

WEGE ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN

Dipl.-Ing. Dipl.-Kfm. Matthias von Hayek-Boelingen

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
Institut für Werkstoffkunde

WEGE ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN

Dipl.-Ing. Dipl.-Kfm. Matthias von Hayek-Boelingen

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
der Universität der Bundeswehr München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. H. Rapp
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Gudladt
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. M. Schlimmer

Diese Dissertation wurde am 24.05.2004 bei der Universität der Bundeswehr München, 85577 Neubiberg, eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 26.05.2004 angenommen.

Tag der Prüfung: 24.09.2004

*„God created great solids.
But the surfaces are the work of the devil!“*

W. PAULI

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2000-2004 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität der Bundeswehr München und am Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB). Die Institutsleiter, Prof. Dr.-Ing. H.-J. Gudladt sowie Direktor und Prof. J. Kunz, ermöglichten diese gewinnbringende positive Zusammenarbeit. Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Für die Übernahme der Mitberichterstattung und die damit verbundenen Mühen danke ich Prof. Dr.-Ing. M. Schlimmer ebenso wie dem Vorsitzenden des Prüfungsausschusses Prof. Dr.-Ing. H. Rapp.

Außerdem ist mir im Rahmen der Ausarbeitung dieser Arbeit eine erhebliche Unterstützung vieler Menschen zu Teil geworden:

Meinen Betreuern, Prof. Dr.-Ing. H.-J. Gudladt und insbesondere Dr. phil. J. v. Czarnecki, danke ich für die Anregung zu dem Thema dieser Arbeit, die vielen konstruktiven und wertvollen Diskussionen, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die gewährten großen Freiräume und die stetige Förderung meiner Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern an den Instituten für Werkstoffkunde und Physik der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität der Bundeswehr München und am WIWEB, die es durch ihre breite Unterstützung ermöglichten, die Problemstellung dieser Arbeit in diesem Umfang zu bearbeiten. Insbesondere sind hier zu nennen: Dr. rer. nat. J. Bär, Dipl.-Ing. H. Dinnebier, Dr. rer. nat. W. Egger, Dr. rer. nat. S. Eibl, Dr. rer. nat. G. Kögel, Dr. rer. nat. Th. Krell, W. Macher, J. Murmann, Dipl.-Ing. P. Seggewiß, Dr. rer. nat. P. Sperr, Dr.-Ing. J. Wolfrum, die Kaffeerrunde des Dezernats 620 und die Sportgruppe des WIWEB. Ihre fachlichen Beiträge, ihre experimentelle Unterstützung, ihre stetige Bereitschaft zur Diskussionen als auch die menschliche Unterstützung in allen Bereichen waren von großer Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit.

Darüber hinaus danke ich den Dipl.-Ing., M.O. Farny, A. Fischer, J.H. Gasser, M. Intrau, T. Keiling, R. Löschner, T. Rittscher, M. Spitzer, S. Vater und M. Wetzel, die mit ihren experimentellen Arbeiten (Diplomarbeiten) wertvolle Beiträge lieferten.

Mein Dank gilt auch Dr. H. Schenkel, Fa. Henkel, und K. Beretitsch, Fa. Herrmann Ultraschalltechnik. Meinem langjährigen Wegbegleiter und Freund Dipl.-Ing. Dipl.-Kfm. Dipl.-Volksw. C. Nawrath war - wie immer, dankenswerter Weise - die letzte Korrektur vorbehalten.

Abschließend ist meine Frau zu nennen. Sie hat mich durch alle Phasen dieser Arbeit begleitet und tatkräftig unterstützt. Ihr widme ich diese Arbeit.

Matthias von Hayek-Boelingen

München im November 2004

ZUSAMMENFASSUNG

Kleben als „chemisches Fügen“ lebt ganz entscheidend von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen in der Grenzfläche Klebstoff/Fügeteil, die das Gesamtphänomen Adhäsion bestimmen. Neben einer auf die Klebtechnik spezialisierten Ausbildung besteht in der kontaminationstoleranten Gestaltung des klebtechnischen Prozesses der wesentliche Ansatz, um der notwendigen Qualitätssicherung gerecht werden zu können. Vor diesem Hintergrund widmet sich diese Arbeit Fragestellungen, die sich mit Fügeteilkontaminationen und den Möglichkeiten zum Erreichen von Kontaminationstoleranz des klebtechnischen Prozesses auseinandersetzen.

Eine ausreichende Klebbarkeit der Fügeteile vorausgesetzt ist das Zusammenspiel aus Kontamination, Klebstoff und an der Grenzfläche verfügbarer Energie entscheidend für das Erzeugen einer belastbaren und alterungsbeständigen Fügeverbindung.

Theoretische Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen zeigen, dass eine große Menge, große Teilchengrößen und eine hohe Polarität der Kontamination sich negativ auf den klebtechnischen Prozess auswirken. Dem Klebstoff (bzw. der Klebstoffrezeptur) kommt bezüglich des Abtransports der Kontamination die entscheidende Rolle zu, die durch seine Lösungsfähigkeit zur Aufnahme von Kontaminationen und seine rheologischen Eigenschaften in Verbindung mit der durch die Rezeptur gegebenen Reaktionskinetik bestimmt wird. Die modellmäßige Beschreibung der komplexen Vorgänge an der Grenzfläche und ihrer Abhängigkeiten von Temperatur und Zeit vermittelt ein tieferes Verständnis für die Größenordnung, mit der der Abtransport der Kontamination durch Diffusion erfolgt. Unter der Voraussetzung einer vergleichbaren Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff zeigen die Modellrechnungen bzw. -betrachtungen den wesentlichen Vorteil, den warmhärtende Klebstoffe im Vergleich zu kalthärtenden Klebstoffen bieten. Bei warmhärtenden Klebstoffen kann die Kontaminationstoleranz durch eine Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen weiter verbessert werden (z.B. 125°C). Für kalthärtende Systeme hingegen wirkt sich eine Temperaturerhöhung über Raumtemperatur hinaus positiv aus. Eine katalytische Beschleunigung von Klebstoffsystemen führt immer zu schlechteren Ergebnissen bezüglich der erzielbaren Kontaminationstoleranz. Verschiedenste analytische Untersuchungen und zerstörende Prüfungen sowie die durchgeführten Modellrechnungen und -betrachtungen bestätigen dies.

Kontaminationstoleranz basiert auf einem dynamischen Vorgang in der Grenzfläche, der neben der Temperatur auch durch andere Energieformen initiiert werden kann. Von Bedeutung ist dies insbesondere für kalthärtende Systeme, bei denen aufgrund der höheren Reaktivität bei niedrigerer Temperatur die Diffusionsvorgänge nicht oder nur bedingt ablaufen. Im Rahmen der Arbeit konnte theoretisch und mittels experimenteller Untersuchungen gezeigt werden, dass die Einkopplung von Leistungsumschall in die Klebstoff-/Fügeteilgrenzfläche eine leistungsfähige Alternative darstellt, mit der

sich bei kontaminierten Füge­teilen tragfähige Klebverbindungen herstellen lassen. Kontaminationstoleranz ist dabei die Folge eines Reinigungsprozesses, der im Klebstoff abläuft und bei dem Rekontaminationen ausgeschlossen sind. Die treibenden Kräfte des Prozesses sind Kavitation, Mikrojets, Mikroströmungen und Viskositätserniedrigung im Klebstoff an der Grenzfläche zum kontaminierten Füge­teil. Dieser Prozess ist im Gegensatz zu einer thermisch aktivierten Diffusion geeignet auch bei kritischen Verunreinigungen, d.h. polare und höhermolekulare Substanzen, Kontaminationstoleranz zu gewährleisten.

Vor dem Hintergrund notwendiger Reparaturanwendungen und vor dem Interesse unterschiedlichste Werkstoffe mit sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten mit kalthärtenden Klebstoffen fügen zu wollen, bietet der Ultraschallprozess grundsätzliche Vorteile. Die Kombination des Ultraschallprozesses mit warmhärtenden Klebstoffen erreicht aufgrund der Synergie von thermisch aktivierter Diffusion und Ultraschallreinigung eine weitere Steigerung der Kontaminationstoleranz und somit der Prozesssicherheit.

VORVERÖFFENTLICHUNGEN UND PATENTE

J. Wolfrum, M. Boelingen, F. Luigart, J. v. Czarnecki: Klebtechnische Reparaturen kontaminierter CFK-Leichtbauweisen, in: Adhäsion - Kleben und Dichten, Bd. 7-8, 2001

M. Boelingen, J. v. Czarnecki, J. Wolfrum, F. Luigart: Kontaminationstolerante Klebstoffe für Reparaturen v. CFK-Integralbauweisen, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, Bd. 9, 2001

M. Boelingen, J. v. Czarnecki, F. Luigart, T. Keiling, M. Spitzer: Kontaminationstolerantes Kleben – Möglichkeiten und Potenzial, Vortrag und Veröffentlichung im Tagungsband, Landshuter Leichtbau Kolloquium, Landshut 2003

J. v. Czarnecki, M. v. Hayek-Boelingen, H.-J. Gudladt, H. Schenkel: Kontaminationstolerantes Kleben – aktueller Stand der Entwicklung, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, Bd. 4, 2004

J. v. Czarnecki, M. Boelingen, H. Schenkel: Verfahren zum kontaminationstoleranten Kleben von Füge teilen, Anmeldetag: 09.03.03, Az. 103 12 815.8, dt. Patentamt

J. v. Czarnecki, M. Boelingen, H. Schenkel: Verfahren zum kontaminationstoleranten Kleben von Füge teilen, Anmeldetag: 16.03.04, Az. 04006177.2, europäisches Patentamt

J. v. Czarnecki, M. v. Hayek-Boelingen, K. Beretitsch: Vorrichtung zum Auftragen von Klebstoff, Anmeldetag: 20.03.04, Az. 10 2004 013845.1, dt. Patentamt

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	7
VORVERÖFFENTLICHUNGEN UND PATENTE.....	9
INHALTSVERZEICHNIS	10
FORMELZEICHEN UND INDIZES	13
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	17
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	18
TABELLENVERZEICHNIS	22
1 EINFÜHRUNG.....	23
2 QUALITÄTSMANAGEMENT UND KONTAMINATIONSTOLERANZ: DIE HERAUSFORDERUNG IN DER KLEBTECHNIK.....	25
2.1 Das Fertigungssystem Kleben.....	26
2.1.1 Einsatzspektrum, Anforderungen, Vor- und Nachteile.....	26
2.1.2 Einflussparameter – Verbundfestigkeit, Adhäsion und Kontaminationen.....	28
2.2 Kontaminationstolerantes Kleben – ein möglicher Ansatz.....	34
3 THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN	39
3.1 Modellvorstellungen zum (thermisch aktivierten) Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche.....	40
3.2 Ein Diffusionsmodell zum thermisch aktivierten Abtransport	46
3.2.1 Entwicklung des Grundmodells	46
3.2.2 Einfluss der Fügeiteiloberfläche – Energie und Topografie	52
3.2.3 Einfluss der Kontamination – Menge, Form, Größe, Verteilung und Art	55
3.2.4 Einfluss des Aushärtezyklus – Polymerisation vs. Diffusion	58
3.2.5 Einfluss der Klebstoffrezeptur	72
3.2.5.1 Grundharz – Harzviskosität und Löslichkeit der Kontamination.....	72

3.2.5.2	Reaktivität – Härter und Beschleuniger	74
3.2.5.3	Zusatzstoffe –Haftvermittler, Reaktivverdünner, Füllstoffe und Thixotropierung	76
3.3	Leistungsschall aktivierter Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche	81
3.3.1	Zur Wirkung von Leistungsschall in Flüssigkeiten und Polymerschmelzen	81
3.3.1.1	Kavitation.....	81
3.3.1.2	Mikroströmungen, Mikrojet und Kavitationserosion.....	82
3.3.1.3	Temperaturerhöhung.....	83
3.3.1.4	Viskositätserniedrigung	84
3.3.1.5	Entgasung, Emulgierung, Dispergierung und Diffusion.....	85
3.3.1.6	Sonochemie.....	86
3.3.2	Auswirkungen des Leistungsschalls auf den Klebstoff und den Abtransport der Kontamination von der Fügeoberfläche.....	87
3.3.3	Einflussparameter auf die Qualität des Schallprozesses	89
3.3.3.1	Frequenz, Behandlungszeit, Abstand und Leistung.....	89
3.3.3.2	Klebstoffrezeptur	92
3.4	Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte.....	94
4	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN	96
4.1	Kontaminationen	98
4.1.1	Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Kontaminationen	98
4.1.2	Verfahren zur definierten Kontamination von Oberflächen	101
4.2	Thermisch aktiviertes kontaminationstolerantes Kleben	106
4.2.1	Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Klebstoffe	106
4.2.2	Kalorimetrische und rheologische Untersuchungen	109
4.2.2.1	Beschreibung der Aushärtung.....	109
4.2.2.2	Beschreibung der Viskosität abhängig vom Aushärtegrad	116
4.2.2.3	Auswertung der Ergebnisse mittels des Diffusionsmodells.....	122
4.2.3	Einfache optische Diffusionsuntersuchungen.....	131
4.2.4	Untersuchungen zum freien Volumen	136
4.2.4.1	Dichtemessungen	137
4.2.4.2	Gepulste Positronenlebensdauerspektroskopie	138
4.2.4.3	Ergebnisse der gepulsten Positronenlebensdauerspektroskopie	141
4.2.5	Infrarotspektroskopische Untersuchungen.....	142
4.2.5.1	Eingesetzte Untersuchungsverfahren – Reflexion und Transmission... ..	142
4.2.5.2	Probenherstellung und -präparation.....	144

4.2.5.3	Ergebnisse der Infrarotspektroskopischen Untersuchungen	145
4.2.6	Zerstörende Prüfungen.....	149
4.2.6.1	Prüfverfahren und Probenherstellung	149
4.2.6.2	Temperatur und Reaktivität bei warmhärtenden Systemen	156
4.2.6.3	Anfangsviskosität bei warmhärtenden Systemen.....	158
4.2.6.4	Kontamination und Substrat bei warmhärtenden Systemen	161
4.2.6.5	Kalthärtende Systeme vs. warmhärtende Systeme.....	164
4.2.7	Zusammenfassung und Reflexion der Ergebnisse	167
4.3	Leistungsschall aktiviertes kontaminationstolerantes Kleben	168
4.3.1	Charakteristika der Schallanlage und des Schallprozesses	168
4.3.2	Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Klebstoffe	170
4.3.3	Kalorimetrische und rheologische Untersuchungen	170
4.3.3.1	Analyse der Aushärtung unter Leistungsschalleinwirkung	170
4.3.3.2	Analyse der Viskosität unter Leistungsschalleinwirkung.....	173
4.3.4	Einfache Diffusions- und oberflächenanalytische Untersuchungen zum Einfluss von Schall.....	177
4.3.5	Zerstörende Prüfungen.....	181
4.3.5.1	Kohäsive Festigkeit von Reinklebststoffproben	181
4.3.5.2	Kontaminationstoleranz bei kalthärtenden Klebstoffen mittels Leistungsschall.....	183
4.3.6	Zusammenfassung und Reflexion der Ergebnisse	188
4.4	Überlegungen zum (kombinierten) Einsatz von thermischer und Schallaktivierung in Fügeprozessen	189
5	RESÜMEE UND AUSBLICK	194
	LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS	197
	ANHANG	213

FORMELZEICHEN UND INDIZES

\propto	-	Proportional
\ll, \gg	-	Sehr viel kleiner/größer
\equiv		Entspricht
α	$^{\circ}$	Benetzungswinkel
α	nm^3/K	Temperaturkoeffizient der WLF-Gleichung
α	-	Schallabsorptionskoeffizient
α	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	Wärmeübergangszahl
β	-	Verhältnis von scheinbarer zur realen Mikroviskosität
$\Delta, \tilde{\Delta}$	m^2/s	Charakteristische Diffusionsgröße, Näherung der charakteristischen Diffusionsgröße
ΔA	J	Energiefreisetzung bei der Rissverlängerung
ΔH_R	J/g	Umgesetzte Reaktionsenthalpie eines Klebstoffes zu einem Zeitpunkt (R=Reacted)
ΔH_T	J/g	Gesamte Reaktionsenthalpie eines Klebstoffes (T=Total)
ΔH_{UR}	J/g	Nicht umgesetzte Reaktionsenthalpie eines Klebstoffes zu einem Zeitpunkt (UR=Unreacted)
$\dot{\epsilon}$	1/s	Dehngeschwindigkeit
$\dot{\gamma}$	1/s	Schergeschwindigkeit
γ	J/m^2	Grenzflächenenergie bzw. Oberflächenenergie
η	Pa s	Scherviskosität
η_E	Pa s	Dehnviskosität
λ	$\text{W}/\text{K m}$	Wärmeleitfähigkeit
λ	-	Hilfsvariable
λ_0^{-1}	ns	Reziproke mittlere Annihilationsrate des Positrons = 0,5 ns
μ	g/m^2	Kontaminationsgrad
ν	-	Parameter des Viskositätsansatzes nach Wu/von Hayek-Boelingen, Exponent
Ω	-	Verhältnis von ATR-Intensitäten an Grenz- und freier Oberfläche
$\dot{\phi}$	W	Wärmeabfluss
Φ	-	Füllstoffvolumenanteil
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/mm^2	Normalspannung/Bruchspannung
τ	ns	Lebensdauer des Positrons

a, a_c	mm	Risslänge bzw. Defektgröße, kritische Risslänge bzw. Defektgröße
a, b	mm	Hydrodynamisch wirksame Abmessungen eines diffundierenden Teilchens
a, b, c	°C bzw. K	Parameter des Viskositätsansatzes nach Gonzales
a_T	-	Exponent der WLF-Gleichung
A	mm ²	Oberfläche
b	mm	Probenbreite
b_1, b_2	-, °C bzw. K	Parameter des Viskositätsansatzes nach Hesekamp
B	mm ³	Konstante der WLF-Gleichung
c	m/s	Schallgeschwindigkeit
c	%	Konzentration
c_1, c_2	-, °C bzw. K	Konstanten der WLF-Gleichung
$c_{01}, c_{XR}, c_{X1}, c_2$	-, -, °C bzw. K	Parameter des Viskositätsansatzes nach Wu/von Hayek-Boelingen
c_p	kJ/kg K	Spezifische Wärmekapazität
C	Teilchen/m ²	Flächenkonzentration
d	mm	Dicke der Klebstoffschicht bzw. Kontaminationsschicht
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
E_K, E_{Ki}	J/mol	Aktivierungsenergie für chemische Reaktionen
E_V	J/mol	Aktivierungsenergie für Fließprozesse
EI	-	Eulerintegral
f	mm	Geometriefaktor für ein diffundierendes Teilchen
f	1/s bzw. Hz	Ultraschallfrequenz
$f_{A/E}$	-	Funktionalität des Härters (Amin)/Epoxids
F	N	Schälkraft im Rollenschälversuch
F, G, H, K	-	Funktionen
g	-	Geometriefaktor für Fügepart und Sonotrode
g_1, g_2	-	Parameter des Viskositätsansatzes nach Hesekamp, Beschreibung der Glastemperatur
G, G_C	J/m ²	Energiefreisetzungsrates, Kritische Energiefreisetzungsrates
h	-	Skalierungsfaktor für Kinetikmodell nach Hesekamp
I	W/m ²	Schallintensität
k, k_i	s ⁻¹	Chemische Geschwindigkeitskonstante
k_0, k_{0i}	s ⁻¹	Parameter der chemischen Geschwindigkeitskonstanten

\tilde{k}	g/(m ² s)	Verdunstungsgeschwindigkeit
k_B	J/K	Boltzmannkonstante $\equiv 1,38 \times 10^{-23}$ [J/K]
K	N/mm ²	Kompressionsmodul
K_{Ic}	N/mm ^{3/2}	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor
l	%	Lösungsgrad, Anteil Kontamination zu Gesamtmasse (Kontamination + Lösungsmittel)
m	kg	Masse
M_w	kg/mol	Mittleres Molekulargewicht/Molmasse
m, n	-	Reaktionsordnung
N_0	-	Teilchenanzahl, Kontamination
P	W	(Ultraschall)Leistung
Q, \dot{Q}	J, W	Wärmemenge, Wärmestrom
r	-	Verhältnis der molaren funktionellen Gruppen von Epoxidkomponente und aminischer Härterkomponente eines Klebstoffes
r, R	mm	Radius
R	J/mol K	Gaskonstante $\equiv 8,315$ [J/mol K]
s	%	Schrumpfung (Klebstoff)
t	s	Zeit
\tilde{t}	-	Hilfsvariable
T	°C bzw. K	Temperatur
T_g	°C bzw. K	Glastemperatur
U, \dot{U}	J, W	Innere Wärmeenergie des Klebstoffes, dazugehörige Leitungsgröße
V, V_o	mm ³	Freies Volumen bzw. anfängliches freies Volumen
W	J	(Ultraschall)Energie
W_A	J/m ²	Geleistete Adsorptionsarbeit
$\langle x^2 \rangle$	mm ²	Mittleres Abstandsquadrat der diffundierenden Teilchen
X	%	Aushärtegrad
Y	-	Hilfsvariable

$\bar{?}$	Durchschnittsgröße
$0,R$	Referenzgröße
$1 \equiv x$	x-Richtung
$1,2,..I,II$	Indizierung verschiedenster Größen und Parameter
$2 \equiv y$	y-Richtung
$3 \equiv z$	z-Richtung
B	Bruch(festigkeit)
$Fü$	Fügeteil
Gas	Gas bzw. Luft
Gel	Gelpunkt
Ges	Gesamte (z.B. Aushärtedauer)
$Glatt$	Glatte Oberfläche
$GÖL$	Grundöl
$Hä$	Härter
Kav	Kavitation(sschwelle)
Kl	Klebstoff
Ko	Kontamination
$Lös$	Lösungsmittel
N	Normierte Größe
Opt	Optimum
$Rauh$	Rauhe Oberfläche
Re	Real
S	Scheinbare (Viskosität)
So	Sonotrode
u,o	unten, oben
US	Ultraschall
Vi	VI-Verbesserer
Vor	Vorpolymerisation

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AEW	Amine Equivalent Weight
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
CFK	Kohlefaserverstärkter Kunststoff
CTBN	Carboxylterminiertes Butadien-Nitril-Addukt
DCB	Double Cantilever Beam (-Probe)
DDA	Dicyandiamid
DGEBA	Diglycilether auf Bisphenol A Basis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EEW	Epoxy Equivalent Weight
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FVW	Faserverbundwerkstoffe
HTO	High Tech Offensive Zukunft Bayern
IR	Infrarot(spektroskopie)
KTL	Kalttauchlackierung
NBR	Nitril-Butadien-Rubber
PLEPS	Pulsed Low Energy Positron System
PMA	Polymetacrylat
RS	Rollenschälversuch
RT	Raumtemperatur = 21°C
VI	Viskositätsindex-Verbesserer
WLF	Williams-Landel-Ferry(-Gleichung)
P: P0, P3, P5	Warmaushärtende pastöse Klebstoffe
F	Warmaushärtender Folienklebstoff
K: K1, K2	Kaltaushärtende pastöse Klebstoffe
M: M0, M1, M2, M3, M4, M5	Mustermischungen
H-515	Hydrauliköl H-515, Kontamination

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1:	Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit	24
Abbildung 2-1:	Luftfahrzeuge EFA, Tiger und NH90; Konzept-Car HTO.....	26
Abbildung 2-2:	Einflussparameter auf das „Fertigungssystem Kleben“	28
Abbildung 2-3:	Nicht klebgerechte Konstruktion, Hubschrauberrotorblatt	29
Abbildung 2-4:	Aufbau einer Klebung, Kette der Verbundfestigkeit.....	30
Abbildung 2-5:	ESCA-Messungen, Oberflächenorientierung eines Polymers bei polaren und unpolaren Füge­teiler­oberflächen	31
Abbildung 2-6:	Aufbau einer Klebung, gestörte Kette der Verbundfestigkeit	32
Abbildung 2-7:	Adhäsives Versagen einer Luftfahrzeugbeplankung	33
Abbildung 2-8:	Nachweis von Trennmittelresten auf einer CFK-Oberfläche mittels ESCA	34
Abbildung 2-9:	Ansätze für einen kontaminationstoleranten klebtechnischen Prozess	35
Abbildung 2-10:	Einkopplung von Leistungsumschall in die Klebefuge.....	36
Abbildung 2-11:	Elemente des Kontaminationstoleranten Klebens	37
Abbildung 3-1:	Modellvorstellungen zum Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche Klebstoff/Füge­teil.....	40
Abbildung 3-2:	Trennung von Wasser aufgrund einer Monolage Silikonöl	42
Abbildung 3-3:	Veränderung des Benetzungswinkels eines Klebstoffes mit und ohne Kontamination auf einem Stahl-Füge­teil.....	44
Abbildung 3-4:	Konkurrenz von Polymerisation und Diffusion der Kontamination bei der Aushärtung des Klebstoffes.....	47
Abbildung 3-5:	Randbedingungen des Optimierungsproblems	48
Abbildung 3-6:	Einflussparameter auf die Kontaminationstoleranz.....	50
Abbildung 3-7:	Benetzungsgleichgewicht und Einfluss der makroskopischen Oberflächentopografie	52
Abbildung 3-8:	Größe, Form und Verteilung der Kontaminationsteilchen	55
Abbildung 3-9:	Prinzipieller Zusammenhang zwischen Aushärtegrad, Temperatur und Viskosität bei einem Epoxidharzklebstoff.....	65
Abbildung 3-10:	Optimale Anfangstemperatur in Abhängigkeit von Aktivierungsenergien, Arrheniusansätze	67
Abbildung 3-11:	Optimale Anfangstemperatur in Abhängigkeit von Aktivierungsenergien, WLF-Gleichung	68
Abbildung 3-12:	Verlauf der optimalen Aushärtetemperatur in Abhängigkeit vom Aushärtegrad, WLF-Gleichung	69
Abbildung 3-13:	Näherungsformel zur Bestimmung der optimalen isothermen Aushärtetemperatur anhand von anfänglichem Diffusionskoeffizienten und Gelzeit	71
Abbildung 3-14:	DGEBA und CTBN-Addukt	73

Abbildung 3-15:	Silanhaftvermittler, schematisch	76
Abbildung 3-16:	Reaktivverdünner, Butandiolglycidether.....	77
Abbildung 3-17:	Auswirkung von Füllstoffen auf die Klebstoffviskosität	78
Abbildung 3-18:	Hydrophobe Kieselsäure; Aggregate.....	80
Abbildung 3-19:	Implosion von Kavitationsblasen in der Nähe einer festen Oberfläche, Kavitationserosion auf Aluminium	83
Abbildung 3-20:	Lösen und Emulgieren von Kontaminationen durch Kavitation, Mikrojets und Schockwellen	88
Abbildung 3-21:	Einfluss von Abstand und Ausgangsintensität auf den Ultraschallprozess.....	91
Abbildung 4-1:	Analyse eines kontaminierten Kunststoffbauteils mittels Infrarotspektroskopie und ESCA.....	99
Abbildung 4-2:	H-515 gelöst in Aceton und Petrolbenzin	102
Abbildung 4-3:	Kontaminationsgrad in Abhängigkeit des Lösungsgrades	104
Abbildung 4-4:	Water-Break-Test bei verschiedenen Kontaminations- bzw. Lösungsgraden, Kontamination H-515.....	105
Abbildung 4-5:	Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff P0 (ohne Fenuron).....	111
Abbildung 4-6:	Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff P3 (0,3% Fenuron).....	111
Abbildung 4-7:	Vergleich der Aushärtung; Mustermischung M3 und Klebstoff P0.....	112
Abbildung 4-8:	Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff F	113
Abbildung 4-9:	Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff K1	114
Abbildung 4-10:	Einfluss des Ölgehaltes H-515 auf Reaktionsenthalpie des Klebstoffs P3	114
Abbildung 4-11:	Nichtviskoelastisches Verhalten bei Klebstoff P3; Thixotropie und Strukturviskosität	116
Abbildung 4-12:	Viskosität für Mustermischung M3, Messwerte und Simulation mittels Wu et. al./von Hayek-Boelingen Modell.....	118
Abbildung 4-13:	Viskosität für Folienklebstoff F, Messwerte und Simulation mittels Wu et. al./von Hayek-Boelingen Modell.....	119
Abbildung 4-14:	Ermittlung der charakteristischen Diffusionsgröße.....	122
Abbildung 4-15:	Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Klebstoffe P0-P5	123
Abbildung 4-16:	Vergleich der charakteristischen Diffusionsgröße für Klebstoff P0 bei verschiedenen Aushärtetemperaturen.....	124
Abbildung 4-17:	Vergleich der charakteristischen Diffusionsgröße für Klebstoff P0 bei 180°C, Kinetik erster Ordnung u. K&S-Modell.....	125
Abbildung 4-18:	Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Klebstoff F	126
Abbildung 4-19:	Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Mustermischung M5	127

Abbildung 4-20:	Diffusionsquotient dA/dX für Mustermischung M5, Kinetik 1. Ordnung.....	128
Abbildung 4-21:	Näherungslösung für charakteristische Diffusionsgröße, Klebstoffe P0,P3, F und K1	129
Abbildung 4-22:	Schematischer Aufbau der einfachen Diffusionsversuche I, II.....	131
Abbildung 4-23:	Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuchs I, Mustermischungen M0-M2, Auslagerungstemperatur 100°C	132
Abbildung 4-24:	Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuchs II, Mustermischungen M0-M2, Auslagerungstemperatur 100°C	133
Abbildung 4-25:	Schematischer Aufbau des einfachen Diffusionsversuches III	134
Abbildung 4-26:	Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuch III, mittlerer Diffusionsweg	135
Abbildung 4-27:	Prinzipdarstellung der Positronenannihilation	139
Abbildung 4-28:	Ermittelte Lebensdauern mit dem PLEPS für den Klebstoff P3 im ausgehärteten und nicht ausgehärteten Zustand	139
Abbildung 4-29:	Reduzierung des freien Volumens bei M3, M4 und P3; Ergebnisse der Positronenspektroskopie mit dem PLEPS	142
Abbildung 4-30:	Prinzip IR-Spektroskopie, Reflexion und Transmission	143
Abbildung 4-31:	Herstellung der Proben für die IR-Spektroskopie	145
Abbildung 4-32:	ATR-Spektren von der Metall/Klebstoff(P3)-Grenzschicht, Versuch II: Querschliffprobe.....	146
Abbildung 4-33:	Ergebnisse IR-Spektroskopie, Versuch I, Klebstoffe P0 -P5	147
Abbildung 4-34:	Ergebnisse IR-Spektroskopie, Versuch II, Klebstoff P3	148
Abbildung 4-35:	Angewandte zerstörende Prüfverfahren	150
Abbildung 4-36:	Typische Schälkurven H-515 kontaminierter Proben (Lösungsgrad 1%, Auslagerungstemperatur 130°C, Aushärtetemperatur der Klebstoffe 125°C) ...	152
Abbildung 4-37:	Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_C nach der Areamethode...	153
Abbildung 4-38:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0 und P3; absolut	157
Abbildung 4-39:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0 und P3; relativ.....	157
Abbildung 4-40:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; absolut	159
Abbildung 4-41:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; relativ	159
Abbildung 4-42:	Ergebnisse Keiltests bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; absolut	160
Abbildung 4-43:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen f. d. Klebstoffe P3 u. F, Substrat M18-1; absolut...	162

Abbildung 4-44:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen f. d. Klebstoffe P3 u. F, Substrat M18-1; relativ	162
Abbildung 4-45:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden und Auslagerungstemperaturen für die Klebstoffe P3 u. F, Substrat: 5245/T800-12K; absolut	163
Abbildung 4-46:	Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen für die Klebstoffe P3 u. F, Substrat 5245/T800-12K; relativ	163
Abbildung 4-47:	Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0, P3, K1 und K2; absolut.....	165
Abbildung 4-48:	Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0-P3 und K1-K2; relativ	166
Abbildung 4-49:	Ultraschallprozess, I → Handverfahren	169
Abbildung 4-50:	Ultraschallprozess, II → Automatisiertes Verfahren	169
Abbildung 4-51:	Auswirkungen des Ultraschalls auf Polymerisation, Versuchsdurchführung	171
Abbildung 4-52:	Restenthalpie nach verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Ultraschallenergien für Klebstoff K1 im Vergleich zur Härtung bei RT ohne Ultraschalleinkopplung.....	172
Abbildung 4-53:	Restenthalpie nach verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Ultraschallenergien für Klebstoff K2 im Vergleich zur Härtung bei RT ohne Ultraschalleinkopplung.....	172
Abbildung 4-54:	Schematischer Versuchsaufbau, Messung der Viskosität eines Lacksystems bei Ultraschalleinkopplung.....	174
Abbildung 4-55:	Viskositäterniedrigung bei einem thixotropen Lacksystem.....	174
Abbildung 4-56:	Nichtviskoelastisches Verhalten bei Klebstoff K1; Thixotropie und Strukturviskosität	175
Abbildung 4-57:	Notwendige Ultraschalleistung bei Klebstoff K2, Einfluss der Thixotropierung/disperse Kieselsäure	176
Abbildung 4-58:	Ablösen eines hydrophoben Farbstoffes mittels Leistungultraschall, Koppelungsmedium Mustermischung M0	177
Abbildung 4-59:	Emulgierung von eingegengtem H-515 durch Ultraschalleinkopplung in Mustermischung M0	178
Abbildung 4-60:	Kavitation, Mikrojets und Mikroströmungen in Mustermischung M0 hervorgerufen durch Leistungultraschall	178
Abbildung 4-61:	Versuchter Nachweis von Trennmittelresten auf einer CFK-Oberfläche mittels ESCA nach Ultraschallbehandlung	180
Abbildung 4-62:	Kohäsive Zugfestigkeit von Klebstoff P3 bei unterschiedlichen Fertigungsmethoden	182

Abbildung 4-63:	Bruchbilder Klebstoff P3 bei unterschiedlichen Fertigungsverfahren, Zugbeanspruchung	183
Abbildung 4-64:	Screening-Versuchsreihe DCB-Probe mit Klebstoff K2 im Ultraschall- Handverfahren	184
Abbildung 4-65:	Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für den Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschalleinkopplung, absolut.....	186
Abbildung 4-66:	Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für den Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschalleinkopplung, relativ	187
Abbildung 4-67:	Vergleich von Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschallaktivierung mit warmhärtenden Systemen P0-P3 anhand von DCB-Versuchen, relativ.....	190
Abbildung 4-68:	Klebstoffauftrag mit integrierter Ultraschallbehandlung	191
Abbildung 4-69:	Abgegebene Ultraschalleistung als Regelungsgröße für die Klebstofffördermenge bei Klebstoff K2	192
Abbildung 5-1:	Aufbau der Arbeit.....	194
Abbildung 5-2:	Parameter des kontaminationstoleranten Klebprozesses	195

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 4-1:	Eigenschaften von H-515	101
Tabelle 4-2:	Eigenschaften/Zusammensetzung eingesetzter Klebstoffe	107
Tabelle 4-3:	Zusammensetzung der Mustermischungen	108
Tabelle 4-4:	Zusammenfassung der kinetischen Parameter für Klebstoffe und Mustermischungen; P0-P5, F, M3, M5	115
Tabelle 4-5:	Vor- und Nachteile von einfach rotatorischen und oszillierenden Viskositätsmessungen	117
Tabelle 4-6:	Zusammenfassung der rheologischen Parameter für Klebstoffe und Mustermischungen; F, M3, M5	121
Tabelle 4-7:	Spreitungsgeschwindigkeit auf kontaminierten Glasobjektträgern und Viskosität von M0 und M1	133
Tabelle 4-8:	Dichten von ausgewählten Klebstoffen und Mustermischungen bei Raumtemperatur	137
Tabelle 4-9:	Verwandte Prepregs	151
Tabelle 4-10:	Parameter der 2. Versuchsreihe, DCB-Proben mit Klebstoff K1 im automatisierten Ultraschallverfahren	185

1 EINFÜHRUNG

Die Herausforderungen der Zukunft – insbesondere der Luftfahrt- und Automobilbranche – , hohe Zuverlässigkeit, hoher Komfort, gesteigerte Leistung und größtmögliche Sicherheit bei niedrigem Kraftstoffverbrauch, lassen sich nur mit neuen Leichtbaustrategien realisieren [vgl. z.B. FLE 2001; FRI 2001; HUB 2003]. Dabei geht der Trend sowohl zu Integralstrukturen als auch zu Mischbauweisen unterschiedlichster Werkstoffe. Innovationen im Bereich der Fertigungs- und Reparaturtechnologien und insbesondere im Bereich der Fügetechniken stellen dabei eine wichtige unabdingbare Voraussetzung dar [vgl. u.a. HUB 2003; S.10; HAB 1997; S.1]. „Kleben“ besitzt unter diesen Rahmenbedingungen ein großes Potenzial bzw. viele Vorteile im Vergleich zu anderen Fügeverfahren. Diesen Vorteilen stehen naturgemäß auch Nachteile gegenüber. Die Analyse von Schadensfällen zeigt die entscheidenden Schwachstellen des (strukturellen) Klebens [vgl. CZA 2003]:

- Eine nicht klebgerechte Konstruktion und
- Probleme im klebtechnischen **Qualitätsmanagement** bzw. eine unzureichende **Kontaminations-toleranz**; bereits Kontaminationen in Form von Monolagenadsorbaten auf den Füge-teiloberflächen verhindern nachhaltig eine kraftschlüssige intermolekulare Wechselwirkung zwischen Klebstoff und lasttragendem Füge-teil (Adhäsion). Kontaminationen bzw. eine mangelhafte Oberflächenvorbehandlung führen so zu Adhäsionsversagen und schlechtem Alterungsverhalten von Klebeverbindungen. Erschwerend kommt hinzu, dass Adhäsion sich nicht bzw. nur bedingt zerstörungsfrei prüfen lässt.

Da in der Neuteilfertigung aufwändige Reinigungs- und Oberflächenvorbehandlungsverfahren sehr kostenintensiv sind, haftungsmindernde Füge-teilkontaminationen während des weiteren Prozesses und im Reparaturfall – trotz aller Sorgfalt – aber nicht ausgeschlossen werden können, besteht ein Bedarf an kontaminationstoleranten Klebstoffen und Klebeverfahren [vgl. z.B. LUO 1989; BIS 1993; BOE 2001]. Seit Anfang der achtziger Jahre werden in der Automobilindustrie warmaushärtende Strukturklebstoffe auf Epoxidharzbasis eingesetzt, die eine Oberflächenkontamination (unpolare Konservierungsöle) von 2-3 g/m² tolerieren [vgl. GRA 1977].

Theoretische Betrachtungen zur Wirkungsweise warmhärtender kontaminationstoleranter Klebstoffe gehen davon aus, dass die Kontamination durch den Klebstoff mittels eines thermisch aktivierten Diffusionsprozesses während der Aushärtung aufgenommen wird. Die Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Füge-teil (Adhäsion) wird dadurch möglich [vgl. u.a. GRE 2000].

Eine detaillierte Modellierung dieses Diffusionsprozesses, die den Einfluss der maßgebenden Parameter auf die Kontaminationstoleranz beschreibt, fehlt bislang. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein Diffusionsmodell zu entwickeln, welches den Einfluss von Kontamination, Fügeoberfläche, Klebstoffrezeptur und Aushärtezyklus auf die Kontaminationstoleranz beschreibt. Dabei steht das strukturelle Kleben mit epoxidharzbasierten Klebstoffen im Vordergrund. Neben einer **thermischen Aktivierung** des Diffusionsprozesses sind auch Aktivierungen mittels anderer – insbesondere mechanischer – Energieformen denkbar. Hier ist die Einkopplung von **Leistungsschall** in die Klebefuge eine neue und viel versprechende Alternative, mit deren Hilfe ein Lösen der Kontamination von der Grenzfläche und ein Abtransport in den Klebstoff möglich sind. Der letzte Reinigungsschritt erfolgt durch den Klebstoff. Dies gilt insbesondere für das Lösen von polaren Kontaminationen, die eine hohe Affinität zur Werkstoffoberfläche besitzen und mit warmhärtenden Klebstoffen, d.h. thermisch aktiviert, nicht gelöst werden können [vgl. z.B. KLE 2001]. Auch mit kaltaushärtenden Klebstoffsystemen kann mittels Leistungsschall Kontaminationstoleranz erreicht werden. Kaltaushärtende Klebstoffsysteme sind für das Fügen von hybriden Integralstrukturen von großer Wichtigkeit (z.B. einfache Anwendung; keine Eigenspannungen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Bauteile beim Fügen, etc.). Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es daher, in die modelltheoretischen Überlegungen eine Schallaktivierung miteinzubeziehen. Mittels **experimenteller Untersuchungen** sollen anschließend die modelltheoretisch entwickelten Ergebnisse bestätigt werden, um das Potenzial von thermischer und Schallaktivierung – auch in Kombination – abzuschätzen. Überlegungen, wie beide Verfahren in Fertigungs- und Reparaturprozesse eingebunden werden können, schließen die Arbeit ab. Der prinzipielle Aufbau der Arbeit ist zur Übersicht in Abbildung 1-1 dargestellt.

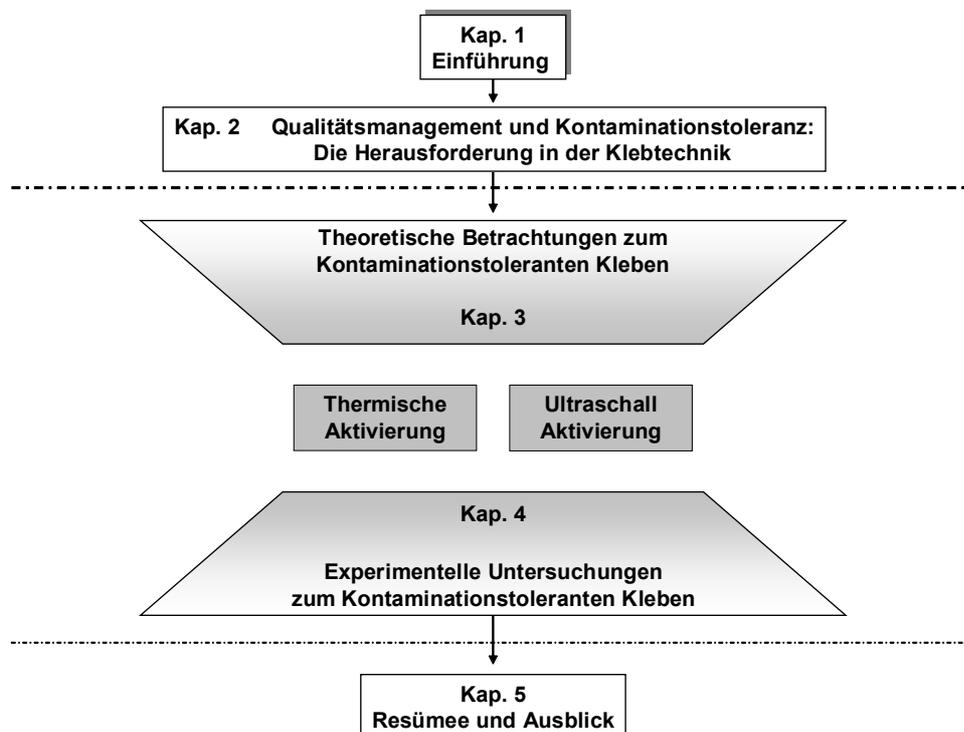


Abbildung 1-1: Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit

2 QUALITÄTSMANAGEMENT UND KONTAMINATIONSTOLERANZ: DIE HERAUSFORDERUNG IN DER KLEBTECHNIK

Ausgehend von der Notwendigkeit Bauteile in der Neuteilfertigung und im Reparaturfall zu verbinden, werden in Kapitel 2 mögliche Fügeverfahren und die Anforderungen an diese vorgestellt sowie das spezifische Einsatzspektrum bzw. die Vor- und Nachteile des Fügeverfahrens Kleben herausgearbeitet.

Die entscheidenden Schwachstellen des „Fertigungssystems Kleben“ werden anhand der Einflussgrößen

- Geometrische Gestaltung und Beanspruchung (klebgerechte Konstruktion) sowie
- Klebstoff, Werkstoff und Werkstoffoberfläche (Klebung)

gestützt auf Schadensfälle erörtert und erklärt.

Nicht klebgerechte Konstruktion und Schwierigkeiten im klebtechnischen Qualitätsmanagement – insbesondere der negative Einfluss von einer unzureichenden Oberflächenvorbehandlung bzw. nicht beseitigten Oberflächenkontaminationen – stellen demnach die beiden entscheidenden Schwachstellen der Klebtechnik dar [vgl. CZA 2003].

Ein Ansatz zur Verbesserung von Zuverlässigkeit und Qualität in der Klebtechnik besteht in der Verwendung von kontaminationstoleranten Klebstoffen und kontaminationstoleranten Klebeverfahren.

2.1 Das Fertigungssystem Kleben

2.1.1 Einsatzspektrum, Anforderungen, Vor- und Nachteile

Die Ziele der Industrie – insbesondere der Luftfahrt- und Automobilbranche –, hoher Komfort, größtmögliche Sicherheit, Leistungssteigerung und niedriger Rohstoffverbrauch sowie geringer CO₂-Austoß, lassen sich nur mit konsequenten Leichtbaustrategien realisieren [vgl. z.B. HUB 2003]. Mit Mischbauweisen (hybriden Strukturen), Sandwichstrukturen, hochfesten Materialien und dünnen Bauteilen sowie Integralstrukturen können hohe Gewichtsersparnisse als auch Verbesserungen der Sicherheit (insbesondere der Crashesicherheit) erzielt werden [vgl. z.B. FLE 2001; FRI 2001].

Abbildung 2-1 zeigt beispielhaft die Luftfahrzeuge Eurofighter, Tiger und NH90 (NATO Helicopter 90) sowie ein Konzept-Car, das im Rahmen des Projektes „Leichtbau durch Mischbauweise im Rahmen integraler Entwicklungsprozesse im Fahrzeugbau/High Tech Offensive Zukunft Bayern (HTO)“ entwickelt wurde [vgl. EAD 2002; WEL 2004]. Die Konstruktionen zeichnen sich durch den konsequenten Einsatz von Leichtmetallen (Titan und Aluminium), Faserverbundwerkstoffen (FVW) und Kunststoffen in Sandwich-, Integral- und Mischbauweise aus [vgl. a. POC 2002, S.5-11].

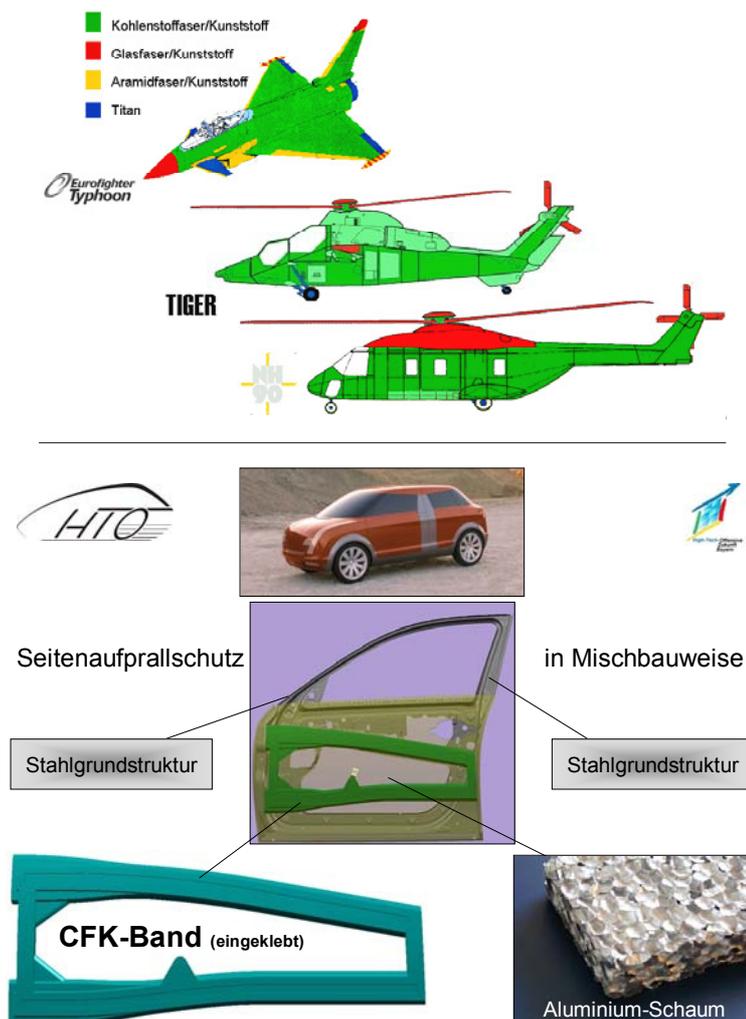


Abbildung 2-1: Luftfahrzeuge EFA, Tiger und NH90; Konzept-Car HTO

In der Neuteilfertigung sind entsprechende Fügeverfahren notwendig, um verschiedene Werkstoffe, Integralstrukturen und weiterhin herkömmliche Bauteile gleichen Werkstoffes zu verbinden. Aber auch für den Reparaturfall müssen geeignete Fügeverfahren zur Verfügung stehen, die es ermöglichen, einen Zustand vergleichbar dem Neuzustand wiederherzustellen.

Das Kleben steht dabei in Konkurrenz zu anderen Fügeverfahren. DIN 8580 bzw. DIN 8593 geben einen Überblick über Fertigungsverfahren und Fügeverfahren (vgl. Anhang). Abhängig vom Anwendungsfall müssen die Fügeverfahren unterschiedlichste Anforderungen erfüllen [vgl. z.B. PES 2003]:

- Festigkeit/Steifigkeit/Crashfestigkeit/Dämpfung der Fügung
- Alterungsbeständigkeit/Betriebsfestigkeit/Temperaturbeständigkeit der Fügung
- Beeinflussung und Schädigung der Fügeteile durch Fügeverfahren
- Aerodynamische Anforderungen
- Dicht- und Isolierwirkung der Fügung
- Oberflächenqualität der Fügung
- Kombinationsfähigkeit mit anderen Fügeverfahren
- Demontier- und Reparierbarkeit der Fügung
- Automatisierbarkeit und Prozesskennwerte (z.B. Art, Dauer, Anzahl und Aufwand der unterschiedlichen Arbeitsschritte)
- Aufwand für Qualitätsmanagement, Toleranz der Prozesse
- Umwelt- und Arbeitsschutz
- Gesamtkosten des Fügeverfahrens

Grundsätzlich sollte das Fügeverfahren zum Einsatz kommen, welches den Anforderungen am besten genügt. Dabei spielen die erzielbare Qualität und Zuverlässigkeit des Fügeverfahrens eine herausragende Rolle [vgl. z.B. PRE 2003].

Das „Fertigungssystem Kleben“ zeichnet sich durch die folgenden Vorteile aus [in Anlehnung an HAB 1997, S.317-327; POC 2002, S.2-5; GRU 2000, S.9-12; SCH 2003; BIS 1993]:

- Verbindungsmöglichkeit für unterschiedliche Werkstoffe
- Gleichmäßige Spannungsverteilung, Möglichkeit zum Fügen dünner Bauteile
- Keine thermische Beeinflussung der Fügeteile, Möglichkeit zum Fügen von wärmeempfindliche Werkstoffen
- Gewichtersparnis im Vergleich zu anderen Fügeverfahren
- Gute Dämpfung
- Dicht- und Isolierfunktion
- Kombinierbarkeit mit anderen Fügeverfahren
- Automatisierbarkeit

Den dargestellten Vorteilen stehen naturgemäß auch **Nachteile** gegenüber:

- Niedrige kohäsive Festigkeit von Polymeren bzw. Klebstoffen (große Fügeflächen notwendig und niedrige Schälfestigkeiten)
- Begrenzte thermische Beständigkeit und Kriechneigung
- Oberflächensensibles Fügeverfahren (Einfluss von Oberfläche und Oberflächenkontaminationen auf adhäsive Festigkeit und Alterungsbeständigkeit)
- Ggf. aufwändiges Fügeverfahren (Lange Prozesszeiten, viele Prozessschritte und aufwändige Oberflächenvorbehandlung)
- Aufwändiges Qualitätsmanagement notwendig/zerstörungsfreie Prüfung von Adhäsion nicht möglich (Aufwändige Prozesskontrolle und prozessbegleitende zerstörende Prüfung notwendig)
- Begrenzte Reparaturmöglichkeiten bzw. begrenzte Demontierbarkeit
- Aufwändige Simulation/Festigkeitsberechnungen (Ermüdung und Alterung nur unzureichend erfasst)

2.1.2 Einflussparameter – Verbundfestigkeit, Adhäsion und Kontaminationen

Will man das Potenzial bzw. das Einsatzspektrum einer Füge-technik erhöhen, so muss an den Nachteilen bzw. Schwachstellen gearbeitet werden. Anhand der wichtigsten Einflussparameter auf das „Fertigungssystem Kleben“ auf der einen Seite und der Untersuchung von Schadensfällen auf der anderen Seite können die Schwachstellen analysiert und erklärt werden. Die Schadensanalyse erhöht das Verständnis für die Technologie, führt somit zu Verbesserungen und steigert die Akzeptanz des Fügeverfahrens Kleben [vgl. CZA 2003; BRO 1984]. Abbildung 2-2 zeigt die entscheidenden Einflussparameter auf das „Fertigungssystem Kleben“ [in Anlehnung an HAB 1997, S.366-368].

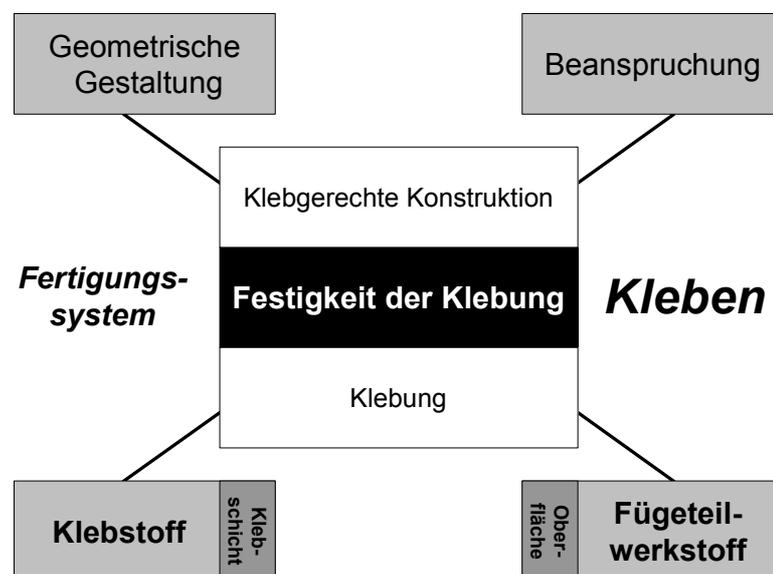


Abbildung 2-2: Einflussparameter auf das „Fertigungssystem Kleben“

Die **klebgerechte Konstruktion** gewährleistet, dass eine komplexe zeitabhängige mechanische, physikalische und chemische Beanspruchung durch eine geeignete geometrische Gestaltung der Klebung über die geplante Lebensdauer aufgenommen bzw. ertragen wird. Dabei ist die niedrige kohäsive Festigkeit von Polymeren bzw. Klebstoffen zu berücksichtigen (vgl. Kap. 2.1.1). Zug- und Schällasten, die z.B. aus einer asymmetrischen Krafteinleitung resultieren, müssen daher weitestgehend vermieden werden. Abbildung 2-3 zeigt beispielhaft eine nicht klebgerechte Konstruktion bei einem Hubschrauberrotorblatt [vgl. CZA 1996b]. Bei der Konstruktion wurden vorliegende Schällasten auf der Blattoberseite aufgrund von Schlag-, Schwenk- und Torsionsbewegung im Bereich der Klebung Holm/Deckbeplankung des Rotorblattes nicht berücksichtigt. Eine Ablösung des Beplankungsbleches von Sandwichkern und Rotorholm und somit häufige teure Reparaturen waren die Folge.

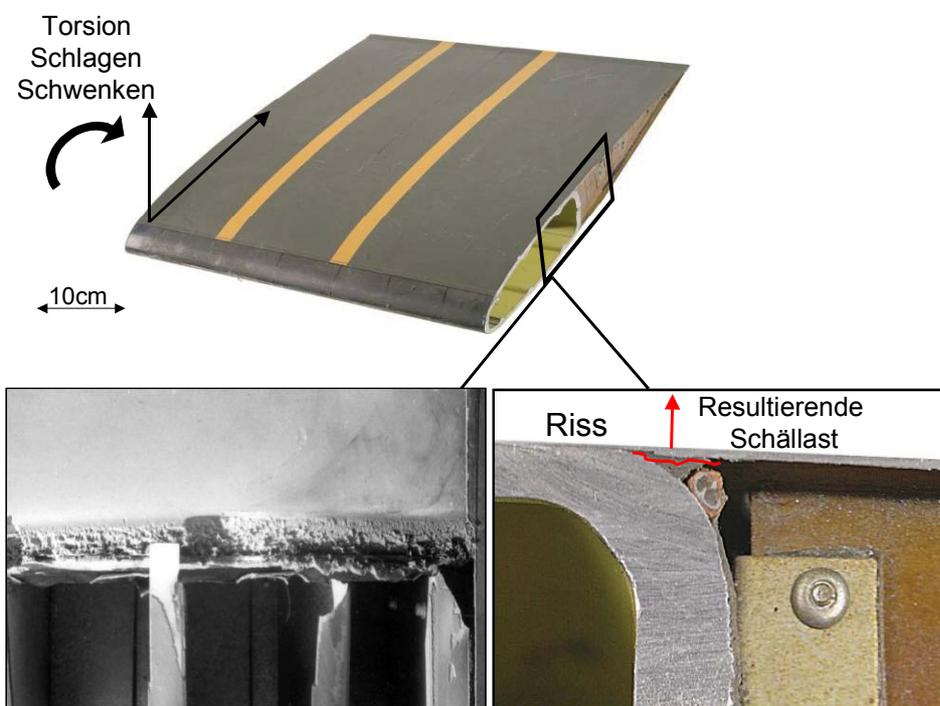


Abbildung 2-3: Nicht klebgerechte Konstruktion, Hubschrauberrotorblatt

Bei der **Klebung**, dem Fügeprozess, soll der Klebstoff eine stoffschlüssige Verbindung zwischen den Oberflächen der Fügeteile herstellen. Die sich ergebende **Verbundfestigkeit** ist eine Folge der Wechselwirkung auf molekularer Ebene zwischen den funktionellen Gruppen des Klebstoffes und denen der Fügeteiloberflächen. Bezüglich Festigkeit ist zu unterscheiden zwischen

- Kohäsion, d.h. der inneren Festigkeit des Klebstoffes (bzw. auch der Fügeteile) und
- Adhäsion, d.h. der Haftungsfestigkeit zwischen Klebstoff und Fügeteilen.

Wie in jedem komplexen System, das aus verschiedenen Gliedern aufgebaut ist, wird die Gesamtfestigkeit durch das schwächste Glied bestimmt (vgl. Abbildung 2-4) [vgl. HAB 1997, S.283-284].

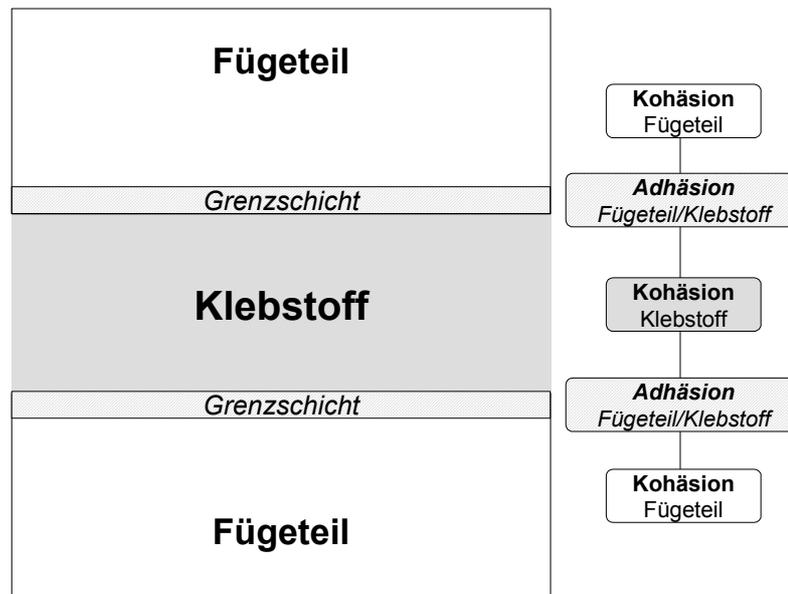


Abbildung 2-4: Aufbau einer Klebung, Kette der Verbundfestigkeit in Anlehnung an HAB 1997, S.283

Kleben als chemisches Fügen lebt dabei insbesondere von der sich ergebenden Adhäsionsfestigkeit. **Adhäsion** ist als komplexes chemisches, physikalisches und mechanisches Phänomen mit idealisierten Modellen derzeit nicht ganzheitlich beschreibbar und erklärbar [vgl. z.B. POC 2002, S.78-116; HAB 1997 S.283-318; BIS 1983]. Generell lassen sich aber aus den bestehenden Modellvorstellungen drei Voraussetzungen mit allgemeingültigem Charakter ableiten:

- Damit eine Ausbildung von Bindungskräften (chemische und zwischenmolekulare Bindungen) zwischen den funktionellen Gruppen von Klebstoff und Fügeparten möglich wird, ist eine möglichst große Annäherung notwendig (ca. 1 nm).
- Hinzu kommt im Nahbereich die Notwendigkeit, dass die Klebstoffmoleküle frei beweglich sind, damit eine Orientierung nach den funktionellen Gruppen der Fügepartoberfläche möglich ist.
- Zwischenmolekulare Bindungen (z.B. van der Waals-Bindungen, Dipolkräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) liefern die entscheidenden Bindungskräfte zur Ausbildung einer adhäsiven Festigkeit.

Ermöglicht wird die Annäherung und Beweglichkeit durch den Klebstoff in seiner niederviskosen Phase, der so in der Lage ist, die Fügepartoberfläche zu benetzen. Des Weiteren sollte der Klebstoff eine entsprechende Anzahl von funktionellen Gruppen aufweisen, die bereit sind, zwischenmolekulare Bindungen mit der Fügepartoberfläche einzugehen.

Auf einer Oberfläche versucht jedes Adsorbat, also auch jedes Klebstoffmolekül, sich so zu verankern, dass der energetisch günstigste Zustand erreicht wird. Über die Festigkeit des Verbundes entscheidet dann die geleistete Adsorptionsarbeit (=Anzahl und Art der Bindungen) zwischen den funktionellen Gruppen der Fügepartoberflächen und des Klebstoffes.

Die Mobilität von funktionellen Gruppen auf der Suche nach dem energetisch günstigsten Zustand – abhängig von der Fügeiteiloberfläche – lässt sich durch oberflächenanalytische/ESCA Messungen (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse, Verfahrensbeschreibung s. Kap. 4.3.4) zeigen [vgl. CZA 1996, CZA 1996d]:

- Im Kontakt zu einer unpolaren und niederenergetischen Oberfläche (z.B. Teflon, Öle, Trennmittel) orientieren sich alle polaren funktionellen Gruppen des noch flüssigen Klebstoffes von der Grenzfläche weg. Die erzielbare Adsorptionsarbeit ist gering.
- Im Gegensatz dazu orientieren sich alle polaren Gruppen zum Fügeiteil, wenn dessen Oberfläche hochenergetisch ist bzw. viele polare Gruppen enthält. Die geleistete Adsorptionsarbeit ist hoch (Abbildung 2-5).

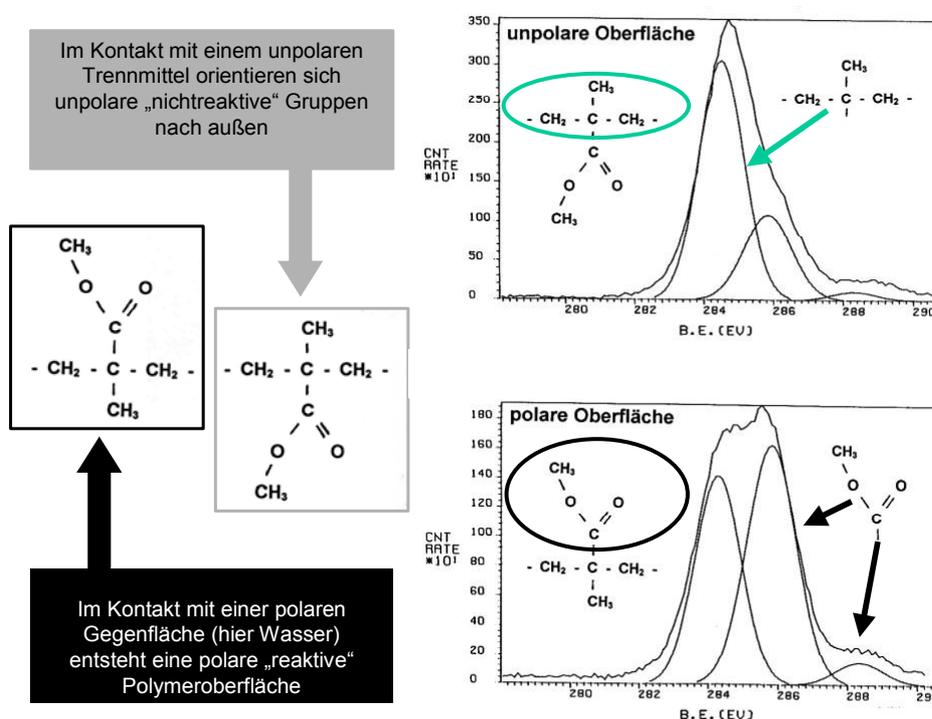


Abbildung 2-5: ESCA-Messungen, Oberflächenorientierung eines Polymers bei polaren und unpolaren Fügeiteiloberflächen

Aufgrund dieser Mobilität der funktionellen Gruppen im flüssigen Klebstoff ist Kleben ein universelles und im Prinzip unkritisches Fügeverfahren. Dabei ist der Klebstoff der gutmütige Teil des Klebprozesses. Er stellt sich in jedem Fall entsprechend den angebotenen Fügeiteiloberflächen auf den energetisch günstigsten Zustand ein [vgl. a. HAB 1995; S.85-92].

Dies erklärt auf der einen Seite, dass ein Klebstoff zum Einsatz auf verschiedenen Fügeiteilwerkstoffen geeignet ist und dass das Fügen unterschiedlicher Werkstoffe möglich ist, zeigt aber auf der anderen Seite, dass der Oberflächenvorbehandlung der Fügeiteile eine große Bedeutung zukommt. Sie muss gewährleisten, dass bestehende Kontaminationen entfernt werden, eine Vielzahl reaktiver Oberflächenfunktionalitäten erzeugt werden (z.B. Kettenbrüche in Polymeren, Radikale, polare Oberflächen-

gruppen) und eine mechanische Adhäsion mittels mikroskopischem Formschluss unterstützt wird [vgl. CZA 2003].

Wenn die Adsorptionsarbeit an der Fügeoberfläche aufgrund einer mangelhaften Oberflächenvorbehandlung oder aufgrund von Oberflächenkontaminationen nicht geleistet werden kann bzw. gering ist, führt dies trotz geeignetem Klebstoff zu einer signifikanten Schwächung des Verbundes, d.h. zu einem adhäsiven Versagen und/oder zu einem schlechten Alterungsverhalten (vgl. Abbildung 2-6).

Haftungsmindernde Kontaminationen sind typischerweise unpolare Verbindungen mit geringer kohäsiver Festigkeit, die auf Oberflächen leicht spreiten und verteilt werden können. Dabei können haftungsmindernde Kontaminationen verschiedensten Quellen und Ursachen entstammen [vgl. u. a. KLE 2001; KLE 2001b; VOH 1991, S.39-47; PAR 1985; PAR 1986; MUN 1996]:

- Konservierungsöle, Tiefziehfette und Trockenschmierstoffe bei Metallen aus der Bauteilfertigung
- Trennmittelkontaminationen bei Kunststoffen und bei faserverstärkten Kunststoffen aus der Bauteilfertigung
- Kontamination während der Oberflächenvorbehandlung durch kontaminierte Reinigungsmedien oder -bäder, mangelhafte Entfernung von Oberflächenvorbehandlungs- und Reinigungsflüssigkeiten
- Re-Kontamination während der weiteren Fertigungs- und Reparaturprozesse durch Betriebsstoffe
- Betriebsmittelkontaminationen aus der Nutzung bzw. dem Betrieb der Fahrzeuge, Luftfahrzeuge, Schiffe ...

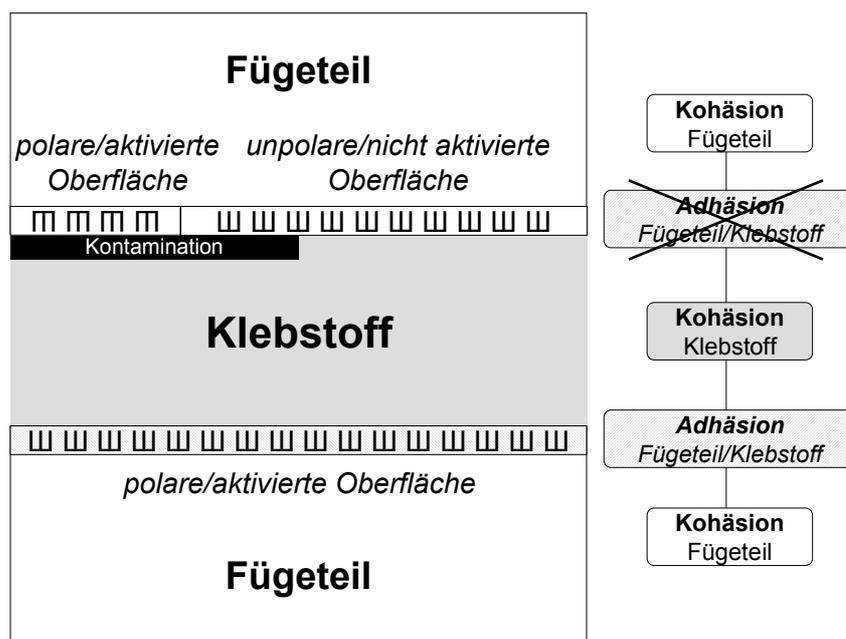


Abbildung 2-6: Aufbau einer Klebung, gestörte Kette der Verbundfestigkeit

Neben den bereits diskutierten konstruktiven Mängeln bestätigt die Analyse klebtechnischer Schadensfälle Probleme mit der Alterung der Klebstoff/Fügeteil-Grenzfläche und mit haftungsmindernden Kontaminationen, die auf eine mangelhafte Oberflächenvorbehandlung bzw. ein mangelndes Qualitätsmanagement zurückzuführen sind. Erschwerend kommt hinzu, dass sich Adhäsion einer zerstörungsfreien Prüfung entzieht und praxistaugliche Methoden zur Bewertung der Oberflächenqualität, wie z.B. der Water-Break-Test, meist nur einen Anhalt liefern (vgl. Kap. 4.1) [vgl. z.B. PAR 1989; WOL 2001; WOL 2001c]. Dementsprechend kann ein Qualitätsmanagement nur auf die Beherrschung von Prozessbedingungen und auf prozessbegleitende zerstörende Prüfungen setzen.

Abbildung 2-7 zeigt beispielhaft eine aufgrund von Bondline-Korrosion, d.h. korrosiver Alterung der Klebstoff/Aluminium-Grenzfläche, und haftungsmindernden Kontaminationen abgelöste Luftfahrzeugbeplankung [vgl. a. BRO 1984]. Ein zweites Beispiel ist in Abbildung 2-8 dargestellt. Sie zeigt das ESCA-Spektrum einer CFK-Bauteiloberfläche mit Adhäsionsversagen (Kohlefaserverstärkter Kunststoff). Auf der Oberfläche können Trennmittelreste (Fluor-Peak) nachgewiesen werden, die vom Abreißgewebe (Peel-Ply) oder aus den mit Trennmittel beschichteten Herstellungsformen stammen. Eine nachhaltige und kraftschlüssige Wechselwirkung zwischen Klebstoff und lasttragendem Fügeteil und damit die Ausbildung von Adhäsion wird durch die Trennmittelkontamination verhindert [vgl. u. a. CZA 1996c ; PAR 1982; PAR 1985; FIS 2003].

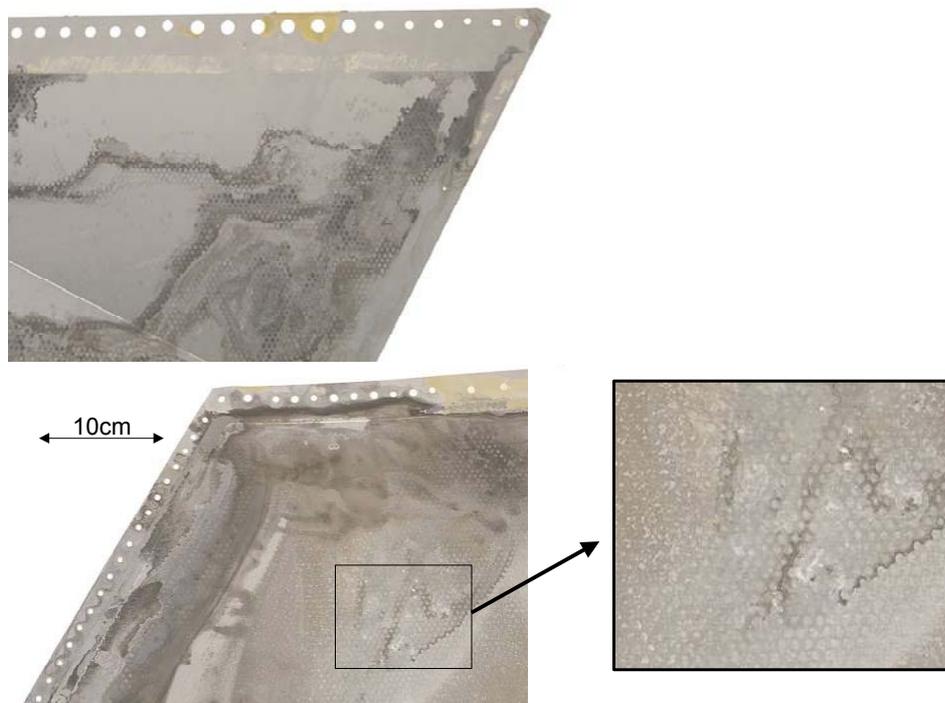


Abbildung 2-7: Adhäsives Versagen einer Luftfahrzeugbeplankung

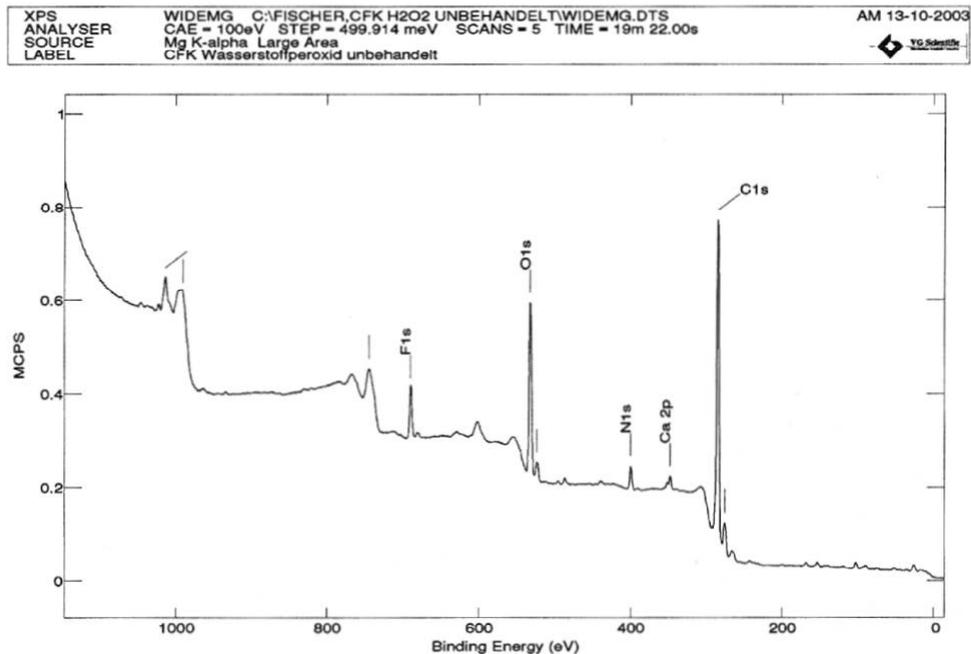


Abbildung 2-8: Nachweis von Trennmittelresten auf einer CFK-Oberfläche mittels ESCA

Aufgrund dieser Ausführungen wird deutlich, dass für den Einsatz der Klebtechnik in Fertigungs- und Reparaturprozessen das sichere Vermeiden von kontaminationsbedingten Schadensfällen eine wesentliche Herausforderung ist. Die Qualität bzw. Zuverlässigkeit der Fügungen und letztendlich die Akzeptanz für klebtechnische Lösungen kann so signifikant gesteigert werden. Dieses Ziel zu erreichen, erweist sich trotz sorgsam durchgeführter Oberflächenvorbehandlungen häufig als schwierig und stör anfällig.

2.2 Kontaminationstolerantes Kleben – ein möglicher Ansatz

Für den erfolgreichen Einsatz der Klebtechnik ist es daher erforderlich, den klebtechnischen Prozess insgesamt kontaminationstolerant zu gestalten und somit einen Beitrag zum Qualitätsmanagement zu leisten. Folgende Ansätze sind hierbei denkbar (vgl. Abbildung 2-9) [vgl. a. CZA 2004c]:

- Der erfolgreiche Einsatz einer Technologie hängt maßgeblich von der **Personalqualifizierung** ab [vgl. GRO 2001; GRU 2000, S.13; HAB 1995, S.5]. Eine verbesserte Ausbildung von Ingenieuren, Konstrukteuren, Meistern und Werkern im Bereich der Klebtechnik steigert das Verständnis für das „Fertigungssystem Kleben“. Fehler aufgrund nicht klebgerechter Konstruktionen können so vermieden bzw. verringert werden (vgl. Kap. 2.1.2). Eine erhöhte Sensibilisierung bezüglich der Themen Oberfläche, Kontamination und Oberflächenvorbehandlung kann erreicht werden, was sich in der Verbesserung des gesamten Klebprozesses

widerspiegelt: Kontaminationen und Re-Kontaminationen werden wahrgenommen bzw. vermieden, geeignete Oberflächenvorbehandlungsverfahren werden eingesetzt und sachgerecht umgesetzt.

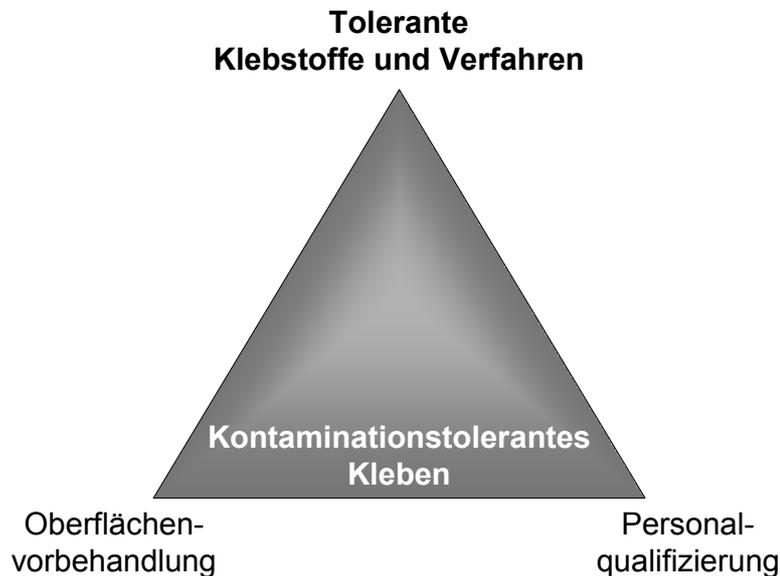


Abbildung 2-9: Ansätze für einen kontaminationstoleranten klebtechnischen Prozess

- **Oberflächenvorbehandlungs- und Reinigungsverfahren** – insbesondere ihre weitere Verbesserung – sind aufwändig, d.h. zusätzliche Prozessschritte und eine Verlängerung der Prozesszeiten sind notwendig. Dies führt wiederum zu höheren Prozesskosten und längeren Taktzeiten, was insbesondere für die Automobilindustrie nicht akzeptabel ist. Hier ist man gehalten, aus Kosten- und Taktzeitgründen ganz auf Oberflächenvorbehandlungsverfahren zu verzichten [vgl. z.B. BIS 1993; WIN 1975]. Die Gefahr einer Re-Kontamination im weiteren Fertigungs- bzw. Reparaturprozess bleibt stets latent vorhanden.
- **Kontaminationstolerante Klebstoffe** sind in der Lage, aufgrund ihrer Rezeptur Fügeiteilkontaminationen aufzunehmen bzw. zu verdrängen [vgl. z.B. GRA 1977; DEB 1986; DEB 1986b]. Die Wechselwirkung Klebstoff/Fügeiteiloberfläche wird dadurch möglich. Die normalerweise im Hinblick auf das Entfernen von Kontaminationen statischen bzw. unwirksamen Prozessschritte Klebstoffapplikation, Verkleben und Aushärten des Klebstoffes werden dynamisiert und leisten einen adhäsionssteigernden Beitrag.
Die Aufnahme der Kontamination durch den Klebstoff setzt das **Einbringen von Energie** in die Grenzfläche Fügeiteiloberfläche/Kontamination/Klebstoff voraus. Bei den zurzeit in der Automobilindustrie eingesetzten toleranten strukturellen Klebstoffen handelt es sich um warmhärtende 1-K-Epoxidharz-Systeme, hier wird **Wärmeenergie** eingebracht. Die Aufnah-

me bzw. die Verdrängung der Kontamination und die Polymerisationsreaktion des Klebstoffes beim Aushärten stehen in Konkurrenz zueinander [vgl. u. a. HON 1994; HON 1995; GRE 1999; GRE 2000; BOE 2001; BOE 2003]. Die Reaktivität der Klebstoffe und der gewählte Aushärtezyklus bzw. die gewählte Aushärtetemperatur beeinflussen somit die erzielbare Kontaminationstoleranz, weil über sie das Zeitfenster für die Aufnahme bzw. Verdrängung der Kontamination gesteuert werden kann. Mit kalthärtenden Systemen, die in adäquaten bzw. vergleichbaren Zeiten aushärten, kann dementsprechend aufgrund der temperaturabhängig geringeren Diffusion bzw. höheren Viskosität nur bedingt Kontaminationstoleranz erreicht werden [vgl. z.B. GRO 1995; KIN 1983, S. 298/310]. Für kalthärtende Systeme ist daher eine andere Art der Energieeinbringung notwendig, um Kontaminationstoleranz zu erzielen. Die Einkopplung von **mechanischer Energie** bzw. von **Leistungsschall** direkt in die Klebefuge stellt hier eine viel versprechende Alternative dar (vgl. Abbildung 2-10) [vgl. CZA 2003b; CZA 2004]. Die Einkopplung des Schalls ist auch über die Fügeteile selbst möglich. Grundbedingung ist, dass der Klebstoff in pastöser bzw. flüssiger Form vorliegt.

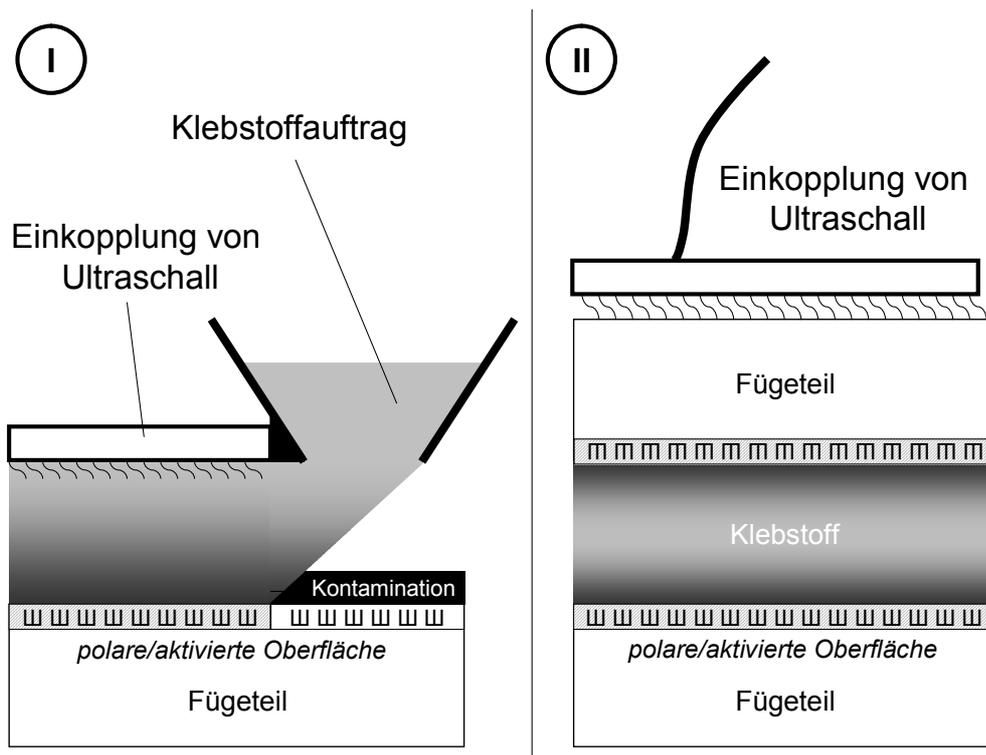


Abbildung 2-10: Einkopplung von Leistungsschall in die Klebefuge

Durch die periodische Ultraschallanregung kommt es in den Unterdruckphasen zur Bildung von Hohlräumen im Klebstoff, die in einem Bruchteil ihrer Entstehungszeit wieder kollabieren. Diese Erscheinung wird Kavitation genannt. Beim Zusammenbrechen entsteht eine starke hydrodynamische Anregung des Polymer/Klebstoffes, es entwickeln sich starke Mikro-

stoßwellen und Mikroströmungen. Sind diese auf die Fügeiteiloberfläche gerichtet, führen sie zu einer Ablösung der Kontamination (Kavitationserosion). Aufgrund der starken hydrodynamischen Anregung erfolgt eine sofortige Emulgierung bzw. Dispergierung der Kontamination im Klebstoff. Die Reinigungsaufgabe bzw. der letzte Reinigungsschritt wird dabei vom Klebstoff selbst übernommen. Re-Kontaminationen der Fügeiteiloberflächen im weiteren Fertigungs- bzw. Reparaturprozess sind so ausgeschlossen. Mit Hilfe von Leistungultraschall können auch polare Kontaminationen entfernt und emulgiert bzw. dispergiert werden, die eine hohe Affinität zur Fügeiteiloberfläche aufweisen. Dies ist mit einem thermisch aktivierten Verfahren nur bedingt bzw. gar nicht möglich [vgl. z.B. DEB 1986; HEN 1992, S.199-201 u. S.211; KLE 2001; KLE 2001b; VIS 2003]. Die Ultraschallaktivierung während des Klebstoffauftrages ist also ein weiterer Schritt, die Entfernung von Kontaminationen signifikant zu dynamisieren. Zu berücksichtigen bleibt, dass der Ultraschall bei all seinen positiven Wirkungen auch zu einer Erwärmung des Klebstoffes führt, was zu einer stark beschleunigten Aushärtung führen kann [vgl. z.B. VDI 2000, S.46; SOR 2002, S.96-102]. Ebenfalls kann bei hoher eingekoppelter Leistung eine Schädigung des Klebstoffpolymers auftreten [MAS 2002, S.157-214].

Zusammenfassend setzt sich **kontaminationstolerantes Kleben** aus der Nutzung eines kontaminationstoleranten **Klebstoffes** in Verbindung mit einer kontaminationstoleranten Gestaltung des **Verfahrens**, d.h. der **Energieeinbringung**, zusammen. Dabei ist eine Kopplung von thermischer und Ultraschallaktivierung möglich und sinnvoll (vgl. Abbildung 2-11).

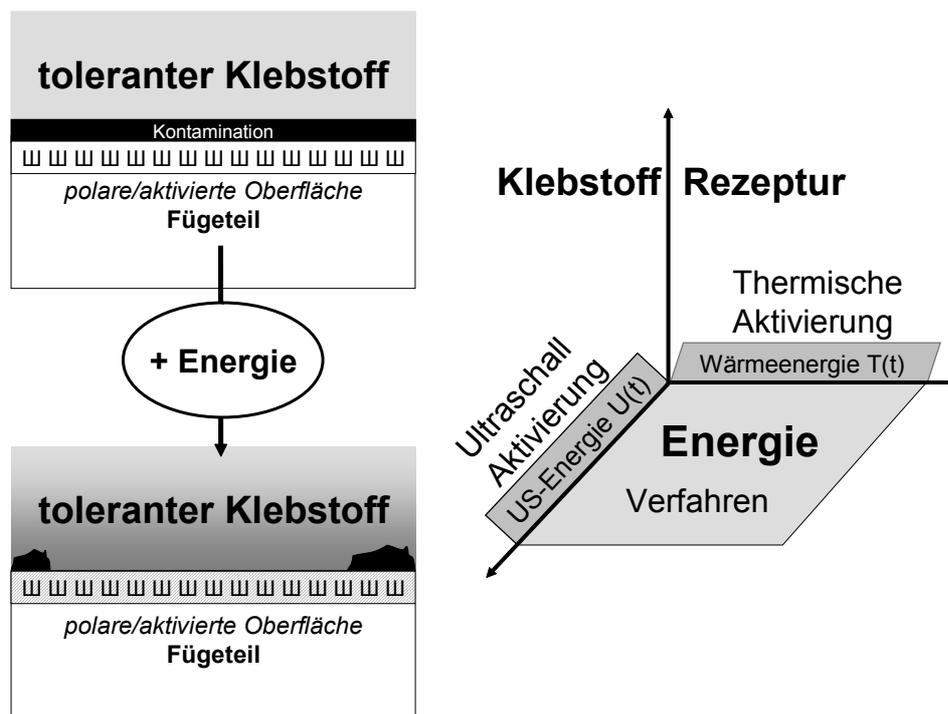


Abbildung 2-11: Elemente des Kontaminationstoleranten Klebens

Im Rahmen dieser Arbeit soll das kontaminationstolerante strukturelle Kleben mit epoxidharzbasierten Klebstoffen mittels thermischer und Ultraschallaktivierung untersucht werden. Dabei wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass eine polare bzw. aktivierte und damit gut verklebbare Oberfläche existiert, auf der eine unpolare haftungsmindernde Kontamination vorliegt (vgl. Abbildung 2-11).

Im Fall des Automobilbaus ist dies z.B. ein Konservierungsöl auf einem verzinktem Stahlblech oder es sind Trennmittelreste auf einem Kunststoff- oder CFK-Bauteil nach dem Abreißen des Peel-ply (vgl. Kap. 2.1.2). Generell sind auch Re-Kontaminationen nach einer Oberflächenvorbehandlung, d.h. Reinigung und Aktivierung, im weiteren Prozessablauf möglich. Letztlich sind Reparaturanwendungen vorstellbar, bei denen eine Oberflächenvorbehandlung zwar stattfindet (Reinigung und Aktivierung der Oberfläche), aber Restkontaminationen, wie z.B. Betriebsstoffe (Öle und Fette), aufgrund der ungünstigen Prozessbedingungen nicht vermieden werden können.

3 THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN

Nachdem in Kapitel 2 die Notwendigkeit des kontaminationstoleranten Klebens dargestellt wurde, sollen nun Mechanismen, mit deren Hilfe der Klebstoff die Kontamination „verdauen“ kann, erörtert werden. In der Literatur werden zwei grundlegende Modelle diskutiert: die mechanische bzw. thermodynamische Verdrängung (Mikroverdrängung) und die Diffusion.

Die Gegenüberstellung der Modelle zeigt, dass die thermisch aktivierte Diffusion der entscheidende Prozess für den Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche ist. Mit Hilfe des entwickelten Grundmodells zur thermisch aktivierten Diffusion wird der Einfluss von Kontamination, Fügeoberfläche, Aushärtezyklus und Klebstoffrezeptur auf die Kontaminationstoleranz beschrieben und erklärt.

Neben einer thermischen Aktivierung des Diffusionsprozesses ist auch die Aktivierung mittels Leistungsschall möglich (vgl. Kap. 2.2). Dies wird ausgehend von den Wirkungen des Leistungsschalls in Polymeren bzw. Klebstoffen erklärt. Die Qualität des Schallverfahrens hängt dabei von den Einflussparametern Frequenz, Behandlungszeit, Abstand und Leistung sowie Klebstoffrezeptur ab.

3.1 Modellvorstellungen zum (thermisch aktivierten) Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche

Bezüglich der zugrunde liegenden Mechanismen, mit deren Hilfe der Klebstoff die Kontamination „verdauen“ kann, werden die drei **Modelle** mechanische Verdrängung (I), Mikroverdrängung (II) und Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche mittels Diffusion (III) diskutiert (vgl. Abbildung 3-1):

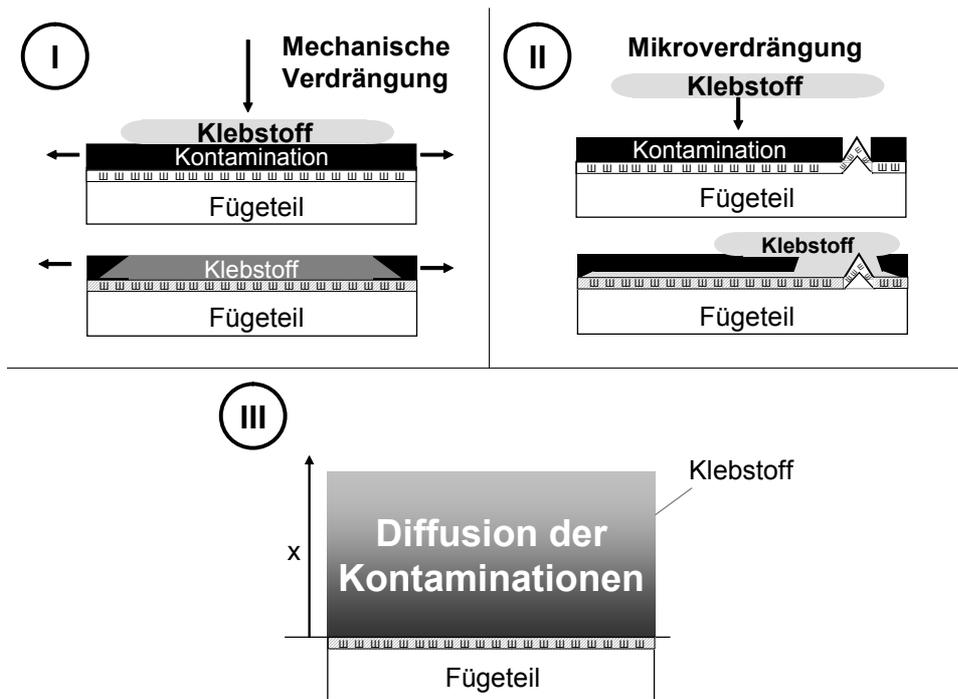


Abbildung 3-1: Modellvorstellungen zum Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche Klebstoff/Fügeteil

I. Mechanische Verdrängung (makroskopischer Prozess)

Aufgrund von mechanischem Druck während des Klebstoffauftrags bzw. des Fügens der Bauteile sowie unterschiedlicher Dichten/Viskositäten von Klebstoff und Kontamination kann es zu einer Verdrängung der Kontamination durch den Klebstoff kommen [vgl. z.B. HEN 1992, S.211; BIS 1993; DEB 1986]. Ein geeignetes Ersatzmodell ist die Quetschströmung zwischen zwei parallel angeordneten Platten mit einem äquibiaxialen Spannungszustand [vgl. PAH 1995, S.358-362]. Dabei sind die Spannungen im Klebstoff σ_{iKl} und die Spannungen in der Kontamination σ_{iKo} in y- und z-Richtungen (Index 2,3) gleich:

$$\sigma_{2Kl}(t) = \sigma_{2Ko}(t) = \sigma_{3Kl}(t) = \sigma_{3Ko}(t) = \sigma(t) \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Spannung $\sigma(t)$, Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}(t)$ und Dehnviskosität für Flüssigkeiten η_E

$$\sigma(t) = \dot{\epsilon}(t) \cdot \eta_E \quad \text{Gleichung 3-2}$$

erhält man

$$\sigma(t) = \dot{\epsilon}_{KI}(t) \cdot \eta_{E_KI} = \dot{\epsilon}_{Ko}(t) \cdot \eta_{E_Ko} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Zu einer merklichen Verdrängung der Kontamination durch den Klebstoff kommt es dementsprechend nur, wenn die makroskopische Klebstoffviskosität signifikant größer ist als die Viskosität der Kontamination (notwendige Voraussetzung).

Des Weiteren ist bei einer Quetschströmung das Geschwindigkeitsprofil über die Kontaminationsdicke zu berücksichtigen. Als Ersatzmodell kann eine Rohrdurchströmung eines newtonschen Fluids dienen [vgl. PAH 1995, S.168-174]. Die Strömungsgeschwindigkeit in Oberflächen- bzw. Grenzflächennähe geht dabei gegen Null. Unter Berücksichtigung von mikroskopischer und makroskopischer Oberflächenbeschaffenheit sowie großer Klebeflächen bleibt somit immer ein Kontaminationsfilm zwischen Klebstoff und Füge teil vorhanden und dies auch, wenn die notwendige Bedingung der unterschiedlichen Viskositäten gegeben ist. Dieser Prozess ist somit eher makroskopischer Natur. Adhäsionshemmende dünne Schichten und Monolagen sowie Kontaminationen mit einer hohen Viskosität, d.h. einem hohen mittleren Molekulargewicht, werden durch ihn nicht entfernt.

II. Mikroverdrängung (thermodynamischer Prozess)

Beim Kontakt Klebstoff/Kontamination/Füge teil kommt es zur Entnetzung Kontamination/Füge teil, und der Klebstoff, der eine höhere Affinität zur Füge teiloberfläche besitzt, benetzt das Füge teil. Dieses Verhalten wird stark von den Oberflächenenergien und der Grenzflächenenergie der unterschiedlichen Partner und der Einnahme des energetisch günstigsten Zustands beeinflusst [vgl. DEB 1986; DEB 1986b; WIL 2001; WIL 2002; HAB 1997, S.559-560; DÖR 2002, S.93-96].

Energetisch günstiger, d.h. es ergibt sich eine höhere Adsorptionsarbeit W_A , ist die Benetzung des Fügeteils durch den Klebstoff im Vergleich zur Benetzung durch die Kontamination.

$$W_{A_Kl} > W_{A_Ko}$$

Gleichung 3-4

Erste Voraussetzung für eine Verdrängung der Kontamination durch den Klebstoff an der Grenzfläche ist ein erster Kontaktpunkt Klebstoff/Füge teil bzw. ein Tripelpunkt Kontamination/Klebstoff/Füge teil (vgl. Abbildung 3-1). Wenn ein geschlossener Kontaminationsfilm (auch schon in Form von Monolagen) vorliegt, ist eine Mikroverdrängung in dieser Art nicht möglich. Abbildung 3-2 zeigt beispielhaft ein Glas mit Wasser auf dem eine Ölschicht schwimmt. Das Öl besitzt eine geringere Dichte als das Wasser. Auf der Ölschicht sitzt ein eingefärbter Wassertropfen. Er kommt aber nicht in Kontakt mit dem Wasser, weil eine Monolage Öl ihn von diesem trennt (II).

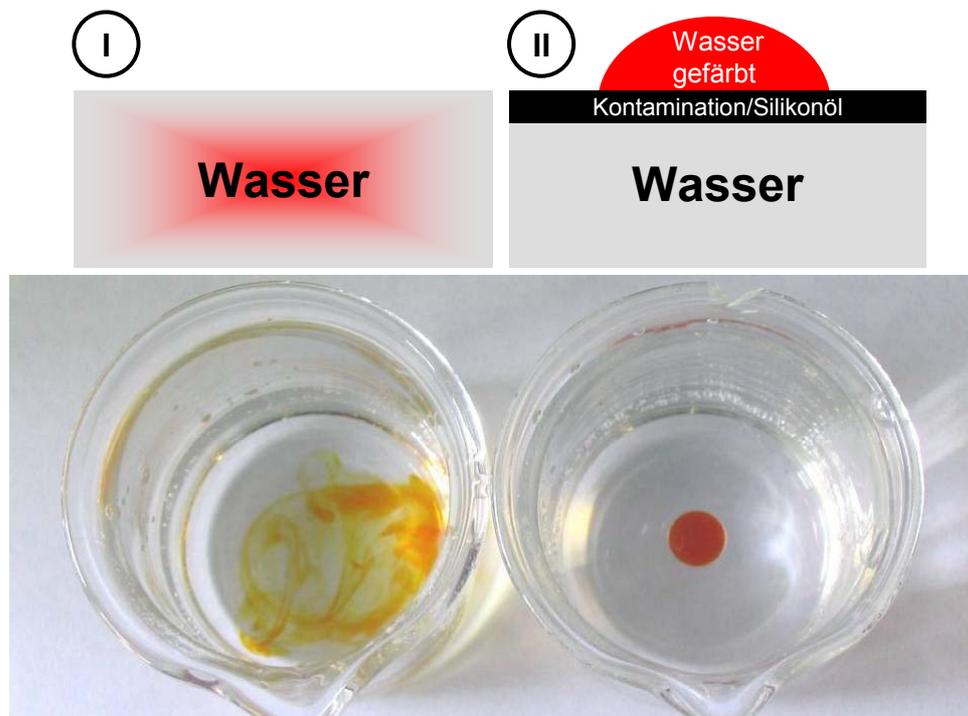


Abbildung 3-2: Trennung von Wasser aufgrund einer Monolage Silikonöl

Liegt ein erster Kontaktpunkt vor, so kann es zu einer Verdrängung der Kontamination durch den Klebstoff (Umnetzung/Unterwanderung) kommen. Shanahan et. al. führen ein thermodynamisches Argument ein, welches vor dem Hintergrund der sich einstellenden Energiebilanz die Umnetzung beschreibt.

Dabei werden die notwendigen Energien zur Bildung der Grenzflächen Klebstoff/Fügeteil $\gamma_{Kl/Fü}$, Klebstoff/Kontamination $\gamma_{Kl/Ko}$ und Kontamination/Fügeteil $\gamma_{Ko/Fü}$ zueinander in Beziehung gesetzt [vgl. DEB 1986; SCH 1996, S.217-220]:

$$\gamma_{Kl/Fü} - \gamma_{Kl/Ko} - \gamma_{Ko/Fü} < 0 \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Umnetzung ist zu erwarten, wenn für die Bildung der Grenzfläche Klebstoff/Fügeteil ($\gamma_{Kl/Fü}$) – im Vergleich zu den beiden anderen möglichen Grenzflächen ($\gamma_{Kl/Ko}$, $\gamma_{Ko/Fü}$) – weniger Energie verbraucht wird. Da aber Klebstoff und Kontamination im Wesentlichen vergleichbare oberflächenenergetische Eigenschaften haben, fehlt für eine signifikante Umnetzung die treibende Kraft [vgl. DEB 1986].

Offen bleibt zudem die Frage, wohin die Kontamination verdrängt wird. Denkbar sind hier zwei Möglichkeiten:

- Es entsteht eine Zwischenschicht im Klebstoff. Diese würde wiederum die kohäsive Festigkeit des Klebstoffes nachhaltig negativ beeinflussen.
- Die Kontamination wird bis an die Ränder der Klebefuge verdrängt. Dies ist geometrisch – makro- und mikroskopisch – nicht vorstellbar bzw. nur sehr langsam möglich.

Berücksichtigt man zusätzlich den energetisch fehlenden Antrieb für eine Umnetzung, so kann der Prozess der Mikroverdrängung der Kontamination aufgrund der langen Wege nur ein sehr langsamer Vorgang sein und somit nicht der entscheidende zur Erzielung von Kontaminationstoleranz.

III. Diffusion (Transportprozess)

Diese Kritik am Mikroverdrängungsmodell veranlasste Shanahan erneut Benetzungsversuche (auf diesen beruhte das Modell der Mikroverdrängung) unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren Zeit und Temperatur durchzuführen [vgl. SHA 2002]. Ein Klebstofftropfen, eine Mustermischung aus DGEBA (Diglycylether auf Bisphenol A Basis) und DDA (Dicyandiamid) im stöchiometrischen Gleichgewicht, wurde auf einem reinen und einem kontaminierten horizontal ausgerichteten galvanisierten Stahl appliziert. Als Kontamination wurde ein in der Automobilindustrie typisches Korrosionsschutzöl verwendet. Beide Aufbauten wurden mit 10°C/min von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Dort wurde die Temperatur für weitere 18 min gehalten.

Bezüglich der Änderung des Benetzungswinkels über die Zeit zeigte sich ein signifikanter Unterschied zwischen dem reinen und dem kontaminierten Aufbau. Dabei ist die Größe des Benetzungswinkels α gemäß der Young-Dupré-Gleichung ein Maß für die geleistete Adsorpti-

onsarbeit W_A an der Grenzfläche Klebstoff/Öl bzw. Klebstoff/Fügeteiloberfläche [vgl. z.B. HAB 1997, S.312-315]:

$$W_A = \gamma_{Kl/Gas} \cdot (1 + \cos(\alpha)); \alpha \rightarrow 0 \Rightarrow W_A \uparrow \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Eine Verringerung des Benetzungswinkels führt zu einer Erhöhung der geleisteten Adsorptionsarbeit abhängig von der Oberflächenenergie des Klebstoffs $\gamma_{Kl/Gas}$. Dabei ist α abhängig von der Oberflächenenergie des Kontaktpartners, $\gamma_{Ko/Gas}$ bzw. $\gamma_{Fü/Gas}$, und der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Partnern, $\gamma_{Kl/Fü}$ und $\gamma_{Kl/Ko}$.

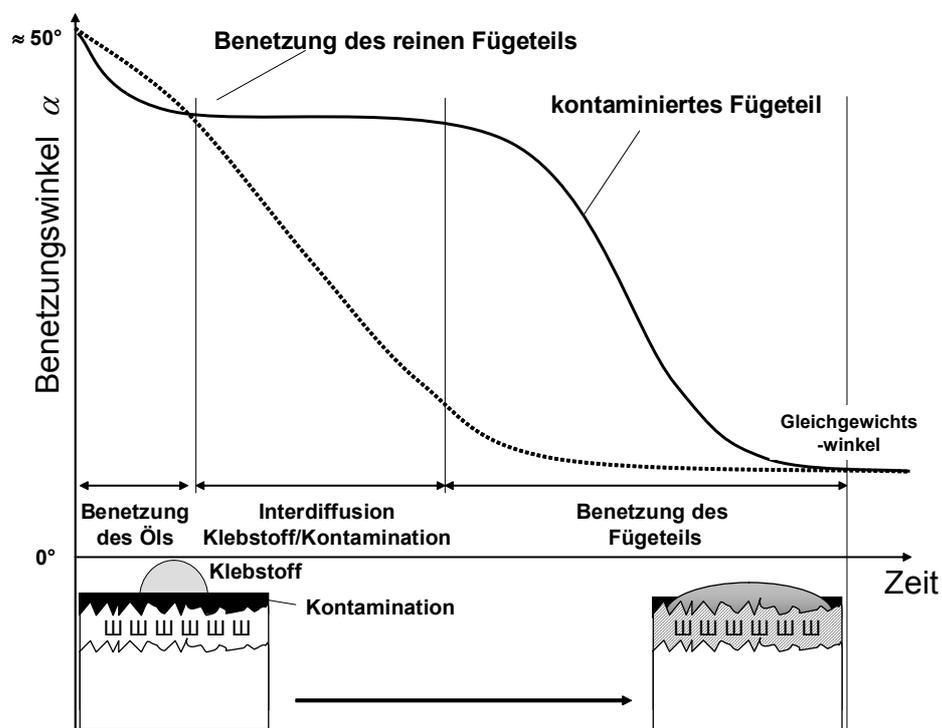


Abbildung 3-3: Veränderung des Benetzungswinkels eines Klebstoffes mit und ohne Kontamination auf einem Stahl-Fügeteil

Für den Aufbau ohne Kontamination zeigt sich eine sigmodiale Abnahme des Benetzungswinkels. Dieser sigmodiale Verlauf wird im Falle des kontaminierten Aufbaus durch eine Stagnationsperiode unterbrochen. Shanahan führt dies auf eine notwendige Interdiffusion von Klebstoff und Kontamination zurück. Dies setzt eine Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff voraus, welche für einen Epoxidharz/Amin basierten Klebstoff gegeben ist [vgl. z.B. HEN 1992, S.210-214]. Erst nach der Diffusion von der Kontamination in den Klebstoff kann der Benetzungswinkel auf den Gleichgewichtswinkel, wie im Falle des unkontaminierten Fügeteils, absinken. Die notwendigen Diffusionswege sind um ein Vielfaches kürzer als der notwendige Weg bei einer Mikroverdrängung.

Weitere Untersuchungen – insbesondere mittels Infrarotspektroskopie – konnten die Diffusion der Kontamination in den Klebstoff ebenfalls belegen [vgl. u. a. OGA 1995; GRE 1999; GRE 2000; SHA 2001; BOE 2001; BOE 2003].

Aufgrund der diskutierten Schwachstellen der mikroskopischen und makroskopischen Verdrängungsmodellmechanismen (I. und II.) ist somit die Diffusion der Kontamination in den Klebstoff der entscheidende Prozess und wird im Folgenden modellmäßig erfasst. Die beiden anderen Mechanismen treten zwar auf, spielen aber eine geringere Rolle. Sie werden in die weiteren Überlegungen lediglich phänomenologisch miteinbezogen.

3.2 Ein Diffusionsmodell zum thermisch aktivierten Abtransport

3.2.1 Entwicklung des Grundmodells

Die temperatur- und zeitabhängige Diffusion der Kontamination bzw. deren Abtransport in den Klebstoff als notwendige Voraussetzung für eine ausreichende Benetzung der Fügeiteiloberfläche und somit für eine Ausbildung der Wechselwirkung zwischen Klebstoff und Fügeiteiloberfläche auf atomarer/molekularer Ebene kann mit Hilfe des 2. Fick'schen Gesetzes in eindimensionaler Form beschrieben werden [vgl. u. a. BOE 2003; ATK 2001, S.803-805; SHA 2000]. Triebkraft der Diffusion ist der örtliche Konzentrationsunterschied $\Delta C(x)$ zwischen Kontamination (diffundierende Teilchen) und Klebstoff (Matrix):

$$D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Zu berücksichtigen ist, dass der Diffusionsprozess für Kontaminationen und die den Transport behindernde Polymerisationsreaktion des Klebstoffes zueinander in Konkurrenz stehen. Die Diffusion wird bei höheren Temperaturen bedingt durch das Absinken der Viskosität η beschleunigt ablaufen. Gleichzeitig wird bei diesen Temperaturen die Polymerisation des Klebstoffes ebenfalls beschleunigt, d.h. die Aushärtezeit (bzw. die Zeit in der Diffusion möglich ist) wird verkürzt (vgl. Abbildung 3-4). Daher sollen im Folgenden die optimalen Bedingungen für eine bestmögliche Diffusion, d.h. Abtransport der Kontamination in den Klebstoff, abgeleitet werden.

Diffusionsprozess und Polymerreaktion sind dementsprechend abhängig von Aushärtedauer t und Aushärtetemperatur T , wobei die Aushärtetemperatur eine Funktion der Zeit ist, $T=T(t)$. Aus diesem Grund muss mit einem von der Zeit abhängigen Diffusionskoeffizienten D gearbeitet werden. Nach Einstein/Stokes ergibt sich [vgl. zu möglichen Herleitungen ATK 2001, S.799-803; DÖR 2002, S.655-658]:

$$D = D(T(t), f, \eta(t, T)) = \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t, T(t))} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Außer von der Aushärtetemperatur und -dauer, die maßgeblich die Viskosität η des Klebstoffes (bzw. deren Änderung über die Aushärtung) bestimmen, hängt der Diffusionskoeffizient von der Boltzmannkonstanten k_B und der Form sowie der Größe des diffundierenden Teilchens (Kontamination) ab. Dies wird durch den Geometriefaktor f , der ein Maß für den hydrodynamischen Widerstand des diffundierenden Teilchens ist, erfasst.

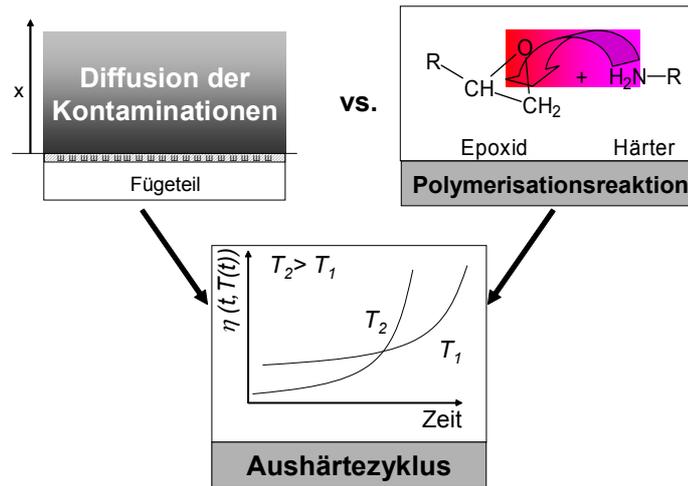


Abbildung 3-4: Konkurrenz von Polymerisation und Diffusion der Kontamination bei der Aushärtung des Klebstoffes

Die Herleitung der Einstein-Stokes-Gleichung fußt auf folgenden Annahmen [vgl. z.B. DÖR 2002, S.658; ATK 2001, S.802-803]:

- Es dürfen keine Solvations- und Assoziationserscheinungen auftreten (z.B. Mikrotropfenbildung). Solche Phänomene wurden bei der Diffusion von Kontaminationen in Klebstoffen nicht beobachtet [vgl. HEN 1994; HEN 1992, S.212-213]. Ebenfalls können Teilchenladungen und Dipolmomente das Diffusionsverhalten beeinflussen. Dies ist aber bei im Regelfall unpolaren Teilchen (Kontaminationen) nicht zu erwarten.
- Die Reibungskraft der Teilchen (Kontaminationen) in der Flüssigkeit (Klebstoff) ist proportional zu ihrer Geschwindigkeit. Dies bedeutet, dass sich ein makroskopisches Teilchen (Kontamination, großes Molekulargewicht M_{W_Ko}) in einem Flüssigkeitskontinuum/Polymerschmelze (Klebstoff, kleines Molekulargewicht M_{W_KI}) bewegt:

$$M_{W_Ko} \gg M_{W_KI} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Diese Proportionalität gilt nicht mehr, wenn sich das mittlere Molekulargewicht der Klebstoffmoleküle und der Kontaminationsteilchen ungefähr entsprechen. Hier wurde experimentell für Polymere in höherviskosen Lösungsmitteln statt $n=1$ ein Exponent von $n=0,66$ [vgl. ELI 2001a, S.476] gefunden:

$$D \propto \eta^{-n} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Der Diffusionskoeffizient ist somit weniger stark von der Viskosität bzw. Polymerisation des Klebstoffes abhängig, was sich positiv auf die Kontaminationstoleranz auswirkt.

Aus klebtechnischer Perspektive sind große unpolare Moleküle, die über lange Zeit stabil sind und nicht verdunsten, kritisch. Sie sind nicht mobil, bedecken das Fügeteil flächig und wirken

sich so adhäsionshemmend aus. Für diese sollten die Gleichung 3-8 bzw. die Gleichung 3-9 gelten (vgl. a. Kap. 4.1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der Einstein-Stokes-Beziehung eine gute und konservative Abschätzung des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Beweglichkeit von Kontaminationen im Klebstoff möglich ist. Bestimmt wird diese Beweglichkeit von der Viskosität (vgl. a. Kap. 2.1.2), deren Temperatur- und Zeitabhängigkeit gut mit makroskopischen Methoden der Rheologie bestimmt werden kann.

Zur Lösung des Diffusionsproblems – aufbauend auf dem 2. Fick’schen Gesetz sowie der Einstein-Stokes-Beziehung – wird davon ausgegangen, dass sich zu einem Zeitpunkt $t=0$ die gesamte Kontamination, d.h. N_0 Teilchen, auf der Oberfläche des Fügeteils A in der yz -Ebene bei $x=0$ befindet. Damit ergibt sich folgende Flächenkonzentration zum Zeitpunkt $t=0$ (1. Rand- und Anfangsbedingung):

$$C(x = 0, t = 0) = \frac{N_0}{A} \qquad \text{Gleichung 3-11}$$

$$C(x > 0, t = 0) = 0$$

Auf die Kontamination wird der Klebstoff aufgetragen. Bedingt durch die Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff kommt es während der Aushärtung zu einem Diffusionsprozess. Dabei wird hier von einem semi-infinitem 2-Stoff-System ausgegangen, d.h. die Klebstoffschicht d_{KI} wird als unendlich dick angenommen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil die Klebstoffdicke d_{KI} ($>100 \mu\text{m}$) im Regelfall sehr viel größer als die sehr dünne Kontaminationsschichtdicke d_{Ko} (einige Monolagen bzw. nm) ist (vgl. Abbildung 3-5). Aus diesen Gründen kann die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden ($D \neq f(C.)$). Diese Bedingungen beschreiben also die unendlich dünne Schicht im unendlich ausgedehnten Halbraum.

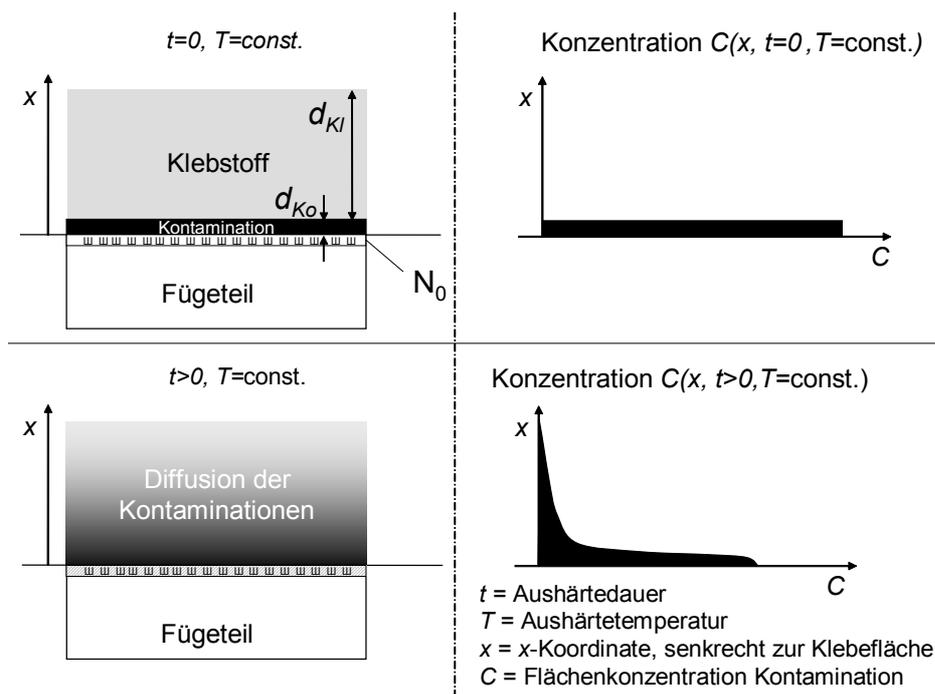


Abbildung 3-5: Randbedingungen des Optimierungsproblems

Der Umfang des Abtransportes der Kontamination in den Klebstoff bestimmt maßgeblich die erreichbare Benetzung der Fügeiteiloberfläche und die Ausbildung der Wechselwirkung zwischen Klebstoff und Fügeiteiloberfläche und somit die adhäsive Festigkeit. Somit gilt es, die Konzentration der Kontamination an der Grenzfläche zu minimieren (Optimierungskriterium):

$$\min C(x=0, t) \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Die beiden zusätzlich benötigten Randbedingungen ergeben sich aus der Tatsache, dass (a) die Flächenkonzentration überall endlich sein muss und (b) die Gesamtanzahl der Kontaminationsteilchen N_0 über alle Zeiten im Bereich von $x \in [0, \infty]$ konstant ist:

$$\int_0^{\infty} C \cdot A \, dx = N_0 \quad \text{für } t \geq 0 \quad \text{Gleichung 3-13}$$

Aufgrund der zeitlichen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann zur Lösung der partiellen Differentialgleichung ein Substitutionsansatz gewählt werden [vgl. CRA 1975, S.104-105]:

$$\tilde{t} = \int_0^t D(t) dt \quad \Rightarrow \quad \frac{d\tilde{t}}{dt} = D(t) \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Durch Einsetzen in das 2. Fick'sche Gesetz ergibt sich (vgl. Gleichung 3-7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial \tilde{t}} \cdot \frac{\partial \tilde{t}}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial \tilde{t}} \cdot \frac{\partial \tilde{t}}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial \tilde{t}} \cdot D(t) &= D(t) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial \tilde{t}} &= \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-15}$$

Für dieses Differentialgleichungsproblem existiert unter Berücksichtigung der hier vorliegenden Anfangs- und Randbedingungen eine geschlossene Lösung. Durch Rücksubstitution erhält man wiederum eine geschlossene Lösung für das Ausgangsproblem:

$$C(x, t) = \frac{N_0}{A} \cdot \frac{1}{\left[\pi \cdot \int_0^t D(t) dt \right]^{1/2}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4 \cdot \int_0^t D(t) dt}} \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Nimmt man das gewählte Optimierungskriterium hinzu (vgl. Gleichung 3-12), so gilt es, das Produkt aus über die Aushärtezeit gemittelten Diffusionskoeffizienten und Aushärtezeit zu maximieren:

$$\min C(0,t) = \frac{N_0}{A} \cdot \frac{1}{\left[\pi \cdot \int_0^t D(t,T,f) dt \right]^{1/2}} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

$$\Rightarrow \max \Delta = \int_0^t D(t,T,f) dt \Rightarrow \max \Delta = \int_0^t \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t,T(t))} dt \quad \text{Gleichung 3-18}$$

Das Integral Δ wird im Folgenden als charakteristische Diffusionsgröße bezeichnet. Es ist konstant für einen gegebenen Klebstoff und eine feste isotherme Aushärtetemperatur bzw. einen festen Aushärtezyklus. Dabei ist die charakteristische Diffusionsgröße Δ proportional zum mittleren Abstandsquadrat der diffundierenden Teilchen: $\langle x^2 \rangle \propto \int D(t) dt$ [vgl. ATK 2001, S.805-807]. Je größer die charakteristische Diffusionsgröße Δ ist, desto größer ist das mittlere Abstandsquadrat der diffundierenden Teilchen und desto weniger Kontamination befindet sich an der Grenzfläche Füge teil/Klebstoff.

Die Erweiterung des diskutierten Modells um die Schichtdicke der Kontamination als auch eine endliche Klebstoffdicke (finites System) führt zum selben Ergebnis. Mit Hilfe dieses Grundmodells kann nun der Einfluss von Kontamination, Füge teiloberfläche, Aushärtezyklus und Klebstoffrezeptur auf die Kontaminationstoleranz beschrieben und erklärt werden (vgl. Abbildung 3-6).

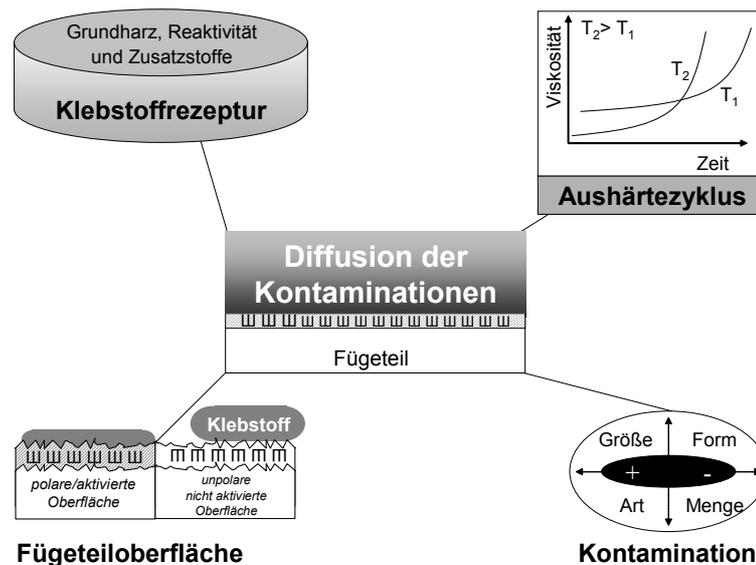


Abbildung 3-6: Einflussparameter auf die Kontaminationstoleranz

Zu berücksichtigen ist, dass das Diffusionsgrundmodell auf der Annahme eines reinen und homogenen 2-Stoff-Systems, Kontamination und Klebstoff, fußt und von Normaldiffusion ausgeht ($\langle x^2 \rangle \propto \int D(t) dt$) [vgl. z.B. VOJ 1998]. Dabei werden folgende Aspekte nicht berücksichtigt:

- Kontamination und insbesondere der Klebstoff stellen keine homogenen Stoffe dar. Sie sind eine Mischung aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten.
- Es wird von einer unpolaren Kontamination ausgegangen – was auch dem Regelfall entspricht –, welche im Klebstoff löslich ist. Die Praxis zeigt, dass auch polare Kontaminationen denkbar und möglich sind, die eine hohe Affinität zu hochenergetischen Fügeoberflächen besitzen [vgl. z.B. DEB 1986; HEN 1992, S.199-201; KLE 2001; KLE 2001b; VIS 2003].
- Der Einfluss der Fügeoberfläche, d.h. ihr energetischer Zustand und die Oberflächenmorphologie, werden durch das Grundmodell nicht erfasst.

Der Einbezug dieser Aspekte hätte das Grundmodell erheblich kompliziert bzw. eine theoretische Betrachtung unmöglich gemacht. Zur Erfassung dieser Gesichtspunkte werden in den folgenden Kapiteln Detailbetrachtungen insbesondere unter Berücksichtigung des Modells der Mikroverdrängung vorgenommen und somit das Grundmodell ergänzt.

Anmerkung: Die modelltheoretische Betrachtung der Mikroverdrängung führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Auch hier sind die Viskosität und ihre zeitliche Änderung ausschlaggebend für den Verdrängungsprozess. Eine über lange Zeit niedrige Viskosität des Klebstoffsystems bevorzugt Diffusionsprozesse und Mikroverdrängungsprozesse. Für den Spreitungs- bzw. Verdrängungsradius r gilt für den Fall, dass die Verdrängung von einem Punkt ausgeht, die folgende Gleichung [vgl. SHA 2001; MAY 1988, S.656-658]:

$$\max r = \int_0^t \dots \frac{1}{\eta(t, T(t))} dt \quad \text{Gleichung 3-19}$$

3.2.2 Einfluss der Fügeiteiloberfläche – Energie und Topografie

Eine hohe adhäsive Festigkeit kann unabhängig von einer Kontamination nur dann erzielt werden, wenn die Fügeiteiloberfläche eine Vielzahl von physikalisch und chemisch reaktiven Stellen bzw. funktionellen Gruppen besitzt. Dies äußert sich dann in einer hohen erzielbaren Adsorptionsarbeit bzw. einer hohen Oberflächenenergie des Fügeiteils. Die geleistete Adsorptionsarbeit W_{A_Kl} ergibt sich aus der Summe der Oberflächenenergie des Fügeiteils $\gamma_{Fü/Gas}$ und des Klebstoffes $\gamma_{Kl/Gas}$ abzüglich des Energieaufwands $\gamma_{Fü/Kl}$, der daraus resultiert, dass eine neue Grenzfläche gebildet werden muss (Dupré-Gleichung):

$$W_{A_Kl} = \gamma_{Fü/Gas} + \gamma_{Kl/Gas} - \gamma_{Fü/Kl} \quad \text{Gleichung 3-20}$$

Die adhäsive Festigkeit ist also immer groß, wenn gilt: $\gamma_{Fü/Gas} + \gamma_{Kl/Gas} \gg \gamma_{Fü/Kl}$

Dies hat aber auch den nachteiligen Effekt, dass auch Kontaminationen an der Oberfläche adsorbiert werden und spreiten. Gezeigt werden kann dies mit Hilfe der Young-Gleichung, die sich aus dem Benetzungsgleichgewicht ergibt (vgl. a. Abbildung 3-7):

$$\gamma_{Fü/Gas} = \gamma_{Fü/Ko} + \gamma_{Ko/Gas} \cdot \cos \alpha \quad \text{Gleichung 3-21}$$

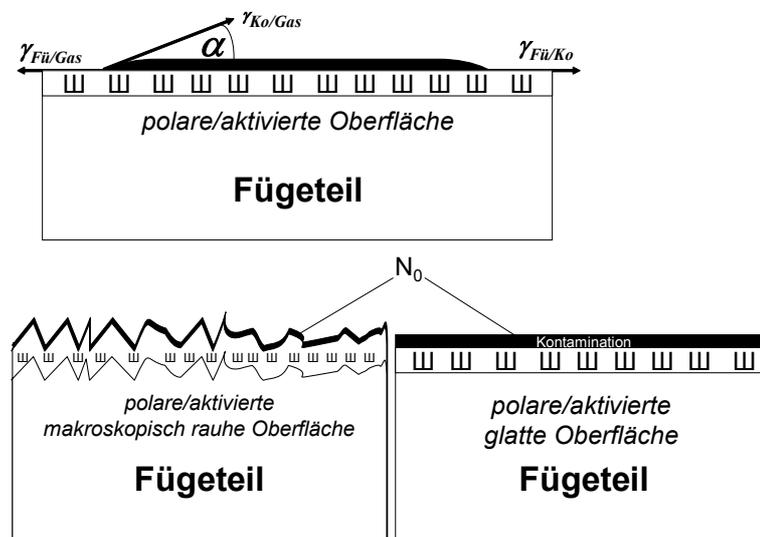


Abbildung 3-7: Benetzungsgleichgewicht und Einfluss der makroskopischen Oberflächentopografie

Mit steigender Oberflächenenergie des Fügeiteils nimmt unter der Voraussetzung einer konstanten Oberflächenenergie der Kontamination und einer Grenzflächenenergie, die für ein System Kontamination/Fügeiteil als unveränderlich angesehen werden kann, der Benetzungswinkel ab [vgl. u. a. HAB 1997, S.303-318; DÖR 2002, S. 75-98]. Dies gilt insbesondere für unpolare Kontaminationen, wie z.B. Korrosionsschutzöle oder Trennmittel auf Silizium- und Fluor-Basis, die sich durch eine niedrige

Oberflächenenergie auszeichnen und dementsprechend auch nur eine geringe kohäsive Festigkeit besitzen. Sie spreiten auf der Fügeiteiloberfläche und bilden einen geschlossenen Film. So können sie dann ihre korrosionsschützende bzw. trennende Funktion wahrnehmen. Sie verhalten sich somit genauso wie Klebstoffe, von denen auch eine gute Benetzung der Fügeiteiloberfläche gefordert wird, was gegeben ist, wenn die Oberflächenenergie des Klebstoffs $\gamma_{KI/Gas}$ sehr viel kleiner ist als die Energie der Fügeiteiloberfläche $\gamma_{Fü/Gas}$.

Hong et. al. stellen dementsprechend eine unterschiedliche Kontaminationstoleranz auf verschiedenen Oberflächen bei gleicher Kontamination und gleichem Klebstoff fest [vgl. u.a. HON 1990; HON 1992; HON 1994; HON 1995; VIS 2003; KAJ 1998]. Es zeigen sich die folgenden Probleme bei Fügeiteilen mit hoher Oberflächenenergie:

- Wie schon geschildert, wird die Kontamination gut an der Fügeiteiloberfläche adsorbiert.
- Ist die Kontamination vom Klebstoff aufgenommen worden, so werden bevorzugt die polaren Bestandteile an der Oberfläche, d.h. in erster Linie die aminischen Härter, adsorbiert. Sie sind in der Lage, die unpolare Kontamination von der Grenzfläche zu verdrängen, was für die unpolaren Epoxidkomponenten nur bedingt oder gar nicht gilt (vgl. Kap. 3.2.5.1 u. 3.2.5.2). Je höher die Fügeiteiloberflächenenergie ist, desto größer ist die Adsorption der Härtermoleküle. Die im Regelfall geringere Größe der Härtermoleküle und ihre Möglichkeit, in feinste Kapillaren einzudringen, begünstigen diesen Vorgang zudem. Dies führt zu Konzentrationsunterschieden im Grenzflächenbereich. Es kommt zur Bildung einer Weak-Boundary-Layer, einer ggf. härterverarmten und somit niedrigvernetzten Schicht in Grenzflächennähe [vgl. z.B. HAB 1997, S.295]. Die hohe Konzentration einer unpolaren Kontamination in Grenzflächennähe verstärkt diesen Effekt.

Hieraus nun abzuleiten, dass eine niedrige Oberflächenenergie des Fügeiteils vorteilhaft wäre, weil die Kontamination dann nicht spreitet und auf der Oberfläche lokalisiert wird, ist offensichtlich falsch aufgrund der geschilderten Zusammenhänge zwischen Oberflächenenergie des Fügeiteils, möglicher Adsorptionsarbeit zwischen Klebstoff und Fügeiteil sowie Festigkeit des Verbundes. Es ist wichtig festzustellen, dass eine flächige Verteilung der Kontamination auf der Oberfläche unter der Bedingung einer hohen Oberflächenenergie des Fügeiteils im Regelfall nicht zu vermeiden ist. Auch der Härterverarmung in einer grenzflächennahen Schicht kann durch gezielte Modifikation des Klebstoffes bzw. des Härters begegnet werden (vgl. Kap. 3.2.5.2).

Geht man von einer flächigen Verteilung der Kontamination aus, so ist eine makroskopisch rauhe Oberfläche von Vorteil, weil die effektive Oberfläche ($A_{Glatt} \rightarrow A_{Rauh}$) sich vergrößert und somit die Flächenkonzentration abnimmt (vgl. Abbildung 3-7):

$$C_{Glatt}(0,0) = \frac{N_0}{A_{Glatt}} > \frac{N_0}{A_{Rauh}} = C_{Rauh}(0,0) \Rightarrow C_{Glatt}(x,t) > C_{Rauh}(x,t) \quad \text{Gleichung 3-22}$$

Betrachtet man hingegen die mikroskopische Oberflächenrauheit, so findet man mit Kontaminationsteilchen gefüllte Mikrokerben, -löcher und -kapillaren ($<1\mu\text{m}$). Die Kapillarkräfte, die auf die Kontaminationsteilchen wirken, sind größer als die Kraft aufgrund des chemischen Potentials bedingt durch den Konzentrationsgradienten. Die Kontamination wird also in der Kapillare bzw. Mikrokerbe gehalten. Hennemann et. al. weisen auf Walzöle in Mikrokerben von gewalzten Stahlblechen hin, die sich mit Lösemitteln nicht entfernen lassen. Damit ist eine Entfernung durch den Klebstoff ebenfalls nicht wahrscheinlich. Diese Bereiche wirken sich dann als Fehlstellen mit mangelnder Adhäsion aus. Zudem ist ein Eindringen des Klebstoffes in die Mikrokerben und Kapillaren nicht möglich. Dies führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Adhäsion. Darüber hinaus wird die wirksame Oberfläche und somit auch die Anzahl reaktiver Stellen verringert, was wiederum zu einer schlechteren Adhäsion führt [vgl. HEN 1992 S.214; HAB 1997 S.293-301].

3.2.3 Einfluss der Kontamination – Menge, Form, Größe, Verteilung und Art

Eine große Menge an Kontamination und somit eine dicke Kontaminationsschicht wirkt sich negativ auf die erreichbare adhäsive Festigkeit aus, weil die Oberflächenkonzentration der Kontamination (d.h. bei $x=0$), nur langsam abgebaut werden kann (bzw. die Kontamination im Klebstoff nur langsam inkorporiert werden kann) [vgl. z.B. HON 1994; DIL 1995].

Durchschnittliche Form und Größe der Kontaminationsteilchen bestimmen den durchschnittlich wirksamen hydrodynamischen Radius. Im Optimierungsproblem wird dies durch den Geometriefaktor f erfasst.

$$\max \Delta = \int_0^t D(t, T, f) dt \Rightarrow \max \Delta = \int_0^t \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t, T(t))} dt \quad \text{Gleichung 3-23}$$

Dieser wird beeinflusst durch die geometrischen Proportionen a , b (zweidimensionales Modell = eine Symmetrieebene vorhanden) der Teilchen und ihre absolute Größen- bzw. Gewichtsverteilung (vgl. Abbildung 3-8). Geht man von einem kugelförmigen Teilchen mit dem Radius $a(M_w)$ aus, so ergibt sich nach Stokes aus Strömungsbetrachtungen der Geometriefaktor zu [vgl. z.B. ATK 2001, S.751]:

$$f = 6\pi a \quad \text{Gleichung 3-24}$$

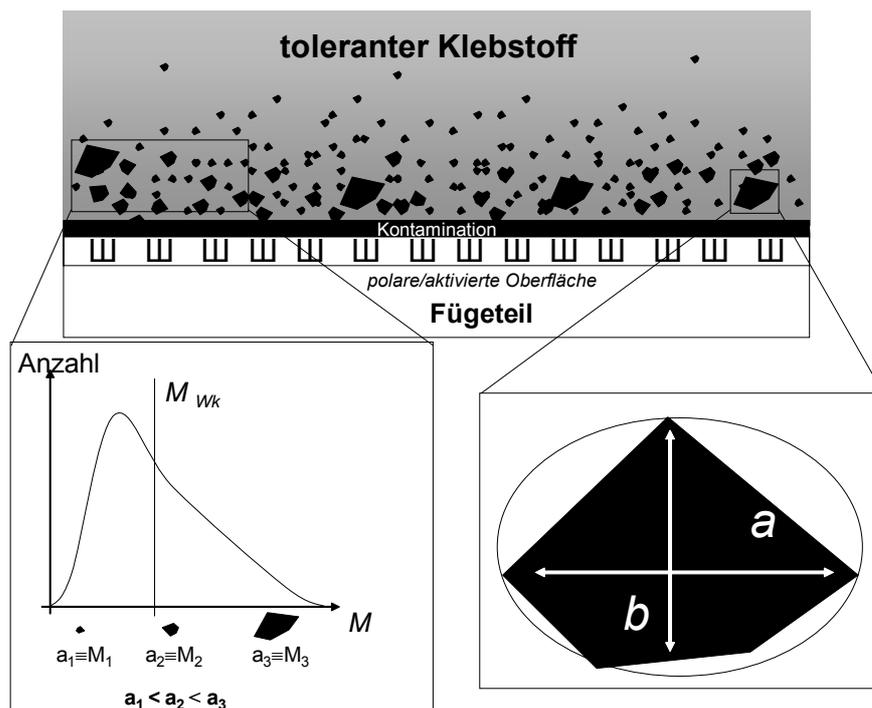


Abbildung 3-8: Größe, Form und Verteilung der Kontaminationsteilchen

Je größer die Teilchen bzw. das mittlere Molekulargewicht der Kontamination M_{W_Ko} sind, desto größer sind der durchschnittliche hydrodynamische Radius und die Reibung im Klebstoff. Der Diffusionskoeffizient und die charakteristische Diffusionsgröße Δ werden dementsprechend kleiner. In 1. Näherung gilt:

$$\Delta \propto \frac{1}{f} \propto \frac{1}{a(M_{W_Ko})} \quad \text{Gleichung 3-25}$$

Rosty et. al. bestätigten diesen Zusammenhang indirekt mit Zugscherversuchen. Sie erzielten bei einer Erhöhung der Viskosität der Kontamination, was einer Erhöhung des mittleren Molekulargewichts M_{W_Ko} entspricht, geringere Klebfestigkeiten [vgl. ROS 1985b].

Wie bereits mehrfach angedeutet, spielt die Polarität der Teilchen eine große Bedeutung. Unpolare Kontaminationen besitzen eine nur geringe Oberflächenenergie. Ihre Affinität zur Fügeiteiloberfläche und die geleistete Adsorptionsarbeit ist gering. Das chemische Potenzial bedingt durch den Konzentrationsgradienten und die Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff sind hoch. Die Kontamination kann so im Klebstoff aufgenommen bzw. von der Grenzfläche entfernt werden.

Für polare Teilchen bzw. Kontaminationen auf der Fügeiteiloberfläche gilt dies nicht mehr bzw. nur noch bedingt, weil die geleistete Adsorptionsarbeit für eine polare Kontamination $W_{A_Ko_polar}$ größer ist als die geleistetete Adsorptionsarbeit für eine unpolare Kontamination $W_{A_Ko_unpolar}$:

$$W_{A_Ko_polar} > W_{A_Ko_unpolar} \quad \text{Gleichung 3-26}$$

Polare Kontaminationen besitzen konsequenterweise eine viel höhere Oberflächenenergie. Sowohl ihre Affinität zur Oberfläche als auch die geleistete Adsorptionsarbeit sind hoch. Des Weiteren ist nur eine eingeschränkte Löslichkeit im eher unpolaren Klebstoff gegeben, so dass hier ein thermisch aktivierter Abtransport durch Diffusion von der Fügeiteiloberfläche nicht bzw. nur schlecht möglich ist. Die hohe Oberflächenenergie dieser Teilchen γ_{Ko/Gas_polar} führt aber auch dazu, dass sie recht unbeweglich, d.h. lokalisiert auf der Oberfläche sind, eher nicht spreiten und durch geeignete Oberflächenvorbehandlungen leicht entfernt werden können. Gezeigt werden kann dies wieder mit Hilfe der Young-Gleichung (vgl. Gleichung 3-21). Für polare Kontaminationen ergibt sich ein größerer Benetzungswinkel als für unpolare Konatminationen:

$$\alpha_{Ko_polar} > \alpha_{Ko_unpolar} \quad \text{Gleichung 3-27}$$

Wenn sie nicht von der Fügeiteiloberfläche entfernt werden, stellen sie eine sehr kritische Kontamination dar, die durch den Klebstoff mit Hilfe eines thermisch aktivierten Diffusionsprozesses nur

schlecht oder gar nicht „verdaut“ werden kann [vgl. z.B. DEB 1986b; HEN 1992, S.199-201 u. 211; KLE 2001; KLE 2001b; VIS 2003]. Das Potenzial aufgrund des Konzentrationsgradienten reicht für polare Adsorbate nicht aus, um sie von der Oberfläche zu entfernen. Typische Vertreter sind Residuen tensidhaltiger Reinigungsmittel oder auch Trockenschmierstoffe auf Tensidbasis auf metallischen Werkstoffen. Dabei wirkt sich die chemische Doppelstruktur der Tenside negativ aus. Die polare Molekülseite wird zur hochenergetischen Fügeiteiloberfläche ausgerichtet, was dann zu einer hohen Adsorptionsarbeit führt. Die unpolare Seite wird von der Fügeiteiloberfläche abgewandt. Eine niederenergetische schlecht verklebbare Oberfläche entsteht.

Für Fertigungsprozesse kann aus den obigen Ausführungen geschlossen werden, dass etwaige Kontaminationen wie Trennmittel oder auch Korrosionsschutzöle mit dem klebtechnischen Verfahren, der Fügeiteiloberfläche und dem Klebstoff abzustimmen sind. Folgende Aspekte sind dabei zu berücksichtigen [vgl. a. HEN 1992, S.193-203; NAT 1988]:

- Die Kontaminationsschicht sollte so dünn wie möglich sein.
- Die Kontamination sollte möglichst niederviskos sein bzw. ein geringeres mittleres Molekulargewicht aufweisen.
- Polare Kontaminationen oder auch polare Bestandteile sollten ganz vermieden werden.

Anmerkung: Die o.g. theoretische Betrachtung bezüglich polarer und unpolarer Kontaminationen zeigt die Nähe zwischen dem gewählten Diffusionsmodell und einem Modell, das auf Mikroverdrängung beruht. Zu einer Verdrängung der Kontamination durch den Klebstoff kann es nur kommen, wenn sich ein günstigerer energetischer Zustand, d.h. eine höhere Adsorptionsarbeit, bei Benetzung der Fügeiteiloberfläche mit Klebstoff ergibt (vgl. Kap. 3.1):

$$W_{A_Kl} > W_{A_Ko}$$

Gleichung 3-28

Da aber schon bei einer Kombination Klebstoff/unpolare Kontamination der Energiegewinn bei einer Benetzung mit dem Klebstoff sehr gering bzw. nicht vorhanden ist, fehlt für eine Umnetzung bei Vorliegen einer polaren Kontamination erst recht die treibende Kraft [vgl. DEB 1986b].

3.2.4 Einfluss des Aushärtezyklus – Polymerisation vs. Diffusion

Polymerisation, d.h. die Aushärtereaktion des Klebstoffes, und die Diffusion der Kontamination stehen in Konkurrenz zueinander (vgl. Kap. 3.2.1) [vgl. u. a. HON 1994; HON 1995, GRE 1999; GRE 2000; BOE 2001; BOE 2003]. Vernachlässigt man den Einfluss der Polymerisation auf den Diffusionskoeffizienten, so müsste die Aushärtung bei der höchstmöglichen Temperatur stattfinden [vgl. OGA 1995; VOH 1991, S.39-47; PAR 1989; ROS 1985a]. Die Konkurrenz der Prozesse impliziert aber, dass für ein gegebenes Klebstoffsystem eine optimale isotherme Aushärtetemperatur bzw. ein optimaler Aushärtezyklus existiert, der eine maximale Diffusion gewährleistet. Ausgangspunkt der Überlegungen ist das abgeleitete Maximierungskriterium (vgl. Kap. 3.2.1):

$$\max \Delta = \int_0^t D(t, T, f) dt = \int_0^t \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t, T(t))} dt \quad \text{Gleichung 3-29}$$

Die Änderung der Viskosität über die Zeit abhängig von isothermer Aushärtetemperatur T bzw. vom Aushärtezyklus $T(t)$ beeinflusst den Diffusionsprozess bzw. die charakteristische Diffusionsgröße Δ entscheidend. Vereinfacht (bei Vernachlässigung der linearen Temperaturabhängigkeit) gilt es – bei gegebener Kontamination – das Produkt aus dem Kehrwert der über die Aushärtezeit gemittelten Viskosität und der Aushärtezeit zu maximieren:

$$\max \frac{t_{Ges}(T(t))}{\bar{\eta}} \quad \text{Gleichung 3-30}$$

In den Arbeiten zu chemisch-rheologischen Viskositätsansätzen ist die Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit vom Aushärtegrad X und Temperatur T üblich [vgl. z. Ü. HES 1997, S.13-24; HAL 1996; KAR 2000; KAR 2000b]:

$$\eta = \eta(X, T) \quad \text{Gleichung 3-31}$$

Dabei entspricht der Aushärtegrad X dem Quotienten aus umgesetzter Reaktionsenthalpie ΔH_R zu gesamter Reaktionsenthalpie ΔH_T des Klebstoffsystems, von der hier angenommen wird, dass sie in einem breiten Temperaturband nicht von der Aushärtetemperatur bzw. dem Aushärtezyklus abhängt und somit vergleichbare Klebstoffeigenschaften erzielt werden:

$$X(t, T(t)) = \frac{\Delta H_R(t, T(t))}{\Delta H_T} \quad \text{Gleichung 3-32}$$

Die zeitliche Änderung des Aushärtegrades kann mit halbempirischen chemischen Kinetikmodellen beschrieben werden. Die allgemeine Form der Differentialgleichung lautet:

$$\frac{dX}{dt} = F(X, T) \quad \text{Gleichung 3-33}$$

Im speziellen werden für Epoxidharzsysteme mit aminischen Härtern folgende Reaktionsmodelle verwendet [vgl. u. a. KAR 1996; RYA 1979; KAM 1973; BIT 1973]:

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot (1 - X)^n \rightarrow \text{Reaktion n-ter Ordnung} \quad \text{Gleichung 3-34}$$

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot X^m \cdot (1 - X)^n \rightarrow \text{autokatalytische Reaktion} \quad \text{Gleichung 3-35}$$

$$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot X)^m \cdot (1 - X)^n \rightarrow \text{autokatalytische Reaktion (Kamal \& Sourour)} \quad \text{Gleichung 3-36}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k gehorchen dabei einer Arrhenius-Beziehung und werden maßgeblich durch die Aktivierungsenergie des stattfindenden Prozesses E_K beeinflusst:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_K}{RT}}, k_i = k_{i0} \cdot e^{-\frac{E_{Ki}}{RT}} \quad \text{Gleichung 3-37}$$

Der diffusionskontrollierte Anteil der Vernetzungsreaktion ist klein und kann vernachlässigt werden. Es sind keine großen Diffusionswege notwendig, damit sich die beiden Reaktionspartner, Epoxidharz und aminischer Härter, treffen [vgl. u. a. ATK 2001, S.881-884; EHR 2003].

Der Aushärtegrad abhängig von der Zeit ergibt sich dann per Integration:

$$X(t, T(t)) = \int_0^t \frac{dX}{dt} dt \quad \text{Gleichung 3-38}$$

Am Gelpunkt X_{Gel} entsteht ein erstes dreidimensionales Netzwerk. Bis zu diesem Aushärtegrad ist eine Diffusion der Kontamination möglich. Über diesen Punkt hinaus sind die Diffusionsprozesse stark verlangsamt bzw. nicht mehr möglich. Aus wahrscheinlichkeitstheoretischen Modellen, die auf Betrachtungen des mittleren Molekulargewichts M_w beruhen, kann ein Gelpunkt für Klebstoffsysteme auf Epoxid-/Aminbasis abgeleitet werden, an dem das mittlere Molekulargewicht unendlich wird [vgl. MAC 1976], d.h. zum ersten Mal ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

$$X_{Gel} = \frac{1}{(r \cdot (f_A - 1))^{1/2}} \quad \text{Gleichung 3-39}$$

Der Gelpunkt X_{Gel} ist abhängig vom Verhältnis der molaren funktionellen Gruppen von Epoxidkomponente und aminischer Härterkomponente r sowie von der Funktionalität der Härterkomponente f_A .

Die theoretisch ermittelbaren Gelpunkte sind nach wie vor umstritten. Es existieren weitere Modelle, die zu anderen Ergebnissen für den Gelpunkt kommen. Darüber hinaus ist die Übereinstimmung mit praktischen Messungen nicht immer gegeben. Trotzdem geben diese Modelle einen guten Anhalt für die Gelierung des Klebstoffes [vgl. HES 1997, S.70].

Im Bereich der Gelierung ist die Viskosität des Klebstoffsystems so weit angestiegen, dass nur noch geringe Zuwächse der charakteristischen Diffusionsgröße Δ möglich sind. Daraus ergibt sich, dass bei der Ermittlung der charakteristischen Diffusionsgröße nur bis zum Gelpunkt zu rechnen ist.

Die im Folgenden beschriebenen Modelle der Viskosität in Abhängigkeit von Aushärtegrad und Temperatur $\eta=\eta(X,T)$ sind ebenfalls nur bis zum Gelpunkt gültig.

Die Modelle zur Beschreibung von $\eta=\eta(X,T)$ lassen sich grob in drei Klassen unterteilen [vgl. z. Ü. HES 1997, S.13-24; HAL 1996; KAR 2000; KAR 2000b]:

- Modelle, die auf einer **Arrhenius Beziehung** bzw. **energetischen Betrachtungen** fußen: Die Beweglichkeit der Teilchen einer Flüssigkeit ist abhängig von ihrem energetischen Zustand. Mit zunehmender Vernetzung des Klebstoffes wird die Aktivierungsenergie E_V , die die Beweglichkeit der Teilchen bestimmt, größer und somit auch die Viskosität:

$$\eta^{-1} \propto e^{-\frac{E_V(X)}{RT}} \quad \text{Gleichung 3-40}$$

- Modelle, die auf der Zunahme des **mittleren Molekulargewichts** durch Polymerisation aufsetzen: Diese eher mikroskopischen Theorien konstituieren einen Zusammenhang zwischen Viskosität und mittlerem Molekulargewicht des Polymers. Je größer das mittlere Molekulargewicht M_w ist, desto größer ist die Viskosität:

$$\eta \propto K(T) \cdot M_w(X) \quad \text{mit } \frac{\delta M_w}{dX} > 0 \text{ und } \frac{\delta^2 M_w}{dX^2} > 0 \quad \text{Gleichung 3-41}$$

- Modelle, die auf der **freien Volumentheorie** nach Williams, Landel und Ferry (WLF) beruhen [vgl. u. a. FER 1980, S.260-320; WIL 1993, S.5-15]: Hier wird davon ausgegangen, dass das freie Volumen im Polymer/Klebstoff bzw. die Verkleinerung dieses freien Volumens über die Aushärtung die ausschlaggebende Größe für die Viskosität und ihre Änderung/Vergrößerung ist [vgl. a. STR 2000, S.4-55]. Die Grundform der WLF-Gleichung lautet:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{a_T}$$

$$\text{mit } a_T = B \cdot \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad \text{Gleichung 3-42}$$

$$V = V_0 + \alpha \cdot (T - T_0)$$

Dabei stellt V_0 das freie Volumen bei einer Referenztemperatur dar, B ist eine Konstante und der Koeffizient α beschreibt die Abhängigkeit des freien Volumens V von der Temperatur.

Üblicher ist folgende Schreibweise, bei der als Referenztemperatur die Glas­temperatur des Polymers T_g gewählt wird:

$$a_T = -\frac{c_1 \cdot (T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad \text{Gleichung 3-43}$$

mit $c_1 = B/V_0$, $c_2 = V_0/\alpha$ und $\eta_0 = \eta_g$

Für einen aushärtenden Epoxid-/Aminklebstoff ergibt sich dann folgende allgemeine Beschreibung:

$$\eta = \eta_g \cdot e^{a_T}$$

mit $a_T = -\frac{c_1(X) \cdot (T - T_g(X))}{c_2(X) + T - T_g(X)}$ Gleichung 3-44

Nach Heskamp et. al. sind für die Beschreibung von Polymeren die Modelle, die auf der freien Volumentheorie aufbauen, am geeignetsten [vgl. HES 1997, S.13-27; KAR 2000; KAR 2000b; PAH 1995, S.257-261]. Im Rahmen dieser Arbeit werden dementsprechend weitestgehend Freie-Volumen-Modelle genutzt (vgl. a. Kap. 4.2.2.2):

I. Modell nach Gonzales et. al. [vgl. GON 1992]

Gonzales, Shen und Cohen schlagen ein Modell mit einer exponentiell-linearen Abhängigkeit der Viskosität vom Aushärtegrad vor:

$$\eta = \eta_g \cdot e^{a_T}$$

$$a_T = -\frac{c_1 \cdot (T - T_g(X))}{c_2(X) + T - T_g(X)} \quad \text{Gleichung 3-45}$$

mit $T_g(X) = a + b \cdot X$
 $c_2(X) = c + b \cdot X$

Die exponentiell-lineare Abhängigkeit macht eine analytische Lösung des entwickelten Optimierungsproblems möglich. Mit Hilfe dieses Ansatzes gelingt ihnen eine befriedigende Anpassung für einen Epoxidklebstoff an experimentelle Daten.

II. Modell nach Heskamp [vgl. HES 1997, S.25-27]

Heskamp leitet einen Ansatz ab, der sich durch eine eindeutige Trennung von Temperatur- und Vernetzungseinfluss auszeichnet. Zudem ist nur die Glas­temperatur abhängig vom Aushärtegrad X . Grundidee des Ansatzes ist, dass der Vernetzungseinfluss auf die Viskosität durch eine formale Temperaturniedrigung auf eine Temperatur $T^* = T + T_g(X=0) - T_g(X)$ ersetzt werden kann.

$$\eta = \eta_R \cdot e^{a_T}$$

$$a_T = \underbrace{-\frac{c_1 \cdot (T - T_0)}{c_2 + T - T_0}}_{\text{Temperatur}} - \underbrace{\frac{b_1 \cdot (T - T_g(X=0))}{b_2 + T - T_g(X=0)} + \frac{b_1 \cdot (T - T_g(X))}{b_2 + T - T_g(X)}}_{\text{Vernetzung}}$$

Gleichung 3-46

mit $T_g(X) = T_g(X=0) \cdot e^{\frac{g_1 \cdot X}{g_2 - X}}$

Mit Hilfe dieses Ansatzes gelingt ihm eine sehr gute Anpassung für einen Epoxid/Amin-Klebstoff an die experimentellen Daten.

III. Modell nach Wu et. al./von Hayek-Boelingen [vgl. WU 1990]

Wu legt bei seinem Viskositätsmodell drei Mechanismen zugrunde. Die Bildung und das Anwachsen der linearen Polymerkette ist der erste Schritt. Der zweite Schritt erfasst das Verzweigen der linearen Ketten. Im dritten Schritt vernetzen diese verzweigten Ketten untereinander. Die Summe der Vernetzungsbeiträge wird zusammengefasst:

$$F(X, T) = K_1(T) \cdot X + K_2(T) \cdot X^2 + K_3(T) \cdot X^3$$

Gleichung 3-47

Die auf einer Arrhenius-Beziehung aufbauende Viskositätsfunktion, die ebenfalls eine strikte Trennung von Temperatur- und Vernetzungseinfluss enthält, ergibt sich dann zu:

$$\eta = \eta_g \cdot e^{a_T}$$

$$a_T = \underbrace{\frac{E_V}{RT}}_{\text{Temperatur}} + \underbrace{F(X, T)}_{\text{Vernetzung}}$$

Gleichung 3-48

Wu erzielt mit diesem Ansatz eine hervorragende Anpassung an die experimentellen Daten für isotherme Bedingungen, er konnte aber keine generelle Temperaturabhängigkeit ableiten.

Dementsprechend werden zusätzlich folgende Anpassungen vorgenommen:

- Als Grundfunktion wird eine WLF-Gleichung gewählt.
- Die Annahme der Exponenten (1, 2, 3) im Polynom $D(X, T)$ und ihre Verknüpfung mit Vernetzungsschritten werden hier zugunsten eines allgemeineren aber einfacheren Ansatzes aufgegeben.
- Die Temperaturabhängigkeit über die Vernetzung wird über eine WLF-Gleichung abgebildet:

$$a_T(X, T) = (K_0 + K_1(T)) \cdot X^v$$

Gleichung 3-49

- Die Abnahme der beiden Parameter V_0 und α , die das freie Volumen bestimmen, ist proportional. Damit ist Quotient $V_0 / \alpha = c_2$ in der WLF-Gleichung konstant (vgl. Gleichung 3-43).

Mit Hilfe dieser Anpassungen ergibt sich folgende Gleichung:

$$\eta(X, T) = \eta_R \cdot e^{\left(\frac{-c_{01} \cdot (T - T_R)}{c_2 + T - T_R} + c_{XR} - \frac{c_{X1} \cdot (T - T_R)}{c_2 + T - T_R} \right) \cdot X^v} = \underbrace{\eta_R \cdot e^{c_{XR} \cdot X^v}}_{\substack{\text{Einfluss der Vernetzung bei } T_R \\ \text{Verringerung des freien Volumens } V_0}} \cdot \underbrace{e^{\frac{-c_{01} \cdot (T - T_R)}{c_2 + T - T_R} - \frac{c_{X1} \cdot (T - T_R)}{c_2 + T - T_R} \cdot X^v}}_{\text{Temperaturkorrektur}} \Rightarrow \eta(X = 0, T) \Rightarrow \eta(X, T) \quad \text{Gleichung 3-50}$$

mit $T_R \geq T_g(X = X_{Gel})$, gültig für $X \leq X_{Gel}$ und $RT < T < 180^\circ C$

In Gleichung 3-50 sind ebenfalls Vernetzungseinfluss und Temperatureinfluss voneinander getrennt. Des Weiteren wird die Reduzierung des freien Volumens bei der Referenztemperatur vom Einfluss einer Temperaturänderung getrennt. Grundidee des Ansatzes ist es, dass bis zu jedem Aushärtegrad X „ein neues“ Polymer entsteht, was mit einer WLF-Gleichung mit geänderter Bezugsviskosität und geändertem Parameter c_1 beschrieben werden kann.

Dabei ist der Anspruch an den Koppelterm ($e^{\frac{-c_{X1} \cdot (T - T_R)}{c_2 + T - T_R} \cdot X^v}$), dass er im prozesstechnisch relevanten Temperaturbereich ($RT < T < 180^\circ C$) physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert.

Mit Hilfe der kinetischen Modelle und der Modelle zur Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit von Aushärtegrad und Temperatur $\eta = \eta(X, T)$ lässt sich die charakteristische Diffusionsgröße Δ wie folgt fassen:

$$\max \Delta = \int_0^{t_{Gel}} \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t, T(t))} dt = \int_0^{X_{Gel}} \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X, T)} \cdot \frac{dt}{dX} dX = \frac{k_B \cdot T \cdot t_{Gel}(k, k_i, T)}{f \cdot \bar{\eta}(T)} \quad \text{Gleichung 3-51}$$

Für exponentiell-lineare rheologische Modelle, wie z.B. Modell I, und eine Kinetik 1. Ordnung ist es möglich eine geschlossene Lösung für das Optimierungsproblem abzuleiten (vgl. Gleichung 3-45):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{F(T) + G(T) \cdot X} = \eta_0 \cdot e^{F(T) + G(T) - G(T) \cdot (1 - X)} = \underbrace{\eta_0 \cdot e^{F(T) + G(T)}}_{\eta(X=1, T)} \cdot e^{-G(T) \cdot (1 - X)} \quad \text{Gleichung 3-52}$$

Nimmt man eine Kinetik 1. Ordnung hinzu, so ergibt sich (vgl. Gleichung 3-34):

$$\max \Delta = \int_0^{X_{Gel}} \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X, T)} \cdot \frac{1}{k(T, k_0, E_K) \cdot (1 - X)} dX = \int_0^{X_{Gel}} \underbrace{\frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X = 1, T) \cdot k(T, k_0, E_K)}}_{\lambda} \cdot e^{G(T) \cdot (1 - X)} \cdot \frac{1}{(1 - X)} dX \quad \text{Gleichung 3-53}$$

Mit Hilfe einer Substitution lässt sich dieses Integral unter Rückgriff auf das Eulerintegral (EI) lösen:

$$Y = G(T) \cdot (1 - X) \Rightarrow X = 1 - \frac{Y}{G(T)} \Rightarrow \frac{dX}{dY} = -\frac{1}{G(T)}$$

$$\begin{aligned} \max \Delta &= \int_{G(T)}^{G(T) \cdot (1 - X_{Gel})} \lambda \cdot e^Y \frac{G(T)}{Y} \cdot \left(-\frac{1}{G(T)} \right) dY \\ &= -\lambda \cdot \int_{G(T)}^{G(T) \cdot (1 - X_{Gel})} e^Y \frac{1}{Y} dY && \text{Gleichung 3-54} \\ &= -\frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X=1, T) \cdot k(T, k_0, E_K)} \cdot [EI(G(T) \cdot (1 - X_{Gel})) - EI(G(T))] \\ &= \frac{k_B \cdot T}{\underbrace{f \cdot \eta(X=1, T)}_{T \uparrow \Rightarrow \eta(X=1, T) \downarrow} \cdot \underbrace{k(T, k_0, E_K)}_{T \uparrow \Rightarrow k(T, k_0, E_A) \uparrow}} \cdot \underbrace{[EI(G(T)) - EI(G(T) \cdot (1 - X_{Gel}))]}_{T \uparrow \Rightarrow EI(G(T)) - EI(G(T) \cdot (1 - X_{Gel})) \downarrow} \end{aligned}$$

Die optimale Aushärtetemperatur kann durch Differenzieren des erhaltenen Ergebnisses nach der Temperatur ermittelt werden:

$$\frac{d\Delta}{dT} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2\Delta}{dT^2} < 0 \quad \text{Gleichung 3-55}$$

Falls kein Maximum oder auch ein Minimum im relevanten Temperaturbereich ($T_u = 20^\circ\text{C} - T_o = 180^\circ\text{C}$) existiert, müssen der Gradient von $d\Delta/dT$ bzw. die Grenzwerte für $T \rightarrow [T_u; T_o]$ betrachtet werden.

Das analytisch abgeleitete Optimierungsproblem lässt sich nur noch mit großem Aufwand bzw. gar nicht mehr analytisch lösen, so dass im experimentellen Teil aufbauend auf konkreten Klebstoffkennwerten die Lage der Maxima numerisch nach Gleichung 3-51 bestimmt wird. Prinzipiell können aber die gegenläufigen Effekte aus dieser Lösung aufgezeigt werden. Abbildung 3-9 zeigt die prinzipielle Abhängigkeit der Viskosität von Aushärtegrad und Temperatur. Mit zunehmendem Aushärtegrad erhöht sich bei einer festen Temperatur die Viskosität. Zudem wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit zunehmendem Aushärtegrad größer. Die einzelnen Faktoren aus Gleichung 3-54 können dementsprechend wie folgt gedeutet werden:

- A.** $T \uparrow \Rightarrow \eta(X=1, T) \downarrow$: Dies ist die fiktive Viskosität beim Aushärtegrad $X=1$ (Modell gilt nur bis zum Gelpunkt). Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist hier sehr hoch.
- B.** $T \uparrow \Rightarrow [EI(G(T)) - EI(G(T) \cdot (1 - X_{Gel}))] \downarrow$: Dies ist ein Ausgleichsfaktor, weil die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu geringeren Aushärtegraden abnimmt.
- C.** $T \uparrow \Rightarrow k(T, k_0, E_A) \uparrow$: Dieser Faktor bestimmt die Aushärtegeschwindigkeit des Klebstoffes bzw. die Zeit bis der Gelpunkt erreicht ist, also die Zeit in der Diffusion möglich ist.

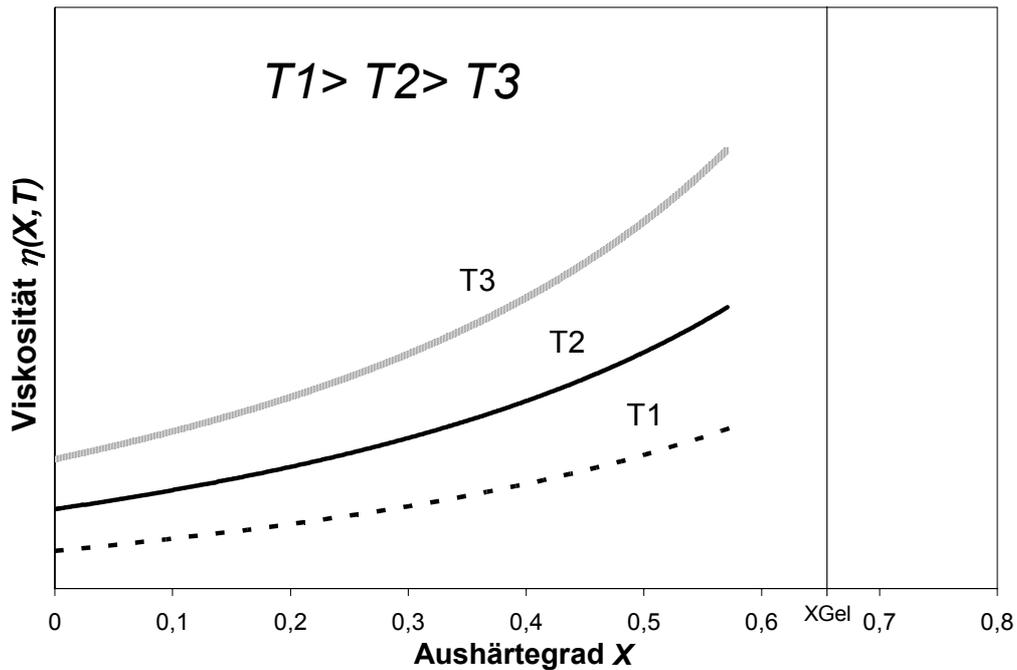


Abbildung 3-9: Prinzipieller Zusammenhang zwischen Aushärtegrad, Temperatur und Viskosität bei einem Epoxidharzklebstoff

Aus Gleichung 3-51 lassen sich noch weitere Aussagen bezüglich der optimalen Aushärtetemperatur bzw. des optimalen Aushärtezyklus ableiten. Die charakteristische Diffusionsgröße abgeleitet nach dem Aushärtegrad ergibt sich zu:

$$\frac{d\Delta}{dX} = D(X, T) \cdot \frac{dt}{dX} = \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X, T)} \cdot \frac{dt}{dX} \quad \text{Gleichung 3-56}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die optimale Aushärtetemperatur abhängig vom Aushärtegrad abgeleitet bzw. der optimale Aushärtezyklus bestimmt werden. Der Zuwachs der charakteristischen Diffusionsgröße Δ bezogen auf die Änderung des Aushärtegrades ist beim jeweiligen Aushärtegrad durch die Wahl einer geeigneten Aushärtetemperatur zu maximieren, um eine bestmögliche Diffusion zu erzielen:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{d\Delta}{dX}\right)}{dT} &= 0 \\ \frac{d^2\left(\frac{d\Delta}{dX}\right)}{dT^2} &< 0 \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-57}$$

Unter Zuhilfenahme eines Kinetikmodells n-ter Ordnung oder eines K&S-Kinetikmodells ergibt sich dann an der Stelle $X=0$ für den Start der Vernetzungsreaktion (vgl. Gleichung 3-34, Gleichung 3-36):

$$\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0} = \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X=0, T)} \cdot \frac{1}{k(T, k_0, E_K)} \quad \text{Gleichung 3-58}$$

Dies bedeutet, die günstigste Starttemperatur liegt dort, wo das Produkt aus Anfangsviskosität und Geschwindigkeitskonstante im Kehrwert sowie Temperatur im relevanten Temperaturbereich maximal wird.

Wählt man für die Viskosität und die kinetischen Geschwindigkeitskonstanten einen Arrhenius-Ansatz (vgl. Gleichung 3-37 u. Gleichung 3-40) und vernachlässigt man die lineare und damit geringe Temperaturabhängigkeit, so ergibt sich:

$$\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0} \propto \frac{1}{\eta_0 \cdot e^{\frac{E_V}{RT}}} \cdot \frac{1}{k_0 \cdot e^{\frac{E_K}{RT}}} \propto e^{\frac{E_K - E_V}{RT}} \quad \text{Gleichung 3-59}$$

Diese Funktion besitzt kein Maximum. Sie ist entweder monoton steigend oder fallend. Für den Grenzfall ergibt sich eine Gerade.

$$\begin{aligned} E_K > E_V &\Rightarrow \frac{d\left(\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0}\right)}{dT} < 0 \text{ für } T \in [0, \infty] \Rightarrow \text{monoton fallend} \\ E_K < E_V &\Rightarrow \frac{d\left(\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0}\right)}{dT} > 0 \text{ für } T \in [0, \infty] \Rightarrow \text{monoton steigend} \\ E_K = E_V &\Rightarrow \frac{d\left(\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0}\right)}{dT} = 0 \text{ für } T \in [0, \infty] \Rightarrow \text{Gerade} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-60}$$

Dies bedeutet, dass falls die kinetische Aktivierungsenergie E_K größer ist als die Aktivierungsenergie für Fließprozesse E_V , so sollte als Anfangstemperatur die niedrigst mögliche Temperatur ausgewählt werden. Für den umgekehrten Fall ist die höchst mögliche Temperatur zu Beginn des Aushärtezyklus zu wählen. Ausgehend von einer gegebenen Grundviskosität eines Epoxidharz/Amin-Klebstoffs und verschiedenen anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Aktivierungsenergien ergibt sich der in Abbildung 3-10 verdeutlichte Zusammenhang ($1/\eta(X=0, T)=rot$, $1/k(T)=schwarz$, $1/(\eta(X=0, T) \cdot k(T))=blau$). Dabei ist der Differentialkoeffizient $d\Delta/dX$ normiert auf den Boltzmannfaktor k_B und den Geometriefaktor für das diffundierende Teilchen f . Die lineare Temperaturabhängigkeit wird im Folgenden vernachlässigt:

$$\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0} \cdot \frac{f}{k_B} = \frac{1}{\eta(X=0, T)} \cdot \frac{1}{k(T, k_0, E_K)} \quad \text{Gleichung 3-61}$$

Für warmhärtende Klebstoffe mit einer entsprechend großen kinetischen Aktivierungsenergie sollte somit zu Beginn eine möglichst geringe Aushärtetemperatur gewählt werden. Für kalthärtende Klebstoffe mit niedrigen Aktivierungsenergien sollte eine möglichst hohe Anfangstemperatur gewählt werden.

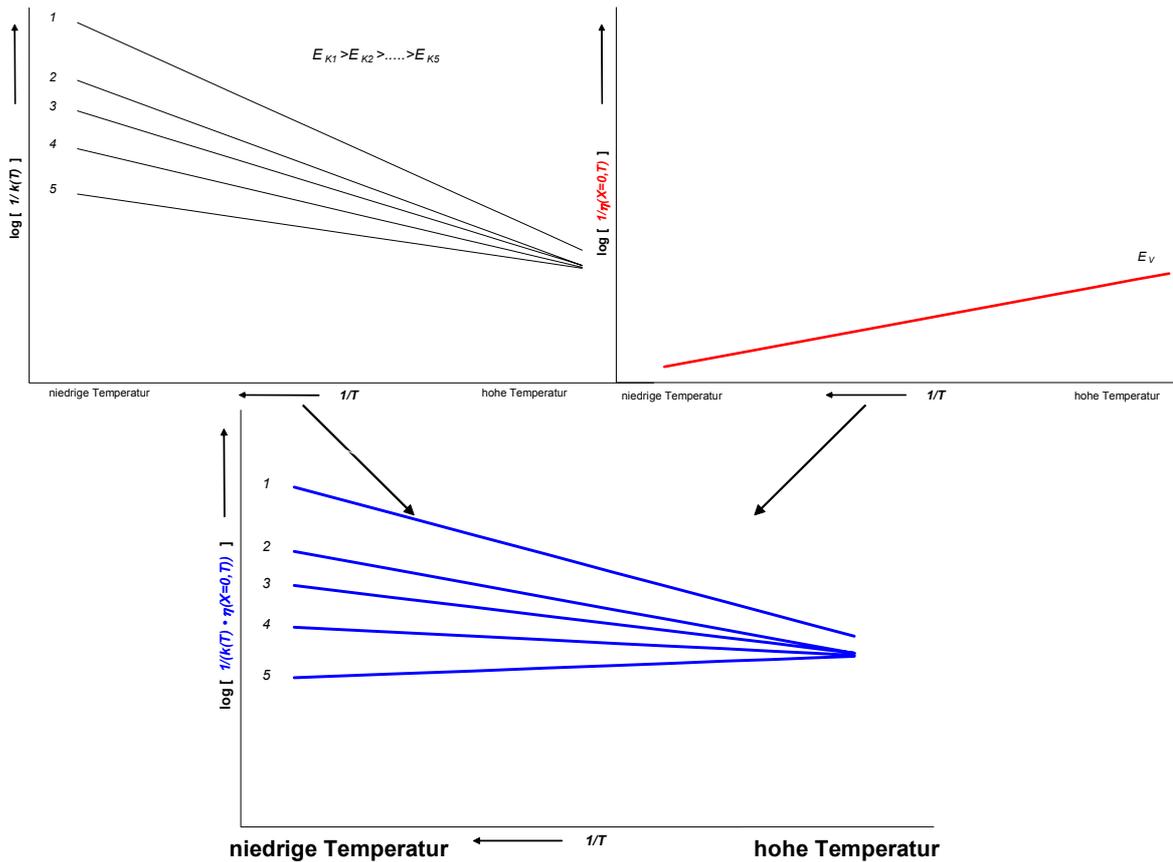


Abbildung 3-10: Optimale Anfangstemperatur in Abhängigkeit von Aktivierungsenergien, Arrheniusansätze

Wie bereits geschildert, eignen sich Ansätze der freien Volumentheorie besser zur Beschreibung von Polymerviskositäten. Der Arrheniusansatz in Gleichung 3-59 wird im Folgenden durch einen freien Volumenansatz ersetzt (vgl. Gleichung 3-44):

$$\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0} \propto \frac{1}{\eta_0 \cdot e^{\frac{c_1 \cdot (T-T_0)}{c_2+T-T_0}}} \cdot \frac{1}{k_0 \cdot e^{\frac{E_K}{RT}}} \propto e^{\frac{E_K}{RT} + \frac{c_1 \cdot (T-T_0)}{c_2+T-T_0}}$$

Gleichung 3-62

$$\frac{d\left(\left. \frac{d\Delta}{dX} \right|_{X=0}\right)}{dT} \Rightarrow f(c_1, c_2, \dots, T_{opt}) = 0$$

Der Verlauf dieser Funktionen ist in Abbildung 3-11 dargestellt ($1/\eta(X=0, T)=rot$, $1/k(T)=schwarz$, $1/(\eta(X=0, T) \cdot k(T))=blau$). Hier ergibt sich ein Maximum insbesondere für kalthärtende Klebstoffe mit niedriger Aktivierungsenergie im relevanten Temperaturbereich ($T_u=20^\circ\text{C} - T_o=180^\circ\text{C}$). Mit zunehmender Aktivierungsenergie E_K der Polymerisationsreaktion verschiebt sich das Maximum von $d\Delta/dX$ zu niedrigeren Temperaturen, ggf. aus dem für warmhärtende Systeme relevanten Temperaturbereich ($\approx T_u=125^\circ\text{C} - T_o=180^\circ\text{C}$) heraus. Der Grund für die Herausbildung eines Optimums liegt am Verlauf der WLF-Gleichung. Im Vergleich zu einem Arrhenius-Ansatz steigt die Viskosität zu niedrigeren Temperaturen hin stärker an. Zu höheren Temperaturen hin ist die Erniedrigung der Viskosität im Vergleich zu einem Arrhenius-Ansatz geringer. Von diesem Verlauf werden insbesondere

die Klebstoffe mit niedriger Aktivierungsenergie beeinflusst. Für sie gibt es dann eine optimale Anfangstemperatur für die Aushärtung im relevanten Temperaturbereich. Für warmhärtende Klebstoffe liegt das Maximum dagegen bei niedrigeren Temperaturen und zumeist außerhalb des relevanten Temperaturbereiches. Die Aushärtung der warmhärtenden Klebstoffe sollte damit bei der niedrigsten Temperatur beginnen, die prozesstechnisch möglich ist.

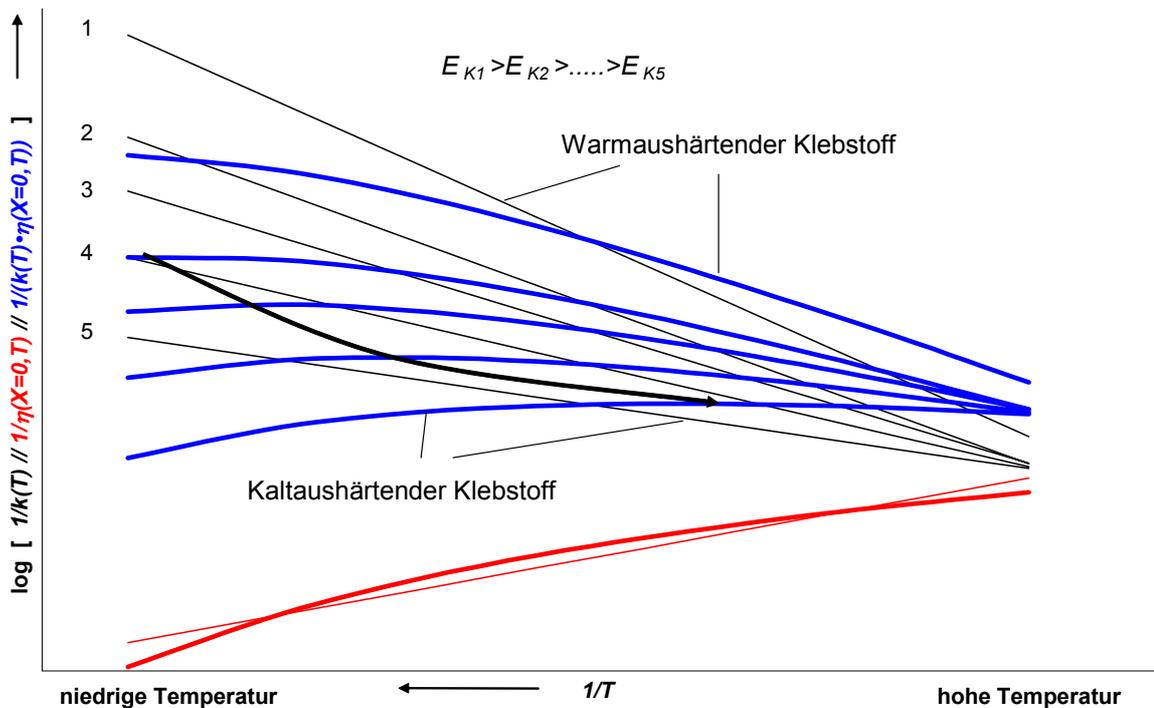


Abbildung 3-11: Optimale Anfangstemperatur in Abhängigkeit von Aktivierungsenergien, WLF-Gleichung

Bezüglich der weiteren optimalen Temperatur zur Gewährleistung einer optimalen Diffusion über die Aushärtung gibt Abbildung 3-12 Auskunft. Für verschiedene Aushärtegrade ($0 \leq X \leq X_{Gel}$) ist der prinzipielle Verlauf der Viskosität und die sich ergebende Größe $d\Delta/dX$, d.h. der Differentialkoeffizient, der den Gewinn an Diffusion bei einem spezifischen Aushärtegrad in Abhängigkeit von der Temperatur beschreibt, dargestellt. Es wird dabei angenommen, dass im kinetischen Modell eine Separierung der Variablen T und X möglich ist und somit die Aushärtezeiten bis zu einem Aushärtegrad bzw. zwischen zwei Aushärtegraden bei verschiedenen Aushärtetemperaturen proportional zum Kehrwert der kinetischen Geschwindigkeitskonstante sind (vgl. Gleichung 3-34, Gleichung 3-35):

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot F(X) \text{ bzw. } \frac{dt}{dX} = \frac{1}{k(T) \cdot F(X)}$$

$$\Rightarrow \int \frac{1}{F(X)} dX = \int k(T) dt = k(T) \cdot t = const.$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta}{dX} = D(X, T) \cdot \frac{dt}{dX} \Rightarrow \frac{d\Delta}{dX} \cdot \underbrace{\frac{f \cdot F(X)}{k_B}}_{const. \text{ für } X=X_0} = \frac{1}{\eta(X, T)} \cdot \frac{1}{k(T)}$$

Gleichung 3-63

Dies gilt auch noch näherungsweise für ein K&S-Modell (vgl. Gleichung 3-36). Um den optimalen Aushärtezyklus für eine bestmögliche Diffusion zu erhalten, muss also das Produkt aus Viskosität und Geschwindigkeitskonstante im Kehrwert bei verschiedenen Aushärtegraden abhängig von der Temperatur maximal werden. Die Funktion $F(X)$ ist für einen spezifischen Aushärtegrad konstant und muss daher nicht in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

Mit zunehmender Vernetzung verschiebt sich das Maximum von $d\Delta/dX$ zu höheren Temperaturen. Der Grund hierfür liegt im prinzipiellen Verlauf der Viskosität abhängig von Aushärtung und Temperatur. Bei hohen Temperaturen steigt die Viskosität aufgrund der Aushärtung weniger stark an als bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abbildung 3-12, $1/\eta(X,T)=rot$, $1/k(T)=schwarz$, $1/(\eta(X,T) \cdot k(T))=blau$); Abbildung 3-9):

$$\frac{d\eta}{dX} = \eta_X \Rightarrow \eta_X(X, T_1) < \eta_X(X, T_2) \text{ mit } T_1 > T_2 \quad \text{Gleichung 3-64}$$

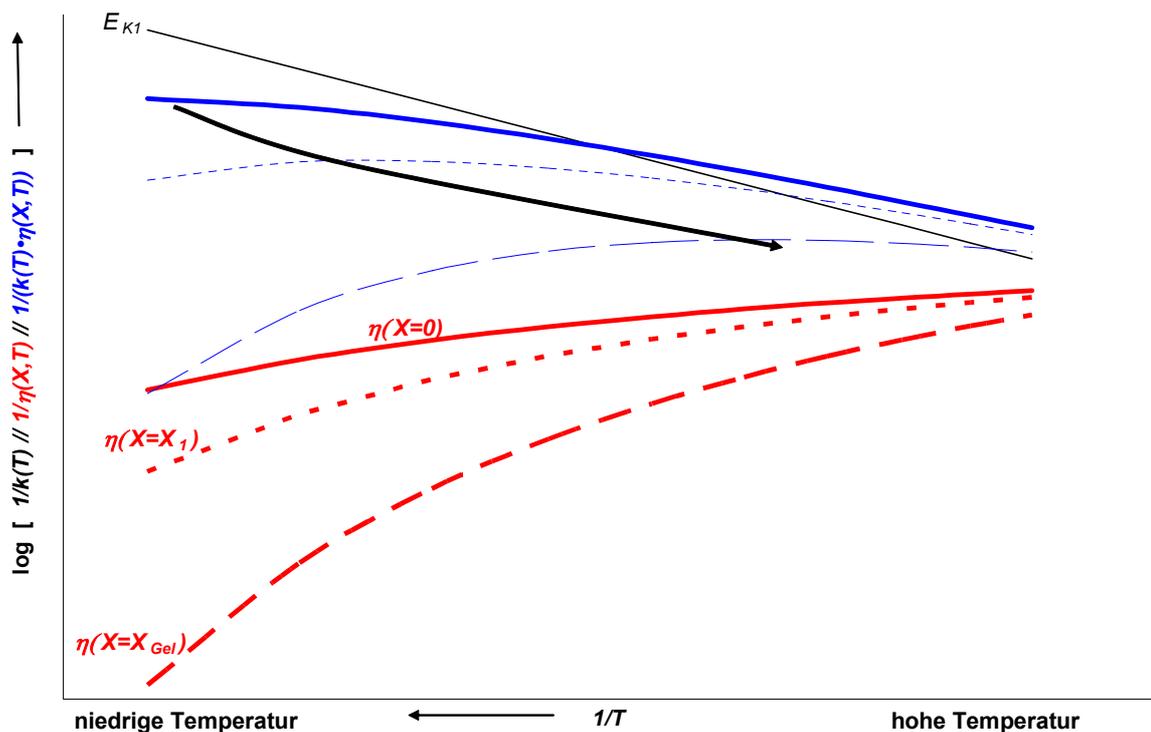


Abbildung 3-12: Verlauf der optimalen Aushärtetemperatur in Abhängigkeit vom Aushärtegrad, WLF-Gleichung

Damit ergibt sich folgende wesentliche Konsequenz für das Erzielen von Kontaminationstoleranz über einen Diffusionsprozess: Falls das Maximum von $d\Delta/dX$ bereits zu Beginn im prozesstechnisch relevanten Temperaturbereich liegt, ist die Temperatur während der Aushärtung zu erhöhen (meist der Fall für kalthärtende Systeme). Bei warmhärtenden Klebstoffen liegt das Maximum grundsätzlich zu Beginn der Aushärtung außerhalb des prozesstechnisch relevanten Bereichs. Daher ist – wie bereits

geschildert – die niedrigste Temperatur, die prozesstechnisch möglich ist, bis zu dem Zeitpunkt bzw. dem Aushärtegrad zu wählen, bei dem das Maximum der Diffusion bei dieser niedrigsten möglichen Prozesstemperatur liegt. Von diesem Zeitpunkt bzw. Aushärtegrad an ist dann ebenfalls die Temperatur stetig zu erhöhen, um eine maximale Diffusion zu gewährleisten.

Hieraus kann ebenfalls gefolgert werden, dass ein optimaler Aushärtezyklus eine höhere (bzw. zumindest gleich große) charakteristische Diffusionsgröße Δ als eine isotherme Aushärtung bei der optimalen Temperatur ergibt. Dabei ist bei warmhärtenden Klebstoffen der Unterschied in der charakteristische Diffusionsgröße Δ zwischen optimaler isothermer Aushärtetemperatur und optimalem Aushärtezyklus geringer als bei kalthärtenden Systemen.

Prasse untersucht in seiner Arbeit Nano-Partikel, die den Klebstoffen zugesetzt werden, um elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten [vgl. PRA 2001, S.55-61]. Um eine bestmögliche Verteilung der Nanopartikel zu erhalten, gilt es ebenfalls die Diffusion über die Aushärtezeit zu maximieren (vgl. Gleichung 3-51). Für isotherme Aushärtung des Klebstoffes entwickelt er eine Näherungsbeziehung zur Abschätzung der charakteristischen Diffusionsgröße Δ . Dabei geht er von folgenden Annahmen aus:

- Die Klebstoffvernetzung verläuft sehr stark autokatalytisch. Der Aushärtegrad und somit auch die Viskosität $\eta(X, T)$ steigen zunächst in einer sehr langen Phase I nur sehr gering an. Es kann also näherungsweise in dieser Phase von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen werden, der durch die Anfangsviskosität $\eta(X=0, T)$ bestimmt wird. In der sehr kurzen Phase II erfolgt die Aushärtung des Klebstoffes und die Viskosität steigt exponentiell an.
- Als zweite charakteristische Größe wählt Prasse daher die Gelzeit $t_{Gel}(T)$, also die Zeit, die der Klebstoff bei einer vorgegebenen Aushärtetemperatur bis zum Gelpunkt $X_{Gel}(T)$ benötigt. Nur bis zu dieser Zeit ist eine signifikante Diffusion möglich.

Dementsprechend ergibt sich als Näherungsformel für die charakteristische Diffusionsgröße (vgl. a. Abbildung 3-13):

$$\max \tilde{\Delta} = \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X=0, T)} \cdot t_{Gel}(T) = D(X=0, T) \cdot t_{Gel}(T) \text{ mit } X=0 \Leftrightarrow t=0 \quad \text{Gleichung 3-65}$$

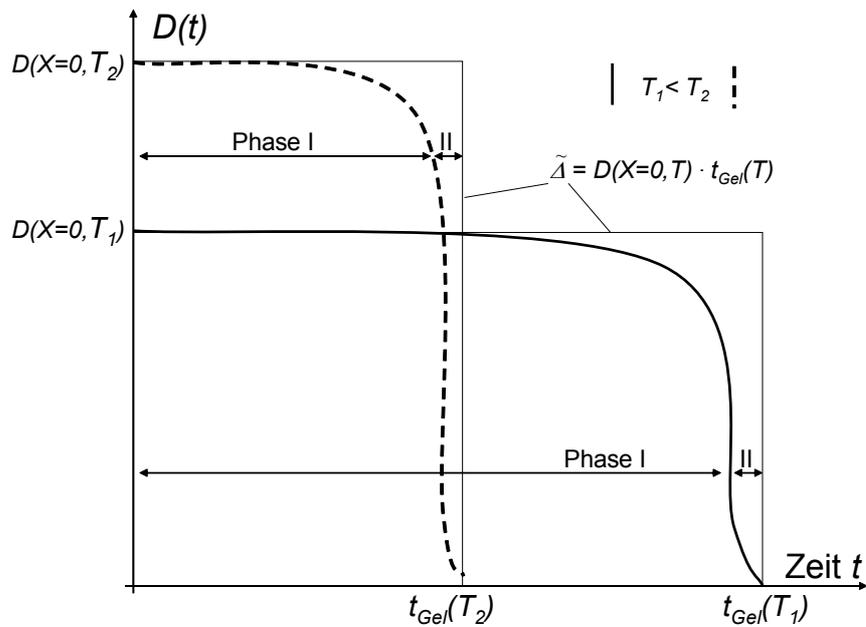


Abbildung 3-13: Näherungsformel zur Bestimmung der optimalen isothermen Aushärtetemperatur anhand von anfänglichem Diffusionskoeffizienten und Gelzeit

Dabei kann eine weitere Vereinfachung bei der Suche nach der optimalen isothermen Aushärtetemperatur ergriffen werden, wenn der in Gleichung 3-63 aufgestellte Zusammenhang für die kinetischen Modelle berücksichtigt wird ($t_{Gel}(T) \propto 1/k(T)$). Damit ergibt sich folgendes Optimierungskriterium:

$$\max \tilde{\Delta} = const. \cdot \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X=0, T)} \cdot \frac{1}{k(T)} \quad \text{Gleichung 3-66}$$

Die optimale Aushärtetemperatur kann somit mit Hilfe der Anfangsviskosität $\eta(X=0, T)$ und einer Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ abgeschätzt werden. Dabei kann angenommen werden, dass diese Näherung auch für nicht autokatalytische Klebstoffe Gültigkeit besitzt (z.B. Kinetik n-ter bzw. erster Ordnung). Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten für ein spezifisches Klebstoffsystem bei unterschiedlichen Aushärtetemperaturen wird sich immer in gleicher Weise vollziehen. Anfangsviskosität $\eta(X=0, T)$ bzw. anfänglicher Diffusionskoeffizient $D(X=0, T)$ und Gelzeit $t_{Gel}(T)$ bzw. Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ sollten also auch für nicht autokatalytische Systeme die charakteristischen Größen darstellen.

Gleichung 3-58, Gleichung 3-65 und Gleichung 3-66 sind unter Vernachlässigung des konstanten Korrekturterms identisch. Mit ihnen ist eine gute Abschätzung der optimalen Aushärtetemperatur insbesondere für autokatalytische Systeme möglich. Dabei ist stets der prozesstechnisch mögliche Temperaturbereich zu betrachten. Die mit diesen Formeln ermittelte Temperatur ist für den Beginn der Aushärtung die optimale Temperatur. Für den weiteren Verlauf der Aushärtung kann sich insbesondere bei

kalthärtenden Systemen eine Temperaturerhöhung günstig auf die charakteristische Diffusionsgröße Δ auswirken.

Für ausgesuchte Klebstoffe werden die Ergebnisse der Näherungslösungen der numerischen Lösung komplexerer rheologischer und kinetischer Modelle bezüglich optimaler isothermer Aushärtetemperaturen und optimalen Aushärtezyklen in Kapitel 4.2.2 einander gegenübergestellt.

Im Zusammenhang mit einem optimalen Aushärtezyklus muss auch die Anwendung von Druck (bzw. Vakuum) während der Aushärtung diskutiert werden. Adhäsion und Haftfestigkeit können so verbessert werden. Die verbesserte Spreitung bzw. Benetzung des Klebstoffes bewirkt eine Verringerung des Abstandes der Moleküle von Klebstoff und Fügeoberfläche, und die geleistete Adsorptionsarbeit erhöht sich (vgl. u. a. Kap. 2.1.2, 3.1, 3.2.2). Ebenfalls ist davon auszugehen, dass durch die Anwendung von Druck die wirksame Oberfläche vergrößert wird, weil der Klebstoff größere Anteile der wahren Oberfläche benetzt [vgl. z.B. HAB 1997, S.162-164; KIN 1983, S.153].

Hong et. al. haben den Einfluss von Druck auf die Kontaminationstoleranz von Epoxidharz/Amin-Klebstoffen untersucht [vgl. HON 1995]. Die Analysen zeigen eine verbesserte Öl-/Kontaminationsaufnahme des Klebstoffes bei der Anwendung von Druck. Dies ist auf einen besseren Kontakt bzw. eine bessere Benetzung Klebstoff/Kontamination zurückzuführen, durch den ein Diffusionsprozess erst möglich wird. Der Diffusionsprozess als solcher verschlechtert sich durch die Beaufschlagung von Druck, weil dadurch das freie Volumen im Polymer bzw. Klebstoff reduziert wird [vgl. FER 1980, S.291-294].

3.2.5 Einfluss der Klebstoffrezeptur

3.2.5.1 Grundharz – Harzviskosität und Löslichkeit der Kontamination

Aus den im vorangegangenen Kapitel gemachten Ausführungen folgt die herausragende Bedeutung einer niedrigen Viskosität des Klebstoffes für die Aufnahme von Kontaminationsteilchen. Sie gewährleistet eine ausreichende Mobilität der Klebstoffmoleküle und macht die Benetzung der Fügeoberfläche sowie eine Diffusion bzw. Verdrängung der Kontamination möglich. Eine niedrige Grundviskosität des Epoxidgrundharzes ist somit eine notwendige Voraussetzung, um eine ausreichende Adhäsion auf kontaminierten Fügeoberflächen zu erzielen.

Eine Diffusion der Kontamination in den Klebstoff setzt eine entsprechende Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff voraus [vgl. z.B. HEN 1994]. Die Löslichkeit von Kontaminationen im Klebstoff ist abhängig von den jeweiligen Polaritäten. Epoxidharze, die für Klebstoffe verwendet werden, zeigen prinzipiell eine eher geringere Polarität. Der Grund hierfür liegt im hohen Anteil an unpolaren Kohlenwasserstoff-Gruppierungen (C-H) – z.B. aromatische Ringe im DGEBA – im Molekül. Die Epoxidfunktion als solche weist auch nur eine geringe Polarität auf. Aufgrund der Symmetrie des Mole-

küls ist zudem von einem niedrigen Dipolmoment auszugehen, so dass insgesamt eine bevorzugte Löslichkeit für unpolare Komponenten bzw. Kontaminationen besteht (vgl. Abbildung 3-14).

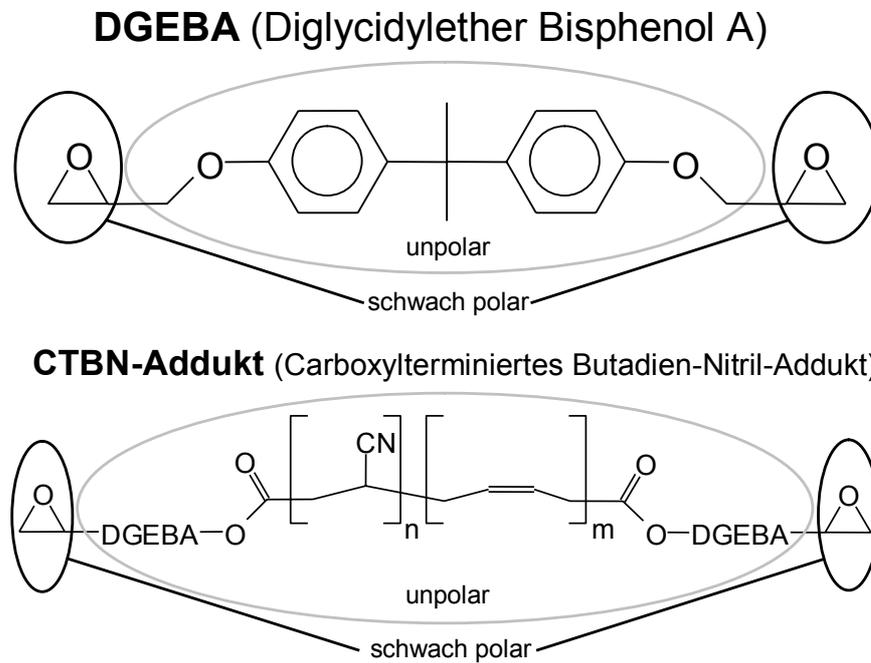


Abbildung 3-14: DGEBA und CTBN-Addukt

Eine NBR-Modifizierung (Nitril-Butadien-Rubber) des Epoxidharzes kann die Löslichkeit für unpolare Komponenten weiter verbessern [vgl. u. a. SPR 2003; SPR 2004; OGA 1997; SIE 1986]. Ursprünglich wurden NBR-Modifizierungen bei sehr spröden Epoxidharzklebstoffen vorgenommen, um Bruch- sowie Schlagzähigkeit und damit Crashfestigkeiten der Verklebungen zu verbessern. Dazu werden einem Gundharz-Härter-Gemisch epoxidfunktionalisierte CTBN-Addukte (Carboxylterminiertes Butadien-Nitril-Addukt) beigemischt. Die Anbindung des NBR an die Epoxidgruppe erfolgt hier mit Hilfe einer Carboxylgruppe. Im nicht ausgehärteten Zustand besteht eine gute Löslichkeit der CTBN-Addukte im Klebstoff, die mit zunehmender Aushärtung des Klebstoffes abnimmt, weil die Polarität der vernetzten Epoxid-Amin-Grundeinheiten aufgrund der aminischen Härter steigt. Es bilden sich dadurch sogenannte CTBN-Addukt-Domänen aus (Größe $\approx 1\text{-}5\mu\text{m}$). Die CTBN-Addukte sind dabei über ihre Epoxidfunktionalität mit dem Grundklebstoff verbunden. Dieses Zwei-Phasen-System zeigt aufgrund der elastisch-plastischen Eigenschaften der CTBN-Addukt-Domänen deutlich verbesserte Bruch- und Schlagzähigkeiten bzw. Crashfestigkeiten [vgl. z.B. MAY 1988, S.551-602; KIN 1996; SPR 1997].

Die erzielte höhere Kontaminationstoleranz mit Hilfe von NBR-Modifizierungen war ein unbeabsichtigter positiver Nebeneffekt. Dafür verantwortlich sind die langen kettenförmigen ($M_w \approx 3500$ AE) und unpolaren Nitril-Carboxylat-Butadieneinheiten. Ihre Polarität kann mit Hilfe des Verhältnisses der eingebrachten Nitril-(polar)/Carboxylatgruppen (sehr polar) zu Butadieneinheiten (lang und unpolar)

beeinflusst werden (vgl. Abbildung 3-14). Die hohe Affinität von unpolaren Kontaminationen zu CTBN-Addukten führt dann zu einer verbesserten Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff [vgl. OGA 1997]. Dabei gilt für unpolare Kontaminationen das gleiche wie für die CTBN-Addukte. Die Löslichkeit im Klebstoff nimmt mit zunehmender Vernetzung ab, so dass davon ausgegangen wird, dass sich die Kontamination in den CTBN-Addukt-Domänen konzentriert oder – wenn möglich – zu freien Oberflächen bewegt (Ausschwitzen der Kontamination) [vgl. DEB 1986; HEN 1992, S.212-213; BIS 1993; OGA 1997].

Diese unpolare Formulierung der Grundharze bzw. der CTBN-Addukte gewährleistet eine Lösungsfähigkeit für unpolare Kontaminationen im Klebstoff. Die Verdrängung der letzten Monolage Kontamination auf einer hochenergetischen Oberfläche scheint aber durch Grundharz oder CTBN-Addukte nicht bzw. schwer möglich, weil die Oberflächenenergien von Kontamination und Grundharz-/CTBN-Addukten sich nur geringfügig unterscheiden und damit kein signifikanter Gewinn an Adsorptionsarbeit daraus resultiert (vgl. Kap. 3.1 u. 3.2.2) [vgl. HON 1990; HON 1992; HON 1994; HON 1995].

3.2.5.2 Reaktivität – Härter und Beschleuniger

Eine Verdrängung der letzten Monolage ist aber z.B. durch aminische Härter möglich. Deren hohe Polarität führt zu einer bevorzugten Adsorption und zu einem Gewinn an geleisteter Adsorptionsarbeit an der Fügeiteiloberfläche: $W_{A_Hä} > W_{A_Ko}$

Dabei sind Härter mit einer sehr hohen Polarität eher negativ zu bewerten. Sie sind inkompatibel (geringe Löslichkeit) mit den anderen Klebstoffbestandteilen bzw. mit einer unpolaren Kontamination. Zwei negative Extremfälle sind hier denkbar:

- Der Härter gelangt gar nicht zur Fügeiteiloberfläche, weil sich eine Kontamination/Epoxidharz/CTBN-Addukte-Schicht bildet, die sehr unpolar ist.
- Der Härter wird stark an der Fügeiteiloberfläche adsorbiert. Dies führt zu Konzentrationsunterschieden im Grenzflächenbereich. Es kommt zur Bildung einer so genannten Weak-Boundary-Layer, einer härterverarmten und somit niedrigvernetzten Schicht in Grenzflächennähe (vgl. Kap. 3.2.2).

Polyamidoamine besitzen ölliebende unpolare Gruppen und polare Anteile. Die Polarität der Polyamidoamin-Härter kann über den relativen Anteil der Amingruppen gesteuert werden (NH oder NH₂). Dabei steht ein geringer Anteil dieser Gruppen für eine geringere Polarität des Härters, was wiederum eine bessere Verträglichkeit/Affinität mit unpolaren Kontaminationen und den restlichen Klebstoffbestandteilen nach sich zieht. Klebstoffe mit entsprechend modifizierten Polyamidoamin-Härtern zeigen darum ein besseres Verhalten auf kontaminierten Oberflächen als aliphatische Amin-Härter. Das Entstehen von Konzentrationsunterschieden Härter/restliche Klebstoffbestandteile/Kontamination wird so

verhindert bzw. verringert [vgl. u.a. WIN 1975; WIN 1977; BOW 1985; HON 1990; HON 1992; HON 1994; HON 1995].

Härter und katalytische Beschleuniger beeinflussen maßgeblich die Zeit, die zum Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche zur Verfügung steht. Je schneller die Reaktion abläuft, desto kleiner ist das Zeitfenster, welches zum Abtransport der Kontamination zur Verfügung steht und umso schlechter ist die sich ergebende Kontaminationstoleranz [vgl. z.B. HON 1995]. Wenn man für unterschiedlich reaktive Klebstoffe von einer gleichen mittleren Viskosität bei einer identischen Aushärtetemperatur ausgeht, so gilt ausgehend von Gleichung 3-29, Gleichung 3-30 und Gleichung 3-51:

$$\max \Delta = \frac{k_B}{f} \cdot \frac{T \cdot t_{Gel}(k, k_i, T)}{\bar{\eta}} \quad \text{mit } T = const., \bar{\eta} = const. \quad \text{Gleichung 3-67}$$

Die Zeit bis zum Gelpunkt t_{Gel} wird von der Größe der Geschwindigkeitskonstanten – unter der Annahme einer gleichen Reaktionsordnung n, m – $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_K}{RT}}, k_i = k_{i0} \cdot e^{-\frac{E_{Ki}}{RT}}$ bzw. den dazugehörigen Parametern k_0, k_{i0} und E_A, E_{Ai} bestimmt.

Ein kinetisch schnelleres Klebstoffsystem zeichnet sich durch eine geringere Aktivierungsenergie E_K und/oder eine größere Geschwindigkeitskonstante k_0 und somit eine geringere Gelzeit t_{Gel} aus. Daraus folgt eine geringere charakteristische Diffusionsgröße Δ und somit eine geringere Kontaminationstoleranz als bei einem langsameren Klebstoffsystem bei gleicher isothermer Aushärtetemperatur und gleicher mittlerer Viskosität:

$$k_I > k_{II} \text{ (bzw. } k_{iI} > k_{iII}) \Rightarrow t_{Gel}(k_I) < t_{Gel}(k_{II}) \Rightarrow \Delta(k_I) < \Delta(k_{II})$$

$I \equiv$ schnelles System Gleichung 3-68

$II \equiv$ langsames System

Hierin ist auch der Grund zu sehen, warum mit kalthärtenden Epoxidharzklebstoffen nur eine geringe bzw. gar keine Kontaminationstoleranz erzielt werden kann [vgl. GRO 1995; KIN 1983, S.298/310; TER 2003], wenn sie in vergleichbaren Zeiten wie warmhärtende Klebstoffe polymerisieren. Hier muss von gleichen Aushärte-/Gelzeiten der verschiedenen Klebstoffe ausgegangen werden:

$$t_{Gel}(k, k_i, T) = const. \quad \text{Gleichung 3-69}$$

Die durchschnittliche Viskosität über die Aushärtung ist bei einem kalthärtenden System aber viel größer als bei einem warmhärtenden System; damit folgt für Δ :

$$\Delta(T_1) = \frac{k_B}{f} \cdot \frac{T_1 \cdot t_{Gel}}{\bar{\eta}(T_1)} \gg \frac{k_B}{f} \cdot \frac{T_2 \cdot t_{Gel}}{\bar{\eta}(T_2)} = \Delta(T_2) \quad \text{mit } T_1 > T_2 \Rightarrow \bar{\eta}(T_1) \ll \bar{\eta}(T_2) \quad \text{Gleichung 3-70}$$

Die charakteristische Diffusionsgröße Δ ist bei kalthärtenden Systemen damit um ein vielfaches kleiner, wenn sie in vergleichbaren Zeiten wie warmhärtende Systeme vernetzen.

3.2.5.3 Zusatzstoffe –Haftvermittler, Reaktivverdünner, Füllstoffe und Thixotropierung

Einige Autoren berichten über eine bessere Kontaminationstoleranz von Klebstoffen, wenn Silanhaftvermittler dem Klebstoff beigemischt werden [vgl. WIN 1975; MAY 1988 S.690; HON 1990; HEN 1992, S.203]. Silanhaftvermittler können mit einem trojanischen Pferd verglichen werden [vgl. HAB 1997, S.149-153]:

- Unter Wasserabschluss sind sie höchst unpolar und begünstigen die Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff.
- Bei der Umsetzung mit Wasser – es genügen geringste Spuren – entsteht eine hoch polare Gruppe, die eine hohe Affinität zu hochenergetischen Fügeiteiloberflächen besitzt. Der Silanhaftvermittler ist dann in der Lage, die Kontamination von der Oberfläche zu verdrängen. Aus diesem Grund werden Silanhaftvermittler auf metallischen Oberflächen in Luftfahrt- und Dentalindustrie für hochfeste und langzeitbeständige Klebeverbindungen eingesetzt.

Dieser Doppelcharakter der Silanhaftvermittler scheint der Grund für die gesteigerte Kontaminationstoleranz von entsprechend modifizierten Klebstoffen zu sein.

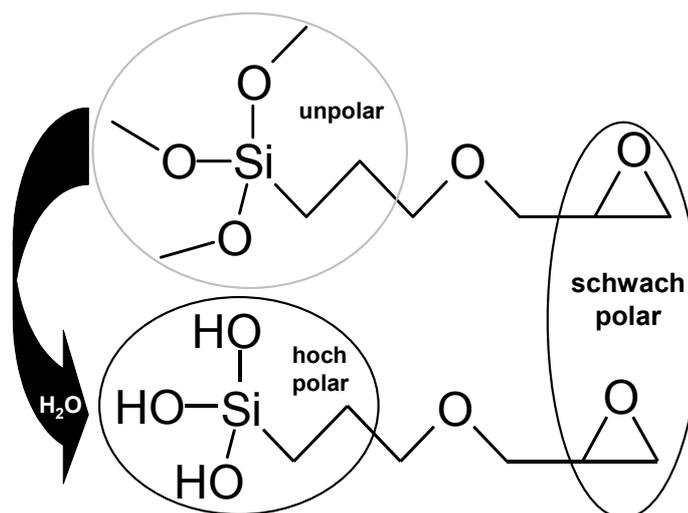
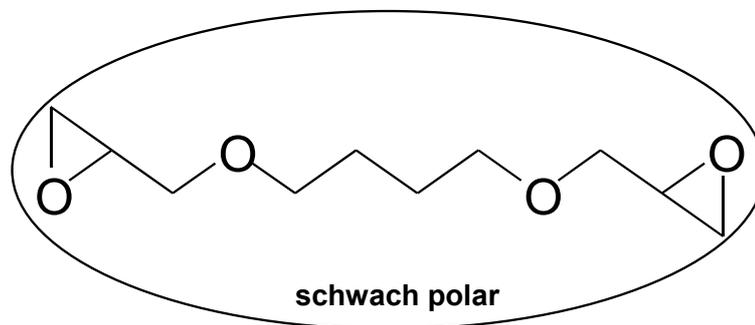


Abbildung 3-15: Silanhaftvermittler, schematisch

Ebenfalls werden Reaktivverdünner Klebstoffsystemen beigemischt, um die Viskosität zu erniedrigen und damit eine bessere Benetzung der Fügeiteile zu gewährleisten. Insbesondere gilt dies, wenn eine Modifizierung mit NBR-Addukten vorgenommen wird, weil die langkettigen NBR-Moleküle die Viskosität des Klebstoffes signifikant erhöhen. Zudem werden Reaktivverdünner bei kalthärtenden Systemen eingesetzt.

Die Reaktivverdünner sind epoxidfunktionalisiert und können so ins Netzwerk eingebaut werden. Sie sind auch noch bei hohen Aushärtegraden aufgrund ihres geringen mittleren Molekulargewichts M_w mobil. Dies ermöglicht eine bevorzugte Diffusion der Reaktivverdünner an Stellen, die bereits an nicht abreagierten Epoxidkomponenten verarmt sind. Somit ist insgesamt ein höherer Aushärtegrad erzielbar. Ein typischer Vertreter für einen Reaktivverdünner ist Butandiolglycidether [vgl. MAY 1988, S.688-689], der schwach polar ist und somit die Löslichkeit von unpolaren Kontaminationen zulässt (vgl. Abbildung 3-16).

"Reaktivverdünner"



Butandiolglycidether

Abbildung 3-16: Reaktivverdünner, Butandiolglycidether

Wie in den vorangegangenen Kapiteln mehrmals erläutert, verbessert eine niedrige Viskosität den Abtransport der Kontamination von der Fügeiteiloberfläche, so dass der Einsatz von Reaktivverdünnern auch die Kontaminationstoleranz der Klebstoffsysteme begünstigt bzw. begünstigen sollte [vgl. BOW 1985; SIE 1986].

Dabei muss aber, wie bei Harz- und Härterkomponenten, die Polarität der Reaktivverdünner berücksichtigt werden. Reaktivverdünner haben damit eine ähnliche Funktion wie ein Lösungsmittel, bleiben aber erhalten, werden ins Netzwerk eingebaut und verflüchtigen sich nicht. Im Bereich der Lacktechnologie ist man z.B. bestrebt, aufgrund von Arbeits- und Umweltschutzbestimmungen von lösungsmittelbasierten Lacken zu Wasserbasislacken zu wechseln. Die hohe Polarität des Lösungsmittels „Wasser“ macht dabei häufig Probleme, wenn unpolare Kontaminationen von der Fügeiteiloberfläche nicht entfernt worden sind. Unpolare organische Lösemittel sind dagegen in der Lage, geringe Mengen an Fett bzw. Öl (unpolar) zu lösen, so dass bei der Lackierung auf nicht ganz sauberen Oberflächen keine Nachteile entstehen. Das hoch polare Lösungsmittel Wasser ist dazu nicht in der Lage [vgl. z.B. SAB 1996].

Mit dem Zusatz von Füllstoffen werden verschiedene Eigenschaftsveränderungen der Klebstoffe angestrebt, um den Klebschichten genau definierte mechanische, chemische und physikalische Eigenschaften zu verleihen [vgl. HAB 1997, S.146-148]:

- Ausweitung des Temperaturanwendungsbereiches
- Verstärkung der Klebschicht/höhere kohäsive Festigkeiten
- Herabsetzung der Schwindung
- Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften/Verlängerung der Topfzeit
- Erzielung besonderer elektrischer und physikalischer Eigenschaften

Füllstoffe werden ebenfalls in Verbindung mit der Verbesserung der Kontaminationstoleranz von Klebstoffen diskutiert. Insbesondere oberflächenmodifizierte Calciumcarbonate und Wollastonite, die Klebstoffen in erster Linie zur Herabsetzung der Schwindung zugesetzt werden (ca. 20-25%), als auch disperse Kieselsäure, die als Thixotropierungsmittel zugesetzt wird und damit die Standfestigkeit von Klebstoffraupen gewährleistet (ca. 3-5%), sollen aufgrund ihrer hohen Porosität und großen Oberfläche Kontaminationen binden [vgl. PUT 1985; HAB 1997, S.559-560; OGA 1999; ROS 1985a; DEB 1986]. Des Weiteren wird durch die Thixotropierung die Beweglichkeit der weiteren Klebstoffbestandteile insbesondere der Härter eingeschränkt, was besonders einer Entmischung der Klebstoffkomponenten bzw. Konzentrationsunterschieden in Grenzflächennähe entgegenwirkt [vgl. MAY 1988, S.686].

Diese Ergebnisse sind auf den ersten Blick verwunderlich bzw. widersprüchlich, weil die Zugabe von Füllstoffen und insbesondere von disperser Kieselsäure die Viskosität zumindest makroskopisch stark erhöht und damit negativen Einfluss auf die Benetzbarkeit und Diffusionsprozesse haben sollte.

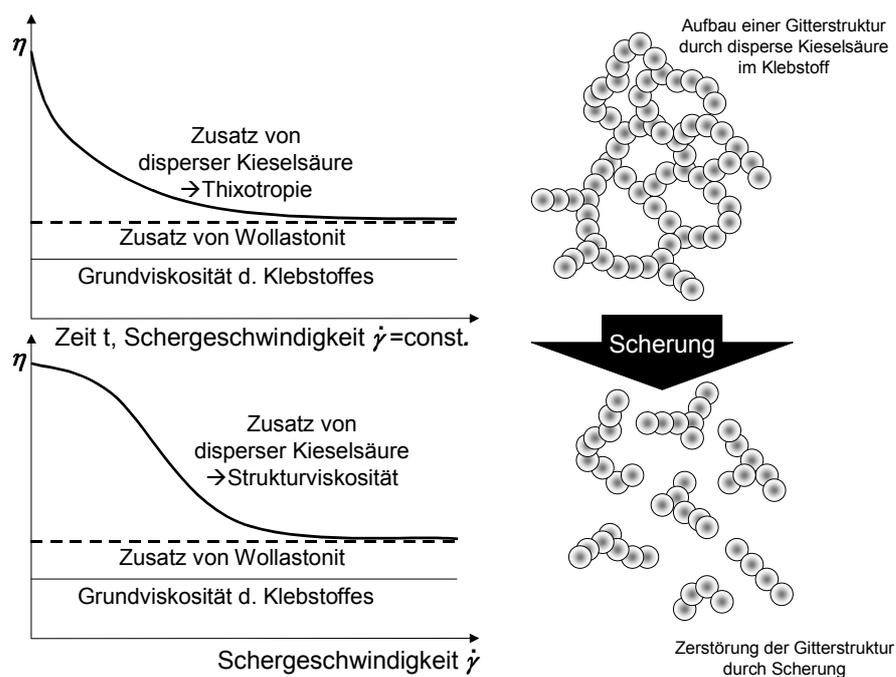


Abbildung 3-17: Auswirkung von Füllstoffen auf die Klebstoffviskosität
Quelle: PAH 1995, S.54/387-388

Die makroskopische Erhöhung der Viskosität aufgrund einer Zugabe von Wollastonit oder Calciumcarbonat kann z.B. mit Hilfe des Plattenmodells nach Geißle erklärt werden (vgl. Abbildung 3-17) [vgl. auch bezüglich weiterer Modelle PAH 1995, S.391-411]. Die Zugabe der Füllstoffe wird in diesem Modell als effektive Spaltverringerng bei der Scherung aufgefasst. Die Schergeschwindigkeit in der Matrixflüssigkeit erhöht sich damit aufgrund geometrischer Betrachtungen um den Faktor β , der abhängig ist vom Volumenanteil Φ des Füllstoffes:

$$\beta = \frac{\dot{\gamma}_{Re}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{1}{1 - \Phi} \quad \text{Gleichung 3-71}$$

Die scheinbare bzw. makroskopische Viskosität ergibt sich dann zu:

$$\eta_s = \beta \cdot \eta \quad \text{Gleichung 3-72}$$

Angewendet auf das Diffusionsproblem Klebstoff/Kontamination kann man sich ausgehend von diesem Modell den Effekt des Einbringens des Füllstoffes als Verkleinerung der charakteristischen Diffusionsgröße vorstellen, weil die Kontaminationsteilchen bei der Diffusion die Füllstoffteilchen umgehen müssen. Für die charakteristische Diffusionsgröße Δ ergibt sich dann:

$$\max \Delta = F(\Phi) \int_0^{X_{Gel}} \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X, T)} \cdot \frac{dt}{dX} dX \quad \text{mit z.B. } F(\Phi) = 1 - \Phi \quad \text{Gleichung 3-73}$$

Die mikroskopische Viskosität des Klebstoffsystems bestimmt aber weiterhin maßgeblich das Diffusionsverhalten.

Bei disperser Kieselsäure gestaltet sich diese Betrachtung schwieriger. Wird sie in einen Klebstoff eingearbeitet, so können zwischen den porigen Aggregaten mit großer Oberfläche der dispersen Kieselsäure zwischenmolekulare Wechselwirkungen auftreten. Diese Oberflächenkräfte fügen die Aggregate zu großen Agglomeraten zusammen, bis schließlich ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Die Bildung dieses Netzwerkes führt zu einer starken Erhöhung der makroskopischen Viskosität des Klebstoffes. Wird der Klebstoff, in den disperse Kieselsäure eingearbeitet wurde, geschert, so werden die schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zerstört und die Viskosität erniedrigt. Die Größe der Zerstörung der Gitterstruktur und somit der Viskositätsabfall ist abhängig von der Schergeschwindigkeit. Nach der Scherung baut sich die Gitterstruktur erneut auf, d.h. der Vorgang ist reversibel (vgl. Abbildung 3-17 u. Abbildung 3-18).

Die Silanolgruppen der dispersen Kieselsäure ermöglichen dabei die Bildung einer Gitterstruktur. Als reaktionsfähige Zentren sind sie in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kieselsäurepar-

tikeln/-aggregaten oder mit anderen polaren Stoffen auszubilden. Disperse Kieselsäure ist dementsprechend hydrophil.

Die Umsetzung dieser Silanolgruppen mit Organosiliciumverbindungen oder reaktiven Polydimethylsiloxanen führt zu hydrophober disperser Kieselsäure. Die effektive Anzahl an Silanolgruppen (Si-OH) auf der Oberfläche wird somit reduziert. Bei hydrophober disperser Kieselsäure treten zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen Wechselwirkungen zwischen den silylierten Oberflächen auf [vgl. WAC 2002].

Diese räumliche Gitterstruktur beeinflusst zwar maßgeblich die makroskopische Viskosität, ihr Einfluss auf die die Diffusion der Kontamination bestimmende mikroskopische Viskosität ist aber ähnlich wie bei den anderen Füllstoffen als eher gering einzuschätzen.

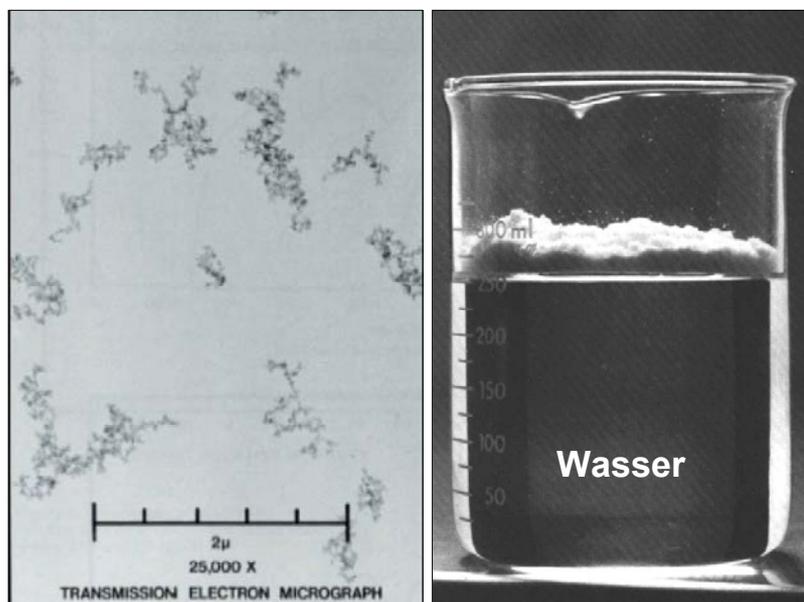


Abbildung 3-18: Hydrophobe Kieselsäure; Aggregate
Quelle: CAB 2003

Viel wichtiger scheint, dass durch die Zugabe dieser mikroporösen mit hohen Oberflächen ausgestatteten Füllstoffe mehr freies Volumen für die Diffusionsvorgänge der Kontamination im Klebstoff geschaffen wird. Durch eine hydrophobe Oberfläche werden zudem Bindungs- und Adsorptionsvorgänge begünstigt.

Anmerkung: Eine signifikante mechanische Verdrängung ist nur möglich, wenn die Klebstoffviskosität größer ist als die Viskosität der Kontamination (vgl. Kap. 3.1). Dies steht in Konkurrenz zu den beiden anderen Modellprozessen, Diffusion und thermodynamische Mikroverdrängung, weil diese, wie abgeleitet, bei einer möglichst niedrigen Viskosität über die Aushärtezeit die besten Ergebnisse liefern.

Eine Thixotropierung des Klebstoffes unterstützt nun alle drei Prozesse. Die makroskopische Viskosität wird hochgesetzt, was die mechanische Verdrängung begünstigt. Die Mikroviskosität bleibt aber unverändert, so dass die beiden anderen Prozesse durch die Thixotropierung nur gering beeinflusst werden.

3.3 Leistungsschall aktivierter Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche

3.3.1 Zur Wirkung von Leistungsschall in Flüssigkeiten und Polymerschmelzen

3.3.1.1 Kavitation

Der Begriff Kavitation leitet sich vom lateinischen Wort „cavus“ (= hohl) ab. Er bezeichnet die Hohlraumbildung in flüssigen Medien. Kavitation kann in einer Flüssigkeit erstens durch Energieeintrag z.B. Wärme oder Laserlicht initiiert werden. Ein Energieeintrag erzeugt ein Verdampfen der Flüssigkeit, und somit entsteht ein Hohlraum. Zum Zweiten können durch einen Druckabfall in hydrodynamischen Strömungen oder bei einer Schallanregung Hohlräume in Flüssigkeiten gerissen werden, wenn in einer Flüssigkeit der statische Druck einen bestimmten Wert, die Kavitationsschwelle, unterschreitet. Die Schalleinkopplung im Medium bewirkt u. a. Longitudinalwellen, welche Druck- und Dichteschwankungen in der Flüssigkeit hervorrufen. In der Unterdruckphase entstehen dann Kavitäten.

Zur Erzeugung von Schall wird zumeist der piezoelektrische Effekt genutzt. Durch das Anlegen einer Wechselspannung an mehrere in Reihe geschaltete Piezokeramiken wird der Hub des Schwingkörpers erzeugt, der dann den Schall in die Flüssigkeit überträgt. Zur Erzeugung von Kavitation in Flüssigkeiten ist Leistungsschall notwendig ($>1 \text{ W/cm}^2$). Geringere Intensitäten, weit unter 1 W/cm^2 , werden für wissenschaftliche Untersuchungen zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung und in der medizinischen Diagnostik meist im Impulsverfahren verwendet. Die eingeschaltete Energie soll hier so gering wie möglich sein, so dass keine Schädigungen am beschallten Objekt entstehen [vgl. SOR 2002, S.62-63].

Unterschieden wird zwischen echter bzw. harter Kavitation und weicher Kavitation. Echte Kavitation tritt auf, wenn die Hohlraumbildung in einer völlig entgasten Flüssigkeit zustande kommt, also ein echter Hohlraum entsteht (leere Blase). Hierfür sind sehr hohe Unterdrücke notwendig. In der Realität tritt Kavitation aber bei Unterdrücken auf, die wesentlich niedriger liegen. Ursache dafür ist das Vorhandensein von Kavitationskeimen in Flüssigkeiten, an denen die Kavitationsblasen entstehen. Neben leichtflüchtigen Flüssigkeiten mit merklichem Dampfdruck handelt es sich dabei insbesondere um kleinste Gasbläschen, die sich in der Flüssigkeit nicht auflösen. Normalerweise sind große wie kleine Gasbläschen in einer Flüssigkeit instabil. Zwei Modelle werden diskutiert, wie die Stabilität von kleinen Gasblasen in einer Flüssigkeit erklärt werden kann:

- Organische Partikel umsäumen die kleinen Gasblasen, festigen somit die Blasenoberfläche und verhindern einen Kollaps [vgl. CRU 1982].
- Gasbläschen befinden sich an Grenzflächen und Verunreinigungen (z.B. an einer kontaminierten Fügeoberfläche) und sind dort an Ecken oder auch in Spalten bzw. Kapillaren adsorbiert [vgl. YOU 1984].

Nach Bildung der Blasen an Kavitationskeimen dehnen sich diese bei einem weiteren Druckabfall zunehmend aus, wobei flüchtige Substanzen der Grundflüssigkeit und gelöste Gase weiter in die Blase

hinein transportiert werden. Steigt bei der Ultraschallanregung der Druck in der Flüssigkeit wieder an, so kollabieren die Blasen aufgrund des äußeren Druckes und zerfallen in viele kleinere Blasen, die wiederum als Kavitationskeim für neue Blasen dienen. Die in der Blase gespeicherte Energie wird in Bruchteilen ihrer Entstehungszeit wieder freigesetzt. Eine Kavitationsblase ist also eine Art „Energie-transformator“, Energie wird über eine recht lange Zeit aufgenommen und beim Kollaps in einem Bruchteil der Aufnahmezeit wieder abgegeben (Faktor 100). Der Blasen-kollaps verursacht insbesondere eine starke Kompression des Blaseninhaltes und führt so zu sehr hohen Drücken als auch Temperaturen innerhalb der Blase (mehrere 1000°K und mehrere 100 bar nach der Hot-Spot-Theorie, [vgl. z.B. VDI 2000]). Blasenentstehung und -kollaps werden von einem breitbandigen gut hörbaren Rauschen, dem Kavitationsrauschen, begleitet.

Neben dieser transienten (Intensitäten $>10 \text{ W/cm}^2$) bzw. instabilen Kavitation ist es möglich, stabile Kavitation zu erzeugen (Intensitäten $1\text{-}3 \text{ W/cm}^2$). Bei stabiler Kavitation stellt sich ein stabiles Oszillieren der Blase in aufeinander folgenden Unterdruck- und Überdruckphasen ein, wobei die Blase periodisch in der Unterdruckphase aufschwingt und in der Überdruckphase zusammenfällt. Über mehrere Zyklen ergibt sich ein langsames Anwachsen der Blase, weil mehr gelöste Gase als auch flüchtige Substanzen in die Blase eindiffundieren können (Phänomen der gleichgerichteten Diffusion). Bei einer gewissen Größe kommt es dann, wie bei der transienten Kavitation, zum Blasen-kollaps oder die Blasen werden aus dem Schallfeld bzw. aus der Flüssigkeit herausgetrieben [vgl. u. a. VDI 2000, S.7-8; SOR 2002, S.99-102; MAS 1999, S.8-15; MAS 2002, S.25-60; KUT 1988, S.333-361].

3.3.1.2 Mikroströmungen, Mikrojet und Kavitationserosion

Durch den Blasen-kollaps bei Kavitation kommt es zur Emittierung von hochenergetischen Mikroströmungen, d.h. Stoß- und Schockwellen. Bei einem Blasen-kollaps in der Nähe einer festen Oberfläche verläuft die Dynamik der Blase asphärisch: der oberflächennahe Teil der Blase fällt verlangsamt ein, so dass die der Oberfläche abgewandte Blasenseite sich früher einstülpt. So entstehen Mikrojets, die sich durch die Blasen hindurch hin zur festen Oberfläche bewegen. Typische Strahlgeschwindigkeiten liegen zwischen 50 bis 150 m/s [vgl. VDI 2000, S.34-37, 46-48].

Beide Phänomene, d.h. Mikrojets und Mikroströmungen, bewirken auf Festkörperoberflächen mechanische Effekte. Die Stärke der mechanischen Effekte wird bestimmt durch die Anzahl und die Größe der Blasen sowie dem Abstand der Blasen zur Oberfläche und die Schallzeit. Das Material der Oberfläche wird durch die hohe mechanische Beanspruchung in mikroskopisch kleinen Bereichen plastisch verformt und kleine Partikel werden aus der Oberfläche heraus gebrochen. Es kommt zur sogenannten Kavitationserosion (vgl. Abbildung 3-19).

Genau diese Effekte werden bei der Ultraschallreinigung ausgenutzt. Vergleichbar eines Reinigungsprozesses mit einem Hochdruckreiniger, bei dem ein scharfer Flüssigkeitsstrahl die Kontamination von der Oberfläche entfernt, geschieht dies bei der Ultraschallreinigung durch viele kleine Mikrojets (Flüssigkeitsstrahlen) und Stoßwellen. Die Flüssigkeitsströmung reißt Verschmutzungsteilchen und

lockere Anlagerungen mit sich. Bedingt durch das Auftreffen der Mikrojets und Stoßwellen auf die Festkörperoberfläche entwickelt sich zudem eine radiale Strömung parallel zur Oberfläche, so dass die Reichweite einer einzelnen Blase beachtlich ist. Der Reinigungseffekt ist umso stärker, je entgaster die Flüssigkeit ist; die Kavitationsblasen können dann auf sehr kleine Radien zusammenfallen, was die Implosion beschleunigt und die auftretenden Geschwindigkeiten und Drücke stark erhöht. Bei langen Schallzeiten und stark entgasten Flüssigkeiten wird nicht nur die Kontamination von der Oberfläche entfernt, sondern auch ein Angriff des Grundwerkstoffes ist möglich. Diese mechanischen Effekte treten bevorzugt in einem Frequenzbereich von 20 bis 60 kHz auf. Bei höheren Frequenzen nimmt die bis zum Kollaps entstehende Blasengröße ab bzw. die zur Verfügung stehende Kollapszeit reduziert sich bei hohen Intensitäten. Die abgegebene Leistung während des Blasen kollaps reduziert sich dementsprechend, weil die Blase in der Entstehungsphase nicht so viel Energie aufnimmt bzw. kein vollständiger Kollaps mehr möglich ist [vgl. u. a. VDI 2000, S.34-37, 46-48, 80-88; KUT 1988, S.352-358, 365-373; SOR 2002, S.99-102; MAS 1999, S.12-22, 43-56; MAS 2002, S.58-59]. Neben den bekannten Ultraschallreinigungsbädern, die z.B. in Laborbetrieben, bei Betrieben im Bereich der Oberflächentechnologie und der Optik eingesetzt werden, wird zurzeit die ultraschallunterstützte Reinigung von Textilien erprobt [vgl. z.B. VDI 2000, S.89].

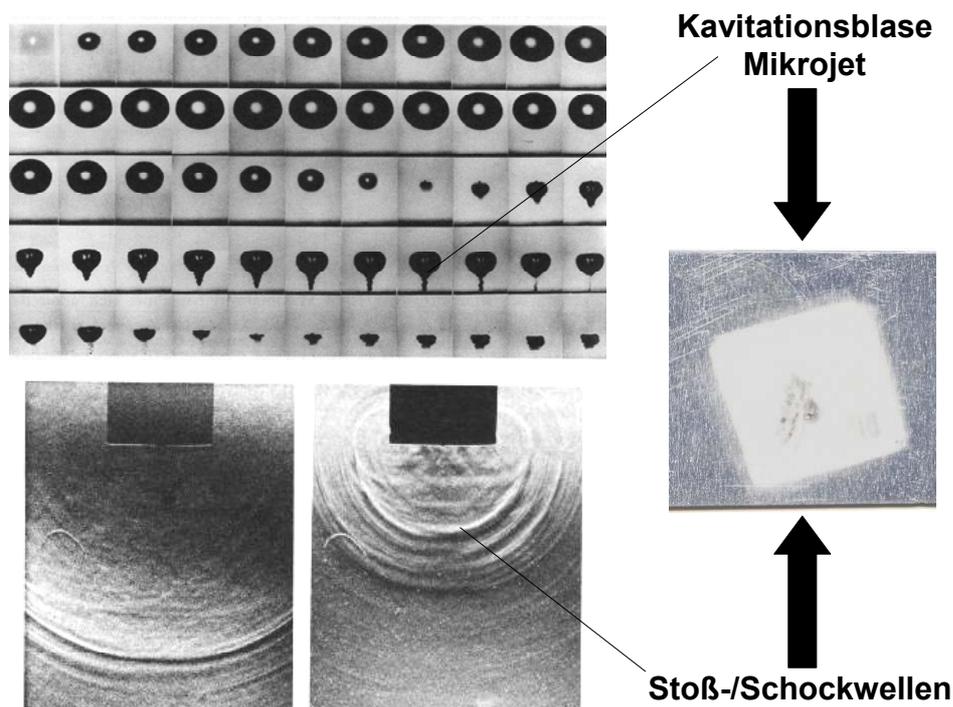


Abbildung 3-19: Implosion von Kavitationsblasen in der Nähe einer festen Oberfläche, Kavitationserosion auf Aluminium
Quelle: LAU 1975, KUT 1988, S. 357

3.3.1.3 Temperaturerhöhung

Die akustische Energie wird im Fluid absorbiert. Dabei wird ein Großteil der Energie – auch bei Entstehung von Kavitation – in Wärmeenergie umgewandelt. Zurückgeführt werden kann diese Erwär-

mung auf die stärkere Relativbewegung der einzelnen Moleküle [vgl. MAS 2002, S.33-36; VDI 2000, S.46; KUT 1988, S.192-204, 396]. Dabei ist die Wärmeverteilung in der Flüssigkeit aus zwei Gründen nicht homogen:

- Aufgrund der Kavitationsblasen und deren Kollaps entstehen Hot Spots (vgl. Kap. 3.3.1.1).
- Die Schallintensität nimmt mit dem Abstand zur Schallquelle exponentiell ab. Dementsprechend verringern sich auch die absorbierte Schallenergie und damit auch die umgewandelte Wärmeenergie. Der Wärmefluss in der Flüssigkeit wird aber hier zu einer Egalisierung der Temperaturverteilung im Klebstoff (geringe Klebschichtdicke) führen.

Dieser Effekt wird z.B. beim Ultraschallschweißen thermoplastischer Werkstoffe ausgenutzt, wobei hier die Einkopplung des Ultraschalls in die beiden festen Füge­teile erfolgt, die unter Ultraschalleinwirkung aufschmelzen. In der flüssigen Phase kommt es zum Verschmelzen (Interdiffusion) der beiden Füge­teile [vgl. z.B. SOR 2002, S. 96-98; MAS 1999, S.5-6; KUT 1988, S.373-383]. Dabei setzt sich das Ultraschallschweißen von Thermoplasten immer mehr durch. Dies liegt insbesondere daran, dass der Ultraschallschweißprozess eine höhere Dynamik als der traditionelle Heizbackenprozess besitzt und somit auch bei schwierigen bzw. kontaminierten Füge­teiloberflächen eine zuverlässige Verschweißung garantiert [vgl. VDI 2002; MÖG 2002]. Auch das Verbinden bzw. Schweißen von Metallen, z.B. Aluminium, ist mittels eines Ultraschallschweißprozesses möglich. Beim sog. „Solid-State-Welding“ werden Metalle mittels Druck und Leistung­ultraschall bei einer Temperatur von 30-50% ihrer Schmelztemperatur verbunden. Auch hier findet eine Interdiffusion an der Füge­stelle statt. Der Ultraschallprozess führt zu einer geringeren Erwärmung im Vergleich zum herkömmlichen Schweißprozess (geringere Wärmeeinflusszone) und garantiert wiederum bei schwierigen, d.h. kontaminierten und oxidierten Oberflächen, zuverlässige Verbindungen [vgl. KON 2003].

3.3.1.4 Viskositätserniedrigung

Die Einkopplung von Ultraschall in Polymere führt in vielen Fällen ebenfalls zu einer Viskositätserniedrigung. Dabei können drei physikalische Effekte unterschieden werden [vgl. MAS 2002, S.161-170, 217-218]:

- Aufgrund der hohen auftretenden Temperaturen kann die Einkopplung von Leistung­ultraschall zur Zerstörung der Polymerketten in Polymerschmelzen führen, vergleichbar der Kavitationserosion an Festkörperoberflächen. Hier werden **chemische Bindungen** aufgebrochen. Durch die Zerstörung bzw. Verkleinerung der durchschnittlichen Kettenlänge bzw. des mittleren Molekulargewichts ergibt sich eine Abnahme der Viskosität. Dieser Prozess ist **irreversibel** und findet bevorzugt bei hohen Frequenzen (größer 100 kHz), d.h. bei hohen Blasen­temperaturen statt (vgl. a. Kap. 3.3.1.6).

- Die Einkopplung von Ultraschall führt – wie im vorangegangenen Kapitel 3.3.1.3 erläutert – zu einer Temperaturerhöhung und somit auch zu einer Viskositätserniedrigung von Polymer-schmelzen (vgl. Kap. 3.2.4, $d\eta/dT < 0$).
- Auch **zwischenmolekulare Wechselwirkungen** (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) werden durch die starken Zug- und Scherkräfte bei Ultraschalleinkopplung zerstört. Dies führt ebenfalls zu einer größeren Beweglichkeit der Teilchen und einer niedrigeren Viskosität. Dieser Prozess ist aber **reversibel**. Nach Abschalten des Ultraschalls bilden sich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen wieder aus, und die Viskosität erhöht sich.

Der letzte Effekt wird z.B. in der Zahnmedizin genutzt. Zahnfüllwerkstoffen werden aus diesem Grunde Thixotropierungsmittel beigefügt (vgl. Kap. 3.2.5.3). Sie sind dann auch vor der Aushärtung recht standfest und können gut verarbeitet bzw. bearbeitet werden. Für die Einbringung und Anpassung in den Zahn sollten die Füllmassen aber möglichst niederviskos sein, damit eine gute Anpassung an den Zahn und eine gute Benetzung bzw. eine gute Adhäsion gewährleistet ist. Zu diesem Zweck wird in die Füllmasse Ultraschall eingekoppelt. Die Viskosität erniedrigt sich signifikant; eine gute Anpassung an den Zahn und eine gute Benetzung sind die Folge [vgl. KRÄ 2000].

3.3.1.5 Entgasung, Emulgierung, Dispergierung und Diffusion

Die Entgasung von Flüssigkeiten beruht auf dem Phänomen der gleichgerichteten Diffusion (vgl. Kap. 3.3.1.1). Über mehrere Schwingungszyklen kommt es zu einem Anwachsen der Blase, weil in der Unterdruckphase aufgrund der größeren Oberfläche mehr Gas bzw. flüchtige Bestandteile in die Blase eindiffundieren als in der Überdruckphase hinaus diffundieren können. Ab einer gewissen Größe wird die dann immer größer werdende Blase aus dem Flüssigkeits-/Schallfeld verdrängt. Verbessert wird die Entgasung der Flüssigkeiten, wenn zusätzlich eine Vakuumpumpe zur Absaugung der Blasen eingesetzt wird. Polymer- und Metallschmelzen können auf diese Weise entgast werden. Lunker, Lufteinschlüsse und andere Fehlstellen können so vermieden werden, was sich dann in besseren mechanischen Kennwerten der Werkstoffe äußert [vgl. KUT 1988, S.340-343, 392].

Unter Leistungultraschall werden feste Stoffe in Flüssigkeiten dispergiert bzw. zwei flüssige Phasen emulgiert. Mittels Ultraschall können auch nicht ineinander lösliche Stoffe mit stark unterschiedlichen Dichten gemischt werden. Dabei werden bezüglich der Bildung von Emulsionen unter Ultraschalleinwirkung drei physikalische Effekte diskutiert [vgl. VDI 2000, S.86-87/95; KUT 1988, S.386-392; MAS 1999, S.21-22]:

- Die starken Scherkräfte im Ultraschallfeld deformieren und Zerreißen die Tropfen der beiden Flüssigkeiten.
- Auf die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten einfallende Schallwellen erzeugen Oberflächenwellen. Bei hinreichend hoher Amplitude führen diese Oberflächenwellen zum Abschleudern von feinen Tröpfchen in die jeweils andere Flüssigkeit.

- Außerdem entsteht in der Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten Kavitation, die zu starken Mikroströmungen und somit zur Durchmischung der beiden Flüssigkeiten führt.

Die so hergestellten Emulsionen zeichnen sich durch besondere Feinheit und Gleichmäßigkeit aus und sind daher dann auch über lange Zeit haltbar. Ultraschall zur Emulgierung von Flüssigkeiten wird vielfach in der Chemie- und Lebensmittelindustrie eingesetzt.

Zuletzt beschleunigt die Einkopplung von Ultraschall Diffusionsvorgänge (Massentransport) und Wärmetransfer (Wärmetransport). Grundsätzlich kann dies auf eine höhere Energie der Flüssigkeitsteilchen zurückgeführt werden, eine detaillierte Erklärung dieses Effekts fehlt aber [vgl. KUT 1988, S.392; VDI 2000, S.50].

3.3.1.6 Sonochemie

Leistungsumschall bzw. Kavitation können natürlich auch genutzt werden, um chemische Reaktionen zu beschleunigen, zu initiieren, ihre Ausbeute zu erhöhen sowie ihre Bedingungen zu mildern (geringere Temperatur, keine Lösemittel und Starter notwendig, etc.). Dabei ist zwischen zwei Grundmechanismen zu unterscheiden:

- Erstens können die erwähnten mechanischen Effekte (vgl. Kap. 3.3.1.1-3.3.1.5) dazu beitragen chemische Reaktionen zu beschleunigen.
- Zweitens können durch Kavitation Radikale gebildet werden und Radikalreaktionen initiiert werden. Je größer die Temperatur beim Blasenkolaps ist, desto größer ist die Radikalbildung.

Wie bereits erwähnt, treten die stärksten mechanischen Effekte in einem Frequenzbereich zwischen 20 und 60 kHz auf (vgl. Kap. 3.3.1.2). Die höchsten Blasentemperaturen und radikalbildenden Effekte können bei Frequenzen über 100 kHz erzielt werden [vgl. VDI 2000, S.46-48].

Beide Effekte werden in vielen chemischen Verfahren auch kombiniert eingesetzt. Zu nennen sind hier die chemische Synthese, biochemische Verfahren im Umweltschutz bzw. in der Wasseraufbereitung oder auch die Elektrochemie. Mit Hilfe der Sonochemie ist es ebenfalls möglich, Grenzflächenreaktionen in Fest-/Flüssigsystemen anzuregen und zu beschleunigen. Festkörperoberflächen können so gezielt modifiziert werden.

3.3.2 Auswirkungen des Leistungultraschalls auf den Klebstoff und den Abtransport der Kontamination von der Fügeiteiloberfläche

Die mechanischen Wirkungen von Ultraschall in Polymeren bzw. an Fügeiteiloberflächen können auch für klebtechnische Anwendungen genutzt werden. Dabei sind folgende Anwendungen angedacht (bzw. realisiert):

- Mit Hilfe von Ultraschall kann (in kürzeren Zeiten) eine bessere Durchmischung der Klebstoffkomponenten erzielt werden. Dies ist auch möglich, wenn sie schlecht ineinander löslich sind (vgl. Kap. 3.3.1.5) [vgl. UED 1994].
- Die Wärmeentwicklung bei der Ultraschalleinkopplung kann genutzt werden, um Klebstoffe auszuhärten (vgl. Kap. 3.3.1.3) [vgl. FUJ 1988].
- Weitere Verfahren nutzen die Mischwirkung von Ultraschall in der Klebefuge. Kalthärtende 2-Komponenten-Klebstoffe (aminischer Härter/Epoxidkomponente) beginnen, direkt nach dem Zusammenmischen auszuhärten. Das Prozessfenster bzw. die Topfzeit, die zur Applikation zur Verfügung steht, ist meist kurz. Ein getrenntes Auftragen der Einzelkomponenten auf jeweils einen Fügepartner umgeht dieses Problem. Nach dem Fügen der Bauteile wird dann durch Einkopplung von Leistungultraschall in die Bauteile ein Durchmischen der beiden Komponenten erzielt (vgl. Kap. 3.3.1.5) [vgl. KAN 1989; RUH 1983].

Auch zum Abtransport einer Kontamination von der Grenzfläche in den Klebstoff kann Leistungultraschall genutzt werden. Hierzu erfolgt eine direkte Einkopplung des Ultraschalls bei Auftrag des Klebstoffs, wobei eine Einkopplung des Ultraschalls in die Substrate nach dem Fügen ebenfalls denkbar ist [vgl. CZA 2003b; CZA 2004] (vgl. Abbildung 2-10). Grundbedingung hierfür ist, dass der Klebstoff in pastöser bzw. flüssiger Form vorliegt. Der Klebstoff übernimmt somit gleichzeitig die Aufgabe von Koppelungs- und Reinigungsmedium. Das Lösen und Abtransportieren der Kontamination erfolgt dabei aufgrund folgender mechanischer Wirkungen des Ultraschalls:

- Durch im Klebstoff ausgelöste Kavitation kommt es zu Mikrojets und Stoßwellen, die auf die kontaminierte Oberfläche gerichtet sind. Ein Absprengen und Lösen der Kontamination ist die Folge. Ebenfalls können an der Grenzfläche Kontamination/Klebstoff Oberflächenwellen entstehen, die einen Mischungsprozess Klebstoff/Kontamination unterstützen (vgl. Abbildung 3-20, Kap. 3.3.1.2, 3.3.1.5).
- Die gelösten Kontaminationsteilchen werden durch die starken Scherkräfte, Mikrojets und Schockwellen weiter im Klebstoff emulgiert bzw. dispergiert (vgl. 3.3.1.5).

Die Kavitationsblasen, Mikrojets und Schockwellen entstehen dabei bevorzugt an Kavitationskeimen. Dies sind Gasbläschen, die in Kapillaren und an Verunreinigungen auf der Fügeiteiloberfläche sitzen (vgl. 3.3.1.1).

Dementsprechend kommt es zu einer Entgasung der Fügeiteiloberfläche bzw. der vorhandenen Kapillarstrukturen. Der Klebstoff kann dann diese besser benetzen (vgl. 3.3.1.5). Dieser Ef-

fekt wird noch durch eine signifikante Verringerung der makroskopischen Klebstoffviskosität unterstützt (vgl. Kap. 3.3.1.4). Die durch den Ultraschall verursachten starken Scher- und Zugkräfte zerstören die Gitterstrukturen (Thixotropie), die durch Füllstoffe wie disperse Kieselsäure gebildet werden (vgl. Kap. 3.2.5.3).

- Der ganze Klebstoff wird durch diese Effekte weitestgehend entgast, verdichtet und homogenisiert. Hieraus ergibt sich eine bessere und höhere Vernetzung. Die Anzahl und Größe (Radius a_c) von Lufteinschlüssen und Poren wird vermindert. Bei einer gegebenen Bruchzähigkeit K_{Ic} führt dies zu einer höheren kohäsiven Festigkeit des Klebstoffes σ_B :

$$\sigma_B = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi \cdot a_c}}$$

Gleichung 3-74

Insgesamt sollten daher bessere Festigkeiten erzielt werden.

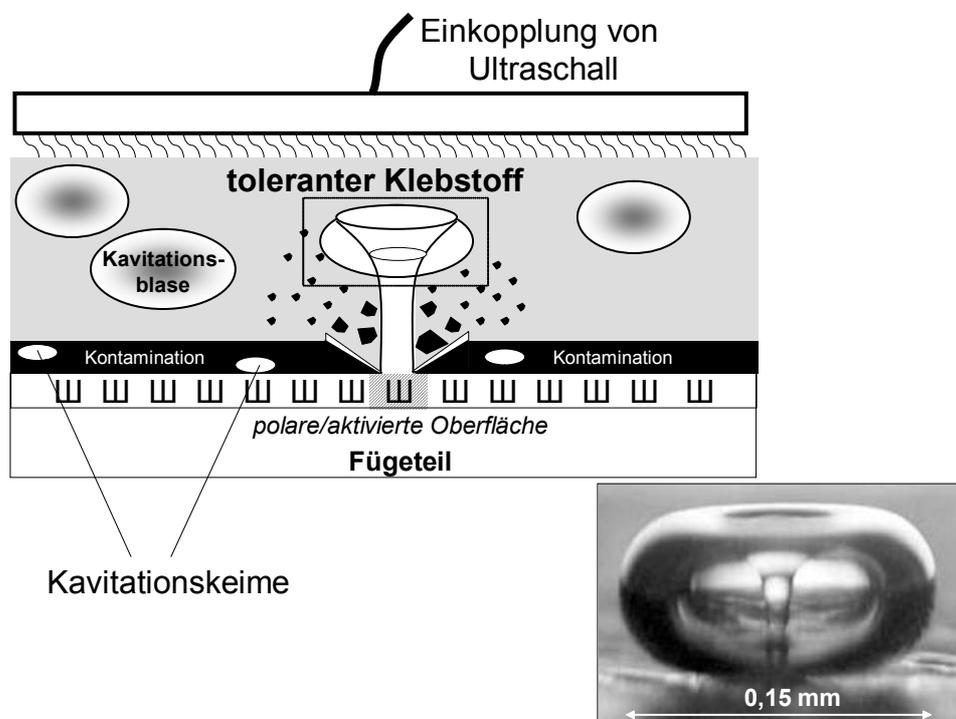


Abbildung 3-20: Lösen und Emulgieren von Kontaminationen durch Kavitation, Mikrojets und Schockwellen
Quelle: CRU 2004

Die besonderen Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Polare Kontaminationen können von der Oberfläche entfernt werden, was mit einem thermisch aktivierten Verfahren nicht möglich ist (vgl. insbesondere Kap.3.2.3).
- Das Verfahren kann bei pastösen warmhärtenden 1-Komponenten- aber auch bei kaltaushärtenden 2-Komponenten-Epoxidharz-Klebstoffen angewendet werden. Dies ermöglicht eine Kontaminationstoleranz auch mit kalthärtenden Systemen, was thermisch aktiviert nicht möglich ist (vgl. Kap. 3.2.5.2).

- Gesetzte Klebstoffraupen bzw. Klebefugen müssen im Automobilbau auswaschbeständig sein; dies bedeutet, dass ein Ausschwemmen bei Reinigungsschritten vor der Kalttauchlackierung (KTL) bzw. während der KTL nicht erfolgen darf. Lacke und Klebstoffe werden dann in einem Schritt ausgehärtet. Aus diesem Grund werden die eingesetzten warmhärtenden Klebstoffe vorgewärmt aufgetragen oder kurz per Induktionstechnik auf dem Bauteil erwärmt, um eine erste Haftung bzw. Auswaschbeständigkeit auf den beölten Karosserieblechen zu gewährleisten [vgl. z.B. 3M 2000; BIS 1993]. Ein ultraschallunterstützter Klebstoffauftrag würde vergleichbare bzw. bessere Effekte erzielen, und eine Erwärmung des Klebstoffes wäre nicht mehr notwendig.

Dieses Verfahren ist also ein Ultraschallreinigungsverfahren, wobei der Klebstoff das Reinigungsmedium ist. Der letzte Reinigungsschritt wird durch den Klebstoff übernommen: „*Es wird in dem gereinigt, was nachher drauf bleibt!*“ Re-Kontaminationen durch weitere Prozessschritte sind ausgeschlossen.

3.3.3 Einflussparameter auf die Qualität des Ultraschallprozesses

3.3.3.1 Frequenz, Behandlungszeit, Abstand und Leistung

Der Ultraschallprozess, welcher den Abtransport der Kontamination von der Fügeiteiloberfläche garantieren soll, wird durch die Prozessparameter, Frequenz, Schallzeit, Abstand Ultraschallquelle/Grenzfläche und Leistung bzw. Intensität, beeinflusst.

Der Frequenzbereich zwischen 20 und 60 kHz scheint am besten geeignet für die hier beabsichtigte Anwendung, weil dort die stärksten mechanischen Effekte erzielt werden. Höhere Frequenzen führen zu geringeren mechanischen Effekten und höheren Blasen Temperaturen, was zu Radikalbildung bzw. Polymer-/Klebstoffschädigung führen kann (vgl. Kap. 3.3.1.2, 3.3.1.4 u. 3.3.1.6).

Bezüglich der Behandlungszeit t_{US} wirkt sich eine Verlängerung grundsätzlich immer positiv auf den Abtransport der Kontamination von der Fügeiteiloberfläche aus. Hier kann näherungsweise von einer linearen umgekehrten Proportionalität zwischen Behandlungszeit t_{US} und Konzentration der Kontamination an der Fügeiteiloberfläche $C(x=0, t_{US})$ ausgegangen werden, weil die mechanischen Effekte (Kavitationserosion) dominieren:

$$t_{US} \propto \frac{1}{C(x=0, t_{US})} \quad \text{Gleichung 3-75}$$

Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei einer langen Behandlungszeit auch mit einer stärkeren Temperaturerhöhung des Klebstoffes zu rechnen ist. Dies kann zu Schädigung von Klebstoffkompo-

nenen und einer zu stark beschleunigten Aushärtung unter mechanischer Belastung führen und somit zu schlechteren Eigenschaften von Klebstoff bzw. Verklebung (vgl. Kap. 3.3.3.2).

Damit an der Fügeiteiloberfläche Kavitation entsteht, muss dort die zur Verfügung stehende Intensität $I(x=0)$, d.h. Leistung pro Schallfläche, die Kavitationsschwelle I_{Kav} übersteigen. Dabei fällt die Intensität exponentiell – vom Einschallungsort x_{US} beginnend – im Klebstoff ab:

$$I(x=0) > I_{Kav}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha(x-x_{US})}; \quad 0 \leq x \leq x_{US}$$

Gleichung 3-76

I_0 ist die Ausgangsintensität und α der Schallabsorptionskoeffizient des Klebstoffes. Je geringer der Abstand Schallquelle/Fügeiteiloberfläche ist, desto größer ist die Intensität an der Fügeiteiloberfläche (vgl. Abbildung 3-21). Ebenfalls führt eine höhere Ausgangsintensität prinzipiell zu einer größeren Intensität an der Fügeiteiloberfläche. Dabei sind aber folgende Phänomene zu berücksichtigen [vgl. MAS 1999, S.14-15; MAS 2002, S.31-33, 59-60]:

- Bei gleicher Frequenz und steigender Intensität nehmen die Blasenradien zu, weil es zu stärkeren Dehnungen des Klebstoffes kommt. Über einem kritischen Blasenradius wird die Kollapszeit größer als die Überdruckphase. Die Blase kann nicht mehr vollständig kollabieren und die freiwerdende Energie verringert sich wieder (vgl. Kap. 3.3.1.2).
- Wird die Ausgangsintensität zu hoch gewählt, so entstehen in einem schallquellennahen Bereich sehr viele Kavitationsblasen, die sich wiederum zu größeren, sehr lang lebenden Blasen, vereinigen. Die Vielzahl als auch die Größe dieser Blasen wirken wie eine Barriere, so dass die akustische Energie im Klebstoff nicht bis zur Fügeiteiloberfläche gelangt.
- Zudem ist bei hohen Intensitäten bzw. hohen Amplituden eine stetige Ankoppelung Schallgeber/Klebstoff nicht mehr gewährleistet.

Diese Phänomene führen dazu, dass eine stetige Steigerung der Intensität nicht die ultraschallbedingten mechanischen Effekte bzw. Reinigungseffekte verstärkt. Ist die Kavitationsschwelle überschritten, so stellt sich ein Plateau ein. Bei einer weiteren Steigerung der Intensität über I_2 verringern sich die ultraschallbedingten Effekte wieder (vgl. Abbildung 3-21).

Diese Probleme können umgangen werden, wenn der Abstand Fügeiteil/Schallgeber so niedrig wie möglich gehalten wird. Hohe Ausgangsintensitäten sind dann nicht mehr notwendig. Außerdem ist so gewährleistet, dass das Zentrum der Kavitäten nahe an der Fügeiteiloberfläche liegt. Höhere Ausgangsintensitäten führen zudem wie lange Einschallzeiten aufgrund der Schallabsorption zu starken Temperaturerhöhungen im Klebstoff, was sich negativ auf die Klebstoffkomponenten und -eigenschaften auswirken kann (vgl. oben u. Kap. 3.3.3.2).

An dieser Stelle muss auch noch einmal die Frequenzabhängigkeit der Intensität betrachtet werden. Der die Abnahme der Intensität bestimmende Absorptionskoeffizient α ist proportional zum Quadrat der Frequenz f [vgl. KUT 1988, S.192-204; MAS 2002, S.33-36]:

$$\alpha \propto f^2$$

Gleichung 3-77

Je höher die Frequenz, desto höher ist die Absorption. Niedrige Frequenzen ermöglichen also die Arbeit mit niedrigen Intensitäten. Wendet man dieses Ergebnis auf das technisch interessante Frequenzband von 20- 60 kHz an, bei dem die stärksten mechanischen Effekte zu erwarten sind, so scheint eine Arbeitsfrequenz von 25 kHz bzw. leicht darüber optimal, weil man sich hier oberhalb der Schwelle des für den Menschen hörbaren Bereichs befindet und Schädigungen aufgrund der hohen Intensitäten nicht mehr zu erwarten sind [vgl. MAS 1999, S.15; MAS 2002, S.56/57].

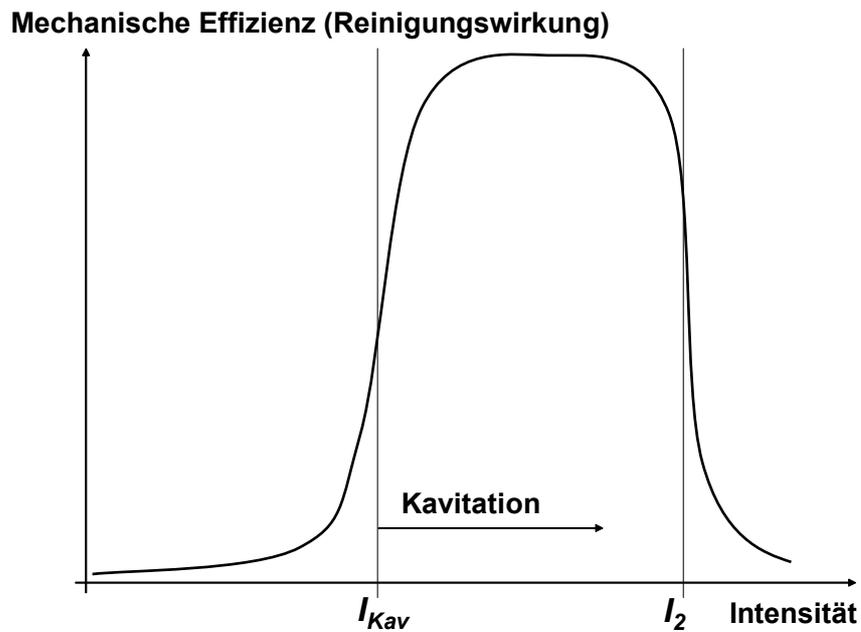
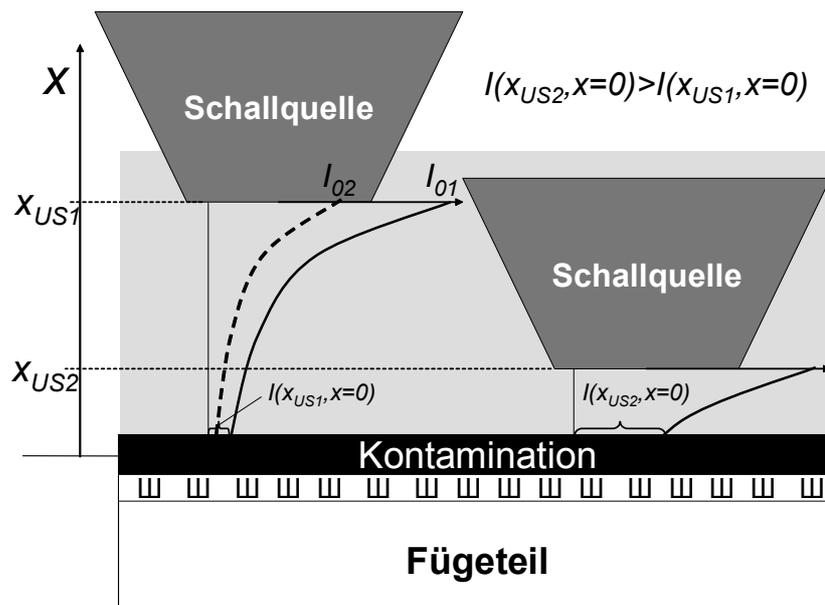


Abbildung 3-21: Einfluss von Abstand und Ausgangsintensität auf den Ultraschallprozess

3.3.3.2 Klebstoffrezeptur

Durch die Einkopplung des Ultraschalls in den Klebstoff sind Schädigungen des Polymers möglich (vgl. Kap. 3.3.1.4 u. 3.3.1.6). Da für diese Anwendung eine Frequenz von ca. 25 KHz optimal ist, bei der noch keine hohen Kavitationsblasentemperaturen (mikroskopische Temperaturen) erreicht werden, ist die Schädigung gering.

Viskosität η und Dichte ρ des Klebstoffes sowie die Schallgeschwindigkeit im Klebstoff c haben Einfluss auf die Schallabsorption α und damit auf die notwendigen Intensitäten:

$$\alpha = \alpha(\eta, \rho, c) \Rightarrow \frac{d\alpha}{d\eta} > 0, \frac{d^2\alpha}{d\eta^2} = 0$$
$$\alpha \propto \frac{\eta}{\rho \cdot c^3} \text{ mit } c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \Rightarrow \alpha \propto \frac{1}{\rho \cdot \left(\frac{K}{\rho}\right)^{3/2}} = \frac{\rho^{1/2}}{K^{3/2}} \quad \text{Gleichung 3-78}$$

Ein Klebstoff mit geringer Viskosität η , geringer Dichte ρ und hohem Kompressionsmodul K hat damit eine geringe Schallabsorption und damit sind geringere Intensitäten notwendig. Besonders feste Füllstoffe, die die Viskosität nur gering beeinflussen aber die Schallgeschwindigkeit signifikant erhöhen, sollten die Schallabsorption verringern. Außerdem sinkt mit abnehmender Viskosität des Klebstoffes auch die Kavitationsschwelle I_{Kav} [vgl. MAS 1999, S.11; MAS 2002, S.39/57; KUT 1988, S.192; HAL 2003, S.496-497].

Neben diesen elementaren Effekten haben Wärmekapazität und Wärmefluss, Relaxationsprozesse auf molekularer Ebene, Strahlungs- und Diffusionsprozesse, etc. Einfluss auf die Schallabsorption. Diese Effekte entziehen sich aber weitgehend einer einfachen modelltheoretischen Beschreibung [vgl. KUT 1988, S.192-204; MAS 2002, S.33-36].

Die hohen Temperaturen im Bereich der Kavitationsblasen (Hot Spots) als auch die einhergehende makroskopische Temperaturerhöhung (der größte Teil der durch den Ultraschall eingebrachten Energie wird in Wärme umgewandelt) können die Vernetzungsreaktion und die Eigenschaften der Klebstoffkomponenten beeinflussen:

- Der erste Aspekt ist besonders für kalthärtende wie auch warmhärtende Klebstoffsysteme relevant. Die hohen Temperaturen führen zu einer schlagartigen Vernetzung im Bereich um die Kavitationsblase. Dies führt zu niedrig vernetzten kleinen Partikeln im Klebstoff, weil der kleine aber vorhandene diffusionsgesteuerte Anteil der Vernetzungsreaktion unterdrückt wird (vgl. Kap. 3.2.4).
- Die makroskopische Erwärmung kann die Vernetzungsreaktion des Klebstoffes beschleunigen. Eine zu starke Beschleunigung beeinflusst Benetzung und Vernetzung (sie sind dann nicht mehr im ausreichenden Maß möglich). Die Ausbildung von Adhäsions- und Kohäsions-

kräften kann so insbesondere unter Berücksichtigung der parallel stattfindenden schwingenden Ultraschallbelastungen negativ beeinflusst werden.

- Zudem ist bei makroskopischen Temperaturen über 200°C auch eine thermische Schädigung der einzelnen Klebstoffkomponenten wahrscheinlich. Dies führt ebenfalls zu einer schlechteren Vernetzung und zu schlechteren Festigkeiten.

Geht man davon aus,

- dass ein Großteil der eingeschallten Energie in Wärme übergeht,
- dass Füge teil, Sonotrode, Klebstoff und umgebende Luft die Anfangstemperatur T_0 besitzen,
- dass im Klebstoff aufgrund der geringen Dicke, des flüssigen Zustandes und der Durchmischung überall die gleiche Temperatur vorherrscht,
- und vernachlässigt man Strahlungsverluste,

so ergibt sich ausgehend von der eingeschallten Intensität I , der eingeschallten Leistung pro Schallfläche, eine Abschätzung der während und nach dem Schallvorgang herrschenden Klebstofftemperatur mit Hilfe der folgenden thermodynamischen Gleichungen.

Während des Schallvorganges:

$$I_0 \cdot A = \dot{Q} \\ = \dot{U}(t, T - T_0) + \dot{\phi}_{Füg}(\alpha_{Kl}, c_{p_Fü}, \lambda_{Fü}, g_{Fü}, t, T - T_0) \text{ Wärmeabfluss in das Füge teil} \\ + \dot{\phi}_{So}(\alpha_{Kl}, c_{p_So}, \lambda_{So}, g_{So}, t, T - T_0) \text{ Wärmeabfluss in die Sonotrode}$$

Nach dem Schallvorgang:

Gleichung 3-79

$$0 = \dot{U}(t, T - T_0) \\ + \dot{\phi}_F(\alpha_{Kl}, c_{p_Fü}, \lambda_{Fü}, g_{Fü}, t, T - T_0) \text{ Wärmeabfluss in das Füge teil} \\ + \dot{\phi}_{Gas}(\alpha_{Gas}, t, T - T_0) \text{ Wärmeabfluss Luft nach Ende der Einkopplung}$$

$$U(t, T) = \int_0^t \dot{U}(t, T - T_0) dt = c_{p_Kl} \cdot m_{Kl} \cdot T$$

Dabei ist U die innere Wärmeenergie des Klebstoffes und \dot{U} die dazugehörige Leistungsgröße, die zur Erwärmung bzw. Abkühlung des Klebstoffes führt.

Insbesondere für kaltaushärtende Klebstoffe mit kurzen Aushärtezeiten auf Substraten mit geringer Wärmeleitung muss die sich aufgrund der makroskopischen Temperaturerhöhung ergebende Aushärtung abgeschätzt werden. Zudem ist generell bei Substraten mit geringer Wärmeleitung zu berücksichtigen, dass Temperaturen oberhalb von 200°C zu einer Schädigung der Einzelkomponenten (Epoxyd/Amin) führen können.

3.4 Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte

Die Analyse von Modellmechanismen zum **thermisch** aktivierten kontaminationstoleranten Kleben ergibt, dass die Diffusion der Kontamination in den Klebstoff der entscheidende Prozess ist (vgl. Kap. 3.1). Die modelltheoretische Ausformulierung des thermisch aktivierten Diffusionsprozesses kommt zu folgenden Ergebnissen (vgl. Kap. 3.2):

1. Der **Diffusionsprozess** wird bestimmt durch die Zunahme der Viskosität während der Aushärtung (vgl. Kap. 3.2.1):

$$\max \Delta = \int_0^{t_{Gel}} \frac{k_B \cdot T(t)}{f \cdot \eta(t, T(t))} dt = \int_0^{X_{Gel}} \frac{k_B \cdot T}{f \cdot \eta(X, T)} \cdot \frac{dt}{dX} dX = \frac{k_B}{f} \cdot \frac{T \cdot t_{Gel}(k, k_i, T)}{\bar{\eta}}$$

2. Fügeiteile mit einer hohen Oberflächenenergie sind Grundvoraussetzung für eine hohe adhäsive Festigkeit. Die damit ebenfalls gute Adsorption von Kontaminationen auf diesen Fügeiteiloberflächen muss in Kauf genommen werden. Eine makroskopisch rauhe Oberfläche begünstigt die Kontaminationstoleranz. Die mikroskopische Rauheit wirkt sich aufgrund vorliegender Kapillarkräfte eher negativ aus (vgl. Kap. 3.2.2).
3. Eine große Menge an Kontamination, große Teilchen und ein hohe Polarität der Teilchen wirken sich negativ auf den Diffusionsprozess aus (vgl. Kap. 3.2.3).
4. Diffusion der Kontamination und Vernetzung des Klebstoffes sind konkurrierende Prozesse. Für isotherme Aushärtung existiert somit eine optimale Aushärtetemperatur im relevanten prozesstechnischen Temperaturbereich. Die optimale Anfangstemperatur für einen optimalen Aushärtezyklus liegt dort, wo das Produkt aus Viskosität und kinetischer Geschwindigkeitskonstante im Kehrwert sowie Temperatur maximal wird.

Für warmhärtende Klebstoffe ergibt sich als optimale Anfangstemperatur die niedrigste Temperatur, die prozesstechnisch möglich ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Gewinn an Aushärtezeit größer ist als der Verlust, der sich durch die Abnahme der Temperatur und damit einer höheren Viskosität ergibt. Kalthärtende Systeme haben ihre optimale Anfangstemperatur bei höheren Temperaturen.

Von diesen Startpunkten aus muss die Temperatur über die Aushärtung gleichgehalten bzw. ab einem gewissen Aushärtegrad (das Maximum bewegt sich in den relevanten Temperaturbereich) erhöht werden, um eine größtmögliche Diffusion der Kontamination zu erzielen.

Eine isotherme Aushärtung bei optimaler Temperatur ergibt immer eine schlechtere Diffusion als ein optimaler Aushärtezyklus (vgl. Kap. 3.2.4).

5. Über die Klebstoffkomponenten kann die Löslichkeit für unpolare Kontaminationen gesteuert werden. Dabei müssen aber auch polare Komponenten im Klebstoff erhalten bleiben, die in der Lage sind, unpolare Substanzen von der Fügeiteiloberfläche zu verdrängen und mit der Oberfläche in Wechselwirkung zu treten. Nur so sind eine Ausbildung von Adhäsionskräften und eine hohe Adsorptionsarbeit möglich (vgl. Kap. 3.2.5).

6. Eine möglichst niedrige mikroskopische Viskosität zu Beginn der Aushärtung ist Grundvoraussetzung für Kontaminationstoleranz (vgl. Kap. 3.2.5.1).
7. Eine größere Reaktivität von Härter bzw. Beschleuniger, die sich in verkürzten Aushärtezeiten äußert, vermindert die Kontaminationstoleranz. Aus diesem Grund haben kalthärtende Systeme, die in vergleichbaren Zeiten wie warmhärtende Systeme polymerisieren, eine schlechtere Kontaminationstoleranz (vgl. Kap. 3.2.5.2).
8. Füllstoffe, wie oberflächenmodifizierte Wollastonite oder disperse Kieselsäure, erhöhen das freie Volumen im Klebstoff und verbessern somit Diffusionsvorgänge (vgl. Kap.3.2.5.3).

Ein Lösen und Abtransportieren der Kontamination von der Fügeiteiloberfläche ist auch mittels **Ultraschall** möglich. Der letzte Reinigungsschritt erfolgt dabei direkt im Klebstoff. Dies setzt voraus, dass der Klebstoff in flüssiger bzw. pastöser Form vorliegt, damit Ultraschall eingekoppelt werden kann. Dabei werden folgende durch die Ultraschalleinkopplung initiierte Effekte genutzt (vgl. Kap. 3.3.1 u. 3.3.2):

1. Mikrojets und Schockwellen lösen die Kontamination von der Grenzfläche. Die Kavitationsblasen, Mikrojets und Schockwellen entstehen dabei bevorzugt an Kavitationskeimen. Dies sind Gasbläschen, die in Kapillaren und an Verunreinigungen auf der Fügeiteiloberfläche sitzen.
2. Die gelösten Kontaminationsteilchen werden durch die starken Scherkräfte, Mikrojets und Schockwellen weiter im Klebstoff emulgiert bzw. dispergiert.

Mit Hilfe einer Ultraschallaktivierung kann also auch mit kaltaushärtenden Klebstoffen eine Kontaminationstoleranz erzielt werden. Zudem können polare bzw. tensidähnliche Kontaminationen von der Oberfläche entfernt werden, was mit einem thermisch aktivierten Verfahren nicht möglich ist.

Dabei wird der Ultraschallprozess durch folgende Parameter bestimmt (vgl. Kap. 3.3.3):

1. Die Schallfrequenz sollte zwischen 20-60 kHz liegen.
2. Lange Schallzeiten als auch ein geringer Abstand Schallquelle/Fügeiteiloberfläche wirken sich positiv auf die Qualität des Prozesses aus.
3. Der Klebstoff sollte auf den Ultraschallprozess abgestimmt sein. Hier wirken sich eine niedrige Anfangsviskosität und feste Füllstoffe positiv aus.
4. Kaltaushärtende Klebstoffe sollten lange Aushärtezeiten aufweisen, so dass die durch den Ultraschallprozess entstehende Wärme nicht zu einer signifikanten Voraushärtung unter paralleler mechanischer Belastung führt.
5. Zudem ist eine Erwärmung des Klebstoffes über 200°C zu vermeiden. Dabei kommt den Wärmeleitfähigkeiten der Fügeiteilwerkstoffe als auch den geometrischen Randbedingungen eine entscheidende Bedeutung zu.

4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

ZUM KONTAMINATIONSTOLERANTEN KLEBEN

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Überlegungen des Kapitels 3 mittels experimenteller Untersuchungen überprüft werden. Dabei ist der Ausgangspunkt der Untersuchungen ein konkreter Anwendungsfall, bei dem die Kontaminationstoleranz des Klebprozesses von größter Wichtigkeit ist:

Der zunehmende Einsatz von FVW und Kunststoffen in Sandwich-, Integral- und Mischbauweisen bei der Neuteilfertigung führt zu veränderten Anforderungen an Fügeverfahren (vgl. Kap. 2). Die Klebtechnik hat unter diesen Voraussetzungen als Fügeverfahren in Neuteilfertigung und Reparatur ein großes Potenzial. Will sich die Klebtechnik im Vergleich zu anderen Fügeverfahren behaupten, so muss besonders im Reparaturfall mit Betriebsstoffkontaminationen aus der Nutzung bzw. dem Betrieb der Bauteile gerechnet werden, die durch Reinigungsverfahren trotz aller Sorgfalt nicht zuverlässig entfernt werden können. Das Fügeverfahren Kleben muss auch unter diesen mangelhaften Randbedingungen zuverlässige Fügungen garantieren. Dementsprechend steht das Kleben von kontaminierten FVW bzw. CFK-Bauteilen im Mittelpunkt dieses Kapitels [vgl. u. a. WOL 2001; WOL 2001b; WOL 2001c; BOE 2001; PAR 1982; PAR 1985; PAR 1986; PAR 1989; MUN 1996; CZA 1996].

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse können aber auch auf andere Anwendungsfälle übertragen werden, weil das Zusammenspiel Klebstoff, Kontamination und Oberfläche den in Kapiteln 2 und 3 beschriebenen prinzipiellen Zusammenhängen gehorcht.

Nach der Auswahl praxisrelevanter Kontaminationen und Klebstoffe sowie der Beschreibung des Kontaminations- und Ultraschallverfahrens werden die Ergebnisse der ausgewählten Untersuchungsmethoden dargestellt (vgl. Kap. 4.1, 4.2.1, 4.3.1 u. 4.3.2). Mit ihrer Hilfe kann das Potenzial von thermisch aktiviertem und Ultraschall aktiviertem kontaminationstoleranten Kleben abgeschätzt werden:

- Kalorimetrische und rheologische Untersuchungen ermöglichen die Beschreibung der Viskosität abhängig vom Aushärtegrad, was bezüglich der erreichbaren Kontaminationstoleranz bei einem thermisch aktivierten Verfahren, d.h. für den notwendigen Diffusionsprozess, von großer Bedeutung ist. Das viskoelastische Verhalten der Klebstoffe kann mit Hilfe der Rheologie insbesondere bei Ultraschalleinkopplung untersucht werden. Kinetische Untersuchungen ermöglichen die Analyse der Auswirkung von Ultraschall auf das Aushärteverhalten des Klebstoffes (vgl. Kap. 4.2.3 u. 4.3.3).

- Einfache lichtmikroskopische Diffusionsuntersuchungen können helfen, den Einfluss von Zusatzstoffen zu untersuchen als auch die Diffusion bzw. Emulgierung von Kontaminationen in Klebstoffen – insbesondere durch Ultraschall – nachzuweisen. Mittels ESCA kann die Reinigungswirkung des Ultraschallverfahrens nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.2.3 u. 4.3.4).
- Die Positronenspektroskopie und Dichtemessungen ermöglichen es, das freie Volumen in Klebstoffen zu ermitteln, was wiederum Rückschlüsse auf erzielbare Diffusion, Kontaminations-toleranz und Festigkeiten erlaubt (vgl. Kap. 4.2.4 u. 4.3.5.1).
- Die Infrarotspektroskopie erlaubt die Identifikation und Differenzierung von organischen Substanzen. Die Verteilung von Kontaminationen im Klebstoff kann untersucht werden. Auch Veränderung des Klebstoffes, wie z.B. die Schädigungen des Klebstoffes durch eine Ultraschalleinkopplung, können aufgezeigt werden (vgl. Kap. 4.2.5 u. 4.3.5.2).
- Diese vorangestellten Untersuchungen liefern Argumente und Ansätze für eine kontaminations-tolerante Gestaltung des Klebprozesses. Gewissheit über die Qualität der kontaminations-toleranten Prozesse können aber nur zerstörende Prüfungen von Verklebungen ergeben. Mikrofraktografische Untersuchungen unterstützen die Erklärung des Bruchverhaltens von Klebstoff-/Fügeteilverbunden (vgl. Kap. 4.2.6 u. 4.3.5).

Ein Vergleich bezüglich des Potenzials der beiden Verfahren und Überlegungen zu einer Automatisierung des Ultraschallverfahrens als auch zum Einsatz von thermischer und Ultraschallaktivierung in Fügeprozessen, auch in kombinierter Form, schließen das Kapitel ab (vgl. Kap. 4.4).

4.1 Kontaminationen

4.1.1 Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Kontaminationen

An Kontaminationen, die für diese Untersuchung, d.h. das Kleben von kontaminierten FVW bzw. CFK-Bauteilen, geeignet sind, werden folgende Bedingungen gestellt:

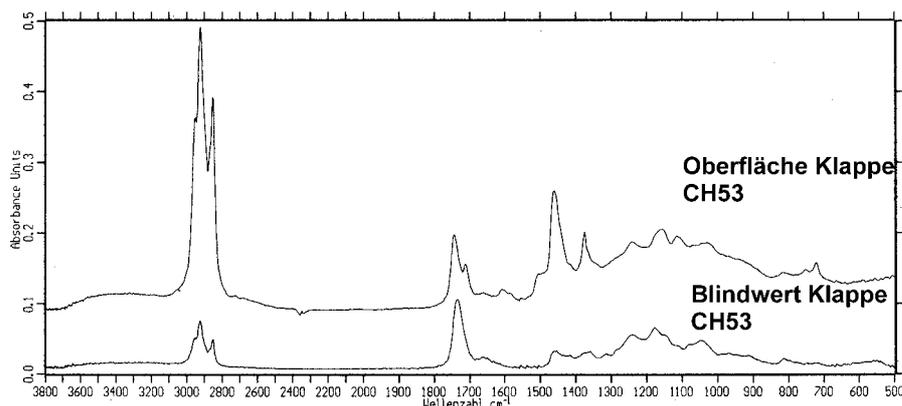
- Die möglichen Verunreinigungen der Klebflächen sollten sich an tatsächlich möglichen Verunreinigungen orientieren, die im Betrieb von Luftfahrzeugen, Kraftfahrzeugen etc. auftreten. Es sollte sich also um eine praxisrelevante Kontamination handeln.
- Die ausgewählte Kontamination sollte sich unmittelbar adhäsionshemmend auswirken und nicht erst im Langzeitverhalten (vgl. Kap. 3.2.3).

Mit folgenden Kontaminationen ist in der Praxis, d.h. in einem klebtechnischen Reparaturfall, zu rechnen:

- Kraftstoffe
- Hydrauliköle
- Getriebeöle
- Silikonöle/Dämpfungsflüssigkeiten
- Schmierfette
- Organische Fette
- Enteisungsmittel/Vereisungsschutzmittel
- Trennmittel aus der Fertigung auf Fluor-Kohlenwasserstoff- oder Silikonbasis
- Ruß
- Wasser

Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft die Analyse der Oberfläche eines Luftfahrzeugkunststoffbauteils mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie, Abgeschwächte Totalreflexion; Verfahrensbeschreibung s. Kap. 4.2.5) und ESCA (Verfahrensbeschreibung s. Kap. 4.3.4). Bei klebtechnischen Reparaturen an diesem Bauteil traten wiederholt Adhäsionsprobleme auf. Die Peaks bei den Wellenzahlen 2900 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} des Infrarotspektrums zeigen deutlich Kontaminationen auf organischer Basis. Es handelt sich überwiegend um ein Gemisch verschiedener Mineralöle (unpolar). Die Kontaminationsmenge liegt ungefähr bei $0,2\text{ g/m}^2$ (ermittelt aus Vergleichsmessungen über Integration der Peakflächen). Die ESCA-Analyse liefert die atomare Zusammensetzung der Oberfläche bzw. der Kontamination. Hervorzuheben sind die Anteile an Silizium, das unter anderem in Schmierölen und Dämpfungsflüssigkeiten (Silikonöl) vorkommt, und Fluor, das ein Indiz für schlechte Adhäsion sein kann (Verwendung von Trennmitteln während der Fertigung). Zudem war visuell deutlich Ruß zu erkennen.

Auswertung Infrarotspektroskopie



Auswertung ESCA

Element [%]	C	O	Si	F	N	Ca
Kunststoffbauteil aus Betrieb	59,8	32,0	4,0	2,1	1,3	0,6
Kunststoffbauteil rein	66,7	28,9	1,0	0,8	1,1	-

Abbildung 4-1: Analyse eines kontaminierten Kunststoffbauteils mittels Infrarotspektroskopie und ESCA

Ruß als Feststoff kann mittels geeigneter Reinigungs- und mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren gut entfernt werden und ist daher als unkritisch einzustufen.

Alle anderen Kontaminationen, ausgenommen Wasser, zeichnen sich durch eine geringe Polarität und geringe kohäsive Festigkeit aus. Sie spreiten somit gut auf den CFK-Oberflächen, verhindern die Ausbildung von Adhäsionskräften zwischen Fügeteilen und Klebstoff und wirken sich somit adhäsionshemmend aus.

Dabei ist aber noch die Molekulargewichtsverteilung zu berücksichtigen. Kraftstoffe, Enteisungsmittel und Vereisungsschutzmittel zeichnen sich im Regelfall durch ein geringeres mittleres Molekulargewicht aus. Sie können in die CFK-Bauteile eindiffundieren. Die eindiffundierten Stoffe haben aber keinen negativen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte, weil sie chemisch bezüglich des CFK inert sind und mechanische Effekte aufgrund der geringen Molekülgröße nicht zu erwarten sind. Diese Flüssigkeiten verdunsten schon bei niedrigen Temperaturen bzw. diffundieren aus dem CFK wieder heraus (keine signifikante Quellung). Zudem können sie mittels eines Diffusionsprozesses aufgrund ihrer geringen Molekülgröße gut vom Klebstoff während der Aushärtung aufgenommen werden (vgl. Kap. 3.2.3). Aus diesen Gründen sind diese Flüssigkeiten als nicht kritisch anzusehen.

Eine Kontamination mit Wasser ist kritischer einzuschätzen. Wasser diffundiert ebenfalls in die Kunststoffmatrix ein und wird dort aufgrund der Polarität der Epoxid-Amin-Verbindungen gehalten. Die Ausdunstungsprozesse sind viel langsamer als z.B. bei Kraftstoffen (geringerer Dampfdruck). Das Wasser kann chemisch mit den Kunststoffen reagieren und die Kunststoffe per Hydrolyse schädigen. Zudem ist eine mechanische Schädigung durch Quellung möglich. Bezüglich der adhäsionshemmen-

den Wirkung ist die unmittelbare Wirkung gering. An der Oberfläche verdunstet das Wasser bei normalen Reparatur- bzw. Fertigungsbedingungen. Zudem zeigt die Vielzahl an Untersuchungen im Bereich der Klebtechnik, dass eine Monolage Wasser, die unter normalen Bedingungen immer direkt an Fügeiteiloberflächen adsorbiert wird, keine adhäsionshemmende Wirkung hat. Bezüglich der Langzeitstabilität des Interfaces Klebstoff/Fügeteil ist Wasser aber als kritisch einzustufen. Die polaren Wassermoleküle können sich bevorzugt im Interface bzw. an der hochenergetischen Fügeiteiloberfläche anlagern und treten dort in Konkurrenz zu den polaren Klebstoffkomponenten. Zudem sind auch chemische Reaktionen mit Klebstoff und/oder Fügeteil möglich, die die Grenzschicht schädigen (vgl. Kap. 2.1.2).

Öle, Fette und Trennmittel dringen aufgrund ihres hohen mittleren Molekulargewichts nicht bzw. nur zu einem geringen Teil in CFK ein [vgl. z.B. WOL 2001]. Bezüglich der Öle muss zwischen zwei Gruppen unterschieden werden:

- Temperaturstabile Öle: Dies sind Öle bei denen bis ca. 100°C bzw. auch über längere Zeiten bei niedrigeren Temperaturen keine signifikante Verdunstung festzustellen ist. Sie bleiben dementsprechend niederviskos bzw. zeichnen sich durch ein niedrigeres mittleres Molekulargewicht aus. Sie können mechanisch durch den Klebstoff verdrängt werden und sind auch für einen Diffusionsprozess aufgrund ihres niedrigen mittleren Molekulargewichts unproblematisch.
- Nicht temperaturstabile Öle: Sie zeigen schon bei niedrigen Temperaturen eine signifikante Verdunstung von flüchtigen Bestandteilen. Dies ist unkritisch, so lange keine Zusatzstoffe mit höherem Molekulargewicht beigemischt sind, die nicht oder nur schlecht verdunsten. Ist dies der Fall, so bleiben die Substanzen mit hohem Molekulargewicht erhalten. Sie sind für Diffusionsprozesse aufgrund ihrer Molekülgröße problematisch und wirken sich stark adhäsionshemmend aus.

Dementsprechend zeigen vorangegangene Untersuchungen, dass sich insbesondere Fette, Trennmittel (hohes Molekulargewicht) sowie Öle mit einer niedrigen Verdunstungstemperatur und Zusatzstoffen, die sich durch ein hohes Molekulargewicht auszeichnen, unmittelbar adhäsionshemmend auswirken. Sie können durch den Klebstoff nur schwer per Diffusion aufgenommen bzw. verdrängt werden [vgl. u. a. WOL 2001; WOL 2001b; WOL 2001c; BOE 2001; PAR 1982; PAR 1985; PAR 1986; PAR 1989; CZA 1996; WIL 2001].

Für diese Arbeit wurde in Anlehnung an Wolfrum et. al. das praxisrelevante Hydrauliköl H-515 als Kontamination ausgewählt, weil sich dieses in den durchgeführten Untersuchungen als unmittelbar adhäsionshemmend auswirkte. Die wichtigsten Eigenschaften von H-515 sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Die unmittelbar adhäsionshemmende Wirkung des Hydrauliköls ist dabei auf den Viskositätsindexverbesserer (VI-Verbesserer) zurückzuführen. Das mineralische Grundöl verdunstet schon bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur in signifikanten Mengen. Auf der Oberfläche bleibt der VI-Verbesserer zurück (ca. 18%). Dabei handelt es sich um ein Polymethacrylat (PMA), das mit ei-

nem Fettalkohol verestert wird. Somit wird Löslichkeit im Öl erreicht. VI-Verbesserer in Hydraulikölen dienen dazu, die mit steigender Temperatur abnehmende Viskosität des Grundöls auszugleichen. Dies geschieht durch die Vergrößerung des PMA-Knäuelmoleküls mit steigender Temperatur. Die PMA-Moleküle mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 10^5 - 10^6 AE und einem mittlerem Radius von 40 nm (Temperaturbereich RT-130°C) sind große unpolare Teilchen, die sich als Kontamination dann bei einer klebtechnischen Reparatur von CFK-Bauteilen adhäsionshemmend auswirken. Dabei ist das mittlere Molekulargewicht des VI-Verbesserers sehr viel größer als das durchschnittliche Molekulargewicht einer Härter-/Epoxidkombination des Klebstoffes ($M_w \approx 10^2$ - 10^3 AE). Beim Klebstoff entstehen große Kettenlängen bzw. hohe Molekulargewichte in der Größenordnung der PMA-Moleküle erst in der Nähe des Gelpunktes. Dementsprechend kann für den Beginn der Aushärtung als auch bis zum Gelpunkt in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Einstein-Stokes-Beziehung Gültigkeit besitzt. Diese geht davon aus, dass sich ein makroskopisches Teilchen (hier: VI-Verbesserer, $M_w \approx 10^5$ - 10^6 AE) in einer homogenen Flüssigkeit sehr viel kleinerer Teilchen (hier: Härter-/Epoxidkombinationen, $M_w \approx 10^2$ - 10^3) bewegt (vgl. Kap. 3.2.1, insbesondere Gleichung 3-9) [vgl. ARA 1988, S.28-29; BAR 1989; SCH 1974; MAY 1988, S.1094; ATK 2001, S.863].

Name	H-515 (NATO-Code: H-515)
Typ	Hydrauliköl auf Erdölbasis
Anwendungsbereich	Luftfahrt Hydrauliksysteme, Bremsanlagen von Kraftfahrzeugen
Gebrauchstemperatur	-54°C bis + 135°C (geschlossene Systeme)
Kin. Viskosität (-40°C)	$\leq 2.500 \text{ N/mm}^2$
Kin. Viskosität (+40°C)	$\geq 13,2 \text{ N/mm}^2$
Kin. Viskosität (+100°C)	$\geq 4,2 \text{ N/mm}^2$
Flammpunkt	+82°C
Farbe	rot
Zusammensetzung	demulgierendes Mineralöl mit Viskositätsindexverbesserer

Tabelle 4-1: Eigenschaften von H-515
Quelle: WIW 2002

4.1.2 Verfahren zur definierten Kontamination von Oberflächen

Für die Reproduzierbarkeit der Versuche muss die ausgewählte Kontamination H-515 definiert und flächig auf die CFK-Oberflächen aufgebracht werden [vgl. a. FAR 2001].

Hierzu stehen prinzipiell mehrere Verfahren zur Verfügung [vgl. u. a. WIL 2001; MUN 1996; WOL 2001]:

- I. Aufsprühen der Kontamination
- II. Auftragen mit Pipetten oder Rakeln der Kontamination
- III. Auftragen mittels Tauchen in der Kontamination

In Vorversuchen lieferte eine Tauchkontamination (Verfahren III), in punkto Reproduzierbarkeit, flächiger Bedeckung und Aufwand die besten Ergebnisse und wurde aus diesen Gründen ausgewählt.

Um definierte Schichten unterschiedlicher Dicke zu erzeugen, ist es üblich, die Kontamination mit einem Lösungsmittel mit niedrigem Siedeschnit zu verdünnen. Die Kontamination sollte im Lösungsmittel eine gute Löslichkeit besitzen. Das Lösungsmittel muss zudem eine niedrige Viskosität (gute Benetzung) und einen niedrigen Siedeschnit besitzen, so dass eine schnelle Verdunstung gewährleistet ist. Für diese Untersuchungen wurde ein Petrolbenzin mit einem Siedeschnit 40/60 gewählt. Über den Gewichtsanteil der Kontamination in der Lösung, dem Lösungsgrad, kann dann die Schichtdicke bzw. der Kontaminationsgrad gesteuert werden. Zwischen Schichtdicke $d(l)$ bzw. dem Kontaminationsgrad $\mu(l)$ und dem Lösungsgrad l (Massenanteil der Kontamination an Gesamtmasse der Lösung) besteht näherungsweise ein linearer Zusammenhang:

$$d(l) \propto \mu(l) \propto l$$

$$\text{mit } d = \frac{\mu}{\rho}$$

Gleichung 4-1

Dabei ist die sich ergebende Schichtdicke von der Art der Kontamination und der Oberflächenmorphologie der Fügeteiloberfläche abhängig. An einer makroskopischen sowie mikroskopischen rauhen Oberfläche sollten mehr Kontaminationsprodukte adsorbiert werden. Die Kontamination wird insbesondere in Löchern, Kerben und Kapillaren gehalten.

Anmerkung: Die Reinigungsflüssigkeit, die üblicherweise zur Vorbereitung von Klebeflächen genutzt wird, ist Aceton. Die hier verwandte Hydraulikflüssigkeit H-515 ist nicht bzw. nur schwer löslich in Aceton. Im Umkehrschluss ist eine Reinigung von mit H-515 verschmutzten Klebeflächen mit Aceton auch nur bedingt möglich. Aceton ist in diesem Fall die falsche Reinigungsflüssigkeit. Dies liegt an der vergleichsweise hohen Polarität von Aceton. Ein Lösen von stark unpolaren Substanzen ist mit Aceton nicht möglich. Unpolare Petrolbenzine mit niedrigem Siedeschnit können dagegen H-515 lösen und sind dementsprechend als Reinigungsflüssigkeit besser geeignet. Bei Reinigungsverfahren sollten grundsätzlich mehrere Reinigungsflüssigkeiten verschiedener Polarität eingesetzt werden (von polar zu unpolar) [vgl. WOL 2001; WOL 2001b; WOL 2001c].

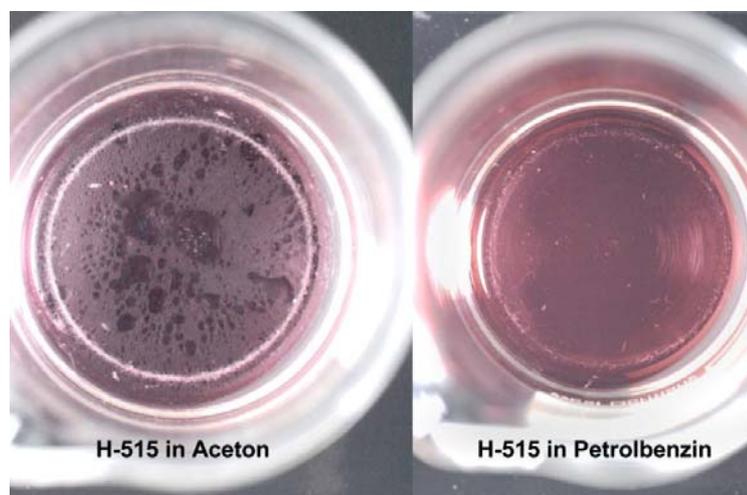


Abbildung 4-2: H-515 gelöst in Aceton und Petrolbenzin

Nach dem Auftragen der Kontamination beginnt die Verdunstung des Lösemittels aber auch die des mineralischen Grundölteils von H-515. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist dabei proportional zur Oberfläche, an der Verdunstung stattfindet, und zu den Anteilen, die von der jeweiligen Komponente noch erhalten sind:

$$\frac{dm_{L\ddot{o}s}}{dt} = A \cdot \tilde{k}_{L\ddot{o}s} \cdot \frac{m_{L\ddot{o}s}}{m_{Ges}}$$

$$\frac{dm_{G\ddot{O}l}}{dt} = A \cdot \tilde{k}_{G\ddot{O}l} \cdot \frac{m_{G\ddot{O}l}}{m_{Ges}}$$

Gleichung 4-2

$$\text{mit } m_{Ges} = m_{L\ddot{o}s} + m_{G\ddot{O}l} + m_{Vi}; l = \frac{\overbrace{m_{G\ddot{O}l} + m_{Vi}}^{\text{Masse des Öls}}}{m_{L\ddot{o}s} + m_{G\ddot{O}l} + m_{Vi}}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten gehorchen dabei näherungsweise einer Arrhenius-Beziehung. Dabei ist die Verdunstungskonstante für das Lösungsmittel um ein vielfaches größer (Faktor ≈ 300) als die für das mineralische Grundöl von H-515 bei einer konstanten Temperatur: $\tilde{k}_{G\ddot{O}l}(T) \ll \tilde{k}_{L\ddot{o}s}(T)$

In Abbildung 4-3 ist der ermittelte Zusammenhang zwischen Lösungsgrad l und dem Kontaminationsgrad $\mu(l)$ dargestellt. Hierfür wurden CFK-Probekörper (25 x 25 x 2 mm; M18-1, vgl. Tabelle 4-9) mit nassangeschliffener Oberfläche in Lösungen mit unterschiedlichen Lösungsgraden l für 1 min bei Raumtemperatur getaucht. Nach dem Entnehmen aus den Lösungen verdunstete innerhalb von 1,5 min das Lösungsmittel und danach erfolgte umgehend die Ermittlung des Kontaminationsgrades gravimetrisch als auch mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (Abgeschwächte Totalreflexion, Verfahrensbeschreibung s. Kap. 4.2.5). ESCA konnte aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Füge-teiloberfläche und Kontamination nicht eingesetzt werden [vgl. HON 1994; WIL 2001; MUN 1996].

Mit Hilfe des 3-Stoff-Systems, Petrolbenzin, Grundöl und VI-Verbesserer, wird eine flächige Kontamination der Füge-teile – bedingt durch die gute Löslichkeit der Komponenten ineinander und die unterschiedlichen Verdunstungsgeschwindigkeiten – mit VI-Verbesserer gewährleistet. Das Ausbilden von VI-Verbesserer-Inseln wird vermieden.

Um das mittlere Molekulargewicht zu erhöhen, erfolgten Auslagerungen bei Raumtemperatur, 80°C und 130°C für 1h, was zu einem Abdampfen der niedermolekularen Bestandteile führt. Eine Reduktion des Kontaminationsgrades ist die Folge, der relative Anteil des VI-Verbesserers steigt aber. Bei einer Auslagerung von einer Stunde mit 130°C ist faktisch das ganze Grundöl verdunstet, und nur noch der VI-Verbesserer (18% von H-515) ist erhalten [vgl. u. a. HEN 1992, S.197; LAM 1997, S.98].

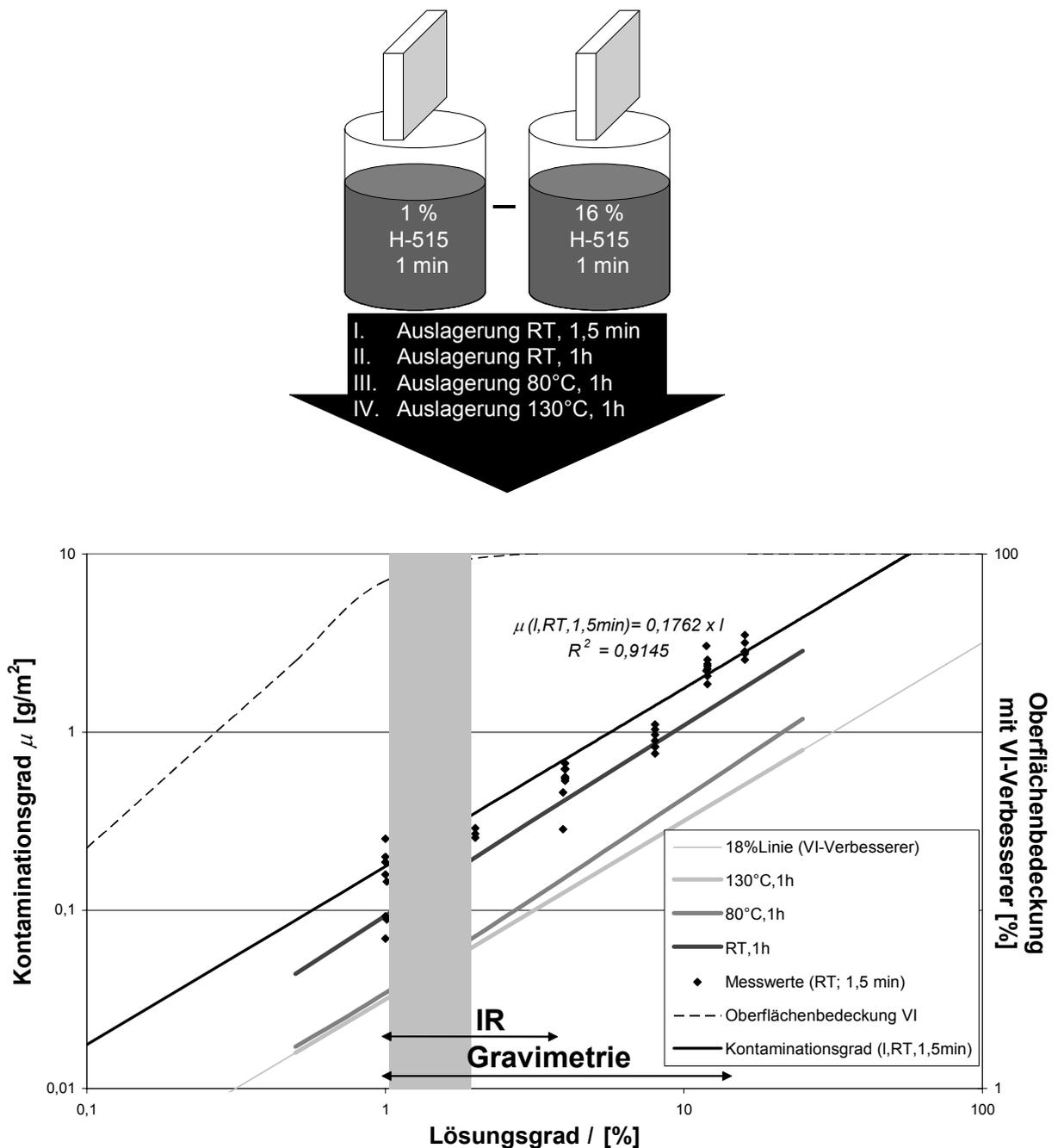


Abbildung 4-3: Kontaminationsgrad in Abhängigkeit des Lösungsgrades

Bei einer Auslagerung von einer Stunde mit 80°C sind größere Reste des mineralischen Grundöls erhalten. Insbesondere bei höheren Lösungs- bzw. Kontaminationsgraden ist ein signifikanter Anteil an Grundöl weiterhin vorhanden. Das Öl wird bei 130°C insgesamt niederviskoser und der VI-Verbesserer dehnt sich aus. Dies führt auch dazu, dass bei einer Auslagerungstemperatur von 130°C im Vergleich zu 80°C eine größere Flächenbelegung bzw. eine mehr flächige Verteilung der Kontamination erzielt wird. Zudem ist bei höheren Auslagerungstemperaturen mit einem oxidativen Angriff des VI-Verbesserers zu rechnen. Die Polarität des VI-Verbesserers nimmt dementsprechend zu. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 diskutiert, sind polare Kontaminationen besonders problematisch. Diese As-

pekte führen dazu, dass eine Auslagerung bei 130°C als kritischer einzustufen ist als eine Auslagerung bei 80°C.

Eine flächige Oberflächenbedeckung mit VI-Verbesserer ist bei einem Lösungsgrad zwischen 1-2 % gegeben, wenn man von einem mittleren Radius des VI-Verbesserers von 40nm ausgeht (vgl. Abbildung 4-3).

Anzumerken ist, dass der Water-Break-Test bei identischen bzw. leicht geringeren Lösungsgraden bzw. Kontaminationsgraden keinen sicheren Nachweis der Kontamination ermöglicht. Beim Water-Break-Test wird ein Wassertropfen auf die zu untersuchende Oberfläche aufgesetzt. Aufgrund der hohen Polarität von Wasser geht man im Fall der Spreitung des Tropfens von einer aktivierten gut verklebbaren Oberfläche aus (geringer Benetzungswinkel). Der entgegengesetzte Fall eines hohen Benetzungswinkels steht somit für eine nicht aktivierte und nicht gute verklebbare Oberfläche. Abbildung 4-4 zeigt den Vergleich dreier nassangeschliffener CFK-Proben, die in reinem H-515, einer Mischung Petrolbenzin/H-515 im Verhältnis 1:10 (entspricht einem Lösungsgrad l von 9,1%) und einer Mischung Petrolbenzin/H-515 im Verhältnis 1:100 (entspricht einem Lösungsgrad l von 0,91%) halb getaucht wurden. Die Proben wurden dann bei 80°C über 1 Stunde ausgelagert. Bei den beiden hohen Kontaminationsgraden ist auf der kontaminierten Hälfte deutlich eine Tropfenbildung bzw. eine schlechte Benetzung mit Wasser zu erkennen. Beim niedrigen Kontaminationsgrad kann aber kein eindeutiger Unterschied bezüglich der Benetzung zwischen kontaminierter und unkontaminierter Hälfte festgestellt werden [vgl. a. WOL 2001; WOL 2001c].

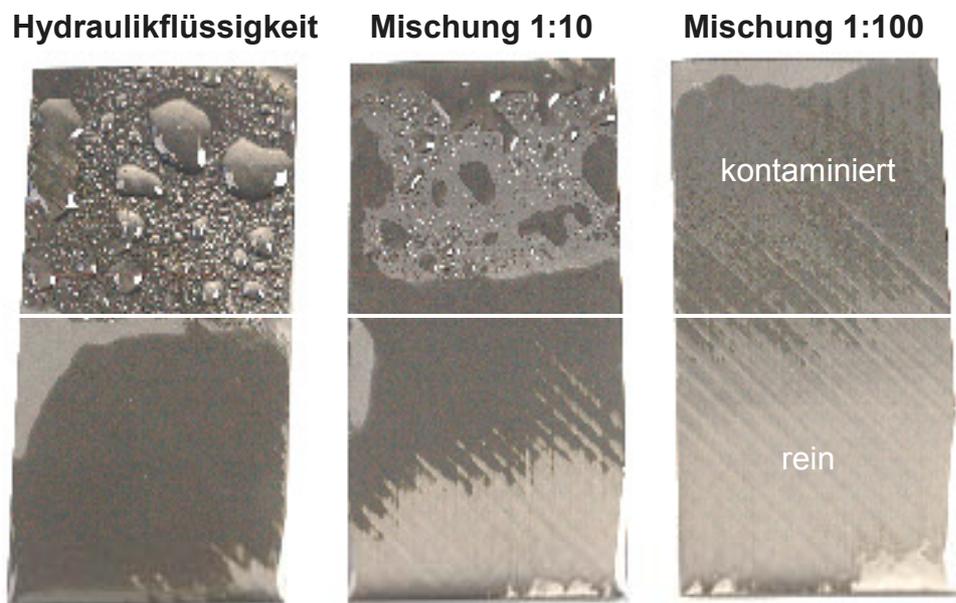


Abbildung 4-4: Water-Break-Test bei verschiedenen Kontaminations- bzw. Lösungsgraden, Kontamination H-515

4.2 Thermisch aktiviertes kontaminationstolerantes Kleben

4.2.1 Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Klebstoffe

Vor dem Hintergrund „Kleben kontaminierter Fügeteile“ und Qualitätssicherung des klebtechnischen Prozesses wurden verschiedene Klebstoffsysteme für vergleichende Untersuchungen ausgewählt, die zum einen in der Praxis eingesetzt werden (kontaminationstoleranter warmhärtender Klebstoff, typischer kalthärtender Klebstoff und hochfester Folienklebstoff) und zum anderen für diese Arbeit gezielt modifiziert wurden, um die theoretisch abgeleiteten Zusammenhänge zu überprüfen:

- Der Klebstoff **P** ist ein kontaminationstoleranter pastöser Klebstoff auf Epoxidharzbasis mit NBR-Modifizierung, der in der Automobilindustrie für das Kleben von geölten Blechen eingesetzt wird. Der zulässige Kontaminationsgrad liegt bei 3 g/m^2 . Als Füllstoffe sind Wolastonit und hydrophobe Kieselsäure zugesetzt. Die Klebstoffrezeptur ist optimiert auf ein günstiges Crashverhalten. Durch die gezielte Modifikation, d.h. die Variation des Beschleunigeranteils (Fenuron), kann die Aushärtegeschwindigkeit bei einer konstanten isothermen Aushärtetemperatur beschleunigt werden. Dabei wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass dadurch die anderen Klebstoffeigenschaften (während und nach der Aushärtung) nicht verändert werden. Die beschleunigten Klebstoffe sollten eine schlechtere Kontaminationstoleranz zeigen. Die Aushärtung des Klebstoffes erfolgt im Umluftofen (P0-P5, vgl. Tabelle 4-2).
- Als Vergleichsprodukt diente ein typischer Luftfahrtklebstoff auf Epoxidharzbasis – ebenfalls NBR-modifiziert –, der in Folienform mit Stützgitter vorlag. Die Klebstoffrezeptur ist auf eine hohe Festigkeit ausgerichtet. Die Glasatemperatur des Systems liegt oberhalb der Raumtemperatur, damit die Handhabbarkeit der Folie gewährleistet ist. Aufgrund der dafür notwendigen Vorvernetzung weisen Folienklebstoffe meist eine höhere Anfangsviskosität als pastöse Klebstoffe auf. Die erhöhte Anfangsviskosität sollte Diffusionsprozesse und damit die Kontaminationstoleranz verschlechtern. Die Aushärtung des Klebstoffes **F** erfolgt im Heißluftautoklaven unter Vakuum.
- Zudem kam der 2-komponentige pastöse kalthärtende Epoxidharzklebstoff **K** zum Einsatz. Dieser ist besonders für Reparaturanwendungen und hybrides Fügen geeignet (vgl. Tabelle 4-2). Neben der herkömmlichen Variante des Klebstoffes (K1) wurde ebenfalls der Klebstoff K2 genutzt. Bei Klebstoff K2 ist ein Teil des Härterers durch eine Mannich Base ersetzt. Diese hat eine beschleunigende Wirkung. Beide Klebstoffe sollten aufgrund der theoretischen Überlegungen eine schlechtere Kontaminationstoleranz als die pastösen Klebstoffe P0-P5 besitzen.

Klebstoff	K (kalthärtend)		P (warmhärtend)			F (warmhärtend)
	K1	K2	P0	P3	P5	F
empfohlene Aushärtung	RT, 3 Tage	RT, 1 Tag	180°, 0,5h, Umluftofen			180°, 6 bar, 1h, Heißluftautoklav
Komponenten	2 (Komp. B=Härter)		1			1
Einsatzbereich	Automobilbau		Automobilbau, Karosseriebau, verölte Bleche			Luftfahrt, Strukturverklebungen
Konsistenz bei RT	pastös		pastös			Folie
Zugscherfestigkeit	16-20 N/mm² (RT-Härtung) ≥20 N/mm² (Warmhärtung)		≥20 N/mm²			36 N/mm²
E-Modul	1300 N/mm²		2200 N/mm²			1800 N/mm²
Dichte	Komponente A: ≈1,21 g/cm³ Komponente B: ≈1,20 g/cm³		≈1,3 g/cm³			≈1,25 g/cm³
Klebfugendicke	0,2 mm		0,2 mm			0,19/0,38 mm
Zusammensetzung	Komponente A: Epoxidharz, elastisch-modifiziert Reaktivverdünner Silikat 10% disperse Kieselsäure ca. 4% Komponente B: Polyamidoamin Schwerspat + Talkum 30% disperse Kieselsäure ca. 4% Pigmente Mannich Base/Beschleuniger:		Epoxidharz, NBR-modifiziert EEW 230 Reaktivverdünner Dicyandiamid (AEW 21) Wollastonit ca. 20% disperse Kieselsäure ca. 4% Ruß Fenuron/Beschleuniger:			Epoxidharz, NBR-modifiziert Dicyandiamid (AEW 21) Stützgitter auf Polyesterbasis Dicke (ca. 0,16mm) Dichte (ca. 1,4)
	0%	Unbekannt	0%	0,3%	0,5%	
	Standard: 0 % Mannich Base		Standard: 0,3% Fenuron			

Alle Angaben in Gewichtsprozent, EEW = Epoxy Equivalent Weight, AEW= Amine Equivalent Weight

Tabelle 4-2: Eigenschaften/Zusammensetzung eingesetzter Klebstoffe

Darüber hinaus wurden Mustermischungen (**M**) hergestellt, um prinzipielle Zusammenhänge zu untersuchen:

- Mittels der Mustermischungen **M0**, **M1**, **M2** und **M4** konnte der Einfluss einzelner Komponenten auf die Kontaminationstoleranz sowie grundsätzliche Aspekte der Diffusion von Kontaminationen in Klebstoffen analysiert werden.
- Da sich die Klebstoffe P0-P5 (als auch die Klebstoffe K1 und K2) einer rheologischen Betrachtung über die Aushärtung des Klebstoffes durch ihr nicht linear-viskoelastisches Verhalten hervorgerufen durch die Thixotropierung entziehen (vgl. Kap. 4.2.2.2), wurde eine Mustermischung **M3** aus Grundharz, NBR-Addukten und Härter hergestellt [vgl. HES 1997]. Das System M3 ließ sich rheologisch in Abhängigkeit von Aushärtegrad und Temperatur untersuchen und beschreiben. Mit Hilfe dieser Mustermischung kann die Mikroviskosität der Klebstoffe P0-P5 beschrieben werden, und somit die charakteristische Diffusionsgröße Δ ermittelt werden. Eine Näherung für die Klebstoffe K1 und K2 der charakteristischen Diffusionsgröße Δ ist mit Hilfe der gewonnenen Daten ebenfalls möglich. Die Mustermischung **M5** wurde als Referenz (Referenzdaten) für die rheologischen Messungen aufgenommen. Hier erfolgten keine eigenen Messungen. Eine ausführliche Beschreibung ihrer kinetischen und rheologischen Eigenschaften ist in HES 1997 enthalten (vgl. Tabelle 4-3).

Mustermischung 0 \equiv M0 (Löslichkeit von Kontaminationen)	Epoxidharz, EEW 190	
Mustermischung 1 \equiv M1 (Auswirkung von Füllstoffen)	Epoxidharz, EEW 190 disperse Kieselsäure hydrophob	95,2% 4,8%
Mustermischung 2 \equiv M2 (Auswirkung von Füllstoffen, einfache optische Diffusionsuntersuchungen)	Epoxidharz, EEW 190 Wollastonit	80 % 20%
Mustermischung 3 \equiv M3 (Rheologische Beschreibung von P0-P5)	Epoxidharz, NBR-modifiziert, EEW 230 Dicyandiamid (AEW 21)	93% 7%
Mustermischung 4 \equiv M4 (Konkurrenz von Diffusion und Polymerisation, einfache optische Diffusionsuntersuchungen)	Epoxidharz, EEW 190 Dicyandiamid (AEW 21)	93,5% 6,5%
Mustermischung 5 \equiv M5 (Referenz für rheologische Messungen)	Epoxidharz, EEW 185 Trimethylen-glycol-di-p- Aminobenzoat (AEW 79)	70% 30%
Alle Angaben in Gewichtsprozent, EEW = Epoxy Equivalent Weight, AEW= Amine Equivalent Weight		

Tabelle 4-3: Zusammensetzung der Mustermischungen

4.2.2 Kalorimetrische und rheologische Untersuchungen

4.2.2.1 Beschreibung der Aushärtung

Die Kinetik der Aushärtung von Epoxidharzklebstoffen kann mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht werden. Drei Verfahren können dabei prinzipiell angewendet werden [vgl. z.B. KAR 2000, EHR 2003]:

- Isotherme kalorimetrische Messungen mittels DSC
- Dynamische kalorimetrische Messungen mittels DSC
- Restenthalpiemessungen nach Vorauslagerung bei relevanten Temperaturen mittels DSC bei konstanter Aufheizrate

Da in dieser Arbeit isotherme Aushärtebedingungen im Vordergrund stehen, wurden isotherme kalorimetrische und Restenthalpiemessungen ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) nach isothermer Vorauslagerung mittels DSC auf Standardgeräten nach Standardverfahren der Firma TA-Instruments durchgeführt [vgl. a. BÄR 2003; INT 2004]. Weil mit kleiner werdender Aushärtetemperatur sich die Wärmeströme bei der isothermen Versuchsführung stark verringern, wurden die isothermen Messungen durch Restenthalpiemessungen bei geringen Aushärtetemperaturen ergänzt. Bei hohen Temperaturen kommt es bei den isothermen Messungen ebenfalls zu Problemen, weil die Aushärtung bereits während der Aufheizphase beginnt. Durch eine maximierte Aufheizgeschwindigkeit (von ca. $75\text{ K}/\text{min}$) kann dieses Problem verringert werden. Zudem werden für die Beschreibung mittels der theoretischen Modelle die Messergebnisse für die sehr hohen Aushärtetemperaturen nur bedingt berücksichtigt.

Zur Anwendung kamen die folgenden Kinetikmodelle:

- Einfache Kinetik n-ter bzw. erster Ordnung (vgl. Gleichung 3-34)
- Autokatalytisches Modell nach Kamal & Sourour (vgl. Gleichung 3-36)

Mittels einer Kinetik 1. Ordnung wurden alle Klebstoffe bzw. Mustermischungen beschrieben, weil hiermit ein Vergleich aller Systeme mittels eines Parameters, der Geschwindigkeitskonstanten k , möglich ist (vgl. Kap. 3.2.4). Bei den Klebstoffsystemen, die normalerweise nicht durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden können (z.B. autokatalytische Systeme), wurde der Aushärtegrad $X=0,5$ als Referenz für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten festgelegt. Die notwendigen Regressionsrechnungen wurden mit den Programmpaketen Microsoft Excel 2000 und Origin 6.0G durchgeführt [vgl. a. BÄR 2003; INT 2004].

Untersucht wurden die Klebstoffsysteme P0-P5 und F sowie die Mustermischung M3. Bei Mustermischung M5 wurde auf die Modelle und Daten nach HES 1997 zurückgegriffen [zum theoretischen Hintergrund vgl. HES 1997]. Hier wird eine einfache Kinetik 1. Ordnung und ein autokatalytisches bzw. mehrstufiges Modell ($A \rightarrow B \rightarrow C$) der folgenden Form verwendet:

$$\begin{aligned}
 & A \xrightarrow{F_m} B \xrightarrow{F_n} C \Rightarrow \text{Stufenreaktion} \\
 & \frac{dc_A}{dt} = k_1(T) \cdot c_A^m \quad \text{mit } \frac{c_A}{c_{A0}} = \text{relative Anfangskonzentration A} \\
 & \frac{dc_B}{dt} = k_1(T) \cdot c_A^m - k_2 \cdot c_B^n \quad \text{mit } \frac{c_B}{c_{B0}} = \text{relative Konzentration des Produkts B} \\
 & \Rightarrow \frac{dX}{dt} = -h \cdot \frac{dc_A}{dt} + (1-h) \cdot \frac{dc_B}{dt}
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 4-3}$$

Die Messergebnisse für die Klebstoffe P0 und P3 sowie die Simulation mittels eines Modells nach Kamal & Sourour (dünne Linien) sind in Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 dargestellt. Die isothermen Kurven sind überwiegend die Mittelwerte von Doppel- bzw. Mehrfachbestimmungen (dicke Linien). Die Restenthalpiemessungen nach isothermer Vorauslagerung sind durch Punkte gekennzeichnet. Die Messergebnisse zeigen die starke Autokatalyse des Klebstoffsystems P0 (ohne Fenuron) mit geringer werdender Aushärtetemperatur (vgl. Abbildung 4-5). In einer ersten Phase steigt die Vernetzung nur langsam an. In einer zweiten Phase kommt es dann zu einer beschleunigten Härtung bis weit über den Gelpunkt des Klebstoffes (stark sigmodaler Verlauf). Durch die Zugabe des Fenurons bei Klebstoff P3 (0,3%) wird das autokatalytische Verhalten insbesondere bei tieferen Temperaturen verringert, d.h. die erste Phase langsamer Vernetzung wird verkürzt, und somit wird die gesamte Aushärtung beschleunigt (vgl. Abbildung 4-6). Für den Klebstoff P5 (0,5% Fenuron) zeigt sich nur noch ein sehr geringes autokatalytisches Verhalten, so dass hier nur noch eine Modellierung mittels einer einfachen Kinetik 1. Ordnung vorgenommen wurde. Insbesondere bei den Restenthalpiemessungen bei Klebstoff P3 zeigt sich eine große Streuung der Messwerte. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass geringste Änderungen im Fenuronanteil sich bereits merklich auf die Kinetik der Aushärtung auswirken. Über alle Kinetikparameter gibt Tabelle 4-4 Auskunft.

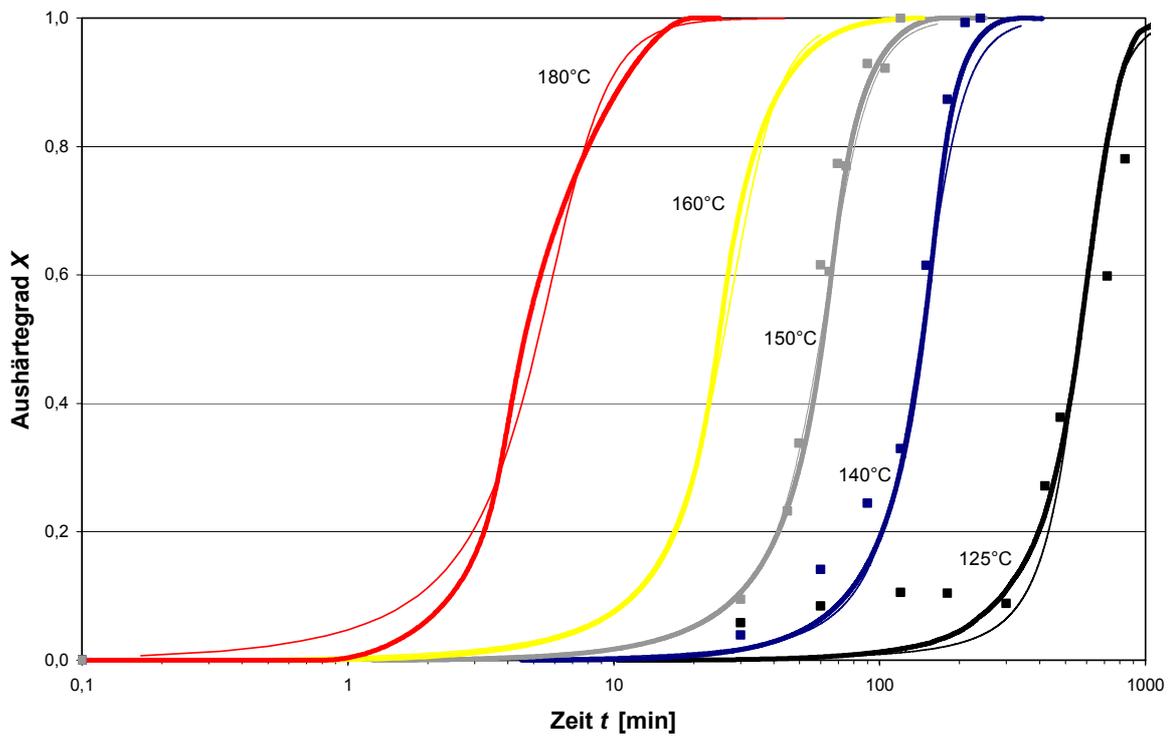


Abbildung 4-5: Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff P0 (ohne Fenuron)

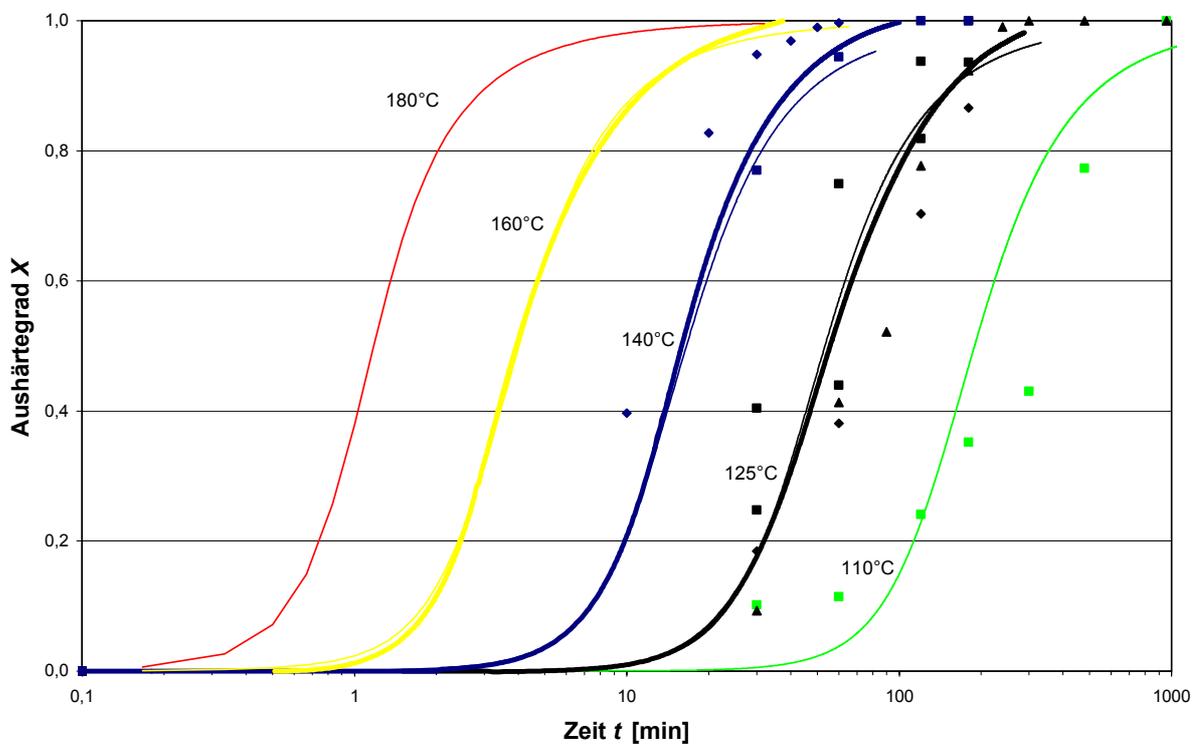


Abbildung 4-6: Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff P3 (0,3% Fenuron)

Anhand von Mustermischung M3 sollte das Diffusionsverhalten der Klebstoffe P0-P5, die sich einer rheologischen Betrachtung über die Aushärtung entziehen, simuliert werden (vgl. Kap. 4.2.1 u. 4.2.2.2). Abbildung 4-7 zeigt den Vergleich von P0 (dünne Linie) und M3 (dicke Linie) bei einer isothermen Aushärtung bei 150°C. Die Restenthalpiemessungen mit der Mustermischung sind ebenfalls dargestellt (Punkte). Die Mustermischung M3 härtet gegenüber Klebstoff P0 leicht beschleunigt aus. Dies ist auf das Fehlen der Füllstoffe zurückzuführen [vgl. HAB 1997, S.146-148], die aufgrund ihrer größeren Wärmekapazität und einer geringen Behinderung der Diffusion die Aushärtung verlangsamen. Damit ist das Aushärteverhalten mit dem von Klebstoff P0 vergleichbar, so dass Mustermischung M3 zur Simulation der mikrorheologischen Eigenschaften der Klebstoffe P0-P5 geeignet ist.

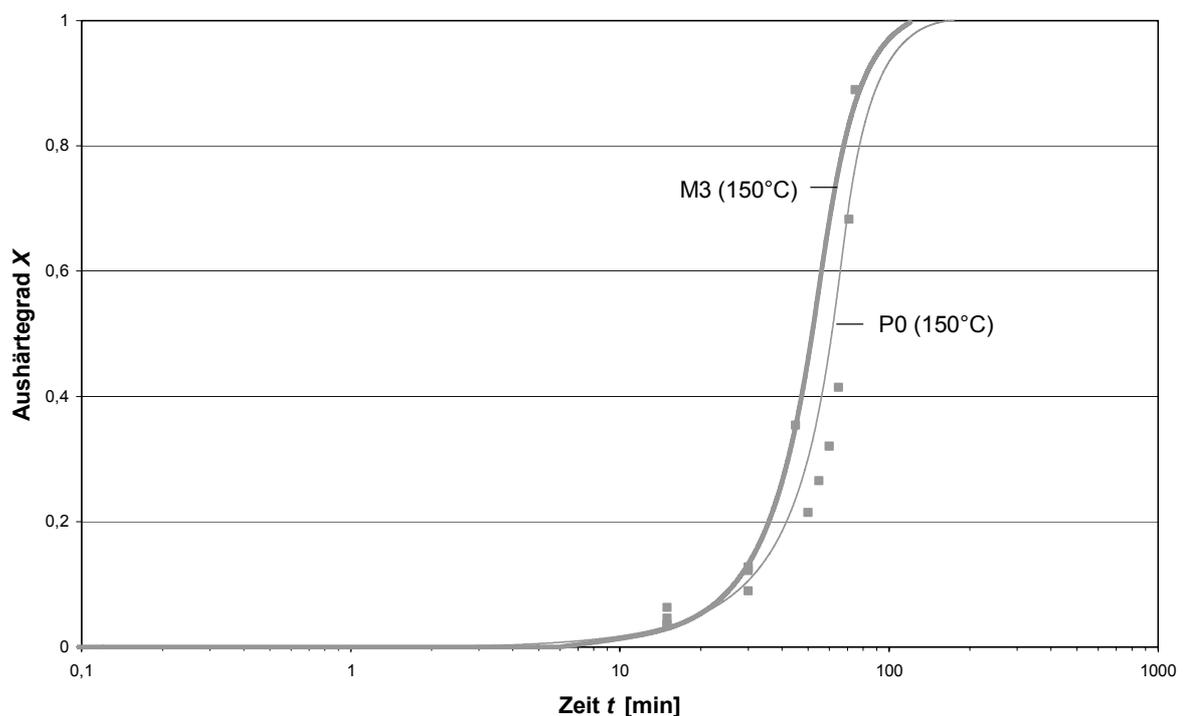


Abbildung 4-7: Vergleich der Aushärtung; Mustermischung M3 und Klebstoff P0

Der Folienklebstoff F zeigt aufgrund seiner Vorpolymerisation als Folienklebstoff keine bzw. nur geringe autokatalytische Eigenschaften. Hier gelingt mit einer Kinetik 1-ter Ordnung (dünne Linie) eine gute Anpassung an die durchgeführten Restenthalpiemessungen (Punkte; vgl. Abbildung 4-8; optimale Anpassung mit $n=0,82$, dicke Linie).

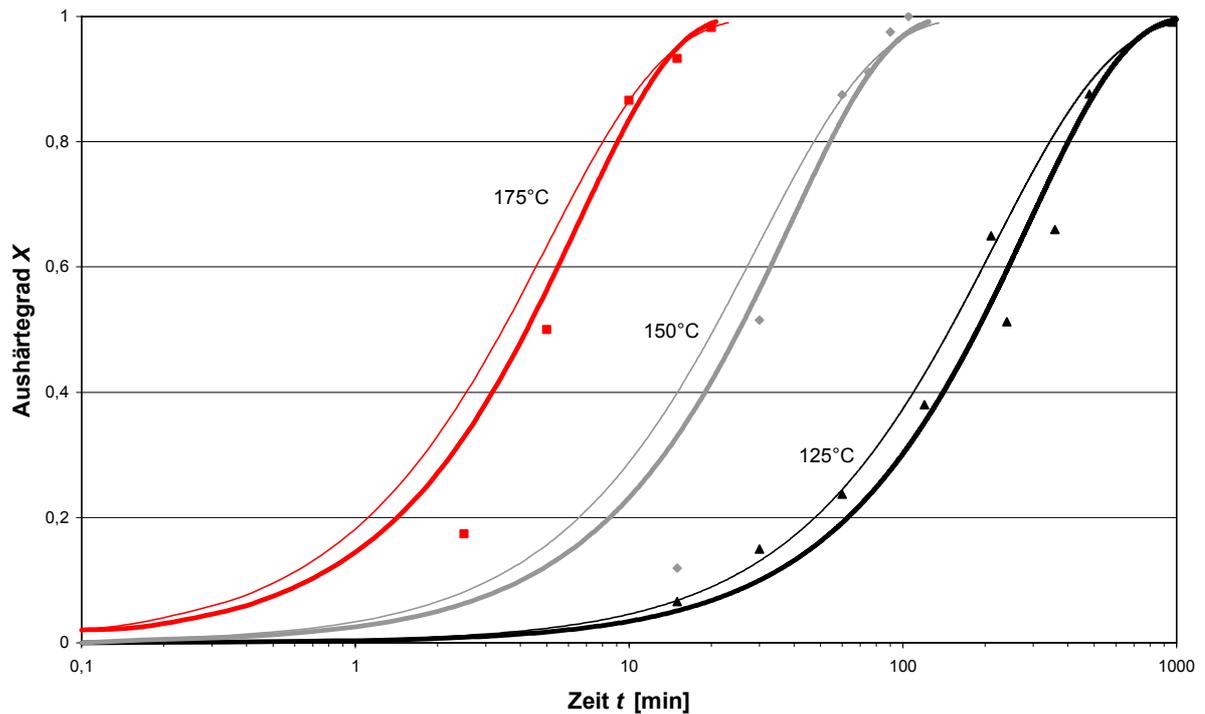


Abbildung 4-8: Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff F

Der kaltaushärtende Klebstoff K1 lässt sich ebenfalls gut mit einer Kinetik 1-ter Ordnung beschreiben (optimale Anpassung mit $n \approx 0,91$). Die Ergebnisse von isothermen Messungen (dicke Linie) und Restenthalpiemessungen (Punkte) sowie die Simulation mittels einer Reaktion erster Ordnung (dünne Linie) sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Für den ebenfalls kalthärtenden Klebstoff K2 ergibt sich ein vergleichbares Ergebnis. Er härtet aber im Vergleich zu Klebstoff K1 beschleunigt aus. Die kinetischen Konstanten für beide Klebstoffe können ebenfalls aus Tabelle 4-4 entnommen werden.

In wie weit die Beimischung von Öl/H-515 die Härtingscharakteristik der Klebstoffe beeinflusst, wurde anhand von Klebstoff P3 untersucht (vgl. Abbildung 4-10). Die Beimischung von Öl führt zu einer Reduktion der Gesamtenthalpie des Systems in Abhängigkeit vom Anteil des beigemischten Öls, welches aber – und dies ist entscheidend – die Epoxid-Amin-Reaktion (Vernetzung) nicht beeinflusst. Diese Abhängigkeit kann näherungsweise mit einer Geraden beschrieben werden. Da im Normalfall die Kontaminationsschichtdicke sehr viel kleiner als die Klebschichtdicke ist, muss davon ausgegangen werden, dass ein Ölanteil von 10% in der Praxis nicht überschritten wird. Bei homogener Beimischung beeinflusst dies die Klebstofffestigkeiten nicht [vgl. HEN 1992, S.212-213]. Inwieweit der Diffusionsprozess in der Lage ist, die Kontamination von der Grenzfläche zu lösen und homogen im Klebstoff zu verteilen, zeigen die weiteren Kapitel auf.

Hong et. al. stellten ebenfalls mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der DSC keine Auswirkungen auf die Vernetzung der Klebstoffe durch die Beimischung von Öl fest [vgl. u. a. GRE 2000; HON 1994; HON 1995].

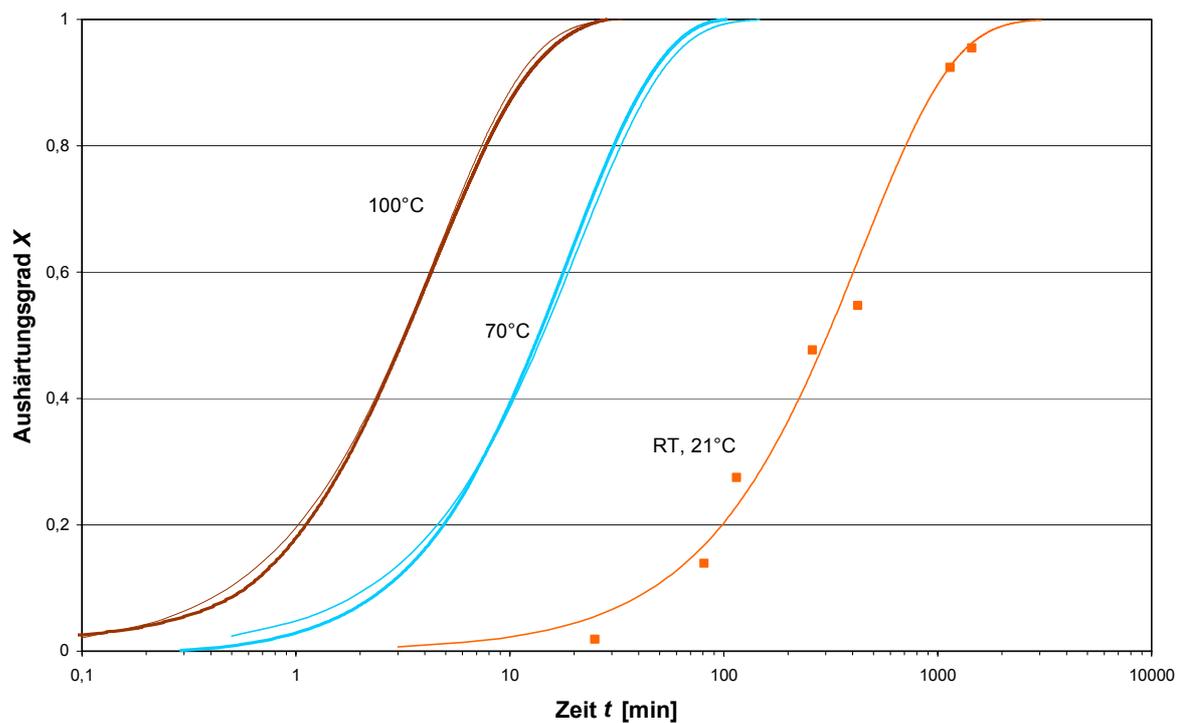


Abbildung 4-9: Isotherme Messergebnisse, Restenthalpiemessungen, Simulation der Aushärtung, Klebstoff K1

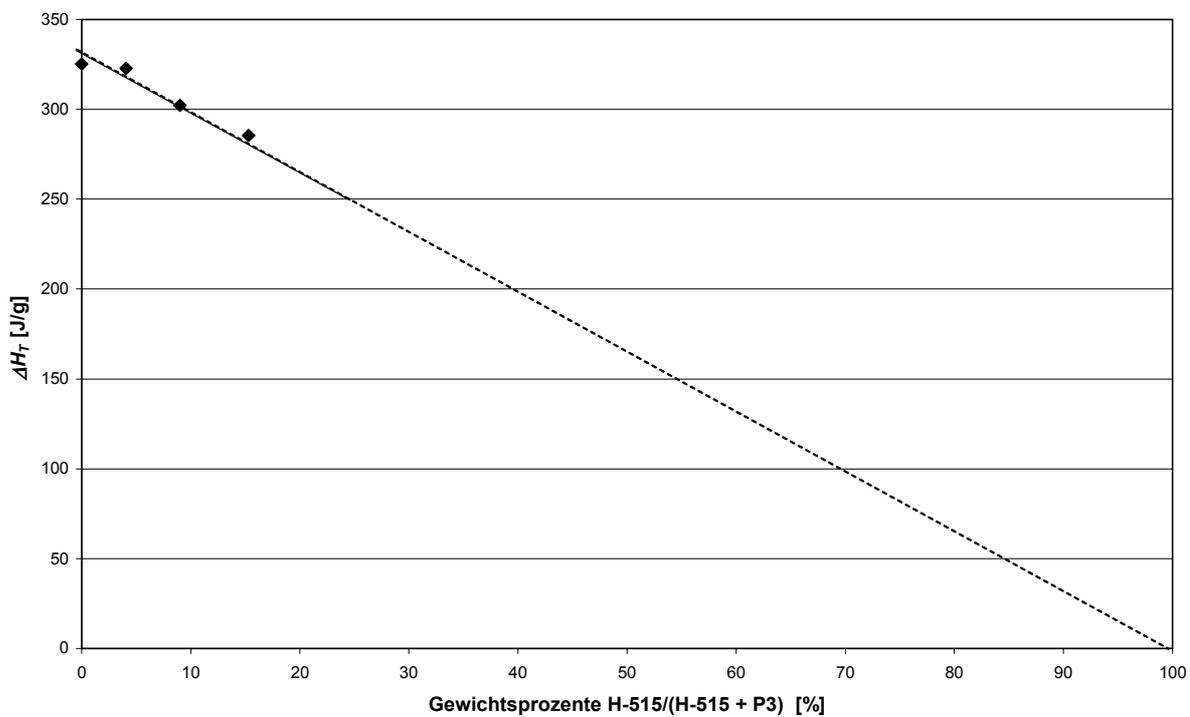


Abbildung 4-10: Einfluss des Ölgehaltes H-515 auf Reaktionsenthalpie des Klebstoffs P3

In Tabelle 4-4 sind abschließend die wichtigsten kinetischen Parameter der diskutierten Klebstoffsysteme zusammengefasst. Die erzielten Regressionen liegen bei $R \geq 0,97$. Die warmhärtenden Systeme zeichnen sich durch hohe Aktivierungsenergien E_K und hohe Werte für k_0 aus. Für kalthärtende Systeme liegen beide Werte entsprechend niedriger.

Klebstoff	ΔH_T [J/g]	Kinetisches Modell		Kinetik 1. Ordnung	
		Parameter: E_{Ki} [J/mol], k_0 [s^{-1}]		E_K [J/mol]	k_0 [s^{-1}]
P0	275	Autokatalytisches Modell, K&S		127603***	1,1431E+12***
		$m=1,21$	$n=1,29$		
		$E_{K1}=173958$	$E_{K2}=105683$		
		$k_{01}=8,1767E+16$	$k_{02}=1,8500E+10$		
P3	$\approx 320^*$	Autokatalytisches Modell, K&S		103775***	9,2513E+09***
		$m=0,7$	$n=1,8$		
		$E_{K1}=173958$	$E_{K2}=105683$		
		$k_{01}=7,0093E+16$	$k_{02}=8,0887E+10$		
P5	$\approx 360^*$			86537	9,3745E+07
F	265	Kinetik n-ter Ordnung		110997	2,8942E+10
		$n=0,82$			
		$E_K=112069$	$k_0=2,9773E+10$		
K1	189			53099	99387
K2	210			50421	52179
M3	398	siehe P0		siehe P0	
M5	367	Mehrstufiges Modell nach Gleichung 4-3 **		59162*	9389*
		$m=0,78$	$n=1,52$		
		$E_{K1}=63200$	$E_{K2}=58500$		
		$k_{01}=75370$	$k_{02}=9607$		
		$h=0,156$			
<p>* minimale Abweichungen im Fenuronanteil beeinflussen Gesamtreaktionsenthalpie exponentiell</p> <p>** Daten entnommen aus HES 1997</p> <p>*** auf $X=0,5$ (Referenz) normiert</p>					

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der kinetischen Parameter für Klebstoffe und Mustermischungen; P0-P5, F, M3, M5

4.2.2.2 Beschreibung der Viskosität abhängig vom Aushärtegrad

Mittels Rotationsviskosimetern kann die Klebstoffviskosität und deren Änderung über die Aushärtung analysiert werden. Die Beschreibung der Viskosität über die Aushärtung der Klebstoffe P0-P5 und K1 (bzw. K2) bei unterschiedlichen Temperaturen ist durch deren nicht linear-viskoelastisches Verhalten – hervorgerufen durch die Thixotropierung – nur schwierig bzw. gar nicht möglich [vgl. HES 1997]. Aus diesem Grund wurden die Mustermischungen M3 und M5 untersucht, die aus vergleichbaren Grundharz-/Härtermischungen bestehen aber keine Füllstoffe bzw. Thixotropierungsmittel enthalten. Das nicht linear-viskoelastische Materialverhalten von Klebstoff P3 ist beispielsweise in Abbildung 4-11 dargestellt. Die Daten wurden mit einem Standardrotationsviskosimeter der Fa. Bohlin (Platte-Platte-System, Scherspalt 1 mm) in Anlehnung an DIN 12092 und DIN 3219 ermittelt [vgl. a. PAH 1995, S.57-69]. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität ab, der Klebstoff zeigt also deutlich strukturviskoses Verhalten. Zudem ist bei konstanter Schergeschwindigkeit deutlich eine Zeitabhängigkeit der Viskosität zu erkennen (Thixotropie). Hervorgerufen werden diese Phänomene in erster Linie durch das beigemischte Thixotropierungsmittel, d.h. disperse Kieselsäure (vgl. Kap. 3.2.5.3).

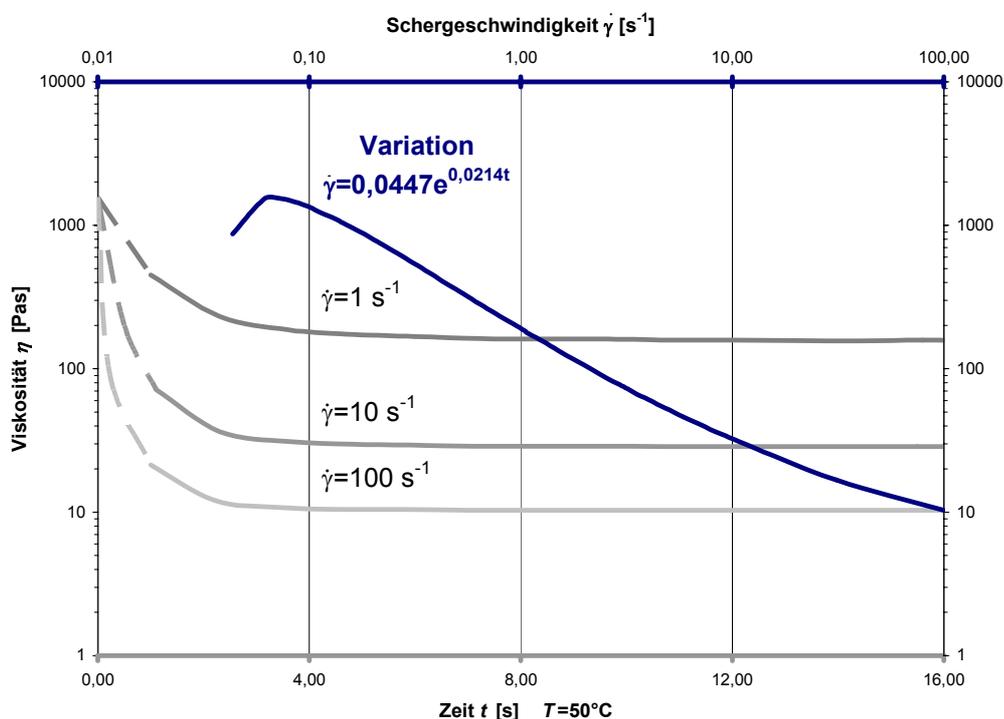


Abbildung 4-11: Nichtviskoelastisches Verhalten bei Klebstoff P3; Thixotropie und Strukturviskosität

Prinzipiell bestehen zwei Durchführungsmöglichkeiten zur Ermittlung des Zusammenhangs $\eta(X,T)$ mit Hilfe von Rotationsviskosimetern [vgl. z.B. PAH 1995]:

- Vorhärtung und Messung der Viskosität nach herkömmlichen rotatorischem Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen
- Oszillierende Messung während der Aushärtung

Die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt.

	Vorteile	Nachteile
einfach rotatorisch	- Einfache Versuchsdurchführung - Messungen bei niedrigen Temperaturen durchführbar - Direkte Messung der Scherviskosität η	- Keine Annäherung an den Gelpunkt möglich - Keine in-situ Messung möglich
oszillierend	- Messung im Bereich des Gelpunktes möglich - In-situ Messungen möglich	- Spezieller Versuchsaufbau - Komplizierte Auswertung - Sensiblere Messtechnik notwendig - Geltungsbereich der Cox-Merz-Regel

Tabelle 4-5: Vor- und Nachteile von einfach rotatorischen und oszillierenden Viskositätsmessungen

Beide Verfahren kamen im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz. Der Klebstoff F wurde oszillierend untersucht. Die Ergebnisse der Arbeit HES 1997, die mittels Oszillation gewonnen wurden, wurden für die Mustermischung M5 übernommen. Dabei wurde die Cox-Merz-Regel angewandt. Sie besagt, dass für Polymerschmelzen über einen weiten Bereich die aus oszillierenden Messungen gewonnene komplexe Viskosität $|\eta^*|$ der stationären Scherviskosität η entspricht [vgl. HES 1997, S.45-46; PAH 1995, S.134-136; BOO 1983; COX 1958].

Eine oszillierende Messung der Viskosität bei Mustermischung M3 war mit dem zur Verfügung stehenden Standardgerät der Fa. Bohlin nicht möglich, weil die Viskosität über die Aushärtung – insbesondere bei höheren Temperaturen – unter den Messbereich des Gerätes absank. Eine signifikante Aushärtung des Epoxid-/Dicyandiamidsystems beginnt erst bei Temperaturen größer 125°C. Dementsprechend wurde die Mustermischung M3 15 min, 30 min und 45 min bei 150°C vorgehärtet, und dann herkömmlich rotatorisch die Viskosität bestimmt [in Anlehnung an DIN 12092 und DIN 3219]. Die ermittelten Viskositäten waren unabhängig von Schergeschwindigkeit und Scherzeit (newtonsche Flüssigkeit). Der Scherspalt betrug 1 mm. Der Aushärtegrad der Proben wurde im Nachgang mittels Restenthalpiemessungen bestimmt (dynamische DSC-Messungen mit konstanter Heizrate vgl. Kap. 4.2.2.1; 0 min $\equiv X=0\%$, 15 min $\equiv X=4,4\%$, 30 min $\equiv X=12,5\%$, 45 min $\equiv X=35,4\%$). Viskositäten im Bereich des Gelpunktes können mit dieser Methode nicht gewonnen werden. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit aber von geringer Bedeutung bzw. unbedeutend, weil die Viskositätsentwicklung bei niedrigen Aushärtegraden maßgeblich für den Diffusionsprozess der Kontamination in den Klebstoff ist. Zudem konnte Hesekamp zeigen, dass von den Messergebnissen von niedrigen Temperaturen bzw.

niedrigen Aushärtegraden gut auf die Eigenschaften bei höheren Temperaturen und Aushärtegraden geschlossen werden kann [vgl. HES 1997].

Abbildung 4-12 zeigt für Mustermischung M3 die bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Aushärtegraden mittels herkömmlicher rotatorischer Messungen erzielten Ergebnisse (Punkte). Zur Simulation der Viskosität $\eta(X,T)$ kam das Wu et. al./von Hayek-Boelingen Modell zur Anwendung (durchgezogene Linien, vgl. Kap. 3.2.4, Gleichung 3-50). Die Regressionsrechnungen wurden mittels der Programmpakte Microsoft Excel 2000 und Origin 6.0G durchgeführt. Die Anpassung an die experimentellen Daten ist gut. Die rheologischen Parameter für das Wu/von Hayek-Boelingen Modell sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

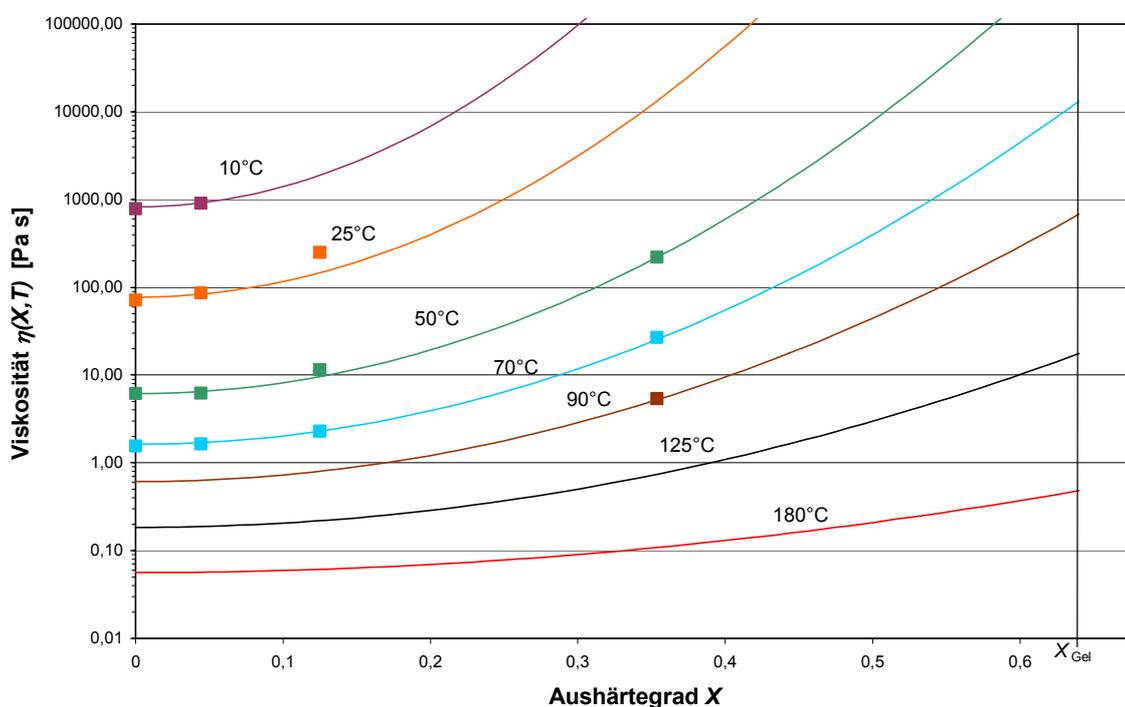


Abbildung 4-12: Viskosität für Mustermischung M3, Messwerte und Simulation mittels Wu et. al./von Hayek-Boelingen Modell

Für Mustermischung M5 werden die Daten nach Hesekamp verwendet [vgl. HES 1997]. Die rheologischen Parameter für das Hesekamp-Modell können aus Tabelle 4-6 entnommen werden. Die eigenen experimentell ermittelten Daten für Mustermischung M3 können mit Hilfe des Modells nach Hesekamp nur schlecht bzw. nicht beschrieben werden. Die NBR-Addukte in Mustermischung M3 beeinflussen signifikant die Entwicklung der Glasübergangstemperatur über die Aushärtung. Der von Hesekamp postulierte Zusammenhang zwischen Aushärtung, Glasübergangstemperatur und Viskosität scheint unter diesen komplexeren Bedingungen nicht mehr zu gelten (vgl. Gleichung 3-46).

Vom Folienklebstoff F wurden 4 Lagen der Dicke 0,38 mm verpresst und oszillierend analysiert (Standardrotationsviskosimeter der Fa. Bohlin, Platte-Platte-System, Scherspalt 1 mm, Frequenz 10 Hz,

Amplitude 0,1 rad). Die Probe wurde mit möglichst großer Heizgeschwindigkeit auf 103,3°C aufgeheizt. Eine Erhöhung der Temperatur mit 1°C/min schloss sich an. Zur Ermittlung der Anfangsviskosität wurde der Bereich zwischen 41,5°C und 107°C ausgewertet. Der jeweilige Aushärtegrad wurde mittels der in Kap. 4.2.2.1 ermittelten Kinetik berechnet. Eine Trennung von Stützgitter und Klebstoff war nicht praktikabel. Die Messergebnisse für die Viskosität in Abhängigkeit von Aushärtegrad und Temperatur und die dazugehörige Simulation mittels des Wu/von Hayek-Boelingen-Modells sind in Abbildung 4-13 und Tabelle 4-6 dargestellt. Auch hier gelingt eine gute Anpassung an die experimentellen Daten, wenn der letzte Messpunkt (161,6 °C) außer Acht gelassen wird. Dieser liegt über bzw. im Bereich des (theoretischen und) praktischen Gelpunktes $X \approx 57\%$ (Schnittpunkt von elastischem und viskosem Modul). Dies rechtfertigt, den Punkt nicht zu berücksichtigen.

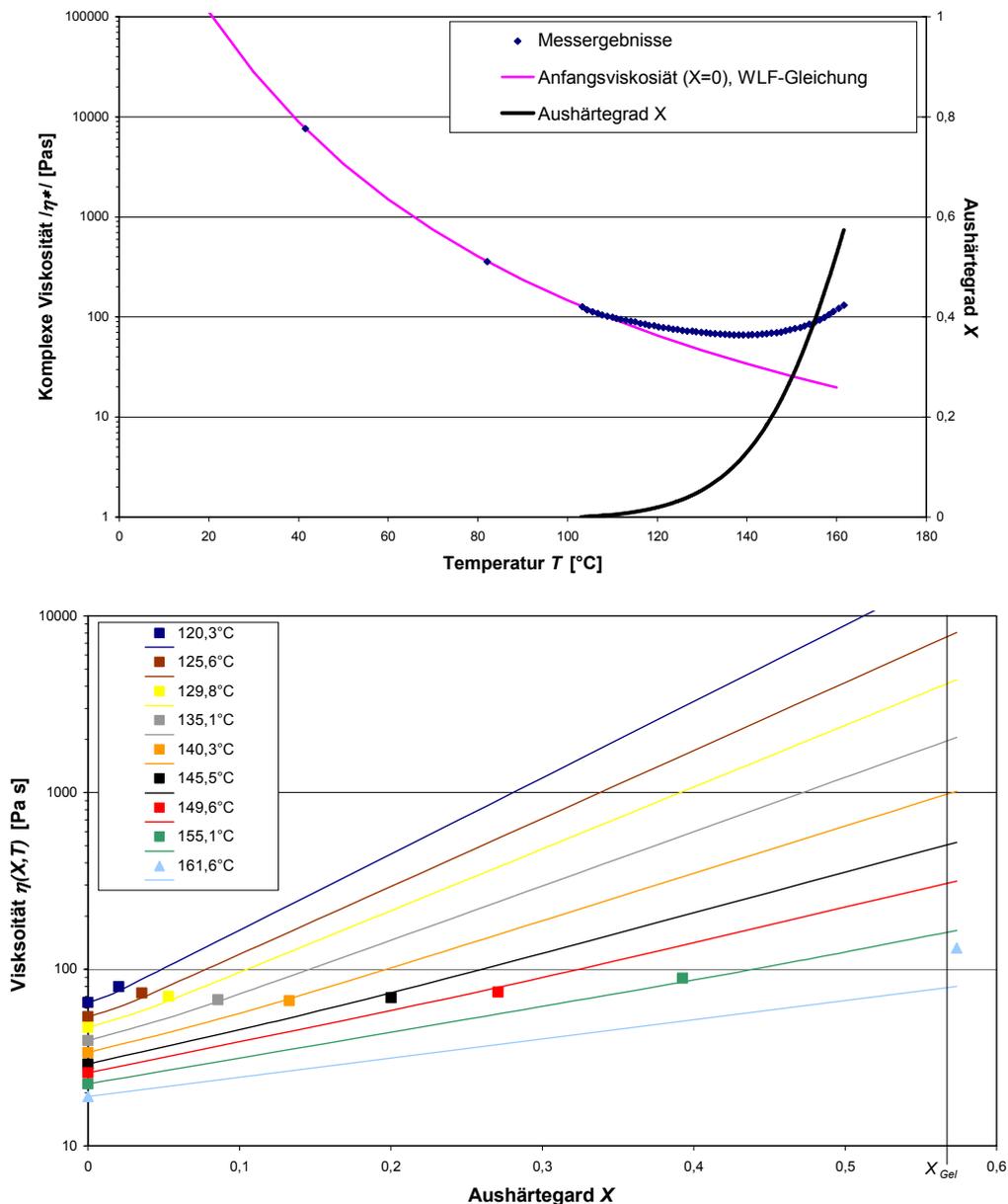


Abbildung 4-13: Viskosität für Folienklebstoff F, Messwerte und Simulation mittels Wu et. al./von Hayek-Boelingen Modell

Der Einfluss des Stützgewebes auf die Viskosität muss abgeschätzt werden. Geht man von einer ursprünglichen totalen Reaktionsenthalpie von 400 J/g aus und einem Stützgitteranteil von ca. 10%, so ergibt sich folgende Vorpolymerisation für den Folienklebstoff F (vgl. Tabelle 4-4):

$$X_{vor} = \frac{265[J/g]}{400[J/g] \cdot 90[\%]} \approx 27\% \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Bei 150°C entspricht die Änderung der Viskosität von $X \approx 0,27$ bis $X_{Gel} \approx 0,6$ bei den Mustermischungen M3 und M5 einer 10er Potenz. Dies ist vergleichbar zur Änderung der Viskosität von $X=0$ bis $X_{Gel} \approx 0,57$ beim Folienklebstoff F bei 150°C. Bezüglich der Zusammensetzung ist der Folienklebstoff F vergleichbar mit M3. Der Folienklebstoff ist zudem verdichtet, was zu einer Schrumpfung des freien Volumens und zu einer Erhöhung der Dichte bzw. der Viskosität, zu einer höheren Vernetzung und zu einer Erhöhung der möglichen Festigkeiten führt. Das eingebrachte Stützgitter hat eine Dicke von ca. $4 \times 0,16 \text{ mm} = 0,64$. Hervorgerufen durch das Stützgitter erhält man mit dem Plattenmodell nach Geißle bei einer konservativen Abschätzung einen Überhöhungsfaktor für die gemessene Viskosität von 3 (vgl. Kap. 3.2.5.3 u. Tabelle 4-2). Dementsprechend sollte die reale Mikroviskosität, welche entscheidend für die Diffusion der Kontamination in den Klebstoff ist, ca. um den Faktor 3 niedriger liegen als die gemessene scheinbare Viskosität.

In Tabelle 4-6 sind abschließend die wichtigsten rheologischen Parameter der diskutierten Mustermischungen und Klebstoffsysteme zusammengefasst. Die erzielten Regressionen liegen bei $R \geq 0,97$. Hervorzuheben ist die viel größere Anfangsviskosität des vorpolymerisierten Folienklebstoffes F im Vergleich zu den pastösen Mustermischungen, die gut die Mikroviskosität der Systeme P0-P5, K1 und K2 wiedergeben. Diese erhöhte Anfangsviskosität sollte sich negativ auf die notwendigen Diffusionsprozesse und somit auf die Kontaminationstoleranz des Folienklebstoffes F auswirken.

Klebstoff	X_{Gel}	$T_g(X=0)$ [K] $T_g(X=X_{gel})$ [K] $T_g(X=1)$ [K]****	Modell/Gleichung	Parameter	
F	0,57*	291 346 ≈433	Wu et.al./ von Hayek-Boelingen Gleichung 3-50	$T_R=393,4$ K	$\nu=1,08$
				$\eta_R=64,7$ Pas $c_{0I}=7,0$	$c_{XR}=10,3$ $c_{XI}=43,8$
				$c_2=194,2$ K	
M3	0,64**	248 288 ≈360	Wu et.al./ von Hayek-Boelingen Gleichung 3-50	$T_R=323,1$ K	$\nu=2$
				$\eta_R=6,14$ Pas $c_{0I}=8,7$	$c_{XR}=28,6$ $c_{XI}=43,3$
				$c_2=111$ K	
M5	0,57***	268 320 ≈421	Hesekamp Gleichung 3-46	$T_R=323,1$ K	$g_I=0,39$
				$\eta_R=3,28$ Pas $c_I=10,8$ $c_2=84$ K	$g_2=1,83$ $b_I=59,8$ $b_2=102$ K
<p>*Praktisch ermittelt aus oszillierenden Messungen (Schnittpunkt viskoser und elastischer Modul) **theoretisch berechnet mit Hilfe von Gleichung 3-39 und Tabelle 4-3 *** theoretisch berechnet mit Hilfe von Gleichung 3-39 und Tabelle 4-3 [vgl. HES 1997, S.70] **** ermittelt mit DSC</p>					

Tabelle 4-6: Zusammenfassung der rheologischen Parameter für Klebstoffe und Mustermischungen; F, M3, M5

4.2.2.3 Auswertung der Ergebnisse mittels des Diffusionsmodells

Mittels der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2.1 und 4.2.2.2 kann nun für die jeweiligen Klebstoffe die charakteristische Diffusionsgröße Δ ermittelt bzw. abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 4-14 u. Kap. 3.2). Je größer die charakteristische Diffusionsgröße Δ ist, desto geringer ist die Konzentration der Kontamination an der Grenzfläche und desto größer sollte daher die Kontaminationstoleranz sein.

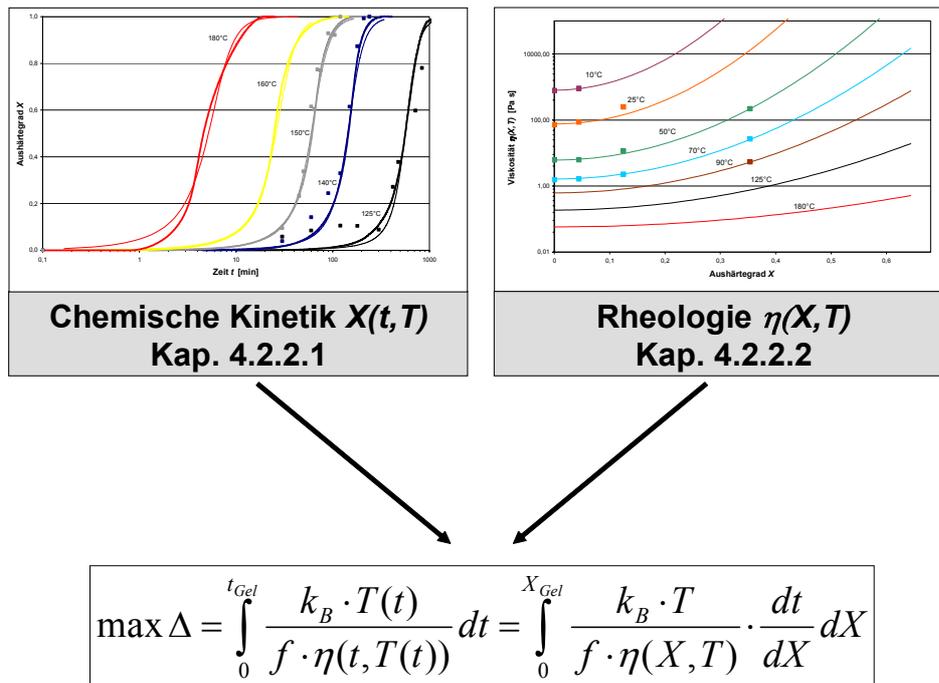


Abbildung 4-14: Ermittlung der charakteristischen Diffusionsgröße

Die charakteristische Diffusionsgröße Δ bzw. deren Näherung $\tilde{\Delta}$ wird dabei normiert auf den Geometriefaktor für das Kontaminationsteilchen f und die Boltzmannkonstante k_B :

$$\xrightarrow{\text{Normierung}} \frac{\Delta}{k_B} \cdot f = \int_0^{t_{Gel}} \frac{T(t)}{\eta(t, T(t))} dt = \Delta_N$$

$$\xrightarrow{\text{Normierung}} \frac{\tilde{\Delta} \cdot f}{k_B \cdot const.} = \frac{T}{\eta(X=0, T)} \cdot \frac{1}{k(T)} = \tilde{\Delta}_N$$

Gleichung 4-5

Zudem muss der prozesstechnisch relevante Temperaturbereich betrachtet werden. Für kalthärtende Systeme liegt dieser zwischen RT und 180°C. Typische warmhärtende Systeme werden zwischen 100°C und 180°C ausgehärtet. Die Integration erfolgte immer bis zum Gelpunkt (vgl. Tabelle 4-6).

Die numerische Auswertung für die Klebstoffe P0-P5 von Gleichung 3-51 bzw. Gleichung 4-5 für eine Kinetik nach Kamal & Sourour (dicke Linie) und eine Kinetik erster Ordnung (dünne Linie) sowie mittels der Näherungslösungen (gestrichelte Linie) ist in Abbildung 4-15 zusammengefasst (vgl. a.

Gleichung 3-58, Gleichung 3-65 und Gleichung 3-66). Dabei ist die charakteristische Diffusionsgröße Δ_N bzw. deren Näherung $\tilde{\Delta}_N$ über der Temperatur aufgetragen. Für diese warmhärtenden Klebstoffe ist nur der prozesstechnisch relevante Bereich von 100°C-180°C dargestellt. Da aufgrund des nicht linear-viskoelastischen Verhaltens der Klebstoffe P0-P5 eine Analyse der Viskosität über die Aushärtung bei verschiedenen Temperaturen nicht möglich ist, werden die rheologischen Daten der Mustermischung M3 zur Analyse genutzt. Die Epoxidharz-/Härterkombination von M3 ist identisch mit der der Klebstoffe P0-P5. Dementsprechend sollte die Mikroviskosität der Klebstoffe P0-P5 vergleichbar mit der (Mikro)Viskosität von Mustermischung M3 sein. Es wird davon ausgegangen, dass die Variation des Fenuronanteils (0-0,5%, Beschleuniger) keine Auswirkungen auf Netzwerkbildung sowie Mikroviskosität hat.

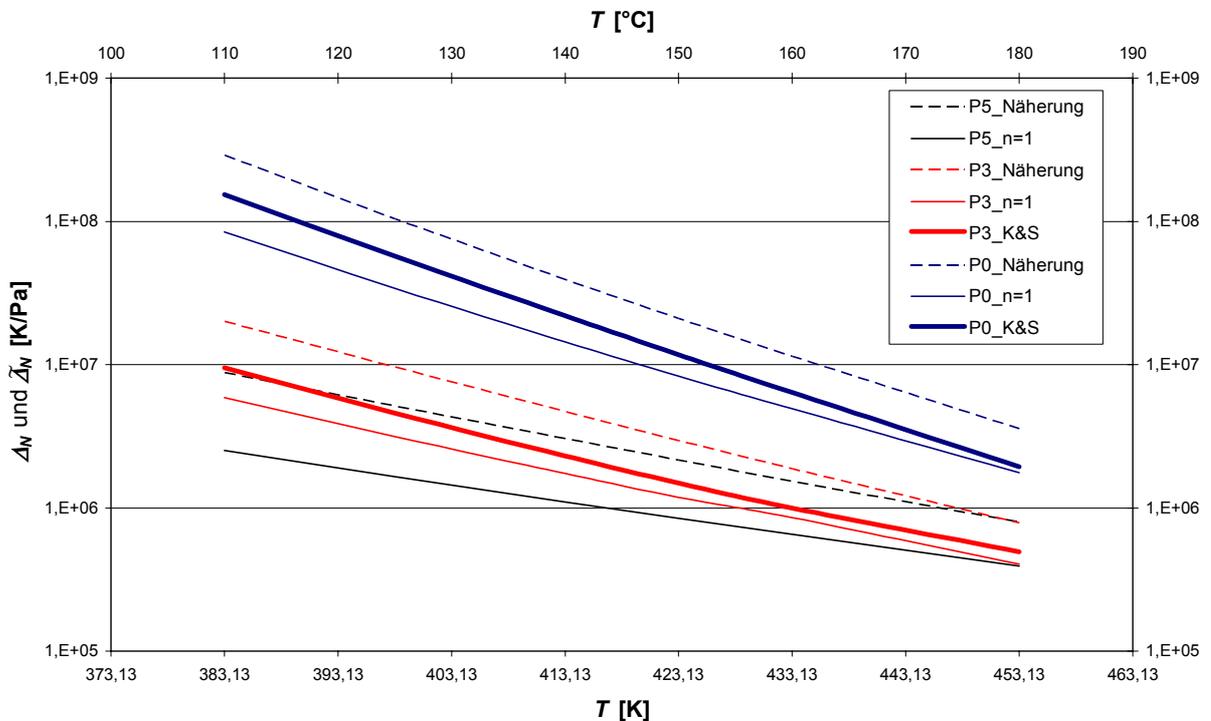


Abbildung 4-15: Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Klebstoffe P0-P5

Die Analyse von Abbildung 4-15 ergibt folgende Ergebnisse bezüglich eines optimalen Diffusionsprozesses:

- Für die warmhärtenden Klebstoffe P0-P5 ist eine Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen vorteilhaft, d.h. die charakteristische Diffusionsgröße Δ steigt mit abnehmender Temperatur. Dies ergeben alle angewandten Modelle als auch die Näherungslösung. Für den Klebstoff P0 ist dieser Zusammenhang nochmals detailliert in Abbildung 4-16 dargestellt. Hier wurde der Kehrwert der Viskosität, $\eta^{-1}(\cdot T)$, über die Zeit, t , dargestellt. Die Fläche unter der Kurve be-

schreibt dann die charakteristische Diffusionsgröße Δ . Für niedrigere Aushärtetemperaturen wächst die Fläche unter der Kurve an, was einer höheren charakteristischen Diffusionsgröße Δ entspricht. Dies ist typisch für warmhärtende Systeme (vgl. Kap. 3.2.4 u. 3.2.5.2).

- Die Erhöhung des Fenuronanteils im Klebstoff P0-P5 verringert aufgrund der beschleunigten Netzwerkbildung die charakteristische Diffusionsgröße Δ (vgl. Kap. 3.2.5.2).
- Mit zunehmendem Fenuronanteil von Klebstoff P0-P5 wird der Unterschied zwischen der gewählten Aushärtetemperatur bezüglich der charakteristischen Diffusionsgröße Δ geringer. Die Zugabe des Beschleunigers und die damit veränderte Kinetik der Polymerisation wirken sich insbesondere bei niedrigeren Temperaturen auf die charakteristische Diffusionsgröße Δ aus.
- Die Anwendung einer Kinetik erster Ordnung ergibt im Vergleich zu einer Anwendung eines autokatalytischen Modells immer geringere Werte für die charakteristische Diffusionsgröße Δ (vgl. Abbildung 4-17). In Abbildung 4-17 ist der Vergleich zwischen einem Kamal&Sourour-Modell (K&S) und einer Kinetik erster Ordnung ($n=1$) für den Klebstoff P0 bei einer isothermen Aushärtetemperatur von 180°C dargestellt. Die Kurven enden am Gelpunkt. Die mit der Näherungslösung ermittelten Werte liegen immer über den numerisch gewonnenen Werten mit Hilfe einer Kinetik erster Ordnung bzw. einem Kamal&Sourour-Modell. Dabei bleiben die Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Klebstoffen P0-P5 erhalten. Dementsprechend scheint eine Bewertung der unterschiedlichen Klebstoffe anhand der Näherungslösung möglich.

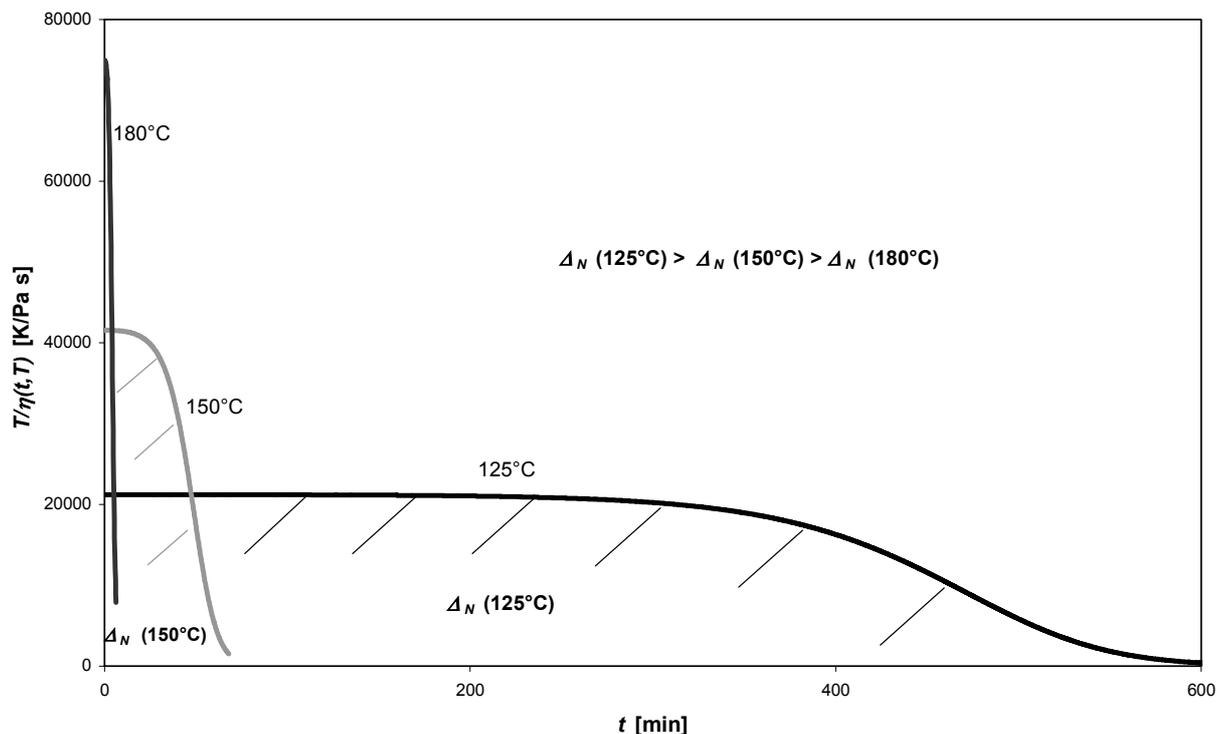


Abbildung 4-16: Vergleich der charakteristischen Diffusionsgröße für Klebstoff P0 bei verschiedenen Aushärtetemperaturen

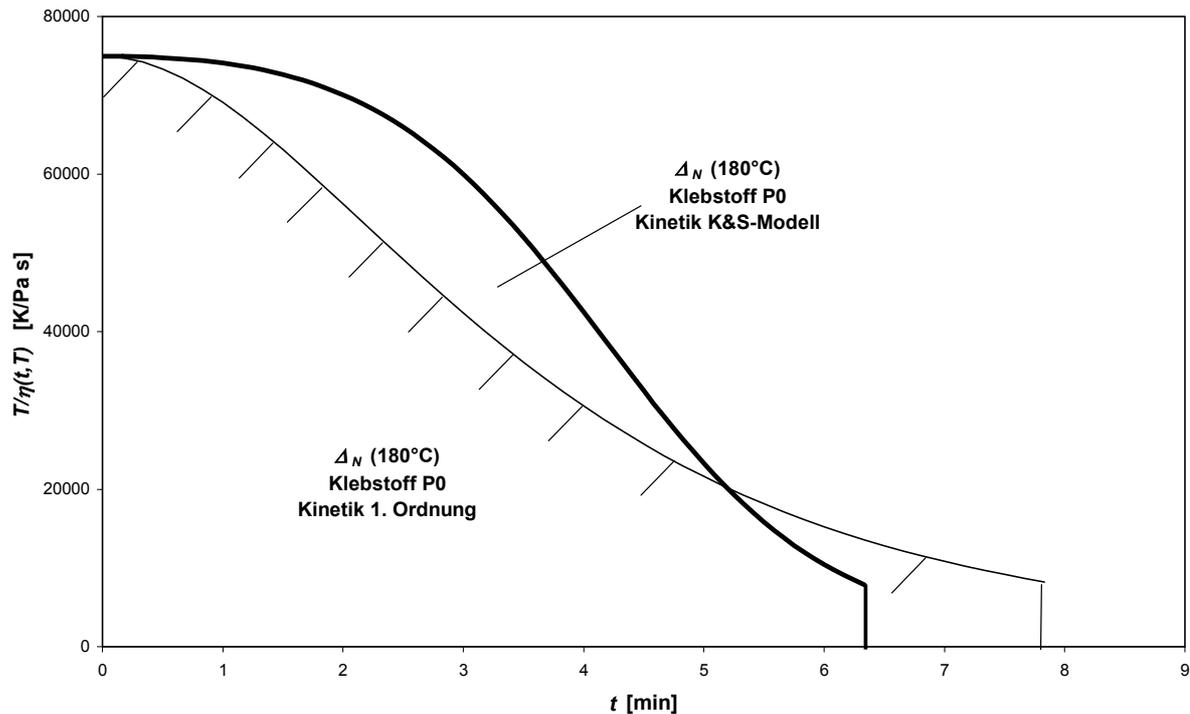


Abbildung 4-17: Vergleich der charakteristischen Diffusionsgröße für Klebstoff P0 bei 180°C, Kinetik erster Ordnung u. K&S-Modell

Die Ergebnisse (Δ & $\Delta_N(T)$) für den Folienklebstoff F sind in Abbildung 4-18 dargestellt (Kinetik erster Ordnung \rightarrow dünne Linie; Kinetik n-ter Ordnung \rightarrow dicke Linie, optimale Anpassung; Näherung \rightarrow gestrichelte Linie). Sie entsprechen prinzipiell denen der Klebstoffe P0-P5, sind also wiederum charakteristisch für wärmehärtende Klebstoffe. Ausschlaggebend ist die korrigierte (rote Linien), d.h. um den Faktor drei verkleinerte, Viskosität (vgl. Kap. 4.2.2.2):

- Eine Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen ist vorteilhaft, d.h. die charakteristische Diffusionsgröße Δ nimmt leicht zu mit abnehmender Temperatur, wie alle angewandten Modelle und die Näherungslösung zeigen.
- Die Anwendung einer Kinetik erster Ordnung ergibt im Vergleich zu einer Anwendung einer Kinetik n-ter Ordnung immer geringere Werte. Die mit der Näherungslösung ermittelten Werte liegen immer über den numerisch gewonnenen Werten mit Hilfe einer Kinetik erster Ordnung bzw. n-ter Ordnung. Auch beim Folienklebstoff F scheint somit eine Bewertung mittels der Näherungslösung möglich.
- Die Absolutwerte für den Folienklebstoff F für Näherungslösung und numerische Ermittlung der charakteristischen Diffusionsgröße Δ liegen unter denen der Klebstoffe P0-P5. Dies liegt an der höheren Anfangsviskosität bedingt durch die für Folienklebstoffe normale Vorpolymersation.
- Die Temperaturabhängigkeit von Klebstoff F ist vergleichbar mit Klebstoff P5 und somit recht gering.

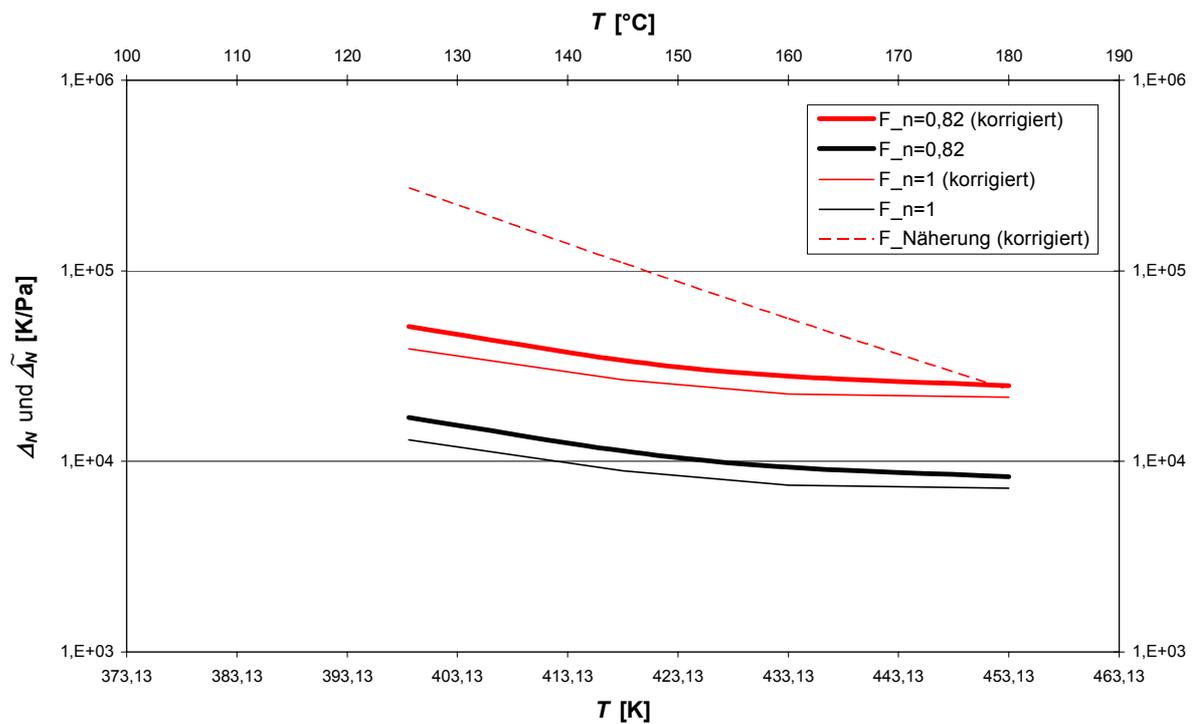


Abbildung 4-18: Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Klebstoff F

Für die Mustermischung M5 ergibt sich für Δ und $\Delta_N(T)$ das in Abbildung 4-19 dargestellte Bild. Dabei ist zu berücksichtigen, dass M5 kein typisch warmhärtendes aber auch kein echtes kalthärtendes System ist. Eine Aushärtung bei Raumtemperatur ist möglich, dauert aber ca. ein halbes Jahr (bis Aushärtegrad $X=0,99$). Die Aktivierungsenergie liegt aber bedeutend niedriger als bei den typisch warmhärtenden Klebstoffen P0-P5 und F. Die Analyse von Abbildung 4-19 ergibt folgende Ergebnisse:

- Die Verhältnisse Näherungslösung (gestrichelte Linien), Kinetik erster Ordnung (dünne Linien) und autokatalytisches Modell (dicke Linien) liefern vergleichbare Ergebnisse. Eine isotherme Aushärtung im Bereich von $90^\circ\text{C} < T_{\text{Opt}} < 120^\circ\text{C}$ scheint optimal. Die Ausbildung einer optimalen isothermen Aushärtetemperatur im prozesstechnisch relevanten Temperaturbereich für $\Delta(T)$ ergibt sich aus der geringeren kinetischen Aktivierungsenergie bei Mustermischung M5 im Vergleich zu den warmhärtenden Systemen P0-P5 und F und der Temperaturabhängigkeit bzw. der Abhängigkeit vom Aushärtegrad der rheologischen Modelle vom Typ WLF (vgl. Kap. 3.2.4).
- Für hohe Temperaturen liegen die Werte der charakteristischen Diffusionsgröße Δ aufgrund zweier Phänomene über denen der warmhärtenden Systeme P0-P5:
 - die Aushärtung von M5 verläuft bei hohen Temperaturen langsamer als bei den warmhärtenden Klebstoffen P0-P5
 - bei hohen Temperaturen wirkt sich das geringere mittlere Molekulargewicht des Grundharzes bei M5 ($M_3=230$ EEW vs. $M_5=190$ EEW) positiv auf die Viskosität aus

und überkompensiert das höhere Molekulargewicht des Härters (M3=21 AEW vs. M5=79 AEW)

- Die Anwendung einer Kinetik erster Ordnung ergibt im Vergleich zu einer Anwendung eines autokatalytischen Modells immer geringere Werte. Die mit der Näherungslösung ermittelten Werte liegen immer über den numerisch gewonnenen Werten mit Hilfe einer Kinetik erster Ordnung bzw. eines autokatalytischen Modells. Auch bei Mustermischung M5 scheint somit eine Bewertung mittels der Näherungslösung möglich.

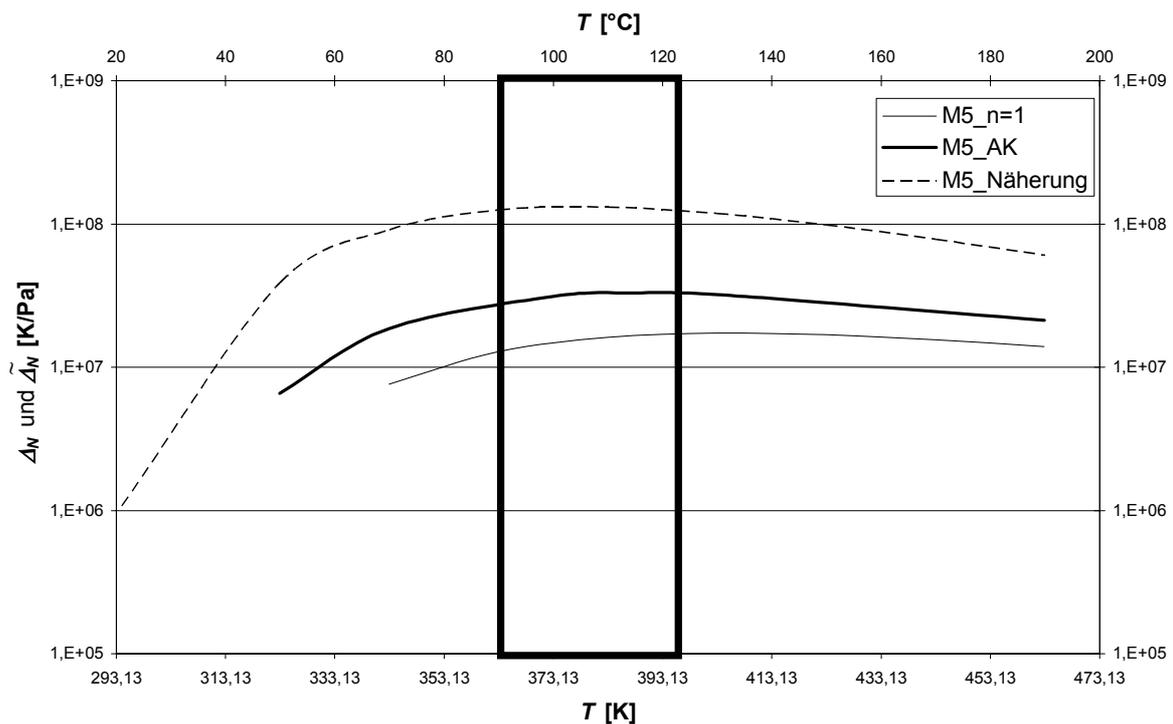


Abbildung 4-19: Charakteristische Diffusionsgröße und Näherung, Mustermischung M5

Zudem ergibt sich, dass bei Mustermischung M5 eine ständige Erhöhung der Aushärtetemperatur über die Aushärtung positive Folgen hat, d.h. die Temperaturerhöhung über die Aushärtung ergibt eine höhere charakteristische Diffusionsgröße Δ (ca. 10%, vgl. Kap. 3.2.4). Bei hohen Temperaturen steigt die Viskosität aufgrund der Aushärtung weniger stark an als bei niedrigen Temperaturen, so dass sich ein Gewinn ergibt (vgl. Kap. 3.2.4). Zur Ermittlung der charakteristischen Diffusionsgröße Δ wurde hier eine Kinetik erster Ordnung genutzt. Die optimale Starttemperatur liegt bei 109,5°C; von dort aus sollte die Temperatur linear über den Aushärtegrad erhöht werden. Eine Aushärtung über 190°C kann das Klebstoffsystem schädigen und ist zu vermeiden (vgl. Abbildung 4-20).

Bei den warmhärtenden Systemen ergeben sich nur bei hohen Aushärtegraden Vorteile bzw. gar keine Vorteile, so dass diese nicht weiter diesbezüglich betrachtet wurden (vgl. Kap. 3.2.4).

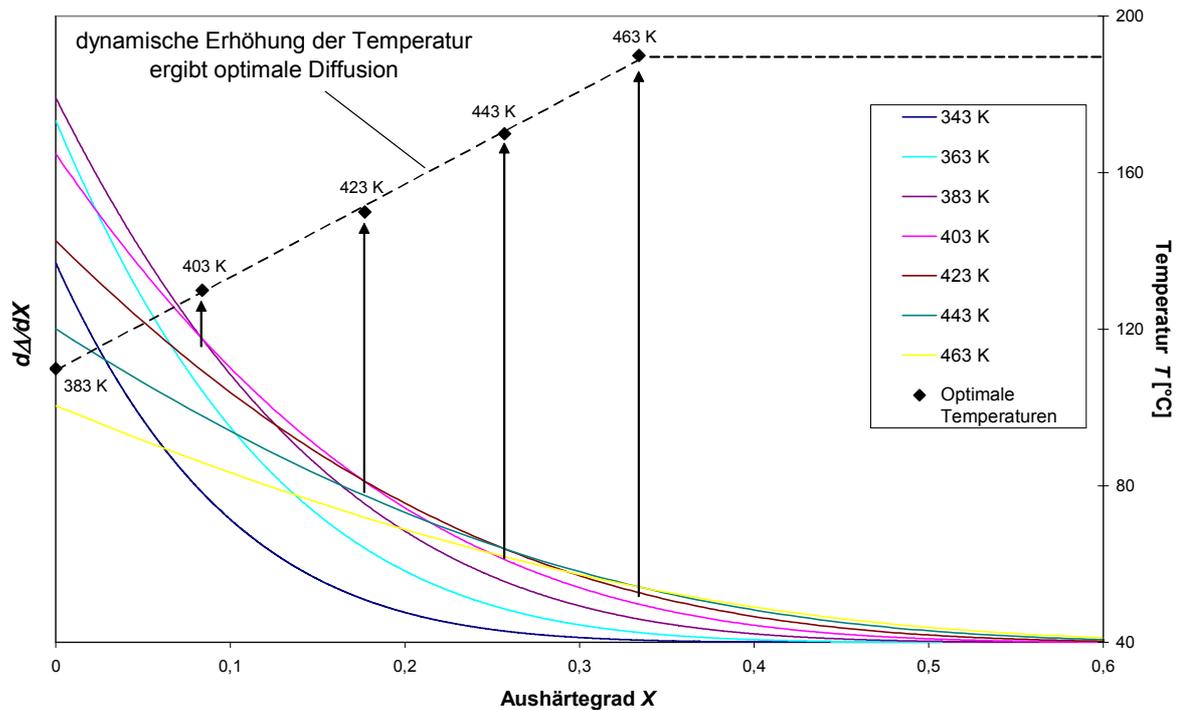


Abbildung 4-20: Diffusionsquotient $d\Delta/dX$ für Mustermischung M5, Kinetik 1. Ordnung

Die bisherigen Simulationen bzw. Überlegungen zeigen, dass mittels der Näherungslösung eine gute Bestimmung der optimalen Aushärtetemperatur und eine Abschätzung der charakteristischen Diffusionsgröße Δ möglich ist. Ein Vergleich der Klebstoffe P0, P3, F und K1, die auch für die zerstörenden Prüfungen verwandt werden (vgl. Kap. 4.2.6), anhand der Näherungslösung ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Für das thixotrope System K1 (nicht linear-viskoelastisches Verhalten) wird ebenfalls von der Viskosität der Mustermischung M3 ausgegangen. Die Mustermischung M3 sollte die Mikroviskosität von K1 gut abbilden. Die Viskosität des Folienklebstoffes F ist nach dem bereits geschilderten Verfahren korrigiert (vgl. Kap. 4.2.2.2).

Zu berücksichtigen ist, dass alle diese Betrachtungen nur auf die Mikroviskosität und deren Änderung über die Zeit bezogen sind. Dabei wird davon ausgegangen, dass in den jeweiligen Klebstoffen die gleiche Löslichkeit für unpolare Kontaminationen vorliegt. Der Einfluss von Füllstoffen wird ebenfalls vernachlässigt. Trotzdem lässt sich aufgrund der bisherigen Ausführungen und insbesondere unter Berücksichtigung von Abbildung 4-21 folgendes Resümee ziehen:

- Die erreichbare Kontaminationstoleranz, d.h. der Wert der charakteristischen Diffusionsgröße Δ bzw. deren Näherung $\tilde{\Delta}$, unterscheidet sich, abhängig von Klebstoffsystem und Aushärtetemperatur, um mehrere Größenordnungen.
- Kalthärtende Klebstoffsysteme haben eine geringere charakteristische Diffusionsgröße als warmhärtende Klebstoffe (vgl. K1 vs. P0, P3). Dies erklärt auch die schlechte Kontaminationstoleranz von kalthärtenden Systemen (vgl. Kap. 3.2.5.2). Die charakteristische Diffusions-

größe lässt sich durch eine Erhöhung der Aushärtetemperatur verbessern. Eine Temperaturerhöhung über den Aushärtezyklus wirkt sich zudem positiv aus. Hiermit kann auch erklärt werden, warum sich mit einer Steigerung der Aushärtetemperatur höhere Festigkeiten bei kalthärtenden Systemen ergeben [vgl. z.B. TER 2003; UHU 2003]. Eine Vergrößerung der charakteristischen Diffusionsgröße Δ bei kalthärtenden Systemen bedeutet eine höhere Beweglichkeit der Klebstoffkomponenten. Diese höhere Beweglichkeit führt dazu, dass die für die Ausbildung von Kohäsion und Adhäsion notwendigen Orientierungsvorgänge der Klebstoffmoleküle verbessert ablaufen (vgl. Kap. 2.1.2). Die Folge sind eine Vergrößerung von Adhäsions- und Kohäsionskräften.

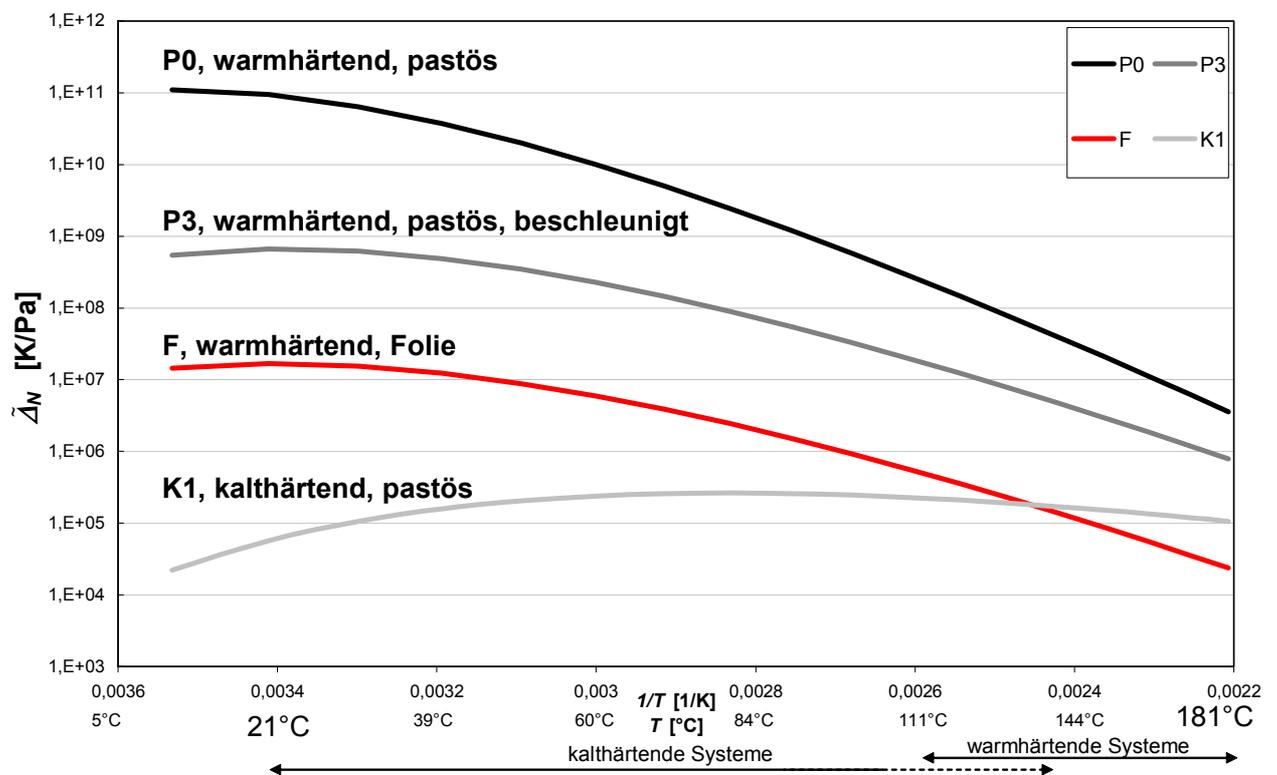


Abbildung 4-21: Näherungslösung für charakteristische Diffusionsgröße, Klebstoffe P0,P3, F und K1

- Die Anfangsviskosität (Mikroviskosität) des Klebstoffes sollte so niedrig wie möglich liegen (vgl. Kap. 3.2.5.1). Der vorpolymerisierte Klebstoff F hat z.B. eine geringere charakteristische Diffusionsgröße Δ über den gesamten relevanten Temperaturbereich als Klebstoff P3, obwohl er eine langsamere Aushärtgeschwindigkeit als Klebstoff P3 besitzt.
- Eine Beschleunigung der Systeme, z.B. durch Fenuron, wirkt sich nachteilig auf die charakteristische Diffusionsgröße Δ aus (vgl. P0 vs. P3, Kap. 3.2.5.2).
- Warmhärtende Klebstoffsysteme sollten bei der niedrigsten Temperatur ausgehärtet werden, die aus prozesstechnischer Perspektive möglich ist (vgl. P0, P3, F). Der sich ergebende Ge-

winn an Zeit bis zum Gelpunkt ist größer als die Steigerung der durchschnittlichen Viskosität (vgl. Kap. 3.2.4). Bei hohen Aushärtegraden kann sich eine Temperaturerhöhung über den Aushärtezyklus positiv auswirken. Die Folgerung, dass nun in korrespondierender Weise zu den kalthärtenden Systemen eine Härtung bei möglichst geringen Temperaturen auch zu höheren Festigkeiten führt, scheint nicht richtig, weil mit abnehmender Temperatur z.B. die Löslichkeit von Härterkomponenten im Epoxidharz signifikant absinkt und sich somit geringere Vernetzungsdichten als auch geringere kohäsive Festigkeiten ergeben.

4.2.3 Einfache optische Diffusionsuntersuchungen

Um den Einfluss der Füllstoffe auf die Kontaminationstoleranz von Klebstoffen qualitativ zu untersuchen, wurden mit den Mustermischungen M0, M1 und M2 zwei einfache optische Diffusionsversuche durchgeführt:

- I. Auf durchsichtige Glasobjektträger wurde ein hydrophober Farbstoff aufgetragen. Drei Kunststoffringe wurden mittels eines temperaturbeständigen Klebstoffes auf dem Objektträger befestigt. Sie waren notwendig, um die Spreitung der Klebstoffe auf dem Objektträger zu verhindern, was zu einer Überlagerung von Diffusionsvorgang (Kontamination in den Klebstoff, x-Richtung) und thermodynamischen Fließvorgängen (yz-Ebene) geführt hätte. In die Kunststoffringe wurden die Mustermischungen M0, M1 und M2 eingefüllt. Nach Auslagerungen bei 70°C und 100°C über verschiedene Zeiten konnte die Diffusion des Farbstoffes visuell bzw. mikroskopisch von unten durch den Glasträger beobachtet werden.
- II. Auf durchsichtige Glasobjektträger wurde ein hydrophober Farbstoff aufgetragen. Ein Tropfen der Mustermischungen M0, M1 und M2 wurde auf den kontaminierten Objektträger gesetzt. Die Spreitung des Tropfens über die Zeit wurde bei Raumtemperatur, 100°C und 150°C visuell bzw. mikroskopisch beobachtet (vgl. Abbildung 4-22 u. Kap. 3.1).

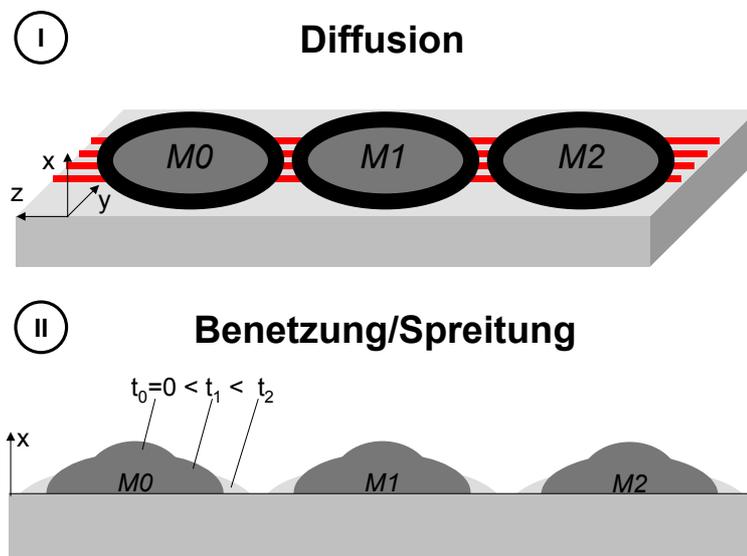


Abbildung 4-22: Schematischer Aufbau der einfachen Diffusionsversuche I, II

Die Diffusionsversuche I zeigten die in Abbildung 4-23 dargestellten Ergebnisse:

- Alle Mustermischungen nehmen den hydrophoben Farbstoff per Diffusion auf.
- Bezüglich der Geschwindigkeit der Aufnahme können keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mustermischungen festgestellt werden:

$$\frac{dC_{M0}}{dt} \approx \frac{dC_{M1}}{dt} \approx \frac{dC_{M2}}{dt} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Die These, dass die Thixotropierung bzw. Füllstoffe die für die Diffusionsprozesse entscheidende mikroskopische Viskosität nicht beeinflussen, scheint daher richtig (vgl. Kap. 3.2.5.3). Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine hydrodynamische Anregung bei Entnahme aus dem Ofen nicht zu vermeiden ist, die besonders stark bei Mustermischung M0 zur Vermischung von Strömungs- und Diffusionsphänomenen führt. Zudem ist die Diffusion in der yz-Ebene durch die Füllstoffe bei den Mustermischungen M1 und M2 eingeschränkt. Besonders an der dispersen Kieselsäure, M1, ist eine Adsorption des Farbstoffes oberflächennah zu erwarten. Eine weitere Diffusion in der yz-Ebene als auch in x-Richtung ist dann nicht mehr möglich. Diese Fakten deuten darauf hin, dass besonders die Zugabe der Kieselsäure die Kontaminations-toleranz verbessert (vgl. insbesondere Abbildung 4-23, 10 min).

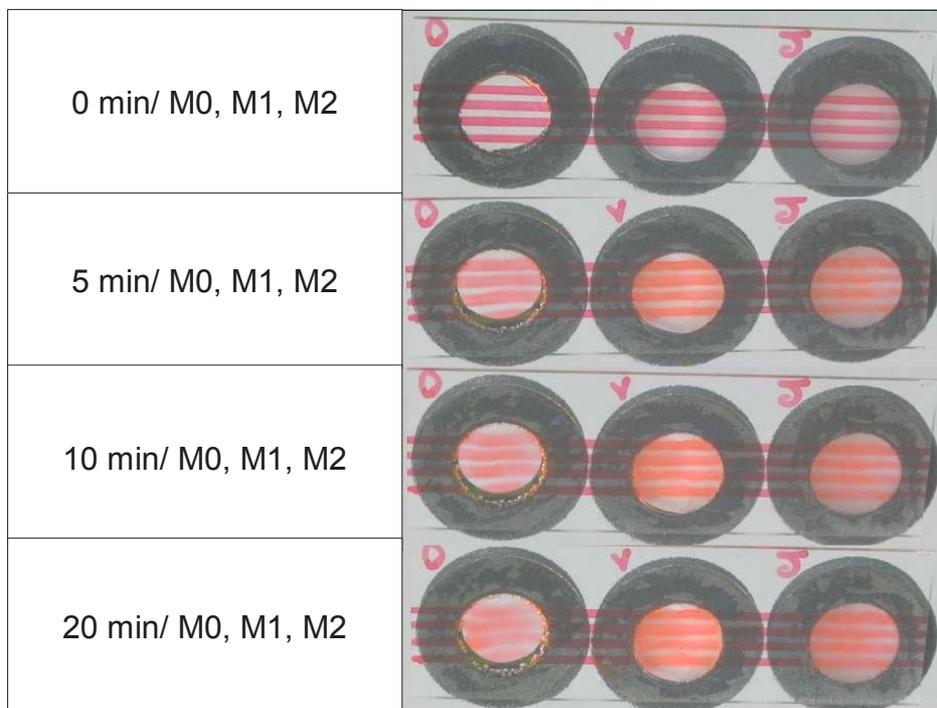


Abbildung 4-23: Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuchs I, Mustermischungen M0-M2, Auslagerungstemperatur 100°C

Die Diffusionsversuche II zeigten die in Abbildung 4-24 und Tabelle 4-7 dargestellten Ergebnisse:

- Die Mustermischungen M0 und M2 spreiten auf dem Glasobjektträger und nehmen parallel den Farbstoff per Diffusion auf. Dabei ist die Spreitungsgeschwindigkeit und die Diffusion der Kontamination bei Mustermischung M0 größer als bei Mustermischung M2. Dies kann auf die Füllstoffe, die die Fließ- und Diffusionsprozesse verlangsamen bzw. die Viskosität erhöhen, zurückgeführt werden.

	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{0-1\text{min}}$ [1/min] mit $\alpha = r/r_0$	η bei 25°C [Pa s]
M0	1,53	15
M1	1,28	24

Tabelle 4-7: Spreitungsgeschwindigkeit auf kontaminierten Glasobjektträgern und Viskosität von M0 und M1

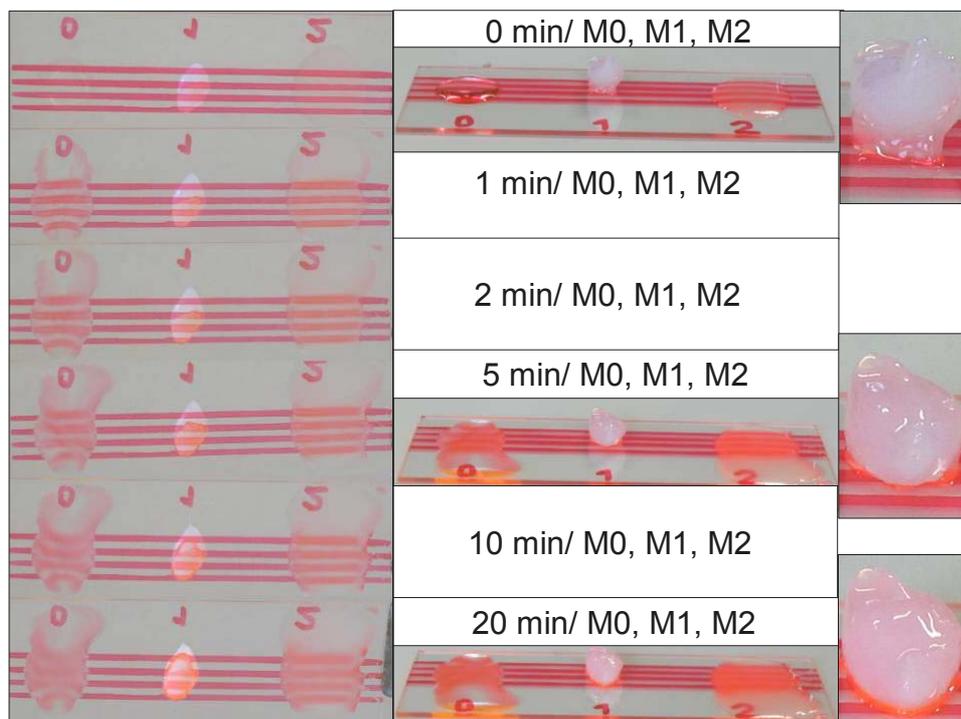


Abbildung 4-24: Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuchs II, Mustermischungen M0-M2, Auslagerungstemperatur 100°C

- Bei Mustermischung M1 ist nur eine geringe Spreitung zu beobachten. Die Thixotropierung durch die disperse Kieselsäure verhindert ein Fließen. Dabei ist aber ein „Ausbluten“ des Epoxidharzes aus dem Gitter der dispersen Kieselsäure zu beobachten, so dass der Benetzungswinkel im Grenzbereich vergleichbar wie bei den Mustermischungen M0 und M2 absinkt und von einer gleichwertigen mikroskopischen Benetzung auszugehen ist. Die scheinbar bessere Verteilung der Kontamination im Klebstoff bei den Mustermischungen M0 und M2 ist – nimmt man die Ergebnisse der Diffusionsversuche I hinzu – nur auf die makroskopischen Fließ- bzw. Spreitungsprozesse zurückzuführen. Bei einer realen Fügung sind diese aber eher negativ zu bewerten bzw. treten nicht auf.

Das Diffusionsverhalten einer Kontamination senkrecht zur Fügeiteiloberfläche (x-Richtung) wurde mit Hilfe des in Abbildung 4-25 dargestellten Experimentes untersucht. Zwischen zwei durch Abstandshalter getrennte Glasobjektträger wurde Klebstoff (Mustermischung M4) gefüllt. Mittels temperaturstabiler Klebebänder wurde dieser Aufbau an drei Seiten versiegelt und in einem Bad mit gefärbten Epoxidharz (Mustermischung M0 + hydrophober Farbstoff) horizontal appliziert. Dieser horizontale Aufbau ist notwendig, damit die Diffusionsvorgänge nicht durch thermodynamische Ausgleichsvorgänge aufgrund unterschiedlicher Dichten überlagert werden. Der Klebstoff wurde dann bei 125°C, 150°C und 180°C ausgehärtet.

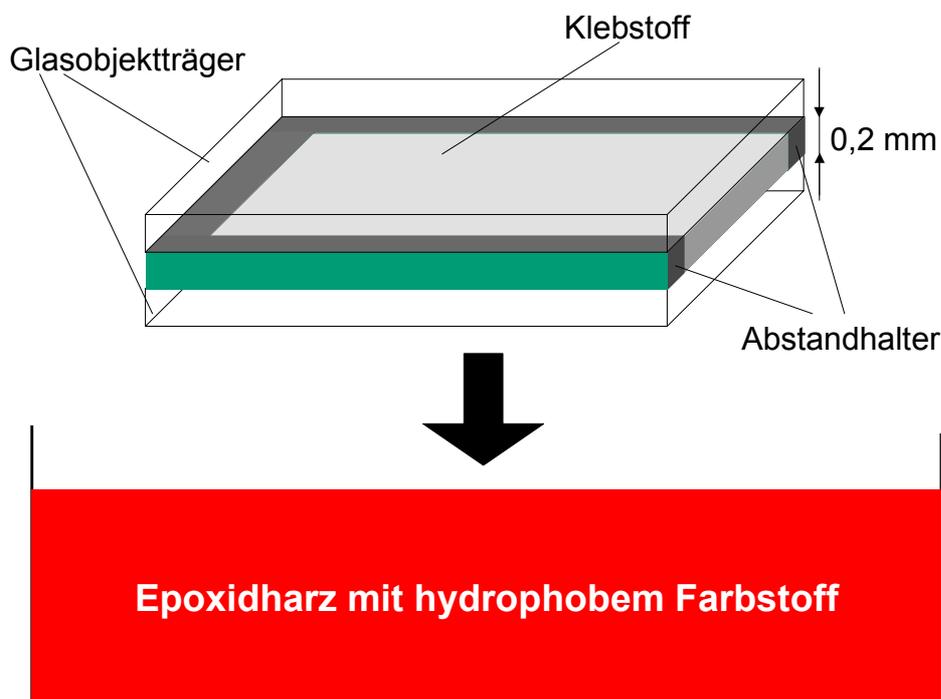


Abbildung 4-25: Schematischer Aufbau des einfachen Diffusionsversuches III

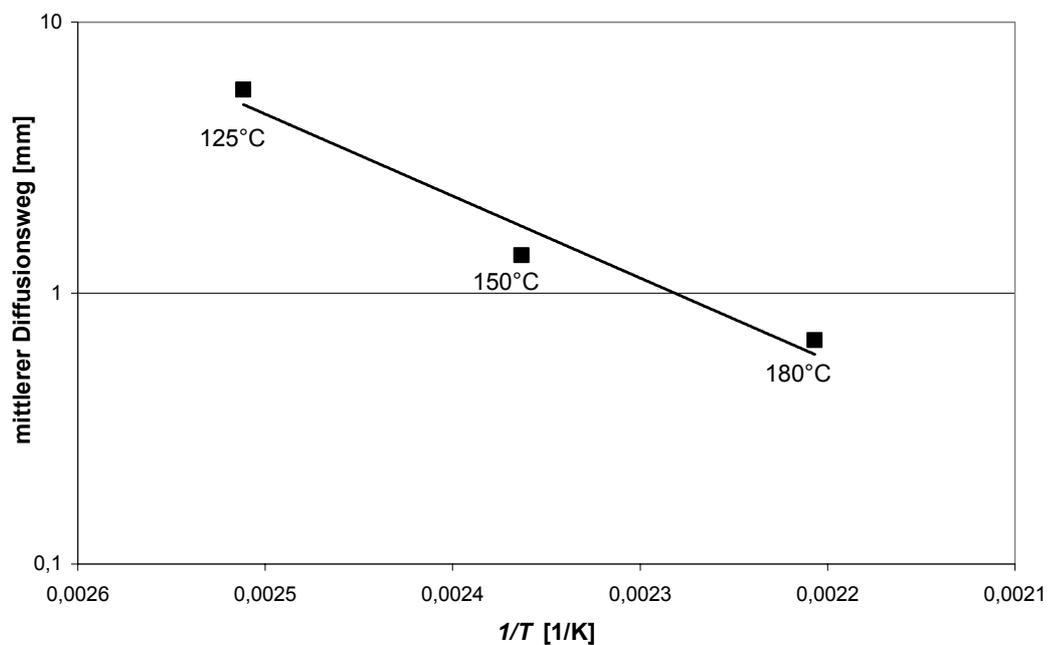
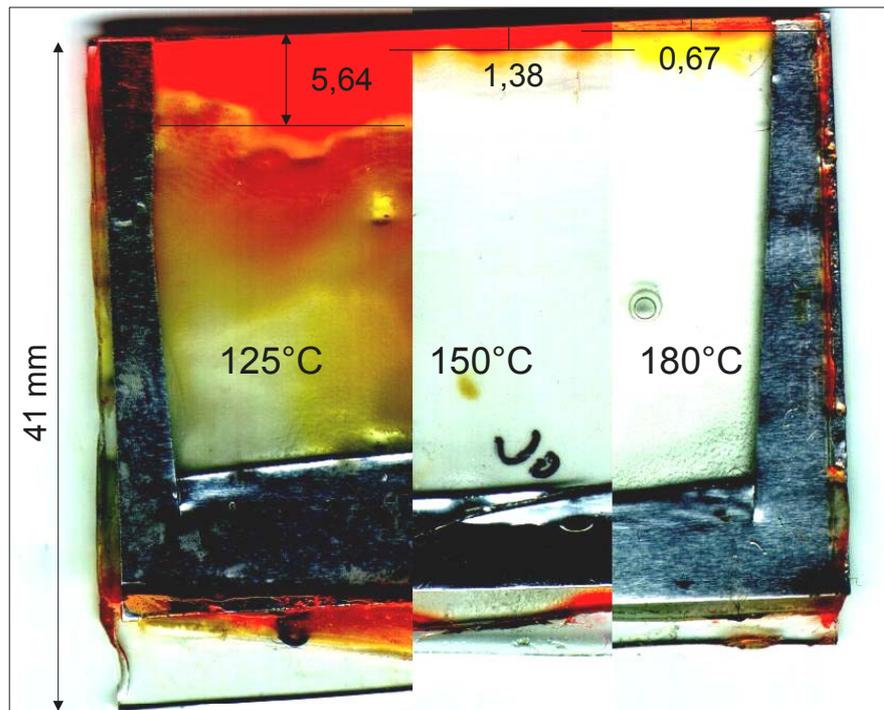


Abbildung 4-26: Ergebnisse des einfachen Diffusionsversuch III, mittlerer Diffusionsweg

Während des Aushärtvorganges kommt es zu einer Interdiffusion zwischen im Klebespalt befindlichem Klebstoff und gefärbtem Epoxidharz. Für die ausgewählten Aushärtetemperaturen ergab sich das in Abbildung 4-26 dargestellte Ergebnis.

Je niedriger die gewählte Aushärtetemperatur ist, desto stärker ist die Interdiffusion von Klebstoff und gefärbtem Epoxidharz. Die mittlere Diffusionslänge nimmt mit fallender Aushärtetemperatur exponentiell zu. Dies bestätigt die theoretisch abgeleitete und durch kinetische und rheologische Untersuchungen untermauerte These, dass für warmhärtende Klebstoffe niedrige Aushärtetemperaturen die

Diffusion begünstigen (vgl. Kap. 3.2 u. 4.2.2). Begründet werden kann dies dadurch, dass das Produkt aus dem Kehrwert der mittleren Viskosität, Gelzeit und Aushärtetemperatur bei niedrigeren Aushärtetemperaturen größer ist als bei höheren Aushärtetemperaturen. Die Kontaminationstoleranz muss also bei warmhärtenden Klebstoffen bei niedrigen Temperaturen größer sein.

Zudem war durch die Interdiffusion der unpolaren bzw. hydrophoben gefärbten Epoxidharzmischung und des Klebstoffes eine Verdrängung des polaren Härter, Dicyandiamid, zu erkennen. Der Härter ist in der unpolaren Mischung aus Epoxidharz und hydrophoben Farbstoff nur schlecht löslich. Dieser Effekt tritt mit geringer werdender Aushärtetemperatur verstärkt auf, was auf eine reduzierte Löslichkeit des Härter im Epoxidharz bzw. der Mischung aus Epoxidharz und hydrophoben Farbstoff bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen ist. Die Verdrängung des Härter an kontaminierten Füge-
teilerflächen führt zum Entstehen von Härter verarmten Schichten (Weak-Boundary-Layern). Der Klebeverbund wird so nachhaltig geschwächt. Dies zeigt, dass eine geeignete Modifikation des Härter die Kontaminationstoleranz erhöhen kann (vgl. Kap. 3.2.5.2).

4.2.4 Untersuchungen zum freien Volumen

Neben den bereits vorgestellten rheologischen Messungen (vgl. Kap. 3.2.4 u. 4.2.2) kann mittels einfacher Dichtemessungen und Positronenlebensdauerspektroskopie das freie Volumen in Polymeren bestimmt werden, welches maßgeblich Diffusionsprozesse beeinflusst.

Aus diesem Grunde wurden vom Klebstoff P3 und von den Mustermischungen M1 bis M4 die Dichte im ausgehärteten bzw. nicht ausgehärteten Zustand ermittelt. Zudem wurde mit gepulster Positronenlebensdauerspektroskopie das freie Volumen im ausgehärteten und nicht ausgehärteten Zustand bestimmt.

4.2.4.1 Dichtemessungen

Die Dichtemessungen wurden in Anlehnungen an DIN 542 bei Raumtemperatur (RT=21°C) durchgeführt. In Tabelle 4-8 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die aus der Literatur entnommenen Dichten (Herstellerangaben) sind gekennzeichnet. Eine Aushärtung bei unterschiedlichen Aushärte-temperaturen als auch die Verwendung der Klebstoffe P0 und P5 (anstatt Klebstoff P3) führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Fertigung der Proben des Klebstoffes P3 ist in Kapitel 4.3.5.1 beschrieben (Beschreibung der Maßnahmen I-III).

	Dichte, flüssig [g/cm ³]	Dichte, fest [g/cm ³]	Schrumpfung $s = 1 - \rho_0 / \rho_{X=1}$ [%]
Epoxidharz (M0, M1, M2, M4)	1,169	-	-
Epoxidharz, NBR-modifiziert (M3, P3)*	1,17	-	-
Dicyandiamid (M3, M4, P3)*	-	1,4	-
Disperse Kieselsäure (M1, P3)*	-	1,8	-
Wollastonit (M2, P3)*	-	2,8	-
Mustermischung M1	1,136	-	-
Mustermischung M1 (fiktiv, dichteste Packung der Inhaltsstoffe)*	1,199	-	-
Mustermischung M2	1,316	-	-
Mustermischung M2 (fiktiv, dichteste Packung der Inhaltsstoffe)*	1,495	-	-
Mustermischung M3 (Aushärtung bei 150°C)	1,165	1,201	2,9
Mustermischung M3 (fiktiv, dichteste Packung der Inhaltsstoffe)*	1,186	-	-
Mustermischung M4 (Aushärtung bei 150°C)	1,182	1,212	2,5
Mustermischung M4 (fiktiv, dichteste Packung der Inhaltsstoffe)*	1,184	-	-
Klebstoff P3	1,294	-	-
(Aushärtung bei 130°C)	-	1,312	1,4
(Aushärtung bei 130°C, I. kompaktiert)	-	1,354	4,4
(Aush. bei 130°C, I. kompaktiert/ II. warme Einfüllung bei 60°C unter Scherung)	-	1,379	6,1
(Aush. bei 130°C, I. kompaktiert/II. warme Einfüllung bei 60°C unter Scherung/III. US-Behandlung)	-	-	-
(Aush. bei 130°C, I. kompaktiert/II. warme Einfüllung bei 60°C unter Scherung/III. US-Behandlung)	-	1,357	4,6
(Aush. bei 130°C, I. kompaktiert/II. warme Einfüllung bei 60°C unter Scherung/III. US-Behandlung)	-	-	-
Klebstoff P3 (fiktiv, dichteste Packung der Inhaltsstoffe)*	1,535	-	-

Tabelle 4-8: Dichten von ausgewählten Klebstoffen und Mustermischungen bei Raumtemperatur
* Herstellerangabe

Die makroskopischen Dichtewerte aus Tabelle 4-8 können wie folgt interpretiert werden:

- Der Vergleich zwischen Mustermischung M3 und M4 ergibt, dass eine NBR-Modifizierung leicht das makroskopische freie Volumen erhöht (\equiv Erniedrigung der Dichte). Dieses leicht erhöhte freie Volumen im Vergleich zu einem herkömmlichen Epoxidsystem (M4) reduziert sich während der Aushärtung.
- Die Zugabe von Füllstoffen und insbesondere von disperser Kieselsäure erhöht signifikant das makroskopische freie Volumen in den Mustermischungen M1 und M2 sowie im Klebstoff P3 (\equiv Erniedrigung der Dichte). Unterschiedliche Vorbehandlungs-, Applikations- bzw. Aushärteverfahren reduzieren zwar bei P3 das freie Volumen vor bzw. während der Aushärtung, der theoretische (fiktive) Wert der dichtesten Packung des flüssigen Zustandes wird aber bei weitem nicht erreicht bzw. übertroffen, wie z.B. bei den Mustermischungen M3 und M4.

Auf Diffusionsprozesse sollten sich daher die NBR-Modifizierung als auch die Zugabe von Wollastonit und disperser Kieselsäure positiv auswirken.

4.2.4.2 Gepulste Positronenlebensdauerspektroskopie

Die Positronenannihilation ist eine leistungsfähige Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung mikroskopischer Eigenschaften von Festkörpern, Flüssigkeiten und Polymeren. Ein auf eine Oberfläche treffendes Positron kann je nach Energie mehr oder weniger tief in die Probe eindringen, wo es innerhalb weniger Picosekunden thermalisiert, d.h. seine kinetische Energie abbaut. Die weitere Positronenbewegung bis zur Annihilation erfolgt mittels Diffusion [vgl. z.B. HAU 1979]. Dabei hängen die Bewegung des Positrons e^+ und dessen Lebensdauer bis zur Vernichtung durch ein Elektron wesentlich von der lokalen Elektronendichteverteilung ab. Defektstrukturen wie Leerstellen oder Versetzungen bei Metallen oder freies Volumen in Polymeren bilden aufgrund von fehlenden positiven Atomkernen ein attraktives Potenzial zum Einfang und zur Annihilation des Positrons („trapping“, vgl. Abbildung 4-27). Bei der Annihilation des Positrons mit einem Elektron bilden sich zwei γ -Quanten mit je 511 keV. Dies entspricht dem Zerfall eines Elektron-Positron-Paares mit antiparallelem Spin. Ebenso kann das Positron auf ein Elektron mit parallelem Spin treffen. Dieses System kann aufgrund der Drehimpulserhaltung nur in drei γ -Quanten zerfallen [vgl. z.B. KRA 1999; WIL 1994; SCH 1997]. Neben der direkten Annihilation eines Positrons mit einem Elektron kann dieses auch einen gebundenen Zustand mit einem Elektron eingehen. Dieser Zustand wird als Positronium bezeichnet. Im Grundzustand entsteht bei antiparallelem Spin der Singlett-Zustand ($S=0$, Para-Positronium) und bei parallelem Spin der Triplett-Zustand ($S=1$, Ortho-Positronium). Beide Zustände besitzen eine Energiedifferenz von nur $8,4 \times 10^{-4}$ eV, wobei der Singlett-Zustand der energetisch niedrigere ist. Die Lebensdauer im Vakuum beträgt für das Para-Positronium 0,125 ns und für das Ortho-Positronium 142 ns. Die Bildungshäufigkeit von Ortho-Positronium zu Para-Positronium ist 3:1 [vgl. SCH 1997; HAU 1979; JEA 2003].

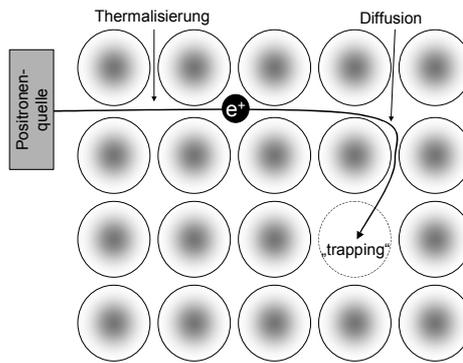


Abbildung 4-27: Prinzipdarstellung der Positronenannihilation

Für Polymere werden die Positronenlebensdauerspektren in drei exponentielle Zerfallsterme mit den Lebensdauern τ_1 , τ_2 und τ_3 sowie den dazugehörigen Intensitäten I_1 , I_2 und I_3 zerlegt. Diese drei Zerfallsprozesse werden der Annihilation freier Positronen, der von Para-Positronium und der von Ortho-Positronium zugeschrieben. In Materie kann das Positron im Ortho-Positronium auch mit benachbarten Elektronen antiparallelen Spins in zwei γ -Quanten mit je 511 keV zerfallen. Diese so genannte Pick-off-Annihilation führt zu einer starken Verkürzung der Lebensdauer τ_3 (Vakuumlebensdauer 142 ns) und lässt direkte Schlussfolgerungen auf die Größe des freien Volumens in Polymeren zu [vgl. JEA 2003]. Dabei kann ein geringeres freies Volumen im ausgehärteten Zustand bei Epoxidharzklebstoffen als höhere Vernetzungsdichte gedeutet werden. In Abbildung 4-28 ist z.B. die Messung der Lebensdauern τ_1 , τ_2 und τ_3 für den Klebstoff P3 im ausgehärteten und nicht ausgehärteten Zustand dargestellt. Deutlich ist die Verminderung der Lebensdauer bedingt durch die Aushärtung zu erkennen.

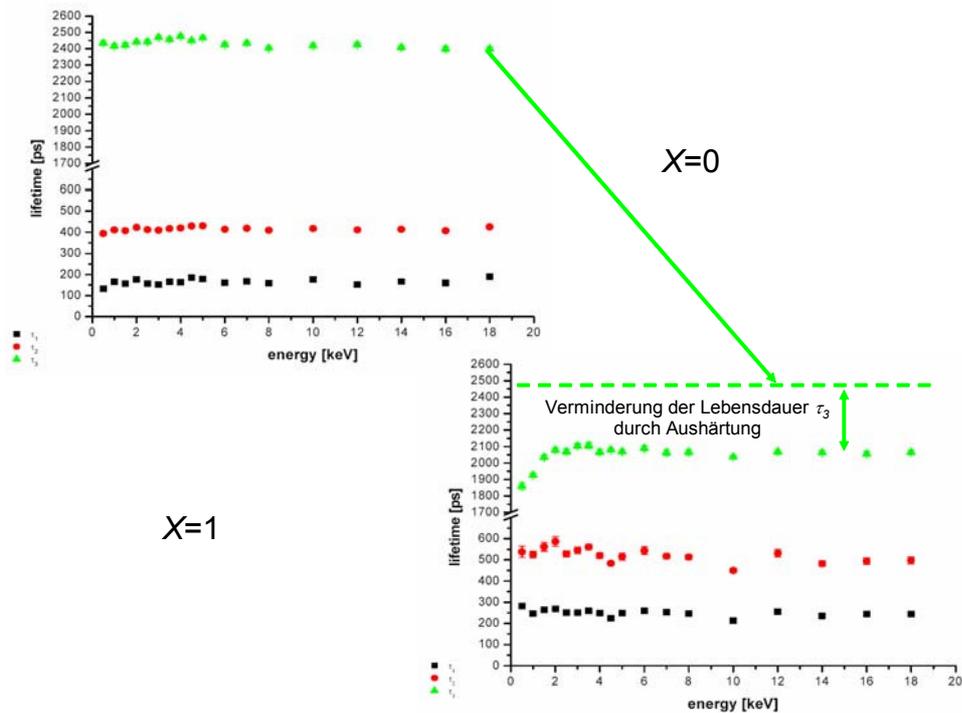


Abbildung 4-28: Ermittelte Lebensdauern mit dem PLEPS für den Klebstoff P3 im ausgehärteten und nicht ausgehärteten Zustand

Unter Verwendung des Standardmodells von Tao und Eldrup lässt sich aus der Lebensdauer τ_3 die Größe der freien Volumina bestimmen [vgl. TAO 1972; ELD 1981]. Es handelt sich um ein quantenmechanisches Modell unter der Annahme, dass das Ortho-Positronium in näherungsweise kugelförmigen Löchern mit unendlich hoher Potenzialbarriere lokalisiert ist:

$$\tau_3 = \lambda_0^{-1} \cdot \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{\sin 2\pi \left(\frac{R}{R_0} \right)}{2\pi} \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$$

Der Faktor λ_0^{-1} steht für die reziproke mittlere Annihilationsrate des Positrons und beträgt 0,5 ns. Der Wert R gibt den mittleren Radius des freien Volumens in Å ($\equiv 10^{-10}$ m) an. R_0 ist ein empirisch ermittelter Parameter, der unter den Annahmen kugelförmiger Löcher mit unendlich hoher Potenzialbarriere die Dicke einer das Loch umgebenden homogenen Elektronenschicht wiedergibt, welche mit der Wellenfunktion des Ortho-Positroniums überlappen kann. Anhand von Lebensdauermessungen an Materialien, deren Größe des freien Volumens bekannt ist, wird R_0 zu 1,656 Å ($\equiv 10^{-10}$ m) festgelegt [vgl. JEA 2003; FAU 2004].

Die Interpretation der dazugehörigen Intensität I_3 ist umstritten. Nach SCH 2000 ist eine Änderung der Intensität I_3 nicht ausschließlich auf eine Änderung des freien Volumenanteils zurückzuführen. Auch die Rückdiffusion von Positronium aus oberflächennahen Schichten ins Vakuum führt zu einer Änderung von I_3 . Im Rahmen dieser Arbeit wird daher angenommen, dass die Anzahl der freien Volumina sich nicht verändert und dementsprechend über die Größe der einzelnen freien Volumina auch indirekt eine Aussage über die Änderung des gesamten freien Volumens gemacht werden kann.

Als Positronenquelle dient meist das Isotop ^{22}Na , das mit einer Halbwertszeit von ca. 2,6 Jahren über β^+ -Emissionen zerfällt. Gleichzeitig mit dem Positron entsteht beim β^+ -Zerfall des ^{22}Na -Isotops ein γ -Quant (1,27 MeV). Bei konventionellen Anlagen wird das 1,27 MeV γ -Quant als Startsignal genutzt. Die Zeitdifferenz zwischen Startsignal und Stoppsignal, dem Nachweis eines der 511 keV γ -Quanten bei der Zerstrahlung in der Probe, ergibt die Lebensdauer des Positrons in der Probe [vgl. KRA 1999; WIL 1994].

Die aus dem β^+ -Zerfall des ^{22}Na -Isotops stammenden Positronen besitzen ein breites Energiespektrum (Endpunktenergie von 544 keV). Da sich ihr Eindringprofil über einen Bereich von mehreren 100 μm erstreckt, ist das freie Volumen nur als integrale Größe bestimmbar. Tiefenauflösung im Bereich einiger μm kann aber mit monoenergetischen Positronen erreicht werden. Die Anlage des Instituts für nukleare Festkörperphysik der Universität der Bundeswehr München PLEPS (Pulsed Low Energy Positron System), auf der die Untersuchungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, arbeitet mit einem hochfrequent gepulsten niederenergetischen Positronenstrahlensystem (Strahldurchmesser 2 mm), mit

dem die Positronenenergie von 0,5 bis 20 keV variiert werden kann. Dies entspricht einer Eindringtiefe von 140 nm bis 3 μm für Polymere. Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer τ_3 wurden nur der Bereich zwischen 3 bis 18 keV Positronenenergie ausgewertet, um Oberflächeneffekte auszuschließen [vgl. ALG 2003]. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist in BAU 2000 dargestellt [vgl. a. EGG 2003].

4.2.4.3 Ergebnisse der gepulsten Positronenlebensdauerspektroskopie

Die in Abbildung 4-29 zusammengefassten Ergebnisse der Positronenspektroskopie an gehärteten und nicht gehärteten Klebstoffen können wie folgt interpretiert werden. Dabei sind jeweils die makroskopisch ermittelten Dichten (vgl. Kap. 4.2.4.1) den freien Volumina, die mit dem PLEPS gewonnen wurden, gegenübergestellt [vgl. a. SPE 2003; WET 2003]:

- Die Änderung des mikroskopischen freien Volumens ist um eine Größenordnung höher als die makroskopische Änderung der Dichte bzw. des makroskopischen freien Volumens.
- NBR-Modifizierung, Füllstoffe und disperse Kieselsäure führen ebenfalls zu einer mikroskopischen Erhöhung des freien Volumens im nicht ausgehärteten bzw. ausgehärteten Zustand. Dabei wirken sich Thixotropierung und Füllstoffe insbesondere über die Aushärtung aus, weil sie die Reduzierung des freien Volumens verringern bzw. behindern.
- Die unterschiedlichen Vorbehandlungs-, Applikations- bzw. Aushärteverfahren reduzieren bei P3 das freie Volumen. Dabei sind zwei Effekte zu unterscheiden. Die Maßnahmen I. und II. führen zu einer signifikanten Dichteänderung. Maßnahme III. hat keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Dichte, verringert aber das mikroskopische freie Volumen bzw. führt zu einer höheren Vernetzungsdichte. Gründe und Auswirkungen dieser Verringerung des freien Volumens werden in den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.5.1 diskutiert.

Eine Aushärtung bei unterschiedlichen Aushärtetemperaturen als auch die Verwendung der Klebstoffe P0 und P5 (anstatt Klebstoff P3) führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Fertigung der Proben des Klebstoffes P3 ist in Kapitel 4.3.5.1 beschrieben.

Die mikroskopischen Messungen des freien Volumens mittels Positronenspektroskopie und die makroskopischen Messungen der Dichte zeigen somit übereinstimmende Ergebnisse. Insbesondere das für Diffusionsprozesse notwendige freie Volumen wird durch die Zugabe von NBR-modifizierten Epoxidharzen, Füllstoffen und disperser Kieselsäure vergrößert. Die Kontaminationstoleranz, deren Motor Diffusionsprozesse sind, sollte sich somit ebenfalls bei der Zugabe dieser Stoffe verbessern.

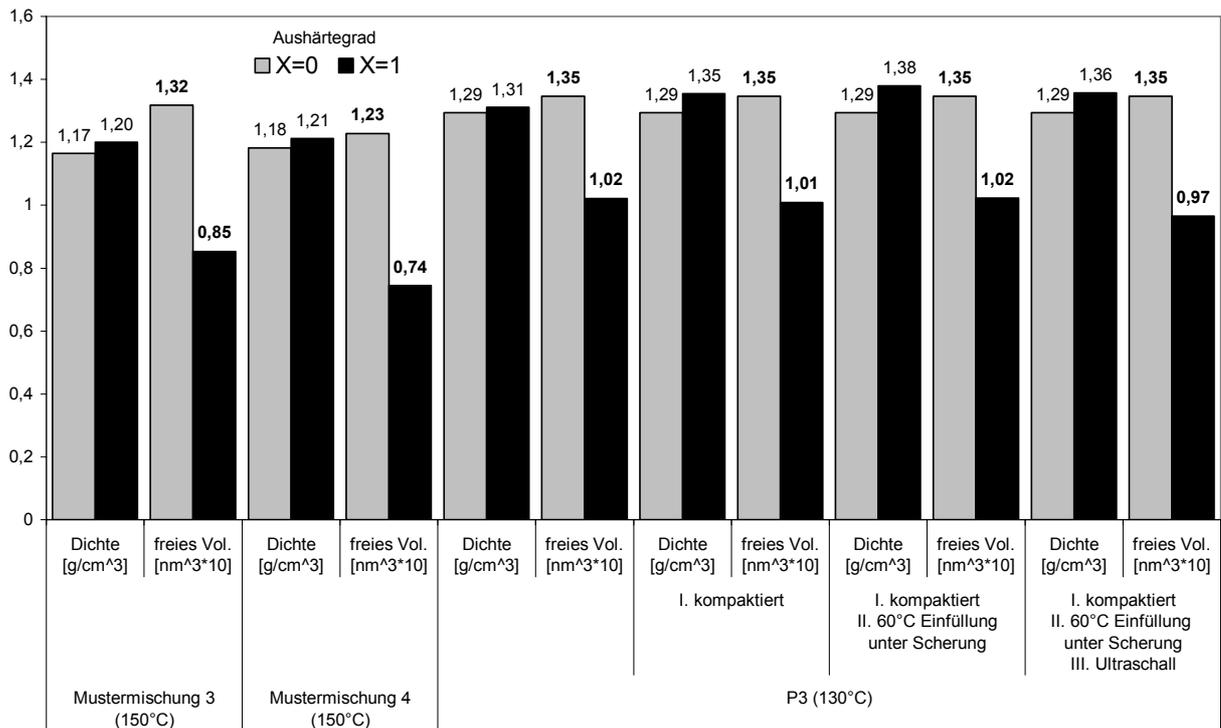


Abbildung 4-29: Reduzierung des freien Volumens bei M3, M4 und P3; Ergebnisse der Positronenspektroskopie mit dem PLEPS

4.2.5 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Mittels infrarotspektroskopischer Untersuchungen kann das Diffusionsverhalten der Kontamination in den Klebstoff durch Auswertung charakteristischer Banden von Klebstoff bzw. Kontamination erfolgen [vgl. z.B. HON 1994; HON 1995; GRE 1999; GRE 2000]. Die unterschiedlich beschleunigten Klebstoffsysteme P0, P3 und P5 können so bezüglich ihrer Kontaminationstoleranz untersucht werden. Zudem kann der Einfluss unterschiedlicher Aushärtetemperaturen analysiert werden [vgl. a. KEI 2003; RIT 2002].

4.2.5.1 Eingesetzte Untersuchungsverfahren – Reflexion und Transmission

Bei der IR-Spektroskopie werden charakteristische Molekülschwingungen (Molekülspektroskopie) durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Die Absorption der Strahlung ist abhängig von den Eigenfrequenzen der jeweiligen Moleküle bzw. funktionellen Gruppen. Vom Absorptionsspektrum bei unterschiedlichen Wellenlängen bzw. Frequenzen kann auf die Zusammensetzung von organischen Substanzen geschlossen werden. Die funktionellen Gruppen können anhand von charakteristischen Absorptionsbanden identifiziert werden. Die Höhe der Absorption der Strahlung ermöglicht zudem eine quantitative Aussage über die Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen in der untersuchten Substanz. Über charakteristische funktionelle Gruppen von Klebstoff und Kontamination kann der Anteil der Kontamination im Klebstoff lateral aufge-

löst ermittelt werden. Dabei stehen zwei Untersuchungsmethoden zur Verfügung (vgl. Abbildung 4-30):

- **Abgeschwächte Total Reflexions (ATR) IR-Spektroskopie**

Die zu untersuchende Probe wird auf den ATR-Kristall aufgelegt. Der ausgesendete IR-Strahl wird zwischen Kristall und Probe reflektiert. Dabei kommt es je nach Zusammensetzung der Probe in entsprechenden Wellenlängenbereichen zur Absorption und zu einer Abschwächung des IR-Strahls. Die Eindringtiefe des IR-Strahls ist abhängig vom Einstrahlwinkel. Je flacher der Einstrahlwinkel desto geringer ist die Eindringtiefe im Material. Bei der hier verwandten Anlage, eine Harrik ATR-Zelle (Kristall=Germanium mit Durchmesser 0,1mm) und einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 28 (FTIR=Fourier Transform Infrared Spectroscopy, spektrale Auflösung 4 Wellenzahlen), beträgt die Eindringtiefe einige μm .

- **Transmissions IR-Spektroskopie, FTIR**

Der IR-Strahl durchdringt die zu untersuchende Probe. Die Abschwächung des IR-Strahls bei der Transmission ist abhängig von der Wellenlänge und erlaubt wiederum einen Rückschluss auf die Zusammensetzung der Probe. Die Probendicke ist hier auf einige μm beschränkt, weil sonst der Anteil der transmittierten Strahlung zu gering wird. Verwendet wurde ein IR-Mikroskop (Bruker IR-Scope II) in Verbindung mit einem FTIR- Spektrometer equinox 55 (spektrale Auflösung 4 Wellenzahlen).

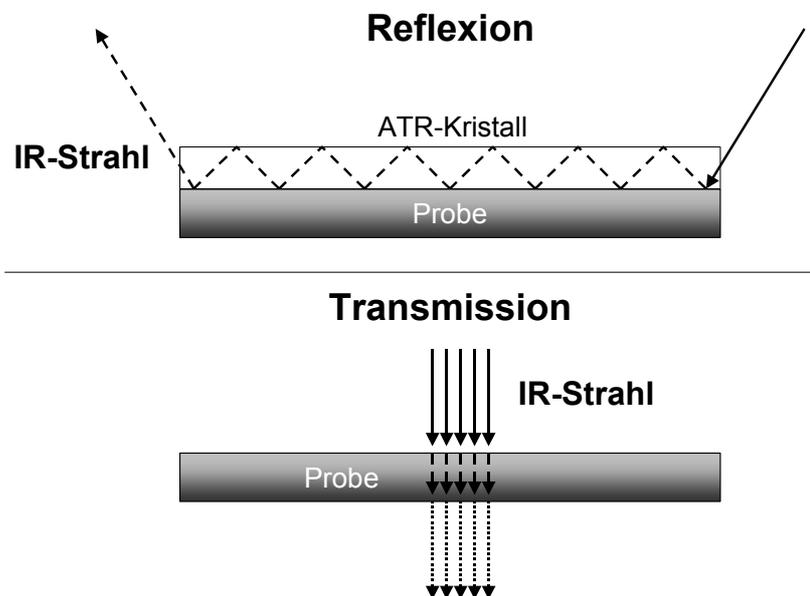


Abbildung 4-30: Prinzip IR-Spektroskopie, Reflexion und Transmission

4.2.5.2 Probenherstellung und -präparation

Die Probenherstellung und -präparation umfasste folgende Schritte (Versuch I):

- Ein Stahlblock (140 x 30 x 10 mm) wurde angeschliffen und mit Aceton und Benzin gereinigt. Der Stahlblock wurde dann mit einer 25% Lösung aus H-515 und Petrolbenzin kontaminiert. Die niedermolekularen Bestandteile der Lösung wurden bei 130°C eine Stunde abgedampft (vgl. Kap. 4.1.2).
- Anschließend erfolgte das Auftragen des Klebstoffes. Verwendet wurden die Klebstoffe P0, P3 und P5. Diese wurden bei 125 und 180°C ausgehärtet. Die mittlere Klebschichtdicke betrug ca. 0,5 mm.
- Nach dem Aushärten wurde der Stahlblock in Flüssigstickstoff eingefroren. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten Klebstoff/Stahlfügeteil wird die Grenzfläche stark belastet. Mit mechanischer Unterstützung konnten Splitter aus der Klebschicht entfernt werden, dabei versagte der Verbund in der Grenzfläche Stahl/Klebstoff.
- Von der Bruchkante der Splitter wurden Mikrotomschnitte mit einer Dicke von ca. 5µm abgeschält.
- Die Ober- und Unterseite der Splitter wurden mittels ATR-IR-Spektroskopie analysiert.
- Die Mikrotomschnitte wurden in Transmission untersucht (vgl. Abbildung 4-31/I).

Um die Diffusion der Kontamination im Klebstoff mittels ATR-IR-Spektroskopie untersuchen zu können, wurde ein Querschliff durch eine Klebschicht mit kontaminierter Fügeiteiloberfläche angefertigt (vgl. Abbildung 4-31/II). Somit ist eine Tiefenauflösung der Verteilung der Kontamination in der Klebschicht möglich.

Die Probenherstellung und -präparation umfasste folgende Schritte (Versuch II):

- Ein Stahlblock (140 x 30 x 2 mm) wurde sandgestrahlt und mit Aceton und Benzin gereinigt. Der Stahlblock wurde dann mit H-515 kontaminiert. Die niedermolekularen Bestandteile von H-515 wurden bei 130°C eine Stunde abgedampft (vgl. Kap. 4.1.2).
- Anschließend erfolgte das Auftragen des Klebstoffes. Verwendet wurde der Klebstoff P3. Dieser wurde bei 125 und 180°C ausgehärtet.
- Nach dem Aushärten wurde die Klebschicht mit Hilfe einer Präzisionsschleifmaschine quer angeschliffen.
- Entlang ausgewählter Bereiche der schräg angeschliffenen Proben wurden ATR-IR-spektroskopische Messungen durchgeführt.
- Die Klebstoffschichtdicke an der jeweiligen Messstelle konnte durch lichtmikroskopische Messungen und geometrische Umrechnungen ermittelt werden (vgl. Abbildung 4-31/II).

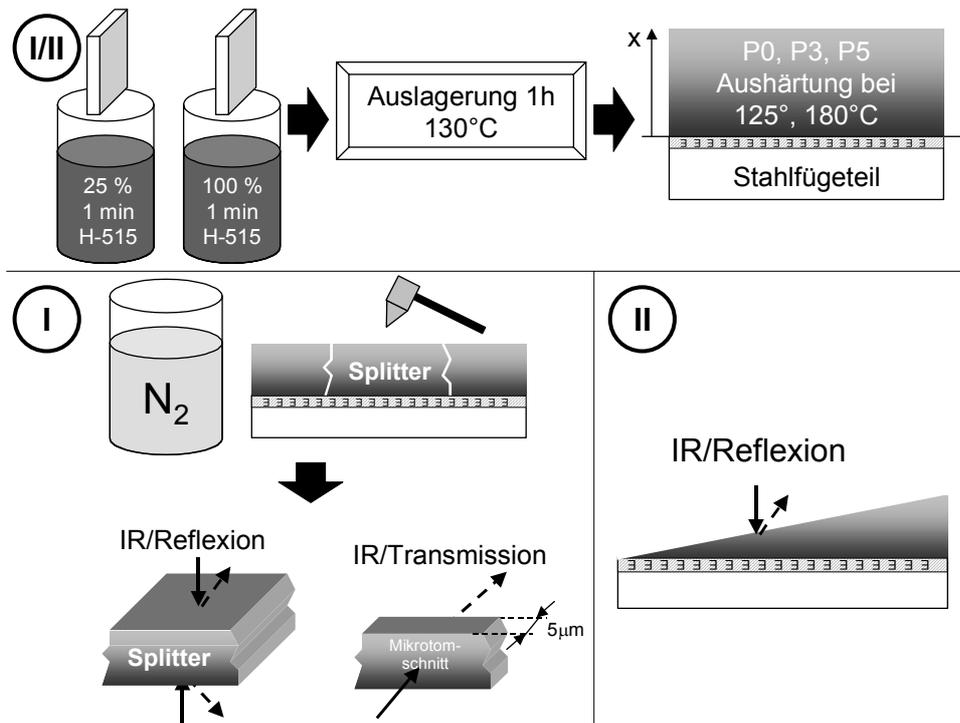


Abbildung 4-31: Herstellung der Proben für die IR-Spektroskopie

4.2.5.3 Ergebnisse der Infrarotspektroskopischen Untersuchungen

Mittels charakteristischer Banden kann das Verhältnis von Klebstoff zu H-515 bzw. VI-Verbesserer ermittelt werden. Die Carbonylschwingung (C=O-Schwingung), Bande bei 1737 cm^{-1} , ist charakteristisch für den VI-Verbesserer bzw. das PMA. Die Bande bei 1508 cm^{-1} ist charakteristisch für die verwandten Epoxidharzklebstoffe. Sie wird durch C=C-Schwingungen im aromatischen Ring des Epoxidharzes hervorgerufen und ist unabhängig von der Aushärtung des Klebstoffes. Abbildung 4-32 zeigt beispielhaft die ATR-Spektren (Ausschnitte) für den Versuch II, Klebstoff P3 (Aushärtetemperatur 125°C), bei verschiedenen Tiefen in der Klebschicht. Mit zunehmender Klebschichttiefe wird die Bandenintensität bei 1508 cm^{-1} größer, d.h. der relative Anteil an Epoxidkomponenten nimmt zu, wohingegen die Bandenintensität bei der Wellenzahl von 1737 cm^{-1} stetig abnimmt, d.h. mit zunehmender Klebschichtdicke nimmt die VI-Verbesserer-Konzentration im Klebstoff ab.

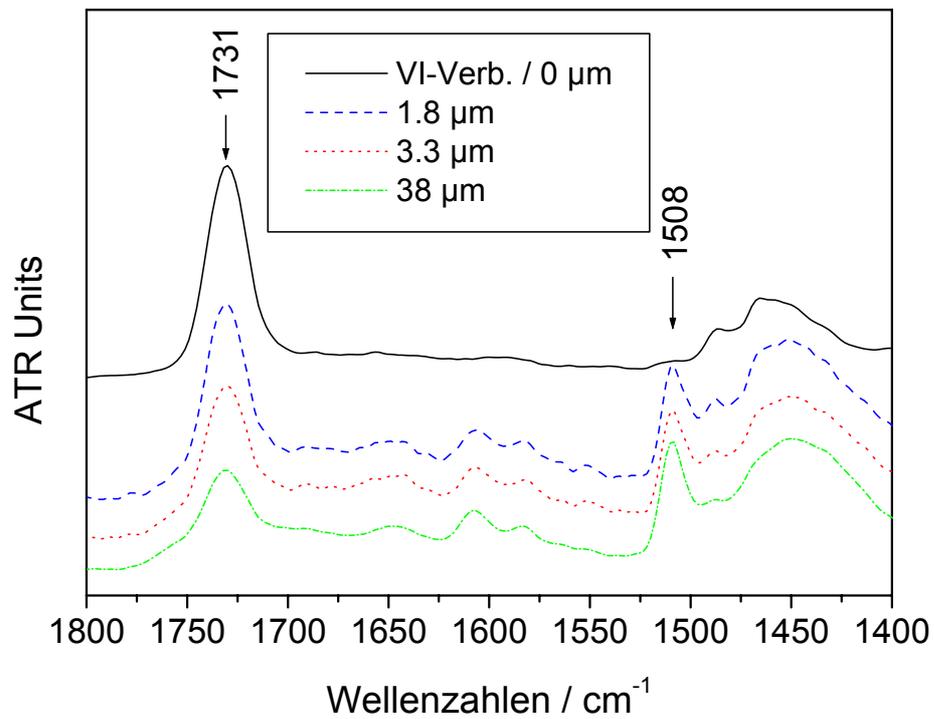


Abbildung 4-32: ATR-Spektren von der Metall/Klebstoff(P3)-Grenzschicht, Versuch II: Querschliffprobe

Das Verhältnis der beiden Banden, das durch Integration der Peak-Flächen berechnet werden kann, gibt Auskunft über das Verhältnis Kontamination zu Klebstoff. Anhand der ortsaufgelösten Messung können Konzentrationsprofile über die Eindringtiefe bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertungen für den Versuch I sind in Abbildung 4-33 dargestellt.

Mittels Transmissionsmessungen an Mikrotomschnitten konnte die Verteilung der Kontamination über die Klebschicht nicht verfolgt werden. Die Auflösung des verwendeten Geräts als auch Streulichteffekte (insbesondere an der Grenzfläche Klebstoff/Metall) erlaubten keine zuverlässigen Messungen der Mikrotomschnitte im Randbereich. Dementsprechend wurde nur das Verhältnis von VI-Verbesserer zu Klebstoff in der Mitte des Mikrotomschnittes errechnet. Größere Werte bedeuten eine höhere Diffusion des VI-Verbesserers in den Klebstoff und somit eine bessere Kontaminationstoleranz.

Die ATR-Messungen bei Versuch I ergaben je ein Verhältnis VI-Verbesserer/Klebstoff an der Grenzfläche zum Füge teil und an der entgegengesetzten freien Oberfläche. Um eine Zahl zur Bewertung der Kontaminationstoleranz der verschiedenen Klebstoffe bzw. Aushärtetemperaturen zu haben, wurden diese beiden Zahlen wiederum ins Verhältnis gesetzt:

$$\Omega = \frac{[VI / Klebstoff]_{FreieOberfläche}}{[VI / Klebstoff]_{Grenzfläche}} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Ein größeres Ω steht hier wiederum für eine bessere Diffusion und somit eine bessere Kontaminationstoleranz.

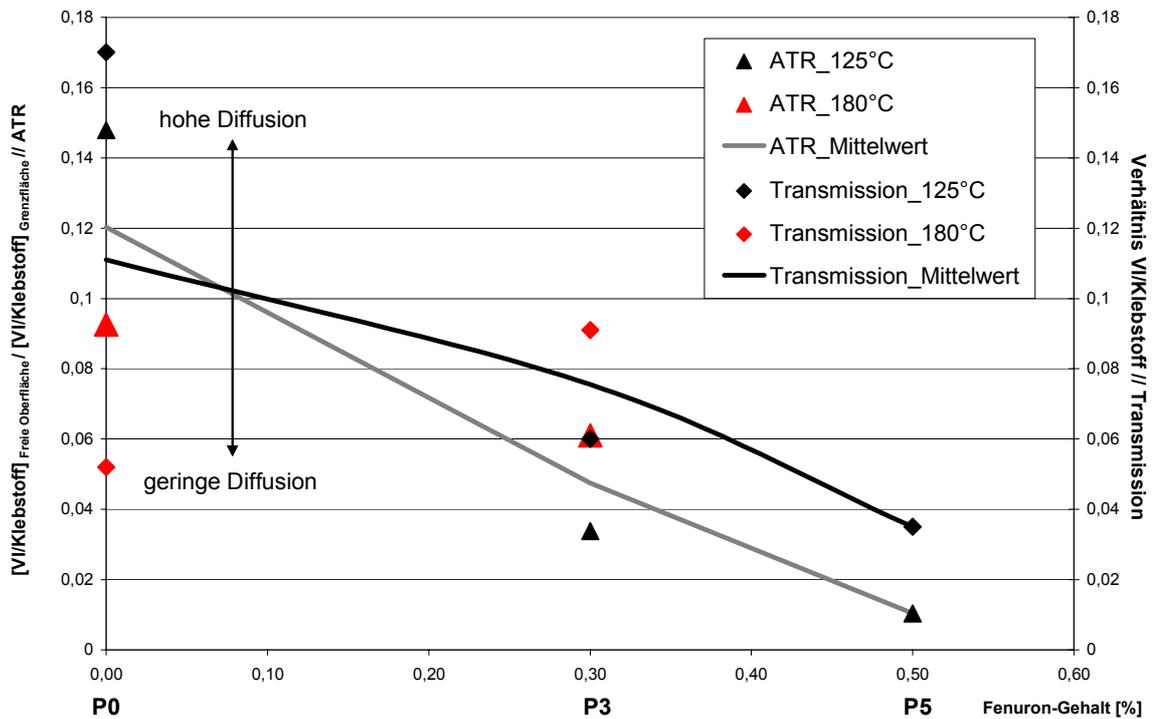


Abbildung 4-33: Ergebnisse IR-Spektroskopie, Versuch I, Klebstoffe P0 - P5

Die Messergebnisse in Abbildung 4-33 können wie folgt interpretiert werden (vgl. Kap. 4.2.2 u. 4.2.3):

- Der auf der Metalloberfläche nach der Auslagerung bei erhöhter Temperatur vor allem zurückbleibende VI-Verbesserer kann unter den gegebenen Bedingungen während der Aushärtung in das Klebstoffmaterial eindringen bzw. eindiffundieren.
- ATR und Transmissions-IR-Spektroskopie ergeben vergleichbare Ergebnisse.
- Mit zunehmendem Fenuronanteil in den Klebstoffen P0 bis P5, d.h. beschleunigte Aushärtung, verschlechtert sich die Diffusion der Kontamination im Klebstoff.
- Bei Klebstoff P0 kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkannt werden. Bei der geringeren Aushärtetemperatur (125°C) ist eine signifikant höhere Diffusion erkennbar.
- Bei einer Aushärtetemperatur von 180°C verschwimmen die Unterschiede zwischen den Klebstoffen P0 und P3. Der Grund hierfür ist, dass sich die Auswirkungen des Beschleunigers auf die Aushärtegeschwindigkeit mit zunehmender Aushärtetemperatur verringern. Prinzipiell sollte aber bei Klebstoff P0 eine größere Diffusion der Kontamination in den Klebstoff möglich sein.
- Bei Klebstoff P3 liegen die Messergebnisse für eine Aushärtung bei 125°C und 180°C unter Berücksichtigung der Messfehler sehr nahe beieinander. Mit zunehmendem Fenurongehalt verringert sich der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Aushärtetemperaturen, weil der Klebstoff insbesondere bei niedrigeren Temperaturen beschleunigt wird. Zu berücksichtigen ist hier ebenfalls, dass der Aufheizzyklus die Diffusion beeinflusst. Mit zunehmendem

Aushärtegrad ist es günstiger, die Temperatur ständig zu steigern, weil sich die Viskosität über die Aushärtung bei geringeren Temperaturen stärker erhöht. Ein langsamer Aushärtezyklus bzw. eine langsamere Aufheizung kann somit bei warmhärtenden Systemen eine höhere isotherme Aushärtetemperatur begünstigen, obwohl diese theoretisch zu einer schlechteren Kontaminationstoleranz führen sollte (vgl. Kap. 4.2.2). Der als Substrat verwandte recht dicke Stahlblock (10 mm), der eine große Wärmekapazität besitzt (was zu einer langsameren Aufheizung führt), begünstigt dieses. Zudem wirken sich geringste Unterschiede im Fenuronanteil bei unterschiedlichen Klebstoffproben/Chargen gravierend bzw. exponentiell auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (vgl. insbesondere Kap. 3.2.4, 3.2.5.3 und 4.2.2).

Bei Versuch II wurde das Verhältnis von VI-Verbesserer/Klebstoff mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie über die Dicke der Klebschicht bzw. entlang des Querschliffes bei Klebstoff P3 für die Aushärtetemperaturen 125°C und 180°C verfolgt (vgl. Abbildung 4-34).

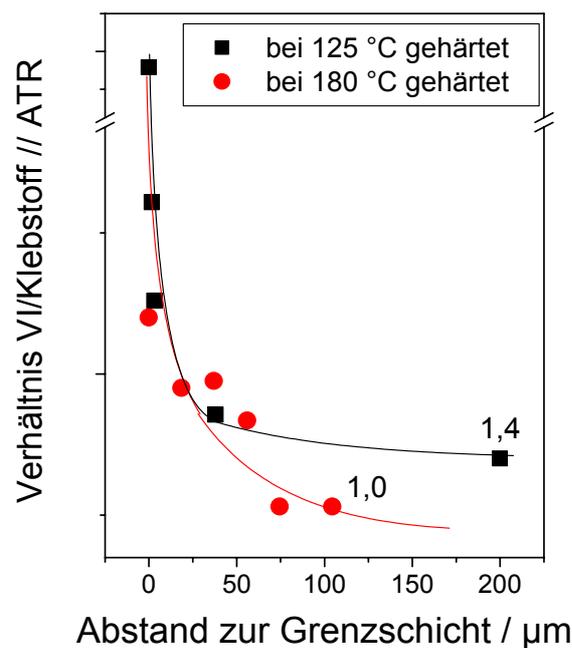


Abbildung 4-34: Ergebnisse IR-Spektroskopie, Versuch II, Klebstoff P3

Die Messergebnisse in Abbildung 4-34 können wie folgt interpretiert werden (vgl. Kap. 4.2.2 u. 4.2.3):

- Der auf der Metalloberfläche nach der Auslagerung bei erhöhter Temperatur vor allem zurückbleibende VI-Verbesserer kann unter den gegebenen Bedingungen während der Aushärtung in das Klebstoffmaterial eindringen bzw. eindiffundieren.

- Der asymptotische Anstieg der Kurven in Richtung der Grenzschicht Stahl/Klebstoff ist rechnerisch bedingt, weil für sehr kleine Extinktionen der Bande bei 1508 cm^{-1} das Verhältnis der Extinktionen der Banden bei $1739\text{ cm}^{-1} / 1508\text{ cm}^{-1}$ (VI/Klebstoff) sehr groß wird. Dieser Effekt wird verstärkt, weil mit dem höchsten Lösungsgrad=100% kontaminiert wurde. Dieser Bereich ist dadurch im Gegensatz zu höheren Abständen von der Grenzschicht wenig aussagekräftig.
- Der Verlauf der VI-Verbesserer-Konzentration mit zunehmendem Abstand von der Grenzschicht ist für die beiden Aushärtetemperaturen verschieden. Es ist zu erkennen, dass bei einer Aushärtetemperatur von 180°C mit zunehmendem Abstand sich die Konzentration im Klebstoff stärker reduziert als bei einer Aushärtetemperatur von 125°C . Daraus kann wiederum gefolgert werden, dass bei warmhärtenden Klebstoffen mit sinkender Aushärtetemperatur die Diffusion der Kontamination in den Klebstoff begünstigt wird.

Die Ergebnisse von Versuch I und II für den Klebstoff P3 bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Diffusion scheinen voneinander abzuweichen. Bei einem Fenurongehalt von 0,3% werden die Unterschiede zwischen den Aushärtetemperaturen bezüglich der möglichen Diffusion gering. Zudem ist es besser, die Aushärtetemperatur über den Aushärtezyklus zu erhöhen, so dass man sich bei diesem Beschleunigeranteil scheinbar in einem Grenzbereich befindet. Die unterschiedliche Dicke der verwendeten Stahlblöcke (Versuch I: 10 mm \equiv große Wärmekapazität, langsame Erwärmung/Vernetzung; Versuch II: 2 mm \equiv kleine Wärmekapazität, schnelle Erwärmung/Vernetzung) führt ebenfalls zu einer besseren Diffusion bei einer Aushärtetemperatur von 180°C für den dickeren Stahlblock. Die Unterschiede bezüglich der Temperaturabhängigkeit für eine optimale Diffusion verschwimmen. Ebenfalls wirken sich geringste Unterschiede im Fenuronanteil bei unterschiedlichen Klebstoffproben/Chargen gravierend bzw. exponentiell auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (vgl. Kap. 3.2.4, 3.2.5.3 und 4.2.2). Resümierend kann aber festgestellt werden:

- Eine Beschleunigung des Klebstoffes wirkt sich erwartungsgemäß nachteilig aus.
- Für warmhärtende Klebstoffe ist grundsätzlich eine möglichst niedrige Aushärtetemperatur diffusionsfördernd.
- Eine Steigerung der Temperatur während der Aushärtung kann die Diffusion aufgrund einer zusätzlichen Viskositätsniedrigung (bei hohen Aushärtegraden) positiv beeinflussen.

4.2.6 Zerstörende Prüfungen

4.2.6.1 Prüfverfahren und Probenherstellung

Mittels ausgewählter Prüfverfahren soll in diesem Kapitel die Kontaminationstoleranz der Klebstoffe P0-P5, F, K1 und K2 zerstörend geprüft werden. Der weit verbreitete Zugscherversuch (vgl. DIN 1465) scheint für die Thematik Kontaminationstoleranz, Grenzflächenhaftung und Adhäsionskräfte nicht geeignet. Vorversuche zeigten, dass eine Differenzierung zwischen verschiedenen Klebstoffen,

Kontaminationen, Aushärtetemperaturen etc. nur schwer möglich ist [vgl. a. FAR 2001]. Belastungen senkrecht zur Klebfläche – insbesondere Schällasten – scheinen hier eher geeignet, die Festigkeit der Grenzfläche bzw. die Adhäsionskräfte zu prüfen [vgl. z.B. PAR 1989; VIS 2003]. Im Rahmen dieser Arbeit kommen daher die in Abbildung 4-35 dargestellten Prüfverfahren zum Einsatz.

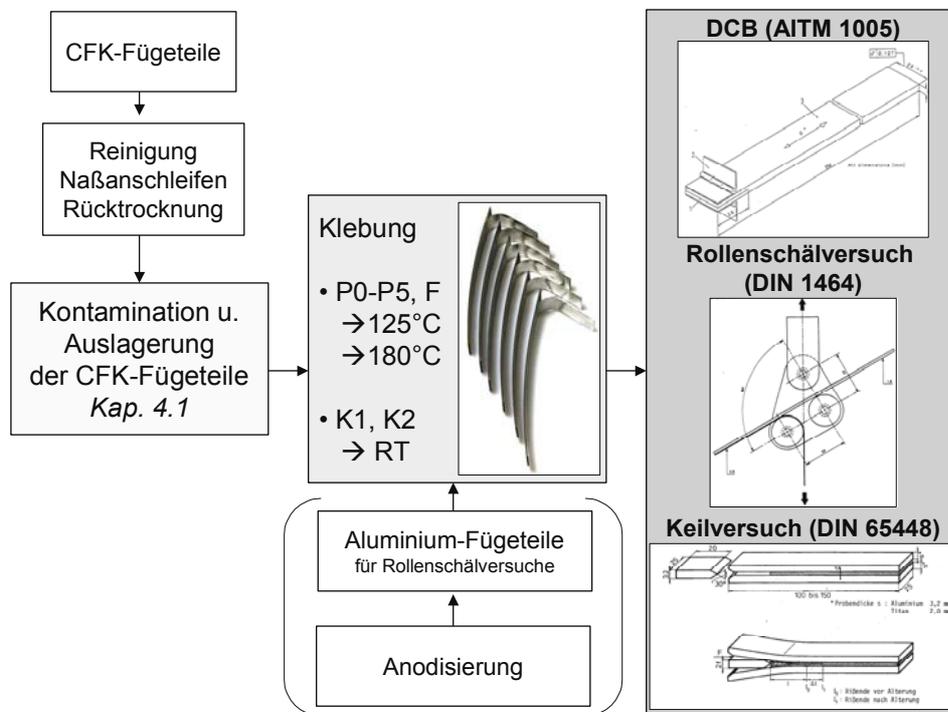


Abbildung 4-35: Angewandte zerstörende Prüfverfahren

I. **Rollenschälversuch** (RS) in Anlehnung an DIN 1464 [vgl. a. PAR 1989; KON 2003]

Dabei wird von einem definiert kontaminierten Fügeteil aus CFK ein Fügeteil (Aluminium WL 3.1364, Dicke 0,5 mm) bei Raumtemperatur abgeschält (vgl. Abbildung 4-35). Vorteil dieses Prüfverfahrens ist, dass die Energiefreisetzungsrate G bzw. die Schälkraft F unabhängig von der Risslänge a sind. Eine einfache Versuchsauswertung und ein Vergleich von z.B. unterschiedlichen Klebstoffen sind somit mittels der Auswertung der Schälkraft möglich. Aufgrund der Werkstoffpaarung ergibt sich ein geringfügiger, tolerierbarer Verzug der Fügeteile. Die erzielbaren Festigkeiten werden dadurch um ca. 30% reduziert. Die Probenherstellung und Versuchsdurchführung umfasste folgende Schritte:

- CFK-Lamine mit quasiisotropem bzw. unidirektionalem Aufbau und einer Dicke zwischen 1,6 und 2mm wurden aus verschiedenen Prepreg-Materialien (vgl. Tabelle 4-9) nach Herstelleranweisung gefertigt. Die Versuche ergaben, dass der Laminataufbau auf die im Rollenschältest erzielbaren Festigkeiten keinen Einfluss hat, so dass im Rahmen dieser Arbeit die Ergebnisse unterschiedlicher Aufbauten zusammengefasst

werden. Aus diesen Laminaten wurden 250*25*2 (bzw. 1,6) mm große CFK-Fügeteile hergestellt.

- Nach dem Rücktrocknen und anschließendem Reinigen mit Aceton und Benzin erfolgten ein Nassanschleifen der CFK-Fügeteile mit Scotch Brite 7558 sowie eine weitere Rücktrocknungsphase. Das Nassanschleifen aktiviert die Polymeroberfläche, Polymerketten werden aufgebrochen, und freie Radikale entstehen. Die Oberfläche wird gut verklebbar, hohe Festigkeiten und Kohäsionsbrüche können erzielt werden [vgl. z.B. CZA 1996].
- Reproduzierbare Oberflächenkontaminationen der CFK-Fügeteile wurden über das in Kapitel 4.1 beschriebene Tauchverfahren erzeugt. Dabei wurde nur eine Hälfte der Probe einer Kontamination unterzogen. Vorteil der teilweisen Behandlung ist es, dass die Schälfestigkeit sowohl mit als auch ohne Kontamination (Referenz) an derselben Probe in einem Versuch bestimmt werden kann.
- Das abzuschälende Aluminiumfügeteil (300 x 25 x 0,5 mm) wurde mit Chromsäure oder Phosphorsäure anodisiert, um eine gute Haftung zu garantieren.
- Beide Fügepartner, d.h. das anodisierte Aluminiumfügeteil und das kontaminierte CFK-Fügeteil wurden anschließend nach Herstellerangaben unter Nutzung der verschiedenen Klebstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen miteinander verklebt. Die verklebte Fläche betrug 200*25 mm. Die Proben wurden anschließend mittels Standardprüfmachinen der Fa. Zwick mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min weggesteuert im RS-Versuch geprüft. Die mittlere Schälkraft wurde anschließend im kontaminierten und im nicht kontaminierten Bereich ermittelt. Abbildung 4-36 zeigt, dass sich für nicht kontaminationstolerante Klebstoffe bzw. Aushärtzyklen im kontaminierten Bereich eine stark reduzierte Schälkraft und ein adhäsives Versagen ergibt. Tolerante Klebstoffe (z.B. Klebstoff P) und Verfahren zeigen keinen Unterschied zwischen kontaminiertem und unkontaminiertem Bereich in der Schälkraft sowie ein kohäsives Versagen.

Prepreg-Material	Matrix	Typ	Dicke	Aufbauten
Hexcel, M18-1 G947	Epoxid	Unidirektional (UD)	0,2 mm	8 Lagen UD oder
Hexcel, M18-1 G939		Gewebe	0,25mm	8 Lagen quasiisotrop
Narmco, 5245C/T800-12K	Bismaleinimid	Unidirektional (UD)	0,125 mm	16 Lagen UD

Tabelle 4-9: Verwandte Prepregs

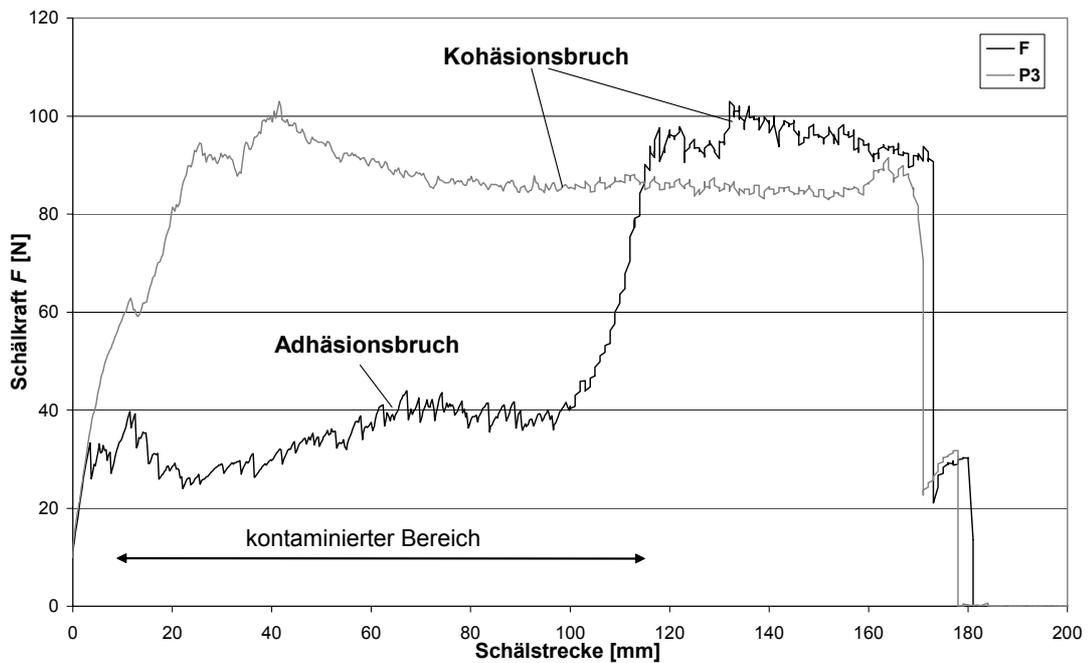


Abbildung 4-36: Typische Schälkurven H-515 kontaminierter Proben (Lösungsgrad 1%, Auslagerungstemperatur 130°C, Aushärtetemperatur der Klebstoffe 125°C)

II. **Double Cantilever Beam** (DCB-Probe) in Anlehnung an AITM 1005 [vgl. a. CAR 1989]

Ein kontaminierter CFK-Streifen wird mit einem zweiten CFK-Streifen aus gleichem Material und Aufbau verklebt. Mittels an den Enden befestigter Scharniere wird die Probe senkrecht zur Klebfläche belastet bzw. zerstörend geprüft (vgl. Abbildung 4-35). Der Vorteil dieser Probengeometrie ist ein symmetrischer Spannungszustand im Vergleich zum Rollenschälversuch, bei dem im Klebstoff am plastisch verformbaren Aluminiumfügeteil die höheren Spannungen auftreten. Die Versuchsdurchführung ist hingegen komplexer, weil neben Kraft und Maschinenweg auch der Rissfortschritt erfasst werden muss. Dabei ist die zu ermittelnde kritische Energiefreisetzung G_C abhängig von der Risslänge a . Die Probenherstellung und Versuchsdurchführung umfasste folgende Schritte:

- CFK-Lamine mit unidirektionalem Aufbau und einer Dicke von 1,6 mm (=8 Lagen) wurden aus M18-1/G947 (vgl. Tabelle 4-9) nach Herstelleranweisung gefertigt. Aus diesen Laminen wurden 250*25*1,6 mm große CFK-Fügeteile hergestellt.
- Nach dem Rücktrocknen und anschließendem Reinigen mit Aceton und Benzin erfolgten ein Nassanschleifen der CFK-Fügeteile mit Scotch Brite 7558 sowie eine weitere Rücktrocknungsphase.
- Ein CFK-Fügeteile wurde nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Tauchverfahren in unterschiedlicher Weise kontaminiert.
- Beide Fügepartner, d.h. kontaminiertes und unkontaminiertes CFK-Fügeteil, wurden nach Herstellerangaben unter Nutzung der verschiedenen Klebstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen miteinander verklebt. Die verklebte Fläche betrug 225*25 mm.

- Die Probe wurde anschließend mittels Standardprüfmachine der Fa. Zwick mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min weggesteuert geprüft. Mittels Markierung an den Probenseiten wurde über die Versuchsdurchführung der Rissfortschritt protokolliert. Die Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C erfolgt mit Hilfe der „Area-Methode“ nach WHI 1982. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_C kann danach durch fiktive Belastungs-Entlastungskurven bestimmt werden. Mit Hilfe der Rissverlängerung Δa , der so ermittelten freiwerdenden Energie ΔA bei der Rissverlängerung und der Probenbreite b ergibt sich die Energiefreisetzungsrate (vgl. a. Abbildung 4-37) [vgl. CAR 1989, S.25-29 u. S.126-130]:

$$G = \frac{\Delta A}{b \cdot \Delta a}$$

Gleichung 4-9

$$G \geq G_C \text{ (Bruchkriterium)}$$

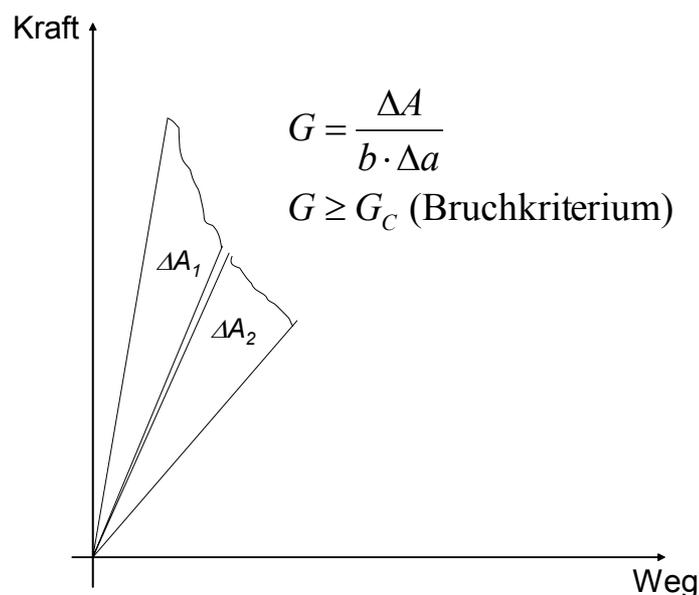


Abbildung 4-37: Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C nach der Areamethode

III. Keiltest in Anlehnung an DIN 65448 [vgl. PAR 1989]

Dieser Test wird normalerweise zur Prüfung der Alterungsbeständigkeit bei Metallverklebungen eingesetzt und ist besonders sensibel für Grenzflächenstörungen. In Anlehnung an Parker werden hier ein kontaminierter CFK-Streifen mit einem zweiten CFK-Streifen aus gleichem Material und Aufbau verklebt. Anschließend wird ein genormter Keil weggesteuert eingetrieben bis er bündig am Probenende abschließt. Die durch den Keil den Fügeteilen aufgezwungenen Verformungen wirken sich in der Klebefuge überwiegend als Normalspannungen aus. Es kommt zu einem „Einreißen“ bzw. Versagen der Klebschicht. Die Länge des entstehenden Risses (An-

fangsrislänge g. DIN 65448) wird vermessen und kann als Güte der Qualität der Verklebung, insbesondere als Maß für die Adhäsionskräfte, interpretiert werden. Der Vorteil dieser Probenform ist ein symmetrischer Spannungszustand und eine einfache Versuchsdurchführung. Nachteilig wirkt sich aus, dass diese Methode nur relative Aussagen zur Qualität der Verklebung zulässt und pro Probe nur ein einziger Rissfortschritt Δa betrachtet wird. Die Probenherstellung und Versuchsdurchführung umfasste folgende Schritte:

- CFK-Lamine mit unidirektionalem Aufbau und einer Dicke von 1,6 mm (=8 Lagen) wurden aus M18-1/G947 (vgl. Tabelle 4-9) nach Herstelleranweisung gefertigt. Aus diesen Laminen wurden 150*25*1,6 mm große CFK-Fügeteile hergestellt.
- Nach dem Rücktrocknen und anschließendem Reinigen mit Aceton und Benzin erfolgten ein Nassanschleifen der CFK-Fügeteile mit Scotch Brite 7558 sowie eine weitere Rücktrocknungsphase.
- Ein CFK-Fügeteil wurde nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Tauchverfahren in unterschiedlicher Weise kontaminiert.
- Beide Fügepartner, d.h. kontaminiertes und unkontaminiertes CFK-Fügeteil, wurden nach Herstellerangaben unter Nutzung der verschiedenen Klebstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen miteinander verklebt. Die verklebte Fläche betrug 125*25 mm.
- In die verklebten Fügeteile wurde ein Keil aus Chrom-Nickel-Stahl mit ca. 1 mm/s eingetrieben. Die sich ergebende Risslänge wurde mittels eines Lichtmikroskops mit 40-facher Vergrößerung vermessen.

Bei allen Versuchen wurde neben der erzielbaren Festigkeit bzw. der sich ergebenden Risslänge ebenfalls das Bruchbild untersucht, welches von großer Bedeutung ist. Erzielbare Festigkeiten bzw. sich ergebende Risslängen und Bruchbilder sollten prinzipiell unter Berücksichtigung der Ausgangsfestigkeiten des Klebstoffes bei optimaler Oberflächenvorbehandlung korrespondierende Ergebnisse ergeben (Kohäsionsbruch \equiv ca. 80% - 100% der Ausgangsfestigkeit, Mischbruch \equiv ca. 50-80% der Ausgangsfestigkeit, Adhäsionsbruch \equiv weniger als 50% der Ausgangsfestigkeit). Die Brüche können dabei phänomenologisch klassifiziert werden:

- Werden **Kohäsionsbrüche** (grün) im Klebstoff erzielt, so wird davon ausgegangen, dass es dem Klebstoff gelungen ist die Kontamination mittels eines Diffusionsprozesses aufzunehmen und Adhäsionskräfte auszubilden.
- Kommt es zu **adhäsiven** Brüchen (\equiv Grenzflächenversagen zwischen Klebstoff und Fügeteil, rot), so ist davon auszugehen, dass sich in der Grenzfläche weiterhin Kontamination befindet. Die Kontaminationen haben eine geringe kohäsive Festigkeit, was sich wiederum in einer niedrigeren Festigkeit bzw. einer größeren Risslänge zeigen sollte.
- Bei **Mischbrüchen** (gelb) existieren adhäsive sowie kohäsive Anteile.

Dementsprechend stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen die im Bezug auf die Ausgangsfestigkeit erzielbare Festigkeit der Klebstoffe bei kontaminierten Oberflächen (relative Festigkeit \equiv relative Schälkraft bzw. relative Energiefreisetzungsrates) und das sich ergebende Bruchbild.

In den folgenden vier Unterkapiteln werden ausgewählte Ergebnisse der unterschiedlichen Prüfverfahren dargestellt [vgl. a. FAR 2001; INT 2004; KEI 2003; RIT 2002]. Dabei sollen folgende Einflussparameter analysiert werden:

- Aushärtetemperatur
- Reaktivität
- Kontamination
- Substrat
- Kalthärtende vs. warmhärtende Systeme vs. warmhärtende Folienklebstoffe

Der Schwerpunkt liegt darauf, die Zusammenhänge, die mittels theoretischer Überlegungen abgeleitet und durch andere Untersuchungsmethoden untermauert wurden, prinzipiell zu bestätigen. Die Vielzahl an Parametern erlaubt im Rahmen dieser Arbeit nur eine bedingte Statistik.

4.2.6.2 Temperatur und Reaktivität bei warmhärtenden Systemen

Der Einfluss von Aushärtetemperatur und Reaktivität wurde anhand der Klebstoffe P0 und P3 untersucht. Der Klebstoff P5 besitzt aufgrund des zu hohen Fenurongehalts eine nur geringe kohäsive und adhäsive Festigkeit. Die katalytische Wirkung ist bei einem solchen Fenuronanteil (0,5 %) hoch, so dass die Reaktion zu schnell abläuft und sich zu hohe Temperaturen, insbesondere auf Kunststoffsubstraten mit schlechter Wärmeleitung, ergeben [Trommsdorff-Norrish-Effekt, vgl. z.B. COW 1976, S.57/72]. Kohäsionskräfte und Adhäsionskräfte bilden sich so auch auf optimal vorbereiteten Substraten nur mangelhaft aus. Der Klebstoff P5 wurde deshalb im Rahmen der zerstörenden Prüfung nicht weiter berücksichtigt.

Abbildung 4-38 und Abbildung 4-39 zeigen die absoluten Schälkräfte bzw. die relativen Schälkräfte in Bezug auf die Festigkeit eines unkontaminierten Substrates bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden und unterschiedlichen Aushärtetemperaturen für die Klebstoffe P0 und P3 (ermittelt im RS-Test):

- Die sich ergebenden Schälkräfte für einen Kohäsionsbruch für die Klebstoffe P0 und P3 bei den Aushärtetemperaturen 125°C und 180°C liegen bei 79 ± 12 N. Die im Vergleich zu einer reinen Aluminium/Aluminium Verklebung (ca. 130 N, eigene Messung) verminderten Schälkräfte lassen sich möglicherweise auf die entstehenden Eigenspannungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Aluminium- und CFK-Substraten zurückführen. Die Unterschiede der gemessenen Schälkräfte bei den gewählten Aushärtetemperaturen (125°C und 180°C) sind allerdings gering. Sie liegen innerhalb der Streubreite.
- Eine niedrige Aushärtetemperatur (125°C) wirkt sich bei beiden Klebstoffen positiv auf die Kontaminationstoleranz aus. Es ergibt sich ein besseres Bruchverhalten, d.h. weitestgehend Kohäsionsbrüche und hohe Festigkeiten im Vergleich zu Adhäsionsbrüchen, die bei einer höheren Aushärtetemperatur von 180°C beobachtet werden.
- Der Klebstoff P0 (ohne Fenuron) mit verlangsamter Aushärtung zeigt generell eine bessere Kontaminationstoleranz bei beiden Aushärtetemperaturen. Konsequenterweise werden bei allen Aushärtetemperaturen nur Kohäsionsbrüche gefunden.
- Bei Klebstoff P3 (0,3 % Fenuron) ergeben sich bei der niedrigen Aushärtetemperatur von 125°C bei geringen Kontaminationen Kohäsionsbrüche, die mit zunehmender Kontamination in Mischbrüche übergehen. Bei einer Aushärtung bei 180°C polymerisiert Klebstoff P3 zu schnell, so dass die notwendigen Diffusionsprozesse nicht in ausreichendem Maße ablaufen können. Niedrige Festigkeiten und Adhäsionsbrüche auch schon bei niedrigeren Kontaminationsgraden sind die Folge.

Zu erwähnen ist, dass bei einer Probenserie auch der Klebstoff P3 bei hohen Kontaminationen ebenfalls – wie Klebstoff P0 – bei 125°C und 180°C eine gute Kontaminationstoleranz zeigte. Dies ist unter Berücksichtigung der Messwertstreuung für einen RS-Test nicht ungewöhnlich und kann durch die große Anzahl an Einflussparametern bzw. Fehlerquellen u. a. auch bei der Probenfertigung erklärt werden. Folgende Parameter haben beispielsweise einen großen Einfluss auf die erzielbare Kontami-

nationstoleranz: Zusammensetzung des Klebstoffes, Kontamination und Auslagerungstemperatur, Aushärtetemperatur und -zyklus, Reproduzierbarkeit bei der Probenfertigung.

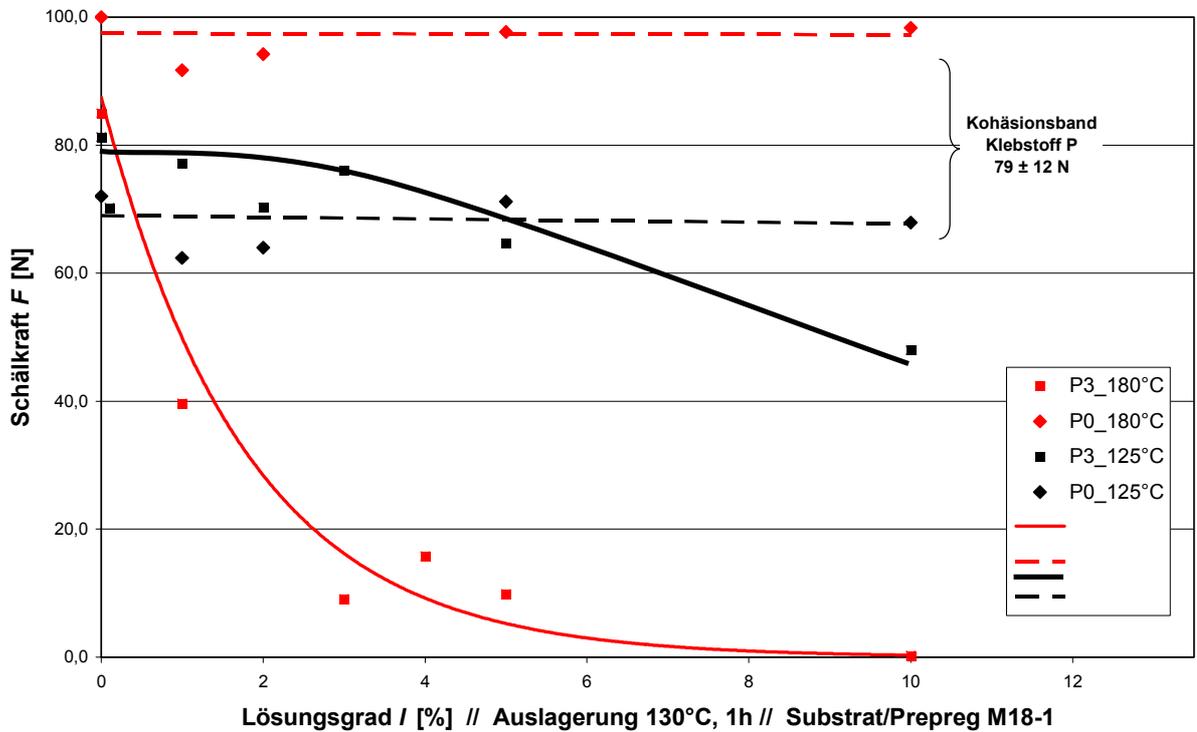


Abbildung 4-38: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0 und P3; absolut

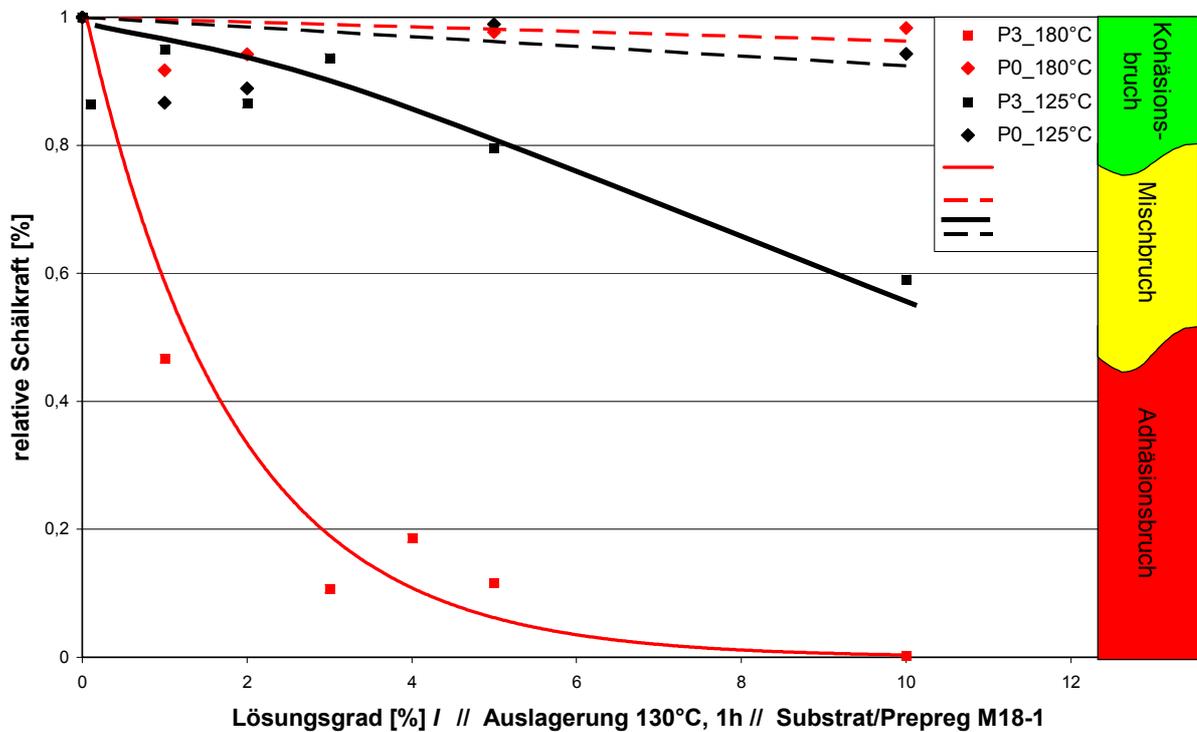


Abbildung 4-39: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0 und P3; relativ

Wenn alle Ergebnisse zusammen betrachtet werden, so können die schon geschilderten Tendenzen festgestellt werden (vgl. a. Kap. 3.2.4, 3.2.5.2 u. 4.2.2.3):

- Eine Beschleunigung des Klebstoffes wirkt sich negativ auf die Kontaminationstoleranz aus.
- Die niedrigste prozesstechnisch relevante Aushärtetemperatur von 125°C ergibt im Rollenschältest bessere Ergebnisse, d.h. eine größere Kontaminationstoleranz, bei den hier verwandten warmhärtenden Klebstoffen.

4.2.6.3 Anfangsviskosität bei warmhärtenden Systemen

Der Einfluss der Anfangsviskosität wurde anhand der Klebstoffe P3 und des vorgehärteten Folienklebstoffes F untersucht. Abbildung 4-40 und Abbildung 4-41 zeigen die absoluten Schälkräfte bzw. relativen Schälkräfte in Bezug auf die Festigkeit eines unkontaminierten Substrates bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden und unterschiedlichen Aushärtetemperaturen für die Klebstoffe P3 und F (ermittelt im RS-Test):

- Bei der hier gewählten Aushärtetemperatur ergeben sich für den Folienklebstoff F höhere kohäsive Festigkeiten ($96 \pm 6\text{N}$) als für den pastösen Klebstoff P3 ($79 \pm 12\text{N}$). Dies kann durch die Vorpolymerisation unter Druck beim Klebstoff F erklärt werden, was zu höheren kohäsiven Festigkeiten führt.
- Bezüglich der Kontaminationstoleranz dreht sich dieses Bild. Schon niedrigste Kontaminationen führen beim Folienklebstoff F – im Vergleich zu Klebstoff P3 – zu einem adhäsiven Versagen und zu einer niedrigen Festigkeit. Offenbar kann Klebstoff F aufgrund seiner hohen Anfangsviskosität nahezu keine Kontamination per Diffusion aufnehmen.

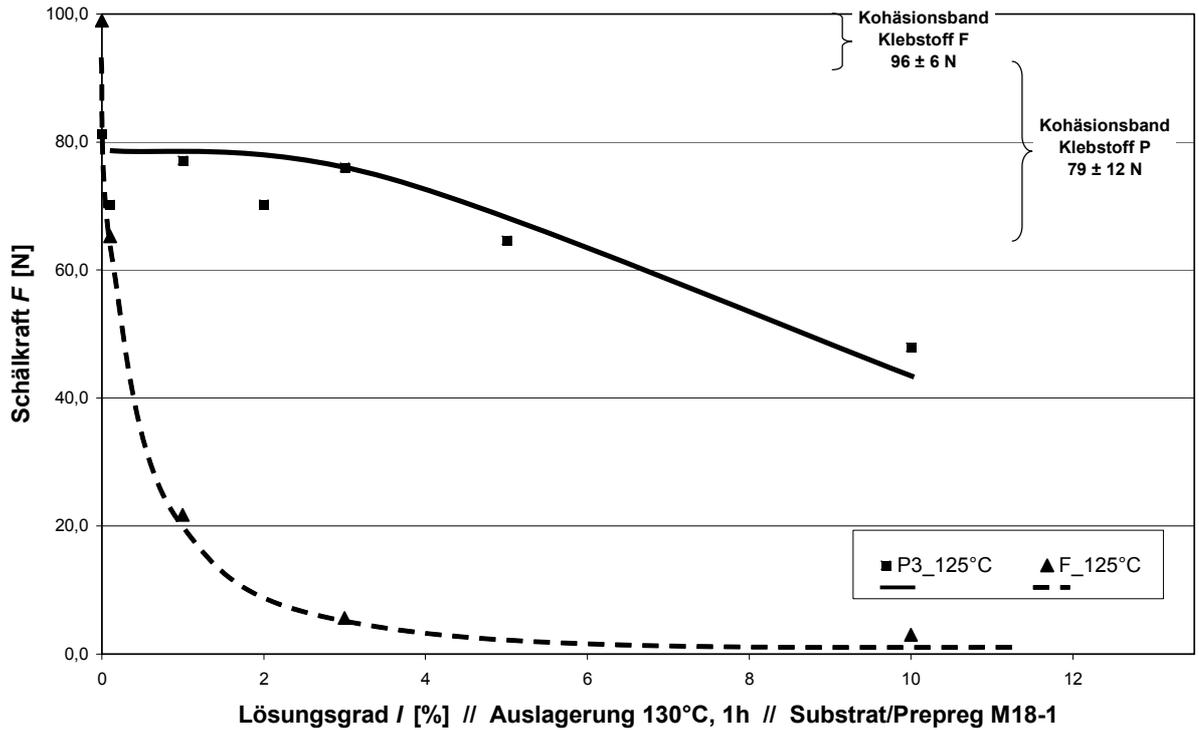


Abbildung 4-40: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; absolut

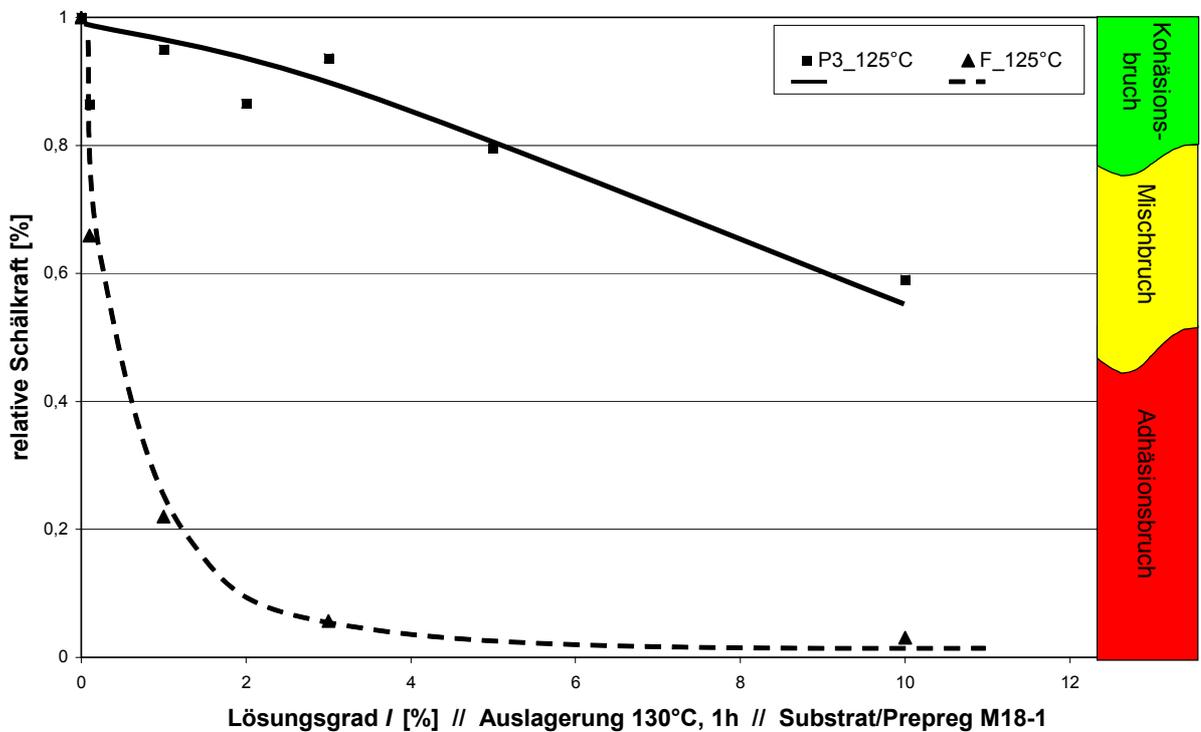


Abbildung 4-41: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; relativ

Abbildung 4-42 zeigt die Ergebnisse der zusätzlich durchgeführten Keiltests. Sie zeigen prinzipiell dieselben Ergebnisse wie die durchgeführten RS-Versuche:

- Die Risslänge für den Klebstoff F bei keiner Kontamination ist geringer als für den Klebstoff P3. Dies kann auf die höhere kohäsive Festigkeit bzw. Bruchzähigkeit von Klebstoff F zurückgeführt werden.
- Treten Kontaminationen auf, so versagt der Folienklebstoff F schon bei geringen Mengen adhäsiv und die Risslänge wird signifikant größer im Vergleich zu Klebstoff P3, der nur bei hohen Kontaminationen Mischbrüche aufweist.

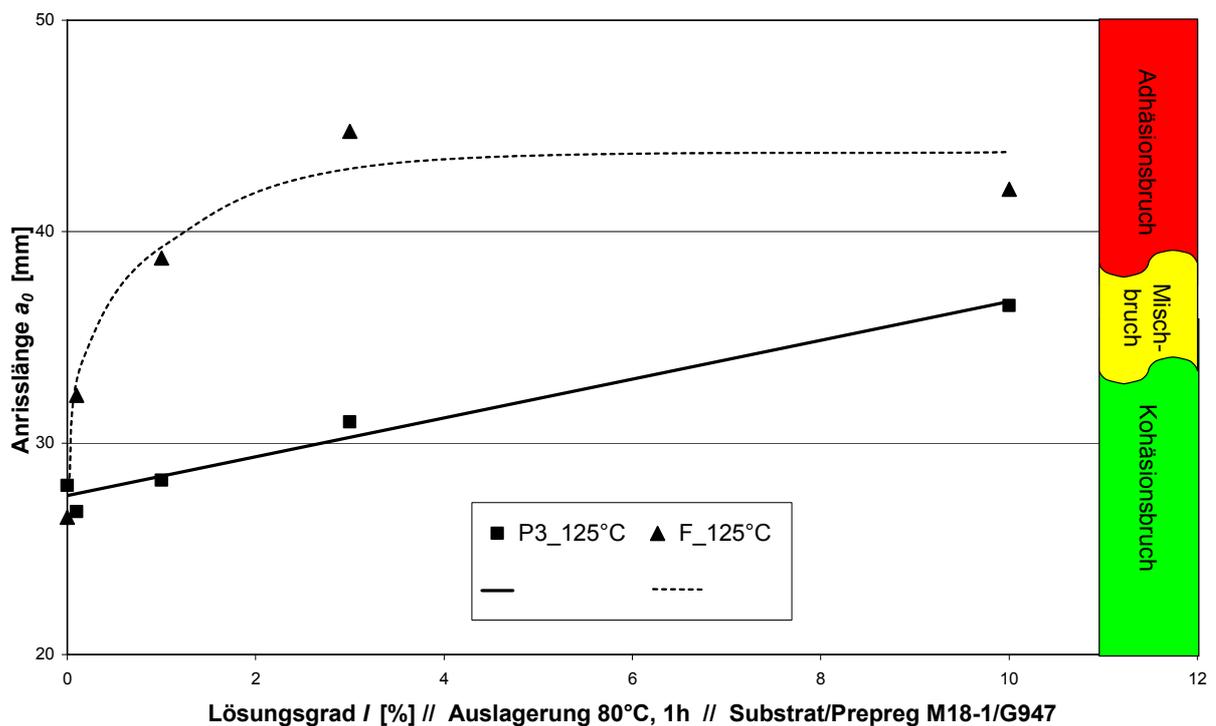


Abbildung 4-42: Ergebnisse Keiltests bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P3 und F; absolut

Nimmt man die Ergebnisse für den Klebstoff P0 aus Kapitel 4.2.6.2 hinzu, der ein noch besseres Verhalten auf kontaminierten Fügeteilen zeigt, so zeigt sich deutlich der nachteilige Effekt einer Vorpolymerisation bzw. einer erhöhten Anfangsviskosität.

4.2.6.4 Kontamination und Substrat bei warmhärtenden Systemen

Der Einfluss von Auslagerungstemperatur und damit insbesondere des mittleren Molekulargewichts sowie der Polarität der Kontamination wurde anhand der Klebstoffe P3 und des vorgehärteten Folienklebstoffes F untersucht. Abbildung 4-43 bis Abbildung 4-46 zeigen die absoluten Schälkräfte bzw. relativen Schälkräfte in Bezug auf die Festigkeit eines unkontaminierten Substrates bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden, unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und unterschiedlichen Aushärtetemperaturen für die Klebstoffe P3 und F auf unterschiedlichen CFK-Werkstoffen (ermittelt im RS-Test):

- Eine Auslagerung bei Raumtemperatur hat bei beiden Klebstoffen keine negativen Auswirkungen auf die adhäsive Festigkeit. Es ergeben sich sogar vereinzelt höhere Festigkeiten, was bereits auch von Lammel festgestellt wurde [vgl. LAM 1997]. Die Kontamination hat ein niedriges mittleres Molekulargewicht, sie kann leicht mechanisch verdrängt bzw. per Diffusion aufgenommen werden. Mit steigender Auslagerungstemperatur treten bei beiden Klebstoffen vermehrt Misch- und Adhäsionsbrüche auf. Klebstoff P3 zeigt dabei immer eine größere Kontaminationstoleranz als der Folienklebstoff F. Eine höhere Auslagerungstemperatur führt zu einem Anstieg des mittleren Molekulargewichts und zu einer Steigerung der Polarität. Beide Effekte und damit eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur wirken sich daher negativ aus. Insgesamt ist die Kontamination nicht mehr so beweglich auf dem Substrat und per Diffusion im Klebstoff.
- Eine Auslagerung bei 80°C führt bei höheren Kontaminationsgraden zu gutem Versagensverhalten für alle Klebstoffsysteme (im Vergleich zu niedrigen Kontaminationsgraden). Bei höheren Kontaminationsgraden sind noch mehr niedermolekulare Bestandteile von H-515 auf dem Substrat erhalten, so dass die Kontamination ein niedrigeres mittleres Molekulargewicht besitzt. Die Kontamination ist insgesamt beweglicher auf dem Substrat, sie kann leichter mechanisch verdrängt werden bzw. per Diffusion durch den Klebstoff aufgenommen werden (vgl. Kap. 4.1).
- Auf den beiden unterschiedlichen CFK-Werkstoffen (vgl. Tabelle 4-9) ergeben sich entsprechende Ergebnisse, weil ihre Oberflächenstruktur und ihr energetischer Zustand vergleichbar sind.

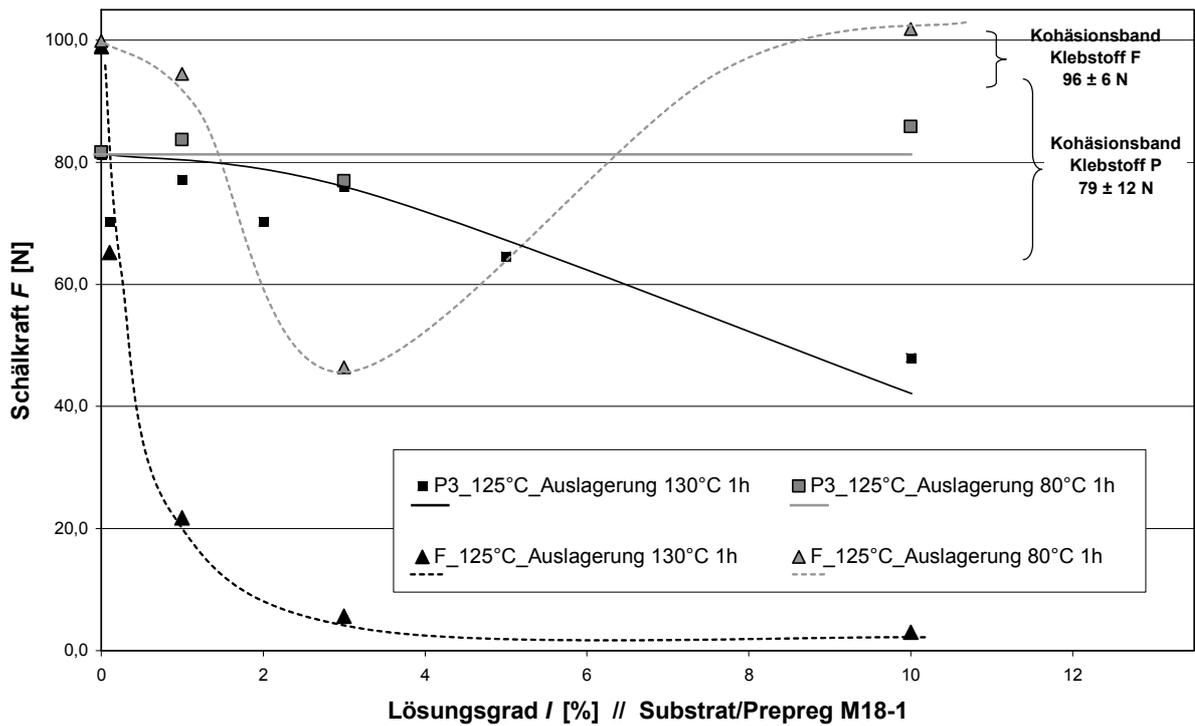


Abbildung 4-43: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen f. d. Klebstoffe P3 u. F, Substrat M18-1; absolut

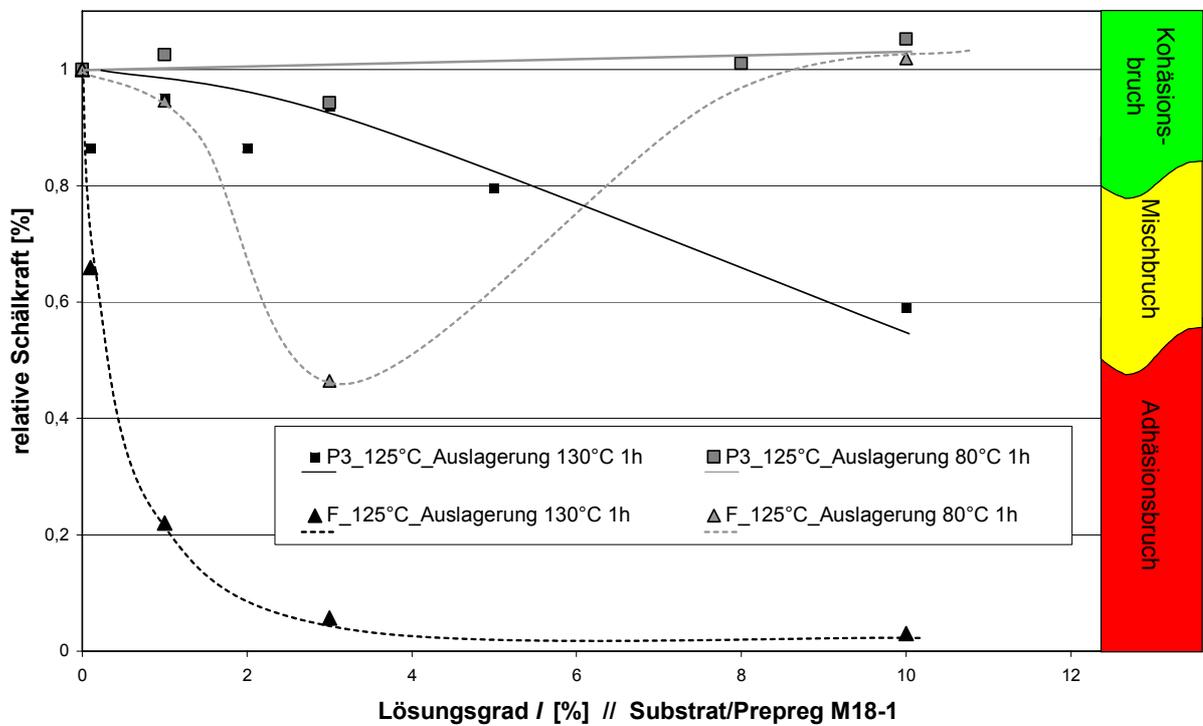


Abbildung 4-44: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen f. d. Klebstoffe P3 u. F, Substrat M18-1; relativ

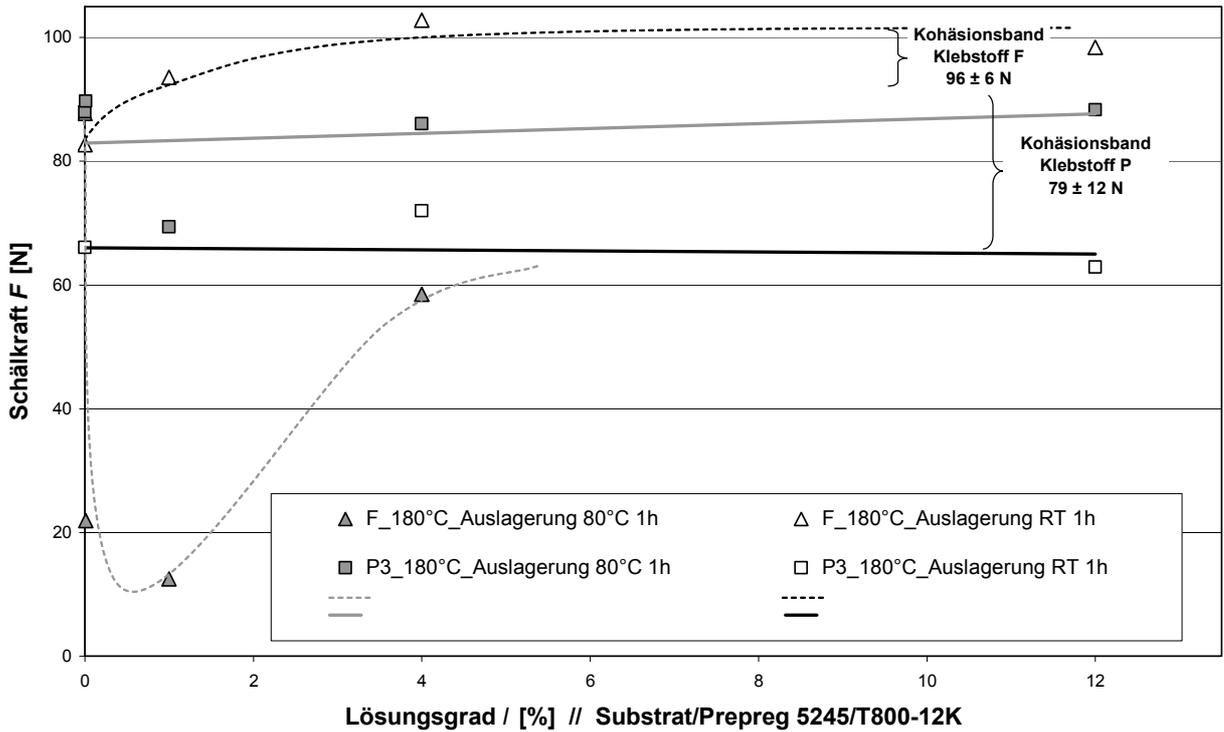


Abbildung 4-45: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden und Auslagerungstemperaturen für die Klebstoffe P3 u. F, Substrat: 5245/T800-12K; absolut

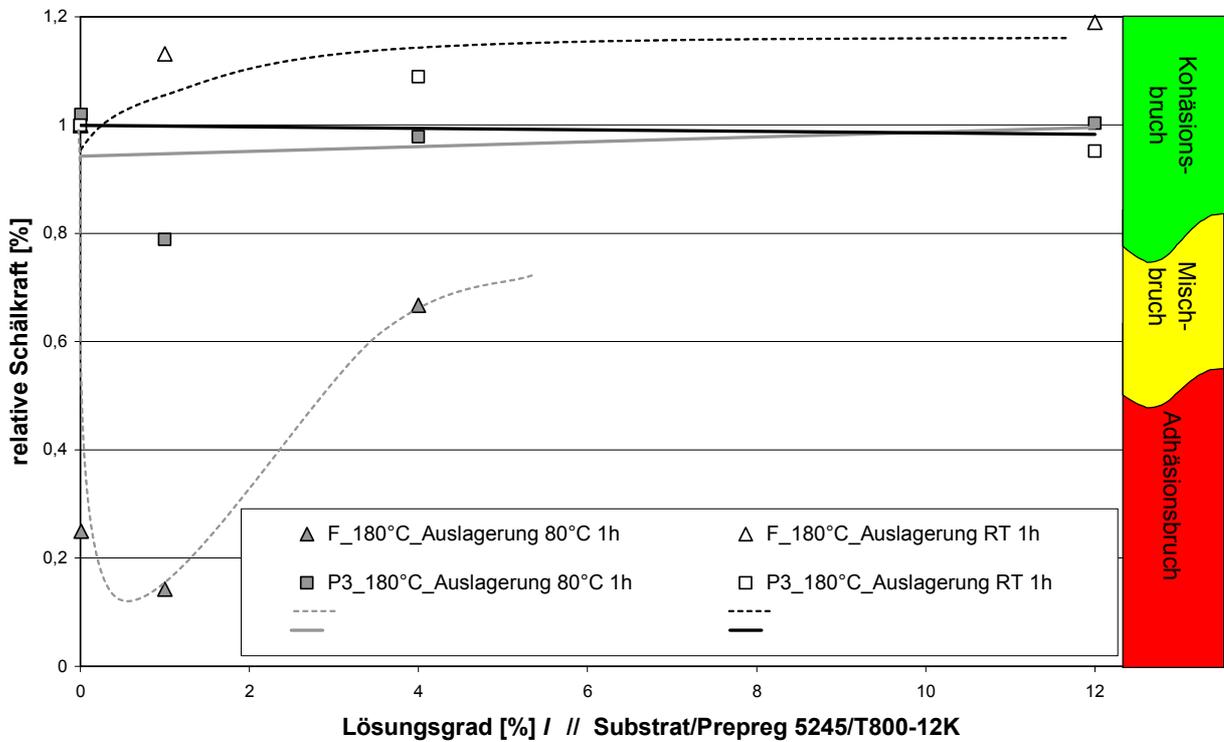


Abbildung 4-46: Ergebnisse RS-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden u. Auslagerungstemperaturen für die Klebstoffe P3 u. F, Substrat 5245/T800-12K; relativ

Zusammenfassend können die Aussagen von Kapitel 3.2.3 bestätigt werden. Eine große Menge einer Kontamination, mit einem hohen mittleren Molekulargewicht und einer großen Polarität, ist äußerst kritisch in Bezug auf das Versagensverhalten von Klebungen.

4.2.6.5 Kalthärtende Systeme vs. warmhärtende Systeme

Die Kontaminationstoleranz von kalthärtenden Klebstoffen im Vergleich zu warmhärtenden Klebstoffen wurde an DCB-Proben untersucht. Abbildung 4-47 und Abbildung 4-48 zeigen die kritischen Energiefreisetzungsraten bzw. relativen kritischen Energiefreisetzungsraten in Bezug auf die Festigkeit eines unkontaminierten Substrates bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden und unterschiedlichen Aushärtetemperaturen für die Klebstoffe P0 und P3 sowie K1 und K2:

- Beide kalthärtende Systeme (K1 und K2) zeigen eine größere kritische Energiefreisetzungsrate als die beiden warmhärtenden Systeme bei nicht kontaminierten Substraten. Dies kann auf bessere kohäsive Klebstoffeigenschaften zurückgeführt werden.
- Treten Kontaminationen auf, zeigen die warmhärtenden Systeme (P0 und P3) eine leicht bessere Kontaminationstoleranz, d.h. größere Energiefreisetzungsraten (vgl. Abbildung 4-47 u. Abbildung 4-48, Mittelwertkurven). Dabei liegen die Ergebnisse vom Klebstoff P0 in der oberen Hälfte des Streubandes und immer über den Ergebnissen von Klebstoff P3. Dies entspricht den Ergebnissen der RS-Versuche, die in Kapitel 4.2.6.2 vorgestellt wurden. Auch der langsamere kalthärtende Klebstoff K1 zeigt eine tendenziell bessere Kontaminationstoleranz als Klebstoff K2. Dass die kalthärtenden Klebstoffe kein signifikant schlechteres Verhalten zeigen als die warmhärtenden Systeme, kann durch die unterschiedlichen Härterkomponenten der Systeme erklärt werden. Die bei den kalthärtenden Systemen eingesetzten Polyamidoamine verbessern die Löslichkeit für unpolare Kontaminationen im Klebstoff im Vergleich zum Einsatz vom sehr polaren Dicyandiamid, welches bei den warmhärtenden Systemen zur Anwendung kam (vgl. Kap. 3.2.5.2 u. Tabelle 4-2). Zudem ist die Aushärtedauer bei den kalthärtenden Systemen um ein Vielfaches länger.
- Bezüglich der Abhängigkeit der Kontaminationstoleranz von der Aushärtetemperatur bei den Klebstoffen P0 und P3 ergibt sich beim DCB-Versuch kein eindeutiges Bild, d.h. es ergibt sich nicht die eindeutige Tendenz wie beim RS-Versuch, dass eine niedrigere Aushärtetemperatur zu einer besseren Kontaminationstoleranz führt. Erklärt werden kann dies durch die festgestellte Streuung der Ergebnisse des DCB-Tests und die bereits in Kapitel 4.2.6.2 diskutierte hohe Anzahl von Einflussparametern. Desweiteren härtet der Klebstoff bei CFK-Substraten (DCB-Probe) aufgrund der nur geringen Wärmeableitung beschleunigt aus (im Vgl. zum RS-Versuch mit einem Aluminiumfügeteil), was ebenfalls zu einer geringen Kontaminationstoleranz und zu geringer Differenzierung zwischen den beiden Aushärtetemperaturen führt. Zudem scheinen der DCB-Test aber auch der Keiltest (vgl. Abbildung 4-42 mit Abbildung 4-44) weitaus sensitiver zu sein als der RS-Versuch (kritischere Belastung der Grenzfläche). Bei den

Klebstoffen P0 und P3 treten schon bei kleinen Kontaminationen Mischbrüche auf, was beim RS-Versuch nicht beobachtet wurde (vgl. Abbildung 4-47, Abbildung 4-48 mit Abbildung 4-38, Abbildung 4-39). Beim unsymmetrischen RS-Versuch treten die höchsten Dehnungen und Verzerrungen und damit die größten Spannungen bzw. Belastungen am abgeschälten Aluminiumfügeteil auf. Die Grenzfläche CFK-Substrat/Klebstoffe wird daher nicht so stark belastet. Schwächen der Grenzfläche bzw. Kontaminationen wirken sich im Gegensatz dazu bei DCB-Test und Keiltest kritischer bzw. auch integraler aus. Dies erschwert eine Differenzierung bezüglich einer optimalen Aushärtetemperatur.

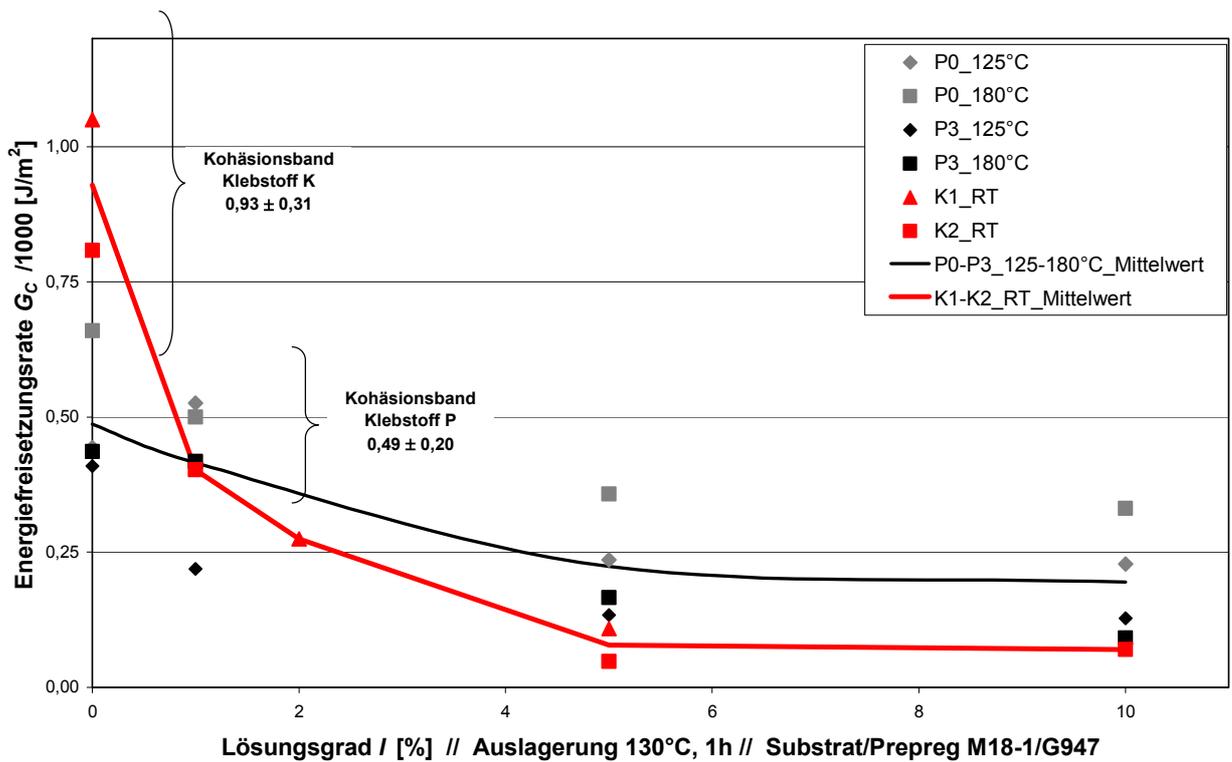


Abbildung 4-47: Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0, P3, K1 und K2; absolut

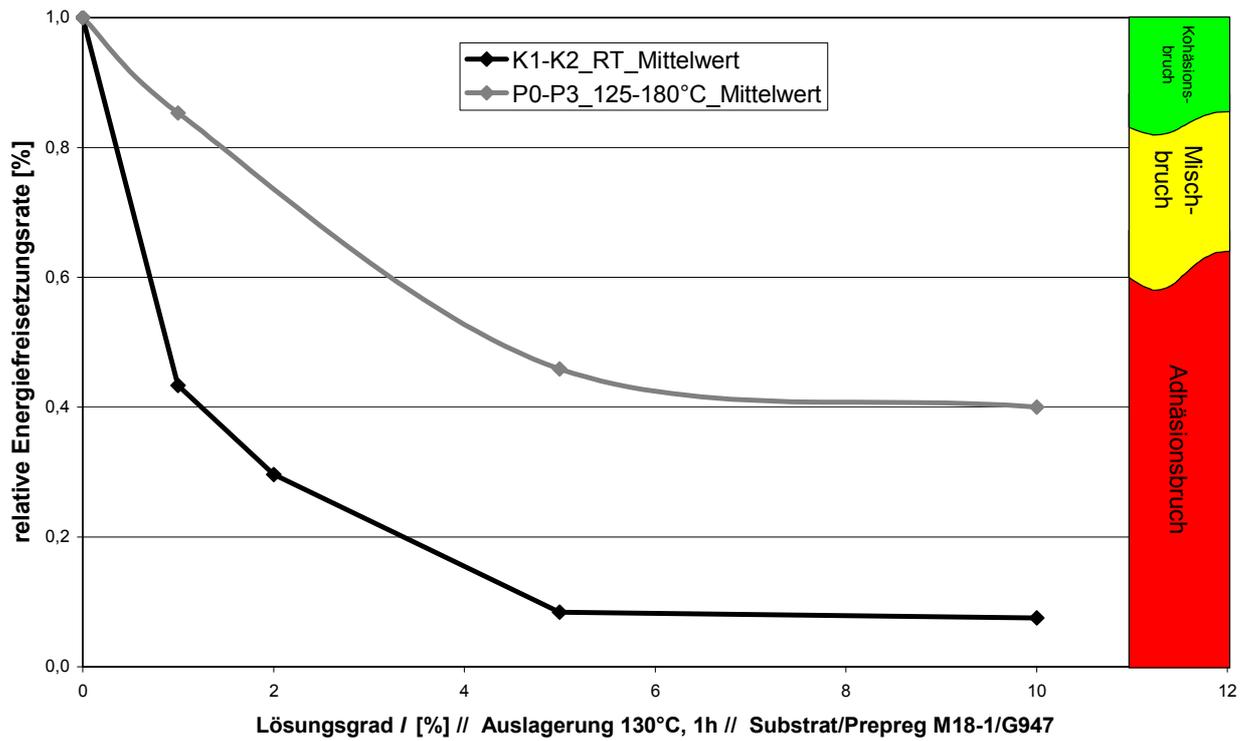


Abbildung 4-48: Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für die Klebstoffe P0-P3 und K1-K2; relativ

Grundsätzlich kann mittels der hier gemachten Untersuchungen die in Kapitel 3.2.5.2 theoretisch abgeleitete und in Kapitel 4.2.2 untermauerte These, dass mit warmhärtenden Klebstoffen eine bessere Kontaminationstoleranz als mit kalthärtenden Klebstoffen erzielt werden kann, bestätigt werden.

4.2.7 Zusammenfassung und Reflexion der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel konnten die theoretischen Ergebnisse aus Kapitel 3.2 weitestgehend bestätigt werden:

1. Warmhärtende Klebstoffe zeigen bei isothermer Aushärtung eine bessere Kontaminationstoleranz als kalthärtende Systeme. Eine katalytische Beschleunigung der Klebstoffe wirkt sich negativ auf die Kontaminationstoleranz aus (vgl. Kap. 4.2.2, 4.2.5, 4.2.6.2 u. 4.2.6.5).
2. Höhere isotherme Aushärtetemperaturen ($>RT$) verbessern Kontaminationstoleranz und Festigkeit von kalthärtenden Klebstoffen. Für warmhärtende Klebstoffe ergibt sich die höchste Kontaminationstoleranz bei der prozesstechnisch niedrigsten möglichen Temperatur. Die Beschleunigung von warmhärtenden Systemen kann zu einer Verschiebung der optimalen Aushärtetemperatur zu höheren Temperaturen führen. Für kalthärtende Systeme und stark beschleunigte warmhärtende Systeme kann sich eine stetige Temperaturerhöhung über den Aushärtezyklus beginnend von einer optimalen Aushärtetemperatur positiv auf die Kontaminationstoleranz auswirken (vgl. Kap. 4.2.2, 4.2.3, 4.2.5, 4.2.6.2 u. 4.2.6.5).
3. Eine große Menge an Kontamination, große Kontaminationsteilchen und eine hohe Polarität der Teilchen wirken sich negativ auf den Diffusionsprozess und damit auf die Kontaminationstoleranz aus (vgl. Kap. 4.2.6.4).
4. Eine niedrige Anfangsviskosität und eine Löslichkeit für die Kontamination im Klebstoff sind Grundvoraussetzung für Kontaminationstoleranz. Mit nicht geeignet modifizierten pastösen Klebstoffen und Folienklebstoffen mit hoher Anfangsviskosität ist daher nur bedingt Kontaminationstoleranz erreichbar (vgl. Kap. 4.2.2, 4.2.4 u. 4.2.6.3).
5. Füllstoffe, wie z.B. disperse Kieselsäure, erhöhen das freie Volumen im Klebstoff und verbessern somit Diffusionsvorgänge und Kontaminationstoleranz (vgl. Kap. 4.2.3 u. 4.2.4).

4.3 Leistungultraschall aktiviertes kontaminationstolerantes Kleben

4.3.1 Charakteristika der Ultraschallanlage und des Ultraschallprozesses

Für die Laborversuche zur Überprüfung der Wirksamkeit einer Ultraschallaktivierung des Abtransportes der Kontamination wurde eine Standardultraschallschweißpistole und der Ultraschallgenerator „DYNAMIC digital control 1000 M CV“ der Firma Herrmann Ultraschall-Technik mit einer Frequenz von 35 kHz und einer maximalen Leistung von 1 kW genutzt. Zu Erzeugung der Schwingungen der Titansonotrode wird der piezoelektrische Effekt genutzt. Das Gerät wird normalerweise zum Verschweißen von Kunststoffen/Thermoplasten genutzt. Dabei ist die abgegebene Leistung vom resultierenden Hub der Titansonotrode abhängig (minimaler Hub: $4,7 \mu\text{m} \equiv 70 \%$ Leistung; maximaler Hub $6,7 \mu\text{m} \equiv 100 \%$ Leistung, Konverter KHS 35/1000S) und vom beschallten Medium. Die Standardtitansonotrode hatte eine Übertragungsfläche von $22 \times 22 \text{ mm}$. Die eingeschallte Energie kann über Schallzeit und Amplitude (bzw. Leistung) gesteuert werden. Bei den hier verwandten Klebstoffen beträgt die Leistungsaufnahme durchschnittlich ca. $95 \text{ W} (\equiv 95 \text{ J/s})$ beim maximalen Hub von $6,7 \mu\text{m} (\equiv 100 \%$ Leistung). Der Wirkungsgrad des Converters beträgt ca. 99% . Die elektrische Energie wird hocheffizient in Bewegung umgesetzt, so dass im Rahmen dieser Arbeit Leistungsaufnahme und in Bewegung umgesetzte Leistung gleichgesetzt werden.

Zur Behandlung der kontaminierten Fügeiteile kamen zwei Verfahren zur Anwendung:

I. **Handverfahren** (schrittweise)

Für die ersten Screeningversuche wurde ein Handverfahren entwickelt. Der Klebstoff wurde auf die kontaminierten Fügeiteile aufgetragen. Anschließend erfolgte die Behandlung mittels Ultraschall. Dabei wurde die Sonotrode schrittweise auf den Klebstoff aufgesetzt und in den Klebstoff eingeschallt. Die Sonotrode wurde immer wieder neu angesetzt, bis das gesamte Fügeiteil behandelt war (vgl. Abbildung 4-49).

II. **Automatisiertes Verfahren** (kontinuierlich)

Das Handverfahren besitzt einige Nachteile, insbesondere der Abstand Sonotrode/Fügeiteil wird nicht konstant gehalten. Zudem ist keine kontinuierliche Beschallung der Klebschicht gewährleistet. Aus diesem Grunde wurde ein automatisiertes Laborverfahren entwickelt. Dabei ist die Ultraschallpistole mit Sonotrode an einem Stativ befestigt, was eine vertikale Verschiebung ermöglicht. Durch eine Grob- und Feinjustierung des Stativs kann die Sonotrode auf einen reproduzierbaren Abstand abgesenkt werden. Die Probenfixierung besteht aus einer massiven Grundplatte, auf der sich ein horizontal bewegbarer Schlitten befindet. Über eine Gewindestange wird der Schlitten mittels eines Drehmotors angetrieben. Der Drehmotor ist dabei stufenlos regelbar und erlaubt ein kontinuierliches Verfahren der kontaminierten Fügeiteile unter der Sonotrode. Auf der Oberseite des Schlittens ist eine Vertiefung eingefräst, in die genau ein CFK-Fügeiteil für eine Standard-DCB-Probe eingelegt werden kann. Die Fügeiteile sind so sicher fixiert (vgl. Abbildung 4-50, Kap. 4.2.6.1).

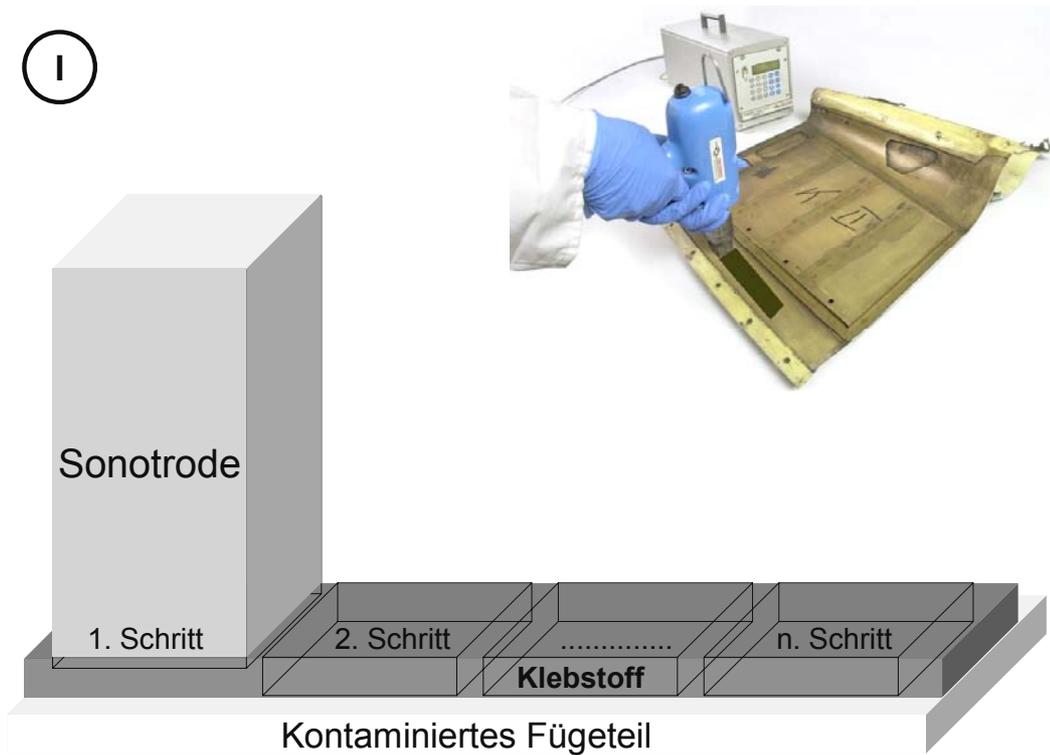


Abbildung 4-49: Ultraschallprozess, I → Handverfahren

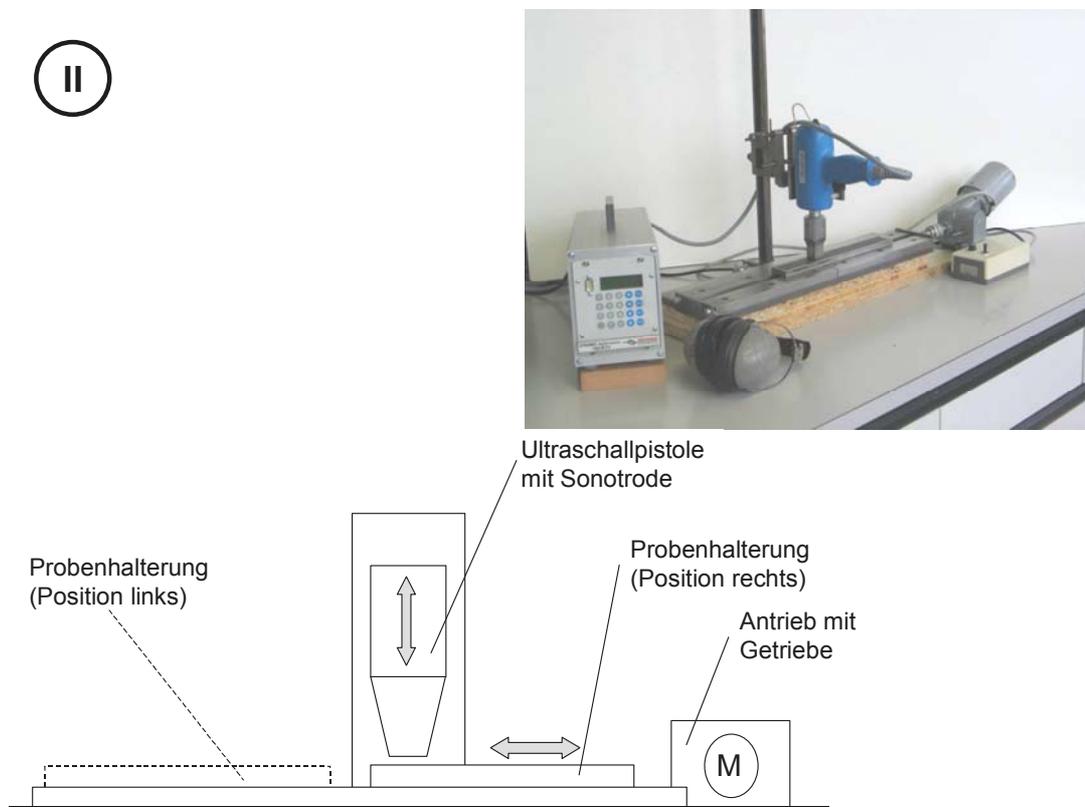


Abbildung 4-50: Ultraschallprozess, II → Automatisiertes Verfahren

4.3.2 Auswahl und Eigenschaften praxisrelevanter Klebstoffe

Für die Untersuchungen, ob ein Ultraschall aktivierter Abtransport der Kontamination von der Grenzfläche möglich ist und so Kontaminationstoleranz erzielt werden kann, wurden die kalthärtenden Klebstoffe K1 und K2 genutzt. Kalthärtende Systeme gewinnen immer mehr an Bedeutung, weil mit ihnen das Verkleben unterschiedlicher Werkstoffe (hybride Strukturen) ohne Entstehung von kritischen Eigenspannungen möglich ist. Zudem ist der Fertigungs- bzw. Reparaturaufwand bei kalthärtenden Systemen geringer, weil keine Erwärmung der Fügepartner notwendig ist. Wie in den Kapiteln 3.2.5.2 und 4.2.6.5 gezeigt, lässt sich mit ihnen aber nur sehr begrenzt eine Kontaminationstoleranz erzielen. Kontaminationstoleranz ist aber die Forderung, welche insbesondere in der Automobilserienfertigung und für Reparaturanwendungen unabdingbar ist.

Parallel dazu wurden anhand des warmhärtenden Klebstoffes P3 die prinzipiellen Auswirkungen einer Ultraschalleinkopplung auf die kohäsive Festigkeit untersucht (vgl. Kap. 4.2.1).

4.3.3 Kalorimetrische und rheologische Untersuchungen

4.3.3.1 Analyse der Aushärtung unter Leistungultraschalleinwirkung

Die Ultraschalleinkopplung in die Klebstoffe hat bezüglich der ablaufenden Polymerisationsreaktion zwei grundlegende Phänomene zur Folge:

- Eine Homogenisierung bzw. Durchmischung des Klebstoffes sollte zu einer höheren absoluten Reaktionsenthalpie, einer verbesserten bzw. höheren Vernetzung und somit zu besseren Festigkeiten führen (vgl. Kap. 3.3.2).
- Der Ultraschall führt zu einer Wärmentwicklung im Klebstoff. Diese kann zu einer starken Vorvernetzung des Klebstoffes unter mechanischer Belastung führen, welche sich negativ auf erzielbare Festigkeiten auswirkt (vgl. Kap. 3.3.3.2). Dabei ist die Wärmeentwicklung stark von Geometrie und Werkstoff der Fügeteile sowie der Ultraschalleistung abhängig. Zu hohe makroskopische Temperaturen über 200°C schädigen zudem die Klebstoffkomponenten.

Um diese Effekte prinzipiell abzuschätzen, wurden DSC-Experimente durchgeführt [vgl. a. INT 2004]. Die Klebstoffe K1 und K2 wurden in einen Aluminiumtiegel gegeben und mittels eines Spachtels glatt bzw. bündig zur Oberkante des Tiegels verstrichen. Der Aluminiumtiegel befindet sich dabei in einem isolierenden Block aus geschäumten Polyethylen. Der Tiegel war 1 mm tief, so dass eine der Praxis entsprechende Klebschicht simuliert werden konnte. Nach dem Befüllen wurde die Sonotrode (Beschreibung vgl. Kap. 4.3.1) mittels eines Stativs über dem Tiegel positioniert und so weit abgesenkt, bis die komplette Unterseite der Sonotrode mit Klebstoff benetzt war. Danach erfolgte die Ultraschallbehandlung mit verschiedenen Energien (bzw. Einschallzeiten \approx 1-18s) bei beiden Klebstoffen. Die Amplitude/Leistung betrug jeweils 100%. Nach ca. 15 min wurden Proben von 10 bis 15 mg Klebstoff aus dem Probentiegel entnommen und bei Raumtemperatur ausgelagert. Nach der ge-

wünschten Auslagerungszeit wurde dann mittels DSC auf Standardgeräten nach Standardverfahren (10°C/min) der Firma TA-Instruments die Restenthalpie ermittelt (vgl. Abbildung 4-51).

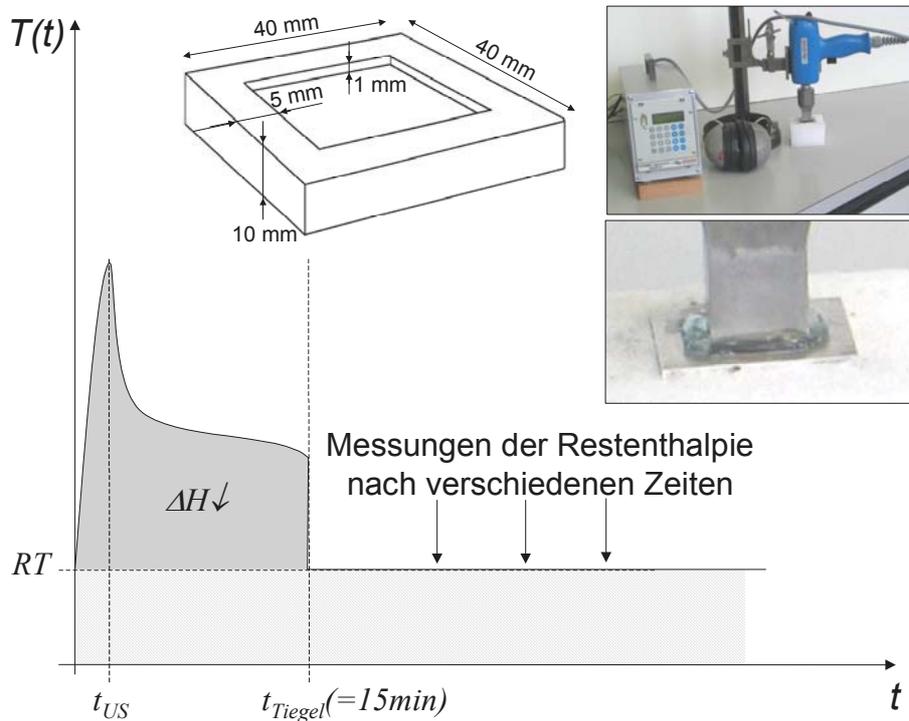


Abbildung 4-51: Auswirkungen des Ultraschalls auf Polymerisation, Versuchsdurchführung

Der Vergleich der so ermittelten Restenthalpien ΔH_{UR} mit einer normalen Härtung bei RT für die Klebstoffe K1 und K2 ist in Abbildung 4-52 und Abbildung 4-53 dargestellt (vgl. a. Kap. 4.2.2.1). Für den langsameren Klebstoff K1 ist bei niedrigeren Schallenergien eine Erhöhung der Reaktionsenthalpie im Vergleich zur normalen RT-Härtung zu erkennen (100-400J). Bei höheren Energien wird die Erwärmung dominierend und ein signifikanter Abfall der Reaktionsenthalpie kann festgestellt werden (>1000 J). Für den schneller polymerisierenden Klebstoff K2 ergibt sich prinzipiell dasselbe Verhalten. Die Erhöhung der Reaktionsenthalpie bei niedrigen Schallenergien ist aber nicht so signifikant ausgeprägt, weil Klebstoff K2 (im relevanten Temperaturbereich) ca. um den Faktor zwei schneller aushärtet als Klebstoff K1. Dies führt ebenfalls dazu, dass hohe Schallenergien eine stärkere Vorvernetzung bei Klebstoff K2 ergeben.

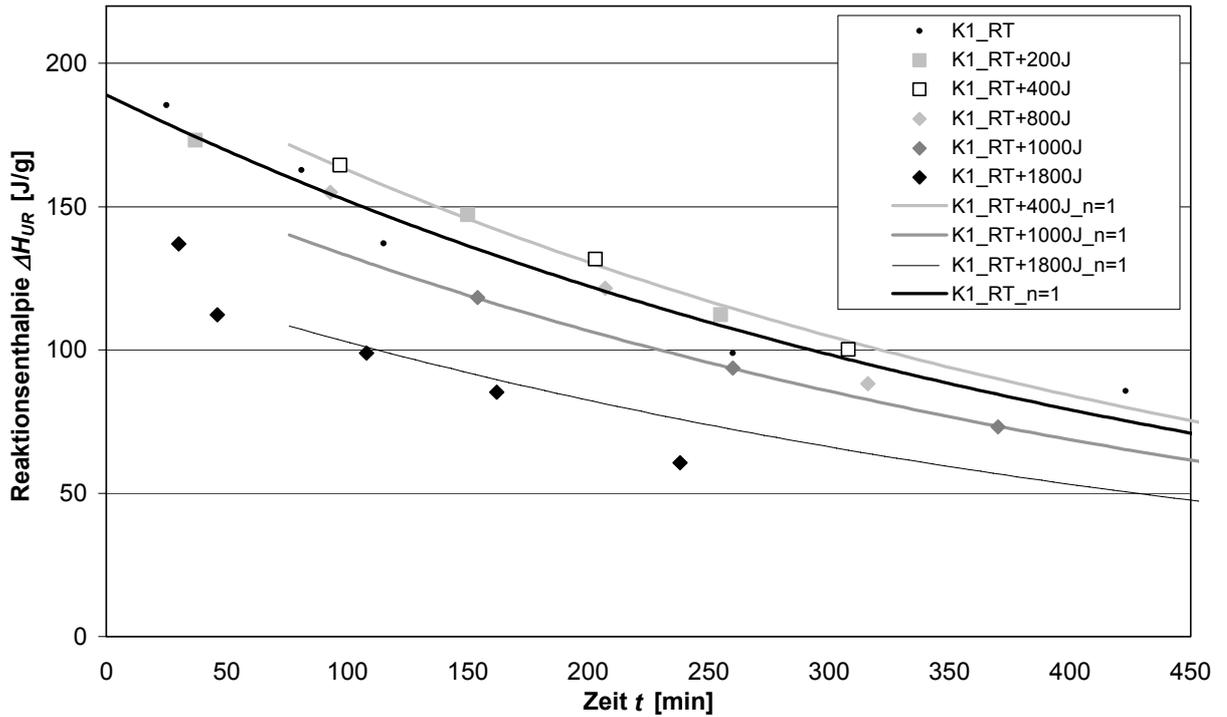


Abbildung 4-52: Restenthalpie nach verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Ultraschallenergien für Klebstoff K1 im Vergleich zur Härtung bei RT ohne Ultraschalleinkopplung

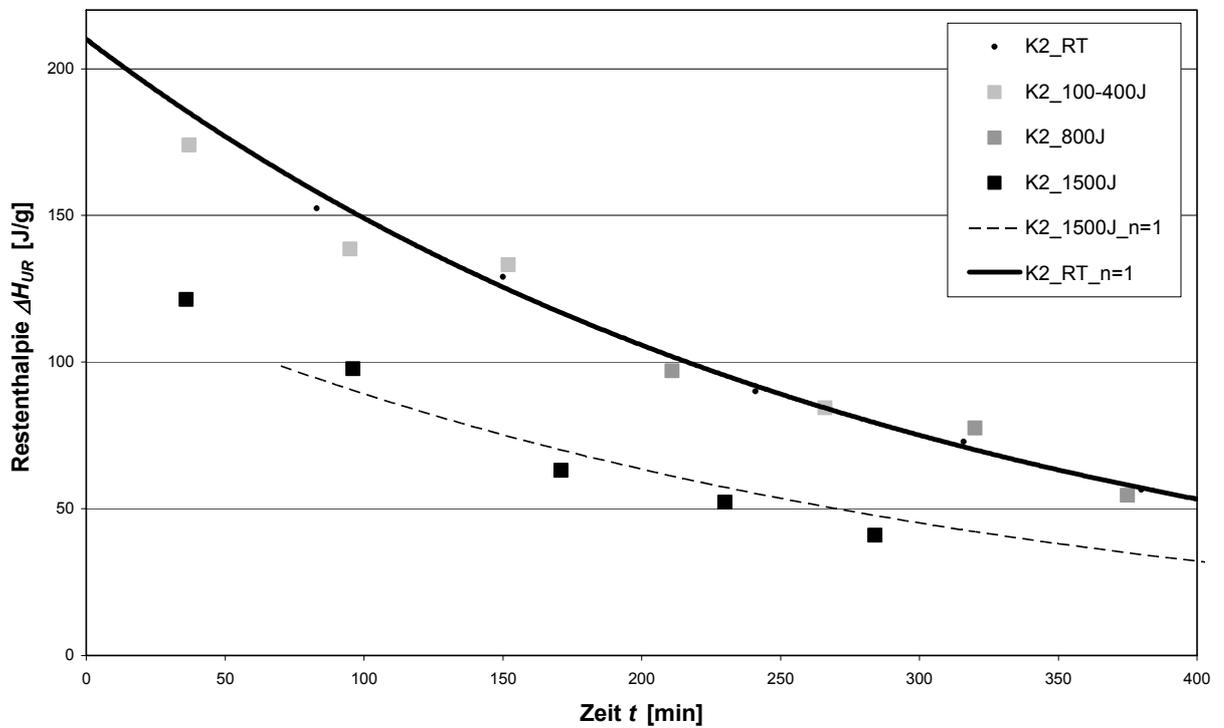


Abbildung 4-53: Restenthalpie nach verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Ultraschallenergien für Klebstoff K2 im Vergleich zur Härtung bei RT ohne Ultraschalleinkopplung

Der Gewinn bzw. Verlust an Reaktionsenthalpie im Vergleich zu einer normalen Raumtemperaturhärtung bei den unterschiedlichen Energieniveaus kann mit Rückgriff auf Gleichung 3-32, Gleichung 3-34 und Tabelle 4-4 bestimmt werden.

Die Restenthalpie ΔH_{UR} zu einer Zeit t und in Abhängigkeit von einem Temperaturzyklus $T(t)$, der abhängig ist von Ultraschalleistung und Schallzeit, ergibt sich zu:

$$\Delta H_{UR}(t, T(t)) = \underbrace{\left(\Delta H_T + \Delta H_{US} \cdot \left(1 - e^{-\frac{I_{US}}{const.} \cdot t} \right) \right)}_{\substack{\text{Erhöhung der gesamt Reaktionsenthalpie} \\ \text{durch Ultraschall}}} \cdot \underbrace{e^{-\int_0^t k(T(t)) dt}}_{\substack{\text{beschleunigte} \\ \text{Aushärtung}}} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Unter zur Hilfenahme von Gleichung 3-79 und Gleichung 4-10 kann die Enthalpieerhöhung ΔH_{US} durch die Einschaltung von Ultraschall abgeschätzt werden. Sie beträgt ca. 15%. Hervorgerufen wird sie durch eine bessere Durchmischung des Klebstoffes durch die Ultraschallbehandlung. Diese Enthalpieerhöhung sollte positive Auswirkungen auf erzielbare kohäsive sowie adhäsive Festigkeiten haben.

Die Schallenergie, die zu signifikanten Erwärmungen und somit signifikanten Vorvernetzungen der Klebstoffe führt, liegt hier (Werkstoff: Aluminium, Geometrie: vgl. Abbildung 4-51) im Bereich von ca. 1000 J. Die dabei auftretenden maximalen Temperaturen liegen bei ca. 110°C. Die daraus resultierende Vorvernetzung ist insbesondere unter Hinzunahme der parallel auftretenden Ultraschallschwingungen bzw. der dadurch entstehenden Belastungen des Klebstoffes kritisch zu bewerten.

Auf Werkstoffen mit einer schlechten Wärmeleitung, wie z.B. den hier verwandten CFK-Werkstoffen, verringert sich die maximal einschallbare Energie, weil sich weit höhere Temperaturen und höhere Vorvernetzungen ergeben. Geht man z.B. davon aus, dass keine bzw. eine nur sehr geringe Wärmeableitung in die Fügeteile stattfindet, so sind makroskopische Klebstofftemperaturen von 250-300°C schon bei einer Schallenergie von 600 J möglich. Diese hohen makroskopischen Temperaturen führen unweigerlich zu einer Schädigung der Klebstoffkomponenten und somit zur Schädigung des Klebstoffes.

4.3.3.2 Analyse der Viskosität unter Leistungultraschalleinwirkung

Die prinzipielle Auswirkung von Ultraschall auf mittels disperser Kieselsäure thixotropierte Polymer-systeme wurde erstens anhand eines Lacksystems untersucht. Abbildung 4-55 zeigt die Ergebnisse von Viskositätsmessungen (Standard Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield, Searle-System) mit und ohne Ultraschalleinkopplung [vgl. DIN 12092; DIN 2555]. Die Einkopplung des Leistungultraschalls erfolgte mit Hilfe eines Standardultraschallreinigungsbades der Fa. Bandelin (225 W, Frequenz 35 kHz, vgl. Abbildung 4-54). Die gemessenen Daten wurden mit Hilfe einer Arrhenius-Beziehung auf-

bereitet (vgl. Gleichung 3-40). Deutlich sind folgende Effekte zu erkennen [vgl. a. CZA 2004c; LÖS 2003]:

1. Die Viskosität wird mit zunehmender Temperatur geringer.
2. Die Viskosität wird mit zunehmender Drehzahl des Rotationsviskosimeters geringer (strukturviskoses/thixotropes Verhalten).
3. Die zusätzliche Einkopplung von Ultraschall führt zu einer deutlichen Viskositätserniedrigung, die auf eine zusätzliche Scherung bzw. Zerstörung des Gitters der dispersen Kieselsäure zurückzuführen ist.

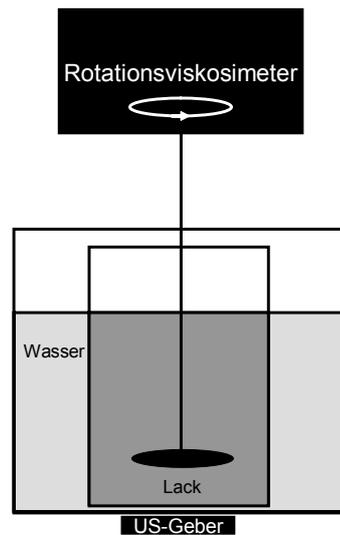


Abbildung 4-54: Schematischer Versuchsaufbau, Messung der Viskosität eines Lacksystems bei Ultraschalleinkopplung

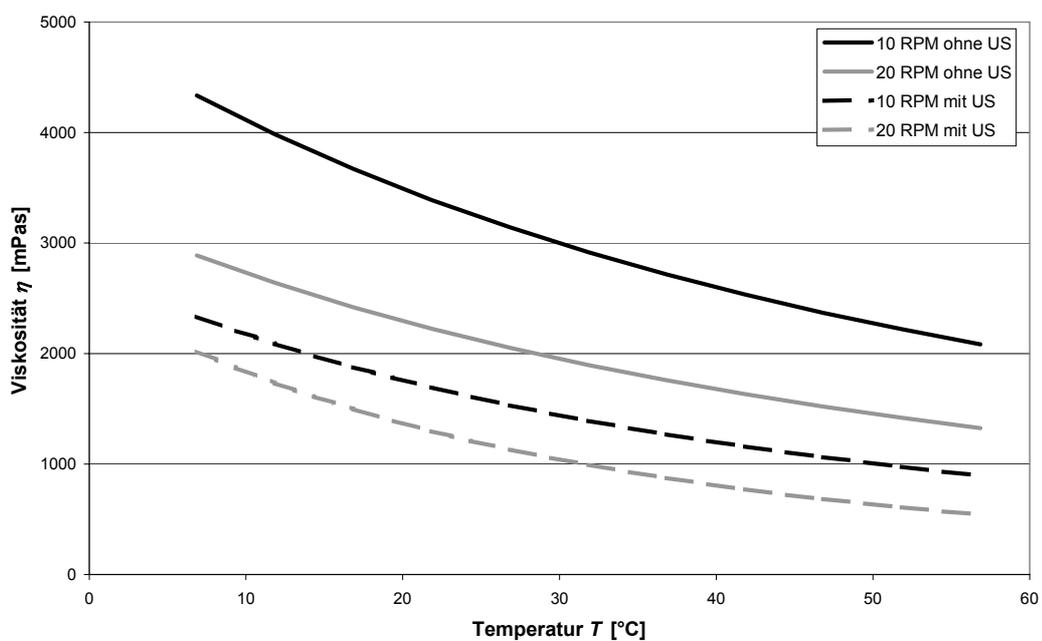


Abbildung 4-55: Viskositätserniedrigung bei einem thixotropen Lacksystem

Die hier verwandten kalthärtenden Klebstoffe K1 und K2 zeigen genauso wie die pastösen warmhärtenden Klebstoffe P0-P5 strukturviskoses und thixotropes Verhalten (vgl. Kap. 4.2.2.2, Abbildung 4-11). Abbildung 4-56 zeigt beispielhaft Strukturviskosität und Thixotropie beim Klebstoff K1 [ermittelt in Anlehnung an DIN 12092 und DIN 3219]. Dementsprechend sollte die Ultraschalleinkopplung hier ebenfalls wie beim Lacksystem zu einer Viskositätserniedrigung führen.

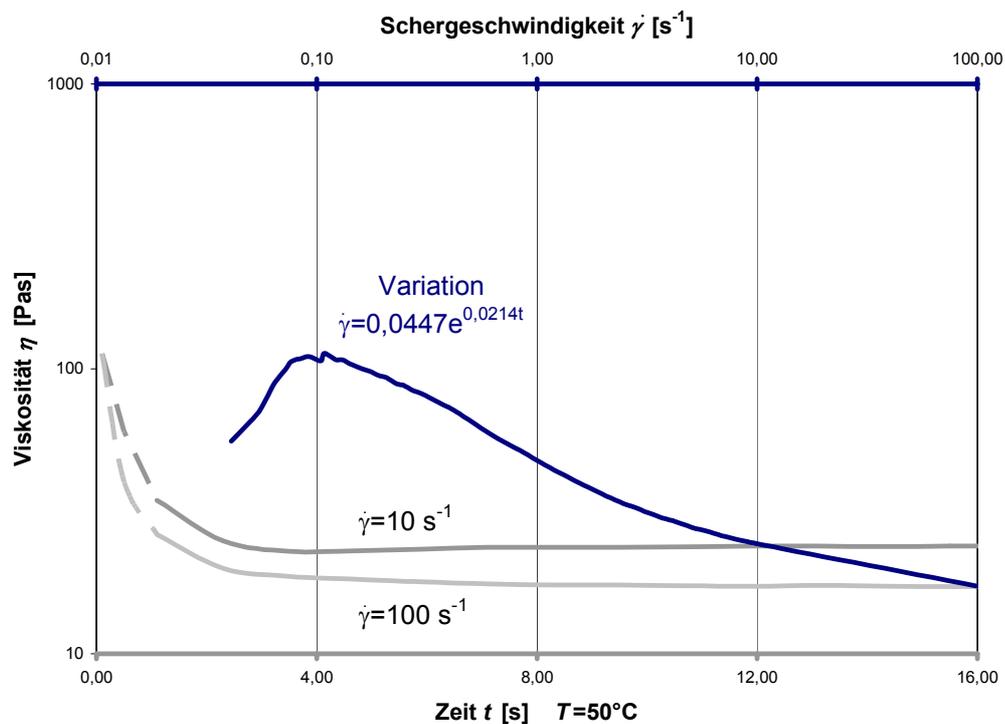


Abbildung 4-56: Nichtviskoelastisches Verhalten bei Klebstoff K1; Thixotropie und Strukturviskosität

Für höher viskose Systeme, wie Klebstoffe, ist die eingeschaltete Leistung im Reinigungsbad zu gering, um signifikante Änderungen der Viskosität bei Ultraschalleinkopplung festzustellen. Aus diesem Grunde wurde ein anderer Versuchsaufbau genutzt, um die Auswirkungen des Leistungultraschalls auf die thixotropierten Systeme K1 und K2 zu untersuchen. In den Aluminiumtiegel, der bereits bei den thermoanalytischen Untersuchungen zum Einsatz kam (beschrieben in Kap. 4.3.3.1), wurde der Klebstoff K2 eingefüllt. Nach dem Befüllen wurde die Sonotrode mittels eines Stativs über dem Tiegel positioniert und so weit abgesenkt, bis die komplette Unterseite der Sonotrode mit Klebstoff benetzt war. Im Modus Dauerschall wurde dann in den Klebstoff für 10 Sekunden mit 100% Amplitude eingeschallt. Die Leistungsabgabe der Sonotrode wurde während des Versuchs aufgezeichnet. Insgesamt vier Versuchsreihen mit den Füllgraden 0, 25, 50 und 100% wurden durchgeführt. Abbildung 4-57 zeigt deutlich das thixotrope Verhalten des Klebstoffes K2 bei allen Füllgraden des Tiegels. Die notwendige Leistung zur Bewegung der Sonotrode im Klebstoff nimmt bis zu einem Grenzwert in kurzer Zeit ab. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Gitter aus Aggregaten von disper

Kieselsäure zerstört wird und sich so eine Erniedrigung der Viskosität einstellt. Zudem führt die Erwärmung des Klebstoffes zu einer Viskositätserniedrigung. Über die Zeit ist dann wiederum eine leichte Erhöhung der Leistung zu beobachten, was auf eine erste Aushärtung des Klebstoffes bei längeren Schallzeiten hindeutet. Für eine Beschallung von Wasser (Newtonsche Flüssigkeit) und Luft kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Zudem lässt sich eine Abhängigkeit zwischen dem Füllgrad des Tiegels und der eingeschallten Leistung erkennen, die bezüglich eines automatisierten Auftrages mit gekoppelter Ultraschallbehandlung als Regelgröße genutzt werden kann [vgl. a. INT 2004](vgl. Kap. 4.4).

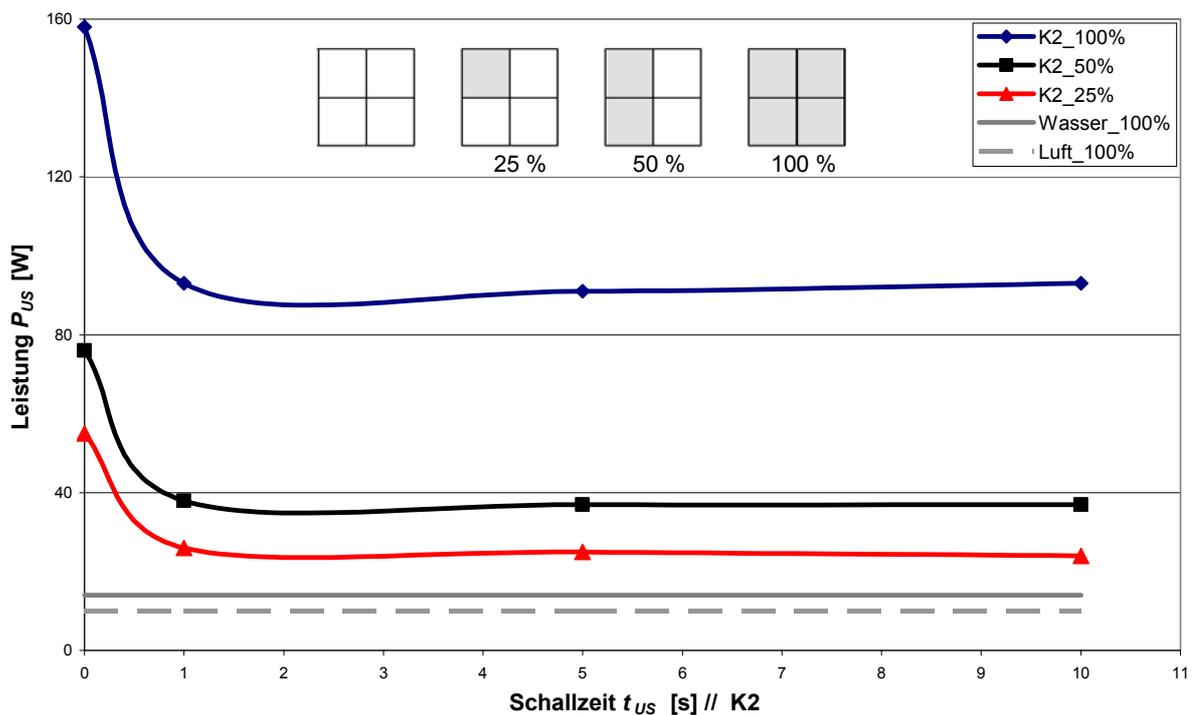


Abbildung 4-57: Notwendige Ultraschalleistung bei Klebstoff K2, Einfluss der Thixotropierung/disperse Kieselsäure

Beide Versuche unter Hinzunahme der Ergebnisse von Kapitel 4.3.3.1 zeigen, dass durch die Einschallung von Ultraschall in Polymersysteme aufgrund der Zerstörung des Gitters aus Aggregaten von disperser Kieselsäure und der einhergehend makroskopischen Temperaturerhöhung die makroskopische Viskosität erniedrigt wird. Die Erwärmung des Klebstoffsystems ist immer in Kombination mit den Fügeteilen (Werkstoff und Geometrie) zu betrachten, weil eine zu große Erwärmung ($\geq 200^{\circ}\text{C}$) und eine zu schnelle Erwärmung und Vernetzung unter mechanischer Belastung nachhaltig die Klebstoff- und Verbundeigenschaften beeinflussen können.

4.3.4 Einfache Diffusions- und oberflächenanalytische Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall

Um den Einfluss einer Einkopplung von Ultraschall auf die Kontaminationstoleranz von Klebstoffen qualitativ zu untersuchen, wurden mit der Mustermischung M0 einfache optische Diffusionsversuche durchgeführt.

Abbildung 4-58 zeigt eine mit einem hydrophoben Farbstoff kontaminierte Aluminiumplatte. Auf die kontaminierte Platte wurde Mustermischung M0 aufgebracht. Mittels des Handverfahrens (vgl. Kap. 4.3.1) wurde eine geringe Ultraschallenergie (≤ 300 J) im Bereich I in den Klebstoff eingekoppelt. Deutlich ist ein Verschwimmen und Lösen bzw. Emulgieren des Farbstoffes im Bereich I, hervorgerufen durch die Ultraschalleinkopplung, zu erkennen. Begründet werden kann dieses durch die in Kapitel 3.3 beschriebenen Effekte: Mikrojets, Mikroströmungen und große Scherkräfte.

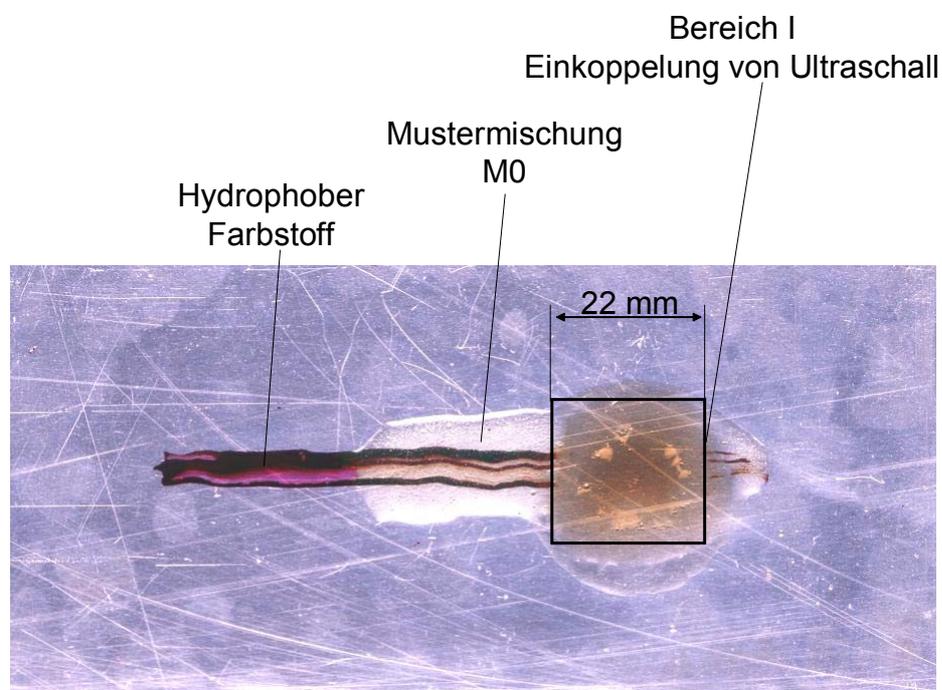


Abbildung 4-58: Ablösen eines hydrophoben Farbstoffes mittels Leistungultraschall, Koppelungsmedium Mustermischung M0

Wie wirksam mittels Ultraschall eine unpolare Kontamination in Epoxidharz (Mustermischung M0) emulgiert werden kann, zeigt Abbildung 4-59. Auf ein Epoxidharz wurde eingeeignetes H-515 gegeben (ca. 25% des Ausgangsöls). Probe A wurde in einem Standardultraschallbad (Fa. Elma, 35kHz, Leistung 300 W) für eine Zeit von 20 min behandelt. Probe B wurde ebenfalls für 20 min einer Temperatur von 180°C ausgesetzt. Bei Probe A ist deutlich die Durchmischung der beiden Komponenten erkennbar. Mittels IR-Spektroskopie lässt sich auch bei Probe B eine Interdiffusion zeigen, diese ist aber im Vergleich zur Emulgierung bei Probe A sehr gering.

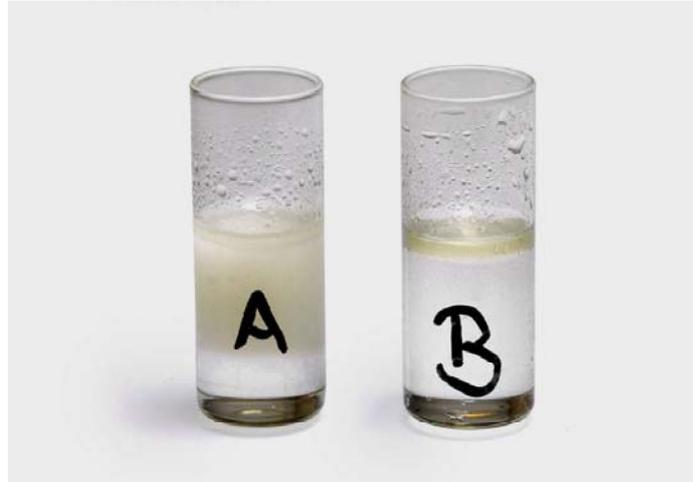


Abbildung 4-59: Emulgierung von eingedegtem H-515 durch Ultraschalleinkopplung in Mustermischung M0

Zum Nachweis von Kavitation, Mikrojets und Mikroströmungen in Klebstoffen wurde in ein Reagenzglas Mustermischung M0 gegeben. Nach dem Befüllen wurde die Sonotrode (Beschreibung vgl. Kap. 4.3.1) mittels eines Stativs über dem Glas positioniert und so weit abgesenkt, bis die komplette Unterseite der Sonotrode mit Klebstoff benetzt war. Im Modus Dauerschall wurde dann in den Klebstoff für einige Sekunden mit 100% Amplitude eingeschallt.

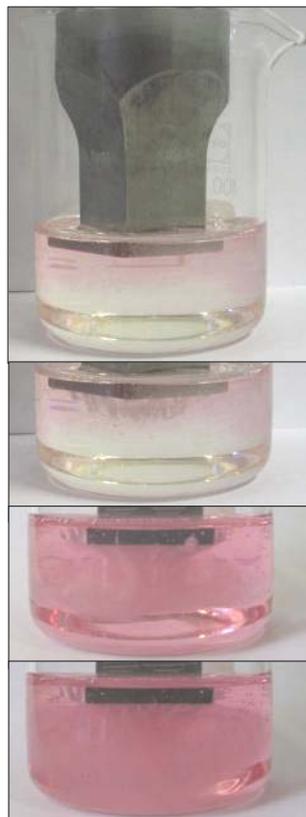


Abbildung 4-60: Kavitation, Mikrojets und Mikroströmungen in Mustermischung M0 hervorgerufen durch Leistungultraschall

Abbildung 4-60 zeigt die mittels einer hochauflösenden Kamera gemachten Bilder. Das Entstehen und Implodieren von Kavitationsblasen sowie Mikrojets und Mikroströmungen sind deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Zahl der Einschallvorgänge bzw. mit zunehmender Schallzeit stellt sich eine leichte rote Färbung des Epoxidharzes ein, was auf eine Veränderung bzw. Schädigung des Polymers (Epoxidharzes) hindeutet (vgl. Kap. 3.3.1.6, Sonochemie).

Ob mit Hilfe dieser Mikrojets und Mikroströmungen auch Kontaminationen von der Fügeoberfläche entfernt werden können, konnte im Rahmen eines Versuchsprogramms, bei dem mittels Leistungsschall unter Nutzung von stark oxidierenden Säuren (z. B. Wasserstoffperoxid) eine Aktivierung von CFK-Oberflächen vorgenommen wurde, bestätigt werden [vgl. a. FIS 2003]. Im Mittelpunkt stand hier die geeignete Modifikation von Oberflächen mittels Sonochemie (vgl. Kap. 3.3.1.6).

Im Rahmen der Arbeiten wurden zahlreiche ESCA-Untersuchungen (Elektronen Spektroskopie zur Chemischen Analyse, englisch: XPS=X-Ray Photoelectron Spectroscopy) durchgeführt. Die Analyse der atomaren Zusammensetzung und die Identifizierung von chemischen Bindungen von sehr dünnen Schichten (5-20 Atomlagen) ist mittels ESCA möglich. Bei diesem Verfahren wird der Photoeffekt genutzt. Durch die Wechselwirkung von gebundenen Elektronen von Oberflächenatomen eines Festkörpers mit monochromatischer Röntgenstrahlung werden Photoelektronen emittiert. Der Photoeffekt tritt auf, wenn die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie des entsprechenden Elektrons ist. Die emittierten Photoelektronen werden von einem Linsensystem aufgenommen und einem Energieanalysator zugeführt. Aufgrund der ermittelten Energie kann auf die Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper geschlossen werden. Da diese für jedes Element und Elektronenniveau charakteristisch ist, kann die Konzentration der einzelnen Elemente oberflächennah bestimmt werden. Über die exakte Linienlage der Photoelektronenpeaks (energetische Lage, chemical shift), die über hochaufgelöste Spektren einzelner Peaks bestimmt wird, lässt sich auch auf den chemischen Bindungszustand der vorhandenen Elemente zurückschließen. Dies ist möglich, weil in chemischen Bindungen ein Ladungstransfer zwischen den Bindungspartnern stattfindet. Diese Ladungsverschiebung verursacht eine geringfügige Verschiebung der Energieniveaus bzw. der Peaklagen. Somit können neben der atomaren Zusammensetzung auch Aussagen über funktionelle Gruppen und chemische Bindungen gemacht werden. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurde ein Gerät der Fa. ESCA Lab genutzt. Das Anodenmaterial der Röntgenstrahlquelle besteht aus Magnesium (1253 eV).

Mittels ESCA-Analysen konnte auf CFK-Oberflächen (M18-1, vgl. Tabelle 4-9) nach der Reinigung mit Aceton und Waschbenzin Fluor nachgewiesen werden, was auf nicht entfernte Trennmittel Rückstände aus der Fertigung hindeutet. Die Reinigungsmittel Aceton und Benzin waren scheinbar nicht in der Lage die Trennmittelkontamination (auch mit mechanischer Unterstützung) von der Oberfläche zu entfernen. Im Rahmen dieses Programms wurden die CFK-Proben nun in ein Bad aus wässriger Wasserstoffperoxidlösung (10%) gegeben und mit Leistungsschall behandelt. Nach dem Befüllen des Bades wurde die CFK-Probe eingebracht. Die Sonotrode (Beschreibung vgl. Kap. 4.3.1) wurde mittels eines Stativs über dem Glas positioniert und so weit abgesenkt, bis die komplette Unterseite der So-

notrode mit Wasserstoffperoxid benetzt war. Der Abstand CFK-Oberfläche/Sonotrodenkopf betrug 0,8 mm. Im Modus Dauerschall wurde dann in den Klebstoff für 150 Sekunden mit 100% Amplitude eingeschallt. Nach dieser Behandlung wurde die CFK-Probe wieder mittels ESCA untersucht. Neben einer mäßigen Oxidation der Oberfläche konnte aber eine Entfernung der Trennmittelrückstände festgestellt werden, d.h. es konnte kein Fluor mehr nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 2-8 u. Abbildung 4-61). Begründet werden kann dieser Reinigungseffekt nur durch die auftretende Kavitäten, Mikrojets und Mikroströmungen, weil Wasser bzw. Wasserstoffperoxid sehr polar sind und somit nicht in der Lage sind, unpolare Fluorverbindungen zu lösen. Da im Klebstoff die gleichen Phänomene zu beobachten sind, ist hier ebenfalls von einer Reinigungswirkung auszugehen. Diese wird aber ein wenig geringer ausfallen, weil die Klebstoffviskosität über der von Wasser bzw. einer Wasserstoffperoxidlösung liegt.

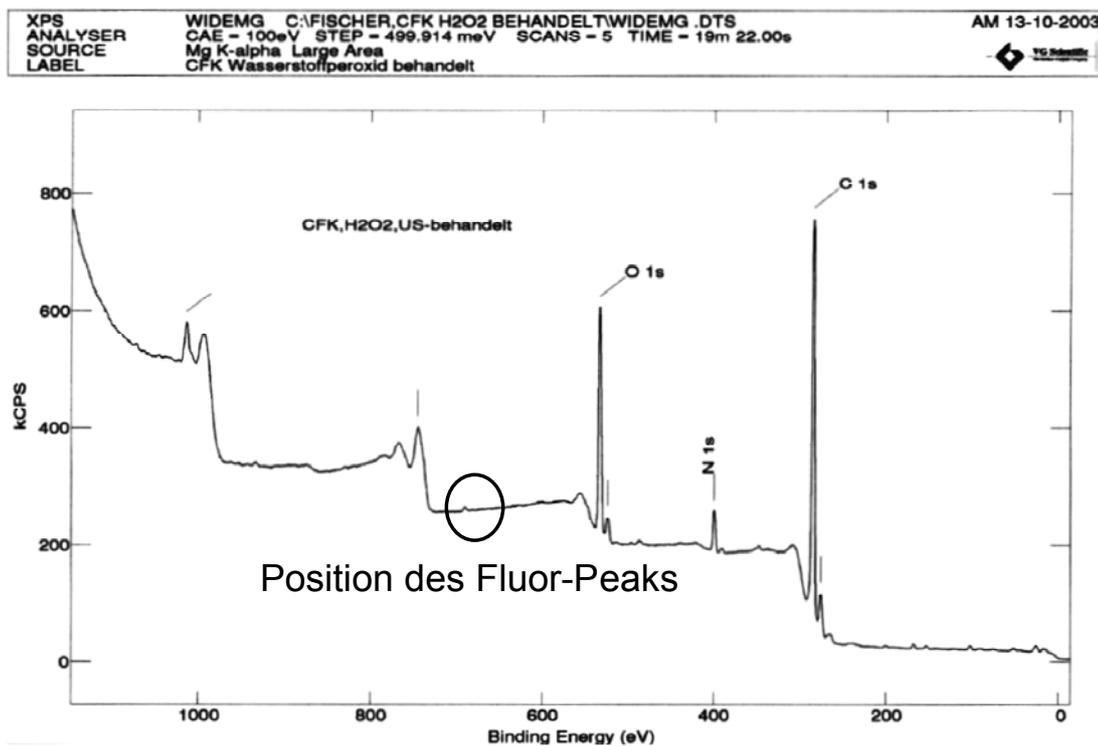


Abbildung 4-61: Versuchter Nachweis von Trennmittelresten auf einer CFK-Oberfläche mittels ESCA nach Ultraschallbehandlung

4.3.5 Zerstörende Prüfungen

4.3.5.1 Kohäsive Festigkeit von Reinklebststoffproben

Anhand des Klebstoffes P3 wurde untersucht, ob eine moderate Behandlung des Klebstoffes mit Ultraschall die Klebstoffeigenschaften, d.h. hier insbesondere seine kohäsive Festigkeit, positiv beeinflusst.

Für die Untersuchungen wurden Zugproben (aus reinem Klebstoff) in verschiedenen Herstellungsverfahren gefertigt, um die Anzahl von Fehlstellen und Löchern möglichst gering zu halten. Zudem wurde versucht, eine möglichst hohe Vernetzungsdichte zu erzielen:

1. In eine Probenform aus Teflon, bestehend aus drei Teilen (zwei Deckeln und einer Form), wurde Klebstoff P3 mit Hilfe einer Einwegspritze möglichst blasenfrei eingebracht. Die Scherung im Bereich der Spitze (der Spritze) führt zu einer starken Erniedrigung der Viskosität und zu besseren Fließvorgängen. Zudem waren Form und Klebstoff/Spritze auf 60°C vorgewärmt, was ebenfalls zur einer erniedrigten Viskosität und einer verbesserten Spritzbarkeit führt (II. ≙ 60°C Einfüllung unter Scherung). Einige Proben wurden ohne diese Vorwärmung und ohne starke Scherung gefertigt. Die Applikation des Klebstoffes erfolgte hier direkt aus der Kartusche des Herstellers.
2. Anschließend wurde die Teflonform zwischen zwei Aluminiumplatten mittels Schraubzwingen verpresst (I. ≙ kompaktiert).
3. Bei einzelnen Proben wurde zudem eine Ultraschallbehandlung mit der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Anlage durchgeführt. Mittels eines Handverfahrens wurde der Klebstoff mit einer durchschnittlichen Schalleistung von 60 W für 2 x 15 s behandelt. Dabei wurde händisch die Ultraschallpistole/Sonotrode über den sich in der Probenform befindenden Klebstoff bewegt. Die Oberfläche war direkt nach der Ultraschallbehandlung sehr glatt und glänzend, was auf einen niederviskosen Zustand hindeutet (III. ≙ Ultraschallbehandlung).
4. Die Aushärtung erfolgte bei 130°C im Umluftofen.
5. Die ausgehärtete Probe wurde anschließend mittels einer Fräsmaschine in einer speziell angefertigten Spannvorrichtung seitlich auf Endmaß gebracht (Probengeometrie vgl. Abbildung 4-62) und mit einer Standardprüfmaschine der Fa. Zwick zerstörend geprüft.

Abbildung 4-62 zeigt die Ergebnisse der zerstörenden Prüfungen, d.h. die ermittelten Zugfestigkeiten, bei unterschiedlichen Fertigungsmethoden in Kombination mit den in Kapitel 4.2.4 ermittelten Dichten und freien Volumina mittels Positronenspektroskopie. Dabei wurden jeweils einzelne Fertigungsschritte (I.-III.) ergänzt bzw. nicht durchgeführt [vgl. a. SPE 2003; WET 2003].

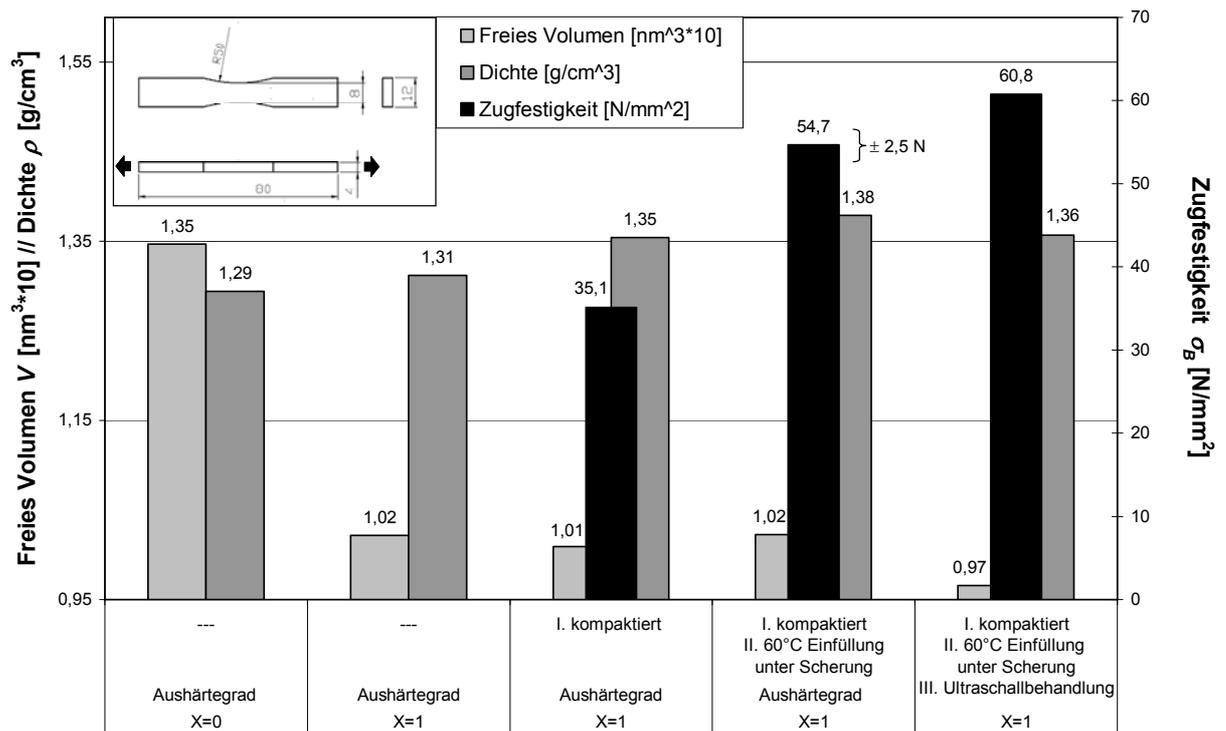


Abbildung 4-62: Kohäsive Zugfestigkeit von Klebstoff P3 bei unterschiedlichen Fertigungsmethoden

Ein reines Kompaktieren der Proben bei der Aushärtung führt zu mäßigen Festigkeiten (I). Wird der Klebstoff zusätzlich unter Scherung und bei höheren Temperaturen appliziert, so kann die Anzahl an mikroskopischen Fehlstellen und somit auch die Festigkeit erhöht werden (I +II). Dies kann mit einem bruchmechanischen Modell erklärt werden (vgl. Kap. 3.3.2); je kleiner Anzahl und Abmessung von Fehlstellen sind, desto größer ist die sich ergebende Festigkeit. Entsprechend lässt sich auch eine Erhöhung der Dichte feststellen.

Eine weitere Steigerung der Festigkeit ergibt sich bei Anwendung einer Ultraschallbehandlung (I+II+III). Hier sinkt auch das mittels Positronenspektroskopie gemessene freie Volumen ab. Die Ultraschallbehandlung führt zu einer Homogenisierung des Klebstoffes, d.h. auch zu einer besseren Durchmischung von Epoxid- und Härterkomponenten und somit zu einer höheren Vernetzungsdichte, die sich in einem kleineren freien Volumen äußert. Zudem führt die Ultraschallbehandlung zu einer weiteren Verkleinerung von Fehlstellen, was sich ebenfalls günstig auf die erzielbaren Festigkeiten auswirkt. Die in Kapitel 3.3.2 und 4.3.3 theoretisch abgeleiteten Effekte bzw. festgestellten Phänomene, d.h. eine signifikante Viskositätsniedrigung und eine Erhöhung der Gesamtreaktionsenthalpie des Klebstoffs bei einer moderaten Einkopplung von Ultraschall, äußern sich wie erwartet in höheren Festigkeiten und können somit durch die zerstörende Prüfung bestätigt werden. Die Bruchbilder in Abbildung 4-63 belegen ebenfalls diese Interpretation der Ergebnisse.

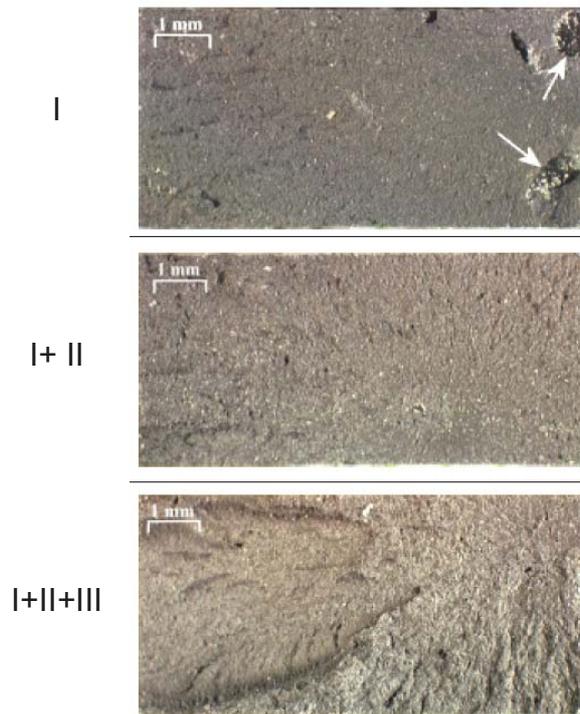


Abbildung 4-63: Bruchbilder Klebstoff P3 bei unterschiedlichen Fertigungsmethoden, Zugbeanspruchung

4.3.5.2 Kontaminationstoleranz bei kalthärtenden Klebstoffen mittels Leistungsschall

Ob eine Ultraschallbehandlung gemäß des vorgeschlagenen Verfahrens die Kontaminationstoleranz von kalthärtenden Klebstoffen verbessern kann (vgl. Kap. 2.2 und 3.3), wurde anhand von DCB-Proben untersucht, die sich im Rahmen der Untersuchung eines thermisch aktivierten Verfahrens als besonders grenzflächensensibel erwiesen (vgl. Kap. 4.2.6.5).

In einer ersten Screening-Versuchsreihe wurden DCB-Proben Kapitel 4.2.6.1 unter Nutzung von Klebstoff K2 und des Handverfahrens (I) nach Kapitel 4.3.1 gefertigt. Die in Kapitel 4.2.6.1 beschriebene Probenfertigung wurde dabei wie folgt abgewandelt:

- Nach der definierten Kontamination eines der beiden Fügepartner wurde hier Klebstoff K2 appliziert. Mittels des Handverfahrens wurden Klebschicht und kontaminiertes Fügepartner mit unterschiedlichen Energien und Leistungen bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden behandelt.
- Das Fügen von kontaminiertem und unkontaminiertem Substrat sowie eine Härtung bei RT für einen Tag schlossen sich an.

Die zerstörende Prüfung der Proben mittels einer Standardprüfmaschine der Fa. Zwick ergab die in Abbildung 4-64 dargestellten Ergebnisse [vgl. a. CZA 2004c; LÖS 2003]:

- Kontamination führt im Fall der Proben ohne Ultraschallbehandlung (Datenpunkte auf der Y-Achse, Schallenergie = 0 J) zu Adhäsionsversagen und Abfall der kritischen Energiefreisetzungsrates.

- Bei unkontaminierten Proben (Kurve 0%) wirkt sich das Einbringen von Leistungsschall (150 J) in einer signifikanten Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrate aus. Dies ist auf eine Erniedrigung der Klebstoffviskosität, eine verbesserte Benetzung und eine Homogenisierung des Klebstoffes zurückzuführen. Mit zunehmender eingeschallter Energie sinkt die erzielbare kritische Energiefreisetzungsrate wieder. Hier zeigen sich die bei hoher Leistung entstehende Wärme und eine beginnende Voraushärtung des Klebstoffes. Alle Proben versagten aber kohäsiv. Diese Ergebnisse und die der Kapitel 4.3.3 und 4.3.5.1 sind damit konsistent.
- Bei kontaminierten Proben konnte mit steigender eingeschallter Energie immer eine Erhöhung der Bruchenergie erzielt werden. Das Bruchbild veränderte sich von adhäsivem Versagen hin zu Mischbrüchen und kohäsivem Versagen. Bei hoher Kontamination wirkt sich eine höhere Ultraschallleistung positiv auf die erzielbare Bruchenergie bzw. die Kontaminationstoleranz aus.

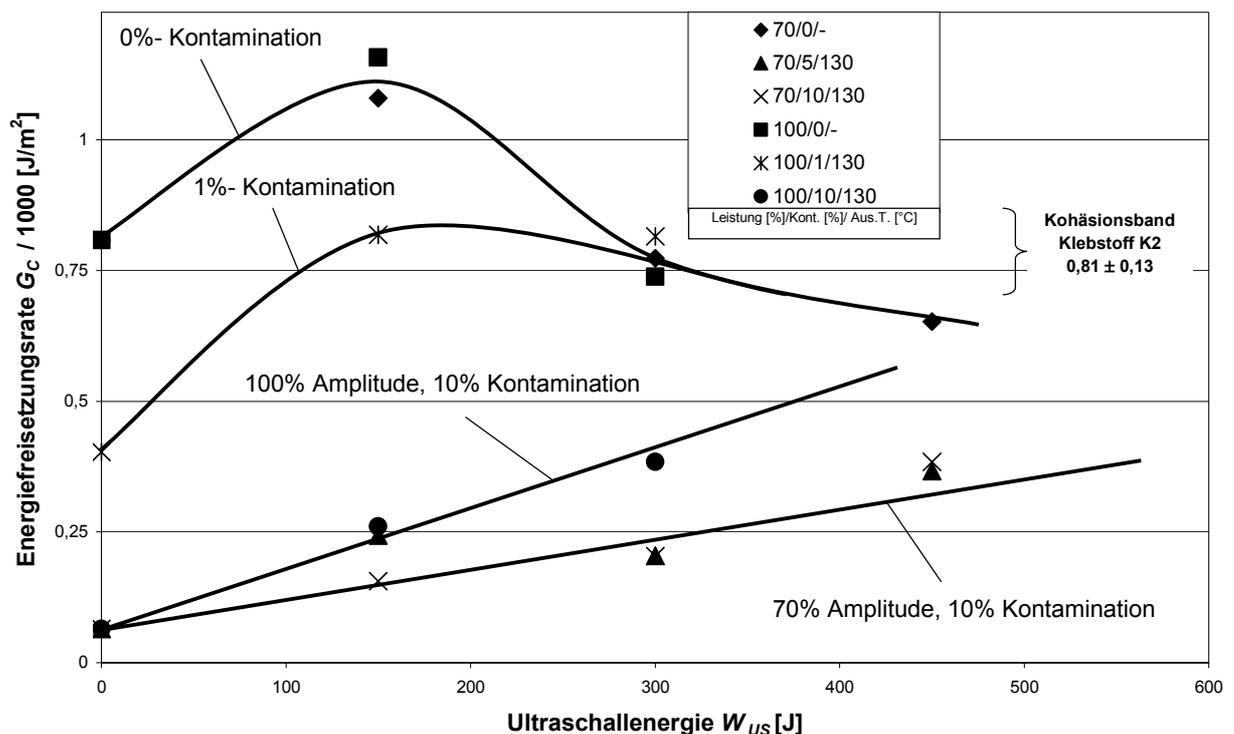


Abbildung 4-64: Screening-Versuchsreihe DCB-Probe mit Klebstoff K2 im Ultraschall-Handverfahren

Für eine zweite Versuchsreihe wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Eine höhere Schalleistung führt zu höherer Kontaminationstoleranz. Dementsprechend wurde die zweite Versuchsreihe mit einer konstanten Amplitude von 100% durchgeführt.
- Die eingeschallte Energie bzw. die Einschallzeit scheinen zu niedrig. Höhere Schallzeiten waren aber mit Klebstoff K2 nicht möglich, weil schon bei den hier eingeschallten Energien

(>150J) signifikante Vorvernetzungen und Erwärmungen feststellbar waren. Für die weiteren Versuche wurde der langsamer härtende Klebstoff K1 verwendet.

- Beim Handverfahren sind Abstand und Position der Sonotrode zum Klebstoff/kontaminierten Füge teil nur bedingt definiert und reproduzierbar. Mit dem automatisierten Verfahren (Beschreibung vgl. Kap. 4.3.1) ist eine definierte Einstellung des Abstandes Sonotrode kontaminiertes Füge teil und ein Verfahren der Probe unter der Sonotrode möglich. Dieses wurde für die zweite Probenserie eingesetzt.

Die in Kapitel 4.2.6.1 beschriebene Fertigung der DCB-Proben wurden beim automatisierten Verfahren (II) wie folgt abgewandelt [vgl. a. INT 2004]:

- Nach der definierten Kontamination eines der beiden Fügepartner wurde Klebstoff K1 appliziert. Mittels des automatisierten Verfahrens (II) wurden Klebschicht und kontaminiertes Füge teil mit unterschiedlichen Energien mit einer Amplitude von 100% bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden beaufschlagt. Dabei wurde zudem der Abstand Sonotrode/kontaminiertes Füge teil variiert (vgl. Tabelle 4-10).

Verfahren	US-1	US-2
Abstand der Sonotrode zur Füge teiloberfläche [mm]	0,85	0,6
Eingeschaltete US-Energie [J]	≈600 (≈6 s)	≈ 580 (≈6 s)
Stückelung der US-Energie	2	3
Leistung/Amplitude	100% (≈100 W)	100% (≈100 Watt)
Klebstoff	K1	

Tabelle 4-10: Parameter der 2. Versuchsreihe, DCB-Proben mit Klebstoff K1 im automatisierten Ultraschallverfahren

- Das Fügen von kontaminiertem und unkontaminiertem Substrat sowie eine Härtung bei RT für drei Tage schlossen sich an.

In Abbildung 4-65 und Abbildung 4-66 sind die Ergebnisse dieser zweiten Versuchsreihe zusammengestellt:

- Beide Modifikationen des automatisierten Verfahrens sind in der Lage, die Kontaminationstoleranz zu erhöhen (US-1/2).
- Der geringere Abstand bei Verfahren US-2 wirkt sich positiv aus. Mit diesem Verfahren werden reine Kohäsionsbrüche erzielt. Die Ultraschallaktivierung ist somit der thermischen Aktivierung überlegen, mit der bei höheren Kontaminationen unter Verwendung der Klebstoffe P0 und P3 keine Kohäsionsbrüche erreicht werden können.
- Die Absenkung der erzielbaren Festigkeiten (bei beiden Modifikationen) kann auf eine Vorvernetzung unter gleichzeitiger Ultraschallbelastung, auf eine zu hohe Temperatur (> 200°C

→ Schädigung des Polymers) und auf niedrig vernetztere Bereiche durch eine zu schnelle Aushärtung im Bereich der Hot-Spots zurückgeführt werden (vgl. Kap. 3.3.3.2). Sie ist aber als unkritisch zu bewerten, weil die Festigkeiten immer noch auf einem hohen und damit akzeptablen Niveau liegen. Zudem war ein stetigeres und damit kontrollierbares Risswachstum als bei den unbehandelten Proben zu beobachten, was wiederum durch eine Entgasung des Polymers bzw. Verkleinerung von Größe und Anzahl von Fehlstellen im Klebstoff und einem bruchmechanischen Modell erklärt werden kann (vgl. Kap. 3.3.2 u. 4.3.5.1).

Zudem sind die verwandten CFK-Substrate bezüglich der entstehenden Temperaturen bei einer Einkopplung von Ultraschall als kritisch zu bewerten. Die Wärmeleitkoeffizienten von Kunststoffen sind im Vergleich zu Metallen sehr gering. Damit ist die Wärmeableitung bei den hier verwandten CFK-Substraten vergleichsweise gering, was zu hohen Temperaturen während und nach dem Schallvorgang führt. Bei Metallen ist erst bei weit höheren eingeschallten Energien bzw. Leistungen mit einer vergleichbaren Temperaturerhöhung zu rechnen.

Wie in Kap. 4.3.5.1 gezeigt werden konnte, führt die Beschallung aber auch zu höheren Vernetzungsdichten und darüber hinaus zu einer anderen Verteilung der NBR-Addukte im Klebstoff. Dies kann zu einer höheren kohäsiven Festigkeit der Klebstoffe führen. Darin kann zudem der Grund für die hier leicht reduzierte Bruchfestigkeit G_C liegen, weil die Verteilung der NBR-Addukte auch maßgeblich diesen Kennwert bestimmt [vgl. SPR 2004].

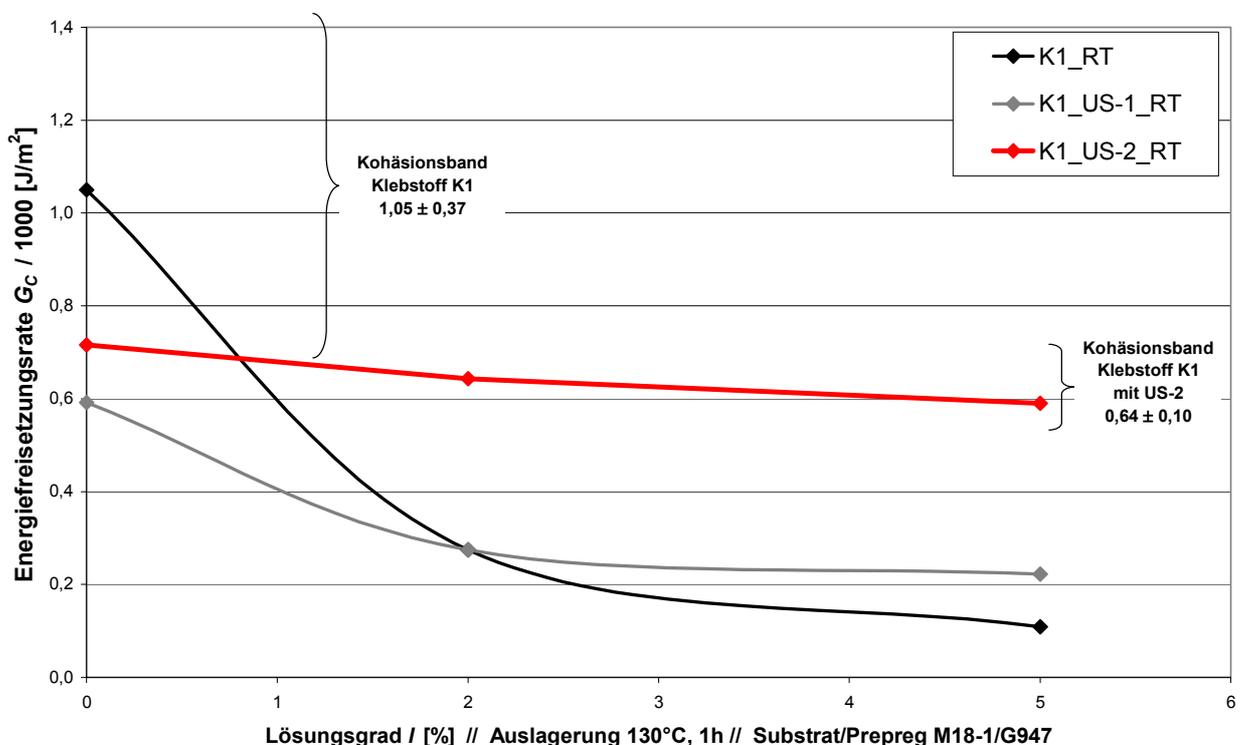


Abbildung 4-65: Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für den Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschalleinkopplung, absolut

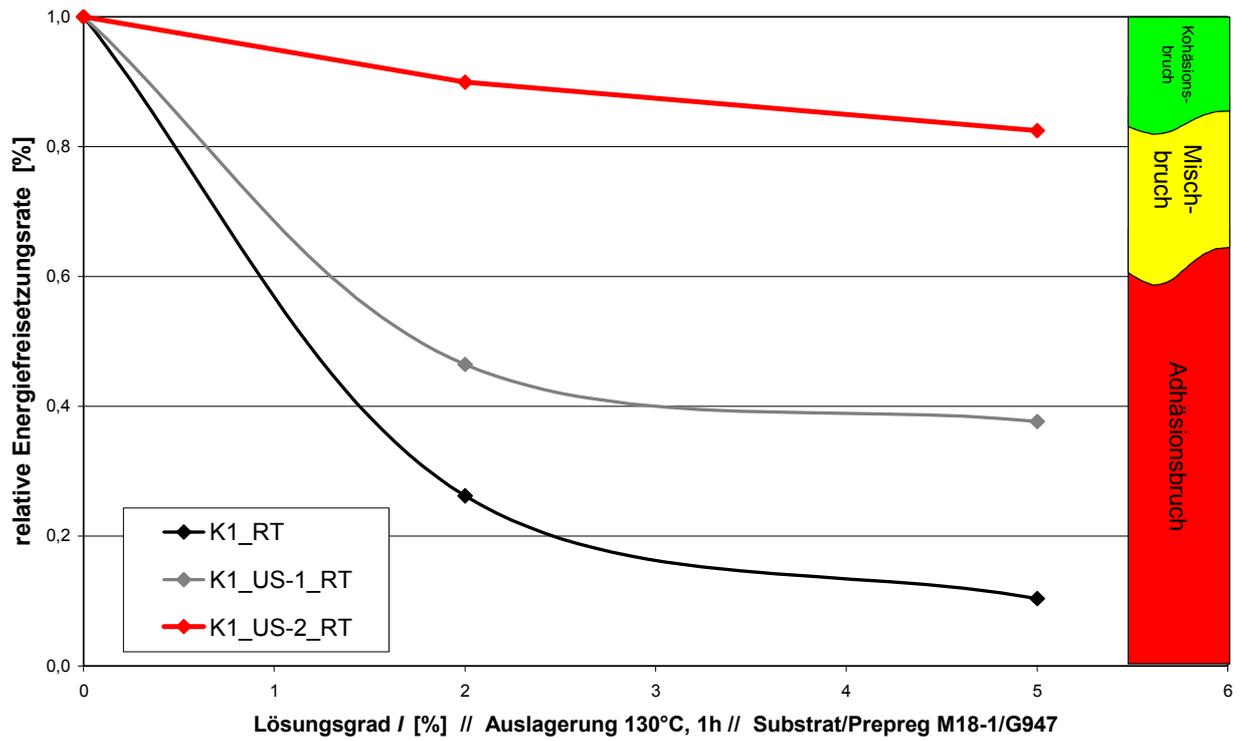


Abbildung 4-66: Ergebnisse DCB-Versuche bei unterschiedlichen Kontaminationsgraden für den Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschalleinkopplung, relativ

4.3.6 Zusammenfassung und Reflexion der Ergebnisse

Bezüglich der Auswirkungen der Einkopplung von Leistungsschall in Klebstoffe bei kontaminierten Fügebauteilen lassen sich folgende maßgebliche Ergebnisse aus den gemachten Untersuchungen ableiten:

1. Eine geeignete Einkopplung von Leistungsschall, d.h. ohne signifikante makroskopische Temperaturerhöhung, führt zu erhöhten Reaktionsenthalpien und verbesserten Klebstoffeigenschaften bzw. -festigkeiten. Dies kann erstens auf eine Viskositätserniedrigung hervorgerufen durch die Zerstörung der Thixotropierung und eine einhergehende moderate Temperaturerhöhung zurückgeführt werden. Mit der Temperaturerhöhung vergrößert sich auch die charakteristische Diffusionsgröße Δ bei kalthärtenden Systemen, was einer höheren Beweglichkeit der Klebstoffkomponenten gleich kommt (vgl. Kap. 4.2.2.3). Diese höhere Beweglichkeit führt dazu, dass die für die Ausbildung von Kohäsion und Adhäsion notwendigen Orientierungsvorgänge der Klebstoffmoleküle verbessert ablaufen (vgl. Kap. 2.1.2). Die Folge ist eine Vergrößerung von Adhäsions- und Kohäsionskräften. Darüber hinaus wird der Klebstoff homogenisiert (bzw. besser durchmischt) und weitestgehend entgast. Die Anzahl und Größe von Fehlstellen wird reduziert. Motor dieser Prozesse sind die durch die Einschallung entstehenden Kavitäten, die Mikrojets, Mikroströmungen und große Scherkräfte hervorrufen (vgl. Kap. 4.3.3, 4.3.4 und 4.3.5).
2. Die Einschallung direkt in kaltaushärtende Klebstoffe bei kontaminierten CFK-Fügebauteilen steigert erheblich die erzielbaren Festigkeiten. Es lassen sich so Kohäsionsbrüche und gute Festigkeitsniveaus erzielen. Mit diesem Verfahren kann also Kontaminationstoleranz bei kalthärtenden Klebstoffsystemen erreicht werden. Antriebskräfte dieser Prozesse sind wiederum die durch die Einschallung entstehende Kavitation, Mikrojets, Mikroströmungen und großen Scherkräfte. Eine moderate Temperaturerhöhung erhöht bei kaltaushärtenden Systemen die charakteristische Diffusionsgröße Δ , was ebenfalls zu einer höheren Kontaminationstoleranz führt.
3. Diese Effekte sind auf Metallsubstrate übertragbar. Hier sollte sich ein noch besseres Bild ergeben, weil die Wärmeleitfähigkeiten bei Metallen signifikant höher sind als bei Kunststoffen und somit vergleichbare Schallzeiten und Schalleistungen zu geringeren Erwärmungen des Klebstoffes führen. Eine Schädigung durch zu hohe Temperaturen bzw. eine zu schnelle Vernetzung unter Ultraschalleinkopplung (=mechanischer Beanspruchung) ist somit bei metallischen Bauteilen nicht zu erwarten (vgl. Kap. 4.3.5).
4. Die theoretischen Betrachtungen konnten experimentell bestätigt werden (vgl. Kap. 3.3 und 4.3).

4.4 Überlegungen zum (kombinierten) Einsatz von thermischer und Ultraschallaktivierung in Fügeprozessen

Betrachtet man die Gesamtschau der theoretischen und experimentellen Ergebnisse, können Aussagen für Fügeprozesse, bei denen Kontaminationstoleranz gefordert wird, abgeleitet werden. Grundsätzlich müssen der gesamte Klebeprozess (Vorbehandlung, Klebstoff, Klebstoffapplikation, Aushärtung, etc.) und die Kontamination aufeinander abgestimmt werden.

Falls die Kontamination beeinflusst werden kann, so sollten die bereits in Kapitel 3.2.3 herausgearbeiteten Grundsätze befolgt werden:

- eine geringe Menge, d.h. so wenig wie möglich
- eine kleine Teilchengröße, d.h. geringes Molekulargewicht
- eine unpolare Kontamination, d.h. die Wechselwirkung Kontamination/Fügeteil sollte gering sein

Misst man die im Rahmen dieser Arbeit verwandte Kontamination an diesen Kriterien, so ist die verwandte Kontamination als sehr kritisch zu bewerten. Es wurden hohe Kontaminationsgrade, d.h. große Mengen aufgebracht. Der bei einer Wärmeverlagerung übrig bleibende VI-Verbesserer ist ein großes Molekül und wird zusätzlich durch die Auslagerung oxidiert, d.h. die Polarität wird erhöht.

Dementsprechend sind die in dieser Arbeit gewählten Bedingungen bzw. Kontaminationen als eine Art „worst case“ anzusehen. Praxisrelevante Kontaminationen bei Reparatur und Serienfertigung sind im Vergleich unkritischer einzustufen.

Vergleicht man die erzielten Ergebnisse für kalthärtende und warmhärtende Klebstoffe sowie für kalthärtende Klebstoffe mit Ultraschallbehandlung anhand von DCB-Proben und betrachtet man den Abfall der Energiefreisetzungsrates als Maß für die „Güte“ der Verklebung (vgl. Abbildung 4-67, Kap. 4.2.6.5 und 4.3.5.2), so kann folgende Reihenfolge bezüglich der erreichbaren Kontaminationstoleranz abgeleitet werden:

Kalthärtende Systeme < Warmhärtende Systeme < **Kalthärtende Systeme + Ultraschallbehandlung**

Die Auswirkungen einer Ultraschallbehandlung von warmhärtenden Klebstoffen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit untersucht. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen aber, dass durch diese Kombination eine weitere Steigerung der Kontaminationstoleranz erzielbar ist und die oben abgeleitete Reihenfolge ergänzt werden kann:

Kalthärtende Systeme + Ultraschallbehandlung < **Warmhärtende Systeme + Ultraschallbehandlung**

Für den klebtechnischen Reparaturfall ist somit auch mit den dort bevorzugten kaltaushärtenden Systemen eine gute Kontaminationstoleranz erzielbar, weil eine Erwärmung großer Bauteile nur begrenzt möglich ist und bei dieser Anwendung lange Aushärtedauern akzeptabel sind.

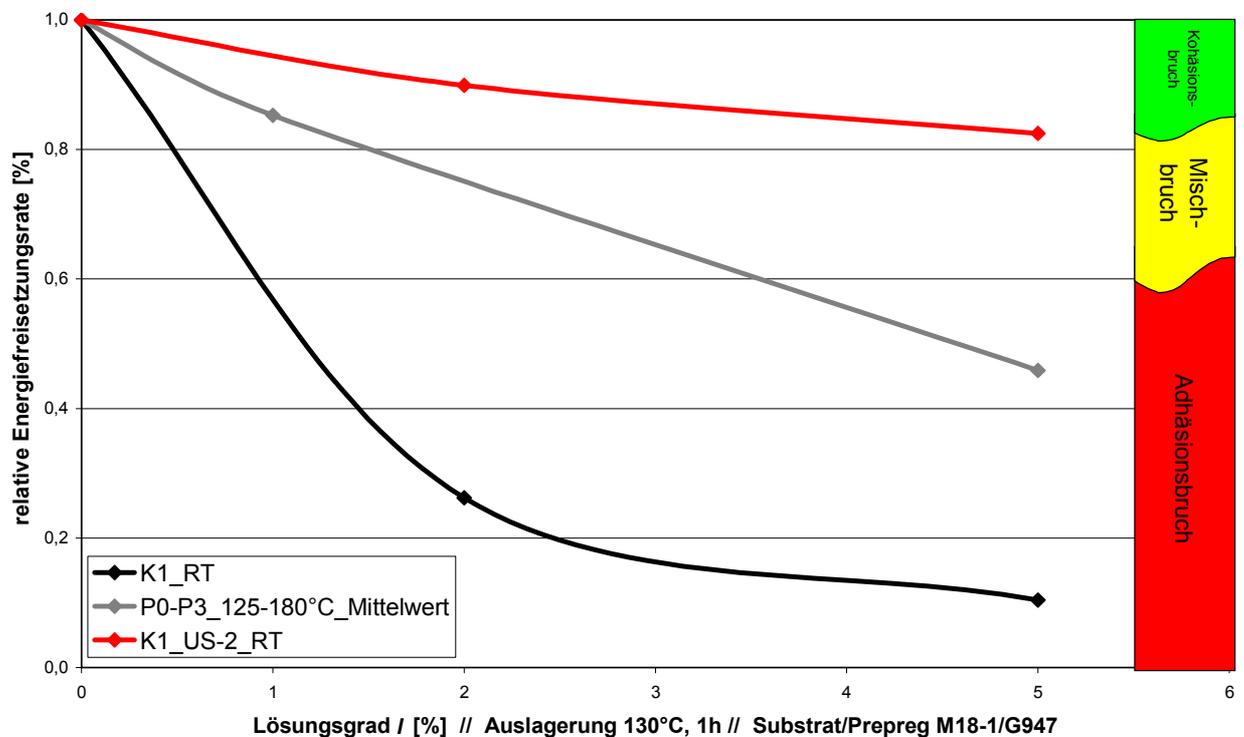


Abbildung 4-67: Vergleich von Klebstoff K1 mit und ohne Ultraschallaktivierung mit warmhärtenden Systemen P0-P3 anhand von DCB-Versuchen, relativ

Ein Auftrag mit integrierter Ultraschallbehandlung (vgl. Abbildung 4-68) von warmhärtenden (aber auch kalthärtenden) Klebstoffen in der (Automobil)Serienfertigung hätte aber auch weitere Vorteile [vgl. a. CZA 2004b]:

- Die Ultraschallbehandlung kann auch bei eher polaren Kontaminationen, wie z.B. bei Trockenschmierstoffen auf Tensidbasis (vgl. Kap. 3.2.3), die Toleranz signifikant erhöhen. Eine solche Prozessgestaltung sollte auch unter diesen Bedingungen zuverlässige Verklebungen (d.h. hohe Adhäsionskräfte) ergeben.
- Mit Hilfe einer integrierten Ultraschalleinkopplung beim Klebstoffauftrag kann ebenfalls die Klebstoffförderung gesteuert werden. Die Leistungsaufnahme der Ultraschallanlage ist ein direktes bzw. proportionales Maß für die Einkopplung des Ultraschalls in den Klebstoff. Befindet sich unter der Sonotrode mehr oder weniger Klebstoff, so wird dies in einer höheren oder geringeren benötigten Leistung sichtbar. Die eingeschaltete Leistung kann somit als Regelgröße für die Klebstoffzufuhr genutzt werden. Eine diesbezügliche Auswertung der im Rahmen der Auswirkungen des Ultraschalls auf die Viskosität gemachten Untersuchungen ist in

Abbildung 4-69 dargestellt (vgl. a. Kap. 4.3.3.2). Bei Erhöhung des Füllgrades des verwandten Aluminiumtiegels ergibt sich eine proportionale Erhöhung der notwendigen Leistung, die notwendig ist, um die Sonotrode im Klebstoff zu bewegen [vgl. a. INT 2004].

- Die im Automobilbau verwandten pastösen Klebstoffe sind stark thixotropiert. Nach Auftragen der Klebstoffraupe sollen diese formstabil auf dem Füge teil haften und in der KTL nicht ausgewaschen werden. Um ein Abrutschen der Raupen auf den beölten bzw. kontaminierten Füge teilen zu vermeiden, werden die verwandten Klebstoffe häufig warm aufgetragen oder per Induktionstechnik auf dem Bauteil kurz erwärmt [vgl. z.B. 3M 2000; BIS 1993]. So wird eine erste Interdiffusion Klebstoff/Kontamination und somit eine bedingte anfängliche Adhäsion gewährleistet. Ein Ultraschall unterstützter Auftrag würde ebenfalls zu einer signifikanten Interdiffusion führen. Eine Vorwärmung bzw. eine Erwärmung per Induktionstechnik wäre nicht mehr notwendig. Dabei ist der Energieaufwand für einen ultraschallunterstützten Klebstoffauftrag im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren sehr gering, weil der Wirkungsgrad der Piezokonverter sehr hoch ist und die Einkopplung lokal begrenzt ist.
- Die Klebstoffe müssen aufgrund ihrer Thixotropierung mit hohem Druck und vorgewärmt aufgetragen werden. Ein ultraschallunterstützter Auftrag bzw. eine moderate Ultraschalleinkopplung im Bereich des Klebstoffbehälters bzw. den Klebstoffzuführungen kann die Spritzbarkeit maßgeblich verbessern. Hohe Drücke und eine Vorwärmung sind nicht mehr notwendig. Zudem ergibt sich bei 1-komponentigen, aber insbesondere bei 2-komponentigen Systemen, eine bessere Durchmischung der Klebstoffkomponenten, die zu besseren Klebstoffeigenschaften bzw. -festigkeiten führt.

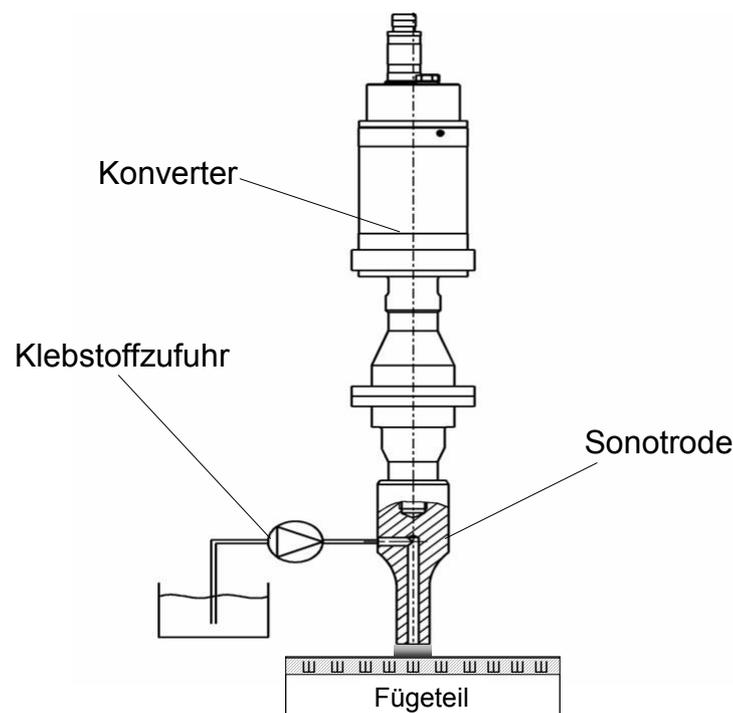


Abbildung 4-68: Klebstoffauftrag mit integrierter Ultraschallbehandlung

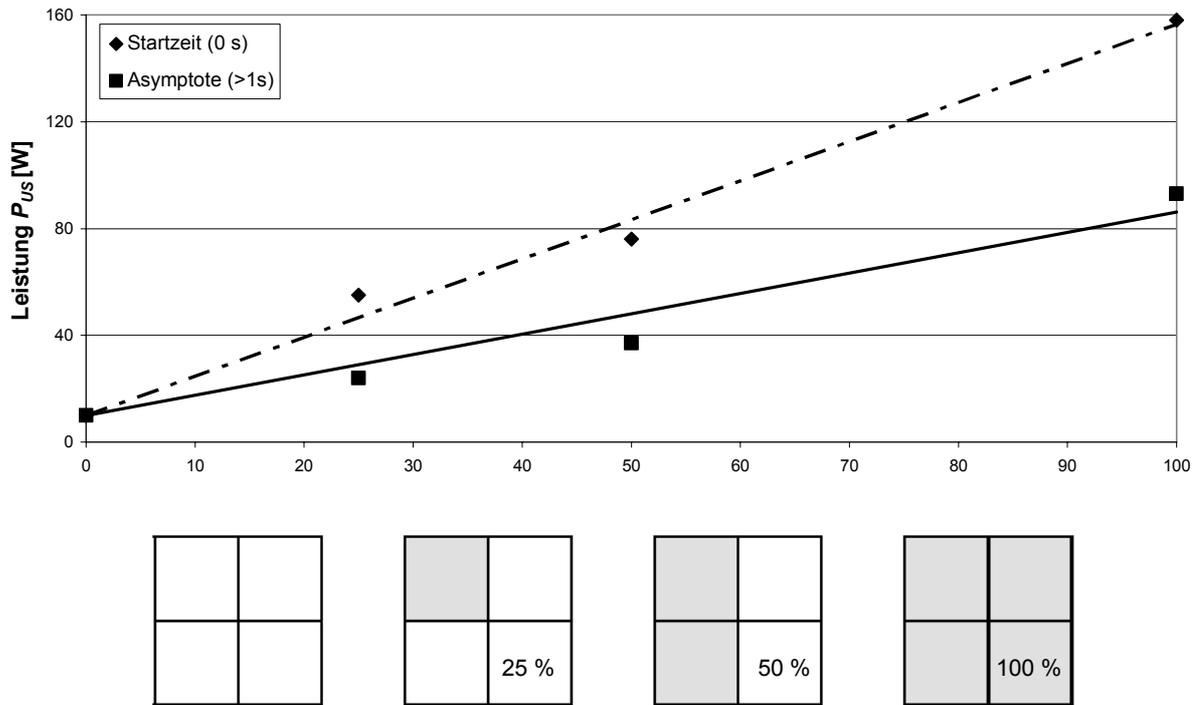


Abbildung 4-69: Abgegebene Ultraschallleistung als Regelungsgröße für die Klebstofffördermenge bei Klebstoff K2

Weitere Vorteile ergeben sich beim Einsatz von mikroverkapselten Klebstoffen. Die Prozesse

- thermisch oder Ultraschall aktivierte Entfernung der Kontamination von der Grenzfläche
- und Aushärtung des Klebstoffes

können entkoppelt werden. Dies ist insbesondere für das Fügen von hybriden Strukturen mit kalthärtenden Klebstoffen in der Serienfertigung, wenn Kontaminationstoleranz gefordert ist, interessant. Der Einsatz des kalthärtenden Systems verhindert Eigenspannungen aufgrund der unterschiedlichen Füge-teilwerkstoffe. Erst nach der Entfernung der Kontamination wird die Mikroverkapselung aufgebrochen und der Klebstoff härtet aus.

Warmhärtende Klebstoffe mit trägen Härtern wie Dicyandiamid, bei denen es zu keiner bzw. keiner signifikanten Härtung in einem Temperaturbereich bis 100°C kommt, verhalten sich hier vergleichbar wie mikroverkapselte Systeme. Vortemperaturzyklen bei weniger als 100°C können helfen, die Kontaminationstoleranz signifikant zu erhöhen.

Zudem ist es denkbar, dass durch eine starke Ultraschalleinkopplung die Mikroverkapselung von Härtern aufgebrochen und die Vernetzung dann mittels des Ultraschalls gestartet werden kann.

Zur Verbesserung eines Ultraschall unterstützten Klebstoffauftrages bzw. einer Ultraschallbehandlung nach dem Klebstoffauftrag sollten spezielle Sonotrodenformen und -werkstoffe eingesetzt werden.

Die normalerweise eingesetzten Titansonotroden sind auf den Ultraschallschweißprozess optimiert. Dieser Prozess ist zum großen Teil thermisch bestimmt. Dementsprechend wird der Werkstoff Titan mit einer eher schlechten Wärmeleitung und hoher Festigkeit verwandt. Für die klebtechnischen An-

wendungen mit Epoxidharzklebstoffen bei kontaminierten Oberflächen scheinen Werkstoffe mit einer besseren Wärmeleitfähigkeit, die helfen die Wärme aus dem Klebstoff abzuleiten, geeigneter (z.B. hochfeste Stähle oder Aluminiumlegierungen). Eine integrierte Wasserkühlung der Sonotrode könnten ebenfalls helfen, die auftretenden Klebstofftemperaturen zu erniedrigen.

Die Sontrodenform sollte so gestaltet werden, dass ein geringer Abstand zwischen kontaminiertem Füge teil und Sonotrode möglich ist. Zudem kann durch die Geometrie die Verteilung des Klebstoffes auf dem Füge teil gesteuert bzw. beeinflusst werden. Die optimale Form ist vom speziellen Anwendungsfall abhängig.

Die positiven Wirkungen des Ultraschalls können generell bei der Klebstoffmischung genutzt werden. Die herkömmlichen Rührwerke mit Unterstützung einer Vakuumpumpe können um eine Ultraschallquelle ergänzt werden. Eine bessere Durchmischung der Komponenten, d.h. eine Homogenisierung und eine Verhinderung von Agglomerat- bzw. Aggregatbildung, aber auch eine Entgasung des Klebstoffes wirken sich positiv auf die erzielbaren Klebstoffeigenschaften aus.

5 RESÜMEE UND AUSBLICK

Kleben als „chemisches Fügen“ lebt ganz entscheidend von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen in der Grenzfläche Klebstoff/Fügeteil, die das Gesamtphänomen Adhäsion bestimmen. Neben einer auf die Klebtechnik spezialisierten Ausbildung besteht in der kontaminationstoleranten Gestaltung des klebtechnischen Prozesses der wesentliche Ansatz, um der notwendigen Qualitätssicherung gerecht werden zu können. Vor diesem Hintergrund widmet sich diese Arbeit Fragestellungen, die sich mit Fügeteilkontaminationen und den Möglichkeiten zum Erreichen von Kontaminationstoleranz des klebtechnischen Prozesses auseinander setzen (zur Übersicht vgl. Abbildung 5-1).

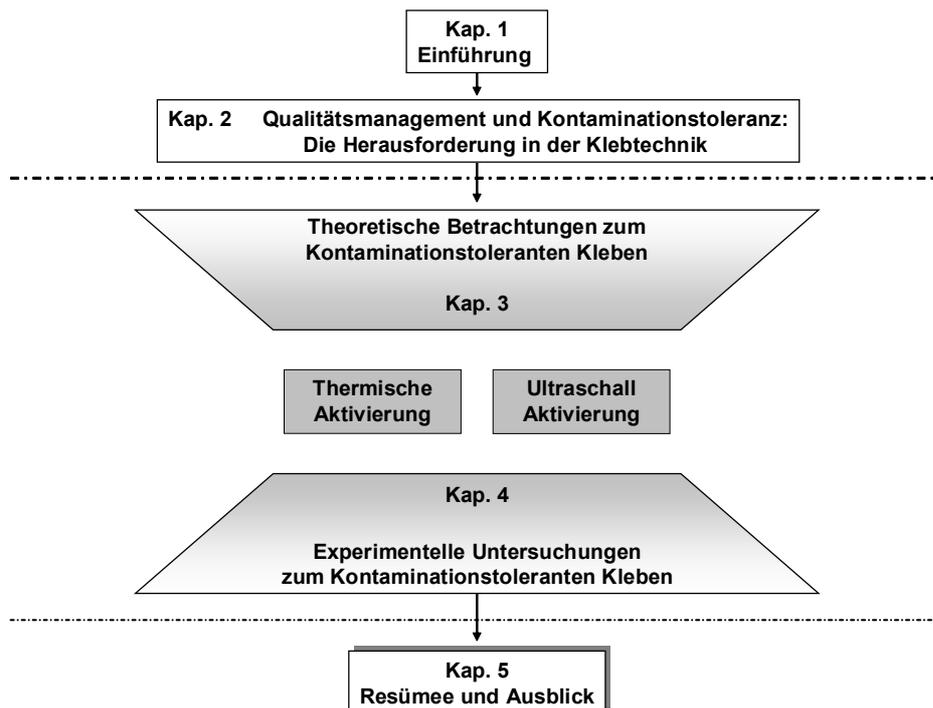


Abbildung 5-1: Aufbau der Arbeit

Eine ausreichende Klebbarkeit der Fügeteile vorausgesetzt, ist das Zusammenspiel aus Kontamination, Klebstoff und an der Grenzfläche verfügbarer Energie entscheidend für das Erzeugen einer belastbaren und alterungsbeständigen Fügeverbindung (vgl. Abbildung 5-2).

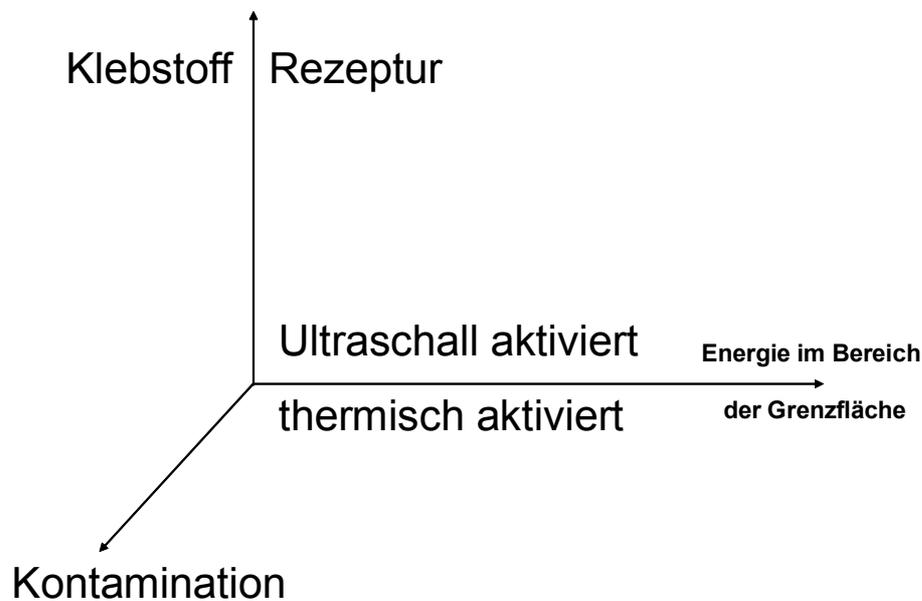


Abbildung 5-2: Parameter des kontaminationstoleranten Klebprozesses

Theoretische Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen zeigen, dass eine große Menge, große Teilchengrößen und eine hohe Polarität der Kontamination sich negativ auf den klebtechnischen Prozess auswirken. Dem Klebstoff (bzw. der Klebstoffrezeptur) kommt bezüglich des Abtransports der Kontamination die entscheidende Rolle zu, die durch seine Lösungsfähigkeit zur Aufnahme von Kontaminationen und seine rheologischen Eigenschaften in Verbindung mit der durch die Rezeptur gegebenen Reaktionskinetik bestimmt wird. Die modellmäßige Beschreibung der komplexen Vorgänge an der Grenzfläche und ihrer Abhängigkeiten von Temperatur und Zeit vermittelt ein tieferes Verständnis für die Größenordnung, mit der der Abtransport der Kontamination durch Diffusion erfolgt. Unter der Voraussetzung einer vergleichbaren Löslichkeit der Kontamination im Klebstoff zeigen die Modellrechnungen bzw. -betrachtungen den wesentlichen Vorteil, den warmaushärtende Klebstoffe im Vergleich zu kaltaushärtenden Klebstoffen bieten. Bei warmaushärtenden Klebstoffen kann die Kontaminationstoleranz durch eine Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen weiter verbessert werden (z.B. 125°C). Für kaltaushärtende Systeme hingegen wirkt sich eine Temperaturerhöhung über Raumtemperatur hinaus positiv aus. Eine katalytische Beschleunigung von Klebstoffsystemen führt immer zu schlechteren Ergebnissen bezüglich der erzielbaren Kontaminationstoleranz. Verschiedenste analytische Untersuchungen und zerstörende Prüfungen sowie die durchgeführten Modellrechnungen und -betrachtungen bestätigen dies.

Kontaminationstoleranz basiert auf einem dynamischen Vorgang in der Grenzfläche, der neben der Temperatur auch durch andere Energieformen initiiert werden kann. Von Bedeutung ist dies insbesondere für kaltaushärtende Systeme, bei denen aufgrund der höheren Reaktivität bei niedrigerer Temperatur die Diffusionsvorgänge nicht oder nur bedingt ablaufen. Im Rahmen der Arbeit konnte theore-

tisch und mittels experimenteller Untersuchungen gezeigt werden, dass die Einkopplung von Leistungsschall in die Klebstoff-/Fügeteilgrenzfläche eine leistungsfähige Alternative darstellt, mit der sich bei kontaminierten Fügeteilen tragfähige Klebverbindungen herstellen lassen. Kontaminationstoleranz ist dabei die Folge eines Reinigungsprozesses, der im Klebstoff abläuft und bei dem Rekontaminationen ausgeschlossen sind. Die treibenden Kräfte des Prozesses sind Kavitation, Mikrojets, Mikroströmungen und Viskositätsniedrigung im Klebstoff an der Grenzfläche zum kontaminierten Fügeteil. Dieser Prozess ist im Gegensatz zu einer thermisch aktivierten Diffusion geeignet auch bei kritischen Verunreinigungen, d.h. polare und höhermolekulare Substanzen, Kontaminationstoleranz zu gewährleisten.

Vor dem Hintergrund notwendiger Reparaturanwendungen und vor dem Interesse unterschiedlichste Werkstoffe mit sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten mit kalthärtenden Klebstoffen fügen zu wollen, bietet der Ultraschallprozess grundsätzliche Vorteile. Die Kombination des Ultraschallprozesses mit warmaushärtenden Klebstoffen erreicht aufgrund der Synergie von thermisch aktivierter Diffusion und Ultraschallreinigung eine weitere Steigerung der Kontaminationstoleranz und somit der Prozesssicherheit.

Im Rahmen der Arbeit nur angedacht wurden Aspekte zur Automatisierung des Ultraschallprozesses, z.B. die Sonotrodengeometrie, die Klebstoffzufuhr, die konkreten Prozessparameter und die Abstimmung auf ein optimiertes Klebstoffsystem.

Weiterhin sind die Konsequenzen aus der modellmäßigen Beschreibung der thermisch aktivierten Diffusion bezüglich ihrer quantitativen Aussagen noch weiter zu detaillieren. Das betrifft zum einen Relativbetrachtungen bezüglich der Kontaminationstoleranz unterschiedlicher Klebstoffsysteme. Zum anderen sollten mittels der entwickelten Modelle auch Aussagen zur Netzwerkbildung und der Festigkeit von Klebstoffsystemen möglich sein. Dies sind wichtige Voraussetzungen, um die Fügetechnik Kleben im Leichtbau weiter zu etablieren.

LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS

- [3M 2000] 3M Deutschland GmbH (Hrsg.): Technische Daten/technisches Datenblatt – 5027 Zweikomponenten-Epoxidklebstoff, Neuss 2000
- [AITM 1005] Airbus (Hrsg.): AITM 1005 – Carbon Fibre Reinforced Plastic Materials, Determination of Interlaminar Fracture Toughness Energy, Blagnac Cedex 06/1992
- [ALG 2003] Algers, J./Sperr, P./Egger, W./Kögel, G./Maurer, F.: Median implantation depth and implantation Profile of 3-18 keV positrons in amorphous polymers, in: Physical Review, 67/2003, S.125404f
- [ARA 1988] Aral AG (Hrsg.): Ölfibel, 10. Auflage, Bochum 1988
- [ATK 2001] Atkins, P.W.: Physikalische Chemie, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH Verlag: Weinheim 2001, Übersetzung aus dem englischen von Höpfner, A. (Hrsg.), englischer Titel: Physical Chemistry, 5. Auflage, Oxford 1995
- [BAR 1989] Bartz, W.J.: Viskosität und Fließverhalten von Schmierölen und Beeinflussung durch Viskositätsindex-Verbesserer, in: Technische Akademie Esslingen (Hrsg.): Additive für Schmierstoffe – Aufgaben, Typen, Eigenschaften und Anwendungen, Lehrgang 12164/68196 (Tagungsband), Esslingen 1989
- [BÄR 2003] Bär, J./Murmann, J. et. al.: Weitergehende Untersuchungen und Studienarbeiten zum Aushärteverhalten von Epoxidharzklebstoffen mittels DSC, nicht veröffentlichte Ergebnisse und Arbeiten des Instituts für Werkstoffkunde der Universität der Bundeswehr München/Fakultät für Luft- & Raumfahrttechnik, München 2003
- [BAU 2000] Bauer-Kugelman, W.: Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlensystem PLEPS, Diss., Universität der Bundeswehr München (Hrsg.), München 2000
- [BIS 1983] Bischof, K./Possart, W.: Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen, Akademie-Verlag: Berlin 1982
- [BIS 1993] Bischof, J./Groß, A./Hennemann, O.D./Lüschen, R.: Kleben von Stahlblechen, in: VDI-Berichte 1072 – Fügen im Vergleich, VDI-Verlag: Düsseldorf 1993, S.209-224

- [BIT 1973] Bittrich, H.-J./Haberland, D./Just, G.: Leitfaden der chemischen Kinetik, Dt. Verlag d. Wiss.: Berlin 1973
- [BOE 2001] Boelingen, M./Czarnecki, J.v./Wolfrum, J./Luigart, F.: Einsatz von kontaminationstoleranten Klebstoffen für Reparaturen von CFK-Integralbauweisen (Teil 2), in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 09/2001, S.30-33
- [BOE 2003] Boelingen, M./v. Czarnecki, J.v./Eibl, S./Keiling, T./Spitzer, M.: Potenzial und Wirkungsweise von kontaminationstoleranten Klebstoffen für Fertigung und Reparatur von Leichtbaustrukturen, in: Huber, O./Bicker, M. (Hrsg.): 1. Landshuter Leichtbau-kolloquium – Innovationen und Erfahrungen im Leichtbau-Kompetenznetzwerk, Landshut 2003, S.243-254
- [BOO 1983] Booij, H.C et. al., in: Journal of Polymer Science – Physical Edition, 21/1983, S.1703f
- [BOW 1985] Bowen, D.O./Volkman, C.L.: Some Adhesive Polymer Variations and Effects on Structural Bonding of Oil-Treated Metal Surfaces, in: 17th National SAMPE Technical Conference 1985 (Tagungsband), 1985, S.532-542
- [BRO 1984] Brockmann, W.: Schadensuntersuchungen an Klebeverbindungen und ihre Lehren, in: Technische Universität Berlin (Hrsg.): Fertigungssystem Kleben 1984, Berlin 1984, S.280-297
- [CAB 2003] Cabot Corporation (Hrsg.): Technical Information CAB-O-SIL TS-720, Tuscola/Hanau 2003
- [CAR 1989] Carlsson, L.A./Pipes, R.B.: Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe, Teubner Verlag: Stuttgart 1989
- [COW 1976] Cowie, J.M.G.: Chemie und Physik der Polymere, Verlag Chemie: Weinheim/New York 1976
- [COX 1958] Cox, W.P./Merz, E.H, in: Journal of Polymer Science, 28/1958, S.619f
- [CRA 1975] Crank, J.: The mathematics of diffusion, Clarendon Press.: Oxford 1975

- [CRU 1982] Crum, L.A.: Nucleation and stabilization of micro bubbles in liquids, in: Applied Science Research, 38/1982, S.101-115
- [CRU 2004] Crum, L.A.: Presentation of CIMU/L.A. Crum; Centre of Industrial and Medical Ultrasound (Hrsg.), Washington 2004
- [CZA 1996] Czarnecki, J.v./Morlo, H./Rist, O.: Kleben und Reparatur von Faserverbundwerkstoffen für Strukturanwendungen, in: Schindel-Bidinelli, E. (Hrsg.): Kleben – Swiss Bonding 1996 (Tagungsband), Rapperswil/Schweiz 1996, S.95-105
- [CZA 1996b] Czarnecki, J.v./Rist, O.: Klebtechnische Schadensfälle – Ablösung der Blatttaschenverklebung an Rotorblättern, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 07-08/1996, S.34-35
- [CZA 1996c] Czarnecki, J.v./Rist, O.: Klebtechnische Schadensfälle – Haftungsprobleme bei verklebten Faserverbundwerkstoffen, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 05/1996, S.35-36
- [CZA 1996d] Czarnecki, J.v./Bockmair, G.: Klebtechnische Schadensfälle – Adhäsionsversagen durch oberflächenaktive Polymeradditive, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 03/1996, S.36-37
- [CZA 2003] Czarnecki, J.v./Boelingen, M.: Grundlagen der Klebtechnik und der Weg zur Kontaminationstoleranz, in: 3. Fachkonferenz – Kleben in der Praxis (Tagungsband), Stuttgart 2003
- [CZA 2003b] Czarnecki, J.v./Boelingen, M./Schenkel, H.: Verfahren zum kontaminationstoleranten Kleben von Fügeteilen, Anmeldetag: 09.03.03, Az. 103 12 815.8, dt. Patentamt
- [CZA 2004] Czarnecki, J.v./Boelingen, M./Schenkel, H.: Verfahren zum kontaminationstoleranten Kleben von Fügeteilen, Anmeldetag: 16.03.04, Az. 04006177.2, europäisches Patentamt
- [CZA 2004b] Czarnecki, J.v./Hayek-Boelingen, M.v./Beretitsch, K.: Vorrichtung zum Auftragen von Klebstoff, Anmeldetag: 20.03.04, Az. 10 2004 013845.1, dt. Patentamt

- [CZA 2004c] Czarnecki, J.v./Hayek-Boelingen, M.v./Gudladt, H.-J./Schenkel, H.: Kontaminations-tolerantes Kleben – aktueller Stand der Entwicklung, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 04/2004, S.36-39
- [DEB 1986] Debski, M./Shanahan, M.E.R./Schultz, J.: Mechanisms of contaminant elimination by oil-accommodating adhesives – Part 1: Displacement and absorption, in: Int. Journal of Adhesion and Adhesives, 06/1986, S.145-149
- [DEB 1986b] Debski, M./Shanahan, M.E.R./Schultz, J.: Mechanisms of contaminant elimination by oil-accommodating adhesives – Part 2: A model of the processes involved, in: Int. Journal of Adhesion and Adhesives, 06/1986, S.150-152
- [DIL 1995] Dilger, K./Lammel, C.: Wenn Öl dem Klebstoff im Wege steht, in: Konstruktion und Engineering, 04/1995, S.12-13
- [DIN 12092] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN 12092 – Klebstoffe: Bestimmung der Viskosität, Berlin 02/2002
- [DIN 1464] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN 1464 – Klebstoffe: Bestimmung des Schälwiderstandes von hochfesten Klebungen - Rollenschälversuch, Berlin 01/1995
- [DIN 1465] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN 1465 – Klebstoffe: Bestimmung der Zugscherfestigkeiten hochfester Überlappungsklebungen, Berlin 01/1995
- [DIN 2555] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN ISO 2555 – Kunststoffe: Harze im flüssigen Zustand, als Emulsionen oder Dispersionen – Bestimmung der scheinbaren Viskosität nach dem Brookfield-Verfahren, Berlin 01/2000
- [DIN 3219] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN ISO 3219 – Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand: Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle, Berlin 10/94
- [DIN 542] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN EN 542 – Klebstoffe: Bestimmung der Dichte, Berlin 08/2003
- [DIN 65448] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN 65448 – Luft- und Raumfahrt: Strukturelle Klebstoffe – Keiltest, Berlin 01/1988

- [DIN 8580] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN 8580 – Fertigungsverfahren, Berlin 09/2003
- [DIN 8593] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN 8593 – Fertigungsverfahren Fügen, Berlin 09/2003
- [DÖR 2002] Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie, Springer Verlag: Berlin 2002
- [EAD 2002] EADS, EUROCOPTER (Hrsg.): Mitteilung von EADS und EUROCOPTER, München 2002
- [EGG 2003] Egger, W./Kögel, G./Sperr, P./Triftshäuser, W./Bär, J./Rödling, S./Gudladt, H.-J.: Fatigue and fracture-induced defect structures of metals investigated by positron microscopy, in: Metallkunde, 94/2003, S.687-693
- [EHR 2003] Ehrestein, G.W. et. al.: Härtung von Reaktionsharzen – Das Time-Temperature-Transition-Diagramm, Universität Erlangen/Lehrstuhl für Kunststofftechnik (Hrsg.), Erlangen 2003
- [ELD 1981] Eldrup, M./Lightbody, D./Sherwood, J. N.: The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, in: Chemical Physics, 63/1981, S.51f
- [ELI 1999] Elias, H.-G.: Makromoleküle – Band 1: Chemische Struktur und Synthesen, 6. Auflage, Wiley VCH-Verlag: Weinheim 1999
- [ELI 2001a] Elias, H.-G.: Makromoleküle – Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften, 6. Auflage, Wiley VCH-Verlag: Weinheim 2001
- [ELI 2001b] Elias, H.-G.: Makromoleküle – Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen, 6. Auflage, Wiley VCH-Verlag: Weinheim 2001
- [ELI 2003] Elias, H.-G.: Makromoleküle – Band 4: Anwendungen von Polymeren, 6. Auflage, Wiley VCH-Verlag: Weinheim 2003
- [FAR 2001] Farny, M.O./Gasser J.H. : Einsatz von kontaminationstoleranten Klebstoffen für Reparaturen von CFK Integralbauweisen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2001

- [FAU 2004] Faupel, F./Kanzow, J./Guenther-Schade, K./Nagel, C./Sperr, P./Kögel, G.: Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers, in: ICPA-13 (Tagungsband), im Druck
- [FER 1980] Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymers, 3. Auflage, Wiley Verlag: New York 1980
- [FIS 2003] Fischer, A.: Zum Einsatz von Kavitation unter Leistungultraschall als mobiles Oberflächenvorbehandlungsverfahren für klebtechnische Reparaturen von Bauteilen aus Aluminiumlegierungen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2003
- [FLE 2001] Flegel, A.: Die Zukunft des Klebens als Fügetechnik im Automobilbau, in: Fachtagung Fertigungssystem Kleben (Tagungsband), Bremen 2001, S.1-21
- [FRI 2001] Friederich, H.E./Gänsicke, T.: Werkstoffe, Leichtbauweisen und Bauweisentrends im Wettbewerb, Volkswagen AG (Hrsg.), Wolfsburg 2001
- [FUJ 1988] Fujisawa, M.: Joining Method for Plate Body, japanisches Patent: B23K20/10/61278272, japanisches Patentamt 1988
- [GON 1992] Gonzáles, U.F./Shen, S.F./Cohen, C.: Rheological Characterization of Fast-Reacting Thermosets Through Spiral Flow Experiments, in: Polymer Engineering and Science, (32)03/1992
- [GRA 1977] Graham, J.A.: Adhesives that can live with oil, in: Machine Design, 08/1977, S.183-185
- [GRE 1999] Greiveldinger, M./Jacquet, D./Verchere, D./Shanahan, M.E.R: Adhesion of oil-covered substrates: Behaviour in the interphase during cure, in: Adhesion 1999 (Tagungsband), Cambridge 1999, S.141-146
- [GRE 2000] Greiveldinger, M./Shanahan, M.E.R./Jacquet, D./Verchere, D.: Oil-covered Substrates: A model Study of the Evolution in the Interface during Cure of an Epoxy Adhesive, in: Journal of Adhesion, 73/2000, S.179-195
- [GRO 1995] Groß, A./Hennemann, O.-D./Bischoff J.: Öl- und Feuchtigkeitseinfluß beim Kleben nicht vorbehandelter Stähle, in: Stahl, 02/1995, S.66-69

- [GRO 2001] Groß, A./Niermann, D./Borst, V./Brede, B.: Wettbewerbssicherung durch Weiterbildung zum Klebfachingenieur, in: Fachtagung Fertigungssystem Kleben (Tagungsband), Bremen 2001, S.36-46
- [GRU 2000] Gruber, W.: Hightech-Industrieklebstoffe – Grundlagen und industrielle Anwendungen, Verlag Moderne Industrie: Landsberg a.L. 2000
- [HAB 1995] Habenicht, G.: Kleben – Leitfaden für die praktische Anwendung und Ausbildung, Vieweg Verlag: Wiesbaden 1995
- [HAB 1997] Habenicht, G.: Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen, 3. Auflage, Springer Verlag: Berlin 1997
- [HAL 1996] Halley, P.J./Mackay, M.E.: Chemorheologie of Thermosets – An Overview, in: Polymer Engineering and Science, (36)/05 1996, S.593-609
- [HAL 2003] Halliday, D./Resnik, R./Walker, J.: Physik (Titel der Orginalausgabe: Fundamentals of Physics, 2001), 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag: Weinheim 2003
- [HAU 1979] Hautojärvi, P.: Positrons in Solids, Springer Verlag: Berlin 1979
- [HEN 1992] Hennemann, O.-D./Brockmann, W./Kollek, H. (Hrsg.): Handbuch Fertigungstechnologie Kleben – Forschungsergebnisse aus dem BMFT-Verbundprojekt, Carl Hanser Verlag: Bremen/München 1992
- [HEN 1994] Hennemann, O.-D./Groß, A./Theuerkauff, P.: Kleben nicht vorbehandelter Stahlbleche, in: Schweißen und Schneiden, (11)46/1994, S.554-558
- [HES 1997] Heskamp, D.: Chemo-Rheologie von reaktiven Epoxidharz-Klebstoffen, Diss., Aachen 1997
- [HON 1990] Hong, S.G./Boerio, F.J: Adhesive Bonding of Oil-Contaminated Steel Substrates, in: Journal of Adhesion, 32/1990, S.67-88
- [HON 1992] Hong, S.G./Cave, N.G./Boerio, F.J: The Modification of Epoxy/Metal Interfaces by Adsorbed Contaminants, in: Journal of Adhesion, 36/1992, S.265-279

- [HON 1994] Hong, S.G./Shu, H.X.: ATR-Analysis of the Oil-Absorption of a Two-Part Epoxy Adhesive on Oil-Contaminated Metal Substrates, in: Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics, 32/1994, S.2421-2433
- [HON 1995] Hong, S.G./Boerio, F.J.: Assimilation of Oil from Metal Surfaces by Epoxy Adhesives: XPS and ATR Analyses, in: Journal of Applied Polymer Science, 55/1995, S.437-449
- [HUB 2003] Huber, O./Bicker, M. (Hrsg.): 1. Landshuter Leichtbaukolloquium – Innovationen und Erfahrungen im Leichtbau-Kompetenznetzwerk, LC Verlag: Landshut 2003
- [INT 2004] Intrau, M.: Zum Einsatz von Leistungultraschall als klebtechnische Oberflächenvorbehandlung von kontaminierten Fügeteilen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2004
- [JEA 2003] Jean, Y. C./Mallon, P. E./Schrader, D. M. (Hrsg.): Principles and Applications of Positrons & Positronium Chemistry, World Scientific Verlag: New Jersey 2003
- [KAJ 1998] Kajiwara, R./Takahashi, T./Tsubosaki, K./Watanabe, H.: Influence of surface cleanliness on ultrasonicball bondability of Au wire on to Au, Cu and Al pads, in: Welding International, (11)12/1998, S.872-883
- [KAM 1973] Kamal, M.R./Sourour, S./Ryan, M.: Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, in: Polymer Engineering and Science, (13)01/1973, S.59-64
- [KAN 1989] Kano, K./Haruhara, T./Hayasaka, N.: Bonding of Object and Unit therefore, japanisches Patent: C09J 5/04 / 63087873, japanisches Patentamt 1989
- [KAR 1996] Karkanias, P.I./Partridge, I.K./Attwood, D.: Modelling the cure of a Commercial Epoxy Resin for Applications in Resin Transfer Moulding, in: Polymer International, 41/1996, S.183-191
- [KAR 2000] Karkanias, P.I./Partridge, I.K.: Cure Modelling and Monitoring of Epoxy/Amine Resin Systems – I. Cure Kinetics Modelling, in: Journal of Applied Polymer Science, 77/2000, S.1419-1431

- [KAR 2000b] Karkanias, P.I./Partridge, I.K.: Cure Modelling and Monitoring of Epoxy/Amine Resin Systems – II. Network Formation and Chemoviscosity Modelling, in: Journal of Applied Polymer Science, 77/2000, S.2178-2188
- [KEI 2003] Keiling, T./Spitzer, M.: Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von haftungsmindernden Oberflächenverunreinigungen im Zusammenhang mit der Entwicklung toleranter Klebprozesse, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2003
- [KIN 1983] Kinloch, A.J. (Hrsg.): Durability of structural adhesives, Applied Science Publishers Verlag: New York 1983
- [KIN 1996] Kinloch, A.J.: Adhesives in Engineering, in: 48. T. Hawskley M. Lectures, Proceedings Inst. Mech. Engineering, London 1996, S.307-335
- [KLE 2001] Kleinert, H./Gehrke, J./Zschipke, H.: Mit Trockenschmierstoff beschichtete Aluminiumbleche erfolgreich kleben, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 11/2001, S.32-35
- [KLE 2001b] Kleinert, H./Gehrke, J./Zschipke, H.: Kleben von beschichteten (Trockenschmierstoff) Aluminiumblechen, in: Fachtagung Fertigungssystem Kleben (Tagungsband), Bremen 2001, S.47-55
- [KON 2003] Kong, C.Y./Soar, R.C./Dickens, P.M.: Characterization of aluminium 6061 for the ultrasonic consolidation process, in: Materials Science and Engineering, A363/2003, S.99-106
- [KRA 1999] Krause-Rehberg, R./Leipner, H. S.: Positron Annihilation in Semiconductors, Springer Verlag: Berlin 1999
- [KRÄ 2000] Krämer, N.: Adhäsive Befestigung indirekter zahnfarbener Restaurationen – Möglichkeiten und Grenzen, Bayerische Landes Zahnärztekammer (Hrsg.), München 2003
- [KUT 1988] Kuttruff, H.: Physik und Technik des Ultraschalls, Hirzel Verlag: Stuttgart 1988
- [LAM 1997] Lammel, C.: Methoden zur Integration der Klebtechnik in eine moderne Serienfertigung, Diss., München 1997

- [LAU 1975] Lauterborn, W./Bolle, H.: Experimental investigation of cavitation bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary, in: *Journal of Fluid Mechanics*, 72/1975, S.391f
- [LÖS 2003] Löschner, R.: Untersuchungen zur Herstellung von kontaminationstoleranten Klebeverbindungen durch Einkopplung von Leistungsschall in die Polymer/Substrat-Grenzfläche, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2003
- [LUO 1989] Luoma, G.A.: New Epoxy Adhesives for Bonding to poorly prepared Surfaces, in: 21st Int. SAMPE Technical Conference 1989 (Tagungsband), Atlantic City 1989, S.33-42
- [MAC 1976] Macosko, C.W./Miller D.R.: A new Derivation of Average Molecular Weights of Non-linear Polymers, in: *Macromolecules*, 09/1976, S.199-206
- [MAS 1999] Mason, T.J.: *Sonochemistry*, Oxford University Press.: New York 1999
- [MAS 2002] Mason, T.J./Lorimer J.P.: *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH Verlag: Weinheim 2002
- [MAY 1988] May, C.A. (Hrsg.): *Epoxy Resins – Chemistry and Technology*, 2. Auflage, M. Dekker Verlag: New York 1988
- [MÖG 2002] Möglich, H.: Per Ultraschall dicht geschweißt, in: *Neue Verpackung*, 05/2000, S.24-25
- [MUN 1996] Mundwiler, R./Anthamatten, B.: Bestimmung und Einfluss der Oberflächenreinheit im Klebeprozess, in: Schindel-Bidinelli, E.(Hrsg.): *Swiss Bonding 1996* (Tagungsband), Rapperswil/Schweiz 1996, S.369-382
- [NAT 1988] Natale, T.V.: Adhesive Bonding for Tensile Shear, in: *Automotive Engineering*, (96)07/1988, S.23-26
- [OGA 1995] Ogawa, T./Ochiai, K./Masuichi, M.: Simulation Analysis on the Diffusion of a Rust-Preventing Oil into an Oil-Accommodating Adhesive, in: *Journal of Adhesion*, 49/1995, S.83-96

- [OGA 1997] Ogawa, T./Hongo, M.: Fracture mechanics and oil absorption of an oil-accommodating adhesive, in: Journal of Adhesion Science Technology, (11)9/1997, S.1197-1209
- [OGA 1999] Ogawa, T./Takenouchi, T./Osawa, S.: Effects of Components on Apparent Shear Strength in Oil-Accommodating Adhesives, in: Journal of Adhesion, 71/1999, S 143-152
- [PAH 1995] Pahl, M./Gleißle, W./Laun, H.-M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, 4. Auflage, VDI-Verlag: Düsseldorf 1995
- [PAR 1982] Parker, B.M./Waghorne, R.M: Surface pre-treatment of carbon fibre composites for adhesive bonding, in: Composites, 07/1982, S.280-287
- [PAR 1985] Parker, B. M./Poole, P./Stone, M.H./Sutton, G.R./Wilson, R.N.: Problems in bonding of CFRP, in: Adhesive, Sealants and Encapsulants 1985 (Tagungsband), London 1985, S.234-247
- [PAR 1986] Parker, B.M.: Adhesive bonding of contaminated carbon fibre composites, in: International Conference on Structural Adhesives in Engineering, London 1986, Mech-Engineering Conference Publications (Hrsg.), 06/1986, S.123-131
- [PAR 1989] Parker, B.M.: Bondability of carbon fibre composites, in: Bonding and repair of composites (Tagungsband), London 1989, S.51-56
- [PES 2003] Peschka, M: Klebstoffauswahl – Vorschlag für eine systematische Vorgehensweise, in: 3. Fachkonferenz – Kleben in der Praxis (Tagungsband), Stuttgart 2003
- [POC 2002] Pocius, A.: Adhesion and adhesives technology – an introduction, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag: München 2002
- [PRA 2001] Prasse, T.: Elektrische leitfähige polymere Funktions- und Strukturverbundwerkstoffe auf der Basis von Kohlenstoff-Nanopartikeln und -fasern, Diss., Hamburg 2001
- [PRE 2003] Preusser, W./Gierl, C./Tacker, M.: Qualitätsrelevante Aspekte beim Einsatz der Klebtechnik in der Automobilfertigung, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 09/2003, S.38-40

- [PUT 1985] Puttscher, R./Starkow, K.: Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen, dt. Patent : WP C09 J / 259 541 0, dt. Patentamt 1984
- [RIT 2002] Rittscher, T.: Untersuchungen zu Potential, Alterungsverhalten und Wirkungsweise von kontaminationstoleranten Klebstoffen für Reparaturen von CFK-Integralbauweisen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2002
- [ROS 1985a] Rosty, R.A. et. al.: U.S Army Armament Research and Development Center Technical Reports – ARSCD-TR-8402, Dover/New Jersey 1985
- [ROS 1985b] Rosty, R.A. et. al.: U.S Army Armament Research and Development Center Technical Reports – ARSCD-TR-85002, Dover/New Jersey 1985
- [RUH 1983] Ruhsland, K./Schoene, P./Winkler, B./Kornett, K.: Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen, dt. Patent : WP C09 J / 2397278, dt. Patentamt 1983
- [RYA 1979] Ryan, M.E./Dutta, A.: Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation, in: Polymer, 20/1979, S.203-206
- [SAB 1996] Sabel, H.: Stand der Technik bei Wasserlacken für die Metalllackierung, in: Journal für Oberflächentechnik, 12/1996, S.40-45
- [SCH 1974] Schödel, U.: Öllösliche Polymerisate als Viskositätsindexverbesserer, in: Mineraloel-technik, (19)14-15/1974, S.1-35
- [SCH 1996] Schwuger, M.J./Findenegg, G.H.: Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Thieme Verlag: Stuttgart 1996
- [SCH 1997] Schatz, G./Weidinger, A.: Nukleare Festkörperphysik, Teubner Verlag: Stuttgart 1997
- [SCH 2000] Schmidt, M.: Macroscopic Volume and Free Volume of Polymer Blends and Pressure-densified Polymers, Diss., Department of Polymer Technology, University of Technology Göteborg, Göteborg 2000

- [SCH 2003] Schlimmer, M.: Mit klebtechnischen Simulationslösungen zu konkurrenzfähigen Produkten, in: Fachtagung Fertigungssystem Kleben (Tagungsband), Bremen 2003, S.10-20
- [SHA 2000] Shanahan, M.E.R: Diffusion Effects in the Wetting of a Contaminated Surface, in: Journal of Colloid and Interface Science, 229/2000, S.168 -173
- [SHA 2001] Shanahan, M.E.R./Greifeldinger, M.: Haftung auf geöltem verzinktem Stahl, in: Schindel-Bidinelli, E. (Hrsg.): Kleben – Swiss Bonding 2001 (Tagungsband), Rapperswil/Schweiz 2001, S.335-345
- [SHA 2002] Shanahan, M.E.R./Greifeldinger, M.: Wetting of Galvanised Steel by an Epoxy Adhesive: Effects of Surface Oil, in: Adhesion and Interface, (03)01/2002, S.20-23
- [SIE 1986] Siebert, A.R./Tolle, L.L./Drake, R.S.: CTBN-Modified Epoxies work in poor bonding conditions, in: Adhesives AGE, 07/1986
- [SOR 2002] Sorge, G.: Faszination Ultraschall, Teubner Verlag: Stuttgart 2002
- [SPE 2003] Sperr, P./Egger, W./Kögel, G./Gudladt, H.-J/Wetzel, M. et. al.: Weitergehende Untersuchungen, Studien- und Diplomarbeiten zum Aushärteverhalten von Epoxidharzklebstoffen mittels Positronenlebensdauerspektroskopie, nicht veröffentlichte Ergebnisse und Arbeiten der Institute für Werkstoffkunde & Physik der Universität der Bundeswehr München/Fakultät für Luft- & Raumfahrttechnik, München 2003
- [SPR 1997] Sprenger, S./Weber, C./Pulliam, L.: Elastomer-modified epoxy prepolymers – the new generations, in: European Adhesives and Sealants, 09/1997, S.9-12
- [SPR 2003] Sprenger, S./Eger, C./Kinloch, A./Taylor, A./Lee, J.H./Egan, D.: Nanoadhesives: Toughness and high strength, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 03/2003
- [SPR 2004] Sprenger, S.: NBR/CTBN Modifikationen und Kontaminationstoleranz, Workshop Hanse Chemie/WIWEB, Hamburg 2004
- [STR 2000] Strehmel, V.: Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien, Habil., elektronisches Dokument der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Hrsg.), Halle/Wittenberg 2000

- [TAO 1972] Tao, S.J.: Positronium Annihilation in Molecular Substances, in: Journal of Chemical Physics, 56/1972, S.5499f
- [TER 2003] Henkel Teroson GmbH (Hrsg.): Technische Daten/technisches Datenblatt – Terokal 5045, Heidelberg 2003
- [UED 1994] Ueda, Y./Nishida, T.: Mixing of Adhesive Components under Agitation, japanisches Patent: C09J163/00/B01F11/02/04233115, Japanisches Patentamt 1994
- [UHU 2003] UHU GmbH (Hrsg.): Technische Daten/technisches Datenblatt – UHU plus, endfest 300, Bühl 2003
- [VDI 2000] VDI Technologiezentrum (Hrsg.): Technologiefrüherkennung/Technologienalyse – Von der Kavitation zur Sonotechnologie, Düsseldorf 2000
- [VDI 2002] VDI-Nachrichten (Hrsg.): Ultraschall schweißt Beutel dicht, in: VDI-Nachrichten, 17/2002, S.14
- [VIS 2003] Vissing, K.-D.: Reinigung von Metalloberflächen – Mehr als sauber, in: Adhäsion-Kleben und Dichten, 12/2003, S.13-19
- [VOH 1991] Vohwinkel, F.: Stand der Klebtechnik bei Kohlenfaser-Verstärkten Kunststoffen (CFK), Forschungsbericht der Fachhochschule Osnabrück (Hrsg.), Osnabrück 1990
- [VOJ 1998] Vojta, G./Renner, U.: Diffusion on Fractals, in: Kärger, J./Heitjans, P./Haberlandt, R. (Hrsg.): Diffusion in Condensed Matter, Vieweg Verlag: Wiesbaden/Braunschweig 1998, S.307-318
- [WAC 2002] Wacker-Chemie GmbH (Hrsg.): Wirkungsweise, Herstellung und Chemischer Aufbau von Wacker HDK, München 2002
- [WEL 2004] Wellnitz, J.: Leichtbau durch Mischbauweise im Rahmen integraler Entwicklungsprozesse im Fahrzeugbau/High-Tech Offensive Zukunft Bayern (HTO), Presse-Präsentation/Mitteilung, Ingolstadt 09.01.2004

- [WET 2003] Wetzels, M.: Untersuchung technischer Epoxidharze mittels dynamisch-mechanischer Analyse und Positronenlebensdauerspektroskopie, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München 2003
- [WHI 1982] Whitney, J.M./Browning, C.E./Hoogsteden, W.: A Double Cantilever Beam Test for Characterizing Mode I Delamination of Composite Materials, in: Journal of Reinforced Plastic Composites, 01/1982, S.297
- [WIL 1993] Willeke, R.: Untersuchung zur Diffusion und Grenzflächenbildung zwischen Metallen und Polymeren, Diss., Göttingen 1993
- [WIL 1994] Willutzki, P.: Verbesserung und Erweiterung des gepulsten Positronenstrahlensystems für temperaturabhängige Lebensdaueremessungen von Positronen in Festkörpern, Diss., Universität der Bundeswehr München, München 1994
- [WIL 2001] Wilken, R./Hartwig, A.: Der Einfluss siliconhaltiger Trennmittelbestandteile auf die Verbundfestigkeit von Klebungen mit Haftklebebandern, AiF-Projekt-Bericht 11952, Institut für Fertigungstechnologie und Materialforschung (IFAM/Fraunhofer-Gesellschaft, Hrsg.), Bremen 2001
- [WIL 2002] Wilken, R./Hartwig, A./Hennemann, O.-D.: Siliconkontaminationen (Teil 3): Warum klebt es trotzdem?, in: Adhäsion – Kleben und Dichten, 04/2002, S.36-39
- [WIN 1975] Winkler, B./ Ruhslund, K.: Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen, dt. Patent : WP C09 J / 190 317, dt. Patentamt 1975
- [WIN 1977] Winkler, B./ Ruhslund, K.: Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen, dt. Patent : WP C09 J / 196 925, dt. Patentamt 1977
- [WIW 2002] Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB, Hrsg.): Betriebsstoffliste der Bundeswehr, Erding 2002
- [WOL 2001] Wolfrum, J./Boelingen, M./Luigart, F./Czarnecki, J.v.: Klebtechnische Reparatur kontaminierter CFK-Leichtbauweisen, in: Fachtagung Fertigungssystem Kleben (Tagungsband), Bremen 2001, S.121-134

- [WOL 2001b] Wolfrum, J./Luigart, F.: Reparaturverhalten kontaminierter CFK-Werkstoffe, in: MP-Materialprüfung, (43)04/2001, S.123-127
- [WOL 2001c] Wolfrum, J./ Boelingen, M./Luigart, F./Czarnecki, J.v.: Klebtechnische Reparaturen kontaminierter CFK-Mischbauweisen (Teil 1), in: Adhäsion – Kleben und Dichten, (45)07-08/2001, S.33-37
- [WU 1990] Wu, X./Chen, Y./Tang, J./Qi, Z.: A Viscosity Model of Epoxy Resin Matrix During Curing Process, in: 22nd International SAMPE Technical Conference 1990 (Tagungsband), Covina/USA 1990, S.2017-2023
- [YOU 1984] Young, D.E./Gillary, E.W./Hoffman, D.C.: A microscopic investigation of bubble formation nuclei, in: Journal of Acoustic Society America, 76/1984, S.1511-1521

ANHANG

Einteilung der Fügeverfahren nach DIN 8580

