



Ortwin Hahn und Karsten Kroos, Paderborn

● **Klebverbindungen: Einfluß der Klebschichtstruktur**

Sonderdruck aus INGENIEUR **WERKSTOFFE** 2 (1990) Nr. 7-8, Seite 56/59

Bericht Nr. 115
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.



[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

KLEBVERBINDUNGEN: EINFLUSS DER KLEBSCHICHTSTRUKTUR

Kleilverbindungen mit verzinkten Feinblechen sind ein komplexer Verbundwerkstoff. An diesem Beispiel werden der Einfluß der Klebschichtstruktur auf die mechanischen Eigenschaften und die Langzeitbeständigkeit von Kleilverbindungen gezeigt.

Das Eigenschaftsprofil eines geklebten Werkstoffverbundes mit verzinkten Feinblechen wird im wesentlichen durch die Haftfestigkeit des metallischen Überzuges und durch die Adhäsion des Klebstoffes geprägt. Sind die Bindungskräfte in beiden Fällen groß genug, kommt der strukturabhängigen Kohäsionsfestigkeit der Klebfugen unter Festigkeitsgesichtspunkten eine besonders große Bedeutung zu. Bei kombinierter Last- und Medieneinwirkung wird das Versagen der Verbindungen in der Regel im Grenzschichtbereich eingeleitet.

Klebstoffe weisen eine heterogene Materialmorphologie auf. Diese ist unter anderem abhängig von der chemischen Basis, von Füllstoffen und von den Herstellungsbedingungen [1 bis 5]. Von den elektronenmikroskopisch nachweisbaren Überstrukturen hängt das mechanische Werkstoffverhalten der Klebschichten ab.

In den Klebfugen kommt es an den metallischen Kontaktflächen, deren Aktivität von den Substraten und den Vorbehandlungsverfahren bestimmt wird, zu einer beeinflussten Polymerstrukturierung. Das bedeutet, daß das mechanische Verhalten der Klebschichten nicht nur temperatur- und geschwindigkeits-, sondern außerdem noch ortsabhängig ist.

In den fügeteilnahen Klebschicht-ebenen führen überkritische Werkstoffbeanspruchungen zu einer Aufweitung der Strukturelemente und senkrecht zur Hauptverformungsrichtung auch zu Rissen und damit irreversiblen Schädigungen. Beides setzt die Langzeitbeständigkeit hygrothermisch beanspruchter Verbindungen herab [1, 2, 6].

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit elektrolytisch- und feuerverzinkten Füge-teilen zeigen, daß der

Grenzschichtbereich einen grundsätzlich dreidimensionalen Aufbau in Form einer Säulenstruktur hat. Freivolumina in diesem Randzonengefüge sind die Ursachen des viskoelastischen Verhaltens des Grenzschichtgefüges und des großen Diffusionskoeffizienten.

Schubspannung-Gleitungsverhalten von Klebschichten

Der Zugscherversuch an einschnittig überlappt geklebten Füge-teilen wird am häufigsten zur Beurteilung des Festigkeitsverhaltens flächiger Kleilverbindungen herangezogen. Experimentelle wie theoretische Beanspruchungsanalysen zeigen, daß an den Überlappungsenden insbesondere von Feinblechklebungen infolge unterschiedlicher Füge-teildehnungen Spannungs- und Verformungsüberhöhungen auftreten [7, 8]. Wenn in diesem Bereich kritische Werkstoffbeanspruchungen der Klebschicht bzw. der Grenzschicht oder des Zinküberzuges überschritten werden, treten irreversible Schädigungen

gen auf, deren Entstehung und Fortschritt z. B. mit der Schallemissionsanalyse erfaßt werden können [9, 10].

Für Untersuchungen zum mechanischen Klebschichtverhalten von Feinblechklebungen wurde eine Probengeometrie in Anlehnung an die DIN 54 451 festgelegt, bei der die Füge-teilverformungen näherungsweise vernachlässigt werden können. Damit wird die Messung der Klebschichtgleitung γ bei Feinblechklebungen sinnvoll, die im vorliegenden Fall mit dem in Bild 1 dargestellten optoelektronischen Wegaufnehmer durchgeführt wurde. Dieses Meßsystem hat eine Auflösung von 1 μ m.

Die in Bild 2 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß sich die Füge-teiloberfläche sehr stark auf das werkstoffmechanische Verhalten der mit einem Klebstoff auf Epoxidharzbasis gefügten Verbindungen auswirken kann. Bei dem mit a) bezeichneten Füge-teilwerkstoff handelt es sich um ein feuerverzinktes Feinblech ohne Zinkblumen, das mit b) bezeichnete Füge-teil ist durch eine deutliche Blumenbildung gekennzeichnet. Die dra-

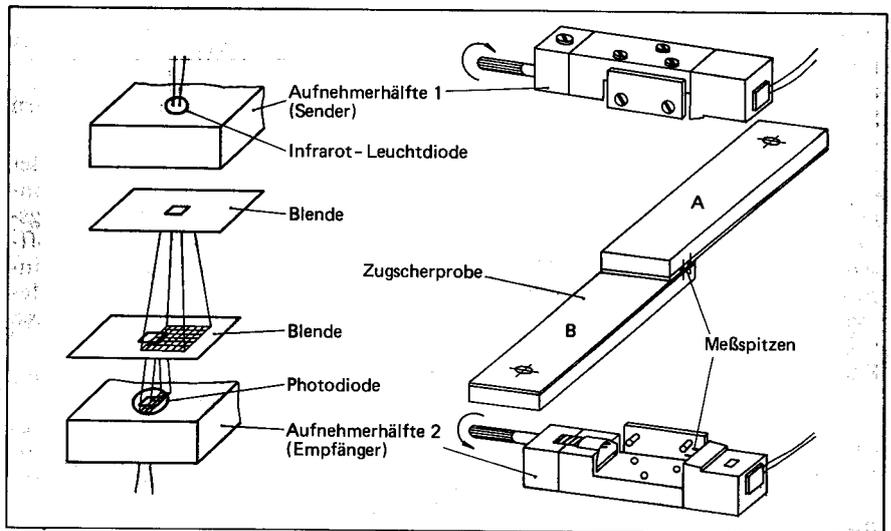


Bild 1. Funktionsprinzip des Schubverformungsaufnehmers für Verbundblechklebungen.

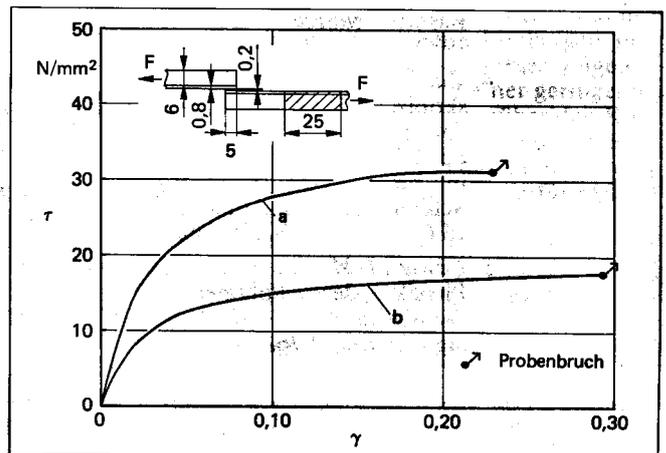


Bild 2. Schubspannung-Gleitungsdiagramm. Klebstoff: EP 37. Füge-teilwerkstoffe: a) St 05 Z 100 SC (ohne Zinkblume), b) St 02 Z 275 MA (mit Zinkblume). Vorbehandlung: Entfettet. Aushärtebedingungen: 180 °C/30 min. Prüfgeschwindigkeit: 3 mm/min.

Prof. Dr.-Ing. Ortwin Hahn, Jahrgang 1941, Studium des Maschinenbaus und 1975 Habilitation an der RWTH Aachen, ist Leiter des Laboratoriums für Werkstoff- und Fügetechnik an der Universität-Gesamthochschule Paderborn. - Dipl.-Ing. Karsten Kroos, Jahrgang 1960, studierte Maschinenbau an der Universität-GH-Paderborn. Er ist dort wissenschaftlicher Angestellter am Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik.

stischen Unterschiede in den mechanischen Klebschichteigenschaften sind vornehmlich auf das unterschiedliche Versagensverhalten der Verbindungen zurückzuführen. Die Verbindungen aus dem Werkstoff ohne Zinkblumen versagten kohäsiv, die aus dem Werkstoff mit Zinkblumen adhäsiv. Die Ursachen dafür liegen zum einem in der Deckschichthaftung von Oxidauflagen und zum anderen in dem unterschiedlichen strukturellen Aufbau des Klebstoffes EP 37 bei diesen beiden Füge-
 teilwerkstoffen.

Bei den Verbindungen aus den Blechen mit Zinkblumen wurde Aluminium über Mikroanalysen an den Klebstoffresten im Bereich der Bruchflächen festgestellt. Aluminium spielt als Bestandteil im Zinkbad bei der Oberflächenveredelung eine Rolle und lagert sich auf den Überzügen in der Regel als Aluminiumoxid in Schichtdicken von z. B. 10 nm ab.

Gegenüberstellungen der Bruchfestigkeiten und der Schubmoduln von Klebverbindungen mit verstärkten Füge-
 teilen zeigen, daß die mechanischen Klebschichteigenschaften von der Füge-
 teileroberfläche abhängig sind, Bild 3 und Bild 4. Bei beöhlten Füge-
 teilen, das ist die praxisgerechteste Variante, zeigen sich auch Unterschiede zwischen elektrolytisch- und feuerverzinkten Proben. Diese sind auf Unterschiede in den mechanischen Polymereigenschaften zurückzuführen. Die elektrolytisch verzinkten Füge-
 teile haben aufgrund ihrer feinkristallinen Oberfläche eine größere Ölaufnahme. Dieses Öl stört die Vernetzung des Klebstoffes und macht ihn im werkstoffmechanischen Sinn duktiler. Dies wird durch einen kleineren Schubmodul deutlich, Bild 4. Die Kohäsionsfestigkeit sinkt aufgrund des gestörten Aufbaus der Bindungskräfte. Diese Ergebnisse lassen den wichtigen Schluß zu, daß sich das Öl in der gesamten Klebschicht verteilt und sich nicht ausschließlich im Grenzschichtbereich ansammelt.

Polymerstrukturen in den Klebfugen

Die Adhäsionsmechanismen zwischen Klebstoffen und metallischen Oberflächen beruhen auf physikalischen und chemischen Wechselwirkungen. Diese unterscheiden sich in ihrer Reichweite und den Bindungskräften.

Die Wirksamkeit der Bindungen wird durch Oxid- und Adsorptionsschichten auf den Oberflächen sowie durch die Rauheit, die zudem die mechanische Adhäsion prägt, beeinflusst. Unter diesen Gesichtspunkten stellen Zinküberzüge in Abhängigkeit ihres Herstellungsverfahrens und der Fertigungsrandbedingungen unterschiedliche Voraussetzungen für das Zustandekommen adhäsiver Bindungen dar.

Die Oberflächen führen aufgrund einer katalytischen Wirkung auf den Vernetzungsablauf und grenzflächenenergetischer Zusammenhänge zu einem gestörten Klebstoffrandzonegefüge mit einer Ausdehnung von mehreren μm . Rasterelektronenmikroskopi-

Bild 3. Zugscher- und Klebfestigkeiten von Feinblechverbindungen. Klebstoff: EP 37. Aushärtebedingungen: 180 °C/30 min. Füge-
 teilwerkstoffe: a) St 05 Z 100 SC, b) St 14 ZE-75/75-05, c) St 02 Z 275 MA. Vorbehandlung: beöht. Prüfgeschwindigkeit: 3 mm/min. A: Adhäsionsversagen, K: Kohäsionsversagen.

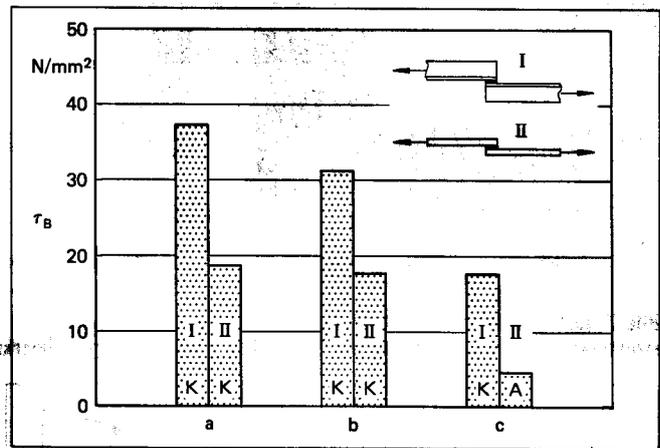


Bild 4. Schubmodule von Feinblechverbindungen. Klebstoff: EP 37. Aushärtebedingungen: 180 °C/30 min. Füge-
 teilwerkstoffe: a) St 05 Z 100 SC, b) St 14 ZE-75/75-05, c) St 02 Z 275 MA. Oberfl.-Vorbehandlung: I entfettet, II beöht. Prüfgeschwindigkeit: 3 mm/min. A: Adhäsionsversagen, K: Kohäsionsversagen.

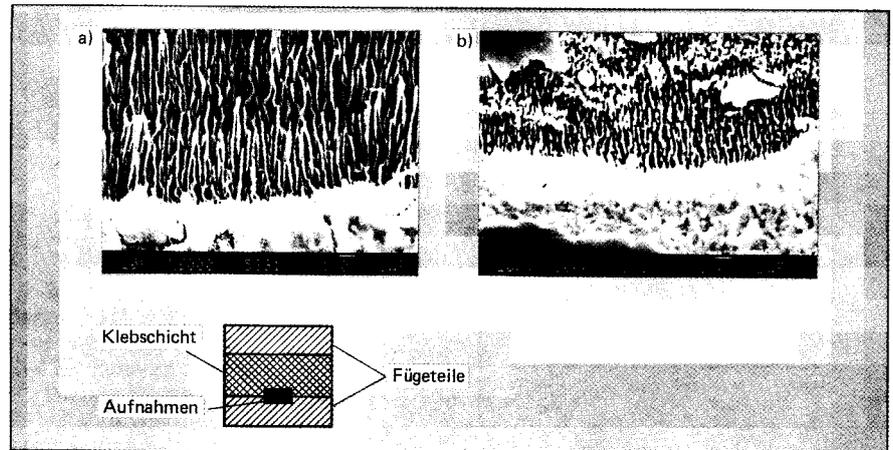
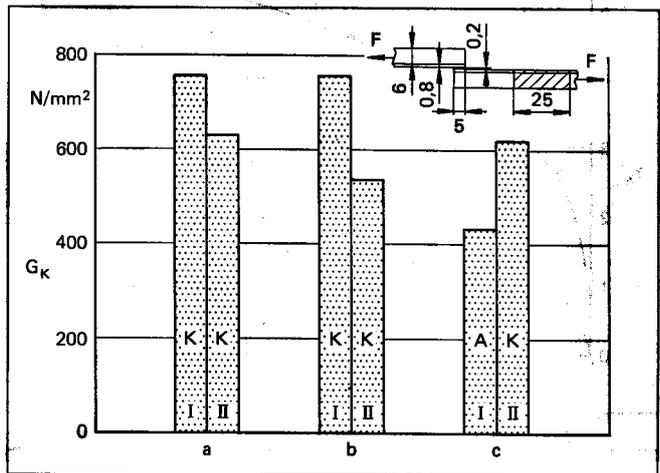


Bild 5. REM-Aufnahmen von Grenzschichtstrukturen. Klebstoff: EP 37. Werkstoffe: a) St 02 Z 275 MA, b) St 05 Z 100 SC. Aushärtebedingungen: 180 °C/30 min. Oberfl.-Vorbehandlung: Entfettet und Argonplasma.

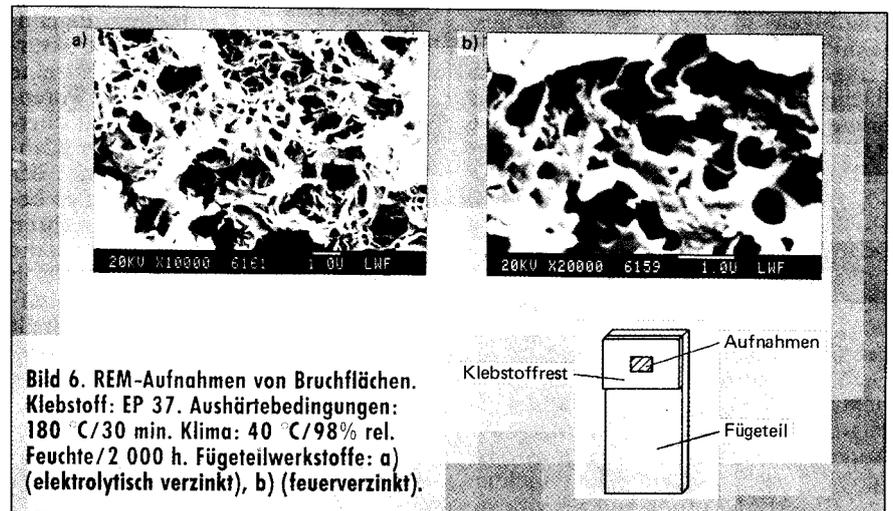


Bild 6. REM-Aufnahmen von Bruchflächen. Klebstoff: EP 37. Aushärtebedingungen: 180 °C/30 min. Klima: 40 °C/98% rel. Feuchte/2 000 h. Füge-
 teilwerkstoffe: a) (elektrolytisch verzinkt), b) (feuerverzinkt).

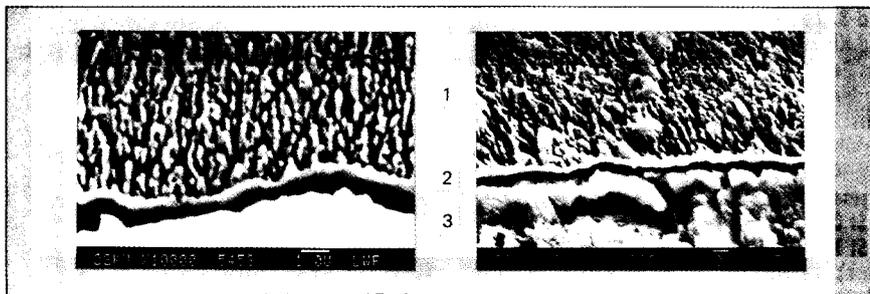


Bild 7. REM-Aufnahmen von Grenzschichtstrukturen: 1 Klebstoffgrenzschicht, 2 Reaktionsschicht, 3 Fügeblechwerkstoff.

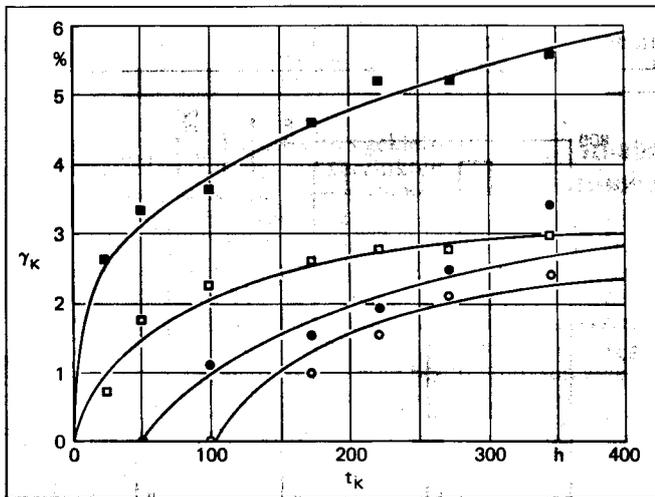


Bild 8. Schubgleitung in Abhängigkeit der Klimalagerdauer. Klebstoff: EP 37. Aushärtebed.: 180 °C/30 min. Klima: 40 °C/98% rel. Feuchte. Statische Last: 5 N/mm². Oberflächen-Vorbehandlung: Beölen.

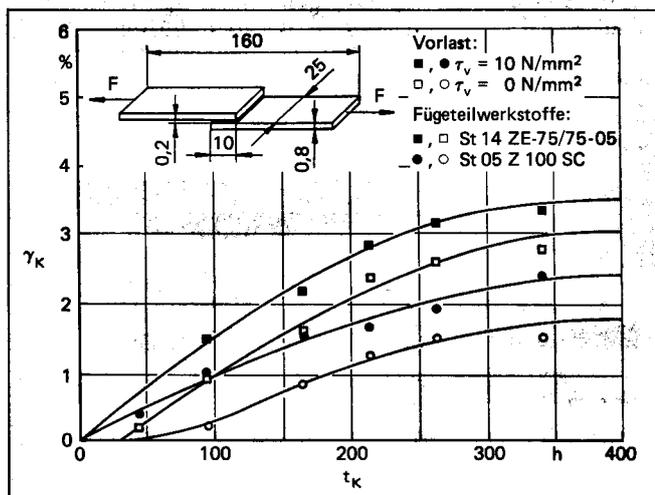


Bild 9. Schubgleitung in Abhängigkeit der Klimalagerdauer. Klebstoff: EP 54, übrige Parameter wie Bild 8.

sche Untersuchungen zeigen, daß das Randzonengefüge die Form einer Säulenstruktur hat. In Bild 5 sind REM-Aufnahmen von längsgeschliffenen Klebfugen wiedergegeben, die ausschnittsweise das orientierte Klebstoffgefüge in der Nähe der Fügeblechoberflächen zeigen. Deutlich wird, daß die orientierten Klebstoffstrukturen bei dem Blech mit Zinkblumen eine sehr viel größere Ausdehnung (≥ 30 bis $40\mu\text{m}$) in das Klebstoffinnere haben als bei dem Blech ohne Zinkblumen ($< 10\mu\text{m}$).

Die Bedeutung dieser unterschiedlichen Ausdehnung wird erst transparent, wenn man an Querschliffen oder bei Bruchflächen den Aufbau dieses Gefüges aus einer anderen Perspektive sichtbar macht. Die dazu in Bild 6 gezeigten fraktographischen Polymerstrukturen treten in näherungsweise adhäsiv geschädigten Klebstoffschichten auf. Die REM-Aufnahmen zeigen eine

deutliche Mikroporosität des Grenzschichtgefüges. Die zylindrischen bzw. kegelförmigen Poren stellen Freivolumina dar, die in den Längsschliffen als interstrukturelle Hohlräume abgebildet werden. Die lamellaren Strukturkörper stellen demnach nicht einzelne Polymerstränge, sondern die Porenwände dar. Auf jeden Fall übernehmen sie die Tragfunktion der Klebfugen. Unter dem Gesichtspunkt der Grenzschichtalterung erscheint es besonders wichtig, daß die Poren ihren größten Durchmesser in Fügeblechnähe haben. Das begründet die im Vergleich zur Klebstoffmittellinie hohe Feuchteaufnahme der Grenzschicht und stellt gleichzeitig die Ursache für die überproportionale Kriechneigung dieses Bereiches dar. Die höhere Verformbarkeit des Klebstoffrandzonengefüges bei statischer Langzeitbelastung ist damit eine Frage der Polymerdichte im Grenzschichtbereich.

Die Poren selbst dringen in der Regel nicht mit dem grenzflächennahen Durchmesser bis an die Fügeblechoberfläche vor. Auf den Fügeblechen befindet sich meist eine 0,5 bis $1\mu\text{m}$ dünne Reaktionsschicht, die eine sehr viel geringere Porosität zeigt, Bild 7. Das verzögert die Grenzschichtalterung.

Durch die Hohlräume und damit vornehmlich in der Grenzschicht findet keine reine Lösungsdiffusion statt, wie sie einer wissenschaftlichen Betrachtung z. B. mit Hilfe der Fickschen Diffusionsgesetze zugrunde liegt. Kondensationen können zu örtlichen Feuchtekonzentrationen und damit z. T. zu direkten Wechselwirkungen mit den Fügeblechoberflächen führen. Durch den Luftabschluß kann es zu komplexen chemischen Reaktionen, d. h. zu Korrosionsherden in den Klebfugen kommen. Denkbar sind dabei vor allem elektrochemische Formen der Korrosion bzw. der Auflösung adhäsiver Bindungen. Ein Indiz dafür ist die bei verzinkten Blechen oft beobachtete Weißrostbildung im Bereich der Klebflächen klimagelagerter Verbindungen.

Mechanisches Klebschichtverhalten bei hygrothermischer Belastung

Das Versagen realer Bauteile geht in der Regel von einer Schadensakkumulation aus, d. h. daß kurzfristig aufgetretene Überbeanspruchungen irreversible Strukturschädigungen verursachen, die sich unter Betriebsbeanspruchungen ausbreiten und die Gebrauchseigenschaften erst nach einem längeren Zeitraum einschränken. Das sich dabei beanspruchungsabhängig ändernde Eigenschaftsprofil der Klebschichten ist nicht kalkulierbar.

Unter Last- und Medieneinwirkung kommt es zu Dehnungen der polymeren Bindschichten. Die versagensrelevanten Grenzverformungen werden, wie oben gezeigt, vom strukturellen Klebschichtaufbau geprägt. Sie sind deshalb auch von der Fügeblechoberfläche abhängig, Bild 8 und Bild 9.

Die Untersuchungen zum werkstoffmechanischen Verhalten der Feinblechklebungen zeigten bei beöhlten Fügeblechen bereits eine Abhängigkeit der Duktilität der Verbindungen von der Fügeblechoberfläche, die sich auch in diesem Versuchsergebnis widerspiegelt. Gemäß dem Deformationsverhalten der Klebverbindungen mit den elektrolytisch verzinkten Fügeblechen ist bei diesen von einer geringeren Struktursteifigkeit gegenüber den Klebungen mit den feuerverzinkten Blechen auszugehen. Daß deren Bruch früher eintritt, ist ein Indiz für niedrigere Bindungskräfte.

Die Bilder 8 und 9 zeigen die zeitabhängigen Schubgleitungen von vorgeschädigten und nicht vorgeschädigten Verbindungen bei einer konstant-klimalagerung. Die mechanische Last betrug bei diesen Versuchen nur 50% der Vorlast, die die Deformationsvorgänge in Abhängigkeit der Bindschichtstruktur trotzdem zum Teil erheblich

beeinflusst. Unter Bezugnahme auf Untersuchungen zum „Kaiser-Effekt“, der aussagt, daß erst nach dem Überschreiten eines Vorlastniveaus neue Werkstoffschädigungen entstehen [11], kann aus diesen Untersuchungsergebnissen geschlossen werden, daß die Dehnungen unter zeitlich konstanter Last zu einem großen Teil auf das Weiterreißen vorhandener Fehlstellen zurückzuführen sind. Das zeigt, daß strukturelle Inhomogenitäten jeglicher Art zu einer Verschlechterung der Langzeitbeständigkeit führen. Die mit Schallemissionsmessungen festgestellten Beanspruchungsgrenzwerte stellen deswegen eine wichtige Dimensionierungsgrundlage dar.

Zusammenfassung

Die mechanischen Eigenschaften von Klebschichten sind sehr stark abhängig von der Fügeoberfläche und deren Vorbehandlung. Beides wirkt sich auf den strukturellen Binde-schichtaufbau aus und nimmt insbe-

sondere Einfluß auf die Polymerdichte im Grenzschichtbereich. Der ist gekennzeichnet durch einen dreidimensionalen strukturellen Aufbau. Dieser ist verbunden mit einer Mikroporosität, die für die Alterung unter Medien-einfluß große Bedeutung hat. Punktuell können eindiffundierte Medien, z. B. Luftfeuchtigkeit, an die Füge-teiloberfläche gelangen und damit die Grenzschichtalterung einleiten. Das trägt wesentlich zum Verständnis der bislang wenig geklärten Schadensme-chanismen unter feuchtwarmen Kli-mabedingungen bei. ■

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der vom Bundesminister für Wirtschaft über die Arbeitsgemein-schaft Industrieller Forschungsverei-nigungen (AIF) geförderten industri-ellen Gemeinschaftsforschung mit Unterstützung des „Gemein-schaftsausschusses Verzinken“ aus-geführt.

Literatur zum Thema

1. *Kötting, G.*: Untersuchung der Klebschichtmorphologie und der beanspruchungsabhängigen Deformations- und Versagensmechanismen in der Klebfuge von Metallklebverbindungen. Diss. Uni-GH-Paderborn (1984).
2. *Mathias, A.*: Einfluß der Abbindebedingungen auf die Struktur und das beanspruchungsabhängige Eigenschaftsprofil der Binde-schichten von Klebverbindungen. Diss. Uni-GH-Paderborn (1989).
3. *Wu, S.*: Polymer Interface and Adhesion. New York, Basel: Marcel Dekker, 1982.
4. *Zorll, U.*: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Strukturmerkmalen in der Nähe von Grenzflächen in heterogenen Polymer-Schichtsystemen. Adhäsion 16 (1972) Nr. 9, S. 302/307.
5. *Cowie, J. M.*: Chemie und Physik der Polymeren, Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1976.
6. *Yi, X. S.*: Untersuchungen zum Festigkeits-Deformations- und Alterungsverhalten von Klebstoffschichten. Diss. Uni-GH-Paderborn (1986).
7. *Otto, G.*: Untersuchung der Spannungen, Verformungen und Beanspruchungsgrenzen von Kunststoffschicht und Füge-teil bei einschnittig überlappten Metallklebverbindungen. Diss. RWTH Aachen (1978).
8. *Hahn, O., und B. Wender.*: Beanspruchungsanalyse von geometrisch und werkstoffmechanisch „unsymmetrischen“ Metallklebverbindungen mit der Finite-Element-Methode. Schweißen und Schneiden 37 (1985) Nr. 2, S. 74/79.
9. *Basner, G.*: Festigkeitsverhalten von Klebverbindungen aus galvanisch sowie feuerverzinkten Blechen. Diss. Uni-GH-Paderborn (1986).
10. *Hahn, O., und K. Kroos.*: Failure of adhesive bonded galvanized and zinc plated steel sheets under loading. IIW-Doc. XVI-541-88, Wien (1988).
11. *Kaiser, J.*: Untersuchungen über das Auftreten von Geräuschen beim Zugversuch. Diss. TU München (1950).