

Prof. Dr.- Ing. O. Hahn und Dipl.-Ing., Dipl.-Wirt. Ing. B. Motzko
Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik der
Universität-Gesamthochschule-Paderborn

**Möglichkeiten der Niederdruckplasma- und Corona-Behandlung von
verzinkten Stahlblechen zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit
geklebter Verbindungen**

Sonderdruck aus Tagungsband "Wärmearme Fügetechniken
– Kleben, Durchsetzfügen, Nieten –",
Paderborn, 5.-6. Mai 1993, S. 157-166

Bericht Nr. 124
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

Die Untersuchungen (AiF-Nr. 8231, GAV-Nr. FG 24) wurden im Rahmen der vom Bundesminister für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderten industriellen Gemeinschaftsforschung mit Unterstützung des "Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V." durchgeführt, dem besonderer Dank gebührt.

B. Motzko, O. Hahn

Möglichkeiten der Niederdruckplasma- und Corona-Behandlung von verzinkten Stahlblechen zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen *

Kurzfassung

Oberflächenveredelte Stahlbleche finden in der Karosserieserienherstellung aufgrund gestiegener Anforderungen an den Korrosionsschutz umfangreiche Anwendungen. Elektrolytisch- und feuerverzinkte Feinbleche sind dabei von besonderer Bedeutung. Beim Kleben stellen unterschiedliche Oberflächen der Zinküberzüge und zusätzliche Ölschichten oft sehr komplexe Anforderungen an das Adhäsionsvermögen der Klebstoffe.

Die zu fügenden verzinkten Oberflächen erfahren zudem durch Oberflächenbehandlungen Veränderungen, die sich u. a. in ihren klebtechnischen Eigenschaften widerspiegeln. Dabei können durch physikalische Oberflächenbehandlungen teilweise deutliche Festigkeitsverbesserungen, insbesondere nach einer Klimabearbeitung, erreicht werden, so daß Langzeitbeständigkeiten der Klebungen wie nach einer Chromatierung oder Phosphatierung der Fügeteile erzielt werden können.

1. Einleitung

Die Oberflächenbehandlung von Fügeteilen besitzt in der klebtechnischen Praxis eine bedeutende Rolle. Diese muß in bezug auf die Prozeßsicherheit und zunehmend auch im Sinne der Umweltverträglichkeit vielfältigen Anforderungen gerecht werden. Zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von verzinkten Oberflächen sind naßchemische Verfahren, wie das Chromatieren und das Phosphatieren gebräuchlich. Die eingesetzten chemischen Bäder bereiten allerdings große Entsorgungsschwierigkeiten. Die physikalischen Verfahren Niederdruckplasma- und Corona-Behandlung können u. U. die genannten Verfahren ersetzen. Im folgen-

* Die Untersuchungen (AiF-Nr. 8231) wurden im Rahmen der vom Bundesminister für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderten industriellen Gemeinschaftsforschung mit Unterstützung des "Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V." durchgeführt. Wir danken der Hoesch Stahl AG und der Thyssen Stahl AG für die Bereitstellung der Versuchsbleche und für die Möglichkeit der Durchführung von chemischen Analysen.

den werden vergleichende Untersuchungen zum Einfluß der physikalischen und chemischen Oberflächenbehandlungen auf die Eigenschaften unterschiedlich oberflächenveredelter Feinbleche beschrieben.

2. Zinkschichtabhängige Eigenschaften der Fügeteile und der Klebungen

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Überzugsvarianten bei verzinkten Feinblechen. Diese unterscheiden sich u. a. in ihrer Oberflächenstruktur und chemischen Zusammensetzung. Die REM-Oberflächenaufnahmen in **Bild 1** vermitteln einen Eindruck von der Oberflächentopografie der verschiedenen Feinbleche mit entsprechenden Überzügen.

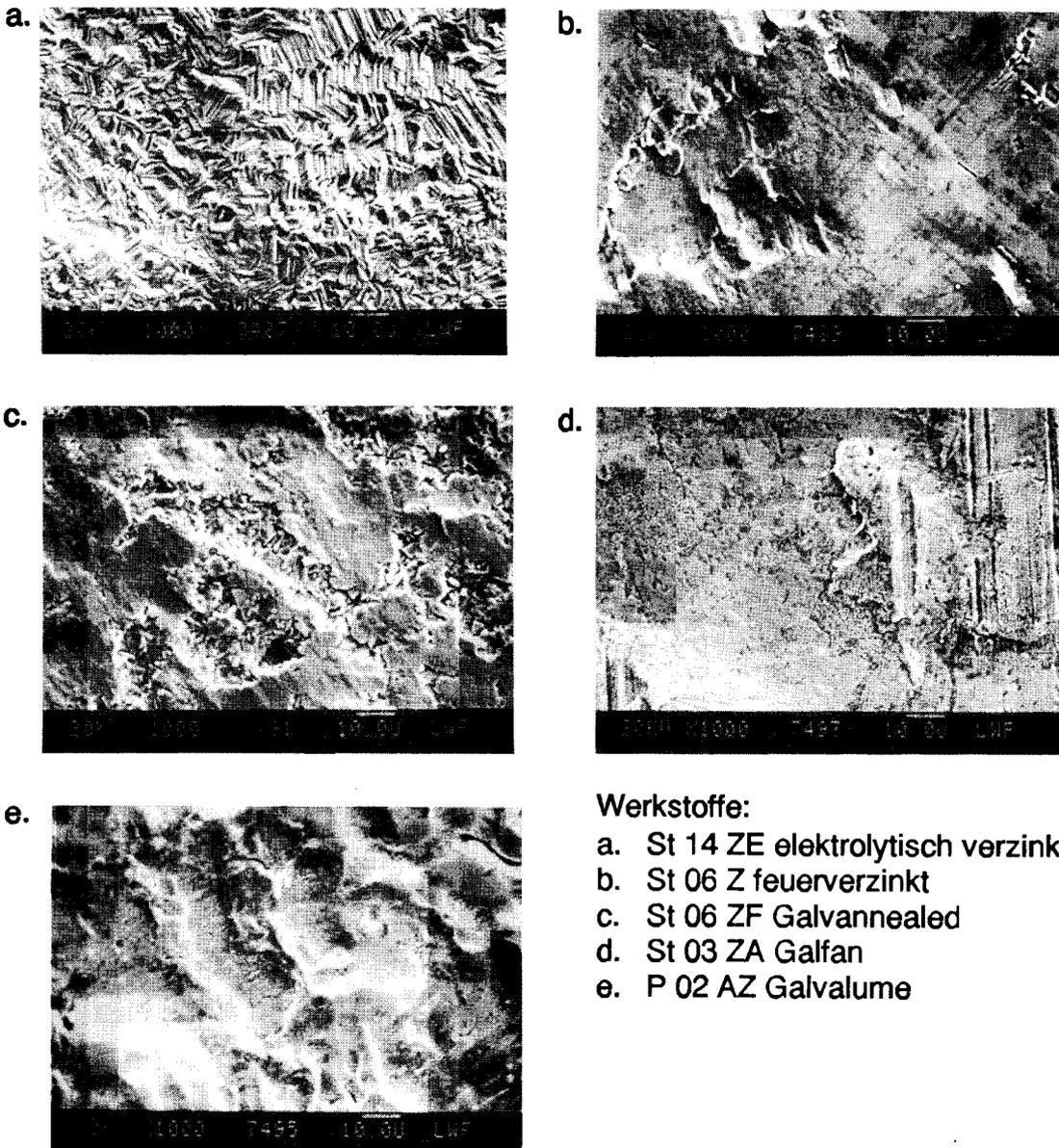


Bild 1: REM-Oberflächenaufnahmen unterschiedlich verzinkter Feinbleche

Während beim elektrolytisch verzinkten Feinblech St 14 ZE die Zinkkristallstrukturen deutlich sichtbar sind, ist dies bei den anderen Produkten nicht möglich. Die Verzinkungen unterscheiden sich weiterhin in der Oberflächenrauigkeit. Die geringste Rauigkeit weisen die Feinbleche St 14 ZE und St 06 Z auf. Dagegen ist die Oberfläche des Galvalume-Überzuges P 02 AZ und der Galvannealed-Verzinkung St 06 ZF unregelmäßig strukturiert, so daß eine größere Oberfläche für die Ausbildung von adhäsiven Bindungen mit dem Klebstoff zur Verfügung steht.

Auch in bezug auf die chemische Zusammensetzung der Zinküberzüge bestehen deutliche Unterschiede bei den fünf Produkten, **Bild 2**. Während die elektrolytische Verzinkung St 14 ZE fast kein Aluminium enthält, bestehen die obersten Atomlagen der Galfan-Verzinkung aus einer Aluminium-Zink-Legierung mit ca. 5 % Aluminium. An der Oberfläche des Galvalume-Überzuges, der nach Herstellerangaben zu 55 % aus Aluminium besteht, konnten ca. 10 % Aluminium nachgewiesen werden. Weiterhin unterscheiden sich die Überzüge insbesondere in ihrem Eisen-, Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt /1,2/.

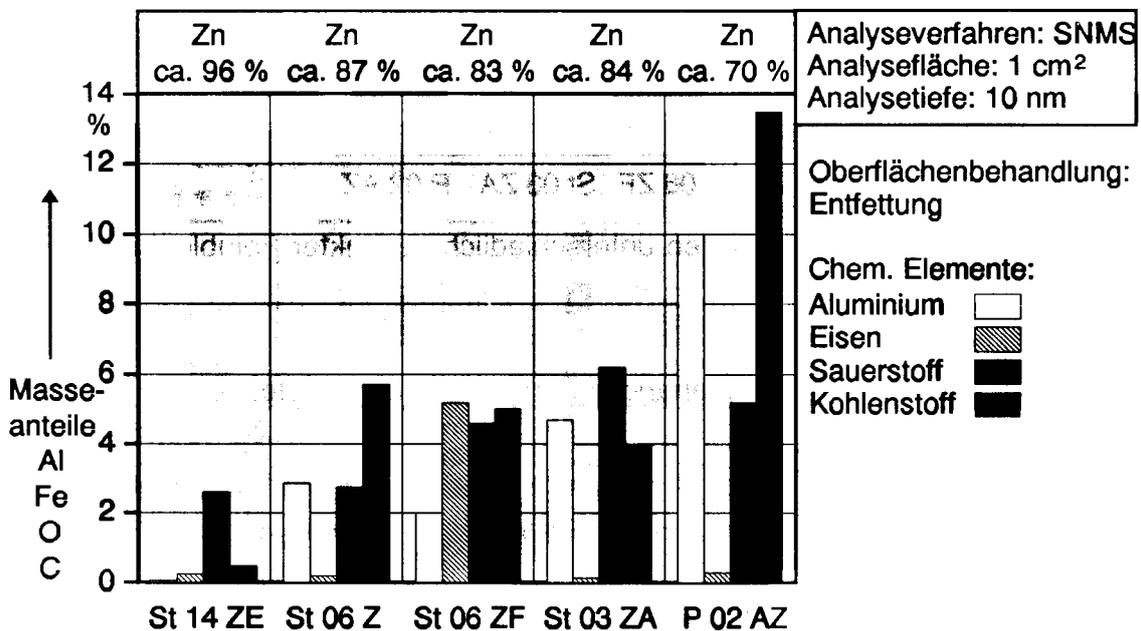


Bild 2: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen unterschiedlich verzinkter Feinbleche

Welchen Einfluß die Verzinkungen auf die Festigkeit einfach überlappter Klebungen ausüben, geht aus **Bild 3** hervor.

Die höchsten Festigkeiten werden mit Klebungen der elektrolytisch verzinkten Feinbleche St 14 ZE erzielt. Die Klimabeständigkeit dieser Verbindungen ist allerdings gering. Bereits nach 2000 Stunden Konstantklimalagerung bei 40°C und 98 % rel. Feuchte sinkt die Klebfestigkeit auf ca. 50 % des Ausgangswertes. Beim Einsatz des Galvannealed-Blech St 06 ZF ist die Langzeitbeständigkeit deutlich besser. Dies ist insbesondere in der Klimabeständigkeit des Galvannealed-Überzuges begründet, der infolge einer Wärmebehandlung aus einer bis an die Oberfläche reichenden Eisen-Zink-Legierung besteht.

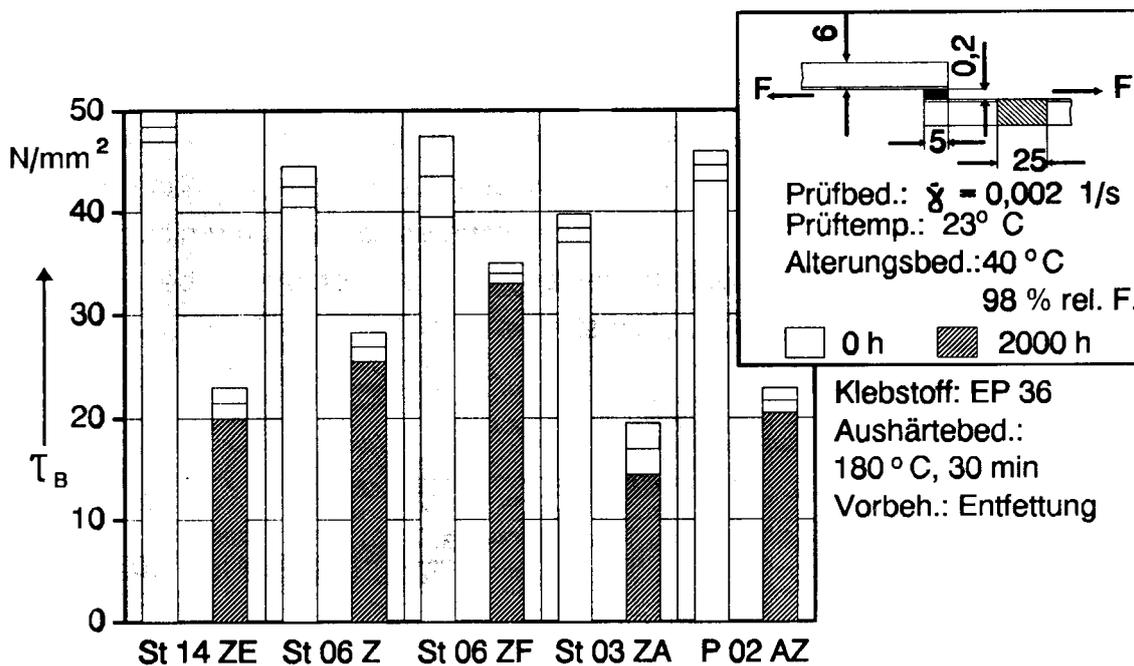


Bild 3: Festigkeit von Klebungen unterschiedlich verzinkter Feinbleche

3. Physikalische Oberflächenbehandlungen verzinkter Feinbleche

Die Niederdruckplasma-Behandlung erfolgt in einem evakuierbaren Rohrreaktor, in dem sich die zu behandelnden Fügeteile befinden. In den Reaktor wird ein Prozeßgas eingeleitet und durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes das Plasma gezündet. Als Plasma wird der hochenergetische Zustand des Prozeßgases bezeichnet, der durch Ionisationsprozesse der Gasbestandteile gekennzeichnet ist. Beim Kontakt der zu behandelnden Fügeteile mit dem Plasma kann es sowohl zu physikalisch-mechanischen Abtragsvorgängen von Oberflächenschichten als auch zu chemischen Reaktionen des Prozeßgases mit der Oberfläche kommen. Die Folgen können veränderte Adhäsionseigenschaften der behandelten Fügeteile sein [3-7].

Die Wirkungsweise der Corona-Behandlung beruht auf einer elektrischen Funkenentladung zwischen zwei Elektroden, die mit Hochspannung beaufschlagt werden und durch einen Isolator voneinander getrennt sind. Im Fall von Kunststoffbehandlungen dient das Kunststoffteil als Isolator, bei der Metallbehandlung werden in der Regel Walzenelektroden mit keramischer Isolatorschicht eingesetzt. Wie bei der Niederdruckplasma-Behandlung wird durch eine Corona-Entladung eine Veränderung der Adhäsionseigenschaften der behandelten Oberflächen angestrebt /8,9/.

In **Bild 4** sind die durch eine Sauerstoffplasma-Behandlung verursachten prozentualen Veränderungen in den Elementanteilen der Oberflächen der unterschiedlich verzinkten Feinbleche dargestellt. Bei allen Blechen ist eine Verminderung der Eisen- und Kohlenstoffgehalte und eine Erhöhung der Sauerstoffgehalte feststellbar. Im Vergleich der Bleche fällt insbesondere die Zunahme des Sauerstoffgehaltes der Galvalume-Oberfläche um ca. 190 % auf, wobei sich gleichzeitig der Aluminiumanteil um ca. 80 % erhöht. Dies deutet auf eine intensive Oxidationsreaktion der Galvalume-Oberfläche mit dem im Plasmaprozeß zur Verfügung stehenden Sauerstoff hin. Diese Reaktion ist mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Oberfläche verstärkt zu erwarten.

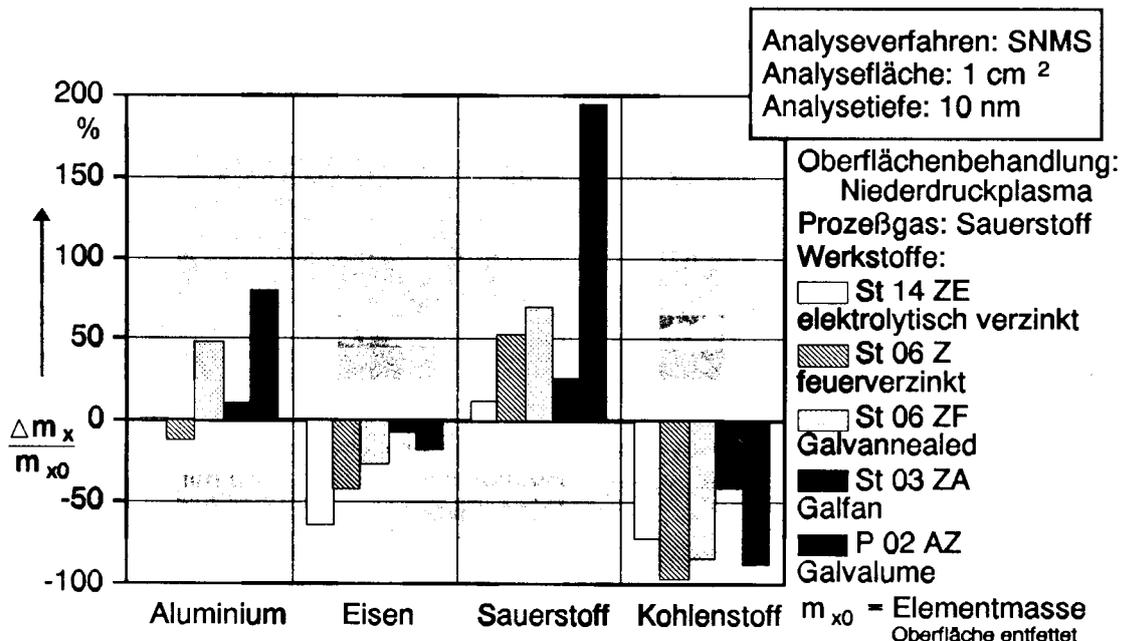
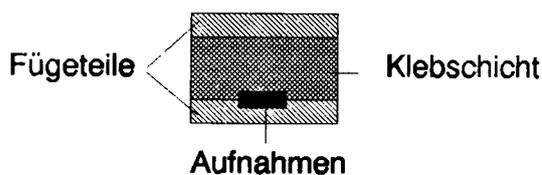
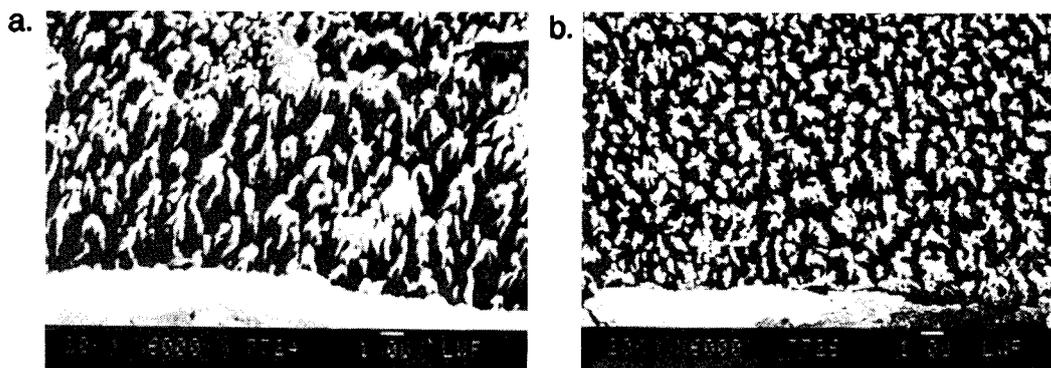


Bild 4: Änderung der chemischen Oberflächenszusammensetzung verzinkter Feinbleche im Sauerstoffplasma

Inwieweit sich die Oberflächenreinigung und Oxidschichtmodifikation auf den Klebschichtaufbau auswirken, zeigen die REM-Aufnahmen in Bild 5 am Beispiel des Galfan-Blechtes St 03 ZA.

In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an speziell präparierten Klebungen gelingt es, den heterogenen Polymeraufbau in der Klebfuge aufzudecken. Es kann zwischen der Struktur einer schmalen Grenzschicht und der des mittleren Klebschichtbereiches unterschieden werden. Der Unterschied liegt in einer Orientierung der Polymerlamellen im Grenzschichtbereich, die mit zunehmender Entfernung von der Fügeteiloberfläche abnimmt /10/. Die interstrukturellen Bereiche der Polymerschicht werden als niedervernetzte Polymerphase angesehen, die der Präparation, dem sog. Ionenätzen, nicht standhalten kann und somit abgetragen wird. Die weißen Elemente stellen die höhervernetzte Phase dar, die im wesentlichen die Tragfunktion der Klebschicht übernimmt. Die mechanischen Eigenschaften der Klebungen werden von der strukturellen Beschaffenheit dieses Klebschichtbereiches mitbestimmt. Deshalb sind Unterschiede, wie sie sich in Abhängigkeit von der Fügeteiloberfläche aber auch von den Abbindebedingungen einstellen, für das Festigkeitsverhalten des Gesamtverbundes maßgebend /11/.



Oberflächenbehandlungen:

a. —

Klebstoff: EP 36
 Aushärtebed.: 180 °C, 30 min
 Fügeteilwerkstoff:
 St 03 ZA Galfan
 Vorbeh.: Entfettung

b. Sauerstoffplasma

Bild 5: REM-Aufnahmen von Klebschichtstrukturen

In Aufnahme a in Bild 5 ist die von der Fügeiteiloberfläche ausgehende gerichtete Struktur der Klebgrenzschicht zu sehen. Diese Orientierung ist bei der Klebung des sauerstoffplasmabehandelten Feinblechs nicht gegeben. Vielmehr liegt hier eine unorientierte sehr feine Klebschichtstruktur, vergleichbar der in der Klebschichtmitte, bereits in unmittelbarer Fügeiteilnähe vor. Auch bei Verwendung der Niederdruckplasma-Behandlung mit den Prozeßgasen Argon oder Helium und der Corona-Behandlung tritt der gleiche Effekt auf. Die Auswirkungen dieser veränderten Klebschichtausbildung und des Oberflächenzustandes des Zinküberzuges werden in Keiltests verdeutlicht, **Bild 6**.

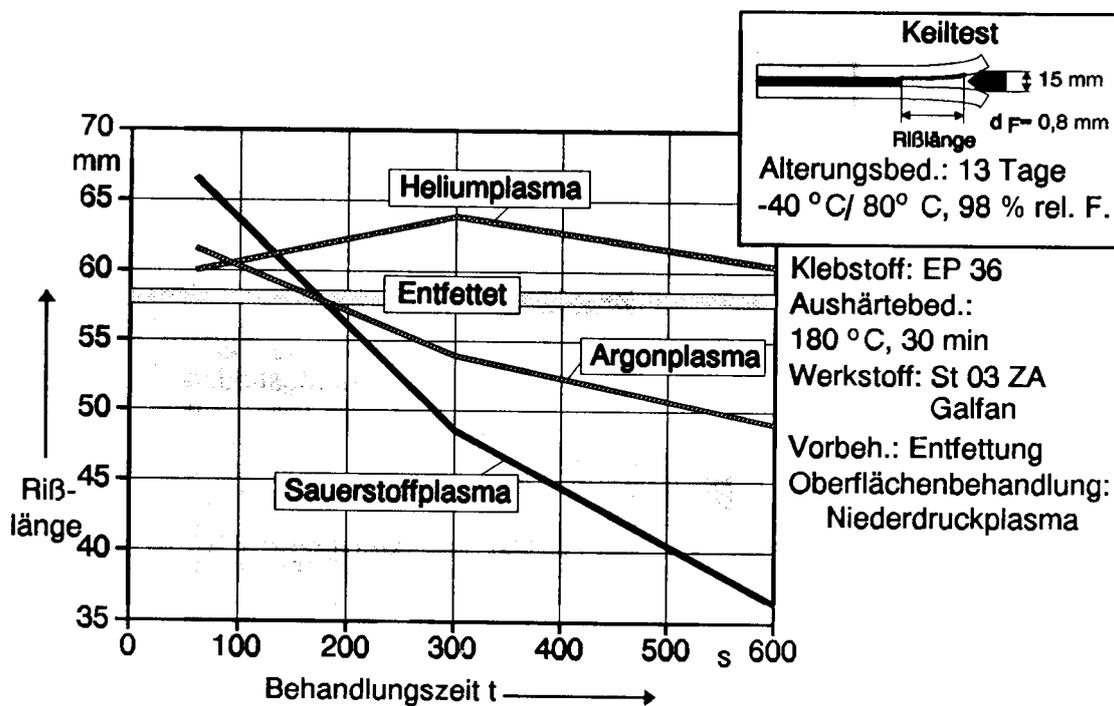


Bild 6: Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Adhäsionsfestigkeit von Klebungen des Galfan-Blechs St 03 ZA

Der Keiltest eignet sich insbesondere zur Ermittlung des Einflusses von Oberflächenbehandlungen auf die Adhäsionsfestigkeit von Klebungen. Beim Einsatz der Niederdruckplasma-Behandlung ergibt sich in Abhängigkeit vom Prozeßgas ein spezifisches Verhalten der Klebungen. Kurze Behandlungen unterhalb von 100 s Dauer haben unabhängig vom Prozeßgas im Vergleich zu einer Entfettung eine Rißverlängerung zur Folge. Mit zunehmender Behandlungszeit tritt allerdings beim Einsatz des Sauerstoffplasmas, aber auch des Argonplasmas, eine z. T. deutliche Adhäsionsverbesserung auf.

Außer der veränderten Adhäsion ist auch ein Einfluß der Niederdruckplasma-Behandlung auf die Zugscherfestigkeit von Klebungen unterschiedlicher Bleche feststellbar. **Bild 7** zeigt die Änderungen der Klebfestigkeit von sauerstoffplasmabehandelten im Vergleich zu entfetteten Feinblechen sowohl vor als auch nach einer Klimabeanspruchung. Während vor einer Klimalagerung nur eine geringe Festigkeitsänderung durch die Plasmabehandlung im Bereich von +/- 10 % je nach Fügeartikelwerkstoff erzielt wird, ist eine z. T. deutliche Verbesserung der Langzeitbeständigkeit der Verbindungen gegeben. Besonders hervorzuheben ist das Verhalten der Klebungen des elektrolytisch verzinkten Feinblechs St 14 ZE, des Galfan-Blechs St 03 ZA und des Galvalume-Blech P 02 AZ mit behandlungsbedingten Klebfestigkeitsverbesserungen nach einer Klimalagerung von bis zu 110 %.

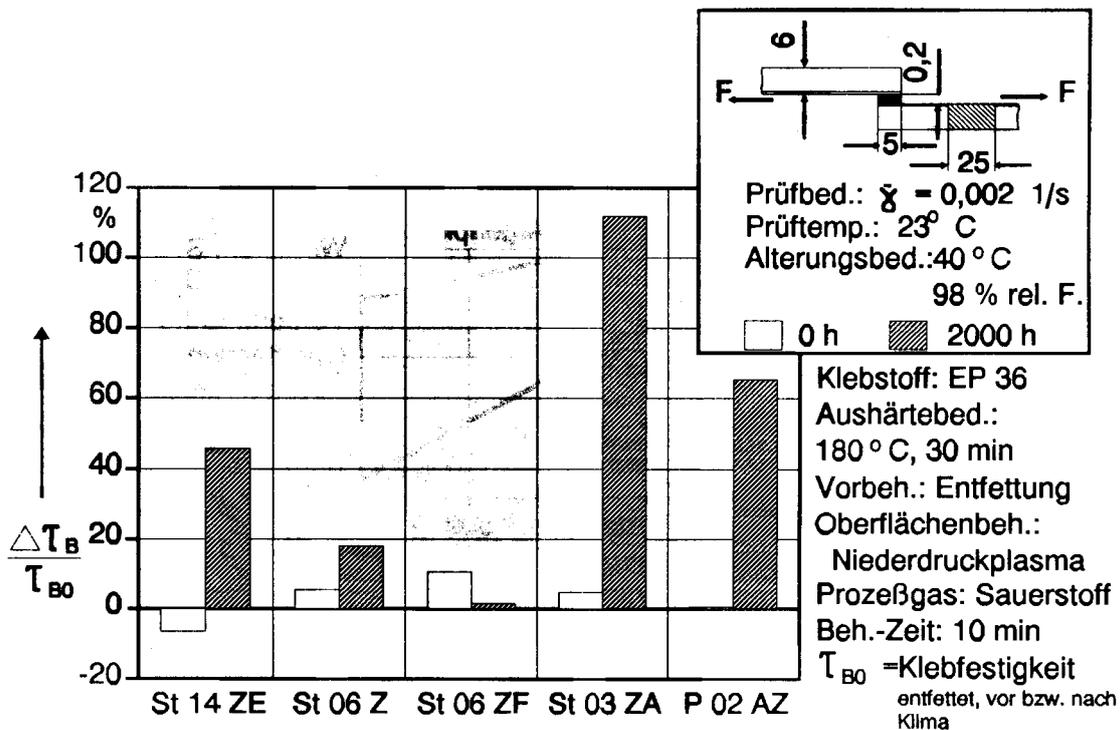


Bild 7: Änderung der Festigkeit von Klebungen unterschiedlicher Feinbleche durch eine Sauerstoffplasma-Behandlung im Vergleich zu einer Entfettung

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die physikalischen Verfahren Niederdruckplasma- und Corona-Behandlung in ihrer Wirkungsweise mit den chemischen Verfahren Chromatieren und Phosphatieren verglichen. Wie **Bild 8** zeigt, ist eine starke Abhängigkeit der Klebfestigkeit von der Oberflächenbehandlung sowohl vor aber insbesondere nach einer Klimalagerung festzustellen. Alle unter-

suchten Oberflächenbehandlungen haben im Fall des elektrolytisch verzinkten Feinblechs St 14 ZE im Vergleich zu einer Entfettung eine geringe Verschlechterung der Klebfestigkeit von ca. -5 % zur Folge. Die Langzeitbeständigkeit der Verbindungen wird allerdings durch die Oberflächenbehandlungen positiv beeinflusst. Hierbei zeigen die chemischen Verfahren Chromatieren und Phosphatieren, aber auch die physikalische Corona-Behandlung, Klebfestigkeitsverbesserungen von 60 % bis 70 %. Die Niederdruckplasma-Behandlung, insbesondere mit dem Prozeßgas Sauerstoff, hat ebenfalls gute Langzeitbeständigkeiten der Klebungen zur Folge.

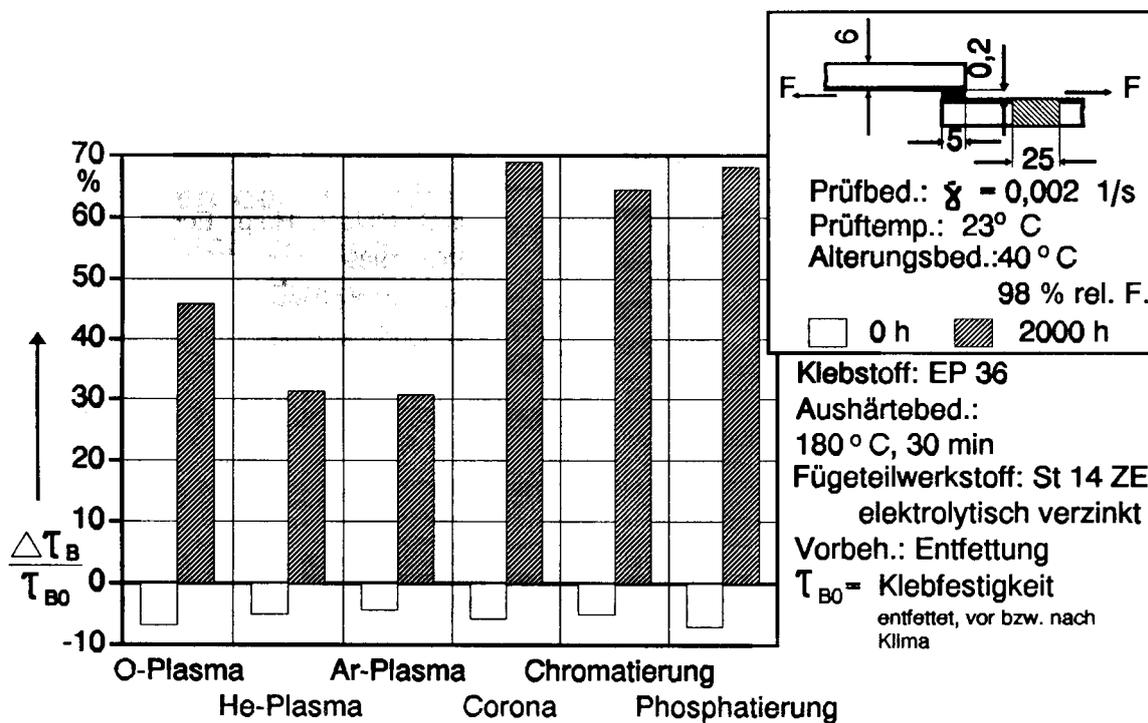


Bild 8: Änderung der Festigkeit von Klebungen des elektrolytisch verzinkten Feinblechs St 14 ZE durch physikalische bzw. chemische Oberflächenbehandlungen

4. Zusammenfassung

Die Art und der Zustand der zu klebenden verzinkten Oberflächen ist von großem Interesse. Außer der verfahrensbedingten Zinkschichtzusammensetzung hat die Sauberkeit der Oberfläche sowie die Oxidschichtstruktur einen Einfluß auf die Adhäsionseigenschaften dieser Werkstoffe.

Die Behandlung verzinkter Feinbleche mit dem Ziel einer verbesserten Adhäsion und Langzeitbeständigkeit von Klebungen ist mit unterschiedlichen Verfahren durchführbar. Insbesondere unter dem Aspekt der Langzeitbeständigkeit von Klebungen erweisen sich die naßchemische Chromatierung und Phosphatierung als geeignete Verfahren. Allerdings gelingt es auch mit der Sauerstoffplasma- und der Corona-Behandlung gute Ergebnisse zu erzielen. In bezug auf die Umweltverträglichkeit und die Arbeitssicherheit sind diese Verfahren allerdings den naßchemischen Behandlungen überlegen. Daher ist in der Zukunft von einer verstärkten Nutzung der physikalischen Behandlungsverfahren auszugehen.

5. Literatur

- /1/ N.N.: Charakteristische Merkmale für GALFAN – schmelztauchveredeltes Band und Blech, Hrsg.: Deutscher Verzinkerei Verband e. V., Ausgabe 1988
- /2/ N.N.: 55 % Aluminium-Zink, Schmelztauchveredeltes Stahlblech, Hrsg.: Europäische Hersteller von Feinblech mit 55 % AlZn-Überzug, Ausgabe 1989
- /3/ Hahn, O., Motzko, B.: Examinations concerning the influence of plasma treatment and corona treatment on the characteristic profile of adhesive bonds with galvanized steel sheets, IIW-Doc. XVI-623-92, Madrid (1992)
- /4/ Liebel, G.: Oberflächenbehandlung mittels Niederdruckplasma, Adhäsion 33 (1989) 5, S. 10-15
- /5/ Dorn, L., Wahono, W.: Vor dem Kleben umweltfreundlich vorbehandeln, Kunststoffe 81 (1991) 9, S. 764-767
- /6/ Rasche, M.: Modifizierung von Kunststoffoberflächen durch Niederdruckplasmabehandlung zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften, Adhäsion 25 (1986) 3, S. 25-28
- /7/ Dorn, L., Bischoff, R.: Plasma-Gun für schwerklebbare Kunststoffe, Adhäsion 33 (1989) 1/2, S. 27-30
- /8/ Ahlbrand, A.: Kontaktfreudig – Corona-Behandlung von Kunststofffolien verbessert Benetzbarkeit beim Beschichten, Kleben und Drucken, Maschinenmarkt 94 (1988) 42, S. 121-125
- /9/ Dorn, L., Moniatis, G.: Klebverbindungen zwischen Metall und Kunststoff; Oberflächenbehandlung, Gestaltung und Festigkeitsverhalten, Technica 13 (1990), S. 57-60
- /10/ Kötting, G.: Untersuchung der Klebschichtmorphologie und der beanspruchungsabhängigen Deformations- und Versagensmechanismen in der Klebfuge von Metallklebverbindungen, Diss., Uni-GH-Paderborn (1984)
- /11/ Mathias, A.: Einfluß der Abbindebedingungen auf die Struktur und das beanspruchungsabhängige Eigenschaftsprofil der Bindschicht von Klebverbindungen, Diss., Uni-GH-Paderborn (1989)