

Untersuchung des Trocknungsverhaltens von dünnen, elektrisch leitfähigen Lacken mit dem Wirbelstromverfahren

Iryna PATSORA*, Susanne HILLMANN**, Henning HEUER**, Juan G. CALZADA***, Adam T. COONEY***, Bryan C. FOOS***

* Technische Universität Dresden, Fakultät für Elektrotechnik, IAVT

** Fraunhofer IKTS-MD Dresden

*** Air Force Research Laboratory, Ohio, USA

Kurzfassung. Funktionsschichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit können auf verschiedenen Wegen auf Strukturen aufgetragen werden. Eine besonders effektive Variante ist das Auftragen in Form eines Leitlackes. Relevant sind solche leitfähigen Schichten beispielsweise im Flugzeugbau, wo sie als Blitzschutz auf Flugzeugstrukturen verwendet werden. Hierzu müssen die elektrisch leitfähigen Schichten besonders homogen sein. Zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens solcher Leitlackschichten bezüglich Schichtdicke und Leitfähigkeit und damit zur Qualitätssicherung des Herstellungsverfahrens ist die Wirbelstrommethode geeignet, da sie berührungslos verwendet werden kann und sehr schnell arbeitet. Daher kann sie bereits im flüssigen Zustand der Leitlackschicht eingesetzt werden. Dieser Beitrag zeigt experimentelle Ergebnisse von Wirbelstrommessungen an elektrisch leitfähigen Lacken bei Variation verschiedener Parameter. Die aufgezeichneten Kurven werden diskutiert und Ansätze zur Separierung der Schichten durch Nutzung der Mehrfrequenz-Technik gezeigt.

Einführung

Eine aktuelle Fragestellung ist der Blitzschutz von Flugzeugkomponenten aus Faserverbundwerkstoffen. Anstatt ein Netz aus Kupferdraht um die Außenhaut der Flugzeuge zu legen, wird alternativ die Verwendung von elektrisch leitfähigen Lacken untersucht. Die Leitfähigkeit dieser Schichten muss homogen sein, um im Falle des Blitzschlags kritische, lokale Stromdichten zu vermeiden. Deshalb ist es wichtig, die Dicke bzw. die Leitfähigkeit der Leitlacke während des Auftragens zu kontrollieren. Solche Leitlacke bestehen prinzipiell aus einem Epoxidharz, Leitpartikeln und einem Verdüner. Während des Trocknens verdampft der Verdüner und die Struktur schrumpft, wodurch die Partikel perkolieren und eine leitfähige Schicht ausbilden. Verschiedene Parameter beeinflussen das Trocknungsverhalten der Schicht. Dazu gehören die Größe der beschichteten Fläche, die Schichtdicke, die Zusammensetzung des Leitlacks, die Größe und Geometrie der Partikel und das Material des Substrats. Zusätzlich wird die Messung durch Störgrößen aus der Wirbelstromprüfung selbst beeinflusst, wie zum Beispiel dem Abstand zwischen dem Sensor und der Schicht (Lift Off).



Dieser Beitrag zeigt experimentelle Ergebnisse von Wirbelstrommessungen bei Variation folgender Parameter:

- Grundsubstanz
- Schichtdicke
- Flächenwiderstand

Es wird gezeigt, dass verschiedene Schichten durch das Vergleichen der Messkurven voneinander separiert werden können, wenn die Messungen sofort nach dem Auftragen begonnen werden. Das zukünftige Ziel dieser Arbeit ist aber, die verschiedenen Schichten durch eine Messung zu einem beliebigen Zeitpunkt der Trocknungsphase voneinander zu separieren.

1 Theoretische Grundlagen

Leitlacke bestehen aus einer Matrix aus dem Trägerstoff (Polymermatrix) und den elektrisch leitfähigen Partikeln (Leitpartikeln). Wenn sich Bereiche von Leitpartikeln zu größeren, direkt verbundenen Gebieten zusammenschließen, stellt sich eine elektrische Leitfähigkeit des Gesamtsystems ein. Die Ausbildung von leitfähigen Gebieten in definierten Strukturen bei zufälliger Verteilung von leitfähigen Partikeln in der Matrix wird mit Hilfe der Perkolations-theorie beschrieben. Ab einer bestimmten Menge von Leitpartikeln in der Polymermatrix haben die einzelnen Partikel Kontakt zueinander und bilden einzelne Leitbahnen aus. Wenn sich aus diesen Leitbahnen ein ganzes dreidimensionales Netzwerk aus Leitpartikeln bildet, ist die Schicht auch makroskopisch elektrisch leitfähig. Die Polymermatrix verhärtet während der Trocknung des Lackes, wodurch die Füllpartikel in ihrer Position fixiert werden. Durch Lösungsmittelentweichung und Vernetzungsprozesse können die Schichten während der Trocknung schrumpfen. Der Schrumpfungsprozess verbessert finale elektrische Leitfähigkeit der Schicht, weil die Partikel stärker aneinander gedrückt werden. Während der Trocknung der Leitlackschicht läuft vereinfacht beschrieben der folgende Prozess ab. Zunächst sind die Teilchen gleichmäßig im Volumen verteilt. Zu diesem Zeitpunkt t_1 hat die Schicht eine maximale Dicke und gleichzeitig keine oder eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die durch erste Leitpfade entsteht, die die Leitpartikel in der Polymermatrix bilden. Während der Trocknung des Films schrumpft die Polymermatrix je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger stark zusammen. Das zeigt sich in einer Abnahme der Schichtdicke. Zusätzlich steigt die Leitfähigkeit der Schicht an, weil die Leitpartikel durch die Schrumpfung der Schicht besseren Kontakt zueinander finden, bzw. aufeinander gedrückt werden (t_2). Zum Zeitpunkt t_3 ist die Trocknung vollständig abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt hat die Schicht ihre maximale elektrische Leitfähigkeit (σ_3) und ihre minimale Dicke erreicht. Während der Trocknung einer Leitlackschicht wird also zum einen die Schichtdicke sinken, als auch die Leitfähigkeit steigen. Beide Parameter beeinflussen das Wirbelstromsignal. Relevant für die Funktionsfähigkeit der Schicht ist der finale Flächenwiderstand, eine Kombination aus finaler Schichtdicke und finaler Leitfähigkeit. Da eine Erweiterung der Schicht nur im flüssigen Zustand der Schicht möglich ist, liegt die Herausforderung in diesem Projekt darin, noch im flüssigen Zustand der Schicht die Wirbelstrommessungen aufzunehmen, und von diesen Messwerten auf den finalen Flächenwiderstand der Schicht zu schließen. [1, 2, 3, 4]

2 Durchführung der Experimente

2.1 Probenherstellung

Die in der Arbeit verwendeten Leitlacke bestehen aus einem Epoxidharz, Leitpartikeln und Verdüner, die in einem Massenverhältnis von 80% gemischt sind. Die Leitpartikel bestehen aus mit Silber beschichtetem Kupfer. Die Komponenten wurden so ausgewählt, dass die Lacke innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur trocknen. Nach dem Anmischen der Lacke wurden die Lacke auf das Substrat aufgebracht. Hierfür nutzt man 60x60mm große Kupferfolien mit einer, in der Mitte geätzten rechteckigen Aussparung von 40x40mm. Die Schablonen wurden in drei Dicken hergestellt – 80µm, 160µm und 240µm. Der Leitlack wird mittels eines Rakels in die Aussparung gegeben, so dass eine Schichtdicke in Abhängigkeit der verwendeten Schablone erzielt wird. Insgesamt wurden 23 Proben hergestellt. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen handelt es sich um 13 Proben auf einem keramischen Substrat und 10 Proben um ein Substrat aus kohlefaserverstärktem Kunststoff. [4]

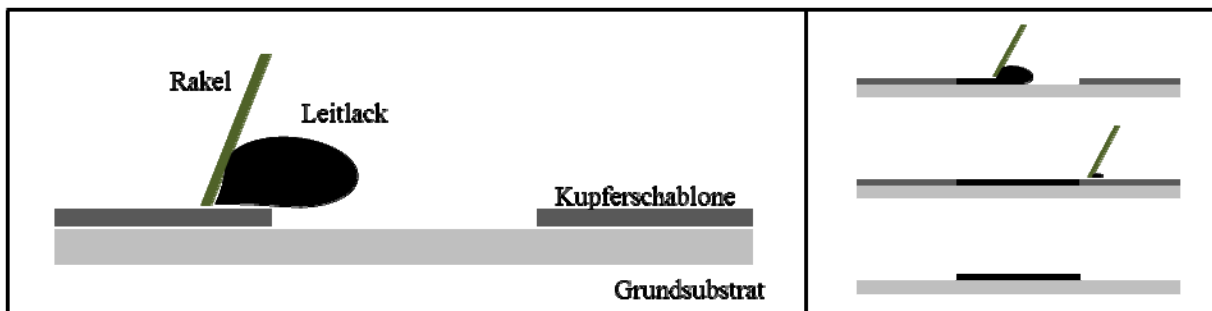


Abbildung 1. schematische Darstellung des Auftragsverfahrens.

2.2 Wirbelstrommessungen

Die Wirbelstrommessungen wurden mit einem im Fraunhofer IKTS-MD entwickelten Labor-System auf Basis des EddyCus®-Systems, das aus einem speziellen Sensor zur Kontaktierung an flüssigen Schichten, einer Elektronik zur Steuerung der Messung und einer Software für die Datenanalyse besteht, durchgeführt. Der Sensor ist in einem Präzisionspositioniertisch integriert um eine exakte Einstellung des Lift Off zu ermöglichen. Das System erlaubt eine automatische Datenaufnahme über mehreren Frequenzen von 100kHz bis 20MHz. Es wurden so über 24 Stunden Messdaten aller 30 Sekunden aufgenommen. Die aufgenommenen Daten wurden mittels MatLab-Programm analysiert und in verschiedenen Diagrammen ausgegeben. [1, 2]

2.3 Referenzmessungen

Um Referenzdaten über die Eigenschaften der Schichten zu erhalten, wurden nach der Trocknung der finale Flächenwiderstand R_F sowie die finale Schichtdicke d an jeder Probe bestimmt. Die Schichtdicke wurde mit dem Laserprofilometer und der Flächenwiderstand mit einem 4-Spitzen-Messgerät gemessen. [5]

3 Ergebnisse

3.1 Trocknungsverhalten nasser, leitfähiger Schichten auf keramischen Substraten

Zunächst wurden die Ergebnisse der Wirbelstrom-Messungen an den Proben auf keramischem Substrat untersucht. Diese Substrate haben zunächst den Vorteil, dass sie eine sehr glatte Oberfläche haben und damit sehr gute Haftungseigenschaften mit den Leitlacken aufweisen, zum anderen aber auch keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen und somit das Verhalten des Wirbelstromsignals allein durch die Leitlackschicht beeinflusst wird. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Trocknungskurven bei 10 MHz, welche als Real sowie Imaginär Teil der komplexen Spannung dargestellt sind. Die Messwerte sind auf den Startwert normiert und über die Trocknungszeit logarithmisch aufgetragen. Dabei bedeuten gleiche Farben der Kurven eine gleiche Ziel-Schichtdicke, das heißt es wurde die gleiche Schablone verwendet. Es ist erkennbar, dass bei geringer Schichtdicke die Änderungen im Wirbelstromsignal zeitiger beginnen. Es ist aber auch erkennbar, dass die Zielschichtdicke nicht sicher erreicht wird, sondern auf Grund des Applikationsprozesses streut. Daher wurden die Wirbelstromergebnisse im weiteren Verlauf nicht zu den angestrebten Zielparametern korreliert, sondern zu den Referenzmessungen. Die dünnen Schichten, die mittels einer Schablone 80µm dick aufgetragen wurden, haben eine finale Schichtdicke $d_1=56-61\mu\text{m}$ und einen Flächenwiderstand von $R_{F1}=71,67-138\text{m}\Omega/\square$; die mittleren Schichten (Dicke der Schablone von 160µm): $d_2=97-117\mu\text{m}$ und $R_{F2}=28,05-43,18\text{m}\Omega/\square$; und die dicken Schichten (Dicke der Schablone von 240µm): $d_3=138-160\mu\text{m}$ und $R_{F3}=22,7-27,16\text{m}\Omega/\square$.

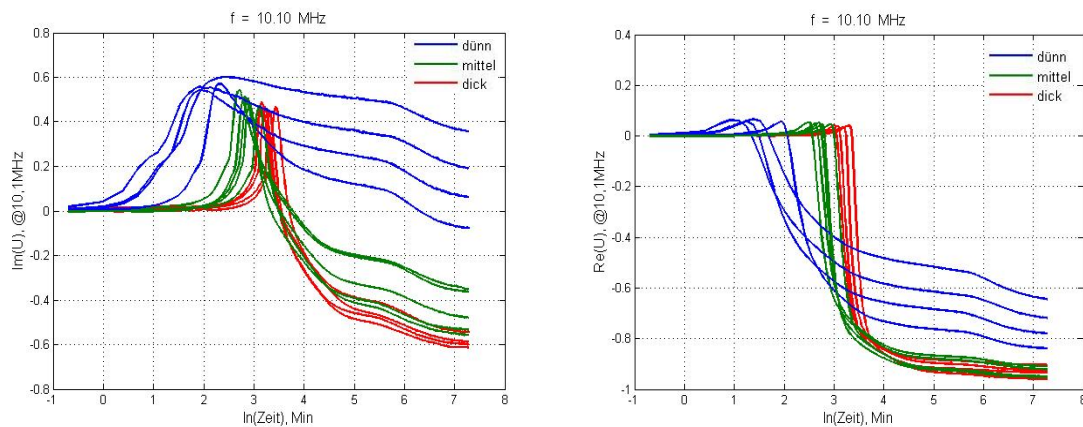


Abbildung 2. Imaginärteil (**links**) und Realteil (**rechts**) der komplexen Spannung über der Trocknungszeit in logarithmischer Darstellung auf bei einer Messfrequenz von 10 MHz für Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke auf dem keramischen Substrat

Besonders im Realteil in Abbildung 2 ist gut erkennbar, dass das Wirbelstromsignal zunächst kurz ansteigt, bevor es stark sinkt, während die Leitfähigkeit der Schicht massiv steigt. Dieser schmale Peak kurz vor dem starken Absinken wurde „charakteristischer Punkt“ genannt und folgend genauer untersucht. Die Abbildung 3 und 4 zeigen ein mögliches Ergebnis: die Amplitude des Realteils des charakteristischen Punktes lässt sich sehr gut zum finalen Flächenwiderstand der Schicht korrelieren. Ebenso lässt sich der Zeitpunkt des charakteristischen Punktes sehr gut zur Schichtdicke der Schicht korrelieren.

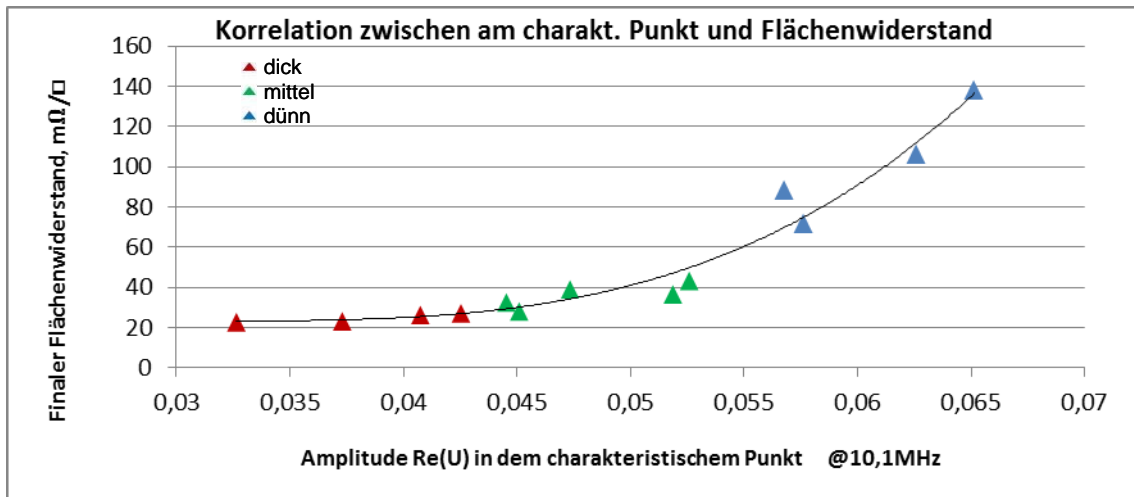


Abbildung 3. Amplitude $\text{Re}(U)$ der komplexen Spannung am charakteristischen Punkt bei 10,1 MHz als Funktion des finalen Flächenwiderstandes in dem charakteristischen Punkt für Schichten auf keramischem Substrat

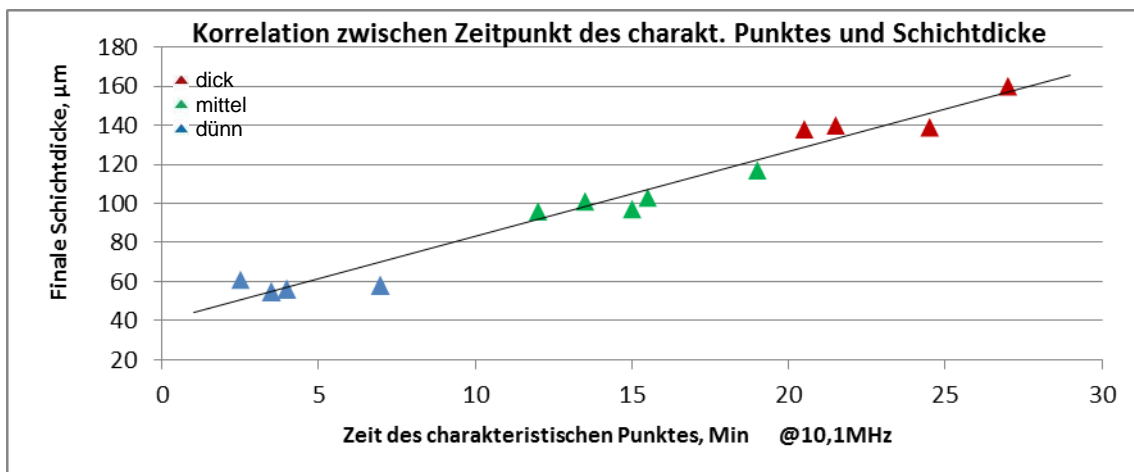


Abbildung 4. Zeitpunkt des charakteristischen Punkt bei 10,1MHz als Funktion der finalen Schichtdicke für Schichten auf keramischem Substrat

Dies bedeutet praktisch, dass die finale Schichtdicke bzw. der Flächenwiderstand schon nach wenigen Minuten nach dem Auftragen durch den Zeitpunkt bzw. die Amplitude des charakteristischen Punktes prognostiziert werden können. Ebenso können durch die unterschiedliche Art der Korrelation die Schichtdicke und der Flächenwiderstand voneinander separiert werden.

Am Ende der Trocknungszeit bieten sich weitere Möglichkeiten, den finalen Flächenwiderstand zu ermitteln. So können beispielsweise Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicken mittels Imaginärteil, Realteil oder auch der Phase bei definierten Frequenzen beschrieben werden. In der Abbildung 5 ist beispielhaft der finale Flächenwiderstand über der Amplitude des Imaginärteils am Ende der Trocknungszeit bei einer Prüffrequenz von 10 MHz dargestellt.

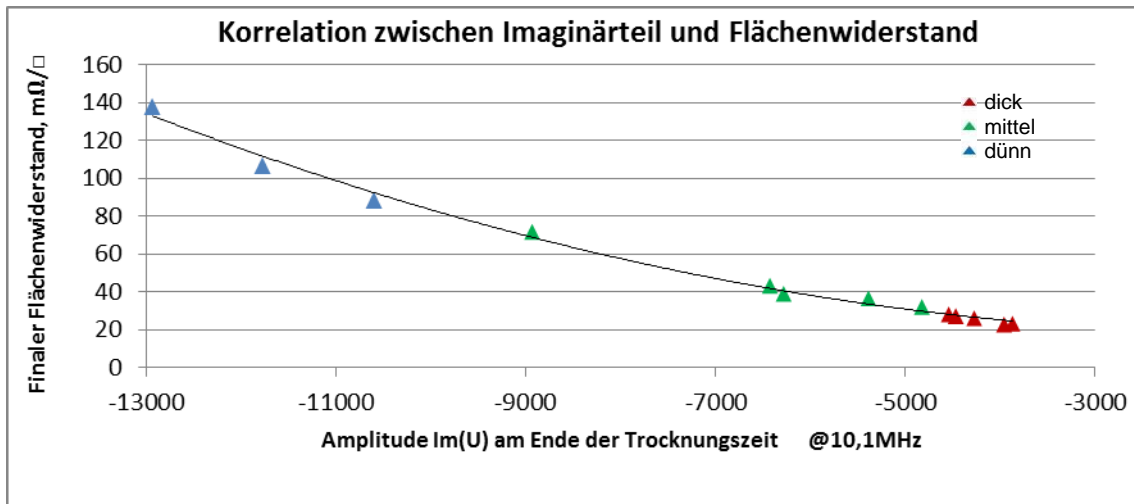


Abbildung 5. Amplitude $\text{Im}(U)$ komplexer Spannung bei 10 MHz als Funktion des finalen Flächenwiderstandes für Schichten auf dem keramischen Substrat

3.2 Trocknungsverhalten nasser, leitfähiger Schichten auf Substrat aus Kohlefaserverbundwerkstoff (CFK)

Die Nutzung von Grundsubstraten aus Kohlefaserverbundwerkstoffen (CFK) hat zum einen die Herausforderung, dass die Oberfläche sehr rau ist, und die Schichten sich schwieriger homogen auftragen lassen. Zudem haben die Substrate eine geringe, aber deutliche messbare elektrische Leitfähigkeit, die zudem durch die Faserstruktur der Substrate nicht homogen ist. Prinzipiell erregen sich aber vergleichbare Trocknungskurven wie auf dem Grundsubstrat aus Keramik, wie Abbildung 6 zeigt. Allerdings gibt es auf diesem Substrat keinen sogenannten „charakteristischen Punkt“. Bezüglich der Lift-Off-Abhängigkeit ist bei diesen Substraten eine geringfügig höhere Prüffrequenz von etwa 13 MHz besser geeignet, weshalb die folgenden Ergebnisse bei dieser Frequenz gezeigt werden.

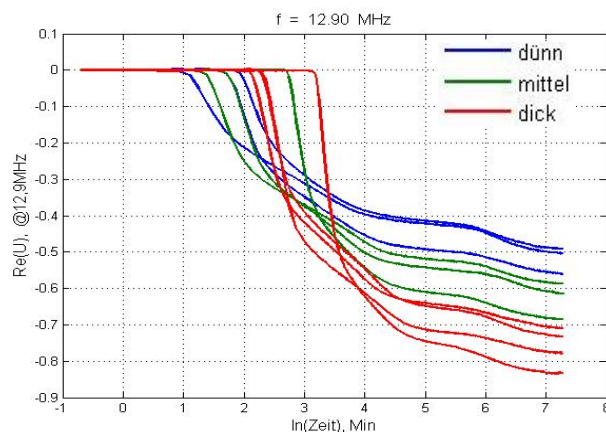


Abbildung 6. Realteil $\text{Re}(U)$ der komplexen Spannung über der Trocknungszeit in logarithmischer Darstellung für die Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf CFK Substrat

Trotzdem bietet das Wirbelstromsignal am Ende der Trocknungszeit die Möglichkeit, den finalen Flächenwiderstand zu ermitteln, wie Abbildung 7 zeigt.

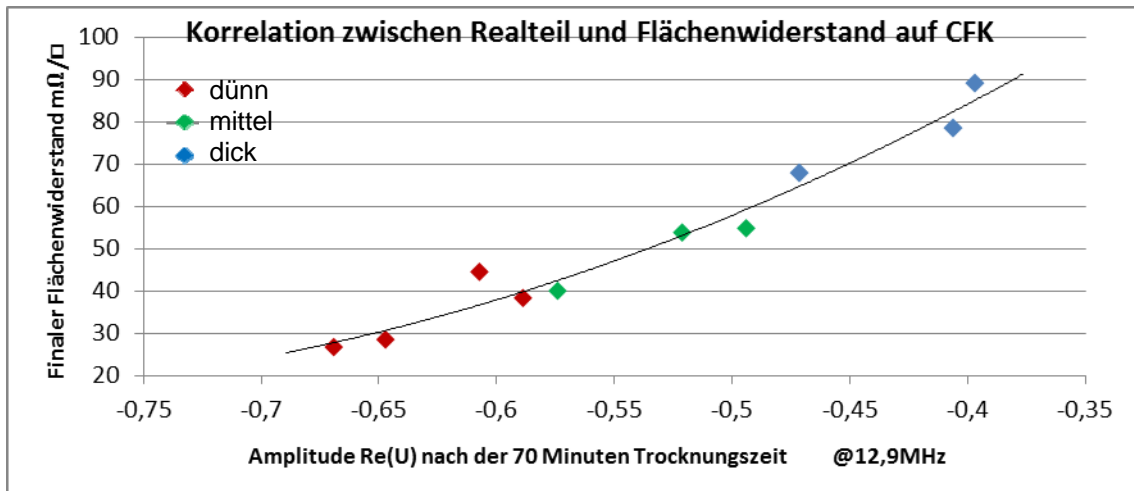


Abbildung 7. Realteil $\text{Re}(U)$ der komplexen Spannung bei 12,9MHz nach 70 Minuten Trocknungszeit als Funktion des finalen Flächenwiderstandes der Schichten auf dem CFK Substrat

4 Vergleichsanalyse

Bei der Vergleichsanalyse wurden die Messdaten der Wirbelstrommessungen an Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken bzw. Flächenwiderständen sowie verschiedenen Substraten (Keramik und CFK) in einer Ebene dargestellt. Dazu wurden die Ergebnisse nach einem Ansatz der Mehrfrequenzanalyse miteinander verrechnet. Abbildung 8 zeigt das Ergebnis. Danach wurde eine Trendlinie festgelegt und die Abweichungen berechnet.

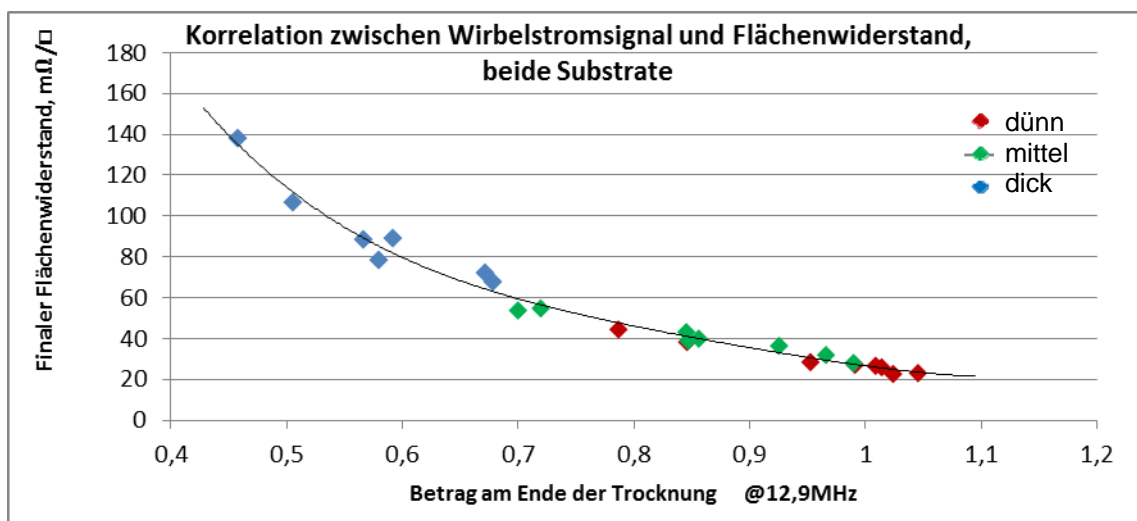


Abbildung 8. Betrag nach der Trocknung bei 12,9MHz als Funktion des finalen Flächenwiderstandes der Schichten auf keramischen und CFK Substraten

Die Schichten auf beiden Substraten wurden je nach die Schichtdicke in drei Bereiche geteilt: dünn, mittel und dick. Demgemäß wurden die absoluten und relativen Abweichungen berechnet:

Dicke d	Flächenwiderstand R_F	Absolute Abweichung	Relative Abweichung
47 – 71 μm	67,7 – 138 $\text{m}\Omega/\square$	$\Delta = 7,54 \text{ m}\Omega/\square$	$\delta = 11,76\%$
95 – 117 μm	28,05 – 54,8 $\text{m}\Omega/\square$	$\Delta = 5,69 \text{ m}\Omega/\square$	$\delta = 10,23\%$
138 – 164 μm	22,7 – 38,3 $\text{m}\Omega/\square$	$\Delta = 3,19 \text{ m}\Omega/\square$	$\delta = 9\%$

5 Zusammenfassung

Die Ansätze zur Separierung der Schichten mit unterschiedlichen Flächenwiderständen, Schichtdicken sowie auf verschiedenen Substraten im nassen Zustand durch Nutzung der Mehrfrequenz-Technik, indem die Wirbelstrommessungen sofort nach dem Auftragen angefangen sind, wurden gezeigt und diskutiert. ES gibt verschiedene Möglichkeiten, den finalen Flächenwiderstand der Schichten aus Wirbelstrommessdaten im nassen Zustand der Schicht zu ermitteln. Durch Nutzung eines speziellen „charakteristischen Punktes“ in der Trocknungskurve können sogar Schichtdicke und Flächenwiderstand voneinander separiert werden. Das Verfahren sollte weiterentwickelt werden, um Schichten mit verschiedenen Parametern im beliebigen Zeitpunkt der Trocknung separieren zu können. Zusätzlich müssen variierende Parameter wie Partikelart, -größe und Zusammensetzung der Schicht, sowie die Größe der Fläche der aufgetragenen Schicht untersucht werden. Der Aufbau eines Geräteprototypen ist zum Zeitpunkt des Entstehen dieses Beitrages in Arbeit, ist aber nicht Inhalt dieses Papers.

Referenzen

- [1] S. Hillmann, M.Klein, and H. Heuer, „In-Line thin film characterization using eddy current techniques“, Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics Volume 35, ISBN 978-1-60750-749-9, 2011.
- [2] S. Hillmann, H. Heuer, J. G. Calzarda, A. Cooney, B. C. Foos, N. Meyendorf, “Characterization of wet conductive coatings using eddy current techniques”, AIP Conference Proceedings, Vol. 1430, 2012, pp 441.
- [3] I. Patsora; H. Heuer, S. Hillmann, D. Tatarchuk, Bryan C. FOOS, “Experimental setup for the characterization of the percolation behavior of wet conductive coatings by high frequency Eddy Current spectroscopy”, 978-1-4799-0036-7, 2013 IEEE, 36th Int. Spring Seminar on Electronics Technology.
- [4] S. Hillmann “Evaluation eines zerstörungsfreien Prüfverfahrens zur Ermittlung des Flächenwiderstandes flüssiger, leitfähiger Schichten; Dresden International University, Studienrichtung „Zerstörungsfreie Prüfung“; Masterarbeit, 2013;
- [5] F. M. Smits, “Measurement of sheet resistivities with the four-point probe”, The bell system technical journal, May 1958, pp.711 718.