommen nur für homogene einphasige Netzwerke. Angaben zur Vernetzungsdichte lassen sich aus der Dynamisch-Mechanischen Analyse nicht machen. Die Dichte für das Epoxidharznetzwerk kann mit einem Wert von $1,18 \text{ g/cm}^3$ angegeben werden. Mit zunehmendem Modifikatorgehalt nehmen die M_c -Werte (Tabelle 4-5) deutlich ab. Der Flexibilisator verringert lt. Herstellerangaben das mittlere Molekulargewicht zwischen zwei Vernetzungspunkten. In dem Flexibilisator sind OH-Gruppen vorhanden, die mit dem Harzsystem eine Seitenverknüpfung zulassen. Die OH-Gruppe reagiert mit dem Härter innerhalb der Molekülkette. Es bleiben dadurch Epoxidgruppen frei, die dadurch eine scheinbare Abnahme statt eines Anstieges der Netzkettenmolmasse hervorrufen. In der Tabelle 4-5 sind zusammenfassend Ergebnisse aus der mechanischen Grundcharakterisierung dargestellt. Durch die Zugabe dieses Modifikators wird der E-Modul nicht beeinflusst, hingegen nehmen die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung leicht zu. Dieser Anstieg beruht auf dem zunehmenden Vorhandensein plastischer Deformationsanteile.

Tabelle 4-5 Ausgewählte Kenndaten von Epilox[®] A 17-01 modifiziert mit dem Flexibilisator Epilox[®] M 670

Flexibilisator (M.-%)	T_g (DMA) (°C)	E (MPa)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)	E' ($T \gg T_g$) (MPa)	M_c (g/mol)
0	152	2600	50	2,1	36,8	370
15	127	2600	50	2,2	78,7	163
20	110	2600	60	2,7	81,6	152

In Bild 4-24 ist die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Netzkettenmolmasse dargestellt. Mit abnehmender Netzkettenmolmasse verringert sich bei diesem modifizierten Netzwerk erwartungsgemäß die Glasübergangstemperatur von 152 °C auf 110 °C.

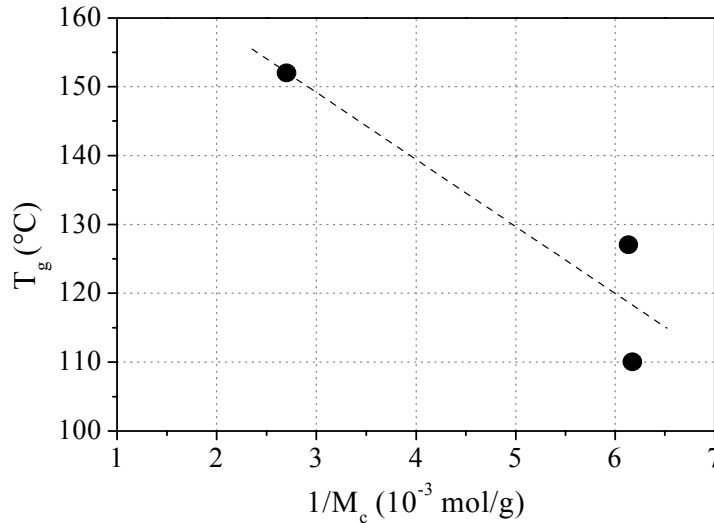


Bild 4-24 Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Netzkettenmolmasse

Nach der Zugabe des Modifikators in das Netzwerk weist das Gesamtsystem bei der untersuchten Temperatur von 23 °C ebenfalls nur ein linear-elastisches Werkstoffverhalten aus. Bis zu einem Flexibilisatoranteil von 20 M.-% konnte nur ein geringer Anstieg der Bruchzähigkeit registriert werden, der mit der geringen Zunahme der Zugfestigkeit korreliert und somit bruchkraftdeterminiert ist (Bild 4-25). Demgegenüber kann auch für die energiedeterminierten J_{Ic} -Kennwerte keine Zunahme nachgewiesen werden.

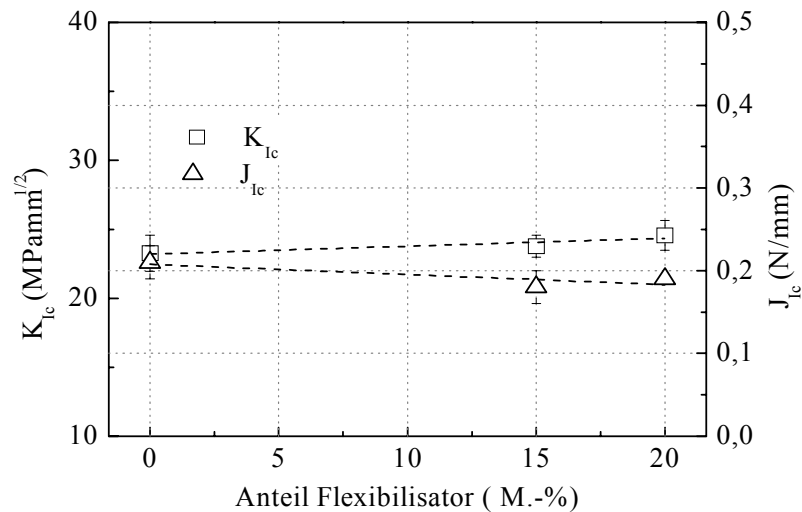


Bild 4-25 Modifizierung des Epoxidharzes durch den Flexibilisator Epilox[®] M 670

Auf den Bruchflächen konnte im Vergleich zu den unmodifizierten Epoxidharzen ebenfalls kein Bereich ermittelt werden, der einer plastischen Zone zugeordnet werden könnte (Bild 4-26).

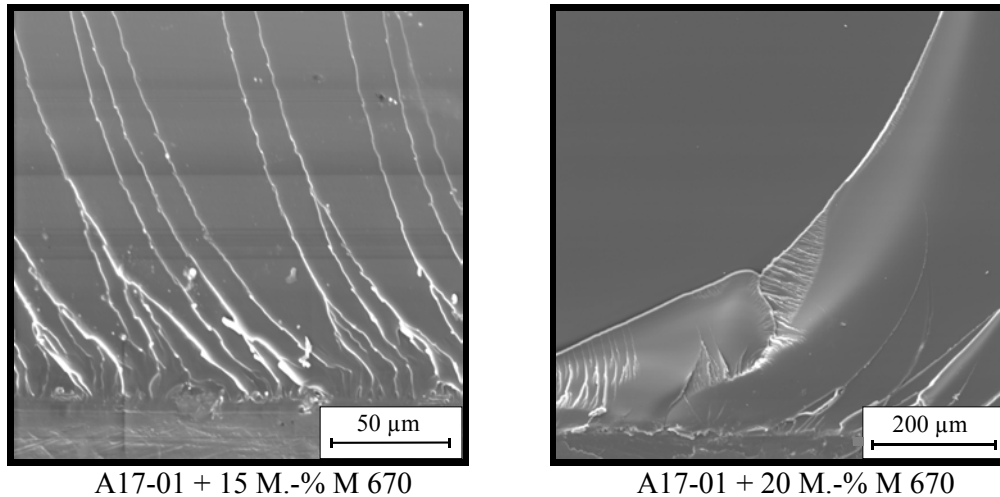


Bild 4-26 REM-Aufnahmen von Bruchoberflächen von mit Epilox[®] M 670 modifizierten Epoxidharzen

Die Zugabe des Modifikators M 670 bewirkt bis zu einem Anteil von 20 M.-% insgesamt keine deutliche Änderung des mechanischen Eigenschaftsniveaus. Karger-Koscis und Friedrich [113] konnten erst bei höheren Belastungsgeschwindigkeiten von 1 m/s mit Zunahme des Modifikatorgehaltes einen Anstieg der Zähigkeit beobachten. Die Zunahme der Zähigkeit bei dynamischer Beanspruchung wird dem veränderten Rissabstumpfungsverhalten zugeordnet und als zeitabhängiges Materialverhalten interpretiert.

4.2.1.2 Modifizierung mit ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton

Eine weitere Möglichkeit der Epoxidharzmodifizierung ist deren Vernetzung mit Hilfe spirocyclischer Verbindungen. Für die folgende Versuchsreihe wurden der Ausgangskomponente BADGE Lactone zugegeben. Dabei handelt es sich um keine kommerziell erhältlichen Zusatzstoffe. Für diese Modifizierung wurde ein relativ einfach strukturiertes γ -Butyrolacton (BL) und ein für technische Anwendungen häufig verwendetes ϵ -Caprolacton (CL) ausgewählt. Die verwendeten Lactone reagieren mit den Epoxidgruppen intermediär zu Spiroorthoestern und weiter unter Ringöffnung zu vernetzten Polyetherestern. Eine ausführliche Beschreibung dieser Reaktionspartner und deren Herstellung wird in [5] vorgenommen. Bei dem γ -Butyrolacton handelt es sich um einen reaktiven Verdünner. Hierunter werden Stoffe verstanden, deren Zusatz eine Viskositätsabnahme des Harzes zur Folge hat und die zudem fähig sind, beim Aushärtungsprozess mit den Harzkomponenten zu reagieren. Die Komponente kann in das makromolekulare Skelett eingebaut werden und dadurch die Eigenschaften des vernetzten Epoxidharzes wesentlich verändern. Die Zugabe von γ -Butyrolacton ist jedoch begrenzt, da bei einem höheren Anteil in der Reaktion Epoxid-Butyrolacton nicht alles umgesetzt wird. Der nicht umgesetzte Lactonanteil wirkt dann als Lösungsmittel und behindert durch den Verdünnungseffekt die Netzwerkbildung.

Als weiterer Reaktionspartner für die Epoxide wurde das polymerisationsfähige und für technische Anwendungen gebräuchlichere ϵ -Caprolacton genutzt. Das ϵ -Caprolacton kann ebenso als Reaktivverdünner an der Vernetzung teilnehmen. Der vollständige Umsatz des ϵ -Caprolactons führt im Vergleich mit den butyrolactonmodifizierten Systemen nach der Ringöffnung zu Strukturen (Spiroorthoester), die durch einen um zwei CH_2 -Gruppen erweiterten Lactonring eine geringere Netzwerkdichte aufweisen. Durch den Zusatz von ϵ -

Caprolacton entstehen weiche und elastische Epoxidharznetzwerke. Es wird durch die Ringöffnungsreaktion der Spiroorthoester eine Verringerung der Netzkettendichte erreicht, d. h. weniger Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit, wobei von einer größeren Beweglichkeit der Kettensegmente auszugehen ist.

Die Zugabe von γ -Butyrolacton (BL) hat nur einen geringen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur, die mit 103 - 106 °C nur etwas niedriger als bei der BADGE-Referenzprobe (BADGE ohne Härteranteil, $T_g = 112$ °C) liegt. Auffällig ist das Auftreten von jeweils zwei Maxima in den DMA-Kurven im Falle der BL-modifizierten Prüfkörper (Bild 4-27). Der zweite Peak liegt bei ca. 75 °C und kann durch nicht umgesetztes Lacton und durch den Einfluss absorbiertes Feuchtigkeit verursacht worden sein [5].

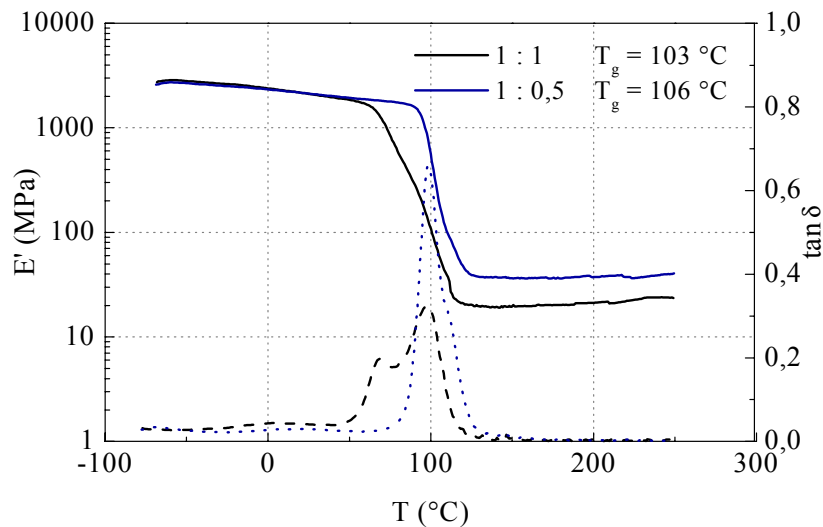


Bild 4-27 Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA)
3-Punkt-Biegung, 1 Hz ; BADGE : BL = 1 : x (Molverhältnis)

Bei der Dynamisch-Mechanischen Analyse mit ϵ -Caprolacton modifizierten Prüfkörpern wurde jeweils nur ein Maximum in der $\tan \delta$ -Kurve registriert (Bild 4-28). Das lässt auf einen homogenen Aufbau der Netzwerke ohne den Einschluss niedermolekularer Substanzen, wie Lacton, Spiroorthoester oder Wasser, schließen. Die vernetzten Produkte zeigen in Abhängigkeit des Lactonanteiles eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur. Mit Zunahme des Modifizierungsgrades sinkt die Glasübergangstemperatur.

Der Vergleich von Prüfkörpern, die mit äquivalenten Mengen γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton modifiziert wurden, belegt, dass das γ -Butyrolacton wesentlich schlechter in das Netzwerk eingebaut wird als das ϵ -Caprolacton.

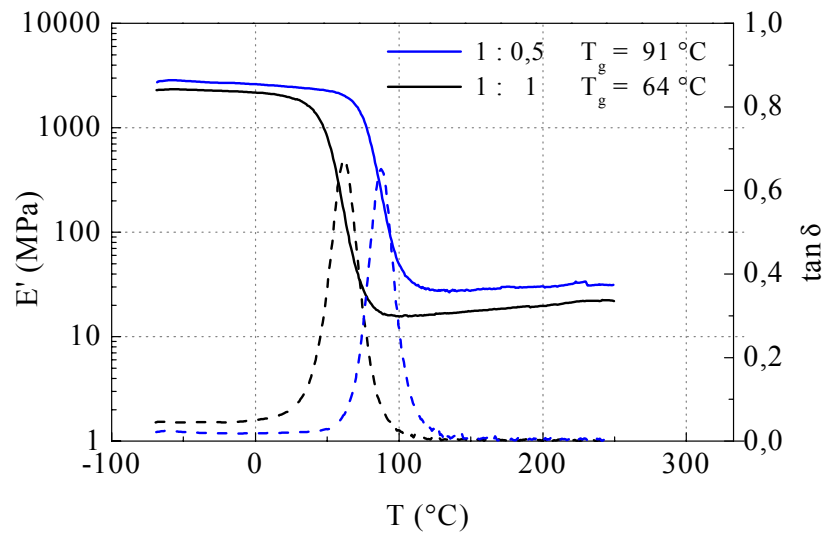


Bild 4-28 Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) 3-Punkt-Biegung, 1Hz, BADGE : CL = 1 : x (Molverhältnis)

In Tabelle 4-6 wurden die Netzkettenmolmassen aus den Ergebnissen der Dynamisch-Mechanischen Analyse bestimmt. Die hierfür notwendigen Werte für die Dichte wurden aus [5] entnommen.

Tabelle 4-6 Dynamisch-Mechanische Kenndaten von Epoxidharzen, modifiziert mit γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton

Modifikator	Molverhältnis	T_g (°C)	$E'(T \gg T_g)$ (MPa)	Dichte (g/cm ³)	M_c (g/mol)
γ -Butyrolacton	1 : 0,5	106	33	1,180	370
	1 : 1	103	19	1,186	650
ϵ -Caprolacton	1 : 0,5	91	28	1,178	420
	1 : 1	64	8	1,174	1100

In Bild 4-29 ist die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Netzkettenmolmasse dargestellt. Die Zugabe von γ -Butyrolacton zeigt nur geringe Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur. Es wird aber eine Erhöhung der Netzkettenmolmasse bei Zunahme von γ -Butyrolacton erzielt. Durch das ϵ -Caprolacton wird im Vergleich zum γ -Butyrolacton eine deutlich höhere Netzkettenmolmasse erreicht. Die Glasübergangstemperatur nimmt hingegen deutlich ab.

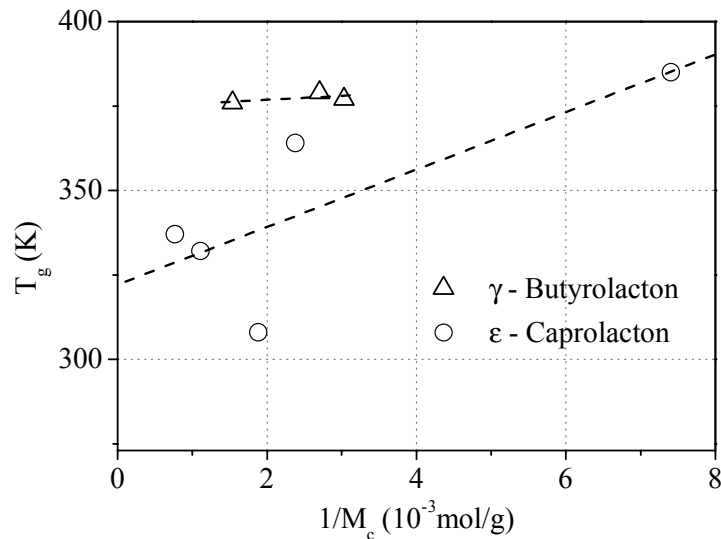


Bild 4-29 Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Netzkettenmolmasse M_c

Im Spannungs-Dehnungs-Verhalten wird bei den durch γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton modifizierten Epoxidharzen eine Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad registriert. Bei einem Gehalt von 0,5 mol konnte für beide Modifikatorsysteme ein nahezu elastisches Materialverhalten beobachtet werden, so dass keine signifikanten Eigenschaftsänderungen auftraten. Dagegen kam es bei einem Modifikatorgehalt von 1 mol zu einer deutlichen Ausbildung einer Streckgrenze. Mit zunehmendem Anteil von γ -Butyrolacton wird eine Zunahme des Elastizitätsmoduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung registriert. Bei dem ϵ -Caprolacton hingegen tritt eine Abnahme der Elastizität auf, ohne dass dabei ein Einfluss auf die Bruchdehnung sichtbar wird (Tabelle 4-7). Die Variation der makroskopischen Eigenschaften durch die Modifizierung wird durch die Strukturveränderungen hervorgerufen. In [5] wurde zur Bewertung struktureller Eigenschaften an diesen Systemen die Positronenannihilationsmethode durchgeführt. Aus den Ergebnissen lassen sich Aussagen zum spezifischen Hohlraumvolumen ermitteln. Der chemische Einbau der monomeren Lactone in das Epoxidharznetzwerk vergrößert das Hohlraumvolumen, wobei eine Abhängigkeit vom Lactongehalt zu beobachten war. Durch die Zugabe von γ -Butyrolacton wurde nur eine geringe Zunahme des Hohlraumvolumens registriert. Bei diesem Modifikator lassen sich allerdings keine eindeutigen Aussagen zum Hohlraumvolumen vornehmen, da sich die nicht umgesetzten Anteile in die Hohlräume einlagern und so zu Verfälschungen führen.

Bei den bruchmechanischen Untersuchungen zeigen die Netzwerke mit 0,5 Molanteil γ -Butyrolacton bzw. ϵ -Caprolacton pro mol BADGE im Vergleich zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten aus dem Zugversuch ein für vernetzte Epoxidharze charakteristisches linear-elastisches Werkstoffverhalten und im Vergleich zu den unmodifizierten Epoxidharzen einen wesentlich höheren Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung (Bild 4-30). Dabei zeichnet sich ϵ -Caprolacton mit dem höchsten Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung aus (Tabelle 4-7). Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass das Verhältnis von umgesetzter zu nicht reagierter Lactonmenge hierbei am größten ist, was einen höheren Vernetzungsanteil im Gesamtverbund hervorruft und für eine relativ hohe Zähigkeit verantwortlich ist [5]. Mit höheren Lactongehalten (1 mol) konnte bei den vernetzten Epoxiden ein elastisch-plastisches Materialverhalten beobachtet

werden. Die plastischen Deformationen sind auf Orientierungen durch die Verschiebbarkeit der Kettensegmente gegeneinander - in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte - zurückzuführen. Dieses Verhalten beruht hierbei hauptsächlich auf dem Anteil nicht umgesetzten Lactons im Netzwerk. Die nicht chemisch gebundenen Anteile wirken hierbei als Weichmacher und verursachen ein ausgeprägtes plastisches Verformungsverhalten. Eine Bewertung des Zähigkeitsverhaltens erfolgte bei diesem Modifikatoranteil analog zu der temperaturabhängigen Beurteilung, d.h. durch das Äquivalentenergiekonzept (siehe Abschnitt 4.1.3.2).

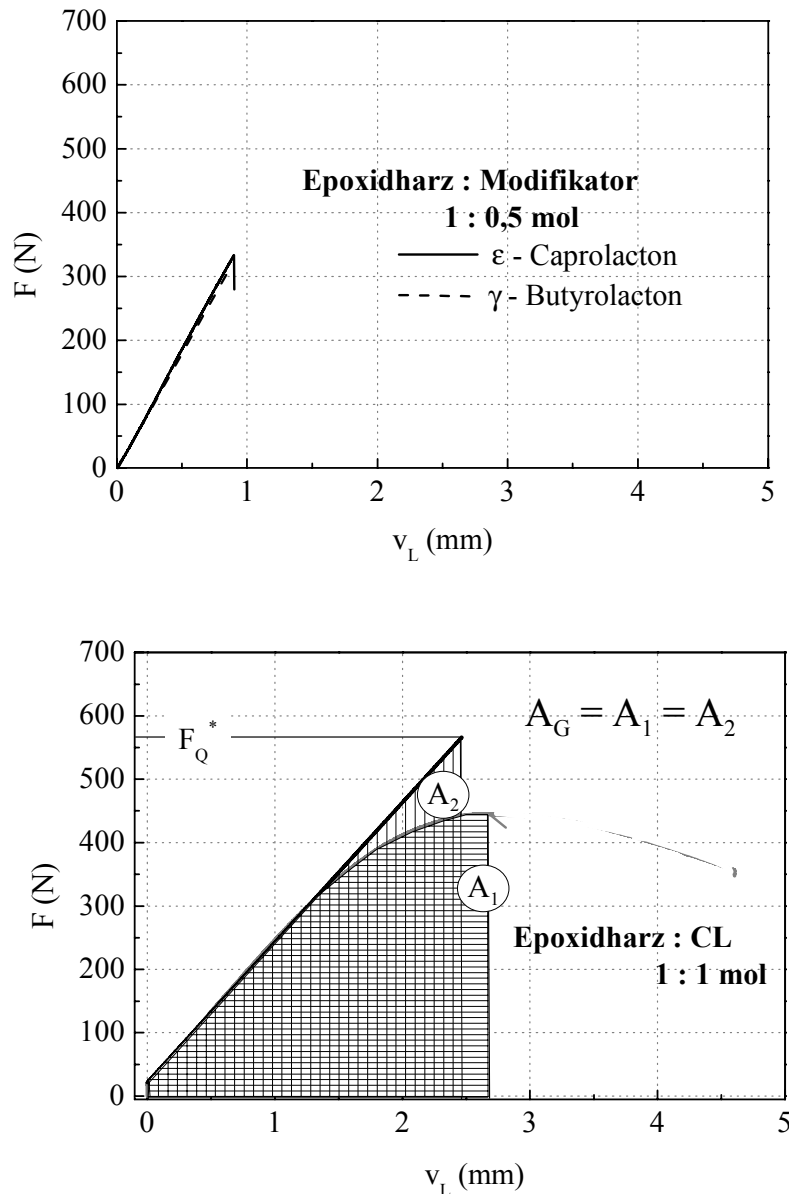


Bild 4-30 Charakteristische Kraft-Verschiebungs-Kurven für mit ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton modifizierte Epoxidharze

In den mikroskopischen Übersichtsaufnahmen ist die Fläche des Metallklingenkerbes zu erkennen. Im Anschluss an den Kerbgrund ist bei den Systemen mit einem Modifikatorgehalt von 0,5 mol eine kleine Zone zu sehen, die der Rissabstumpfung zugeordnet

werden kann (Bild 4-31). Im Anschluss an diese Zone folgt der Bereich der Sprödbrechfläche, wobei diese bei dem durch das γ -Butyrolacton modifizierte System stärker strukturiert erscheint und dadurch für die leicht höhere Bruchzähigkeit verantwortlich ist. Bei den mit einem Modifikatorgehalt bis 1 mol variierten Systemen sind auf den Bruchflächen stark ausgeprägte plastische Deformationen in Form von fingerartigen Strukturen zu erkennen (Bild 4-32). Die Bruchflächen weisen keine durchgehenden Strukturierungen parallel zur Rissfront auf, wobei durch das ϵ -Caprolacton wesentlich ausgeprägtere Verformungen zu erkennen sind, die offensichtlich für die höhere Zähigkeit verantwortlich sind. Bei diesem Verformungsverhalten bilden sich vor der Risspitze ausgedehnte plastische Bereiche aus, die zu einem stabilen Rissfortschritt führen. Für die Bewertung des Zähigkeitsverhaltens sind hierbei die Konzepte der Fließbruchmechanik heranzuziehen, welche die funktionellen Zusammenhänge zwischen den Beanspruchungsparametern und der Länge des stabilen Rissfortschrittes in geeigneter Weise aufzeigen können. Aufgrund der sehr geringen Materialmengen stand dafür keine ausreichende Anzahl an Prüfkörpern zur Verfügung.

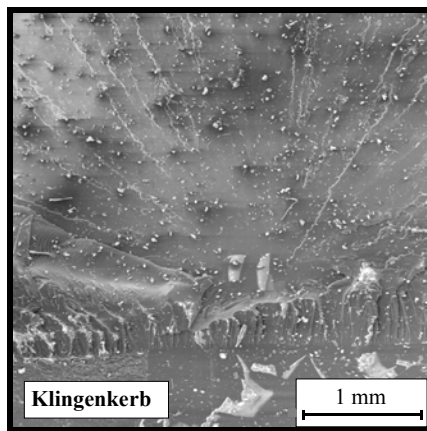
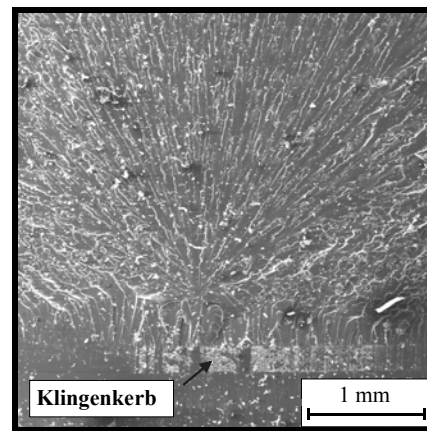
EP + ϵ -CaprolactonEP + γ -Butyrolacton

Bild 4-31 REM-Aufnahmen von den Bruchflächen in Abhängigkeit vom Modifikatorgehalt (Molverhältnis 1 : 0,5)

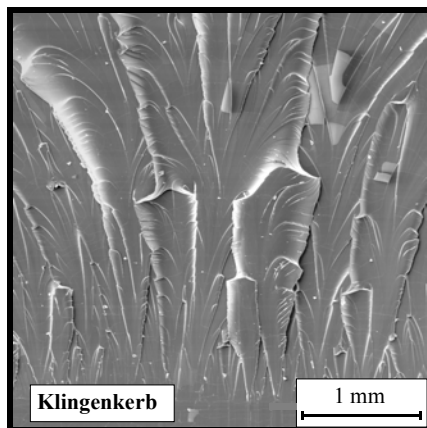
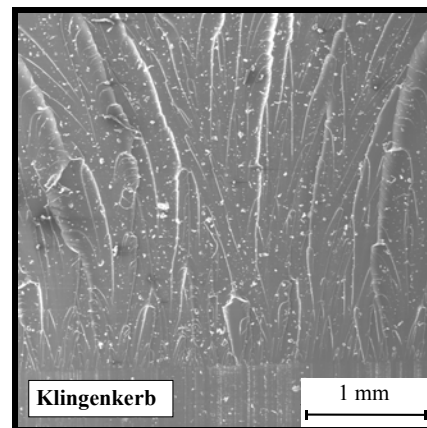
EP + ϵ -CaprolactonEP + γ -Butyrolacton

Bild 4-32 REM-Aufnahmen von den Bruchflächen in Abhängigkeit vom Modifikatorgehalt (Molverhältnis 1 : 1)

Tabelle 4-7 Mechanische und bruchmechanische Kennwerte

Modifikatorgehalt / Molverhältnis	E_t (MPa)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)	K_{Ic} (MPamm ^{1/2})
Werkstoffverhalten: elastisch				
CL (1: 0,5 mol)	2500	41	4,4	55
BL (1: 0,5 mol)	2400	46	3,0	60
Werkstoffverhalten: elastisch-plastisch				
CL (1 : 1 mol)	2100	58	4,5	85
BL (1 : 1 mol)	2600	54	3,5	88

4.2.1.3 Diskussion zum Einfluss von Modifikatoren auf die Eigenschaften

Die Modifizierungen erfolgten mit dem Ziel, die Auswirkungen molekularer Strukturveränderungen auf das makroskopische Eigenschaftsniveau von Epoxidharznetzwerken zu untersuchen. Durch die Vielfalt an vorhandenen reaktiven Modifikatoren wurden drei Systeme ausgewählt, die sich auf das mechanische Verhalten im Gesamtsystem unterschiedlich auswirken. Dabei erfolgte vorwiegend eine Bewertung der makroskopischen Eigenschaften und keine umfassende Analyse der chemischen Strukturen. Chromatografische und spektroskopische Untersuchungen wurden an den Systemen nicht durchgeführt. In Kombination der verschiedenen Untersuchungsmethoden werden aus den ermittelten Eigenschaften Rückschlüsse auf die molekulare Struktur gezogen, um somit Aussagen über Struktur-Eigenschafts-Korrelationen geben zu können.

Der reaktive Flexibilisator Epilox[®] M670 zeichnet sich durch eine gute Verträglichkeit mit dem Epoxidharzsystem aus. Dieser Flexibilisator nimmt aktiv am Härtingsprozess teil, bei dem die flexiblen Segmente in das Netzwerk eingebaut werden. Der Weichmacher führt zu einer Aufweitung des Netzwerkes. Mit dieser Flexibilisierung ist eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von 152 °C auf 110 °C verbunden, da die intermolekulare Beweglichkeit der langkettigen Moleküle gefördert wird. Die hier zugeführte Menge kann jedoch das mechanische Verhalten, insbesondere das Zähigkeitsverhalten, nur wenig beeinflussen. Die Ursachen für den geringen Anstieg der Zähigkeit können zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend geklärt werden.

Mit dem Modifikator γ -Butyrolacton konnte keine vollständige Vernetzung im Epoxidharznetzwerk erzielt werden. Die nicht umgesetzten Butyrolactonmoleküle wirken im Netzwerk wie ein eingeschlossenes Lösungsmittel. Die dadurch erwartete Abnahme des mechanischen Eigenschaftsniveaus konnte nicht beobachtet werden; es wurde hingegen eine deutliche Zunahme des Zähigkeitsverhaltens registriert. Dagegen ließ sich das ϵ -Caprolacton vollständig durch Copolymerisation mit dem Epoxid umsetzen. Die dabei gebildeten Strukturen verursachen neben der Abnahme der Glasübergangstemperatur ebenfalls eine deutliche Zunahme der Zähigkeit. Der Abfall der Glasübergangstemperatur ist auf einen zunehmenden Maschenabstand zurückzuführen. Der Anstieg der Bruchdehnung kann durch ein vermehrtes Abgleiten der Kettensegmente erfolgen. Der Abfall des E-Moduls kann ebenfalls mit einem vergrößerten Maschenabstand begründet werden. In Bild 4-33 wird der Zusammenhang zwischen Netzkettenmolmasse und der Bruchzähigkeit dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit γ -Butyrolacton der größte Zähigkeits-

anstieg erreicht wurde, wo hingegen der Modifikator Epilox[®] M 670 nur einen geringen Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten ausübt.

Aus den experimentellen Ergebnissen wird deutlich, dass zwischen der Vernetzungsdichte und der relativen Zähigkeitszunahme durch einen empirischen Zusammenhang in der Form eines Potenzansatzes

$$\frac{K_{Ic,M}}{K_{Ic,V}} = p \cdot M_c^o \quad (46)$$

mit den freien Parametern o und p beschrieben werden kann.

Durch diesen Zusammenhang lassen sich für diese Harzsysteme durch die Modifizierungen Vorhersagen zur Zunahme der Zähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Netzkettenmolmasse vornehmen.

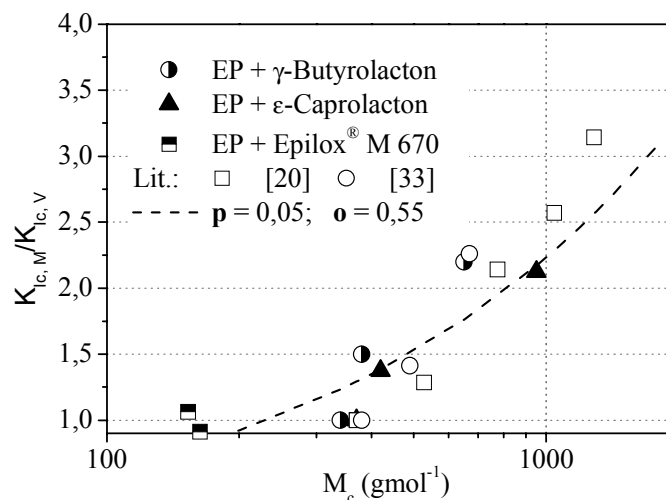


Bild 4-33 Einfluss der Netzkettenmolmassen auf die Zähigkeit von modifizierten Epoxidharzen

In der nachfolgenden Tabelle 4-8 werden die sich ändernden Eigenschaften durch die Wahl der einzelnen Modifikatorkomponenten zusammenfassend dargestellt. Die chemische Modifizierung durch den Flexibilisator allein bewirkt insgesamt keine wesentliche Veränderung des mechanischen Eigenschaftsniveaus. Bei den strukturellen Veränderungen durch die beiden Arten von Lactonen wird mit Zunahme des Modifikatorgehaltes ein stark verändertes Werkstoffverhalten beobachtet.

Der Flexibilisator Epilox[®] M 670 kann lt. Herstellerangaben im Gesamtsystem die Viskosität verringern. Dadurch lassen sich weitere Modifizierungen, z.B. Zugabe von Füllstoffen, durchführen bzw. leichter realisieren, wodurch sehr hohe Füllgrade in der Harzmatrix möglich sind. Bei den anderen Modifikatoren liegen diesbezüglich keine Angaben vor. Für praktische Anwendungen wären Harzsysteme denkbar, die über eine hohe Zähigkeit, einen hohen E-Modul und eine geringe thermische Längenausdehnung verfügen und dabei keine Abnahme der Glasübergangstemperatur aufweisen.

Tabelle 4-8 Änderung ausgewählter Eigenschaften in Abhängigkeit vom Modifikator

Eigenschaft	Flexibilisator Epilox [®] M 670	γ -Butyrolacton	ϵ -Caprolacton
Glasübergangstemperatur	Abnahme	Auftreten von jeweils 2 Maxima	Abnahme
Netzkettenmolmasse	Abnahme	Zunahme	Zunahme
E-Modul	keine Änderung	geringe Zunahme	Abnahme
Zugfestigkeit	geringe Zunahme	geringe Abnahme	Abnahme
Werkstoffverhalten	elastisch	elastisch - plastisch	elastisch - plastisch
Bruchzähigkeit	keine Änderung	Zunahme	Zunahme

4.2.2 Ergebnisse zur Variation von Füllstoffen

4.2.2.1 Modifizierung mit anorganischen Füllstoffen

Hochmodulige anorganische Füllstoffe werden in der Technik häufig eingesetzt, um die Dimensionsstabilität, das Ausdehnungsverhalten, die Steifigkeit und die Zähigkeit zu verbessern, ohne dabei die Verarbeitungseigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen. Eine gezielte Beeinflussung der Epoxidharze mit Füllstoffen ermöglicht den Einsatz für eine Vielzahl dieser modifizierten Polymersysteme im Bereich der Mikroelektronik, beispielsweise als Verkapselungsmaterial von elektronischen Bauteilen. Für die experimentellen Untersuchungen wurden dem Epoxidharzsystem hochmodulige Partikel entsprechend der Tabelle 3-3 zugegeben. Als Füllstoffe wurden feines Glasmehl (TecoSIL C 44L \rightarrow GM), feine Mikroglasskugeln (Spheriglass 5000 \rightarrow GK-M) und relativ grobe Glaskugeln (Spheriglass 2024 \rightarrow GK-G) verwendet. Bei allen Füllstoffen handelt es sich um kommerzielle Produkte. Um die Haftung zur Matrix deutlich verbessern zu können, wurden von den jeweiligen Herstellern auf die Partikeloberflächen Haftvermittler aufgebracht.

Zunächst werden die thermomechanischen Eigenschaften der mit Füllstoff modifizierten Epoxidharze diskutiert. Als Messgröße wurde bei der thermomechanischen Analyse die Längenänderung eines Prüfkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur unter einer definierten Last aufgenommen. Der erste Heizlauf liefert Informationen über den Ist-Zustand der Probe, einschließlich der thermischen und mechanischen Vorgeschichte, Eigenspannungen und Orientierungen, und wird für die Bewertung nicht herangezogen. Die Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ als Werkstoffkennwert ist nur in einem weiteren Aufheizprozess nach vorheriger kontrollierter Abkühlung möglich. Für die quantitative Auswertung wurde jeweils der 3. Heizlauf (Bild 4-34) verwendet. Im Glasübergangsbereich ändern sich bei polymeren Werkstoffen eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften, so auch der thermische Längenausdehnungskoeffizient. Die Kurve zeigt in ihrem Verlauf einen Knickpunkt. Der Schnittpunkt der extrapolierten Tangenten oberhalb und unterhalb dieses Punktes wird als Glasübergangsbereich definiert. Durch ein relativ subjektives Anlegen der Tangenten an die Kurvenabschnitte kann sich jedoch der T_g -Wert verschieben, so dass Abweichungen der Übergangs-

temperaturen um ± 5 K möglich sind. Für das unmodifizierte Epoxidharz wurde durch die thermomechanische Analyse eine Glasübergangstemperatur von 143 °C ermittelt (Bild 4-34). Im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Dynamisch-Mechanischen Analyse korreliert dieser Wert mit dem Beginn des Abfalls des Speichermoduls. Die $\alpha(T)$ -Werte wurden zwischen 20 °C und $(T_g - 10$ K) und zwischen $(T_g + 10$ K) und 200 °C berechnet. Die ermittelten Materialkennwerte liegen in dem für Epoxidharze typischen Bereich [118].

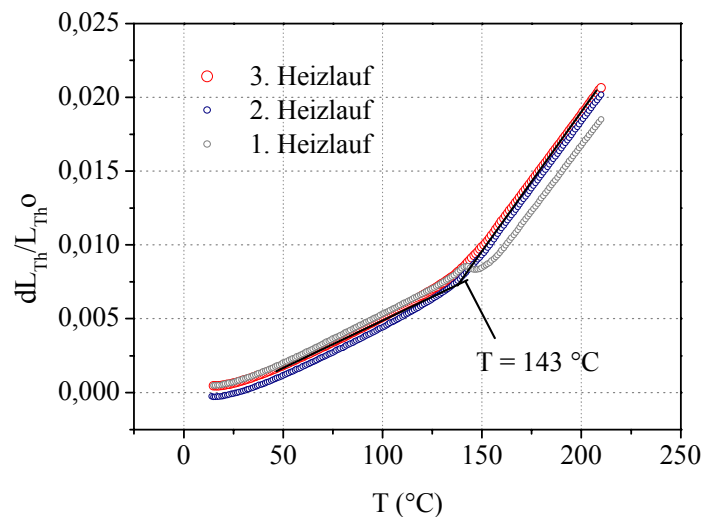


Bild 4-34 Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten an ungefülltem Epoxidharz

In der Tabelle 4-9 sind die Ergebnisse der thermomechanischen Analyse in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt am Beispiel des Glasmehls (GM) zusammenfassend dargestellt. Die Ausdehnungskoeffizienten beziehen sich auf Temperaturen oberhalb und unterhalb des Glasübergangsbereiches. Unterhalb der Glasübergangstemperatur verringert sich ab einem Füllstoffgehalt von 20 M.-% zunehmend das linear-thermische Ausdehnungsverhalten. Relativ geringe Mengen an Füllstoffen zeigen somit keinen Einfluss auf das makroskopische thermische Längenänderungsverhalten. Hier dominiert das Verhalten der Matrix. Oberhalb des Glasüberganges kommt es erst ab 30 M.-% zu einer Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle 4-9 Thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ von gefülltem Epoxidharz bei Variationen des Füllstoffanteiles

Füllstoff M.-%	Glasmehl							
	0	10	20	30	40	50	60	70
T_g (°C)	143	122	127	127	106	140	143	139
$\alpha(T)$ bei $T < T_g$ ($10^{-6}/K$)	63	68	61	53	42	31	24	27
$\alpha(T)$ bei $T > T_g$ ($10^{-6}/K$)	180	205	200	184	147	108	88	81

Die Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse zeigen, dass durch Zugabe von Füllstoffen der Speichermodul erwartungsgemäß zunimmt und keine Verschiebung der Glasübergangstemperatur in den Verbundsystemen erreicht wird (Bild 4-35).

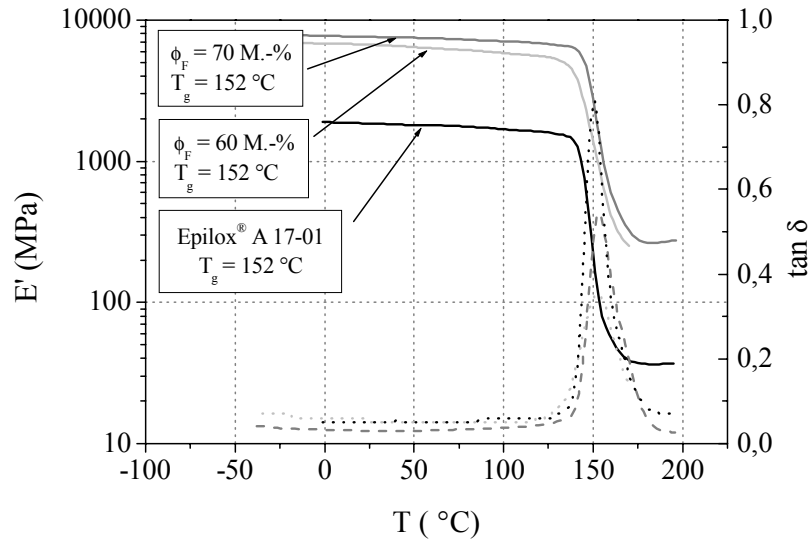


Bild 4-35 Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ für mit Glasmehl gefüllte Epoxidharze bei ausgewählten Füllstoffgehalten

In Tabelle A9 sind die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der modifizierten Epoxidharzsysteme in Abhängigkeit von der Füllstoffart und vom Füllstoffgehalt dargestellt. Durch die Zugabe von hochmoduligen Füllstoffen wird erwartungsgemäß ein Anstieg des Elastizitätsmoduls erreicht. Aus den Kraft-Kraftangriffspunktverschiebungskurven lassen sich die bruchmechanischen Kenngrößen berechnen. Unabhängig von der Partikelart kommt es durch die Zugabe von Füllstoffen bei allen Verbundsystemen zur Zunahme der Maximalkraft (Bild 4-36). Den Füllstoffen wurden lt. Herstellerangaben jeweils ein Haftvermittler zugegeben, damit zwischen Matrix und Partikel eine relativ gute chemische Anbindung erzielt werden kann. Die Zugabe von Füllstoffen führt aufgrund der zunehmenden energiedissipativen Prozesse bei allen Verbundsystemen zu einer Anhebung des Zähigkeitsniveaus im Vergleich zur Matrix.

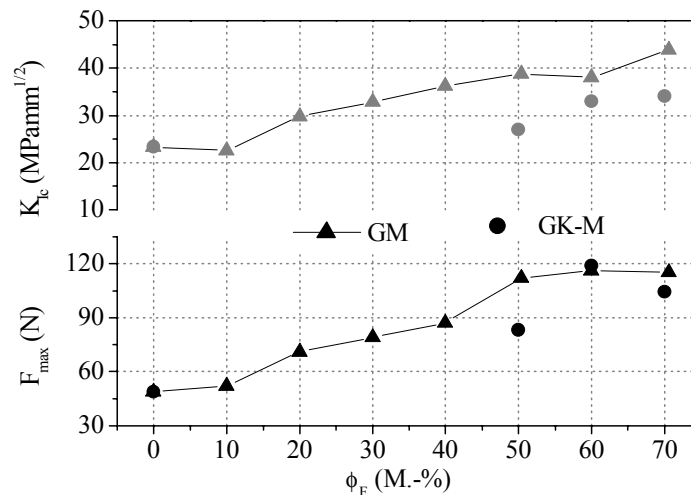


Bild 4-36 Abhängigkeit der Bruchkraft F_{\max} und der daraus abgeleiteten bruchkraftdeterminierten Bruchzähigkeit K_{Ic} vom Füllstoffvolumenanteil

Das durch Glasmehl modifizierte Epoxidharz erzielt im Vergleich zu den anderen Partikelsorten den höchsten Anstieg der Bruchzähigkeit (Bild 4-37). Im Vergleich zu den kugelförmigen Spherglass-Partikeln handelt es sich bei dieser Füllstoffart um irregulär geformte Partikel, die, geometrisch bedingt, eine gute Haftung zwischen Partikeln und Matrix erzielen und dadurch für den vergleichsweise hohen Anstieg der Bruchzähigkeit verantwortlich sind. Somit wird das Zähigkeitsverhalten, neben Füllstoffgehalt, Partikel-form und -größe, auch durch die chemische Anbindung (Partikel-Matrix) und durch physikalische Effekte beeinflusst.

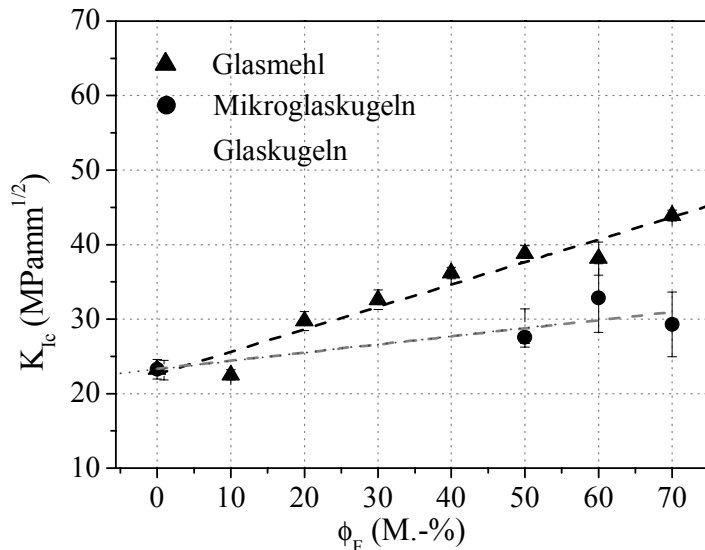


Bild 4-37 Einfluss der Füllstoffarten auf die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Das Verformungsverhalten wird entweder durch die Kraft oder durch die Verformung dominant beeinflusst. Bei den untersuchten Verbundsystemen wird das Verformungsverhalten offenbar durch beides, Kraft und Verformung, bestimmt. Zusammenfassend kann dies dadurch belegt werden, dass die Bruchzähigkeit K_{Ic} in dem beobachteten ϕ_F -Bereich kontinuierlich zunimmt. Bei den mit Glasmehl gefüllten Epoxidharzen um mehr als den Faktor 2. Die bruchmechanische Bewertung zeigt, dass der Deformationsprozess hier nicht festigkeitsbestimmt ist. Hingegen wird bei der Bewertung des Rissausbreitungsverhaltens mit den energiedeterminierten J_{Ic} -Kennwerten deutlich, dass sich mit ansteigendem Füllstoffgehalt J_{Ic} aufgrund von zunehmenden Verformungsbehinderungen nicht ändert (Bild 4-38).

In einigen Studien werden für die Beschreibung des Verformungsverhaltens mikro-mechanische Deformationsbereiche herangezogen, die im Wesentlichen in vier Kategorien eingeteilt werden können [43, 57]:

- Stufenbildung
- Ablösung der Partikel von der Matrix
- Diffuses Scherfließen
- Bildung von Mikroscherbändern

Dabei können die letzten beiden Deformationsbereiche kombiniert auftreten.

Die Ursache für die Verformungsbehinderungen kann auf die Bildung lokaler Schädigungen zurückgeführt werden. Aufgebrachte äußere Belastungen führen in einem

solchen Verbundsystem zu lokalen Schädigungen in Form von Ablöseerscheinungen einzelner Partikel von der Matrix (Mikrorisse). Wird mit einer weiter zunehmenden Belastung eine materialspezifisch kritische Anzahl von Mikrorissen erreicht, kommt es zum Zusammenschluss dieser Mikrorisse zu einer kritischen Rissgröße, was dann zum Versagen des makroskopischen Systems führt [57].

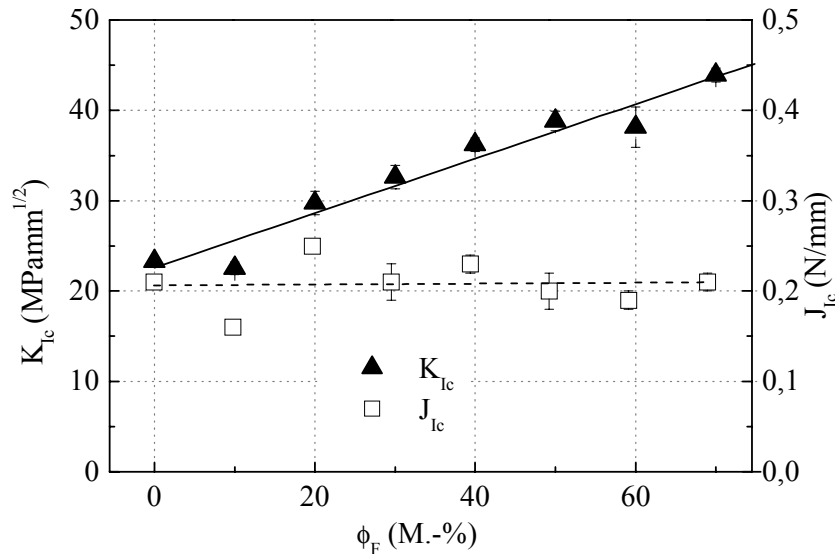


Bild 4-38 Bruchzähigkeit K_{Ic} und J_{Ic} von mit Glasmehl gefüllten Epoxidharzverbunden in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf den Zähigkeitsanstieg wird durch die Verlängerung der Rissfront (Crack-Pinning-Prozess) und durch die dadurch hervorgerufene Zunahme des Rissabstumpfungsverhaltens erreicht. Die Einlagerung von hochmoduligen Füllstoffen beeinflusst die lokalen Spannungskonzentrationen und damit das Deformationsverhalten der Matrix. Folglich können diese Füllstoffe die Zähigkeit im Gesamtverbund anheben. Übersteigen bei einem hohen Füllstoffgehalt die lokalen Spannungen die Fließspannungen der Matrix, so kommt es wiederum zu einer Abnahme der Verformung. Die Zähigkeit des Gesamtverbundes wird durch das Verformungsverhalten der Matrix, den Füllstoffgehalt, die Partikelgröße und das Adhäsionsverhalten beeinflusst. Diese Größen bestimmen zum einen die für das Verbundsystem kritische Dehnung und Spannungszustand und zum anderen einen kritischen Füllstoffgehalt, der das Gesamtverformungsverhalten einschränken kann. Unter den gegebenen experimentellen Randbedingungen führt eine Füllstoffzunahme zu einem Anstieg der Bruchkräfte. In der Bewertung des Werkstoffverhaltens durch die bruchkraftdeterminierte Bruchzähigkeit nimmt dieser Kennwert mit zunehmendem Füllstoffgehalt kontinuierlich zu. Mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors wird das linear-elastische Spannungsfeld vor der Risspitze bei Raumtemperatur beschrieben, wobei das Verformungsverhalten unberücksichtigt bleibt. Hingegen erlauben die J-Kennwerte eine energetische Interpretation des Kraft- und Verformungsverhaltens und kann als eine Zunahme der effektiven spezifischen Oberflächenenergie bei Risswachstum interpretiert werden. Durch die Füllstoffzugabe werden die bruchkraftdeterminierten und energiedeterminierten Kenngrößen bei den Verbundsystemen unterschiedlich beeinflusst. Das Verformungsverhalten des Gesamtsystems wird von dem Epoxid-Teilchen-Verbund in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt behindert und die Spannungskomponente reagiert mit einer deutlichen Zunahme.

Die eingesetzten Füllstoffpartikel erhöhen in dem Gesamtverbund die spezifischen Oberflächen, und bei guter Haftung führen deren Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix zu einem veränderten Grenzflächenverhalten. Zur Interpretation des Zähigkeitsverhaltens sollen mit Hilfe von REM-Bildern qualitative Aussagen über das Verformungsverhalten bzw. über die Partikel-Matrix-Haftung vorgenommen werden. In den mikrostrukturellen Analysen der Bruchoberflächen sind die Unterschiede der einzelnen Füllstoffarten deutlich zu erkennen. In Bild 4-39 sind typische Oberflächentopologien für die gefüllten Verbundsysteme dargestellt. Die hellen Bereiche sind die jeweiligen eingesetzten Füllstoffe. Auf den Bruchoberflächen der Mikroglasskugeln (GK-M) wurde vorwiegend ein Ablösen der Partikel von der Matrix beobachtet, ohne dass dabei ausgeprägte Matrixdeformationen auftraten. Auf den großen Glaskugeln (GK-G) sind kaum Spuren der Matrix zu erkennen, was ebenfalls auf ein relativ geringes Haftungsvermögen zwischen Matrix und Füllstoff hinweist, wobei bei dieser Partikelgröße höhere Spannungen um die Partikel herum zu erwarten sind. Bei den Glaskugeln kommt es während der Belastungsphase zur Bildung neuer Defekte in Form von Poren, die sich mit fortschreitender Belastung zusammenschließen und dann zum Bruch des Verbundsystems führen können [62]. Die sphärischen Füllstoffe weisen in Verbindung mit diesem Harzsystem einen vergleichsweise geringen Zähigkeitsanstieg auf, weil während des Bruchvorganges einzeln abgelöste Partikel für eine zusätzliche Rissinitiierung verantwortlich sein können. Hingegen wurde bei dem eingesetzten Glasmehl (GM) zwischen der Matrix und dem Füllstoff in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil ein unterschiedliches Verhalten registriert, wobei im Vergleich zu den Glaskugeln insgesamt eine bessere Haftung (Bild 4-40) beobachtet wurde. Bei einem Füllstoffanteil bis zu 20 M.-% sind auf den Bruchflächen kleine Bereiche zu beobachten, die der Deformation der Matrix zugeordnet werden können. Mit weiter zunehmenden Füllstoffanteil (30 - 40 M.-%) dominieren ausgeprägte Matrixdeformationszonen. Auf den Bruchflächen werden kaum Partikel-Matrix-Ablösungen registriert. Mit einem weiteren Anstieg des Füllstoffgehaltes kommt es dann zu einer Abnahme der Haftung zwischen Partikel und Matrix. Auf den Bruchflächen sind ausgeprägte Hohlräume zwischen den Partikeln und der Matrix zu erkennen. Mit zunehmender Teilchendichte wird die Oberfläche rauer, und der Riss muss aufgrund der Präsenz von eingelagerten Teilchen in der Matrix seine Ausbreitungsrichtungen ändern, so dass Rissverzweigungen, Rissbeugungen oder -abstumpfungen in der unmittelbaren Umgebung der Teilchen auftreten und zunächst eine zunehmende Behinderung des Verformungsverhaltens darstellen aber als mögliche Ursache für die Zunahme der Bruchzähigkeit gelten können. Die Anzahl der Defekte erscheint jedoch bei den sphärischen Partikeln größer zu sein als bei den irregulär geformten Füllstoffen. Als dominierender Zähigkeitsmechanismus kann für diese Verbundsysteme die Rissablenkung angesehen werden.

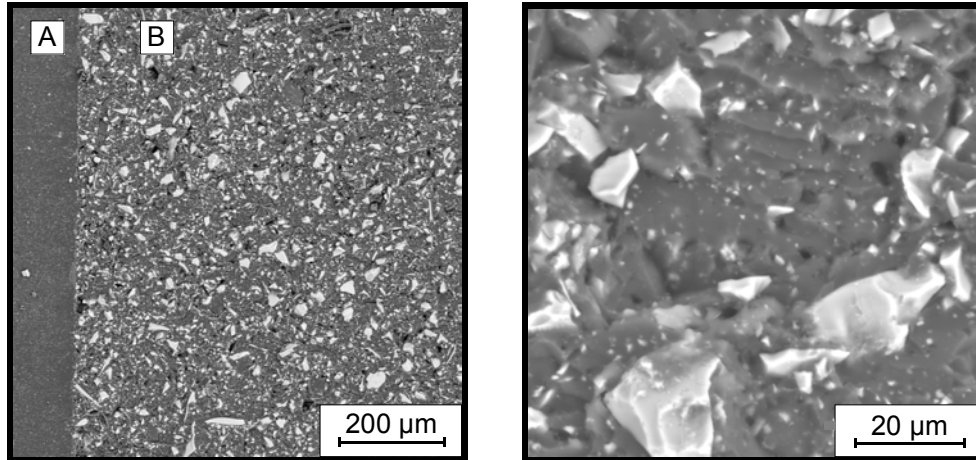
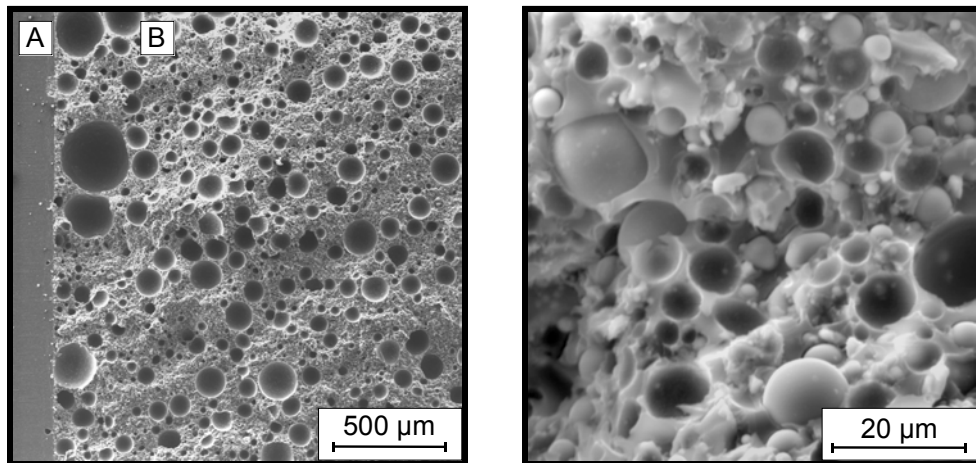
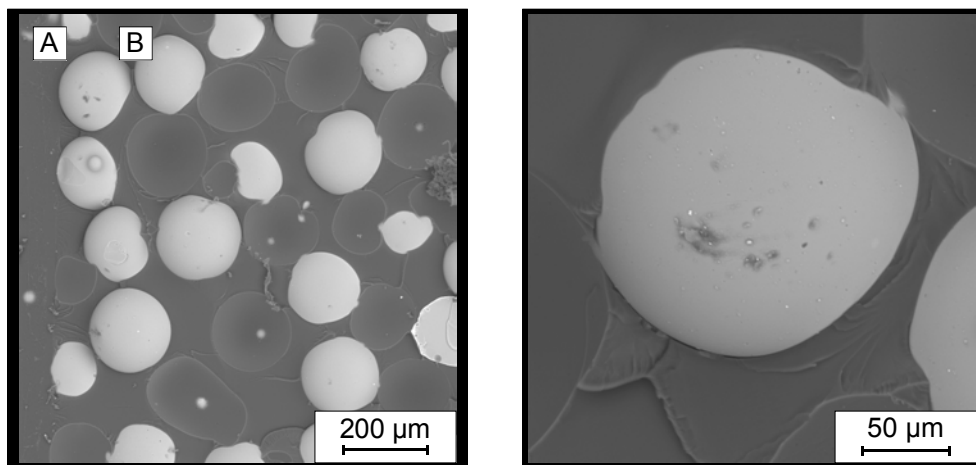
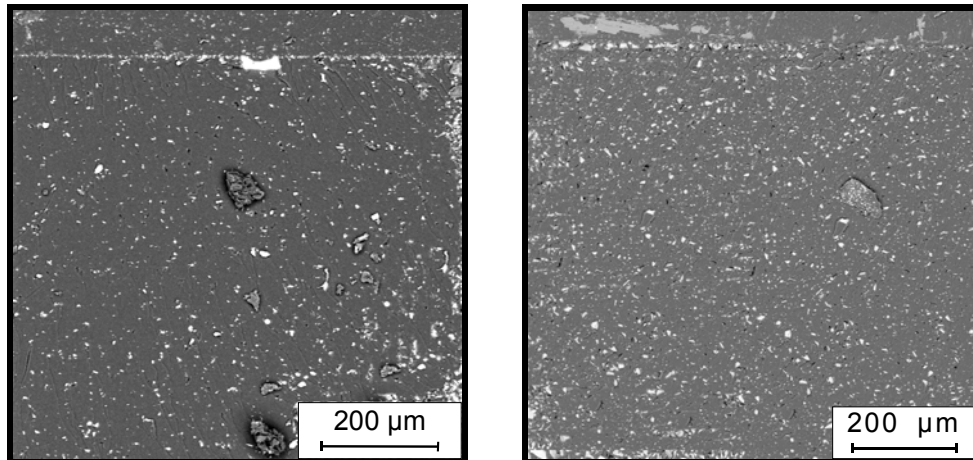
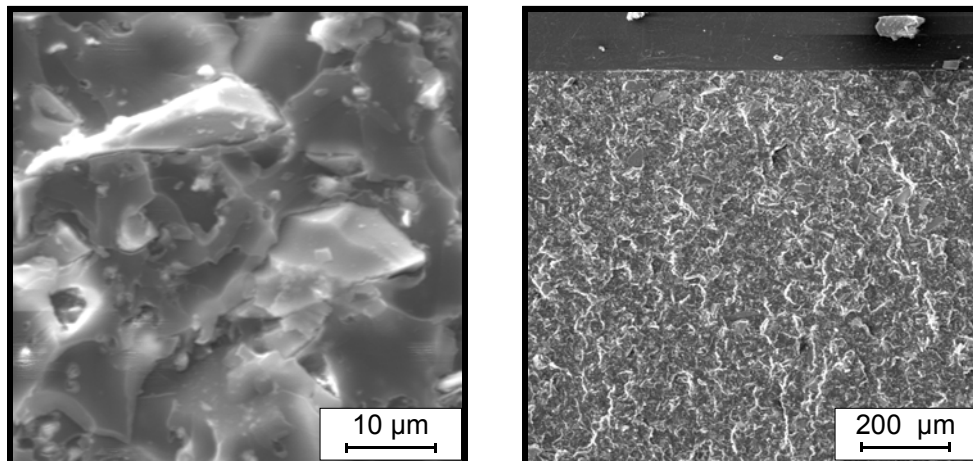
a) Glasmehl, $d \sim 9 - 13 \mu\text{m}$ b) Mikroglaskugeln, $d \sim 3,5 - 7 \mu\text{m}$ c) Glaskugeln, $d \sim 180 \mu\text{m}$

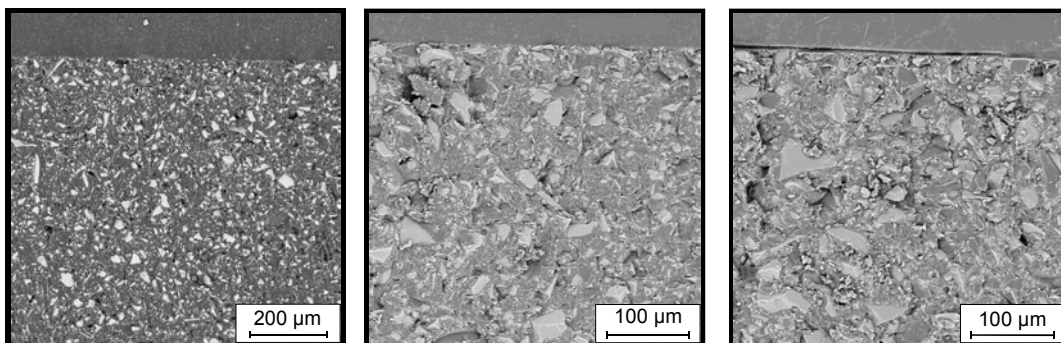
Bild 4-39 Bruchflächen gefüllter Epoxidharze
A : Klingengerb, B: Bruchfläche



Partikel-Matrix-Abösung Füllstoffgehalt 10 und 20 M.- %



Matrixdeformation Füllstoffgehalt 30 und 40 M.- %



Hohlraumbildung Füllstoffgehalt 50, 60 und 70 M.- %

Bild 4-40 Schädigungsmechanismen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt des Glasmehls

Die mikrostrukturellen Parameter (Füllstoffvolumenanteil, Partikeldurchmesser, -abstand und Füllstoffart) beeinflussen das mechanische Eigenschaftsniveau gefüllter Polymere. Von daher ist für eine Beschreibung und Modellierung des Zähigkeitsverhaltens eine reproduzierbare Quantifizierung der Morphologieparameter erforderlich. Für die Bewertung des Zähigkeitsverhaltens gefüllter Polymere werden neben dem Füllstoffgehalt

und der Teilchengröße der räumliche Teilchenabstand als reproduzierbarer Morphologieparameter herangezogen [64].

Zunächst sind für die Bestimmung der einzelnen Parameter Angaben zum Volumenanteil für den jeweiligen Füllstoff aus den Angaben der Massenanteile erforderlich. Für hochmodulige Füllstoffe kann folgender Zusammenhang zwischen M.-% und Volumenanteil gegeben werden:

$$\phi_V = \phi_F^2 \cdot \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_F} \right) + \phi_F \cdot \frac{\rho_M}{\rho_F} \quad (47)$$

Die Quantifizierung der morphologischen Parameter erfolgt in Anlehnung an das Verfahren von *Exner*, das in [64] ausführlich beschrieben wird. Für die Morphologiebewertung an gefüllten Epoxidharzsystemen wurden REM-Aufnahmen herangezogen (Bild 4-41). Nach der Einteilung der Teilchendurchmesser in die Größenklassen erfolgt die Ermittlung der Summenhäufigkeiten. Die Summenhäufigkeitsprozente einer Klasse stellen den Anteil aller Teilchen dar, die kleiner als die obere Grenze dieser Klasse sind.

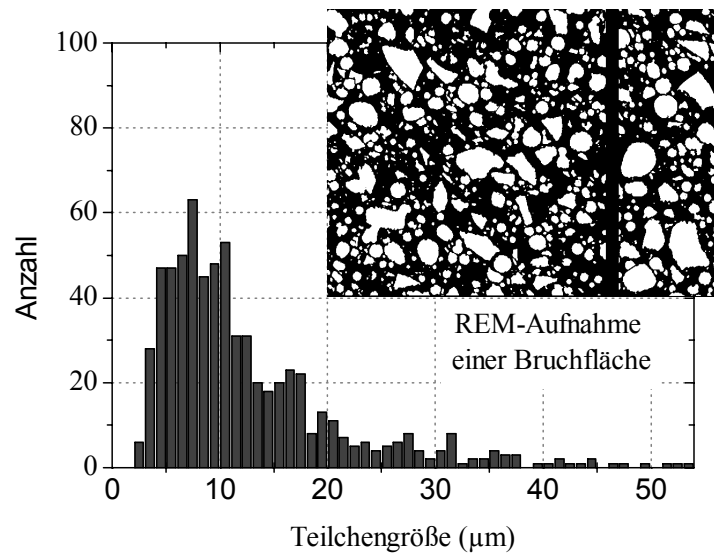


Abb 4-41 a Quantitative Morphologieanalyse am Beispiel von eingesetztem Glasmehl

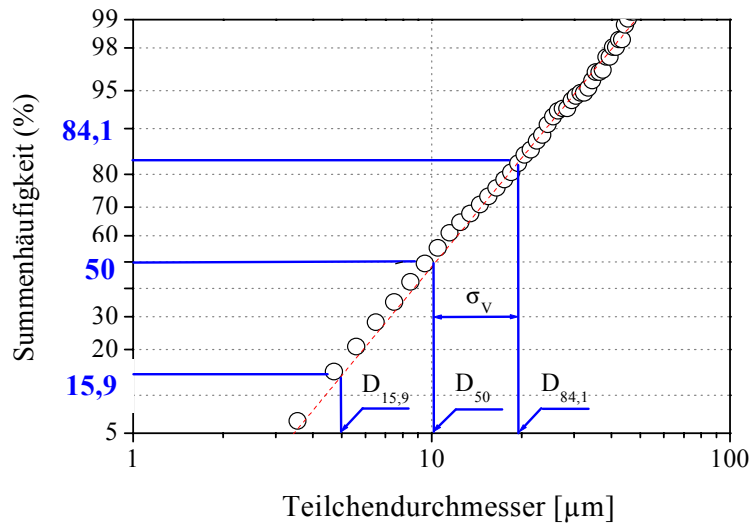


Bild 4-41b Quantitative Morphologieanalyse am Beispiel von eingesetztem Glasmehl

Zur Bestimmung der den Verbund beschreibenden Morphologiegrößen wurden der Medianwert D_{50} und die $D_{15,9}$ und $D_{84,1}$ -Werte, die die Verteilungsbreite darstellen, zu den folgenden Größen verknüpft:

Verteilungsbreite

$$\sigma_v = \frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{D_{50}}{D_{15,9}} \right) + \ln \left(\frac{D_{84,1}}{D_{50}} \right) \right) \quad (48)$$

mittlerer räumlicher Teilchendurchmesser

$$D_m = D_{50} e^{\left(\frac{\sigma_v^2}{2} \right)} \quad (49)$$

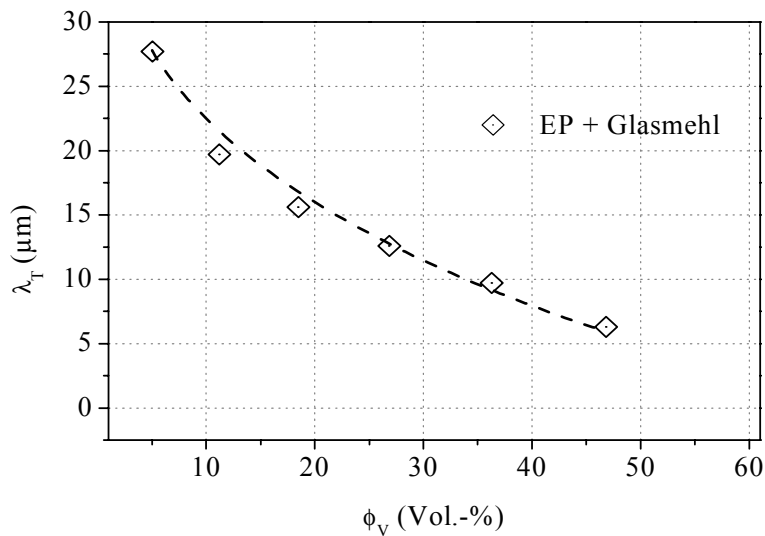
mittlerer räumlicher Teilchenabstand

$$\lambda_T = D_m \left(\sqrt[3]{\frac{\pi}{6\phi_v} - 1} \right) \quad (50)$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Füllstoffmorphologiegrößen für die eingesetzten Füllstoffsysteme aufgeführt. Das Glasmehl zeichnet sich durch die größte Verteilungsbreite aus. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei diesem Füllstoff erwartungsgemäß mit zunehmendem Füllstoffgehalt der mittlere räumliche Teilchenabstand kleiner wird (Bild 4-42).

Tabelle 4-10 Ergebnisse der quantitativen Morphologieanalyse

Füllstoff	D ₅₀ (μm)	D _{15,9} (μm)	D _{84,1} (μm)	σ_v	D _m (μm)
Glasmehl (GM)	10,5	6,5	14,2	0,39	12,7
Mikroglaskugeln (GK-M)	5,7	3,6	7,8	0,16	6,2
Glaskugeln (GK-G)	172	168	195	0,14	184

**Bild 4-42** Ermittelter Teilchenabstand in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenanteil von Glasmehl

4.2.2.2 Ergebnisse zur Variation von Füllstoffen und Flexibilisatoren

Mit der Modifizierung des Epoxidharzes durch weitere epoxidgruppenhaltige Verbindungen (Epilox[®] M670) konnten in das Netzwerk flexible Segmente eingebaut werden, die das Eigenschaftsbild des Harzes wesentlich beeinflussen. Mit der Zugabe des Flexibilisators bis zu 20 M.-% konnte jedoch bei Raumtemperatur keine Zunahme der Zähigkeit beobachtet werden (vgl. Bild 4-25). Aufgrund der niedrigen Viskosität lässt das mit Epilox[®] M670 modifizierte Epoxidharz im Vergleich zu anderen flexibilisierenden Materialien jedoch einen hohen Füllgrad zu [90]. Durch die zusätzliche Beigabe von Füllstoffen wurde im Vergleich zu den unmodifizierten Epoxiden ein noch deutlicherer Zähigkeitsanstieg erzielt (Bild 4-43 a+b). Dieser Anstieg wird durch das Zusammenwirken des Flexibilisators und der Füllstoffe in der Harzmatrix erreicht.

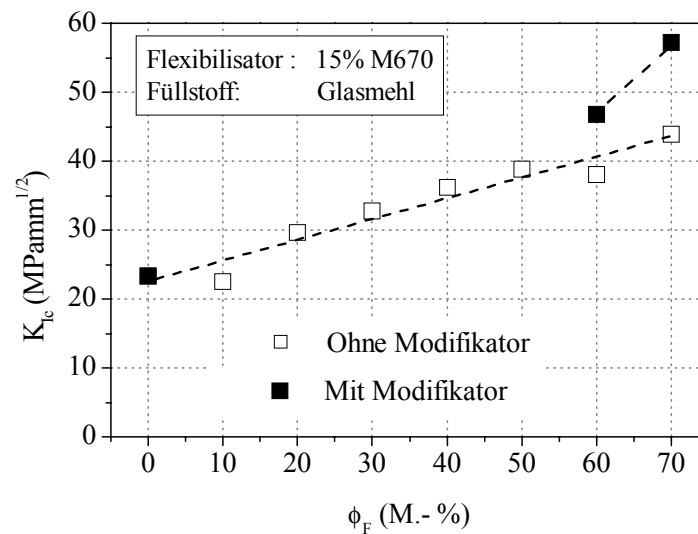


Bild 4-43a Einfluss von Flexibilisator und Füllstoffen auf die Bruchzähigkeit K_{Ic}

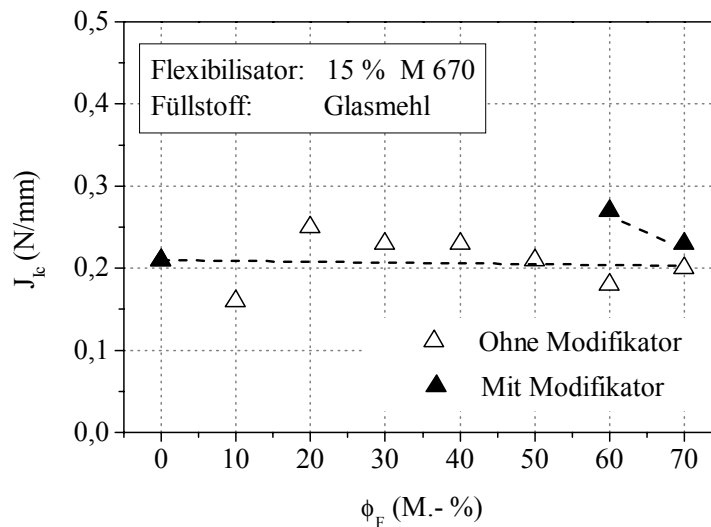


Bild 4-43b Einfluss von Flexibilisator und Füllstoffen auf die Zähigkeit

Zum einen wird durch diesen Flexibilisator die Duktilität im Harz erhöht, wodurch ein Spannungsabbau auftritt, und zum anderen wird die Haftung zwischen Matrix und Partikeln deutlich verbessert, wie es im Bild 4-44 zu erkennen ist. Durch den Flexibilisator wird eine noch deutlichere Zunahme der Bruchzähigkeit bei zunehmendem Füllstoffgehalt registriert. Bei den relativ hohen Füllstoffgehalten wird ebenso eine Abnahme des Verformungsverhaltens beobachtet, jedoch auf einem höheren Niveau.

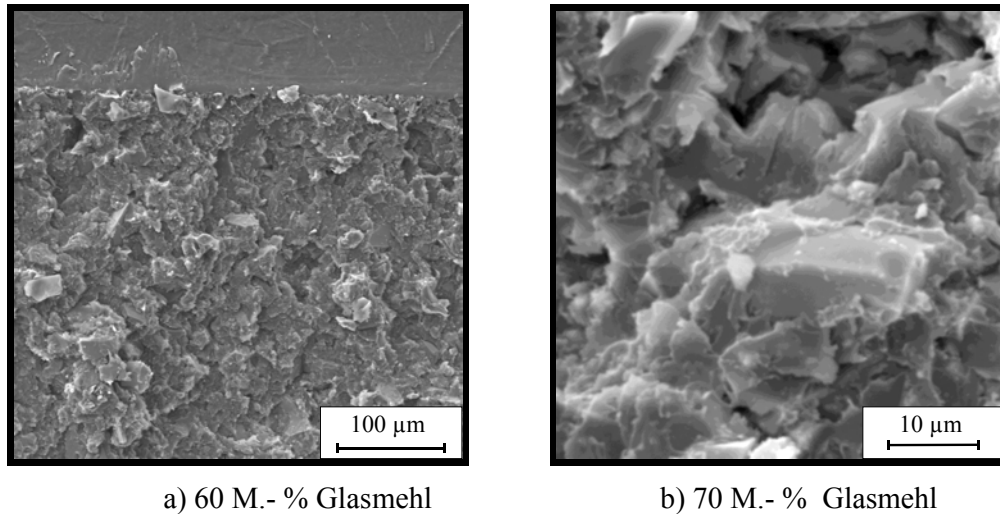


Bild 4-44 Bruchflächen von modifiziertem Epoxid (Flexibilisator+Füllstoff)

4.2.2.3 Diskussion zum Einfluss von anorganischen Füllstoffen und Weichmachern auf die Eigenschaften

Die Struktur von vernetzten Polymeren ist durch die Anzahl oder Dichte von Vernetzungspunkten und die dadurch resultierende reduzierte Deformierbarkeit der Kettensegmente gekennzeichnet. Daneben zeichnen sich Epoxidharze durch einen geringen Volumenschwund während der Vernetzungsreaktion aus, was für eine Vielzahl von technischen Anwendungen infolge besserer Formstabilität von großer Bedeutung sein kann. Eine Verbesserung der Zähigkeit dieser Werkstoffgruppe kann nur durch eine Erhöhung des Energieaufnahmevermögens erzielt werden. Diese Zähigkeitszunahme wird durch Zugabe von Füllstoffen oder durch eine chemische Modifizierung und/oder Compounding mit weichen Komponenten realisiert. Neben dem Scherfließen und der Crazebildung bei ungefüllten Epoxiden werden in der Literatur für mit Partikeln gefüllte Epoxidharze Deformationsmechanismen wie Hohlraumbildung, Mikrorissbildung, Partikelbruch oder der Crack-Pinning-Prozess diskutiert, die einen Zähigkeitsanstieg bewirken [27, 39, 113]. Bei den hochmoduligen Füllstoffen konnte ein Partikelbruch nicht beobachtet werden. Das Deformationsverhalten wird vorwiegend durch das Ablösen (Debonding) der Partikel von der Matrix bestimmt und kann als hauptsächlicher Zähigkeitsmechanismus in den untersuchten Verbundsystemen angesehen werden. Aufgrund von vorhandenen Oberflächendefekten und unterschiedlichen Spannungsbedingungen in den untersuchten Bruchflächen kann eine mikroskopische Analyse die ablaufenden Prozesse innerhalb der Probe nur bedingt wiedergeben. Aussagefähige Angaben für das oben zitierte Crack-Pinning-Verhalten sowie über die Bildung von Mikrorissen in der Matrix und in den Partikeln ließen sich unter den aufgeführten experimentellen Voraussetzungen nur bedingt aufzeigen. Hierzu sind in situ-Techniken (REM, TEM) besser geeignet. Die aufgetretenen Deformationsmechanismen in den untersuchten Verbundsystemen sind im Bild 4-45 schematisch dargestellt. Bei den sphärischen Partikeln wurde bei dem hohen Füllstoffgehalt hauptsächlich der Debondingprozess zwischen Partikel und Matrix mit Hohlraumbildung beobachtet, ebenso bei den irregulär geformten Partikeln (a,c). Mit Abnahme des Füllstoffgehaltes verändert sich bei dieser Partikelform das Verformungsverhalten. Bei mittleren Füllstoffgehalten wurden vorwiegend Matrixdeformationen beobachtet (b). Bei einem geringen Anteil an Partikeln verändern sich auch die Erscheinungen im Bruchverhalten. Es wurde vorwiegend wieder das Debondingverhalten mit geringen Matrixdeformationen registriert. Als dominierender

Zähigkeitsmechanismus kann für diese Kombination Harz - Füllstoff der Debondingprozess mit Ablenkung des Rissausbreitungsverhaltens angesehen werden.

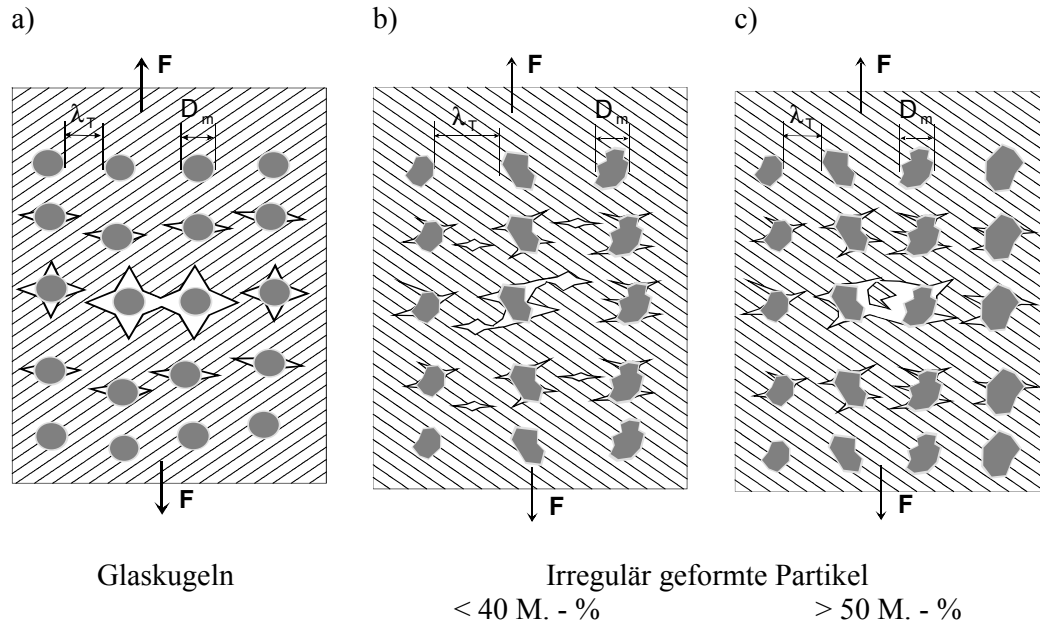


Bild 4-45 Schematische Darstellung der Deformationen von sphärischen und irregulär geformten Partikeln

Das Ablöseverhalten der Partikel ist kein einfach zu beschreibender Prozess. So kann dieses Verhalten durch das Vorhandensein von Normal- oder Scherspannungen bzw. durch lokale Spannungsspitzen in unmittelbarer Umgebung der Partikel beeinflusst werden [43, 121]. Es entstehen dadurch kritische Spannungen, welche die Fließspannung der Matrix übersteigen können und damit zum Versagen des gesamten Verbundsystems führen. Der Einsatz relativ großer Glaskugeln ($D_m > 100 \mu\text{m}$) führt im Grenzbereich zwischen Partikel und Matrix zu erhöhten Spannungskonzentrationen, die ein vorzeitiges Ablösen und dadurch eine Abnahme der Zähigkeit bewirken. Als Ursache für das Auftreten erhöhter Spannungskonzentrationen wird das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von :

Polymer (Epoxid $\alpha(T) \approx 64 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und *Füllstoff* (SiO_2 $\alpha(T) \approx 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) angesehen. Während der Vernetzungsreaktion bei hohen Temperaturen schrumpft die Matrix auf die Partikel auf, und bei der nachfolgenden Abkühlung werden im Gesamtverbundsystem Eigenspannungen initiiert. Aufgrund des eingefrorenen Zustandes des Epoxidharzes unterhalb des Glasüberganges können diese Spannungen dann nicht mehr abgebaut werden.

Weiterhin neigen große Partikel ($D_m > 100 \mu\text{m}$) beim Ablöseprozess zur Bildung von Hohlräumen zwischen Matrix und Partikel [43]. Bei dem Einsatz von kleinen Partikeln wurde nur ein partielles Ablösen mit teilweiser Fibrillierung der Matrix beobachtet. Eine ausgeprägte Matrixdeformation wurde nur bei den mit Flexibilisatoren modifizierten Verbundsystemen beobachtet, wobei jedoch keine Bildung von Matrixstegen registriert werden konnte. Der Ablöseprozess ist hierbei wiederum von der Partikelgröße abhängig.

Das Deformationsverhalten der untersuchten Epoxidharzverbunde wurde durch den Füllstoffgehalt wesentlich beeinflusst. Mit der Variation des Füllstoffgehaltes verändert sich der Partikelabstand (siehe Bild 4-42). Zum Einfluss des Teilchenabstandes auf das Zähigkeitsverhalten kann folgende Hypothese aufgestellt werden:

Um die eingelagerten Partikel herum bauen sich im Verbundsystem Spannungsfelder auf. Dafür sind die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen während des Verbundbildungsprozesses verantwortlich. Bei einem entsprechenden Teilchenabstand kommt es zur Überlappung dieser Spannungsfelder, d.h. die Bruchkraft nimmt dann wieder ab. Demnach muß sich für einen kritischen Teilchenabstand eine maximale Bruchzähigkeit für das jeweilige Verbundsystem ermitteln lassen. Dieses Verhalten wird durch große Partikel und einen hohen Füllstoffgehalt eher erreicht [54, 122].

Bei den mit Glasmehl gefüllten Verbundsystemen muß es durch den relativ hohen Füllstoffanteil ($\phi_F > 50$ M.-%) zu Überlagerungen von Spannungsfeldern kommen, die sich innerhalb des Matrixverbundes für die Hohlräumbildung verantwortlich zeichnen. Im Vergleich zwischen Mikroglasskugeln und Glasmehl werden bei gleichem Füllstoffgehalt bei den mit Glasmehl gefüllten Verbundsystemen höhere Werte für die Bruchzähigkeit ermittelt. Daraus kann abgeleitet werden, dass neben dem Füllstoffanteil die Partikelform einen entscheidenden Einfluss auf das Zähigkeitsverhalten ausübt. Unter Anwendung dieser Hypothese müsste sich jedoch für das veränderte Zähigkeitsverhalten ein kritischer Teilchenabstand ermitteln lassen, der einen Übergang von einem relativ spröden zu einem relativ zähen Werkstoffverhalten erkennen lässt. Das konnte jedoch bei den untersuchten Verbundsystemen unter diesen experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Bei mittleren Füllstoffgehalten (30-40 M.-%) wird das Werkstoffverhalten vorwiegend durch die Matrix bestimmt, was auf ein Übergangsverhalten schließen läßt. Dieses Übergangsverhalten kann lokal zwischen den Partikeln auf einen Übergang vom ebenen Dehnungszustand zum ebenen Spannungszustand zurückgeführt werden, was eine Zunahme der Bruchzähigkeit bewirken kann [54].

Ein funktioneller Zusammenhang zwischen Teilchenabstand und Bruchzähigkeit kann durch Gl. (51) formuliert werden. Neben dem räumlichen Teilchenabstand geht der Teilchendurchmesser indirekt in die Bewertung mit ein.

$$K_{lc} = q \cdot \lambda_T^{-m} \quad (51)$$

q,m - Konstanten

In Tabelle 4-11 werden die eigenen experimentellen Ergebnisse mit den Angaben aus der Literatur verglichen [54]. Der Faktor m spiegelt das Verformungsverhalten in der unmittelbaren Umgebung der Partikel wieder. Die hochmoduligen Partikel (SiO_2) zeichnen sich durch relativ geringe Werte von $m = 0,2$ im Vergleich mit m-Werten von Polymerpartikeln mit $m = 0,6$ aus. Der Parameter q wird durch die Partikelform und deren Größe beeinflusst. Der Parameter q steigt mit zunehmender Teilchengröße an.

Tabelle 4-11 Parameter für den Potenzansatz in Abhängigkeit von der Füllstoffart

Matrix	Füllstoff		D_m (μm)	q	m	Quelle
Epoxid	TecoSIL C 44 L	SiO_2	12,7	12,3	0,2	Exp.
	S 5000	SiO_2	6,2	9,4	0,2	Exp.
	S 2024	SiO_2	175	19,2	0,2	Exp.
	HLP-15	Kautschuk	15	5,5	0,6	[54]
	HLP-40	Kautschuk	40	3,9	0,6	[54]
	CTBN	Kautschuk	0,5	1,8	0,5	[54]

Mit Hilfe dieses funktionellen Zusammenhanges zwischen Füllstoffanteil (Teilchenabstand) und Bruchzähigkeit lassen sich an den untersuchten Systemen erste Abschätzungen zum Einfluss des Teilchenabstandes (Füllstoffgehalt) auf die Bruchzähigkeit vornehmen. Dadurch können dann verallgemeinerte Abschätzungen zum Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Bruchzähigkeit unter Einbeziehung der Füllstoffgrößenverteilung vorgenommen werden.

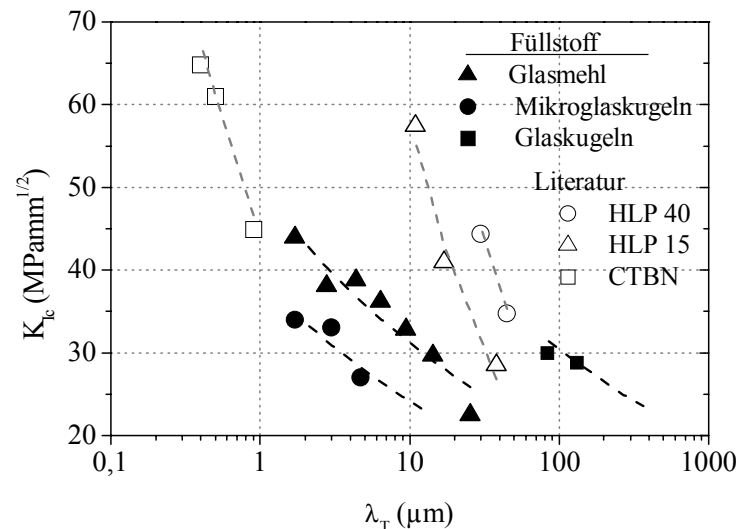


Bild 4-46 Einfluss des Teilchenabstandes auf die Bruchzähigkeit am Beispiel von Glasmehl und Glaskugeln (GK-M, GK-G)

Der Einsatz von Füllstoffen soll neben der Reduzierung der Gesamtherstellungskosten von Verbundsystemen eine Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften bewirken. Alle eingesetzten Füllstoffmaterialien zeichnen sich im Vergleich zu Epoxidharz durch einen hohen E-Modul aus. Durch die Zugabe von hochmoduligen Füllstoffen werden synergistische Effekte im elastischen Verhalten und im Schädigungsverhalten erwartet. Der E-Modul beschreibt das elastische homogene Werkstoffverhalten und wird durch das Anfangsdeformationsverhalten bestimmt, bevor erste irreversible Schädigungen im Verbundsystem auftreten. Der E-Modul wird bei quasistatischer Beanspruchung unter Zug vorrangig vom Füllstoffgehalt und von der Partikelgröße beeinflusst.

Bei den untersuchten Verbundsystemen konnte beobachtet werden, dass die Bruchzähigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt ansteigt, wobei Partikelgröße und -abstand das Rissausbreitungsverhalten noch wesentlich beeinflussen können.

Zusammenfassend kann belegt werden, dass der Füllstoffanteil im Verbundsystem eine bedeutende Einflussgröße auf das mechanische Eigenschaftsniveau insbesondere auf den E-Modul und auf das Zähigkeitsverhalten darstellt. Durch die Zugabe von hochmoduligen Partikeln wurde in dem Epoxidharzverbundsystem eine Vervierfachung des E-Moduls und ein Verdopplung der Bruchzähigkeit erzielt (Bild 4-47).

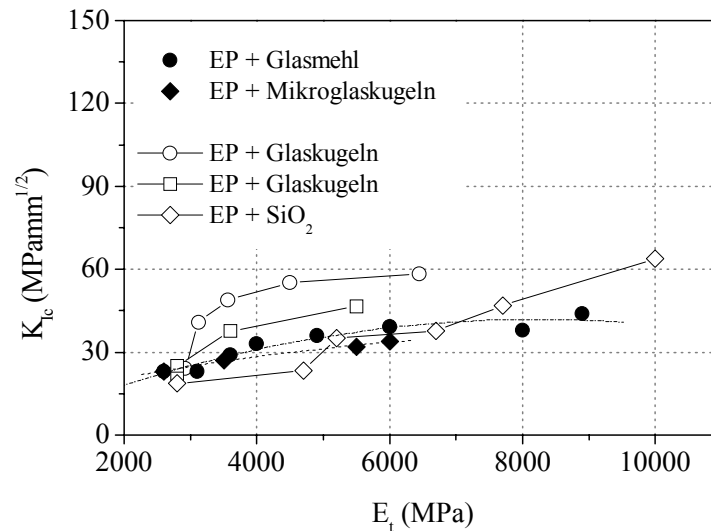


Bild 4-47 Einfluss der Füllstoffe auf den E-Modul E_t und die Bruchzähigkeit K_{Ic} (◆, ● eigene Messwerte, ○, □, ◇ Literaturwerte [10, 55, 123])

4.2.2.4 Anwendung theoretischer Ansätze zur Abschätzung mechanischer Eigenschaften auf der Grundlage mikromechanischer Verbundgrößen

Die Zugabe von anorganischen Füllstoffen soll neben der Anpassung des Eigenschaftsniveaus die Dimensionsstabilität während der Vernetzungsreaktion verbessern. Um für spezielle Anwendungsfälle eine gezielte Modifikation ausgewählter Eigenschaften berechnen zu können, ist der Einsatz von entsprechenden Modellansätzen erforderlich. Eine theoretische Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften erfolgt häufig durch mikroskopische Parameter. Unter Einbeziehung mikromechanischer Kenngrößen lassen sich daraus eine Reihe von Eigenschaften (Elastizitätsmodul, linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient und bruchmechanische Kennwerte) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt abschätzen. Hierzu sind jedoch spezielle Randbedingungen notwendig, die im Weiteren untersucht und erläutert werden sollen.

Durch die Zugabe von hochmoduligen Partikeln wird bei allen Füllstoffarten mit steigendem Füllstoffgehalt eine Zunahme des E-Moduls E_t erzielt. Mit Hilfe des modifizierten Kerner-Modells nach Nielsen und Landes [48] und nach Ishai und Cohen [61] kann eine Abschätzung des Verbundmoduls als Funktion des Füllstoffgehaltes erfolgen. Dabei wird der Modul der ungefüllten Matrix, der Modul der Füllstoffe und die Querkontraktionszahl als bekannt vorausgesetzt. Diese Modelle können für eine Vielzahl von gefüllten Systemen angewendet werden und werden für das Verbundsystem mit Glasmehl in Bild 4-48 dargestellt. Aus beiden Modellansätzen lassen sich für gefüllte Systeme bis zum Füllgrad von 40 Vol.-% Modulberechnungen vornehmen. Oberhalb dieses Füllstoffgehaltes weichen die theoretischen Angaben von den experimentell ermittelten Werten weit ab, so dass die betrachteten Modelle zu einer Überschätzung der Module in dem Verbundsystem führen und somit nicht mehr ohne weiteres anwendbar sind. Voraussetzung für die Nutzung dieser Modelle sind ausreichend gute Haftbedingungen für die Partikel in der Matrix. Neben dem Volumenanteil des Füllstoffes können Partikelgröße (-verteilung) und -abstand das elastische Verhalten beeinflussen. Es

wurde nachgewiesen, dass bei gegebenem Füllstoffanteil die kleinen Partikel den Modul stärker erhöhen als die größeren Partikel, was auf den Spannungszustand sowie die gegenseitige Beeinflussung der Spannungsfelder in der Umgebung der Partikel zurückzuführen ist.

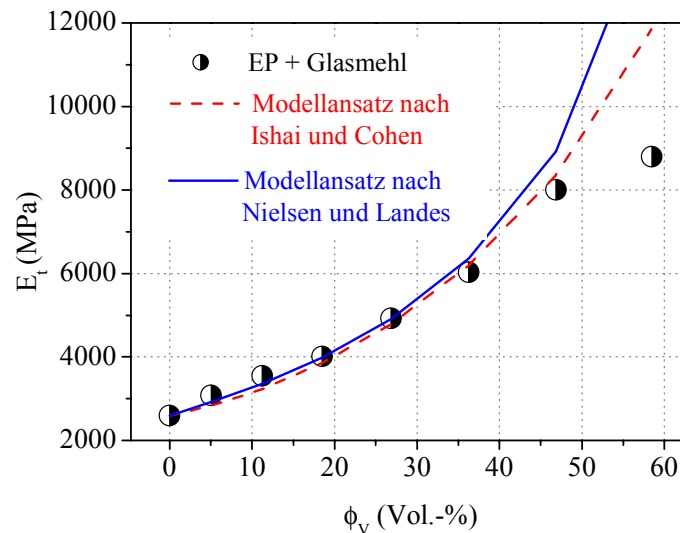


Bild 4-48 Vergleich der experimentell ermittelten Elastizitätsmoduli E_t und der berechneten Werte in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für das EP-Verbundsystem mit Glasmehl

Weiterhin wird durch die Zugabe von hochmoduligen Füllstoffen eine Abnahme des thermischen Längsausdehnungskoeffizienten im Verbundsystem erzielt. Auf der Grundlage von Gl. (8) und durch Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten der Matrix und des Füllstoffes sowie der jeweiligen Module und Querkontraktionszahl kann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des Verbundsystems in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt berechnet werden. In Bild 4-49 sind die experimentell ermittelten Ergebnisse mit den berechneten Resultaten an dem mit Glasmehl gefüllten Verbundsystem dargestellt, wobei für die Berechnungen die Querkontraktionszahl ν des Epoxidharzes mit 0,33 angenommen wurde. Mit Erhöhung des Füllstoffanteils kommt es zu einer stetigen Abnahme des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten. Bis zu einem Füllstoffgehalt von 30 M.-% lassen sich in guter Näherung die thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch dieses Modell beschreiben. Mit weiter zunehmendem Füllstoffgehalt weichen die theoretisch ermittelten Werte von den experimentellen Ergebnissen nach unten ab. Es kommt zu einer Unterschätzung der theoretisch ermittelten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten.

Mit der Bruchzähigkeit von Verbundwerkstoffen steht ein Werkstoffkennwert zur Verfügung, der eine Formulierung eines Bruchkriteriums erlaubt. Danach kommt es zum Einsetzen des Rissfortschrittes (Bruch), wenn der Spannungsintensitätsfaktor einen materialspezifisch kritischen Wert erreicht hat. Für eine Abschätzung des Zähigkeitsverhaltens von Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt lassen sich eine Reihe von Bestimmungsgleichungen (Gln. 10-21) verwenden. Dabei wird die Modellierung des Zähigkeitsverhaltens teilchengefüllter polymerer Werkstoffe häufig durch anwendungsbezogene Modelle in mathematisch einfache Formen vorgenommen. Eine exakte Vorhersage der Eigenschaften kann in einigen Fällen nur bedingt möglich sein, da eine Vielzahl von Einflussfaktoren das Gesamtverhalten bestimmt. Zur Berechnung der Zähigkeitseigenschaften werden einerseits mikromechanische Größen (Teilchengometrie,

spezifische Ablöseenergie) und andererseits makroskopische Werkstoffeigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit) herangezogen.

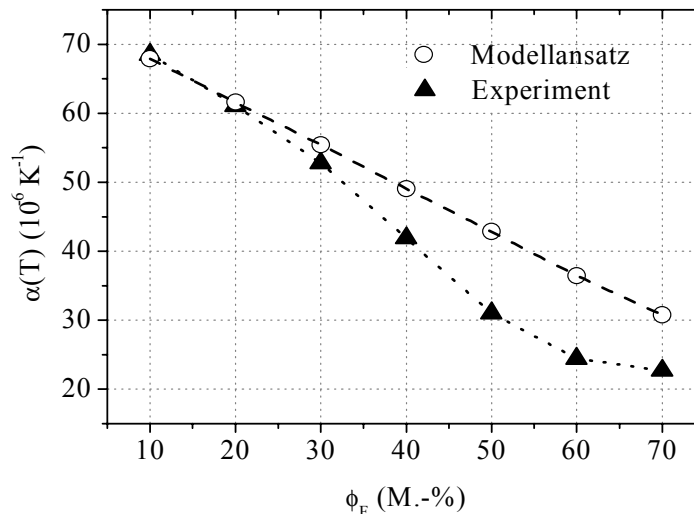


Bild 4-49 Vergleich des experimentell ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ mit den berechneten Werten in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für das EP-Verbundsystem mit Glasmehl

Für die Beschreibung des Rissausbreitungsverhaltens sind Kenntnisse über die einzelnen Energiedissipationsmechanismen und eine entsprechende Charakterisierung der einzelnen Energieanteile notwendig. Hierfür können häufig die Methoden der Schallemissionsanalyse (SEA) eingesetzt werden [49, 52]. Die Registrierung akustischer Signale basiert auf der Detektion von Oberflächenwellen, die während des Bruchprozesses hauptsächlich durch das Ablösen der Matrix von den Partikeln hervorgerufen werden. Für die Beschreibung des instabilen Rissausbreitungsverhaltens ist jedoch die Kenntnis kritischer bruchmechanischer Parameter erforderlich, die in den Modellansätzen hauptsächlich für Verbunde mit hochmoduligen Partikeln in einer weichen Matrix angewendet werden können.

In [64] wird für die Modellierung der Brucharbeit an teilchengefüllten Thermoplasten bei instabiler Rissausbreitung der Modellansatz nach Bohse [49] angewendet. Für die aufgeführten Verbundsysteme konnten jedoch die Grenzen des Modells in der Form aufgezeigt werden, dass die notwendige Beschreibung der energiedissipativen Prozesse nach Erreichen der Maximalkraft nicht mehr exakt erfolgen konnte. In [68] wird die Vorhersage der Kerbschlagzähigkeit an modifiziertem PE durch eine anwendungsspezifische Mischungsregel vorgenommen. Insgesamt muss dabei für alle Modellansätze vorausgesetzt werden, dass zwischen den Partikeln und der Matrix eine sehr gute Haftung vorliegt. Den vorgestellten Ansätzen fehlt jedoch eine allgemeine Gültigkeit, sodass diese auf die untersuchten Epoxidharzverbunde nicht ohne weiteres übertragen werden konnten.

Im Folgenden werden zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Verbundsystemen einzelne Modelle auf ihre Anwendbarkeit für die modifizierten Epoxidharze überprüft.

Auf der Grundlage einfacher Berechnungsgleichungen kann nach dem Modell von Moloney und Kausch (MK) [56] Gl. (12) ein kritischer Spannungsintensitätsfaktor für die entsprechenden Verbundsysteme beschrieben werden (Bild 4-50, 4-51). Dieser Ansatz berücksichtigt das Verhältnis von Partikelabstand und -größe und gilt streng genommen für

den im Verbundsystem häufig ablaufenden Crack-Pinning-Mechanismus. Für das linear-elastische Materialverhalten kann die Energiefreisetzungsrate G_{Ic} der Matrix durch den J-Kennwert ersetzt werden. Zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von teilchengefüllten Verbundwerkstoffen wird bei diesem Modellansatz ebenso von einer guten Haftung zwischen Partikel und Matrix ausgegangen, wobei materialspezifische Parameter, z.B. Rissgeometrie und Wechselwirkungsparameter, nicht berücksichtigt werden. Eine Variation der Beanspruchungsbedingungen, wie Prüfgeschwindigkeit und Prüftemperatur wurden für diese gefüllten Systeme nicht untersucht, sodass der Einfluss dieser Bedingungen zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens durch diesen Ansatz nicht geklärt werden kann. Der Modellansatz gilt zudem nur für linear-elastisches Werkstoffverhalten.

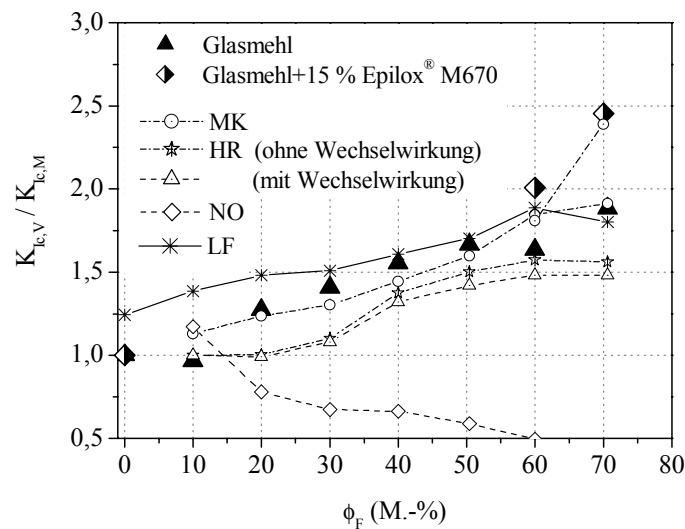


Bild 4-50 Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten Abhängigkeit der Zähigkeit vom Füllstoffvolumenanteil für das Verbundsystem Epoxidharz-Glasmehl (HR = Hahn/Rosenfield, MK= Moloney/Kausch, NO = Novikow, LF = Lauke/Friedrich)

Für die untersuchten Epoxidharzsysteme ist eine Abschätzung der Bruchzähigkeit auch für höhere Füllstoffgehalte mit einer relativen Standardabweichung von ca. 10 % relativ gut möglich. Die Modifizierung des Verbundsystems durch den Flexibilisator bewirkt eine Verbesserung der Bruchzähigkeit, die auch durch diesen Modellansatz beschrieben werden kann.

Der Ansatz von Hahn/Rosenfield (HR) [70] Gl. (14) enthält mit dem Term f_d (defekte Teilchen) einen pseudoenergetischen Wechselwirkungsparameter, der eine Abschätzung der Bruchzähigkeit auf der Basis von $K_{Ic} = f(\phi_F)$ erlaubt. Diesem Ansatz fehlen aber materialspezifische Größen, wie der Einfluss der Rissgeometrie und der Volumenanteil zur Vorhersage der Zähigkeitseigenschaften im Gesamtverbund.

Da bei diesen Verbundsystemen der Term f_d nicht ermittelt werden konnte und zur Anwendung dieses Modellansatzes ein Wechselwirkungsparameter jedoch notwendig ist, wurde dieser Ansatz durch einen energetischen Wechselwirkungsparameter erweitert. Dabei wird davon ausgegangen, dass die sich zwischen den Partikeln ausbiegenden Rissfronten als elliptische Sekundärrisse betrachtet werden können, die entweder nicht miteinander wechselwirken oder sich gegenseitig beeinflussen und somit einen deutlichen Einfluss auf das gesamte Zähigkeitsverhalten ausüben können [57]. Dieses Wechselwirkungsverhalten konnte für Epoxidharzverbunde in Abhängigkeit vom Teilchenabstand und der

Teilchengröße quantifiziert werden [57] und wird in [10] ausführlich diskutiert und stellt eine materialspezifische Erweiterung des Modellansatzes dar (Tabelle 4-12).

Tabelle 4-12 Theoretisch berechnete Werte für $K_{Ic,V}/K_{Ic,M}$ als Funktion D_m/λ_T [57]

D_m / λ_T	$K_{Ic,V}/K_{Ic,M}$ Keine Wechselwirkung mit Sekundärrissen	$K_{Ic,V}/K_{Ic,M}$ Wechselwirkung mit Sekundärrissen
0	1,00	1,00
0,25	1,85	1,19
0,5	2,18	1,65
1,00	2,55	2,23
1,25	2,70	2,40
2,00	2,90	2,75

Ein Vergleich der theoretischen Aussage mit den experimentell ermittelten Kennwerten wird für Glasmehl- und Mikroglasskugel-Verbundsysteme in (Bild 4-50 und 4-51) wiedergegeben. Dieser modifizierte Modellansatz erlaubt zusammen mit den eingeführten Wechselwirkungsparametern nur eine bedingte Abschätzung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration.

Der Ansatz von Novikov [71] (Gl. 15) nutzt einen ähnlichen Weg zur Beschreibung der Zähigkeit in Abhängigkeit vom Volumenanteil. Neben Partikelgröße und Füllstoffanteil gehen jedoch keine werkstoffspezifischen Größen (z.B. Rissgeometrie, Bruchzähigkeit der Matrix) in den empirischen Ansatz mit ein. Hierbei erfolgt eine Abschätzung über die Zugfestigkeit des Gesamtverbundes und über den Teilchendurchmesser. Wie in Bild 4-50 und 4-51 deutlich zu erkennen ist, kann dieser Ansatz zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Bruchzähigkeit von Verbundwerkstoffen mit Epoxidharz als Matrixsystem nicht angewendet werden, da materialspezifische Parameter fehlen.

Unter Anwendung mikromechanischer Parameter erfolgte mit dem Modellansatz von Lauke und Friedrich (LF) [74] eine Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration. Eine experimentelle Bestimmung der für diesen Ansatz notwendigen mikromechanischen Kennwerte konnte z.T. nicht durchgeführt werden, so dass die für den Modellansatz notwendigen Parameter als theoretische Kennwerte zur Bestimmung der Zielgröße verwendet wurden.

Der Ansatz geht zunächst von einer energetischen Betrachtung aus. Eine quantitative Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens erfolgt dabei durch J-Werte bzw. durch die Energiefreisetzungsrates. Die untersuchten Verbundsysteme zeichneten sich bei Raumtemperatur durch ein linear-elastisches Werkstoffverhalten aus. Zur Beschreibung des nahezu linear-elastischen Spannungsfeldes vor der Risspitze sind sowohl die Energiefreisetzungsrates als auch der Spannungsintensitätsfaktor anwendbar [12], so dass die Energiefreisetzungsrates durch den Spannungsintensitätsfaktor nach Gl. (1) ausgedrückt werden kann. Zur Abschätzung des Zähigkeitsverhaltens wurde für das linear-elastische Werkstoffverhalten der kritische Wert für den Spannungsintensitätsfaktor, die Bruchzähigkeit K_{Ic} , als Zielgröße nach Gl. (27) definiert.

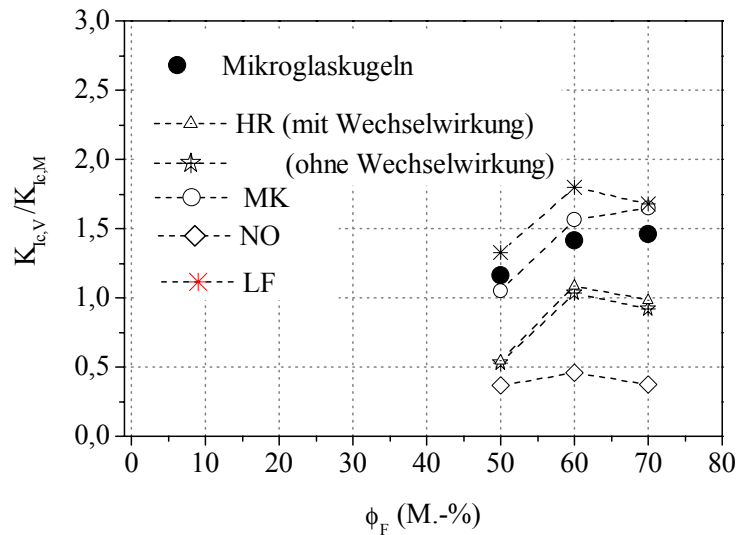


Bild 4-51 Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten Abhängigkeit der Zähigkeit vom Füllstoffvolumenanteil für das Verbundsystem Epoxidharz – Mikroglasskugeln (HR = Hahn/Rosenfield, MK= Moloney/Kausch, NO = Novikow, LF = Lauke/Friedrich)

Zur Abschätzung der spezifischen Matrixdeformationsanteile wurde die Energiefreisetzungsrates der Matrix herangezogen. Für die kritische Verbundspannung $\sigma_c^{(i)}$ wurden aus dem Modellansatz Werte um ca. 23 MPa bestimmt. Ein entscheidender Parameter für die Anpassung zwischen dem Modellansatz und den experimentellen Ergebnissen stellt die spezifische Ablöseenergie dar, die mit Hilfe der SEA experimentell ermittelt werden kann. Durch die Schallemissionsanalyse (SEA) wird es in einem Verbundsystem möglich, das Ablösen der Füllstoffpartikel von der Matrix durch Freisetzung von elastischen Energien zu erfassen. Dabei kann über die Auswertung der akustischen Signale eine in situ-Registrierung der einzelnen Mechanismen (Debondingprozess, Mikrorissbildung) während des Deformationsverlaufes erfolgen. Zur Bestimmung der Ablöseenergie zwischen Füllstoff und Matrix sind jedoch umfangreiche Kenntnisse in der Auswertung der akustischen Signale notwendig, die eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den ablaufenden Mechanismen gewährleisten. Die elastischen Spannungswellen lassen sich bei partikelgefüllten Verbundsystemen auf der Basis von Epoxidharz nur relativ schwer nachweisen, da das Deformationsverhalten der Matrix das gesamte akustische Verhalten außerordentlich beeinflussen kann [52, 124]. Gegenwärtig liegen diesbezüglich für diese Verbundsysteme keine experimentellen Ergebnisse vor.

Bedingt durch das relativ spröde Matrixverhalten in der Prozesszone und die energie-dissipativen Mechanismen vor der Risspitze liefert dieser Modellansatz eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten für die hier untersuchten Verbundsysteme, die mit den Füllstoffen Glasmehl und Mikroglasskugeln (Bild 4-50 und 4-51) gefüllt wurden.

5 Bruchmechanische Bewertung von Epoxidharzanwendungen in der Mikroelektronik

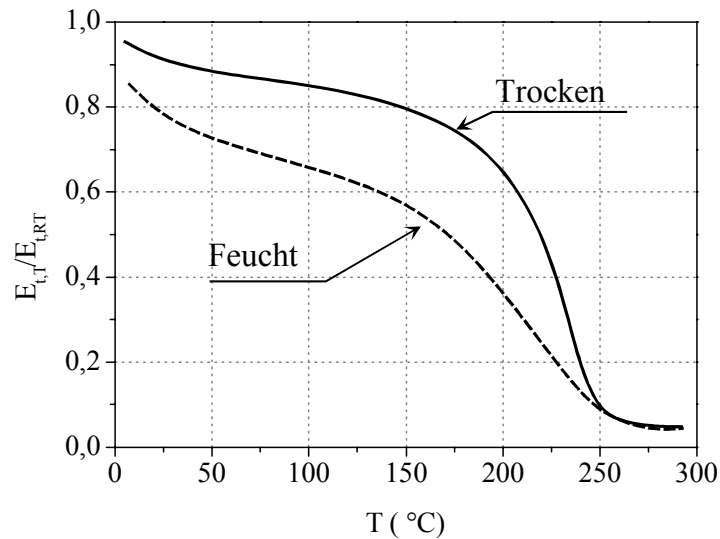
5.1 Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit auf das Bruchverhalten hochgefüllter Epoxidharze

Bei der Herstellung von elektronischen Schaltungen werden gegenwärtig immer neue Möglichkeiten zur Miniaturisierung gesucht. Zunehmend kommen neue Aufbau- und Verbindungstechnologien (z.B. Chip-on-Board, Flip-Chip) zum Einsatz. Für diese Technologien werden neue Vergussmassen entwickelt, die dem auf der Leiterplatte befestigten Chip einen zuverlässigen Schutz gegen klimatische und mechanische Einflüsse bieten. Als Vergussmassen werden mit Füllstoffen versehene Epoxidharzsysteme verwendet, die besonders gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen und dem Bauteil eine hohe Zuverlässigkeit und Langzeitstabilität gewährleisten. Für eine Vielzahl mikroelektronischer Anwendungen spielt der Einfluss der Umgebung (Temperatur, Feuchte) auf das mechanische Eigenschaftsniveau eine wesentliche Rolle. Die folgende Diskussion bezieht sich im Wesentlichen auf den Einfluss von Feuchte als prozessspezifischer Parameter auf das Bruch- und Deformationsverhalten hochgefüllter Epoxidharze. Das mechanische Verhalten von gefüllten Epoxidharzen reagiert empfindlich auf den Einfluss von Feuchtigkeit und Temperatur [125]. Die absorbierte Feuchte bewirkt im Epoxidharz eine Abnahme der Glasübergangstemperatur und des Elastizitätsmoduls unter statischer Belastung [2,126,127] (Bild 5-1). Bei der Auswertung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens wurde beobachtet, dass mit zunehmendem Feuchtegehalt die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bis zu 30 % abnehmen können. In den Untersuchungen zur Bewertung des Versagensverhaltens hochgefüllter Epoxidharze durch bruchmechanische Kennwerte wurde eine Abnahme der Bruchzähigkeit mit zunehmender Feuchte registriert. Als Ursache für das veränderte Bruch- und Deformationsverhalten wird die weichmachende Wirkung der Feuchte innerhalb der Matrix angesehen [128, 129]. Für den Zähigkeitsverlust wurden dabei die verschlechterten Haftungsverhältnisse zwischen Partikel und Matrix aufgeführt [130]. Dabei wird das Grenzflächenverhalten von der Größe der Partikel mitbestimmt. Kleine Partikel verfügen im Gesamtverbund über eine größere spezifische Oberfläche, die dann wesentlich stärker von der Feuchteaufnahme beeinflusst wird [127] (Bild 5-2).

Durch das Vorhandensein von molekularen Hohlräumen und der Affinität des Wassers zum Polymer kommt es in den Epoxidharzen zum Transport von Wassermolekülen. Die Anzahl der Hohlräume wird hauptsächlich durch die Vernetzungsdichte des Harzes und die Polymer-Wasser-Affinität durch die Präsenz von Wasserstoffbrückenbindungen in der Polymerkette beeinflusst [129]. In der Literatur werden im Wesentlichen drei verschiedene Vorgänge zur Wasseraufnahme diskutiert [131]:

- Diffusion der Wassermoleküle in das Netzwerk
- Feuchteaufnahme an der Oberfläche des Netzwerkes in den Hohlräumen
- Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Gruppen des Polymers und dem Wasser

a)



b)

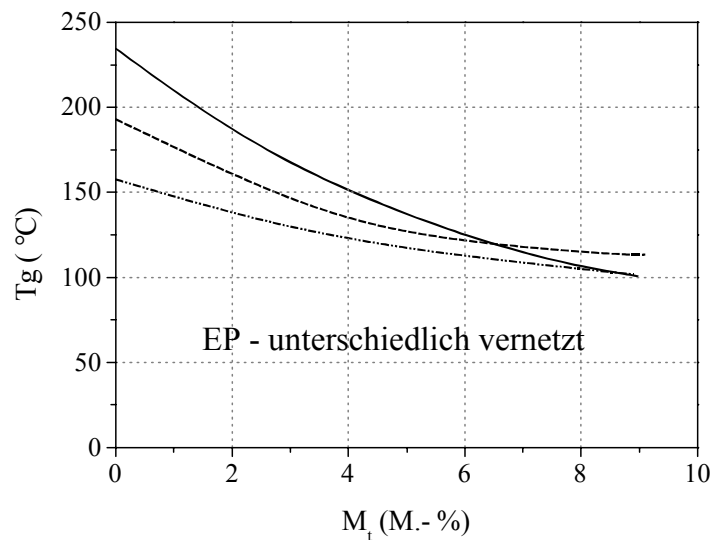


Bild 5-1 Einfluss der Feuchtigkeit auf den auf Raumtemperatur normierten E-Modul (a) und auf die Glasübergangstemperatur T_g (b) [2]

Die Feuchteaufnahme wird im Epoxidharz als zwei voneinander getrennte Prozesse betrachtet:

- Die freien Wassermoleküle füllen vorhandene Kavitäten im Netzwerk. In der Mikrostruktur kommt es zu Quellungserscheinungen und daraus folgend an den Grenzschichten Harz-Partikel zur Lockerung der adhäsiven Bindungen.
- Das gebundene Wasser zeigt starke Wechselwirkungen mit den polaren Segmenten der Netzwerkstruktur. Die Wassermoleküle können aufgrund ihres großen Dipolmomentes in das jeweilige Harz eindiffundieren und dadurch andere polare Gruppierungen im Harz lösen [129].

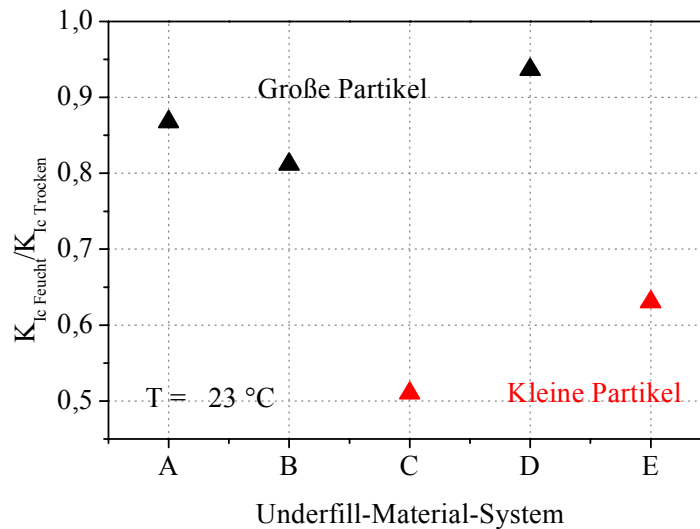


Bild 5-2 Einfluss der Feuchtigkeit auf die Bruchzähigkeit für unterschiedliche EP-Verbundwerkstoffe (Underfiller) [130]

Mit ansteigender Temperatur nimmt die molekulare Beweglichkeit der Ketten zu, d.h. für das Diffusionsverhalten, dass der Wassertransport in dem freien Volumen des Netzwerkes beschleunigt wird. Somit wird bei höheren Temperaturen im Harz eine größere Menge an Feuchtigkeit aufgenommen. Für den Diffusionsprozess an glasartigen Polymeren wurden sowohl das Fick'sche Diffusionsverhalten als auch das anormale (Nicht)-Fick'sche Diffusionsverhalten beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse in der Literatur zeigen, dass der gesamte Diffusionsprozess durch das zweite Fick'sche Diffusionsgesetz ausreichend gut beschrieben werden kann, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt werden [132]:

- Die Absorptionskurve zeigt im Anfangsbereich eine lineare Zeitabhängigkeit
- Der Feuchtegehalt im Werkstoff erreicht in einer endlich langen Zeit einen gesättigten Zustand.

In mikroelektronischen Bauteilen kann die absorbierte Feuchtigkeit im jeweiligen Umhüllungsmaterial bei entsprechend hohen Temperaturen zum vorzeitigen Versagen des Gesamtsystems führen, da ein Abbau von Adhäsionsspannungen zwischen den verschiedenen Materialschichten auftritt. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Feuchteschwellung der einzelnen Materialsysteme werden im Bauteil Eigenspannungen induziert, die innerhalb des Gesamtsystems ebenfalls zu Delaminationen führen können. Das Diffusionsverhalten zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und hat unterschiedliche Reaktionen zur Folge. So verdunstet die aufgenommene Feuchtigkeit in einem Bauteil z.B. während eines Lötprozesses (oberhalb 170 °C). In relativ kurzer Zeit baut sich ein hoher innerer Druck auf, wodurch sich das Umhüllungsmaterial verwölbt. Überschreitet die maximale Spannung einen kritischen Wert, so kommt es zum Versagen des gesamten Bauteils. Dieses Verhalten wird in der Literatur häufig als „Popcorn“-Effekt bezeichnet (Bild 5-3) [125, 133, 134]. Neben dem relativ hohen Feuchteaufnahmevermögen wird diese Form des Versagens durch weitere Faktoren, wie das geringe Haftungsvermögen und geringe Bruchzähigkeit des Umhüllungsmaterials, unzureichende geometrische Abmessungen (z.B. Mindestdicke), hohe thermisch induzierte Spannungen und innere Spannungen begünstigt. Von daher sind Kenntnisse über das mechanische Verhalten für die Ab-

schätzung der Lebensdauer und die Optimierung von Struktur und Material entscheidend für die Bewertung der Zuverlässigkeit von Bauteilen.

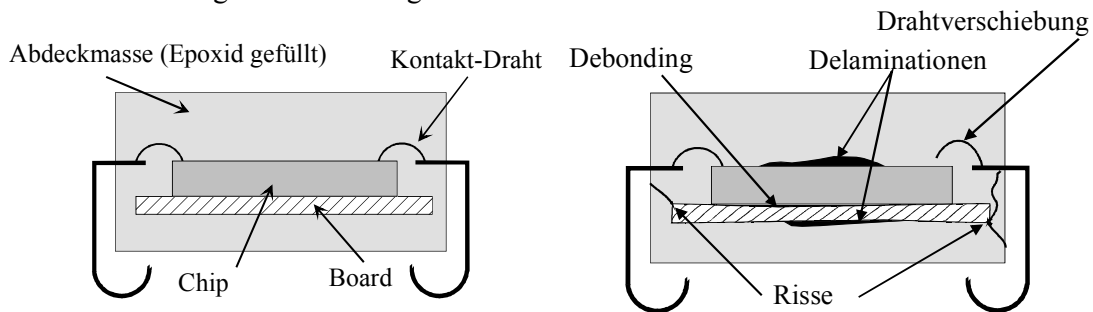


Bild 5-3 Schematische Darstellung des Versagensverhaltens in einem mikroelektronischen Bauteil

Die Analyse des „Popcorn“-Phänomens benötigt sowohl eine thermomechanische Bewertung als auch die Aufklärung des Feuchtediffusionsvermögens der eingesetzten Polymersysteme. In den folgenden Untersuchungen wird eine Bewertung bezüglich der Zähigkeit an vier verschiedenen Umhüllungsmaterialien vorgenommen. Ziel soll es sein, zusammen mit anderen Materialkennwerten eine umfassende Beschreibung ausgesuchter Werkstoffeigenschaften vornehmen zu können, um dann eine erste Abschätzung über das Bruchrisiko im Bauteil zu treffen. Damit soll dann eine optimierte Materialvorauswahl für die jeweilige Anwendung ermöglicht werden.

5.2 Diffusionsverhalten ausgewählter Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

Die Untersuchungen zum Einfluss der Feuchte auf das Zähigkeitsverhalten wurden an vier hochgefüllten Epoxidharzen durchgeführt (Tabelle 5-1). Angaben über die chemische Struktur der eingesetzten Harze liegen nicht vor. Alle Prüfkörper wurden vor Beginn der Untersuchungen bei 24 h und 125 °C vorkonditioniert. Um den Einfluss der Feuchte auf das Materialverhalten zu untersuchen, lagerten die Proben bei 85 °C / 85 % relativer Feuchte für 168 h gemäß dem Standard J-STD-020A (Level 1) in einer geschlossenen Medienkammer [134] (Tabelle A10). Die Feuchtigkeitsaufnahme wurde über die Massezunahme registriert, so dass zumindest die relative Wasseraufnahme ermittelt werden konnte. Alle Prüfkörper nahmen während der Lagerung in der Medienkammer unter den Bedingungen innerhalb von einer Woche Feuchtigkeit auf. Dabei erzielten nach 168 h die Materialien EP-A1 mit 23 mg und EP-M1 mit 17 mg die größten Massezunahmen. Bei den Verbunden EP-A2 und EP-E1 wurden dagegen relativ geringe Massezunahmen (10 mg bzw. 11 mg) während dieser Lagerzeit ermittelt. In der Tabelle 5-2 sind für die untersuchten Prüfkörper die absoluten Massezunahmen ΔM durch die Feuchtigkeit aufgeführt.

Das Diffusionsverhalten der Verbundwerkstoffe wird sowohl durch die Eigenschaften der Harzmatrix (Epoxid) als auch durch die Eigenschaften der Füllstoffe (Gehalt und Durchmesser oder Abstand) beeinflusst [2, 129]. Von den untersuchten Systemen zeigt dabei EP-A1 mit 166 °C die höchste Glasübergangstemperatur und mit 78 M.-% den geringsten Füllstoffgehalt, wobei das EP-M1 mit der niedrigsten Glasübergangstemperatur (118 °C) und dem relativ hohen Füllstoffgehalt von über 83,5 M.-% ebenfalls eine relativ hohe Feuchtigkeit aufnehmen kann. Für viele Polymere kann die Konzentration der Feuchte in einem Verbundwerkstoff durch das zweite Fick'sche Diffusionsgesetz ausreichend beschrieben werden Gl. (52). Mit Hilfe von materialspezifischen Diffusions-

konstanten lassen sich theoretische Angaben über das Sättigungsverhalten des jeweiligen Verbundwerkstoffes vornehmen.

Tabelle 5-1 Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

Material	T _g (°C)	α(T) (10 ⁻⁶ /K)		Füllstoffgehalt (M.-%)	Partikelgröße (µm)		
		< T _g	> T _g		D _m	D _{min}	D _{max}
EP – A1	166	16	60	78	13,2	2,8	82
EP – A2	145	13	45	82	11,7	2,7	82
EP – E1	134	12	49	83	14,8	2,9	106
EP – M1	118	10	36	83,5 - 86,5	13,9	2,8	92

Tabelle 5-2 Feuchteabsorptionsverhalten von den Epoxidharz-Verbundwerkstoffen

Feuchteaufnahme	EP-A1	EP-M1	EP-E1	EP-A2
ΔM nach 168 h	23 mg	17 mg	11 mg	10 mg

Die Beschreibung des Diffusionsverhaltens an einem ebenen Prüfkörper mit einer Dicke B und für eine Lagerzeit t erfolgt durch folgenden Zusammenhang [127]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_{Diff} (2n+1)^2 \pi^2 t}{4B^2}\right) \quad (52)$$

Für einen eindimensionalen Diffusionsvorgang durch die Prüfkörper (Prüfkörperdicke << Prüfkörperbreite - Prüfkörperlänge), wobei der Einfluss der Prüfkörperkanten vernachlässigt wird, kann das Diffusionsverhalten durch die Gl. (53) analytisch ermittelt werden [18, 127, 129]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{D_{Diff} t}{4B^2}\right)^{0,75}\right] \quad (53)$$

In Bild 5-4 ist das Diffusionsverhalten der einzelnen Materialien bei 85 % rel. Feuchte und 85 °C in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verbundwerkstoff EP-A1 erreicht bei dieser Lagerung nach 168 h ca. 64 % der maximalen Feuchteaufnahme. Eine vollständige Sättigung kann erst nach ca. 1000 h erwartet werden. Die anderen Verbunde zeigen über die Zeit ein nahezu identisches Feuchteaufnahmevermögen und erreichen nach 168 h einen Sättigungsgrad von nur 30 %. Die maximale Feuchteaufnahme wird hierbei erst nach über 3000 h erzielt. Für eine maximale Feuchteaufnahme (gesättigter Zustand) sind für relativ dicke Prüfkörper wesentlich längere Lagerungszeiten erforderlich, als es die Norm vorschreibt. In Bild 5-5 wird die absolute Massezunahme ΔM durch die Feuchte als Funktion der Zeit dargestellt. Der Verbundwerkstoff EP-M1 zeichnet sich nach ca. 3000 h durch die höchste Massenzunahme von ca. 50 mg aus. In Vorversuchen wurden für diese Materialien die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3 Diffusionskoeffizienten für 85% rel. Feuchte und 85 °C

	EP-A1	EP-M1	EP-E1	EP-A2
D _{Diff} (für 85 °C) [cm ² s ⁻¹]	7,63 • 10 ⁻⁸	2,11 • 10 ⁻⁸	2,68 • 10 ⁻⁸	2,09 • 10 ⁻⁸

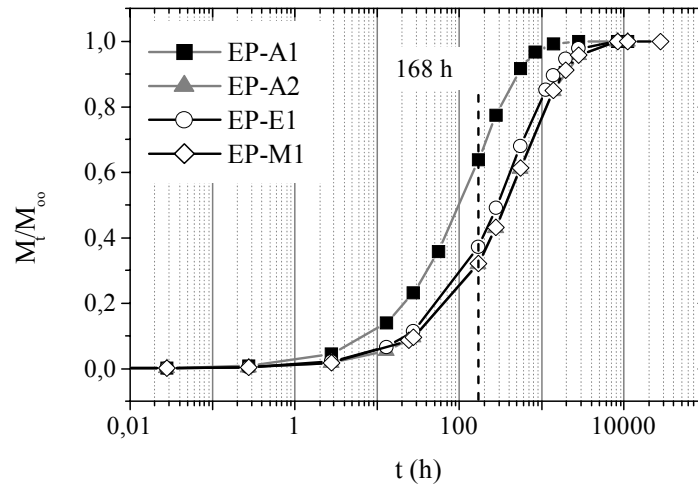


Bild 5-4 Fick'sches Diffusionsverhalten an ebenen Prüfkörpern und mit identischen Umgebungsbedingungen von 85% rel. Feuchte und 85 °C als Funktion der Lagerzeit für ausgewählte Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

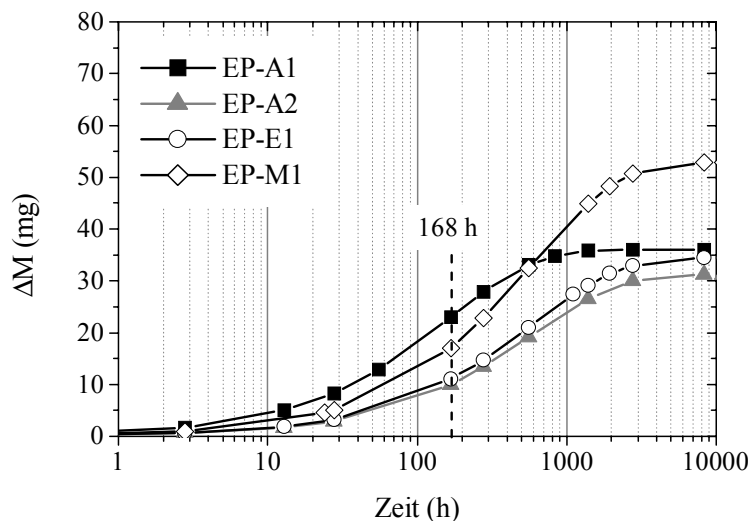


Bild 5-5 Vergleich der absoluten Feuchtaufnahme unter den Lagerbedingungen 85 °C, 85 % relative Feuchte für ausgewählte Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

5.3 Ergebnisse und Diskussion

In Auswertung der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass mechanische Kennwerte, wie der E-Modul E_B , durch den Feuchtegehalt der Materialien unterschiedlich beeinflusst werden. Bei Raumtemperatur zeigt EP-A1 die größte Differenz zwischen trockenem und feuchtem Zustand. Hingegen kann bei EP-M1 der Einfluss der Feuchte auf den E-Modul bei dieser Temperatur vernachlässigt werden. Bei der Umgebungstemperatur von 215 °C zeigt die Feuchtigkeit für die Materialien EP-A2 und EP-E1 einen sehr deutlichen Einfluss auf den Elastizitätsmodul (Bild 5-6). Die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften wird auf den plastifizierenden Einfluss des Wassers in der Matrix zurückgeführt [129].

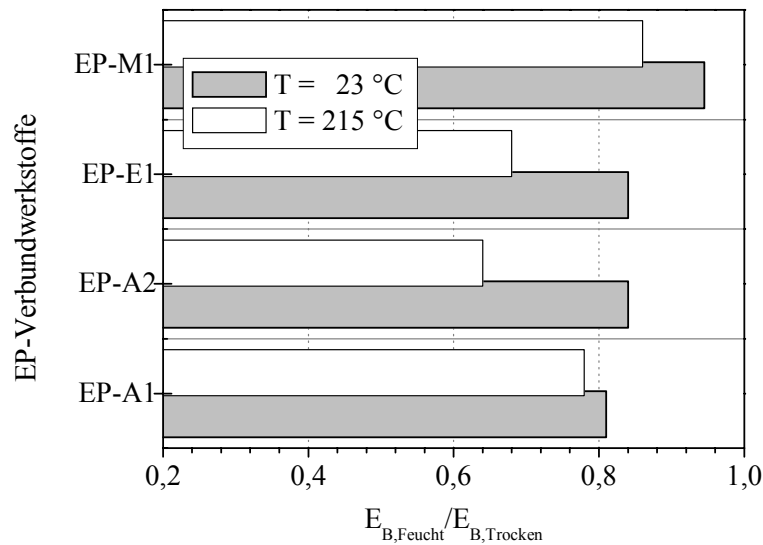


Bild 5-6 Einfluss der Feuchte auf den E-Modul für 2 Temperaturen für ausgewählte Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

Bei der Bewertung des Bruch- und Deformationsverhaltens zeigen die untersuchten Werkstoffe bei Raumtemperatur ein nahezu linear-elastisches Verformungsverhalten mit einem instabilen Risswachstum. Im Vergleich zum trockenen Zustand wird bei der Kraft-Verformungs-Kurve bei dem Verbund EP-A1, bedingt durch die aufgenommene Feuchtigkeit, eine Abnahme der Maximalkraft registriert. Das Verformungsverhalten wird hierbei durch die Feuchte nur wenig beeinflusst. Die Maximalkräfte der anderen Systeme werden durch die Belastung relativ wenig durch die Feuchte beeinflusst. Bei den hohen Temperaturen nimmt bei allen Systemen erwartungsgemäß die Maximalkraft ab und die maximale Verformung zu (Bild 5-7). Dieses Verhalten wird von der absorbierten Feuchte nur gering beeinflusst. Um das Zähigkeitsverhalten qualitativ und quantitativ erfassen zu können, wurden aus den Kraft-Verformungs-Diagrammen die kraftdeterminierte Bruchzähigkeit als bruchmechanische Werkstoffkenngröße bestimmt. Daneben erfolgte eine Bewertung des Zähigkeitsverhaltens durch das J-Integral-Konzept. Die Fläche unter der Kraft-Verformungs-Kurve entspricht der Formänderungsenergie, wobei dieser Parameter neben der Risslänge auch von der Prüftemperatur stark geprägt wird.

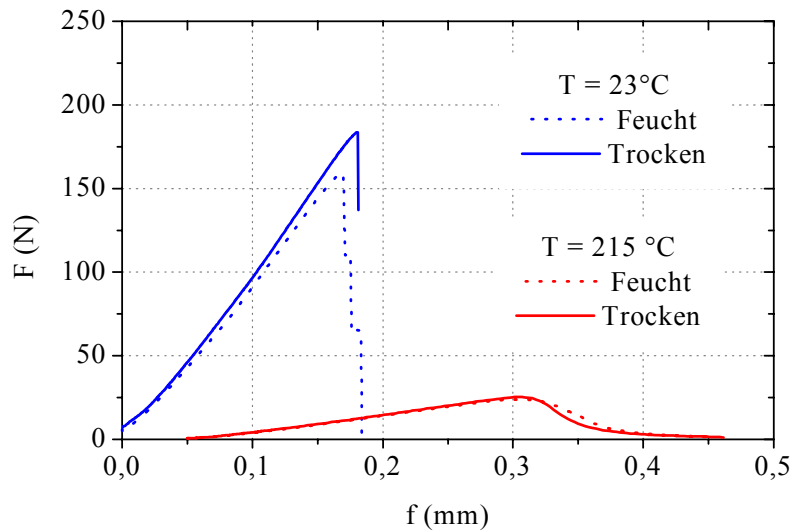


Bild 5-7 Einfluss der Feuchtigkeit auf das Kraft-Verformungs-Verhalten

Die kraftdeterminierte Bruchzähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß ab. Es konnten bei den hohen Temperaturen vor der Risspitze keine ausgeprägten Bereiche plastischer Zonen ermittelt werden, sodass das LEBM-Konzept bei beiden Temperaturen seine Gültigkeit nicht verliert. Der Verbundwerkstoff EP-M1 zeichnet sich bei Raumtemperatur durch die höchste Bruchzähigkeit mit ca. $80 \text{ MPamm}^{1/2}$ aus. Bei den EP-Verbundwerkstoffen EP-A1 und EP-A2 wurden relativ geringe Werte für die Bruchzähigkeit erreicht. Bei den hohen Temperaturen nimmt die Bruchzähigkeit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung bei allen Systemen deutlich ab. In ihren J_{Ic} -Werten unterscheiden sich die Verbundwerkstoffe bei Raumtemperatur untereinander nur geringfügig. Die kleineren J_{Ic} -Werte für das System EP-A2 sind auf ein geringeres Verformungsverhalten zurückzuführen (Tabelle 5-4). Da bei diesen Prüftemperaturen bei allen untersuchten Verbundwerkstoffen ein nahezu elastisches Werkstoffverhalten vorliegt, charakterisieren die J_{Ic} -Werte die Energieanteile, die zur Initiierung eines Bruchvorganges notwendig sind, und können sowohl als Energieparameter als auch durch die Bruchzähigkeit ausgedrückt werden. Danach muss beim Einsetzen des Risswachstums die Rissausbreitungskraft gleich der Risswiderstandskraft sein.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie erfolgte eine Analyse der Bruchflächenmorphologie. Es ist auf den Bruchoberflächen zu erkennen, dass bei allen Systemen eine relativ spröde Bruchflächenstruktur vorliegt. Es konnten keine plastischen Verformungen in der Matrix registriert werden, und zwischen Partikel und Matrix besteht eine gute Phasenhaftung (Bild 5-8). Die Verbundwerkstoffe EP-A1, EP-A2 und EP-M1 sind mit sphärischen Partikeln und das System EP-E1 mit irregulär geformten Partikeln gefüllt. Es fällt auf, dass hierbei relativ große Partikel (Tabelle 5-1) eingelagert sind. Weiterhin ist auf den Bruchoberflächen zu erkennen, dass bei allen Werkstoffen die Partikel keine gravierenden Beschädigungen aufweisen.

Tabelle 5-4 Mechanische und bruchmechanische Kennwerte ausgewählter Epoxidharz-Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur

Material		EP-A1		EP-A2		EP-E1		EP-M1	
		Trocken	Feucht	Trocken	Feucht	Trocken	Feucht	Trocken	Feucht
E_B (GPa)	23 °C	11	8,9	23,3	19,5	18	15,2	16,3	15,4
	215 °C	0,75	0,59	0,90	0,58	0,51	0,35	0,93	0,8
K_{Ic} (MPamm ^{1/2})	23 °C	68,9	60,6	69,9	68,4	79,6	80,3	80,3	78,3
	215 °C	9,5	9,4	10	9,5	7,9	7,4	12,3	11,2
J_{Ic} (N/mm)	23 °C	0,40	0,37	0,19	0,22	0,41	0,41	0,41	0,41
	215 °C	0,11	0,15	0,13	0,16	0,2	0,15	0,17	0,16

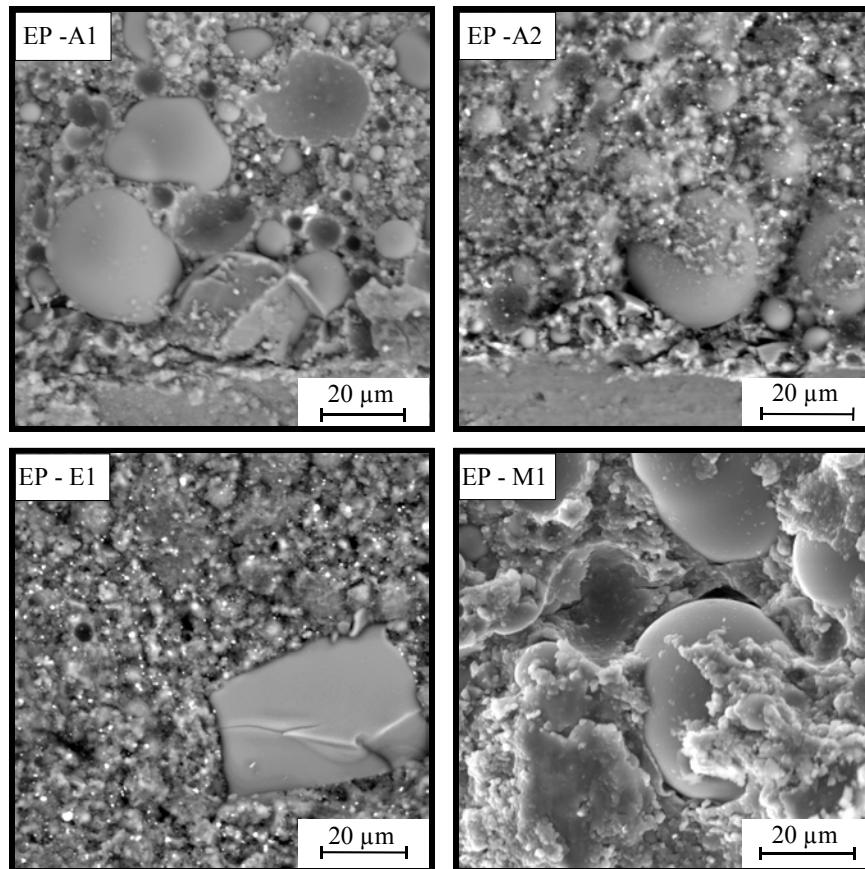


Bild 5-8 Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenaufnahmen der untersuchten Epoxidharz-Verbundwerkstoffe bei $T = 23 \text{ °C}$

Bei der hohen Prüftemperatur von 215 °C wurde bei allen Verbunden eine deutliche Abnahme der Zähigkeitswerte registriert. Die Aufnahmen der Bruchflächen zeigen jedoch keine plastisch verformten Bereiche (Bild 5-9). Bei dem Verbundwerkstoff EP-M1 wurden vermehrt aus der Matrix herausgelöste Partikel beobachtet, was mit einer Abnahme des Adhäsionsverhaltens verbunden ist.

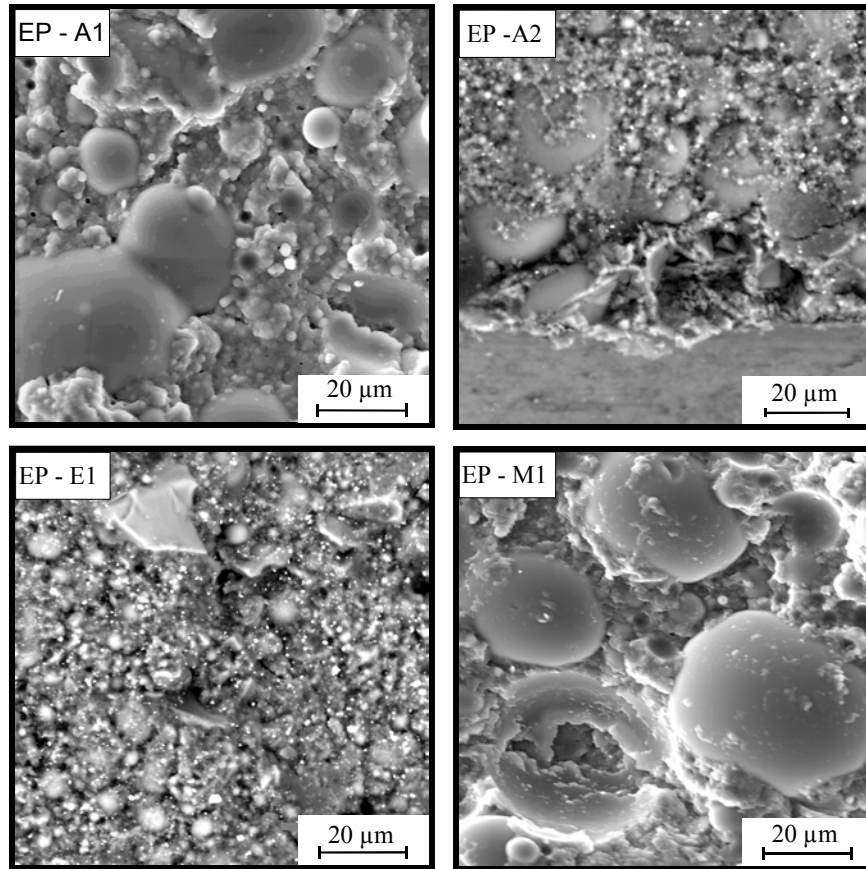


Bild 5-9 Bruchflächen der untersuchten Verbundwerkstoffe $T = 215 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Durch den Einfluss der Feuchte wurde das Zähigkeitsverhalten der untersuchten Verbundwerkstoffe analog den mechanischen Eigenschaften ebenfalls unterschiedlich beeinflusst. Bei Raumtemperatur nimmt bei dem Material EP-A1 die Bruchzähigkeit, bedingt durch die relativ hohe Feuchteaufnahme, deutlich ab. Hingegen ändert sich bei den anderen Systemen das Zähigkeitsverhalten durch den Einfluss der Feuchte nur wenig (Bild 5-10).

Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen können dieses differenzierte Werkstoffverhalten ebenfalls wiedergeben (Bild 5-11). Bei dem Vergleich der Bruchoberflächen von dem Material EP-A1 ist zu erkennen, dass die Haftung zwischen Matrix und Partikeln aufgrund der Feuchtelagerung abgenommen hat. Mit der Verringerung der Haftung ist die Abnahme der Bruchzähigkeit verbunden. Hingegen konnten bei den anderen Verbundwerkstoffen keine Veränderungen im Adhäsionsverhalten zwischen Matrix und Partikel beobachtet werden, was den nur geringen Abfall der Bruchzähigkeit erklärt.

Zusammenfassend kann belegt werden, dass die untersuchten Epoxidharzsysteme, bei $215 \text{ }^{\circ}\text{C}$, der kritischen Temperatur für das „Popcorn“-Verhalten, untereinander nur einen geringen Unterschied in ihrem Zähigkeitsverhalten zeigen. Durch den Einfluss der Feuchtigkeit kommt es bei dem E-Modul bei allen Systemen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei der hohen Temperatur zu einer Abnahme. Hingegen beeinflusst die Feuchtigkeit das Zähigkeitsverhalten nur geringfügig - mit Ausnahme des Systems EP-A1. Hier wird eine Abnahme der Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur beobachtet. An dieser Stelle sei bemerkt, dass ein umfassender Einfluss der Feuchte auf das thermomechanische Eigenschaftsniveau erst bei erreichter Sättigung voll zum Tragen kommt.

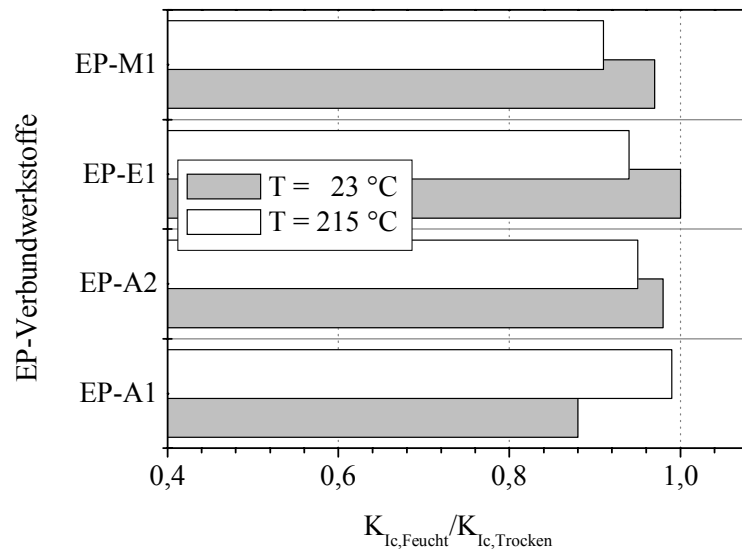


Bild 5-10 Einfluss der Feuchte auf die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für ausgewählte Epoxidharz-Verbundwerkstoffe

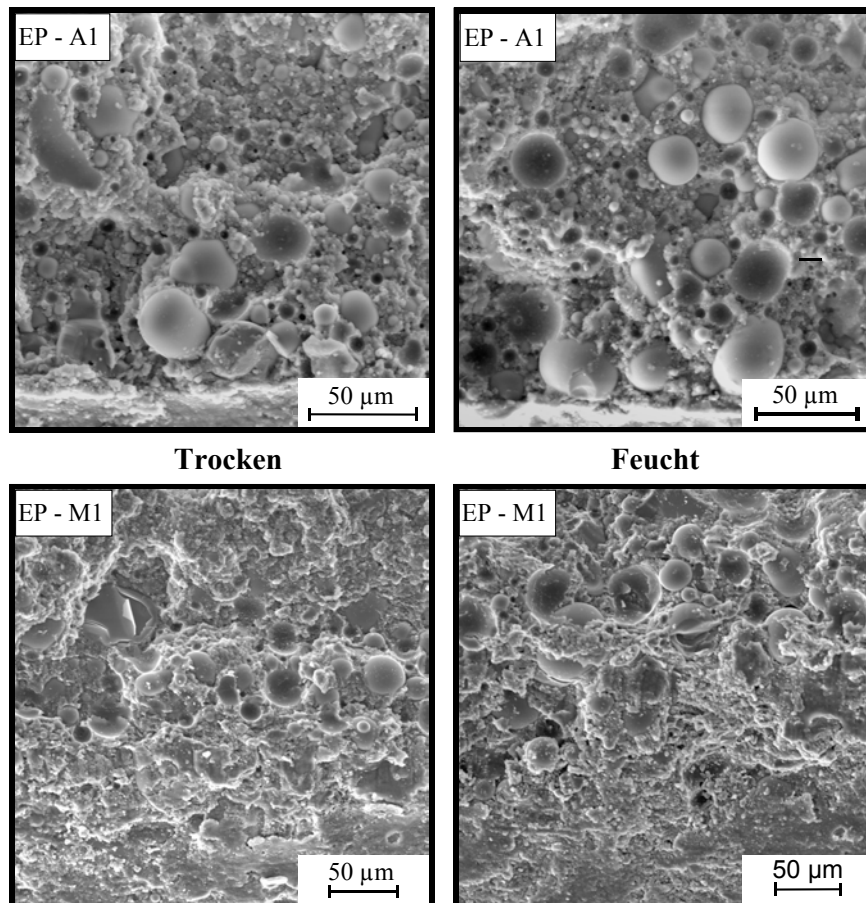


Bild 5-11 Bruchoberflächen von feuchtegelagerten EP-Verbundwerkstoffen

FE-Analysen zum Feuchtediffusionsprozess haben gezeigt, dass die Möglichkeit des „Popcorn“-Versagens von der Feuchteverteilung innerhalb des Materials abhängig ist. Das

Feuchteaufnahmevermögen unter den Bedingungen der Standardkonditionierung kann zu unterschiedlichen Feuchteverteilungen innerhalb der Probe führen. Durch Simulations-Analysen konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass Proben mit unterschiedlichen Feuchteverteilungen ein differenziertes Schädigungsverhalten zeigen, so dass hier Abweichungen zwischen der Simulation und dem Experiment auftreten können [132].

Das Versagensverhalten der Materialien wird durch eine Vielzahl von Werkstoffparametern bestimmt. Dabei ist es schwierig, kritische Größen wie K_{Ic} , E_B oder J_{Ic} zu ermitteln, die allein für das Versagen im Anwendungsfall verantwortlich sind. Die Feuchte beeinflusst die einzelnen Kenngrößen unterschiedlich. Deswegen soll eine Gruppe von Werkstoffkenngrößen ausgewählt und herangezogen werden, die eine entsprechende Abschätzung des Bruchrisikos für die jeweiligen Anwendungen erlauben sollen. Eine geringe Neigung zum „Popcorn“-Versagen wird erreicht bei einer relativ geringen Durchfeuchtung, bei einer guten Haftfestigkeit (geringe Delaminationsneigung) und bei einem hohen Elastizitätsmodul. Von [133] wurde hierfür ein kritischer Stabilisierungsparameter eingeführt. Dieser Parameter wird im Wesentlichen durch die Feuchtekonzentration, das Diffusionsverhalten, den E-Modul und durch den kritischen Randwinkel beeinflusst. Anhand der in Tabelle 5-5 aufgeführten Eigenschaften soll überprüft werden, ob sich aus den untersuchten EP-Verbundwerkstoffen solche Materialien ermitteln lassen, die als „Popcorn-resistent“ eingestuft werden können, wobei die Einteilung und Bewertung der Eigenschaften aus den Ergebnissen (bei 215 °C) der vier Epoxidharz-Verbundwerkstoffe vorgenommen wurde.

Tabelle 5-5 Ausgewählte Werkstoffeigenschaften und ihre Bewertungskriterien

			Bewertung		
			Gut	Mäßig	Schlecht
	Eigenschaft	Bemerkung	1	2	3
1	Füllstoffgehalt (%)	beeinflusst Wasseraufnahme	> 85	80 - 85	< 80
2	Partikelgröße (µm)	kleine Partikel neigen zu einer erhöhten Wasseraufnahme	>14	12 - 14	< 12
3	T_g (°C)	Absorptionsverhalten	< 120	120 - 150	> 150
4	$\alpha(T)$ ($T > T_g$) ($10^{-6}/K$)	thermische Spannungen	< 40	40 - 60	> 60
5	rel. Feuchteaufnahme (%)	Adhäsionsverhalten	< 0,20	0,20 – 0,30	> 0,30
6	$E_{B,Feucht}$ ($T > T_g$) (GPa)	Lineares Deformationsverhalten	> 0,80	0,50 – 0,80	< 0,50
7	$K_{Ic, Feucht}$ ($T > T_g$) (MPamm ^{1/2})	Zähigkeit	> 10	8 – 10	< 8
8	$J_{Ic, Feucht}$ ($T > T_g$) (N/mm)	Zähigkeit	> 0,15	< 0,15	

In Tabelle 5-6 erfolgt eine Bewertung der einzelnen Eigenschaften für die jeweiligen EP-Verbundwerkstoffe. Alle Ergebnisse basieren auf eigenen Messungen. In Auswertung der Ergebnisse zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen EP-A1 und EP-M1. Der Verbundwerkstoff EP-A1 zeichnet sich durch einen relativ geringen Füllstoffgehalt, eine hohe Glasübergangstemperatur und eine hohe Feuchteaufnahme aus. Bedingt durch dieses Verhalten werden bei $T = 215 \text{ °C}$ relativ geringe Werte für die Zähigkeit und den E-Modul erreicht. Bei dem System EP-M1 wurde, trotz relativ hoher Feuchteaufnahme, eine hohe Bruchzähigkeit und E-Modul ermittelt. In der Auswertung der Ergebnisse ist zu erkennen, dass einzelne Werkstoffkennwerte zur Beurteilung der Werkstoffsysteme nicht ausreichen, sondern generell eine mehrparametrische Bewertung erforderlich ist. Die relative Feuchteaufnahme und die Bruchzähigkeit geben für sich betrachtet keinen Hinweis auf einen geeigneten Werkstoffeinsatz. Für die Betrachtungen wird ein breites Eigenschaftsniveau gefordert. Aus den o.a. Überlegungen heraus lässt sich ableiten, dass die Verbundwerkstoffe EP-M1 und EP-A2 ein relativ geringes Bruchrisiko besitzen und für die Auswahl in einem Bauteil bevorzugt eingesetzt werden können. Der Epoxidharz-Verbundwerkstoff EP-A1 eignet sich unter diesen Bedingungen nur bedingt für einen entsprechenden Einsatz.

Tabelle 5-6 Bewertung ausgewählter Epoxidharz-Verbundwerkstoffe mittels Platzziffer

	1	2	3	4	5	6	7	8	Summe	Platz
EP-A1	3	2	3	3	3	2	2	2	20	4
EP-A2	1	2	2	2	1	2	2	1	13	2
EP-E1	2	1	2	2	1	3	3	2	16	3
EP-M1	2	3	1	1	2	1	1	1	12	1

Um den Einfluss der Feuchte- und Temperaturlagerung in einem Bauteil untersuchen zu können, wurden die untersuchten Materialien, außer EP-M1, in einem mikroelektronischen Bauteil der Bauform P-MQFP-80 (Plastic-Metric-Quad-Flat-Package) mit einer Kupfer-Chipinsel ($9,5 \times 9,5 \text{ mm}^2$) eingesetzt. Bei den unterschiedlichen klimatischen Lagerbedingungen wurden mit dem jeweiligen Bauteil die nachfolgenden Ergebnisse erzielt (Tabelle 5-7). Bei dem EP-A1-Bauteil kam es sowohl bei der (Level-3)- als auch bei der (Level-4)-Lagerung zum Ausfall. Das EP-E1-Bauteil zeigte einen Ausfall nur bei der (Level-4)-Lagerung. Dagegen überzeugte der EP-Verbundwerkstoff EP-A2 unter allen Lagerbedingungen.

Tabelle 5-7 Vergleich der EP-Verbundwerkstoffe bei unterschiedlichen Lagerbedingungen (Siehe Tabelle A10)

Ausfall bei Level	EP-A1	EP-A2	EP-E1
3	Ja	Nein	Ja
4	Ja	Nein	Nein

Die Ergebnisse aus der Bauteilprüfung zeigen eine Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Materialcharakterisierung. Der EP-Verbundwerkstoff EP-A2 zeichnet sich dabei durch ein relativ hohes „Popcorn-resistentes“ Werkstoffverhalten aus und eignet sich für den Einsatz unter den oben aufgeführten Umgebungsbedingungen in einem mikroelektronischen Bauteil. Dieser Verbundwerkstoff zeichnet sich durch eine geringe Feuchteaufnahme und durch einen hohen Rissausbreitungswiderstand aus. Durch die

Feuchteaufnahme konnte bei hohen Temperaturen eine Zunahme der Zähigkeit beobachtet werden. Hingegen konnte bei dem weniger „Popcorn-resistenten“ Verbundwerkstoff EP-E1 im Vergleich zu EP-A2 bei nahezu gleicher Feuchteaufnahme ein geringeres Verformungsverhalten ermittelt werden. Der Verbundwerkstoff EP-A1 zeichnet sich von allen Verbunden durch das höchste Feuchteaufnahmevermögen aus.

Durch die Feuchtelagerung werden bei den Verbundwerkstoffen die ausgewählten Werkstoffeigenschaften unterschiedlich beeinflusst. Eine vollständige Sättigung konnte in der vorgegebenen Zeit nicht erreicht werden. Hierzu sind wesentlich längere Lagerungszeiten ($t > 1000$ h) notwendig. Die Zeitvorgaben nach dem Standard JEDEC besitzen ihre Gültigkeit für mikroelektronische Bauteile mit relativ kleinen Schichtdicken (< 500 μm). Die ermittelten thermomechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften ermöglichen es, eine erste Vorauswahl an Epoxidharz-Verbundwerkstoffen für den Einsatz in den entsprechenden Bauteilen vornehmen zu können. Neben den mechanischen, thermischen und bruchmechanischen Eigenschaften müssen die elektrischen Werkstoffeigenschaften (Oberflächenwiderstand, Dielektrizitätszahl) ebenso berücksichtigt werden. In den vorgestellten Untersuchungen wurde der Einfluss der Feuchtigkeit auf diese elektrischen Werkstoffeigenschaften nicht betrachtet. Dazu sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

6 Zusammenfassung

Epoxidharze werden aufgrund der großen Eigenschaftsvielfalt und des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses für eine Vielzahl von Anwendungen u.a. in der Raumfahrt und Automobilindustrie verwendet. Weiterhin wird dieser polymere Werkstoff infolge seiner sehr guten elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften immer häufiger im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt. Es ist zu erwarten, dass diese Werkstoffgruppe in den nächsten Jahren den wachsenden Anforderungen auf dem Gebiet der Hochleistungselektronik erfüllen kann und dadurch neue Einsatzgebiete erschlossen werden.

Zur vollständigen Ausnutzung und Optimierung der mechanischen Eigenschaften dieses Werkstoffes ist es erforderlich, Berechnungs- und Prüfmethode anzuwenden, die dem Bauteilverhalten unter Betriebsbeanspruchungen weitgehend angepasst sind und eine ausreichende Sicherheit gegenüber den unterschiedlichen Versagensmöglichkeiten gewährleisten.

Eine dominante Eigenschaft der Epoxidharze, die seine technische Anwendung häufig begrenzt, ist die Zähigkeit, d.h. der Widerstand gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung bzw. Bruch. So kommt es bei einer Vielzahl von technischen Einsätzen z.B. bei thermischen Wechselbelastungen aufgrund der **geringen Zähigkeit** zum vorzeitigen Versagen. Deshalb wird eine Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften angestrebt, wofür sowohl unter wissenschaftlichen als auch unter ingenieurtechnischen Gesichtspunkten die Kenntnis festigkeits- und zähigkeitsbestimmender Deformations- und Bruchmechanismen erforderlich ist.

Die Bestimmung der Werkstoffeigenschaften mittels **Miniaturprüfkörper** erlaubt eine exaktere Wiedergabe des realen Festigkeits- und Verformungsverhaltens für **kleine Bauteildimensionen**, wie sie beispielsweise in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik zum Einsatz kommen. Im Weiteren sind für die Entwicklung neuer, angepasster Werkstoffsysteme kleine Prüfkörper **weniger materialintensiv**. Dadurch kann eine **Bewertung von Schadensfällen** vorgenommen werden, auch wenn für die Herstellung von entsprechenden Prüfkörpern nur sehr geringe Werkstoffmengen zur Verfügung stehen.

Mit der vorliegenden Arbeit wird die grundlegende **Zielstellung** verfolgt, **Korrelationen zwischen Struktur bzw. Morphologie (Gefüge) und dem Zähigkeitsverhalten** von **modifizierten Epoxidharzen** aufzustellen. Die umfassende Bewertung der Zähigkeitseigenschaften von Epoxidharzsystemen erfolgt mit Hilfe von **miniaturisierten Compact Tension (CT)-Prüfkörpern**, die morphologische Charakterisierung vorzugsweise durch Licht- bzw. Elektronenmikroskopie. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die **Optimierung der Zähigkeitseigenschaften** von Epoxidharzen durch **chemische Modifikatoren** und **durch anorganische Füllstoffe**. An einem konkreten Anwendungsfall aus dem mikroelektronischen Bereich wird an ausgewählten hochgefüllten Epoxidharz-Verbundwerkstoffen der **Einfluss des Feuchtegehaltes** auf das gesamte **mechanisch-thermische Eigenschaftsniveau** untersucht. Durch Kombination der experimentellen Ergebnisse wird versucht, über ein definiertes Schema eine Auswahl für einen „Popcorn-resistenten“ **EP-Verbundwerkstoff** vorzunehmen.

Die **experimentelle Ermittlung** der bruchmechanischen Kennwerte erfolgte vorwiegend auf der Basis des LEBM-Konzeptes bei statischer Beanspruchung. Für die Registrierung der Kraft-Kraftangriffspunkt-Verschiebung und der Rissöffnung wurde ein neuartiges **berührungsloses Lasermesssystem (Laser-Doppelscanner)** von der Firma

Fiedler Opto-Elektronik GmbH eingesetzt und für die miniaturisierten Prüfkörper angepasst und optimiert. Der Vorteil dieses neuentwickelten optischen Messsystems besteht u.a. darin, dass mit einem **Auflösungsvermögen von 0,2 μm** eine genauere und reproduzierbare Erfassung der Kraft-Kraftangriffspunkt-Verschiebung und der Rissöffnung an **Miniaturprüfkörpern** und dadurch eine umfangreiche Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und Prüfgeschwindigkeit möglich wird.

Die Grundlage für die experimentelle Ermittlung von geometrieunabhängigen Werkstoffkennwerten ist die Kenntnis der **Prüfkörpergeometrie**, bei der sich vor der Risspitze ein ebener Dehnungszustand dominierend ausbildet. Zur Abschätzung der Mindestprüfkörpergeometrie wurde eine detaillierte Analyse der **Dickenunabhängigkeit** durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass für Epoxidharze eine quantitative Bewertung der erforderlichen **Mindestprüfkörperabmessungen** der Miniaturprüfkörper durch die funktionellen Zusammenhänge von $\beta = f(K)$ und $\epsilon = f(J)$ besser geeignet sind. Die experimentell ermittelten Ergebnisse können belegen, dass auch für diese kleinen Prüfkörper eine ingenieurmäßige Abschätzung der minimalen Prüfkörperdicke durch eine empirische Geometriefunktion möglich wird. Für miniaturisierte **Prüfkörper mit den Abmessungen von 25,4 x 25,4 mm²** werden ab einer **Prüfkörperdicke von 4 mm** geometrieunabhängige Werkstoffkennwerte ermittelt, d.h. ab dieser Prüfkörperdicke stellen die K_{Ic} - und J_{Ic} - Werte Werkstoffkennwerte dar, die dann lediglich von der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit abhängig sind und damit eine Vergleichbarkeit mit anderen Kennwerten erlauben.

Die untersuchten **Epoxidharze** zeigen folgende Abhängigkeiten von der **Prüftemperatur** und **Prüfgeschwindigkeit**:

Mit **zunehmender Prüfgeschwindigkeit** wurde eine **Abnahme des Zähigkeitsverhaltens** registriert. Dieses Verhalten kann mit der Bildung von geschwindigkeitsabhängigen Regionen mit **plastischem Scherfließen** begründet werden. Durch äußere Belastungen treten im Prüfkörper lokale Spannungsspitzen auf, die u.a. durch **Schlupf- und Gleitprozesse** und **Konformationsänderungen** bei langsamen Prüfgeschwindigkeiten wieder abgebaut werden. Mit erhöhten Belastungsgeschwindigkeiten können diese Prozesse dann nicht mehr in vollem Umfang ablaufen, d.h. die Spannungsspitzen relaxieren nur noch wenig und die Zähigkeit nimmt ab.

Eine **Anhebung der Prüftemperatur** bewirkt eine **Zunahme der Bruchzähigkeit**. Bis nahe der Glasübergangstemperatur zeichnet sich Epoxidharz durch ein nahezu linear-elastisches Materialverhalten aus. Die Glasübergangstemperatur ist wiederum ein Maß für das Einsetzen der **Kettensegmentbeweglichkeit** und ist direkt mit den Eigenschaften Zähigkeit und Steifigkeit des Harzes verbunden. Aufgrund molekularer Umlagerungsprozesse treten innerhalb des Bereiches der **Glasübergangstemperatur** plastische Verformungen auf, die für einen deutlichen Anstieg der Zähigkeit verantwortlich sind. Diese Prozesse werden durch ausgeprägte molekulare Gleitvorgänge, z.B. dem Scherfließen, begleitet.

Durch Kombinationen des Epoxidharzes mit **reaktiven Komponenten** auf molekularer Ebene konnte das Zähigkeitsverhalten von Epoxidharzsystemen nur bedingt verbessert werden.

Der Einsatz des **Flexibilisators Epilox[®] M 670** bewirkt eine deutliche Senkung der Glasübergangstemperatur. Bei einem Flexibilisatoranteil bis 20 M.-% konnte bei Raumtemperatur nur ein **geringer Anstieg der Zähigkeit** registriert werden. Der Vorteil dieses

Modifikators besteht darin, dass die Viskosität des Gesamtsystems verringert wird und dadurch **höhere Füllgrade mit anorganischen Partikeln** erreicht werden.

Durch Zugabe des reaktiven Verdünners **γ -Butyrolacton** und von **ϵ -Caprolacton** werden schon mit geringen Mengen (1: 0,5 mol) im modifizierten Epoxidharz deutliche Anstiege der Zähigkeitskennwerte beobachtet. Mit weiter zunehmenden Anteilen (1 : 1 mol) wurde bei den vernetzten Epoxidharzen vorwiegend ein **elastisch-plastisches Werkstoffverhalten**, bedingt durch die Verschiebbarkeit der Kettensegmente, registriert. Zusätzlich wirken bei dem höheren Modifikatorgehalt die nicht umgesetzten Anteile des γ -Butyrolactons im Netzwerk **als Weichmacher**.

Bei den untersuchten EP-Verbundwerkstoffen wird das Versagensverhalten während der Zugabe von **anorganischen und hochmoduligen Füllstoffen** als nichtreaktive Komponente durch Kraft und Verformung bestimmt. Für den EP-Verbundwerkstoff wird jedoch gezeigt, dass das Verformungsverhalten des Gesamtsystems in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt eher behindert wird, aber die Spannungskomponente mit einer deutlichen Zunahme reagiert. Dieses Verhalten kann dadurch belegt werden, dass die **Bruchzähigkeit K_{Ic}** mit ansteigender Konzentration **kontinuierlich zunimmt**. Hingegen wird bei der Bewertung des Rissausbreitungsverhaltens mit den energie-determinierten J_{Ic} -Kennwerten deutlich, dass sich mit ansteigendem Füllstoffgehalt J_{Ic} aufgrund von **zunehmenden Verformungsbehinderungen** nicht ändert.

In den EP-Verbundwerkstoffen mit hochmoduligen Partikeln wird bei homogenen Einlagerungen prinzipiell das **Versagensverhalten** durch die **Füllstoffkonzentration** beeinflusst. Bei einem **hohen Füllstoffanteil** zwischen 40 und 70 M.-% kann als dominierender Versagensmechanismus der Debondingprozess bzw. das **Grenzflächenversagen** angesehen werden. Bei einem **mittleren Füllstoffgehalt** zwischen 10 und 30 M.-% wird hingegen das Versagensverhalten vorwiegend durch **Matrixdeformationen** überlagert. Insgesamt führen diese **Versagensmechanismen** zu einem deutlichen Anstieg der Bruchzähigkeit.

Weiterhin wird das **Versagensverhalten** in den EP-Verbundwerkstoffen neben dem Konzentrationsgehalt der Füllstoffe zusätzlich durch die **Teilchenstruktur** beeinflusst. Bei den mit **irregulär geformten Partikeln** gefüllten Epoxidharzen nimmt die Bruchzähigkeit um mehr als den Faktor 2 zu. Diese Partikelform weist gegenüber den Glaskugeln, geometrisch bedingt, eine **bessere Haftung** zur Matrix auf.

Durch das Zusammenwirken von **Flexibilisatoren und Füllstoffen** wird in dem EP-Verbundwerkstoff der **höchste Zähigkeitszuwachs** erzielt. Der Flexibilisator erhöht die Duktilität des Epoxidharzes, wodurch die Intensität der bei Belastungen um die Partikel herum entstehenden Spannungsfelder wieder abgebaut werden und somit das Deformationsvermögen der Matrix deutlich verbessert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte an **konventionellen hochgefüllten Epoxidharzverbundwerkstoffen** aus dem Bereich der Mikroelektronik nachgewiesen werden, dass bei Raumtemperatur die **Feuchte** die elastischen Eigenschaften und das **Zähigkeitsverhalten nur geringfügig beeinflusst**. Die leichte Abnahme kann auf die **plastifizierende Wirkung** des Wassers zurückgeführt werden. **Oberhalb der Glasübergangstemperatur** kommt es, bedingt durch Abnahme des Adhäsionsverhaltens zwischen Matrix und Partikel, zu einer signifikanten **Abnahme der Zähigkeit**.

Durch die Kombination ausgewählter, experimentell ermittelter Eigenschaften (E; $\alpha(T)$; K; J; ϕ_F ; Feuchteaufnahme) wird versucht, über eine definierte **Ranking-Liste** eine Auswahl für z.B. „**Popcorn-resistente**“ **EP-Verbundwerkstoffe** in mikroelektronischen Bauteilen vornehmen zu können. Zusammen mit den Ergebnissen des Auswahlschemas wurden die untersuchten **EP-Verbundwerkstoffe** an einem konkreten mikroelektronischen Bauteil auf ihre Eignung hin überprüft. Da die zukünftigen Einsatzbedingungen der Bauteile gegenwärtig nur ungenau beschrieben werden können, stellt das vorgestellte Auswahlschema nur eine **Richtlinie für eine entsprechende Vorauswahl** dar.

Einsatz- und Anwendungsgrenzen von EP-Verbundwerkstoffen sind von der Forderung nach präziser **Vorausbestimmung der zu erwartenden Verbundeigenschaften** mitbestimmt. Die Anwendung theoretischer Ansätze leisten einen wesentlichen Beitrag zur Verringerung des experimentellen Aufwandes. Eine Überprüfung der in der Literatur vorhandenen Modellvorstellungen zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von EP-Verbundwerkstoffen auf der Grundlage mikromechanischer Verbundgrößen führt zu folgenden Ergebnissen:

Auf der Grundlage der energetischen Betrachtung mikromechanischer Prozesse ist es möglich, das makroskopische Zähigkeitsverhalten von EP-Verbundwerkstoffen zu beschreiben.

Dominierende Versagensmechanismen in EP-Verbundwerkstoffen sind Matrixdeformationsverhalten und Grenzflächenversagen.

Die ermittelten Abweichungen zwischen den theoretischen und den experimentellen Ergebnissen sind auf unzureichende quantitative Angaben zum Spröbruchvolumenanteil der Matrix, dem spezifischen Haftungsvermögen der Matrix an den Partikeln und auf die Anzahl der ablaufenden Bruchprozesse zurückzuführen.

Die viskoelastischen Werkstoffeigenschaften des Epoxidharzes wurden experimentell nicht ermittelt und werden in den Ansätzen nicht berücksichtigt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass unter Berücksichtigung polymerspezifischer Auswertemethoden die bruchmechanische Werkstoffprüfung in Verbindung mit den Methoden zur Strukturanalyse und den Methoden zur Aufklärung von Verformungsmechanismen einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der Kunststoffentwicklung leistet.

Die Bedeutung der Kunststoffe wird im Bereich der Mikroelektronik in den nächsten Jahren deutlich zunehmen. Für die zukünftigen Anwendungen u.a. im Bereich der „High Tech“-Elektronik werden die werkstofflichen Anforderungen an polymere Materialien deutlich steigen. Der Einsatz von EP-Verbundwerkstoffen bestimmt die Zuverlässigkeit des Gesamtverbundes. Es wird die Fähigkeit zur Vorhersage und die Optimierung des Eigenschaftsniveaus der polymeren Werkstoffe erwartet. Kurz- und Langzeitverhalten, Feuchteempfindlichkeit, Alterungsbeständigkeit, Haftfestigkeit, Bruchverhalten, die Bedeutung von Füllstoffen und der Widerstand gegenüber dynamischen und thermischen Belastungen müssen dabei bekannt sein. Aussagen über die thermomechanische Zuverlässigkeit von elektronischen Bauteilen können bei umfassender Kenntnis des Werkstoffverhaltens mittels numerischer Simulationen dann mit einer relativ hohen „Treffer“-Wahrscheinlichkeit eingesetzt werden.

Weiterführende Untersuchungen sollten, unter Einbeziehung schädigungs- und mikromechanischer Modelle, quantitative Morphologie/Zähigkeits-Korrelationen aufstellen, die eine effektive Werkstoffentwicklung ermöglichen. Für eine umfassende, den ständig

steigenden Anforderungen an das Eigenschaftsniveau entsprechende, bruchmechanische Bewertung der Zähigkeitseigenschaften sind folgende Aufgaben zu lösen:

- Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse vom Makro- in den Mikrobereich, insbesondere um Aussagen über Sicherheit, Zuverlässigkeit und Lebensdauer treffen zu können.
- Erarbeitung von Mess- und Auswerteverfahren einschließlich Erprobung geeigneter Sensoren zur präzisen Erfassung des Kraft-Verformungsverhaltens unter dem Aspekt einer umfassenden mikromechanischen Modellierung.
- Für eine Vielzahl der modifizierten Epoxidharzsysteme wird ein signifikantes von Zeit und Temperatur abhängiges Werkstoffverhalten erwartet. Die Optimierung der bruchmechanischen Bewertung und der experimentellen Versuchstechnik erfordert die stärkere Berücksichtigung der viskoelastischen Effekte. Die entsprechenden Schädigungsmodelle müssen daraufhin relativiert und angepasst werden.
- Einbeziehung der Eigenschaftsänderungen der Struktur durch mechanisch-thermische Belastungen im technologischen Prozess und daraus resultierend auch auf das Zähigkeitsverhalten.

Summary

The aim of this work is the comprehensive evaluation of toughness behaviour of epoxy resin with miniature compact tension specimens. Therefore, the influence of chemical parameters and test conditions (test temperature crosshead speed) on the crack resistance behaviour and fracture mechanics parameters was examined. The investigation of the fracture behaviour of miniature specimens is based on the crack resistance analysis of standard specimens under quasi-static loading conditions. Furthermore, the practical application of fracture mechanics parameters to structural-integrity assessments is strongly restricted by their limited transferability from specimens to components or devices. Therefore, an extensive investigation was conducted to check out the technical limits of miniaturising the geometry, the validity of specimens size criteria, and the thickness independence of the fracture mechanics parameters. The test material chosen for the investigations was the epoxy resin Epilox[®] A17-01 from Leuna Harze GmbH. The resin was used both in unfilled state and reinforced state with different kinds of silica particles (Powder and Micro-balls). The Flexibilizer Epilox[®] M 670, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton were used to improve the resin toughness. The curing was carried out in accordance with the manufactures recommendations.

The load-line displacement was measured with the help of a solid-state laser scanner system (Fiedler Optoelectronic GmbH, Lützen). This laser double scanner is favoured for experimental fracture mechanics examinations and works in the transmission mode with two parallel laser beams. With two beams, the load-line displacement and crack-mouth-opening displacement can be determined by measurements without contact with the specimen. The resolution of this test system is 0,2 μm . The edges of the CT-Specimen must be of high quality because the accuracy of the measurements depends on the roughness of the outline. In the present work, the toughness behaviour was estimated by means of fracture mechanics parameters: The stress intensity factor, crack opening displacement and the J-Integral.

Unfilled, unmodified epoxy are brittle and exhibit unstable crack propagation. The toughness values of epoxy depend on many factors, e.g. specimen thickness. The values J-Integral und K show for this polymer the same trend at room temperature. With increasing specimen thickness, thickness independent fracture mechanics value of these materials are certainly reached for specimen thickness $B \geq 4 \text{ mm}$ for the unmodified epoxy resin tested. The empirical size criterion is valid and is independent of the loading conditions and the nature of the failure of the material, i.e. unstable or stable. Generally, the proportionality constant β , ϵ and ξ depend on the material and on the loading conditions, but are often considered to be constant. For the epoxy resins examined, β from 18,9; ϵ from 950 and ξ from 200 were determined for 1 mm/min at room temperature. In case of double-logarithm plotting of β , ϵ and ξ in dependence on fracture mechanics parameters these values decrease with increasing toughness independent of the used standards or testing protocols. The experimentally obtained fracture mechanics values will be geometry-independent, if they fulfil the geometry criterion of minimal specimen thickness. With increasing thickness of mini-compact-tension specimen geometry independent fracture mechanics values can be found for the epoxy resin. The critical minimum specimen thickness was determined to be 4 mm thereby. The fracture mechanics can express the influence of material structure, loading rate, and test temperature on the toughness by using mini-CT-specimens.

The toughness of epoxy resin decreases with increasing loading rate. One of the reasons of this behaviour are local stress peaks in specimens, which can be relieved through sliding processes and conformational changes at slow loading rate. The process can't completely take place with increasing loading rate, i.e. the stress peaks only relax a little and the fracture toughness decreases simultaneously.

Furthermore, the fracture mechanics parameters are very sensitive to structural changes induced by temperature. Up to 100 °C the fracture toughness behaviour changes only a little, but if the temperature is increased further, the fracture toughness increase. On the one hand, this increase in fracture toughness at high temperatures can be attributed to an increased molecular mobility of network chains. On the other hand, the temperature-induced decrease in the yield stress of the polymer leads to larger plastic zones in front of the crack tip, connected with crack blunting.

The toughness improvement of polymers can be achieved by an enhancement of the energy dissipations capability. The epoxy resin was modified with different kinds of flexibilisers, Epilox[®] M670, γ -Butyrolacton as well as ϵ -Caprolacton. Addition of Epilox[®] M670 brought on moderate increase of fracture toughness. The fracture toughness of modified epoxy resin with low volume fractions of γ -Butyrolacton, and ϵ -Caprolacton (1 : 0,5 mol) increased more clearly. With a high volume fraction (1 : 1 mol), the modified Epoxy resin showed elastic-plastic material behaviour. The reasons of this behaviour are the degree of orientation by mobility of chain segment and the non transition parts of the modifier in the epoxy compound as softening agent.

The addition of anorganic particles with a high modulus is a further possibility for modifying the fracture toughness. These micro particles in epoxy formulations can both improve absorption of energy clearly and therefore improve the toughness as well as the mechanical behaviour and reduce the cost of whole material composition. All particles were treated with coupling agent, from manufacturer. With highest volume of filler content (50-70 w.-%) and improvement of fracture toughness an modulus can be achieved. The main cause of this behaviour is the debonding process of particles of the polymer. This behaviour is based on mechanism of crack length deflection. The deformation behaviour is clearly load and stress determined, because the deformation behaviour of the epoxy formulations is strictly dependent on filler type and content.

The combination of modifiers and fillers has been shown to produce epoxy resin with highest fracture toughness. The reason of this behaviour were the increase in ductility of resin as well as an improvement of heterohesion between resin and fillers. The fracture surfaces indicated exhibited distinct zones of matrix deformation area.

The experimental determination of fracture toughness parameters dependent on filler content is very extensive. On the basis of theoretical models it was intended to provide equations for the appraisal of fracture toughness behaviour. The model of Moloney and Kausch has been applied to calculate the stress intensity factor dependent on filler volume fraction of particle reinforced epoxy resin. On the basis of micromechanical parameters, the modified model of Lauke and Friedrich makes it possible to derive the macroscopic crack resistance of the composite dependent on filler content. Further efforts are necessary to improve the models as well as the determination of the material parameters.

The effect of moisture absorption on the performance of epoxy formulation was studied on a example from the field of microelectronics. After exposure in 85 °C by 85 % rel.

humidity, for 168 specimens moisture equilibrium were not reached for all epoxy formulations. At room temperature as well as at high temperature (215 °C), all composites shows linear-elastic material behaviour. At room temperature, absorbed water acts as a light plasticiser for cured epoxy formulation. Above 215 °C, the absorbed moisture reduces the fracture toughness significantly and decreases the adhesion behaviour efficiently. Combination of different kinds of material parameters (modulus, thermal expansion, fracture toughness, filler content, moisture absorption) leads to a ranking-list for the selection of an epoxy formulation which is resistant to “popcorn”. However, this selection was not satisfactory, because the proposed parameter cannot describe the complete behaviour of different components or devices.

Anhang

Öffnung nach links

Öffnung nach rechts

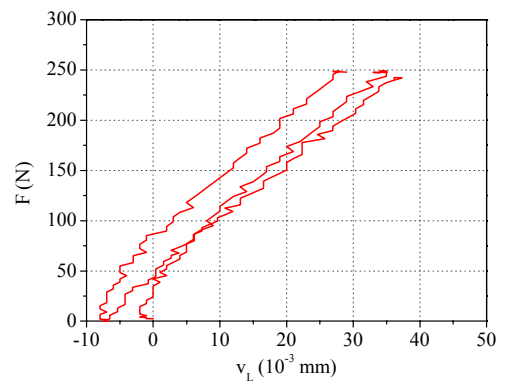
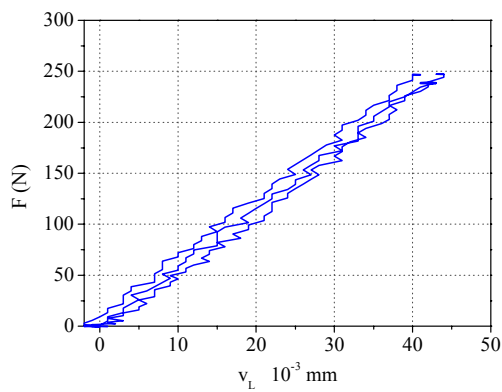
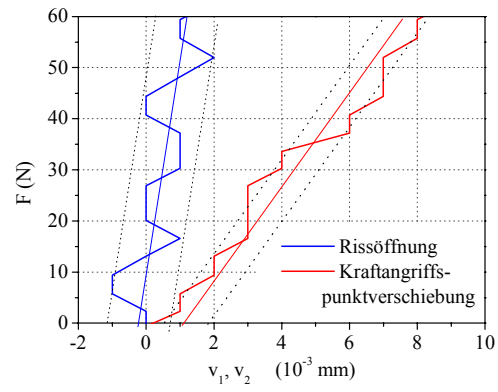
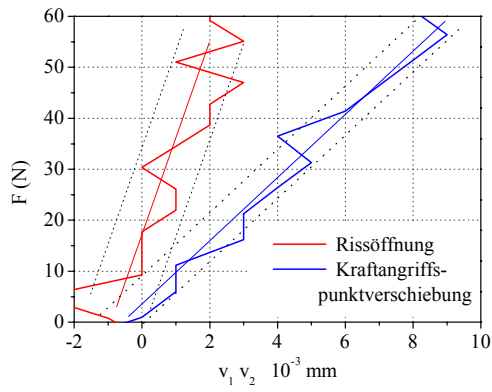
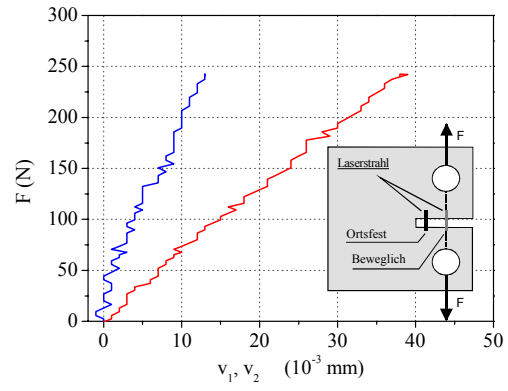
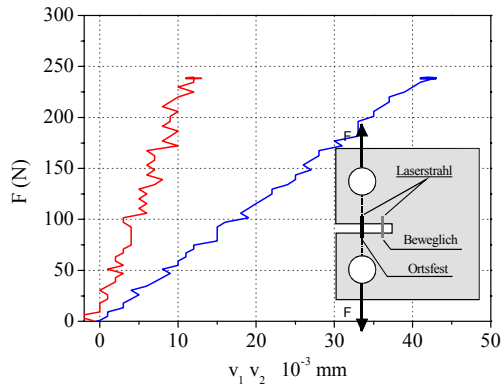


Bild A1 Einfluss der Prüfkörperanordnung auf die Kraft-Verlängerungs-Kurven

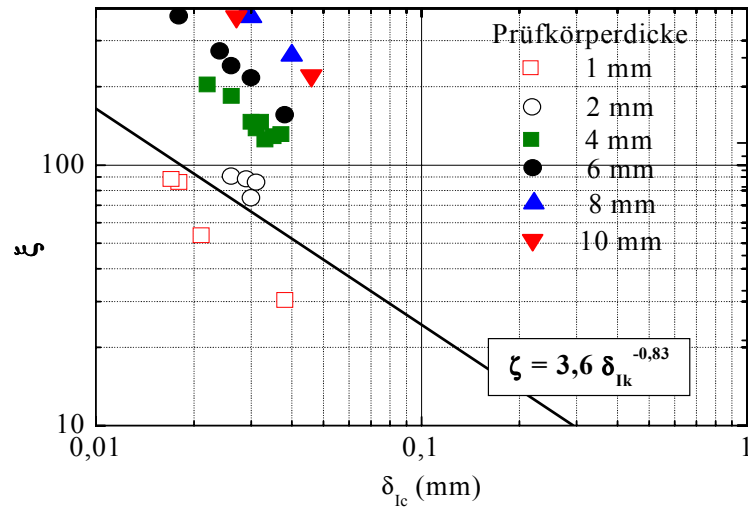


Bild A2 Einordnung der an Miniaturprüfkörpern ermittelten Geometriefaktoren ζ in die allgemeine Abhängigkeit $\zeta = f(\delta_{1c})$

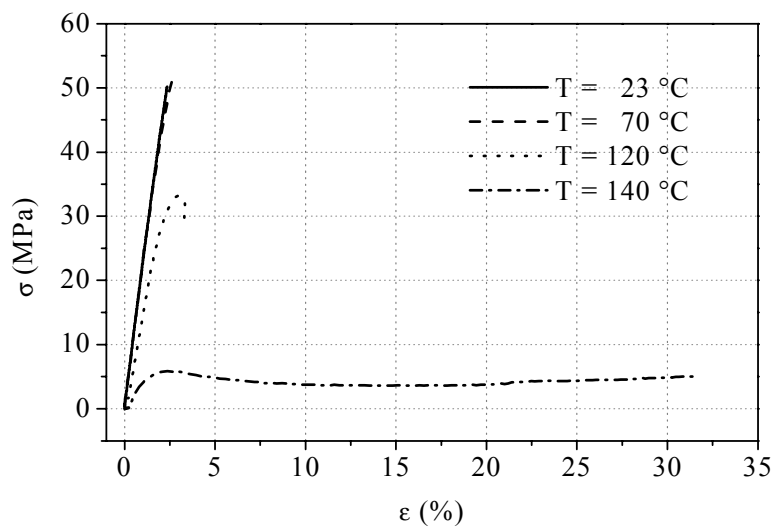


Bild A3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Epilox[®] A 17-01 in Abhängigkeit von der Temperatur

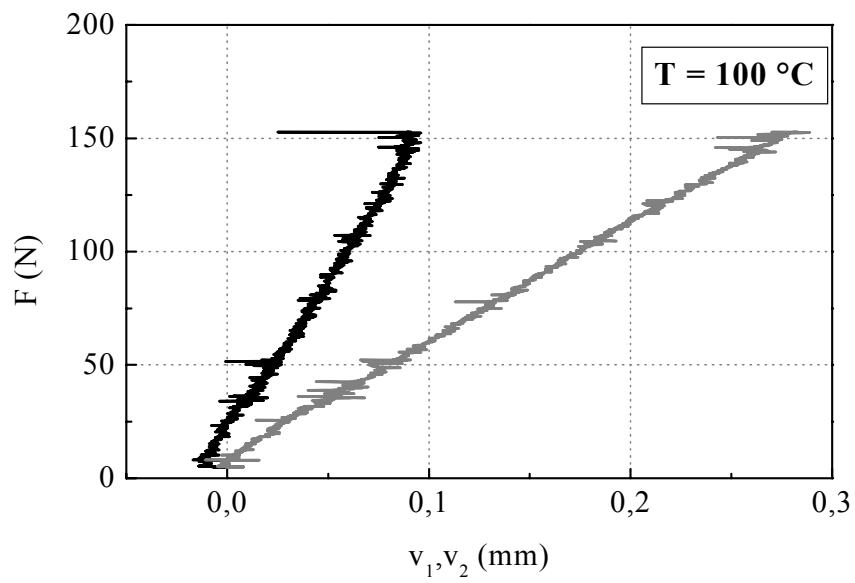
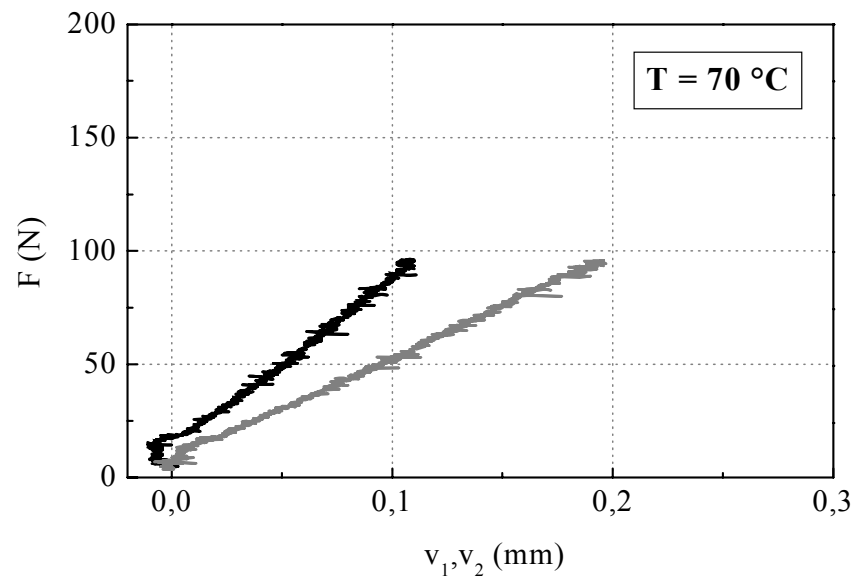


Bild A4 a-b Einfluß der Prüftemperatur auf das Kraft-Verformungs-Verhalten

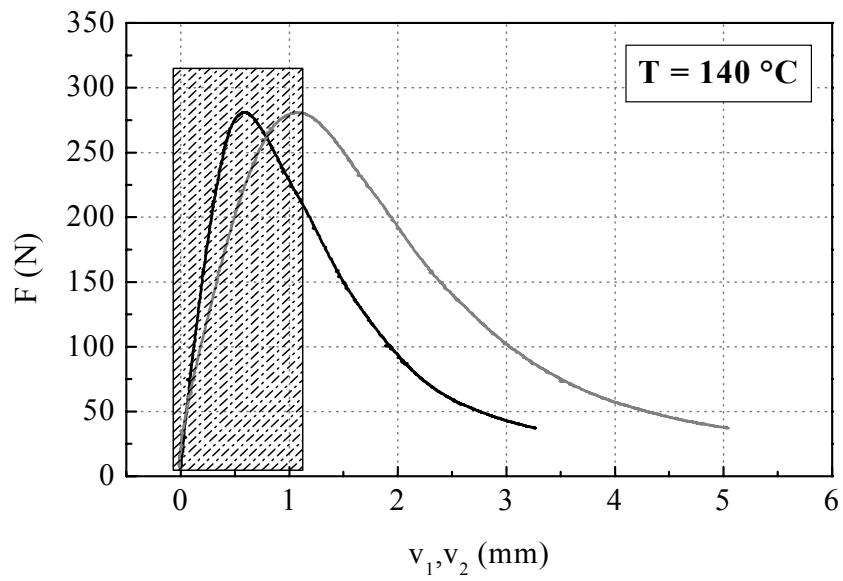
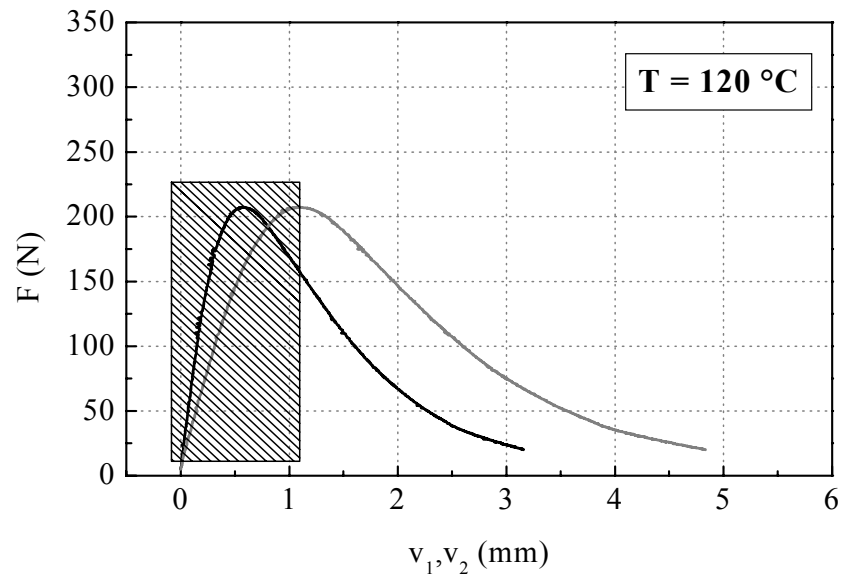


Bild A4 c-d Einfluß der Prüftemperatur auf das Kraft-Verformungs-Verhalten

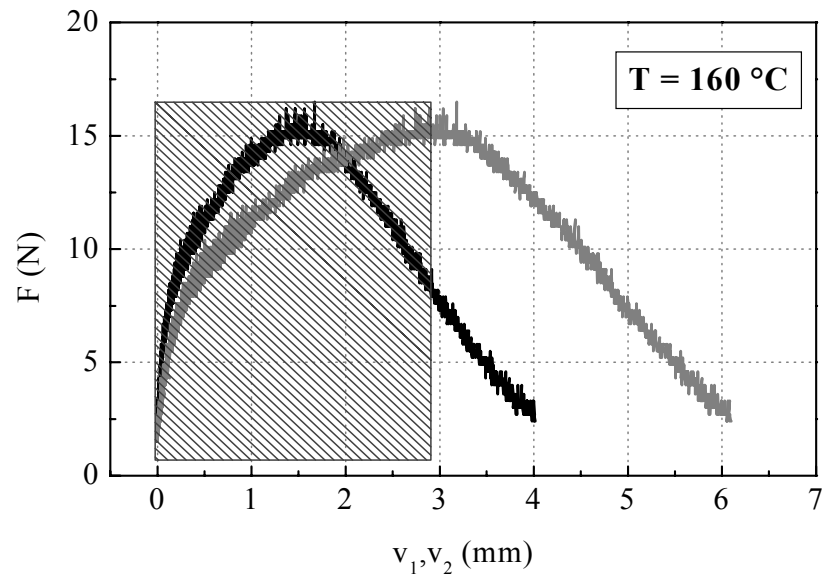
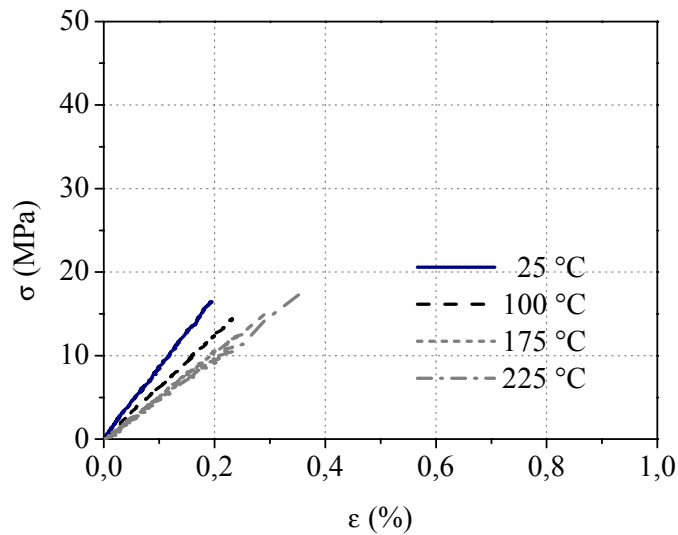


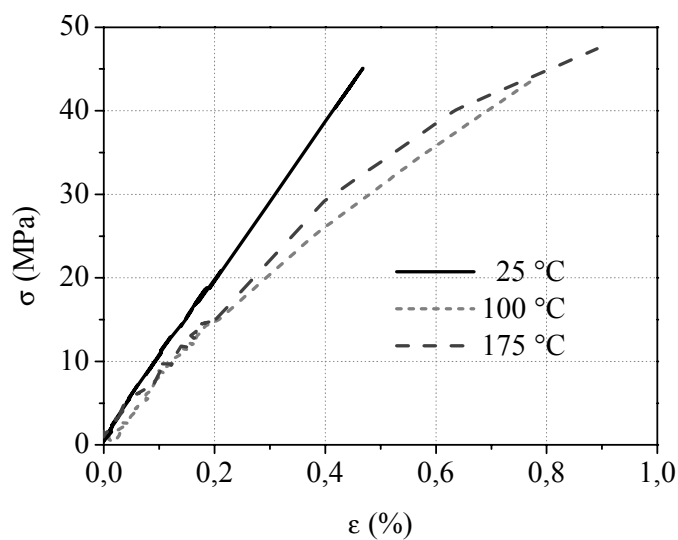
Bild A4 e Einfluss der Prüftemperatur auf das Kraft-Verformungs-Verhalten

Normprüfkörper (DIN EN ISO 527 Typ 1A)



Prüfkörperpräparation:
Gießprozess - Formteil
Ähnlichkeitsverhältnis:
4 mm / 10 mm = 0,4

Miniaturisierter Prüfkörper



Prüfkörperpräparation:
Platte + Fräse
Ähnlichkeitsverhältnis:
2 mm / 4 mm = 0,5

Bild A5 Vergleich zwischen Normprüfkörpern und miniaturisierten Zugprüfkörpern an hochgefüllten Epoxidharzen

Tabelle A 1 Charakteristisches Verhalten von Epoxiden, Härtern, und Beschleunigern [3]

Komponente		Eigenschaften	
		Vor dem Aushärteprozess	Nach dem Vernetzungsvorgang
Epoxid (Basismaterial)	Bisphenol-A-Phenolnovolac O-Cresolnovolac Cycloaliphatisch	Bereich von flüssig bis fest fest - reaktionsfreudig fest flüssig (geringe Viskosität)	Niedrige T_g ; gute Flexibilität Hohe T_g ; gute Wärmeformbeständigkeit Hohe T_g ; Wärme und geringe Feuchtigkeitsaufnahme Hohe T_g gute elektrische Leitfähigkeit und Witterungsbeständigkeit
Härter	Basis Amine	reaktionsfreudig, geringe Lagerbeständigkeit	Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit
	Anhydridhärter	geringe Lagerbeständigkeit	Gute elektrische Leitfähigkeit besonders bei höheren Temperaturen
	Phenolischer Härter	gute Fließfähigkeit	Gute elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeformbeständigkeit, geringe Feuchtigkeitsaufnahme
Beschleuniger	Amine	guter Beschleuniger geringe Lagerbeständigkeit	geringe elektrische Leitfähigkeit
	Organophosphine	guter Beschleuniger, mäßige Lagerbeständigkeit	Gute elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeformbeständigkeit, geringe Feuchtigkeitsaufnahme

Tabelle A 2 Bruchmechanische Kennwerte von unmodifizierten und gefüllten Epoxidharzen

Material	Prüfbedingungen				Kennwerte			Bemerkung	Quelle
	Prüfkörperform	Breite	Dicke	Anriss v_T [mm/min]	J [N/mm]	δ [mm]	K [Mpa $mm^{1/2}$]		
Epoxid	CT	20	10	Klingenkerb	0,5	-	28	Für LEBM $J \equiv G$	[112]
	CT			Klingenkerb 0,5					[135]
		48	6	Klingenkerb	-	-	-	Klinge eingebettet	[7]
Epoxid + SiO ₂	SENB		4	Klingenkerb 0,1-10	-	-	66	Einfluss Partikelgröße	[56]
	CT				-	-	49		[57]
Epoxid + TiO ₂	CT	40		Klingenkerb	-	-	19 –51	Füllstoffgehalt bis 12 Vol-%	[112]
Reaktiver Flexibilisator									
Epoxid + CTBN	CT	65	13	Messer 1,0	-	-	32 - 135	Kautschukgehalt bis 67 %	[136]
Hybrides Verbundsystem									
Epoxid + Füllstoff + CTBN	SENB	k.A.	k.A.	k.A. 10,0	-	-	46-68	Füllstoff: bis10% Kautschuk bis 10%	[137]
Epoxid + Füllstoff + CTBN	CT	10	7	Klinge	-	-	22 – 75	Füllstoff bis 60%	[10]

Tabelle A 3 Bruchmechanische Kennwerte und Geometriefaktoren

Polymer	J [N/mm]	δ [mm]	K [MPamm ^{1/2}]	ϵ	ξ	β	Quelle
PC (0°C)	6,8	0,048	106,8	61	34	0,25	[37]
PC (20°C)	16,3	0,25	135,5	7,2	12	0,26	[37]
PC (40°C)	12,1	0,033	121,3	88	91	0,87	[37]
PE	-	-	65	-	-	1,2	[138]
PVC	2,5	-	70	57	-	2,1	[138]
PP	-	-	110	-	-	0,7	[138]
Epoxidharze							
A19-00/DDM 3:1	0,32	-	29,7	1220	-	26,2	[7]
A19-00/DDM 2:1	0,48	-	37,9	780	-	15	[7]

Tabelle A 4 Vergleich der Prüfkörpergeometrien

		Mechanische Prüfung		Thermische Analyse			
		Zugversuch		TMA		DMA	
Norm		DIN EN ISO 527 (Typ 5A)	Ist	(1) DIN 53 752 (2) ASTM D 3386	Ist	(1) DIN EN ISO 6721 (2) ASTM D 5023	Ist
Gesamtlänge	l_G	75 mm	50 mm			(2) 64 mm	
Messlänge	l_0	20 mm	20 mm	L/B = (4 .. 6) < 8 mm	10 mm	(1) L/D > 16 (2) L/D > 16	20 mm
Breite	B	4 mm	4 mm	k.A. < 10 mm	4 mm	k.A.	4 mm
Schulter		12 mm	8 mm				
Dicke	D	≥ 2 mm	2 mm	k. A. < 10 mm	2 mm	k.A.	2 mm

Tabelle A 5 Vergleich der Zugeigenschaften zwischen Normprüfkörper (Typ 1A) und miniaturisierten Zugprüfkörpern

Temperatur (°C)	E-Modul (MPa)		Zugfestigkeit (MPa)		Bruchdehnung (%)	
	Norm	Mini	Norm	Mini	Norm	Mini
25 °C	8500 ± 92	8400 ± 290	16	45	0,20	0,45
100 °C	6200 ± 492	7300 ± 180	15	44	0,25	0,8
175 °C	5200 ± 188	6500 ± 460	15,5	46	0,30	0,9

Tabelle A 6 Auswertung der Literatur über CT-Prüfkörpergeometrien für Epoxidharze

W (mm)	H (mm)	a (mm)	a/W	B (mm)	d (mm)	Kerbeinbringung	Quelle
40	48	12-20	0,3 -0,5	6	10	Metallklinge in Form eingearbeitet	[139]
20	25,4	15	0,75	6,4	5	Kerbe eingesägt	[4]
70	80	25	0,36	6	6,5	Einbringung einer Metallklinge	
25 25,6	38 26,8	10 12	0,4 0,5	10 2,1	k.A.	Einbringung einer Metallklinge	[39]
20	17	0.6	10	10	k.A.	Einbringung einer Metallklinge bei $10 K > T_g$	[111, 135]

Tabelle A 7 Darstellung der Reproduzierbarkeit des Laser-Doppelscanner-Messsystems mit Hilfe definierter Testprüfkörper

Belastung	F_{\max} (N)	N (mm)	v_1 (μm)	A_{Laser1} (N/mm)	Anstieg	N (mm)	v_2 (μm)	A_{Laser2} (N/mm)	Anstieg
Öffnung: Links		Ortsfest				Beweglich			
1	247,4	1,938	44	5,13	5461	1,986	11	1,59	20677
2	238,8	1,945	41	4,85	5693	1,986	11	1,35	19199
3	247	1,944	40	5,08	5948	1,986	13	1,66	19100
	244	1,942	42	5,02	5701	1,986	12	1,53	19659
Abweichung		0,11 %	2,9 %			0	3,4 %		
Öffnung: Rechts		Beweglich				Ortsfest			
1	242	1,983	38	4,92	6454	1,997	13	1,81	17666
2	249	1,916	35	5,09	6850	1,995	10	k.A.	19777
3	249	1,987	39	5,05	6560	1,915	12	k.A.	20200
	246	1,962	37	5,02	6621	1,97	11	1,81	19214
Abweichung		0,7 %	2,5 %			1,4 %	7,5 %		

Tabelle A 8 Ablösespannungen partikelgefüllter Polymere (akustische Emission) [52]

Matrix	Füllstoff / Gehalt	Oberfläche	Teilchengröße (μm)	Ablösespannung (MPa)
Epoxid	Glaskugeln 1 M.-%	Peroxid Copolymer	50-65	81
			100-125	83
			160-200	77
			> 300	59
		PS	50-65	43
			100-125	43
			160-200	42
			> 300	33
PE	Glaskugeln	unbehandelt	80 -110	9,6
			160 -250	8,8
			>290	7,0

Tabelle A 9 Ausgewählte Kenndaten von gefüllten Epoxidharzen

Füllstoff	Anteil		λ_T (μm)	E_t (GPa)	σ_M (MPa)
	(M.-%)	(Vol.-%)			
ohne	0	0	0	2,6	50
Glasmehl TecoSIL C 44 L	10	5,1	27,7	3,0	22
	20	11,2	19,7	3,5	19
	30	18,5	15,6	4,0	21
	40	26,8	12,6	4,9	28
	50	36,3	9,7	6,0	28
	60	46,8	6,3	8,0	24
	70	58,5	< 4	8,8	23
Mikroglaskugeln S 5000	50	36,5	4,7	3,5	16
	60	47	3,0	5,5	29
	70	58,7	>1	6,0	28
Glaskugeln S 2024	50	36	132	3,6	
	70	58		6,2	

Tabelle A 10 Feuchtelagerung nach IPC/JEDEC Standard J-STD-020A

Level	Versuchsbedingungen	
	Zeit (h)	Klima (°C / % Rel. Feuchte)
1	168	85 / 85
2	168	85 / 60
2A	696	30 / 60
3	192	30 / 60
4	96	30 / 60
5	72	30 / 60
5a	48	30 / 60

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Michel
DVS-Berichte, DVS-Verlag Düsseldorf, 191 (1998) 88
- [2] B. Ellis
Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chapman & Hall, London, (1993)
- [3] N. Kinjo, M. Ogata, K. Hishi
Polymers Science, 88 (1988) 22
- [4] T.Y. Wu, G.H. Thiel
Application of Fracture Mechanics in Electronic Packaging and Materials.
ASME EEP-Vol.11/MD-Vol. 64 (1995) 205
- [5] E. Kahlert
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, (1999)
- [6] B. Langer
Bruchmechanische Bewertung von PA-Werkstoffen, Logos Verlag Berlin, (1998)
- [7] W. Grellmann, S. Seidler, C. Bierögel, E. Straube
Tagungsband „Verstärkte Plaste '90“. Dresden 16.-17.Okt. (1990) 2.8/1-2.8/13
- [8] G. Menges
Werkstoffkunde Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München Wien, (1989)
- [9] H. Beerbaum
Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen. Mensch & Buch Verlag Berlin, (2000)
- [10] N. Schröder
Dissertation, Universität Freiburg (Br.), (1998)
- [11] W. Grellmann
In „Handbuch der Kunststoffprüfung“ (Hrsg. H. Schmiedel) Kapitel 5: Bewertung der Zähigkeitseigenschaften durch bruchmechanische Kennwerte
Carl Hanser Verlag München Wien, (1992) 139 –183
- [12] H. Blumenauer, G. Pusch
Technische Bruchmechanik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart (1993)
- [13] W. Grellmann
Neue Entwicklungen bei der bruchmechanischen Zähigkeitsbewertung von Kunststoffen und Verbunden In: Grellmann W. Seidler S.(Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer Berlin Heidelberg (1998) 3
- [14] W. Grellmann, S. Seidler
Deformation and Fracture Behaviour of Polymers, Springer Berlin Heidelberg, (2001)
- [15] K.H. Schwalbe
Bruchmechanik Metallischer Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München Wien, (1980)
- [16] D. Gross
Bruchmechanik, Springer Berlin Heidelberg New York, (1996)

-
- [17] ESIS-P2-92,
Procedure of Determining the Fracture Behaviour of Materials, (1992)
- [18] *ASTM E 399-90*, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, (1997)
- [19] *ASTM D 5045-99*, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastics Materials, (1999)
- [20] J. Kaiser
Kunststoffe, 77 (1987) 6, 45
- [21] R.A. Pearson, A.F. Yee
Journal of Materials Science, 24 (1989) 2571
- [22] U.M. Vakil, G.C. Martin
Journal of Materials Science, 28 (1993) 4442
- [23] T. Min,
Journal of Appl. Polymers, 48 (1993) 1303
- [24] K. Mizutani, M. Yoshi
Journal of Materials Science, 23 (1988) 3501
- [25] A. Chudnovsky, A. Kim, C.P. Bosnyak
Internat. Journal of Fracture, 55 (1992) 209
- [26] R. J. Young
In: *Developments in polymer fracture – 1*, Hrsg E.H. Andrews, Applied Science Publishers LTD., London (1979) 183
- [27] C. Uhlig,
3. Erlanger Symposium „Time Dependent Material Behaviour“, (2000) 329
- [28] W.J. Cantwell, J.W. Smith, H.H. Kausch
Journal of Materials Science, 25 (1990) 633
- [29] F. Höfflin
Dissertation, Universität Freiburg(Br.), (1995)
- [30] T. Scherzer
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, (1993)
- [31] J.W. Smith
Dissertation, EPFL Lausanne, (1989)
- [32] W.J. Cantwell, A.C. Roulin-Moloney, T. Kaiser
Journal of Materials Science, 23 (1988) 1615
- [33] R.J. Morgan
Advance in Polymer Science, 72 (1985) 3
- [34] C.A. Arends
Polymer Toughening. Marcel Dekker Inc. New York, (1996)
- [35] J.W. Smith, T. Kaiser, A.C. Roulin-Moloney
Journal of Materials Science, 23 (1988) 3833
- [36] E.D. Crawford, A.J. Lesser
Polym. Eng. and Science, 39 (1999) 2, 385

- [37] R. Lach
Korrelationen zwischen bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen und molekularen Relaxationsprozessen amorpher Polymere. Fortschritt-Berichte VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr.223, VDI-Verlag Düsseldorf (1998)
- [38] R. Neue
Dissertation, Technische Hochschule Leuna-Merseburg (1980)
- [39] R.Y. Ting, R.L.Cottingham
Journal of Applied Polymer Science, 25 (1980) 1815
- [40] J. Spingarn
ASTM STP 981, (1988) 69
- [41] F.J. McGarry, A.M. Willner
Research Report, School of Engineering, MIT, Cambridge, 1966
- [42] *Datenblatt Epoxidharz Epilox[®] A 17-01* der Leuna Harze GmbH, (1998)
- [43] J. Lee, A.F. Yee
Polymer, 42 (2001) 577
- [44] H.S. Katz, J.V. Milewski
Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold Companies, New York, (1987)
- [45] A. Yaguchi, A. Nishimura
Journal of Soc. Mat. Sci. Japan, 47 (1998) 9, 953
- [46] J. Bohse, G. Kroh
Plaste und Kautschuk, 34 (1987) 10, 376
- [47] E. Bittmann, W. Ehrenstein
Plaste und Kautschuk, 41 (1994) 5, 299
- [48] E.L. Nielsen, R.F. Landel
Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong. (1994)
- [49] J. Bohse
Kunststoffe, 82 (1992) 1, 72
- [50] J. Bohse
Composites Science and Technology, 60 (2000) 1213
- [51] A.V. Zhuk, N.N. Knunyants, V.G. Ishmyan, V.A.Topolkaraev, A.A. Berlin
Journal of Materials Science, 28 (1993) 4595
- [52] P. Kraus, W. Wilke, A. Zhuk, I. Luzinov, S. Minko, A. Voronov,
Journal of Materials Science, 33 (1997) 4397
- [53] R. Ritter,
Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1995)
- [54] R. Bagheri, R.A. Pearson,
Polymer, 41 (2000) 269
- [55] Y. Nakamura, S. Okabe, T. Iida,
Polymers & Polymer Composites, 7 (1999) 3, 177

- [56] A.C. Moloney, H.H. Kausch, H.R. Stieger
Journal of Materials Science, 18 (1983) 208
- [57] J. Spanoudakis, R.J. Young
Journal of Materials Science, 19 (1984) 473
- [58] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okuba, T. Matsumoto
Polymer, 32 (1991) 2976
- [59] G.K. Hu, G. Guo, D. Baptiste
Comput. Materials Science, 9 (1998) 420
- [60] J.D. Landes, J. Heerens, K.H. Schwalbe, B. Petrovski
Fatig. Fract. Eng. Mat. Struct., 16 (1993) 11, 1135
- [61] T.B. Lewis, N. Nielson
Journal of Applied Polymer Science, 14 (1970) 1449
- [62] I.L. Dubnikowa, D.K. Muravin, V.G. Qshmyan
Polym. Eng. and Science, 37 (1997) 8, 1301
- [63] S. Nickel, S. Stampfer
Plastverarbeiter, 16 (1995) 12, 28
- [64] S. Seidler, W. Grellmann
Fortschritt-Berichte VDI Reihe 18 Mechanik/Bruchmechanik, Nr. 92 , VDI-Verlag Düsseldorf , (1991)
- [65] W. Grellmann, S. Seidler, J. Bohse
Kunststoffe, 81 (1991) 157
- [66] Wie-Hwang-Lin ; Ming-Hwa R. Jen
Journal of Composites Materials, 32 (1998) 15, 1356
- [67] W. Grellmann, J. Bohse, S. Seidler
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 21(1990) 359
- [68] U. Niebergall
Dissertation, Technische Universität Berlin, (1998)
- [69] F.F. Lange
Phil. Mag., 22 (1970) 983
- [70] Hahn; Rosenfield
ICM 3 München, (1973)
- [71] N.W. Novikov
Problemy Procnosty, 10 (1980) 41
- [72] J. Bohse, W. Grellmann, S. Seidler
Journal of Materials Science, 26 (1991) 6715
- [73] J. Bohse, T. Krietsch
Damage Analysis of Composite Materials by Acoustic-Emission Examination. In:
Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg) *Deformation and Fracture Behaviour of
Polymers*. Springer Berlin Heidelberg. (2001) 384
- [74] B. Lauke, K. Friedrich
Adv. Composite Materials, 2 (1992) 4, 261

- [75] W. Scheel
Baugruppentechologie der Elektronik, Verlag Technik Berlin, (1997)
- [76] Autorenkollektiv
Halbleitertechnik Infineon AG, (2001)
- [77] B. Michel
Polymerwerkstoffe 2000, 25.-27. Sept., Halle (Saale), Tagungsband (2000) 257
- [78] B. Michel
Proceedings of MicroMat '97, Berlin, DVM Verlag, (1997) 275
- [79] E. Arzt, J. Sanchez, W.D. Nix
VDI-Bericht Nr. 933 (1991) 163
- [80] M. Anwander, A. Hadrboletz, B. Weiss, B. Zager
Thermal and Mechanical Properties of Micromaterials using Laseroptical Strain Sensors. *Proceedings of Spie*, Vol. 3897 Singapore, (1999)
- [81] E. Sommer, M. Olaf
Materialprüfung, 36 (1994) 4, 124
- [82] F. Brotzen
Internat. Materials Reviews, 39 (1994) 24
- [83] C.Y.C. Lee, W.B. Jones
Polymer Engineering and Science, 22 (1982) 18, 1190
- [84] J.A. Hinkley
Journal of Applied Polymer Science, 32 (1986) 5633
- [85] A. Carpinteri
Size-Scale Effects in the Failure Mechanisms of Materials and Structure.
Proceedings of IUTAM 3.-7. October, Turin, Chapman & Hall, (1994)
- [86] K. Humer, E.K. Tschegg, H.W. Weber, K. Noma, J. Yasuda
Cryogenes, 33 (1993) 2, 162
- [87] J.M. Hodgkinson, J.G. Williams
Proc. R. Soc. London. A375, (1981) 231
- [88] C. Bierögel, W. Grellmann
Einsatzmöglichkeiten der Laserextensometrie in der Kunststoffdiagnostik und technischen Bruchmechanik. *I. Anwendersymposium Laserextensometrie*, Merseburg, 21.6 2001, Tagungsband 477
- [89] D. Dobi, E. Junghans
Materialprüfung, 41 (1999) 11-12, 445
- [90] *Informationsheft Epoxidharze*, Leuna Harze GmbH, (1998)
- [91] E. Jahn
Epoxidharze. Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig (1978)
- [92] H. Möhler, M. Schwab
Kunststoffe, 71 (1981), 245
- [93] R.Z. Jang, Y.K. Lieu
Journal of Applied Polymer Science, 30 (1985) 3925
- [94] S. Hashemi, J.G. Williams
Journal of Materials Science, 20 (1985) 263

- [95] G. Holmes, A. Letton
Polymer Eng. And Science, 34 (1994) 21
- [96] *ASTM 5023-01*, Standard test Method for Measuring the Dynamical Mechanical Properties in Flexure (Three-Point-Bending), (2001)
- [97] H.E. Exner
Praktische Metallographie, 3 (1966) 344
- [98] W. Grellmann, C. Bierögel
Materialprüfung, 40 (1998) 11-12, 452
- [99] C. Bierögel, W. Grellmann
Ermittlung des lokalen Deformationsverhaltens von Kunststoffen mittels Laserextensometrie. In: Grellmann W.; Seidler S.(Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer Berlin Heidelberg. (1998) 331
- [100] C. Bierögel, W. Grellmann
Determination of local deformation Behaviour of Polymers by means of Laser Extensometry. In: Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg) *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg. (2001) 365
- [101] R. Lach, W. Grellmann
Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen an teilkristallinen Kunststoffen mittels Miniaturprüfkörper
DFG-Thema, Gr.1141/12-1, Januar (1998)
- [102] H. Tada, P.C. Paris, G.R. Irwin
The stress analysis of cracks handbook. Hellertown Pennsylvania: Del.Res.Corp. 1973
- [103] W. Grellmann, M. Jungbluth
Fracture Mechanics, Micromechanics and Coupled Fields (FMC)-Serie, 37 (1987) 186
- [104] W. Grellmann, S. Seidler, K. Jung, M. Che, I. Kotter
Einfluss von Prüfkörpergeometrie und Beanspruchungsbedingungen auf das Reißwiderstandsverhalten von PVC und PP. In: Grellmann W. Seidler S.(Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer Berlin Heidelberg (1998) 55
- [105] W. Grellmann, S. Seidler, R. Lach
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 32 (2001) 1-10, 552
- [106] E.M. Odom, D.F. Adams
Journal of Materials Science, 27 (1992) 1767
- [107] W. Grellmann, R. Lach, S. Seidler
From Charpy to Present Impact Testing, ESIS Publication 30 (Edited by D. Francois & A.Pineau), Elsevier Science, Ltd. and ESIS., Oxford 2002, Kidlington
Proceedings of Charpy Centenary Conference 2001, Poitiers, France 2-5 October 2001 145
- [108] C. Bierögel, H. Walter, W. Grellmann, H. Henning
Polymerwerkstoffe 2000, 25.-27. Sept., Halle (Saale), Tagungsband (2000) 190

- [109] H. Walter, C. Bierögel, W. Grellmann, M. Fedtke, B. Michel
In: Grellmann W.; Seidler S. (Hrsg.) *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2001) 519
- [110] C. Bierögel, H. Walter, W. Grellmann, H. Henning
10th Internat. Conf. on Fracture, Honolulu, Proceedings 6.-12. Dez., Honolulu, USA (2001) 1002
- [111] T. Hu, K. Nashi
Materials Letters, 27 (1996) 21
- [112] A.J. Kinloch, D.G. Gilbert, S.J. Shaw
Journal of Materials Science, 21 (1986) 1051
- [113] J. Karger-Kocsis, K. Friedrich
Comp. Science and Technologies, 48 (1993) 263
- [114] F.I. Witt, T.R. Mayer
Nuclear Engineering Design, 17 (1971) 91
- [115] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel
Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, (1998)
- [116] *DIN 65 583: Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung des Glasübergangs von Faserverbundwerkstoffen unter dynamischer Belastung*, (1990)
- [117] *ASTM D 4065-95, Standard Practice for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics* (1995)
- [118] A.J. Kinloch, R.J. Young
Fracture Behaviour of Polymers, ELSEVIER London, New York, (1992)
- [119] M. Maier, V. Allstädt
Polymer Testing, 13 (1994) 55
- [120] I. Meng-Lo, Y. Wing Mai
Journal of Materials Science, 24 (1989) 1634
- [121] G. Vörös, E. Fekete, B. Pukanszky
Journal of Adhesion, 64 (1997) 229
- [122] G.H. Michler
Kunststoff-Mikromechanik, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1992)
- [123] H. Sauterau, A. Maazouz, J.F. Gerad, J.P. Trotignon
Journal of Materials Science, 30 (1995) 1715
- [124] J. Bohse,
Persönliche Mitteilung
- [125] J.H. Lim, K.W. Lee, S.S. Park, Y.Y. Earmme
Proceedings of 2nd Electronics Packaging Technol. Conf. 8.-10.12. Singapore, (1998) 36

- [126] Shijian- Luo, T. Yamashita, C.P. Wong
Adhesion Performance and thermo-mechanical Property of Epoxy based Underfill, (2000), Konferenz-Einzelbericht: 4th International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing. Proceedings. Presented at Adhesives in Electronics, 18-21 June 2000, Espoo, Finland, (2000) 70
- [127] M.G. Pecht, H. Adebli, A. Shukla, J.K. Hagge, D. Jennings
IEEE Transaction on Components and Packaging Technology, 22 (1999) 1, 104
- [128] M.L. Karasek, L.H. Strait, M.F. Amateau, J.P. Runt
Journal of Comp. Technologies, 17 (1995) 1, 11
- [129] P. Noguiera, C. Ramnez, M.J. Torres
Journal of Applied Polymer Science, 80 (2001) 70
- [130] R.A. Pearson, T.R. Lloyd, H.F. Nied
Assemblies EEP-Vol.26-2, *Advances in Electronic Packaging*, 2 (1999) 1749
- [131] A. Apicella, L. Nicolas, C. Cataldis
Advance Polymer Science, 66 (1985) 189
- [132] R. Dudek, H. Walter, B. Michel, P. Alpern, R. Schmidt, R. Tilgner
Proceedings Polytronic 2001 23.-25. Oktober, Potsdam, (2001) 140
- [133] P. Alpern, K.C. Lee, R. Dudek, R. Tilgner
Microelectronics Reliability, 40 (2000) 1503
- [134] R. Gannamani, M. Pecht
IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology - Part A, 19 (1996) 2, 194
- [135] K. Lin, W. Shu, T. Wey
Polymer, 34 (1983) 2, 277
- [136] J. He, D. Raghavan, D. Hoffman, D. Hunston
Polymer, 40 (1999) 1923
- [137] M.F. DiBerardino, R.A. Pearson
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 515 (1998) 239
- [138] E. Hornbogen, H.G. Schrader
5th Internat. Conf. on Fracture, Cannes (France), 29.3.-3.4.1981, *Advance in Fracture Research* (Fracture 1981), (1981) 2, 783
- [139] U. Brandt
Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg (1990)

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Angaben

geboren am : 06.09.1964
in: Parchim
Familienstand / Kinder verheiratet / 2
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

Dipl.-Ing. für Werkstoffwissenschaft

Sept. 89 - Febr. 95 Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Studiengang Werkstoffwissenschaften, Studienrichtung Kunststofftechnik
Sept. 85 - Juli 87 Abitur an der Volkshochschule Rostock
Sept. 71 - Juli 81 Polytechnische Oberschule in Rostock

Berufstätigkeit

Seit Dez. 1999 Dipl.-Ing. für Forschung und Entwicklung bei der AMIC -Angewandte Micro-Messtechnik- GmbH, Berlin

Tätigkeit in Forschung und Lehre

Seit 1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, Abt. Mechanical Reliability und Micro Materials
Okt. 1996 – Sept. 1999 Stipendiat im Graduiertenkolleg des Landes Sachsen-Anhalts
„Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern“
Febr. 1995 – Aug. 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am Fachbereich Ingenieurwissenschaften in einem Projekt des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
„Einfluss von Impact-Schädigungen auf die mechanischen Eigenschaften und die Lebensdauer von glasfaserverstärkten Kunststoffen“

Im Rahmen der Diplomarbeit

Sept. 1994 - Febr. 1995 Thema:
„Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Deformation, Bruch und Morphologie an PP-Blends“

Im Rahmen des Ingenieurbeleges

Sept. 1993 - Jan. 1994

Thema:

„Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften von trabekulären Knochen“

Auszeichnung

Okt. 2002

Wissenschaftspreis des Stifterverbandes 2002

in der Kategorie: Forschung im Verbund

Projekt: DONDODEM

„Development Of New Dielectric and Optical materials and processtechnologies for low cost electrical and /or optical packaging and testing of precompetitive DEMonstrators“