



UNIVERSITÄT
PADERBORN

FAKULTÄT FÜR
ELEKTROTECHNIK,
INFORMATIK UND
MATHEMATIK

**Zerstörungsfreie Charakterisierung der
elastischen Materialeigenschaften
thermoplastischer Polymerwerkstoffe mittels
Ultraschall**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik
der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Manuel Webersen, M.Sc.

Erster Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Bernd Henning

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Joachim Böcker

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2021

Paderborn, Januar 2021

Diss. EIM-E/356

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit im Fachgebiet Elektrische Messtechnik an der Universität Paderborn. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Zuerst gilt mein Dank meinem Betreuer und Doktorvater Bernd Henning, der mich nicht nur in vielen produktiven Diskussionen an seinen Erfahrungen teilhaben lassen hat, sondern mir auch viele Freiheiten bei der Ausgestaltung meiner wissenschaftlichen Arbeit eingeräumt hat.

Joachim Böcker danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Matthias Hüttner und Elmar Moritzer vom Fachgebiet Kunststofftechnik danke ich für die langjährige Zusammenarbeit im Projekt „EHATUS“, aus dem die meisten hier vorgestellten Ergebnisse hervorgegangen sind.

Dem gesamten Team der Elektrischen Messtechnik danke ich für die gute und enge Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft, unzählige produktive Diskussionen und insgesamt das beste Arbeitsumfeld, das man sich vorstellen kann. Besonderer Dank gilt Leander für die Vorarbeiten zur Laserakustik, Sarah für die Implementierung des Simulationsmodells und Henning für die Realisierung der Schallwandler. Sarah und Henning danke ich außerdem für die entspannte und produktive Bürogemeinschaft. Ebenfalls danke ich Jens und Fabian für ihre Unterstützung und ihre richtungsweisenden Arbeiten. Dietmar danke ich für die vielen Diskussionen und Erkenntnisse über die Bedeutung von Grundlagen.

Außerdem danke ich „meinen“ Studierenden für die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, besonders Julia und Fabian.

Weiterhin gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich gleichermaßen geduldig und verständnisvoll auf diesem Weg begleitet haben. Besonders danke ich Steffi für das Korrekturlesen.

Schließlich danke ich meiner Frau Yvonne, die mich immer wieder bestärkt hat und mir – nicht nur in dieser Zeit – eine unverzichtbare Unterstützung war und ist.

Manuel Webersen, im Januar 2021

Kurzfassung

Die präzise Kenntnis der Eigenschaften verwendeter Materialien hat große Bedeutung für den Entwurf technischer Systeme aller Art, aber auch für die Überwachung solcher Systeme im Betrieb. Für verschiedene physikalische Eigenschaften, Betriebsbedingungen und Materialklassen werden daher geeignete messtechnische Verfahren zur Materialcharakterisierung benötigt.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur ultraschallbasierten Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von homogenen und faserverstärkten thermoplastischen Polymeren unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit vorgestellt. Plattenförmige Probekörper werden dazu mittels Laser-Pulsen hoher Energie breitbandig angeregt und die resultierenden akustischen Lamb-Wellen aufgezeichnet. Auf Basis der dispersiven Eigenschaften der detektierten Wellenleitermoden werden in einem inversen Verfahren die Parameter eines linear-elastischen Materialmodells identifiziert. Darüber hinaus wird ein Verfahren zur vollständigen Charakterisierung der Richtungsabhängigkeit in orthotropen Materialien wie Faserverbundwerkstoffen unter Verwendung eines zweidimensionalen Simulationsmodells vorgestellt.

Das Messverfahren wird anhand einer Untersuchungsreihe an künstlich gealterten Polymer- und Faserverbundwerkstoffen verifiziert und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den quasistatischen Fall betrachtet. Im Vergleich mit den Ergebnissen mechanischer Zugversuche werden die Voraussetzungen und Einschränkungen, insbesondere durch die Annahme eines ideal-elastischen Materialmodells, diskutiert.

Abstract

Precise knowledge of material properties is a great concern in the design of technical systems, and in the monitoring of such systems during operation. Therefore, metrological processes are required for materials characterisation with respect to specific physical properties, operational conditions and classes of materials.

In the work presented herein, a measurement procedure for the ultrasonic characterization of mechanical properties of homogeneous and fiber-reinforced thermoplastic polymer materials is presented, considering the different degrees of anisotropy. For this, acoustic Lamb waves are excited in a plate-shaped specimen using high-energy laser pulses, and then recorded. Based on the dispersive characteristics of the detected wave-guide modes, an inverse procedure is applied to identify the parameters of a linear-elastic material model. Further, a procedure for completely characterising the orthotropy of materials like fiber-reinforced composites using a two-dimensional simulation model is presented.

The measurement procedure is verified by examining artificially aged homogeneous polymers and composites, also considering the applicability of results to the quasistatic case. Comparing to the results of corresponding mechanical tensile tests, preconditions and limitations of the procedure are discussed, specifically regarding the assumption of an ideal-elastic material model.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Kurzfassung	v
Abstract	vii
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	xix
1 Wissenschaftliche Zielstellung	1
2 Grundlagen polymerer Werkstoffe	7
2.1 Polymere	7
2.1.1 Allgemeiner Aufbau	8
2.1.2 Arten von Polymeren	9
2.1.3 Polymersynthese	11
2.2 Faser-Kunststoff-Verbunde	12
2.2.1 Einteilung und Abgrenzung	13
2.2.2 Faser-Anordnungen	14
2.2.3 Gewebe-Bindungen	15
2.2.4 Lamine	16
2.3 Charakteristische Kenngrößen	17
2.3.1 Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung	18
2.3.2 Viskositätszahl	20
2.3.3 Kristallisationsgrad	21
2.3.4 Wassergehalt	21
2.3.5 Chemische Zusammensetzung	23
2.3.6 Kenngrößen von Faser-Kunststoff-Verbunden	24
2.4 Eigenschaftsändernde Prozesse	24
2.4.1 Bezug zu DIN 50035	25
2.4.2 Ablauf von Eigenschaftsänderungen	25
2.4.3 Molekularer Abbau	26
2.4.4 Hydrolyse	26

Inhaltsverzeichnis

3 Akustische Wellen in Festkörpern	29
3.1 Linear-elastisches Materialverhalten	30
3.1.1 Hooke'sches Gesetz	30
3.1.2 Materialsymmetrien	31
3.1.3 Äquivalente Modelldarstellungen	33
3.1.4 Standardisierte Messverfahren	35
3.2 Linear-viskoelastisches Materialverhalten	37
3.2.1 Relaxation und Retardartion	37
3.2.2 Mathematische Beschreibung	37
3.2.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	40
3.2.4 Standardisierte Messverfahren	41
3.2.5 Das fraktionale Zener-Modell	42
3.3 Schallausbreitung im Wellenleiter	44
3.3.1 Wellengleichung	44
3.3.2 Geführte Wellen	45
3.3.3 Dispersion	46
3.3.4 Lamb-Wellen im Plattenwellenleiter	48
3.3.5 Wellen im hohlzylindrischen Wellenleiter	50
4 Akustische Charakterisierung mechanischer Materialeigenschaften	53
4.1 Materialcharakterisierung und Materialprüfung	53
4.2 Inverses Messverfahren	54
4.2.1 Inverses Problem	54
4.2.2 Lösungsansatz mittels Optimierungsalgorithmen . .	55
4.2.3 Startwertschätzung	56
4.2.4 Vollständiges inverses Messverfahren	56
4.3 Bekannte Verfahren zur akustischen Materialcharakterisierung	58
4.3.1 Verfahren mit ebenen Wellen	58
4.3.2 Verfahren mit geführten Wellen	59
5 Charakterisierung homogener Polymere	63
5.1 Laserakustik-Verfahren	63
5.1.1 Experimentalaufbau	64
5.1.2 Empfangs-Schallwandler	68
5.1.3 Vorwärtsmodell	70
5.1.4 Startwertschätzung	74
5.1.5 Vorverarbeitung der Messdaten	75
5.1.6 Kostenfunktion	81
5.1.7 Optimierungsalgorithmus	82

Inhaltsverzeichnis

5.1.8 Beiträge zur Messunsicherheit	83
5.2 Transmissionsverfahren	90
5.2.1 Experimentalaufbau	92
5.2.2 Vorwärtsmodell	92
5.2.3 Optimierungsverfahren	93
5.3 Experimentelle Untersuchungen	94
5.3.1 Materialauswahl und Probenherstellung	94
5.3.2 Probenkonditionierung	96
5.4 Ergebnisse	97
5.4.1 Ausgewählte Dispersionsabbildungen	97
5.4.2 Identifizierte Schallgeschwindigkeiten	98
5.4.3 Zusammenhang mit quasistatisch bestimmten me- chanischen Kenngrößen	103
5.4.4 Interpretation im Kontext der Polymer-Alterung .	105
6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden	113
6.1 Modifikation des Laserakustik-Verfahrens	113
6.1.1 Materialmodell	114
6.1.2 Startwertschätzung	115
6.2 Experimentelle Untersuchungen	115
6.2.1 Materialauswahl und Probenherstellung	116
6.2.2 Probenkonditionierung	117
6.3 Ergebnisse	117
6.3.1 Zusammenhang mit quasistatisch bestimmten me- chanischen Messgrößen	117
6.3.2 Interpretation im Kontext der Polymer-Alterung .	121
6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Mate- rialien	124
6.4.1 Variation der Schallausbreitungsrichtung	124
6.4.2 Transformation der Steifigkeitsmatrix	124
6.4.3 Modellparameteridentifikation	125
6.4.4 Experimentelle Verifikation	127
7 Zusammenfassung und Ausblick	137
Literaturverzeichnis	141
A Bemerkungen zur Vollständigkeit von Datenblatt-Angaben	161
A.1 Isotope Materialien	161
A.2 Orthotrope Materialien	163

Inhaltsverzeichnis

B Verwendete Software-Pakete	165
B.1 Data schema consistency helper	165
B.1.1 Motivation	166
B.1.2 Haupteigenschaften	166
B.2 Laserakustik-Verfahren	168
B.2.1 Messplatzsteuerung	168
B.2.2 Simulationsmodell und Optimierung	169

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformeln von Ethen und Polyethylen	8
2.2	Reaktionsschema der Kettenreaktion zur Synthese von Polypropylen	11
2.3	Reaktionsschema der Kondensationspolymerisation von Polyamid 6	12
2.4	Grundbindungsarten für Gewebe	16
2.5	Typische Schichtanordnungen in Laminaten	17
2.6	Exemplarische Molmassenverteilung für Polyamid 6 . . .	19
2.7	Exemplarisches IR-Absorptionsspektrum von Polyamid 6, aus [FS11]	23
3.1	Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Polyamid-6-Probe (Ausschnitt)	36
3.2	Zener-Modell als makromechanisches Analogmodell für viskoelastisches Materialverhalten, nach [Mai10]	43
3.3	Mechanische Verschiebungen der Grundmoden im Querschnitt eines Plattenwellenleiters	48
3.4	Exemplarisches Dispersionsdiagramm für Lamb-Wellen in Polypropylen	49
3.5	Exemplarisches Dispersionsdiagramm eines hohlzylindrischen Wellenleiters aus PTFE	51
4.1	Komponenten und Ablauf eines inversen Messverfahrens .	57
5.1	Schematischer Aufbau des Laserakustik-Messplatzes . . .	64
5.2	Im Laserakustik-Verfahren erfassste Dispersionsabbildung (farbig) mit überlagertem Dispersionsdiagramm aus dem Simulationsmodell (weiß)	65
5.3	Blockschaltbild des Laserakustik-Messplatzes	67
5.4	Querschnitt des Empfangs-Schallwandlers für den Laserakustik-Messplatz	68
5.5	Amplitudengang des Schallwandler-Exemplars „W16“ . .	69
5.6	Messdaten einer Polyamid-6-Probe im Orts-Zeit-Bereich zur Startwertschätzung	74

Abbildungsverzeichnis

5.7	Dispersionsabbildungen für Polyamid 6 ohne und mit Signalvorverarbeitung	75
5.8	Einfluss des Fensterparameters α_T auf die Dispersionsabbildung (Ausschnitt)	76
5.9	Einfluss der frequenzabhängigen Normierung auf die Dispersionsabbildung	80
5.10	Werte der Kostenfunktion in der Umgebung des Optimums	82
5.11	Frequenzabweichung der ausbreitungsfähigen Moden für unterschiedliche Abweichungen der Plattendicke	84
5.12	Temperaturabhängigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit von Polyamiden, nach [PK91; LJC86]	85
5.13	Schematische Darstellung des Transmissionsmesssystems, nach [Bau16]	90
5.14	Gemessenes und simuliertes Empfangssignal im Transmissionsverfahren	91
5.15	Zusammensetzung der Proben-Bezeichnungen (IDs)	97
5.16	Ausgewählte Dispersionsabbildungen mit simulierten Dispersionsdiagrammen	99
5.17	Dispersionsabbildung der Probe D7P03 mit simuliertem Dispersionsdiagramm (weiß) für die identifizierten Modellparameter	100
5.18	Vergleich der im Laserakustik- bzw. Transmissionsverfahren bestimmten Wellengeschwindigkeiten für Polyamid-6-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer	101
5.19	Vergleich der im Laserakustik- bzw. Transmissionsverfahren bestimmten Wellengeschwindigkeiten für Polypropylen-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer	102
5.20	Vergleich der mit den betrachteten Verfahren ermittelten Elastizitätsmoduln der Polyamid-6-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer	104
5.21	Vergleich der mit den betrachteten Verfahren ermittelten Elastizitätsmoduln der Polypropylen-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer	105
5.22	Zusammenhang der Viskositätszahlen und mittleren molaren Massen für Polyamid 6 mit der Longitudinalwellengeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Alterungsdauer	106
5.23	Abhängigkeit des Wassergehalts der Polyamid-6-Proben von der Alterungsdauer	108
5.24	Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Polyamid 6 vom Wassergehalt	109

Abbildungsverzeichnis

5.25 Vergleich der relativen Änderungen des Absorptionskoeffizienten α_V in Ausbreitungsrichtung (bestimmt an hohlzylindrischen Proben) und des Wassergehaltes w (bestimmt an plattenförmigen Proben) über der Alterungsdauer	110
6.1 Vergleich der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduln für Organobleche mit Polyamid-6-Matrix	118
6.2 Vergleich der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduln für Organobleche mit Polypropylen-Matrix	120
6.3 Relative Änderung der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduln für Organobleche mit Polypropylen-Matrix	121
6.4 REM-Aufnahmen der Bruchflächen ausgewählter Organobleche	123
6.5 Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln eines FKV mit Leinwandbindung von der Ausbreitungsrichtung	128
6.6 Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln eines FKV mit Körperbindung von der Ausbreitungsrichtung	130
6.7 Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln eines FKV mit kettstarker Körperbindung von der Ausbreitungsrichtung	130
6.8 Richtungsabhängigkeiten ausgewählter Koeffizienten der Steifigkeitsmatrix einer UD-Schicht, aus [Sch07]	131
6.9 Vergleich der Koeffizienten der vollständigen und reduzierten Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit Leinwandbindung	132
6.10 Vergleich der Koeffizienten der vollständigen und reduzierten Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit Körperbindung	133
6.11 Vergleich der Koeffizienten der vollständigen und reduzierten Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit kettstarker Körperbindung	133
B.1 Ablauf der Messdatenerfassung im Laserakustik-Verfahren	170

Tabellenverzeichnis

5.1	Temperaturabhängige Variation der Schallgeschwindigkeiten in Polyamid im Arbeitspunkt $\vartheta_0 = 22^\circ\text{C}$	86
5.2	Standardabweichungen der Schallgeschwindigkeiten in Polyamid infolge einer Temperaturschwankung um $\Delta\vartheta = 2\text{ K}$	87
5.3	Startwert-Parametersätze für die Untersuchung des Einflusses der Startwerte auf die Optimierungsergebnisse	88
5.4	Mittelwert und Streuung der optimierten Schallgeschwindigkeiten für unterschiedliche Startwerte	88
5.5	Mittelwert und Streuung der optimierten Schallgeschwindigkeiten für zehn Wiederholmessungen	89
5.6	Datenblatt-Werte und abgeleitete Größen für die betrachteten Polymer-Werkstoffe [Lan19; Lyo15]	95
5.7	Zeiträume der Lagerung im Wasserbad (Alterungsdauer) der gewählten Alterungsstufen	96
5.8	Probenauswahl für die Untersuchung homogener Polymerwerkstoffe	97
6.1	Datenblatt-Werte und Eigenschaften der betrachteten FKV-Werkstoffe [Bon09a; Bon09b]	116
6.2	Proben für die Untersuchung von Faser-Kunststoff-Verbunden	117
6.3	Eigenschaften der Proben zur experimentellen Verifikation der vollständigen Charakterisierung orthotroper Materialien	127
A.1	Variation der berechneten Schallgeschwindigkeiten infolge unterschiedlicher Poisson-Zahlen aus der Literatur am Beispiel von Polyamid 6	162

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AD	Algorithmisches Differenzieren
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (Algorithmus)
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (dt. Dynamische Differenzkalorimetrie)
DSCH	<i>Data Schema Consistency Helper</i>
EMAT	<i>Electromagnetic Acoustic Transducer</i> (dt. Elektromagnetischer Schallwandler)
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> (dt. schnelle Fourier-Transformation)
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
FMH	Faser-Matrix-Haftung
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot(-Spektroskopie)
GMM	<i>Global Matrix Method</i>
GPC	Gelpermeations-Chromatografie
GUM	<i>Guide to the expression of uncertainty in measurement</i>
ID	(eindeutiger) Identifikationscode
IDT	<i>Inter-digital Transducer</i> (dt. Interdigital-Schallwandler)
IR	Infrarot
KRE	Konstitutionelle Repetiereinheit
NDE	<i>Non-destructive Evaluation</i>
NDT	<i>Non-destructive Testing</i>

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
PA6	Polyamid 6
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RS-232	<i>Recommended Standard 232</i>
SAFE	Semi-analytische finite Elemente
SBFEM	<i>Scaled Boundary-FEM</i>
SH (wave)	<i>Shear Horizontal (Wave)</i> (dt. horizontal polarisierte Scherwelle)
SLS	Selektives Laser-Sintern
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> (dt. Signal-Rausch-Verhältnis)
VZ	Viskositätszahl
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
UV	Ultraviolett
WLF	Williams, Landel und Ferry („WLF-Gleichung“)
WSC	Wolframschmelzcarbid
ZfP	Zerstörungsfreie (Werkstoff-)Prüfung

Mathematische Symbole und Konventionen

Symbol	Bedeutung
d/dx	Gewöhnliche Ableitung nach x
d^v/dx^v	Fraktionale Ableitung v -ter Ordnung nach x
det	Determinante
div	Divergenz-Operator
$f(x)$	Funktion von x
grad	Gradient-Operator
j	Imaginäre Einheit
Δ	Laplace-Operator
$\partial/\partial x$	Partielle Ableitung nach x
$\mathcal{F}\{x\}$	Fourier-Transformierte von x
\mathbb{C}	Menge der komplexen Zahlen
\mathbb{R}	Menge der reellen Zahlen
\mathbf{x}^T	Transponierte von \mathbf{x}

Symbol	Bedeutung
\dot{x}	Einfache zeitliche Ableitung von x
\hat{x}	Schätzwert für x
\bar{x}	Mittelwert von x
$\ x\ _2$	2-Norm von x
x^+	Moore-Penrose-Pseudoinverse von x
$[x]$	Aufrundungsfunktion (obere Gaußklammer)
$x \circledcirc X$	Fourier-Transformationspaar gemäß $\mathcal{F}\{x\} = X$

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a_η	–	Exponent der Mark-Houwink-Beziehung
a_ϑ	–	Skalierungsfaktor des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips
\mathbf{a}	m	Amplitudenvektor der Schwingungskomponenten im hohlzylindrischen Wellenleiter
$\mathbf{A}_\kappa(\kappa)$	–	Winkelabhängige Projektionsmatrix
\mathbf{A}_{dir}	–	Abbildungsmatrix im linearen direkten Problem
b	m	Breite
\mathbf{B}	–	Ableitungsmatrix in der FEM
c	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit
c_g	m s^{-1}	Gruppengeschwindigkeit
c_L	m s^{-1}	Longitudinalwellengeschwindigkeit
c_p	m s^{-1}	Phasengeschwindigkeit
c_T	m s^{-1}	Transversalwellengeschwindigkeit
\mathbf{C}	Pa	Steifigkeitsmatrix
$\mathbf{C}'(\kappa)$	Pa	Rotierte Steifigkeitsmatrix
\mathbf{C}_{red}	Pa	Reduzierte Steifigkeitsmatrix im <i>plane-strain</i> -Fall
$\mathbf{C}'_{\text{red}}(\kappa)$	Pa	Rotierte reduzierte Steifigkeitsmatrix im <i>plane-strain</i> -Fall
C_{ij}	Pa	i, j -es Element der Steifigkeitsmatrix
$C'_{ij}(\kappa)$	Pa	i, j -es Element der rotierten Steifigkeitsmatrix

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
d	m	Mechanische Verschiebung
\mathbf{d}	m	Mechanischer Verschiebungsvektor
\mathbf{d}_{el}	m	Mechanischer Verschiebungsvektor eines finiten Elements
\mathbf{d}_n	m	Mechanischer Verschiebungsvektor eines Knotens in der FEM
\mathbf{D}	m^{-1}	Randbedingungsmatrix für hohlzylindrische Wellenleiter
D_{ij}	m^{-1}	i, j -es Element der Matrix \mathbf{D}
E	Pa	Elastizitätsmodul
E_{\parallel}	Pa	Elastizitätsmodul in Ausbreitungsrichtung
E_{\perp}	Pa	Elastizitätsmodul orthogonal zur Ausbreitungsrichtung
f	Hz	Frequenz
Δf	Hz	Frequenzauflösung
f_{smp}	Hz	Abtastfrequenz
G	Pa	Schubmodul / Zweite Lamé-Konstante
h	m	Plattendicke / Höhe
h_{el}	m	Höhe eines finiten Elements
$H(t)$	–	Sprungfunktion / Heaviside-Funktion
\mathbf{H}	–	Interpolationsmatrix in der FEM
i	–	Zählindex / Matrix-Zeile
j	–	Zählindex / Matrix-Spalte
J_i	–	Besselfunktion erster Art, i -ter Ordnung
k	m^{-1}	Kreiswellenzahl
Δk	m^{-1}	Kreiswellenzahl-Auflösung
k_L	m^{-1}	Kreiswellenzahl der longitudinalen Schwingungskomponente
k_T	m^{-1}	Kreiswellenzahl der transversalen Schwingungskomponente
\mathbf{K}	–	FEM-Steifigkeitsmatrix
\mathbf{K}_{el}	–	FEM-Steifigkeitsmatrix eines finiten Elements
l	m	Länge
m	kg	Masse
M	kg mol^{-1}	Molare Masse
\overline{M}_n	kg mol^{-1}	Zahlenmittel der molaren Masse

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\overline{M_w}$	kg mol^{-1}	Massemittel der molaren Masse
\mathbf{M}	–	Massematrix in der FEM
\mathbf{M}_{el}	–	Massematrix eines finiten Elements
n	–	Diskreter Laufindex
N	–	Anzahl
N_{avg}	–	Anzahl Mittelungen
N_N	–	Anzahl Knoten bei der FE-Diskretisierung
N_P	–	Polymerisationsgrad
N_{pos}	–	Anzahl örtlicher Abtastwerte
N_{smp}	–	Anzahl zeitlicher Abtastwerte
N_κ	–	Anzahl betrachteter Rotationswinkel
$Q_G(t)$	Pa	Relaxationsmodul
$Q'_G(\omega)$	Pa s	Speichermodul
$Q''_G(\omega)$	Pa s	Verlustmodul
$\tilde{Q}_G(j\omega)$	Pa s	Fourier-Transformierte des Relaxationsmoduls
$\tilde{Q}_{G+}(j\omega)$	Pa s	Komplexer Relaxationsmodul
$Q_J(t)$	Pa^{-1}	Kriechnachgiebigkeit
$\tilde{Q}_J(j\omega)$	s Pa^{-1}	Fourier-Transformierte der Kriechnachgiebigkeit
r	m	Radius
$\mathbf{R}(\kappa)$	–	Rotationsmatrix
s		Stichprobenstandardabweichung / Streuung
\mathbf{S}	Pa^{-1}	Nachgiebigkeitsmatrix
t	s	Zeit
Δt	s	Abtastperiodendauer
T	s	Dauer, z. B. Periodendauer
T_A	h	Alterungsdauer
T_{mes}	s	Messzeit
$\mathbf{T}(\kappa)$	–	Transformationsmatrix (6×6)
u	V	Elektrische Spannung
$u(t, y)$	V	Empfangssignal im Orts-Zeit-Bereich
$U(\omega, k)$	V s m	Dispersionsabbildung (reellwertig)
$U'(\omega, k)$	V s m	2D-Fourier-Transformierte des Empfangssignals (komplexwertig)
v	–	Fraktionale Ableitungsordnung
V	m^3	Volumen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
VZ	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Viskositätszahl
w	%	Wassergehalt
$w_T[n]$	–	Tukey-Fensterfunktion
x	m	Erste Ortskoordinate und Raumrichtung
y	m	Zweite Ortskoordinate und Raumrichtung
Δy	m	Schrittweite in y -Richtung
y_{\max}	m	Maximaler Abstand zwischen Anregeposition und Detektionsposition
Y_i	–	Besselfunktion zweiter Art, i -ter Ordnung
z	m	Dritte Ortskoordinate und Raumrichtung
\mathcal{Q}	–	Viskoelastischer Operator
α_{FEM}	–	Anzahl finiter Elemente pro Wellenlänge
α_K	%	Kristallisationsgrad
α_T	–	Parameter des Tukey-Fensters
α_{WLF}	–	Erster Parameter der WLF-Gleichung
α_N		Nicht zielgrößenbezogene Messdaten
α_Z		Zielgrößenbezogene Messdaten
β_{WLF}	K	Zweiter Parameter der WLF-Gleichung
γ	–	Exponent der Gamma-Korrektur
$\Gamma(x)$	–	Gamma-Funktion
δ	–	Verlustwinkel
ε	–	Mechanische Dehnung
$[\varepsilon]$	–	Mechanischer Dehnungstensor
$\boldsymbol{\varepsilon}$	–	Mechanischer Dehnungsvektor in Voigt'scher Notation
$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{el}}$	–	Mechanischer Dehnungsvektor eines finiten Elements
η	Pas	(dynamische) Viskosität
$\boldsymbol{\theta}$		Vektor der Modellparameter; Zielgröße im inversen Verfahren
$\boldsymbol{\theta}'_\kappa(\kappa)$		Winkelabhängig beobachtbare Modellparameter
ϑ	°C	Temperatur
ϑ_G	°C	Glasübergangstemperatur
κ	°	Rotationswinkel
$\Delta \kappa$	°	Winkeldifferenz bzw. Winkel-Schrittweite
λ	m	Wellenlänge

Zeichen	Einheit	Bedeutung
Λ	Pa	Erste Lamé-Konstante
ν	–	Poisson-Zahl
ξ	–	Kostenfunktion
Ξ	–	Mathematisches Modell des direkten Problems
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	Pa	Mechanische Spannung
$[\sigma]$	Pa	Mechanischer Spannungstensor
$\boldsymbol{\sigma}$	Pa	Mechanischer Spannungsvektor in Voigt'scher Notation
τ	s	Verschiebezeit
τ_ε	s	Retardationskonstante
τ_σ	s	Relaxationskonstante
Υ_v	–	Mittag-Leffler-Funktion
ψ		Vektor der Modellausgangsgrößen; Zielgröße im direkten Verfahren
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz

1 Wissenschaftliche Zielstellung

Die charakteristischen Eigenschaften verwendeter Materialien haben große Bedeutung für das Verhalten technischer Systeme – vom hochintegrierten Mikrochip bis zur Industriegroßanlage. Sie müssen bei der Entwicklung neuer Systemkomponenten berücksichtigt werden, damit das Gesamtsystem einerseits verlässlich arbeiten kann, also den vorgegebenen Betriebsbedingungen standhält, und andererseits unnötig hoher Materialeinsatz vermieden wird. Als Beispiel kann hier die Leichtbautechnik dienen, die nicht nur die Reduktion der Materialkosten bei der Herstellung, sondern auch der Emissionen beim Betrieb von Kraftfahrzeugen ermöglicht. Die für derartige Auslegungsaufgaben heute typischerweise genutzten numerischen Simulationsverfahren (z. B. Finite Elemente Methode, FEM) ermöglichen eine realitätsnahe Modellierung der Systeme, der aber stets ein bestimmtes mathematisches Modell des Materialverhaltens zugrunde liegt. Für eine optimale Dimensionierung ist daher eine präzise Kenntnis der Materialeigenschaften, ausgedrückt durch die Parameter des gewählten Materialmodells, und deren Berücksichtigung in der Simulation erforderlich.

Eine weitere stark verbreitete Anwendung, bei der das Materialverhalten im Fokus steht, ist die Überwachung technischer Systeme. Ziel dabei ist es, den bevorstehenden Ausfall einer Komponente zu erkennen, um einen kontrollierten Austausch vornehmen zu können und Folgeschäden zu vermeiden. Dies ist besonders für sicherheitskritische Anwendungen relevant, z. B. Druckbehälter und Rohrleitungen in der industriellen Prozesstechnik oder Komponenten in der Luft- und Raumfahrttechnik, wird aber auch zur Vermeidung ungeplanter Stillstände von Industrieanlagen genutzt. Derartige Verfahren betrachten letztlich die zeitliche Änderung der Materialeigenschaften und erfordern somit deren präzise Bestimmung.

Die messtechnische Erfassung von Materialeigenschaften, unter Zuhilfenahme eines geeigneten mathematischen Modells, wird als *Materialcharakterisierung* bezeichnet. Konkrete Messverfahren charakterisieren typischerweise einzelne physikalische Aspekte des Materialverhaltens, z. B. mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften, und sind meist nur für bestimmte Werkstoffgruppen (z. B. Metalle, Kunststoffe, Halbleiter), Aggregatzustände oder Betriebsbedingungen (z. B. Frequenzbereiche) ein-

1 Wissenschaftliche Zielstellung

setzbar. Darüber hinaus sind die mit unterschiedlichen Messverfahren ermittelten Zahlenwerte typischerweise nicht direkt vergleichbar, selbst wenn formal die gleiche physikalische Größe betrachtet wird. Die Verfahren sind somit nicht austauschbar, sodass eine Vielzahl hoch spezialisierter Lösungen für unterschiedlichste Anwendungen existiert.

Der Fokus in der vorliegenden Arbeit liegt auf der Charakterisierung polymerer Werkstoffe, speziell Thermoplasten und faserverstärkter Thermoplasten, hinsichtlich ihrer elastischen Eigenschaften. Dazu kommen geführte Ultraschallwellen mit Frequenzen im MHz-Bereich zum Einsatz.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes „EHATUS“ (Kennung 260306237), das gemeinschaftlich von den Fachgebieten „Elektrische Messtechnik“ und „Kunststofftechnik“ an der Universität Paderborn durchgeführt wurde.

Einordnung der Arbeit

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit sind die Forschungsaktivitäten im Fachgebiet Elektrische Messtechnik der Universität Paderborn zur akustischen Charakterisierung der mechanischen Materialeigenschaften von Kunststoffen mit nicht vernachlässigbarer Absorption. Jens Rautenberg stellte dazu in seiner Dissertation ein wellenleiterbasiertes Messverfahren auf Basis einer Ultraschall-Transmissionsstrecke vor, das zur Identifikation der Parameter eines transversal isotropen Materialmodells mit Rayleigh-Dämpfung geeignet ist [Rau12]. Fabian Bause griff dieses Verfahren auf und widmet sich in seiner Dissertation der konsistenten Modellierung der Absorption unter besonderer Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit sowie deren messtechnischer Erfassung. Durch Verwendung des fraktionalen Zener-Modells erreicht er eine vollständige, kausale Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften, die bei Kunststoffen, im Gegensatz zu Metallen, im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden können [Bau16]. Diese Arbeiten legen den Fokus auf die Beschreibung des Materialverhaltens bei Ultraschall-Anregung, d. h. bei Frequenzen im MHz-Bereich, um beispielweise Ultraschall-Messsysteme mit hoher Genauigkeit simulieren zu können. Dies ist erforderlich, da Materialien durch den Hersteller fast ausschließlich quasistatisch charakterisiert werden und die resultierenden Kenngrößen aufgrund der starken Frequenzabhängigkeit nicht auf Ultraschall-Anwendungen übertragbar sind.

Während die klassischen Verfahren zur Bestimmung der quasistatischen

Materialeigenschaften, z. B. Zugversuch oder 3-Punkt-Biegeversuch, typischerweise zur Zerstörung des Probekörpers führen, bleibt dieser bei Anwendung akustischer Messverfahren in der Regel intakt [GS11; DIN12c; DIN13a]. Mittels Ultraschall ist somit die Charakterisierung individueller Bauteile möglich, da diese anschließend weiter verwendet werden können. Ein Anwendungsbeispiel stellt die Komponentenüberwachung im laufenden Betrieb dar, die eine Maximierung der Betriebsdauer ohne Einschränkung der Betriebssicherheit ermöglicht: Komponenten müssen nicht auf Basis von Statistiken getauscht werden, sondern erst, wenn zuvor festgelegte Grenzwerte *tatsächlich* nicht mehr eingehalten werden. Andere industrielle Applikationen sind die vollständige Qualitätskontrolle bei produzierten Waren (statt Stichproben), die Charakterisierung von Einzelexemplaren (z. B. zur Erstellung individueller Datenblätter für Präzisionsanwendungen) oder die dynamische Anpassung von Wartungsintervallen an den beobachteten Degradationsverlauf. Weitere mögliche Anwendungen finden sich in den Materialwissenschaften, etwa zur Untersuchung und Modellierung der Reaktion des Werkstoffes auf chemische oder physikalische Einflüsse aus der Umgebung.

Einen Ansatz für die Bestimmung quasistatischer Eigenschaften aus hochdynamisch ermittelten Messdaten stellt das Verfahren nach Bause dar, das nach vollständiger Identifikation der Modellparameter eine Extrapolation auf Frequenzen abseits der tatsächlich untersuchten Werte, und somit auch auf den quasistatischen Fall, ermöglicht [Bau16]. Allerdings liegen diesem Verfahren relativ strenge Annahmen zugrunde, z. B. eine hohlzyldrische Probengeometrie und transversal isotropes Materialverhalten, die nur in Ausnahmefällen erfüllt sind. Zwar können Probekörper eigens für die Untersuchung gefertigt werden, doch durch abweichende Produktionsparameter ist eine Vergleichbarkeit nur eingeschränkt gegeben. Moderne Werkstoffe wie lang- und endlosfaserverstärkte Kunststoffe können damit nicht betrachtet werden.

Demgegenüber liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Entwicklung eines neuen Messverfahrens zur Charakterisierung des elastischen Materialverhaltens von homogenen und faserverstärkten thermoplastischen Werkstoffen. Das vorgestellte Messverfahren muss also nicht nur auf Medien mit nicht vernachlässigbarer Absorption anwendbar sein, sondern auch die starke Richtungsabhängigkeit abbilden können, die in faserverstärkten Werkstoffen auftritt. Außerdem müssen plattenförmige Probekörper untersucht werden können, da faserverstärkte Kunststoffe typischerweise mit dieser Geometrie hergestellt und verarbeitet werden. Eine Betrachtung lokaler Inhomogenitäten oder der individuellen Komponenten eines

1 Wissenschaftliche Zielstellung

Verbundwerkstoffes erfolgt dabei ausdrücklich nicht.

Wissenschaftliche Fragestellungen

Ziel dieser Arbeit ist die präzise Charakterisierung des mechanischen (elastischen) Materialverhaltens polymerer Werkstoffe mittels eines neu entwickelten akustischen Messverfahrens. Der wissenschaftliche Anspruch liegt einerseits in der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen mechanisch und akustisch bestimmten Materialkenngrößen, da zwischen diesen zwar eine enge physikalische Verwandschaft, aber keine direkte Übereinstimmung besteht. Dabei sind die Annahmen und Gültigkeitsbereiche der verwendeten mechanischen Materialmodelle von großer Bedeutung. Andererseits ergeben sich verschiedene Fragestellungen in der Realisierung des Messverfahrens, darunter der Entwurf robuster Optimierungsstrategien zur Lösung des inversen Problems und die Verallgemeinerung des Ansatzes für homogene Polymere auf die komplexeren faserverstärkten Kunststoffe.

Darüber hinaus stellt die geplante Anwendung zur Untersuchung eigenschaftsändernder Prozesse im Werkstoff hohe Ansprüche an das Messverfahren. Da derartige Vorgänge typischerweise sehr langsam ablaufen, ist es erforderlich, die Materialeigenschaften präzise und mit hoher Reproduzierbarkeit zu charakterisieren, damit auch kleine Änderungen signifikant abgebildet werden können. Komplexe chemisch-physikalische Vorgänge wie die Materialalterung sollen damit zukünftig einfacher, günstiger und zudem zerstörungsfrei untersucht werden können.

Es sei angemerkt, dass mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Messverfahren noch keine explizite Bestimmung der Absorption bzw. viskoelastischen Materialeigenschaften erfolgt. Die Bedingungen für die Anwendbarkeit des Messverfahrens bzw. die Einschränkungen bei der Interpretation der Ergebnisse werden daher ausführlich betrachtet. Dies erfolgt anhand der Ergebnisse einer umfangreichen Untersuchungsreihe, bei der zum Vergleich auch das Verfahren nach Bause sowie die mechanische Zugprüfung eingesetzt wurden. Ausgeschlossen wird des Weiteren die messtechnische Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften. Diese ist zwar gerade bei polymeren Werkstoffen keineswegs vernachlässigbar, soll aber zunächst nicht explizit modelliert und bestimmt werden. Vielmehr soll ein für die genannten Werkstoffe geeignetes Messverfahren entworfen werden, das als Grundlage für derartige Betrachtungen dienen kann.

Aus diesen Zielen können folgende zentrale wissenschaftliche Fragestellungen abgeleitet werden:

- Wie kann das nichtlineare inverse Problem gelöst werden? Welche Messdatenverarbeitung ist für eine robuste und reproduzierbare Parameteridentifikation erforderlich? (Abschnitt 5.1)
- Welchen Einfluss hat die Vernachlässigung der Viskoelastizität auf die Messergebnisse? (Abschnitt 5.4.3, Abschnitt 6.3.1)
- Welche Modifikationen des Messverfahrens sind beim Übergang von isotroper auf orthotrope Materialsymmetrie erforderlich? (Abschnitt 6.1)
- Wie kann die dreidimensionale Richtungsabhängigkeit orthotroper Materialien vollständig bestimmt werden? Wie kann dies ohne ein dreidimensionales Vorwärtsmodell erreicht werden? (Abschnitt 6.4)
- Ist das Verfahren zum Nachweis kleiner Eigenschaftsänderungen, z. B. durch variierende Herstellungsparameter oder Materialalterung, geeignet? (Abschnitt 5.4.4, Abschnitt 6.3.2)

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

Zu Beginn soll ein Überblick über den Aufbau sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften polymerer Werkstoffe gegeben werden, die in dieser Arbeit als Messmedium zum Einsatz kommen. Gegenstand der Forschungsarbeit ist zwar nicht die materialwissenschaftliche Betrachtung von Polymerwerkstoffen, sondern die Entwicklung eines akustischen Messverfahrens (siehe Abschnitt 5.1), doch dabei sind verschiedene charakteristische Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe zu berücksichtigen. Beispielsweise muss die Struktur faserverstärkter Kunststoffe bei der Wahl des Materialmodells berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.1.2 und Abschnitt 6.1). Durch den großen Einfluss chemisch-physikalischer Eigenschaften und Eigenschaftsänderungen auf die (makroskopischen) mechanischen Materialeigenschaften müssen diese auch bei der Versuchsplanung und der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 5.4.4 und Abschnitt 6.3.2). Es sei angemerkt, dass die Eigenschaften von Polymeren hier nur in dem Umfang erläutert werden, der im weiteren Verlauf der Arbeit für das Verständnis erforderlich ist.

2.1 Polymere

Polymere sind den nichtmetallischen, organischen Werkstoffen zuzuordnen. Es existieren natürliche Polymere wie Naturkautschuk [EEH12], die für den industriellen Einsatz jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen. Überwiegend werden synthetische Polymere eingesetzt [Erh08]. In Anlehnung an [EEH12] werden die Begriffe Kunststoff und Polymer(werkstoff) in dieser Arbeit synonym verwendet, da grundsätzliche chemische Unterschiede zwischen natürlichen und synthetischen Polymeren nicht existieren.

2.1.1 Allgemeiner Aufbau

Polymere werden aus relativ einfachen organischen Verbindungen (Monomeren) gebildet [EP07], die durch eine chemische Reaktion, die Polymerisation, zu Makromolekülen verknüpft werden [EEH12]. Der makroskopische Werkstoff (das Polymer) besteht seinerseits aus vielen Makromolekülen, d. h. sein Verhalten, z. B. die mechanischen Eigenschaften, werden maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung und den Zusammenhalt dieser Makromoleküle bestimmt [Eli09; EEH08].

Ein Makromolekül besteht im einfachsten Fall aus einer linearen Aneinanderreihung (Kette) von strukturell identischen Einheiten (konstitutionellen Repetiereinheiten, KRE) [Eli09]. Exemplarisch dafür sind in Abbildung 2.1 die Strukturformeln für das Monomer Ethen (2.1a) und ein (lineares) Polyethylen-Makromolekül dargestellt. Die Anzahl der KRE in einem Makromolekül, anschaulich die Kettenlänge, wird als Polymerisationsgrad N_P bezeichnet [MHM11; KMN14]. Viele Polymere weisen jedoch eine komplexere Struktur der Verknüpfung auf, z. B. verzweigte Molekülketten oder untereinander vernetzte Makromoleküle, siehe Abschnitt 2.1.2.

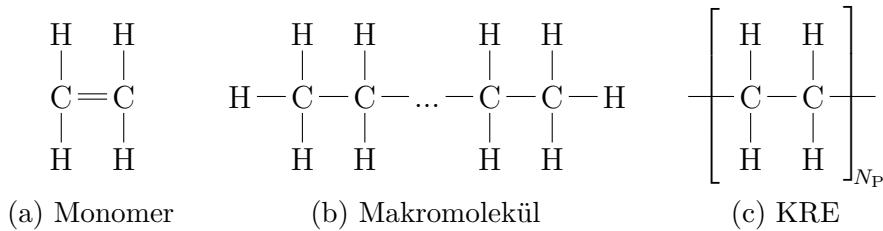


Abbildung 2.1: Strukturformeln von Ethen (Monomer) und Polyethylen, sowie dessen konstitutionelle Repetiereinheit, nach [Erh08]

Einfache Polymere werden aus einer einzigen Monomer-Art hergestellt (*Homopolymer*¹) und bilden meist auch nur eine Art von KRE (*reguläre* Polymere). Zur anwendungsspezifischen Anpassung können komplexere Polymere beispielsweise aus mehreren Monomer-Arten hergestellt (*Copolymer*) oder im geschmolzenen Zustand gemischt (*Polymerblend*) werden [Eli09; EEH08]. Darüber hinaus ist die Beimischung von Zusatzstoffen, sog. Additiven, ein gängiges Verfahren, um beispielsweise die chemische Beständigkeit, Entflammbarkeit oder schlicht die Farbe des Polymers zu verändern [EP07; KMN14].

¹Die Begriffe „Homopolymer“ und „homogenes Polymer“ sind streng zu unterscheiden. Letzterer bezeichnet Werkstoffe mit über das Volumen einheitlichen Materialeigenschaften, meist in Abgrenzung von Verbundwerkstoffen.

2.1.2 Arten von Polymeren

Allgemein werden Polymere in drei Gruppen unterteilt: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere [EEH12]. Diese Gruppen unterscheiden sich in der Verknüpfung einzelner Molekülketten und den daraus resultierenden makroskopischen Materialeigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit werden thermoplastische Probenmaterialien verwendet, sodass der Fokus im Folgenden auf diesem Polymertyp liegt. Elastomere und Duroplaste werden in Abgrenzung zu Thermoplasten nur kurz vorgestellt. Für eine detaillierte Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [EEH08; MHM11; EEH12; KMN14]. Es sei jedoch erwähnt, dass die im weiteren Verlauf vorgestellten messtechnischen Verfahren grundsätzlich auch auf andere Materialtypen wie Duroplaste oder Metalle übertragbar sind [CBR15].

Thermoplaste

Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Molekülketten, die jedoch untereinander nicht verknüpft sind [EEH08; MHM11]. Chemische Bindungen treten nur zwischen den Atomen eines Makromoleküls (intramolekular), jedoch nicht zwischen unterschiedlichen Makromolekülen (intermolekular) auf [Erh08]. Der Zusammenhalt des makroskopischen Polymers, also der Makromoleküle untereinander, ist eine Folge intermolekularer Wechselwirkungen (Nebenvalenzbindungen) und der Verschlaufung der Molekülketten [EEH12].

Bei Raumtemperatur und typischen Anwendungstemperaturen sind Thermoplaste fest und zeigen elastisches Materialverhalten [EP07; EEH12]. Verzweigte Molekülketten führen dabei aufgrund des höheren Kettenabstandes zu einem weicheren Polymer als ansonsten identische lineare Molekülketten [MHM11].

Durch den relativ schwachen Zusammenhalt können die Molekülketten, z. B. bei Wärmezufuhr oder unter Zugabe von Lösemitteln, aneinander abgleiten, wodurch das Material plastisch wird und leicht verformt werden kann. Beim Abkühlen erstarrt der Werkstoff und zeigt anschließend wieder elastisches Verhalten [MHM11; EEH12]. Die Möglichkeit, diesen Prozess des Aufschmelzens und Neuformens im Prinzip beliebig oft zu wiederholen, ist die charakteristische Eigenschaft von Thermoplasten. Dadurch ist es möglich, ein bereits synthetisiertes Polymer mit gängigen Verfahren wie z. B. Spritzguss oder Extrusion zu verarbeiten [EP07; LGN14].

Bei vielen Thermoplasten folgt die Anordnung der Makromoleküle typi-

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

scherweise keiner regelmäßigen Ordnung, sondern nur einer statistischen Verteilung (amorpher Zustand). Es existieren jedoch auch Thermoplaste, bei denen sich Molekülketten parallel anordnen und kristalline Strukturen bilden. Diese werden als teilkristalline Thermoplaste bezeichnet, da eine vollständige Kristallisation des Materials praktisch ausgeschlossen ist und somit immer auch amorphe Bereiche existieren. [MHM11; EEH12; LGN14]

Die meisten heute verwendeten Kunststoffe sind Thermoplaste. Sie kommen beispielsweise für Alltagsprodukte wie Verpackungsmaterial, Gerätegehäuse oder Bekleidung, aber auch für technische Bauteile zum Einsatz. Typische Beispiele sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA) oder Polyethylenterephthalat (PET). [EEH08; EP07]

Elastomere

Im Gegensatz zu Thermoplasten verfügen Elastomere über intermolekulare chemische Bindungen, sodass statt einzelner verschlungener Molekülketten ein Netz mit Kreuzungspunkten entsteht [EEH12]. Ein erneutes Aufschmelzen oder Lösen nach Abschluss der Vernetzung ist hier nicht möglich [MHM11].

Bei Elastomeren liegt eine vergleichsweise schwache Vernetzung vor, d. h. das Netz ist relativ weitmaschig. Infolge der Vernetzung ist das Material bei Raumtemperatur und gängigen Betriebstemperaturen fest, aber zwischen den Kreuzungspunkten ist die Beweglichkeit der Molekülketten relativ hoch. Dadurch können Elastomere stark verformt werden, aber nach Rücknahme der dafür erforderlichen Kraft wieder vollständig in ihren Ausgangszustand zurückkehren. Dieses Verhalten wird als Gummi-, Kautschuk- oder Entropieelastizität bezeichnet. [EEH08; MHM11; EP07]

Außerdem erfolgen die Deformation und Rückkehr zur Ausgangsform mechanisch gedämpft bzw. zeitlich verzögert. Typische Einsatzgebiete für Elastomere sind daher Reifen, Dichtungen, Schläuche und Schuhsohlen, bei denen dieses Verhalten gewünscht ist. [EP07; EEH08]

Duroplaste

Duroplaste verfügen über vernetzte Makromoleküle, allerdings mit einem höheren Vernetzungsgrad als Elastomere. Sie sind dadurch ebenfalls nicht schmelzbar, aber im Gegensatz zu Elastomeren hart und zeigen hohe Zugfestigkeit [EEH12]. Bekannte Untergruppen der Duroplaste sind die

Epoxid- und Phenolharze, die typischerweise als Matrixmaterial für Faser-Kunststoff-Verbunde oder als Vergussmaterial eingesetzt werden [EP07].

Da Duroplaste nach Abschluss der Vernetzung praktisch nicht mehr verarbeitet werden können, werden sie typischerweise mit geringer oder keiner Vernetzung hergestellt und erst im Anschluss an die Formgebung gehärtet. [MHM11]

2.1.3 Polymersynthese

Die Herstellung von Polymeren wird auch als Synthese bezeichnet. Dafür erforderlich ist eine chemische Reaktion, die Polymerisation oder Polyreaktion, durch die die Monomere zum Makromolekül verknüpft werden. Grundlegend werden drei Polymerisationsarten unterschieden: Kettenreaktionen (früher auch: Polymerisation), Stufenreaktionen (auch: Polyaddition) und Kondensationspolymerisation (auch: Polykondensation). In Anlehnung an [EEH08; EEH12] werden im Folgenden jeweils die erstgenannten Begriffe verwendet. [EEH08; MHM11; EEH12; LGN14]

Bei Kettenreaktionen besteht der wesentliche Schritt in der Öffnung von (Kohlenstoff-)Doppelbindungen und ihrer Überführung in Einfachbindungen. Charakteristisch für alle Kettenreaktionen ist, dass sie durch ein stark reaktives Teilchen initiiert werden, wodurch die ersten Monomere verknüpft werden (Startreaktion). Das resultierende Molekül ist selbst wieder reaktiv und lagert sukzessive weitere Monomere an, sodass die Molekülkette kontinuierlich wächst. Zwei weit verbreitete Beispiele für Polymere, die in Kettenreaktion hergestellt werden, sind das in Abbildung 2.1 bereits gezeigte Polyethylen (PE), sowie Polypropylen (PP), dessen Synthesereaktion in Abbildung 2.2 dargestellt ist. [KMN14; MHM11]

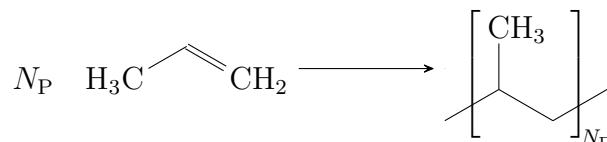


Abbildung 2.2: Reaktionsschema der Kettenreaktion zur Synthese von Polypropylen aus Propen

Stufen- und Kondensationsreaktionen bilden die Molekülketten auf Basis funktioneller Endgruppen, z. B. Hydroxygruppen (–OH) oder Aminogruppen (–NH₂). Die Reaktion erfolgt nur zwischen den Endgruppen, d. h. Monomere können hier nahezu beliebige Verbindungen sein, sofern sie zwei (oder mehr) dieser Gruppen aufweisen. Höherfunktionelle Monomere ermöglichen dabei die Vernetzung von Makromolekülen, beispielsweise

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

zur Bildung von Duroplasten. Im Gegensatz zur Kettenreaktion bilden Stufen- und Kondensationsreaktionen zunächst Molekülpaare und sehr kurze Molekülketten (Oligomere), die sich erst mit weitem Fortschreiten der Reaktion stufenweise zu immer größeren Makromolekülen verbinden. [EEH08; MHM11; KMN14]

Die Kondensationspolymerisation unterscheidet sich von der Stufenreaktion dadurch, dass die Reaktion der funktionellen Gruppen unter Abspaltung von Nebenprodukten, meist Wasser, erfolgt. Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss das Nebenprodukt während der Synthese kontinuierlich abgeführt werden. Andererseits kann es zu einer Umkehrung der Kondensationsreaktion kommen, wenn das Polymer nach Abschluss der Synthesereaktion Wasser ausgesetzt wird, siehe Abschnitt 2.4.4. Das im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich betrachtete Polyamid 6 (PA6) gehört zur Gruppe der Polykondensate. Seine Kondensationsreaktion ist in Abbildung 2.3 dargestellt. [MHM11; EP07]

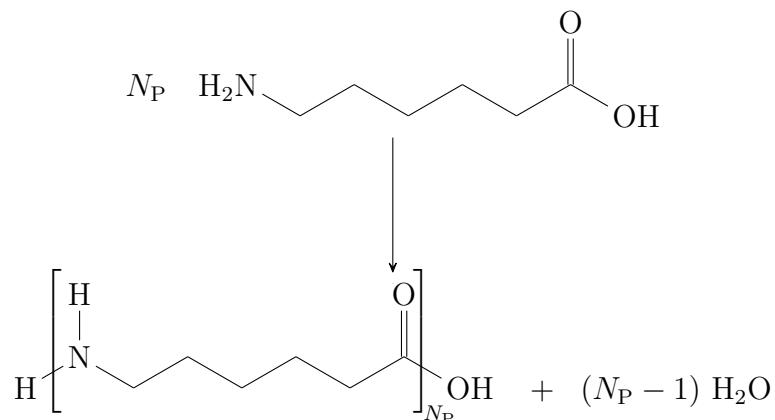


Abbildung 2.3: Reaktionsschema für die Kondensationspolymerisation von 6-Aminohexansäure zu Polyamid 6 (Polycaprolactam)

2.2 Faser-Kunststoff-Verbunde

Faser-Kunststoff-Verbunde² (FKV) gehören zu den Verbundwerkstoffen (auch Kompositmaterialien, engl. *composites*), die dadurch charakterisiert

²Die Begriffe Faser-Kunststoff-Verbund, Faserverbundkunststoff und faserverstärkter Kunststoff werden in der Literatur meist synonym verwendet. Im Folgenden wird in Anlehnung an [Sch07] der erstgenannte Begriff verwendet.

sind, dass sie aus zwei (oder mehr) Komponenten bestehen, die ihrerseits signifikant unterschiedliche Materialeigenschaften aufweisen und nicht ineinander löslich sind. Zudem sind Verbundwerkstoffe per Definition makroskopisch (quasi-)homogen. Sind die Komponenten stattdessen makroskopisch unterscheidbar, etwa an Kunststoff-Metall-Verbindungsstellen, spricht man von einem Werkstoffverbund. [EEH12]

Faser-Kunststoff-Verbunde bestehen typischerweise aus den Fasern, deren Aufgabe in der Aufnahme der mechanischen Belastungen besteht, und der umgebenden Matrix, die die Fasern fixiert und äußere Kräfte an sie weitergibt. Gängig ist die Verwendung einer Polymermatrix, meist in Kombination mit Glas-, Kohlenstoff oder Aramidfasern, aber auch Metalle oder Keramiken kommen prinzipiell als Matrixmaterial in Frage. [Sch07]

Es existiert eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von FKV, die zwar Einfluss auf die resultierenden Werkstoffeigenschaften haben, aber für die Methodik der Materialcharakterisierung von untergeordneter Bedeutung sind. Daher werden im Folgenden nur die grundlegenden Konzepte mit Schwerpunkt auf den sogenannten Organoblechen vorgestellt.

2.2.1 Einteilung und Abgrenzung

Eine allgemeine Einteilung der Faser-Kunststoff-Verbunde kann anhand der Faserlänge l und des Matrixmaterials erfolgen. Unterschieden werden Kurzfasern ($l = 0,1 \text{ mm} \dots 1 \text{ mm}$), Langfasern ($l = 1 \text{ mm} \dots 50 \text{ mm}$) und Endlosfasern³ ($l > 50 \text{ mm}$), wobei die Wertebereiche für l in der Literatur leicht variieren. Allgemein steigt die Verstärkungswirkung der Fasern mit ihrer Länge, allerdings zum Preis eingeschränkter Umformbarkeit. [Sch07]

Kurzfasern werden häufig im Spritzguss- oder Extrusionsverfahren verarbeitet, wobei die Fasern bereits im Kunststoffgranulat enthalten sind. Die Faserorientierung im resultierenden Bauteil ergibt sich u. a. aus der Fließrichtung der Schmelze und kann somit zwar über Betriebsparameter beeinflusst, aber im Gegensatz zu Lang- und Endlosfasern nicht gezielt vorgegeben werden. Eine Anpassung der Verstärkungswirkung an die anwendungsspezifischen Belastungsrichtungen ist für Kurzfaser-Verbunde somit nur eingeschränkt möglich, sodass diese häufig nicht den Faser-Verbund-Werkstoffen zugerechnet werden. Sie werden hier nicht weiter betrachtet. Die Ausrichtung von Lang- bzw. Endlosfasern erfolgt meist in einem Zwischenschritt vor der eigentlichen Bauteil-Fertigung, sodass

³Der Begriff „endlos“ bezieht sich darauf, dass die endliche Länge der Faser bei einer mikromechanischen Betrachtung vernachlässigt werden kann, da sie gegenüber dem Faserdurchmesser sehr groß ist [Sch07].

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

ein Faser-Halbzeug mit der gewünschten Struktur entsteht, siehe auch Abschnitt 2.2.2. Dieses wird wiederum häufig zur Herstellung eines Faser-Matrix-Halbzeugs verwendet, bei dem die Fasern bereits mit der Matrix zusammengeführt sind. Im Falle von Endlosfasern bezeichnet man diese auch als *vorimprägnierte Halbzeuge (Prepregs)*. [Sch07; Ehr06]

Starken Einfluss auf das Materialverhalten, aber auch auf die Verarbeitungsmöglichkeiten, hat das Matrix-Material. Meist werden Duroplaste oder Thermoplaste verwendet, deren Vor- und Nachteile für unterschiedliche Anwendungen (siehe Abschnitt 2.1.2) auf den FKV übergehen. Beispielsweise erreichen FKV mit duroplastischer Matrix höhere Festigkeiten, während FKV auf thermoplastischer Basis aufgrund der Schmelzbarkeit nicht nur warm umgeformt und geschweißt, sondern auch wesentlich einfacher dem Recycling zugeführt werden können. [Ehr06; Sch07; Jon94]

Duroplastische Prepregs müssen daher bis zur Bauteil-Fertigung umformbar bleiben, können also bei Herstellung nicht vollständig ausgehärtet werden. Thermoplastische Prepregs sind davon nicht betroffen und können nicht nur relativ problemlos gelagert, sondern ähnlich wie Metalle warm umgeformt werden. Sie werden aufgrund dieser Ähnlichkeit auch als *Organobleche* bezeichnet. [Sch07]

2.2.2 Faser-Anordnungen

Für die Anordnung der Fasern in Faser-Halbzeugen existieren zahlreiche Möglichkeiten, die größtenteils aus der Textilverarbeitung abgeleitet sind. Einzelne Faser-Spinnfäden werden zu Garnen verdreht, die anschließend entweder zu parallel verlaufenden Strängen (*Rovings*) zusammengefasst oder, durch Verdrehung mehrerer Garne, verzweigt werden. Aus diesen werden größere Strukturen gebildet, meist mit einer gleichmäßigen Verteilung der Fasern auf die Fläche des FKV. [Sch07; Ehr06]

Die einfachste Form der Faserstruktur ist die unidirektionale, also parallele Anordnung von Fasern (*UD*). Sie ermöglicht die Verstärkung einer bestimmten Belastungsrichtung im Material und hat daher für die mathematische Modellierung große Bedeutung. Auch in der Praxis werden viele FKV mit UD-Faserstruktur hergestellt, häufig als mehrschichtige Laminate (siehe Abschnitt 2.2.4). [Sch07; Jon94]

Eine weitere gängige Faserstruktur sind die Gewebe, bei denen sich Fasern rechtwinklig kreuzen (Kett- und Schussfaden) und somit eine Verstärkung entlang zweier Richtungen erfolgt. Wie in der Textilindustrie können verschiedene Webmuster (*Bindungen*) für die Kreuzung der Fäden verwendet werden, die auch einen Einfluss auf das resultierende Material-

verhalten haben. Die Grundvarianten werden in Abschnitt 2.2.3 vorgestellt. [Ehr06; Sch07]

Im Normalfall sind die Anteile von Kett- und Schussfäden im Gewebe gleich, d. h. die Verstärkungswirkung ist entlang beider Richtungen nahezu identisch. Eine Sonderform stellen die *kettstarken* Gewebe dar, bei denen der Anteil der Kettfäden stark überwiegt (80 % und mehr). Die Schussfäden dienen dabei weniger der Verstärkung, sondern hauptsächlich der Fixierung der Kettfäden. Kettstarke Gewebe zeigen ein ähnliches Verhalten wie UD-Faseranordnungen, sind jedoch als Faser-Halbzeug einfacher zu verarbeiten. [Sch07; Ehr06]

Ein Nachteil von Geweben besteht darin, dass durch die Faserkrümmung in den Kreuzungspunkten die Festigkeit der Faser reduziert wird. Dies kann durch *Gelege* vermieden werden, bei denen einzelne Lagen mit unidirektionaler Faserorientierung verbunden werden. Typischerweise wird die Faserorientierung über die Lagen variiert, beispielsweise mit Versatz von jeweils 45°. [Sch07; Ehr06]

2.2.3 Gewebe-Bindungen

Die Bindung bezeichnet die Systematik, nach der beim Weben Kett- und Schussfaden gekreuzt werden. Grundsätzlich kann ein Schussfaden entweder über oder unter den einzelnen Kettfäden entlang geführt werden, und es kann ein Versatz des Musters für unterschiedliche Schussfäden erfolgen.

Der einfachste Bindungstyp ist die *Leinwandbindung* (engl. *plain weave*), bei der der Schussfaden abwechselnd über und unter den Kettfäden geführt wird [GVW15]. Durch Versatz in Kettrichtung entsteht somit ein in beide Richtungen alternierendes Muster, siehe Abbildung 2.4a.

Für Organobeleche wird häufig die *Köperbindung* (engl. *twill*) verwendet, bei deren Grundform der Schussfaden jeweils über bzw. unter mehreren Kettfäden entlang geführt wird [Sch07]. Beim nächsten Schussfaden wird das Muster um typischerweise einen Schritt in Schussrichtung versetzt, wodurch der charakteristische Köpergrat, ein schräg verlaufendes Muster, entsteht [GVW15]. Beispielhaft ist in Abbildung 2.4b eine 2/2-Köperbindung dargestellt. Durch die größeren Abstände der Kreuzungspunkte (*Flottierung*) erlaubt die Köperbindung im Vergleich zur Leinwandbindung eine bessere Annäherung an nicht abwickelbare⁴ Formteile [Ehr06].

Die dritte textile Grundbindung ist die *Atlasbindung*, bei der die Flottie-

⁴Abwickelbare Flächen können unter Beibehaltung aller Längen auf eine Ebene abgebildet werden. Dies ist beispielsweise für Kugeloberflächen nicht der Fall. [Kom53]

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

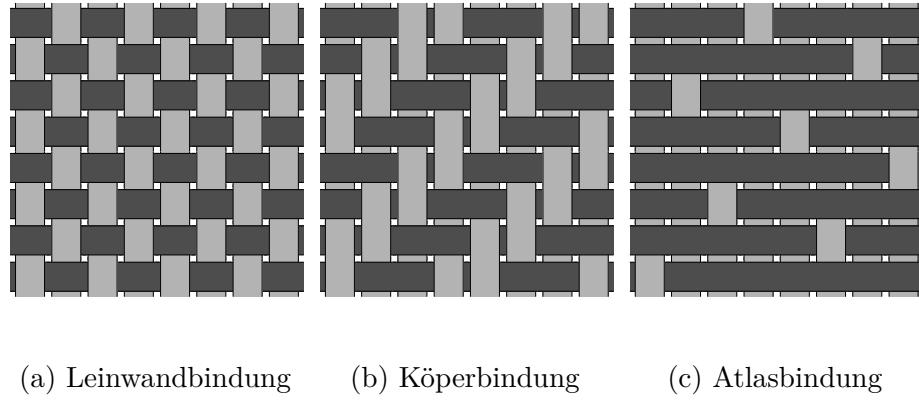


Abbildung 2.4: Grundbindungsarten für Gewebe, nach [Ehr06]. Kettfäden in dunkelgrau, Schussfäden in hellgrau.

rung so gewählt wird, dass die Kreuzungspunkte nicht direkt nebeneinander liegen [GVW15]. Sie wird bei FKV für Spezialfälle wie sphärische Bauteile eingesetzt [Ehr06], die jedoch hier nicht betrachtet werden. Abbildung 2.4c zeigt beispielhaft eine 1/7-Atlasbindung mit einem Versatz von 3.

2.2.4 Laminate

Die meist plattenförmigen Faser-Matrix-Halbzeuge werden typischerweise aus mehreren Schichten von Fasern und Matrix gebildet. Sie gehören damit zu den Mehrschichtverbunden und werden, zumindest bei Verwendung einer Polymermatrix, als *Laminate* bezeichnet. Als Schicht wird dabei ein von Matrix-Material umschlossenes Faserpaket, z. B. ein Gewebe, interpretiert. [Sch07]

Die Laminatstruktur fügt weitere Freiheitsgrade für den Konstruktionsprozess hinzu, die zur Anpassung an anwendungsspezifische Anforderungen ausgenutzt werden können. Neben den Eigenschaften der Faser- und Matrixmaterialien sowie der Faser-Anordnungen können auch die des Laminates gewählt werden, beispielsweise die Anzahl, Dicke und Reihenfolge der Einzelschichten. Insbesondere bei Verwendung von Schichten mit unidirektionaler Faserorientierung (*UD-Schichten*) wird meist die Ausrichtung der Schichten (und damit die Faserrichtung) untereinander variiert, sodass die Verstärkungswirkung richtungsabhängig eingestellt werden kann [Sch07; Jon94].

Die Ausrichtung der Schichten hat Einfluss auf das mechanische Materialverhalten, auch im Sinne der Isotropie. Eine einzelne UD-Schicht und

2.3 Charakteristische Kenngrößen

auch ein Laminat aus gleich orientierten UD-Schichten (Abbildung 2.5a) weist eine starke Anisotropie auf, da die Eigenschaften in Faserrichtung stark von anderen Richtungen innerhalb der Plattenebene abweichen. Mit steigender Anzahl enthaltener Faserrichtungen im Material nimmt der Grad der Anisotropie in der Ebene ab: Gewebe oder $0^\circ/90^\circ$ -Kombinationen von UD-Schichten wie in Abbildung 2.5b weisen bereits zwei Vorzugsrichtungen mit näherungsweise gleichen Eigenschaften auf, verhalten sich abseits davon (z. B. bei Belastung unter 45°) aber noch stark abweichend [Sch07]. Laminate mit um 45° zueinander versetzten UD-Schichten (Abbildung 2.5c) können mitunter schon als quasi-isotrop angenommen werden [Jon94].

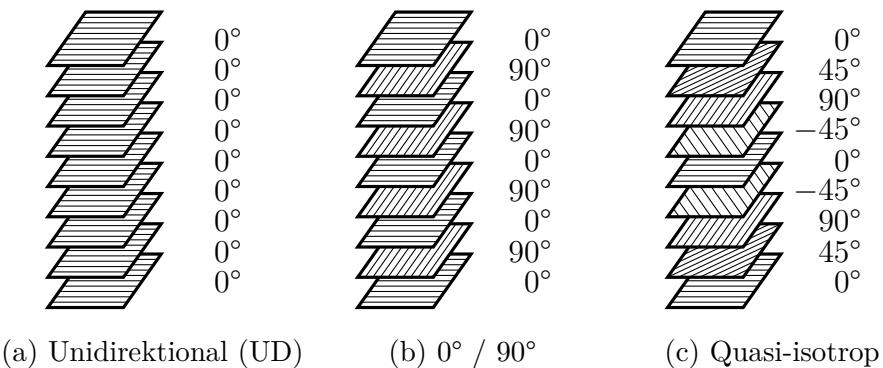


Abbildung 2.5: Typische Schichtanordnungen für Lamine, nach [Jon94]

2.3 Charakteristische Kenngrößen

In diesem Abschnitt werden Kenngrößen zur Beschreibung von Polymer-eigenschaften sowie messtechnische Verfahren zu deren Bestimmung vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf den mikroskopischen Eigenschaften des Werkstoffes, die wiederum die makroskopischen elastischen Eigenschaften bestimmen, deren Charakterisierung das Thema der vorliegenden Arbeit ist. Für die Betrachtung der relevanten mechanischen Kenngrößen sei an dieser Stelle auf Abschnitt 3.1 verwiesen, in dem neben der mathematischen Modellierung auch ausgewählte Messverfahren vorgestellt werden.

Die Kunststoffprüfung beschäftigt sich darüber hinaus mit zahlreichen weiteren Werkstoffeigenschaften, z. B. den elektrischen und optischen Kenngrößen des Polymers oder den verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Schmelze [FS11]. Diese sind jedoch nicht zur Charakterisierung des mechanischen Materialverhaltens geeignet und werden daher im Rahmen dieser

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

Arbeit nicht weiter betrachtet. Ebenfalls nicht betrachtet werden qualitative und bildgebende Verfahren wie die Mikroskopie und Röntgentechnik, die zur Analyse der Gefügestruktur von Polymeren verwendet werden. Umfangreiche Ausführungen zu diesen Aspekten der Kunststoffprüfung finden sich beispielsweise in [GS11; FS11; EP07].

2.3.1 Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung

Ein wesentliches Merkmal eines Makromoleküls ist seine Kettenlänge, die entweder durch die Anzahl der enthaltenen konstitutionellen Repetiereinheiten N_P (Polymerisationsgrad) oder durch die Molekülmasse beschrieben werden kann. Typischerweise wird die relative (auf ein Zwölftel der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C normierte) Molekülmasse betrachtet, deren Zahlenwert mit der molaren Masse übereinstimmt [MHM11]. Unter Vernachlässigung der Endgruppen (Atome außerhalb der KRE) kann der Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und den molaren Massen des Polymers und Monomers angegeben werden [EEH08; LGN14]:

$$N_P = \frac{M_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Monomer}}} \quad (2.1)$$

Bei der Synthese entstehen Makromoleküle jedoch nicht mit einheitlichen, sondern statistisch verteilten molaren Massen bzw. Polymerisationsgraden (polydisperse Polymerivate). Diese Molmassenverteilung⁵ kann messtechnisch bestimmt werden, siehe Abbildung 2.6, und wird typischerweise über verschiedene Kenngrößen charakterisiert [MHM11]. Dazu wird von einer diskreten Verteilung mit i Klassen ausgegangen, wobei jede Klasse die Moleküle mit einer bestimmten Kettenlänge bzw. molaren Masse M_i enthält. Pro Klasse kann demnach auch eine Molekulanzahl N_i und eine korrespondierende Masse m_i angegeben werden. [KMN14]

Auf dieser Basis können unterschiedlich gewichtete Mittelwerte angegeben werden, z. B. bezogen auf die Molekulanzahl (*Zahlenmittel*)

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}, \quad (2.2)$$

⁵In der Literatur ist der inkorrekte Begriff „Molekulargewichtsverteilung“ verbreitet.

2.3 Charakteristische Kenngrößen

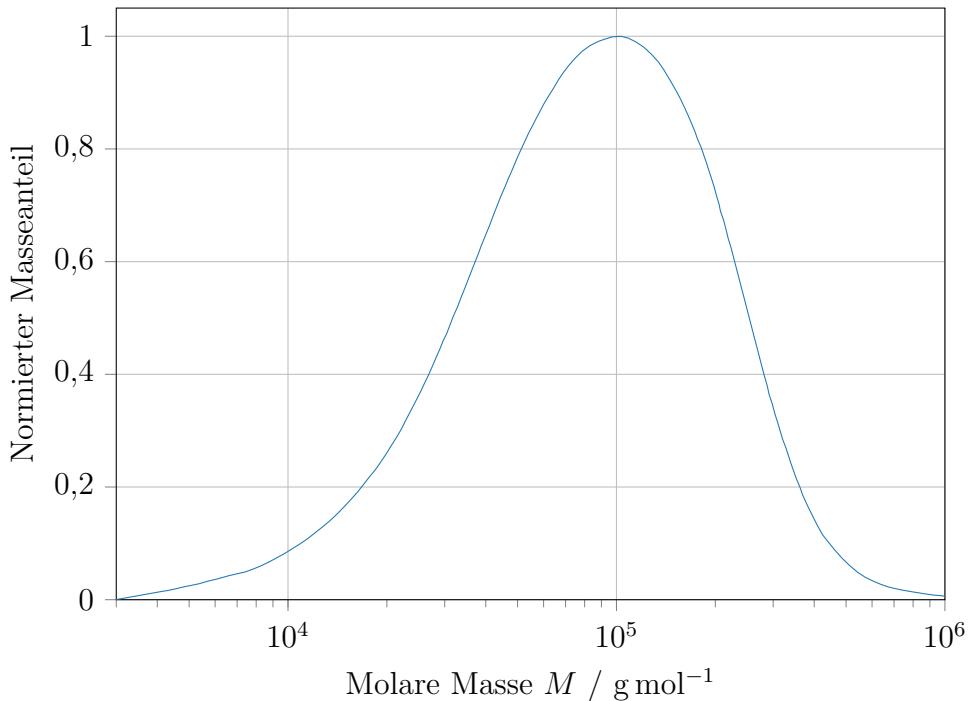


Abbildung 2.6: Exemplarische Molmassenverteilung für Polyamid 6

oder auf die Masse (*Massemittel*⁶)

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i m_i \cdot M_i}{\sum_i m_i} \quad (2.3)$$

[FS11; MHM11; KMN14]. Allgemein gilt $\overline{M_n} < \overline{M_w}$ [EEH08].

Die Molekülkettenlänge bzw. molare Masse hat großen Einfluss auf das mechanische Verhalten des makroskopischen Polymers: Kurze Molekülketten führen zu einem spröden, lange Molekülketten hingegen zu einem zäheren und auch chemisch beständigeren Werkstoff. [FS11; MHM11]

Eine Möglichkeit zur messtechnischen Bestimmung der Molmassenverteilung bietet die Gelpermeations-Chromatografie (GPC) nach DIN 55672, bei der das Polymer in Lösung gebracht und durch eine mit porösem Gel gefüllte Säule geleitet wird. Die Porengrößen sind dabei über einen großen Bereich verteilt. Polymermoleküle können in Poren eindiffundieren, wenn ihr Volumen kleiner als das Porenvolumen ist, wodurch ihr Durchfluss verzögert wird (Retention). Kleine Moleküle mit geringer molarer Masse

⁶In der Literatur ist der inkorrekte Begriff „Gewichtsmittel“ verbreitet.

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

können in viele Poren eindiffundieren und haben damit eine höhere Retentionszeit als große Moleküle, die nur in wenige Poren eindiffundieren können. Am Ausgang der Chromatografiesäule treten die Moleküle somit der Größe nach geordnet aus (beginnend mit den größten), sodass die Molmassenverteilung abgeleitet werden kann. [FS11; DIN16a; DIN16b]

Alternativ kann das Zahlenmittel über die sogenannte Endgruppenanalyse bestimmt werden. Dazu wird die Anzahl bzw. Stoffmenge charakteristischer Endgruppen ausgewertet, z. B. der Carboxygruppe $-COOH$ bei Polyamid 6, um auf die Anzahl der Makromoleküle in der Probe und darüber auf die mittlere molare Masse zu schließen. Dieser Prozess ist experimentell in der Regel einfacher als die GPC. Voraussetzung hierfür ist, dass die Anzahl Endgruppen für alle Makromoleküle gleich ist, d. h. die Moleküle nicht verzweigt sind oder die Verzweigungsstruktur exakt bekannt ist. [LGN14; EP07]

2.3.2 Viskositätszahl

Eine einfache Alternative zur GPC stellt die Lösungsviskosimetrie dar, bei der die Scherviskosität des gelösten Polymers betrachtet wird. Als skalare Größe kann diese nicht die gesamte Molmassenverteilung ersetzen, sondern stellt lediglich ein Maß für die mittlere molare Masse dar. Letztere kann zwar nicht direkt aus der Viskosität bestimmt werden, aber die molaren Massen unterschiedlicher Proben zeigen gleiche Tendenzen wie ihre Viskositäten: Hohe molare Massen bzw. lange Molekülketten führen zu einer höheren Viskosität. Die Lösungsviskosimetrie eignet sich daher besonders zur Untersuchung von Eigenschaftsänderungen, insbesondere dem Nachweis von Molekülkettenabbau (siehe auch Abschnitt 2.4.3). [FS11]

Typischerweise wird nicht mit der (dynamischen) Viskosität η , sondern mit der sogenannten Viskositätszahl VZ gearbeitet. Diese ist zwar physikalisch schlecht interpretierbar ($[VZ] = m^3 \text{ kg}^{-1}$), kann aber ohne Kenntnis weiterer Materialeigenschaften mithilfe eines Kapillarviskosimeters bestimmt werden. Sie ergibt sich aus den Durchlaufzeiten T_P und T_L des gelösten Polymers bzw. des reinen Lösemittels zu

$$VZ = \left(\frac{T_P - T_{P,\text{korr}}}{T_L - T_{L,\text{korr}}} - 1 \right) \frac{V_L}{m_P}, \quad (2.4)$$

wobei V_L das Volumen der Lösung und m_P die Masse des reinen Polymers bezeichnet. Die Korrekturfaktoren $T_{P,\text{korr}}$ bzw. $T_{L,\text{korr}}$ sind abhängig von der Geometrie der Kapillare und in DIN 51562 definiert. [FS11; DIN99]

2.3 Charakteristische Kenngrößen

Die Lösungsviskosität ist für unterschiedliche Polymere separat standardisiert, beispielsweise für Polyamide in DIN EN ISO 307 oder für Polyethylene und Polypropylene in DIN EN ISO 1628-3. Allgemeine Vorschriften finden sich in DIN EN ISO 1628-1. [DIN13b; DIN12b; DIN10b]

2.3.3 Kristallisationsgrad

Die Gruppe der teilkristallinen Thermoplaste kann über den Kristallisationsgrad α_K charakterisiert werden, der angibt, wie groß der relative Anteil kristalliner Bereiche am Gesamtvolumen ist. Allgemein gilt, dass kristalline Bereiche höhere Festigkeiten und Schmelztemperaturen aufweisen als die amorphen Bereiche im ansonsten gleichen Polymer [MHM11]. Die effektiven (mittleren) Kenngrößen des Werkstoffes variieren demnach mit dem Kristallisationsgrad.

Zur messtechnischen Bestimmung dieser Größe stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, deren Ergebnisse jedoch nicht direkt vergleichbar sind [LGN14]. Eine Möglichkeit ist die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nach DIN EN ISO 11357, bei der die zum Aufschmelzen des Materials erforderliche Energie bestimmt wird. Da diese für kristalline Bereiche größer als für amorphe Bereiche ist, kann daraus der Kristallisationsgrad berechnet werden. In ähnlicher Weise kann auch die unterschiedliche Dichte von kristallinen und amorphen Bereichen ausgenutzt werden, um den Kristallisationsgrad zu bestimmen. Typische Kristallisationsgrade für PA6 liegen im Bereich 10 % bis 60 % (starke Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit), für PP im Bereich 30 % bis 60 %. [MHM11; EEH12; LGN14; DIN17b]

2.3.4 Wassergehalt

Viele Kunststoffe sind hygroskopisch, d. h. sie nehmen Wasser aus ihrer Umgebung auf und lagern es ein. Dadurch kommt es zu einer Quellung, also einer von der aufgenommenen Wassermenge abhängigen geometrischen Ausdehnung, Zunahme der Masse m und Erweichung des Materials. Da das makroskopische Materialverhalten durch diese Quellung stark beeinflusst werden kann, ist der Wassergehalt w eine wichtige Kenngröße für die Charakterisierung von Polymeren. [FS11]

Die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, sowie der maximale Wassergehalt sind vom Material und seinem Aufbau abhängig. Polyamide zeigen beispielsweise im Vergleich zu anderen Polymeren eine sehr hohe Wasseraufnahme von bis zu 10 %. Im Fall teilkristalliner Thermoplaste sinkt der maximale

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

Wassergehalt mit steigendem Kristallisationsgrad, da das Wasser bevorzugt in den amorphen Bereichen eingelagert wird. Analog führt auch eine Verstärkung mit Glasfasern zu einer geringeren Wasseraufnahme. [Erh08]

Starke Quellung durch hohen Wassergehalt kann zum Versagen eines Bauteils führen und ist daher unerwünscht, während die Zugabe geringer Mengen von Wasser (oder speziellen Weichmachern) durchaus beabsichtigt sein kann. Beispielsweise ist Polyamid nach der Produktion trocken und relativ spröde, sodass der Wassergehalt bewusst erhöht wird, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern (Konditionierung). Das Erreichen des maximalen Wassergehalts von 10 % führt hingegen zu einer drastischen und meist unerwünschten Änderung des Materialverhaltens. [Erh08; FS11]

Die messtechnische Erfassung des Wassergehaltes erfolgt im einfachsten Falle gravimetrisch, d. h. durch Wägung der feuchten Probe. Anschließend wird die Probe getrocknet und erneut gewogen, sodass der Wassergehalt gemäß

$$w = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{trocken}}} = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (2.5)$$

bestimmt werden kann. Die Trocknung kann entfallen, wenn m_{trocken} beispielsweise direkt bei Probenherstellung (d. h. vor der Konditionierung) bestimmt wurde. Anzumerken ist, dass der Vorgang des Quellens zwar reversibel ist, aber durch weitere, irreversible Prozesse wie Hydrolyse überlagert werden kann (siehe Abschnitt 2.4.4). Eine vollständige Trocknung des Materials ist daher in der Praxis oft nicht möglich. Nachteil dieser Methode ist, dass bei der Trocknung andere flüchtige Bestandteile (z. B. Monomerreste) ausgetrieben und fälschlicherweise dem Wassergehalt zugerechnet werden können. [Erh08; FS11]

Von diesem Problem nicht betroffen und ebenfalls verbreitet ist die Feuchtebestimmung mittels Karl-Fischer-Titration, bei der das Wasser durch eine chemische Reaktion unter Zugabe von Iod und Schwefeldioxid verbraucht wird. Ziel ist es, das Ende der Reaktion, also den Zeitpunkt, an dem das Wasser vollständig verbraucht ist, zu erfassen. Aus der bis dahin zugegebenen Iod-Menge kann dann auf den Wassergehalt der Probe rückgeschlossen werden. Klassisch wird der Abbruch der Reaktion anhand einer Farbänderung der Lösung detektiert [Fis35], während moderne Varianten des Verfahrens stattdessen die Änderung der Leitfähigkeit durch die bei der Reaktion entstehenden Ionen ausnutzen. Die Karl-Fischer-Titration ist allgemein in ISO 760 und im Kontext der Polymercharakterisierung in DIN EN ISO 15512 standardisiert. [FS11; ISO78; DIN17a]

2.3.5 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung eines Polymers kann mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) charakterisiert werden. Dazu werden die spektralen Absorptionsbanden einer Probe im Infrarot-Bereich (IR) bestimmt und mit den charakteristischen Absorptionsbanden typischer funktioneller Gruppen verglichen. Auf diese Weise kann die Konzentration bekannter Substanzen im Polymer bestimmt werden, beispielsweise das Mischungsverhältnis von Polymerblends oder der Anteil bestimmter Additive. Außerdem können unbekannte Materialproben mittels FTIR-Spektroskopie identifiziert werden, indem das gesamte Absorptionsspektrum mit einer Datenbank der Absorptionsspektren bekannter Polymere abgeglichen wird. Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch das Absorptionsspektrum einer Polyamid-6-Probe. [FS11; AST16; AST13]

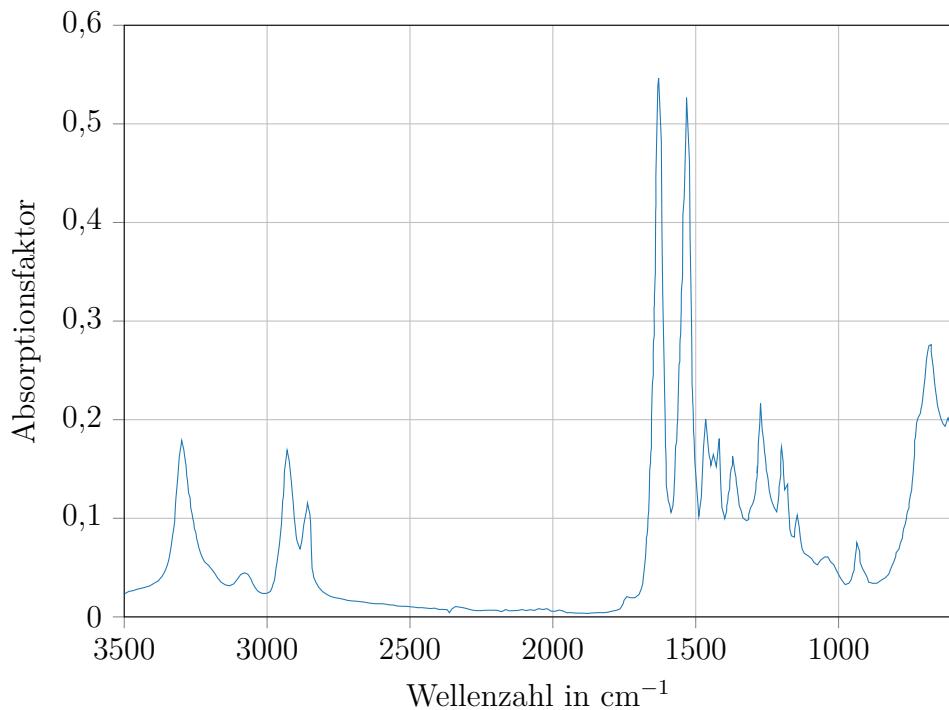


Abbildung 2.7: Exemplarisches IR-Absorptionsspektrum von Polyamid 6, aus [FS11]

Analog können Oxidationsprozesse nachverfolgt werden, indem die Absorptionsbanden typischer Oxidationsprodukte betrachtet werden. Eine Alternative stellt die Verwendung der DSC nach ASTM D 3895 bzw.

ASTM D 5885 dar, bei der die Zeit bis zum Beginn einer Oxidationsreaktion gemessen wird [AST19; AST17]. Da der Oxidationsprozess maßgeblich durch stabilisierende Additive bestimmt ist, liefern diese Verfahren eine Aussage über deren Konzentration und somit ebenfalls über die Zusammensetzung des Polymers. [EP07]

2.3.6 Kenngrößen von Faser-Kunststoff-Verbunden

Das Materialverhalten von Verbundwerkstoffen wird hauptsächlich durch ihre Komponenten bestimmt, hier also Polymermatrix und Fasern. Die zuvor beschriebenen chemischen bzw. mikroskopischen Kenngrößen des Matrixmaterials sind also auch für FKV gültig und ihre Änderung beeinflusst das Werkstoffverhalten analog (wenn auch meist weniger stark). Dies gilt prinzipiell auch für die Eigenschaften des Fasermaterials, das allerdings meist nur hinsichtlich der mechanischen (in guter Näherung linear-elastischen) Eigenschaften charakterisiert wird. Eine mikroskopische bzw. mikromechanische Betrachtung des Materialverhaltens erfolgt, abseits der Herstellungsmethoden, in der Regel nicht. [Jon94; NMB14]

Über die Komponenteneigenschaften hinaus kann ein FKV durch die Eigenschaften der Faser-Halbzeuge, z. B. die Faseranordnung (siehe Abschnitt 2.2.2) oder die Schichtfolge im Laminat (siehe Abschnitt 2.2.4) charakterisiert werden. Diese stellen jedoch keine physikalischen Kenngrößen dar. Kenngrößen im klassischen Sinne sind die Faserlänge sowie der Anteil der Fasern am Gesamtvolumen des Bauteils (*Faservolumenanteil*) [HC96]. Letzterer liegt typischerweise zwischen 50 % und 80 % [Gib16].

2.4 Eigenschaftsändernde Prozesse

Die charakteristischen Eigenschaften eines Polymers (siehe Abschnitt 2.3) können durch innere Prozesse oder Einwirkungen von außen dauerhaft verändert werden, wodurch sich auch das makroskopische Materialverhalten irreversibel ändert. In der Regel führt dies zu einer Verschlechterung des Verhaltens im Bezug auf den Einsatzzweck (*Schädigung*), beispielsweise durch sinkende mechanische Festigkeit, besonders wenn das Bauteil im Betrieb großen Belastungen oder aggressiven Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist. Diese eigenschaftsändernden Prozesse können zum Versagen eines Bauteils führen und sind daher maßgeblich für die Beurteilung der *Lebensdauer*, also der Zeit, in der das Bauteil voll funktionsfähig ist. [EP07]

Kenntnisse über den Ablauf und die Wirkung eigenschaftsändernder

Prozesse müssen messtechnisch zugänglich, d. h. objektiv bewertbar, gemacht werden, um in die Bauteilauslegung, in die Optimierung von Werkstoffeigenschaften und Herstellungsparametern sowie in Modelle für die Lebensdauerprädiktion einzufließen. Das im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellte Messverfahren wird u. a. auf künstlich gealterte Materialproben angewendet, siehe Abschnitt 5.3.2, sodass ausgewählte eigenschaftsändernde Prozesse in diesem Abschnitt kurz diskutiert werden. Es sei jedoch angemerkt, dass die Charakterisierung und Analyse dieser Eigenschaftsänderungen, beispielsweise hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs oder der chemisch/physikalischen Vorgänge, nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind. Vielmehr soll auf die Möglichkeit hingewiesen werden, das vorgestellte Messverfahren zukünftig für derartige Untersuchungen einzusetzen.

2.4.1 Bezug zu DIN 50035

In der Literatur werden irreversible eigenschaftsverändernde Prozesse häufig als *Alterung* bezeichnet, obwohl ein „Alter“ als zeitliche Kenngröße analog zum Lebensalter von Lebewesen nicht definiert wird. Offenbar wird die Analogie lediglich im Sinne eines über einen langen Zeitraum ablaufenden Prozesses interpretiert.

DIN 50035 definiert Alterung von Polymeren als „Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge“. Allgemein liefert dabei eine *Alterungsursache* die chemisch-physikalischen Voraussetzungen für den Ablauf eines *Alterungsvorgangs*, dessen Auswirkungen auf den Werkstoff als *Alterungsercheinungen* bezeichnet werden [DIN12a]. Diese Einteilung wird im Folgenden aufgegriffen.

2.4.2 Ablauf von Eigenschaftsänderungen

Eine mögliche Ursache für Eigenschaftsänderungen sind thermodynamisch instabile Zustände im Medium, beispielsweise Eigenspannungen oder Inhomogenitäten. Größeren Einfluss haben jedoch meist Vorgänge, die durch äußere Einwirkung initiiert werden, z. B. durch Wärme, Temperaturwechsel, chemische aktive Medien wie Säuren, ultraviolette (UV) bzw. ionisierende Strahlung oder hohe mechanische Beanspruchung [EP07]. Im realen Einsatz sind Bauteile meist mehreren dieser Einflüsse gleichzeitig ausgesetzt.

Mit diesen Voraussetzungen wird eine Vielzahl von Vorgängen möglich, die die Materialeigenschaften verändern. Bei Polymeren kann zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen unterschieden werden: Erstere

2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

verändern die molekulare Struktur des Polymers, typischerweise durch Verkürzung (Abbau) oder Verlängerung (Nachpolymerisation bzw. Nachkondensation) der Molekülketten oder die Bildung von Verzweigungen oder Vernetzungen. Physikalische Vorgänge führen hingegen zur Veränderung der mikroskopischen Werkstoffstruktur, z. B. durch Nachkristallisation (bei teilkristallinen Werkstoffen) oder Veränderung des Mischungsverhältnisses bei mehrphasigen Werkstoffen, oder zu makroskopischen Änderungen an der Bauteilform oder Materialstruktur. Im Gegensatz zu chemischen sind physikalische Eigenschaftsänderungen durch vollständiges Aufschmelzen des Materials reversibel (bei Thermoplasten). [EP07; MHM11]

Die resultierenden Erscheinungen oder Auswirkungen dieser Prozesse sind makroskopische, messbare Änderungen des Materialverhaltens, beispielsweise Riss- oder Bruchbildung, Schwindung oder Verfärbung. Nach DIN 50035 umfasst dies jedoch auch andere „messbare Veränderungen“, z. B. im chemischen oder rheologischen Verhalten, sodass letztlich jede Änderung messtechnisch zugänglicher Materialeigenschaften als „Erscheinung“ aufgefasst werden kann. [DIN12a; EP07]

2.4.3 Molekularer Abbau

Beim Abbau von Polymeren werden chemische Bindungen in der Molekülkette gespalten, wodurch es zu einer Verringerung der mittleren molaren Masse bzw. zu einer Verschiebung oder Formänderung der Molmassenverteilung kommt. Diese können mittels Lösungsviskosimetrie respektive GPC-Analyse messtechnisch ermittelt werden (siehe auch Abschnitt 2.3).

Grundsätzlich ist die *Depolymerisation* von der *Kettenspaltung* zu unterscheiden: Erstere ist die direkte Umkehrung einer Kettenpolymerisationsreaktion, d. h. es werden einzelne KRE bzw. monomere Bestandteile vom Ende der Molekülkette abgespalten. Die Kettenspaltung kann hingegen an beliebigen Stellen der Molekülkette erfolgen, sodass die beiden resultierenden Teil-Moleküle weiterhin polymer sind, allerdings eine gegenüber dem Ausgangsmolekül stark reduzierte Kettenlänge aufweisen. Die Abnahme der mittleren molaren Masse ist für Kettenspaltungen also signifikant höher als für Depolymerisationsreaktionen. [KMN14; EP07]

2.4.4 Hydrolyse

Für die in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten Polykondensate ist die *Hydrolyse* ein wichtiger Abbaumechanismus. Sie tritt in Anwesenheit von Wasser auf und stellt die direkte Umkehrung der Kondensationsreaktion dar,

2.4 Eigenschaftsändernde Prozesse

bei der Wasser als Nebenprodukt entsteht. Die Gruppe der Polykondensate ist daher besonders hydrolyseempfindlich. [EP07; KMN14]

Die Hydrolysereaktion kann durch Verwendung saurer oder alkalischer Lösungen stark beschleunigt werden, bildet aber auch selbst Säuregruppen, die die weitere Reaktion beschleunigen (Autokatalyse). Außerdem ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängig. [EP07]

Voraussetzung für die Hydrolyse ist die Verfügbarkeit von Wasser für die Reaktion, wodurch sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt ergibt. Dieser stellt sich durch einen Diffusionsprozess ein, sodass der Wassergehalt der Umgebung (z. B. Luftfeuchte bei Lagerung in Luft) großen Einfluss hat [EP07]. Der maximale Wassergehalt, der sich auf diese Weise einstellen kann, ist vom Polymer und bei teilkristallinen Thermoplasten zusätzlich vom Kristallisationsgrad abhängig, siehe auch Abschnitt 2.3.

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Zur mathematischen Beschreibung vieler physikalischer Phänomene werden Modelle verwendet, die das komplexe reale Verhalten vereinfacht darstellen und mathematisch zugänglich machen. Für die Betrachtung akustischer Wellen sind die mechanischen Eigenschaften des Ausbreitungsmediums von großer Bedeutung, sodass ein geeignetes Materialmodell erforderlich ist.

Eine grundsätzliche Eigenschaft von Modellen ist der eingeschränkte Gültigkeitsbereich: Das Modell liefert nur dann eine gute (näherungsweise) Beschreibung der Realität, wenn die enthaltenen Annahmen erfüllt sind, bzw. wenn alle signifikanten Einflussgrößen in geeigneter Weise berücksichtigt werden. Außerdem kann die Gültigkeit auf bestimmte Wertebereiche (z. B. Frequenzbereiche), Skalierungen (z. B. mikroskopisch, makroskopisch) oder mathematische Eigenschaften (z. B. lineare Zusammenhänge) begrenzt sein. Für ein einzelnes physikalisches Phänomen können daher mehrere verschiedene Modelle mit unterschiedlicher Detailliertheit und unterschiedlichen Gültigkeitsbereichen existieren.

Durch die Wahl eines konkreten Modells werden entsprechende charakteristische Größen, hier Materialkenngrößen, verfügbar und quantitativ bestimbar. Diese sind jedoch nur im Rahmen des gewählten Modells gültig und werden im Folgenden als *Modellparameter* bezeichnet, um sie von den modellunabhängigen *Materialeigenschaften* zu unterscheiden.

Zur Beschreibung akustischer Wellen in Festkörpern werden in dieser Arbeit zwei mechanische Modelle betrachtet: Ideale Elastizität, bei der mechanische Verluste und zeitabhängige (dynamische) Effekte vernachlässigt werden, und die physikalisch umfassendere, aber mathematisch kompliziertere Viskoelastizität, bei der diese Effekte berücksichtigt werden. Außerdem wird für alle folgenden Betrachtungen die Homogenität des Mediums, also die Ortsunabhängigkeit der Materialeigenschaften über das gesamte Volumen, angenommen.

3.1 Linear-elastisches Materialverhalten

3.1.1 Hooke'sches Gesetz

Linear-elastisches Materialverhalten zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen der mechanischen *Dehnung* (auch Verzerrung) ε und der mechanischen *Spannung* σ ein proportionaler Zusammenhang, das *Hooke'sche Gesetz*, besteht. Für nur eine Dimension gilt somit

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (3.1)$$

wobei E der Elastizitätsmodul ist. Im dreidimensionalen Fall werden für die mechanische Spannung (und analog für die Dehnung) Tensoren zweiter Stufe angesetzt:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Aus Symmetriegründen gilt $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ bzw. $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, sodass jeweils nur sechs unabhängige Elemente auftreten. Diese können als Vektoren geschrieben werden (Voigt'sche Notation), sodass gilt

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= (\sigma_1 \ \sigma_2 \ \sigma_3 \ \sigma_4 \ \sigma_5 \ \sigma_6)^T \\ &= (\sigma_{11} \ \sigma_{22} \ \sigma_{33} \ \sigma_{23} \ \sigma_{13} \ \sigma_{12})^T \end{aligned} \quad (3.3)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon} &= (\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \varepsilon_3 \ \varepsilon_4 \ \varepsilon_5 \ \varepsilon_6)^T \\ &= (\varepsilon_{11} \ \varepsilon_{22} \ \varepsilon_{33} \ 2\varepsilon_{23} \ 2\varepsilon_{13} \ 2\varepsilon_{12})^T. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Darin sind σ_{ii} und ε_{ii} die Normalspannungen bzw. Normaldehnungen in der jeweiligen Raumrichtung, während σ_{ij} und ε_{ij} für $i \neq j$ die Scherspannungen bzw. -dehnungen bezeichnen. Analog kann der Elastizitätstensor, ein Tensor vierter Ordnung, aus Symmetriegründen als Matrix \mathbf{C} geschrieben werden und wird dann als Steifigkeitsmatrix bezeichnet. Das Hooke'sche Gesetz für den dreidimensionalen Fall in Voigt'scher Notation lautet somit

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.5)$$

Die Inverse der Steifigkeitsmatrix $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$ wird als Nachgiebigkeitsmatrix bezeichnet. [LSW09; Tsc89]

3.1.2 Materialsymmetrien

Grundsätzlich ist das mechanische Verhalten eines linear-elastischen Festkörpers durch die Steifigkeits- oder Nachgiebigkeitsmatrix vollständig bestimmt. Die Anzahl der Freiheitsgrade, d. h. der unabhängigen Komponenten in \mathbf{C} , hängt dabei von der Materialsymmetrie ab. Allgemein können aufgrund der Symmetrie 21 der 36 Komponenten unabhängig sein:

$$\mathbf{C}_{\text{anisotrop}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & \text{sym.} & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Dies ist der Fall, wenn das Material keinerlei räumliche Symmetrieebenen aufweist, sein Verhalten also vollständig richtungsabhängig ist (Anisotropie). Räumliche Symmetrie bedeutet hier, dass das Materialverhalten invariant bezüglich Rotationen um bestimmte Symmetrieachsen ist, wodurch Abhängigkeiten in den Elementen der Steifigkeitsmatrix entstehen. [Tsc89]

Orthotropie

Materialien, die drei Symmetrieebenen aufweisen, werden als orthotrop bezeichnet und können mit neun unabhängigen Einträgen in der Steifigkeitsmatrix bereits vollständig beschrieben werden [Tsc89]:

$$\mathbf{C}_{\text{orthotrop}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & \text{sym.} & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass keine Kopplung zwischen den Scherspannungen und den Normaldehnungen auftritt. Ein typisches Beispiel für orthotrope Materialien sind Gewebe, und somit auch FKV mit Fasergeweben, siehe Abschnitt 2.2.3. Orthotropie ist die allgemeinste in dieser Arbeit betrachtete Form der Materialsymmetrie.

Transversalisotropie

Für Materialien, die eine Symmetrieebene und eine darauf orthogonal stehende Symmetriearchse aufweisen, reduziert sich die Steifigkeitsmatrix auf eine Form mit fünf Freiheitsgraden. Für die Symmetriearchse in 1-Richtung ergibt sich

$$\mathbf{C}_{\text{transv.-isotrop}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{22} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ \text{sym.} & & & & C_{66} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mit der Nebenbedingung

$$C_{44} = \frac{1}{2} (C_{22} - C_{23}). \quad (3.9)$$

Ein Beispiel für diese transversal isotropen Materialien sind Extrusionsprodukte, deren Eigenschaften in Längsrichtung und Schnittebene unterschiedlich, innerhalb der Schnittebene aber nahezu gleich sind. [Tsc89]

Isotropie

Für isotrope Materialien liegt keinerlei Richtungsabhängigkeit des Materialverhaltens vor, sodass sich die Steifigkeitsmatrix auf

$$\mathbf{C}_{\text{isotrop}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & C_{66} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{sym.} & & C_{66} & 0 & 0 & 0 \\ & & & & C_{66} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

reduziert. Die Bedingung aus Gleichung (3.9) wird gemäß

$$C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (3.11)$$

angepasst und es bleiben lediglich zwei Freiheitsgrade. [LSW09; Tsc89]

Tetragonale Symmetrie

Eine weitere Form der Materialsymmetrie wird durch Gleichung (3.8) beschrieben, wenn die Nebenbedingung Gleichung (3.9) verworfen wird. Sie ist mit sechs Freiheitsgraden allgemeiner als die Transversalisotropie, aber spezieller als die Orthotropie. Da keine Variante des Isotropiebegriffs für diesen Fall existiert, wird im Folgenden die Bezeichnung „tetragonale Symmetrie“ in Anlehnung an die Kristallographie gewählt. [New06; Šut84]

Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass bestimmte Organobleche durch ein tetragonales Materialmodell sehr gut beschrieben werden können, siehe Abschnitt 6.4.3.

3.1.3 Äquivalente Modelldarstellungen

Neben der Darstellung der Modellparameter als Steifigkeitsmatrix \mathbf{C} oder Nachgiebigkeitsmatrix \mathbf{S} existiert eine Reihe weiterer Formulierungen, die mathematisch äquivalent sind und für bestimmte Anwendungen häufig bevorzugt werden. Sie werden in der Regel unter Annahme von Isotropie verwendet, können aber auch für andere Materialsymmetrien angegeben werden.

Schallgeschwindigkeiten

In homogenen, unendlich ausgedehnten Festkörpern können sich Longitudinalwellen und Transversalwellen ausbreiten, siehe auch Abschnitt 3.3.1. Die zugehörigen Ausbreitungsgeschwindigkeiten c_L und c_T hängen über die Dichte ρ von den Normal- und Scherkomponenten bzw. Steifigkeitsmatrix, also deren Hauptdiagonalelementen, ab. Für den isotropen Fall ergibt sich die bekannte Form [LSW09]

$$c_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (3.12)$$

$$c_T = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}}. \quad (3.13)$$

Bei Verallgemeinerung auf Orthotropie, die Transversalisotropie als Sonderfall einschließt, gilt für die Longitudinalwellengeschwindigkeit mit Ausbreitung in i -Richtung

$$c_{L,i} = \sqrt{\frac{C_{ii}}{\rho}}. \quad (3.14)$$

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Die Transversalwellengeschwindigkeiten hängen dann von den Scherkomponenten ab und ergeben sich entsprechend der Voigt'schen Notation zu

$$c_{T,23} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \quad c_{T,13} = \sqrt{\frac{C_{55}}{\rho}}, \quad c_{T,12} = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}}. \quad (3.15)$$

Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul E ist allgemein als der Proportionalitätsfaktor zwischen mechanischer Spannung und Dehnung definiert, siehe Gleichung (3.1), und beschreibt anschaulich den Widerstand des Körpers gegen seine mechanische Verformung. Er kann für die Belastungsrichtung i einfach aus der Nachgiebigkeitsmatrix bestimmt werden [LSW09]:

$$E_i = \frac{1}{S_{ii}} \quad (3.16)$$

Der Elastizitätsmodul allein liefert keine vollständige Modellbeschreibung, da er selbst im isotropen Fall nur einen der zwei Freiheitsgrade bestimmt. Er wird daher häufig in Kombination mit der Querkontraktionszahl ν oder dem Schubmodul G angegeben.

In der mechanischen Materialprüfung, beispielsweise der Zugprüfung (siehe Abschnitt 3.1.4), ist der Elastizitätsmodul eine der primären Messgrößen.

Querkontraktionszahl

Bei einer Zugbelastung dehnen sich Materialien nicht nur in Zugrichtung aus, sondern ziehen sich typischerweise in orthogonaler Richtung zusammen. Die *Querkontraktionszahl* ν , auch Poisson-Zahl, beschreibt das (negative) Verhältnis der Querdehnung in i -Richtung zur Längsdehnung in j -Richtung, sodass gilt [LSW09]

$$\nu_{ij} = -\frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_{jj}} = -S_{ji}E_i. \quad (3.17)$$

Typische Werte von ν für Metalle und Kunststoffe liegen zwischen 0,3 und 0,5. Für den Sonderfall der *auxetischen* Materialien, die sich bei Zugbelastung in Querrichtung ausdehnen, sind jedoch auch negative Werte möglich [Eva91].

Lamé-Konstanten und Schubmodul

Eine weitere mathematische Darstellung der Modellparameter liefern die Lamé-Konstanten, die beispielsweise bei der Formulierung und Lösung der Wellengleichung verwendet werden, siehe Abschnitt 3.3.1. Sie werden unter Annahme von Isotropie definiert als¹ [Tsc89; LSW09]

$$\Lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = C_{12} \quad (3.18)$$

und

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} = C_{66}. \quad (3.19)$$

Die zweite Lamé-Konstante G wird auch als Schubmodul (engl. *shear modulus*) bezeichnet. Für nicht-isotrope Medien kann dieser gemäß

$$G_{23} = C_{44} \quad (3.20)$$

$$G_{13} = C_{55} \quad (3.21)$$

$$G_{12} = C_{66} \quad (3.22)$$

aus der Steifigkeitsmatrix bestimmt werden. [LSW09]

3.1.4 Standardisierte Messverfahren

Das klassische Messverfahren zur Bestimmung elastischer Eigenschaften an Probekörpern ist der Zugversuch, der für Polymerwerkstoffe in DIN EN ISO 527 standardisiert ist. Der Probekörper wird dafür beidseitig eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit auseinandergezogen, d. h. es wird eine mechanische Dehnung ε vorgegeben. Dabei wird die resultierende mechanische Spannung $\sigma(\varepsilon)$ aufgezeichnet. [DIN12c]

Im Gegensatz zu Metallen zeigen Kunststoffe nur für kleine Dehnungen elastische Verformungen, d. h. $\sigma(\varepsilon)$ ist nur für kleine Werte von ε näherungsweise linear. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls gemäß des Hooke'schen Gesetzes in Gleichung (3.1) kann somit auch nur für kleine Dehnungen erfolgen. Die Norm schreibt hierfür die „Bestimmung als Sekantenmodul“ vor, was mathematisch der Bestimmung des Differenzenquotienten im

¹Um Verwechslungen mit der Wellenlänge λ auszuschließen, wird die erste Lamé-Konstante hier, entgegen der in der Literatur gängigen Nomenklatur, mit Λ bezeichnet.

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Intervall zwischen $\varepsilon_1 = 0,05\%$ und $\varepsilon_2 = 0,25\%$ entspricht:

$$E = \frac{\sigma(\varepsilon_2) - \sigma(\varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.23)$$

Der Zusammenhang $\sigma(\varepsilon)$ sowie die zwischen ε_1 und ε_2 bestimmte Sekante sind exemplarisch in Abbildung 3.1 dargestellt. In diesem Beispiel ergibt sich ein Wert von $E \approx 2,8 \text{ GPa}$. Durch Erweiterung des Messsystems um einen weiteren Sensor, der die Dehnung in Querrichtung erfasst, kann bei der Zugprüfung auch die Poisson-Zahl bestimmt werden, siehe Gleichung (3.17). [GS11; DIN12c]

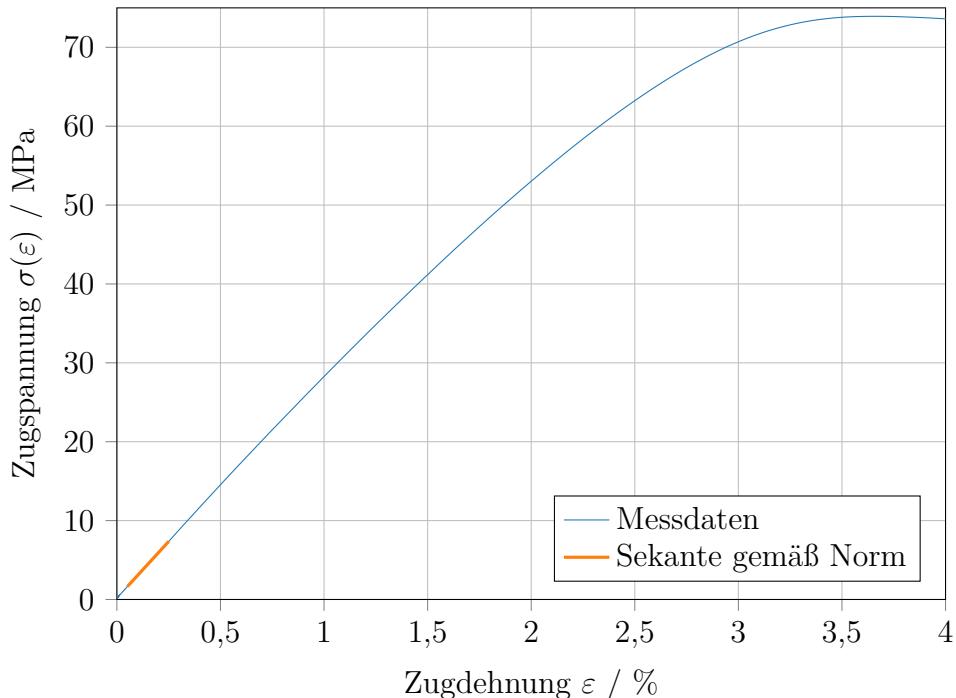


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Polyamid-6-Probe mit Sekante zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls gemäß DIN EN ISO 527

Alternativ kann der Elastizitätsmodul auch im 3-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 ermittelt werden. Dabei wird die Probe an ihren Enden aufgelegt und in der Mitte durch einen Prüfstempel belastet, dessen Bewegungsgeschwindigkeit konstant ist. Abhängig vom konkreten Aufbau des Messsystems werden dann eine Biegespannung und -dehnung (auch

Randfaserdehnung) definiert, aus denen analog zu Gleichung (3.23) der Elastizitätsmodul berechnet werden kann. [GS11; DIN13a]

3.2 Linear-viskoelastisches Materialverhalten

In vielen Materialien, darunter den in dieser Arbeit betrachteten polymeren Werkstoffen, kann eine signifikante Dämpfung akustischer Wellen durch Absorption beobachtet werden. Da Absorption jedoch durch die Annahmen des bisher betrachteten linear-elastischen Materialmodells vernachlässigt wird, muss für ihre Betrachtung das physikalisch allgemeinere Modell der *Viskoelastizität* verwendet werden. Aufgrund der sehr kleinen Verformungen durch akustische Wellen wird im Folgenden, analog zu Abschnitt 3.1, von linearem Materialverhalten ausgegangen.

3.2.1 Relaxation und Retardartion

Wird eine konstante mechanische Dehnung vorgegeben, folgt nach den Grundsätzen der Elastizität zunächst eine mechanische Spannung, die allerdings mit der Zeit abfällt. Dieser Effekt wird als *Relaxation* bezeichnet. Im umgekehrten Fall einer konstanten Spannung folgt zunächst eine (elastische) Dehnung, die im weiteren Verlauf ansteigt (*Retardartion* bzw. *Kriechen*). Die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials können durch die Betrachtung von Relaxations- und Retardartionsvorgängen charakterisiert werden. Messtechnisch kann dies beispielsweise in Zeitstandszugversuchen erfolgen, siehe Abschnitt 3.2.4. [Mai10; GS11]

3.2.2 Mathematische Beschreibung

Durch die Zeitabhängigkeit der im Material ablaufenden Prozesse können die mechanischen Größen nicht mehr als Konstanten beschrieben werden, sondern müssen als Funktionen der Zeit angenommen werden. Die mechanischen Spannungen gehen somit über in $\sigma(t)$, die Dehnungen analog in $\varepsilon(t)$. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen wird dann nicht mehr über eine gewöhnliche Funktion, sondern einen Operator beschrieben (anschaulich hier eine „Funktion einer Funktion“):

$$\sigma(t) = \mathcal{Q}\{\varepsilon(t)\} \quad (3.24)$$

bzw.

$$\varepsilon(t) = \mathcal{Q}^{-1}\{\sigma(t)\}. \quad (3.25)$$

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Für kleine Deformationen kann \mathcal{Q} als linearer Operator angesetzt werden. Mit der Sprungfunktion (Heaviside-Funktion)

$$H(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (3.26)$$

kann dann die Reaktion auf eine zum Zeitpunkt $t = 0$ aufgebrachte konstante Dehnung von ε_0 als

$$Q_G(t) = \mathcal{Q}\{H(t)\varepsilon_0\} \quad (3.27)$$

bzw. analog auf eine Spannung von σ_0 als

$$Q_J(t) = \mathcal{Q}^{-1}\{H(t)\sigma_0\} \quad (3.28)$$

geschrieben werden. $Q_G(t)$ wird als Relaxationsmodul und $Q_J(t)$ als Kriechnachgiebigkeit (inverser Kriechmodul) bezeichnet. Sie stellen charakteristische Funktionen des Materials dar, analog zu den Modellparametern im elastischen Fall. [Mai10; Tsc89]

Gemäß des Boltzmann'schen Superpositionsprinzips kann

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t Q_G(t-\tau)d\varepsilon(\tau) \quad (3.29)$$

geschrieben werden². Analog gilt

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t Q_J(t-\tau)d\sigma(\tau). \quad (3.30)$$

In dieser Formulierung ist implizit die Annahme der Kausalität

$$Q_G(t < 0) = Q_J(t < 0) = 0 \quad (3.31)$$

enthalten, also die Forderung, dass das Materialverhalten nur von vergangenen, nicht aber von zukünftigen Zuständen abhängen kann. Wird durch geeignete Wahl der Zeitachse zudem festgelegt, dass mechanische Belastungen erst ab dem Zeitpunkt $t = 0$ auftreten, können Gleichung (3.29)

²Diese Form einer Integration einer Funktion bezüglich einer Funktion wird als Riemann-Stieltjes-Integral bezeichnet. Unter Voraussetzung der Differenzierbarkeit der Integratorfunktion gilt $d\varepsilon(\tau) = \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau}d\tau$.

3.2 Linear-viskoelastisches Materialverhalten

und Gleichung (3.30) umgeschrieben werden zu

$$\sigma(t) = \varepsilon(t=0^+)Q_G(t) + \int_0^t Q_G(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (3.32)$$

$$\varepsilon(t) = \sigma(t=0^+)Q_J(t) + \int_0^t Q_J(t-\tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (3.33)$$

mit $t = 0^+$ dem rechtsseitigen Grenzwert für $t \rightarrow 0$. Anschaulich bedeutet dies, dass das Materialverhalten für jeden Zeitpunkt t von der gesamten Vergangenheit (konkret: der Gesamtheit der zeitlichen Änderungen der mechanischen Dehnung bzw. Spannung bis zum betrachteten Zeitpunkt) abhängt. [Mai10; Tsc89]

Der zunächst allgemein angesetzte Operator \mathcal{Q} wird durch diese Betrachtung wieder auf eine gewöhnliche Funktion, nämlich den Relaxationsmodul $Q_G(t)$ oder die Kriechnachgiebigkeit $Q_J(t)$ zurückgeführt. Bause diskutiert, ausgehend von makromechanischen Analogiemodellen, unterschiedliche mathematische Formulierungen für diese Funktionen und wählt für seine Arbeiten das *fraktionale Zener-Modell*. Dieses wird im Folgenden ebenfalls verwendet und daher in Abschnitt 3.2.5 vorgestellt. [Mai10; Bau16]

Eine Interpretation der Materialfunktionen ist auch im Frequenzbereich möglich. Wird die Fourier-Transformierte von Gleichung (3.32)

$$\tilde{\sigma}(j\omega) = j\omega \tilde{Q}_G(j\omega) \tilde{\varepsilon}(j\omega), \quad (3.34)$$

mit der Kreisfrequenz ω betrachtet, kann der komplexe Modul

$$\tilde{Q}_{G+}(j\omega) = j\omega \tilde{Q}_G(j\omega) \quad (3.35)$$

definiert werden. In Analogie zur Systemtheorie kann der Relaxationsmodul $Q_G(t)$ als Sprungantwort und die zeitliche Ableitung $\dot{Q}_G(t)$ als Impulsantwort betrachtet werden. Der komplexe Modul kann somit als Frequenzgang interpretiert werden, da gilt:

$$\dot{Q}_G(t) \circ\bullet j\omega \tilde{Q}_G(j\omega) = \tilde{Q}_{G+}(j\omega) \quad (3.36)$$

Häufig wird der komplexe Modul in Speichermodul $Q'(\omega)$ und Verlustmodul $Q''(\omega)$ zerlegt

$$\tilde{Q}_G(j\omega) = Q'_G(\omega) + jQ''_G(\omega). \quad (3.37)$$

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Damit kann auch ein Verlustwinkel des Materials gemäß

$$\tan \delta(\omega) = \frac{Q''_G(\omega)}{Q'_G(\omega)} \quad (3.38)$$

definiert werden. Eine analoge Betrachtung ist für die Kriechnachgiebigkeit möglich. [GS11; Mai10]

3.2.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Das mechanische Verhalten viskoelastischer Kunststoffe ist nicht nur von der Zeit bzw. der Frequenz, sondern auch von der Temperatur ϑ abhängig, da die zugrunde liegenden molekularen Prozesse stark temperaturabhängig sind. Die Definition des Relaxationsmoduls aus Gleichung (3.29) kann somit als

$$\sigma(t, \vartheta) = \int_{-\infty}^t Q_G(t - \tau, \vartheta) d\varepsilon(\tau) \quad (3.39)$$

geschrieben werden, d. h. die Materialfunktionen werden auch als Funktionen der Temperatur aufgefasst. Dies gilt, ebenso wie die folgenden Betrachtungen, analog für die Kriechnachgiebigkeit aus Gleichung (3.30). [SM05; Fer80]

Wird durch eine Temperaturänderung nur die Geschwindigkeit, nicht aber die Art der molekularen Prozesse beeinflusst, entspricht dies einer zeitlichen Skalierung der Materialfunktion gemäß

$$Q_G(t, \vartheta_1) = Q_G\left(\frac{t}{a_\vartheta}, \vartheta_2\right). \quad (3.40)$$

Polymere, die Gleichung (3.40) erfüllen, werden als *thermo-rheologisch einfache* Polymere bezeichnet. [SM05; Emr05]

Dieser als Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bezeichnete Zusammenhang hat große praktische Bedeutung: Statt die viskoelastischen Materialeigenschaften für sehr große Zeitintervalle zu bestimmen, können mehrere Messungen für kurze Zeitintervalle, aber bei unterschiedlichen Temperaturen ϑ_i durchgeführt werden. Die entstehenden Kurvenverläufe können dann durch einen Faktor $a_\vartheta(\vartheta_i)$ entlang der Zeitachse verschoben werden und bilden gemeinsam eine sog. *Masterkurve*. So können Zeitintervalle betrachtet werden, deren Untersuchung bei konstanter Temperatur durch den enormen Zeitaufwand nicht praktikabel wäre. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Verschiebungsfaktors, die in der Umgebung der

3.2 Linear-viskoelastisches Materialverhalten

Glasübergangstemperatur ϑ_G anwendbar ist, liefert die WLF-Gleichung (benannt nach den Autoren Williams, Landel und Ferry)

$$\log a_\vartheta = -\frac{\alpha_{WLF}(\vartheta - \vartheta_G)}{\beta_{WLF} + \vartheta - \vartheta_G}, \quad (3.41)$$

wobei α_{WLF} und β_{WLF} empirisch bestimmte Konstanten sind [WLF55]. Für alternative Verfahren sei auf [Emr05] verwiesen. [SM05; GS11]

Im Kontext der Ultraschallmesstechnik ist ein weiterer Aspekt dieser Zusammenhänge von Bedeutung: Wird das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip in den Frequenzbereich übertragen, können Aussagen über das Materialverhalten bei dynamischer Belastung gemacht werden. Analog zu Gleichung (3.40) gilt

$$\tilde{Q}_G(j\omega, \vartheta_1) = \tilde{Q}_G(j\omega a_\vartheta, \vartheta_2), \quad (3.42)$$

d. h. auch das Relaxations- bzw. Retardationsspektrum wird in Abhängigkeit von der Temperatur skaliert. Anschaulich bedeutet dies, dass höhere Frequenzen bei konstanter Temperatur zu einem Anstieg des Relaxationsmoduls, also zu einer Versteifung des Materials, führen, da die molekularen Prozesse in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht vollständig ablaufen können. Der umgekehrte Fall konstanter Frequenz und erhöhte Temperatur beschleunigt die molekularen Prozesse, was zu einer effektiven Erweichung des Materials führt.

Es sei außerdem erwähnt, dass auch die dynamische Viskosität des Polymers auf diese Weise mit der Temperatur skaliert, wobei

$$a_\vartheta = \frac{\eta(\vartheta)}{\eta(\vartheta_G)} \quad (3.43)$$

gilt. [Emr05; Fer80; SM05]

3.2.4 Standardisierte Messverfahren

Klassische Verfahren zur mechanischen Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren sind die Zeitstandversuche, bei denen Relaxation bzw. Retardation über lange Zeiträume aufgenommen werden. In Anlehnung an die konventionellen Zug- und Biegeversuche (siehe Abschnitt 3.1.4) existieren Zeitstandzugversuche nach DIN EN ISO 899-1 sowie Zeitstandbiegeversuche nach DIN EN ISO 899-2, bei denen jedoch die mechanische Belastung konstant gehalten wird. So kann das zeitabhängige

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Materialverhalten charakterisiert werden. [DIN18; DIN15]

Typischerweise werden Retardationsversuche durchgeführt, d. h. eine konstante mechanische Spannung $\sigma_0 = \text{const.}$ wird vorgegeben und die resultierende Dehnung $\varepsilon(t)$ aufgezeichnet. Davon kann der Kriechmodul

$$Q_J^{-1}(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (3.44)$$

abgeleitet werden. Der umgekehrte Relaxationsversuch liefert

$$Q_G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}, \quad (3.45)$$

hat aber in der Praxis eine untergeordnete Bedeutung. [GS11]

Eine weitere Methode zur mechanischen Bestimmung viskoelastischer Materialeigenschaften ist die dynamisch-mechanische Analyse (DMA). Dafür existieren verschiedene Varianten, z. B. mit freien, gedämpften Schwingungen [DIN08] oder resonanten Schwingungen [DIN96], doch überwiegend werden erzwungene Schwingungen verwendet [DIN11; GS11]. Wird eine sinusförmig variierende mechanische Dehnung aufgebracht, zeigt die resultierende mechanische Spannung eine ebenfalls sinusförmige Zeitabhängigkeit mit gleicher Frequenz, aber abweichender Phasenlage. Die Phasenverschiebung $\delta(\omega)$ entspricht dann gerade dem Verlustwinkel gemäß Gleichung (3.38). Durch Variation der Kreisfrequenz ω kann somit der komplexe Modul $\tilde{Q}_{G+}(j\omega)$ messtechnisch erfasst werden. [GS11]

3.2.5 Das fraktionale Zener-Modell

Das fraktionale Zener-Modell ist eine Generalisierung des klassischen Zener-Modells nach [Zen48], dem das makromechanische Analogmodell in Abbildung 3.2 zugrunde liegt.

Das klassische Zener-Modell ermöglicht bereits die gemeinsame Abbildung von Relaxations- und Kriecheffekten, die im viskoelastischen Material auftreten. Seine Differentialgleichung lautet

$$\sigma(t) + \tau_\sigma \dot{\sigma}(t) = E_1 (\varepsilon(t) + \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon}(t)), \quad (3.46)$$

wobei

$$\tau_\sigma = \frac{\eta}{E_2} \quad (3.47)$$

3.2 Linear-viskoelastisches Materialverhalten

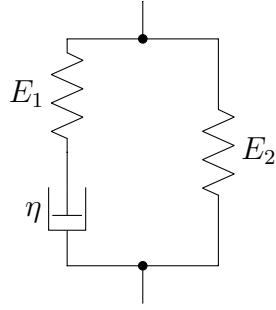


Abbildung 3.2: Zener-Modell als makromechanisches Analogmodell für viskoelastisches Materialverhalten, nach [Mai10]

die Relaxationskonstante und

$$\tau_\varepsilon = \frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \eta. \quad (3.48)$$

die Retardationskonstante bezeichnen. Die charakteristischen Materialfunktionen ergeben sich damit zu

$$Q_G(t) = E_1 + E_1 \frac{\tau_\varepsilon - \tau_\sigma}{\tau_\sigma} e^{-\frac{t}{\tau_\sigma}} \quad (3.49)$$

und

$$Q_J(t) = \frac{\tau_\sigma}{E_1 \tau_\varepsilon} + \frac{\tau_\varepsilon - \tau_\sigma}{E_1 \tau_\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_\varepsilon}}\right), \quad (3.50)$$

sodass exponentielle Zeitabhängigkeiten abgebildet werden. [Zen48; Mai10]

Im fraktionalen Zener-Modell werden Ableitungsordnungen $v \in \mathbb{R}^+$ zugelassen, sodass

$$\frac{d^v}{dt^v} f(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(n-v)} \int_0^t \frac{f^n(\tau)}{(t-\tau)^{(v+1-n)}} d\tau & n-1 < v < n, \\ \frac{d^n}{dt^n} f(t) & v = n \end{cases} \quad (3.51)$$

die fraktionale Ableitung v -ter Ordnung mit $n = \lceil v \rceil$ und der Gamma-Funktion Γ darstellt [Cap67]. Für die mathematischen Hintergründe der fraktionalen Infinitesimalrechnung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, beispielsweise [Her14].

Analog zu Gleichung (3.46) ergibt sich die Differentialgleichung des

3 Akustische Wellen in Festkörpern

fraktionalen Zener-Modells zu

$$\sigma(t) + \tau_\sigma^v \frac{d^v}{dt^v} \sigma(t) = E_1 \left(\varepsilon(t) + \tau_\varepsilon^v \frac{d^v}{dt^v} \varepsilon(t) \right). \quad (3.52)$$

Die charakteristischen Materialfunktionen gehen somit in

$$Q_G(t) = E_1 + E_1 \frac{\tau_\varepsilon^v - \tau_\sigma^v}{\tau_\sigma^v} \Upsilon_v \left(\left(-\frac{t}{\tau_\sigma} \right)^v \right) \quad (3.53)$$

und

$$Q_J(t) = \frac{\tau_\sigma}{E_1 \tau_\varepsilon} + \frac{\tau_\varepsilon - \tau_\sigma}{E_1 \tau_\varepsilon} \left(1 - \Upsilon_v \left(\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon} \right)^v \right) \right). \quad (3.54)$$

über. [Mai10]

Im Gegensatz zum klassischen Zener-Modell gemäß Gleichung (3.49) bzw. Gleichung (3.50) ist die Zeitabhängigkeit in Gleichung (3.53) bzw. Gleichung (3.54) nicht mehr über die Exponentialfunktion definiert, sondern über die allgemeinere Mittag-Leffler-Funktion

$$\Upsilon_v(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{\Gamma(vn + 1)}. \quad (3.55)$$

Für den betrachteten Wertebereich von $x \leq 0$ (da $t \geq 0$) ist $\Upsilon_v(x)$ monoton fallend, wobei über den Parameter v zwischen einem hyperbolischen und einem exponentiellen Abfallen variiert wird. Für $v = 1$ gilt $\Upsilon_1(x) = e^x$, sodass das klassische Zener-Modell als Spezialfall des fraktionalen Zener-Modells enthalten ist. [Ber05; Mai10]

Die viskoelastischen Eigenschaften des Materials werden durch das fraktionale Zener-Modell somit auf die drei skalaren Parameter τ_σ , τ_ε und v abgebildet, die sich wiederum zur Identifikation im inversen Verfahren eignen. [Bau16]

3.3 Schallausbreitung im Wellenleiter

3.3.1 Wellengleichung

Die Wellengleichung für ein homogenes, linear-elastisches, isotropes Medium im dreidimensionalen Fall lautet [Ach73; LSW09]

$$G \Delta \mathbf{d} + (\Lambda + G) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{d} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{d}}{\partial t^2}. \quad (3.56)$$

Darin bezeichnet \mathbf{d} die mechanische Verschiebung (Auslenkung eines Teilchens) und t die Zeit. Die Eigenschaften des Ausbreitungsmediums werden durch die Dichte ρ sowie die Lamé-Konstanten Λ und G beschrieben, siehe auch Gleichung (3.18) und Gleichung (3.19). Gleichung (3.56) ist im Allgemeinen nur numerisch lösbar, beispielsweise mithilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) [LSW09].

Analytische Lösungen sind nur für spezielle Geometrien möglich und müssen somit an den konkreten Fall angepasst werden. Letztlich wird dabei meist eine zeitharmonische und ortsabhängige Funktion der Form

$$d(x, t) = d_{\text{ample}} e^{-j(\omega t - kx)} \quad (3.57)$$

angesetzt, hier der Übersichtlichkeit halber für den eindimensionalen Fall mit Ortskoordinate x dargestellt. Darin wird die zeitliche Abhängigkeit durch die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und die örtliche Abhängigkeit durch die Kreiswellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ beschrieben³, wobei λ die Wellenlänge bezeichnet. [Ach73]

In unendlich ausgedehnten, homogenen Festkörpern sind allgemein Longitudinalwellen und Transversalwellen ausbreitungsfähig. Erstere weisen eine Teilchenbewegung in Ausbreitungsrichtung der Welle auf, zweitere eine Teilchenbewegung orthogonal dazu. Diese beiden Grundwellenarten können direkt aus der Wellengleichung abgeleitet werden. [LSW09]

3.3.2 Geführte Wellen

Reale Ausbreitungsmedien sind räumlich begrenzt, weisen also Grenzschichten zu anderen Medien auf, mit denen die Wellen interagieren. Sind die betrachteten räumlichen Abmessungen groß gegenüber der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (3.58)$$

mit Schallgeschwindigkeit c und Frequenz f , kann die Schallausbreitung durch einfache Phänomene wie Reflexion, Brechung usw. analog zur Strahlenoptik hinreichend gut beschrieben werden. Werden hingegen Geometrien in der Größenordnung der Wellenlänge oder entsprechende Umgebungen der Grenzschichten betrachtet, ist eine Beeinflussung der Wellenausbreitungsrichtung und der Schwingungsform zu beobachten – es treten *gefährte*

³Die gewöhnliche Wellenzahl, also $\frac{k}{2\pi}$, wird in dieser Arbeit nicht verwendet, da das dafür gängige Symbol ν bereits für die Poisson-Zahl verwendet wird.

3 Akustische Wellen in Festkörpern

Wellen auf. Dient ein Medium der gerichteten Ausbreitung (geförderte) Wellen, wird es als *Wellenleiter* bezeichnet. [Aul90b]

Abhängig von der Geometrie und den Materialeigenschaften auf beiden Seiten der Grenzschicht ergibt sich eine Reihe möglicher Wellenarten, die als Überlagerung der beiden Grundwellenarten aufgefasst werden können. Ein Beispiel stellen Rayleigh-Wellen dar, die sich mit elliptischer Teilchenauslenkung (d. h. longitudinalen und transversalen Anteilen) entlang einer Festkörperoberfläche ausbreiten. Sie wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts mathematisch beschrieben. [Ach73; Ray85].

Für alle Wellenarten muss die akustische Feldverteilung im Medium gewisse Randbedingungen bezüglich der Geometrie und der Materialeigenschaften erfüllen, damit eine Welle ausbreitungsfähig ist. Feldverteilungen bzw. Schwingungsformen, die dies tun, werden als *Moden* bezeichnet. Die akustische Anregung bestimmt, welche der (theoretisch unendlich vielen) ausbreitungsfähigen Moden sich tatsächlich ausbreiten und zur gesamten Welle überlagern. [Aul90b]

3.3.3 Dispersion

Als *Dispersion* wird die Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit akustischer oder auch elektromagnetischer Wellen von einer anderen Größe, meist der Frequenz, bezeichnet. Sie ist selbst abhängig von der jeweiligen Geometrie und den mechanischen Materialeigenschaften des Wellenleiters. Die Analyse der Dispersionseigenschaften lässt also Rückschlüsse auf das Ausbreitungsmedium zu.

Dispersionsmechanismen

Es existieren drei unterschiedliche physikalische Effekte, die als Dispersion bezeichnet werden. Sie können unabhängig voneinander auftreten und sich überlagern:

Im Allgemeinen unterscheidet sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Schwingungsmoden, d. h. sie ändert sich abhängig davon, welche Mode angeregt wird und die akustische Energie transportiert. Dieser Effekt wird als *Modendispersion* bezeichnet. [Aul90b]

Darüber hinaus beschreibt die *Wellenleiterdispersion* die Frequenzabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit infolge der geometrischen Eigenschaften des Wellenleiters. Sie tritt zusätzlich zur Modendispersion auf, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Regel bereits für einzelne Moden frequenzabhängig ist. Eine Ausnahme bildet beispielsweise die horizontal

polarisierte Schermodus (SH0-Modus) in einschichtigen Plattenwellenleitern, die dispersionsfrei ist. [Ach73; Aul90b]

Der dritte Dispersionsmechanismus ist die *Materialdispersion*, die eine Frequenzabhängigkeit der charakteristischen Kenngrößen des Materials beschreibt, beispielsweise der Longitudinalwellengeschwindigkeit. Sie tritt auf, wenn das Material kein elastisches Verhalten im Sinne von Gleichung (3.5) aufweist, beispielsweise aufgrund von Absorption [OJM81; WHM00; Rau12]. Zu beachten ist, dass Materialdispersion unabhängig von der Geometrie und somit auch unter Freiraumbedingungen auftritt.

Charakteristische Größen

Die dispersiven Eigenschaften eines Mediums werden mathematisch durch den Zusammenhang zwischen (Kreis-)Wellenzahl und (Kreis-)Frequenz, die Dispersionsrelation, beschrieben [Aul90b]:

$$\omega_i = f(k_i) \quad (3.59)$$

Sie kann für jede Mode angegeben werden, wobei der Index i im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfällt. Häufig wird auch die Umkehrung der Dispersionsrelation betrachtet, also die Funktion $k(\omega)$.

Alternativ werden die Phasengeschwindigkeit

$$c_p(\omega) = \frac{\omega}{k} \quad (3.60)$$

und (falls keine Materialdispersion vorliegt) die Gruppengeschwindigkeit

$$c_g(\omega) = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (3.61)$$

definiert, die eine anschauliche Interpretation der Dispersion erlauben: c_p entspricht der Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Punktes gleicher Phase, während die c_g die Ausbreitung eines Wellenpakets (d. h. der Hüllkurve) beschreibt. Im dispersionsfreien Fall ist Gleichung (3.59) ein linearer Zusammenhang mit Proportionalitätsfaktor gemäß Gleichung (3.60):

$$\omega = c_p k \quad (3.62)$$

Aus Gleichung (3.61) folgt dann, dass $c_p = c_g \neq f(\omega)$. Für dispersionsbehaftete Moden gilt hingegen $c_p > c_g$. [Ach73; Aul90a; Aul90b]

Im *Dispersionsdiagramm* werden die genannten Größen in Abhängig-

3 Akustische Wellen in Festkörpern

keit von der (Kreis-)Frequenz grafisch dargestellt. Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch den Zusammenhang $k(f) = k(\frac{\omega}{2\pi})$ für Lamb-Wellen in einem Plattenwellenleiter. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit alle Dispersionsdiagramme in der Form $k(f)$ statt $k(\omega)$ dargestellt werden, um eine einfache physikalische Interpretation der Frequenzachse zu ermöglichen.

3.3.4 Lamb-Wellen im Plattenwellenleiter

Das im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellte Messverfahren dient zur Charakterisierung plattenförmiger Probekörper. Eine Plattengeometrie in diesem Sinne ist ein Quader, bei dem die Dicke bzw. Höhe h klein gegenüber der Länge l und Breite b ist. Für die mathematische Modellierung wird typischerweise eine geometrische Begrenzung nur in Dickenrichtung angesetzt, d. h. die übrigen Raumrichtungen werden implizit als unendlich ausgedehnt angenommen. Für typische Verhältnisse $10 < \frac{l}{h} < 100$ ist dies bereits eine sehr gute Näherung.

Im Plattenwellenleiter sind *Lamb-Wellen* ausbreitungsfähig, die sich aus longitudinalen und vertikal polarisierten, d. h. orthogonal zur Plattenebene („out of plane“) orientierten Transversal-Komponenten zusammensetzen. In der horizontalen Transversal-Richtung („in plane“) entfallen aufgrund der Annahme unendlicher Ausdehnung die mechanischen Dehnungen, was als *ebener Dehnungszustand* (engl. *plane strain*) bezeichnet wird. Entsprechend der Teilchenauslenkung können die einzelnen Schwingungsmoden von Lamb-Wellen in symmetrische und asymmetrische Moden unterteilt werden. Abbildung 3.3 zeigt schematisch die mechanischen Verschiebungen der symmetrischen und asymmetrischen Mode nullter Ordnung (S0- bzw. A0-Mode).

Lamb-Wellen werden mathematisch durch die Rayleigh-Lamb-Frequenz-

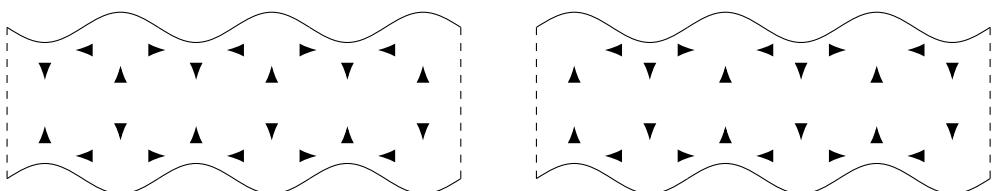


Abbildung 3.3: Mechanische Verschiebungen für die S0- (links) und A0-Mode (rechts) Mode im Querschnitt eines Plattenwellenleiters

3.3 Schallausbreitung im Wellenleiter

gleichung

$$\frac{\tan k_T \frac{h}{2}}{\tan k_L \frac{h}{2}} = - \left(\frac{4k^2 k_L k_T}{(k_T^2 - k^2)^2} \right)^{\pm 1} \quad (3.63)$$

mit den Abkürzungen (Wellenzahlen der longitudinalen bzw. transversalen Schwingungskomponenten)

$$k_L^2 = \frac{\omega^2}{c_L^2} - k^2 \quad (3.64)$$

$$k_T^2 = \frac{\omega^2}{c_T^2} - k^2 \quad (3.65)$$

beschrieben. Diese liefert für eine vorgegebene Kreisfrequenz ω die Wellenzahlen der ausbreitungsfähigen Moden, wobei die Lösungen für den Exponenten $+1$ mit den symmetrischen und für -1 mit den asymmetrischen Moden korrespondieren. Gleichung (3.63) ist nur numerisch lösbar. [Lam17; Ach73; Aul90b]

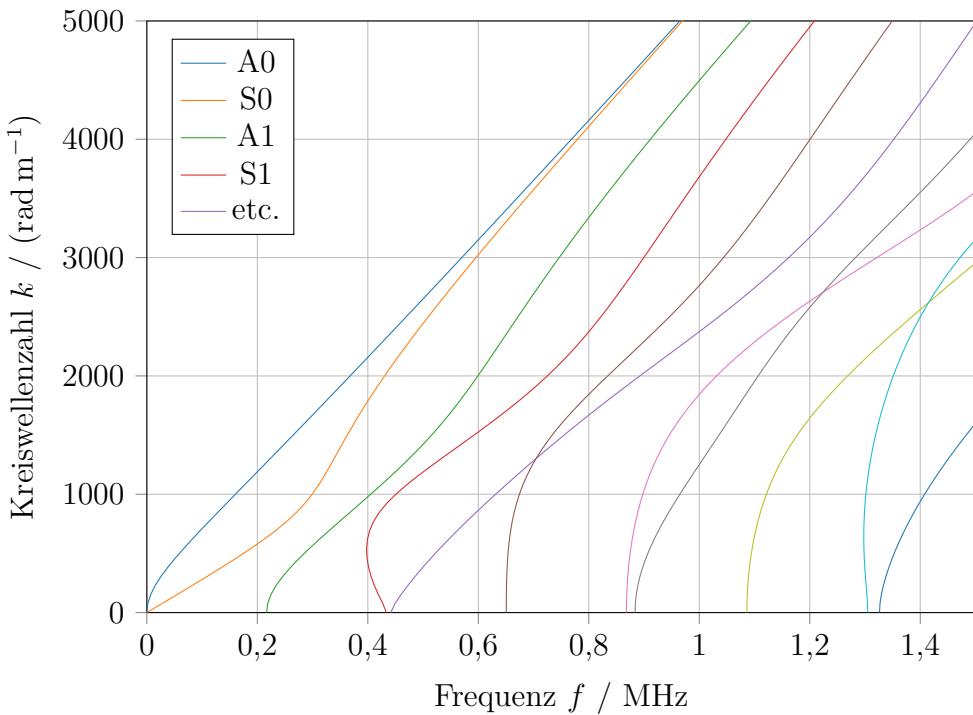


Abbildung 3.4: Exemplarisches Dispersionsdiagramm für Lamb-Wellen in Polypropylen, Plattendicke $d = 3$ mm

3 Akustische Wellen in Festkörpern

In Abbildung 3.4 ist exemplarisch das Dispersionsdiagramm in $k(f)$ -Form für eine Polypropylen-Platte mit 3 mm Dicke dargestellt. Der Abbildung liegt ein isotropes, linear elastisches Materialmodell mit den Parametern $c_L = 2650 \text{ m s}^{-1}$, $c_T = 1300 \text{ m s}^{-1}$ und $\rho = 913 \text{ kg m}^{-3}$ zugrunde [Bai11].

Ergänzend ist zu erwähnen, dass in Plattenstrukturen neben Lamb-Wellen auch andere Wellenarten ausbreitungsfähig sind. Häufig werden beispielsweise die horizontal polarisierten Scherwellen (engl. *shear horizontal waves*, kurz SH-Wellen) betrachtet, bei denen die Teilchenauslenkung innerhalb der Plattenebene, aber orthogonal zur Ausbreitungsrichtung erfolgt [Ach73; Aul90b]. Diese können mit dem für diese Arbeit verwendeten Messsystem jedoch weder angeregt noch detektiert werden, siehe Abschnitt 5.1.1, und sollen daher nicht weiter betrachtet werden.

3.3.5 Wellen im hohlzylindrischen Wellenleiter

Grundlage für das zweite im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messverfahren ist die disulative Wellenausbreitung im hohlzylindrischen Wellenleiter. Dabei wird von einer Wellenausbreitung in axialer Richtung durch einen kreisrunden Hohlzylinder mit Länge l , Innenradius r_i und Außenradius r_a ausgegangen, sodass eine mathematische Beschreibung in Zylinderkoordinaten naheliegt. Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch das Dispersionsdiagramm eines hohlzylindrischen Wellenleiters mit $r_i = 3 \text{ mm}$ und $r_a = 9 \text{ mm}$ aus Polytetrafluorethylen (PTFE), unter Annahme eines isotropen, linear elastischen Materialmodells mit den Parametern $c_L = 1350 \text{ m s}^{-1}$, $c_T = 550 \text{ m s}^{-1}$ und $\rho = 2200 \text{ kg m}^{-3}$ [LP13].

In Analogie zur Rayleigh-Lamb-Frequenzgleichung kann auch für den hohlzylindrischen Wellenleiter eine Frequenzgleichung abgeleitet werden, die den Zusammenhang zwischen Kreiswellenzahl und Kreisfrequenz herstellt. Diese lässt sich kurz als

$$\det(\mathbf{D}(\omega, k)) = 0 \quad (3.66)$$

schreiben, wobei

$$\mathbf{D}(\omega, k) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_i|_{r=r_i} \\ \mathbf{D}_i|_{r=r_a} \end{pmatrix} \mathbf{a} = \mathbf{0} \quad (3.67)$$

mit

$$\mathbf{D}_i = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & D_{24} \end{pmatrix} \quad (3.68)$$

und dem Amplitudenvektor \mathbf{a} gilt. Wie die Rayleigh-Lamb-Frequenzglei-

3.3 Schallausbreitung im Wellenleiter

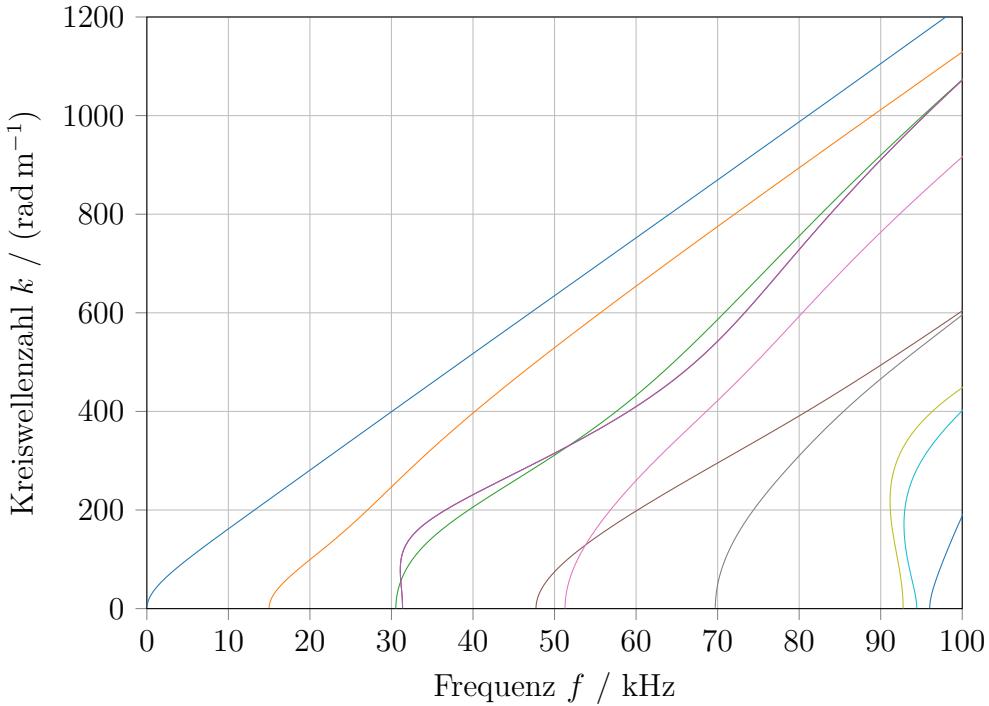


Abbildung 3.5: Exemplarisches Dispersionsdiagramm eines hohlzylindrischen Wellenleiter aus PTFE mit Innenradius $r_i = 3 \text{ mm}$ und Außenradius $r_a = 9 \text{ mm}$

chung kann Gleichung (3.66) nur numerisch gelöst werden. Die Koeffizienten D_{ij} lauten unter Vernachlässigung komplexwertiger Wellenzahlen⁴

$$D_{11} = 2k_L J_1(k_L r) - (k_T^2 - k^2) r J_0(k_L r) \quad (3.69)$$

$$D_{12} = 2k (k_T r J_0(k_T r) - J_1(k_T r)) \quad (3.70)$$

$$D_{13} = 2k_L Y_1(k_L r) - (k_T^2 - k^2) r Y_0(k_L r) \quad (3.71)$$

$$D_{14} = 2k (k_T r Y_0(k_T r) - Y_1(k_T r)) \quad (3.72)$$

⁴Rautenberg stellt in [Rau12] eine ausführliche Herleitung der Frequenzgleichung vor, auch unter Berücksichtigung komplexwertiger Wellenzahlen k . Die Folge sind zusätzliche Fallunterscheidungen mit teilweiser Verwendung modifizierter Besselfunktionen.

3 Akustische Wellen in Festkörpern

$$D_{21} = -2kk_L J_1(k_L r) \quad (3.73)$$

$$D_{22} = (k^2 - k_T^2) J_1(k_T r) \quad (3.74)$$

$$D_{23} = -2kk_L Y_1(k_L r) \quad (3.75)$$

$$D_{24} = (k^2 - k_T^2) Y_1(k_T r), \quad (3.76)$$

wobei Gleichung (3.64) und Gleichung (3.65) gelten und J_i bzw. Y_i die Besselfunktionen erster bzw. zweiter Art darstellen. [Gra91; LP13; Rau12]

4 Akustische Charakterisierung mechanischer Materialeigenschaften

4.1 Materialcharakterisierung und Materialprüfung

Als *Materialcharakterisierung* (engl. *materials characterisation*) wird im Folgenden die messtechnische Bestimmung konkreter Materialkenngrößen bezeichnet. Ziel ist es, die Parameter eines gewählten oder vorgegebenen Materialmodells experimentell zu identifizieren und so eine mathematisch vollständige modellbasierte Beschreibung des Materialverhaltens¹ zu erhalten. Im Gegensatz dazu ist das Ziel der *Materialprüfung* (auch Werkstoffprüfung), die Erfüllung gewisser Kriterien zu überprüfen, beispielsweise die Einhaltung von Grenzwerten bei der mechanischen Zugfestigkeit oder der elektrischen Leitfähigkeit. Bei der *zerstörungsfreien* Werkstoffprüfung (ZfP, engl. *non-destructive testing, NDT* oder *non-destructive evaluation, NDE*) werden typischerweise lokal begrenzte Defekte (Risse, Brüche) oder Materialinhomogenitäten (Fremdeinschlüsse, Luftblasen) detektiert und hinsichtlich ihrer Größe, Orientierung im Bauteil usw. charakterisiert. Das Ergebnis der Materialprüfung ist somit meist die Grundlage für eine qualitative Bewertung des Bauteilzustandes, während die Materialcharakterisierung ein mathematisches Modell zur quantitativen Beschreibung des Materialverhaltens liefert. Es sei angemerkt, dass diese Begrifflichkeiten nicht genormt sind und daher in der Literatur teilweise anders verwendet werden.

Im Folgenden werden die Grundprinzipien der akustischen Materialcha-

¹Typischerweise werden die unterschiedlichen physikalischen Aspekte des Materialverhaltens getrennt betrachtet, z. B. mechanische, (di)elektrische oder optische Eigenschaften. Eine gemeinsame Betrachtung erfolgt, wenn diese stark verkoppelt sind, beispielsweise bei piezoelektrischen Materialien (Kopplung von mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften).

rakterisierung mittels Ultraschall vorgestellt. Trotz der Parallelen in den jeweiligen Messverfahren wird die akustische ZfP hier nicht weiter betrachtet. Für die klassischen, mechanischen Messverfahren sei auf Abschnitt 3.1.4 und Abschnitt 3.2.4 verwiesen.

4.2 Inverses Messverfahren

Eine Gemeinsamkeit nahezu aller Messverfahren zur (zerstörungsfreien) Materialcharakterisierung ist ihre Stellung als *inverses Problem*. Diese Verfahren bestehen aus vielen Einzelschritten, darunter die messtechnische Bestimmung meist mehrerer verschiedener physikalischer Größen. Sie werden insgesamt als *inverse Messverfahren* bezeichnet.

4.2.1 Inverses Problem

Mathematische Modelle physikalischer Zusammenhänge können als Abbildung Ξ gemäß

$$\psi = \Xi(\theta) \quad (4.1)$$

aufgefasst werden. Allgemein werden θ und ψ als Ursache und Wirkung eines physikalischen Vorgangs interpretiert, sodass der Abbildung eine anschauliche Richtung zugeordnet werden kann. Gleichung (4.1) wird daher als *direktes Problem* und Ξ als *Vorwärtsmodell* bezeichnet. [Rie03]

Im Kontext der Materialcharakterisierung repräsentieren die Modellparameter θ die Materialeigenschaften (entsprechend der Formulierung des Materialmodells), während ψ die messbaren Ausgangssignale darstellt².

Bei der Materialcharakterisierung ist θ jedoch die *gesuchte* Größe, die aus ψ berechnet werden muss. Es handelt sich daher um ein *inverses Problem* gemäß

$$\theta = \Xi^{-1}(\psi), \quad (4.2)$$

bei dem das Vorwärtsmodell in umgekehrter Richtung ausgewertet werden müsste. In manchen Fällen kann jedoch kein geschlossener Ausdruck für Ξ^{-1} bestimmt werden, beispielsweise wenn Ξ unter Verwendung numerischer Löser wie der Finite-Elemente-Methode (FEM) ausgewertet wird. Da dies für alle im Folgenden betrachteten Vorwärtsmodelle zutrifft, wird nur dieser Fall weiter betrachtet. [Kab12; Rie03]

²Die zuvor genannten Begriffe „Ursache“ und „Wirkung“ suggerieren eine Betrachtung im Sinne des Übertragungsverhaltens eines Systems und treffen daher hier nicht zu. Sie werden lediglich zur Veranschaulichung aus der Literatur übernommen. [Rie03]

4.2.2 Lösungsansatz mittels Optimierungsalgorithmen

Für die Lösung des inversen Problems stehen die aus dem realen Experiment gewonnenen Messdaten ψ_{mes} zur Verfügung, denen die unzugänglichen Eingangsgrößen θ zugrunde liegen. Des Weiteren liefert das Vorwärtsmodell simulierte Ausgangsgrößen $\psi_{\text{sim}}(\hat{\theta})$ für einen angenommenen Modellparametersatz $\hat{\theta}$.

Der Lösungsansatz besteht nun darin, $\hat{\theta}$ so zu variieren, dass eine maximale Übereinstimmung zwischen den realen und simulierten Ausgangsgrößen erzielt wird. Unter der Voraussetzung, dass das Vorwärtsmodell den realen Vorgang hinreichend genau beschreibt, ist der resultierende Modellparametersatz dann der beste Schätzwert für die realen Eingangsgrößen.

Für die Umsetzung wird eine *Kostenfunktion* ξ definiert, die die Abweichung der simulierten von den gemessenen Ausgangsgrößen bestimmt und indirekt (über ψ_{sim}) von $\hat{\theta}$ abhängt. Sie kann beispielsweise über die 2-Norm definiert werden:

$$\xi(\psi_{\text{mes}}, \psi_{\text{sim}}(\hat{\theta})) = \|\psi_{\text{mes}} - \psi_{\text{sim}}(\hat{\theta})\|_2 = f(\hat{\theta}) \quad (4.3)$$

Diese Kostenfunktion wird durch einen Optimierungsalgorithmus minimiert und liefert mit

$$\hat{\theta}_{\text{opt}} = \arg \min_{\hat{\theta}} \xi(\psi_{\text{mes}}, \psi_{\text{sim}}(\hat{\theta})) \quad (4.4)$$

den besten Schätzwert für θ und damit das Ergebnis der Modellparameteridentifikation.

Die Herausforderung bei diesem Verfahren besteht darin, dass inverse Probleme zumeist mathematisch schlecht gestellt sind, d. h. ihre Lösung ist nicht eindeutig oder hängt nicht stetig von den Eingangsgrößen ab [Had02; Kab12]. Zur Stabilisierung schlecht gestellter Probleme sind in der Mathematik verschiedene Methoden der *Regularisierung* bekannt. Diese sind jedoch größtenteils nur für *lineare* inverse Probleme anwendbar, d. h. wenn Gleichung (4.1) als

$$\psi = \mathbf{A}_{\text{dir}} \theta \quad (4.5)$$

geschrieben werden kann. Dies ist für die im Folgenden betrachteten Vorwärtsmodelle jedoch nicht der Fall, sodass in der Regel eine Anpassung des Optimierungsprozesses auf Basis von anwendungsspezifischem a-priori-Wissen erfolgt. Beispielsweise können physikalisch unplausible Lösungen durch Strafterme in der Kostenfunktion oder durch die Definition geeigneter Schranken (*bounds*) ausgeschlossen werden, sofern der Optimierungsalgorithmus diese unterstützt. [Rie03]

4.2.3 Startwertschätzung

Der Optimierungsalgorithmus liefert mit jeder Iteration i auf Basis des aktuellen Wertes der Kostenfunktionen einen neuen Modellparametersatz $\hat{\theta}^{(i)}$ als mögliche Lösung des inversen Problems. Zu Beginn der Optimierung existiert jedoch kein Wert für die Kostenfunktion, sodass der initiale Modellparametersatz $\hat{\theta}^{(0)}$ auf andere Weise bestimmt werden muss. Der Algorithmus für diese *Startwertschätzung* ist stark anwendungsspezifisch und muss an die Konditionierung des inversen Problems (z. B. Anzahl der Modellparameter) angepasst werden.

Der Einfluss der Startwerte auf die Optimierungsergebnisse hängt stark von den Eigenschaften der Kostenfunktion in der Umgebung des Minimums ab. Existieren beispielsweise infolge der Schlechtgestelltheit inverser Probleme viele lokale Nebenminima, kann der Optimierungsalgorithmus in ein solches abgelenkt werden, sodass das globale Minimum nie erreicht wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür sinkt jedoch, je näher die gewählten Startwerte am Optimum liegen. Gleichzeitig sinkt damit auch die Rechenzeit, da das Optimum mit weniger Iterationen erreicht werden kann. Eine geeignete Konfiguration des Optimierungsalgorithmus hinsichtlich Schrittweiten, Abbruchkriterien usw. sei hier vorausgesetzt. [Rie03; BCW17b]

4.2.4 Vollständiges inverses Messverfahren

Werden die zuvor beschriebenen Schritte der Startwertschätzung und Optimierung mit der Durchführung von (Teil-)Messungen verknüpft, entsteht ein inverses Messverfahren. Zunächst muss die messtechnische Bestimmung der Rohdaten erfolgen, die zur Berechnung der gesuchten Modellgrößen $\hat{\theta}_{\text{opt}}$ herangezogen werden sollen. Diese unterscheiden sich in zielgrößenbezogene Messdaten α_Z , die einen Informationsgehalt bezüglich der gesuchten Größen aufweisen, und nicht zielgrößenbezogenen Messdaten α_N , die zusätzlich für die Auswertung des Vorwärtsmodells erforderlich sind. Letztere sind im Fall der Materialcharakterisierung beispielsweise die Probengeometrie, die für das Vorwärtsmodell benötigt wird, obwohl die gesuchten Materialparameter (unter den getroffenen Annahmen) davon unabhängig sind. Nicht zielgrößenbezogene Messdaten wurden in den obigen Ausführungen vernachlässigt, da sie bei der Parameteridentifikation konstant bleiben und daher auch als fester Bestandteil des Vorwärtsmodells interpretiert werden können.

Die zielgrößenbezogenen Rohdaten sind meist Zeitsignale oder ähnlich umfangreiche Daten, sodass zur weiteren Nutzung eine Datenvorverarbei-

4.2 Inverses Messverfahren

tung erforderlich ist. Dabei wird auf Basis von α_Z der Kenngrößenvektor ψ_{mes} bestimmt, der zur Auswertung der Kostenfunktion verwendet wird. Hier kann, abhängig von der Anwendung, eine Vielzahl von Methoden unterschiedlicher Komplexität eingesetzt werden, beispielsweise Mittelung, Rauschunterdrückung, Spektralanalyse oder Korrelationsanalyse.

Wenn die Startwerte $\hat{\theta}^{(0)}$ und die (vorverarbeiteten) Messdaten ψ_{mes} vorliegen, kann der Optimierungsprozess beginnen. Dabei wird in jedem Iterationsschritt i durch den Optimierungsalgorithmus ein Parametersatz $\hat{\theta}^{(i)}$ bestimmt, für den das Vorwärtsmodell ausgewertet und $\psi_{\text{sim}}^{(i)}$ berechnet wird. Die Kostenfunktion liefert dafür einen Wert

$$\xi_i = \xi(\psi_{\text{mes}}, \psi_{\text{sim}}^{(i)}) = \xi(\psi_{\text{mes}}, \psi_{\text{sim}}(\hat{\theta}^{(i)})), \quad (4.6)$$

der wiederum in der folgenden Iteration zur Bestimmung von $\hat{\theta}^{(i+1)}$ verwendet wird. Der Prozess endet, wenn gemäß Gleichung (4.4) das Minimum der Kostenfunktion erreicht ist.

Der Gesamtablauf des inversen Messverfahrens ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Mögliche Eingangsgrößen für den Startwertschätzer sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, da eine anwendungsspezifische Auswahl erfolgt.

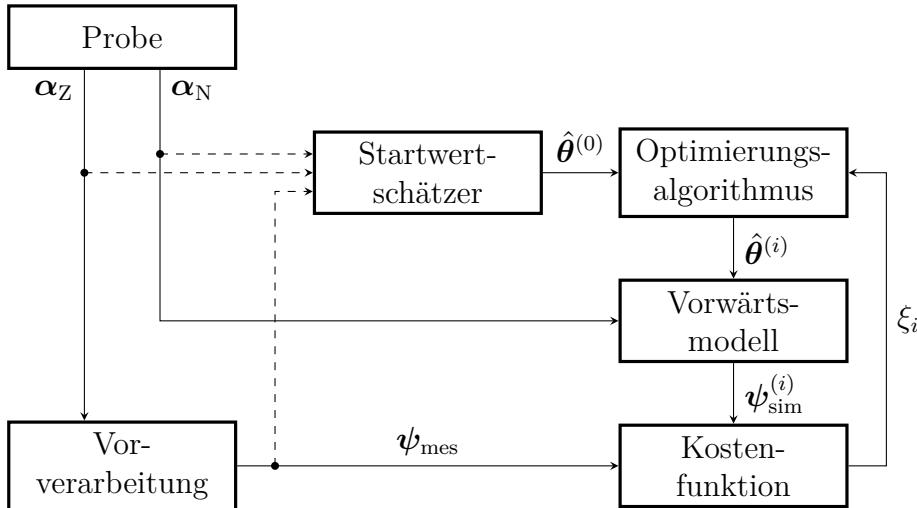


Abbildung 4.1: Komponenten und Ablauf eines inversen Messverfahrens

Zu erwähnen ist außerdem, dass die Robustheit des Verfahrens durch eine mehrschrittige Optimierungsstrategie erhöht werden kann. Dabei wird pro Schritt nur ein Teil der gesuchten Modellparameter optimiert, um eine

starke Verkopplung der Parameter oder große Sensitivitätsunterschiede zu kompensieren. Die Teilergebnisse bereits abgeschlossener Schritte können auch bei der Startwertschätzung für folgende Schritte mit einbezogen werden. [RL09; WBR15; Bau16; FH18]

4.3 Bekannte Verfahren zur akustischen Materialcharakterisierung

Es existiert eine Vielzahl von Verfahren zur akustischen Materialcharakterisierung, die jedoch auf relativ wenige Grundprinzipien zurückzuführen sind. Wie in Abschnitt 4.2 erwähnt, sind alle praktisch relevanten Verfahren den inversen Messverfahren zuzuordnen. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Art der Wellenausbreitung: Entweder werden ebene Wellen oder geführte Wellen verwendet. Weitere Merkmale sind die Art der Schallein- und -auskopplung sowie die verwendeten Materialmodelle und Optimierungsalgorithmen.

4.3.1 Verfahren mit ebenen Wellen

Die Immersionstechnik ist eine weit verbreitete Methode, bei der die meist plattenförmige Probe in einem Wasserbad versenkt wird. Ultraschallwellen werden über das Wasser eingekoppelt, wobei der Einfallsinkel durch eine Rotationseinrichtung variiert wird und die resultierenden Wellen untersucht werden. Das Verfahren kann als klassische Transmissionsmessung mit zwei Schallwandlern oder auch als Impuls-Echo-Messung mit nur einem Schallwandler (*back reflection technique*) realisiert werden. Zur Auswertung bestimmten Castaings et al. das winkelabhängige akustische Transmissionsspektrum der Probe [CHK00]. Als Vorwärtsmodell wird die Thomson-Haskell-Methode (auch Transfer-Matrix-Methode [Low95]) verwendet, die sowohl Anisotropie als auch komplexwertige Koeffizienten in der Steifigkeitsmatrix zulässt. So ist eine Charakterisierung der Absorptionseigenschaften möglich, auch wenn kein explizit viskoelastisches Materialmodell im Sinne von Abschnitt 3.2 angesetzt wird [CHK00]. Betrachtet wird auch der Einfluss der nicht-idealnen akustischen Kopplung zwischen Wasser und Probemedium, speziell im Impuls-Echo-Verfahren [GR14]. Andere Realisierungen der Immersionstechnik verwenden als Vorwärtsmodell die Christoffel-Gleichung, die reelwertige Steifigkeitskoeffizienten voraussetzt. Sie ermöglicht aber neben der Isotropie auch die Abbildung von Transversalisotropie [SBK05] und Orthotropie [VKB07b]. Das gleiche Prinzip wird

4.3 Bekannte Verfahren zur akustischen Materialcharakterisierung

in aktuellen Arbeiten zur präzisen Charakterisierung von Kompositmaterialien [CFF14] und auch zum Nachweis mechanischer Materialermüdung verwendet [CFF15]. Grundsätzlich problematisch ist die Immersionstechnik bei der Untersuchung hydrophiler Proben, beispielsweise Polyamid 6, da bereits eine kurzzeitige Wasseraufnahme zu einer signifikanten Änderung der mechanischen Materialeigenschaften führen kann.

Davon nicht betroffen ist die *point source / point receiver*-Methode (PS/PR), bei der ebene Wellen durch punktförmige Anregung mittels Laser und ebenfalls punktförmige Detektion betrachtet werden. Als Detektor kommt idealerweise ein Laser-Vibrometer zum Einsatz, es kann aber auch ein piezoelektrischer Kontakt-Schallwandler verwendet werden. Durch Verschiebung der Anregungsposition auf der Probenoberfläche werden unterschiedliche Propagationswege innerhalb der Probe erreicht, sodass auch anisotrope Materialien charakterisiert werden können. Da als Vorwärtsmodell wieder die Christoffel-Gleichung genutzt wird, kann jedoch keine Absorption berücksichtigt werden. [SK87; ES90]

Weitere Möglichkeiten zur Materialcharakterisierung mittels ebener Wellen bietet die Luftkopplung von Ultraschall. Trotz großer Verluste durch die Fehlanpassung der akustischen Impedanzen zwischen Luft und Probenmedium gibt es zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet, die ideal-elastische Eigenschaften anisotroper Materialien charakterisieren [HHS96] oder auch Absorptionseffekte über komplexwertige Steifigkeitskoeffizienten berücksichtigen [SLC96; CH00]. Nachteile dieser Methoden sind der hohe apparative Aufwand sowie die geringe Bandbreite, die für Luftschnittwandler charakteristisch ist. Außerdem ist die Betrachtung stark absorbierender Materialien durch die Verluste nochmals erschwert.

4.3.2 Verfahren mit geführten Wellen

Ansätze mittels geführter Wellen stellen ein anderes Messprinzip dar als die Verwendung ebener Wellen: Es wird die geometriebedingte Wellenleiterdispersion (siehe Abschnitt 3.3.2) und deren starke Abhängigkeit von den Materialeigenschaften ausgenutzt. Alle diese Ansätze basieren somit auf der messtechnischen Bestimmung dispersiver Eigenschaften, d. h. frequenzabhängiger Dispersionskurven der Phasengeschwindigkeiten (oder Wellenzahlen) einzelner Wellenleitermoden. Die apparative Umsetzung dieses Schrittes ist weitestgehend unabhängig von der Implementierung des anschließenden inversen Verfahrens, also z. B. der Wahl des Vorwärtsmodells oder des Optimierungsalgorithmus.

Ein erster Ansatz zur Materialcharakterisierung wird in [RRA87] be-

4 Akustische Charakterisierung mechanischer Materialeigenschaften

schrieben. Darin werden zwei Ultraschallwandler mit Vorlaufkeil (Winkelprüfkopf, engl. *angle beam transducer*) zur Anregung von Lamb-Wellen in FKV-Platten verwendet, wobei die Ausbreitungsrichtung durch unterschiedliche Positionen der Schallwandler variiert wird. Durch Bestimmung der richtungsabhängigen Phasengeschwindigkeit der S0-Mode aus der abstandsabhängigen Phasenverschiebung der Signale kann so ein anisotropes Material richtungsabhängig charakterisiert werden. Es wird jedoch kein vollständiges Materialmodell identifiziert. Einen ähnlichen Ansatz verwenden Sachse et al. und Rogers bei selektiver Anregung einzelner Lamb-Moden. Bei konstanter Frequenz wird der Abstand der Schallwandler variiert, bis Sende- und Empfangssignal in Phase sind, woraus die Phasengeschwindigkeit abgeleitet werden kann [SP78; Rog95]. Alternativ verwenden Sachse et al. einen Ansatz, bei dem die Phasengeschwindigkeit aus der Phase der Fourier-Transformierten des Empfangssignals bestimmt wird. Dieser Ansatz wird in [CH01] unter Verwendung von Luftschallwandlern wieder aufgegriffen und neben Lamb-Wellen auch auf horizontal polarisierte Scherwellen (SH-Wellen) angewendet.

Eine Reihe von Methoden basiert auf der äquidistanten räumlichen Abtastung der Probe, d. h. einer Variation des Abstandes zwischen dem Ort der Anregung und Detektion. Grundlage dafür ist die in [AC91] vorgestellte Verwendung der zweidimensionalen Fourier-Transformation, die eine Interpretation der Messdaten im Frequenz-Wellenzahl-Bereich ermöglicht. Dabei können alle im Experiment angeregten Moden gleichzeitig visualisiert und ausgewertet werden. Da dieser Ansatz auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt wird, wird für eine detaillierte Betrachtung auf Abschnitt 5.1 verwiesen. Alleyne et al. demonstrieren die Methode unter Verwendung von Winkelprüfköpfen an einer Stahlplatte, führen aber keine Modellidentifikation durch. Eine häufige Modifikation dieses Verfahrens stellt die Verwendung eines Lasers für die Anregung und eines interferometrischen Verfahrens (z. B. Laser-Doppler-Vibrometrie) für die Detektion dar [HJQ00; Sin15], wodurch die wenig reproduzierbare Neu-Ankopplung der Schallwandler für jede neue Position entfällt. Alternativ kann die Detektion auch mit einem Kontakt-Schallwandler erfolgen, um die Verwendung eines kostenintensiven Vibrometers zu vermeiden [HČ12; CMB16]. Der Schallwandler muss dann nur einmalig kontaktiert werden, da die räumliche Abtastung auf Seiten der Anregung erfolgen kann.

In [VKB07a] wird ein Messaufbau mit aufgeklebten PZT-Schallwandlern³,

³PZT: Blei-Zirkonat-Titanat; piezoelektrisches Material, das häufig für Ultraschallwandler verwendet wird.

4.3 Bekannte Verfahren zur akustischen Materialcharakterisierung

also festen Anregungs- und Detektionspunkten, vorgestellt. Durch Kombination eines einzelnen Schallwandlers zur Anregung und mehrerer kreisförmig darum angeordneter Detektoren werden die S0-Moden entlang unterschiedlicher Raumrichtungen betrachtet, um ein orthotropes Materialmodell zu identifizieren. Ebenfalls mit festen Positionen für Anregung und Detektion arbeiten Sale et al. bei der Identifikation isotroper, elastischer Modellparameter. Sie verwenden die Zeit-Frequenz-Analyse (hier: Gabor-Wavelet-Transformation) zur Bestimmung der Laufzeiten von A0- und S0-Mode und berechnen daraus die korrespondierende Gruppengeschwindigkeit [SRM11].

Einen gänzlich anderen Messaufbau verwenden Rautenberg und Bause in ihren Arbeiten zur Charakterisierung stark absorbierender Kunststoffe mit hohlzylindrischen Probekörpern. Sie nutzen eine klassische Transmissionsstrecke mit zwei Ultraschallwandlern an den Stirnflächen der Probe. Im inversen Verfahren werden isotrope und transversal isotrope Modelle für den elastischen Fall mit Rayleigh-Dämpfung [Rau12] respektive den viskoelastischen Fall unter Verwendung des fraktionalen Zener-Modells [Bau16] identifiziert. Letzteres wird im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichsverfahren herangezogen und in Abschnitt 5.2 ausführlicher vorgestellt.

Als Vorwärtsmodell kommt für alle vorgenannten Methoden die Lösung der Rayleigh-Lamb-Frequenzgleichung in Frage, die jedoch häufig nur zur Verifikation der Messergebnisse genutzt wird [Rog95; HJQ00]. Abweichend davon wird in [VKB07a] ein vollständiges inverses Messverfahren auf Basis einer sogar anisotropen Formulierung dieser Gleichung unter Verwendung genetischer Optimierungsalgorithmen realisiert. Stärker verbreitet ist hingegen die Nutzung numerischer Lösungsverfahren⁴ wie der Finite-Elemente-Methode (FEM) [AC91; HC12] oder Global-Matrix-Methode (GMM) [Kno64; Low95]. Diese ermöglichen eine einfache Betrachtung komplexerer Strukturen wie anisotroper oder mehrschichtiger Medien sowie nicht trivialer Geometrien [HC12]. Aufgrund der hohen Rechenzeit sind sie jedoch für inverse Messverfahren nur eingeschränkt geeignet, sodass vereinfachte Formulierungen wie die semi-analytische FEM (*SAFE*-Methode) [MVB08; SRM11] oder *scaled boundary*-FEM (*SBFEM*) [Gra14] stattdessen eingesetzt werden. Castaings und Hosten nutzen die schon in [CHK00] verwendete Thomson-Haskell-Methode auch für geführte Wellen, jedoch unter Vernachlässigung der Absorption und ausschließlich zur Verifikation [CH01].

⁴Gemeint sind Verfahren zur numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen im Gegensatz zur Lösung der Rayleigh-Lamb-Frequenzgleichung. Letztere erfolgt zwar ebenfalls numerisch durch Nullstellensuche, stellt aber ein anderes Verfahren dar, siehe Abschnitt 3.3.4.

5 Charakterisierung homogener Polymere

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und hauptsächlich genutzte Messverfahren nutzt Lamb-Wellen zur Charakterisierung der mechanischen Materialeigenschaften plattenförmiger Probekörper. Aufgrund der Schallanregung mittels Laser-Pulsen wird es im Folgenden als *Laserakustik-Verfahren* bezeichnet und in Abschnitt 5.1 vorgestellt. Zusätzlich kommt das von Bause entwickelte Verfahren zur Charakterisierung hohlzylindrischer Probekörper zum Einsatz, das im Folgenden als *Transmissionsverfahren* bezeichnet wird. Dieses wird zu Vergleichs- und Referenzzwecken verwendet und in Abschnitt 5.2 beschrieben, bleibt aber gegenüber [Bau16] weitgehend unverändert und ist somit nicht Gegenstand der wissenschaftlichen Betrachtungen. Beide Verfahren werden in einer experimentellen Untersuchungsreihe auf konditionierte Materialproben nach Abschnitt 5.3 angewendet, deren Ergebnisse in Abschnitt 5.4 vorgestellt werden.

Teile dieses Kapitels sind bereits erschienen in [WBR15; WHB16; WJC16; WJD18a; WJD18b; WHW19] sowie [BRF16; MHH16a; MHH16b; MHH16c; MHH16d; MHH16e; BCW17a; BCW17b; CJJ17; JCW17; JJC17].

5.1 Laserakustik-Verfahren

Das Laserakustik-Verfahren nutzt die Anregung von Ultraschall-Plattenwellen durch einen Laser sowie deren Detektion mit einem piezoelektrischen Ultraschallwandler unter Variation der betrachteten Propagationsstrecke durch das Medium. Dazu wird die Position der Laser-Anregung y_i mittels einer motorisierten Linearachse verschoben. Die resultierenden zeit- und ortsaufgelösten Messdaten werden in Anlehnung an [AC91] mit der zweidimensionalen Fourier-Transformation ausgewertet, um die dispersiven Eigenschaften des Mediums mathematisch zugänglich zu machen. Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Aufbau des realisierten Messsystems. Ein vergleichbarer Experimentalaufbau wurde beispielsweise schon in [SSS97] verwendet, allerdings für die Anregung von Oberflächenwellen zur Dünn-

5 Charakterisierung homogener Polymere

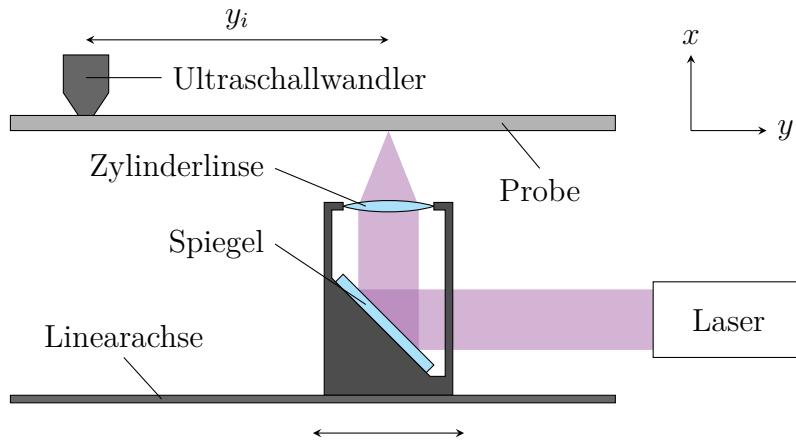


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Laserakustik-Messplatzes

schichtcharakterisierung.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Probe wird durch ein Simulationsmodell das Dispersionsdiagramm numerisch bestimmt. Die mit den mechanischen Eigenschaften korrespondierenden Parameter dieses Modells werden im inversen Verfahren angepasst, bis das simulierte Dispersionsdiagramm mit der gemessenen Dispersionsabbildung bestmöglich übereinstimmt. Abbildung 5.2 zeigt die Dispersionsabbildung einer Polyamid-6-Probe, überlagert mit dem simulierten Dispersionsdiagramm für die identifizierten Modellparameter (d. h. bei maximaler Übereinstimmung).

Das hier vorgestellte Verfahren greift das Konzept des Experimentalaufbaus aus [CMB16] auf, nutzt aber überarbeitete Schallwandler. Die Messdatenauswertung, d. h. der Prozess der Parameteridentifikation, wurde vollständig neu entwickelt und nutzt beispielsweise ein anderes Vorwärtsmodell, andere Signalverarbeitungsschritte sowie ein neues Optimierungsverfahren.

5.1.1 Experimentalaufbau

Ultraschall-Anregung

Für die Anregung der Lamb-Wellen kommt ein Puls-Laser (LTB MNL 103-PD^{HighPower}) zum Einsatz. Die Absorption des Strahlungspulses (Pulsenergie 225 μ J, Pulsdauer bzw. Halbwertsbreite $T_{\text{Puls}} = 3 \text{ ns}$) führt zu einer sowohl zeitlich als auch örtlich stark begrenzten Erwärmung des Materials, die eine näherungsweise sprungförmige mechanische Ausdehnung hervorruft.

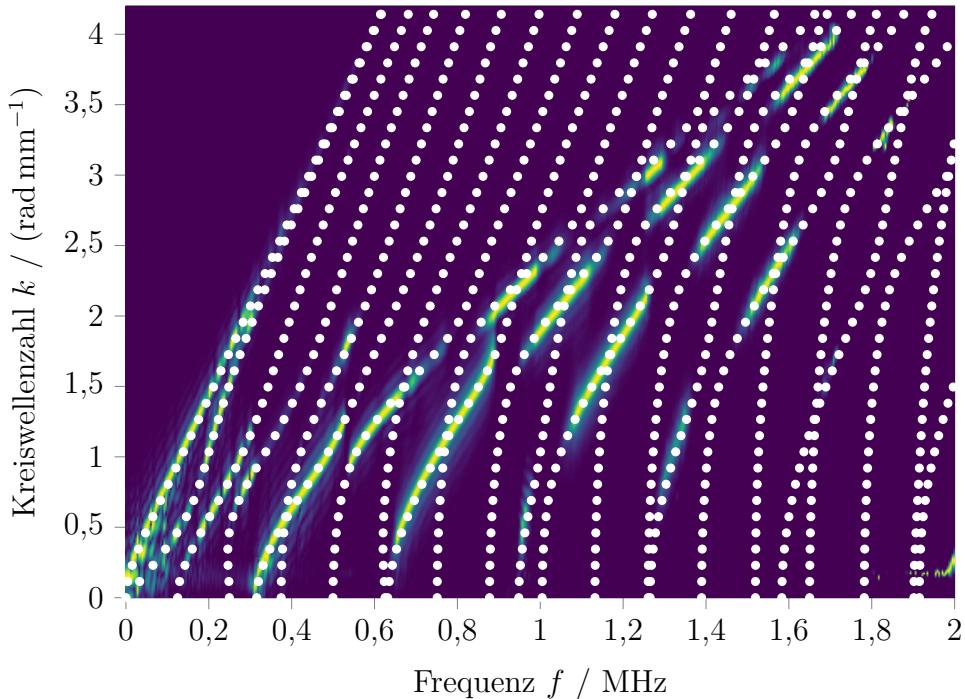


Abbildung 5.2: Im Laserakustik-Verfahren erfasste Dispersionsabbildung (farbig) mit überlagertem Dispersionsdiagramm aus dem Simulationsmodell (weiß)

Akustisch entspricht dies der breitbandigen Anregung von Schallwellen (photoakustischer Effekt [Bel80]).

Zur Vermeidung von Ablation, die bei punktförmiger Fokussierung auftritt und der Zerstörungsfreiheit des Verfahrens entgegenstehen würde, wird die Laserstrahlung mit einer Zylinderlinse linienförmig auf die Plattenoberfläche fokussiert. Über die Linienlänge von ca. 15 mm werden dadurch außerdem näherungsweise ebene Wellenfronten erzeugt, sodass die geometrische Verzerrung bei Verwendung eines linienförmigen Detektors, im Gegensatz zu zylindrischen Wellenfronten bei punktförmiger Anregung, vernachlässigt werden kann. Zu beachten ist, dass die Wellenlänge der Laserstrahlung mit 337,1 nm im ultravioletten Bereich liegt, für den gewöhnliche optische Komponenten aus Borosilikat-Kronglas nicht transparent sind. Es muss daher eine Quarzglas-Linse verwendet werden. Zusätzlich wird ein Oberflächenspiegel verwendet, um die Laserstrahlung auf die Probe zu lenken.

Durch Montage der optischen Komponenten (Spiegel und Linse) auf

5 Charakterisierung homogener Polymere

einer motorisierten Linearachse (Zaber Technologies T-LSM) kann der Abstand y_i zwischen dem Ort der Anregung und dem Ort der Detektion variiert werden, sodass für die Auswertung neben der Zeit- auch eine Ortsinformation zur Verfügung steht.

Ultraschall-Detektion

Die Detektion der Lamb-Wellen erfolgt mit einem speziell angefertigten, sehr breitbandigen Ultraschallwandler auf Basis einer piezoelektrischen Streifenkeramik, der mittels Koppelpaste akustisch kontaktiert wird. Prinzipbedingt können damit nur Wellen mit mechanischer Auslenkung orthogonal zur Plattenoberfläche detektiert werden, also beispielsweise keine SH-Wellen. Diese werden jedoch durch den Laser nicht angeregt¹ und müssen somit auch nicht detektiert werden. Die Eigenschaften des Schallwandlers werden in Abschnitt 5.1.2 detailliert betrachtet.

Das elektrische Empfangssignal wird über einen Ladungsverstärker² aufbereitet und mit einem USB-Oszilloskop³ aufgezeichnet. Zusätzlich müssen aufgrund der hohen Bandbreite des Schallwandlers Störeffekte im Hörschall-Bereich unterdrückt werden, die beispielsweise durch Trittschall oder Gerätelüfter entstehen. Dafür wird ein analoges Hochpassfilter mit einer Grenzfrequenz von 20 kHz verwendet.

Der im Oszilloskop zusätzlich enthaltene Signalgenerator wird für die Erzeugung eines Trigger-Signals verwendet, das dem Laser über den dafür vorgesehenen Eingang zugeführt wird. Als Trigger-Signal für die Datenaufnahme kann theoretisch der Start des Signalgenerators gewählt werden. Dieser Betriebsmodus weist jedoch eine relativ hohe zeitliche Unsicherheit (*trigger jitter*) auf, die beispielsweise in [Bau16] dokumentiert ist. Es wird daher das Generatorsignal auch auf den zweiten Oszilloskopkanal geschaltet, um den präziseren Kanal-Trigger nutzen zu können. Da eine hochpräzise Absolut-Laufzeitmessung hier jedoch nicht erforderlich ist, wird auf die Sub-Sample-Kompensation aus [Bau16] verzichtet.

¹Zur Anregung (und auch Detektion) von SH-Wellen werden typischerweise elektromagnetische Schallwandler (engl. *electromagnetic acoustic transducer*, EMAT) [VT79] oder piezoelektrische Interdigital-Schallwandler (engl. *inter-digital transducer*, IDT) [HWB99] verwendet. Letztere sind auch für nichtmetallische Probekörper geeignet.

²FEMTO HQA-15M-10T

³Tiepie Handyscope HS5

Messplatzautomatisierung

Alle aktiven Komponenten des Messsystems, d. h. Laser, Linearachse und USB-Oszilloskop, können von einem PC mit speziell entwickelten Software-Paketen gesteuert werden, die in Abschnitt B.2.1 vorgestellt werden. In Abbildung 5.3 ist der Signalfluss zwischen diesen Komponenten als Blockschaltbild dargestellt. Der Messvorgang ist vollständig automatisiert, sodass nach dem Einsetzen der Probe in das Messsystem und der Angabe weniger Parameter durch den Anwender ein konsistenter und reproduzierbarer Ablauf sichergestellt ist. Abbildung B.1 stellt diesen Prozess als Ablaufdiagramm dar.

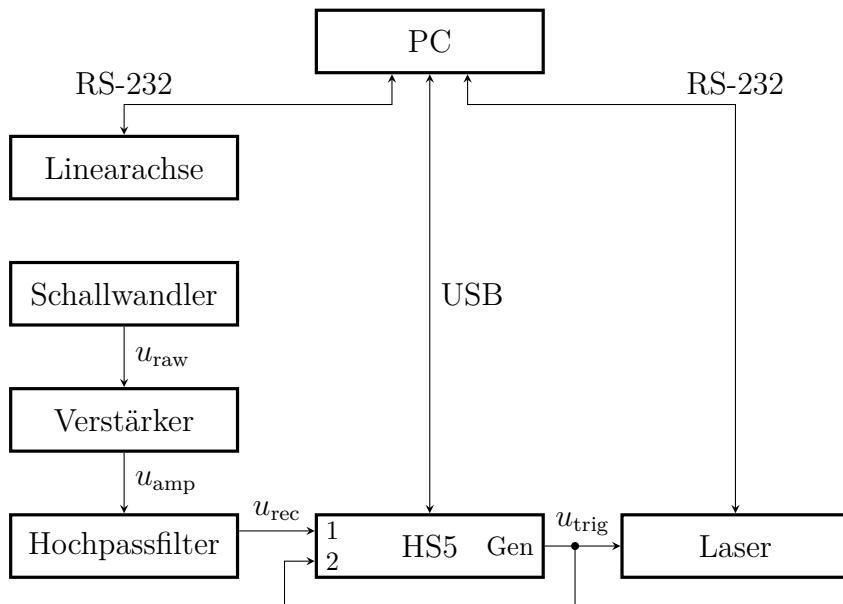


Abbildung 5.3: Blockschaltbild des Laserakustik-Messplatzes

Die anzugebenden Parameter sind die gewünschten Anregepositionen y_i , die Anzahl der Mittelungen bzw. Laser-Pulse N_{avg} , die Pulsfrequenz des Lasers sowie die Eingangsempfindlichkeit des Oszilloskop-Kanals. Über den Abstand und Endwert der Liste von Anregepositionen werden die Auflösung und der Wertebereich der Dispersionsabbildung in Wellenzahl-Richtung eingestellt, siehe Gleichung (5.20). Die Mittelungen dienen der Rauschreduktion und ihre Anzahl muss als Kompromiss zwischen einem hohen Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR) und einer praktikablen Gesamt-Messzeit gewählt werden. Analog ist die Pulsfrequenz so zu wählen, dass bei jedem Puls die mit dem vorigen Puls angeregten Wellen

5 Charakterisierung homogener Polymere

bereits abgeklungen sind. Im Vergleich mit metallischen Probematerialien ist somit für die stärker absorbierenden Polymere eine höhere Anzahl Mitteilungen, eine höhere Pulsfrequenz und eine höhere Eingangsempfindlichkeit zu wählen.

Zur einheitlich strukturierten Speicherung der Messdaten wird das für den Laserakustik-Messplatz entwickelte, aber allgemein einsetzbare Python-Paket `dsch` („data schema consistency helper“) verwendet, siehe Abschnitt B.1. Neben den eigentlichen Messdaten (gemessene Empfangssignale) werden auch Zusatzinformationen zur Messung gespeichert, beispielsweise der Name des Experimentators und ein eindeutiger Identifikationscode (ID) der Probe. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Messdaten auch bei umfangreichen Untersuchungen mit vielen Proben dauerhaft nutzbar und nachvollziehbar bleiben.

5.1.2 Empfangs-Schallwandler

Der zur Detektion der Lamb-Wellen verwendete Ultraschallwandler wurde spezifisch für den Laserakustik-Messplatz entworfen und stellt eine Weiterführung der Arbeiten von Claes et al. dar [CMB16]. In Abbildung 5.4 ist der Aufbau des Schallwandlers im Querschnitt (d. h. orthogonal zu den detektierten Wellenfronten) schematisch dargestellt.

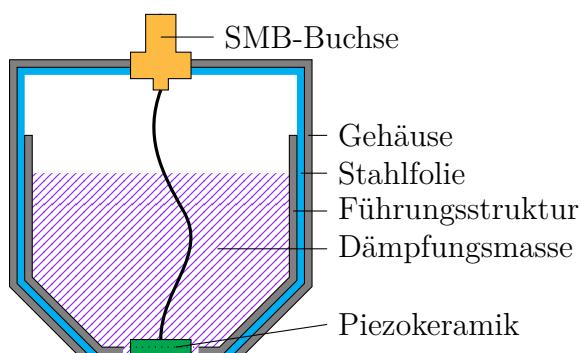


Abbildung 5.4: Querschnitt des Empfangs-Schallwandlers für den Laserakustik-Messplatz

Aktives Element des Schallwandlers ist eine streifenförmige Piezokeramik (PI Ceramics PIC 255) mit der Geometrie ($L \times B \times H$) $12\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$. Diese wird von einer Edelstahlfolie mechanisch gehalten und geschützt. Außerdem wird durch Zugabe von Silberpartikeln bei der Klebung die (ansonsten unzugängliche, da der Probe zugewandte) Elektrode elek-

5.1 Laserakustik-Verfahren

trisch kontaktiert. Die obere Elektrode wird direkt mittels Kupferlackdraht kontaktiert.

Das Schallwandlergehäuse wird additiv im Laser-Sinter-Verfahren (SLS, *selective laser sintering*) oder Filamentdruck (*fused deposition modeling*) gefertigt und liefert nicht nur eine stabile und reproduzierbare äußere Form, sondern enthält zusätzlich mechanische Führungsstrukturen für die Edelstahlfolie. So wird sichergestellt, dass die Folie bei allen Exemplaren definiert eingesetzt werden kann und über den unteren Gehäuserand hinausragt, sodass dieser bei der akustischen Kontaktierung der Probe nicht aufliegt. Eine Öffnung an der Oberseite ermöglicht das Einsetzen einer SMB-Buchse zum Anschluss einer Koaxialleitung.

Die Piezokeramik wird außerdem rückseitig mit einer Dämpfungsmasse aus Polyurethan (PUR) und Wolframschmelzcarbid (WSC) vergossen, um eine hohe akustische Impedanz (ca. 7,5 MRayl), d. h. gute Impedanzanpassung, bei gleichzeitig hoher akustischer Absorption zu erzielen [BRH13]. Überlagerungen durch reflektierte Wellenanteile werden so vermieden. Gleichzeitig entspricht dies einer Dämpfung der Eigenschwingungen der Piezokeramik, sodass diese nicht resonant angeregt werden kann. Da die Resonanzfrequenzen (und relevante Harmonische) der Längen- und Breitenschwingung in der Größenordnung von 0,1 MHz bis 2 MHz liegen, würde anderenfalls das zu messende Signal stark verfälscht werden.

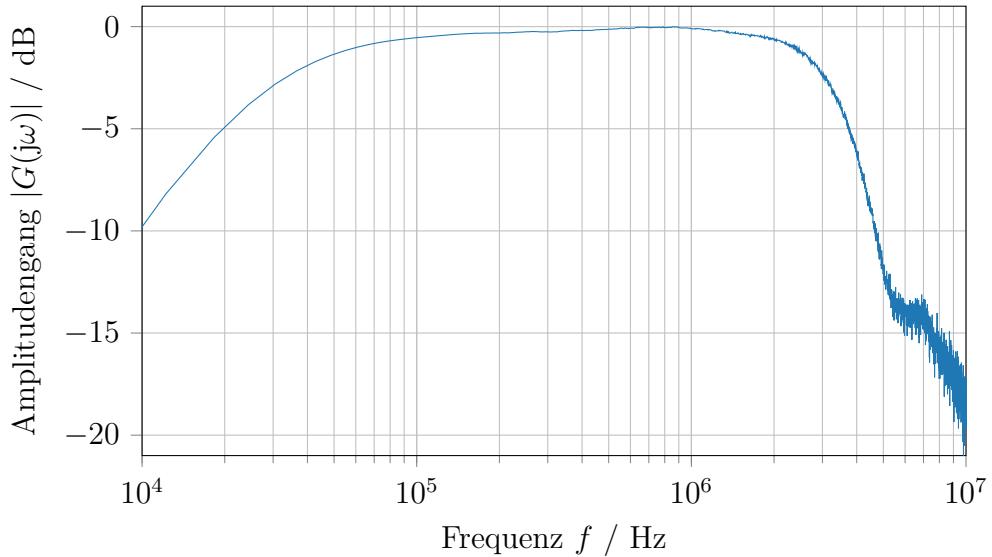


Abbildung 5.5: Amplitudengang des Schallwandler-Exemplars „W16“

5 Charakterisierung homogener Polymere

Die auf diese Weise realisierten Schallwandler weisen hohe Bandbreiten bei nahezu konstantem Amplitudengang im relevanten Frequenzbereich (ca. $50 \text{ kHz} \leq f \leq 2 \text{ MHz}$) auf und sind somit für die Detektion breitbandiger Ultraschallsignale bestens geeignet. In Abbildung 5.5 ist der Amplitudengang für das Schallwandler-Exemplar „W16“ dargestellt, das auch für die im weiteren Verlauf beschriebenen Messungen verwendet wurde.

5.1.3 Vorwärtsmodell

Das verwendete Vorwärtsmodell basiert auf der semianalytischen Finite-Elemente-Methode (SAFE-Methode), bei der die räumliche Diskretisierung der FEM für einzelne Raumrichtungen durch analytische Ansätze ersetzt wird [HSR03; BML06]. SAFE-Modelle können daher im Allgemeinen schneller ausgewertet werden als herkömmliche (vollständig diskretisierte) FEM-Modelle, bleiben aber im Gegensatz zu rein analytischen Ansätzen allgemein, also nicht nur für einfache Spezialfälle, einsetzbar. Sie eignen sich daher gut für inverse Messverfahren, bei denen das Vorwärtsmodell während der Optimierung vielfach neu berechnet wird und die Gesamt-Rechenzeit somit maßgeblich durch das Vorwärtsmodell bestimmt wird.

Annahmen und Vereinfachungen

Für das vorliegende Simulationsmodell wird nur die x -Richtung (Plattendicke) mit finiten Elementen diskretisiert, während in y -Richtung (Wellenausbreitungsrichtung) ein analytischer Ansatz für harmonische Wellenausbreitung gewählt wird. Mechanische Dehnungen in z -Richtung werden vernachlässigt (ebener Spannungszustand, engl. *plane strain*), was anschaulich einer unendlichen Ausdehnung der Probe, der Laser-Linie und des Ultraschallwandlers in dieser Richtung entspricht. Es handelt sich also um ein 2D-Modell mit einer diskretisierten und einer analytischen Raumrichtung. SH-Wellen, die eine mechanische Auslenkung in z -Richtung aufweisen würden, werden somit implizit vernachlässigt. Ebenfalls nicht betrachtet werden Absorptionseffekte.

Diese Annahmen beeinflussen auch das elastische Materialmodell: Während im orthotropen 3D-Fall die Steifigkeitsmatrix durch Gleichung (3.7) gegeben ist, entfallen im *plane-strain*-Fall die mit der vernachlässigten Dimension korrespondierenden Zeilen und Spalten der Matrix. Statt einer

6×6 -Matrix bleibt nur die *reduzierte* 3×3 -Steifigkeitsmatrix [Bat96]

$$\mathbf{C}_{\text{red}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Im Vorwärtsmodell werden somit nur vier elastische Materialparameter berücksichtigt, d. h. nur diese können im inversen Verfahren identifiziert werden. Dies genügt zur vollständigen Bestimmung eines isotropen Materialmodells (zwei Freiheitsgrade), siehe Gleichung (3.10), jedoch nicht bei Transversal-Isotropie (fünf Freiheitsgrade) oder Orthotropie (neun Freiheitsgrade). Die Erweiterung des Messverfahrens zur Charakterisierung orthotroper Materialien wird in Abschnitt 6.4 beschrieben.

Anwendung

Zweck des Vorwärtsmodells ist die Bestimmung von Dispersionskurven unter Annahme bestimmter Materialparameter, also einer (reduzierten) Steifigkeitsmatrix \mathbf{C}_{red} . Weitere Parameter sind die Plattendicke h , die Anzahl Knoten zur Diskretisierung der x -Richtung N_N sowie die Dichte ρ des Materials. Für eine gegebene Wellenzahl k liefert das Vorwärtsmodell dann

$$\omega(k; \mathbf{C}_{\text{red}}, h, \rho, N_N). \quad (5.2)$$

Das vollständige Dispersionsdiagramm kann durch Variation (Sweep) von k mit gewünschter Auflösung berechnet werden.

Wahl der Elementgröße

Die Größe der finiten Elemente, in die die Modellgeometrie zerlegt wird, begrenzt den Frequenzbereich für transiente und harmonische Simulationen. Im Falle einer eindimensionalen Diskretisierung ist die Elementgröße durch die Elementlänge h_{el} gegeben. Analog zum Shannon-Abtasttheorem, das mindestens zwei Abtastwerte pro Periode (der höchstenfrequenten Signalkomponente) fordert, können für die örtliche Diskretisierung mindestens zwei Elemente pro Wellenlänge (der kurzwelligsten Signalkomponente) gefordert werden. Für die Größe eines Elements gilt also

$$h_{\text{el}} \leq \frac{\lambda}{\alpha_{\text{FEM}}} \quad (5.3)$$

5 Charakterisierung homogener Polymere

mit $\alpha_{\text{FEM}} = 2$. Diese theoretische Grenze ist jedoch, wie bei der zeitlichen Abtastung, in der Praxis meist nicht ausreichend, sodass $6 \leq \alpha_{\text{FEM}} \leq 10$ gewählt wird [Mar08].

Für die Diskretisierung der Plattendicke ergibt sich

$$N_N = \frac{h}{h_{\text{el}}} + 1 = \frac{\alpha_{\text{FEM}} h}{\lambda} + 1 = \frac{\alpha_{\text{FEM}} h f}{c} + 1. \quad (5.4)$$

Mit einer konservativen Abschätzung der Schallgeschwindigkeit von Polymeren zu $c = 2000 \text{ m s}^{-1}$, typischer Plattendicke $h = 4 \text{ mm}$ und maximaler Frequenz $f = 3 \text{ MHz}$ liefert $\alpha_{\text{FEM}} = 10$ eine Knotenanzahl $N_N = 61$. Für alle SAFE-Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurde daher $N_N = 64$ gewählt. Eine weitere Erhöhung dieses Wertes liefert keine signifikante Änderung der Ergebnisse, sofern die obere Grenzfrequenz beibehalten wird.

Semianalytischer Ansatz

Die mechanische Verschiebung eines einzelnen Elements wird als

$$\mathbf{d}_{\text{el}}(x, y, t) = \begin{pmatrix} d_x(x) \\ d_y(x) \end{pmatrix} e^{j(ky - \omega t)} = \mathbf{H} \mathbf{d}_n e^{j(ky - \omega t)} \quad (5.5)$$

angesetzt. Die Verschiebungskomponenten d_x und d_y sind dabei nur von der diskretisierten x -Richtung abhängig und werden über die Interpolationsmatrix \mathbf{H} aus den Verschiebungen der zum Element gehörenden Knoten \mathbf{d}_n bestimmt. Deren Dimensionen und Form der Komponenten hängen von der gewählten Elementordnung ab. Im einfachsten Fall (erste Ordnung) wird ein finites Element durch zwei Knoten begrenzt, zwischen denen über eine lineare Ansatzfunktion in \mathbf{H} interpoliert wird. Dieser Fall wird im Folgenden betrachtet.

Die mechanischen Dehnungen eines finiten Elements können durch Differentiation der Verschiebungen zu

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{el}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} \mathbf{H} \mathbf{d}_n e^{j(ky - \omega t)} \quad (5.6)$$

$$= \mathbf{B} \mathbf{d}_n e^{j(ky - \omega t)} \quad (5.7)$$

bestimmt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass \mathbf{B} hier die bereits ausgeführte Differentiation repräsentiert und somit eine Abhängigkeit von k aufweist. Durch den halbanalytischen Ansatz treten die Ableitungen in

x -Richtung nur im Realteil und die in y -Richtung nur im Imaginärteil von \mathbf{B} auf, sodass die folgende Zerlegung möglich ist:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_1 + jk\mathbf{B}_2 \quad (5.8)$$

Aus der Bewegungsgleichung können nach zahlreichen Umformungen die FEM-Massematrix eines finiten Elementes

$$\mathbf{M}_{\text{el}} = \int_{V_{\text{el}}} \mathbf{H}^T \rho \mathbf{H} dV \quad (5.9)$$

sowie die FEM-Steifigkeitsmatrix⁴

$$\mathbf{K}_{\text{el}} = \int_{V_{\text{el}}} \mathbf{B}^T \mathbf{C}_{\text{red}} \mathbf{B} dV \quad (5.10)$$

$$= \mathbf{K}_{1,\text{el}} + jk\mathbf{K}_{2,\text{el}} + k^2\mathbf{K}_{3,\text{el}} \quad (5.11)$$

mit den Abkürzungen

$$\mathbf{K}_{1,\text{el}} = \int_{V_{\text{el}}} \mathbf{B}_1^T \mathbf{C}_{\text{red}} \mathbf{B}_1 dV \quad (5.12)$$

$$\mathbf{K}_{2,\text{el}} = \int_{V_{\text{el}}} (\mathbf{B}_1^T \mathbf{C}_{\text{red}} \mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_2^T \mathbf{C}_{\text{red}} \mathbf{B}_1) dV \quad (5.13)$$

$$\mathbf{K}_{3,\text{el}} = \int_{V_{\text{el}}} \mathbf{B}_2^T \mathbf{C}_{\text{red}} \mathbf{B}_2 dV \quad (5.14)$$

$$(5.15)$$

abgeleitet werden [BML06].

Nach Assemblierung (Zusammensetzen der gesamten Systemmatrizen aus den Element-Matrizen) ergibt sich die semianalytische Wellengleichung

$$(\mathbf{K}_1 + jk\mathbf{K}_2 + k^2\mathbf{K}_3 - \omega^2\mathbf{M}) \mathbf{d} = \mathbf{0}, \quad (5.16)$$

die mittels gängigen Eigenwertlösern berechnet werden kann. Sie liefert für gegebene Kreiswellenzahlen k die zugehörigen Eigenfrequenzen $\omega(k)$ und damit die ausbreitungsfähigen Moden.

⁴Die Bezeichnung der Matrizen \mathbf{K}_{el} bzw. \mathbf{K} als „Steifigkeitsmatrix“ ist in der Literatur zur FEM gängig, siehe z.B. [Bat96; Ste98]. Sie enthalten zwar tatsächlich Informationen über die elastischen Eigenschaften des Materials, sind aber von der allgemeinen Steifigkeitsmatrix \mathbf{C} zu unterscheiden.

5.1.4 Startwertschätzung

Für homogene Polymere, die hier als isotrop betrachtet werden, kann die Startwertschätzung relativ einfach aus den Messdaten im Orts-Zeit-Bereich erfolgen. Dazu wird, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, durch die jeweiligen Maxima oder Minima eine Gerade gelegt, deren Steigung mit der Longitudinal- bzw. Transversalwellengeschwindigkeit korrespondiert. Im gezeigten Beispiel ergeben sich die Startwerte zu

$$c_L^{(0)} = 2692 \text{ m s}^{-1}$$

$$c_T^{(0)} = 857 \text{ m s}^{-1}.$$

Dieses Verfahren ist im Allgemeinen ausreichend, da der Optimierungsalgorithmus auch für relativ stark abweichende Startwerte gut konvergiert,

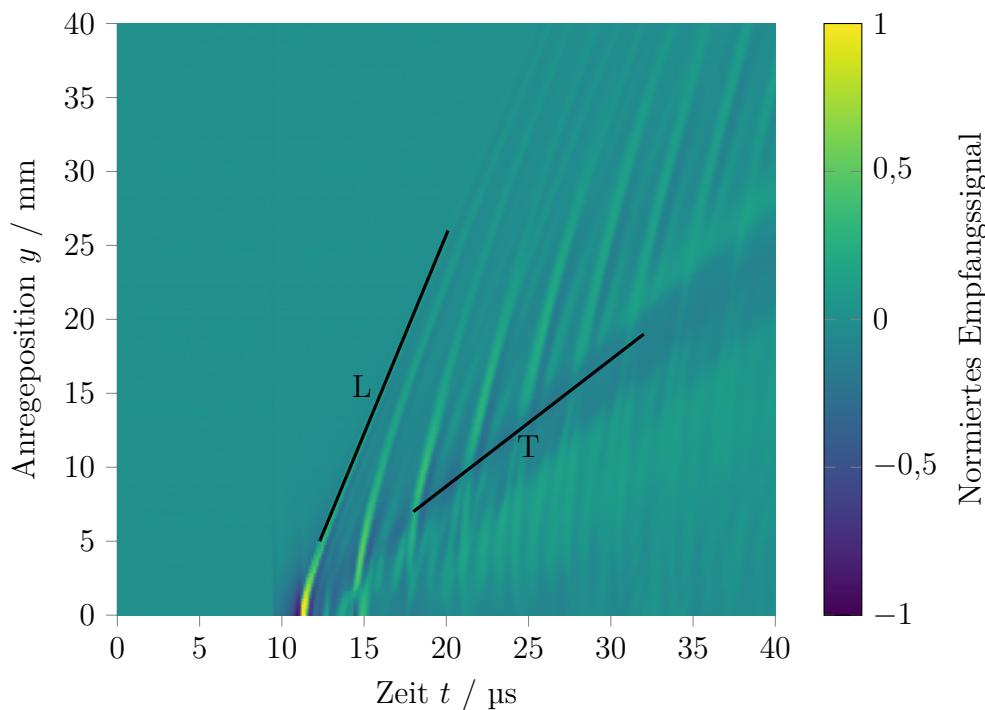


Abbildung 5.6: Exemplarische Messdaten einer Polyamid-6-Probe im Orts-Zeit-Bereich. Zur Startwertschätzung werden Geraden durch die Maxima oder Minima gelegt, um die Longitudinal- bzw. Transversalwellengeschwindigkeit zu bestimmen.

siehe Abschnitt 5.1.8. Bei der Untersuchung mehrerer Proben kann meist auf eine individuelle Startwertschätzung verzichtet werden, sofern die Plattendicke nur geringfügig variiert und das gleiche Probenmaterial verwendet wird. Alternativ können Startwerte für viele Materialien direkt aus dem Datenblatt des Herstellers übernommen werden. Die dabei typischerweise erforderliche Umrechnung von Elastizitätsmodul und Poisson-Zahl in Schallgeschwindigkeiten oder in die Steifigkeitsmatrix kann nach Abschnitt 3.1.3 durchgeführt werden. Durch die Python-Bibliothek „solids“, die das mathematische Materialmodell softwareseitig abbildet, erfolgt dies automatisch, siehe Abschnitt B.2.2.

5.1.5 Vorverarbeitung der Messdaten

Zentraler Bestandteil der Messdatenvorverarbeitung ist die zweidimensionale Fourier-Transformation (2D-FFT), welche die Orts-Zeit-Darstellung in eine Wellenzahl-Frequenz-Darstellung überführt [AC91], die im Folgenden als *Dispersionsabbildung* bezeichnet wird. Darin treten, analog zum Dispersionsdiagramm, die charakteristischen Verläufe der Wellenleitermoden $k(\omega)$ als große Werte an den jeweiligen Punkten (ω, k) auf. Für eine erfolgreiche

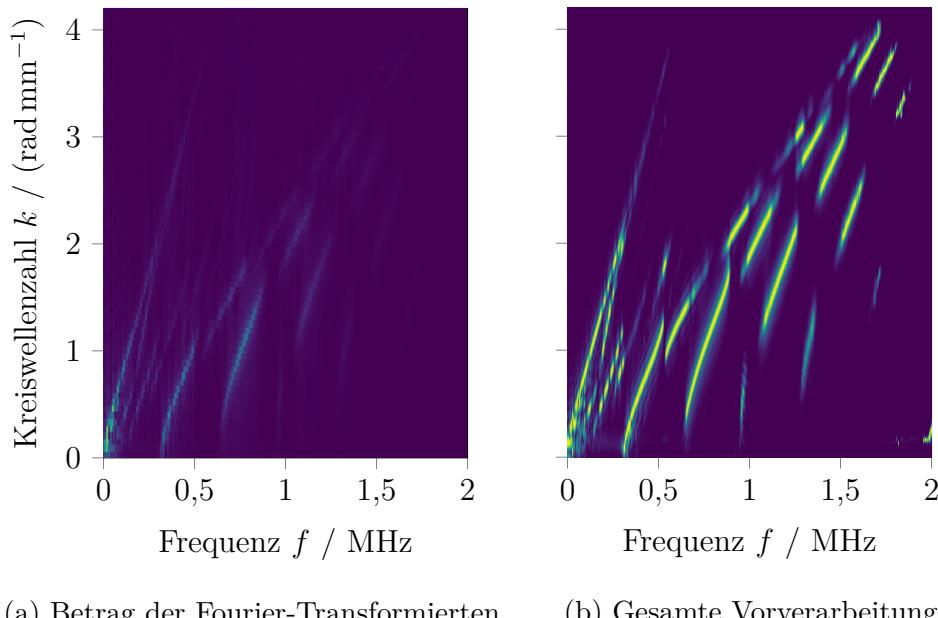


Abbildung 5.7: Dispersionsabbildungen für Polyamid 6 ohne (links) und mit Signalvorverarbeitung (rechts)

5 Charakterisierung homogener Polymere

Optimierung müssen einerseits die Modenverläufe scharf abgebildet (großer Gradient) und andererseits möglichst viele Moden höherer Ordnung berücksichtigt werden, was durch die im Folgenden vorgestellten zusätzlichen Signalverarbeitungsschritte erreicht werden kann. Abbildung 5.7 stellt den Betrag der Fourier-Transformierten (ohne weitere Signalverarbeitung) und das Ergebnis der gesamten Vorverarbeitung gegenüber.

Fensterung im Ortsbereich

Bei der Abtastung von Zeitsignalen tritt im Allgemeinen der *Leakage*-Effekt auf, der infolge der endlichen Abtastzeit zusätzliche Spektralanteile verursacht, die im Idealfall eines unendlich langen Signals nicht auftreten würden. Durch Anwendung einer Fensterfunktion im Zeitbereich kann dieser Effekt reduziert werden [BT58; KJ09].

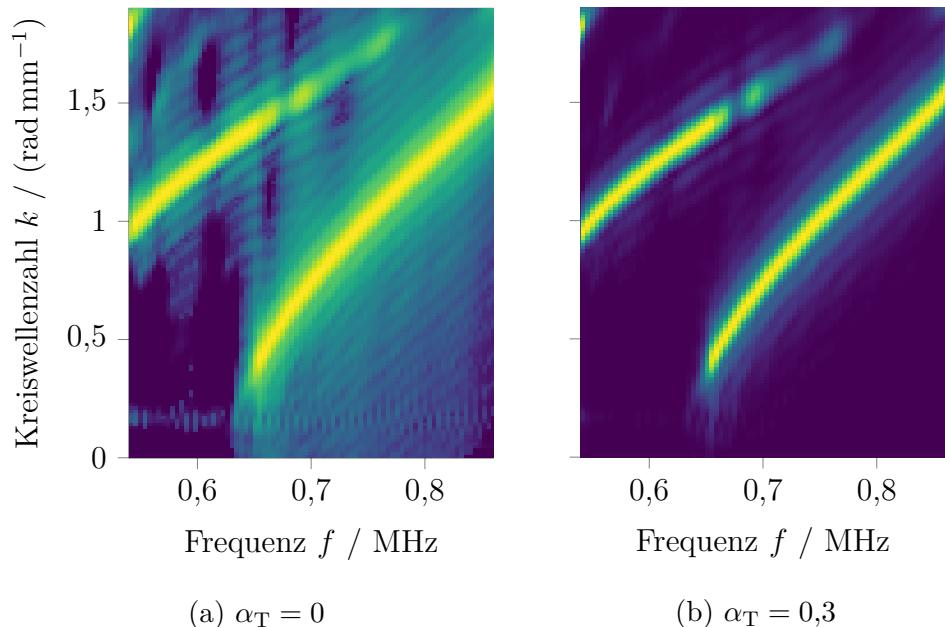


Abbildung 5.8: Einfluss des Fensterparameters α_T auf die Dispersionsabbildung (Ausschnitt)

Im Laserakustik-Verfahren tritt der Leakage-Effekt auch im Ortsbereich auf und führt in der Dispersionsabbildung zu in Wellenzahl-Richtung verschobenen Wiederholungen der Modenverläufe, siehe Abbildung 5.8a.

Als Gegenmaßnahme wird ein Tukey-Fenster [Tuk67; Har78; Blo00]

$$w_T[n] = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \left(\frac{2n}{\alpha_T N} - 1 \right) \right) \right] & 0 \leq n < \frac{\alpha_T N}{2} \\ 1 & \frac{\alpha_T N}{2} \leq n \leq \left(1 - \frac{\alpha_T}{2} \right) N \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \left(\frac{2(n-N)}{\alpha_T N} + 1 \right) \right) \right] & \left(1 - \frac{\alpha_T}{2} \right) N < n \leq N \end{cases} \quad (5.17)$$

der Breite $N = N_{\text{pos}}$, entsprechend der gewählten Anregepositionen eingesetzt. Mit steigendem α_T werden die Einflüsse des Leakage-Effekts zunehmend stark unterdrückt, wobei gleichzeitig die Abbildung der Modenverläufe unschärfer wird. Als Kompromiss zwischen $\alpha_T = 0$ (entspricht einem hier wirkungslosen Rechteck-Fenster) und $\alpha_T = 1$ (entspricht Hann-Fenster, liefert starke Unschärfe) wird $\alpha_T = 0,3$ gewählt, siehe Abbildung 5.8b [Har78].

Downsampling

Die obere Grenzfrequenz, bis zu der die Dispersionsabbildung bestimmt werden kann, hängt in der Praxis stark vom untersuchten Probenmaterial ab. Bei polymeren Werkstoffen treten signifikante Signalanteile beispielsweise bis ca. 3 MHz auf, während Metalle 15 MHz und mehr liefern können. Für die Messung wird die Abtastfrequenz daher auf 100 MHz festgelegt, um das Shannon-Abtasttheorem [Kot33; Sha49] mit großzügiger Reserve zu berücksichtigen. Eine geringere Abtastfrequenz würde ohnehin nur den Speicherbedarf der Messdaten reduzieren, der bei heutigen Speichermedien vernachlässigbar ist (maximal 200 MiB für einen Gesamt-Datensatz). Praktisch relevante Parameter wie die Messzeit blieben unverändert.

Aus dem zeitlich hoch aufgelösten Datensatz kann eine für die vorliegende Probe geeignete Grenzfrequenz f_{smp} ermittelt werden, ohne dass eine Fehleinschätzung eine Wiederholung der Messung nach sich ziehen würde. Für die weitere Signalverarbeitung wird die Zeitauflösung zur Begrenzung von Rechenzeit und Speicherbedarf durch *Downsampling* reduziert [Pou98].

Zero padding

Eine Dispersionsabbildung sollte sowohl in Frequenz- als auch in Wellenzahlrichtung eine hohe Auflösung aufweisen, damit der Optimierungsalgorithmus anschließend schnell konvergieren kann. Dies kann durch eine hohe Messzeit T_{mes} bzw. einen großen Maximalabstand y_{max} zwischen Anregung und Detektionsposition erreicht werden, siehe auch Gleichung (5.19) und Gleichung (5.20), woraus jedoch eine hohe Gesamt-Messzeit (alle Anregepo-

5 Charakterisierung homogener Polymere

sitionen) folgt. Praktische Einschränkungen sind die Länge der Linearachse (im vorliegenden Messsystem 100 mm), die y_{\max} begrenzt, sowie das zeitliche Abklingen des Empfangssignals, das den sinnvollen Wertebereich für T_{\max} begrenzt.

Eine Steigerung der Auflösung darüber hinaus kann durch *Zero padding* erfolgen: Durch das Anhängen von Nullen an ein (zeitdiskretes) Signal, also eine virtuelle Erhöhung der Messzeit T_{mes} , wird die Frequenzauflösung $\Delta f = T_{\text{mes}}^{-1}$ erhöht. Dies entspricht, da keine Information hinzugefügt wird, einer Interpolation der spektralen Daten [KJ09]. Anzumerken ist, dass Zero padding nicht die Umkehrung des Downsamplings darstellt – ersteres modifiziert die Frequenzauflösung Δf , letzteres die Zeitauflösung Δt . Zero padding kann analog im Ortsbereich angewendet werden.

Zweidimensionale Fourier-Transformation

Der zentrale Schritt bei der Signalvorverarbeitung ist die zweidimensionale Fourier-Transformation (2D-FFT) [Smi95; DV98]. Sie überträgt die gemessenen Signale im Orts-Zeit-Bereich in den Wellenzahl-Frequenz-Bereich⁵ [AC91]:

$$u(t, y) \circlearrowright U'(\omega, k) \quad (5.18)$$

Anschaulich entspricht dies dem Übergang von Abbildung 5.6 zu Abbildung 5.7a.

Wie bei der eindimensionalen Fourier-Transformation gilt für den Zusammenhang von Frequenzauflösung Δf und Messzeit T_{mes}

$$\Delta f = \frac{1}{T_{\text{mes}}} = \frac{1}{N_{\text{smp}} \Delta t} = \frac{f_{\text{smp}}}{N_{\text{smp}}} \quad (5.19)$$

mit der Anzahl (zeitlicher) Abtastwerte N_{smp} . Im Ortsbereich gilt analog

$$\Delta k = \frac{1}{y_{\max}} = \frac{1}{N_{\text{pos}} \Delta y} \quad (5.20)$$

mit der Wellenzahlauflösung Δk und der Schrittweite Δy .

Die Fourier-Transformierte $U'(\omega, k)$ ist komplexwertig, da die Funktion der Messdaten $u(t, y)$ reellwertig, aber nicht gerade ist [CLW69]. Für die

⁵Die Signalverarbeitung erfolgt digital im Computer. Auf eine zeitdiskrete mathematische Darstellung wird hier und im Folgenden zugunsten der Lesbarkeit jedoch verzichtet.

weitere Verarbeitung wird die Phaseninformation verworfen und nur

$$U(\omega, k) = |U'(\omega, k)| \quad (5.21)$$

verarbeitet.

Gamma-Korrektur (Kompression)

Nach der Transformation in den Wellenzahl-Frequenz-Bereich sind die Modenverläufe in der Dispersionsabbildung bereits erkennbar, siehe Abbildung 5.7a. Allerdings treten typischerweise einzelne sehr große Werte nahe dem Ursprung ($\omega \rightarrow 0, k \rightarrow 0$) auf, sodass der überwiegende Teil der Modenverläufe in Relation nur schwach abgebildet wird. Dies kann durch die aus der Bildverarbeitung bekannte Gamma-Korrektur gemäß [Poy12]

$$U_{\text{out}}(\omega, k) = U_{\text{in}}^{\gamma}(\omega, k) \quad (5.22)$$

mit $\gamma < 1$, auch Gamma-Kompression genannt, kompensiert werden. Dies entspricht anschaulich einer Aufhellung dunkler Bildbereiche (weniger sichtbare Modenverläufe), da große Bildwerte abgesenkt werden und kleine Werte somit im Verhältnis deutlicher hervortreten. Es wird $\gamma = 0,1$ gewählt.

Verwerfen kleiner Werte

Für Punkte (ω, k) abseits der Modenverläufe treten vergleichsweise kleine Werte in der Dispersionsabbildung auf. Als Resultat der Verarbeitung realer Messdaten wird der theoretische Wert von 0 allerdings nicht erreicht, und die tatsächlichen Werte variieren stochastisch (vgl. Bildrauschen). Zur Vermeidung störender Einflüsse auf die noch folgenden Signalverarbeitungsschritte werden daher kleine Werte gemäß

$$U_{\text{out}}(\omega, k) = \begin{cases} U_{\text{in}}(\omega, k) & U_{\text{in}}(\omega, k) > \bar{U}_{\text{in}} \\ 0 & U_{\text{in}}(\omega, k) \leq \bar{U}_{\text{in}} \end{cases} \quad (5.23)$$

verworfen, wobei \bar{U}_{in} den Mittelwert der gesamten Dispersionsabbildung darstellt.

Frequenzabhängige Normierung

Die Signalenergie ist ungleichmäßig auf die Moden verteilt, wodurch die Verläufe der Moden mit zunehmender Ordnung weniger stark in der Di-

5 Charakterisierung homogener Polymere

spersionsabbildung repräsentiert sind. Daher wird eine frequenzabhängige Normierung durchgeführt, d. h. die Dispersionsabbildung wird spaltenweise (für feste f bzw. ω , über alle k) auf den Maximalwert normiert. Auch Moden höherer Ordnung, die zuvor nur geringe Werte in der Dispersionsabbildung lieferten, werden so deutlich abgebildet und können in der Optimierung voll berücksichtigt werden. Zu beachten ist, dass die beiden vorigen Schritte (Gamma-Kompression und Verwerfen kleiner Werte) eine praktische Voraussetzung für die frequenzabhängige Normierung sind. Die starke Wirkung dieser Maßnahme ist in Abbildung 5.9 exemplarisch dargestellt.

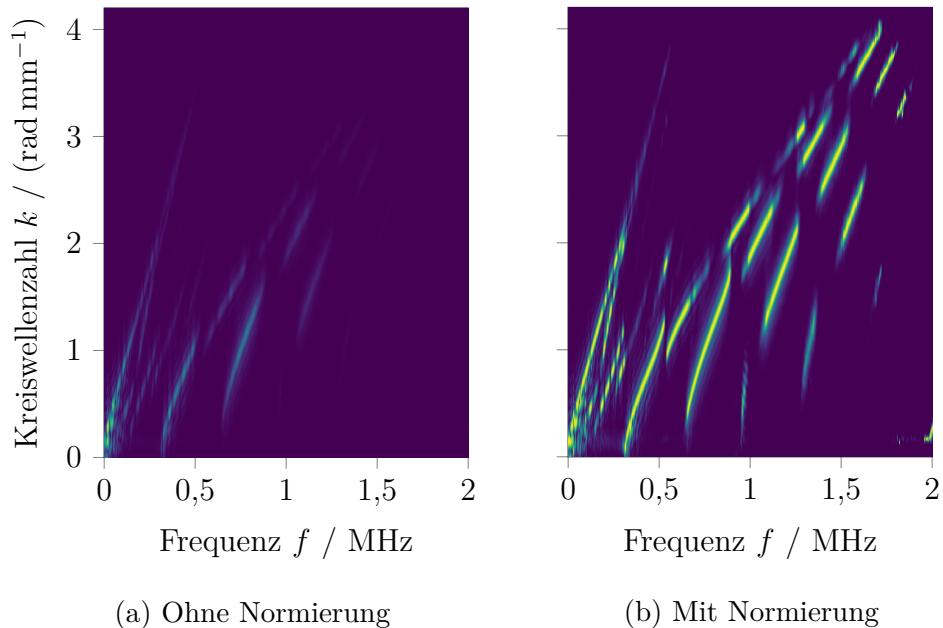


Abbildung 5.9: Einfluss der frequenzabhängigen Normierung auf die Dispersionsabbildung

Anzumerken ist, dass diese Maßnahme bei der Charakterisierung isotroper Materialien nicht zwingend erforderlich ist, da die beiden unbekannten Parameter eines isotropen Materialmodells durch die ersten beiden Modenverläufe (A0- und S0-Mode) eindeutig⁶ bestimmt sind. Für orthotrope Materialien müssen Moden höherer Ordnung jedoch unbedingt berücksichtigt werden, siehe auch Abschnitt 6.1.

⁶Eindeutigkeit ist hier im Sinne der Bestimmtheit eines Gleichungssystems gemeint. Das Ergebnis des inversen Verfahrens ist hingegen nicht eindeutig, siehe Abschnitt 4.2.

Gamma-Korrektur (Expansion)

Abschließend wird eine zweite Gamma-Korrektur, allerdings mit $\gamma > 1$ durchgeführt. Diese Gamma-*Expansion* senkt kleine Werte der Dispersionsabbildung ab und schärft so die Modenverläufe. Der auf diese Weise vergrößerte Gradient unterstützt die Konvergenz des Optimierungsverfahrens. Hier wird $\gamma = 3,5$ gewählt.

Die resultierende Dispersionsabbildung wird auf ihren Maximalwert normiert, sodass sie den Wertebereich $0 \leq U(\omega, k) \leq 1$ abdeckt.

5.1.6 Kostenfunktion

Die Kostenfunktion dient dem Vergleich der messtechnisch erfassten Dispersionsabbildung mit dem durch das Vorwärtsmodell simulierten Dispersionsdiagramm. Ein direkter Vergleich ist jedoch nicht möglich, da die Dispersionsabbildung in Form einer Matrix $U(\omega, k)$ (Bildpunkte) vorliegt, während das Dispersionsdiagramm durch eine Menge von Punkten (ω_i, k_j) auf den einzelnen Dispersionskurven abgebildet wird. Dabei ist zu beachten, dass die jeweilige Kreisfrequenz aus dem Vorwärtsmodell hervorgeht und somit die erforderliche Abhängigkeit von den aktuell gewählten Modellparametern $\boldsymbol{\theta}$ liefert:

$$\omega_i = f(k_j; \boldsymbol{\theta}) = \omega_i(k_j; \boldsymbol{\theta}) \quad (5.24)$$

Eine Möglichkeit, den Vergleich mit geringem Berechnungsaufwand zu realisieren, besteht darin, die mit den simulierten Punkten korrespondierenden Punkte der Dispersionsabbildung auszuwerten und den Mittelwert darüber zu bilden. Dieser Mittelwert wird maximal, wenn die simulierten Punkte genau auf den Modenverläufen der Dispersionsabbildung liegen und muss somit invertiert werden, da Optimierungsalgorithmen im Allgemeinen die Kostenfunktion minimieren, nicht maximieren. Die Kostenfunktion lautet also

$$\xi(\boldsymbol{\theta}; U(\omega, k)) = \left(\frac{1}{N_\omega N_k} \sum_{i=1}^{N_\omega} \sum_{j=1}^{N_k} U(\omega_i(k_j; \boldsymbol{\theta}), k_j) \right)^{-1}. \quad (5.25)$$

Abbildung 5.10 zeigt, exemplarisch für eine Polyamid-6-Probe, die Werte der Kostenfunktion in Abhängigkeit der Modellparameter (hier c_L und c_T für ein isotropes Materialmodell) in der Umgebung des Optimums. Es wird deutlich, dass nicht nur ein deutlich ausgeprägtes Optimum exis-

5 Charakterisierung homogener Polymere

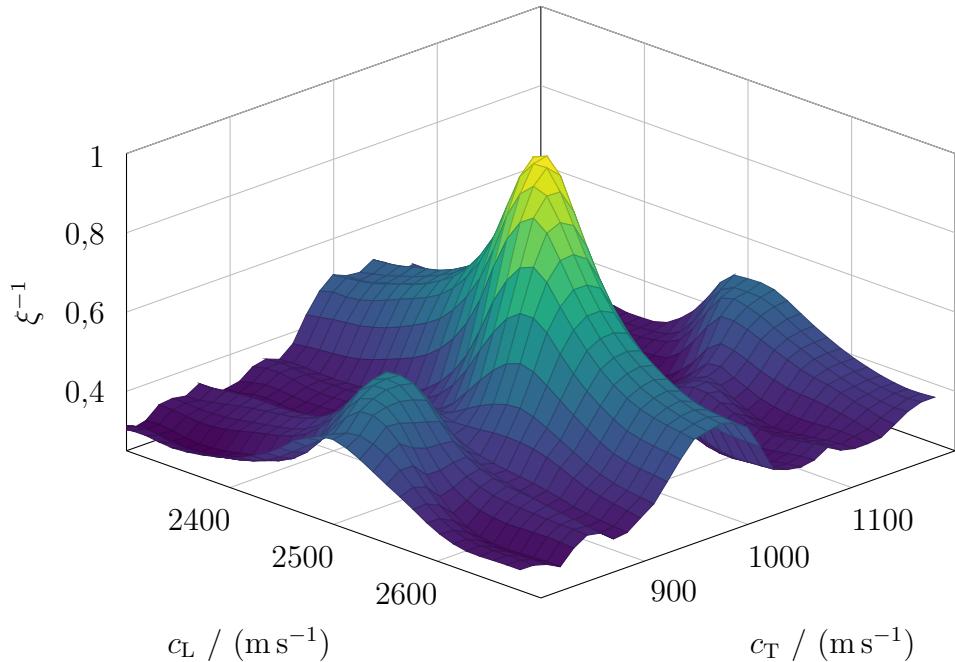


Abbildung 5.10: Exemplarische Werte der Kostenfunktion in der Umgebung des Optimums ($c_L = 2501 \text{ m s}^{-1}$, $c_T = 988 \text{ m s}^{-1}$). Isotropes Materialmodell für Polyamid 6.

tiert, sondern auch ein definierter Verlauf (keine erratischen Sprünge o. ä.) in dessen Umgebung. Ebenfalls erkennbar sind Nebenmaxima, die vom Optimierungsalgorithmus nicht gefunden werden sollen.

5.1.7 Optimierungsalgorithmus

Zur Optimierung wird der BOBYQA-Algorithmus [Pow09] in seiner Python-Implementierung „pybobyqa“ [CFM18; CFM19] verwendet. Für das vorliegende Optimierungsproblem, das durch ein nicht-triviales Vorwärtsmodell mit zahlreichen Parametern und hoher Rechenzeit charakterisiert ist, weist dieser Algorithmus zwei wünschenswerte Eigenschaften auf.

Einerseits gehört BOBYQA zu den *ableitungsfreien* Optimierungsalgorithmen, d. h. er benötigt im Gegensatz zu anderen Verfahren keine Informationen über die Ableitung der Kostenfunktion nach den Modellparametern. Andere Optimierungsalgorithmen wie IPOPT [WB06] nutzen Quasi-Newton-Verfahren wie den BFGS-Algorithmus [Bro70; Fle70; Gol70; Sha70], um Ableitungen numerisch zu approximieren und mit wenigen

Iterationen das Optimum zu erreichen. Die Approximation erfordert aber ihrerseits mit steigender Zahl der Modellparameter zunehmend viele Auswertungen der Kostenfunktion (und damit des Vorwärtsmodells), die bei dem vorliegenden Modell viel Rechenzeit beanspruchen. Alternativ kann die Ableitungsinformation extern berechnet und dem Optimierungsalgorithmus zugeführt werden: Für FEM-basierte Vorwärtsmodelle ist die Berechnung der Ableitungen durch algorithmisches Differenzieren (AD) [GW08] zwar häufig zielführend, erfordert aber umfangreiche Modifikationen des Programmcodes [Jur19]. Da BOBYQA für das vorliegende Optimierungsproblem bereits gute Ergebnisse liefert, wird ein AD-basierter Ansatz nicht weiter verfolgt.

Außerdem bietet BOBYQA die Möglichkeit, Schranken (engl. *bounds*) für die Optimierung festzulegen, wodurch der Wertebereich der Modellparameter auf eine gewisse Umgebung der Startwerte, z. B. $\pm 20\%$, eingeschränkt werden kann. So können physikalisch unplausible Werte augeschlossen werden.

5.1.8 Beiträge zur Messunsicherheit

Messunsicherheit der Messschraube

Die Plattendicke hat einen starken Einfluss auf die dispersiven Eigenschaften der Probe und damit auch auf die Ergebnisse des Vorwärtsmodells. Mit steigender Plattendicke werden die Moden in Richtung kleinerer Frequenzen (und Wellenzahlen) verschoben, wobei der Einfluss auf Moden höherer Ordnung stärker ausgeprägt ist. Wird eine zu stark vom realen Wert abweichende Plattendicke angenommen, kann das Modellergebnis nicht ideal an das Messergebnis angepasst werden, d. h. die Optimierung muss vorzeitig abbrechen.

Zu betrachten ist also der Einfluss auf das Messergebnis infolge der Messunsicherheit der zur Dickenmessung verwendeten Messschraube. Als Referenzwert dafür kann die Frequenzauflösung in der Dispersionsabbildung herangezogen werden, die sich zu

$$\Delta f = \frac{f_{\text{smp}}}{N_{\text{smp}}} = \frac{100 \text{ MHz}}{2^{14}} \approx 6100 \text{ Hz} \quad (5.26)$$

ergibt. Dabei ist der Interpolationseffekt durch das Zero padding, siehe Abschnitt 5.1.5, nicht berücksichtigt, da er die Auflösung nur scheinbar erhöht. Wird ein simulierter Punkt (f, k) durch eine abweichende Plattendicke um mehr als Δf verschoben, erfolgt eine fehlerhafte Zuordnung zur

5 Charakterisierung homogener Polymere

Dispersionsabbildung. Aufgrund der Diskretisierung haben Verschiebungen *unterhalb* von Δf hingegen keinerlei Auswirkung.

Abbildung 5.11 zeigt die mittlere Verschiebung des Verlaufes der n -ten Mode in Frequenzrichtung (Frequenzabweichung)

$$f_{\text{dev}}(n) = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} \left(\omega_n(k_i) \Big|_{h=h_{\text{real}}+\Delta h} - \omega_n(k_i) \Big|_{h=h_{\text{real}}-\Delta h} \right) \quad (5.27)$$

für die ausbreitungsfähigen Moden im Bereich bis 2 MHz, wobei Δh die Abweichung von der tatsächlichen Plattendicke h_{real} beschreibt. Der Darstellung liegt ein isotropes Materialmodell für Polyamid 6 ($c_L = 2501 \text{ m s}^{-1}$, $c_T = 987 \text{ m s}^{-1}$, $\rho = 1156 \text{ kg m}^{-3}$) zugrunde. Neben dem mit Δh steigenden Anstieg ist auch ein Anstieg der Frequenzabweichung für Moden höherer Ordnung deutlich sichtbar. Außerdem wird deutlich, dass die Frequenzabweichung für $\Delta h < 8 \mu\text{m}$ den Grenzwert Δf nicht überschreitet, also in diesem Bereich keine Fehlzuordnung der Datenpunkte erfolgt.

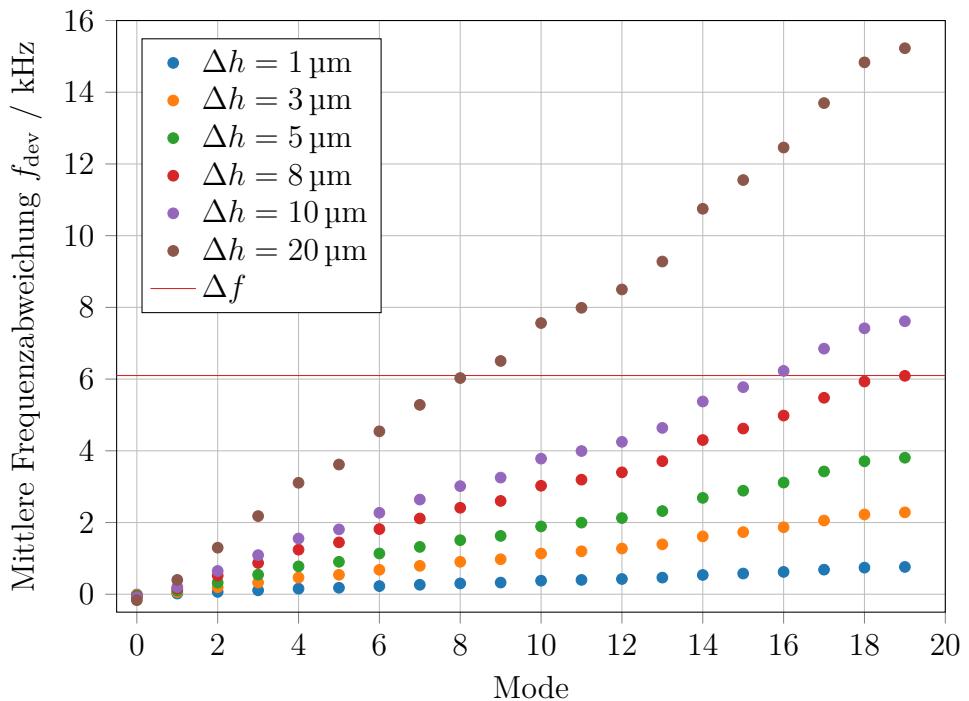


Abbildung 5.11: Mittlere Frequenzabweichung der ausbreitungsfähigen Moden bis 2 MHz für unterschiedliche Abweichungen der Plattendicke. Moden sortiert nach der Frequenz bei $k = 0$.

Die verwendete Messschraube wird vom Hersteller mit einer „Genauigkeit“ von $\Delta h_{\text{MS}} = 3 \mu\text{m}$ beschrieben. Unter der Voraussetzung einer korrekten Bedienung entsteht dadurch also selbst im schlechtesten Fall kein Einfluss auf das Messergebnis.

Temperatur der Probe

Materialeigenschaften sind grundsätzlich temperaturabhängig, sodass die Ergebnisse jeder Messung von der Probentemperatur abhängen. Bei Messsystemen ohne Thermostatisierung bedeutet dies eine Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. Zur Abschätzung dieses Einflusses werden die in [PK91] und [LJC86] beschriebenen Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit von Polyamiden betrachtet. Es ist anzumerken, dass der Wassergehalt der Proben darin nicht betrachtet wird. Zwar werden die Proben in [PK91] als „trocken“ und „konditioniert“ (in Luft bei 65 % relativer Luftfeuchte) beschrieben, der jeweils resultierende Wassergehalt jedoch nicht genannt.

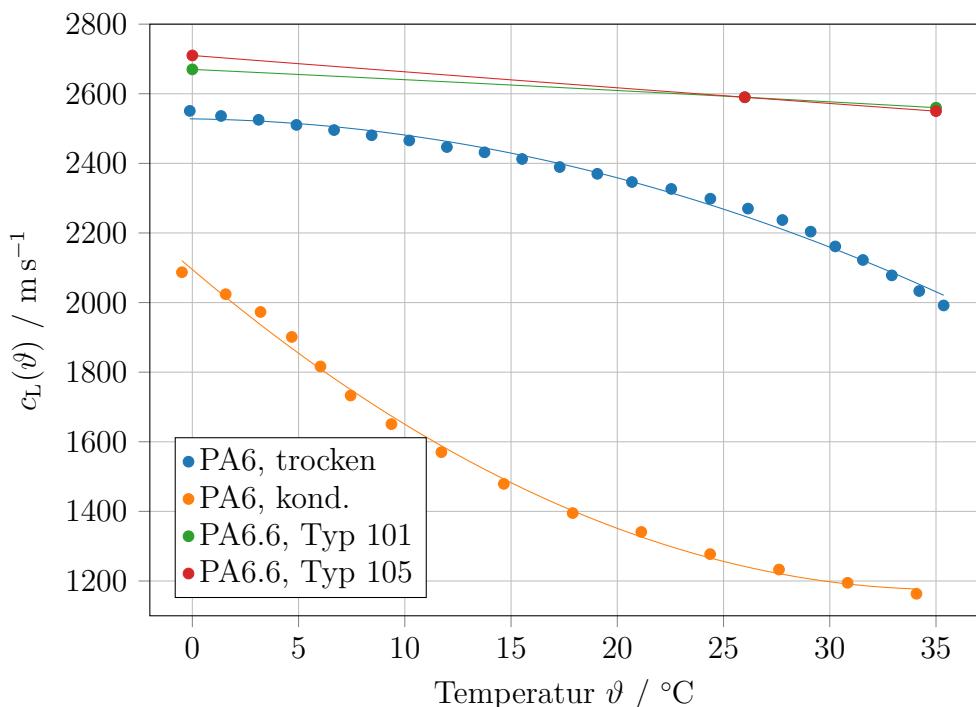


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit von Polyamiden, nach [PK91; LJC86]

5 Charakterisierung homogener Polymere

Die Datenpunkte für die temperaturabhängige Longitudinalwellengeschwindigkeit $c_L(\vartheta)$ sowie eine Approximation durch ein Polynom zweiter Ordnung sind in Abbildung 5.12 dargestellt⁷. Daraus kann die Variation der Longitudinalwellengeschwindigkeit $\frac{dc_L}{d\vartheta}(\vartheta)$ und analog der Transversalwellengeschwindigkeit $\frac{dc_T}{d\vartheta}(\vartheta)$ abgeleitet werden. Im Arbeitspunkt $\vartheta_0 = 22^\circ\text{C}$ ergeben sich die Werte in Tabelle 5.1, wobei die Abkürzungen

$$\Delta c_L = \left. \frac{dc_L(\vartheta)}{d\vartheta} \right|_{\vartheta=\vartheta_0} \quad (5.28)$$

$$\Delta c_T = \left. \frac{dc_T(\vartheta)}{d\vartheta} \right|_{\vartheta=\vartheta_0} \quad (5.29)$$

gelten. Ähnliche Ergebnisse werden in [LMM13] für kurzfaserverstärktes Polyamid 6.6 (PA66-GF35) vorgestellt und ebenfalls hier aufgeführt⁸. Die Vergleichbarkeit ist durch die Faserverstärkung zwar eingeschränkt, doch der Temperatureinfluss auf die Glasfasern kann hier gegenüber der Polymermatrix vernachlässigt werden.

Tabelle 5.1: Temperaturabhängige Variation der Schallgeschwindigkeiten in Polyamid im Arbeitspunkt $\vartheta_0 = 22^\circ\text{C}$

Material	$\Delta c_L / \text{m s}^{-1}$	$\Delta c_T / \text{m s}^{-1}$	Quelle
PA6, trocken	-17,6	-7,2	[PK91]
PA6, kond.	-19,7	-8,0	[PK91]
PA6.6, Typ 101	-3,2	-0,9	[LJC86]
PA6.6, Typ 105	-4,5	-1,5	[LJC86]
PA66-GF35	-13,2	-5,4	[LMM13]

Anschaulich bedeuten diese Werte, dass eine Temperaturänderung um 1 K eine Änderung der Schallgeschwindigkeiten um bis zu 1 % hervorrufen kann. Die unterschiedlichen Werte sind auf die verschiedenen Materialien und Additive sowie die von den Autoren verwendeten Messverfahren zurückzuführen.

⁷Die Elastizitätsmoduln aus [PK91] werden nach Abschnitt 3.1.3 mit Literaturwerten für Polyamid 6 ($\nu = 0,4$ und $\rho = 1156 \text{ kg m}^{-3}$) in Schallgeschwindigkeiten umgerechnet.

⁸Wegen des stark abweichenden Wertebereichs sind diese Daten in Abbildung 5.12 zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

5.1 Laserakustik-Verfahren

Um diese Ergebnisse mit den im Folgenden durch Standardabweichungen beschriebenen Unsicherheitsbeiträgen vergleichen zu können, müssen die Absolutwerte aus Tabelle 5.1 in eine Standardabweichung überführt werden. Dies kann in Anlehnung an den *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM) im Sinne einer Unsicherheitsbestimmung nach Typ B erfolgen [JCG08]. Dazu wird die Schallgeschwindigkeit als gleichverteilt in den durch Tabelle 5.1 definierten Schranken angenommen, sodass

$$\bar{c}_L - \frac{1}{2}\Delta c_L \leq c_L(\vartheta) \leq \bar{c}_L + \frac{1}{2}\Delta c_L \quad (5.30)$$

bzw.

$$\bar{c}_T - \frac{1}{2}\Delta c_T \leq c_T(\vartheta) \leq \bar{c}_T + \frac{1}{2}\Delta c_T. \quad (5.31)$$

Die zugehörige Standardabweichung ergibt sich dann zu

$$s_{c_L}(\Delta\vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\Delta c_L \Delta\vartheta \quad (5.32)$$

bzw.

$$s_{c_T}(\Delta\vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\Delta c_T \Delta\vartheta, \quad (5.33)$$

wobei

$$\Delta\vartheta = \max |\vartheta - \vartheta_0| \quad (5.34)$$

die (maximale) Temperaturvariation beschreibt. Die auf diese Weise ermittelten Standardabweichungen s_{c_L} und s_{c_T} für die Datensätze in Tabelle 5.1 sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Standardabweichungen der Schallgeschwindigkeiten in Polyamid infolge einer Temperaturschwankung um $\Delta\vartheta = 2\text{ K}$

Material	$s_{c_L}(\Delta\vartheta) / \text{m s}^{-1}$	$s_{c_T}(\Delta\vartheta) / \text{m s}^{-1}$
PA6, trocken	10,2	4,2
PA6, kond.	11,4	4,6
PA6.6, Typ 101	1,8	0,5
PA6.6, Typ 105	2,6	0,9
PA66-GF35	7,6	3,1

Abhängigkeit von den Startwerten

Die Wahl der Startwerte für ein inverses Verfahren hat häufig großen Einfluss auf das Ergebnis, sodass die Startwertschätzung mitunter komplizierter als die anschließende Optimierung ausgelegt werden muss. Um die Empfindlichkeit der Ergebnisse des Laserakustik-Verfahrens auf die Wahl der Startwerte zu charakterisieren, wird die Optimierung für unterschiedliche Startwert-Parametersätze durchgeführt. Aufgrund der benötigten Rechenzeit kann diese Betrachtung nur an ausgewählten Proben und mit isotropem Materialmodell erfolgen. Gewählt werden, in Vorgriff auf Abschnitt 5.3, zwei Proben aus der Hauptuntersuchungsreihe, die eine hinsichtlich der Auswertbarkeit sehr gute (Probe D1P08) bzw. schlechte (D4P06) Dispersionsabbildung liefern.

Tabelle 5.3: Startwert-Parametersätze für die Untersuchung des Einflusses der Startwerte auf die Optimierungsergebnisse

Probe	$c_L^{(0)} / \text{m s}^{-1}$	$c_T^{(0)} / \text{m s}^{-1}$	Schrittweite $\Delta c / \text{m s}^{-1}$
D1P08	2400 ... 2600	900 ... 1100	10
D4P06	2300 ... 2500	800 ... 1000	10

Für diese Untersuchung werden Startwerte $c_L^{(0)}$ und $c_T^{(0)}$ in einer Umgebung von $\pm 100 \text{ m s}^{-1}$ um das jeweilige Optimum gewählt und in Schritten von 10 m s^{-1} variiert, siehe Tabelle 5.3. Alle anderen Parameter und Eingangsdaten, einschließlich der Dispersionsabbildung der jeweiligen Probe, werden konstant gehalten. Pro Probe müssen somit 441 Parameteridentifikationen mit einer durchschnittlichen Rechenzeit von 3,5 h durchgeführt werden, sodass sich eine Gesamtrechenzeit von ca. 3100 h, also ca. 129 Tagen ergibt. Durch parallele Auswertung auf dem Rechen-Cluster „OCuLUS“ des *Paderborn Center for Parallel Computing* (PC²), konnte die Berechnung jedoch innerhalb von einer Woche durchgeführt werden.

Tabelle 5.4: Mittelwert und Streuung der optimierten Schallgeschwindigkeiten für unterschiedliche Startwerte

Probe	$\bar{c}_L / \text{m s}^{-1}$	$s_{c_L} / \text{m s}^{-1}$	$\bar{c}_T / \text{m s}^{-1}$	$s_{c_T} / \text{m s}^{-1}$
D1P08	2514	0,6	986	0,4
D4P06	2407	8,6	911	8,9

Mittelwert und Streuung (Stichprobenstandardabweichung) der so ermittelten Schallgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Streuung infolge der Variation der Startwerte stark von der Qualität der Dispersionsabbildung abhängt: Im schlechtesten Fall (D4P06) liegt sie ca. um den Faktor 20 höher als im besten Fall (D1P08). In allen Fällen liegen die Streuungen jedoch unterhalb von 1 %, sodass der Einfluss der Startwerte auf das Gesamtergebnis als gering einzustufen ist. Von einer möglichen Weiterentwicklung des Startwertschätzers ist also nur eine marginale Verbesserung des Endergebnisses zu erwarten.

Reproduzierbarkeit bei Wiederholmessungen

Wird eine Probe unter gleichen Bedingungen mehrfach vermessen, sollte theoretisch ein identisches Messergebnis entstehen. In der Praxis können die Messbedingungen aber nie vollständig reproduziert werden, da beispielsweise das Koppelmittel neu aufgetragen werden muss, die Probenposition nicht exakt übereinstimmt oder die Raumtemperatur variiert. Es ist daher zu prüfen, wie stark die Ergebnisse bei der wiederholten Durchführung der Messung streuen.

Zu beachten ist, dass die zuvor beschriebene Unsicherheit infolge der Wahl der Startwerte die Unsicherheit durch Wiederholmessungen überlagert. Letztere wird daher nur für die Probe D1P08 betrachtet, um den Überlagerungseffekt zu minimieren.

Es wurden zehn Messungen direkt aufeinanderfolgend am selben Tag durchgeführt, wobei die Raumtemperatur von ca. 24,5 °C auf ca. 26,5 °C anstieg. Für jeden Messvorgang wurde die Probe aus dem Messplatz entnommen und erneut eingesetzt, sowie das Koppelmittel entfernt und neu aufgetragen.

Tabelle 5.5: Mittelwert und Streuung der optimierten Schallgeschwindigkeiten für zehn Wiederholmessungen

Probe	$\bar{c}_L / \text{m s}^{-1}$	$s_{c_L} / \text{m s}^{-1}$	$\bar{c}_T / \text{m s}^{-1}$	$s_{c_T} / \text{m s}^{-1}$
D1P08	2517	5,8	986	4,4

Die zusammengefassten Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Werte für die Streuungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die Werte aus Tabelle 5.2 bezüglich einer Temperaturänderung. Es ist also davon auszugehen, dass ein signifikanter Anteil der Messunsicherheit bei der wiederholten Messung

5 Charakterisierung homogener Polymere

auf die Variation der Temperatur zurückzuführen ist. Bezuglich des Mittelwertes liegen auch diese Streuungen deutlich unterhalb von 1 %, sodass eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erreicht wird.

5.2 Transmissionsverfahren

Das zweite verwendete Messverfahren ist das in [Bau16] realisierte Ultraschall-Transmissionsverfahren. Abbildung 5.13 zeigt schematisch den Aufbau des Messsystems, bei dem der Probekörper mit hohlzylindrischer Geometrie zwischen zwei Ultraschallwandler eingebracht wird. Für die Messung wird ein Ultraschall-Puls durch die Probe transmittiert, dessen Signalform durch die Dispersion im Material verändert wird. Infolge konstruktiver Überlagerung der verschiedenen Moden entstehen, getrennt durch Bereiche destruktiver Überlagerung, einzelne Wellenpakete, deren Form und Eintreffzeitpunkte am Empfänger charakteristisch für das untersuchte Material sind, siehe Abbildung 5.14. Die Auswertung erfolgt im inversen Verfahren, siehe Abschnitt 4.2, auf Basis des gemessenen Ausgangssignals im Zeitbereich.

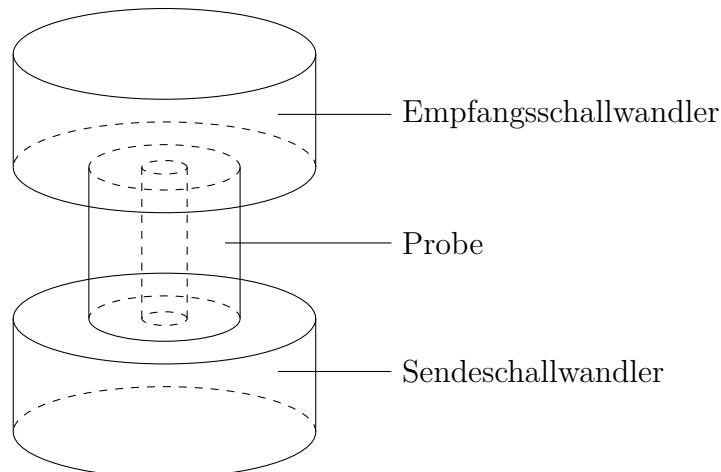


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung des Transmissionsmesssystems, nach [Bau16]

Das verwendete Messsystem wurde von Bause aufgebaut und im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend unverändert eingesetzt, um Vergleichsdaten für die Charakterisierung homogener Polymere zu ermitteln. Lediglich die Steuer-Software wurde in Python reimplementiert, um den bisherigen

5.2 Transmissionsverfahren

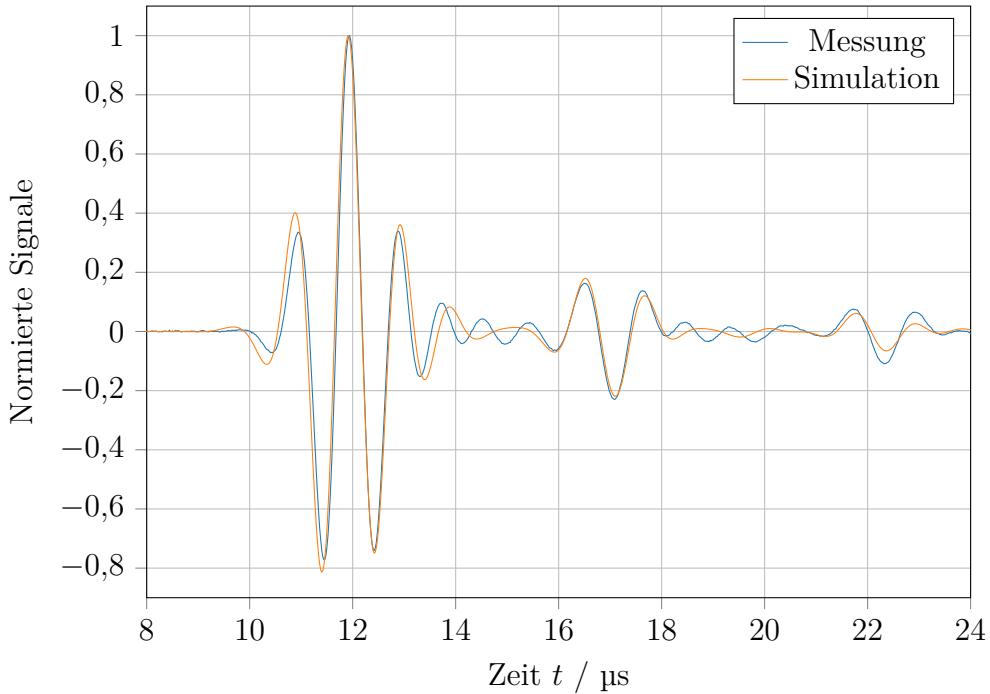


Abbildung 5.14: Gemessenes Empfangssignal (blau) und simuliertes Signal (orange) im Transmissionsverfahren für eine Polyamid-6-Probe. Wellenpakete bei ca. 12 μs , 17 μs sowie 22 μs .

MATLAB-Code zu ersetzen. Statt einer vollständigen Beschreibung des Verfahrens liegt der Fokus der folgenden Ausführungen daher auf den Unterschieden zum Laserakustik-Verfahren. Für alle weiteren Details sei auf [Bau16] verwiesen.

Aus Sicht der Anwendung hat das Transmissionsverfahren im Vergleich mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Laserakustik-Verfahren den Vorteil, dass viskoelastische Materialparameter auf Basis des fraktionalen Zener-Modells (siehe Abschnitt 3.2.5) bestimmt werden können. In diesem Zusammenhang ist vorgesehen, die Probe bei fünf unterschiedlichen Frequenzen anzuregen, um die Frequenzabhängigkeit infolge der Viskoelastizität charakterisieren zu können. Für die vorliegende Arbeit wird jedoch nur eine Anregefrequenz genutzt, um den experimentellen Aufwand zu reduzieren (nur 140 statt 700 Messungen mit anschließender Optimierung, siehe Tabelle 5.8). Dies ist dadurch zu rechtfertigen, dass die ermittelten Ergebnisse als Vergleich für die im Laserakustik-Verfahren ermittelten

5 Charakterisierung homogener Polymere

Ergebnisse herangezogen werden sollen. Da letzteres ohnehin nur ein ideal-elastisches Materialmodell identifiziert, ist eine hochpräzise Bestimmung der Absorptionseigenschaften hier nicht erforderlich.

5.2.1 Experimentalaufbau

Die Transmissionsstrecke aus Abbildung 5.13 stellt den Kern des Experimentalaufbaus dar. Sie besteht aus zwei angepassten Ultraschallwandlern, die ähnlich wie die Schallwandler des Laserakustik-Messplatzes aufgebaut sind, siehe Abschnitt 5.1.2. Allerdings kommt statt einer piezoelektrischen Streifenkeramik eine kreisförmige Piezokomposit-Scheibe zum Einsatz, um die Schwingungsform des (theoretischen) Kolvenschwingers anzunähern und die Stirnseiten der Probe vollflächig (akustisch) zu kontaktieren [BRH13; LSW09]. Es stehen Schallwandler für fünf unterschiedliche Frequenzbereiche zur Verfügung, wobei für die folgenden Untersuchungen das Schallwandlerpaar mit einer Mittenfrequenz von ca. 750 kHz verwendet wird.

Zum Betrieb des Sende-Schallwandlers werden der für diesen Zweck entwickelte Spannungsverstärker und für den Empfangs-Schallwandler der Ladungsverstärker aus [Rau12] verwendet. Die Bereitstellung des Sendesignals sowie die Aufnahme des Empfangssignals erfolgt, wie beim Laserakustik-Messverfahren, mit einem USB-Oszilloskop (TiePie Handyscope HS5).

Die Auswertung der Messsignale erfolgt im Zeitbereich, sodass die Dynamik des Messsystems starken Einfluss auf das inverse Verfahren, und damit auf das Gesamtergebnis, hat. Um diese Einflüsse kompensieren zu können, verwendet Bause das Mason-Modell [Mas48] zur Beschreibung der Schallwandler, modelliert die Verstärker als digitale Filter und nutzt diese Modelle zur Signalvorverzerrung. Die Identifikation der darin enthaltenen Systemparameter ist kritisch, da eventuelle Abweichungen fälschlich den gesuchten Materialparametern zugeschlagen würden.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Dicke der Koppelmittel-Schicht, die zur akustischen Ankopplung der Schallwandler an die Probe erforderlich ist. Für eine möglichst reproduzierbare Messung wird das Koppelmittel im Siebdruck-Verfahren aufgebracht und der Anpressdruck über ein Massestück (500 g) definiert eingestellt. [Bau16]

5.2.2 Vorwärtsmodell

Beim Transmissionsverfahren kommt die *scaled boundary FEM* (kurz *SBFEM*) für das Vorwärtsmodell zum Einsatz. Ähnlich wie die SAFE-

Methode (Abschnitt 5.1.3) handelt es sich dabei um eine halbanalytische Methode, bei der in Ausbreitungsrichtung (hier: Länge des Zylinders) ein harmonischer Ansatz gewählt wird, während in radialer Richtung eine Linie eindimensional diskretisiert wird [GBC14]. Allerdings wird zur Diskretisierung hier nur ein einziges Element mit hoher Ordnung verwendet, um die Effizienz zu steigern [GBS14]. Die benötigte Rechenzeit kann dadurch gegenüber einer vollständigen FEM-Simulation stark reduziert werden, sodass die Verwendung als Vorwärtsmodell im inversen Verfahren praktisch möglich wird. Im Vergleich mit der FEM-Simulations-Software CAPA erreicht Bause eine um den Faktor 100 reduzierte Rechenzeit [Bau16].

Das vorliegende SBFEM-Modell ermöglicht die Verwendung komplexwertiger Materialmatrizen, sodass Absorptionseffekte berücksichtigt werden können. Dies ist die Voraussetzung für die Identifikation viskoelastischer Modellparameter. Für weitere Details und die mathematischen Hintergründe der SBFEM sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Gravenkamp verwiesen, z. B. [Gra14].

5.2.3 Optimierungsverfahren

Zur Startwertschätzung wird ein vereinfachtes Modell der Schallausbreitung, das Strahlenmodell nach Reynolds [Rey53] angesetzt. Darin wird die Ausbreitung quasi-longitudinaler und quasi-transversaler Wellen in einem dünnen Stab angenommen, wobei die transversalen Komponenten an der Mantelfläche anteilig reflektiert werden, aber auch in Quasi-Longitudinalwellen konvertieren. Die empfangenen Wellenpakete können dann den jeweiligen Wellenkomponenten zugeordnet werden. Dieses Modell besitzt zwar nur eingeschränkte Gültigkeit, da keine wellentheoretische Beschreibung erfolgt (obwohl die Probengeometrien in der Größenordnung der Wellenlänge liegen), reicht aber für eine Startwertschätzung aus. Die Longitudinalwellengeschwindigkeit kann dazu gemäß

$$\hat{c}_L = \frac{l}{T_0} \quad (5.35)$$

aus der Probenlänge l und dem Eintreffzeitpunkt des ersten Wellenpakets T_0 abgeschätzt werden. Die Transversalwellengeschwindigkeit ergibt sich analog zu

$$\hat{c}_T = \frac{\hat{c}_L}{\sqrt{1 + \left(\frac{\hat{c}_L(T_1 - T_0)}{2r_a}\right)^2}}, \quad (5.36)$$

5 Charakterisierung homogener Polymere

wobei r_a den Außenradius der Probe und T_1 den Eintreffzeitpunkt des zweiten Wellenpakets darstellt. Die Startwerte für den longitudinalen Absorptionskoeffizienten werden aus dem spektralen Schwerpunkt des Leistungsdichtespektrums bestimmt, die für den transversalen Absorptionskoeffizienten analog aus den Schwerpunkten der Energiedichtespektren des ersten und zweiten Wellenpakets. [Bau16]

Als Kostenfunktion wird die 2-Norm zwischen dem gemessenen und dem simulierten Zeitsignal gewählt, siehe Gleichung (4.3). Für die fünf Anregefrequenzen bestimmt Bause jeweils eine Norm und summiert diese zur Gesamt-Kostenfunktion. Da in dieser Arbeit nur eine Anregefrequenz betrachtet wird, entfällt diese Summation.

Der verwendete Optimierungsalgorithmus basiert auch beim Transmissionsverfahren auf dem BOBYQA-Algorithmus [Pow09], der bereits in Abschnitt 5.1.7 betrachtet wurde. Bause verwendet für die Auswertung MATLAB und nutzt daher die C-Implementierung von BOBYQA aus der „NLopt“-Bibliothek [Joh19]. Für die Reimplementierung in Python wird daher, zur besseren Vergleichbarkeit, ebenfalls auf NLopt zurückgegriffen.

5.3 Experimentelle Untersuchungen

Das Laserakustik-Verfahren wird exemplarisch auf ausgewählte polymere Materialproben angewendet, deren mechanische Materialeigenschaften so charakterisiert werden. Die Ergebnisse werden im Vergleich zum Transmissionsverfahren sowie klassischen mechanischen Prüftechniken wie dem Zugversuch diskutiert, siehe Abschnitt 5.4.2 und Abschnitt 5.4.3. Vor der Messung werden die Proben außerdem, wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, konditioniert, um die Empfindlichkeit des Verfahrens bezüglich kleiner Änderungen der Materialeigenschaften zu betrachten.

5.3.1 Materialauswahl und Probenherstellung

Als primäres Probenmaterial kommt Polyamid 6 (PA6) zum Einsatz, das einerseits selbst ein weit verbreiteter Polymerwerkstoff ist und andererseits häufig als Matrix-Material für Organobleche verwendet wird, siehe Abschnitt 6.2. Die hier untersuchte ProbenchARGE wird mit dem Bezeichner „D“ identifiziert. Außerdem wird Polypropylen (PP) betrachtet (Charge „E“), das u. a. wegen seiner Eignung für die Lebensmittelindustrie ein fast allgegenwärtiger Werkstoff ist. In der weltweiten Kunststoff-Produktion wird es lediglich von Polyethylen übertroffen [EEH12].

5.3 Experimentelle Untersuchungen

Für die unterschiedlichen Messsysteme müssen die Proben in verschiedenen Geometrien vorliegen, also entsprechend hergestellt werden. Die plattenförmigen Probekörper (Kürzel „P“) zur Charakterisierung im Laserakustik-Verfahren wurden in den Laboren der Kunststofftechnik Paderborn (KTP) im Spritzgießverfahren hergestellt und weisen Abmessungen von ca. $130\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ auf. Als Basismaterial kommt der PA6-Werkstoff Durethan B30S von Lanxess sowie der PP-Werkstoff Moplen HP500V von LyondellBasell Industries zum Einsatz [Lan19; Lyo15]. Die für den Zugversuch benötigten Zugstäbe (Kürzel „Z“) nach DIN EN ISO 527 wurden spanend aus diesen Platten herausgearbeitet [DIN12c] und unterscheiden sich von den Platten somit nur in der Geometrie. Für das Transmissionsverfahren werden die hohlzylindrischen Proben (Kürzel „H“) hingegen aus Vollstäben herausgearbeitet, die durch einen Zulieferer im Extrusionsprozess hergestellt wurden. Es kann daher zu geringen Abweichungen der Materialeigenschaften infolge des Prozesses und des abweichenden Basismaterials kommen.

In Tabelle 5.6 sind für die genannten Werkstoffe die im Datenblatt angegebenen mechanischen Kenngrößen sowie die daraus abgeleiteten Schallgeschwindigkeiten aufgeführt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Poisson-Zahl in diesen Datenblättern nicht angegeben ist und daher auf einen typischen Durchschnittswert von $\nu = 0,4$ festgesetzt wird. Die Schallgeschwindigkeiten können daher nur als grobe Abschätzung interpretiert werden, siehe auch Abschnitt A.1.

Tabelle 5.6: Datenblatt-Werte und abgeleitete Größen für die betrachteten Polymer-Werkstoffe [Lan19; Lyo15]

Polyamid 6		Polypropylen
Hersteller	Lanxess	Lyondell-Basell
Handelsname	Durethan B30S	Moplen HP500V
E / MPa	3200	1450
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	1140	910
ν		0,4
$c_L / \text{m s}^{-1}$	2453	1848
$c_T / \text{m s}^{-1}$	1001	754

5.3.2 Probenkonditionierung

Die Probenkonditionierung erfolgt in Form einer künstlichen hydrothermischen Materialalterung. Dazu werden die Probekörper für definierte Zeiträume in auf 90 °C temperiertem Wasser gelagert, das einen Salzgehalt von 50 g l⁻¹ aufweist. Dies führt bei PA6 als Polykondensat zu starkem molekularen Abbau durch die Hydrolyse, die bei PP hingegen nicht erfolgen kann, siehe Abschnitt 2.4.4. Bei PP ist somit keine signifikante Änderung der Materialeigenschaften durch die Konditionierung zu erwarten.

Der Ablauf ist so gestaltet, dass die Proben für einen Zeitraum T_A im Wasserbad gelagert und anschließend für 48 h bei 80 °C im Ofen getrocknet werden. Schließlich kühlen die Proben bei 21 °C im Exsikkator aus und werden bis zur Messung darin gelagert. Die Trocknung ist erforderlich, da insbesondere Polyamid 6 viel Wasser aufnimmt, was zu einer Erweichung des Materials führt, siehe Abschnitt 2.3.4. Diese Änderung kann zwar messtechnisch mit den gewählten Verfahren erfasst werden, doch sie beeinflusst das Materialverhalten deutlich stärker als der molekulare Abbau und ist somit hier unerwünscht, da *kleine* Eigenschaftsänderungen im Fokus stehen.

Tabelle 5.7: Zeiträume der Lagerung im Wasserbad (Alterungsdauer) der gewählten Alterungsstufen

Alterungsstufe	Zeitraum T_A
1	0 h
2	250 h
3	500 h
4	750 h
5	1000 h
6	2000 h
7	3000 h

Insgesamt werden sieben Alterungsstufen gemäß Tabelle 5.7 betrachtet, wobei jede Probe nur einmalig im Wasserbad gelagert wird. Zwar wird die Probe bei den akustischen Messverfahren nicht zerstört und könnte mehrfach gealtert und untersucht werden, doch dazu müsste auch der Trocknungsprozess wiederholt werden. Dies würde neben einer weiteren Überlagerung der Eigenschaftsänderungen den Zeitbedarf für die Konditionierung noch weiter erhöhen und wird daher hier nicht durchgeführt.

Tabelle 5.8 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Proben. Pro

Tabelle 5.8: Probenauswahl für die Untersuchung homogener Polymerwerkstoffe

Charge	Material	Geometrie	Anzahl Proben
D	PA6	Hohlzylinder	49
		Platte	70
		Zugstab	70
E	PP	Hohlzylinder	49
		Platte	70
		Zugstab	70
Gesamt			378

Alterungsstufe und Geometrie wurden zehn Probenexemplare (sieben für die Hohlzylinder) gesetzt, sodass insgesamt 378 Einzelproben betrachtet werden. Zur Identifikation werden alle Exemplare mit einer fünfstelligen Bezeichnung (Proben-ID) nach Abbildung 5.15 versehen.

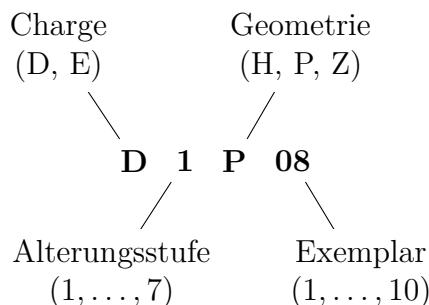


Abbildung 5.15: Zusammensetzung der Proben-Bezeichnungen (IDs)

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Ausgewählte Dispersionsabbildungen

Die Auswertbarkeit der messtechnisch ermittelten Dispersionsabbildungen variiert stark über die einzelnen Proben. Bewertungskriterien für die Qualität einer Dispersionsabbildung sind dabei in erster Linie die Anzahl erkennbarer Modenverläufe, die den Informationsgehalt der Messung repräsentiert, sowie der Wertegradient (Abbildungsschärfe), der für die schnelle

5 Charakterisierung homogener Polymere

und robuste Konvergenz des Optimierungsverfahrens erforderlich ist, siehe auch Abschnitt 5.1.5. Exemplarisch für eine sehr gute und eine schlechte Dispersionsabbildung (im Sinne der Auswertbarkeit) sollen hier, wie schon in Abschnitt 5.1.8, die Proben D1P08 und D4P06 betrachtet werden.

Während für D1P08 19 Modenverläufe im betrachteten Bereich bis 2 MHz und 4 rad mm^{-1} deutlich erkennbar und scharf abgebildet werden, sind es für D4P06 lediglich fünf, siehe Abbildung 5.16. Die Dispersionsabbildung für D4P06 ist insgesamt durch starkes Rauschen, infolge eines geringen Signal-Rausch-Verhältnisses im Zeitbereich, charakterisiert. Dies führt bereits ab ca. 500 kHz zu einer unscharfen Darstellung der Modenverläufe. Ab ca. 800 kHz sind die Modenverläufe praktisch nicht mehr von den ebenfalls auftretenden Rauschartefakten zu unterscheiden. Außerdem werden im Vergleich zur Dispersionsabbildung für D1P08 noch kleinere Ausschnitte aus den Modenverläufen abgebildet.

Die Folgen für die Modellparameteridentifikation können ebenfalls den Abbildungen entnommen werden: Bei D1P08 stimmen die für die resultierenden (optimierten) Modellparameter simulierten Dispersionskurven (weiß dargestellt) nahezu ideal mit den Modenverläufen in der Dispersionsabbildung überein, während bei D4P06 eine leichte Abweichung, speziell in der A0- und der S0-Mode, zu erkennen ist. Letztere stellt sich als Unterschätzung der Steigung⁹ dar, die einer leichten Überschätzung der Transversalwellengeschwindigkeit c_T entspricht. Außerdem steigt durch die geringe Qualität der Dispersionsabbildung die Empfindlichkeit der Optimierungsergebnisse auf die Wahl der Startwerte, siehe Abschnitt 5.1.8.

Bemerkenswert ist bereits an dieser Stelle, dass die Qualität der Dispersionsabbildung entgegen ersten Erwartungen nicht mit steigender Alterungsdauer immer weiter abnimmt. Beispielsweise liefert die Probe D7P03 die in Abbildung 5.17 dargestellte Dispersionsabbildung, die trotz vierfacher Alterungsdauer gegenüber D4P06 zwölf gut erkennbare Modenverläufe enthält. Die auf Basis der identifizierten Modellparameter simulierten Dispersionskurven zeigen daher eine gute Übereinstimmung mit den Modenverläufen in der Dispersionsabbildung.

5.4.2 Identifizierte Schallgeschwindigkeiten

Für die hier betrachtete Untersuchungsreihe wurden insgesamt 378 Probekörper gemäß Tabelle 5.8 hergestellt, konditioniert und vermessen. Dabei

⁹Die Modenverläufe $k(\omega)$ können in diesem Bereich als Geraden angenähert werden, sodass deren Steigung betrachtet werden kann.

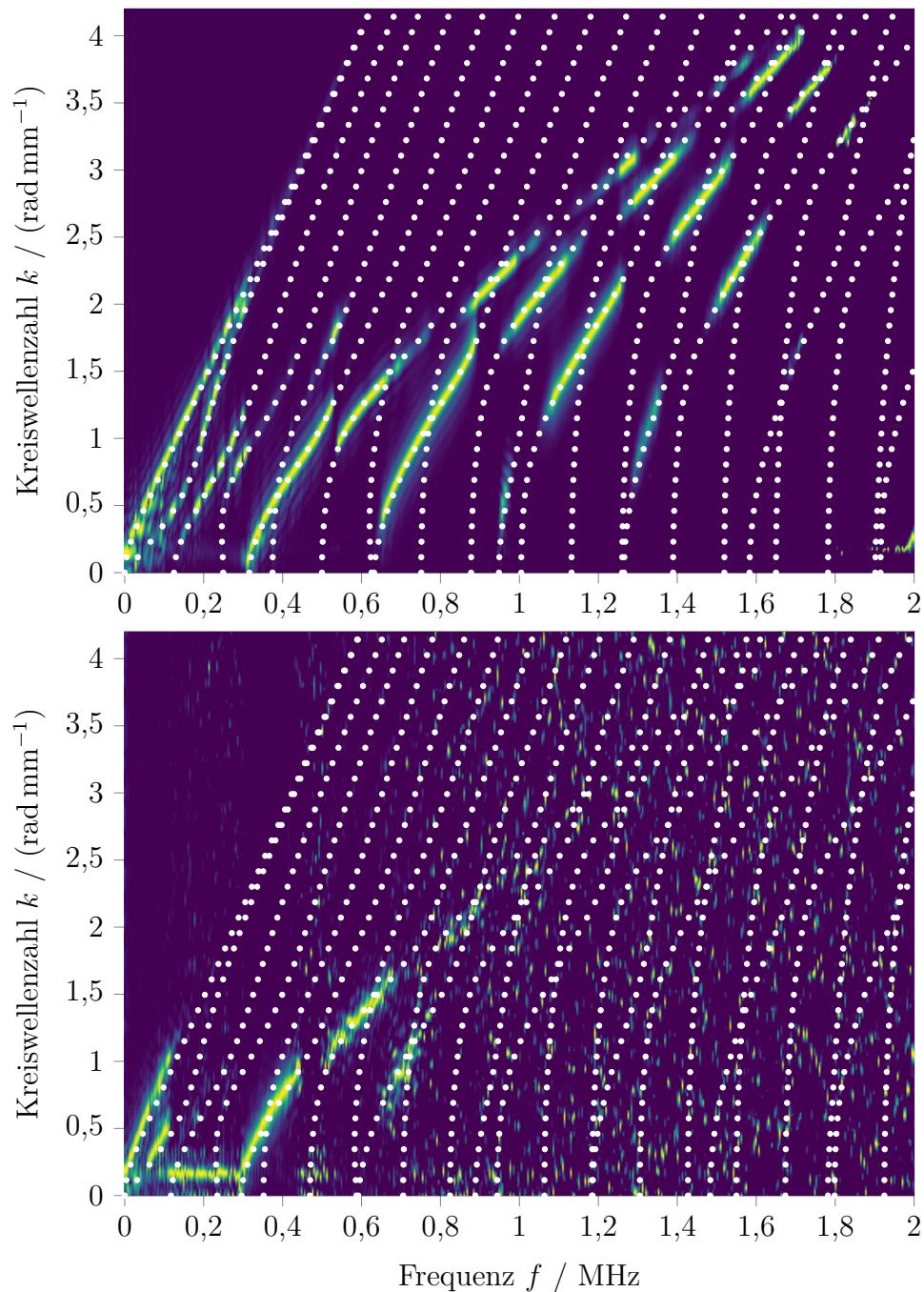


Abbildung 5.16: Dispersionsabbildungen der Proben D1P08 (oben) und D4P06 (unten) mit simulierten Dispersionsdiagrammen (weiß) für die identifizierten Modellparameter

5 Charakterisierung homogener Polymere

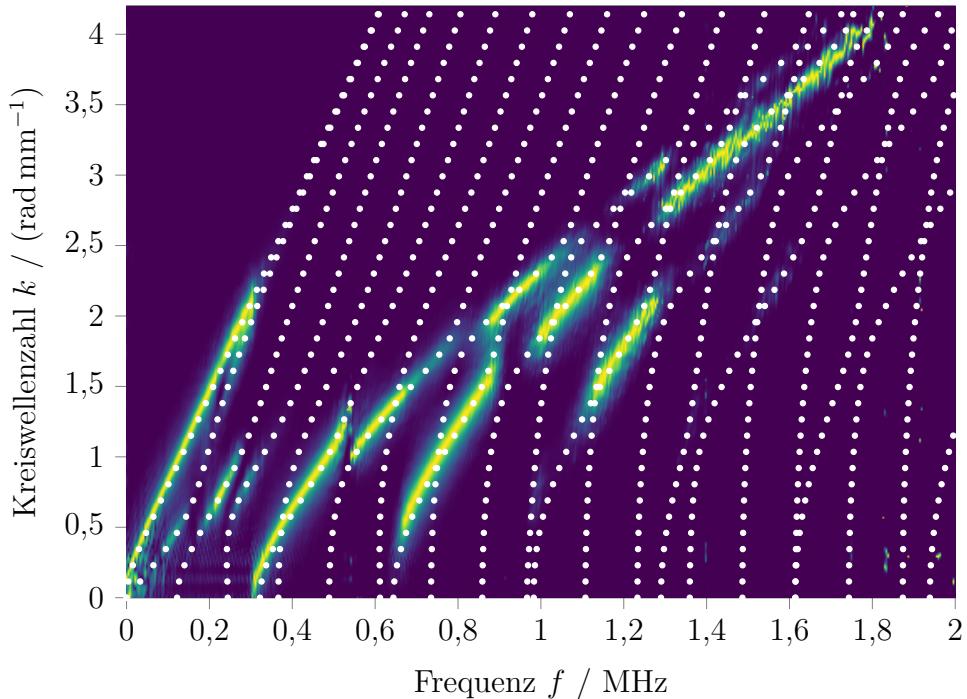


Abbildung 5.17: Dispersionsabbildung der Probe D7P03 mit simuliertem Dispersionsdiagramm (weiß) für die identifizierten Modellparameter

liefern das Laserakustik-Verfahren und das Transmissionsverfahren für jede Probe die Schallgeschwindigkeiten c_L und c_T , deren Änderung über die Alterungszeit im Folgenden dargestellt wird. In den Abbildungen repräsentieren die Fehlerbalken jeweils die Streuung (Stichprobenstandardabweichung) der Größe, wobei die Stichprobe aus den zehn untersuchten Probekörpern (sieben im Transmissionsverfahren) der jeweiligen Alterungsstufe besteht.

Abbildung 5.18 zeigt die ermittelten Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeiten für die Polyamid-6-Proben der Untersuchungsreihe. Es wird deutlich, dass beide Messverfahren vergleichbare Ergebnisse in physikalisch plausiblen Bereichen liefern. Beim Transmissionsverfahren treten zwar etwas höhere Absolutwerte und eine geringere Streuung der Messwerte auf, doch dies ist nicht die Folge des verwendeten Messverfahrens, sondern des abweichenden Probenmaterials: Die im Laserakustik-Verfahren untersuchten Proben wurden unter bewusstem Verzicht auf stabilisierende Additive hergestellt, die in den mittels Transmissionsverfahren untersuchten Proben jedoch enthalten sind. Das Gleiche gilt für die in Abbildung 5.19

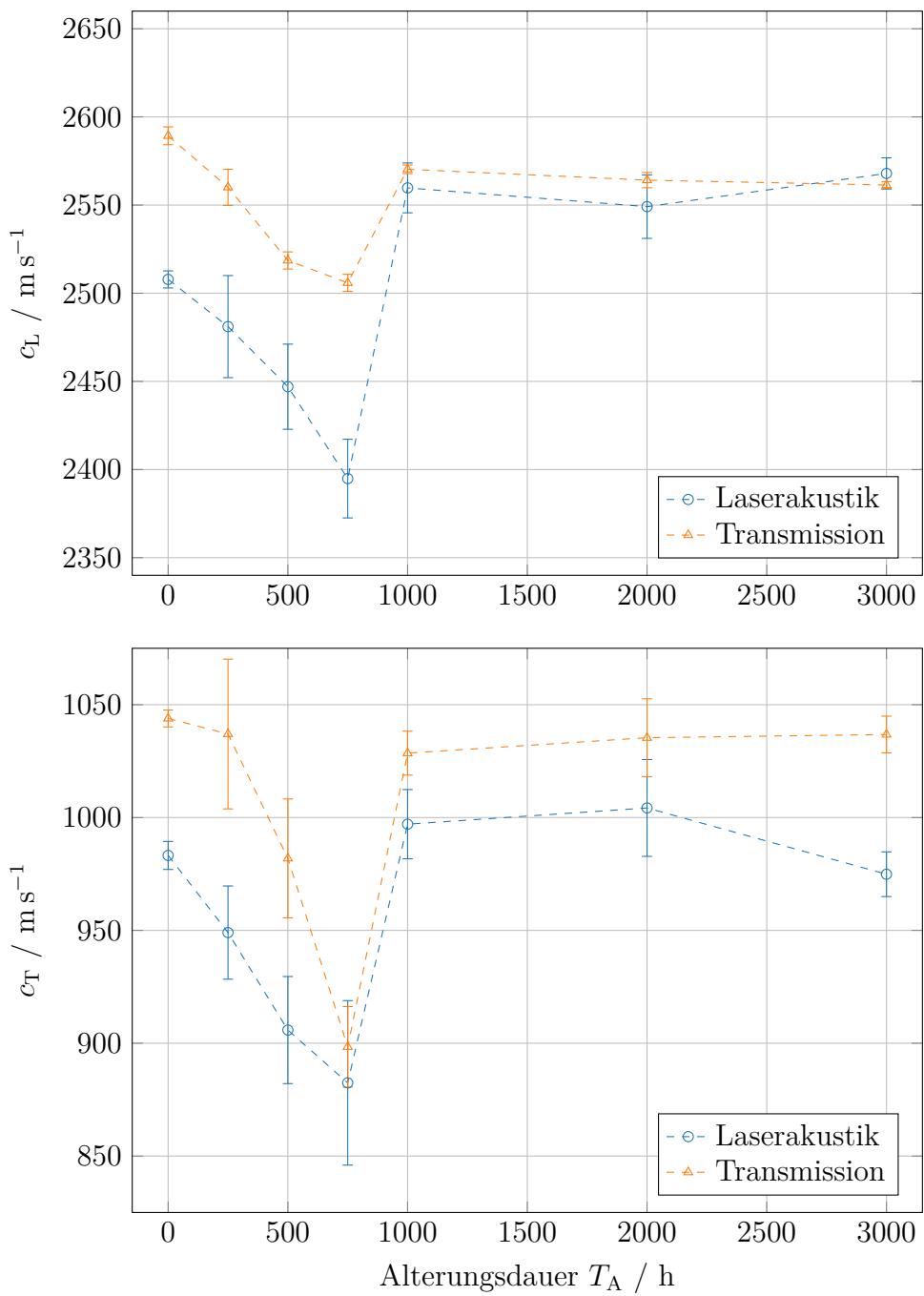


Abbildung 5.18: Vergleich der im Laserakustik- bzw. Transmissionsverfahren bestimmten Wellengeschwindigkeiten für Polyamid-6-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

5 Charakterisierung homogener Polymere

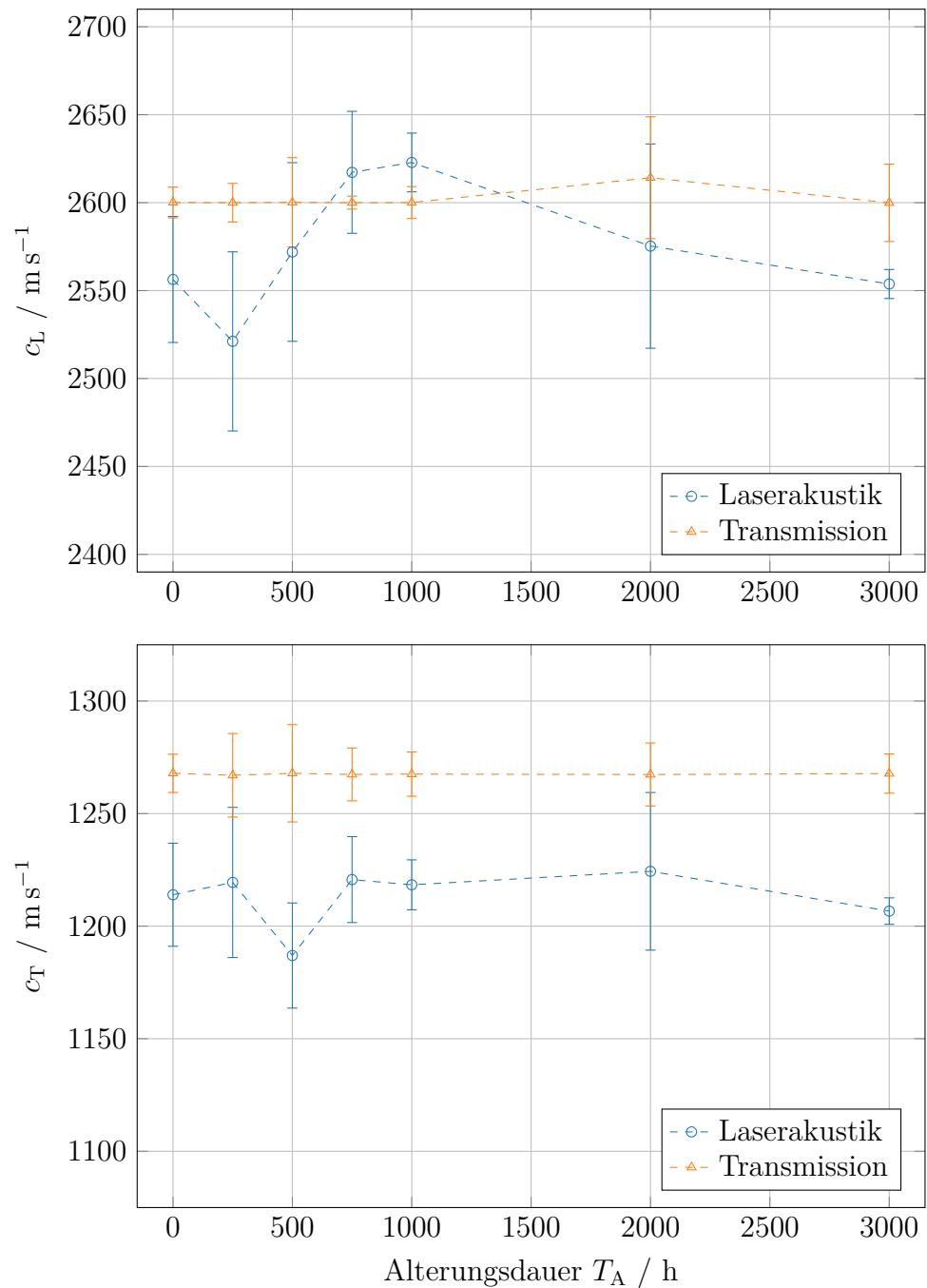


Abbildung 5.19: Vergleich der im Laserakustik- bzw. Transmissionsverfahren bestimmten Wellengeschwindigkeiten für Polypropylen-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

dargestellten Ergebnisse für Polypropylen, in denen zusätzlich die deutlich geringere Auswirkung der Konditionierung über der Alterungszeit erkennbar ist (siehe auch Abschnitt 5.3.2 und Abschnitt 5.4.4).

Allgemein zeigen diese Ergebnisse, dass beide Messverfahren geeignet sind, unterschiedliche polymere Werkstoffe bezüglich ihrer Schallgeschwindigkeiten zu charakterisieren und auf diese Weise die Parameter eines isotropen Materialmodells zu identifizieren. Dabei können einerseits die betrachteten Materialien deutlich unterschieden und andererseits Unterschiede in der Zusammensetzung gleichartiger Materialien aufgelöst werden. Außerdem wird deutlich, dass die Effekte eigenschaftsändernder Prozesse messtechnisch erfasst werden können und sich über den Prozessverlauf als konsistente, systematische Änderung der Modellparameter manifestieren.

5.4.3 Zusammenhang mit quasistatisch bestimmten mechanischen Kenngrößen

Ein Vergleich der akustisch (im Laserakustik- bzw. Transmissionsverfahren) bestimmten mit den mechanisch (im Zugversuch) bestimmten Kenngrößen kann anhand der Elastizitätsmoduln vorgenommen werden. Die im Folgenden gezeigten mechanisch bestimmten Messergebnisse wurden durch Matthias Hüttner vom Fachgebiet *Kunststofftechnik Paderborn* (KTP) an der Universität Paderborn im Rahmen eines gemeinsamen Projektes ermittelt.

Für die Polyamid-6-Proben der Untersuchungsreihe sind diese in Abbildung 5.20 dargestellt. Hier fällt zunächst die große Differenz zwischen den Ergebnissen des Laserakustik-Verfahrens und des Zugversuches auf: Der akustisch bestimmte Elastizitätsmodul wird systematisch überschätzt. Bei den ebenfalls akustisch bestimmten Ergebnissen des Transmissionsverfahrens tritt dieser Effekt hingegen nicht auf; die Werte weichen nur leicht von den Ergebnissen des Zugversuchs ab.

Ursache hierfür ist das viskoelastische Materialverhalten, das zu einer Versteifung, d. h. effektiven Erhöhung des Elastizitätsmoduls, bei hochfrequenter Anregung führt, siehe Abschnitt 3.2.3. Da beim Transmissionsverfahren ein viskoelastisches Materialmodell verwendet wird, kann diese Frequenzabhängigkeit kompensiert werden, indem das Modell für $f \rightarrow 0 \text{ Hz}$ ausgewertet wird. Dies ist beim Laserakustik-Verfahren nicht möglich.

Zum Nachweis wurden die gemessenen Rohdaten aus dem Transmissionsverfahren erneut ausgewertet und ein linear-elastisches Materialmodell identifiziert, d. h. die viskoelastischen Eigenschaften der Proben vernachlässigt.

5 Charakterisierung homogener Polymere

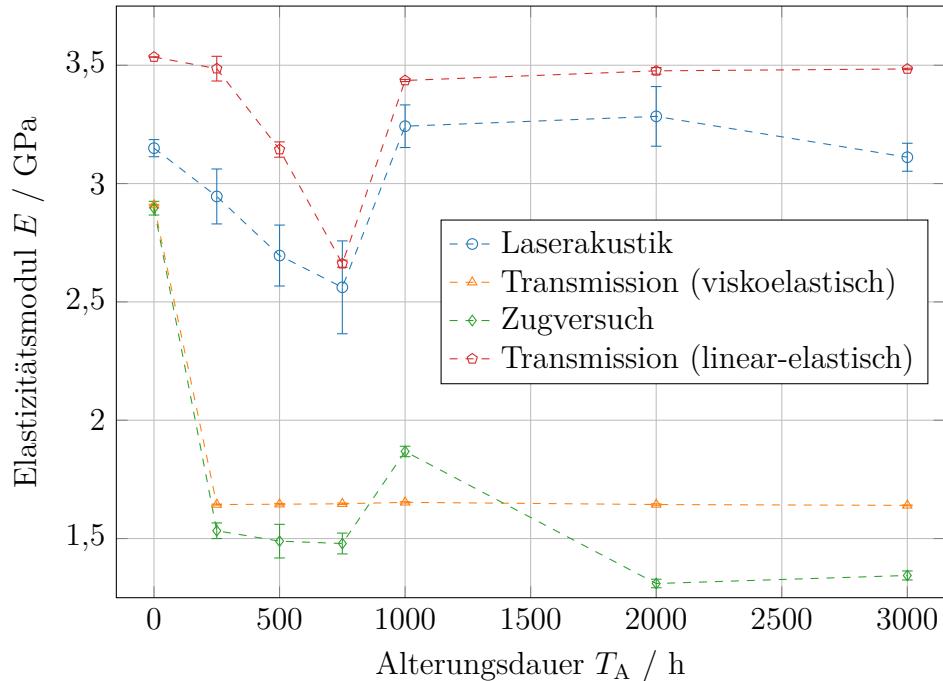


Abbildung 5.20: Vergleich der mit den betrachteten Verfahren ermittelten Elastizitätsmodulen der Polyamid-6-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.20 dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Laserakustik-Verfahrens, wobei die noch vorhandenen Unterschiede analog zu Abschnitt 5.4.2 zu begründen sind. Es wird somit deutlich, dass die Überschätzung der Elastizitätsmoduln im Laserakustik-Verfahren tatsächlich auf die Vernachlässigung der Viskoelastizität zurückzuführen ist. Im Umkehrschluss ist zu erwarten, dass die Erweiterung des Laserakustik-Verfahrens auf ein viskoelastisches Materialmodell zu einer hohen Übereinstimmung der Ergebnisse mit quasistatisch bestimmten Messdaten führen würde.

Abbildung 5.21 zeigt die analog bestimmten Elastizitätsmoduln für die Polypropylen-Proben. Es fällt zunächst auf, dass die relativen Änderungen über der Alterungsdauer geringer ausfallen, was vor dem Hintergrund der Probenkonditionierung gemäß Abschnitt 5.3.2 plausibel und außerdem konsistent mit den in Abschnitt 5.4.2 gezeigten Änderungen der Schallgeschwindigkeiten ist. Die geringe relative Änderung wird auch im Laserakustik-Verfahren sehr gut abgebildet. Darüber hinaus ist die Überschätzung des Elastizitätsmoduls infolge vernachlässigter Viskoelastizität

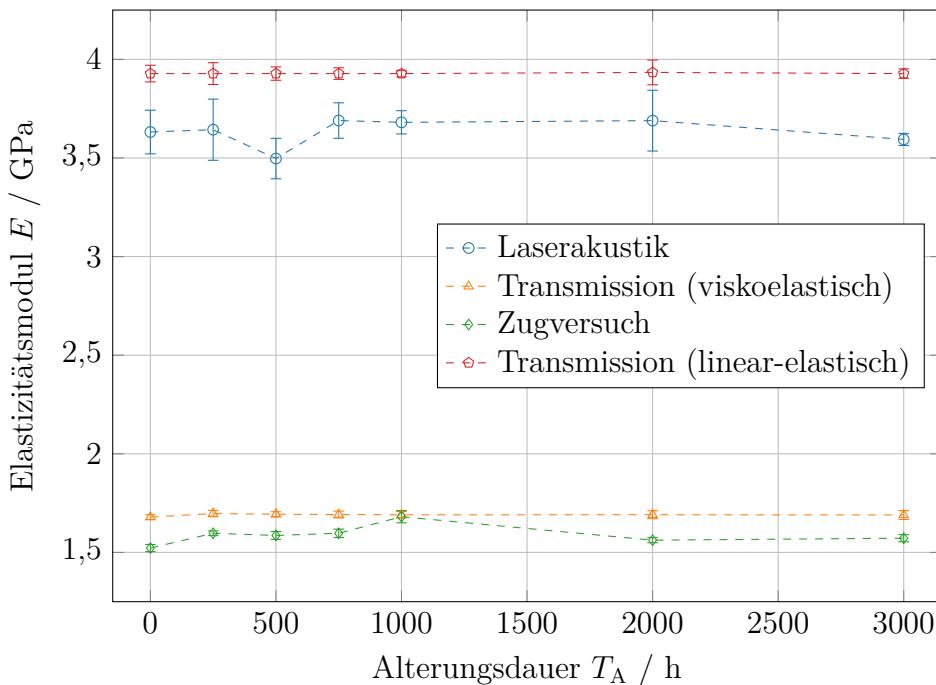


Abbildung 5.21: Vergleich der mit den betrachteten Verfahren ermittelten Elastizitätsmoduln der Polypropylen-Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

auch beim Polypropylen zu beobachten und analog zum Polyamid 6 zu begründen.

5.4.4 Interpretation im Kontext der Polymer-Alterung

Im Folgenden wird ein Bezug zwischen den in Abschnitt 5.4.2 und Abschnitt 5.4.3 gezeigten *makroskopischen* Änderungen der akustischen bzw. mechanischen Materialeigenschaften und den *mikroskopischen* Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.3) der Probe hergestellt. Neben einer weiteren Plausibilitätsprüfung werden dadurch Ansätze aufgezeigt, mit denen anhand akustisch bestimmter Messdaten auch Aussagen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers getroffen werden könnten.

Wie zuvor gezeigt, treten bei Polypropylen keine signifikanten Eigenschaftsänderungen durch die Probenkonditionierung auf. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich daher ausschließlich auf die untersuchten Polyamid-6-Proben.

Molekularer Abbau

Es ist bekannt, dass Polykondensate wie Polyamid 6 bei Anwesenheit von Wasser molekularen Abbau durch Hydrolyse erfahren, siehe Abschnitt 2.4.4. Entsprechende Untersuchungen wurden beispielsweise in [SLY09; WXW15] (für PA6), [CSV98] (für PA11) oder [GM79] (für Polycarbonat) vorgestellt. Dieser Abbau wird für die hier betrachtete Untersuchungsreihe durch die Ergebnisse der begleitend durchgeführten Messungen¹⁰ der Viskositätszahl und der Molmassenverteilung nachgewiesen, die in Abbildung 5.22 dargestellt sind. Auffällig ist, dass die relative Änderung der Longitudinalwellengeschwindigkeit bis 750 h sehr gut mit der relativen Änderung der mittleren molaren Masse übereinstimmt, wodurch zugleich die Ergebnisse einer früheren Untersuchung in [WHB16] bestätigt werden.

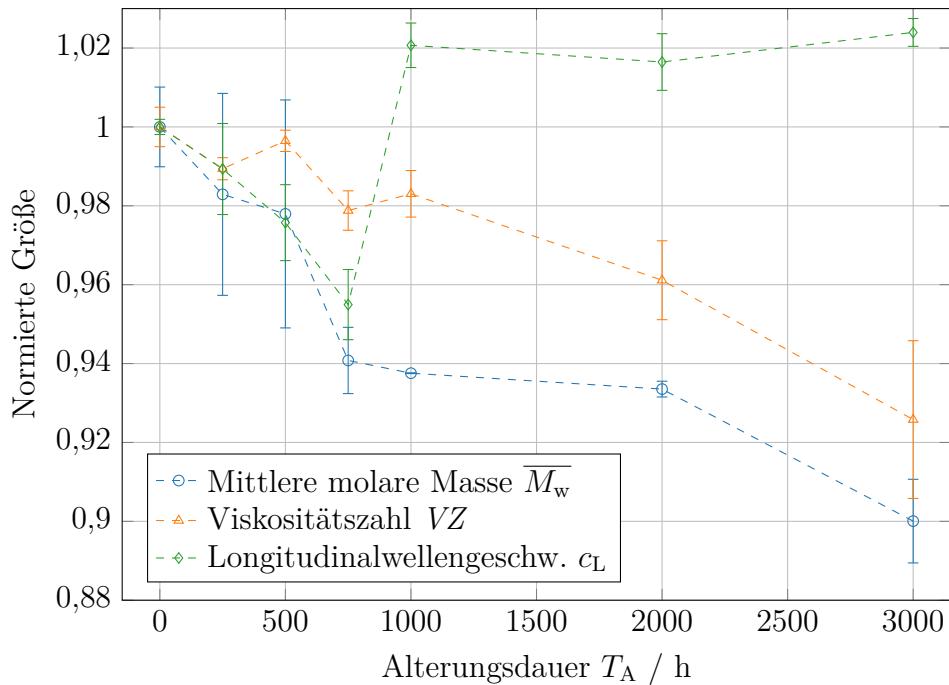


Abbildung 5.22: Zusammenhang der Viskositätszahlen und mittleren molaren Massen für Polyamid 6 mit der Longitudinalwellengeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Ab 1000 h divergieren die beiden Verläufe jedoch, wobei der weitere Abfall der molaren Masse, d. h. die Fortsetzung des Hydrolyseprozesses,

¹⁰Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

physikalisch plausibel ist. In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten zu den Zusammenhängen zwischen der molaren Masse und der Schallgeschwindigkeit in Polymeren, die allerdings Flüssigkeiten, d. h. gelöste Polymere, betrachten. Die darin beschriebenen funktionalen Zusammenhänge sind stets monoton [Ram41; WFR47; Wei49]. Es ist somit anzunehmen, dass ab 1000 h ein weiterer Effekt auftritt (oder dominant wird), der diesen Zusammenhang überlagert und zu einem Wiederanstieg der Schallgeschwindigkeit führt. Ein derartiger Einfluss wird jedoch von keiner der im Rahmen dieser Untersuchungsreihe ermittelten Kenngrößen erklärt und bedarf daher einer separaten Betrachtung, die über die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit deutlich hinausgeht.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch der Kristallisationsgrad exemplarisch für die Proben aller Alterungsstufen ermittelt wurde¹¹. Dieser zeigt jedoch keine signifikanten Änderungen und liegt in allen Fällen bei ca. 30 %. Auf eine grafische Darstellung wird daher verzichtet.

Einfluss der Wasseraufnahme auf den Elastizitätsmodul

Einzelne Proben der Untersuchungsreihe wurden exemplarisch mittels Karl-Fischer-Titration untersucht¹², um den Wassergehalt der konditionierten Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.23 dargestellt und zeigen, dass durch den Trocknungsschritt im Rahmen der Probenkonditionierung nach Abschnitt 5.3.2 der Ausgangszustand $w = 0,24\%$ nicht mehr vollständig erreicht werden kann. Da der Wassergehalt bei Entnahme aus dem Wasserbad allerdings bis zu 10 % betragen kann, ist die Trocknung auf ca. $w = 0,8\%$ dennoch erforderlich. Abbildung 5.24 zeigt zusätzlich die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit steigendem Wassergehalt, die in einer separaten Messreihe bestimmt wurde.

In Abbildung 5.23 fällt zunächst auf, dass der Wassergehalt für 1000 h stark von den übrigen Werten abweicht. Dieser Effekt wurde nur für die zerstörend charakterisierten Polyamid-6-Proben beobachtet und ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine fehlerhafte Konditionierung (zu starke Trocknung) der Probekörper zurückzuführen. Im Vergleich zu den Ergebnissen für die anderen Alterungsstufen ist der Elastizitätsmodul bei 1000 h dadurch um ca. 200 MPa erhöht, was auch in Abbildung 5.20 durch den deutlich vom Trend abweichenden Wert („Ausreißer“) erkennbar ist.

Ein ähnlicher Einfluss könnte bei dem starken Abfall des Elastizitätsmoduls im ersten Alterungsintervall (0 h bis 250 h) vermutet werden, da

¹¹Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

¹²Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

5 Charakterisierung homogener Polymere

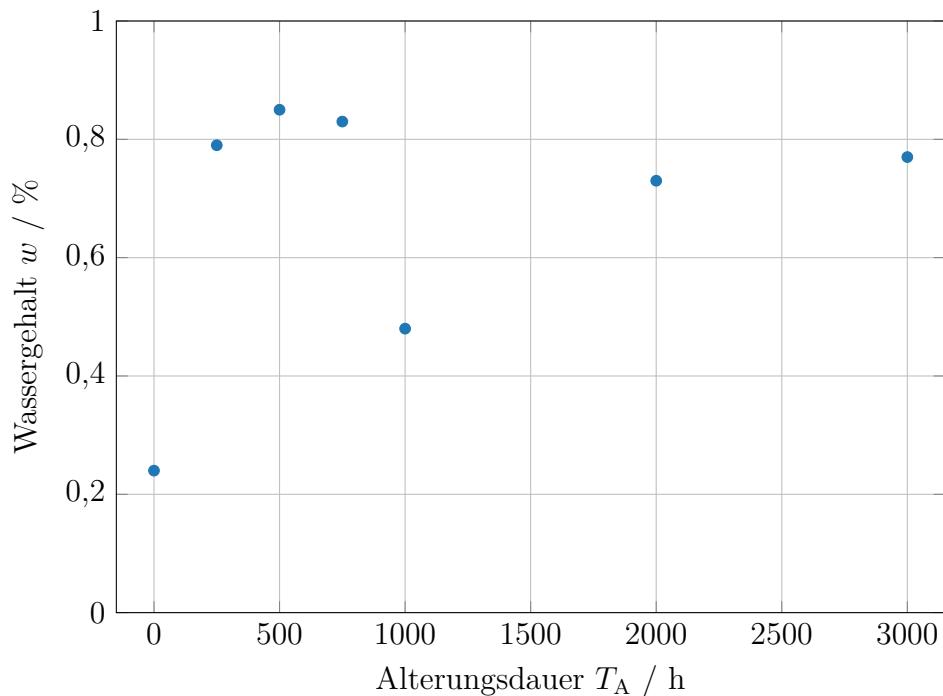


Abbildung 5.23: Abhängigkeit des Wassergehalts der Polyamid-6-Proben von der Alterungsdauer. Abweichung bei 1000 h durch zu starke Trocknung der Proben.

der Wassergehalt trotz Konditionierung von ca. 0,24 % auf ca. 0,8 % steigt. Dieser Anstieg ist jedoch gemäß Abbildung 5.24 nur für einen Abfall des Elastizitätsmoduls um ca. 350 MPa verantwortlich, der zwar nicht vernachlässigbar ist, die beobachtete starke Änderung aber auch nicht vollständig erklärt. Offenbar wird das Material im ersten Alterungsintervall bereits stark durch den Hydrolyseprozess geschwächt. Diese These wird dadurch gestützt, dass ein derartiger Effekt beim hydrolyseunempfindlichen Polypropylen in Abbildung 5.21 nicht auftritt.

Einfluss der Wasseraufnahme auf die Absorption

Für die im Transmissionsverfahren charakterisierten Materialproben können aus den Parametern des viskoelastischen Materialmodells auch Ab-

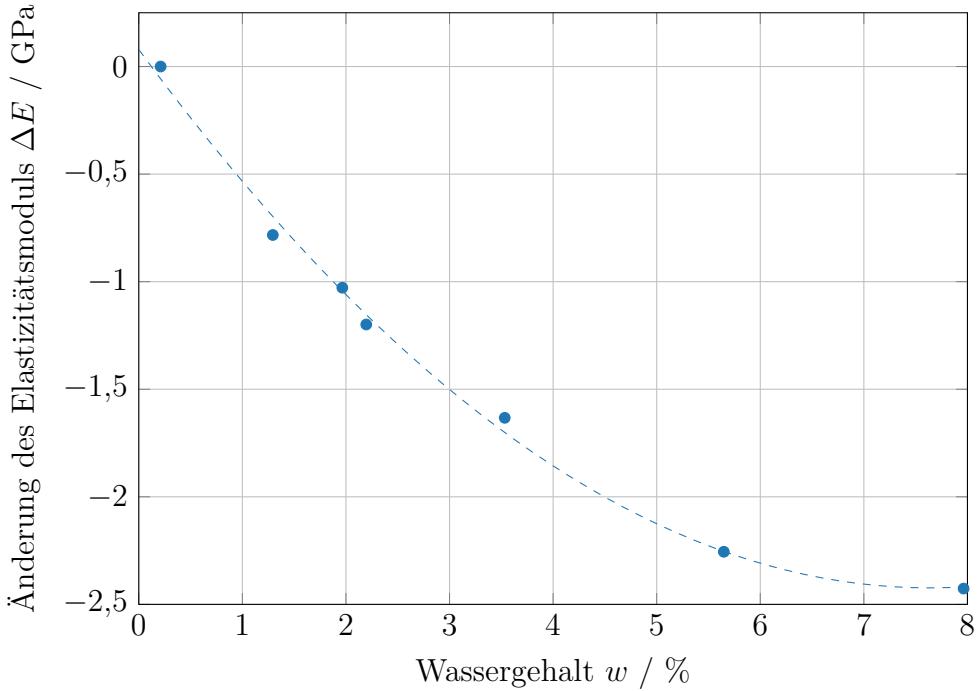


Abbildung 5.24: Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Polyamid 6 vom Wassergehalt

sorptionskoeffizienten gemäß [Bau16]

$$\alpha_V(\omega) = -\omega \sqrt{\frac{\rho}{E}} \operatorname{Im} \left\{ \sqrt{\frac{1 + (j\omega\tau_\sigma)^v}{1 + (j\omega\tau_\varepsilon)^v}} \right\} \quad (5.37)$$

berechnet werden, wobei hier $\omega = 2\pi \cdot 750 \text{ kHz}$ der Mittenfrequenz der verwendeten Schallwandler entspricht. In Ausbreitungsrichtung ergibt sich über der Alterungsdauer der in Abbildung 5.25 normiert dargestellte Verlauf, der sehr gut mit der relativen Änderung des Wassergehalts übereinstimmt. Die zuvor diskutierte Abweichung des Wassergehalts für 1000 h tritt in der Absorption nicht auf, da die dafür betrachteten hohlzylindrischen Proben separat konditioniert wurden und von diesem Fehler nicht betroffen sind. Dies wurde auch durch eine exemplarische Bestimmung des Wassergehaltes¹³ an hohlzylindrischen Proben bestätigt, die keine signifikante Änderung zwischen 750 h, 1000 h und 2000 h zeigen.

¹³Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

5 Charakterisierung homogener Polymere

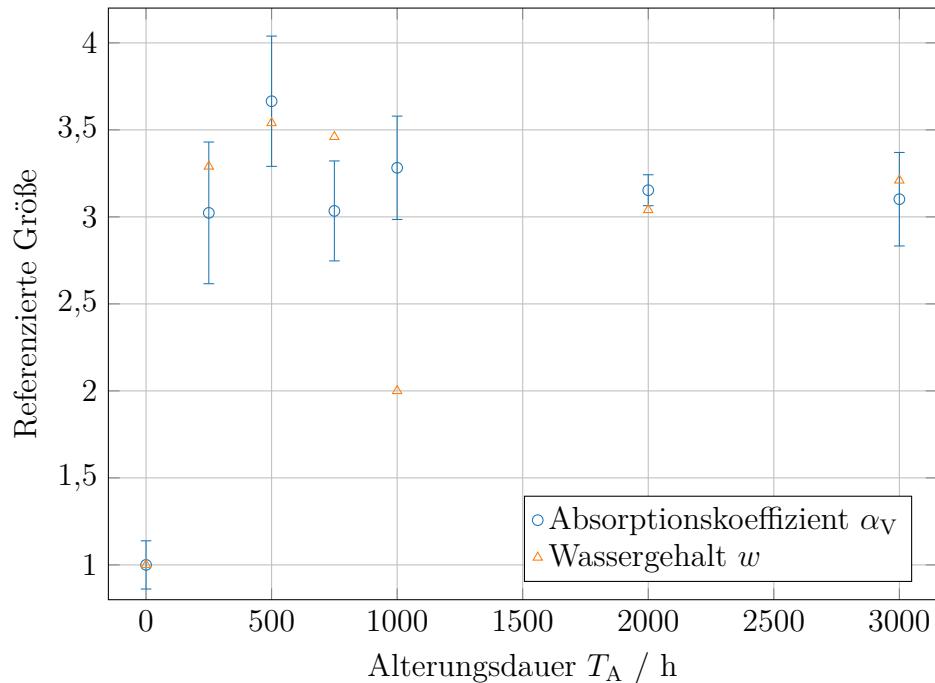


Abbildung 5.25: Vergleich der relativen Änderungen des Absorptionskoeffizienten α_V in Ausbreitungsrichtung (bestimmt an hohlzyllindrischen Proben) und des Wassergehaltes w (bestimmt an plattenförmigen Proben) über der Alterungsdauer

Zusammenfassung

Große Bedeutung beim Laserakustik-Verfahren kommt der Vorverarbeitung der Messdaten zu, die den absorptionsbedingt geringen Signal-Rausch-Verhältnissen entgegen wirkt (Abschnitt 5.1.5). Sie erhöht die Sichtbarkeit und Abbildungsschärfe möglichst vieler Modenverläufe in der Dispersionsabbildung und ermöglicht so deren Berücksichtigung durch den Optimierungsalgorithmus. Dadurch wird auch bei starker Absorption im Material eine robuste Parameteridentifikation möglich.

Das Messverfahren zeigt außerdem eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die durch sehr geringe Beiträge zur Messunsicherheit (Abschnitt 5.1.8) ausgedrückt werden kann. Den größten Einfluss hat dabei die Probentemperatur, die sich mit der Umgebungstemperatur leicht verändert und zu Abweichungen in den ermittelten Schallgeschwindigkeiten um bis zu 1 % pro 1 K Temperaturänderung führen kann. Eine Thermostatisierung der Probe könnte hier Abhilfe schaffen.

5.4 Ergebnisse

Anhand der Ergebnisse aus der Untersuchungsreihe an konditionierten (künstlich gealterten) Proben aus PA6 und PP wird die Robustheit des Verfahrens demonstriert: Für jeden der 140 untersuchten Probekörper wird, ohne Anpassung der Konfiguration des Auswerteverfahrens an jede individuelle Probe, eine gut auswertbare Dispersionsabbildung generiert (Abschnitt 5.4.1), sodass der Optimierungsalgorithmus anschließend gut konvergiert. Bei Betrachtung der identifizierten Modellparameter über der Alterungsdauer ist ein systematischer Änderungsverlauf zu erkennen, der die eingebrochenen Eigenschaftsänderungen repräsentiert (Abschnitt 5.4.2).

Aufgrund der Versteifung des Materials bei hochfrequenter Anregung liefert das Laserakustik-Verfahren im Vergleich mit dem quasistatischen Zugversuch systematisch höhere Werte für den Elastizitätsmodul (Abschnitt 5.4.3). Die zusätzliche Betrachtung von Ergebnissen aus dem Transmissionsverfahren zeigt jedoch, dass diese Frequenzabhängigkeit durch Verwendung eines viskoelastischen Materialmodells sehr gut abgebildet werden kann. Eine entsprechende Erweiterung des Materialmodells im Laserakustik-Verfahren könnte die Bestimmung vergleichbarer Absolutwerte ermöglichen.

Werden die Ergebnisse im Kontext der Polymer-Alterung betrachtet (Abschnitt 5.4.4), fällt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der relativen Änderung der Longitudinalwellengeschwindigkeit und der mittleren molaren Masse (als Maß für den Molekülkettenabbau) auf. Ab einer Alterungsdauer von 1000 h tritt ein zusätzlicher eigenschaftsändernder Prozess auf, der zur Divergenz der Änderungsverläufe führt.

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

Während in Kapitel 5 homogene Polymerwerkstoffe mit näherungsweise isotropen Materialeigenschaften untersucht werden, sollen im Folgenden Faser-Kunststoff-Verbunde betrachtet werden. Zur Anwendung des Laserakustik-Verfahrens auf diese orthotropen Materialien sind Modifikationen erforderlich, die in Abschnitt 6.1 beschrieben werden. Mit dem modifizierten Verfahren wurden, analog zu Abschnitt 5.3, experimentelle Untersuchungen an konditionierten Organoblechen vorgenommen, deren Ergebnisse in Abschnitt 6.3 vorgestellt werden. Im Rahmen dieser umfangreichen Untersuchungsreihe wurde jede Probe nur für eine Wellenausbreitungsrichtung bzw. mechanische Belastungsrichtung untersucht. Darüber hinaus ist durch eine Erweiterung des Laserakustik-Verfahrens auch eine vollständige Charakterisierung der Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften möglich. Dies wird in Abschnitt 6.4 vorgestellt.

Erwähnt sei an dieser Stelle, dass das Transmissionsverfahren aus Abschnitt 5.2 nicht auf FKV angewendet werden kann. Abgesehen davon, dass FKV typischerweise in Plattenform und nicht in der benötigten Hohlzylinder-Geometrie hergestellt und verwendet werden, verletzt die Orthotropie des Materials eine der Grundannahmen des Transmissionsverfahrens [Bau16].

Teile dieses Kapitels sind bereits erschienen in [WJC16; WJD18b; WH17; WJD18a; WHW19] sowie [JDW18; JWD19].

6.1 Modifikation des Laserakustik-Verfahrens

Für die Charakterisierung orthotroper Materialien muss das Laserakustik-Verfahren so modifiziert werden, dass die erhöhte Anzahl Freiheitsgrade bzw. die höhere Dimension des Modellparametervektors θ abgebildet wird, siehe Abschnitt 3.1.2. Dazu ist neben dem Materialmodell selbst auch das Verfahren zur Startwertschätzung anzupassen. In allen übrigen Komponenten des Laserakustik-Verfahrens, z. B. Messdatenaufnahme, Vorwärts-

modell¹, Kostenfunktion und Ablaufsteuerung des Optimierungsprozesses, sind jedoch keine Annahmen über die Matrialsymmetrie enthalten. Eine Anpassung des Modellparametervektors wird also implizit ohne weitere Modifikationen berücksichtigt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Einschränkungen des Verfahrens aus Kapitel 5 davon unberührt bleiben. So erfolgt beispielsweise auch im orthotropen Fall eine *effektive* Charakterisierung der Materialeigenschaften ohne örtliche Auflösung, und auch die Einschränkung auf plattenförmige Probekörper bleibt bestehen.

6.1.1 Materialmodell

Das Materialmodell wird durch die reduzierte (3×3) Steifigkeitsmatrix \mathbf{C}_{red} nach Gleichung (5.1) repräsentiert, die im isotropen Fall zwei unabhängige Koeffizienten aufweist. Im orthotropen Fall hingegen treten vier² unabhängige Koeffizienten auf, die im Materialmodell auch als unabhängig angesetzt werden müssen. Daraus folgt eine Verdopplung der Anzahl zu identifizierender Modellparameter, die im Vorwärtsmodell, der Kostenfunktion und dem Optimierungsprozess jedoch implizit berücksichtigt wird. Für eine erfolgreiche Optimierung sind allerdings mehr Informationen bzw. Messdaten erforderlich, um die höhere Anzahl Parameter eindeutig identifizieren zu können. Praktisch bedeutet dies, dass auch Moden höherer Ordnung in der Dispersionsabbildung erkennbar sein müssen, um die Modellparameter eindeutig bestimmen zu können.

Zu beachten ist die Konsequenz für das Optimierungsergebnis: Während die vollständige Steifigkeitsmatrix (6×6) im isotropen Fall nur zwei unabhängige Koeffizienten hat und durch die reduzierte Steifigkeitsmatrix eindeutig bestimmt ist, weist sie im orthotropen Fall neun unabhängige Koeffizienten auf und ist somit nicht vollständig bestimmbar. Anschaulich bedeutet dies, dass die Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften (aufgrund fehlender Sensitivität) nicht abgebildet wird. Für die betrachtete Raumrichtung (Wellenausbreitungsrichtung) sind die Ergebnisse jedoch gültig, sofern die allgemeine Formulierung der reduzierten Steifigkeitsmatrix mit vier unabhängigen Koeffizienten angesetzt wird.

¹Die Simulations-Software für das Vorwärtsmodell muss selbstverständlich orthotrope Materialeigenschaften abbilden können. Dies ist für das hier verwendete **safeguide**-Paket bereits der Fall, sodass eine Modifikation entfällt [JW18c].

²Dies gilt nur im zweidimensionalen (*plane strain*) Fall. Im dreidimensionalen Fall treten selbstverständlich neun unabhängige Koeffizienten auf, siehe Abschnitt 3.1.2.

6.2 Experimentelle Untersuchungen

Eine Erweiterung des Laserakustik-Verfahrens zur vollständigen Bestimmung der orthotropen Steifigkeitsmatrix wird in Abschnitt 6.4 vorgestellt.

6.1.2 Startwertschätzung

Als Startwerte für ein orthotropes Material müssen die vier unabhängigen Koeffizienten der reduzierten Steifigkeitsmatrix aus Gleichung (5.1) bestimmt werden, also C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{66} . Die Startwertschätzung nach Abschnitt 5.1.4 liefert jedoch nur zwei Parameter, die Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeiten, aus denen mittels Gleichung (3.12) und Gleichung (3.13) ein isotropes Ersatzmodell identifiziert werden kann. Dieses impliziert fälschlich $C_{22} = C_{11}$, obwohl die realen Größen sich stark unterscheiden. Für die im Folgenden betrachteten Proben gilt beispielsweise $C_{22} \approx 3 \cdot C_{11}$. Müssen die Startwerte direkt aus dem isotropen Ersatzmodell bestimmt werden, sind die Optimierungsgrenzen entsprechend anzupassen.

Alternativ kann die Startwertschätzung durch Parameter aus dem Datenblatt ergänzt werden, in dem die Elastizitätsmoduln E_2 und E_3 sowie die Poisson-Zahlen ν_{12} und ν_{13} angegeben sind. Aus diesen lassen sich mittels Gleichung (3.16) und Gleichung (3.17) die Koeffizienten S_{22} und S_{12} der Nachgiebigkeitsmatrix \mathbf{S} bestimmen. Gemeinsam mit den Koeffizienten S_{11} und S_{66} aus dem isotropen Ersatzmodell ergibt sich eine vollständig bestimmte reduzierte Nachgiebigkeitsmatrix \mathbf{S}_{red} , die durch Inversion in die gesuchte reduzierte Steifigkeitsmatrix \mathbf{C}_{red} überführt werden kann.

Es ist nicht zu erwarten, dass der auf diese Weise aus verschiedenen Quellen zusammengetragene Parametersatz konsistent ist und das Material präzise charakterisiert. Prinzipiell ist daher eine Startwertbestimmung aus einer einzigen Quelle zu bevorzugen, sofern diese genügend Information enthält. Ist dies nicht möglich, stellt die beschriebene Vorgehensweise jedoch eine pragmatische Lösung zur Startwertschätzung dar, die in der Praxis gute Ergebnisse liefert. Die Konsistenz des Parametersatzes wird dabei durch den Optimierungsschritt des inversen Verfahrens erreicht und muss nicht zwingend schon in den Startwerten vorliegen.

6.2 Experimentelle Untersuchungen

Für die Untersuchung von FKV kommt, wie in Abschnitt 5.3, das Laserakustik-Verfahren zum Einsatz. Als Vergleichsgrößen werden wiederum die Ergebnisse mechanischer Zugversuche betrachtet. Nicht verwendet wird hingegen das Transmissionsverfahren, da es zur Charakterisierung

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

orthotroper Materialien nicht geeignet ist.

6.2.1 Materialauswahl und Probenherstellung

Im Gegensatz zu den homogenen Polymer-Proben können für FKV identische Probekörper für die Zugprüfung und die Untersuchungen im Laserakustik-Messplatz verwendet werden, da laut DIN EN ISO 527-4 [DIN97] eine rechteckige Probengeometrie ($250\text{ mm} \times 25\text{ mm}$) statt des klassischen Zugstabes nach [DIN12c] vorgeschrieben ist. Trotz ihrer geringen Breite können diese Probekörper problemlos im Laserakustik-Verfahren analysiert werden. Diese Geometrie lässt allerdings keine vollständige Charakterisierung nach Abschnitt 6.4 zu. Um dennoch eine Aussage über die Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften treffen zu können, werden Probekörper mit unterschiedlichen Gewebeorientierungen hergestellt. Einerseits verlaufen die Fasern entlang der Längs- und Breitenrichtung der Probe ($0^\circ/90^\circ$ -Orientierung) und andererseits um 45° gedreht ($-45^\circ/45^\circ$ -Orientierung).

Tabelle 6.1: Datenblatt-Werte und Eigenschaften der betrachteten FKV-Werkstoffe [Bon09a; Bon09b]

Charge	F	G	H	I
Hersteller		Bond Laminates		
Handelsname	102 RG600(6)/47%	104 RG600(6)/47%		
Matrixmaterial	Polyamid 6		Polypropylen	
Fasermaterial		Glas		
Bindung		Köper		
Faservolumenanteil		47 %		
Anz. Schichten		6		
Dicke		3 mm		
E_2	22,4 GPa		20,5 GPa	
E_3	21,5 GPa		20,1 GPa	
ν_{12}	0,17		k. A.	
ν_{13}	0,17		k. A.	
ρ	1800 kg m^{-3}		1680 kg m^{-3}	
Gewebe-Orientierung	$0^\circ/90^\circ$	$-45^\circ/45^\circ$	$0^\circ/90^\circ$	$-45^\circ/45^\circ$

Bei den betrachteten Materialien handelt es sich um FKV mit Glasfaser-Gewebe und thermoplastischer Polymermatrix, also um Organobleche. Als Matrixmaterialien werden, wie bereits in Abschnitt 5.3, Polyamid 6 und

6.3 Ergebnisse

Polypropylen betrachtet. Die untersuchten Proben wurden von Bond Laminates hergestellt und werden unter den Markennamen Tepex 102 RG600 (PA6) und 104 RG600 (PP) vertrieben [Bon09a; Bon09b]. Relevante Eigenschaften der Proben werden in Tabelle 6.1 aufgeführt.

6.2.2 Probenkonditionierung

Die Probenkonditionierung für homogene Polymere aus Abschnitt 5.3.2 wurde ebenfalls (unverändert) für die Organobleche angewendet. Es werden also die gleichen sieben Alterungsstufen nach Tabelle 5.7 betrachtet, wobei jeweils 13 Probenexemplare pro Stufe, Matrixmaterial und Gewebeorientierung untersucht wurden. Zur Identifikation einzelner Exemplare werden Bezeichnungen nach Abbildung 5.15 verwendet. Tabelle 6.2 zeigt eine Übersicht der betrachteten Proben.

Tabelle 6.2: Proben für die Untersuchung von Faser-Kunststoff-Verbunden

Charge	Matrixmaterial	Geometrie	Anzahl Proben
F	PA6	Zugstab	91
G	PA6	Zugstab	91
H	PP	Zugstab	91
I	PP	Zugstab	91
Gesamt			364

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Zusammenhang mit quasistatisch bestimmten mechanischen Messgrößen

Für FKV-Proben ist eine Betrachtung der akustisch ermittelten Elastizitätsmoduln im Vergleich mit den Ergebnissen der quasistatischen Zugversuche³ zweckmäßig. Die im Folgenden vorgestellten Daten repräsentieren den Elastizitätsmodul in Ausbreitungsrichtung, also je nach Probe entweder entlang der Glasfasern oder unter einem Winkel von 45° zu den Fasern, siehe Tabelle 6.1. Die Fehlerbalken in den Abbildungen entsprechen der Streuung der Werte über alle Probenexemplare innerhalb einer Alterungsstufe.

³Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

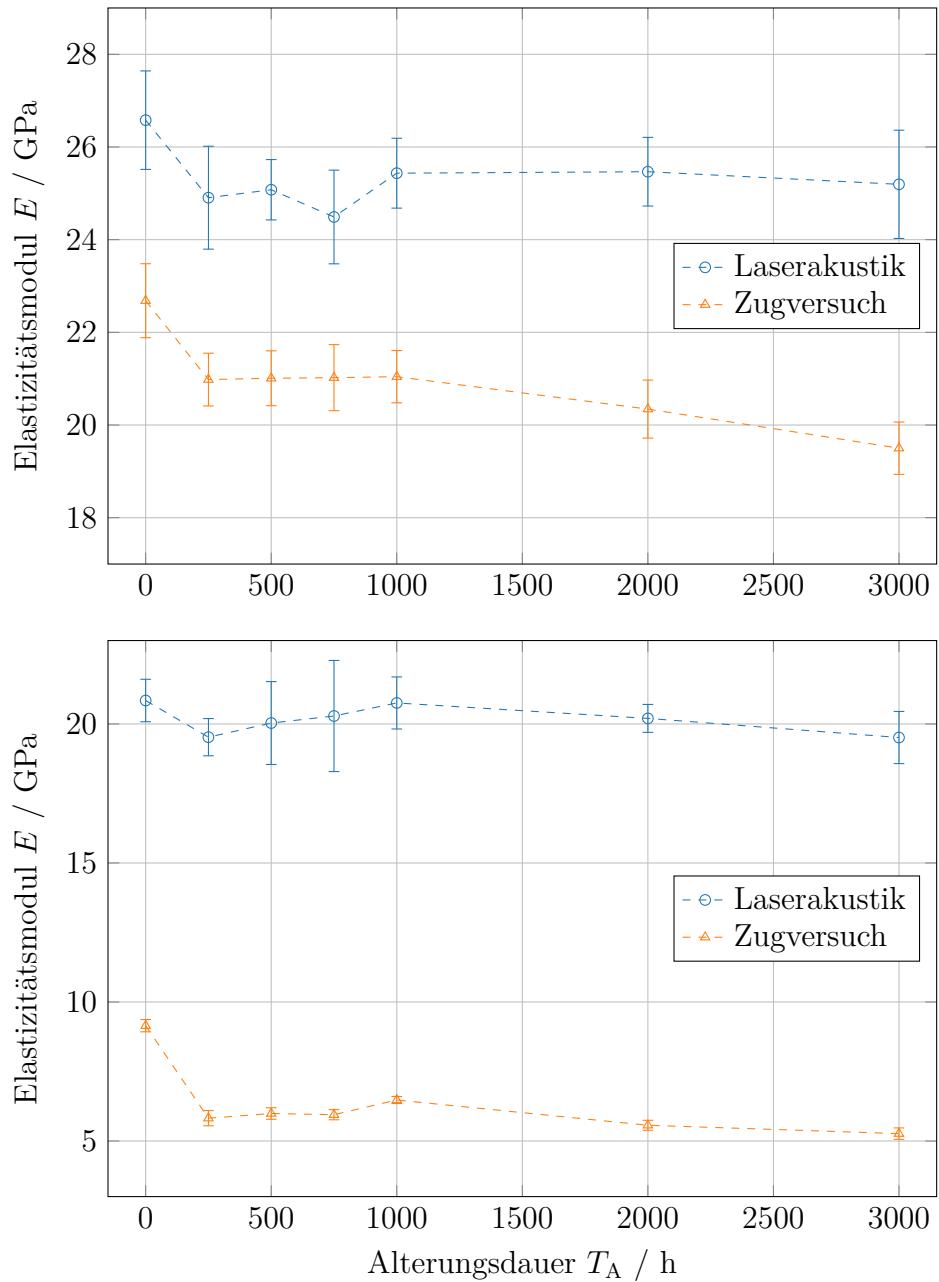


Abbildung 6.1: Vergleich der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduln für Organobleche mit Polyamid-6-Matrix in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Betrachtung entlang der Faserrichtung (oben, Charge F) und unter 45° (unten, Charge G).

6.3 Ergebnisse

In den Ergebnissen für die Organobleche mit Polyamid-6-Matrix in Abbildung 6.1 fällt zunächst die schon aus Abschnitt 5.4.3 bekannte Überschätzung des Elastizitätsmoduls im Laserakustik-Verfahren auf. Auch bei den Organoblechen ist diese auf die Vernachlässigung der Viskoelastizität zurückzuführen, was beim Vergleich der beiden Gewebeorientierungen besonders deutlich wird: Bei Betrachtung entlang der Faserrichtung wird das effektive Materialverhalten durch die Glasfasern dominiert, die kein viskoelastisches Verhalten aufweisen, sodass dessen Vernachlässigung zu einer relativ geringen Überschätzung führt. Unter einem Winkel von 45° zur Faserrichtung wird hingegen der Einfluss des Matrixmaterials maximal, dessen viskoelastische Eigenschaften stärker zum effektiven Verhalten beitragen. Es kommt somit zu einer starken Überschätzung des Elastizitätsmoduls.

Darüber hinaus wird deutlich, dass die *relativen* Änderungen des Elastizitätsmoduls über der Alterungsdauer im Rahmen der Stichprobenstreuung gut abgebildet werden. Lediglich der starke Abfall zwischen der ersten und zweiten Alterungsstufe bei den Matrix-dominierten Proben der Charge G wird nicht adäquat abgebildet, was darauf zurückzuführen ist, dass die Differenz zwischen mechanisch und akustisch bestimmten Elastizitätsmodulen nicht konstant ist und somit durch Normierung nicht kompensiert werden kann. Dieser Effekt ist auch in Abbildung 5.20 für homogenes Polyamid 6 zu beobachten und kann daher ebenfalls durch die vernachlässigte Viskoelastizität erklärt werden. Die Tatsache, dass der Effekt entlang der Faserrichtungen nicht auftritt, bestätigt dies zudem.

Für die Organobleche mit Polypropylen-Matrix werden ähnliche Ergebnisse erzielt, die in Abbildung 6.2 dargestellt sind. Erneut ist die Überschätzung in den akustisch bestimmten Werten zu erkennen, die wie bei den Proben mit Polyamid-6-Matrix abseits der Faserrichtung deutlich stärker ausgeprägt ist als entlang der Fasern. Diese Abweichung ist für die Polypropylen-Matrix größer als für die Polyamid-6-Matrix, was auf stärker ausgeprägte Viskoelastizität (d. h. größere Verluste) des Polypropylens hindeutet. In Abschnitt 5.4.3 wird dies analog für die homogenen Polymere deutlich.

Bezüglich der relativen Änderung des Elastizitätsmoduls über der Alterungsdauer zeigt sich ebenfalls eine hohe Übereinstimmung der Messergebnisse im Rahmen der Stichprobenstreuung, die in Abbildung 6.3 am Beispiel der Charge I dargestellt sind. Im Gegensatz zu den Organoblechen mit Polyamid-6-Matrix kommt es hier jedoch zu keiner großen Abweichung im ersten Alterungsschritt, da auch die im Zugversuch gemessene Änderung gering ist.

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

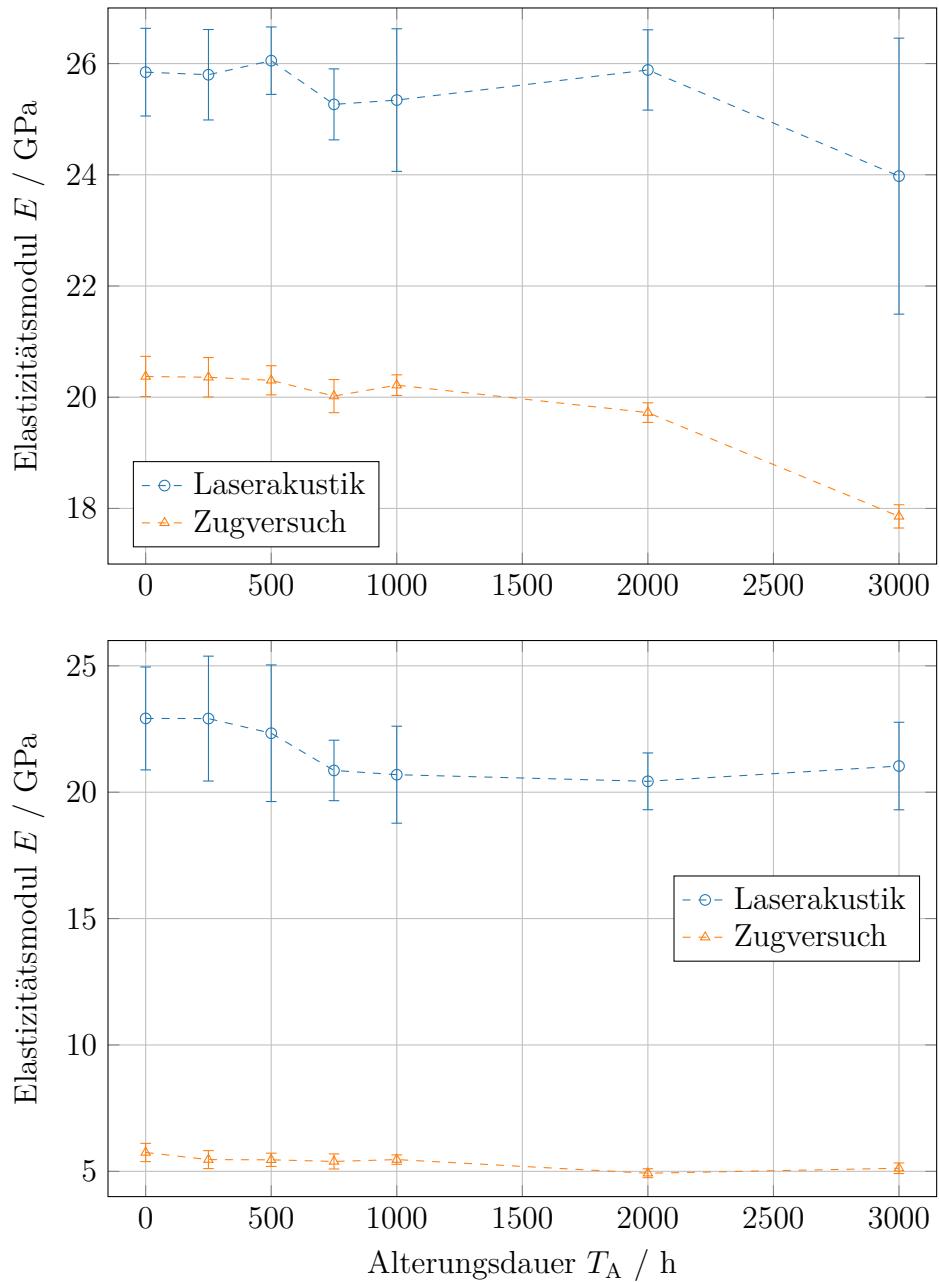


Abbildung 6.2: Vergleich der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmodulen der Organobleche mit Polypropylen-Matrix in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Betrachtung entlang der Faserrichtung (oben, Charge H) und unter 45° (unten, Charge I).

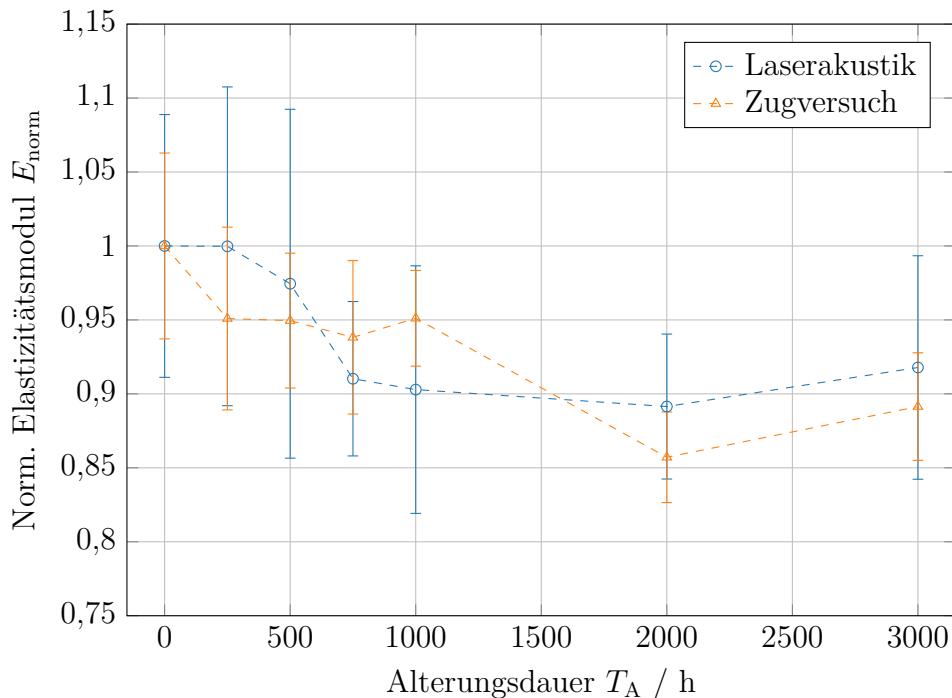


Abbildung 6.3: Relative Änderung der im Laserakustik-Verfahren und im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduln unter 45° zur Faserrichtung für Organobleche mit Polypropylen-Matrix in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

6.3.2 Interpretation im Kontext der Polymer-Alterung

Die abseits der Faserrichtung (unter 45°) bestimmten Elastizitätsmoduln zeigen über der Alterungsdauer ein ähnliches Verhalten wie die jeweiligen Matrixmaterialien ohne Faserverstärkung, siehe Abschnitt 5.4.3: Für Polyamid 6 erfolgt im ersten Alterungsintervall ein relativ starker Abfall, der sich im weiteren Verlauf jedoch nur noch langsam fortsetzt. Dies ist auf die Hydrolysereaktion des Polymers zurückzuführen. Polypropylen ist davon nicht betroffen und zeigt daher sowohl in homogener Form als auch mit Faserverstärkung nur geringe Änderungen des Elastizitätsmoduls. Da das effektive Materialverhalten der Organobleche unter 45° zur Faserrichtung maßgeblich durch das Matrixmaterial bestimmt wird, sind diese Zusammenhänge durchaus zu erwarten. Bemerkenswert ist jedoch, dass sie im Laserakustik-Verfahren trotz der Vernachlässigung viskoelastischer Materialeigenschaften qualitativ gut abgebildet werden.

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

Die zeitliche Änderung des Elastizitätsmoduls in Faserrichtung bei PP-basierten Organoblechen scheint den vorigen Beobachtungen zu widersprechen: Obwohl die Eigenschaften des Matrixmaterials nahezu konstant bleiben und ein signifikanter Einfluss auf das Fasermaterial unter den gegebenen Konditionierungsbedingungen ausgeschlossen werden kann, kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Elastizitätsmoduls um ca. 10 %. Diese wird durch eine Schwächung der Faser-Matrix-Haftung (FMH) verursacht: Während die Fasern zu Beginn noch vollständig von der Polymermatrix umschlossen sind, werden sie mit zunehmender Alterungsdauer immer weiter freigelegt. Äußere Kräfte können somit nicht an die Fasern übertragen und von ihnen aufgenommen werden, sodass die effektive Verstärkungswirkung abnimmt. Eine gängige Vorgehensweise zur Untersuchung der FMH ist die visuelle Analyse von Bruchflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), die für die hier betrachtete Untersuchungsreihe exemplarisch durchgeführt wurde⁴. Sie bestätigt die beschriebene Abnahme der FMH, siehe Abbildung 6.4. Für eine ausführlichere Darstellung der Ergebnisse sei an dieser Stelle auf [MHH20] verwiesen.

Die Betrachtung der relativen Abnahme der Elastizitätsmoduln in Faserrichtung liefert beim Vergleich der PA6- und PP-basierten Organobleche weitere Hinweise auf die eigenschaftsändernden Prozesse: Bei PP-basierten Proben bleiben die Werte bis 1000 h nahezu konstant und fallen dann ab, was auf die Schwächung der FMH zurückzuführen ist. Für PA6-basierte Organobleche fällt der Elastizitätsmodul zunächst im ersten Alterungskreis stark ab (Hydrolyse der Polymermatrix), bleibt dann bis 1000 h näherungsweise konstant und fällt schließlich weiter ab (Schwächung der FMH). Die beiden eigenschaftsändernden Prozesse werden somit zwar durch die gewählte Probenkonditionierung ausgelöst, sind aber über die Alterungsdauer deutlich separierbar. Aus dem Vergleich der gesamten relativen Eigenschaftsänderung zwischen 0 h und 3000 h, die für beide Materialtypen ca. 10 % beträgt, kann außerdem gefolgert werden, dass die PP-basierten Proben empfindlicher bezüglich der Schwächung ihrer FMH sind.

All diese Aussagen können, trotz der gewählten Vereinfachungen, auf Basis der akustisch bestimmten Messdaten getroffen werden. Das Laserakustik-Verfahren ist somit prinzipiell zur Charakterisierung des Materialverhaltens auch über die explizit modellierten Parameter hinaus geeignet und könnte für materialwissenschaftliche Untersuchungen verwendet werden.

⁴Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

6.3 Ergebnisse

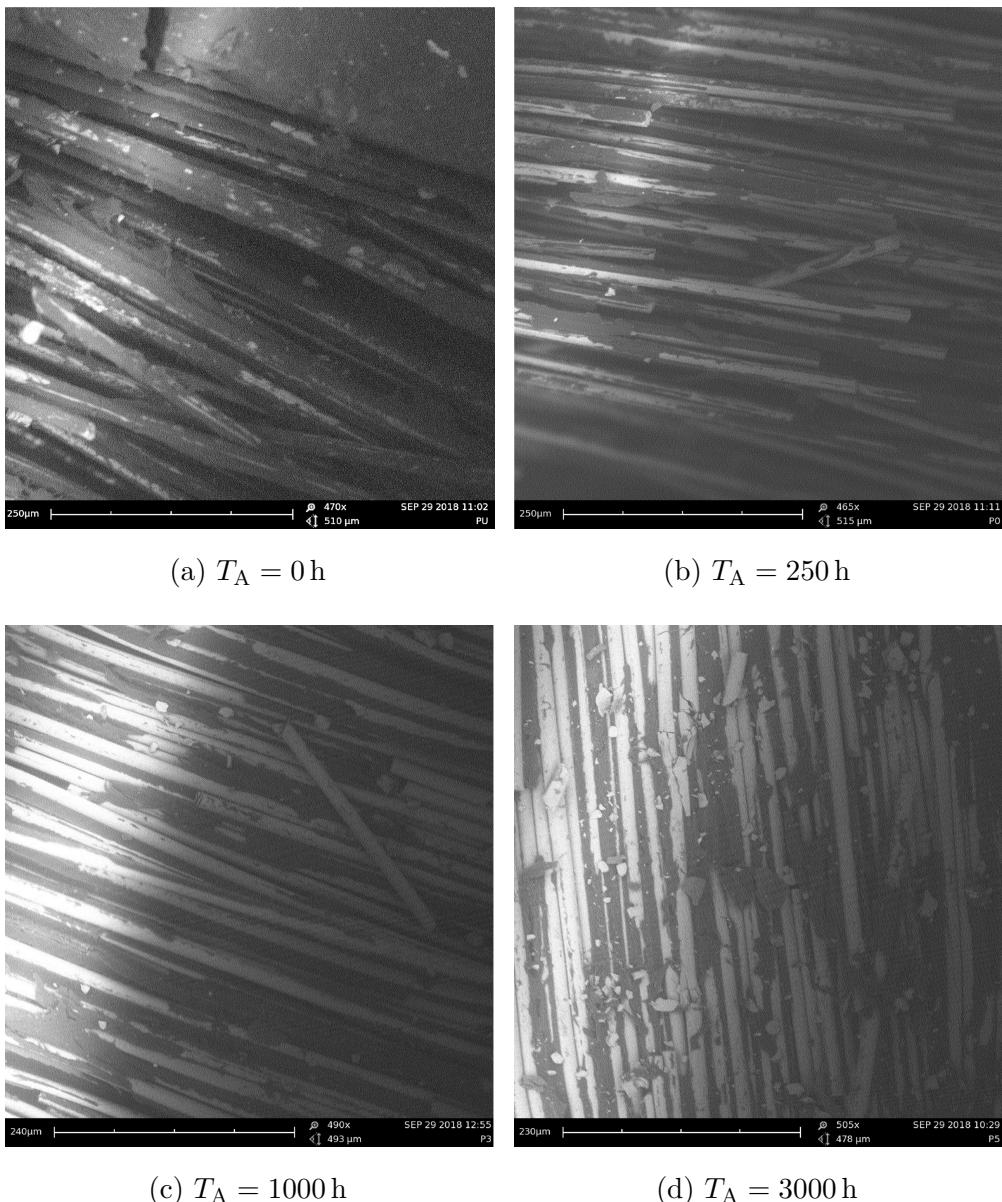


Abbildung 6.4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchflächen von Organoblechen mit PP-Matrix für verschiedene Alterungszeiträume T_A , aus [MHH20]. Die Fasern sind zunächst noch von Matrixmaterial umschlossen (dunkelgrau), werden aber mit fortschreitender Alterung immer weiter freigelegt (hellgraue Regionen).

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

6.4.1 Variation der Schallausbreitungsrichtung

Wird das Laserakustik-Verfahren wie zuvor beschrieben eingesetzt, kann das Material nur für mechanische Belastungen entlang der betrachteten Wellenausbreitungsrichtung charakterisiert werden. Das verwendete Materialmodell ist zwar orthotrop, aber durch die 2D-Formulierung (*plane strain*) des Modells sind nur vier der neun Modellparameter, nämlich C_{11} , C_{12} , C_{22} und C_{66} , tatsächlich bestimmbar, siehe Abschnitt 5.1.3. Um auch die übrigen Parameter messtechnisch zugänglich zu machen, muss die Messung für unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen durchgeführt werden.

Aufgrund des Ansatzes mit Lamb-Wellen und der dadurch festgelegten Probengeometrie wird die Ausbreitungsrichtung innerhalb der Plattenebene variiert, d. h. die Probe wird um die Dicken-Achse (1-Richtung) rotiert. Die Messdatenaufnahme erfolgt dann wie in Abschnitt 5.1.1, wird aber für $N_\kappa \in \mathbb{N}$ unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen wiederholt. Dabei wird die jeweilige Richtung über den Rotationswinkel κ bezüglich einer Ausgangsposition ausgedrückt.

6.4.2 Transformation der Steifigkeitsmatrix

Die effektiven Eigenschaften eines Materials entlang einer beliebigen Richtung können mathematisch durch eine Transformation der Steifigkeitsmatrix bestimmt werden. Mit der Rotationsmatrix für eine Rotation um die 1-Achse im dreidimensionalen Raum

$$\mathbf{R}(\kappa) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \kappa & \sin \kappa \\ 0 & -\sin \kappa & \cos \kappa \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

und den Abkürzungen $s = \sin \kappa$ und $c = \cos \kappa$ ergibt sich die Transformationsmatrix für die Rotation der Steifigkeitsmatrix zu

$$\mathbf{T}(\kappa) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c^2 & s^2 & 2sc & 0 & 0 \\ 0 & s^2 & c^2 & -2sc & 0 & 0 \\ 0 & -sc & sc & c^2 - s^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & -s \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s & c \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

Die transformierte Steifigkeitsmatrix ist dann definiert als [New06; FZR03]

$$\mathbf{C}'(\kappa) = \mathbf{T}(\kappa)\mathbf{C}\mathbf{T}^T(\kappa). \quad (6.3)$$

6.4.3 Modellparameteridentifikation

Die Identifikation der Parameter eines orthotropen Materialmodells erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird, getrennt für die Messdatensätze zu jeder Ausbreitungsrichtung, das inverse Verfahren nach Abschnitt 5.1 durchgeführt, das analog zu Gleichung (5.1) eine reduzierte Steifigkeitsmatrix für die jeweilige Ausbreitungsrichtung liefert:

$$\mathbf{C}'_{\text{red}}(\kappa) = \begin{pmatrix} C'_{\text{red},11}(\kappa) & C'_{\text{red},12}(\kappa) & 0 \\ C'_{\text{red},12}(\kappa) & C'_{\text{red},22}(\kappa) & 0 \\ 0 & 0 & C'_{\text{red},66}(\kappa) \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Die enthaltenen vier Koeffizienten können aus einer einzelnen Messung bestimmt werden, siehe Abschnitt 5.1.3.

Der Messvorgang für eine Ausbreitungsrichtung kann nun als Projektion der *gesamten* Modellparameter (d. h. der neun unabhängigen Koeffizienten der vollständigen Steifigkeitsmatrix) auf die vier in einer Einzelmessung *beobachtbaren* Modellparameter interpretiert werden. Mit den Koeffizienten in Vektor-Schreibweise ergibt sich

$$\begin{pmatrix} C'_{\text{red},11}(\kappa) \\ C'_{\text{red},12}(\kappa) \\ C'_{\text{red},22}(\kappa) \\ C'_{\text{red},66}(\kappa) \end{pmatrix} = \mathbf{A}_\kappa(\kappa) \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{12} \\ C_{13} \\ C_{22} \\ C_{23} \\ C_{33} \\ C_{44} \\ C_{55} \\ C_{66} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

bzw. in Kurzform

$$\boldsymbol{\theta}'_\kappa(\kappa) = \mathbf{A}_\kappa(\kappa) \boldsymbol{\theta}. \quad (6.6)$$

Die Projektionsmatrix kann aus Gleichung (6.2) abgeleitet werden und

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

lautet, weiterhin mit den Abkürzungen $s = \sin \kappa$ und $c = \cos \kappa$,

$$\mathbf{A}_\kappa(\kappa) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c^2 & s^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^4 & 2s^2c^2 & s^4 & 4s^2c^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s^2 & c^2 \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Es ist offensichtlich, dass das Gleichungssystem 6.6 unterbestimmt und eine direkte Bestimmung von $\boldsymbol{\theta}$ aus $\boldsymbol{\theta}'_\kappa(\kappa)$ nicht eindeutig möglich ist. Allerdings muss das Gleichungssystem für alle Winkel κ gleichzeitig erfüllt sein, sodass ein gemeinsames Gleichungssystem

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \boldsymbol{\theta}'(\kappa_1) \\ \boldsymbol{\theta}'(\kappa_2) \\ \vdots \\ \boldsymbol{\theta}'(\kappa_{N_\kappa}) \end{pmatrix}}_{4N_\kappa \times 1} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{A}_\kappa(\kappa_1) \\ \mathbf{A}_\kappa(\kappa_2) \\ \vdots \\ \mathbf{A}_\kappa(\kappa_{N_\kappa}) \end{pmatrix}}_{4N_\kappa \times 9} \underbrace{\begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{12} \\ C_{13} \\ C_{22} \\ C_{23} \\ C_{33} \\ C_{44} \\ C_{55} \\ C_{66} \end{pmatrix}}_{9 \times 1} \quad (6.8)$$

bzw. abgekürzt

$$\boldsymbol{\theta}' = \mathbf{A}\boldsymbol{\theta} \quad (6.9)$$

gebildet werden kann. Dieses Gleichungssystem kann numerisch mittels der Moore-Penrose-Pseudoinversen gelöst werden

$$\boldsymbol{\theta} = \mathbf{A}^+ \boldsymbol{\theta}' = (\mathbf{A}^\top \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^\top \boldsymbol{\theta}', \quad (6.10)$$

wobei $\boldsymbol{\theta}$ die beste Lösung im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate darstellt. Um abschließend die vollständige Steifigkeitsmatrix \mathbf{C} der Dimension 6×6 zu erhalten, müssen lediglich die Elemente von $\boldsymbol{\theta}$ zurück in die Matrixschreibweise überführt werden. [Gol07]

Es ist anzumerken, dass die Wahl der Ausbreitungsrichtungen großen Einfluss auf die Lösung hat. Offensichtlich werden zu Bestimmung der neun Unbekannten $N_\kappa \geq 3$ Einzeldatensätze á vier Koeffizienten benötigt, doch die zugehörigen Winkel κ_i können nicht beliebig gewählt werden. Da das orthotrope Materialmodell bereits durch die Richtungsabhängigkeit in einem Quadranten vollständig bestimmt ist, liefern Winkelkombinationen

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

wie $45^\circ/135^\circ$ redundante Information. Diese kann zwar in Gleichung (6.10) berücksichtigt werden, wirkt dort aber wie eine Mehrfachmessung, über deren Beiträge der Mittelwert gebildet wird. Es müssen also drei *unabhängige* Ausbreitungsrichtungen untersucht werden, z. B. $0^\circ/30^\circ/60^\circ$.

6.4.4 Experimentelle Verifikation

Zur Verifikation wird das zuvor beschriebene Verfahren exemplarisch auf drei Organobleche des Herstellers Bond Laminates angewendet, siehe Tabelle 6.3. Alle drei Proben sind glasfaserverstärkte Organobleche mit Polyamid-6-Matrix und einer Plattendicke von 3 mm. Sie unterscheiden sich lediglich in der Gewebestruktur, wobei eine Leinwandbindung, eine Körperbindung und eine kettstarke Körperbindung (als Näherung für eine unidirektionale Faserverstärkung, daher als „UD“ bezeichnet) betrachtet werden, siehe auch Abschnitt 2.2.3.

Tabelle 6.3: Eigenschaften der Proben zur experimentellen Verifikation der vollständigen Charakterisierung orthotroper Materialien

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Kürzel	LB	KB	UD
Hersteller-Bez.	102-RG601	102-RG600	102-RGUD600
Dicke	3 mm	3 mm	3 mm
Matrix / Faser	PA6 / Glas	PA6 / Glas	PA6 / Glas
Bindung	Leinwand	Körper	Körper
Faserverteilung	50:50	50:50	80:20
Dichte	1800 kg m^{-3}	1800 kg m^{-3}	1800 kg m^{-3}

Für die experimentelle Durchführung wurden $N_\kappa = 24$ Ausbreitungsrichtungen mit einer Winkeldifferenz von $\Delta\kappa = 15^\circ$, d. h. eine volle Rotation um 360° , untersucht, die für Vielfache von 90° mit einer Faser-Richtung im Material übereinstimmen.

Vollständige Parameteridentifikation

Die nach Abschnitt 6.4.3 bestimmte vollständige Steifigkeitsmatrix ergibt sich für Probe 1 (Leinwandbindung) zu

$$\mathbf{C}_{\text{LB}} = \begin{pmatrix} 9,3 & 6,0 & 5,9 & 0 & 0 & 0 \\ 27,8 & 4,6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 27,6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 9,1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{sym.} & & & 2,8 & 0 & 0 \\ & & & & 2,8 & 0 \end{pmatrix} \cdot \text{GPa.} \quad (6.11)$$

Erkennbar sind die in guter Näherung erfüllten Zusammenhänge

$$C_{55} = C_{66}, \quad C_{22} = C_{33}, \quad C_{12} = C_{13}, \quad (6.12)$$

die den Übergang von orthotroper auf tetragonale Materialsymmetrie, d. h. eine Reduktion der Freiheitsgrade von neun auf sechs, beschreibt. Anschaulich kann dies als Invarianz der Materialeigenschaften gegenüber

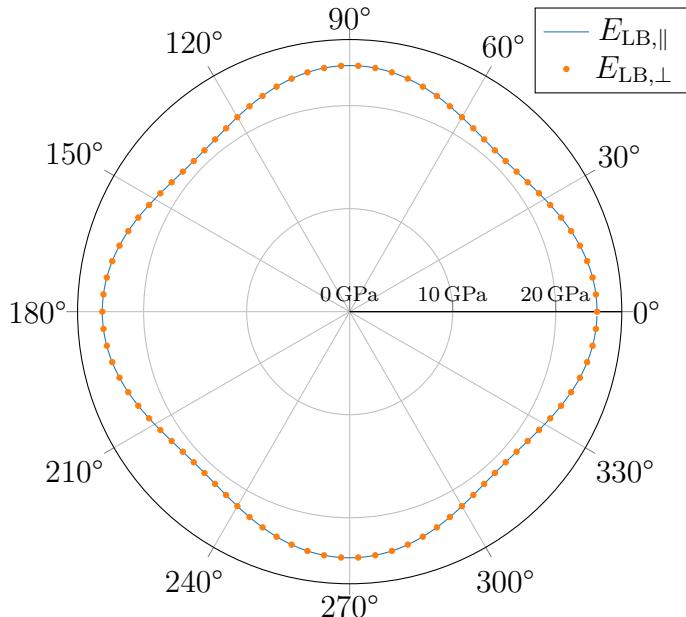


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln in bzw. orthogonal zur Ausbreitungsrichtung von der Ausbreitungsrichtung für einen FKV mit Leinwandbindung

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

Rotationen der Probe um 90° interpretiert werden. Bemerkenswert ist, dass diese Symmetrie nicht durch ein entsprechend eingeschränktes Materialmodell erzwungen wurde, sondern sich infolge der Gewebestruktur innerhalb des orthotropen Modells selbst einstellt.

Wird die Steifigkeitsmatrix mittels Gleichung (6.2) rotiert, können daraus nach Abschnitt 3.1.3 Kenngrößen wie der Elastizitätsmodul abgeleitet und winkelabhängig angegeben werden. In Abbildung 6.5 sind die Elastizitätsmoduln E_{\parallel} in der jeweiligen Ausbreitungsrichtung und E_{\perp} orthogonal dazu angegeben. Auch hier wird die Anwendbarkeit tetragonaler Materialsymmetrie deutlich, da

$$E_{\text{LB},\parallel}(\kappa) = E_{\text{LB},\perp}(\kappa) \quad \forall \kappa \quad (6.13)$$

nahezu exakt erfüllt ist.

Für Probe 2 weist die identifizierte Steifigkeitsmatrix eine ähnliche Struktur mit ähnlichen Werten auf, die aber stärker von der tetragonalen Symmetrie gemäß Gleichung (6.12) abweicht:

$$\mathbf{C}_{\text{KB}} = \begin{pmatrix} 10,3 & 5,8 & 6,0 & 0 & 0 & 0 \\ & 28,1 & 3,8 & 0 & 0 & 0 \\ & & 29,0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 7,5 & 0 & 0 \\ & \text{sym.} & & & 3,0 & 0 \\ & & & & & 3,2 \end{pmatrix} \cdot \text{GPa} \quad (6.14)$$

Die Köperbindung führt also zu Unterschieden im mechanischen Materialverhalten entlang der orthogonalen Faser-Richtungen, auch wenn diese gering ausfallen. Dies wird auch in der Polardarstellung in Abbildung 6.6 deutlich. Außerdem fällt auf, dass die winkelabhängige Variation des Elastizitätsmoduls

$$\Delta E = E(\kappa = 0^\circ) - E(\kappa = 90^\circ) \quad (6.15)$$

für die Probe mit Köperbindung größer ist.

Die Unterschiede zwischen den orthogonalen Richtungen sind bei Probe 3 aufgrund des kettstarken Gewebes sehr viel stärker ausgeprägt, sodass die Näherung einer tetragonalen Materialsymmetrie nicht zulässig ist. Dies

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

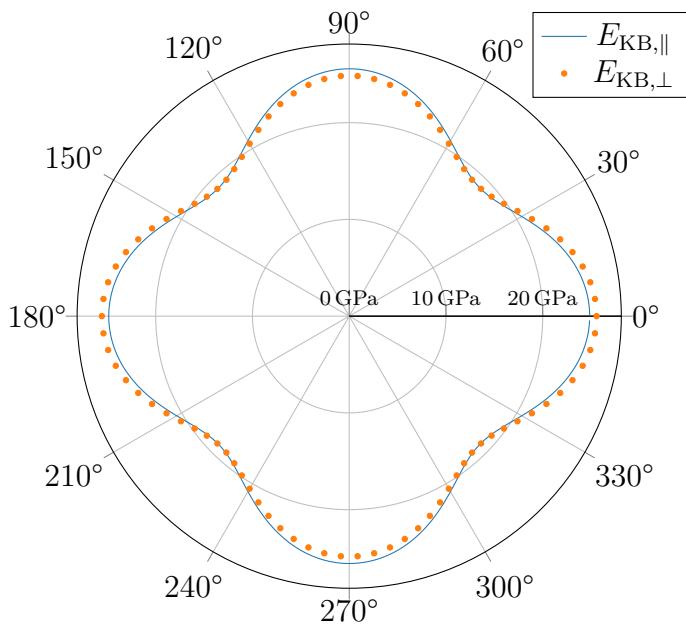


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln in bzw. orthogonal zur Ausbreitungsrichtung von der Ausbreitungsrichtung für einen FKV mit Köperbindung

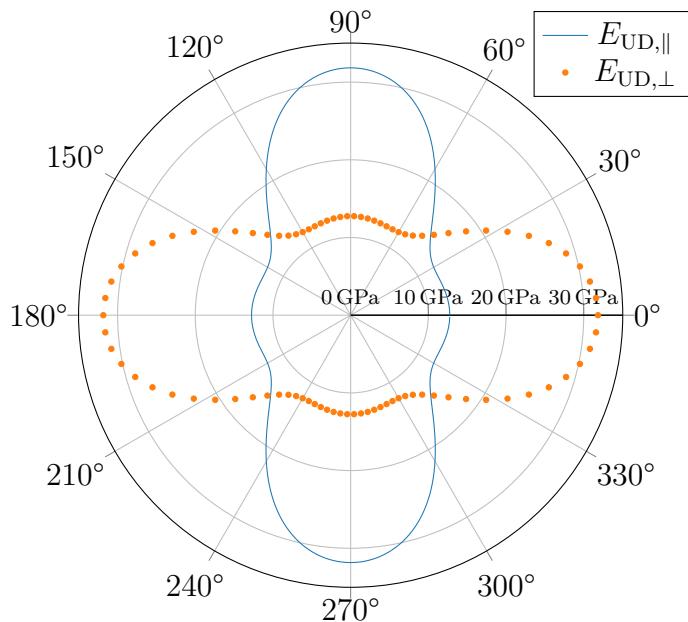


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln in bzw. orthogonal zur Ausbreitungsrichtung von der Ausbreitungsrichtung für einen FKV mit kettstarker Köperbindung

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

wird in der identifizierten Steifigkeitsmatrix

$$\mathbf{C}_{UD} = \begin{pmatrix} 9,8 & 8,5 & 5,7 & 0 & 0 & 0 \\ & 20,3 & 2,8 & 0 & 0 & 0 \\ & & 35,5 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 5,7 & 0 & 0 \\ \text{sym.} & & & & 3,3 & 0 \\ & & & & & 2,8 \end{pmatrix} \cdot \text{GPa} \quad (6.16)$$

beispielsweise anhand der Differenz der Koeffizienten C_{22} und C_{33} oder im Polardiagramm in Abbildung 6.7 deutlich. Letzteres stimmt qualitativ gut mit der Winkelabhängigkeit von UD-Schichten überein, die etwa in [Sch07] dargestellt ist, siehe Abbildung 6.8.

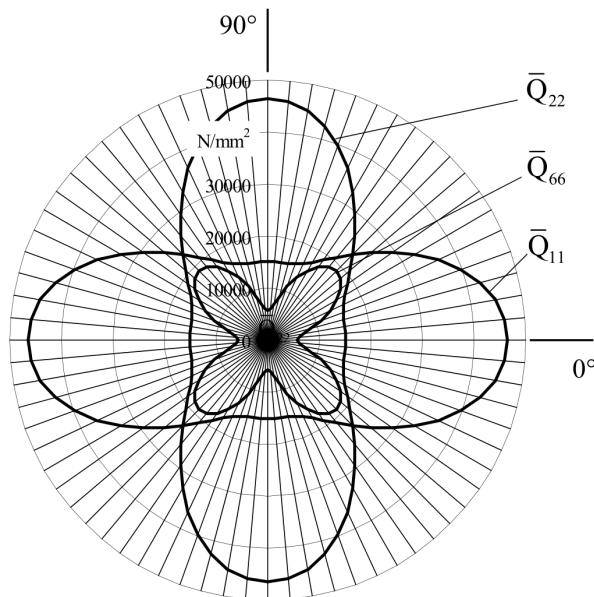


Abbildung 6.8: Richtungsabhängigkeiten ausgewählter Koeffizienten der Steifigkeitsmatrix einer UD-Schicht, aus [Sch07]

Für FKV mit kettstarken Geweben muss also zwingend ein orthotropes Materialmodell verwendet werden. Es wird jedoch deutlich, dass bei gleicher Faserverteilung entlang beider Richtungen im Gewebe der Ansatz eines Modells mit tetragonaler Materialsymmetrie häufig ausreichend ist, insbesondere bei FKV mit Leinwandbindung. Ist die Symmetrie a priori bekannt, kann so durch die geringere Anzahl der Freiheitsgrade der Optimierungsprozess beschleunigt werden. Allerdings liefert die Annahme des

allgemeineren orthotropen Materialmodells ebenfalls gute Ergebnisse und bildet tetragonale Materialsymmetrien, sofern vorhanden, in sehr guter Näherung ab.

Übereinstimmung von reduziertem und vollständigem Modell

Bisher wurde die Richtungsabhängigkeit der ermittelten Elastizitätsmoduln betrachtet, die sich aus der rotierten, vollständigen 6×6 -Steifigkeitsmatrix $\mathbf{C}'(\kappa)$ ergibt. Zusätzlich soll an dieser Stelle der Vergleich mit den zugrunde liegenden Einzelmessungen (Bestimmung der reduzierten Steifigkeitsmatrix $\mathbf{C}'_{\text{red}}(\kappa)$ für eine einzelne Ausbreitungsrichtung κ) erfolgen. Zur Illustration sind die Koeffizienten $C'_{22}(\kappa)$ und $C'_{\text{red},22}(\kappa)$ besonders geeignet, da sie die am stärksten ausgeprägte Richtungsabhängigkeit aufweisen. Sie sind in den Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.11 für die drei betrachteten Proben nach Tabelle 6.2 dargestellt. Diese Ergebnisse bestätigen durch die gute Übereinstimmung nicht nur die physikalische Plausibilität des vollständig identifizierten Materialmodells, sondern verdeutlichen auch die Interpretierbarkeit als Lösung im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

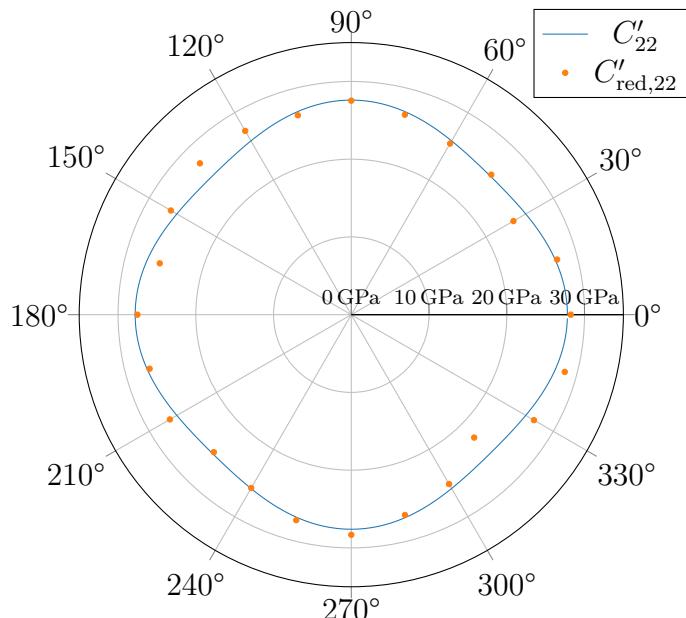


Abbildung 6.9: Vergleich des (2,2)-Koeffizienten der vollständigen (blau) und der reduzierten (orange) Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit Leinwandbindung

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

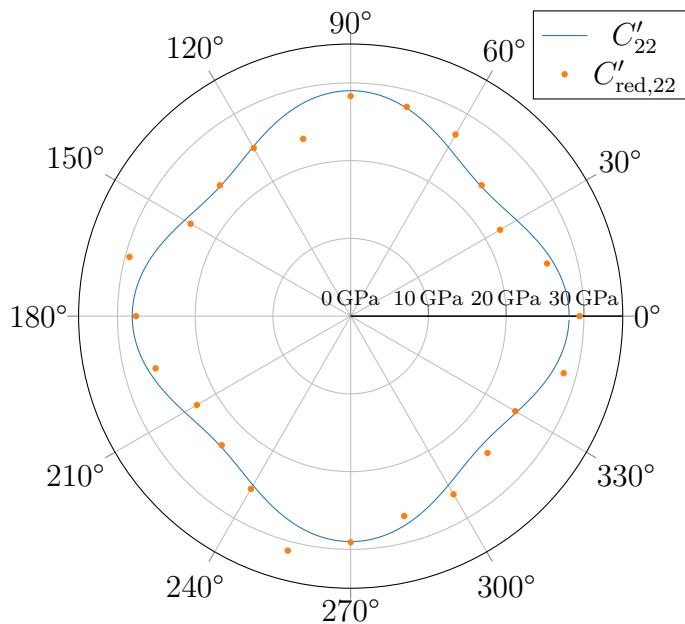


Abbildung 6.10: Vergleich des (2,2)-Koeffizienten der vollständigen (blau) und der reduzierten (orange) Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit Körperbindung

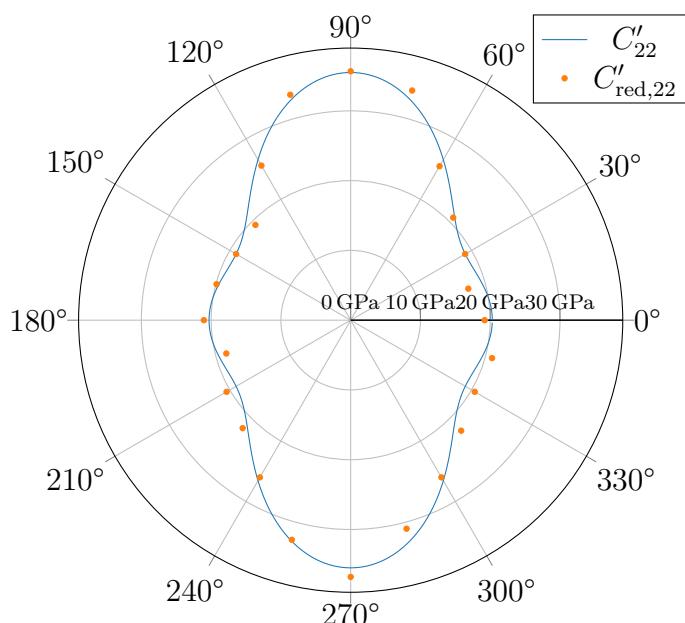


Abbildung 6.11: Vergleich des (2,2)-Koeffizienten der vollständigen (blau) und der reduzierten (orange) Steifigkeitsmatrix für einen FKV mit kettstarker Körperbindung

Anwendbarkeit auf die Proben der Hauptuntersuchung

Das Verfahren zur vollständigen Charakterisierung der Richtungsabhängigkeit kann nicht auf die Messdaten der in Abschnitt 6.2 vorgestellten Hauptuntersuchung übertragen werden. Grund dafür ist, dass nur $N_\kappa = 2$ Ausbreitungsrichtungen im Material untersucht wurden, siehe Tabelle 6.1, und diese Daten, wie auf Seite 126 beschrieben, nicht zur Bestimmung der vollständigen Steifigkeitsmatrix im orthotropen Fall ausreichen.

Ein möglicher Ausweg scheint zunächst in der Verwendung eines tetragonalen Materialmodells zu liegen, da dieses nur sechs Parameter aufweist und daher scheinbar aus zwei Einzeldatensätzen á vier Parametern bestimmt ist. Die in Abbildung 6.6 gezeigte Abweichung von tetragonaler Symmetrie bei FKV mit Körperbindung stellt die Gültigkeit dieser Annahme zwar bereits in Frage, doch auch unabhängig davon kann gezeigt werden, dass die Betrachtung von nur zwei Ausbreitungsrichtungen nicht zur eindeutigen Bestimmung der vollständigen Steifigkeitsmatrix ausreicht: Bei Annahme tetragonaler Symmetrie, d. h. Gleichung (6.12), kann die Projektionsmatrix Gleichung (6.7) durch Zusammenfassen der betroffenen Spalten reduziert und die Projektionsvorschrift analog zu Gleichung (6.5) als

$$\begin{pmatrix} C_{\text{red},11}(\kappa) \\ C_{\text{red},12}(\kappa) \\ C_{\text{red},22}(\kappa) \\ C_{\text{red},66}(\kappa) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c^4 + s^4 & 2s^2c^2 & 4s^2c^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{12} \\ C_{22} \\ C_{23} \\ C_{44} \\ C_{66} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

geschrieben werden. Dabei gilt wie zuvor $s = \sin \kappa$ und $c = \cos \kappa$. Es wird deutlich, dass nur das Element $C_{\text{red},22}$ eine Abhängigkeit von κ aufweist, während die übrigen Koeffizienten unabhängig von der Ausbreitungsrichtung sind. Bei Betrachtung zweier Ausbreitungsrichtungen sind also drei Parameter redundant, sodass tatsächlich nicht acht, sondern lediglich fünf unabhängige Größen bestimmt werden. Das gemeinsame Gleichungssystem mit sechs Unbekannten kann somit nicht eindeutig gelöst werden. Daher ist auch für tetragonale Materialsymmetrien die messtechnische Erfassung mit mindestens drei Ausbreitungsrichtungen erforderlich, um die vollständige Steifigkeitsmatrix bestimmen zu können.

Analog zur Diskussion auf Seite 126 muss dabei zusätzlich beachtet werden, dass das tetragonale Materialmodell bereits durch die Richtungsabhängigkeit in einem 45° -Segment vollständig bestimmt ist. Winkelkombi-

6.4 Vollständige Parameteridentifikation für orthotrope Materialien

nationen wie $30^\circ/60^\circ$ bei der Messdatenaufnahme liefern somit hier bereits redundante Informationen, sodass effektiv eine Mittelwertbildung erfolgt.

Zusammenfassung

Durch die starke Modularisierung des Systems müssen für die Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden im Laserakustik-Verfahren lediglich ein Materialmodell mit orthotroper Symmetrie gewählt und der erforderliche Startwertschätzer angepasst werden (Abschnitt 6.1). Die übrigen Systemkomponenten, d. h. experimenteller Aufbau, Kostenfunktion, Optimierungsalgorithmus usw., berücksichtigen diese Änderungen implizit, wobei die sonstigen zuvor getroffenen Annahmen (z. B. Homogenität des Materials und Plattengeometrie) bestehen bleiben.

Eine Konsequenz der Verwendung eines orthotropen Materialmodells besteht darin, dass die Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften aus einer einzelnen Messung nicht mehr vollständig bestimmt werden kann, d. h. es wird nur die betrachtete Ausbreitungsrichtung charakterisiert. Trotzdem kann ein vollständiges orthotropes Materialmodell, d. h. die gesamte dreidimensionale Richtungsabhängigkeit, durch gemeinsame Betrachtung von mindestens drei Ausbreitungsrichtungen identifiziert werden (Abschnitt 6.4). Dabei kommt, wie bei isotropen Materialien, ein zweidimensionales Simulationsmodell zum Einsatz, sodass praktikable Rechenzeiten zur Lösung des inversen Verfahrens erreicht werden können.

Zusätzlich wird gezeigt, dass für viele FKV eine Beschreibung durch ein tetragonales Materialmodell mit nur sechs Freiheitsgraden (gegenüber neun im orthotropen Fall) in guter Näherung möglich ist. Voraussetzung hierfür ist eine gleichmäßige Struktur des Fasergewebes, die z. B. bei Leinwandbindung vorliegt oder bei Körperbindung ggf. als grobe Näherung angenommen werden kann. Bei kettstarken Geweben oder gar unidirektionalen Faserorientierungen muss ein orthotropes Materialmodell verwendet werden, das dann Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der Literatur liefert.

Analog zu Abschnitt 5.4.3 wurde das modifizierte Laserakustik-Verfahren auf 364 konditionierte Materialproben (FKV mit PA6- bzw. PP-Matrix und Glasfasern, Ausbreitungsrichtungen 0° und 45° zur Faserrichtung) angewendet (Abschnitt 6.3.1). Wie bei den homogenen Werkstoffen werden die Modellparameter für alle Proben erfolgreich identifiziert und auch kleine relative Änderungen aufgelöst. Im Vergleich mit den Ergebnissen des quasistatischen Zugversuches an den selben Proben zeigt sich wiederum eine sehr gute Übereinstimmung der relativen Änderungen über der Al-

6 Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden

terungsdauer bei systematisch höheren Werten für den Elastizitätsmodul. Die Abweichung fällt jedoch entlang der Faserrichtung deutlich geringer als unter 45° dazu aus, wodurch die These des viskoelastischen Einflusses (Abschnitt 5.4.4) zusätzlich gestützt wird: Entlang der Faserrichtung wird das Werkstoffverhalten maßgeblich durch das näherungsweise ideal-elastische Fasermaterial bestimmt, während abseits der Faserrichtung der Einfluss des viskoelastischen Matrixmaterials steigt. Durch Verwendung eines viskoelastischen Materialmodells könnte also auch für FKV die Frequenzabhängigkeit der ermittelten Modellparameter berücksichtigt werden, sodass ein Vergleich mit quasistatisch ermittelten Werten erfolgen kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ultraschallbasiertes Messverfahren zur Charakterisierung elastischer Materialeigenschaften zur Anwendung an homogenen sowie faserverstärkten thermoplastischen Polymerwerkstoffen mit nicht vernachlässigbarer Absorption entwickelt. Ziel ist dabei die Charakterisierung des *effektiven* Materialverhaltens, d. h. es wird stets ein homogenes Material angenommen. Die Inhomogenität von Faser-Kunststoff-Verbunden steht dazu nicht im Widerspruch, da nicht die einzelnen Komponenten des Werkstoffes charakterisiert werden sollen, sondern der gesamte Verbund.

Grundlage des Verfahrens ist die Analyse der Dispersionseigenschaften akustischer Plattenwellenleiter, die eine starke Materialabhängigkeit zeigen und somit die gesuchten Informationen enthalten. Im Experiment wird der Probekörper mittels kurzer Laser-Pulse breitbandig angeregt und das Empfangssignal für unterschiedliche Propagationsdistanzen aufgezeichnet, sodass eine Dispersionsabbildung (in Analogie zum Dispersionsdiagramm) berechnet werden kann. Anschließend werden die Parameter eines Simulationsmodells auf Basis der SAFE-Methode im inversen Verfahren so bestimmt, dass das simulierte Dispersionsdiagramm und die aus den Messungen bestimmte Dispersionsabbildung bestmöglich übereinstimmen.

Die Lösung des nichtlinearen inversen Problems gelingt dabei mit dem Optimierungsalgorithmus BOBYQA unter Beschränkung der Modellparameter auf physikalisch plausible Wertebereiche in Kombination mit einer umfangreichen Verarbeitung und Aufbereitung der gemessenen Rohdaten (siehe Abschnitt 5.1). Letztere ist trotz zahlreicher Prozessschritte so ausgelegt, dass alle Datensätze ohne zusätzliche Einstellungen erfolgreich verarbeitet werden können. Eine individuelle Konfiguration für einzelne Proben ist nicht erforderlich.

Aus einem einzelnen Messdatensatz können Materialmodelle mit isotroper Symmetrie bereits vollständig identifiziert werden, sodass homogene

7 Zusammenfassung und Ausblick

Polymere schnell charakterisiert werden können. Der Prozess der Parameteridentifikation ist dabei vollständig automatisiert, d. h. es müssen keine Einstellungen durch den Anwender vorgenommen werden. Im Falle orthotroper Materialien wie Faser-Kunststoff-Verbunden ist eine Charakterisierung durch Verwendung eines entsprechenden Materialmodells möglich (siehe Abschnitt 6.1). Da jedoch nur ein Datensatz bzw. eine Ausbreitungsrichtung im Medium messtechnisch erfasst wird, kann die Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften daraus nicht eindeutig bestimmt werden. Durch Wiederholung des Messvorgangs für mindestens drei unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen und gemeinsame Auswertung der Ergebnisse kann jedoch die vollständige Richtungsabhängigkeit in allen drei Dimensionen ermittelt werden. Dabei kommt wie bei isotropen Materialien ein zweidimensionales Simulationsmodell zum Einsatz, sodass die Lösung des inversen Problems in praktikabler (Rechen-)Zeit gefunden werden kann (siehe Abschnitt 6.4).

In einer Untersuchungsreihe wurde das vorgestellte Messverfahren auf über 500 Probekörper aus Polyamid 6, Polypropylen sowie Glasfaser-Kunststoff-Verbunden mit diesen Polymeren als Matrixmaterial angewendet. Die Proben wurden dazu gruppenweise durch Lagerung in temperiertem Salzwasser für bis zu 3000 h konditioniert, um sukzessive kleine Änderungen im Materialverhalten zu provozieren. Diese konnten mit dem vorgestellten Messverfahren erfolgreich detektiert und nachverfolgt werden. An exemplarischen Proben wurden mit dem Einfluss der Startwerte und der Probentemperatur sowie der Wiederholbarkeit der Messung die wesentlichen Beiträge zur Messunsicherheit des Verfahrens untersucht, die jeweils zu einer Streuung um weniger als 1% bezüglich des Mittelwertes führen.

Entsprechende Proben wurden ebenfalls im mechanischen Zugversuch¹ (quasistatisch) und, im Falle der homogenen Polymere, mit dem ultraschallbasierten Transmissionsmessverfahren nach Bause [Bau16] (mit Extrapolation auf den quasistatischen Fall) untersucht. Die im Laserakustik-Verfahren ermittelten Elastizitätsmoduln liegen dabei systematisch über den quasistatisch bestimmten Werten, da durch die messtechnische Erfassung im MHz-Bereich eine effektive Versteifung des Materials eintritt. Eine Extrapolation auf den quasistatischen Fall ist hier aufgrund des linear-elastischen Materialmodells nicht möglich, da dieses keine Frequenzabhängigkeit abbildet. Der Vergleich mit dem Transmissionsverfahren nach Bause [Bau16] zeigt jedoch, dass die Abweichung der ermittelten Kenngrößen höchstwahrscheinlich auf ebendiese Wahl des Materialmodells, d. h.

¹Durchführung: Matthias Hüttner, Kunststofftechnik Paderborn

die Vernachlässigung des viskoelastischen Materialverhaltens, zurückzuführen und somit grundsätzlich korrigierbar ist. Unterstützt wird diese These dadurch, dass die beobachtete Abweichung für die untersuchten homogenen Polymere stärker ausgeprägt ist als für die korrespondierenden Faser-Kunststoff-Verbunde (siehe Abschnitt 5.4.3 und Abschnitt 6.3.1). Letztere werden, insbesondere entlang der Faserrichtung, durch das Verhalten des nahezu ideal-elastischen Fasermaterials dominiert und können daher besser durch das gewählte Materialmodell abgebildet werden.

Zudem wurde der Verlauf der Kennwerte über der Alterungsdauer betrachtet, wobei gezeigt werden konnte, dass die *relative* Änderung der Ergebnisse aus allen drei Messverfahren gut übereinstimmt, also kaum durch die Vernachlässigung der Viskoelastizität beeinflusst wird (siehe Abschnitt 5.4.4 und Abschnitt 6.3.2). Das vorgestellte Verfahren ist somit bereits jetzt für die Untersuchung eigenschaftsändernder Prozesse im Material geeignet, da die resultierenden Änderungen der Materialeigenschaften detektiert werden können.

Ausblick

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die Frequenzabhängigkeit der mechanischen Materialeigenschaften durch ein geeignetes viskoelastisches Materialmodell, wie von Bause vorgeschlagen, sehr gut abgebildet werden kann. Für die Abbildung hochdynamisch (mittels Ultraschall) erfasster Modellparameter auf den quasistatischen Fall, die eine Vergleichbarkeit der Absolutwerte mit klassischen Messverfahren wie dem mechanischen Zugversuch herstellt, muss also ein viskoelastisches Materialmodell verwendet werden. Ziel zukünftiger Arbeiten muss es daher sein, die akustische Absorption nicht mehr als implizit zu berücksichtigen Störfaktor aufzufassen, sondern im Rahmen des inversen Verfahrens explizit zu charakterisieren. Während Bause fünf Schallwandlerpaare mit unterschiedlichen Mittenfrequenzen zur Charakterisierung der Frequenzabhängigkeit verwendet, kann mit dem hier vorgestellten Messsystem bereits ein großer Frequenzbereich abgedeckt werden. Für die Verwendung mit sehr stark absorbierenden Polymerwerkstoffen ist möglicherweise eine Erhöhung der Laser-Pulsenergie erforderlich, um auch für hohe Frequenzen ein hinreichend großes Signal-Rausch-Verhältnis in der Dispersionsabbildung zu erreichen.

Weiteres Potential besteht in der Berücksichtigung der Probentemperatur, da die mechanischen Materialeigenschaften, insbesondere von Polymeren, eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Durch Mess-

7 Zusammenfassung und Ausblick

datenaufnahme bei unterschiedlichen Temperaturen könnte im inversen Verfahren ein erweitertes Materialmodell identifiziert werden, das die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Modellparameter berücksichtigt. Die dafür erforderliche Thermostatisierung der Probe empfiehlt sich zur Reduktion der Messunsicherheit ohnehin. In Verbindung mit einem viskoelastischen Materialmodell würde so die umfängliche Charakterisierung eines Materials über weite Frequenz- und Temperaturbereiche möglich.

Des Weiteren könnte im Hinblick auf die Materialcharakterisierung an verbauten Teilen der Einfluss mechanischer Vorspannung auf das effektive Materialverhalten untersucht und modelliert werden. Erste Ansätze dazu wurden bereits in [JBR18], [WJB18] und [JBW20] vorgestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungsreihe an Faser-Kunststoff-Verbunden zeigen auf, dass die Haftung zwischen Faser und Matrix einen signifikanten Einfluss auf das effektive Materialverhalten hat. Für die Auslegung werden derartige Werkstoffe durch Schichtmodelle beschrieben, z. B. in der Klassischen Laminattheorie [FZR03], wobei typischerweise ideale Haftung angenommen wird. Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte messtechnische Verfahren liefert eine Möglichkeit, das reale effektive Materialverhalten schnell und an einzelnen Probekörpern zu charakterisieren, sodass ein Vergleich mit dem Schichtmodell möglich ist. Darauf aufbauend könnte das verwendete Schichtmodell erweitert und messtechnisch verifiziert werden.

Im Bereich der Komponentenüberwachung ergeben sich mögliche Anwendungen aus der guten Abbildung des Änderungsverlaufes der Modellparameter über der Alterungsdauer, wie in Abschnitt 5.4.4 beschrieben. Da hierfür keine präzisen Absolutwerte, sondern lediglich die relative Änderung der Materialeigenschaften betrachtet werden muss, kann das vereinfachte Materialmodell des Laserakustik-Verfahrens beibehalten werden. Weitere Vereinfachungen zur Reduktion des apparativen Aufwands und zur Beschleunigung des Messvorgangs sind denkbar. Mittelfristig sind auch zahlreiche industrielle Applikationen möglich, insbesondere die *in-line*-Prüfung von Produkten zur Warenausgangskontrolle sowie die Komponentenüberwachung, einerseits *online*, z. B. in Industrieanlagen, und andererseits *offline*, z. B. in der Fahrzeugtechnik.

Insgesamt ergeben sich somit drei große Bereiche, in denen das hier vorgestellte Laserakustik-Verfahren eingesetzt und weiterentwickelt werden könnte: Die präzise Charakterisierung von Polymerwerkstoffen über weite Frequenz- und Temperaturbereiche unter Laborbedingungen, die Komponentenprüfung und -überwachung nach der Produktion und im Einsatz sowie die messtechnische Unterstützung materialwissenschaftlicher Entwicklungs- und Modellierungsprozesse.

Literaturverzeichnis

Die Literaturangaben sind alphabetisch nach dem Nachnamen des ersten Autors und anschließend nach dem Erscheinungsjahr sortiert.

- [Ach73] J. D. Achenbach. *Wave Propagation in Elastic Solids*. North-Holland Series in applied mathematics and mechanics. North-Holland, 1973. ISBN: 0-7204-2367-8.
- [AC91] D. Alleyne und P. Cawley. „A two-dimensional Fourier transform method for the measurement of propagating multimode signals“. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 89.3 (1991), S. 1159. DOI: 10.1121/1.400530.
- [AST13] ASTM E1252-98. *Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. ASTM International, 2013. DOI: 10.1520/E1252-98R13E01.
- [AST16] ASTM E168-16. *Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis*. ASTM International, 2016. DOI: 10.1520/E0168-16.
- [AST17] ASTM 5885-17. *Test Method for Oxidative Induction Time of Polyolefin Geosynthetics by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry*. ASTM International, 2017. DOI: 10.1520/D5885_D5885M-17.
- [AST19] ASTM D3895-19. *Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry*. ASTM International, 2019. DOI: 10.1520/D3895-19.
- [Aul90a] B. A. Auld. *Acoustic fields and waves in solids*. 2. Aufl. Bd. 1. Krieger Publishing Company, 1990. ISBN: 0-89874-782-1.
- [Aul90b] B. A. Auld. *Acoustic fields and waves in solids*. 2. Aufl. Bd. 2. Krieger Publishing Company, 1990. ISBN: 0-89874-783-X.
- [Bai11] J. Bailey, Hrsg. *Properties and Behavior of Polymers*. Wiley, 2011. ISBN: 978-0-470-59670-8.

Literaturverzeichnis

- [BML06] I. Bartoli, A. Marzani, F. Lanza di Scalea und E. Viola. „Modeling wave propagation in damped waveguides of arbitrary cross-section“. In: *Journal of Sound and Vibration* 295.3-5 (2006), S. 685–707. doi: 10.1016/j.jsv.2006.01.021.
- [Bat96] K.-J. Bathe. *Finite element procedures*. Prentice-Hall, 1996. ISBN: 0-13-301458-4.
- [Bau16] F. Bause. „Ein ultraschallbasiertes inverses Messverfahren zur Charakterisierung viskoelastischer Materialparameter von Polymeren“. Dissertation. Universität Paderborn, 2016.
- [BCW17a] F. Bause, L. Claes, M. Webersen und B. Henning. „Ultrasonic measurements in the characterization of viscoelasticity and aging of polymers“. In: *AMA Conferences 2017*. SENSOR 2017 (Nuremberg). Hrsg. von AMA Service GmbH. 2017. ISBN: 978-3-9816876-4-4. doi: 10.5162/sensor2017/C8.1.
- [BCW17b] F. Bause, L. Claes, M. Webersen, S. Johannesmann und B. Henning. „Viskoelastizität und Anisotropie von Kunststoffen: Ultraschallbasierte Methoden zur Materialparameterbestimmung“. In: *tm – Technisches Messen* 84.3 (2017). doi: 10.1515/teme-2016-0056.
- [BRF16] F. Bause, J. Rautenberg, N. Feldmann, M. Webersen, L. Claes, H. Gravenkamp und B. Henning. „Ultrasonic transmission measurements in the characterization of viscoelasticity utilizing polymeric waveguides“. In: *Measurement Science and Technology* 27.10 (2016). doi: 10.1088/0957-0233/27/10/105601.
- [BRH13] F. Bause, J. Rautenberg und B. Henning. „Design, modeling and identification of an ultrasonic composite transducer for target impedance independent short pulse generation“. In: *AMA Conferences 2013*. SENSOR 2013. Hrsg. von AMA Service GmbH. 2013, S. 68–73. ISBN: 978-3-9813484-3-9. doi: 10.5162/sensor2013/A3.2.
- [Bel80] A. G. Bell. „Upon the production and reproduction of sound by light“. In: *Journal of the Society of Telegraph Engineers* 9.34 (1880), S. 404–426. doi: 10.1049/jste-1.1880.0046.
- [Ber05] M. N. Berberan-Santos. „Properties of the Mittag-Leffler Relaxation Function“. In: *Journal of Mathematical Chemistry* 38.4 (2005), S. 629–635. doi: 10.1007/s10910-005-6909-z.

- [BT58] R. B. Blackman und J. W. Tukey. „The Measurement of Power Spectra from the Point of View of Communications Engineering — Part I“. In: *The Bell System Technical Journal* 37.1 (1958), S. 185–282. doi: 10.1002/j.1538-7305.1958.tb03874.x.
- [Blo00] P. Bloomfield. *Fourier analysis of time series: An introduction*. 2. Aufl. Wiley series in probability and statistics applied probability and statistics section. Wiley, 2000. ISBN: 0-471-88948-2.
- [Bon09a] Bond Laminates. *Tepex dynalite 102-RG600(x)/47%. Roving Glass – PA 6 Consolidated Composite Laminate*. Material Data Sheet. 7. Jan. 2009.
- [Bon09b] Bond Laminates. *Tepex dynalite 104-RG600(x)/47%. Roving Glass – PP Consolidated Composite Laminate*. Material Data Sheet. 7. Jan. 2009.
- [Bon14] Bond Laminates. *Tepex dynalite 102-RGUD600(x)/47%. Roving Glass – PA 6 Consolidated Composite Laminate*. Material Data Sheet. 4. Dez. 2014.
- [Bro70] C. G. Broyden. „The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms. 1. General Considerations“. In: *IMA Journal of Applied Mathematics* 6.1 (1970), S. 76–90. doi: 10.1093/imamat/6.1.76.
- [Cap67] M. Caputo. „Linear Models of Dissipation whose Q is almost Frequency Independent – II“. In: *Geophysical Journal International* 13.5 (1967), S. 529–539. doi: 10.1111/j.1365-246X.1967.tb02303.x.
- [CFM18] C. Cartis, J. Fiala, B. Marteau und L. Roberts. *Improving the Flexibility and Robustness of Model-Based Derivative-Free Optimization Solvers*. 2018. URL: <http://arxiv.org/pdf/1804.00154v2.pdf>.
- [CFM19] C. Cartis, J. Fiala, B. Marteau und L. Roberts. *Py-BOBYQA: Derivative-Free Solver for Bound-Constrained Minimization*. 2019. doi: 10.5281/ZENODO.2630437.
- [CH01] M. Castaings und B. Hosten. „Lamb and SH waves generated and detected by air-coupled ultrasonic transducers in composite material plates“. In: *NDT & E International* 34.4 (2001), S. 249–258. doi: 10.1016/S0963-8695(00)00065-7.

Literaturverzeichnis

- [CHK00] M. Castaings, B. Hosten und T. Kundu. „Inversion of ultrasonic, plane-wave transmission data in composite plates to infer viscoelastic material properties“. In: *NDT & E International* 33.6 (2000), S. 377–392. DOI: 10.1016/S0963-8695(00)00004-9.
- [CH00] M. Castaings und B. Hosten. „Air-coupled measurement of plane wave, ultrasonic plate transmission for characterising anisotropic, viscoelastic materials“. In: *Ultrasonics* 38.1-8 (2000), S. 781–786. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00036-0.
- [CFF15] A. Castellano, P. Foti, A. Fraddosio, U. Galiotti, S. Marzano und M. D. Piccioni. „Characterization of Material Damage by Ultrasonic Immersion Test“. In: *Procedia Engineering* 109 (2015), S. 395–402. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.06.248.
- [CFF14] A. Castellano, P. Foti, A. Fraddosio, S. Marzano und M. D. Piccioni. „Mechanical characterization of CFRP composites by ultrasonic immersion tests: Experimental and numerical approaches“. In: *Composites Part B: Engineering* 66 (2014), S. 299–310. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.04.024.
- [CSV98] N. Chaupart, G. Serpe und J. Verdu. „Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis“. In: *Polymer* 39.6-7 (1998), S. 1375–1380. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00414-X.
- [Che19] Chemical Retrieval on the Web (CROW). *Polymer Properties Database. Typical Poisson's Ratios of Polymers at Room Temperature*. 2019. URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Poisson%20Table.html> (besucht am 19. 08. 2019).
- [CBR15] L. Claes, F. Bause, J. Rautenberg und B. Henning. „Detection of ultrasonic plate waves using ceramic strip transducers“. In: *AMA Conferences 2015*. SENSOR 2015. Hrsg. von AMA Service GmbH. 2015, S. 775–779. ISBN: 978-3-9813484-8-4. DOI: 10.5162/sensor2015/P3.3.
- [CJJ17] L. Claes, A. Jäger, S. Johannesmann, M. Webersen, M. Kupnik und B. Henning. „Acoustic Material Characterization of Additively Manufactured Components“. In: *AMA Conferences 2017*. SENSOR 2017 (Nuremberg). Hrsg. von AMA Service GmbH. 2017, S. 605–610. ISBN: 978-3-9816876-4-4. DOI: 10.5162/sensor2017/P2.9.

- [CMB16] L. Claes, T. Meyer, F. Bause, J. Rautenberg und B. Henning. „Determination of the material properties of polymers using laser-generated broadband ultrasound“. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 5.1 (2016), S. 187–196. DOI: 10.5194/jsss-5-187-2016.
- [CLW69] J. Cooley, P. Lewis und P. Welch. „The finite Fourier transform“. In: *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics* 17.2 (1969), S. 77–85. DOI: 10.1109/TAU.1969.1162036.
- [DIN96] DIN EN ISO 6721-3:1996-12. *Kunststoffe – Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – Teil 3: Biegeschwingung; Resonanzkurven-Verfahren*. Beuth, 1996. DOI: 10.31030/7217914.
- [DIN97] DIN EN ISO 527-4:1997-07. *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 4: Prüfbedingungen für isotrop und anisotrop faserverstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe*. Beuth, 1997. DOI: 10.31030/7360910.
- [DIN99] DIN 51562-1:1999-01. *Viskosimetrie – Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter – Teil 1: Bauform und Durchführung der Messung*. Beuth, 1999. DOI: 10.31030/7356130.
- [DIN08] DIN EN ISO 6721-2:2008-09. *Kunststoffe – Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – Teil 2: Torsionspendel-Verfahren*. Beuth, 2008. DOI: 10.31030/1455062.
- [DIN10a] DIN EN ISO 179:2010-11. *Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung*. Beuth, 2010. DOI: 10.31030/1625765.
- [DIN10b] DIN EN ISO 1628-1:2010-10. *Kunststoffe – Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter – Teil 3: Polyethylen und Polypropylen*. Beuth, 2010. DOI: 10.31030/1574363.
- [DIN11] DIN EN ISO 6721-1:2011-08. *Kunststoffe – Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Beuth, 2011. DOI: 10.31030/1803744.
- [DIN12a] DIN 50035:2012-09. *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe*. Beuth, 2012. DOI: 10.31030/1863275.

Literaturverzeichnis

- [DIN12b] DIN EN ISO 1628-1:2012-10. *Kunststoffe – Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Beuth, 2012. DOI: 10.31030/1893472.
- [DIN12c] DIN EN ISO 527-1:2012-06. *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Beuth, 2012. DOI: 10.31030/1857060.
- [DIN13a] DIN EN ISO 178:2013-09. *Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Beuth, 2013. DOI: 10.31030/1931347.
- [DIN13b] DIN EN ISO 307:2013-08. *Kunststoffe – Polyamide – Bestimmung der Viskositätszahl*. Beuth, 2013. DOI: 10.31030/2017289.
- [DIN15] DIN EN ISO 899-2:2015-06. *Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens – Teil 2: Zeitstand-Biegeversuch bei Dreipunkt-Belastung*. Beuth, 2015. DOI: 10.31030/2268123.
- [DIN16a] DIN 55672-1:2016-03. *Gelpermeationschromatographie (GPC) – Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel*. Beuth, 2016. DOI: 10.31030/2414766.
- [DIN16b] DIN 55672-2:2016-03. *Gelpermeationschromatographie (GPC) – Teil 2: N,N-Dimethylacetamid (DMAC) als Elutionsmittel*. Beuth, 2016. DOI: 10.31030/2414767.
- [DIN17a] DIN EN ISO 15512:2017-03. *Kunststoffe – Bestimmung des Wassergehaltes*. Beuth, 2017. DOI: 10.31030/2597780.
- [DIN17b] DIN EN ISO 11357-1:2017-02. *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Beuth, 2017. DOI: 10.31030/2589772.
- [DIN18] DIN EN ISO 899-1:2018-03. *Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens – Teil 1: Zeitstand-Zugversuch*. Beuth, 2018. DOI: 10.31030/2799421.
- [DV98] P. Duhamel und M. Vetterli. „Fast Fourier Transforms: A Tutorial Review and a State of the Art“. In: *The Digital Signal Processing Handbook*. Hrsg. von V. K. Madisetti und D. B. Williams. The Electrical Engineering Handbook Series. CRC Press, 1998. ISBN: 0-849-38572-5.

- [EP07] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Edition Kunststoffe. Hanser, 2007. ISBN: 978-3-446-21851-2.
- [Ehr06] G. W. Ehrenstein. *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe – Verarbeitung – Eigenschaften*. 2. Aufl. Hanser, 2006. ISBN: 978-3-446-22716-3. DOI: 10.3139/9783446457546.
- [Eli09] H.-G. Elias. *Makromoleküle. Chemische Struktur und Synthesen*. Bd. 1. Wiley, 2009. ISBN: 3-527-29872-x.
- [EEH12] P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, Hrsg. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. 8. Aufl. Springer, 2012. ISBN: 978-3-642-16172-8.
- [Emr05] I. Emri. „Rheology of Solid Polymers“. In: *Rheology Reviews 2005* (2005), S. 49–100.
- [Erh08] G. Erhard. *Konstruieren mit Kunststoffen*. 4. Aufl. Hanser, 2008. ISBN: 978-3-446-41646-8.
- [Eva91] K. E. Evans. „Auxetic polymers: a new range of materials“. In: *Endeavour* 15.4 (1991), S. 170–174. DOI: 10.1016/0160-9327(91)90123-S.
- [ES90] A. Every und W. Sachse. „Determination of the elastic constants of anisotropic solids from acoustic-wave group-velocity measurements“. In: *Physical Review B* 42.13 (1990), S. 8196–8205. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.8196.
- [EEH08] P. Eyerer, P. Elsner und T. Hirth. *Polymer Engineering. Technologien und Praxis*. Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-72402-5. DOI: 10.1007/978-3-540-72419-3.
- [FH18] N. Feldmann und B. Henning. „Efficient optimisation of initial values for characterising piezoelectric material parameters“. In: *Fortschritte der Akustik – DAGA 2018*. Deutsche Gesellschaft für Akustik e.V. (DEGA), 2018, S. 1275–1278. ISBN: 978-3-939296-13-3.
- [Fer80] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. 3. Aufl. Wiley, 1980. ISBN: 978-0-471-04894-7.
- [Fis35] K. Fischer. „Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern“. In: *Angewandte Chemie* 48.26 (1935), S. 394–396. DOI: 10.1002/ange.19350482605.

Literaturverzeichnis

- [FZR03] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth. *Faserverbundbauweisen. Eigenschaften: Mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte.* Bd. 4. Springer, 2003. ISBN: 3-540-00636-2.
- [Fle70] R. Fletcher. „A new approach to variable metric algorithms“. In: *The Computer Journal* 13.3 (1970), S. 317–322. DOI: 10.1093/comjnl/13.3.317.
- [FS11] A. Frick und C. Stern. *Praktische Kunststoffprüfung*. Hanser, 2011. ISBN: 978-3-446-40942-2.
- [GM79] R. J. Gardner und J. R. Martin. „Humid aging of plastics: Effect of molecular weight on mechanical properties and fracture morphology of polycarbonate“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 24.5 (1979), S. 1269–1280. DOI: 10.1002/app.1979.070240512.
- [Gib16] R. F. Gibson. *Principles of composite material mechanics*. 4. Aufl. Mechanical Engineering. CRC Press, 2016. ISBN: 978-1-4987-2069-4.
- [Gol07] J. S. Golan. *The Linear Algebra a Beginning Graduate Student Ought to Know*. 2. Aufl. Springer, 2007. ISBN: 978-1-4020-5494-5.
- [Gol70] D. Goldfarb. „A family of variable-metric methods derived by variational means“. In: *Mathematics of Computation* 24.109 (1970), S. 23. DOI: 10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6.
- [GR14] M. A. Goñi und C.-E. Rousseau. „On the validity and improvement of the ultrasonic pulse-echo immersion technique to measure real attenuation“. In: *Ultrasonics* 54.2 (2014), S. 544–550. DOI: 10.1016/j.ultras.2013.08.008.
- [Goo19] Goodfellow. *Polyamid – Nylon 6 (PA6): Materialinformationen*. 2019. URL: <http://www.goodfellow.com/G/Polyamid-Nylon-6.html> (besucht am 19.08.2019).
- [Gra91] K. F. Graff. *Wave motion in elastic solids*. Dover Publications, 1991. ISBN: 0-486-66745-6.
- [Gra14] H. Gravenkamp. „Numerical methods for the simulation of ultrasonic guided waves“. Dissertation. Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2014.

- [GBC14] H. Gravenkamp, F. Bause und S. Chongmin. „On the computation of dispersion curves for axisymmetric elastic waveguides using the Scaled Boundary Finite Element Method“. In: *Computers and Structures* 131 (2014), S. 46–55.
- [GBS14] H. Gravenkamp, C. Birk und C. Song. „The computation of dispersion relations for axisymmetric waveguides using the Scaled Boundary Finite Element Method“. In: *Ultrasonics* 54.5 (2014), S. 1373–1385. DOI: 10.1016/j.ultras.2014.02.004.
- [GS11] W. Grellmann und S. Seidler, Hrsg. *Kunststoffprüfung*. 2. Aufl. Hanser, 2011. ISBN: 978-3-446-42722-8.
- [GVW15] T. Gries, D. Veit und B. Wulffhorst. *Textile Fertigungsverfahren: Eine Einführung*. Hanser, 2015. ISBN: 978-3-446-43218-5.
- [GW08] A. Griewank und A. Walther. *Evaluating derivatives: Principles and techniques of algorithmic differentiation*. 2. Aufl. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2008. ISBN: 978-0-898716-59-7.
- [Had02] J. Hadamard. „Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique“. In: *Princeton University Bulletin* 13 (1902), S. 49–52.
- [Har78] F. J. Harris. „On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform“. In: *Proceedings of the IEEE* 66.1 (1978), S. 51–83. DOI: 10.1109/PROC.1978.10837.
- [HSR03] T. Hayashi, W.-J. Song und J. L. Rose. „Guided wave dispersion curves for a bar with an arbitrary cross-section, a rod and rail example“. In: *Ultrasonics* 41.3 (2003), S. 175–183. DOI: 10.1016/S0041-624X(03)00097-0.
- [HDF19] The HDF Group. *Hierarchical Data Format, version 5*. 1997–2019. URL: <http://www.hdfgroup.org/HDF5/>.
- [HJQ00] K. Heller, L. J. Jacobs und J. Qu. „Characterization of adhesive bond properties using Lamb waves“. In: *NDT & E International* 33.8 (2000), S. 555–563. DOI: 10.1016/S0963-8695(00)00022-0.
- [HWB99] F. Herrmann, M. Weihnacht und S. Büttgenbach. „Properties of shear-horizontal surface acoustic waves in different layered quartz–SiO₂ structures“. In: *Ultrasonics* 37.5 (1999), S. 335–341. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00012-8.

Literaturverzeichnis

- [Her14] R. Herrmann. *Fraktionale Infinitesimalrechnung. Eine Einführung für Physiker*. 2. Aufl. Books on Demand, 2014. ISBN: 978-3-7357-4109-7.
- [HWD18] T. Hetkämper, M. Webersen, J. Deuse-Kleinsteuber und F. Woitschek. *Steuerung von TiePie USB-Oszilloskopen*. 2018. Unveröffentlicht.
- [HČ12] P. Hora und O. Červená. „Determination of Lamb wave dispersion curves by means of Fourier transform“. In: *Applied and Computational Mechanics* 6 (2012), S. 5–16.
- [HHS96] B. Hosten, D. A. Hutchins und D. W. Schindel. „Measurement of elastic constants in composite materials using air-coupled ultrasonic bulk waves“. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 99.4 (1996), S. 2116–2123. doi: 10.1121/1.415398.
- [HC96] D. Hull und T. W. Clyne. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, 1996. ISBN: 978-1-13917013-0. doi: 10.1017/CBO9781139170130.
- [INE14] INEOS Olefins & Polymers USA. *Typical Engineering Properties of Polypropylene*. Apr. 2014. URL: <https://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-engineering-properties-of-pp.pdf> (besucht am 19.08.2019).
- [ISO78] ISO 760:1978-12. *Bestimmung von Wasser; Karl-Fischer-Methode (allgemeine Methode)*. Beuth, 1978.
- [JJC17] A. Jäger, S. Johannesmann, L. Claes, M. Webersen, B. Henning und M. Kupnik. „Evaluating the Influence of 3D-Printing Parameters on Acoustic Material Properties“. In: *2017 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)* (Washington D.C.). 2017.
- [JCG08] JCGM 100:2008. *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*. 2008.
- [JBW20] S. Johannesmann, S. Becker, M. Webersen und B. Henning. „Determination of Murnaghan constants of plate-shaped polymers under uniaxial tensile load“. In: *Sensor and Measurement Science International* (Nuremberg). 2020.

- [JBR18] S. Johannesmann, T. Brockschmidt, F. Rump, M. Webersen, L. Claes und B. Henning. „Acoustic material characterization of prestressed, plate-shaped specimens“. In: *Sensoren und Messsysteme* (Nuremberg). VDE Verlag GmbH, 2018, S. 231–234.
- [JCW17] S. Johannesmann, L. Claes, M. Webersen und B. Henning. „Inverser Ansatz zur akustischen Charakterisierung plattenförmiger Materialproben“. In: *Fortschritte der Akustik – DAGA 2017* (Kiel). Deutsche Gesellschaft für Akustik e. V. (DEGA), 2017, S. 999–1002. ISBN: 978-3-939296-12-6.
- [JDW18] S. Johannesmann, J. Düchting, M. Webersen, L. Claes und B. Henning. „An acoustic waveguide-based approach to the complete characterisation of linear elastic, orthotropic material behaviour“. In: *tm – Technisches Messen* 85.7–8 (2018), S. 478–486. DOI: 10.1515/teme-2017-0132.
- [JW18a] S. Johannesmann und M. Webersen. *Material parameter identification (maid)*. 2018. Unveröffentlicht.
- [JW18b] S. Johannesmann und M. Webersen. *Materialmodelle für Festkörper*. 2018. Unveröffentlicht.
- [JW18c] S. Johannesmann und M. Webersen. *Numerische Simulation von Plattenwellenleitern mit der SAFE-Methode (SAFEguide)*. 2018. Unveröffentlicht.
- [JWD19] S. Johannesmann, M. Webersen, J. Düchting, L. Claes und B. Henning. „Characterization of the Linear-Acoustic Material Behavior of Fiber-Reinforced Composites using Lamb Waves“. In: *AIP Conference Proceedings*. 45th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation (QNDE). Volume 38 (Burlington, 2018). Bd. 2102. 2019. DOI: 10.1063/1.5099742.
- [Joh19] S. G. Johnson. *Nlopt: Nonlinear optimization package*. 2019. URL: <http://github.com/stevengj/nlopt>.
- [Jon94] F. R. Jones, Hrsg. *Handbook of polymer fibre composites*. Polymer science and technology series. Longman Scientific & Technical, 1994. ISBN: 0-470-23373-7.
- [Jur19] B. Jurgelucks. „Increased sensitivity in parameter identification problems for piezoelectrics“. Dissertation. Universität Paderborn, 2019. DOI: 10.17619/UNIPB/1-654.

Literaturverzeichnis

- [Kab12] S. I. Kabanikhin. *Inverse and Ill-posed problems. Theory and applications.* Bd. 55. Inverse and ill-posed problems series. de Gruyter, 2012. ISBN: 978-3-11-022401-6. DOI: 10.1515 / 9783110224016.
- [KJ09] U. Kiencke und H. Jäkel. *Signale und Systeme.* 4. Aufl. Oldenbourg, 2009. ISBN: 978-3-486-58734-0.
- [Kno64] L. Knopoff. „A matrix method for elastic wave problems“. In: *Bulletin of the Seismological Society of America* 54 (1964), S. 431–438.
- [KMN14] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken und R. Mühlaupt. *Polymer: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen.* Springer, 2014. ISBN: 978-3-642-34772-6. DOI: 10.1007/978-3-642-34773-3.
- [Kom53] K. Kommerell. *Vorlesungen ueber analytische Geometrie der Ebene.* Koehler & Amelang, 1953.
- [Kot33] V. A. Kotelnikov. „On the transmission capacity of the 'ether' and of cables in electrical communications“. In: *Proceedings of the first All-Union Conference on the technological reconstruction of the communications sector and the development of low-current engineering* (Moscow). 1933.
- [KGS15] M. Kumar, K. K. Gaur und C. Shakher. „Measurement of Material Constants (Young's Modulus and Poisson's Ratio) of Polypropylene Using Digital Speckle Pattern Interferometry (DSPI)“. In: *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics* 15 (2015), S. 87–91. DOI: 10.11395/jjsem.15.s87.
- [LJC86] N. Lagakos, J. Jarzynski, J. Cole und J. Bucaro. „Frequency and temperature dependence of elastic moduli of polymers“. In: *Journal of Applied Physics* 59.12 (1986), S. 4017–4031. DOI: 10.1063/1.336707.
- [Lam17] H. Lamb. „On Waves in an Elastic Plate“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 93.648 (1917), S. 114–128. DOI: 10.1098/rspa.1917.0008.
- [Lan19] Lanxess. *Durethan B30S 000000. Data Sheet.* 2019. URL: https://techcenter.lanxess.com/scp/americas/en/products/datasheet/LANXESS_Durethan_B30S_000000_ISO_EN.pdf?docId=31442939 (besucht am 19.08.2019).

- [LMM13] A. Launay, Y. Marco, M. H. Maitournam und I. Raoult. „Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide“. In: *Mechanics of Materials* 56 (2013), S. 1–10. doi: 10.1016/j.mechmat.2012.08.008.
- [LGN14] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 5. Aufl. Springer, 2014. ISBN: 978-3-642-41768-9. doi: 10.1007/978-3-642-41769-6.
- [LSW09] R. Lerch, G. Sessler und D. Wolf. *Technische Akustik. Grundlagen und Anwendungen*. Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-23430-2.
- [Low95] M. J. S. Lowe. „Matrix techniques for modeling ultrasonic waves in multilayered media“. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 42.4 (1995), S. 525–542. doi: 10.1109/58.393096.
- [LP13] M. J. S. Lowe und B. Pavlakovic. *Disperse: A system for Generating Dispersion Curves. User's Manual*. Version 2.0.20a. Imperial College London. 2013.
- [Lyo15] LyondellBasell. *Moplen HP500V*. 26. Aug. 2015. URL: <http://img9.cntrades.com/201604/21/15-20-29-64-1009588.pdf> (besucht am 19.08.2019).
- [Mai10] F. Mainardi. *Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity: An Introduction to Mathematical Models*. Imperial College Press, 2010. ISBN: 978-1-84816-329-4.
- [Mar08] S. Marburg. „Discretization Requirements: How many Elements per Wavelength are Necessary?“ In: *Computational Acoustics of Noise Propagation in Fluids - Finite and Boundary Element Methods*. Hrsg. von S. Marburg und B. Nolte. Bd. 68. Springer, 2008, S. 309–332. doi: 10.1007/978-3-540-77448-8_12.
- [MW05] W. Martienssen und H. Warlimont, Hrsg. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005. ISBN: 978-3-540-30437-1.

Literaturverzeichnis

- [MVB08] A. Marzani, E. Viola, I. Bartoli, F. Lanza di Scalea und P. Rizzo. „A semi-analytical finite element formulation for modeling stress wave propagation in axisymmetric damped waveguides“. In: *Journal of Sound and Vibration* 318.3 (2008), S. 488–505. DOI: 10.1016/j.jsv.2008.04.028.
- [Mas48] W. P. Mason. *Electromechanical transducers and wave filters*. Bell Telephone Laboratories series. Van Nostrand, 1948.
- [Mat19] The MathWorks, Inc. *MATLAB*. 2019.
- [MHM11] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Schmachtenberg. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Hanser, 2011. ISBN: 978-3-446-42762-4.
- [MHH16a] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „An Approach to Non-Destructive Testing of Aged Polymers“. In: *32nd International Conference of the Polymer Processing Society* (Lyon). Hrsg. von The Polymer Processing Society. 2016.
- [MHH16b] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „Detecting Molecular Damage“. In: *Kunststoffe International* 4 (2016), S. 43–45.
- [MHH16c] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „Molekularen Schäden auf der Spur“. In: *Kunststoffe* 4 (2016), S. 94–96.
- [MHH16d] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „Non-destructive characterization of hygrothermally aged polymers“. In: *ANTEC 2016* (Indianapolis). Hrsg. von Society of Plastics Engineers. 2016. ISBN: 978-0-692-71961-9.
- [MHH16e] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „Ultraschallbasierte Charakterisierung von gealterten Polymeren“. In: *Jahresmagazin Kunststofftechnik 2016*. Hrsg. von Institut für Wissenschaftliche Veröffentlichungen. 2016, S. 2–7.
- [MHH20] E. Moritzer, M. Hüttner, B. Henning und M. Webersen. „The Influence of Hygrothermal Aging on the Material Properties of Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastics and its Non-Destructive Characterization“. In: *Advances in Polymer Processing 2020*. International Symposium on Plastics Technology (Aachen). Hrsg. von C. Hopmann und R. Dahlmann. 2020. ISBN: 978-3-662-60808-1. DOI: 10.1007/978-3-662-60809-8_16.

- [NMB14] M. Neitzel, P. Mitschang und U. Breuer. *Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. Hanser, 2014. ISBN: 978-3-446-43696-1.
- [New06] R. E. Newnham. *Properties of materials. Anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press, 2006. ISBN: 978-0-19-852075-7.
- [OJM81] M. O'Donnell, E. T. Jaynes und J. G. Miller. „Kramers–Kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity“. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 69.3 (1981), S. 696. DOI: 10.1121/1.385566.
- [Oli07] T. E. Oliphant. „Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. DOI: 10.1109/MCSE.2007.58.
- [Oli15] T. E. Oliphant. *Guide to NumPy*. 2. Aufl. Continuum Press, 2015. ISBN: 978-1-51730007-4.
- [Pou98] A. D. Poularikas. *Handbook of Formulas and Tables for Signal Processing*. CRC Press, 1998. ISBN: 978-3-540-64834-5.
- [Pow09] M. J. D. Powell. *The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives*. 2009. URL: http://www.damtp.cam.ac.uk/user/na/NA_papers/NA2009_06.pdf.
- [Poy12] C. A. Poynton. *Digital video and HD: Algorithms and interfaces*. 2. Aufl. The Morgan Kaufmann Series in Computer Graphics. Morgan Kaufmann, 2012. ISBN: 978-0-12-391926-7.
- [PK91] R. Puffr und V. Kubánek, Hrsg. *Lactam-based Polyamides: Modification, Technology, and Application*. Bd. 2. CRC Press, 1991. ISBN: 0-8493-4966-4.
- [Ram41] M. Rama Rao. „Velocity of Sound in Liquids and Chemical Constitution“. In: *The Journal of Chemical Physics* 9.9 (1941), S. 682–685. DOI: 10.1063/1.1750976.
- [Rau12] J. Rautenberg. „Ein wellenleiterbasiertes Verfahren zur Bestimmung von Materialdaten für die realitätsnahe Simulation von Schallausbreitungsphänomenen am Beispiel stark absorbierender Kunststoffe“. Dissertation. Universität Paderborn, 2012.

Literaturverzeichnis

- [Ray85] J. W. S. Rayleigh. „On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid“. In: *Proceedings of the London Mathematical Society* 17.1 (1885), S. 4–11. doi: 10.1112/plms/s1-17.1.4.
- [Rey53] M. B. Reynolds. „The Determination of the Elastic Constants of Metals by the Ultrasonic Pulse Technique“. In: *Transaction of American Society for Metals* 45 (1953).
- [Rie03] A. Rieder. *Keine Probleme mit inversen Problemen. Eine Einführung in ihre stabile Lösung*. Vieweg, 2003. ISBN: 978-3-528-03198-5.
- [Rog95] W. P. Rogers. „Elastic Property Measurement Using Rayleigh-Lamb Waves“. In: *Research in Nondestructive Evaluation* 6.4 (1995), S. 185–208. doi: 10.1007/BF01606381.
- [RRA87] W. R. Rose, S. I. Rokhlin und L. Adler. „Evaluation of anisotropic properties of graphite-epoxy composites using Lamb waves“. In: *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*. Hrsg. von D. O. Thompson und D. E. Chimenti. Springer, 1987, S. 1111–1118. ISBN: 978-1-4612-9054-4.
- [RL09] S. J. Rupitsch und R. Lerch. „Inverse Method to estimate material parameters for piezoceramic disc actuators“. In: *Applied Physics A* 97.4 (2009), S. 735–740. doi: 10.1007/s00339-009-5438-1.
- [SK87] W. Sachse und K. Y. Kim. „Point-Source/Point-Receiver Materials Testing“. In: *Review of Progress in Quantitative Non-destructive Evaluation*. Hrsg. von D. O. Thompson und D. E. Chimenti. Springer, 1987, S. 311–320. ISBN: 978-1-4612-9054-4.
- [SP78] W. Sachse und Y.-H. Pao. „On the determination of phase and group velocities of dispersive waves in solids“. In: *Journal of Applied Physics* 49.8 (1978), S. 4320. doi: 10.1063/1.325484.
- [SLC96] A. Safaeinili, O. I. Lobkis und D. E. Chimenti. „Air-coupled ultrasonic estimation of viscoelastic stiffnesses in plates“. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 43.6 (1996), S. 1171–1180. doi: 10.1109/58.542061.
- [SRM11] M. Sale, P. Rizzo und A. Marzani. „Semi-analytical formulation for the guided waves-based reconstruction of elastic moduli“. In: *Mechanical Systems and Signal Processing* 25.6 (2011), S. 2241–2256. doi: 10.1016/j.ymssp.2011.02.004.

- [SSS97] D. Schneider, T. Schwarz, H.-J. Scheibe und M. Panzner. „Non-destructive evaluation of diamond and diamond-like carbon films by laser induced surface acoustic waves“. In: *Thin Solid Films* 295.1-2 (1997), S. 107–116. doi: 10.1016/S0040-6090(96)09163-8.
- [Sch07] H. Schürmann. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 2. Aufl. Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-72189-5.
- [Sha70] D. F. Shanno. „Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization“. In: *Mathematics of Computation* 24.111 (1970), S. 647. doi: 10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.
- [Sha49] C. E. Shannon. „Communication in the Presence of Noise“. In: *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* 37.1 (1949).
- [SM05] M. T. Shaw und W. J. MacKnight. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 3. Aufl. Wiley, 2005. ISBN: 978-0-471-74045-2. doi: 10.1002/0471741833.
- [SLY09] Y. Shu, X. Li und L. Ye. „Study on the Long-Term Acid Rain Aging Behaviour of Polyamide 6“. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* 48.3 (2009), S. 526–536. doi: 10.1080/00222340902837576.
- [Sin15] F. Singer. „Mess- und Analysemethoden in der Laserakustik bei breitbandiger Anregung“. In: *tm – Technisches Messen* 82 (2015), S. 45–51. doi: 10.1515/teme-2014-0030.
- [SBK05] S. Siva Shashidhara Reddy, K. Balasubramaniam, C. V. Krishnamurthy und M. Shankar. „Ultrasonic goniometry immersion techniques for the measurement of elastic moduli“. In: *Composite Structures* 67.1 (2005), S. 3–17. doi: 10.1016/j.compstruct.2004.01.008.
- [Smi95] W. W. Smith. *Handbook of Real-Time Fast Fourier Transforms*. IEEE, 1995. ISBN: 978-0-47054479-2. doi: 10.1109/9780470544792.
- [Ste98] R. Steinbuch. *Finite Elemente. Ein Einstieg*. Springer, 1998. ISBN: 978-3-642-58750-4. doi: 10.1007/978-3-642-58750-4.
- [Šut84] V. A. Šutilov. *Physik des Ultraschalls*. Springer, 1984. ISBN: 978-3-211-81798-8.

Literaturverzeichnis

- [Tsc89] N. W. Tschoegl. *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. An introduction.* Springer, 1989. ISBN: 3-540-19173-9.
- [Tuk67] J. W. Tukey. „An introduction to the calculations of numerical spectrum analysis“. In: *Spectral Analysis of Time Series*. Hrsg. von B. Harris. Wiley, 1967, S. 25–46.
- [vCV11] S. van der Walt, S. C. Colbert und G. Varoquaux. „The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation“. In: *Computing in Science & Engineering* 13.2 (2011), S. 22–30. DOI: 10.1109/MCSE.2011.37.
- [VT79] C. F. Vasile und R. B. Thompson. „Excitation of horizontally polarized shear elastic waves by electromagnetic transducers with periodic permanent magnets“. In: *Journal of Applied Physics* 50.4 (1979), S. 2583–2588. DOI: 10.1063/1.326265.
- [VGO20] P. Virtanen et al. „SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python“. In: *Nature Methods* 17 (2020), S. 261–272. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>.
- [VKB07a] J. Vishnuvardhan, C. V. Krishnamurthy und K. Balasubramaniam. „Genetic algorithm based reconstruction of the elastic moduli of orthotropic plates using an ultrasonic guided wave single-transmitter-multiple-receiver SHM array“. In: *Smart Materials and Structures* 16.5 (2007), S. 1639–1650. DOI: 10.1088/0964-1726/16/5/017.
- [VKB07b] J. Vishnuvardhan, C. Krishnamurthy und K. Balasubramaniam. „Genetic algorithm reconstruction of orthotropic composite plate elastic constants from a single non-symmetric plane ultrasonic velocity data“. In: *Composites Part B: Engineering* 38.2 (2007), S. 216–227. DOI: 10.1016/j.compositesb.2006.06.006.
- [WB06] A. Wächter und L. T. Biegler. „On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming“. In: *Mathematical Programming* 106.1 (2006), S. 25–57. DOI: 10.1007/s10107-004-0559-y.

- [WXW15] Z.-l. Wang, J.-l. Xu, L.-j. Wu, X. Chen, S.-g. Yang, H.-c. Liu und X.-j. Zhou. „Dissolution, hydrolysis and crystallization behavior of polyamide 6 in superheated water“. In: *Chinese Journal of Polymer Science* 33.9 (2015), S. 1334–1343. DOI: 10.1007/s10118-015-1682-3.
- [WHM00] K. R. Waters, M. S. Hughes, J. Mobley, G. H. Brandenburger und J. G. Miller. „On the applicability of Kramers–Krönig relations for ultrasonic attenuation obeying a frequency power law“. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 108.2 (2000), S. 556–563. DOI: 10.1121/1.429586.
- [Web17a] M. Webersen. *Steuerung von LTB-Lasern über RS-232*. 2017. Unveröffentlicht.
- [Web17b] M. Webersen. *Steuerung von ZaberTech-Motorachsen über RS-232*. 2017. Unveröffentlicht.
- [Web19] M. Webersen. *Data Schema Consistency Helper (dsch)*. 2019. URL: <https://github.com/emtpb/dsch>.
- [WBR15] M. Webersen, F. Bause, J. Rautenberg und B. Henning. „Identification of temperature-dependent model parameters of ultrasonic piezo-composite transducers“. In: *AMA Conferences 2015*. SENSOR 2015 (Nuremberg). Hrsg. von AMA Service GmbH. 2015, S. 195–200.
- [WH17] M. Webersen und B. Henning. „Ultraschallbasierte Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Polymeren“. Vortrag. DEGA-Workshop „Physikalische Akustik“ (Bad Honnef). 19. Okt. 2017.
- [WHB16] M. Webersen, M. Hüttner, F. Bause, E. Moritzer und B. Henning. „Zerstörungsfreie Charakterisierung des hydrothermischen Alterungsverhaltens von Polymeren“. In: 18. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme (Nürnberg). AMA Service GmbH, 2016, S. 683–688. ISBN: 978-3-9816876-0-6. DOI: 10.5162/sensoren2016/P6.4.
- [WHW19] M. Webersen, M. Hüttner, F. Woitschek, E. Moritzer und B. Henning. „Akustische Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften künstlich gealterter Polymere“. In: *Fortschritte der Akustik – DAGA 2019* (Rostock). Hrsg. von Deutsche Gesellschaft für Akustik e. V. (DEGA). 2019, S. 505–508.

Literaturverzeichnis

- [WJB19] M. Webersen, S. Johannesmann und S. Becker. *Messplatzsteuerung für das Laserakustik-Verfahren*. 2019. Unveröffentlicht.
- [WJB18] M. Webersen, S. Johannesmann, T. Brockschmidt, F. Rump, L. Claes und B. Henning. „Einfluss mechanischer Vorspannung auf das mechanische Materialverhalten von Polymeren“. Vortrag. Workshop „Messtechnische Anwendungen von Ultraschall“ (Kloster Drübeck). 20. Juni 2018.
- [WJC16] M. Webersen, S. Johannesmann, L. Claes und B. Henning. „Characterization of Continuous-fiber Reinforced Thermoplastics Using Thermoacoustically Excited Ultrasonic Lamb Waves“. In: *2016 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)* (Tours). 2016.
- [WJD18a] M. Webersen, S. Johannesmann, J. Düchting, L. Claes und B. Henning. „Akustische Charakterisierung der richtungsabhängigen elastischen Eigenschaften faserverstärkter Kunststoffe“. In: *Fortschritte der Akustik – DAGA 2018* (München). Deutsche Gesellschaft für Akustik e. V. (DEGA), 2018, S. 1263–1266. ISBN: 978-3-939296-13-3.
- [WJD18b] M. Webersen, S. Johannesmann, J. Düchting, L. Claes und B. Henning. „Guided ultrasonic waves for determining effective orthotropic material parameters of continuous-fiber reinforced thermoplastic plates“. In: *Ultrasonics* 84 (2018), S. 53–62. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.10.005.
- [Wei49] A. Weissler. „Ultrasonic Investigation of Molecular Properties of Liquids. III. Linear Polymethylsiloxanes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 71.1 (1949), S. 93–95.
- [WFR47] A. Weissler, J. W. Fitzgerald und I. Resnick. „A Sound Velocity Method for Determination of Molecular Weight of Liquid Polymers“. In: *Journal of Applied Physics* 18.5 (1947), S. 434–438. DOI: 10.1063/1.1697672.
- [WLF55] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry. „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids“. In: *Journal of the American Chemical Society* 77.14 (1955), S. 3701–3707. DOI: 10.1021/ja01619a008.
- [Zen48] C. M. Zener. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. University of Chicago Press, 1948.

A Bemerkungen zur Vollständigkeit von Datenblatt-Angaben

In den technischen Datenblättern zu polymeren Werkstoffen wird eine Vielzahl unterschiedlicher Größen aufgeführt, die das Material bezüglich seiner mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften charakterisieren. Obwohl gerade für die mechanischen Eigenschaften viele Kenngrößen angegeben werden, ist eine vollständige Bestimmung der elastischen Eigenschaften, d. h. der Steifigkeitsmatrix oder einer äquivalenten Darstellung nach Abschnitt 3.1.3, häufig nicht möglich. Diese Problematik, die sich für homogene Polymere und Organobleche unterschiedlich darstellt, soll hier kurz betrachtet werden.

A.1 Isotrope Materialien

Homogene Polymerwerkstoffe werden in den Datenblättern meist als isotrop charakterisiert. Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften wird typischerweise der Elastizitätsmodul angegeben, häufig für unterschiedliche Bestimmungsmethoden (Zugversuch, Biegeversuch, siehe Abschnitt 3.1.4). Darüber hinaus werden oft Angaben zum Bruchverhalten des Materials gemacht (z. B. die mechanische Dehnung, bei der der Bruch auftritt), doch diese liegen weit außerhalb des Bereichs linear-elastischen Materialverhaltens. Ähnliches gilt für Angaben zur Zähigkeit des Werkstoffs, etwa nach Charpy [DIN10a]. Für die Bestimmung eines linear-elastischen Modells würde hingegen die Angabe einer Poisson-Zahl, eines Schub- oder Kompressionsmoduls oder der ersten Lamé-Konstante benötigt, die im Datenblatt meist nicht angegeben sind.

Sollen die Angaben nach Abschnitt 3.1.3 in eine andere Darstellung überführt werden, beispielsweise zum Vergleich mit den akustisch bestimmten Schallgeschwindigkeiten, muss die Poisson-Zahl (oder eine andere der genannten Größen) aus anderen Literaturquellen geschätzt werden.

A Bemerkungen zur Vollständigkeit von Datenblatt-Angaben

Meist handelt es sich dabei um „typische“ Werte aus Hersteller- oder Händlerangaben, deren Unsicherheit nicht angegeben wird [Goo19; INE14; Che19]. Gerade bei der Poisson-Zahl führen jedoch bereits scheinbar kleine Unterschiede von 0,03 zu starken Abweichungen der berechneten Longitudinalwellengeschwindigkeit um ca. 300 m s^{-1} , wie in Tabelle A.1 dargestellt ist. Dennoch referenzieren auch andere wissenschaftliche Arbeiten diese Quellen, beispielsweise [KGS15].

Tabelle A.1: Variation der berechneten Schallgeschwindigkeiten infolge unterschiedlicher Poisson-Zahlen aus der Literatur am Beispiel von Polyamid 6

Größe	Datensatz 1	Datensatz 2
E		3 GPa
ρ		1130 kg m^{-3}
ν	0,39	0,42
Quelle	[Goo19]	[Che19]
c_L	2301 m s^{-1}	2603 m s^{-1}
c_T	977 m s^{-1}	967 m s^{-1}

Auch etablierte Referenzwerke wie [MW05] sind von diesem Problem betroffen und geben die Poisson-Zahl für die meisten Polymere nicht an. Zwar wird für Polyamid 6 ein Schubmodul angegeben, der prinzipiell gemäß

$$\nu = \frac{E - 2G}{2G} \quad (\text{A.1})$$

in eine Poisson-Zahl überführt werden kann [Tsc89], doch für die angegebenen Wertebereiche

$$\begin{aligned} 2,6 \text{ GPa} &\leq E \leq 3,2 \text{ GPa} \\ 1,1 \text{ GPa} &\leq G \leq 1,5 \text{ GPa} \end{aligned}$$

ergeben sich Werte zwischen $-0,13$ (sic) und $0,45$, d. h. ein weit über die physikalische Plausibilität hinausgehender Wertebereich.

Die fehlende Angabe einer Poisson-Zahl (oder damit verknüpften Größe) in Datenblättern verhindert also die Überführung der Kenngrößen in eine andere Modelldarstellung und kann in aller Regel nicht durch andere Literaturangaben ersetzt werden.

A.2 Orthotrope Materialien

Organobleche müssen aufgrund der stark ausgeprägten Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften als orthotrope Materialien charakterisiert werden. In den Datenblättern zu den in dieser Arbeit verwendeten Polyamid-6-basierten Organoblechen werden richtungsabhängige Angaben gemacht, nämlich jeweils zwei Elastizitätsmoduln und Poisson-Zahlen, die vom Hersteller als „longitudinal“ und „transverse“ bezeichnet werden [Bon09a]. Für die Organobleche mit kettstarkem Gewebe geht daraus auch die starke Richtungsabhängigkeit hervor [Bon14]. Im Gegensatz dazu wird für die Polypropylen-basierten Organobleche lediglich der Elastizitätsmodul in beiden Richtungen angegeben, d. h. die Poisson-Zahlen fehlen – mit den in Abschnitt A.1 beschriebenen Folgen [Bon09b].

In allen genannten Datenblättern werden für die Dickenrichtung der Platte keinerlei Angaben gemacht, obwohl die mechanischen Eigenschaften gerade in dieser Richtung durch die orthogonal dazu orientierten Fasern stark abweichen. Auch für die Organobleche ist somit keine vollständige Bestimmung des elastischen Materialmodells aus den Datenblattwerten möglich.

B Verwendete Software-Pakete

Viele Teilaufgaben innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messverfahren werden durch spezielle Software-Komponenten erfüllt. Konkret sind dies die Steuerung der Messdatenaufnahme, die Signalverarbeitung, der Optimierungsprozess (mit den dafür erforderlichen Material- und Simulationsmodellen), sowie die Archivierung aller Daten.

Für die Software-Komponenten in dieser Arbeit wird die Programmiersprache *Python* eingesetzt¹, die im naturwissenschaftlichen Bereich zunehmend den vormaligen de-facto-Standard *MATLAB* verdrängt. Eine Ursache dafür ist die große Auswahl an Programm-Bibliotheken (engl. *libraries*) für Python, die für praktisch alle erdenklichen Anwendungen die nötige Basisfunktionalität bereitstellen. Diese werden auch als *Pakete* (engl. *packages*) bezeichnet und meist, wie die Programmiersprache Python selbst, unter *open-source*-Lizenzen veröffentlicht. Unverzichtbare Pakete für die wissenschaftliche Programmierung in Python sind *numpy* (für mathematischen Grundelementen wie Vektoren und Matrizen) und *scipy* (für gängige Algorithmen, z. B. zur Signalverarbeitung). [vCV11; Oli07; VGO20]

Im Folgenden werden die auf dieser Grundlage aufbauenden Pakete vorgestellt, die im Fachgebiet Elektrische Messtechnik entwickelt und für die vorliegende Arbeit verwendet wurden. Es sei angemerkt, dass diese größtenteils unveröffentlicht sind und deshalb nicht auf spezifische Publikationen zur Software selbst verwiesen werden kann.

B.1 Data schema consistency helper

Das Paket *data schema consistency helper* (*dsch*) dient der strukturierten und selbst-dokumentierenden Speicherung von Daten, speziell Messdaten, und deren Metadaten [Web19]. Es wurde für das Laserakustik-Verfahren entwickelt, ist aber allgemein einsetzbar. Aufgabe des Paketes ist die Bereitstellung einer einheitlichen Schnittstelle zur Verarbeitung der Daten,

¹Der SBFEM-Löser, siehe Abschnitt 5.2.2, stellt die einzige Ausnahme dar, da er in MATLAB implementiert ist [Gra14].

B Verwendete Software-Pakete

nicht jedoch die Definition eines neuen Dateiformates. Für die eigentliche Speicherung wird auf bestehende Dateiformate zurückgegriffen.

B.1.1 Motivation

Gerade im Bereich wissenschaftlicher Software sind die Programme bzw. Bibliotheken einem ständigen Wandel durch viele beteiligte Personen unterworfen, sodass Datenstrukturen häufig geändert, aber selten dokumentiert werden. Außerdem werden die Programme zur Messdatenaufnahme (Datengenerierung) oft unabhängig von denen zur Messdatenauswertung (Datenverarbeitung) entwickelt, sodass es leicht zu Inkompatibilitäten kommen kann. Dies ist insbesondere problematisch, wenn ältere Datensätze mit einer aktuellen Auswerte-Software erneut analysiert werden sollen. Im Regelfall ist dafür eine umfangreiche Anpassung der Auswerte-Software erforderlich, die unterschiedliche Varianten der Datenstruktur erkennen und korrekt in die erwartete Struktur übersetzen muss. Kleinste Abweichungen können dabei schon zum Absturz des Programms führen.

Der Ansatz für `dsch` besteht daher darin, eine Datenstruktur explizit in Form eines *Schemas* zu deklarieren und in den Datensätzen zu referenzieren. Versehentliche Abweichungen von der Datenstruktur, beispielsweise durch vergessene Einträge, können dadurch automatisch erkannt werden, sodass unvollständige Datensätze gar nicht in den Bestand aufgenommen werden. Umgekehrt garantiert `dsch` beim Laden eines Datensatzes, dass dieser tatsächlich dem deklarierten Schema entspricht. Eine Verarbeitungs-Software muss dann beispielsweise nicht mehr prüfen, ob alle erforderlichen Einträge enthalten sind.

Darüber hinaus stellt das Schema eine Dokumentation der Datenstruktur dar, in der z. B. die einzelnen Einträge kommentiert, ihre physikalische Einheit angegeben oder Wertebereiche zur Plausibilitätsprüfung hinterlegt werden können.

B.1.2 Haupteigenschaften

Schema-Deklaration

Die Datenstruktur wird als *Schema* deklariert, das aus einer hierarchischen Struktur von Feldern (*fields*) besteht. Es werden Felder aller gängigen Datentypen unterstützt, beispielsweise Skalare, Vektoren, Matrizen, Zeichenketten oder Datum und Uhrzeit. Neben der physikalischen Einheit für numerische Felder können je nach Datentyp Beschränkungen vorgege-

ben werden, z. B. Minimal- und Maximalwerte, Matrix-Dimensionen oder Längen von Zeichenketten. Die Hierarchie wird durch *Compilations*, d. h. Gruppen benannter Felder ähnlich dem `dict`-Datentyp, oder *Lists*, d. h. Folgen nummerierter (gleichartiger) Felder, abgebildet.

Unterstützung verschiedener Dateiformate

Für die Speicherung der Daten werden existierende Dateiformate verwendet, die über ein *Backend*-Modul an `dsch` angebunden werden. Aktuell werden die Dateiformate HDF5 (*hierarchical data format, version 5* [HDF19]), das `numpy`-eigene Format NPZ [Oli15] sowie das MATLAB-Dateiformat MAT [Mat19] unterstützt. Eine Erweiterung zur Unterstützung weiterer Formate ist durch die vorhandene Software-Schnittstelle mit geringem Aufwand möglich. Außerdem existiert ein Arbeitsspeicher-Backend, das keine Datei im Dateisystem anlegt und somit für die Verarbeitung temporärer Datensätze geeignet ist.

Durch die Verwendung bestehender Dateiformate ist es möglich, die Daten auch dann einzulesen, wenn `dsch` nicht zur Verfügung steht, beispielsweise wenn eine andere Programmiersprache verwendet wird. Zwar können dann die Funktionen der Konsistenzprüfung und Datenvalidierung nicht verwendet werden, die Daten selbst können aber uneingeschränkt verarbeitet werden.

Einheitliche Schnittstelle

Anwender greifen auf die Daten über die *Frontend*-Schnittstelle zu. Diese stellt jedoch nicht nur die Möglichkeit zum Datenzugriff selbst bereit, sondern führt verschiedene Konsistenzprüfungen durch. Einerseits wird beim Laden einer Datei die Übereinstimmung der Datenstruktur mit dem hinterlegten Schema geprüft, sodass sich der Anwender im Folgenden auf die Garantien des Schemas verlassen kann. Andererseits wird beim Schreiben oder Überschreiben eines Wertes die Einhaltung hinterlegter Grenzwerte geprüft, sodass der Datensatz keinen ungültigen Zustand annehmen kann. Vor dem Speichern wird außerdem die Vollständigkeit des Datensatzes geprüft, wobei der Anwender ausgewählte Felder im Schema als optional kennzeichnen kann.

Der Datenzugriff ist außerdem unabhängig vom gewählten Dateiformat bzw. Backend. Dies vereinfacht einerseits die Benutzung und ermöglicht andererseits die einfache Konvertierung der Daten in ein anderes unterstütztes Format. Liegen beispielsweise Daten im NPZ-Format vor, die in MATLAB

B Verwendete Software-Pakete

weiterverarbeitet werden sollen, kann eine automatische Konvertierung erfolgen.

Schema-Erweiterung

Mit der Weiterentwicklung bestehender Messsysteme werden häufig neue Messdaten erfasst, die auch gespeichert werden sollen. Meist kann die bisherige Datenstruktur grundsätzlich weiter verwendet werden und muss lediglich um weitere Daten ergänzt werden. Ein typisches Beispiel ist die Thermostatisierung eines Messplatzes zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit: Die Datenstruktur einer Einzelmessung bleibt dabei unverändert, tritt aber im Datensatz nun mehrfach (einmal für jede Zieltemperatur) auf und wird durch die Liste der Zieltemperaturen ergänzt.

Für derartige Fälle unterstützt `dsch` die Einbettung eines bestehenden Schemas in ein neues, übergeordnetes Schema. Vorteil dabei, gegenüber der Implementierung eines gänzlich neuen Schemas, ist die Möglichkeit, die bestehende (innere) Datenstruktur zu extrahieren und mit dem zugehörigen Auswerteprogramm zu verarbeiten. Für das obige Beispiel bedeutet dies, dass ein Teil-Datensatz für eine konstante Temperatur auf die gleiche Weise verarbeitet werden kann wie ein vor der Erweiterung des Messplatzes aufgezeichneter Datensatz. Die Auswerte-Software muss nicht verändert werden und bleibt somit mit bereits bestehenden Datensätzen kompatibel.

B.2 Laserakustik-Verfahren

B.2.1 Messplatzsteuerung

Die Steuerung des Laserakustik-Messplatzes wird durch das Python-Paket `laseracoustics` umgesetzt [WJB19]. Dieses nutzt weitere Pakete, um den Laser (Paket `ltb`), die Linearachse (`zabertech`) und das USB-Oszilloskop (`tiepie`) anzusteuern sowie die Daten strukturiert zu speichern (`dsch`, siehe Abschnitt B.1) [Web17a; Web17b; HWD18].

Die Messdatenaufnahme ist vollständig automatisiert, sodass der Anwender neben der Angabe einiger Parameter lediglich die Probe einsetzen und den Ultraschallwandler ankoppeln muss. Der hohe Grad an Automatisierung ermöglicht einerseits, langwierige Messungen ohne Eingriff des Anwenders durchzuführen und trägt andererseits zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei, da die Eingriffsmöglichkeiten des Anwenders bewusst limitiert sind. Verfügbare Parameter sind die Liste der Anregepositionen y_i , die Anzahl Laser-Pulse pro Anregeposition N_{avg} , die Laser-Pulsfrequenz

sowie die Eingangsempfindlichkeit des Oszilloskop-Kanals. Darüber hinaus können lediglich Metadaten wie Name und Hersteller des Probenmaterials oder der Name des Experimentators angegeben werden, die den Messdaten für spätere Nachvollziehbarkeit beigefügt werden. Abbildung B.1 zeigt den Prozess der Messdatenerfassung in Form eines Ablaufdiagramms.

B.2.2 Simulationsmodell und Optimierung

Die inverse Parameteridentifikation im Laserakustik-Verfahren wird durch weitere Software-Pakete realisiert: Das Paket `solids` bildet das Materialmodell in der Software ab. Derzeit werden mechanische Modellparameter für den ideal-elastischen Fall abgebildet, wobei vollständige 3D-Darstellungen oder *plane-strain*-Darstellungen möglich sind. Zwischen den Modelldarstellungen aus Abschnitt 3.1.3 kann automatisch umgerechnet werden. Außerdem werden isotrope, transversal-isotrope und orthotrope Materialsymmetrien unterstützt, siehe Abschnitt 3.1.2. [JW18b]

Das Vorwärtsmodell ist im Paket `safeguide` implementiert und verwendet `solids` zur Repräsentation der materialspezifischen Modellparameter in *plane-strain*-Darstellung. Außerdem unterstützt `safeguide` über die Ausführungen in Abschnitt 5.1.3 hinaus auch mehrschichtige Plattenstrukturen mit unabhängigen Materialmodellen für jede Schicht. [JW18c]

Zur inversen Parameteridentifikation wird das Paket `maid` („Material parameter **i**dentification“), eingesetzt. Darin sind die Schritte zur Signalvorverarbeitung aus Abschnitt 5.1.5, die Kostenfunktion aus Abschnitt 5.1.6 sowie Hilfsfunktionen zur einfacheren Verwendung implementiert. Außerdem stellt das Paket eine einheitliche Schnittstelle zur Verwendung unterschiedlicher Optimierungsalgorithmen bereit, darunter der hier verwendete BOBYQA-Algorithmus [Pow09], siehe Abschnitt 5.1.7. [JW18a]

Im Gegensatz zur Messplatzsteuerung ist für die Parameteridentifikation lediglich die abstrakte Interaktion der Komponenten, z. B. Vorwärtsmodell, Optimierungsalgorithmus und Kostenfunktion, vorgegeben. Die konkrete Funktionalität wird jeweils durch unabhängige Python-Klassen implementiert, die einfach ausgetauscht werden können. So können beispielsweise unterschiedliche Kostenfunktionen evaluiert werden, ohne den übrigen Optimierungsprozess zu verändern. Außerdem ermöglicht diese Abstraktion die spezifische Konfiguration der Komponente, sodass beispielsweise nur dann Parameter für die Optimierungsgrenzen existieren, wenn der jeweilige Optimierungsalgorithmus dies auch unterstützt.

B Verwendete Software-Pakete

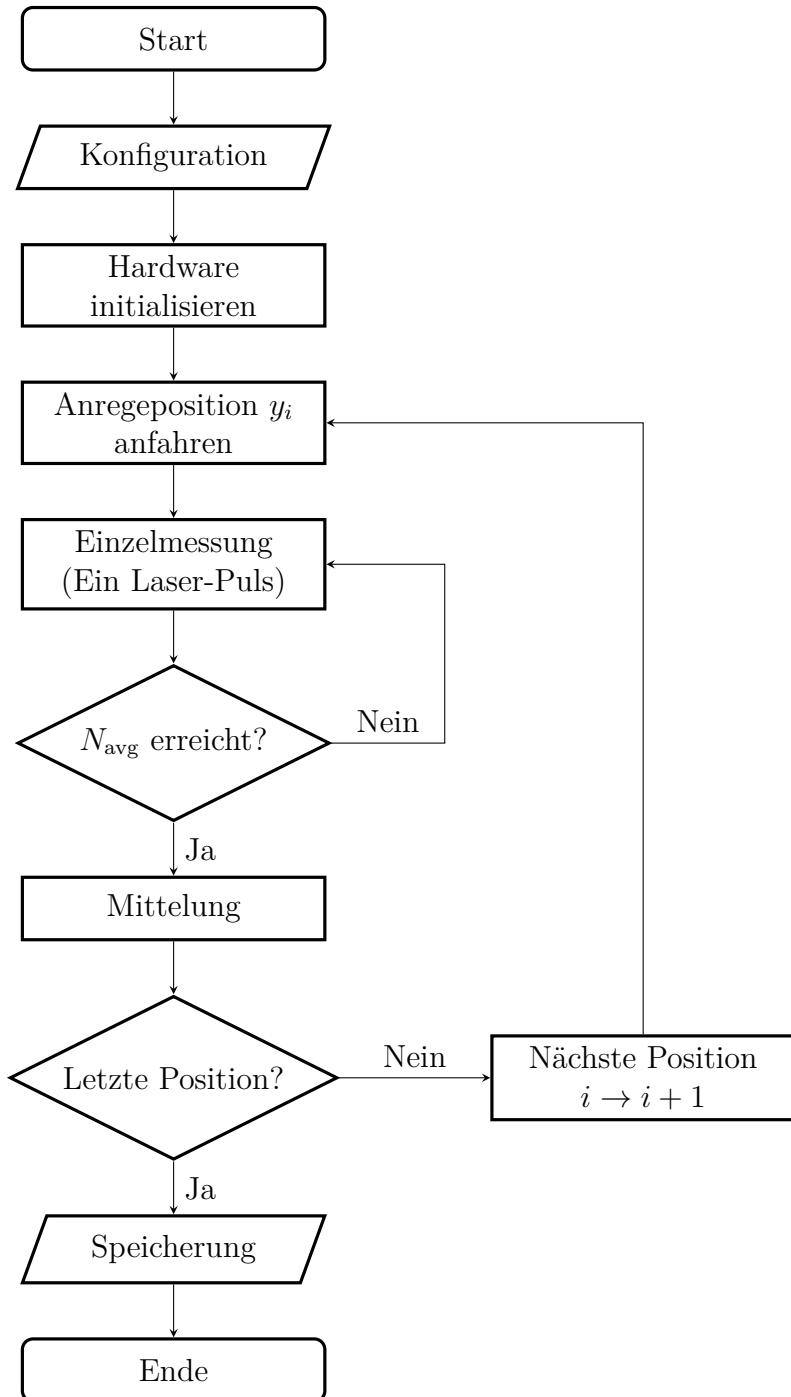


Abbildung B.1: Ablauf der Messdatenerfassung im Laserakustik-Verfahren