

Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächenchemie und -morphologie  
auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des  
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Dipl.-Wirtsch.-Ing. Stefan Emrich**  
aus Kaiserslautern

Kaiserslautern 2003  
D 386

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Dekan:                               | Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann                              |
| Vorsitzender der Prüfungskommission: | Prof. Dr.-Ing. D. Eifler                                 |
| Berichterstatter:                    | Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann<br>Prof. Dr. O.-D. Hennemann |
| Tag der mündlichen Prüfung:          | 21.07.2003   |

Omnia possum in eo qui me confortat  
(Philipper 4, 13)

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Mai 2003 in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik des Fachbereichs Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern unter Anleitung von Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders herzlich bedanke ich mich bei

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann für die Bereitstellung des außerordentlich interessanten Themas und die ausgezeichneten Rahmenbedingungen. Sein persönliches Engagement und die stete Gesprächsbereitschaft hat mich immer wieder motiviert und sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen,

Herrn Prof. Dr. O.-D. Hennemann für die Übernahme des Koreferats, die konstruktive Kritik und die zahlreichen interessanten Anregungen,

Herrn Prof. Dr. D. Eifler für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission,

allen früheren und derzeitigen Kollegen der AWOK, namentlich Sylvia Bachmann, Christoph Eicher, Paul L. Geiß, Michael Graf, Klaus-Jürgen Grüner, Laurent Martin, Jörg Nass, Thorsten Neeb, Jan O. Nell, Jun Qü, Rudi Schmitt und Daniel Vogt,

allen ehemaligen und derzeitigen wissenschaftlichen Hilfskräften sowie Studien- und Diplomarbeiter, insbesondere Herbert Hölscher, Bernd Scholl, Henrik Schott und Jens Wiegmann,

Herrn Prof. Dr. W. Possart und seinen Mitarbeitern der ASPG, Universität des Saarlandes, für die angenehme und interessante Zusammenarbeit in verschiedenen Forschungsvorhaben,

Frau van Eys-Schäfer, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung (IFAM), für die Durchführung der zahlreichen TEM-Analysen.

Besonderer Dank gilt meiner Familie sowie meiner Frau Michaela, die mit ihrem Verständnis und hohem persönlichen Engagement wesentlich zum erfolgreichen Abschluss dieser Dissertation beigetragen hat.

Stefan Emrich, im August 2003

## Abstract

Since adhesive bonding of aluminium was introduced by the British aircraft-industry in the early forties of the last century, it is well known that etching or anodic oxidation in chromic acid as a surface-pretreatment leads to an outstanding long term durability of bonded aluminium-joints. Because ecologically and healthily harmful, these processes are usually not suitable for mass production, e.g. for high volume automotive applications.

A prerequisite for the development of alternatives is the knowledge of dominant effects by surface-pretreatments onto long term durability of bonded aluminium-joints. The influence of surface roughness, generated by environmental friendly mechanical pretreatments, on the adhesive strength and durability of bonded joints has been widely discussed in literature. In a first step of the present study, the influence of adherend surface (macro-) roughness in dimensions above  $1\mu\text{m}$  on the technical properties of epoxy-aluminum joints has been investigated.

It is supposed that mechanical surface pretreatments like blasting with alumina grit or glassbeads influences not only the adherend macroroughness but also the chemical properties of surfaces depending on blast-material in use. Contamination-effects on the surface can affect adhesion in the boundary layer and therefore the durability of metal-polymer joints in a significant manner.

Aluminium-joints shotblasted with glassbeads before being bonded with a 2K-Epoxy-model-adhesive are showing a poor durability-performance after artificial ageing in water-immersion test in comparison with alkaline pickled reference-specimens and alumina-grit blasted samples. Last mentioned aluminium-epoxy-joints are showing both the highest initial lap shear strength and most favourable long term durability in humid atmosphere.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out to investigate the chemical surface composition of the various pretreated aluminium-alloy substrates ( EN-AW 5754 / AlMg3) prior to bonding. Depending on the kind of pretreatment, significant differences of chemical compositions onto surfaces were discovered. This deviation results from chemical residuals of blasting shot used for the mechanical treatment. Glassbeads consist of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$  mainly. Shotblasted surfaces analysed by XPS are showing significant residuals of these



elements. Although alumina grit used in this study contains of a low amount of sodium-oxide, a relative high amount of sodium was detected on surfaces blasted with this abrasive.

To investigate a possible influence of enlarged surface areas due to increased adherend macroroughness on adhesive strength and long term durability, it seemed to be necessary to establish nearly comparable chemical compositions onto surfaces with different roughnesses, produced by blastmaterial of different shape and geometry. Because the degree of surface roughness due to mechanical pretreatments can be hardly characterized by 2-dimensional profilometry, additional 3-dimensional analysis by help of whitelight-interferometry were employed to get more area sensitive informations.

To provide nearly comparable chemical compositions onto surfaces, mechanical pretreated surfaces were subsequently etched in an alkaline pickling process. The results of XPS-analysis indicated, that chemical traces of blasting materials were nearly removed from the adherend surfaces by pickling in sodium-hydroxide-solution after mechanical pretreatment . The chemical comparability of surfaces with different morphologies and arithmetic roughness values, characterized by profilometry- and interferometer-measurements, was therefore established.

To correlate surface characteristics with strength properties, single lap shear- and wedge-test-specimens, bonded with a brittle two-part model epoxy adhesive were used to examine initial strength and long term durability. It was found, that there is no clear correlation between macroroughness ( $> 1\mu\text{m}$ ) and technical properties in the sense of better bond strength of single overlapped epoxy-aluminium joints or durability. These observation includes not a negation of a possible influence of microrough surface-structures in the sense of roughness-dimensions lower than  $1\mu\text{m}$ .

To revise durability of bonded metal-joints, in automotive industry, a wide spectrum of more or less standardized artificial ageing tests are commonly used. In the second step of the present study, results of various mechanical tests with different pretreated aluminium-epoxy-joints after artificial ageing in salt-spray-test, climate-chamber-tests, water-immersion-tests and / or combinations, are shown. Depending on the dominant damage mechanism within the artificial ageing tests, significant differences between the long-term-durability of different pre-treated aluminium joints could be detected. By means of optical failure-mode-analysis, ageing mechanisms like bond-line-corrosion

or bond-line-degradation are reviewed. This appeared to be interesting for further investigations concerning the influence of surface pretreatment onto corrosion resistance of bonded joints (SNMS, XPS, polarisation curves etc.). It was found, that neither a widely discussed magnesium-accumulation in the oxide layer of degreased EN-AW 5754-surfaces nor a preferred corrosion attack on mechanically pretreated surfaces leads to adequate explanatory approaches.

Opposed to this, the differences of the resulting surface-morphology in the scale of nanometres due to different pretreatment applied in this study, shows a good correlation with the observed durability-performance of bonded aluminium-epoxy-joints. Etching in 1-molar sodium-hydroxide-solution or concentrated nitric acid generates very thin but filigree oxide structures. Neither good corrosion resistance nor “clean” (i.e. chemically active) surfaces seems to be responsible for a good durability of bonded aluminium-epoxy-joints exclusively. There are hints for a significant influence of the very thin, filigree oxide structures onto long-term durability, especially in corrosion-tests. These oxide-layers are at least three times smaller than anodised oxide-layers, showing in a state without adhesive poor corrosion resistance and a high degree of organic contamination partly. Nevertheless those “nano-morphologies” are adequate to generate an oxide / polymer-barrier zone, which decreases the kinetics of bondline-corrosion in a significant manner.

# INHALTSVERZEICHNIS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. EINLEITUNG.....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG<br/>ALS VORAUSSETZUNG FÜR LANGZEITBESTÄNDIGE ADHÄSION VON<br/>ALUMINIUMKLEBUNGEN .....</b>               | <b>7</b>  |
| <b>2.1. Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die adhäsiven Eigenschaften geklebter<br/>Aluminiumverbunde: Mechanisch-physikalische Aspekte der Haftung .....</b> | <b>9</b>  |
| <b>2.2. Oberflächenvorbehandlung und langzeitbeständige Haftung: Chemische Aspekte<br/>der Adhäsion .....</b>   | <b>12</b> |
| <b>3. MOTIVATION UND VORGEHENSWEISE .....</b>   | <b>16</b> |
| <b>4. VERSUCHSMETHODIK .....</b>  | <b>20</b> |
| <b>4.1. Klebstoffe .....</b>  | <b>20</b> |
| 4.1.1. Epoxidharzklebstoffe .....   | 20        |
| 4.1.1.1 Kalthärtende Epoxidharzklebstoffe .....   | 21        |
| 4.1.1.2 Warmhärtende Epoxidharzklebstoffe .....   | 23        |
| 4.1.2. 2-K-Polyurethanklebstoff .....   | 24        |
| <b>4.2. Substratwerkstoff Aluminium .....</b>   | <b>25</b> |
| 4.2.1. Nichtaushärtbare Aluminiumknetlegierungen .....  | 25        |
| 4.2.2. Aushärtbare Aluminiumknetlegierungen .....   | 27        |
| <b>4.3. Oberflächenvorbereitung und -vorbehandlung .....</b>  | <b>29</b> |
| 4.3.1. Acetonentfetten als Oberflächenvorbereitung .....  | 29        |
| 4.3.2. Chemische Oberflächenvorbehandlung .....   | 30        |
| 4.3.2.1 Alkalischer Beizprozess .....   | 30        |
| 4.3.2.2 Elektropolieren .....   | 31        |
| 4.3.2.3 Säurebeizen .....   | 33        |
| 4.3.3. Druckluftstrahlen als mechanische Oberflächenvorbehandlung .....   | 33        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4.4. Prüfverfahren, Probengeometrien und –herstellung.....</b>  | <b>35</b> |
| 4.4.1. Zugscherversuch.....  | 35        |
| 4.4.2. Schubspannungs-Gleitungs-Versuch .....  | 36        |
| 4.4.3. Keilspaltversuch .....  | 37        |
| 4.4.4. Zugversuch.....   | 39        |
| <b>4.5. Alterungssimulationen .....</b>  | <b>41</b> |
| 4.5.1. Immersionstest .....  | 41        |
| 4.5.2. Kondenswassertest .....   | 41        |
| 4.5.3. Klimawechseltest .....  | 42        |
| 4.5.4. Kataplasmatetest .....  | 42        |
| 4.5.5. Salzsprühstest.....   | 43        |
| 4.5.6. Korrosion-Klimatests .....  | 44        |
| 4.5.6.1 VDA 621-415 .....  | 44        |
| 4.5.6.2 VDA-Korrosion-Klima-Test .....   | 45        |
| 4.5.7. Freibewitterung .....   | 45        |
| 4.5.8. Beschleunigter Korrosionstest.....  | 47        |
| <b>4.6. Analyseverfahren .....</b>   | <b>49</b> |
| 4.6.1. Topographie der Substratoberflächen .....   | 49        |
| 4.6.1.1 Raster-Elektronen-Mikroskopie .....  | 52        |
| 4.6.1.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie .....   | 52        |
| 4.6.1.3 Tastschnittverfahren .....   | 54        |
| 4.6.1.4 Weißlichtinterferometrie .....   | 55        |
| 4.6.2. Randwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergien von<br>unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen..... | 57        |
| 4.6.3. Chemische Eigenschaften der Substratoberflächen .....   | 59        |
| 4.6.3.1 Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie.....   | 59        |
| 4.6.3.2 Sekundärneutralteilchen Massenspektrometrie.....   | 60        |
| 4.6.4. Elektrochemische Analysemethoden .....  | 62        |
| 4.6.4.1 Bestimmung des freien Korrosionspotentials .....   | 62        |
| 4.6.4.2 Stromdichte-Potential-Messung.....   | 64        |
| 4.6.5. Optische Bruchflächenbewertung .....  | 65        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5. EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>   | <b>68</b>  |
| <b>5.1. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächentopographie auf das<br/>Alterungsverhalten geklebter Aluminiumverbunde .....</b>   | <b>68</b>  |
| 5.1.1. Überlagerung topographischer und chemischer Einflussfaktoren .....   | 68         |
| 5.1.2. Isolation der topographischen Einflussfaktoren durch die Angleichung der<br>chemischen Oberflächenzustände .....   | 73         |
| 5.1.3. Charakterisierung der durch unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren<br>entstehenden Oberflächentopographien mittels Weißlicht-Interferometrie .....   | 79         |
| 5.1.4. Quantifizierung der Oberflächentopographien.....   | 84         |
| 5.1.4.1 Oberflächenvergrößerungsfaktoren.....   | 85         |
| 5.1.4.2 Rauheitsprofile und -kenngößen.....   | 86         |
| 5.1.5. Untersuchung der Oberflächenmorphologien mittels Transmissions-Elektronen-<br>Mikroskopie (TEM) am Ultradünnschnitt.....   | 90         |
| 5.1.6. Festigkeitsuntersuchungen .....  | 92         |
| 5.1.6.1 Zugscherversuch.....  | 92         |
| 5.1.6.2 Keilspaltversuch .....  | 96         |
| 5.1.6.3 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten.....   | 99         |
| 5.1.7. Schlussfolgerungen zum Einfluss der Oberflächentopographie und –morphologie<br>auf des Alterungsverhalten geklebter Aluminiumverbunde.....   | 104        |
| <b>5.2. Untersuchungen zur Wirkungsweise der durch Alterungssimulationen<br/>induzierten Schädigungsmechanismen auf die Beständigkeit unterschiedlich<br/>vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Verbunde.....</b> | <b>105</b> |
| 5.2.1. Phänomenologische Betrachtungen zur Langzeitbeständigkeit in Abhängigkeit der<br>Oberflächenvorbehandlung und Alterungssimulation .....  | 105        |
| 5.2.1.1 Screening zur Problematik der durch verschiedene Alterungssimulationen<br>abgeleiteten Langzeitbeständigkeit.....   | 105        |
| 5.2.1.1.1 Alterungscharakteristiken aceton-entfetteter Klebungen.....   | 107        |
| 5.2.1.1.2 Alterungscharakteristiken korundgestrahlter Klebungen.....  | 108        |
| 5.2.1.1.3 Alterungscharakteristiken alkalisch gebeizter Klebungen .....   | 109        |
| 5.2.1.1.4 Alterungscharakteristiken sauer gebeizter Klebungen.....  | 110        |
| 5.2.1.2 Beständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-<br>Verbunde gegenüber korrosiven Medien.....   | 112        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 5.2.1.2.1  | Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten bei Alterung in korrosiven Medien unter statischer Last.....   | 113        |
| 5.2.1.2.2  | Beurteilung der Adhäsions- bzw. Kohäsionskräfte von Klebungen nach korrosivem Angriff durch Beanspruchung senkrecht zur Klebfläche..... | 117        |
| 5.2.1.3    | Zusammenfassung der phänomenologischen Betrachtungen .....  | 121        |
| 5.2.2.     | Oberflächenanalysen an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten.  | 122        |
| 5.2.2.1    | Randwinkelmessungen.....  | 122        |
| 5.2.2.2    | Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie.....  | 125        |
| 5.2.2.3    | Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie .....   | 130        |
| 5.2.2.4    | Elektrochemische Untersuchungen .....   | 133        |
| 5.2.2.5    | Transmissions-Elektronen-Mikroskopie .....  | 137        |
| 5.2.3.     | Synoptische Betrachtung der phänomenologischen und oberflächenanalytischen Ergebnisse .....   | 141        |
| 5.2.4.     | Überprüfung des Einflusses nanostrukturierter Aluminiumoberflächen auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde.....                | 144        |
| <b>6.</b>  | <b>MODELLBILDUNG .....</b>  | <b>157</b> |
| <b>7.</b>  | <b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>  | <b>160</b> |
| <b>8.</b>  | <b>AUSBLICK.....</b>  | <b>163</b> |
| <b>9.</b>  | <b>ANHANG.....</b>  | <b>165</b> |
| <b>10.</b> | <b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>  | <b>174</b> |

# 1. Einleitung

Aluminiumknetlegierungen werden beispielsweise im Rahmen von Leichtbaukonzepten aufgrund ihres günstigen Festigkeits-Gewichts-Verhältnisses, aber auch wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit und guter Umformbarkeit in der Automobilindustrie immer häufiger eingesetzt. Die Klebtechnik stellt in diesem Zusammenhang - wie aus der Luftfahrtindustrie hinlänglich bekannt - ein adäquates Fügeverfahren dar. Die Festigkeit und vor allem Alterungsbeständigkeit dieser strukturellen Leichtmetallklebverbindungen hängt jedoch maßgeblich von den physikalischen, chemischen und morphologischen Eigenschaften der Fügeiteiloberflächen ab, die durch entsprechende Vorbehandlungsverfahren gezielt beeinflusst werden können. Das Beizen von Aluminiumlegierungen in hochprozentigen Chromschwefelsäurelösungen, gefolgt von einem technisch aufwendigen Anodisierprozess, galt bisher für klebtechnische Belange als optimales Vorbehandlungsverfahren. Aufgrund der hohen Toxizität chromathaltiger Bäder sowie stets restriktiveren Umwelt- und Arbeitsschutzaufgaben scheint ein Verbot dieses ebenso effizienten wie problematischen Vorbehandlungsverfahrens zumindest im europäischen Raum absehbar. Ferner eignen sich derart aufwendige, nicht zuletzt kostenintensive Fügeiteilvorbereitungen nur sehr bedingt für Großserienfertigungen, beispielsweise im Karosserierohbau.

Nasschemische und physikalische Vorbehandlungsverfahren, die lediglich auf eine Reinigung der im Aluminiumherstellungsprozeß entstehenden, hochkontaminierten Oxidschicht abzielen, führen oftmals nicht zu den geforderten Ergebnissen hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit struktureller Klebverbindungen und scheinen daher offenbar nur bedingt Alternativen bereitzustellen. Oft werden auch mechanische Oberflächenvorbehandlungsverfahren in Form von Bürsten, Schleifen oder Druckluftstrahlen empfohlen. Als Ursache für diese klebtechnisch zuweilen recht gute Haftgrundvorbereitung werden in der Praxis ebenfalls Reinigungsvorgänge auf der Substratoberfläche infolge des abrasiven Abtrags von Verunreinigungen sowie Aufrauungseffekte und damit eine mikromechanische Verklammerung des ausgehärteten Klebstoffs in der Fügeiteiloberfläche angesehen.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Fügeiteilvorbereitung in Form diverser Oberflächenvorbehandlungsverfahren nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der technischen Eigenschaften geklebter Aluminiumverbunde führen muss. Die Erfahrung

zeigt, dass unterschiedliche Klebstoffsysteme auf entsprechend vorbehandelten Aluminiumoberflächen unterschiedlich gut langzeitbeständige Adhäsion ausbilden können. Einige Klebstoffarten reagieren sensitiv auf bestimmte mechanische oder chemische Oberflächenvorbehandlungen, andere wiederum kaum oder nur sehr schwach. So scheint die Beachtung einer Vielzahl von beeinflussenden Faktoren und Parametern unabdingbar, deren Zusammenhänge i.d.R. nur durch eine erhebliche Anzahl von experimentellen Iterationsschleifen identifiziert werden können.

Es zeigt sich somit, dass generelle Empfehlungen und Erklärungsansätze weitaus differenzierterer Betrachtungen bedürfen, da die Wirkmechanismen auf die Adhäsionseigenschaften in der Grenzschicht Polymer / Metall und vor allem deren Auswirkungen auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde bis auf wenige Ausnahmen unerforscht sind.



## 2. Theoretische Grundlagen zur Oberflächenvorbehandlung als Voraussetzung für langzeitbeständige Adhäsion von Aluminiumklebungen

Wie alle Metallklebungen unterliegen auch geklebte Aluminiumverbindungen Alterungsvorgängen, die vornehmlich durch Umwelteinflüsse initiiert werden. Dies zeigt sich in einer irreversiblen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, die von der Art und der Intensität der äußeren Belastung, von der Güte des Klebstoffs und des Herstellungsprozesses der Klebverbindung sowie insbesondere von der Oberflächenvorbehandlung abhängt.

Von den umweltbedingten Einflüssen, die sich negativ auf die Beständigkeit einer Klebung auswirken, wird in der Literatur der Einfluss von Wasser bzw. Feuchtigkeit hervorgehoben <sup>1 2 3 4 5 6 7 8 9</sup>. Das Schädigungsmedium gelangt – Fick'schen Gesetzen folgend – über Diffusionsprozesse oder Kapillarwirkung entlang bestehender Mikrorisse im Polymer in die Klebfuge und führt nach dem Erreichen einer kritischen Konzentration innerhalb des Polymers zur Schwächung der geklebten Metallverbindung. Im Schrifttum werden verschiedene, primär durch Feuchtigkeitseinfluss induzierte Schädigungsmechanismen diskutiert. So verursacht die Wasseraufnahme besonders bei teilvernetzten Klebstoffen Quellvorgänge, die zu einer Plastifizierung des Polymers führen. Dieser durch Rücktrocknung teilweise reversible Prozess beeinflusst somit die Festigkeit und Verformungseigenschaften der vornehmlich kohäsiv versagenden Verbindungen <sup>10</sup>.

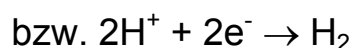
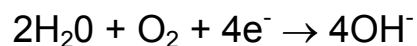
Als irreversible Schädigung wird hingegen eine Konkurrenzadsorption des Wassers gegenüber den polaren Gruppen der Polymermoleküle in der Oxid – Polymer-Grenzschicht oder das Versagen der Adhäsion zwischen Klebstoff und Substratoberfläche infolge eines solvolytischen Prozesses, in dem sich das Oxid in Gegenwart des Polymers auflöst, angesehen. Die in die Klebschicht eindiffundierende Feuchtigkeit kann durch Wechselwirkungen mit dem Klebstoff zu für die Oxidschicht ungünstigen pH-Wertverschiebungen führen. Für das nach Pourbaix<sup>11</sup> im pH-Bereich von 4,3 bis 8,5 stabile Aluminiumoxid führt somit eine Änderung der Alkalität bzw. Acidität in der Oxid-Polymer-Grenzschicht zu hydrolytischen Abbaureaktionen und damit zu fortschreitendem Adhäsionsverlust zwischen Klebstoff und Haftgrund.

Ein weiterer, primär durch Wasseraufnahme induzierter Schädigungsmechanismus kann detektiert werden, wenn in der Klebung oberhalb der Metalloxide schwach vernetzte Polymerbereiche vorliegen<sup>12</sup>. Eindringende Feuchtigkeit, deren Diffusionsprozess zudem durch erhöhte Temperaturen und Einwirkung innerer und äußerer Spannungen beschleunigt wird, führt zur schnellen Schädigung dieser geschwächten Polymerzonen (sog. weak boundary layer) im Grenzschichtbereich<sup>13</sup>.

In Wasser dissoziierte, korrosionsfördernde Stoffe wie z.B. Chlorid- oder Sulfationen initiieren zusätzliche Schädigungsmechanismen in Form einer Grenzflächenkorrosion (bondline-corrosion). Diese Korrosionsstimulatoren adsorbieren bevorzugt an aktiven Oberflächenzentren, wie z.B. eindimensionale Gitterstörungen der realkristallinen Festkörperoberflächen, segregierter Phasen oder Mikrorisse<sup>14</sup>. Aluminium geht anodisch in Form von



in Lösung, während der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff bzw. atomarer Wasserstoff als Kathode reduzierend wirkt:



Der Korrosionsmechanismus wurde speziell im Hinblick auf die Belange der Luftfahrtindustrie in der Vergangenheit bereits intensiv untersucht<sup>15</sup>. Voraussetzung für diesen relativ schnell fortschreitenden Delaminationsprozess ist die Primärkorrosion an ungeschützten Fügeiteilkanten der Klebung. Hier ist die Korrosion am stärksten, sie nimmt jedoch mit Entfernung von diesem Startpunkt kontinuierlich ab. Ihr geht der sogenannte „blanke Halbmond“, eine nahezu korrosionsfreie, in der Grenzschicht Polymer / Substrat adhäsiv delaminierte Zone voraus. Hierbei handelt es sich um eine der anodischen Metallauflösung voranschreitenden Primärschädigung durch feuchtigkeitsbedingte Oxidumwandlung<sup>16</sup>.

Einen Ansatzpunkt zur Optimierung der Langzeitbeständigkeit geklebter Metallverbunde stellen mechanische, chemische und zum Teil auch physikalische Oberflächenvorbehandlungsverfahren dar. Ein in der Literatur ausgiebig diskutierter, poten-

tieller Einflussparameter zur Erzielung langzeitbeständiger Adhäsion ist die Beeinflussung der Oberflächentopographie und -morphologie durch entsprechende Vorbehandlungsverfahren. Sowohl eine dadurch erzielte Vergrößerung der wirksamen Oberfläche, als auch die mikromechanische Verzahnung des Polymers mit dem Haftgrund werden hier als ursächlich zur Erzielung guter Alterungsbeständigkeit von Metallklebungen angenommen.

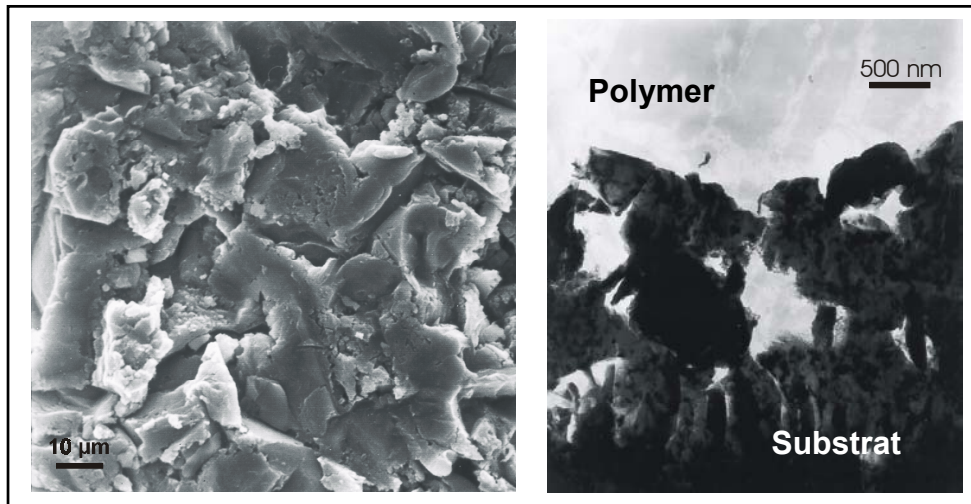
Als signifikant für die adhäsiven Eigenschaften der Festkörperoberfläche können weiterhin sowohl deren chemische Reaktivität, als auch die daraus resultierende Beeinflussung der Polymergrenzschicht in einer Klebung identifiziert werden. In den folgenden Kapitel 2.1 und 2.2 wird auf beide Aspekte näher eingegangen.

## **2.1. Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die adhäsiven Eigenschaften geklebter Aluminiumverbunde: Mechanisch-physikalische Aspekte der Haftung**

Die Theorie der mechanischen Adhäsion als dominierender Wirkmechanismus der Haftung zwischen Klebstoff und Substratoberfläche gehört zu den ältesten Theorien der modernen Adhäsionsforschung. Hierunter wird allgemein die mechanische Verklammerung der Klebschicht in Poren bzw. Kapillaren der Substratoberfläche verstanden. Bezogen auf die Verklebung poröser Oberflächen (z.B. Holz, Papier, Ton etc.), etwa mit Klebstoffen aus wässrigen Quellungsprodukten (z.B. Leime), bei dem die Ausbildung der Klebschicht durch physikalisches Abbinden bei gleichzeitigem Aufsaugen des Wassers durch die Füge-teile erfolgt, ist die Existenz der mechanischen Adhäsion unbestritten. Die Kraftübertragung der Klebung ist limitiert durch den sich zwischen der Klebschicht und der makroskopischen Oberflächenstruktur ausbildenden Formschluss <sup>17</sup>.

Auch für Metallklebungen wird in der Literatur im Zusammenhang mit mechanischen und chemischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren die Bedeutung der Verklammerung der Klebschicht mit der entstandenen Morphologie der Substratoberflächen kontrovers diskutiert <sup>18 19 20</sup>. Diese makroskopische Sichtweise zielt auf einen potentiellen Einfluss der Rauheit technischer Oberflächen auf die Alterungsbeständigkeit von Klebungen ab. Betrachtet werden hier hauptsächlich Topographieunterschiede in Dimensionen oberhalb 1 µm.

So entstehen beispielsweise beim Druckluftstrahlen mit kantigem Strahlmittel stark zerklüftete Oberflächen mit zahlreichen Hinterschneidungen (vgl. Abbildung 1).



**Abbildung 1: REM- und TEM-Aufnahme einer korundgestrahlten Aluminiumoberfläche**

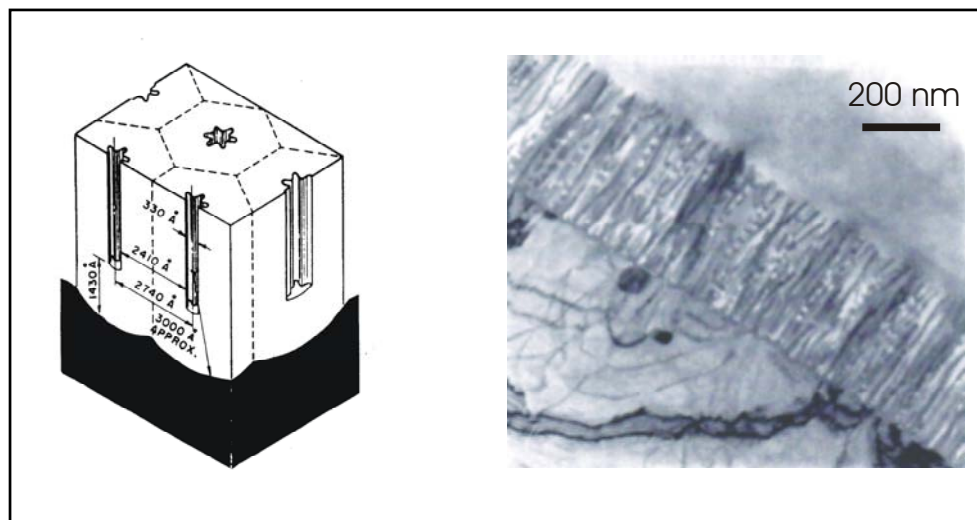
Die links abgebildete Rasterelektronenmikroskop (REM) -Aufnahme zeigt die lateralen Unebenheiten einer korundgestrahlten Aluminiumoberfläche. Das rechts dargestellte Ergebnis am Ultradünnschnitt mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) vermittelt einen ersten Eindruck über die Tiefenwirkung des Druckluftstrahlens mit kantigen Strahlmittel. Das Eindringen eines niedrigviskosen Klebstoffsystems stellt nach der Aushärtung des Polymers einen Formschluss zwischen Klebschicht und Substrat her <sup>21</sup>. Untersuchungen zur Dominanz einer derartigen makromechanischen Verzahnung auf das Langzeitverhalten von Metallklebungen führten in der Vergangenheit zu durchaus konträren Resultaten. Critchlow und Brewis <sup>22</sup> untersuchten die Beständigkeit von einschnittig überlappten Aluminiumklebungen, deren Oberflächen vorher mit Korunden unterschiedlicher Körnung gestrahlt wurden. Sie fanden, dass der sich einstellende Rauheitsgrad einen geringen, dennoch signifikanten Einfluss auf die Beständigkeit der Aluminium-Epoxidharz-Klebungen nach künstlicher Alterung in demineralisiertem Wasser bei 60°C hatte. Dieser Effekt konnte in den Arbeiten von Harris und Beevers <sup>23</sup>, die einen vergleichbaren experimentellen Ansatz verfolgten, nicht bestätigt werden. Rider und Arnott <sup>24</sup> erzielten auf Aluminiumoberflächen deterministische Rauheitsgrade durch ultrapräzisionsgefräste Sägezahnstrukturen. Die ebenfalls mit Epoxidharz gefügten Keilspaltproben zeigten, dass das Ausmaß der Klebschichtdegradation infolge spannungsinduzierter Feuchtigkeitsdiffusion vor der eigentlichen Rissspitze stark von der Makro-

topographie – in diesem Fall von den Flankenwinkeln der Sägezahnstrukturen – abhängt. Neeb <sup>25</sup> hingegen stellte an texturierten Stahlblechen mit jeweils unterschiedlichen, charakteristischen Morphologien bei Verwendung mehrerer Klebstoffsysteme und Festigkeitsprüfungen keinerlei Einfluß der makroskopischen Rauheiten auf die technischen Eigenschaften von Klebungen fest.

Aluminiumwerkstoffe werden besonders im Flugzeugbau zur optimalen Haftgrundvorbereitung im Rahmen eines mehrstufigen Oberflächenvorbereitungsprozesses anodisch oxidiert. Die so erzeugten Oxidschichten bestehen aus einer sehr dünnen, fast porenfreien dielektrischen Sperrschicht und einer daraufliegenden, zum Teil sehr feinporigen Deckschicht ( Abbildung 2).

Derart vorbehandelte Oberflächen bieten gegenüber alternativen chemischen und mechanischen Oberflächenvorbereitungsverfahren unbestritten die günstigsten Alterungscharakteristiken bei adhäsiv gefügten Aluminiumverbunden.

Einen oft diskutierten Erklärungsansatz hierfür liefert neben der besseren elektrochemischen Beständigkeiten dieser dicken Oxidschichten auch die Möglichkeit einer mikromechanischen Verklammerung des Klebstoffs durch die Penetration niedrigmolekularer Präpolymere in die submikroskopischen Poren der Deckschicht <sup>26 27</sup>.



**Abbildung 2: Modell und Struktur einer phosphorsäureanodisierten Aluminiumoberfläche** <sup>28 29</sup>

Dass dies durchaus denkbar ist, zeigt eine einfache Größenabschätzung: Der Durchmesser einer durch anodische Oxidation entstandenen Pore misst, je nach Anodisierverfahren, ca. 30 – 50 nm. Der mittlere Platzbedarf eines präpolymeren Epoxidharzmoleküls beträgt  $138 \text{ \AA}^2$ , unabhängig von der räumlichen Anordnung des Moleküls <sup>30</sup>.

Die Wirkungsweise der anodischen Oxidation als Haftgrundvorbereitung zur langzeitbeständigen Verklebbarkeit von Aluminiumverbunden ist intensiv untersucht worden. Einen umfassenden Überblick hierzu geben Critchlow und Brewis mit weit über hundert analysierten Literaturquellen<sup>31</sup>. Ihre Auswertung ergab, dass phosphorsäureanodisierte Aluminiumoberflächen im Vergleich zu anderen elektrolytischen, chemischen und mechanischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren im allgemeinen die günstigsten Voraussetzungen für alterungsbeständige Klebungen schaffen. Zurückgeführt wird dies neben dem Aspekt der Oberflächenvergrößerung und elektrochemischer Stabilität auf die mikromechanische Verklammerung des Polymers in den porösen Oxidschichtstrukturen und der damit resultierenden Bildung einer verbundwerkstoffartigen Grenzschicht.

Offen bleibt jedoch die Frage, inwieweit beispielsweise die geringe mechanische Stabilität phosphorsäureanodisierter Oxidschichtstrukturen unter der Voraussetzung einer Kraftübertragung infolge mechanischer Adhäsion zur Festigkeit des Verbundsystems Klebung wesentlich beitragen kann. Hinzu kommt, dass - bei der hier zugrundeliegenden, molekularen Betrachtungsweise - eine definierte Abgrenzung zwischen chemischen und rein mechanischen Effekten problematisch erscheint<sup>32</sup>.

## **2.2. Oberflächenvorbehandlung und langzeitbeständige Haftung: Chemische Aspekte der Adhäsion**

Primäres Ziel der Haftgrundvorbehandlung vor dem Klebstoffauftrag ist zunächst die Entfernung chemisorbierter und/oder physisorbierter Kontaminationsschichten von der Fügeoberfläche. Die resultierende Aktivierung der Oberfläche, d.h. die gesteigerte Oberflächenenergie und chemische Reaktionsfähigkeit, wird allgemein als grundlegende Voraussetzung für die optimale Benetzung und Adhäsionsausbildung des Polymers mit der Festkörperoberfläche angesehen. Aus empirischen Untersuchungen ist bekannt, dass die Anfangshafffestigkeit und vor allem die Langzeitbeständigkeit adhäsiver Metall-Polymer-Verbindungen durch chemische und mechanische Oberflächenvorbehandlungsverfahren verbessert werden kann<sup>33</sup>.

Zahlreiche Studien zur Alterungsbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde beschäftigen sich mit dem potentiellen Einfluss von Anreicherungen des Legierungsbestandteils Magnesium in den oberflächennahen Bereichen der Oxidschicht. Die in

Form von Magnesiumoxid vorliegenden Heterogenitäten der Aluminiumdeckschicht werden aufgrund ihrer elektrochemisch unedlen Eigenschaften und der daraus resultierenden höheren Korrosionsanfälligkeit für die verminderte Alterungsbeständigkeit unvorbehandelter Klebungen verantwortlich gemacht. Aber auch bei vorbehandelten Oberflächen kann es infolge einer Wärmebehandlung der Substrate, beispielsweise bei der Vernetzung heißhärtender Klebstoffe, durch Diffusionsprozesse aus dem Aluminiumbulk zu Konzentrationen der im Kristallgitter übersättigt vorliegender Legierungsbestandteile kommen <sup>34 35</sup>. Ebenso vermutete Kinloch <sup>36</sup> einen signifikanten Einfluss der oberflächennahen Magnesiumanreicherung auf die Alterungsbeständigkeit von Aluminiumklebungen. Ein oberflächenanalytischer Vergleich der Al / Mg-Verhältnisse nach chemischen und mechanischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren korrelierte mit Alterungsuntersuchungen an geklebten Zugproben. Weiterführende Arbeiten mit verschiedenen Aluminiumsubstraten unterschiedlicher Legierungszusammensetzung schränkten jedoch die Gültigkeit der Magnesiumanreicherung als dominierendes Kriterium für Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde erheblich ein <sup>37</sup>. Auch Poole und Watts konnten in ihren Arbeiten mit vergleichbaren Oberflächenvorbehandlungsverfahren diesen Erklärungsansatz nicht verifizieren <sup>38</sup>. Weiterhin detektierte Kinloch mittels oberflächenanalytischen Methoden eine verstärkte organische Belegung der Fügeflächen nach mechanischer Oberflächenvorbehandlung. Er führte dies auf chemische Wechselwirkungen der neu entstandenen, sehr reaktiven Oxidschichten mit der Umgebung zurück. Jopp <sup>39</sup> konnte die Rückkontamination nach mechanischer Vorbehandlung in Form des Druckluftstrahlens für Aluminium und niedrig legierten Stahl jedoch nicht bestätigen. Statt dessen wurden auf acetonentfetteten Proben sehr hohe Konzentrationen an Kohlenstoff und Natrium detektiert. Die Natrium-Einträge sind vermutlich auf den Walzprozeß zurückzuführen, bei dem Walzöle mit natriumhaltigen Stabilisatoren verwendet werden. Durch Strahlen mit Elektrokorund sank die Kohlenstoff-Konzentration von 32 Atom-% auf Werte kleiner 3 Atom-% ab. Demnach werden durch den Strahlprozess durchaus Verunreinigungen abgetragen, was sich zudem in drastisch verkleinerten Streuungen der Haftfestigkeitswerte äußert. Jedoch ziehen bereits kleine Veränderungen der Strahlparameter (z. B. Material und Geometrie des Strahlgutes, Strahldruck, -winkel und -abstand) deutlich veränderte Eigenschaften der Langzeitbeständigkeit der Klebung nach sich. Dieser Effekt lässt sich durch unterschiedliche Reinigungsgrade der Metalloberflächen nicht erklären. Die Reini-

gungswirkung des Druckluftstrahlens kann also nicht ausschließlich maßgebend für eine Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von Klebungen sein.

Umfangreiche Sorptionsuntersuchungen mit Kunstharzen an unterschiedlich chemisch vorbehandelten Aluminiumoberflächen zeigten, dass bei Polyester, Phenol- und Epoxidharzen die Moleküle chemisch an die Oberfläche gebunden werden<sup>1 40 41 42 43 44 45</sup>. Die Beständigkeit der Sorbatschichten gegenüber Wasser als Lösungsmittel war jedoch weniger von der Oberflächenvorbehandlung als vielmehr von dem applizierten Kunstharztyp abhängig. Wenngleich im ungealterten Zustand einige interessante Korrelationen zwischen der chemischen Reaktivität einer Oberfläche bzw. ihrer Adsorptionsfähigkeit im Vergleich zu den adhäsiven Eigenschaften einer Klebung detektiert werden konnten, bot eine ausschließlich chemische Betrachtungsweise keine eindeutigen Hinweise auf die Alterungsbeständigkeit der Adhäsion. Analogien zwischen der Desorption beschichteter Oberflächen durch Wasser und dem Schälfestigkeitsabfall geklebter Verbunde nach Feuchtigkeitsalterung konnten nicht hergestellt werden.

Untersuchungen an Stahlklebungen belegen, dass die allgemeine Aussage einer verbesserten Anfangsfestigkeit und Langzeitbeständigkeit infolge mechanischer Oberflächenvorbehandlung relativiert werden muss. So zeigen beispielsweise mit mineralischen Strahlmitteln vorbehandelte Stahlverbunde, die mit Acrylat- oder Polyurethanklebstoffen gefügt wurden, im Gegensatz zu epoxidharz-basierten Klebstoffen erhebliche Festigkeitsabfälle nach Alterung<sup>46</sup>. Auch in diesem Fall scheint die Beständigkeit der Adhäsion eher von der Art des applizierten Polymers, als von der Spezifikation bzw. dem sich einstellenden Reinigungsgrad der Oberflächenvorbehandlung abzuhängen.

Wesentlich wirkungsvoller für langzeitbeständige Adhäsion erweisen sich offenbar Oberflächenvorbehandlungsverfahren, die weniger auf einen Reinigungseffekt, als vielmehr auf eine gezielte chemische Modifikation der Substratoberfläche abzielen. Einen tribochemischen Effekt bei der mechanischen Oberflächenvorbehandlung nutzt beispielsweise das SACO-Verfahren. Durch Druckluftstrahlen mit silikatbeschichteten Korunden verankern sich Teile der Silikatbeschichtung sehr fest auf der gestrahlten Substratoberfläche. Diese derart modifizierte Oberfläche bietet einen chemisch idealen Haftgrund für die in einem nachfolgenden Schritt aufgetragenen Silan-Primer, dessen speziell auf den Klebstoff abgestimmte organofunktionellen Gruppen wiederum ihre haftvermittelnden Eigenschaften entfalten.



Andere Methoden wie das Silicoater-Verfahren oder das Ciba-Laser-Pretreatment (CLP) induzieren einen ähnlichen Wirkmechanismus. Während das SACO-Verfahren nach einem eher tribochemischen Prinzip arbeitet, wird durch das Silicoater-Verfahren flammenpyrolytisch eine Silikatschicht auf der Werkstoffoberfläche appliziert<sup>47</sup>. Bei beiden Verfahren erfolgt der Auftrag des Silanhaftvermittlers nach der eigentlichen Oberflächenvorbehandlung. Beim CLP-Verfahren wird hingegen der Silan-Primer in einem ersten Schritt auf die Oberfläche gebracht und diese nach dem Ablüften mit einem Laser nachbehandelt<sup>48</sup>. Allen Verfahren ist gemein, dass sie durch einen - tribochemisch oder physikalisch - hochenergetischen Eintrag in die Oberflächen offenbar kurzzeitig hochreaktive Zonen schaffen, innerhalb deren die so aktivierte Oxidschicht mit den Zusatzstoffen (Silikat bzw. Silan) vermutlich chemisch reagieren. Zurück bleibt eine denaturierte, klebtechnisch jedoch vorteilhafte Deckschicht.

Ein weiterer, elementarer Erklärungsansatz für die in Abhängigkeit der Vorbehandlung unterschiedlichen Alterungsbeständigkeiten geklebter Metallverbunde stellt die von dem jeweiligen chemischen Oberflächenzustand ausgehende, nachhaltige Beeinflussung des Polymernetzwerks in der Interphase sowie im Bereich der grenzschichtnahen Polymerzonen dar<sup>49 50 51 52</sup>. Die in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung veränderten katalytischen Eigenschaften der Substratoberflächen können in diesen Schichten den Vernetzungsgrad des Klebstoffs und somit die technischen Eigenschaften des Verbundsystems verändern. Ebenso kann das durch Spülvorgänge im Rahmen der Vorbehandlung oder während der Lagerung vor Klebstoffapplikation das in den Mikrostrukturen der Oberfläche verbliebene Adsorptionswasser eine selektive Adsorption von Klebstoffbestandteilen initiieren. Die Folge ist eine von der Phasengrenze ausgehende, orientierte Polymerstrukturierung<sup>53 54</sup>.

In neueren Arbeiten konnte sowohl an Aluminium, als auch niedrig legiertem Stahl konkret gezeigt werden, dass im ungealterten Zustand die Art der Oberflächenvorbehandlung den Polymerisationsgrad eines kalthärtenden Epoxidharzklebstoffes wesentlich verändern<sup>55 56 57 58</sup>. Dies führt zu unterschiedlichen Netzwerkstrukturen innerhalb der Grenzschicht und infolge dessen zu einer gegenüber dem Klebstoffbulk unterschiedlichen molekularen Beweglichkeit der Polymerketten<sup>59</sup>. Dieser Ansatz zur Deutung der unterschiedlichen Langzeitbeständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumklebungen wird weiter unten erneut aufgegriffen und weiter ausgeführt.

### 3. Motivation und Vorgehensweise

Die Verklebbarkeit verölter, niedrig legierter Stahlbleche gilt in der Praxis - nicht zuletzt aufgrund erheblicher Forschungsaktivitäten der Klebstoffhersteller - als weitgehend gelöst. Erreicht wurde dies durch den Einsatz speziell angepasster Klebstoffsysteme, die während der Aushärtung das Öl aufnehmen können und gleichzeitig recht langzeitstabile Adhäsion aufbauen und sicherstellen. Jedoch lassen alle bislang bekannten Untersuchungen zur Festigkeit und Langzeitbeständigkeit von geklebten Aluminiumverbunden den Schluss zu, dass eine gleichmäßige Adhäsion hoher Beständigkeit von Polymeren auf Aluminiumlegierungen im gewalzten, gezogenen, gegossenen und geschmiedeten Ausgangszustand ohne bestimmte Oberflächenvorbehandlungsverfahren noch nicht erreicht werden kann. Ursächlich hierfür ist nach heutigem Stand der Kenntnis die Tatsache, dass auf den Aluminiumsubstraten nach den genannten Bearbeitungsschritten eine zwar dichte, aber verhältnismäßig dünne (ca. 100 Å), meistens mit Trennmitteln aus der Bearbeitung kontaminierte und damit chemisch wenig reaktionsfähige Oxidschicht existiert. So entstehen beispielsweise beim Kaltwalzen von nichtaushärtbaren Aluminiumknetlegierungen Drücke von bis zu 10 kN/mm, die eine erhebliche tribologische Beanspruchung zwischen Werkzeug, Schmierstoff und Umformgut induzieren. Bei diesem Herstellungsprozess werden bevorzugt rein paraffinische Öle als Schmierstoffe eingesetzt. Die meisten verwendeten Additive sind oberflächen- und grenzflächenaktive (polare) Stoffe wie Fettalkohole, Fettsäuren und Ester mit Kettenlängen C10 bis C14 in Konzentrationen von 0,1 bis 5%<sup>60 61</sup>, wobei die großen Aluminiumwalzwerke Dosierung und Zumischung der Additive oder Additivkonzentrate z.T. selbst vornehmen. Bestandteile dieser Schmierstoffkomponenten chemisorbieren im Bereich der tribochemisch hochenergetischen Umformzone an der Aluminiumoxidschicht und können dann mit konventionellen Entfettungsverfahren, beispielsweise mit organischen Lösungsmitteln, nur schwer entfernt werden. Nach heutiger Kenntnis sind somit Vorbehandlungsverfahren zur Erzielung langzeitbeständiger Aluminiumklebungen zwingend notwendig. Intention ist die reproduzierbare Veränderung des chemischen und/oder morphologischen Ausgangszustandes im Sinne einer Optimierung der adhäsiven Eigenschaften der Festkörperoberfläche.

Die Erfahrungen im Luftfahrzeugbau zeigen, dass hochfeste und langzeitbeständige Aluminiumklebverbunde bei entsprechender Haftgrundvorbereitung nach dem heutigen Stand der Technik durchaus realisierbar sind. Dennoch kann das umweltkritische Anodisieren in Chromsäure nicht als *conditio sine qua non* akzeptiert werden. Ferner eignen sich derart aufwendige, nicht zuletzt kostenintensive Füge teilvorbereitungen aus vielerlei Gründen nicht für Großserienfertigungen, beispielsweise im Karosserie-rohbau der Automobilindustrie, wo Aluminiumwerkstoffe aufgrund ihrer Leichtbaueigung zukünftig verstärkt zum Einsatz kommen.

Hinzu kommt, dass umweltfreundliche chemische, mechanische und physikalische Vorbehandlungsverfahren, die lediglich auf eine Reinigung der im Aluminiumherstellungsprozess entstehenden hochkontaminierten Oxidschicht abzielen, oftmals nicht zu den geforderten Ergebnissen hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit struktureller Klebverbindungen führen und daher nur bedingt Alternativen bereitstellen.

**Die Adhäsion zwischen Klebstoff und metallischer Substratoberfläche lässt sich offensichtlich weder ausschließlich auf chemische, noch auf rein mechanisch-physikalische Aspekte zurückführen. Vielmehr scheint für das Erreichen einer alterungsbeständigen Haftung prinzipiell ein synergetisches Zusammenwirken der reaktiven Gruppen des Klebstoffsystems, des chemische Zustandes der Füge teiloberfläche sowie deren morphologische Feinstruktur notwendig. Aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht stellt sich daher die Frage, welche Variation der genannten Parameter zur Optimierung des Wirkungsgrades im Sinne eines alterungsbeständigen Verbundsystems „Klebung“ am aussichtsreichsten erscheint.**

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die in der Literatur oft diskutierten makroskopischen Topographieeinflüsse auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde untersucht. Fokussiert wird hierbei auf die durch Vorbehandlungsverfahren induzierte Veränderung technischer Rauheitsgrade sowie die damit einhergehende Vergrößerung der adhäsiv wirksamen Oberfläche. Auf diesem Gebiet der Adhäsionsforschung bieten alle in der Literatur bisher aufgestellten Hypothesen nur unbefriedigende Erklärungsansätze hinsichtlich einer potentiellen Korrelation zwischen technischen Eigenschaften von Klebungen und der makroskopischen Struktur ihrer Füge teiloberfläche. Ein Grund hierfür liegt in der unscharfen Trennung

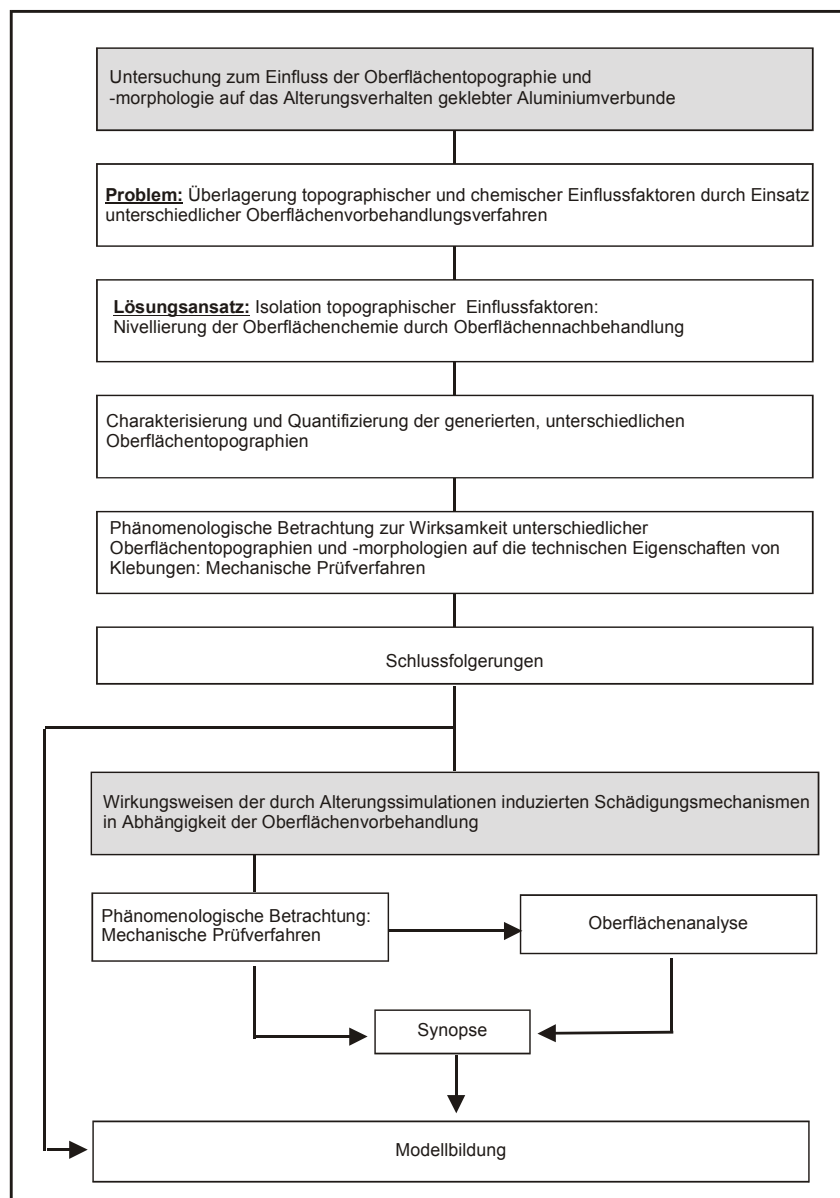
chemischer und topographischer Einflussgrößen: Jede Oberflächenvorbehandlung, die es vermag, die Topographie einer Substratoberfläche nachhaltig zu verändern, modifiziert auch deren chemische Zusammensetzung und damit die chemisorptiven Eigenschaften des Haftgrundes. Ein beispielhafter Vergleich walzglatter Fügeile gegenüber mechanisch aufgerauten Substratoberflächen ist somit in diesem Zusammenhang genau genommen nicht statthaft, da hier der potentiell dominierende Wirkmechanismus „Oberflächentopographie“ von dem Einflussfaktor „Oberflächenchemie“ in unbekannter Intensität überlagert wird.

Im Rahmen des grundlagenorientierten ersten Teils der vorliegenden Arbeit wird dieses Dilemma durch die reproduzierbare Generierung unterschiedlicher technischer Rauheiten bei nahezu identischer chemischer Zusammensetzung der untersuchten Aluminiumoberflächen umgangen. Durch eine derartige Isolierung des potentiellen Einflussfaktors „Oberflächentopographie“ kann erstmals eine Überlagerung verschiedener adhäsionsbestimmender Einflussgrößen und die damit einhergehende, problematische Identifizierung dominierender Wirkmechanismen auf die technischen Eigenschaften geklebter Aluminiumverbunde vermieden werden.

Der zweite Teil der Arbeit untersucht zunächst die Wirkungsweise der durch verschiedene Alterungssimulationen induzierten Feuchtigkeits- und Korrosionsbelastungen in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung.

Da die natürlichen Alterungsprozesse bei Aluminiumklebungen in der Regel sehr langsam ablaufen, ist in der Praxis zur Beurteilung der Beständigkeit von Klebverbindungen eine Vielzahl verschiedener, mehr oder minder standardisierter Alterungssimulationen gebräuchlich. Diese überlagern verschiedene äußere Einwirkungen zeitgleich und sollen zudem das Fortschreiten der Schädigungsmechanismen beschleunigen. Aufgrund des angestrebten Zeitraffer-Effektes gegenüber der natürlichen Alterung unter realen Klimabedingungen ist nahezu allen künstlichen Alterungstests eine Intensitätssteigerung von Testparametern (Temperatur, Salzbelastung etc.) gemein. Die Kategorisierung dieser Alterungssimulationen hinsichtlich ihrer dominierenden Schädigungsmechanismen zielt im Rahmen phänomenologischer Betrachtungen zunächst auf eine verbesserte qualitative Bewertung der Alterungscharakteristiken unterschiedlich vorbehandelter Klebungen in Abhängigkeit der angreifenden Medien. Auf den Ergebnissen der Festigkeitsuntersuchungen aufbauend, werden oberflächenanalytische Untersuchungsmethoden durchgeführt, um so möglichst eindeutige

Beurteilungskriterien bzw. Korrelationen zum Alterungsverhalten der unterschiedlich vorbehandelten Aluminium-Epoxidharz-Verbunde detektieren bzw. definieren zu können. Im Sinne der Zielsetzung werden anschließend auf der Basis einer synoptischen Betrachtung von phänomenologischen und analytischen Resultaten diejenigen Wirkmechanismen der eingesetzten Oberflächenvorbehandlungsverfahren identifiziert, die zur Erzielung langzeitbeständiger Adhäsion am effektivsten sind. In der abschließenden Modellbildung wird eine Hypothese zu dominanten Einflussgrößen für eine optimierte Langzeitbeständigkeit von Aluminiumklebungen vorgeschlagen. Die nachfolgende Abbildung 3 fasst die Gliederung der vorliegenden Arbeit in Form eines vereinfachten Gedankenflussplanes zusammen.



**Abbildung 3:Gedankenflussplan zur vorliegenden Arbeit**

## 4. Versuchsmethodik

### 4.1. Klebstoffe

#### 4.1.1. Epoxidharzklebstoffe

Die Eigenschaften der Epoxidharzklebstoffe werden grundsätzlich von der Art der Härterkomponente als Reaktionspartner mitbestimmt. Die Vernetzung, d.h. die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus der Harzkomponente (i.d.R. Diglycidylether von Bisphenol A) und Vernetzer (z.B. Polyamine, Polyamidoamine, Polycarbonsäuren, Polycarbonsäureanhydride), erfolgt durch Polyadditionreaktion. Beim Härten der Epoxidharzklebstoffe wird der Epoxidring unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe geöffnet. Das für die Hydroxylgruppe benötigte Wasserstoffatom wird vom Molekül der Vernetzerkomponente geliefert und wandert an die Epoxidgruppe. Dadurch wird an einem Kohlenstoffatom im Epoxidring eine freie Valenz ausgebildet, an der die Anlagerung bzw. Addition des Härtermoleküls erfolgt<sup>62 63</sup>. Bei kalthärtenden Epoxidharzklebstoffen basiert die Bindung der Moleküle hauptsächlich auf der Reaktion mit Aminen. Die Reaktionsfähigkeit der Monomere ist bereits bei Raumtemperatur vorhanden. Eine ergänzende Wärmezufuhr kann zur Abkürzung der Härtezeit dienen, muss aber nicht erfolgen.

Warmhärtende Epoxidharzklebstoffe beinhalten neben der Basissubstanz einen latenten Härter in feiner Verteilung, der thermisch aktiviert werden muss. Die bei derartigen Systemen üblicherweise eingesetzte Vernetzerkomponente Dicyandiamid ist bei Raumtemperatur nahezu unlöslich im Epoxidharz vorgelegt. Erst durch die Zufuhr von Wärme geht sie in Lösung und leitet so die Härtungsreaktion ein. Bei zusätzlicher Verwendung des dreifach substituierten Harnstoffes Monuron  $C_9H_{11}ClN_2O$  (3-[4-Chlorphenyl]-1,1-dimethylharnstoff) kann die notwendige Aushärtungstemperatur von ca. 185 °C auf unter 130 °C gesenkt werden<sup>64</sup>. Die so entstehenden hochvernetzten Duroplaste sind ausgezeichnet scherbelaubar und hervorragend beständig gegen aggressive Lösemittel. Derartige Klebstoffe werden u.a. aufgrund ihrer guten Haftung auf Stahl- und Aluminiumoberflächen bei zahlreicher Automobilherstellern im Karosseriebau eingesetzt.

#### 4.1.1.1 Kalthärtende Epoxidharzklebstoffe

Als kommerzielles 2K-Epoxidharzsystem wurde der Klebstoff Araldit AW 106 mit dem Vernetzer HV953U der Fa. CIBA GEIGY (CH) verwendet. Es handelt sich hierbei um ein seit mehreren Jahrzehnten am Markt eingeführtes Standardprodukt, welches zudem in der Vergangenheit im Rahmen verschiedener Adhäsionsforschungsarbeiten häufig zum Einsatz kam. Die Eigenschaften der Harz- und Härterkomponente sind in Tabelle 1 gemäß Herstellerangaben zusammengefasst<sup>65</sup>.

**Tabelle 1: Physikalische und technische Eigenschaften des Klebstoffs CIBA-GEIGY AW 106 / HV953U**

|                         | Harzkomponente AW 106         | Härter HV 953 U               |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Chem. Charakterisierung | Bisphenol-A                   | Polyaminoamid                 |
| Form                    | Flüssig                       | Flüssig                       |
| Farbe                   | Opak                          | Gelb/bräunlich                |
| Geruch                  | Schwach aromatisch            | schwach                       |
| Siedepunkt              | > 200°C                       | n.b.                          |
| Flammpunkt              | > 200°C                       | > 100°C                       |
| Dampfdruck              | < 0,1 Pa (25°C)               | 4,0 Pa (20°C)                 |
| Dichte                  | 1,15 – 1,25 g/cm <sup>3</sup> | 0,94 – 0,98 g/cm <sup>3</sup> |
| pH-Wert bei 20°C        | 6,0 – 7,0                     | 11,0 – 12,0                   |
| Viskosität bei 25°C     | 30000-40000 mPas (25°C)       | 25000 – 40000 mPas            |

Die beiden Komponenten wurden bei einer Ansatzgröße von maximal 18 g im Gewichtsverhältnis 10:8 über einen Zeitraum von mindestens 5 min manuell mit einem Edelstahlspatel vermischt und unmittelbar danach auf die Metalloberflächen appliziert. Die beschleunigte Aushärtung der Klebschichten erfolgte eine Stunde lang bei 120°C im Umluftofen.

Die Formulierung eines 2-K-Epoxidharz-Modellklebstoffsystems basiert auf Erkenntnissen der im Rahmen eines DFG-Vorhabens durchgeführten Arbeiten zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbunde<sup>66</sup>. Dieser Modellklebstoff besteht ausschließlich aus hochreinem Epoxid Diglycidylether des

Bisphenol A (DGEBA) und Diethylentriamin (DETA) als Vernetzkomponente im Mischungsverhältnis 100:14 Gewichtsteilen.

Um die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung zu gewährleisten, wurde ein Präparationsregime definiert. Diesem Regime lagen umfassende thermogravimetrische und kalorimetrische Voruntersuchungen zugrunde<sup>67 68</sup>. Die Präparation des Epoxid-Modellklebstoffsystems umfaßte dabei folgende Teilschritte:

1. DGEBA wird im Glasgebilde zunächst auf eine Temperatur von 55 °C im Umluftofen erwärmt, bis eine niedrigviskose, klare Schmelze vorliegt. Durch gelegentliches Umrühren des Bindemittels mit einem Edelstahlspatel wird eine Gleichverteilung der Temperatur sichergestellt. Anschließend kühlt das Harz unter Umgebungsbedingungen auf Raumtemperatur ab.
2. Eine Einwaage von maximal 10g DGEBA wird im Probenglas mit Hilfe des Sandbades wieder auf 55 °C erwärmt. Nach Austarieren der Waage wird entsprechend dem Mischungsverhältnis die entsprechende Menge des Vernetzers DETA hinzugegeben und die beiden Komponenten manuell mit einem Edelstahlspatel vermischt. Somit wird ein potentiell Verdampfen der Härterkomponente auf ein Minimum reduziert. Der so hergestellte Klebstoffansatz wird anschließend sofort wieder im Sandbad temperiert. Dort werden die beiden Komponenten über einen Zeitraum von 5 Minuten bei einer Temperatur von 55 °C durch gleichmäßiges Rühren vermischt.
3. Unmittelbar nach dem Mischvorgang wird der Modellklebstoff auf den Substratwerkstoff appliziert. Die beschleunigte Aushärtung des Klebstoffs erfolgt eine Stunde im Umluftofen bei 120°C. Es resultieren nicht plastifizierte, nahezu spröde, duomere Klebschichten mit überwiegend makroskopisch adhäsivem Versagensbild.



#### 4.1.1.2 Warmhärtende Epoxidharzklebstoffe

Bei den im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten einkomponentigen Epoxidharzklebstoffen Betamate XD 4600 und Betamate 1496 der Fa. DOW automotive AG handelt es sich um speziell für den Karosserierohbau der Automobilindustrie entwickelte Produkte. Sie zeichnen sich nach Herstellerangaben u.a. durch ein breites Haftspektrum auf metallischen Oberflächen und hohe Robotingfähigkeit aus<sup>69 70</sup>. Einen Vergleich ausgewählter technischer Eigenschaften enthält Tabelle 2.

**Tabelle 2: Technische Eigenschaften der verwendeten 1-K-Epoxidharzklebstoffe**

|                            | Betamate XD 4600         | Betamate 1496           |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Farbe                      | Orange                   | Blau                    |
| Dichte (23°C)              | 1,30 +/- 0,03 g/ml       | 1,18 +/- 0,03 g/ml      |
| Zugfestigkeit (DIN 53 504) | > 60,0 N/mm <sup>2</sup> | 32,0 N/mm <sup>2</sup>  |
| Bruchdehnung (DIN 53 504)  | > 5,0 %                  | 15,0 %                  |
| E-Modul (DIN 53 504)       | 3.500 N/mm <sup>2</sup>  | 1.600 N/mm <sup>2</sup> |

Die Klebstoffe wurden vor Applikation auf die Fügeteile zur besseren Verarbeitbarkeit in den Kartuschen auf 40°C erwärmt. Die Aushärtung der Klebungen erfolgte bei 30 min / 180°C (Objekttemperatur) in Anlehnung an die Gegebenheiten der kataphoretischen Tauchlackierung in der Automobilindustrie.

#### 4.1.2. 2-K-Polyurethanklebstoff

Kalthärtende Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe bestehen üblicherweise in der Basis aus niedrigmolekularem, multifunktionellem Polyol und Polyisocyanat, letzteres als Vernetzerkomponente. Bei der Urethanbildung wird die Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff aufgespalten. Dadurch wird zum einen der aktive Wasserstoff an den Stickstoff und zum anderen die verbleibende Restgruppe an den Kohlenstoff angebunden. Ähnlich den Epoxidharzklebstoffen handelt es sich hierbei um Polyadditionsklebstoffe, deren Harz- und Härterkomponente als jeweilige Reaktionspartner in einem möglichst stöchiometrischen Verhältnis vorliegen muss. Aufgrund sterischer Behinderungen beim Polymernetzwerkaufbau wird im System üblicherweise ein Isocyanatüberschuss eingestellt <sup>71 72</sup>.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete zweikomponentige Polyurethanklebstoff Körapur 666/90 der Fa. KÖmmerling wird vorzugsweise im Aluminiumfenster-, Container- und Fahrzeugbau eingesetzt. Er dient weiterhin zur Herstellung von Kernverbindelementen mit Polystyrol- und PVC-Hartschaumkern. Die physikalischen und technischen Eigenschaften dieses als hartelastischen Konstruktionsklebstoff klassifizierten Polymers fasst Tabelle 3 zusammen <sup>73 74 75</sup>.

**Tabelle 3: Chemische und physikalische Eigenschaften des Klebstoffs Körapur 666/90**

|                         | Harzkomponente A       | Härterkomponente B<br>(Köracur TH 650)                 |
|-------------------------|------------------------|--|
| Chem. Charakterisierung | Polyol                 | Diphenylmethandiisocyanat<br>Methyldiphenyldiisocyanat |
| Form                    | pastös                 | flüssig  |
| Farbe                   | beige                  | braun  |
| Flammpunkt              | >100°C                 | >200°C   |
| Dampfdruck              | < 1 mbar (20°C)        | < 0,0001 mbar (25°C)                                   |
| Dichte (20°C)           | 1,73 g/cm <sup>3</sup> | 1,25 g/cm <sup>3</sup>                                 |
| Viskosität              | strukturviskos         | 200 mPas   |

## 4.2. Substratwerkstoff Aluminium

In der Klebtechnik gehören Aluminiumlegierungen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie schon lange zu den am meisten untersuchten Metallen <sup>76</sup>. Im Hinblick auf die wachsenden Herausforderungen im Rahmen von Leichtbaukonzepten der Automobilindustrie im Karosseriebau gewinnt dieser Werkstoff immer mehr an Bedeutung. Der Aluminiumbedarf lag im Jahr 2001 bei ca. 2,8 Mio. Tonnen, wobei der wichtigste Anwendermarkt in Deutschland der Verkehrssektor mit 42% Marktanteil darstellt <sup>77</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Herstellung der verschiedenen Prüfkörper ausschließlich Aluminiumknetlegierungen verwendet. Es handelt sich hierbei um Werkstoffe, die durch Walzen, Strangpressen, Ziehen oder Schmieden zu Halbzeug verarbeitet werden. Alle verwendeten Materialien wurden von der Zentralen Metallwerkstatt der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen.

### 4.2.1. Nichtaushärtbare Aluminiumknetlegierungen

Unter nichtaushärtbaren Legierungen versteht man Aluminiumwerkstoffe, bei denen eine Festigkeitssteigerung ausschließlich durch Kaltverformung, nicht aber durch Wärmebehandlung erfolgen kann. Hierzu zählen neben Reinst- und Reinaluminium die Legierungstypen AlMn, AlMgMn, AlFeSi sowie AlMg <sup>78</sup>.

Besonderes Kennzeichen der Aluminium-Magnesium-Knetlegierungen mit über ca. 3% Legierungsanteil Magnesium ist eine Übersättigung aufgrund der verminderten Löslichkeit von Mg im Aluminiummischkristall bei Raumtemperatur. Während bei eutektischer Temperatur (450°C) 15 – 17,4 Gew.-% Magnesium löslich sind, vermindert sich die Löslichkeit bei 100°C auf nur noch 1,9 Gew.-% und liegt bei Raumtemperatur unter einem Gewichtsprozent. Dies kann bei längerer Lagerung der Halbzeuge zu Ausscheidungsprozessen einer magnesiumhaltigen Phase (sog.  $\beta$  - Phase:  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$ ) an den Korngrenzen des Gefüges führen. Da diese Ausscheidungen elektrochemisch unedler sind als der Mischkristall, kann dies bei höherlegierten AlMg-

Werkstoffen zu einer Verminderung der interkristallinen Korrosionsbeständigkeit führen<sup>79 80</sup>.

Zur Herstellung einschnittig überlappter Zugscherproben sowie Keilspaltproben (siehe Kapitel 4.4) wurde die nichtaushärtbare, kaltgewalzte Aluminiumknetlegierung EN AW-5754 (DIN EN 573.3) bzw. AlMg3 F24 (DIN 1745.1), Werkstoffnummer 3.3535.26 verwendet. Deren Zusammensetzung hinsichtlich zulässiger Legierungsbeimengungen fasst Tabelle 4 zusammen<sup>81</sup>. Die im Rahmen eines DFG-Forschungsvorhabens<sup>82</sup> durchgeführten Bulkanalysen am verwendeten Material wiesen nach, dass kein Legierungsbestandteil den jeweils zulässigen Höchstwert gemäß DIN EN 573.3 überschritt (Tabelle 5). Die mechanischen Kennwerte des Werkstoffs zeigt Tabelle 6<sup>83</sup>.

**Tabelle 4: Legierungsbestandteile von EN AW-5754 (DIN EN 573.3)**

| EN AW-5754: Auswahl zulässiger Beimengungen in Masse-% |        |        |        |         |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Si   | Fe     | Cu     | Mn     | Mg      | Cr     | Zn     | Ti     |
| < 0,40   | < 0,40 | < 0,10 | < 0,50 | 2,6-3,6 | < 0,30 | < 0,20 | < 0,15 |

**Tabelle 5: Bulkanalyse an verwendeten EN AW-5754 - Substraten**

| EN AW-5754: Bulkanalyse |      |      |      |     |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
| Si                      | Fe   | Cu   | Mn   | Mg  | Cr   | Zn   | Ti   |
| 0,19                    | 0,37 | 0,05 | 0,20 | 2,7 | 0,05 | 0,04 | 0,02 |

**Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften von EN-AW 5754 (DIN 1745.1)**

| EN AW-5754: Mechanische Kennwerte                    |  |                    |                     |                    |                 |
|--|--|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| Zugfestigkeit<br>R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ] | 0,2%-Dehngrenze<br>R <sub>p 0,2</sub> [N/mm <sup>2</sup> ] | Bruchdehnung       |                     | Brinellhärte<br>HB | Zustandshinweis |
|  |  | A <sub>5</sub> [%] | A <sub>10</sub> [%] |                    |                 |
| 240-280  | 190  | 5                  | 4                   | 73                 | kaltgewalzt     |

#### 4.2.2. Aushärtbare Aluminiumknetlegierungen

Bei aushärtbaren Aluminiumknetlegierungen handelt es sich um Werkstoffe, bei denen neben dem Kaltumformen auch eine Festigkeitserhöhung durch entsprechende Wärmebehandlung erzielt werden kann. Hierzu zählen u.a. Legierungen vom Typ AlZnMg, AlMgSi oder AlCuMg. Letztere Legierungsgruppe wurde 1906 von A. Wilm entdeckt und später von den Dürener Metallwerken unter dem Markennamen „Duralumin“ hergestellt. Der Werkstoff zeichnet sich durch legierungsspezifische Festigkeitssteigerungen von bis zu 440 N/mm<sup>2</sup> nach entsprechender Aushärtung aus, die durch Kaltverformung so nicht erreicht werden können. Die Aluminiumknetlegierung AlCuMg1 (DIN 1725.1) bzw. EN AW 2017A (DIN EN 573.3), Werkstoffnummer 3.1325.51, entspricht mit Ausnahme des Siliziumgehaltes noch weitgehend der Wilm'schen Legierung. Sie wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von Schubspannungs-Gleitungs-Proben verwendet (siehe Kapitel 4.4.2 ). Die nachfolgenden Tabellen 7 und 8 zeigen die Zusammensetzung der Legierungen nach DIN EN 573 und die technischen Eigenschaften gemäß DIN 1745.

**Tabelle 7: Legierungsbestandteile von EN AW 2017A (AlCuMg1 F40)**

| EN AW 2017A (AlCuMg1):Auswahl zulässiger Beimengungen in Masse-% |       |         |         |         |       |        |    |
|--|-------|---------|---------|---------|-------|--------|----|
| Si   | Fe    | Cu      | Mn      | Mg      | Cr    | Zn     | Pb |
| 0,2-0,8  | < 0,7 | 3,5-4,5 | 0,4-1,0 | 0,4-1,0 | < 0,1 | < 0,25 | -- |

**Tabelle 8: Mechanische Eigenschaften von EN AW 2017A (AlCuMg1 F40)**

| EN AW 2017A (AlCuMg1): Mechanische Kennwerte         |  |                    |                     |                    |                 |
|--|--|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| Zugfestigkeit<br>R <sub>m</sub> [N/mm <sup>2</sup> ] | 0,2%-Dehngrenze<br>R <sub>p 0,2</sub> [N/mm <sup>2</sup> ] | Bruchdehnung       |                     | Brinellhärte<br>HB | Zustandshinweis |
|  |  | A <sub>5</sub> [%] | A <sub>10</sub> [%] |                    |                 |
| 395  | 265  | 13                 | 11                  | 100                | kaltausgehärtet |

Zur Verbesserung der Zerspanbarkeit der AlCuMg-Legierungen dienen Zusätze tief-schmelzender Elemente, wie z.B. Blei, die im Gefüge als getrennte Phasen vorliegen und so bei spanabhebenden Bearbeitungsverfahren die gewünschte Ausbildung kurzer Späne bewirken <sup>84</sup> <sup>85</sup>. Die Automatenlegierung AlCuMgPb F38 (DIN 1725.1) Werkstoffnummer 3.1645.51 bzw. EN AW-2007 (DIN EN 573.3), kam zur Herstellung von geklebten Zugprüfkörpern zum Einsatz. Die Zusammensetzung dieser Legierung zeigt Tabelle 9.

**Tabelle 9: Legierungsbestandteile von EN AW 2007 (AlCuMgPb F38)**

| EN AW-2007: Auswahl zulässiger Beimengungen in Masse-% |       |         |         |         |       |       |         |
|--|-------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|
| Si   | Fe    | Cu      | Mn      | Mg      | Cr    | Zn    | Pb      |
| < 0,8  | < 0,8 | 3,3-4,6 | 0,5-1,0 | 0,4-1,8 | < 0,1 | < 0,8 | 0,8-1,5 |

### 4.3. Oberflächenvorbereitung und -vorbehandlung

Eine metallische Oberfläche stellt nur dann einen geeigneten Haftgrund für molekulare Fremdsubstanzen dar, wenn sie in einen günstigen strukturellen und energetischen Zustand versetzt wird. Die Energie einer Oberfläche lässt sich durch verschiedene Vorbehandlungsverfahren erhöhen (Aktivierung).

Eine mit technisch vertretbarem Aufwand durchführbare, optimale Vorbehandlungsmethode für Klebungen mit dem Ergebnis einer vollkommen reinen Oberfläche existiert nicht, da bei allen Aktivierungsprozessen die umgebenden Medien auf die Oberflächenenergie vermindern einwirken. Daher muss sich die Säuberung im allgemeinen auf ein Entfernen von einfach zu beseitigenden Fremdsubstanzen wie z.B. Fett und Schmutz beschränken, an die sich eine mechanische und / oder chemische Aktivierung anschließt.

#### 4.3.1. Acetonentfetten als Oberflächenvorbereitung

Zur Sicherstellung hinreichend reproduzierbarer Ausgangsbedingungen wurden die Oberflächen der angelieferten Aluminiumsubstrate zunächst in einem zweistufigen Prozess in organischem Lösungsmittel entfettet.

In einem ersten Schritt erfolgte eine fünfzehnminütige ultraschallunterstützte Tauchentfettung der vollständig in Aceton eingetauchten Proben bei Raumtemperatur. Der Ultraschall (20 - 40 kHz) wird durch einen mechanischen Schwinger, der am Boden des Reinigungsbehälters angebracht ist, erzeugt. Die Schwingungen laufen als Druckwellen durch die Reinigungsflüssigkeit. Schmutzpartikel wirken als Kavitationskeime, an denen Gasbläschen implodieren und diese von der Fügeoberfläche entfernen. Problematisch hierbei ist, dass die so gesäuberten Fügebauteile beim Herausnehmen aus dem Tauchbad zwangsläufig wieder mit den an der Badoberfläche konzentrierten Kontaminanten in Berührung kommen und so die Effizienz der Reinigung beeinträchtigt wird. Der zweite Schritt bestand daher in einer sich unmittelbar anschließenden, ca. 20 Minuten andauernden Dampfentfettung.

In geschlossenen Dampf-Entfettungsanlagen wird das eingesetzte Lösungsmittel bis zu seiner Verdampfung auf 56°C erwärmt, so dass die aufsteigenden Dämpfe auf den zu entfettenden, zunächst relativ kälteren Substratoberflächen kondensieren und somit reinigen. Das verschmutzte Kondensat wird nach unten in einen Kolben abgeführt und setzt sich dort am Boden ab. Somit werden die Fügeteile immer nur mit frisch kondensiertem, sauberem Lösungsmittel entfettet<sup>86</sup>. Die so vorbehandelten Werkstücke können aus der Anlage problemlos entnommen werden, ohne dass sie mit den im Reinigungsmittel gebundenen Schmutzpartikeln in Berührung kommen.

#### 4.3.2. Chemische Oberflächenvorbehandlung

##### 4.3.2.1 Alkalischer Beizprozess

Unter alkalischem Beizen in Laugen versteht man allgemein ein oberflächenabtragendes Verfahren, das zur Entfernung der Guß- und Walzhaut sowie zur chemischen Beseitigung der im pH-Bereich zwischen 4,5 und 8,5 stabilen natürlichen Oxidschicht auf Aluminium-Werkstücken dient. Hierbei werden die auf der Oberfläche vorhandenen geringen Fett- und Ölrückstände verseift bzw. emulgiert. Die Oberfläche erhält durch das Beizen ein gleichmäßig mattweißes bzw. leicht seidenglänzendes Aussehen. Da üblicherweise nur sehr dünne Schichten annähernd gleichmäßig abgetragen werden, können selbst geringfügige Oberflächenverletzungen durch Beizen nicht ausgeglichen werden.

Die Angriffsstärke des Beizens hängt von der Geometrie der Werkstücke, der Art und Konzentration der Beize sowie von deren Temperatur ab. Beim Beizen erzeugen Laugen flache bis halbkugelige, glatte Vertiefungen („etch-pits“). Diese Art der Vorbehandlung stellt somit eine Kombination aus chemischer Oberflächenreinigung und (sub-)mikroskopischem Aufrauen der Substratoberfläche dar<sup>87</sup>.

Der alkalische Beizprozess für alle im Rahmen der Arbeit verwendeten Aluminiumwerkstoffe bestand aus folgenden Schritten:



Alkalischer Beizprozess:

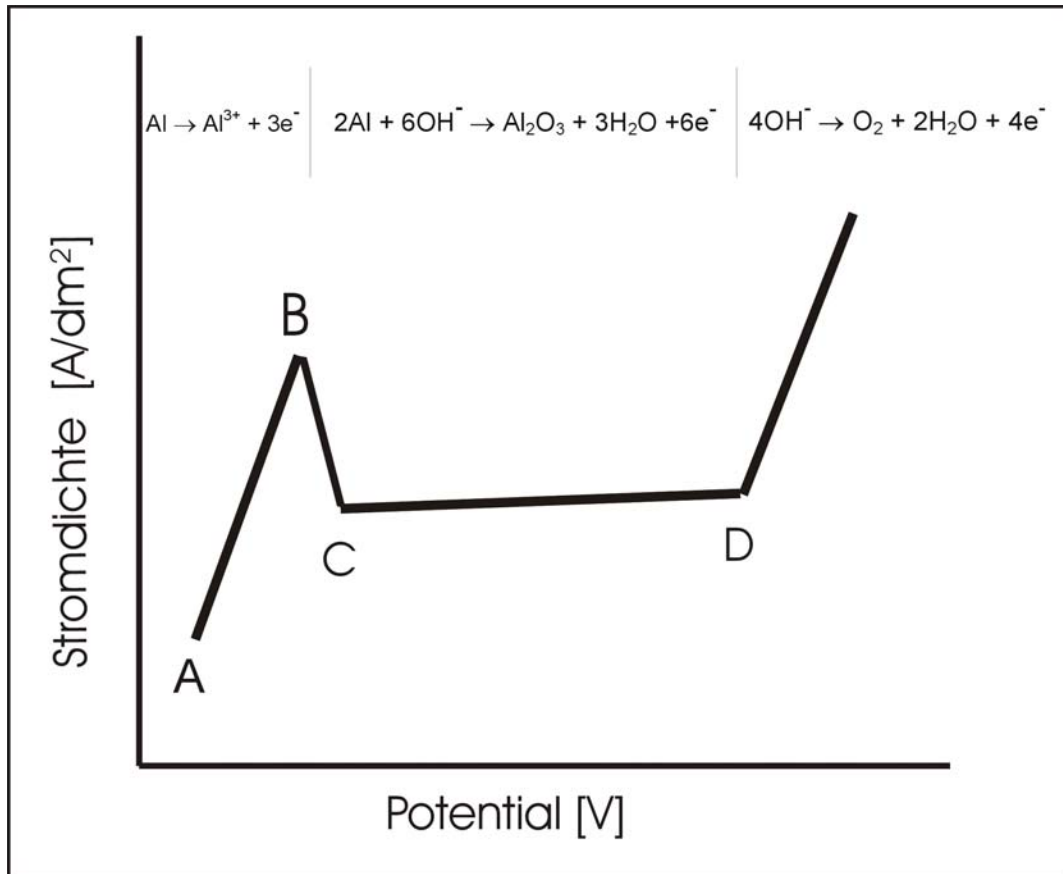
1. Tauchen der Fügeile in 1-molarer Natronlauge (15 min) bei RT
2. Spülen in kaltem Leitungswasser (3 min)
3. Dekapieren (Glanzbeize) in 20 Vol-% Salpetersäure bei RT (1 min)
4. Spülen in kaltem Leitungswasser (3 min)
5. Tauchen in demineralisiertem Wasser bei RT
6. Trocknung der Fügeile bei 40°C im Umluftofen (30 min)

#### 4.3.2.2 Elektropolieren

Beim Elektropolieren oder auch elektrolytischem Glänzen von Aluminiumwerkstoffen erfolgt die Einebnung mikroskopischer, aber vor allem submikroskopischer Oberflächerauheiten. Elektropolierte Oberflächen sind im Mikrorauheitsbereich ( $< 1\mu\text{m}$ ) glatt, im Makrorauheitsbereich ( $> 1\mu\text{m}$ ) verbleibt eine Restwelligkeit, abhängig von der vorherigen mechanischen Bearbeitung, der Polierintensität sowie der Feinheit des Gefüges. Im Gegensatz zum mechanischen Polieren, das stets eine Verformung und Zerstörung oberflächennaher Bereiche des Kristallgitters bewirkt, erfolgt hier der Metallabtrag ausschließlich durch chemische Auflösung der Oxidschicht ohne Gitterdeformation. Das Lichtreflexionsvermögen elektropolierter Oberflächen ist somit höher und reproduzierbarer<sup>88 89 90 91</sup>.

Die Verfahren zum elektrolytischen Glänzen von Aluminium haben prinzipielle Ähnlichkeiten zur anodischen Oxidation. Hierbei ist eine elektrolytische Zelle über eine Potentiometerschaltung an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Das Werkstück fungiert gegenüber einer Kathode in einem Elektrolyten mit hohem Lösungsvermögen für Aluminium als Anode. Den Zusammenhang zwischen Anodenpotential und Stromdichte beim Elektropolieren zeigt Abbildung 4. Während der Spannungserhöhung innerhalb der elektrolytischen Zelle können prinzipiell vier Stufen identifiziert werden: Im Bereich A-B steigt die Stromdichte proportional zum angelegten Potential. Während die Spannung kontinuierlich weiter ansteigt, fällt in Abschnitt B-C der Strom ab. Im Intervall C-D geht die Erhöhung der Spannung einher mit nur kleinen

Veränderungen der Stromdichte. Wenn die Abscheidungsspannung für Sauerstoff erreicht ist, nimmt der Strom unter Gasentwicklung wieder schnell zu. Die angestrebten Betriebsbedingungen für das elektrolytische Glänzen liegen Stromdichte-Potentialbereich C-D bei konstanter kritischer Stromdichte <sup>92</sup>.



**Abbildung 4: Charakteristische Stromdichte-Potentialkurve beim Elektropolieren**

Das fünfzehnminütige Elektropolieren der Aluminiumfügeteile erfolgte im vorliegenden Fall bei einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup> gegen eine Edelstahlkathode. Als bewegter Elektrolyt wurde, wie beim alkalischen Beizen eine 1-molare Natronlauge verwendet. Nach einem Spülvorgang in kaltem Leitungswasser (3 min) wurden die Fügeteile eine Minute lang in Salpetersäurelösung (20 Vol-%) dekapiert und anschließend identisch dem alkalischen Beizprozess zunächst wieder mit Leitungswasser und abschließend mit demineralisiertem Wasser gespült. Die Trocknung der Proben erfolgte auch hier über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 40°C im Umluftofen.

#### 4.3.2.3 Säurebeizen

Im Gegensatz zum Beizen in anderen oxidierenden Säuregemischen, wie z.B. Schwefel-, Fluss- oder auch verdünnter Salpetersäure, stellt die Vorbehandlung von Aluminium durch das Tauchen in konzentrierter Salpetersäure nach herkömmlichen Gesichtspunkten keinen Beizprozess im Sinne eines oberflächenabtragenden Verfahrens dar: Konzentrierte  $\text{HNO}_3$  greift Aluminium nur sehr schwach an, der Werkstoff wird durch Passivierungsvorgänge an der Oberfläche geschützt und die Oxidschicht trotz des stark sauren Milieus (pH 1) chemisch nicht aufgelöst.

Ursprünglich sollte speziell diese Eigenschaft der konzentrierten Salpetersäure dazu genutzt werden, um die im sauren Bereich instabilen Magnesiumoxidanreicherungen in den oberflächennahen Bereichen der Aluminiumoxidschicht chemisch zu entfernen. Da während dieser Vorbehandlung gesundheitsschädliche nitrose Gase entstehen können, eignet sich dieses Verfahren für einen industriellen Einsatz wegen der einzuhaltenden Sicherheitsmaßnahmen nur sehr bedingt.

Die Vorgehensweise bei dieser Art der Oberflächenvorbehandlung bestand im einfachen Eintauchen der Fügeteile in konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur. Die Vorbehandlungszeiträume erstreckten sich über 15 Minuten bis 15 Stunden und werden im experimentellen Teil der Arbeit jeweils explizit angegeben.

#### 4.3.3. Druckluftstrahlen als mechanische Oberflächenvorbehandlung

In der verwendeten Trockenstrahlanlage vom Typ St 800-J der Fa. Auer, Mannheim, entsteht durch Einblasen eines dünnen Druckluftstrahls der Luftdüse in die Borcarbid-Strahldüse infolge der Injektorwirkung ein Unterdruck, der zum Ansaugen des mineralischen Strahlmittels genutzt wird. Das angesaugte Strahlmittel wird in der Strahldüse dem Betriebsdruckluftstrom von 6 bar beigemischt und in einem Abstand von ca. 10 cm in einem Winkel von  $90^\circ$  auf die Substratoberfläche beschleunigt.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei in Geometrie und chemischer Zusammensetzung unterschiedliche Strahlmittel verwendet. Während der Einsatz des kantigen

Edelkorundes eher zum abrasiven Entfernen nativer Oxidschichten führt („micro-tooling“), führt das Druckluftstrahlen mit kugelförmigen Glasperlen infolge einer eher hämmernden Wirkung zu einer Verdichtung oberflächennaher Bereiche.

Alle verwendeten Strahlmittel wurden von der Fa. Asikos, Dienslaken, beschafft. Die Tabellen 10 und 11 zeigen die technischen Eigenschaften sowie die Zusammensetzung der chemischen Bestandteile nach Herstellerangaben <sup>93</sup>.

**Tabelle 10: Technische Eigenschaften der verwendeten Strahlmittel**

| Technische Eigenschaften der mineralischen Strahlmittel |            |                |
|---|------------|----------------|
| Strahlmittel  | Glasperlen | Edelkorund     |
| Korngröße [µm]  | 100 - 200  | 149 - 210      |
| Spez. Gewicht [kg/l]                                    | 2,45       | 3,92           |
| Härte   | 645 [HV]   | 1800-2200 [HK] |

**Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Strahlmittel**

| Chemische Zusammensetzung der mineralischen Strahlmittel |            |            |
|--|------------|------------|
| Alle Angaben in Gew.-%                                   |            |            |
| Strahlmittel   | Glasperlen | Edelkorund |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 0,72       | 99,6       |
| SiO <sub>2</sub>   | 73,36      | 0,02       |
| CaO  | 8,21       | 0,05       |
| MgO  | 0,32       | -          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 0,024      | 0,02       |
| K <sub>2</sub> O   | 0,33       | -          |
| Na <sub>2</sub> O  | 15,21      | 0,25       |
| TiO  | 0,029      | 0,008      |

Um etwaige Strahlmittelrückstände auf bzw. in den Oberflächen weitgehend zu beseitigen, wurden die Fügeteile im Anschluss an die mechanische Oberflächenvorbehandlung nochmals 15 Minuten im ultraschallunterstütztem Acetonbad nachbehandelt.

## 4.4. Prüfverfahren, Probengeometrien und –herstellung

### 4.4.1. Zugscherversuch

Der Zugscherversuch nach DIN EN 1465 dient der Ermittlung der Klebfestigkeit von einschnittig überlappten Metallklebungen bei Beanspruchung der Füge­teile durch Zugkräfte in Richtung der Klebfläche<sup>94</sup>. Das Prüfverfahren wird u.a. angewendet zur Beurteilung der Eignung und Güte von Klebstoffen, zur Qualitätssicherung sowie der vergleichenden Beurteilung von Klebstoffen unter chemischen und physikalischen Beanspruchungseinflüssen<sup>95</sup>.

Die Klebfestigkeit ist nach dieser Norm definiert als der Quotient aus der ermittelten Höchstkraft und der Klebfläche einer Klebung. Die Anwendung der so ermittelten Klebfestigkeit als Kenngröße zur Berechnung von Klebverbindungen ist in dieser Form jedoch problematisch: Der Gesamtspannungszustand in der Klebschicht einer einschnittig überlappten Zugscherprobe setzt sich aus Schubspannungen parallel zur Klebfläche (verursacht durch Füge­teilverschiebung und -dehnung) und Zugspannungen senkrecht zur Klebfläche (verursacht durch das Biegemoment aufgrund außermittigem Kraftangriff ) zusammen. Die Maximalwerte dieser Spannungen liegen an den Überlappungsenden, während sich die Minimalwerte in der Mitte der Klebfläche befinden. Die Klebung versagt dann, wenn die resultierenden Spannungsspitzen an den Überlappungsenden die eigentliche Bruchzugscherspannung der Klebschicht erreicht. Die Klebfestigkeit nach DIN EN 1465 berücksichtigt durch das Abstellen auf die gesamte Überlappungslänge lediglich eine mittlere Bruchzugscherspannung. Im Moment des Klebschichtversagens ist somit die Klebfestigkeit geringer als die von der Klebschicht aufgenommenen Bruchzugscherspannung an den Überlappungsenden. Der nach dieser Norm ermittelte Wert der Klebfestigkeit berücksichtigt somit weder geometrische und werkstoffspezifische Einflussparameter, noch werden die verschiedenen Belastungsfälle und Maximalspannungen integriert<sup>96</sup>. Dennoch besitzt dieses Prüfverfahren in der Praxis bei vergleichenden Untersuchungen aufgrund der qualitativen Bewertbarkeit der Klebfestigkeit unterschiedlicher Klebstoffsysteme, Oberflächenvorbehandlungsverfahren und Alterungsbeständigkeit, immer noch große Bedeutung. Die so ermittelten Ergebnisse können zudem in Kombination mit einer

Bruchflächenanalyse als Basis für weiterführende Festigkeitsuntersuchungen genutzt werden.

Die zerstörende Prüfung von mindestens fünf Zugscherproben pro untersuchtem Parameter erfolgte auf einer Frank - Universalprüfmaschine mit Rechereinheit 81070. Hierzu wurden die Proben in starren Spannbackenvorrichtungen arretiert und mit einer Traversengeschwindigkeit gemäß DIN EN 1465 10mm/min geprüft.

#### 4.4.2. Schubspannungs-Gleitungs-Versuch

Bei der Ermittlung des Schubspannungs-Gleitungsverhaltens in Anlehnung an DIN 54451 werden in erster Linie Klebstoffkennwerte wie Schubmodul, Schubspannung an der 1-%-Dehnungsgrenze sowie Bruchgleitung ermittelt. Der Versuch dient der Erstellung eines Schubspannungsgleitungsdiagramms einer Klebstoffschicht, deren Dicke bei allen Proben 0,5 mm betrug. Hierzu werden einschnittig überlappte Klebungen mit 6 mm dicken Fügeteilen und einer Überlappungslänge von 10 mm in einer kardanischn gelagerten Einspannvorrichtung stetig mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1mm/min bis zum Bruch belastet. Eine Überlagerung der Zug- und Schubspannungen in der Klebschicht durch ein Biegemoment aufgrund exzentrischen Kraftanriffes sowie Spannungsspitzen an den Überlappungsenden elastischer Fügeteile kann somit gegenüber dem im Zugscherversuch nach DIN EN 1465 (Kapitel 4.4.1 ) weitgehend vermieden werden.

Die Versuche wurden auf einer Universalprüfmaschine ZWICK Z 050 mit digitaler Antriebsregelung durchgeführt. Die Fügeteilverschiebungen wurden durch ein multifunktionales Weg- und Verformungsmeßsystem registriert. Diese Feindehnaufnehmereinheit ermöglicht bei Raumtemperatur Auflösungen bis zu 1 µm. Auch hier betrug die Chargengröße der zu untersuchenden Parameter zur statistischen Absicherung mindestens fünf Proben.

### 4.4.3. Keilspaltversuch

Aufgrund seiner recht guten, qualitativen Charakterisierungsfähigkeit von Adhäsionseigenschaften innerhalb des Verbundsystems Klebung wird der Keilspalttest vor allem in der Luftfahrtindustrie eingesetzt. In Fällen unzureichender Oberflächenvorbehandlung oder Inkompatibilität zwischen (geprimerter) Oberfläche und Klebstoff zeigt dieser Test schon nach kurzen Alterungszeiten ein rasch fortschreitendes, adhäsives Versagen der Klebung.

Im Gegensatz zu der in DIN EN ISO 10354<sup>97</sup> und DIN 65448<sup>98</sup> beschriebenen Keilprüfung erfolgte bei der hier verwendeten Testmodifikation die Vorspannung der Klebung ohne Rissinitiation vor Alterung, d.h. ohne Beschädigung der Klebfuge.

Die Fügeteile verhalten sich mechanisch wie einseitig eingespannte Biegebalken, die an ihrem freien Ende durch eine Kraft, definiert durch geeignete Wahl der Keilhöhe  $h$  und der freien Biegelänge  $a_0$ , belastet werden (Abbildung 5). Die Verformung der Fügeteile muss stets reversibel sein, d.h. die Belastung liegt stets im werkstoffmechanisch elastischen Bereich des verwendeten Substrats. Bewertungskriterium für die Klebung ist der nach Alterung optisch an den Klebfugeseiten makroskopisch erkennbare Rissfortschritt.

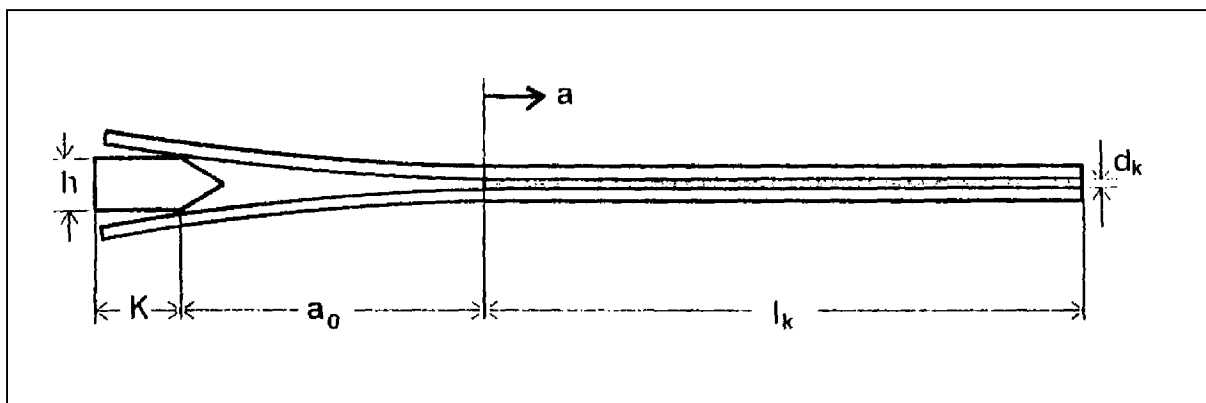


Abbildung 5: Modifizierte Keilspaltprobe in Anlehnung an DIN 65448

Mit Hilfe der Keil- und Probengeometrie sowie des Elastizitätsmoduls des verwendeten Materials lassen sich durch folgende Rechenschritte die erforderlichen Werte ermitteln (Tabelle 12)

**Tabelle 12: Berechnungsformeln für modifizierten Keilspalttest**

|  |  |
|--|--|
| Durchbiegung des Fügeteils:                            | $f = 0,5 \cdot (h - d_k)$ [mm]<br>$f = F \cdot a_0^3 / 3 \cdot E \cdot I$ [mm] |
| E-Modul (werkstoffabhängig !)                          | $E = \sigma / \varepsilon$ [N/mm <sup>2</sup> ]                                |
| Trägheitsmoment eines Bleches:                         | $I = (b \cdot t^3) / 12$ [mm <sup>4</sup> ]                                    |
| Pro Füge teil in die Klebschicht eingebrachte Energie: | $A_F = 0,5 \cdot f \cdot F$ [Nmm]  |
| Gesamtenergie:   | $A_{ges} = 2 \cdot A_F$ [Nmm]  |
| Kraft:   | $F = 3 \cdot f \cdot E \cdot I / a^3$ [N]                                      |

Als Füge teilwerkstoff wurde die nichtaushärtbare Aluminiumknet legierung EN AW-5754 verwendet. Der E-Modul beträgt bei diesem Werkstoff 74,33 GPa.

Folgende Probengeometrie wurde im vorliegenden Fall verwendet (Tabelle 13):

**Tabelle 13: Probengeometrie der Keilspaltproben**

|                |        |                                 |               |
|----------------|--------|---------------------------------|---------------|
| Probenbreite b | 30 mm  | Keilwinkel                      | 15°           |
| Probendicke    | 1,5 mm | Anrisslänge a <sub>0</sub>      | 130mm; 140 mm |
| Keilhöhe h     | 10 mm  | Klebschichtdicke d <sub>k</sub> | 0,2 mm        |
| Keillänge k    | 15 mm  | Klebschichtlänge l <sub>k</sub> | 40 mm         |

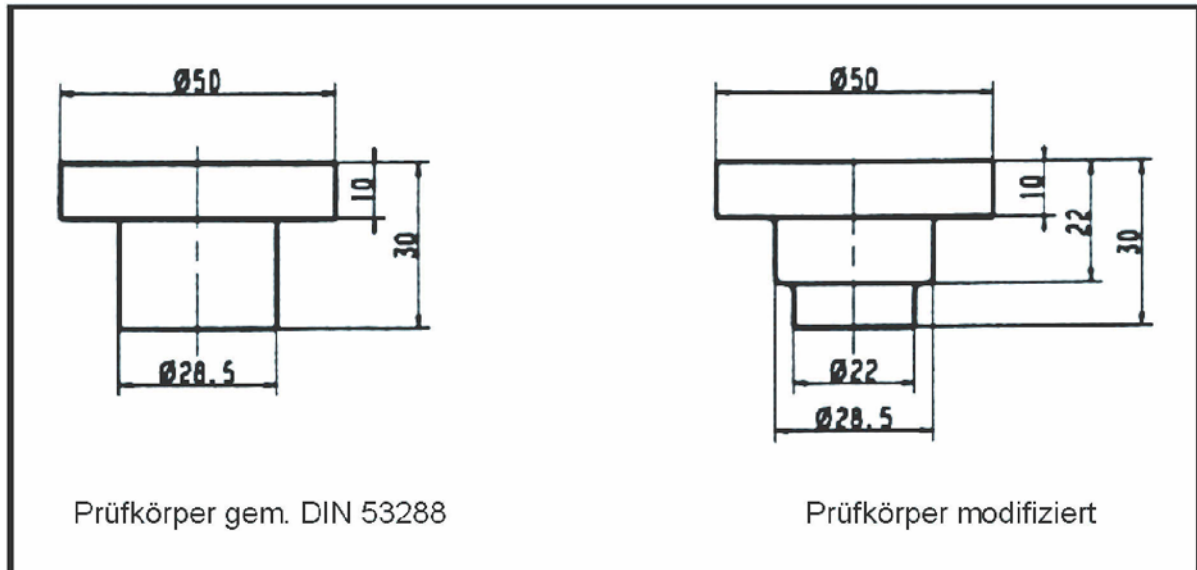
Mit Hilfe des modifizierten Keilspalttests sollen in der vorliegenden Arbeit lediglich die Versagensmechanismen eines in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung potentiell geschwächten Polymers in der Nähe der Füge teiloberfläche untersucht werden. Zur Analyse solvolytischer Degradationsmechanismen oder der Wirkungsweise korrosiver Einflussfaktoren eignet sich der Keilspalttest hingegen nur sehr bedingt<sup>99</sup>.



#### 4.4.4. Zugversuch

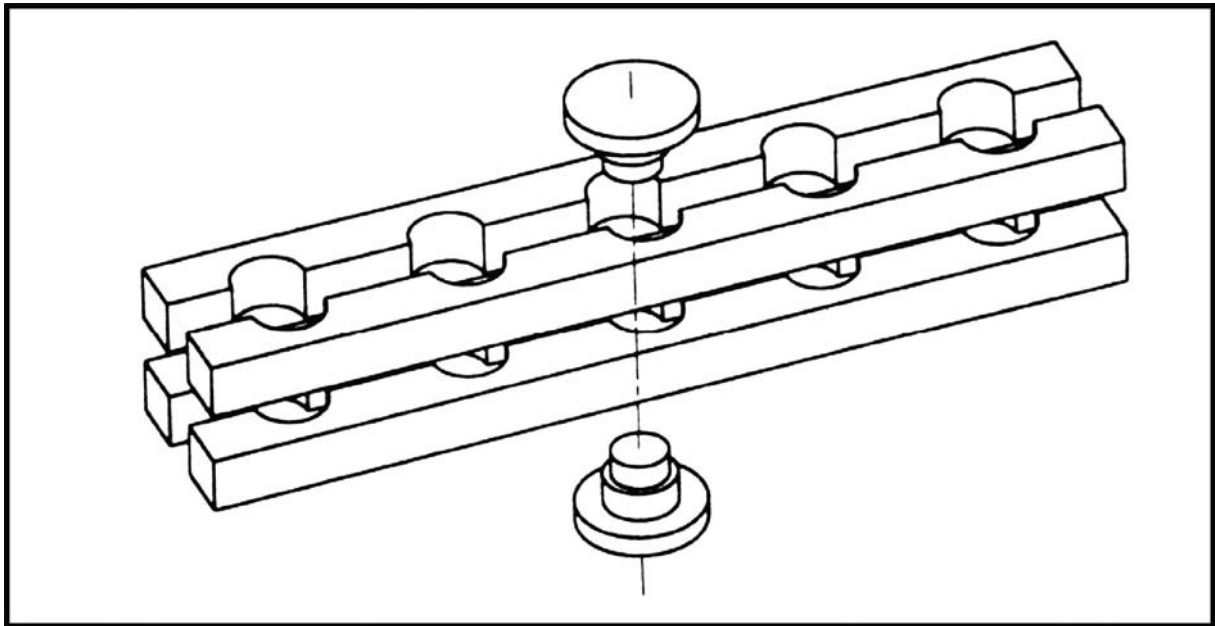
Die Überprüfung der Zugfestigkeit von strukturellen Aluminiumklebungen in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung erfolgte in Anlehnung an DIN 53288<sup>100</sup>. Ein mehrdimensionaler Spannungszustand, wie er etwa beim Zugscherversuch auftritt, wird hier durch eine momentfreie Einleitung senkrecht zur Klebfläche stehender Zugkräfte vermieden. Die dieser Prüfmethode zugrundeliegenden, gut definierten Spannungsverhältnisse minimieren somit systemimmanente Einflussfaktoren, welche die Aussagefähigkeit bei der Beurteilung der technischen Eigenschaften der Klebungen beeinträchtigen können.

Die hohe Festigkeitsperformance der eingesetzten heißhärtender Epoxidharzklebstoffe erforderte eine Verkleinerung der nach DIN 53288 vorgeschriebenen Klebfläche durch die Radiusverringering der rotationssymmetrischen Prüfkörper von 28,5 auf 22 mm (Abbildung 6).



**Abbildung 6: Probengeometrie für Zugversuch in Anlehnung an DIN 53288**

Um eine gleichmäßige Klebschichtdicke von 0,2 mm sicherzustellen sowie Relativbewegungen der Fügeteile während des Aushärteprozesses zu verhindern, wurde die in Abbildung 7 schematisch dargestellte Klebvorrichtung verwendet.



**Abbildung 7: Klebvorrichtung für Zugproben**

Die zerstörende Prüfung der kardanischn gelagerten Zugproben erfolgte an einer Universalprüfmaschine ZWICK Z 050 mit digitaler Antriebsregelung mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1mm/min. Aufgrund der allgemein guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde hier die Chargengröße auf 3 Proben pro untersuchten Parameter reduziert.

## 4.5. Alterungssimulationen

### 4.5.1. Immersionstest

Gemäß DIN 53287 gibt der Immersionstest (im folgenden Text abgekürzt mit I.T.) Aufschluss über die Beständigkeit von Klebungen gegenüber Prüfflüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen<sup>101</sup>. Im vorliegenden Fall wurde die Lagerung der Klebproben in demineralisiertem Wasser mit einer Leitfähigkeit  $< 20\mu\text{S}$  und einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 28 Tagen durchgeführt.

Bei einigen Untersuchungen wurde zur Beschleunigung des Alterungsprozesses die Prüfflüssigkeit zusätzlich mit 0,1% handelsüblichem Tensid vermischt. Die Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit des Schädigungsmediums ins Polymer<sup>102</sup>.

### 4.5.2. Kondenswassertest

Die Feuchtigkeitsbeanspruchung der Aluminiumklebungen durch Kondenswasser-Konstantklimat wurde in Anlehnung an DIN 50017 KK durchgeführt<sup>103</sup>. Dieses Verfahren ermöglicht das Kondensieren der Luftfeuchte auf den Probenoberflächen, deren Temperaturen kleiner als die der gesättigten Prüfraumlufte ist und dient somit der Überprüfung der Beständigkeit von Klebverbindungen in feucht-warmen Klimaten unter gleichzeitiger Kondenswassereinwirkung. Die Lufttemperatur des feuchtegesättigten Prüfraumes betrug  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ .

### 4.5.3. Klimawechselfest

Derartige Alterungsverfahren sollen die jeweiligen Schwankungen eines realen Einsatzklimas von Klebverbunden simulieren. Charakteristisch hierfür sind zyklische, sich mehrmals wiederholende Wechsel der Prüftemperatur und/oder relativen Luftfeuchte. Der sich an einer Spezifikation der Volkswagen AG, Wolfsburg, anlehrende Klimawechselfest VW P 1200 realisiert neben einer Feuchtigkeitsbelastung zusätzlich alternierende thermische Belastungen der Klebungen in einem in der Automobilbranche allgemein geforderten Temperaturbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Ein Zyklus dieses Tests besteht aus:

- 4h Konstantklima  $80^{\circ}\text{C}$  / 95% r.H.
- Abkühlen innerhalb 2h auf  $-40^{\circ}\text{C}$  (erzwungene Kondensatbildung)
- 4h isotherm bei  $-40^{\circ}\text{C}$
- Aufheizen innerhalb 2h auf  $80^{\circ}\text{C}$  / 95% r.H.

Als Alterungsdauer wurden 60 bzw. 120 Zyklen vereinbart.

### 4.5.4. Kataplasmatest

Der in der Automobilindustrie entwickelte Kataplasmatest soll im Labormaßstab die realen Alterungsmechanismen vor allem im kritischen Fahrzeugtürbereich simulieren. Hierzu werden die geklebten Prüfkörper einzeln mit einem in demineralisiertem Wasser getränkten Baumwollwattebausch und anschließend mit Aluminiumfolie umwickelt. In einem Polyethylenbeutel luftdicht verschweißt, wurden die Klebungen im vorliegenden Fall folgendem Prüfzyklus unterzogen:

- Lagerung bei  $70^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 28 Tagen
- Lagerung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 48 Stunden
- Konditionierung 24h bei Raumtemperatur

Die Belastungen der Klebverbindungen umfassen auf diese Weise nicht nur erhöhte Umgebungstemperaturen und Feuchtigkeit, sondern auch Temperaturwechsel sowie die Einwirkung von nicht abgeführten Abbauprodukten bzw. unvernetzten Monomeren des Klebstoffs.

Aufgrund seiner Sensitivität gegenüber Störfaktoren – schon die Zusammensetzung der verwendeten Watte kann die induzierten Schädigungsmechanismen beeinflussen – ist der Kataplastmatest aus wissenschaftlicher Sicht nur bedingt reproduzierbar<sup>104</sup>. Nicht zuletzt wegen seiner vergleichsweise einfachen technischen Handhabbarkeit wird diese Art der Alterungssimulation dennoch bei einigen Automobilherstellern eingesetzt und fand daher auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Beachtung.

#### 4.5.5. Salzsprühtest

Ursprünglich zur Beschreibung der Wirksamkeit von Korrosionsschutzsystemen konzipiert, findet die Salzsprühnebelprüfung gemäß DIN 50021 auch in der Klebtechnik breite Anwendung bei der Überprüfung der Langzeitbeständigkeit von Metallklebungen unter dem Einfluss korrosiver Umgebungsbedingungen. Hierbei wird wässrige Natriumchloridlösung mit einer Massenkonzentration von 5 Gew.-% mittels gereinigter Druckluft in einer Prüfkammer kontinuierlich versprüht, die Prüftemperatur beträgt  $35 \pm 2$  °C. Um Kontaktkorrosion zu vermeiden, wurden alle Einzelproben durch Zuhilfenahme geeigneter Kunststoffständer getrennt voneinander in der Prüfkammer angeordnet. Die Alterungsdauer betrug hier bis zu 5000 Stunden.

#### 4.5.6. Korrosion-Klimatests

Um der in der Natur vorherrschenden Überlagerung von Schädigungsmechanismen und deren Wirkung auf das Langzeitverhalten von Klebungen Rechnung zu tragen, favorisieren beispielsweise Automobilhersteller Alterungssimulationen für Klebverbindungen, bei denen kombinierte Belastungen in Form von Feuchtigkeit und chloridioneninduzierter Korrosion auftreten.

##### 4.5.6.1 VDA 621-415

In der von dem Verband der Automobilindustrie e.V. herausgegebenen Richtlinie 621 „Anstrichtechnische Prüfungen“ beschreibt das Prüfblatt 415 einen zeitraffenden Test zur Beurteilung des Korrosionsschutzes von Fahrzeuglackierungen<sup>105</sup>. Ähnlich wie der Salzprühtest wurde dieses Verfahren, das originär die von einem Beschichtungsdefekt ausgehende Unterrostung der Lackschicht simuliert, zur Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit von Metallklebungen übernommen. Die Testdauer betrug 10 Zyklen, wobei sich ein Prüfzyklus im einzelnen aus folgenden Segmenten zusammensetzt:

- 24h Salzsprühnebelprüfung gem. DIN 50021 SS
- 96h Kondenswasser-Wechselklima DIN 50017 KFW
- 48h Raumtemperatur 18-28°C gem. DIN 50014

Die zyklisch wechselnde Salz- und Feuchtigkeitsbelastung soll so die während der Gebrauchsdauer des Automobils einwirkenden Umwelteinflüsse im Labor nachstellen.

#### 4.5.6.2 VDA-Korrosion-Klima-Test

Die im folgenden als VDA-Korrosion-Klima-Test (VDA-KKT) bezeichnete Alterungssimulation stellt eine Kombination aus VDA 621-415 (Kap. 4.5.6.1) und VW P 1200 (Kap. 4.5.3) dar. Der von den süddeutschen Automobilherstellern einvernehmlich favorisierte Test induziert bei Metallklebungen Schädigungsmechanismen infolge Feuchtigkeits-, Korrosions- und Temperaturwechselbelastungen. Ein Zyklus dieses Tests besteht aus:

- 14 Zyklen VW P 1200
- 3 Zyklen VDA 621-415

Die Proben wurden nach Ablauf von insgesamt drei Zyklen aus der Alterungssimulation entnommen.

#### 4.5.7. Freibewitterung

Zur Beständigkeitsprüfung gegenüber realen atmosphärischen Belastungen wurden die geklebten Aluminiumverbunde den herrschenden Klimaverhältnissen im Raum Kaiserslautern ausgesetzt. Auf Bewitterungsständen im Winkel von 45°C spannungsfrei fixiert und nach Süden ausgerichtet, wurden die Proben über einen Zeitraum von einem Jahr der natürlichen Bewitterung ausgesetzt.

Eine Verschärfung dieses Tests bestand in einem Besprühen der Proben mit fünfprozentiger Natriumchloridlösung im zweiwöchigen Abstand.

Sämtliche Aluminiumklebungen wurden ohne zusätzliche Beschichtungen der jeweiligen Alterungssimulation unterzogen. Nach Ablauf des festgelegten Alterungszeitraumes wurden die Proben entnommen und vor der zerstörenden Prüfung 3 Tage bei 40°C im Umluftofen rekonditioniert.

Die folgenden Tabellen fassen die wichtigsten Informationen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten und weitgehend standardisierten Alterungssimulationen zusammen.

**Tabelle 14: Feuchtigkeitsdominierende Alterungssimulationen**

| Alterungstest  | Beschreibung   | Bemerkung  |
|--|--|--|
| Klimawechseltest<br>VW P 1200  | Ein Zyklus besteht aus:<br>4h Konstantklima 80°C / 95% r.H.<br>Abkühlen innerhalb 2h auf -40°C<br>4h Isotherm bei -40°C<br>Aufheizen innerhalb 2h auf<br>80°C/95% r.H.<br>Dauer: 60 Zyklen; 120 Zyklen | Feuchtigkeits- und<br>Temperaturwechselbelastung                                 |
| Kataplasma Test  | Proben einzeln eingewickelt in<br>wassergetränkte Baumwollwatte und<br>Aluminiumfolie; luftdicht in PE-Folie<br>eingeschweißt.<br>Lagerung: 28d bei 70°C, anschließend<br>48h bei - 20 °C              | Feuchtigkeits- und<br>Temperaturwechselbelastung                                 |
| Kondenswassertest  | Kondensatbildung auf Proben bei 40°C;<br>Dauer: 28d  | Feuchtigkeitsbelastung   |
| Immersionstest 70°C  | VE-Wasserbadlagerung bei 70°C;<br>Dauer: 28d   | Feuchtigkeitsbelastung   |
| Immersionstest 70°C<br>+ Tensid  | VE-Wasserbadlagerung bei 70°C;<br>Zusatz von 0,1% handelsüblichem<br>Tensid im Alterungsmedium ;<br>Dauer: 28 d  | Feuchtigkeitsbelastung   |
| Freibewitterung  | Natürliche Alterung unter realen<br>Klimabedingungen<br>Dauer: 1 Jahr  | Feuchtigkeits- und<br>Temperaturwechselbelastung<br>Bedingte Korrosionsbelastung |
| <b>Bemerkung:</b> Alle Proben wurden nach der Entnahme aus der Alterungssimulation drei Tage bei 40°C konditioniert und anschließend bei Raumtemperatur geprüft. |  |  |

**Tabelle 15: Korrosionsdominierende Alterungssimulationen**

| Alterungstest  | Beschreibung   | Bemerkung   |
|--|--|---|
| Salzsprühtest  | Gem. DIN 50 021;<br>Salzsprühnebel aus 5%-iger NaCl-<br>Lösung; Temperatur 35°C<br>Dauer: 1000 h; 2000 h   | Korrosions- und<br>Feuchtigkeitsbelastung                     |
| VDA-Wechseltest<br>621-415   | Ein Zyklus besteht aus:<br>24h Salzsprühtest (DIN 50 021)<br>96 h Kondenswasser-Wechselklima<br>(DIN 50 017; KFW)<br>48 h RT-Lagerung (DIN 50 014)<br>Dauer: 10 Zyklen | Korrosions- und<br>Schwitzwasserbelastung                     |
| VDA-KKT Test   | Ein Zyklus besteht aus:<br>1 Woche VW P1200 (siehe unten)<br>3 Wochen VDA 621-415<br>Dauer: 3 Zyklen   | Korrosions-, Feuchtigkeits- und<br>Temperaturwechselbelastung |
| Verschärfte<br>Freibewitterung   | Natürliche Alterung unter realen<br>Klimabedingungen, verschärft<br>durch Besprühen der Proben mit<br>5% NaCl-Lösung im 14-tägigen<br>Abstand<br>Dauer: 6 Monate       | Korrosions-, Feuchtigkeits- und<br>Temperaturwechselbelastung |
| <b>Bemerkung:</b> Alle Proben wurden nach der Entnahme aus der Alterungssimulation drei Tage bei 40°C konditioniert und anschließend bei Raumtemperatur geprüft. |  |   |



#### 4.5.8. Beschleunigter Korrosionstest

Im Gegensatz zu den oben dargestellten Alterungssimulationen stellt der nachfolgend beschriebene beschleunigte Korrosionstest eine Eigenentwicklung im Rahmen dieser Arbeit dar. Neben einem nicht unerheblichen apparativen Aufwand besteht ein weiterer Nachteil konventioneller Korrosionsprüfungen für Aluminiumklebungen in ihren notwendigerweise langen Testzeiten. In der Regel lassen sich erst nach mehreren tausend Stunden Salzsprühstest bzw. etlichen Zyklen VDA-Test verlässliche Aussagen zur Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Epoxidharzklebungen treffen. Das Entwicklungsziel des beschleunigten Korrosionstests war eine signifikante Reduzierung der Alterungsdauer in korrosiven Medien bei vergleichbarer qualitativer Aussagefähigkeit hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumklebungen.

Hierzu wird die Probe in einen mit 5%-iger NaCl-Lösung befüllten Kupferzylinder eingetaucht und gegen diesen als Anode geschaltet. Eine äußere Stromquelle beaufschlagt die Probe mit einer konstanten Korrosionsstromdichte von  $50 \text{ [}\pm 5\text{] mA/dm}^2$ . Die stetige Sauerstoffzufuhr durch die eingetauchte  $\text{O}_2$ -Lanze stellt die Sauerstoffsättigung des auf  $35^\circ\text{C}$  erwärmten Elektrolyten sicher. Die Abbildung 8 zeigt den Versuchsaufbau und das Prinzip des beschleunigten Korrosionstests.

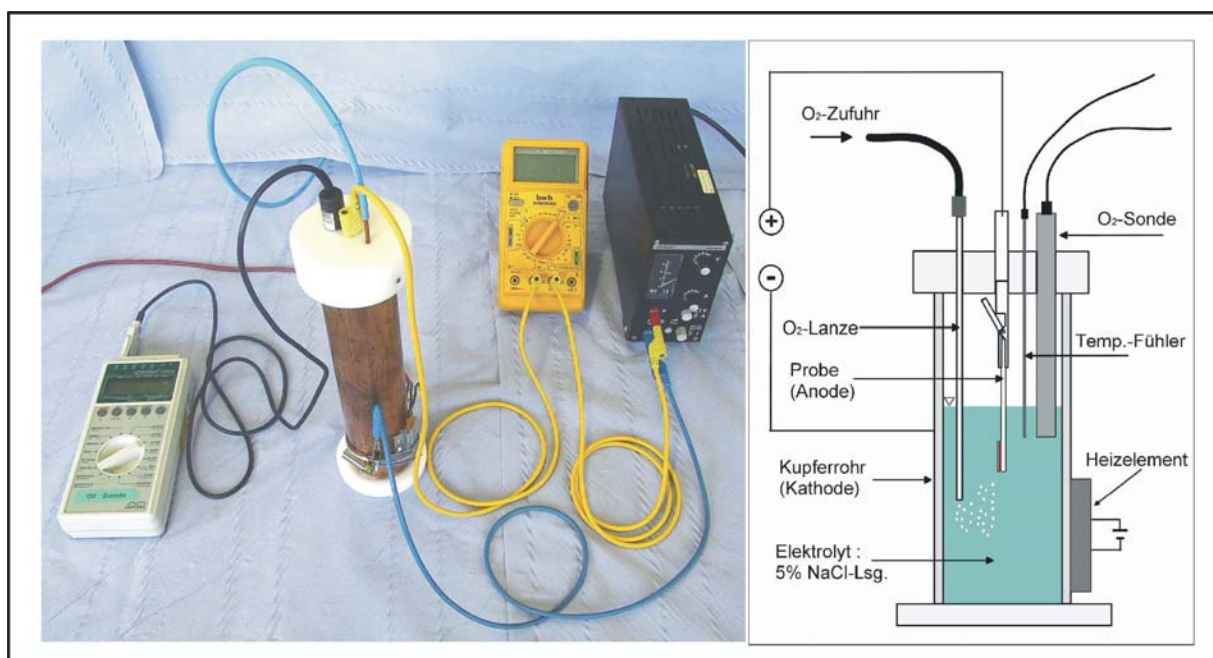
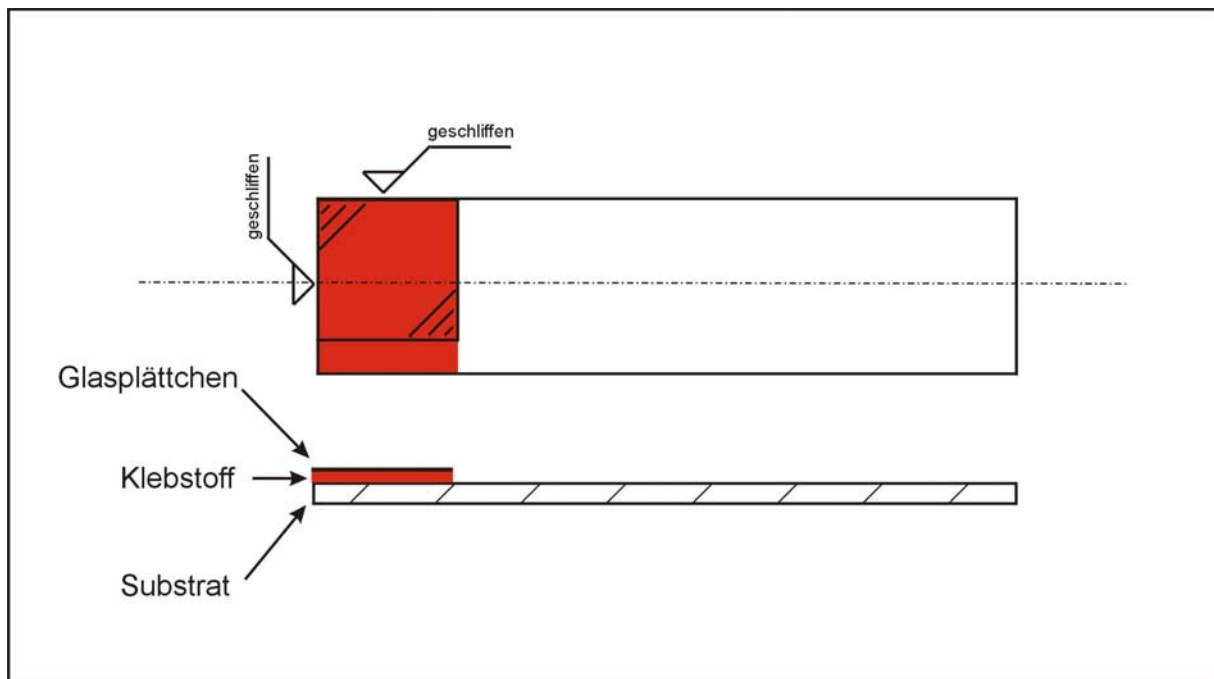


Abbildung 8: Versuchsaufbau und Prinzip des beschleunigten Korrosionstests

Die während des korrosiven Angriffs voranschreitende Delamination infolge korrosiver Unterwanderung wurde durch das Aufkleben eines Glas-Objekträgers optisch zugänglich gemacht. Somit ergab sich die Möglichkeit, in einer ersten Näherung die in diesem Test an unterschiedlich vorbehandelten Klebungen ablaufende Schädigungskinetik in der Grenzschicht Metalloberfläche / Polymer mit der Delaminationsgeschwindigkeit in konventionellen Alterungssimulationen zu vergleichen (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Proben für den beschleunigten Korrosionstest**

Um reproduzierbare Korrosionsstartbedingungen der unterschiedlich vorbehandelten Proben sicherzustellen, wurden die Probenkanten nach der Klebstoffaushärtung einheitlich geschliffen.

## 4.6. Analyseverfahren

In Rahmen dieses Kapitels werden die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Analyseverfahren aufgeführt und kurz erläutert. Die nachfolgenden Darstellungen beziehen sich auf die eingesetzten oberflächenanalytischen Methoden zur Charakterisierung sowohl der Topographie, als auch der Untersuchung von chemischen und korrosiven Eigenschaften der durch verschiedene Vorbehandlungsverfahren veränderten Fügeoberflächen.

### 4.6.1. Topographie der Substratoberflächen






Ein geometrisch vollkommen gedachter Körper wird von einer ideal glatten Oberfläche von dem ihn umgebenden Raum getrennt. Technische Oberflächen hingegen zeigen gegenüber dem geometrischen Ideal fertigungsbedingte Gestaltabweichungen. Das Ordnungssystem in DIN 4760<sup>106</sup> unterscheidet hiervon sechs Kategorien, wobei die Ist-Oberfläche, also das messtechnisch erfassbare, angenäherte Abbild der realen Oberfläche, von den in Tabelle 16 dargestellten Gestaltabweichungen 1. bis 4. Ordnung überlagert wird. Die Oberflächentopographie ist somit eine dreidimensionale Darstellung der Unregelmäßigkeiten einer geometrischen Oberfläche.

Die Oberflächenrauheit wird durch die jeweiligen Fertigungsverfahren geprägt und stellt eine dreidimensionale stochastische Verteilung von Rauheitshügeln und Rauheitstälern dar. Eine quantitative Charakterisierung durch die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Rauheitsmessungen und die daraus abgeleiteten Senkrechtengrößen liefern aufgrund der zweidimensionalen Messmethodik nur begrenzte topographische Unterscheidungskriterien. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Rauheitskenngößen fasst Tabelle 17 zusammen. Zwei Kategorien werden hier unterschieden:

1. **Gemittelte Rauheitskenngößen:** Sie weisen einen Mittelwert aus allen innerhalb einer Messlänge aufgenommenen absoluten Profilabweichungen aus. Der arithmetische ( $R_a$ ) und quadratische Mittenrauhwert ( $R_q$ ) fallen in diese

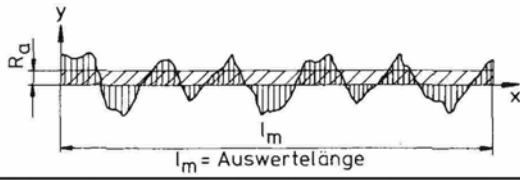
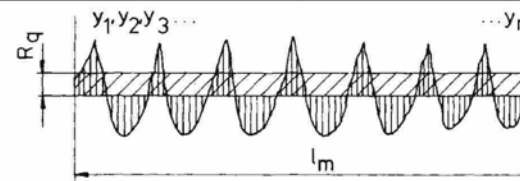
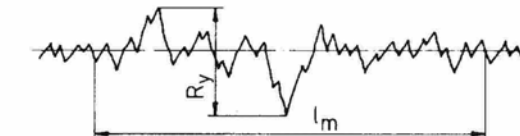
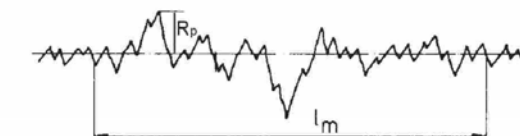
Kategorie. Die Mittelwertbildung macht diese Verfahren weniger anfällig gegenüber einzelnen, nicht typischen Profilinhomogenitäten wie z.B. Schmutzpartikeln oder Löchern. Ein Nachteil liegt in der zum Teil recht undifferenzierten Beschreibung komplexer technischer Oberflächen, da unterschiedliche Oberflächenprofile durchaus vergleichbare gemittelte Rauheitskenngrößen aufweisen können.

**Tabelle 16: Ordnungssystem für Gestaltabweichungen gem. DIN 4760**

| Gestaltabweichung<br>(als Profilschnitt überhöht dargestellt)  | Beispiele für die Art der Abweichung               | Beispiel für die Entstehungsursache  |
|--|--|--|
| 1. Ordnung: Formabweichung<br>  | Geradheits-, Ebenheits-, Rundheitsabweichung, u.a. | Fehler in den Führungen der Werkzeugmaschine, Durchbiegung der Maschine oder des Werkstückes, falsche Einspannung des Werkstückes, Härteverzug, Verschleiß |
| 2. Ordnung: Welligkeit<br>  | Wellen (siehe DIN 4761)                            | Außermittige Einspannung, Form- oder Laufabweichungen eines Fräasers, Schwingungen der Werkzeugmaschine oder des Werkzeuges                                |
| 3. Ordnung: Rauheit<br>   | Rillen (siehe DIN 4761)                            | Form der Werkzeugschneide, Vorschub oder Zustellung des Werkzeuges   |
| 4. Ordnung: Rauheit<br>   | Riefen, Schuppen, Kuppen (siehe DIN 4761)          | Vorgang der Spanbildung (Reißspan, Scherspan, Aufbauschneide), Werkstoffverformung beim Strahlen, Knospenbildung bei galvanischer Behandlung               |
| 5. Ordnung: Rauheit<br>Anmerkung: nicht mehr in einfacher Weise bildlich darstellbar   | Gefügestruktur                                     | Kristallisationsvorgänge, Veränderung der Oberfläche durch chemische Einwirkung (z.B. Beizen), Korrosionsvorgänge  |
| 6. Ordnung:<br>Anmerkung: nicht mehr in einfacher Weise bildlich darstellbar   | Gitteraufbau des Werkstoffes                       |  |
| Die dargestellten Gestaltabweichungen 1. bis 4. Ordnung überlagern sich in der Regel zu der Istoberfläche<br><br>Beispiel:<br> |  |  |

2. **Maximalwerte:** Sie spezifizieren die höchsten Unterschiede innerhalb der Bezugslänge im Sinne von Profilbergen und -tälern (z.B. maximale Profilhöhe  $R_y$  und maximale Profilkuppenhöhe  $R_p$  ). Da sie auf die Ermittlung einzelner Extremwerte abzielen, sind Einzelmessungen dieser Kenngrößen schwer reproduzierbar. Ein erhöhter Messaufwand ist die Folge. Im Gegensatz zu den gemittelten Kenngrößen muss hier zudem von einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Ausreißern gerechnet werden. Der Vorteil liegt in einer differenzierteren Charakterisierung funktionaler Festkörperoberflächen.

Tabelle 17: Verwendete Rauheitskenngrößen

| Zeichen | Benennung                     | Norm                 | Auswertung  |
|---------|-------------------------------|----------------------|---|
| $R_a$   | Arithmetischer Mittenrauhwert | DIN 4768<br>DIN 4762 |  <p style="text-align: center;"><math>l_m = \text{Auswertelänge}</math></p>                    |
|         |                               | Definition:          | Arithmetisches Mittel der absoluten Beträge aller Profilordinaten innerhalb der Bezugsstrecke $l_m$ nach dem Ausfiltern von Formabweichungen und groberen Anteilen der Welligkeit |
| $R_q$   | Quadratischer Mittenrauhwert  | DIN 4762<br>DIN 4287 |   |
|         |                               | Definition:          | $R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2(x) dx}$ Quadratischer Mittelwert der Rauheitsprofilabweichung innerhalb der Bezugsstrecke   |
| $R_y$   | Maximale Profilhöhe           | DIN 4762             |   |
|         |                               | Definition:          | Abstand zwischen der Linie der Erhebungen und der Linie der Vertiefungen innerhalb der Bezugsstrecke  |
| $R_p$   | Maximale Profilkuppenhöhe     | DIN 4762             |   |
|         |                               | Definition:          | Abstand zwischen dem höchsten Punkt und der Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke   |

#### **4.6.1.1 Raster-Elektronen-Mikroskopie**

Indem ein fokussierter Elektronenstrahl über die Metalloberfläche gerastert wird, kann mit Hilfe der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) die Topographie der Füge-teiloberfläche abgebildet werden. Zur Bilderzeugung werden die durch den Beschuss entstehenden Sekundärelektronen genutzt. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der im Vergleich zur Lichtoptik bedeutend besseren Schärfentiefe zu. Theoretisch sind mit einem REM Vergrößerungen bis zu 500.000-fach und mehr möglich, im Gegensatz zum Lichtmikroskop, bei dem durch physikalische Gegebenheiten die Vergrößerung auf knapp 2000-fach begrenzt ist.

Eine Quantifizierung im Sinne der vorher beschriebenen Rauheitkenngößen ist hiermit nicht möglich, dennoch verschaffen derartige Analysen einen qualitativen, optischen Eindruck der durch Oberflächenvorbehandlungsverfahren veränderten Oberflächentopographien.

Die REM-Aufnahmen wurden am Institut für Oberflächen und Schichtanalytik (IFOS) an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Verwendet wurde hierfür der Gerätetyp JSM-6400 von dem Hersteller Jeol Inc. , Japan.

#### **4.6.1.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie**

Zur Analyse von Polymer/Substrat-Übergängen in Klebverbindungen werden Verfahren benötigt, die über ein hohes Ortsauflösungsvermögen dieser Grenzschichten verfügen. Die Durchstrahlungselektronenmikroskopie oder Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) nimmt unter den Elektronenmikroskopen eine besondere Stellung ein. Es werden Dünnschnittproben mit einer Dicke von 50 – 100 nm mit einem Elektronenstrahl gleichbleibender Stromdichte durchstrahlt. Die im Vergleich zu anderen mikroskopischen Verfahren extrem aufwendige Probenpräparation wird mit Hilfe eines fokussierenden Ionenstrahls (FIB), durch Ionenstrahldünnen oder Ultramikrotomie durchgeführt<sup>107</sup>. Eine als Kondensor wirkende magnetische oder elektrische Linse konzentriert den von einer Elektronenquelle kommenden Elektronenstrahl auf das Objekt. Die Beschleunigungsspannung einfacherer Geräte liegt zwischen 80 – 120 kV, während Hochspannungselektronenmikroskope mit 500kV – 3 MV arbeiten. Die

Wellenlänge derart beschleunigter Elektronen ist sehr kurz, die hierdurch erreichbare Auflösung beträgt beispielsweise bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV bis zu 2 Å.

So können im Transmissions- oder Rastertransmissionsbetrieb mikroskopische Details bei sehr hohen Vergrößerungen mit dem Primärstrahl (Hellfeld-Abbildung) oder abgebeugten Strahlen (Dunkelfeld-Abbildung) abgebildet und damit Kontrastexperimente, beispielsweise zur Untersuchung von Baufehlern, durchgeführt werden. Sekundär- und Rückstreuelektronen enthalten Informationen über die Topographie und die mittlere Ordnungszahl der untersuchten Probenbereiche.

Die bei der Ionisierung von Atomen entstehende charakteristische Röntgenstrahlung (EDX) und elementspezifische Energieverluste der Elektronen aufgrund inelastischer Streuung (EELS) beim Probendurchgang können für die qualitative und quantitative chemische Analyse verwendet werden. Beide Analysetechniken ergänzen sich. EELS ist in der Praxis eher zum Nachweis der leichteren, EDX eher zum Nachweis der schwereren Elemente geeignet. Mit beiden Methoden können zudem die üblichen Verfahren (Punkt-, Linien- und Flächen-analyse) durchgeführt werden.

Das Energieverlust-Spektrum beinhaltet außerdem noch Informationen, die zusammen mit den Beugungsdiagrammen der elastisch gestreuten Elektronen Aussagen über die Feinstruktur erlauben.

Bei der energiegefilterten Abbildung (EFTEM) wird ausgenutzt, dass ein Teil der Elektronen durch die Wechselwirkungen mit der Probe Energie verliert. Alle Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust werden selektiert und durch ein Linsensystem geschickt. Dort wird der mittlerweile monochromatische Strahl wieder aufgeweitet und das Bild der Probe fällt auf eine CCD-Kamera. Bei einem solchen Bild erscheinen jetzt nur diese Probenstellen hell, an denen die Atome zu finden sind, deren Energieverlust gewählt wurde. Auf diese Weise können bei vergleichsweise geringer Probenbelastung innerhalb der analytischen Nachweisgrenzen hochaufgelöste 'elemental maps' erstellt werden, d.h. Bilder, auf denen lediglich eine Atom-Spezies eingezeichnet ist <sup>108</sup>.

Durchgeführt wurden die TEM-Analysen von Frau van Eys-Schäfer am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung in Bremen. Zur Probenpräparation wurde ein Ultramicrotom vom Typ Ultracut UCT der Fa. Leica verwendet. Als Schneidwerkzeug diente ein Diamantmesser der Fa. Diatome.

Bei dem eingesetzten Analysegerät handelte es sich um eine Anlage vom Typ Tecnai F20 der FEI Company, das eine maximale Beschleunigungsspannung von 200 kV ermöglicht. Als Elektronenquelle wurde eine Feld-Emissions-Kathode verwendet.

#### 4.6.1.3 Tastschnittverfahren

Bei dem Tastschnittverfahren zur Ermittlung von Rauheitkenngrößen wird ein Diamant- oder Saphierfühler mit konstanter Geschwindigkeit horizontal über die zu vermessende Oberfläche geführt und dabei das Höhenprofil abgetastet. Die daraus resultierenden vertikalen Auslenkungen der Prüfnadel werden in elektronische Signale umgesetzt. Aus den hieraus erhaltenen X-Z-Punktpaaren lässt sich das Profil aufzeichnen und mittels geeigneter Software auswerten.

Mit Hilfe des Tastschnittverfahrens lassen sich Gestaltabweichungen 1. bis 4. Ordnung (DIN 4760) ermitteln. Hiervon sind die Abweichungen 3. und 4. Ordnung charakterisierend für die Rauheitswerte der Oberfläche. Im vorliegenden Fall wurde ein Tastschnittgerät vom Typ Dektak 3030 der Fa. Sloan eingesetzt. Der Spitzenradius der verwendeten Diamantnadel betrug  $12,5\ \mu\text{m}$ . Der in Bild 1 aufgezeigte Größenvergleich zwischen der Dimension der Tastnadelspitze und der zu detektierenden Oberflächenrauheit verdeutlicht die Grenzen dieses Verfahrens. So ist es durchaus möglich, dass feinstrukturierte Oberflächeninhomogenitäten aufgrund der geometrischen Unzugänglichkeit nicht erfasst werden können.

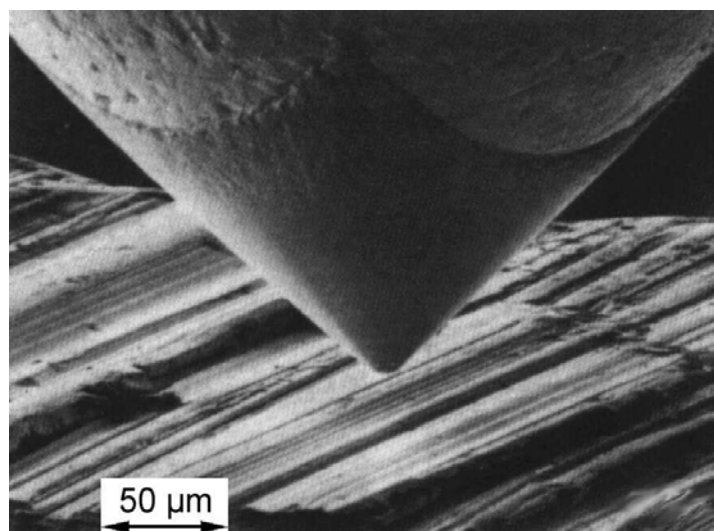


Bild 1: Dimensionsvergleich zwischen Tastnadel und Oberflächenprofil



Hinzu kommt, dass beim Einsatz dieser berührenden Verfahren kontaktempfindliche Werkstückoberflächen mechanisch beschädigt und somit die Messwerte verfälscht werden können.

#### 4.6.1.4 Weißlichtinterferometrie

Interferometrische Methoden werden zur Rauheitsmessung relativ glatter Oberflächen, wie z.B. Linsen, Wavern oder Spiegel seit langem angewendet. Bei der Phasen-Shift-Interferometrie (PSI) wird ein Weißlichtstrahl zunächst gefiltert und fällt dann auf einen halbdurchlässigen Spiegel, von dem er in einen durchgehenden und in einen hierzu senkrecht reflektierenden Strahl zerlegt wird. Der abgelenkte Strahl wird von der zu untersuchenden Probenoberfläche, der durchgehende Strahl von einem Referenzspiegel zurückgeworfen (Abbildung 10).

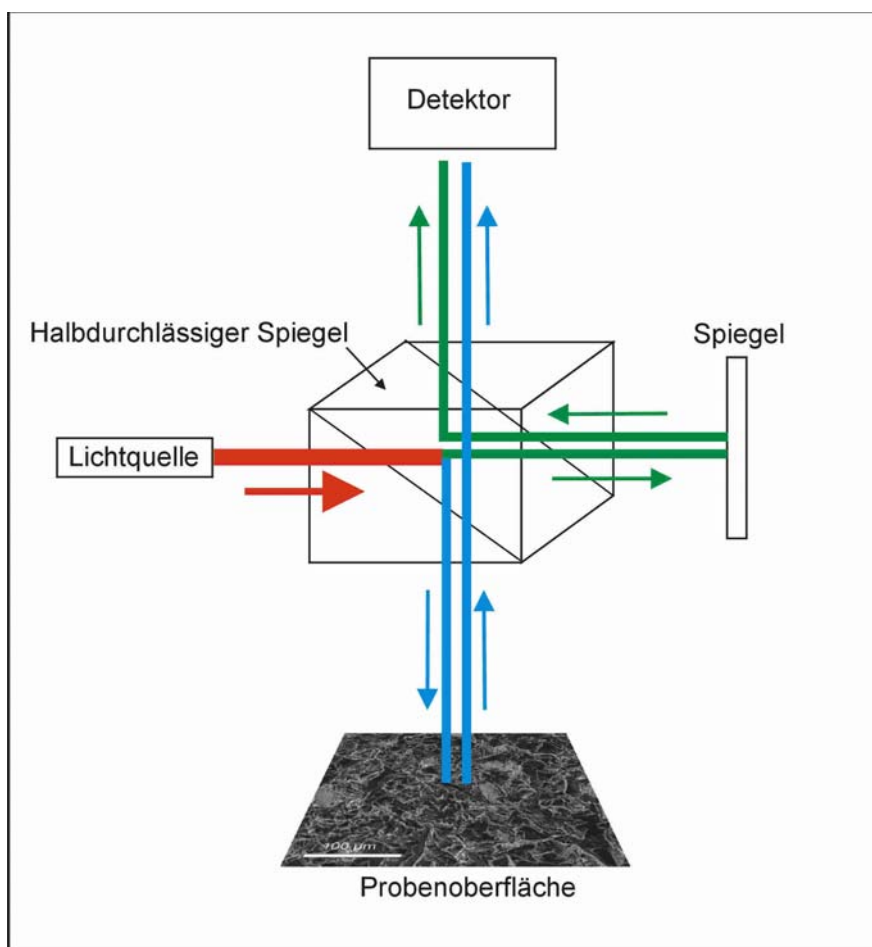


Abbildung 10: Prinzip der Weißlichtinterferometrie

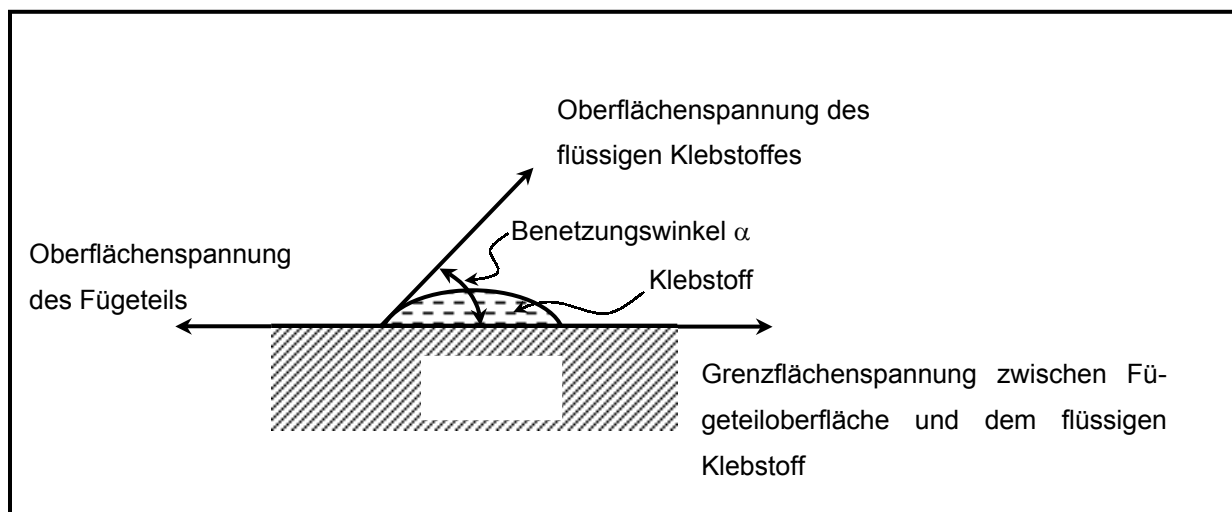
Oberflächenrauheiten verändern die Weglänge des von der Probe reflektierten Lichtstrahls. Ein Interferenzbild oder Interferogramm besteht daher aus einem Muster aus alternierenden hellen und dunklen Streifen die somit ein Maß für die Rauheit der untersuchten Probe darstellen. Während einer definierten Verschiebung des Referenzspiegels und der daraus resultierenden Phasenverschiebung des Proben- und Referenzstrahles werden mehrere Interferogramme aufgenommen.

Die Berechnung der gemessenen Oberflächentopographie erfolgt mit Hilfe von Phasenverschiebungsalgorithmen, die Informationen können als dreidimensionale Bilder dargestellt werden. Der Vorteil gegenüber Tastschnittverfahren liegt in der berührungsfreien Messung der Oberflächenrauigkeit, ihrer hohen Auflösung und Messgeschwindigkeit. Der Nachteil dieser Methode beruht auf der Begrenzung des vertikalen Messbereichs auf ein Viertel der Wellenlänge ( $\lambda/4$ ) der verwendeten Lichtquelle <sup>109</sup>. Da die Rauheitsgrade technischer Oberflächen um Größenordnungen höher sind, bedarf es der vertikal scannenden Weißlicht-Interferometrie, die es erlaubt, den Messbereich auf die geforderte  $\mu\text{m}$ -Dimension unter Beibehaltung der interferometrischen Genauigkeit zu vergrößern. Im Messprinzip der Phasen-Shift-Interferometrie vergleichbar, verwendet die vertikal scannende Interferometrie (VSI) ungefiltertes Weißlicht. Ferner wird hierbei schrittweise über den Fokusbereich der vertikale Abstand zwischen der zu untersuchenden Probe und dem Interferenzobjektiv verändert. Aufgrund der geringen Kohärenzlänge des Weißlichtes erscheinen die Interferenzstreifen für jede Fokuseinstellung nur über sehr geringe Höhenbereiche. Durch das vertikale Scannen in äquidistanten Intervallen kann das Interferenzsignal für jeden Punkt der Oberfläche aufgezeichnet und zugeordnet werden. Die Signalintensität wird über spezielle Algorithmen im Rechner zu entsprechenden Oberflächenhöhen moduliert und aus diesen Informationen ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche berechnet.

Die Untersuchungen zur vertikal scannenden Weißlichtinterferometrie wurden von Herrn Dr. Bock vom Institut für Oberflächen und Schichtanalytik an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Bei dem hierfür verwendeten Gerät handelt es sich um einen WYKO NT3300 Optical Profiler mit 500  $\mu\text{m}$  maximalem vertikalen Messbereich und einer maximalen Auflösung von 1 – 3 nm, abhängig vom eingesetzten Vergrößerungsobjektiv.

#### 4.6.2. Randwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergien von unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen

Die Oberflächenenergie von Festkörpern stellt eine thermodynamische Größe dar, die nicht auf direktem Wege quantifiziert werden kann. Die Randwinkelmessung ist ein mit relativ geringem Aufwand durchführbares Verfahren zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens und damit der Oberflächenenergie von Festkörperoberflächen. Als Rand-, Benetzungs- oder auch Kontaktwinkel wird der Winkel bezeichnet, der sich zwischen der an der Flüssigkeitsoberfläche geneigten Tangente und der Festkörperoberfläche ausbildet. Abbildung 11 zeigt den Randwinkel  $\alpha$  in Zusammenhang mit der Oberflächen- und Grenzflächenspannung bei Benetzungsvorgängen. Das spezifische Benetzungsverhalten der Oberfläche ergibt sich aus der Resultierenden dieser drei Einflussgrößen <sup>110</sup>.



**Abbildung 11: Randwinkel, Oberflächen- und Grenzflächenspannung bei Benetzung**

Bei der im vorliegenden Fall durchgeführten Ermittlung des dynamischen Randwinkels wird ein Tropfen einer hinsichtlich der Oberflächenenergie bekannten Flüssigkeit zunächst auf der Metalloberfläche abgesetzt. Die zum Flüssigkeitstransport verwendete Kanüle verbleibt während der Messung im Tropfen. Durch kontinuierliche Zufuhr weiterer Flüssigkeit wächst das Tropfenvolumen und damit auch die Kontaktfläche zur Substratoberfläche. Dadurch ist es im Gegensatz zum statischen Verfahren (ses-

sile-drop-Methode) möglich, während eines Versuches mehrerer Randwinkelmessungen durchzuführen und die Resultate statistisch abzusichern <sup>111</sup>.

Zur Kontaktwinkelmessung wurde ein Messgerät vom Typ G10 mit computerunterstütztem Video-System G1041 der Fa. Krüss verwendet. Die Systemsoftware ermöglicht unterschiedliche Auswerteverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern gemäß DIN 53914 und DIN EN 828 <sup>112 113</sup>. Als Testflüssigkeiten kamen demineralisiertes Wasser, Glycerin und Dijodmethan zum Einsatz. Deren physikalische Eigenschaften bzgl. der Oberflächenspannung und ihren polaren und dispersen Anteilen ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Testflüssigkeiten**

| Testflüssigkeit | Oberflächenspannung<br>[mN/m] | Disperser Anteil<br>[mN/m] | Polarer Anteil<br>[mN/m] |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Demi.-Wasser    | 72,8                          | 21,8                       | 51,0                     |
| Glyzerin        | 63,4                          | 37,0                       | 26,4                     |
| Dijodmethan     | 50,8                          | 48,5                       | 2,3                      |

Die Oberflächenspannungen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate wurden durch Anwendung des Auswerteverfahrens nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble bestimmt. Diese Methode ermöglicht die Differenzierung von dispersen und polaren Anteilen der ermittelten freien Oberflächenenergien auf unterschiedlich vorbehandelten Substratoberflächen.

Auf mechanisch vorbehandelten Oberflächen kann sich infolge einer Barrierewirkung des Rauheitsprofils ein kontaktwinkelvergrößernder Effekt einstellen. Ebenso können Kapillareffekte zu einer ebenfalls von der Oberflächenenergie unabhängigen Spreitung und damit Verminderung des detektierten Randwinkels beitragen. Da bei korundgestrahlten Oberflächen aufgrund ihres vergleichsweise hohen Rauheitsgrades eben diese Störfaktoren nicht ausgeschlossen werden können, muss in diesem Zusammenhang deutlich darauf hingewiesen werden, dass die hierfür ermittelten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit kritisch zu bewerten sind.

Für die Belange der Klebtechnik stellt eine optimale Benetzung des Klebstoffs auf der Fügeoberfläche ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium zur Adhäsionsausbildung dar. So besteht bislang keine funktionale Beziehung zwischen

dem Benetzungsvermögen einer Fügeteiloberfläche und der sich einstellenden Festigkeit oder gar Langzeitbeständigkeit einer Klebung.

#### 4.6.3. Chemische Eigenschaften der Substratoberflächen

##### 4.6.3.1 Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (engl.: **X-ray Photoelectron Spectroscopy**, abgekürzt: XPS) ist ein Oberflächenanalyse-Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung und des Bindungszustandes oberflächennaher Bereiche von Werkstoffen, bei dem die Probe im Ultrahochvakuum mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird. Durch diese Bestrahlung werden Photoelektronen emittiert, deren Verteilung an kinetischer Energie im Elektronenspektrometer aufgenommen wird. Mit Ausnahme von Wasserstoff können mit dieser Methode alle chemischen Elemente nachgewiesen werden.

Durch die Photoelektronen der weichen Röntgenstrahlung ist es möglich, die Rumpfelektronen abzuspalten. Mit der so ermittelten kinetischen Energie kann durch Heranziehen der Energie der Röntgenquanten und der Austrittsarbeit des Analysators die Bindungsenergie des Photoelektrons nach folgender Gleichung, errechnet werden:

$$E_B = h \cdot \nu - E_{kin} - \phi_A$$

|           |   |
|-----------|---|
| $E_B$     | Bindungsenergie des Photoelektrons                |
| $E_{kin}$ | kinetische Energie des Photoelektrons             |
| $\Phi_A$  | Austrittsarbeit                                   |
| $h$       | Plank'sche Konstante ( $6,62 \times 10^{-34}$ Js) |

Der Analysator ist eine elektrostatische Ablenkvorrichtung, in der die Elektronen - abhängig von ihrer Geschwindigkeit - mehr oder weniger abgelenkt werden. Durch

Erhöhung der elektrischen Feldstärke werden Elektronen mit geringerer Geschwindigkeit, d.h. geringerer Energie, so stark abgelenkt, dass sie den Detektor nicht erreichen. Es wird so die Verteilung der kinetischen Energie der freigesetzten Photoelektronen gemessen und aus der Differenz von kinetischer- und Photoenergie die Bindungsenergie berechnet. Trägt man den Elektronenfluss gegen die kinetische Energie auf, erhält man das Photoelektronen-Spektrum in Form der Anzahl der detektierten Sekundärelektronen pro Zeiteinheit (Einheit: counts/s ) in Abhängigkeit der Bindungsenergie (eV).

Die Peaks zur jeweiligen Ionisationsenergie werden mit den Literaturwerten der chemischen Elemente verglichen und liefern bei Übereinstimmung den Hinweis auf das Vorhandensein des entsprechenden Elements. Die Informationstiefe dieses sehr oberflächensensitiven Verfahrens beträgt ohne Sputterprozess, abhängig von der Energie des eingesetzten Strahlers und der zu untersuchenden Substratoberfläche, 0,5 – 15 nm.<sup>114</sup> Durch Variation des Kippwinkels kann die Informationstiefe dieses Verfahrens noch verringert werden.

Die XPS-Analysen wurden von Herrn Dr. Berresheim am Institut für Oberflächen und Schichtanalytik an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Hierzu wurde eine Apparatur vom Typ Physical Electronics PHI 5500 verwendet. Die Anregung erfolgte durch einen  $MgK_{\alpha}$ -Strahler mit 1253,6 eV.

#### **4.6.3.2 Sekundärneutralteilchen Massenspektrometrie**

Bei der Sekundärneutralteilchen Massenspektrometrie (SNMS) handelt es sich eine oberflächensensitive Methode zur quantitativen Tiefenprofil- und Mikrobereichsanalyse an dünnen Schichtsystemen und Bulkmaterialien von leitenden, halbleitenden und isolierenden Festkörperproben. Mittels eines Ionenstrahls wird Probenmaterial einer Festkörperoberfläche zerstäubt. Der größte Teil des zerstäubten Materials besteht aus Neutralteilchen. Diese werden mittels eines Elektronenstrahls, in Plasma oder durch Photoionisation mit einem Laser nachionisiert. Die so erzeugten Ionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse / Ladungsverhältnis getrennt und ermöglichen so die Bestimmung aller vorliegenden chemischen Elemente. Der Vorteil der SNMS gegenüber anderen elektronenspektroskopischen Methoden liegt in einer deutlich höheren Empfindlichkeit. So ermöglichen Tiefenprofilanalysen

eine Identifizierung der in die Tiefe gehenden, oberflächennahen Konzentrationsgradienten, da durch den Abtrag von Probenmaterial der zeitliche Verlauf einer Messung einer Tiefenverteilung zugeordnet werden kann<sup>115 116 117</sup>. Da sich jedoch das stöchiometrische Verhältnis der abgesputterten Elemente erst wenige Sekunden nach Beginn des Edelgasionenbeschusses einstellt, können im Gegensatz zur Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (XPS) die ersten, in diesem Zeitraum zerstäubten 3 – 5 Monolagen nicht zur Interpretation der chemischen Zusammensetzung herangezogen werden. Hinzu kommt die Beeinflussung der Sputterrate durch die Topographie und Rauigkeit der zu untersuchenden Festkörperoberfläche: Während der Materialabtrag bei Profilkuppen mit Flankenwinkeln von 60° ein Maximum erreicht, läuft dieser Prozess bei ebeneren, weniger rauhen Oberflächen wesentlich langsamer ab<sup>118 119</sup>. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Fall diese Methode nicht zur quantitativen Tiefenprofilanalyse korundgestrahlter Oberflächen eingesetzt.

Die Untersuchungen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ INA3 der Fa. Leybold von Herrn Dr. W. Bock am Institut für Oberflächen und Schichtanalyse (IFOS) an der Universität Kaiserslautern durchgeführt. Die Nachionisation erfolgte mittels Elektronengas (Ar-Plasma). Der Sputterkrater wurde nicht vermessen, als Sputterrate wurde ein für Aluminium typischer Literaturwert von 0,6 nm/s zugrundegelegt<sup>120</sup>.

#### 4.6.4. Elektrochemische Analysemethoden

Unter Korrosion wird in DIN EN ISO 8044 allgemein eine physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung verstanden, die zu einer Veränderung der Metalleigenschaften führt und so eine erhebliche Beeinträchtigung der Funktion des Metalls und damit eines technischen Systems oder der Umgebung zur Folge hat <sup>121</sup>.

Die in der nationalen Norm DIN 50900-2 verwendeten Korrosionsbegriffe berücksichtigen hingegen den Tatbestand, dass die Korrosionsgeschwindigkeiten technischer Gebrauchsmetalle im allgemeinen unterschiedlich sind, ohne dass hierdurch zwangsläufig Schäden auftreten. Elektrochemische – oder nach DIN 50900-2 wissenschaftlich exakter formuliert – elektrolytische Korrosionsvorgänge bestehen zumindest aus je einer anodischen und kathodischen Teilreaktion, die über einen Elektronenstrom im Metall und über einen Ionenstrom in einem Elektrolyten miteinander gekoppelt sind <sup>122</sup>. Chemische Korrosionsarten werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Sind die anodischen und kathodischen Teilvorgänge und damit die Teilstromdichten zeitlich gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, liegt eine homogene Mischelektrode und damit eine gleichmäßige Flächenkorrosion vor. Sind die Teilstromdichten örtlich unterschiedlich, dann bilden sich vorwiegend anodische und kathodische Bereiche aus. Derartige Elektroden werden als heterogene Mischelektroden bezeichnet.

Zur Untersuchung von elektrochemischen Vorgängen werden nach DIN 50918 Potentialmessungen, Strommessungen und Korrosionsuntersuchungen mit äußerer Stromquelle (Polarisationsmessungen) herangezogen <sup>123</sup>.

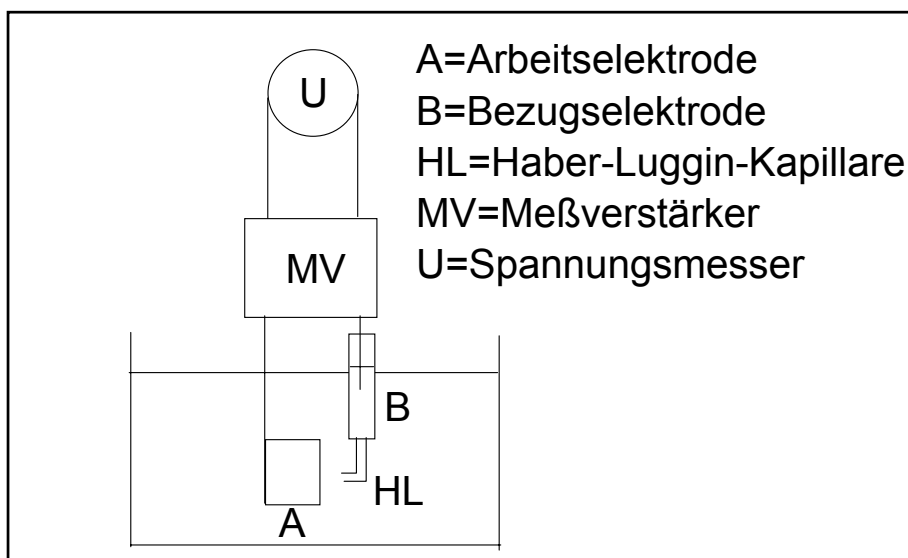
##### 4.6.4.1 Bestimmung des freien Korrosionspotentials

Das freie Korrosionspotential ist das Elektrodenpotential einer heterogenen Mischelektrode in einem gegebenen Korrosionssystem ohne die Einwirkung äußerer, von der Metalloberfläche ab- oder zufließender Summenströme <sup>124</sup>. Bei der Messung wird die Spannung zwischen der korrodierenden Arbeitselektrode und einer Bezugselektrode



rode mit Hilfe eines Spannungsmessinstrumentes mit hohem Eingangswiderstand gemessen.

Während bei der Ruhepotentialbestimmung homogener Mischelektroden das Eintauchen einer Bezugselektrode in einen Elektrolyten genügt (hier: Ruhepotential gem. DIN 50900-2), sind bei heterogenen Mischelektroden das freie Korrosionspotential und die Summenstromdichte ortsabhängig. Zur Potentialerfassung örtlicher Oberflächenbereiche wird in diesem Fall eine dünne, mit Elektrolytlösung gefüllte Haber-Luggin-Kapillare an die Metalloberfläche herangeführt. Mit dieser Anordnung kann das Potential lokal gemessen werden (Abbildung 12) <sup>125</sup>.



**Abbildung 12: Prinzipielle Anordnung zur Bestimmung des freien Korrosionspotentials**

Die Bestimmung des freien Korrosionspotentials an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen wurde durchgeführt, um die zeitliche Entwicklung bis zum Erreichen eines quasi-stationären Zustands zu studieren. Um zumindest ähnliche Bedingungen wie bei der künstlichen Alterung im Salzprühtest herzustellen, wurde als Elektrolyt eine wässrige, fünfprozentige Natriumchloridlösung eingesetzt. Das in der Bezugselektrode vorhandene Ag/AgCl-Bezugssystem weist, verglichen mit der Standardwasserstoffelektrode, bei 25°C eine Parallelverschiebung von 207 mV auf. Die Haber-Luggin-Kapillare war mit 3-molarer KCl-Lösung befüllt. Der Versuchsaufbau bestand im wesentlichen aus der Korrosionsmesszelle, dem Voltmeter vom Typ HP 75000, Series B, der Fa. Hewlett Packard und der Messwerterfassung. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im gerührten Elektrolyten durchgeführt.

#### 4.6.4.2 Stromdichte-Potential-Messung

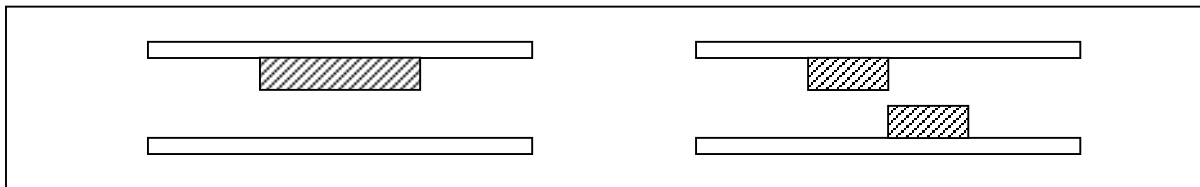
Schaltet man das zu untersuchende Metall als Arbeitselektrode, so bildet es zusammen mit einer Bezugselektrode, einer Gegenelektrode und der Elektrolytlösung eine elektrochemische Zelle. Die für die Praxis wichtigsten elektrischen Polarisations-schaltungen sind Schaltungen mit einem elektronischen Regelgerät zur Einstellung eines konstanten Elektrodenpotentials. Die hierfür verwendeten Potentiostaten sind in der Lage, beliebige Potential-Zeit-Funktionen zu verwirklichen. Man unterscheidet demnach z.B. potentiostatische Halteversuche, bei denen das Potential über eine gegebene Versuchsdauer konstant gehalten wird oder potentiostatische Messungen zur Einstellung quasistationärer Zustände, bei denen das Potential bis zur Einstellung eines konstanten Stromes festgehalten und anschließend weiter verändert wird. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten potentiodynamischen Versuchen wird das angelegte Potential zeitabhängig linear verändert. Durch die Ermittlung der Summenstrom-Potential-Kurve der Arbeitselektrode soll im vorliegenden Fall das Durchbruchpotential als charakteristisches Merkmal einer potentiellen elektrochemischen Passivierung infolge der Oberflächenvorbehandlung bestimmt werden.

Die Versuchsparameter bezüglich dem hier verwendetem Bezugssystem, der Elektrolytzusammensetzung und Umgebungsbedingungen waren identisch zu dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Experiment. Als Potentiostat wurde der Typ Potentio-Galvano-Scan Wenking, Modell PGS 81 der Fa. Bank, Göttingen, eingesetzt.

#### 4.6.5. Optische Bruchflächenbewertung

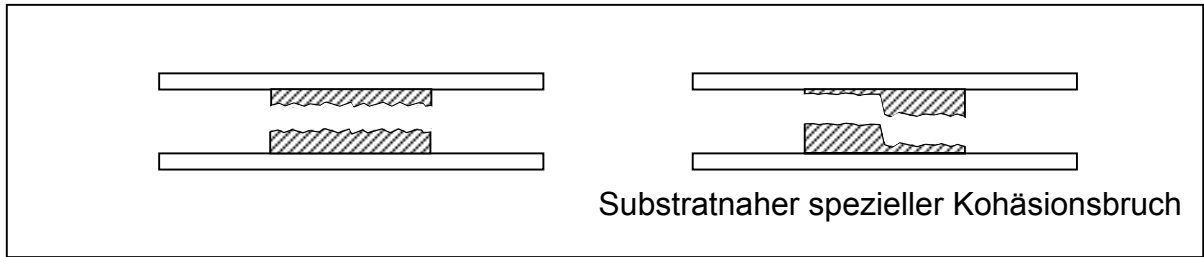
Die optische Bewertung der Bruchflächen stellt ein wichtiges, wenn auch nur qualitatives Hilfsmittel zur Beurteilung der Wirksamkeit von Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde dar. Durch die Analyse der Bruchflächen gealterter Klebungen können so im Idealfall wichtige Zusammenhänge zwischen der zeitlichen Dynamik von Alterungsmechanismen und der einhergehenden Veränderung der technischen Eigenschaften von Metall-Polymer-Verbunden identifiziert werden.

Die Bruchflächenbewertung an mechanisch zerstörend geprüften Proben erfolgte im Rahmen der Festigkeitsuntersuchungen visuell, in Zweifelsfällen mit Hilfe eines Stereolichtmikroskops. Die Dokumentation lehnt sich an die in DIN EN ISO 10365 vorgeschlagenen Terminologie an <sup>126</sup>. Ein Bruchbild bezeichnet man danach als Adhäsionsbruch (adhesional failure = AF), wenn das Bindemittel sich makroskopisch erkennbar von einem oder beiden Fügeteilen gelöst hat und Klebstoffreste auf diesen mit einfachen optischen Mitteln nicht mehr erkennbar sind (Abbildung 13).



**Abbildung 13: Adhäsives Bruchverhalten bei Klebungen**

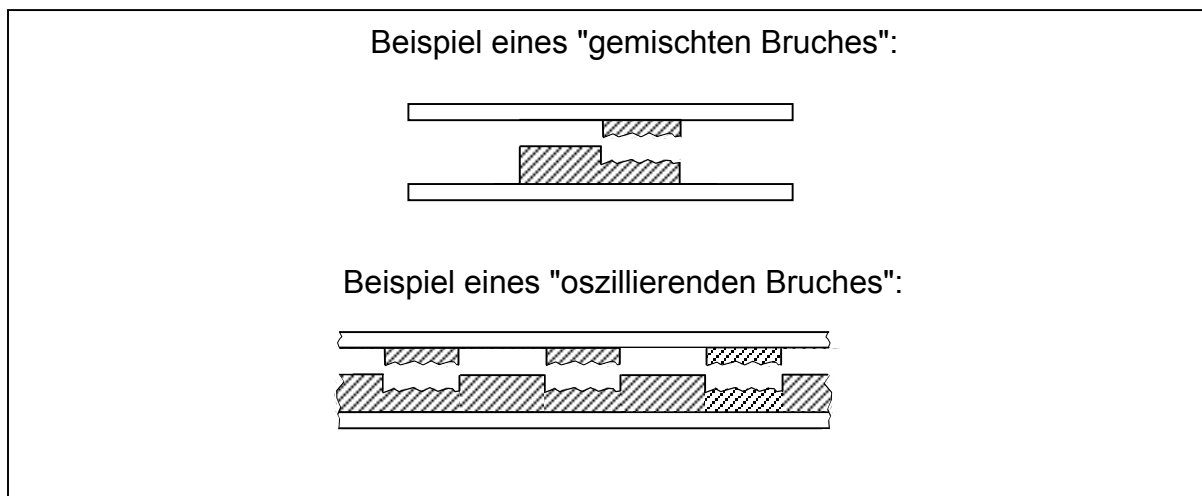
Wenn dagegen die Trennung der Klebfuge eindeutig in der Klebschicht verläuft, d.h. beide Fügeteile deutlich mit Klebstoff bedeckt sind, liegt kohäsives Versagen der Klebung vor (cohesional failure = CF). Unter einem substratnahen, speziellen Kohäsionsbruch (SCF = spezial cohesional failure) wird im folgenden in Anlehnung an DIN EN ISO 10365 eine in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche verschobene Trennung der Klebschicht verstanden (Abbildung 14).



**Abbildung 14: Kohäsives Bruchverhalten bei Klebungen**

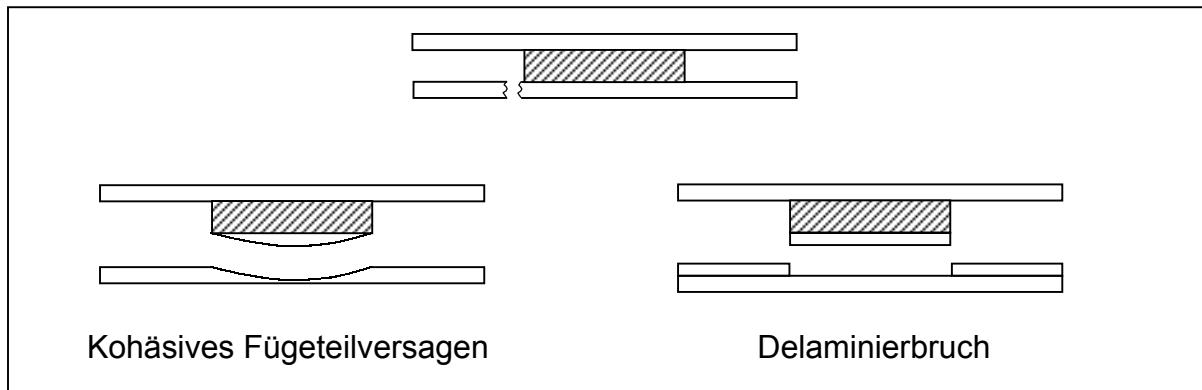
Diese Versagensart wird oftmals vor allem im ungealterten Zustand bei hochfesten Aluminium-Epoxidharzklebungen beobachtet und in der Praxis gemeinhin als sog. „Bröckelbruch“ bezeichnet.

Beispiele für Bruchbilder, bei denen mehr als eine Versagensart auftritt, sind der "gemischte Bruch" und der "oszillierende Bruch" (Abbildung 15).



**Abbildung 15: Mischbruch und oszillierender Bruch einer Klebung**

Findet der Bruch in einem oder beiden Fügeteile statt, so spricht man von einem Fügeteil- oder Substratbruch (Abbildung 16).



**Abbildung 16: Fügeiteil- oder Substratbruch**

Nicht in dieser Norm berücksichtigt ist der besonders bei korrosiver Belastung von Klebungen auftretende Schadensfall durch Bondline-Corrosion. Von den ungeschützten Fügeiteilkanten ausgehend setzt sich die korrosive Unterwanderung in das Innere der Klebung fort. Die kontinuierliche elektrochemische Auflösung der Oxidschicht, d.h. des Klebstoffhaftgrundes, führt zwangsläufig zur Reduzierung des Traganteils der Klebung und damit zur Verringerung der Festigkeitseigenschaft der Verbindung. Je nach zeitlicher Länge und Intensität des korrosiven Angriffs kommt es entweder zur vollständigen Delamination des Klebstoffs und einem Totalversagen des Polymer-Metall-Verbundes, oder die optische Bruchflächenanalyse zeigt einen verbleibenden kohäsiven Versagensanteil zumeist im Zentrum der Klebung.

## 5. Experimenteller Teil

Die detaillierte Beschreibung und Bewertung der in diesem Kapitel eingesetzten Versuchsparmeter wurde im vorherigen Abschnitt (siehe Kapitel 4) vorgenommen.

### 5.1. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächentopographie auf das Alterungsverhalten geklebter Aluminiumverbunde

#### 5.1.1. Überlagerung topographischer und chemischer Einflussfaktoren

Die Topographie metallischer Oberflächen kann durch die vor der Klebstoffapplikation durchgeführten Vorbehandlungsprozesse in Gestalt und Struktur deutlich beeinflusst werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen beispielsweise bei gewalzten Aluminiumblechen, die im Zuge einer Oberflächenvorbereitung lediglich mit Lösungsmitteln entfettet wurden, noch die beim Herstellungsprozess entstandenen Walztexturen. Nach einem alkalischen Beizprozess kann infolge eines lokal verstärkten Beizangriffes eine Ätzgrubenbildung (Pittings) beobachtet werden. Druckluftstrahlen als typische Form der mechanischen Vorbehandlung verändert die Oberflächentopographie in deutlicher Abhängigkeit der Geometrie des eingesetzten Strahlmittels. Während beispielsweise Glasperlen eher kalottenförmige Abdrücke auf Aluminium hinterlassen, führt das Strahlen mit kantigem Korund zu optisch stark zerklüfteten Oberflächen (Abbildung 17).

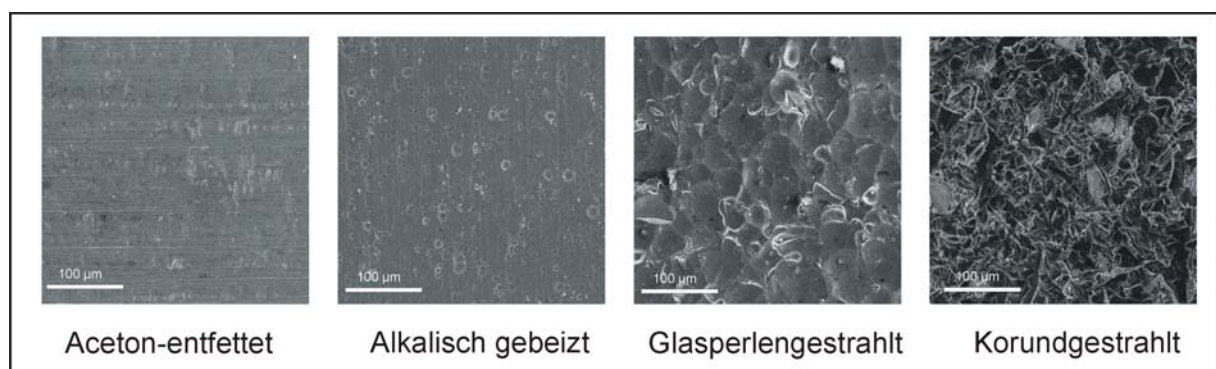
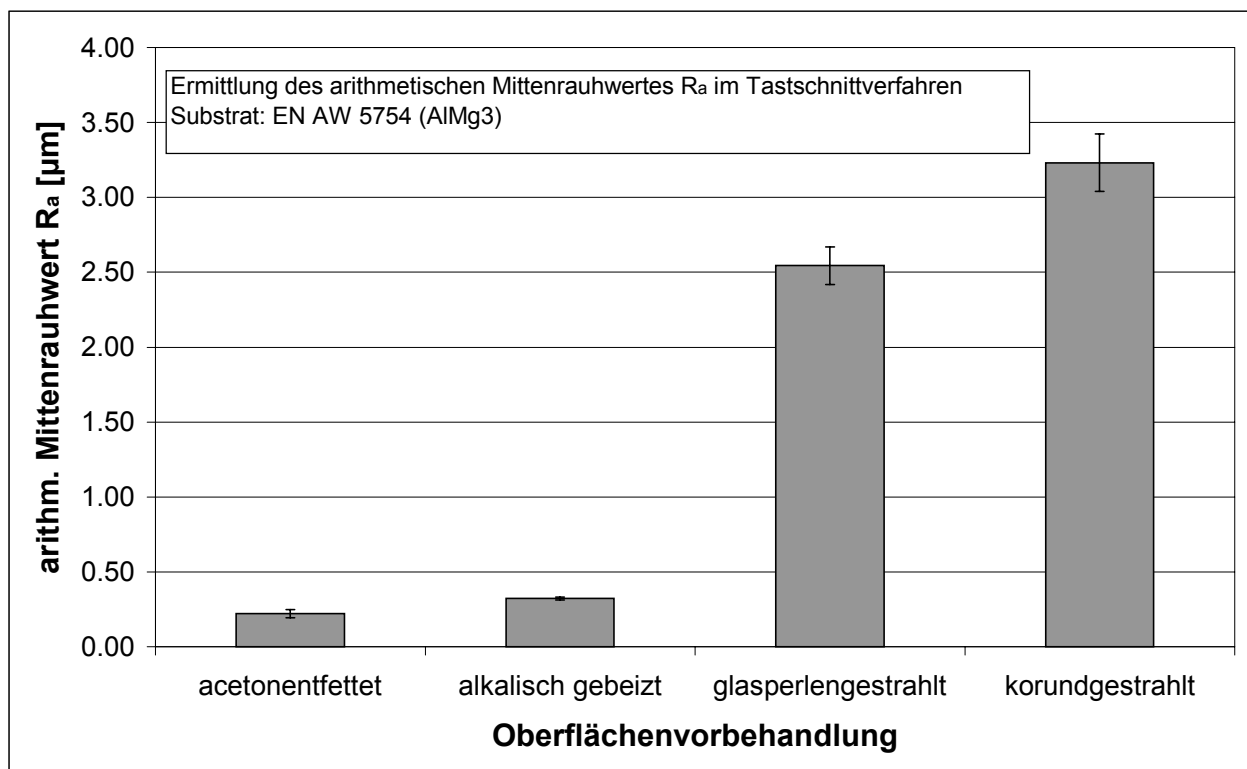


Abbildung 17: REM-Aufnahmen unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumoberflächen

Derartige Rauigkeitsunterschiede technischer Oberflächen werden in der Regel durch Tastschnittverfahren quantifiziert. Obwohl messtechnisch unvollkommen, handelt es sich hier um ein in der Praxis erprobtes Verfahren zur Bestimmung integraler Rauheitskenngrößen wie z.B. des arithmetischen Mittenrauhwertes  $R_a$  oder der maximalen Profilhöhe  $R_t$ . Das nachfolgende Diagramm zeigt die im Tastschnittverfahren ermittelten arithmetischen Mittenrauhwerte in Abhängigkeit der durchgeführten Oberflächenvorbehandlung (Diagramm 1).



**Diagramm 1: Arithmetischer Mittenrauhwert bei unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen**

Neben der eingeschränkten Aussagefähigkeit derart ermittelter Rauheitskenngrößen erschwert die durch Vorbehandlungsverfahren veränderte chemische Zusammensetzung der Oberflächen eine scharfe Trennung zwischen chemisorptiven und topographischen Einflussfaktoren auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde.

Die Diagramme 2 und 3 zeigen Ergebnisse der Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (XPS) an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen. Diese Analyseverfahren gilt als äußerst oberflächensensitiv und ist daher zur Analyse der chemischen Oberflächenzusammensetzung gut geeignet. Betrachtet werden hier ledig-

lich die prozentualen Anteile der Einzelemente auf den Oberflächen, nicht jedoch deren Bindungszustände.

Die XPS-Untersuchungen zeigen, dass die lediglich in Aceton desorbierten Proben einen ausgeprägten Kohlenstoffpeak aufweisen. Dies deutet auf eine starke organische Kontamination der Probenoberfläche hin, die sich durch den Einsatz organischer Lösungsmittel allein kaum reduzieren lässt. Die ausgeprägte Kohlenstoffbelegung schattet messtechnisch Aluminiumoxid ab, insofern korreliert hiermit der detektierte, niedrige Aluminium- und Sauerstoffanteil (Diagramm 2).

Einen besseren Reinigungseffekt erzielt man durch das ultraschallunterstützte Entfetten in Aceton. Das Ultraschallfeld besteht aus mechanischen Schwingungen (20 – 40 kHz), die von einem Ultraschallgeber durch das als Übertragungsmedium dienende Reinigungsbad auf die zu entfettende Substratoberfläche übertragen werden. Dampfblasen implodieren an der Substratoberfläche (Kavitation) und lösen somit weniger fest auf der Oberfläche gebundene Kontaminanten ab.

Durch ein chemisches Abtragen der kontaminierten Deckschichten durch Beiz- bzw. Strahlprozesse entstehen frische Oxidschichten, die oberflächenanalytisch weitaus geringere organische Verschmutzungen aufweisen. Deutlich ist in Diagramm 2 die vergleichsweise geringe Kohlenstoffbelegung zu erkennen, die mit einem starken Anstieg der Sauerstoff- und Aluminium-Peaks einhergeht.

Auffallend ist die strahlmittelspezifische Kontamination der mechanisch vorbehandelten AlMg<sub>3</sub>-Oberflächen. Die im Diagramm 3 integrierte Tabelle zeigt die chemischen Hauptbestandteile der Strahlmittel laut Herstellerangaben.

Glasperlengestrahlte Oberflächen zeigen deutliche Rückstände des Kalk-Natron-Glases (Na, Si, Ca), während nach Druckluftstrahlen mit Edelmetall ein überproportional hoher Anteil an Natrium detektiert wird.

Da die Aluminiumbleche im Anschluss an die mechanische Vorbehandlung im Acetonbad ultraschallentfettet wurden, sind lose auf der Oberfläche haftende Strahlmittelpartikel als dominierende Ursache weitgehend auszuschließen. Vielmehr kann hier von tribochemischen Effekten, d.h. einer chemisch-physikalischen Modifikation der Aluminiumoberfläche durch Materialübertragung des Strahlmittels unter dem Einfluss mechanischer Energie, ausgegangen werden <sup>127 128 129</sup>.



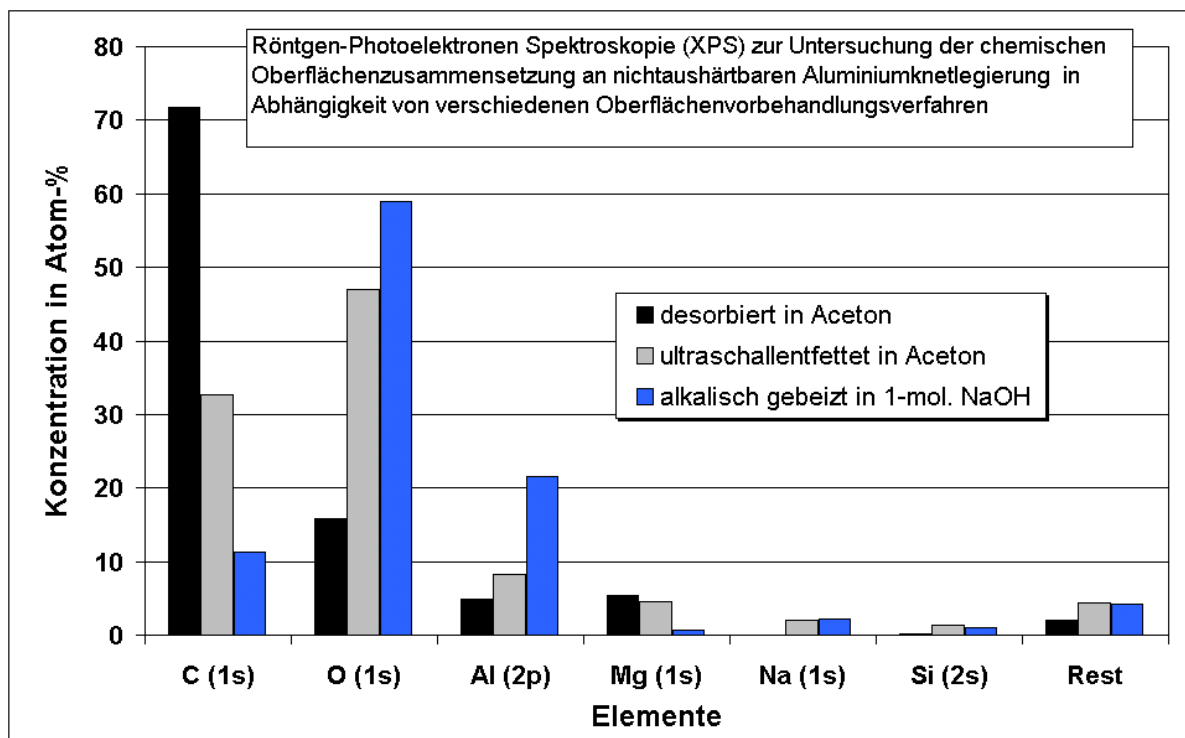


Diagramm 2: Chemische Zusammensetzung der AlMg3-Oberfläche in Abhängigkeit der Vorbehandlungsverfahren (1)

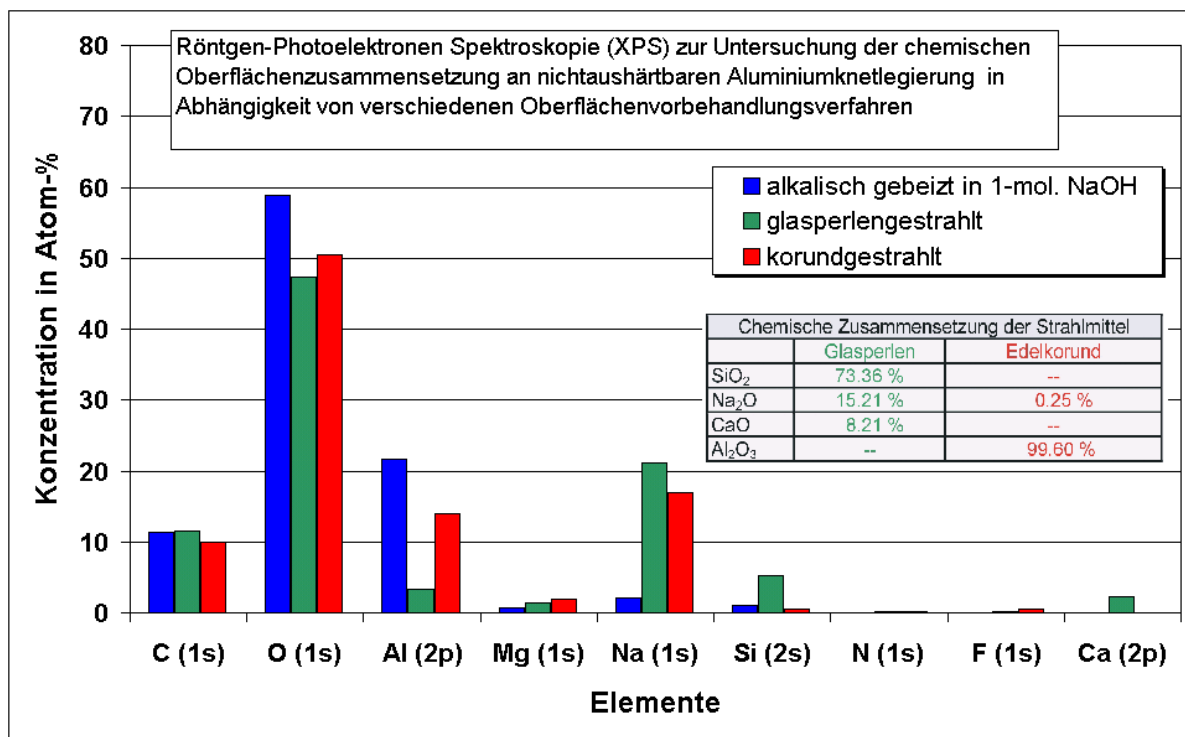


Diagramm 3: Chemische Zusammensetzung der AlMg3-Oberfläche in Abhängigkeit der Vorbehandlungsverfahren (2)

Dass bei Festigkeitsuntersuchungen zum Einfluss technischer Rauheiten an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumklebungen durchaus Unterschiede im Langzeitverhalten detektiert werden können, zeigt Diagramm 4. So zeigen hier Klebungen, deren Fügeiteile vor dem Verkleben korundgestrahlt wurden, die günstigste Beständigkeit nach vierwöchiger künstlicher Alterung im Immersionstest. Das Druckluftstrahlen mit Glasperlen erweist sich hingegen im Sinne der angestrebten langzeitbeständigen Adhäsion trotz der sich einstellenden hohen Rauheitswerte aufgrund der strahlmittelspezifischen Kontamination der Aluminiumoberfläche als kontraproduktiv. Dadurch wird deutlich, dass die Überlagerung morphologischer und chemischer Einflussfaktoren weder eine Korrelation der Alterungsbeständigkeit derartiger Klebungen mit technischen Rauheitswerten, noch eine exakte Differenzierung potentiell dominierender Einflussfaktoren ermöglicht.

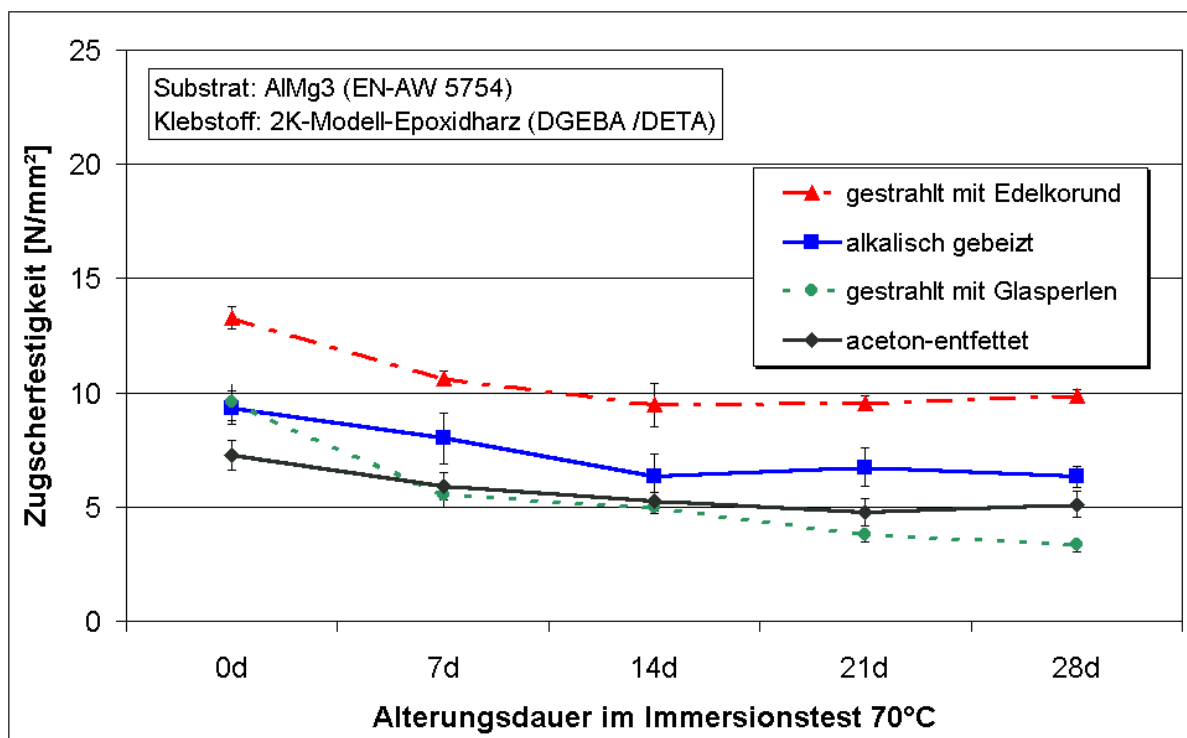


Diagramm 4: Zugscherfestigkeit unterschiedlich vorbehandelter Klebungen nach Immersionstest

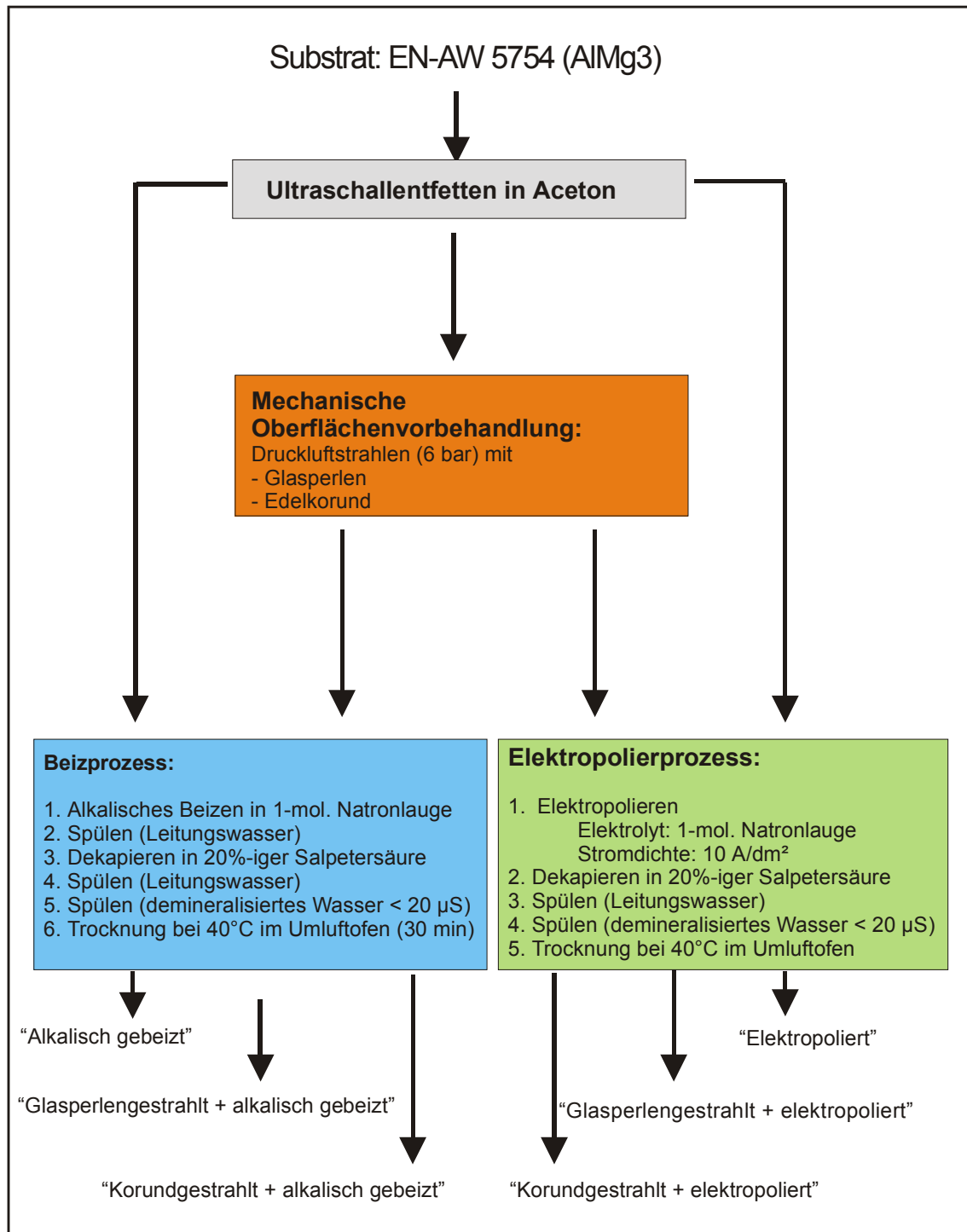
### 5.1.2. Isolation der topographischen Einflussfaktoren durch die Angleichung der chemischen Oberflächenzustände

Um einen potentiellen Einfluss der durch unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren generierten Oberflächenmorphologien auf die Langzeitbeständigkeit von Aluminiumklebungen nachzuweisen, müssen somit a priori zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Erzeugung unterschiedlicher, reproduzierbarer Rauheitsgrade auf Füge-  
teilerflächen
2. Vergleichbarkeit der chemischen Zusammensetzung unterschiedlich vorbe-  
handelter Oberflächen

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Oberflächen gewalzter Aluminiumbleche durch den Herstellungsprozeß organisch kontaminiert werden (siehe Kap. 2). Hinzu kommt während der Lagerungsdauer ein in der Regel undefiniertes Aufwachsen nativer Deckschichten, dessen Kinetik sowohl von der Lagerzeit, der Temperatur als auch von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Oberflächenvorbehandlungsverfahren wie beispielweise das Druckluftstrahlen entfernen zwar die organisch verunreinigten Oxidschichten mechanisch, erzeugen aber ihrerseits – wie oben gezeigt – tribochemisch strahlmittelspezifische Kontaminationsschichten, die wiederum die Adhäsion von Polymeren maßgeblich beeinflussen können. Die Aussagefähigkeit von Untersuchungen zum potentiellen Einfluss der mit verschiedenen mechanischen Vorbehandlungsverfahren erzeugten, unterschiedlichen Oberflächenmorphologien auf die technischen Eigenschaften geklebter Metallverbunde wird durch die Überlagerung chemisorptiver Einflussfaktoren erheblich eingeschränkt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden daher die mit Glasperlen bzw. Edelkorund gestrahlten Oberflächen einem nachfolgenden, alkalischen Beizprozess in 1-molarer Natronlauge unterzogen. Um zusätzlich zwischen makroskopischen ( $> 1\mu\text{m}$ ) und mikroskopischen ( $< 1\mu\text{m}$ ) Topographieunterschieden differenzieren zu können, wurde ein Teil der mechanisch vorbehandelten Oberflächen zusätzlich electropoliert. Der hierfür verwendete Elektrolyt war identisch mit der verwendeten Beizlösung. Zwar vermindert der chemische Materialabtrag die bei der mechanischen Vorbehandlung originär entstehenden Oberflächenrauigkeiten, die hierdurch entstehenden frischen Oxid-

schichten bilden jedoch immer noch differenzierbare Oberflächentopographien bei vergleichbaren chemischen Oberflächenzuständen. Als Referenz zu den gestrahlten Fügeteilen dienten walzblanke Oberflächen, die ebenfalls alkalisch gebeizt bzw. elektroliert wurden (Abbildung 18).



**Abbildung 18: Durchgeführte Vorbehandlungsprozesse zur Herstellung topographisch unterschiedlicher, aber chemisch vergleichbarer Fügeteiloberflächen**

Das nachfolgend dargestellte Bild 2 vermittelt zunächst einen optischen Eindruck der chemischen Nachbehandlung gegenüber den mechanisch vorbehandelten Fügeiteiloberflächen. Die jeweils oberen Aluminiumfügeteile wurden im Bereich rechts korund- bzw. glasperlengestrahlt. Die mittleren Proben wurden anschließend dem alkalischen Beizprozeß unterzogen. Deutlich erkennbar ist hier das hohe Lichtreflexionsvermögen der abschließend electropolierten Oberflächen infolge der verfahrensbedingten Reduktion von Mikrorauheiten (unten).



**Bild 2: Optisches Aussehen der Fügeiteiloberflächen nach verschiedenen Vorbehandlungsschritten**

Obgleich sowohl die unterschiedliche Strahlmittelgeometrie, als auch die Art des anschließenden Nachbehandlungsprozesses bereits optisch gut differenzierbare Oberflächentopographien erzeugen, generiert die Natronlauge als Beizbad bzw. Electropolierelektrolyt eine nahezu identische Oberflächenchemie.

Die durchgeführten XPS-Analysen zur Charakterisierung der chemischen Oberflächenzustände belegen in diesem Zusammenhang die gute Vergleichbarkeit der derart vor- und nachbehandelter Aluminiumfügeteile (Diagramm 5 und Diagramm 6 ).

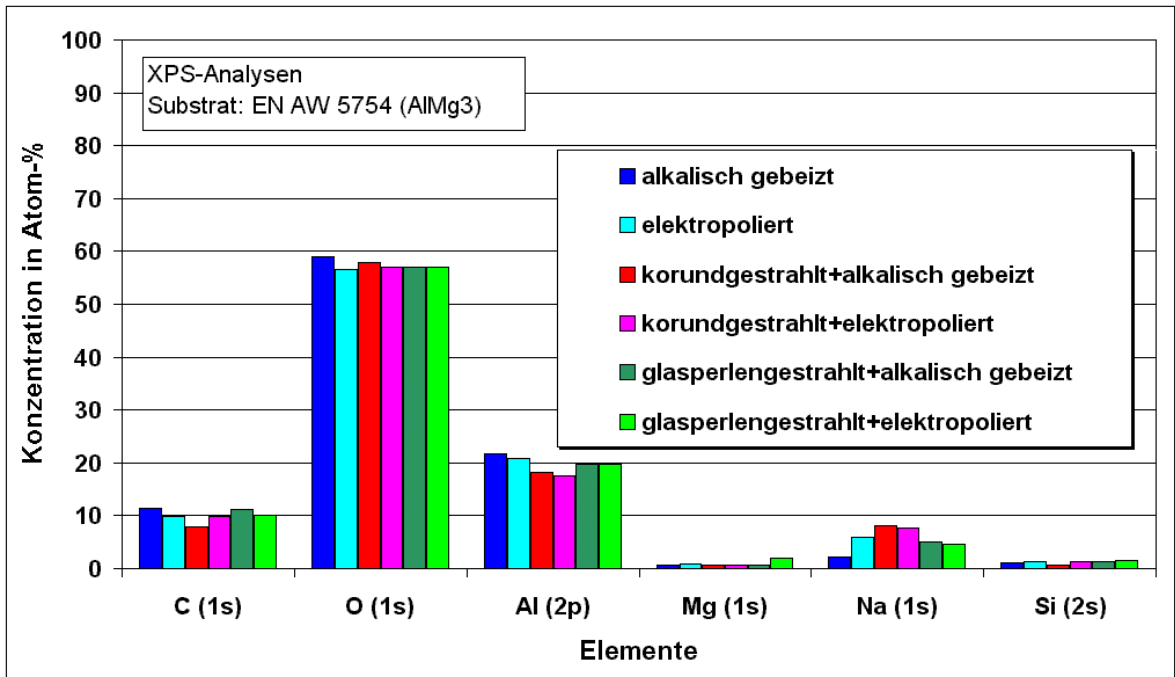


Diagramm 5: XPS-Analysen zur Überprüfung der chemischen Vergleichbarkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumoberflächen

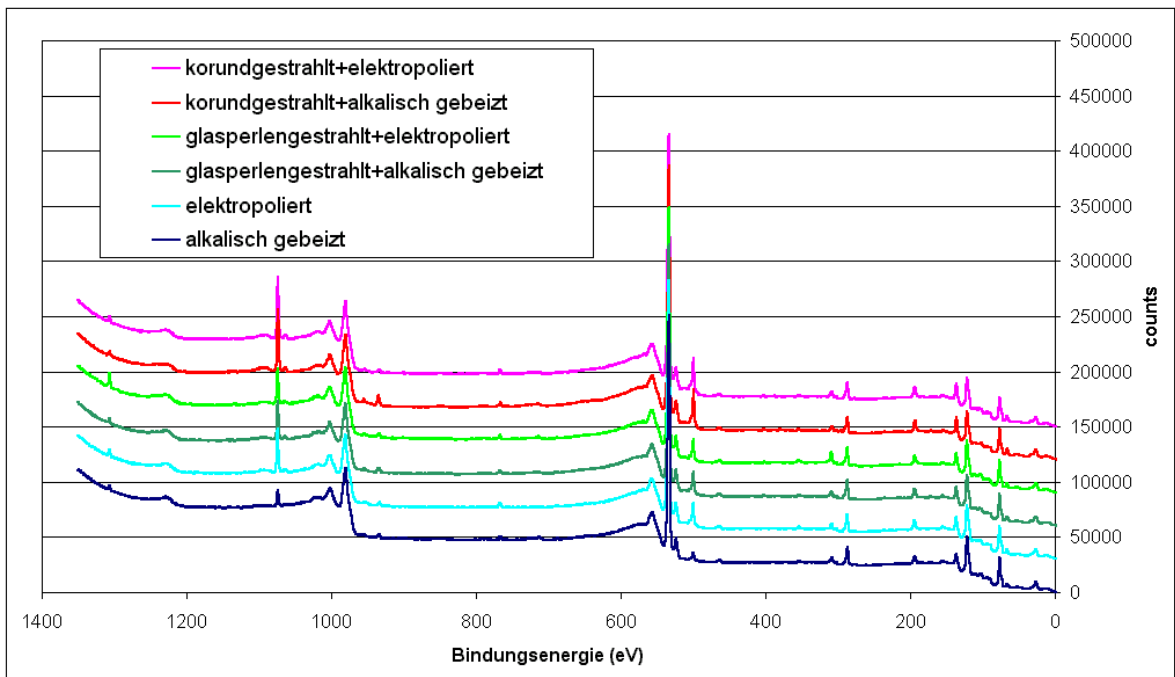


Diagramm 6: XPS-Gesamtspektren der unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen

Der Vergleich der Detailspektren von Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff auf den unterschiedlich generierten Oberflächen bekräftigt diese Feststellung (Diagramm 7 - Diagramm 9).

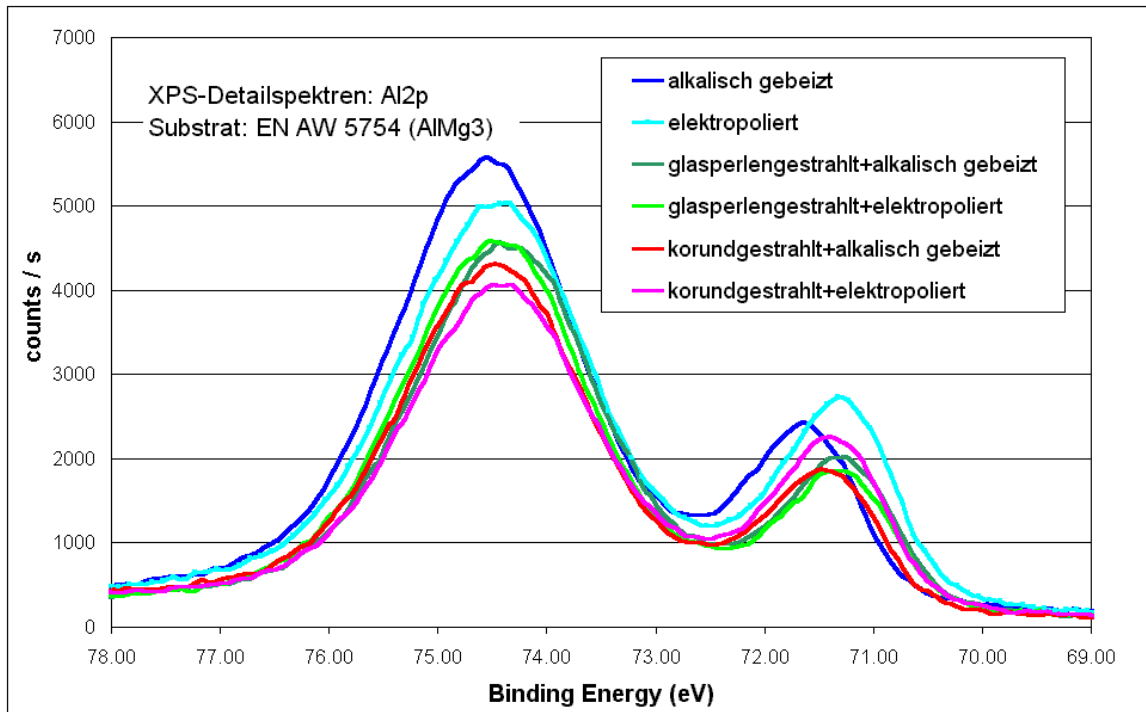


Diagramm 7: XPS-Detailspektren des Al<sub>2</sub>p-Peaks auf unterschiedlich generierten Oberflächen

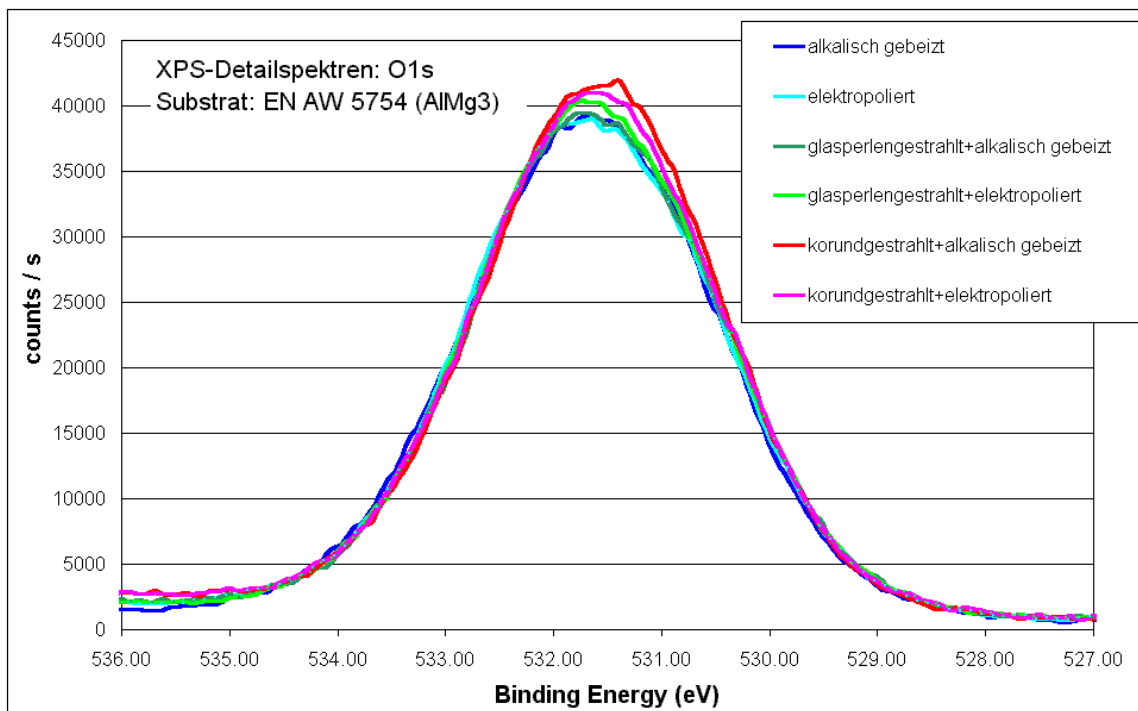


Diagramm 8: XPS-Detailspektren des O1s-Peaks auf unterschiedlich generierten Oberflächen

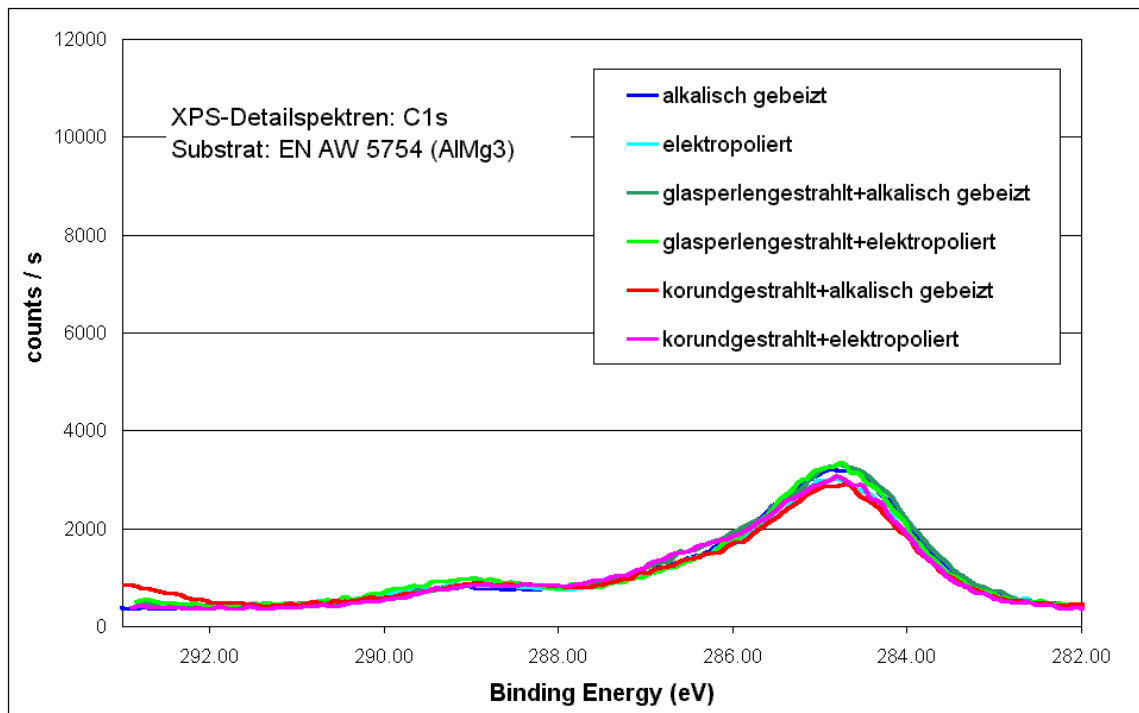


Diagramm 9: XPS-Detailspektren des C1s-Peaks auf unterschiedlich generierten Oberflächen



### 5.1.3. Charakterisierung der durch unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren entstehenden Oberflächentopographien mittels Weißlicht-Interferometrie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegen zumindest bei denjenigen Oberflächen, die als letzte Vorbehandlungsstufe den stromlosen alkalischen Beizprozess durchliefen, deutliche Unterschiede hinsichtlich Makrostruktur und Topographie (Abbildung 19). Diese Analyseverfahren stößt jedoch bei elektropolierten Proben wegen der dort stark reduzierten Mikrorauigkeit auf ihre Grenzen. Die im Anhang dargestellten Rot-Grün-Bilder vermitteln bei Verwendung einer geeigneten Sehhilfe (Rot-Grün-Brille) eine dreidimensionale Impression der Topographieänderungen infolge der eingesetzten Oberflächenvorbehandlungsverfahren (s. Anhang 1).

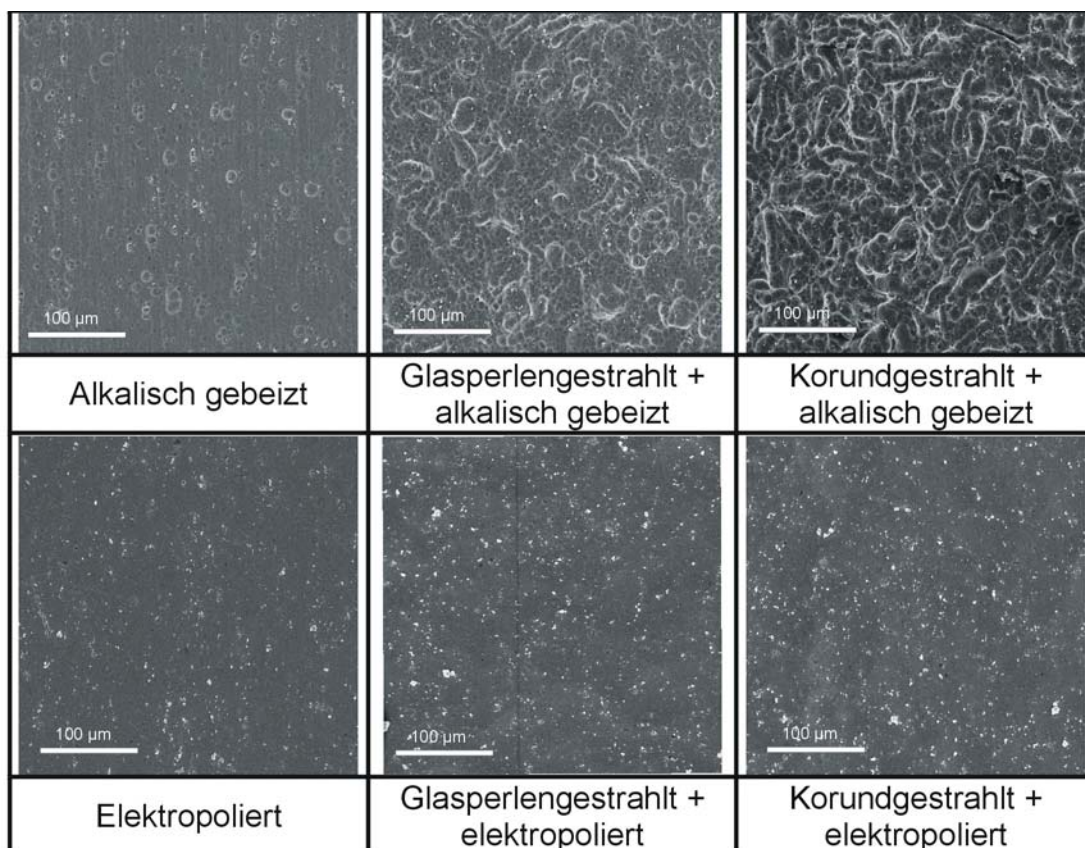
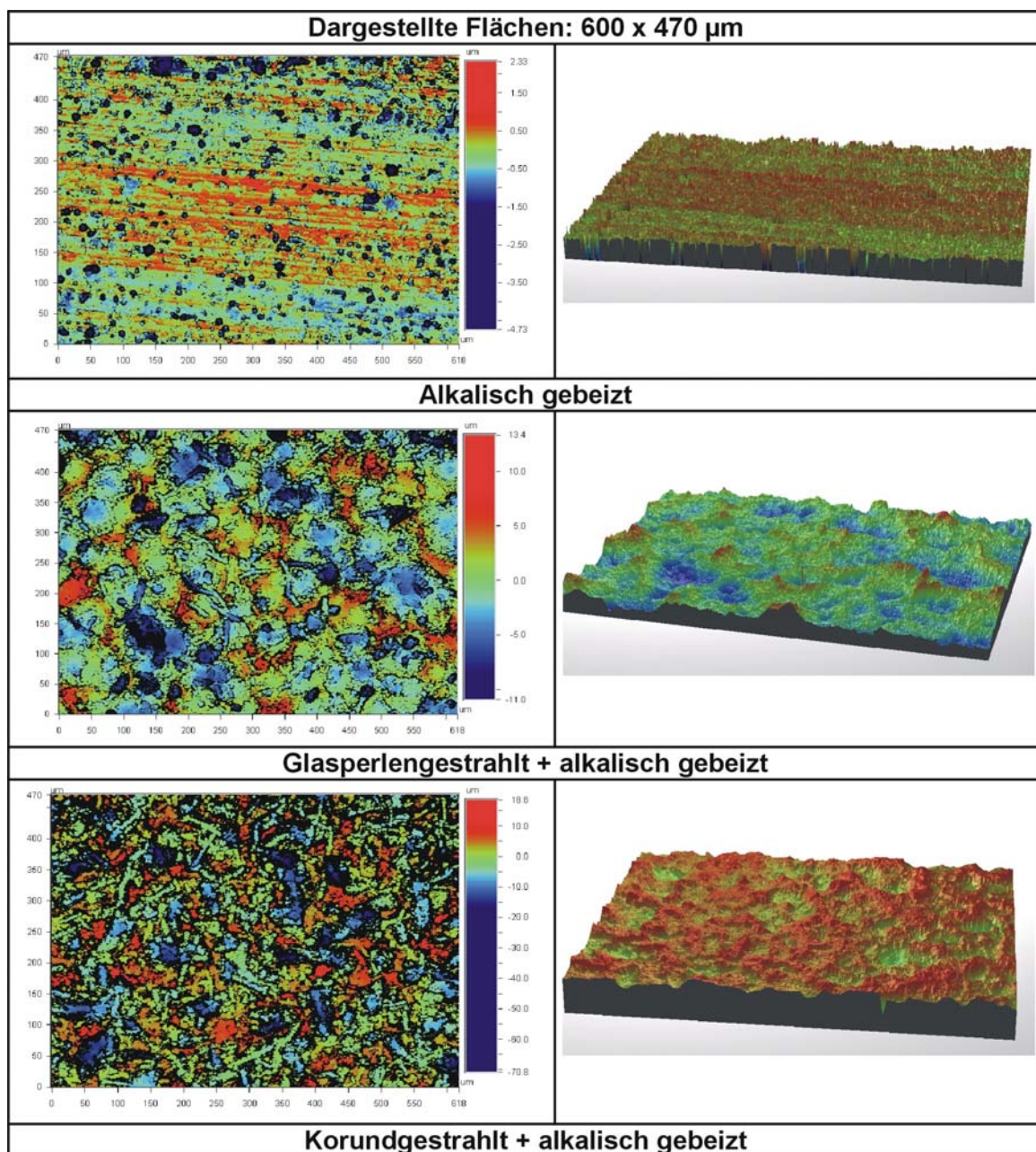


Abbildung 19: REM-Aufnahmen an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen

Einen weitaus besseren Eindruck als konventionelle REM-Aufnahmen vermitteln die mit Hilfe der Weißlichtinterferometrie generierten Flächenscans. Die hier dargestellten Oberflächenausschnitte stellen repräsentative Ergebnisse aus jeweils fünf Messungen dar.

Wie auch schon im REM beobachtet, können bei den mit unterschiedlichen Strahlmitteln mechanisch vorbehandelten Oberflächen trotz des nachfolgenden Beizprozesses deutliche Morphologieunterschiede identifiziert werden (Abbildung 20).

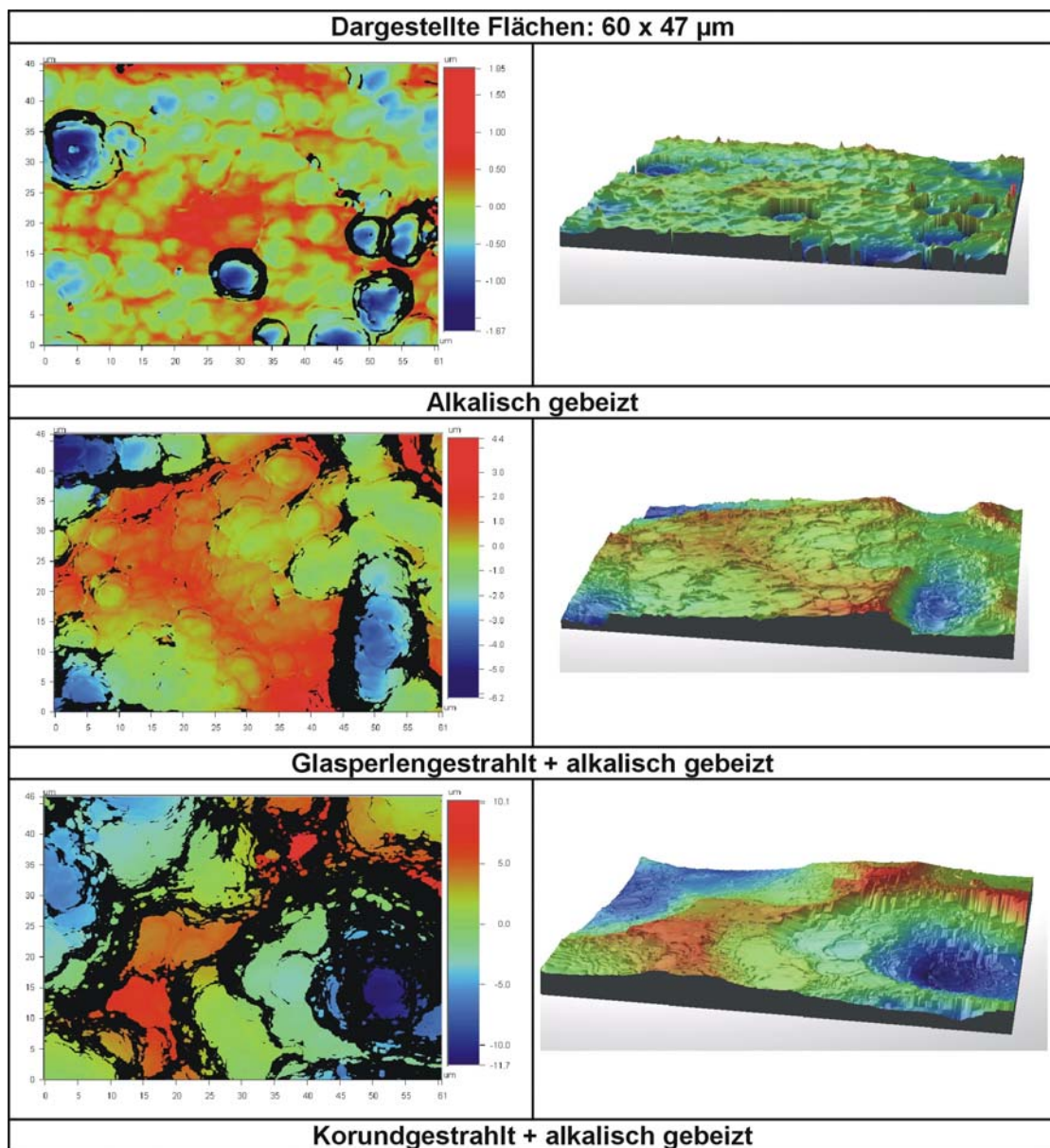


**Abbildung 20: Weißlichtinterferometer-Flächenscans zur Darstellung der Makrorauheit unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumoberflächen (niedrige Auflösung)**



Auch hier zeigen glasperlengestrahlte Oberflächen die charakteristischen, kalottenförmigen Krater, während das Druckluftstrahlen mit kantigem Edelkorund stark zerklüftete Strukturen erzeugt. Die lediglich alkalisch gebeizten Referenzproben zeigen neben einer unregelmäßigen Pitting-Verteilung noch Spuren der Walztextur aus dem Blechherstellungsprozess.

Die um eine Dekade höhere Auflösung veranschaulicht die an den Flanken der Makrotopographie vorherrschenden Mikrorauheiten (Abbildung 21).



**Abbildung 21: Weißlichtinterferometer-Flächenscans zur Darstellung der Makrorauheit unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumoberflächen (hohe Auflösung)**

Aluminiumoberflächen, die nach dem Druckluftstrahlen elektropoliert wurden, zeigen zwar gegenüber den Referenzproben immer noch deutlich ausgeprägte Topographieunterschiede, die jeweils charakteristischen Merkmale in Abhängigkeit der Strahlmittelgeometrie können hier jedoch nicht mehr exakt differenziert werden (Abbildung 22).

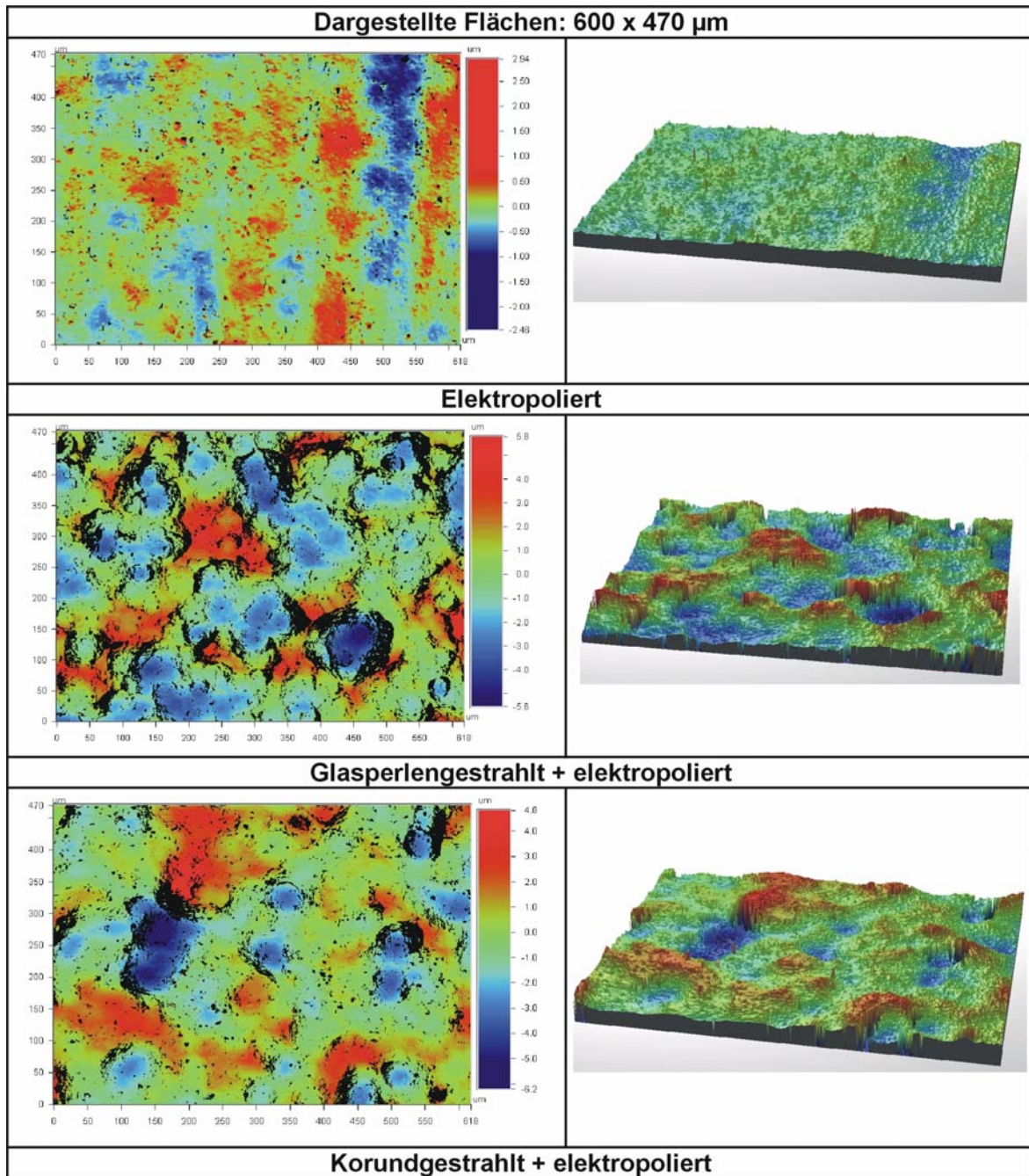
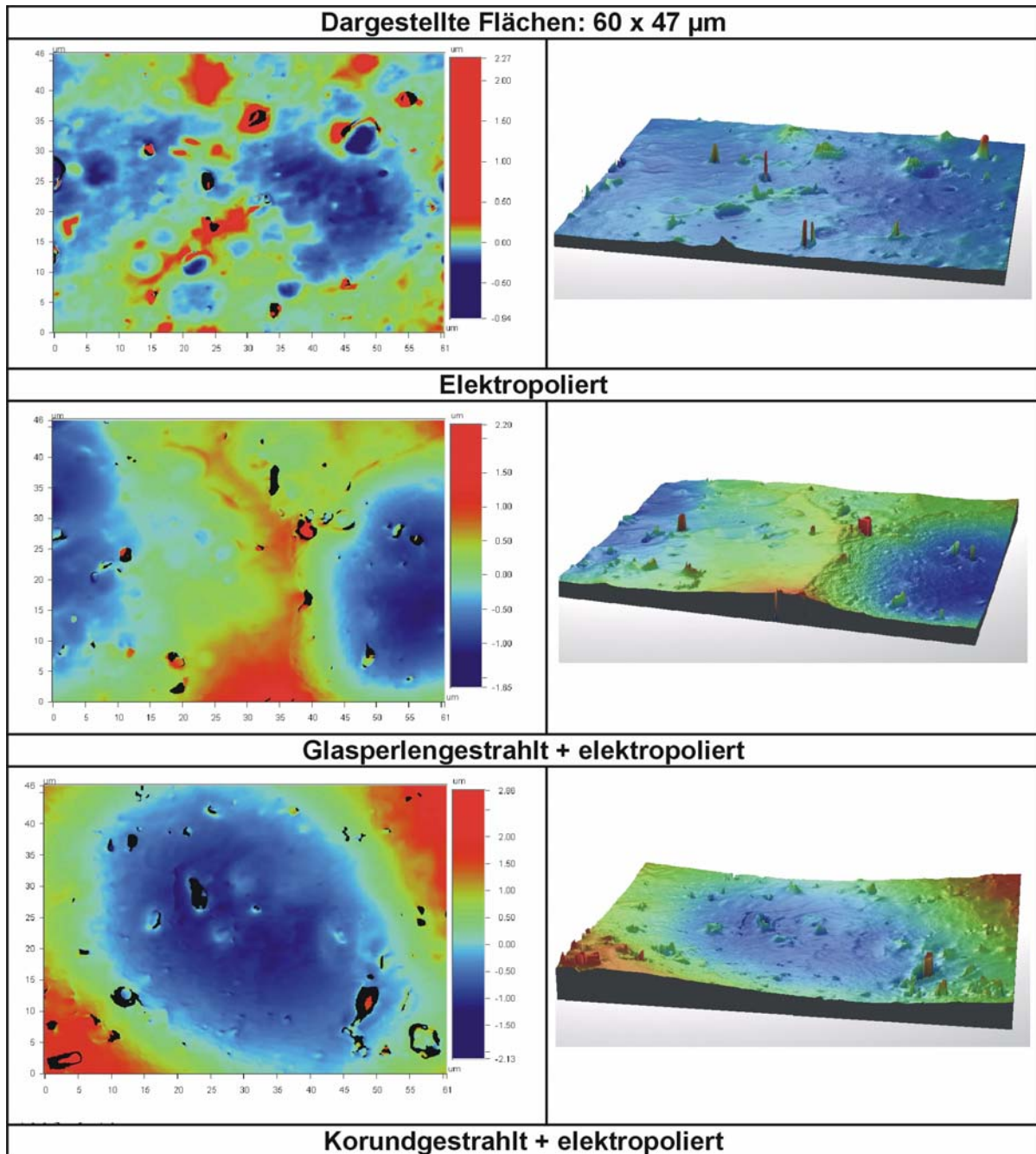


Abbildung 22: Weißlichtinterferometer-Flächenscans zur Darstellung der Makrorauheit elektropolierter Aluminiumoberflächen (niedrige Auflösung)



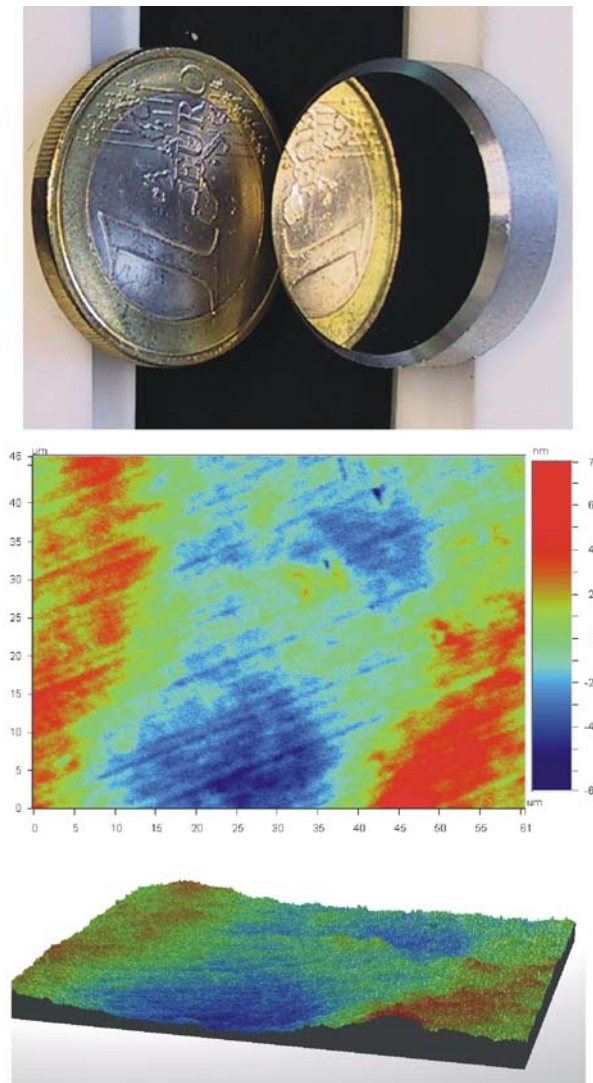
Der durch das anodische Glänzen verstärkte Materialabtrag an den Oberflächen führt nicht nur makroskopisch, sondern auch mikroskopisch zur Einebnung von Oberflächenrauheiten. Im Gegensatz zu den im chemischen Nachbehandlungsschritt alkalisch gebeizten Proben zeigen elektropolierte Oberflächen sehr stark reduzierte Mikrorauigkeiten an den Flanken der makroskopischen Unebenheiten (Abbildung 23).



**Abbildung 23: Weißlichtinterferometer-Flächenscans zur Darstellung der Makrorauheit elektropolierter Aluminiumoberflächen (hohe Auflösung)**

#### 5.1.4. Quantifizierung der Oberflächentopographien

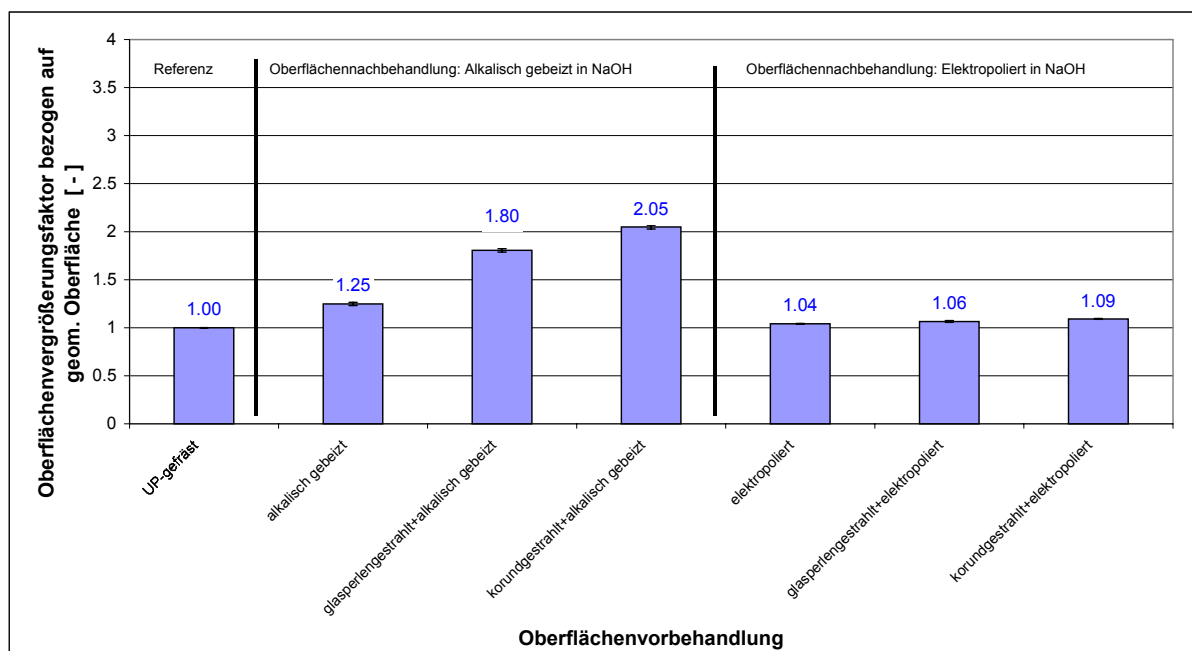
Die Weißlichtinterferometrie bietet die Möglichkeit, oberflächenspezifische Kenngrößen wie Oberflächenvergrößerungsfaktoren und technische Rauheitsgrade relativ zu einer geometrischen, ideal glatten Festkörperoberfläche zu ermitteln. Um die Zuverlässigkeit und Aussagefähigkeit dieser Verfahren zur Quantifizierung der bisher diskutierten Oberflächenmorphologien zu überprüfen, wird zusätzlich eine weitere Oberflächenvorbehandlung als Basisreferenz eingeführt: Ultrapräzisionsgefräste Oberflächen zeichnen sich durch extrem niedrige Rauheitsgrade im Nanometermaßstab aus und bilden somit die technisch bestmögliche Annäherung an eine ideal glatte Oberfläche (Abbildung 24).



**Abbildung 24: Ultrapräzisionsgefräste Referenzoberflächen**

### 5.1.4.1 Oberflächenvergrößerungsfaktoren

Die mittels Weißlichtinterferometrie ermittelten Vergrößerungsfaktoren an mechanisch vorbehandelten und anschließend elektropolierten Oberflächen weisen gegenüber der geometrisch idealen als auch ultrapräzisionsgefrästen Referenzoberflächen keine signifikanten Unterschiede auf. Demgegenüber führen die durch Glasperlen- bzw. Korundstrahlen entstandenen Topographien auch nach dem anschließenden Beizprozess zu deutlichen Oberflächenvergrößerungen (Diagramm 10).



**Diagramm 10: Auf geometrisch ideale Flächen bezogene Oberflächenvergrößerungsfaktoren infolge der Oberflächenvorbehandlung**

Die hier ermittelten Werte korrelieren hinsichtlich ihrer Größenordnung mit Ergebnissen von Jopp<sup>130</sup>, der an gestrahlten Oberflächen die laterale Vergrößerung durch die Abbildung von kugeligem Strahlmittel vergleichbarer Dimension in einer vorher ideal glatten Oberfläche mit einem Faktor von 1,78 abschätzte. BET-Analysen (Krypton-Adsorption) ergaben in diesem Zusammenhang ein Oberflächenvergrößerungsverhältnis von 2,6 bei korundgestrahlten zu ultrapräzisionsgefrästen Oberflächen.

### 5.1.4.2 Rauheitsprofile und -kenngrößen

Die mit dem Weißlichtinterferometer durchgeführten Linienscans zeigen die Charakteristiken der über eine Bezugsstrecke von 600  $\mu\text{m}$  ermittelten Rauheitsprofile der unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen. Während die vorher walzblanken bzw. gestrahlten Oberflächen auch nach dem abschließenden Beizprozess noch deutlich differenzierbare Profilunterschiede aufweisen (Diagramm 11), wird der infolge des Elektropolierens bevorzugte Materialabtrag an den Profilspitzen bei vorher glas- bzw. korundgestrahlten Oberflächen hier besonders deutlich (Diagramm 12).

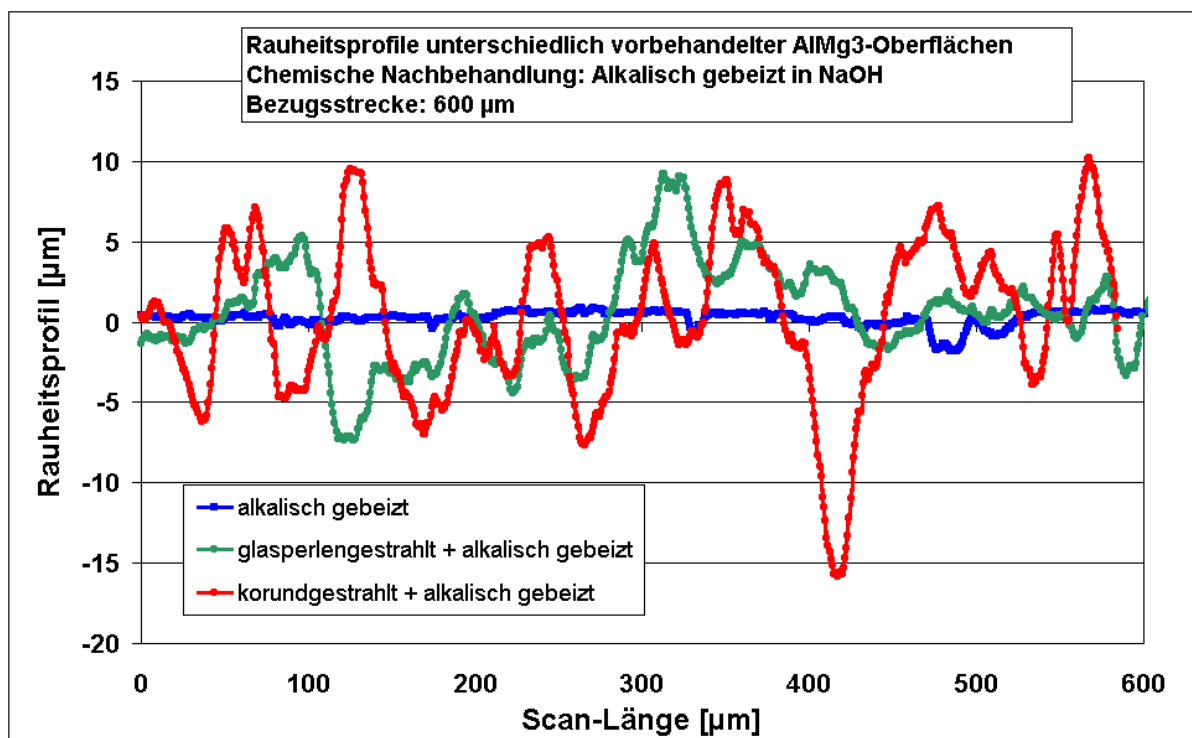


Diagramm 11: Rauheitsprofilkurven unterschiedlich vorbehandelter Oberflächen



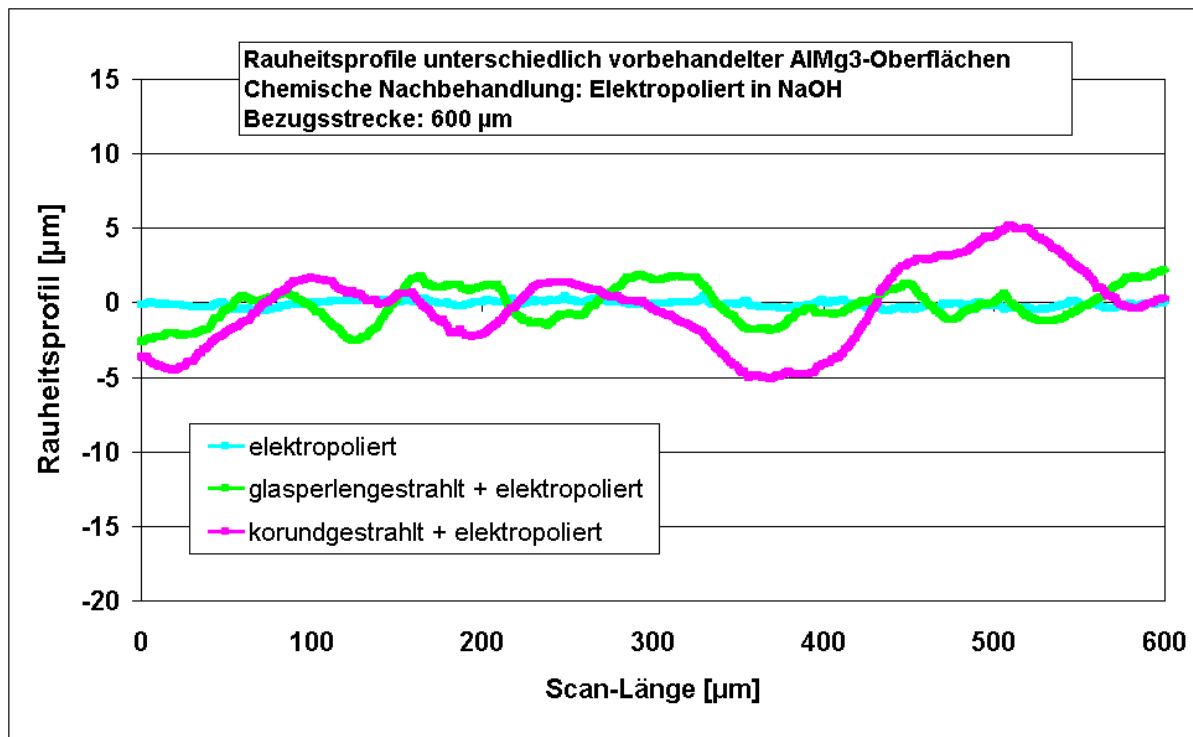


Diagramm 12: Rauheitsprofilkurven nachträglich elektropolierter Oberflächen

Die Ergebnisse der integralen Rauheitskenngrößenbestimmung mittels Weißlichtinterferometrie werden in den nachfolgenden Balkendiagrammen zusammengefasst und zeigen die Mittelwerte aus jeweils zehn Messungen.

Auch hier werden die makroskopischen Rauheitsunterschiede in Abhängigkeit der Art des chemischen Nachbehandlungsprozesses deutlich. Während die elektropolierten Oberflächen verfahrensbedingt nur vergleichbar geringe, im Vergleich zu den hier ermittelten Oberflächenvergrößerungsfaktoren jedoch signifikante Unterschiede aufweisen, differenzieren gestrahlte und nachfolgend gebeizte Proben bezüglich der ermittelten Rauheitskenngrößen deutlich. Die durch das kantige Strahlmittel Edelkorund entstandenen Topographien weisen sowohl für den arithmetischen Mittenrauhwert  $R_a$  (Diagramm 13), den quadratischen Mittenrauhwert  $R_q$  (Diagramm 14), die maximale Profilkuppenhöhe  $R_p$  (Diagramm 15), als auch für die maximale Profilhöhe  $R_y$  (Diagramm 16) im Mittel höhere Kennwerte auf als vorher glasperlengestrahlte oder lediglich gebeizte, walzblanker Fügeoberflächen.

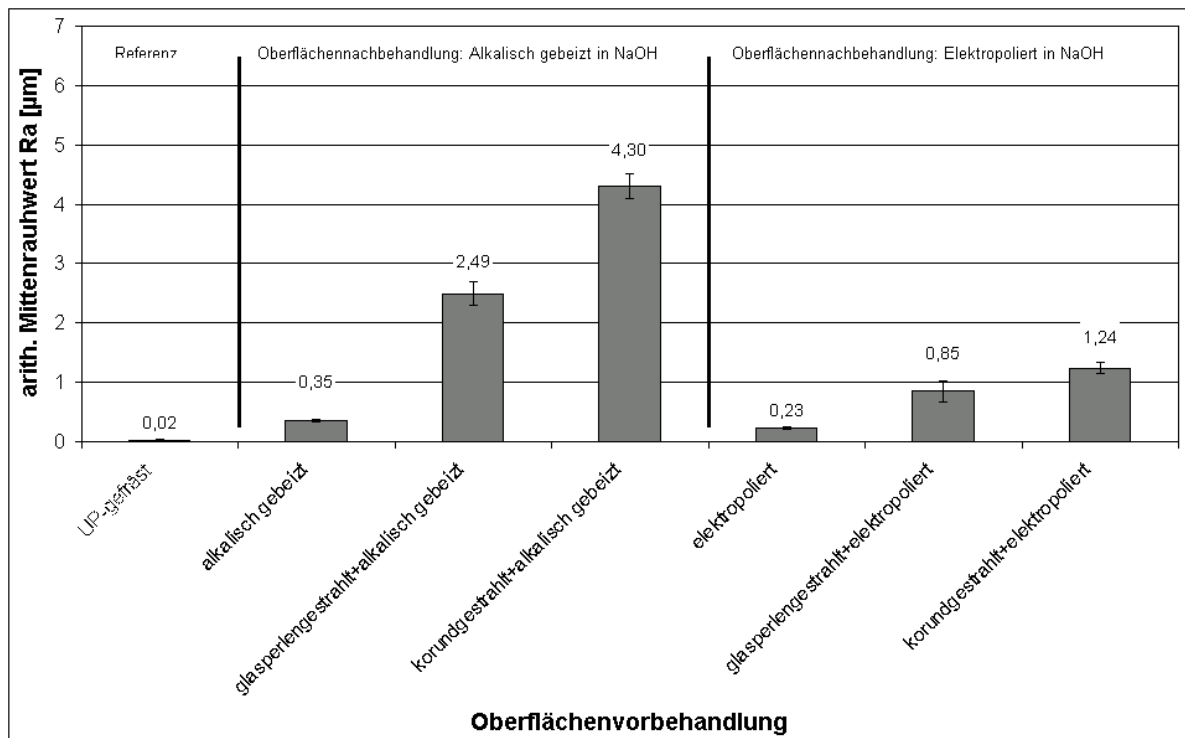


Diagramm 13: Arithmetische Mittenrauhwerte  $R_a$  in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung

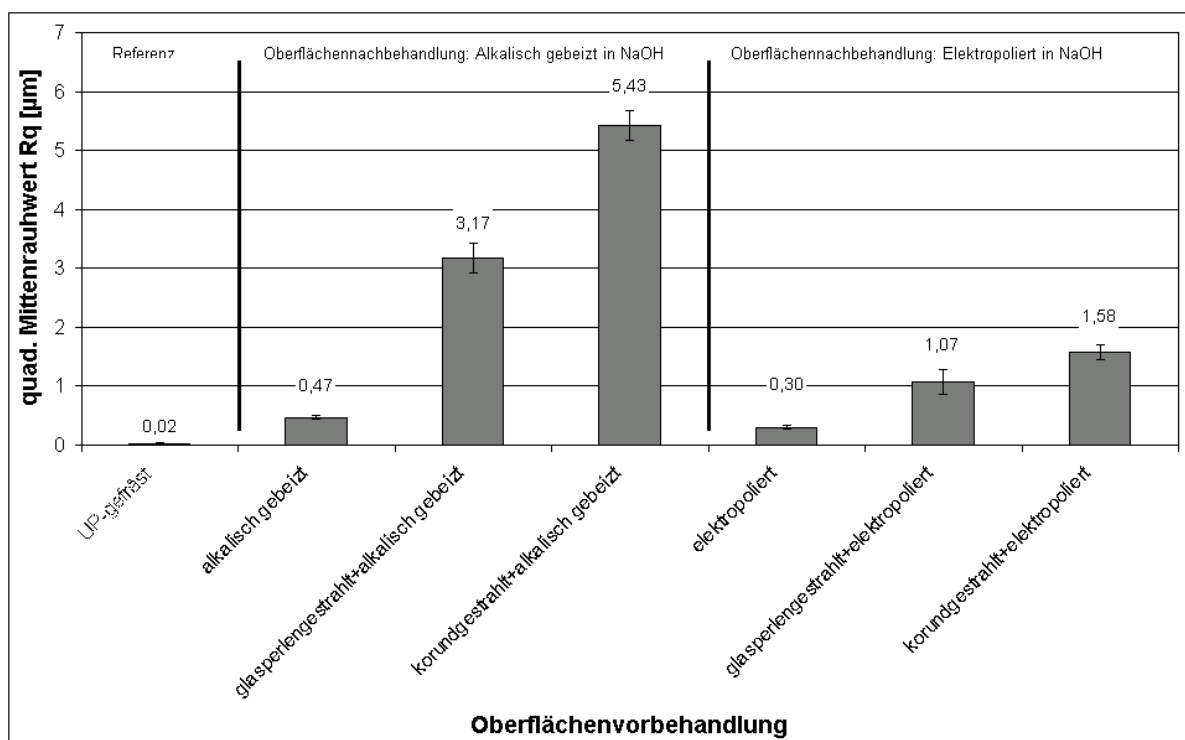


Diagramm 14: Quadratische Mittenrauhwerte  $R_q$  in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung

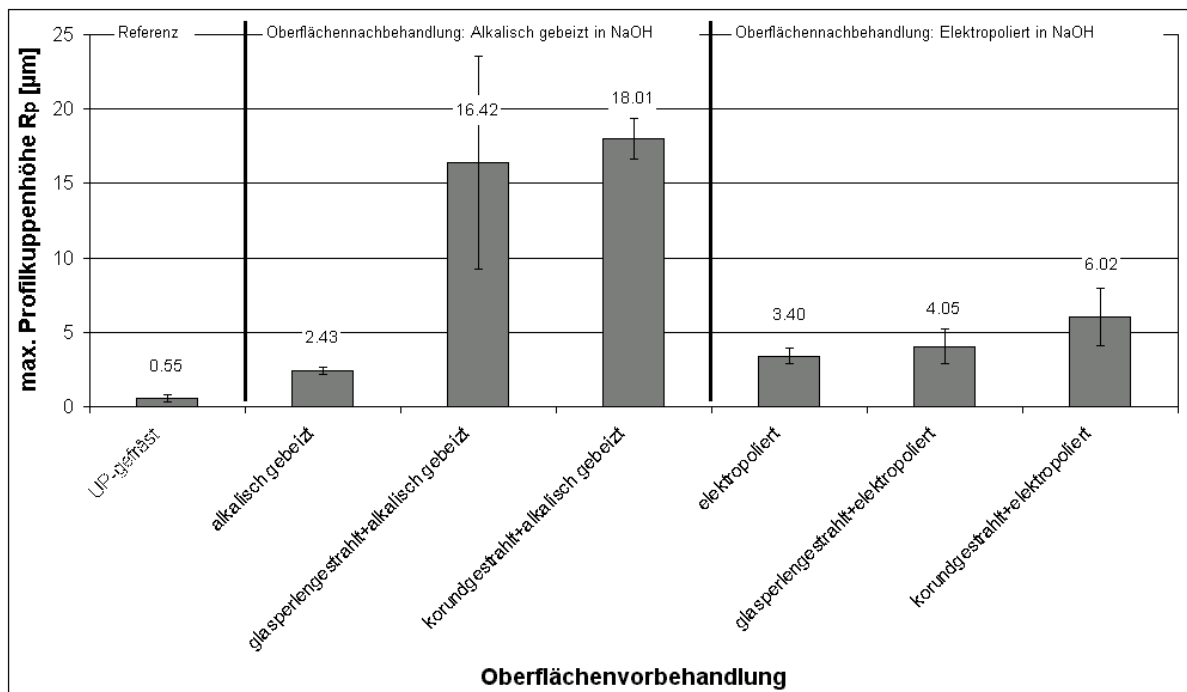


Diagramm 15: Maximale Profilrippenhöhe  $R_p$  in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung

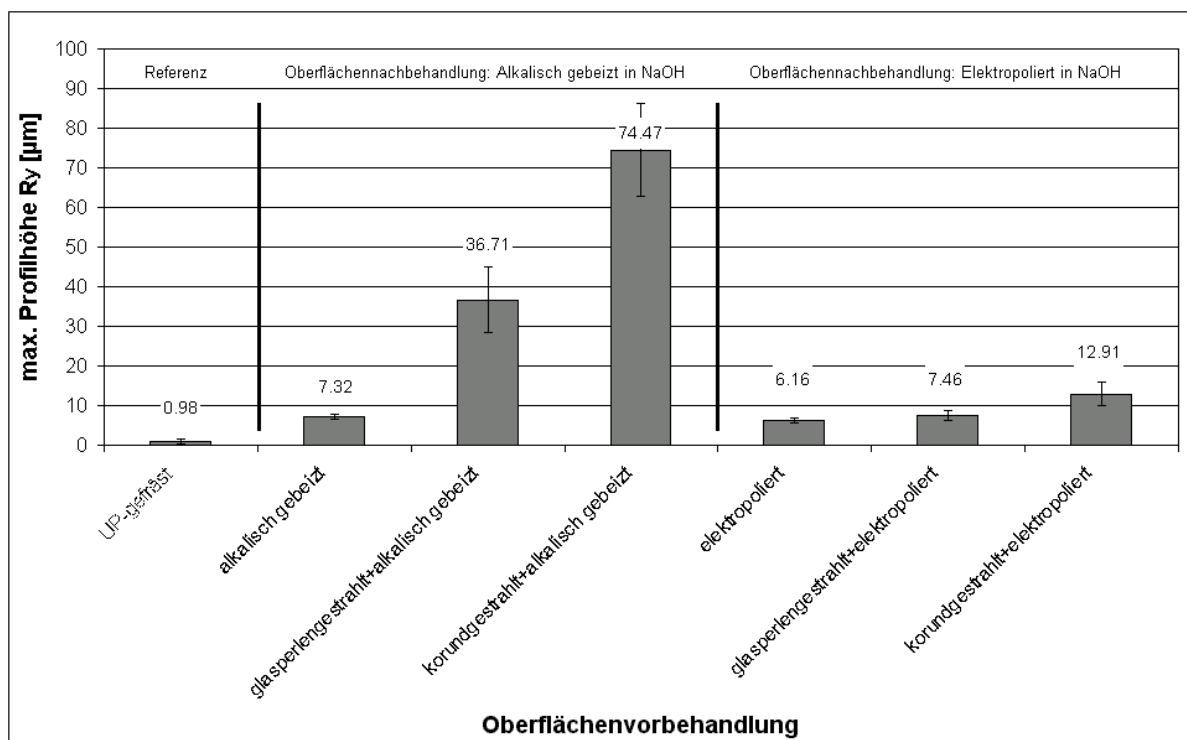


Diagramm 16: Maximale Profilhöhe  $R_y$  in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung

Ein Vergleich der oberflächenspezifischen Charakteristiken zwischen den ermittelten integralen Rauheitskennwerten und Oberflächenvergrößerungsfaktoren macht deutlich, dass relativ niedrige Rauheitswerte, wie sie beispielsweise bei den elektropolierten Oberflächen detektiert wurden, nur zu einer sehr geringen Vergrößerung der Oberfläche führen. Die signifikanten Oberflächenvergrößerungseffekte bei mechanisch vorbehandelten und nachträglich alkalisch gebeizten Fügeteilen korrelieren hingegen tendenziell mit den Charakteristiken der dort ermittelten jeweiligen Rauheitskenngrößen.

#### 5.1.5. Untersuchung der Oberflächenmorphologien mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) am Ultradünnschnitt

Zur Untersuchung der durch die verschiedenen Oberflächenvor- bzw. Nachbehandlungsverfahren generierten Morphologien im Mikrobereich ( $< 1 \mu\text{m}$ ) wurden die in einer Klebung entstehenden Grenzschichtstrukturen mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie analysiert. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an orthogonal zur Oberfläche präparierten Ultradünnschnitten fasst Abbildung 25 zusammen.

Auch hier zeigen sich die deutlich unterschiedlichen Wirkungsweisen der Nachbehandlungsprozesse. Während elektropolierte Aluminiumoberflächen definierte Grenzschichten zwischen Substrat und Polymer ausbilden, entstehen bei abschließend alkalisch gebeizten Oberflächen dünne, filigrane Oxidschichtstrukturen.

Es wird deutlich, dass diese Vorbehandlungsverfahren nicht nur zu den vorher diskutierten lateralen Veränderungen von Oberflächengrößen bzw. Rauheitsprofilen führen, sondern ebenso den Aufbau der Oxidschichten durch Tiefenwirkung beeinflussen. Derartige poröse Strukturen sind somit für oberflächensensitive Analyseverfahren nur schwer zugänglich.

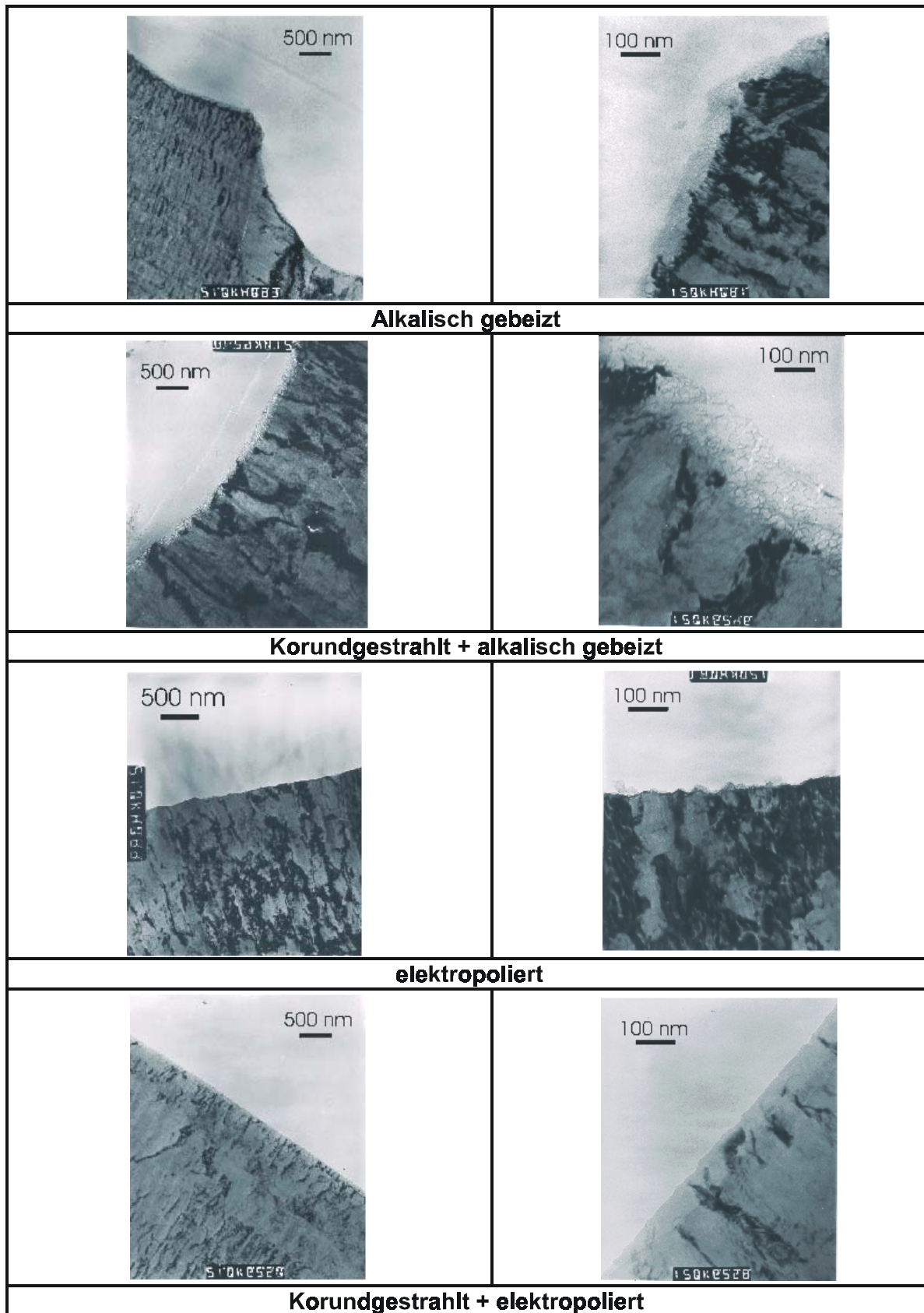


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen an ausgewählten Oberflächen

## 5.1.6. Festigkeitsuntersuchungen

Um einen potentiellen Einfluss der bezüglich ihrer Topographie unterschiedlichen, aber hinsichtlich ihres chemischen Zustandes vergleichbaren Fügeiteiloberfläche auf die technischen Eigenschaften geklebter Aluminiumverbunde zu überprüfen, wurden verschiedene Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde die nichtaushärtbare Aluminiumknetlegierung EN-AW 5754 (AlMg3) als Substratwerkstoff verwendet. Als Alterungssimulation zur Überprüfung der Langzeitbeständigkeit gegenüber Feuchtigkeit wurde eine einfache, aber gut reproduzierbare Wasserbadlagerung bei 70°C über einen Zeitraum von bis zu 4 Wochen durchgeführt.

### 5.1.6.1 Zugscherversuch

Die gemäß DIN EN 1465 hergestellten, einschnittig überlappten Zugscherproben wurden mit einem 2K-Epoxidharzmodellsystem, bestehend aus Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) als Harz und 14 Gew.-% Diethylentriamin (DETA) als Vernetzer, gefügt. Die nach der Aushärtung entstehenden, sehr spröden Klebschichten forcieren sowohl im ungealterten Zustand, als auch nach Wasserbadlagerung ein makroskopisch adhäsives Versagen der Klebungen (Abbildung 26).

Die ermittelten Zugscherfestigkeiten weisen bei den Klebungen, deren Fügeiteile nach mechanischer Vorbehandlung dem alkalischen Beizprozeß unterzogen wurden, auch nach künstlicher Alterung innerhalb eines Zeitraums von bis zu 28 Tagen gegenüber den nur gebeizten Referenzproben signifikante Unterschiede auf (Diagramm 17). Die quasi-spanende Bearbeitung der Oberflächen durch das abrasiv wirkende Korundstrahlen erscheint hinsichtlich der ermittelten Klebfestigkeit sowohl im Ausgangszustand als auch nach Alterung vorteilhafter als die durch Glasperlenstrahlen bzw. durch alkalisches Beizen erzeugte Morphologie.

Eine derartige Differenzierung gelingt bei den im Rahmen der Oberflächenvorbehandlung abschließend elektropolierten Klebungen nicht (Diagramm 18). Zwar ist auch hier ein Festigkeitsabfall nach Alterung im Immersionstest festzustellen, die Zugscherfestigkeiten der Aluminiumverbunde variieren hier - unabhängig von der Vorbehandlung - nur innerhalb der jeweiligen Standardabweichungen.

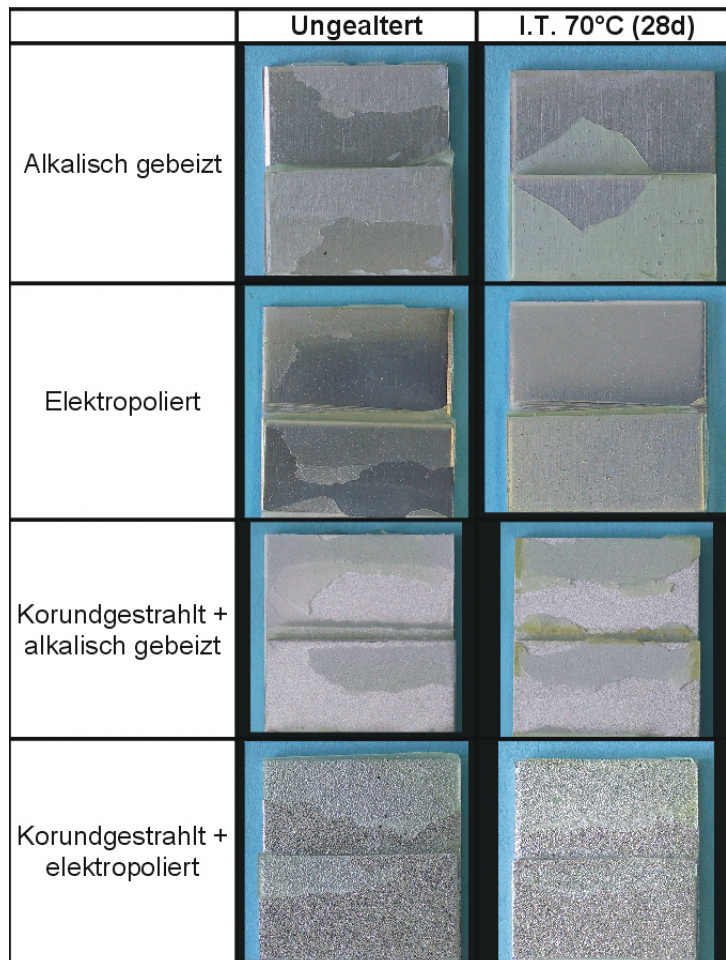


Abbildung 26: Bruchflächen ausgewählter Klebungen vor und nach Alterung

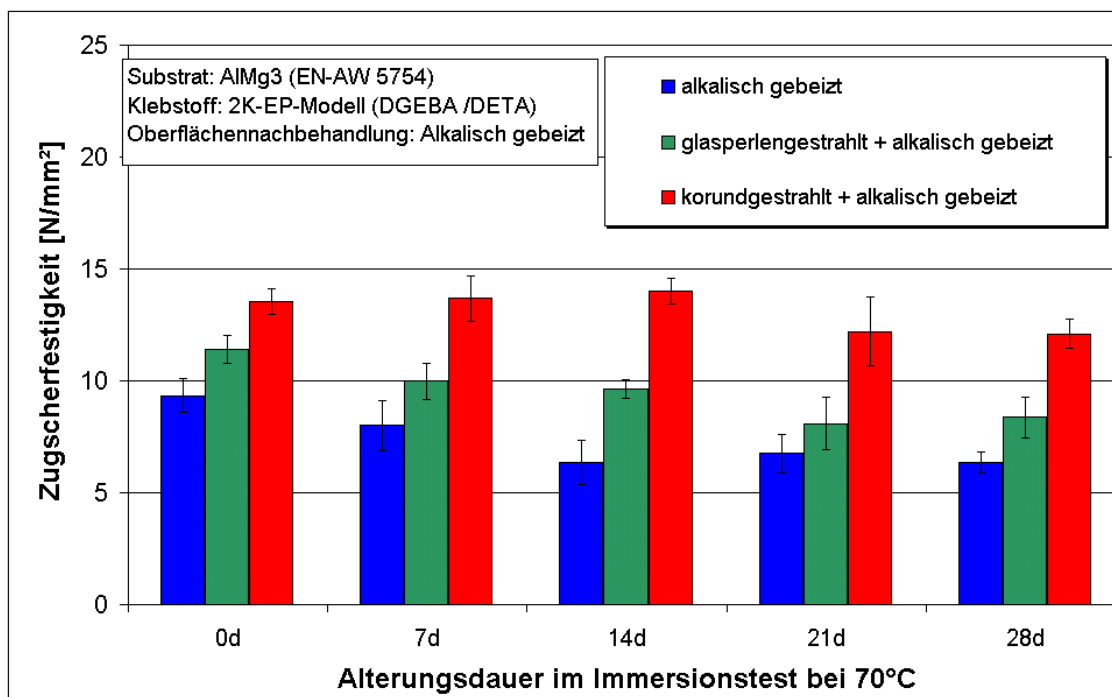
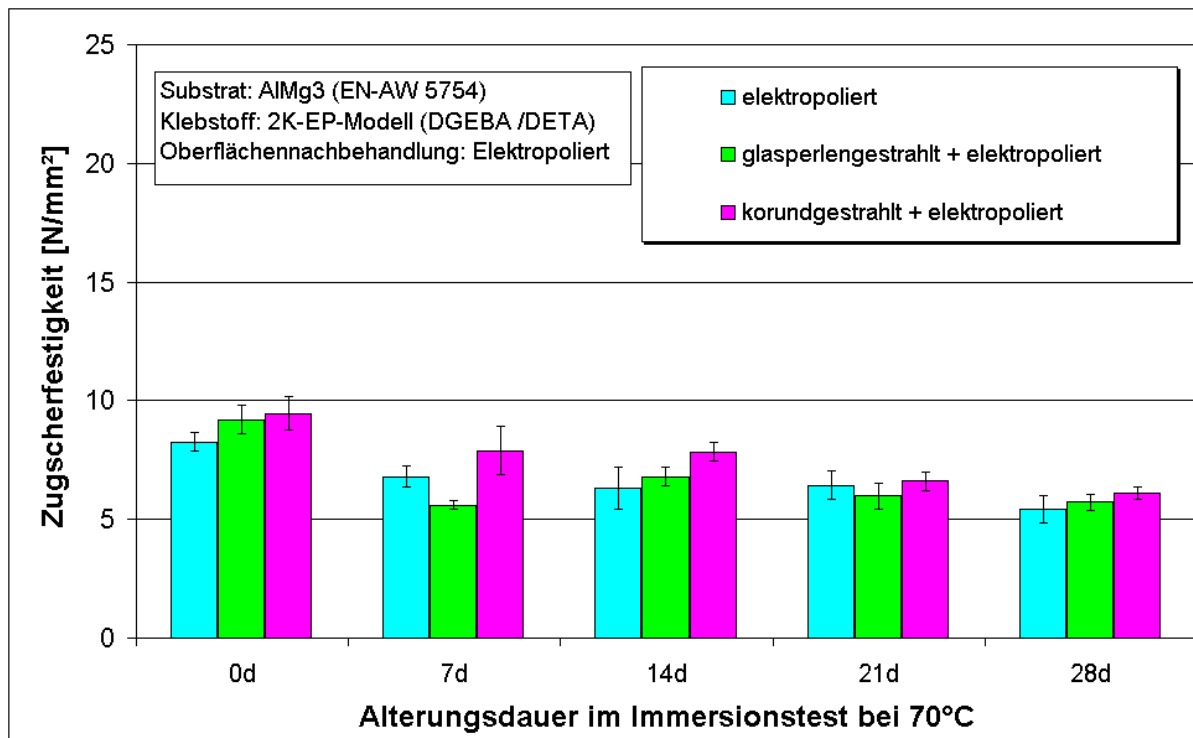


Diagramm 17: Zugscherfestigkeiten von Klebungen mit abschließend alkalisch gebeizten Fügeteilen in Abhängigkeit der Alterungsdauer im Immersionstest



**Diagramm 18: Zugscherfestigkeiten von Klebungen mit abschließend elektropolierten Fügeteilen in Abhängigkeit der Alterungsdauer im Immersionstest**

In ihrer Charakteristik korrelieren die hier ermittelten Zugscherfestigkeiten in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlungsverfahren und Alterung recht gut mit den oben ermittelten Rauheitskennwerten der jeweiligen Oberflächen. Klebflächen mit deutlich höheren makroskopischen Rauheitsgraden führen offenbar zu höheren Klebfestigkeiten, während die geringen Differenzen der Rauheitskenngrößen innerhalb der Klasse der nachträglich elektropolierten Proben auch zu keinen signifikanten Unterschieden in den Zugscherfestigkeiten führen.

Korrigiert man die zugrundeliegenden geometrisch idealen Klebflächen der unterschiedlich vorbehandelten Aluminium-Epoxidharz-Verbunde (312,5 mm<sup>2</sup>) mit den oben ermittelten Oberflächenvergrößerungsfaktoren (Diagramm 10) in der Form

$$\sigma = \frac{F}{A_{\text{geometrisch}} * OVF_{WL}}$$

$\sigma$  = Zugscherspannung [N/mm<sup>2</sup>]  
 $F$  = Kraft [N]  
 $A_{\text{geom.}}$  = geometrische Fläche [mm<sup>2</sup>]  
 $OVF_{WL}$  = Oberflächenvergrößerungsfaktor ( gem. Weißlichtinterferometrie)

wird die Hypothese der Wirksamkeit von Oberflächenvergrößerungen auf die technischen Eigenschaften von Metallklebungen zunächst gestützt (Diagramm 19 und Diagramm 20). Die Mittelwerte der Zugscherfestigkeiten sämtlicher Klebungen liegen



nun - unabhängig von der Art der Oberflächenvorbehandlung - innerhalb der Messwertstreuung.

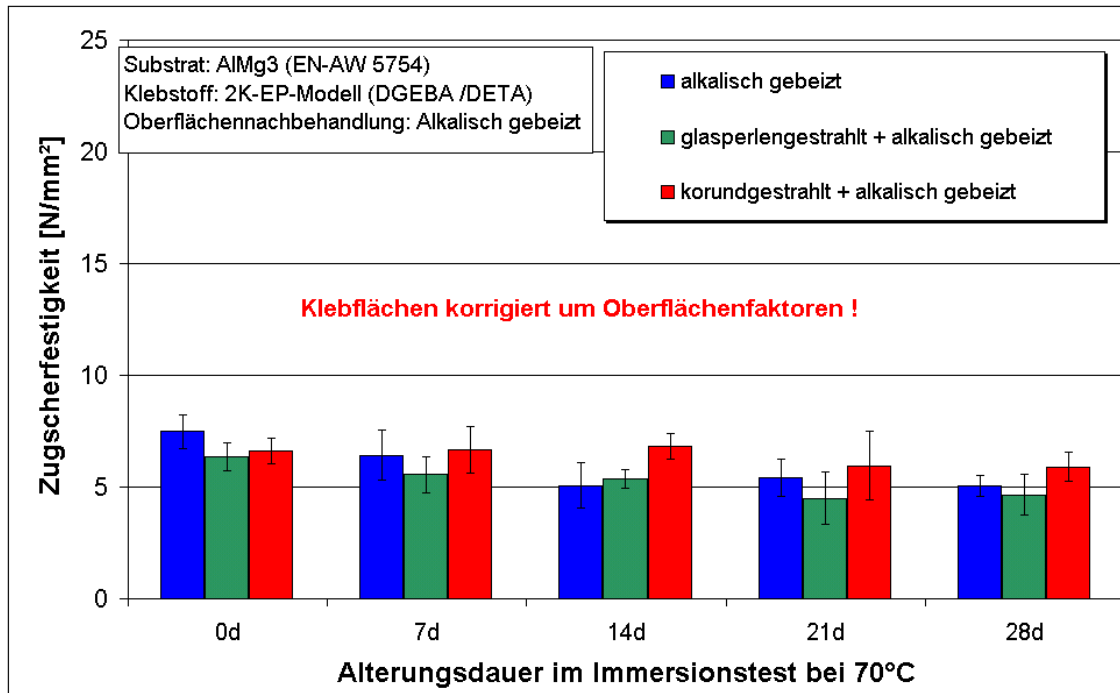


Diagramm 19: Zugscherfestigkeiten unterschiedlich vorbehandelter Klebungen, korrigiert um den jeweiligen Oberflächenvergrößerungsfaktor in Abhängigkeit der Vorbehandlung (1)

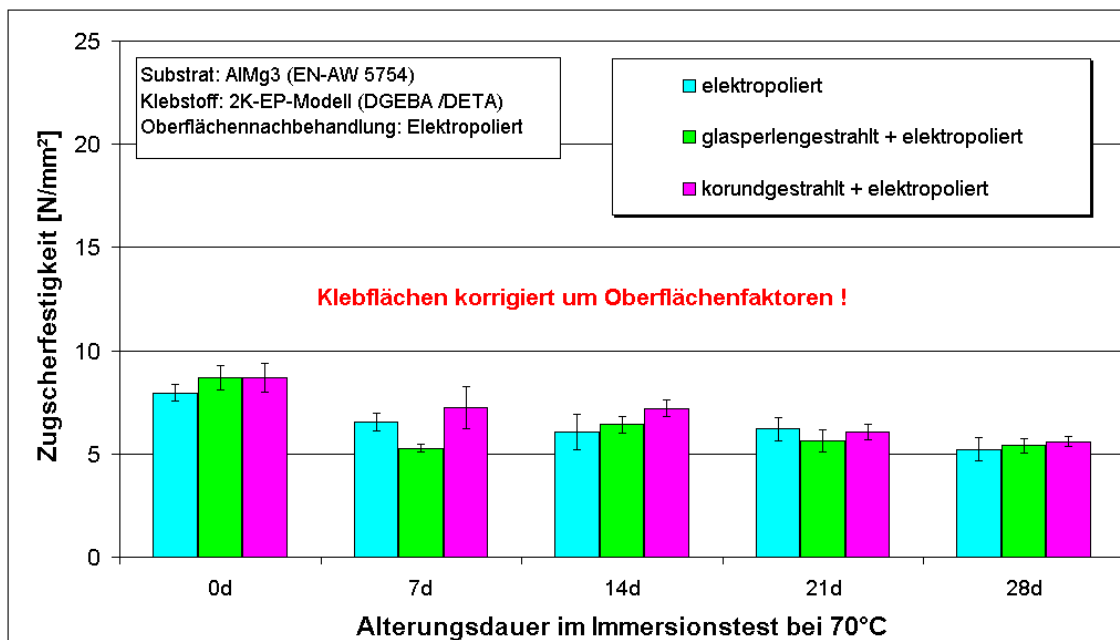


Diagramm 20: Zugscherfestigkeiten unterschiedlich vorbehandelter Klebungen, korrigiert um den jeweiligen Oberflächenvergrößerungsfaktor in Abhängigkeit der Vorbehandlung (2)

### 5.1.6.2 Keilspaltversuch

Ein potentieller, signifikanter Einfluss der Topographie im Sinne unterschiedlicher Rauheitsgrade bzw. Oberflächenvergrößerungsfaktoren auf die technischen Eigenschaften geklebter Aluminiumverbunde muss sich bei identischen Klebstoff- und Alterungsparametern folgerichtig auch bei alternativen Festigkeitsuntersuchungen als dominant erweisen.

Der Keilspaltversuch spannt lokal die Klebschicht senkrecht zur Klebfläche vor. Das Polymer ist in diesem Bereich hochgradig verstreckt und begünstigt somit den Feuchtigkeitstransport in Grenzschichtbereiche der Klebung während der Wasserbadlagerung. Der bei vorgegebener Fügeteilverformung detektierte, grenzschichtnahe Rissfortschritt müsste folglich mit den durch die verschiedenen Oberflächenvorbehandlungsverfahren generierten, unterschiedlichen Oberflächenprofilen sowie den hieraus ermittelten Rauheitskennwerten zumindest tendenziell korrelieren. Bei rauen Oberflächen müsste demnach das adhäsive Versagen der Klebung während der Alterung aufgrund des höheren Traganteils der Oberflächen wesentlich langsamer ablaufen als bei vergleichbar glatten Proben.

Die durchgeführten Experimente bestätigen diese Annahme jedoch nicht, die Ergebnisse der Keilspaltversuche weisen sogar eine hierzu konträre Charakteristik auf. Während der Lagerung im Immersionstest schreitet der Rissfortschritt bei Klebungen, deren Oberflächen die höchsten makroskopischen Rauheiten aufweisen, wesentlich schneller voran als bei Verbunden, die aufgrund des im letzten Vorbehandlungsschritt eingesetzten Elektropolierverfahrens niedrigere Rauheitskennwerte aufweisen (Diagramm 21 und Diagramm 22).

Die Verwendung des wenig plastifizierten, spröden 2K-EP-Modellsystems forciert auch beim Keilspalttest ein makroskopisch-adhäsives Versagen der Klebung während der Alterung. Einen Erklärungsansatz für das beschleunigte Versagen von Klebungen bietet die von Brockmann, Possart et. al. vorgeschlagene Hypothese zur Polymernetzwerkbeeinflussung in der Interphase Klebstoff / Substrat infolge der durch Vorbehandlungsverfahren generierten Oberflächenzustände (s. Kap. 2.2).

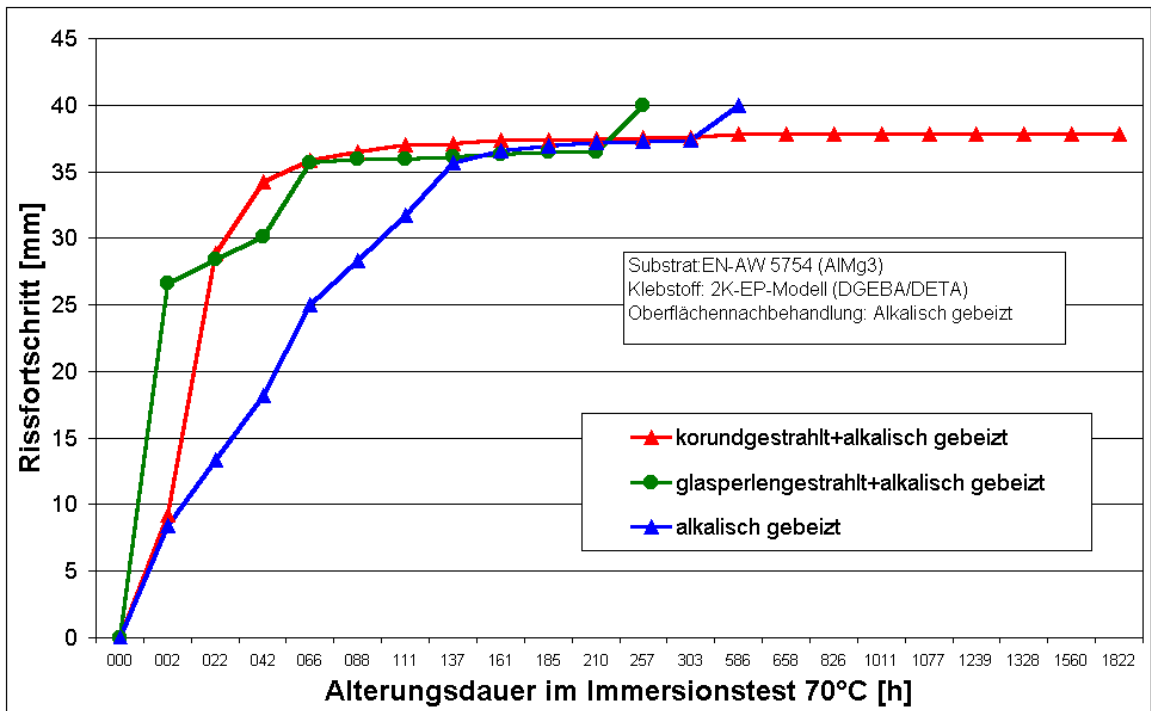


Diagramm 21: Rissfortschritt während der Alterung im Immersionstest an unterschiedlich vorbehandelten Klebungen (1)

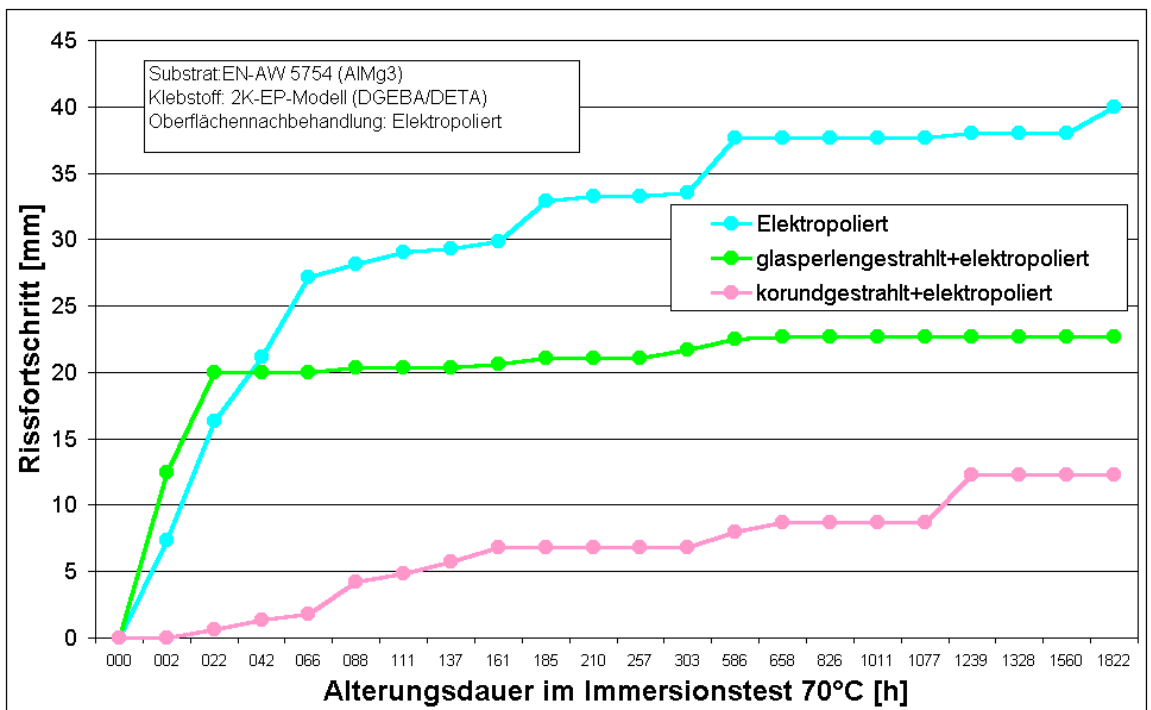


Diagramm 22: Rissfortschritt während der Alterung im Immersionstest an unterschiedlich vorbehandelten Klebungen (2)

Der als Funktion der Zeit gemessene und durch die in der Rissspitze angreifenden Normalspannungen induzierte Rissfortschritt in der Grenzschicht kann somit in erster Näherung als Indikator für den Vernetzungszustand des Polymers in der Interphase interpretiert werden. Das vergleichsweise langsamere Voranschreiten des Risses bei Keilspaltproben mit elektropolierten Füge­teilen deutet auf eine niedrigere Vernetzungsdichte innerhalb der Interphase hin. Die damit einhergehende höhere molekulare Beweglichkeit versetzt das Verbundsystem Klebung in die Lage, die induzierten Spannungsspitzen zumindest teilweise abzubauen.

Im Gegensatz hierzu zeichnet sich die Grenzschicht Polymer / Substrat auf abschließend alkalisch gebeizten Oberflächen offenbar durch eine höhere Vernetzungsdichte aus. Die dadurch entstehende geringe lokale Beweglichkeit bzw. hohe Steifigkeit führt zu einem verminderten Deformationsvermögen der Polymerzone und damit zu beschleunigtem Risswachstum.

### 5.1.6.3 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Die Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Oberflächenmorphologien auf das Schubspannungs-Gleitungsverhalten des Verbundsystems Klebung beschränkt sich hier auf den Vergleich korundgestrahlter und anschließend alkalisch gebeizter bzw. elektropolierter Oberflächen gegenüber ihren nicht mechanisch vorbehandelten Referenzen. Hier waren in den bisher beschriebenen Festigkeitsuntersuchungen die größten Unterschiede in den technischen Eigenschaften der Klebungen zu beobachten. Da sich das in den bisherigen Versuchen verwendete 2K-EP-Modellsystem (DGEBA/DETA) aufgrund seiner niedrigen Viskosität nur sehr bedingt zur reproduzierbaren Herstellung von  $\tau$ - $\gamma$ -Proben eignet, wurde es für diese Versuchreihe durch den bei Raumtemperatur höherviskosen, kommerziellen 2K-Epoxidharzklebstoff AW 106 mit Härter HV 953 U der Firma Vantico (vormals CIBA-GEIGY) ersetzt. Im Gegensatz zum relativ spröden Modellsystem zeichnet sich dieser Klebstoff durch vergleichbar höhere Plastizität aus. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die ermittelte Schubspannung über die Gleitung in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung und Alterung im Immersionstest (Diagramm 23 u. Diagramm 24). Auch hier wurde zur besseren Übersichtlichkeit die getrennte Darstellung der abschließend alkalisch gebeizten bzw. elektropolierten Proben beibehalten.

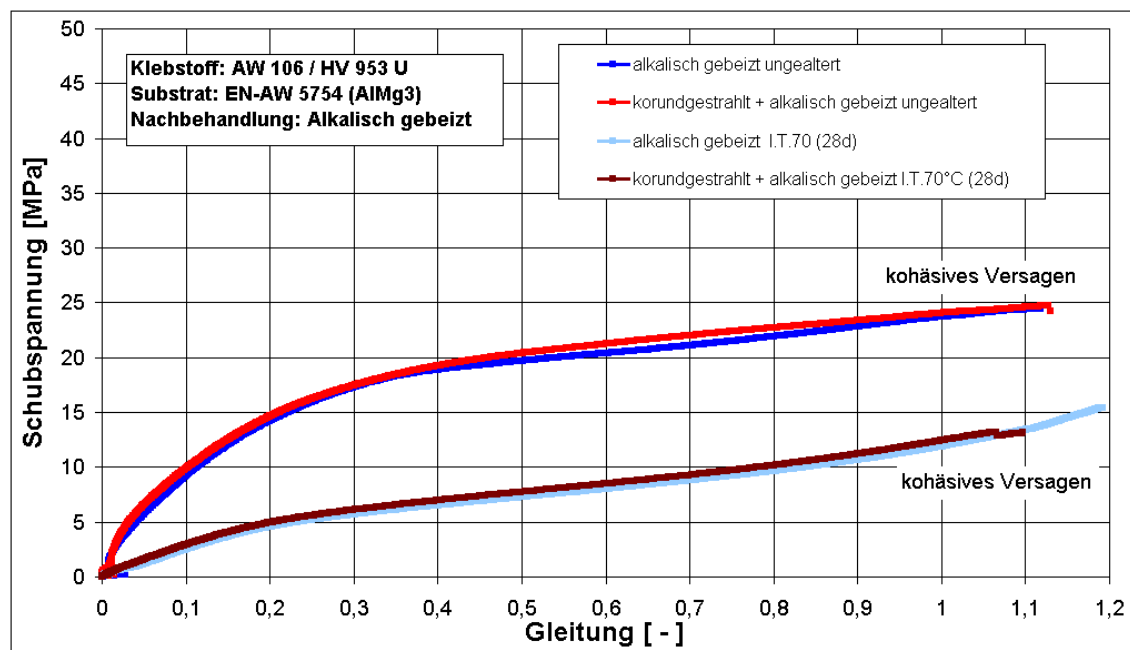
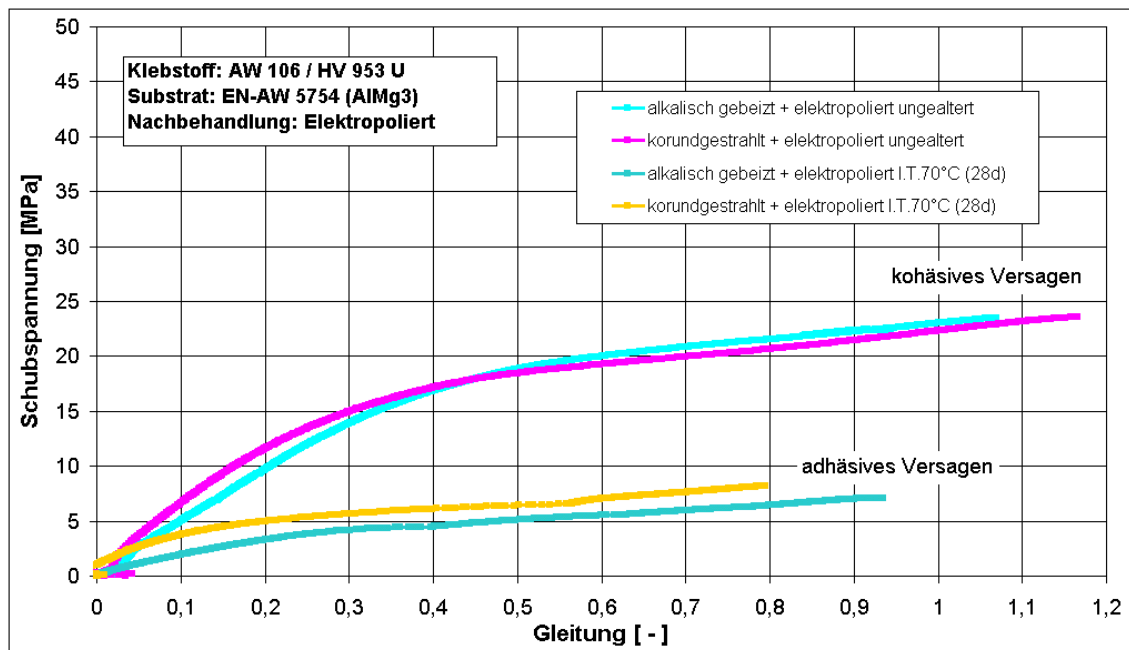


Diagramm 23: Schubspannungs-Gleitungsverhalten unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Klebungen (1)



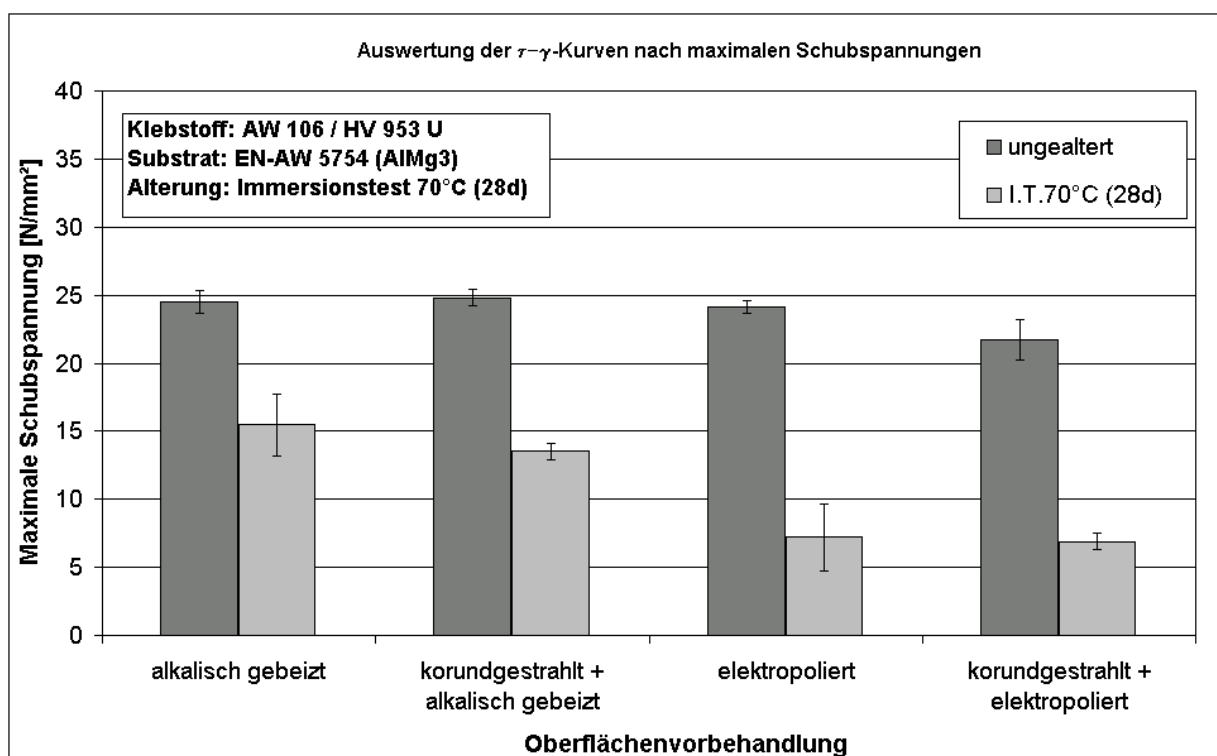
**Diagramm 24: Schubspannungs-Gleitungsverhalten unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Klebungen (2)**



**Abbildung 27: Bruchflächen der unterschiedlich vorbehandelten  $\tau$ - $\gamma$ -Proben**

Repräsentative und charakteristische Bruchflächen der unterschiedlich vorbehandelten Klebungen zeigt Abbildung 27.

Im ungealterten Zustand weisen die von den unterschiedlich vorbehandelten Klebungen maximal ertragbaren Schubspannungen keine signifikanten Unterschiede auf. Das insgesamt kohäsive Versagen der Klebschichten lässt zudem keine Rückschlüsse auf einen potentiellen Einfluss der Oberflächenmorphologie auf den Vernetzungszustand des Polymers in Grenzschichtnähe zu (Diagramm 25).

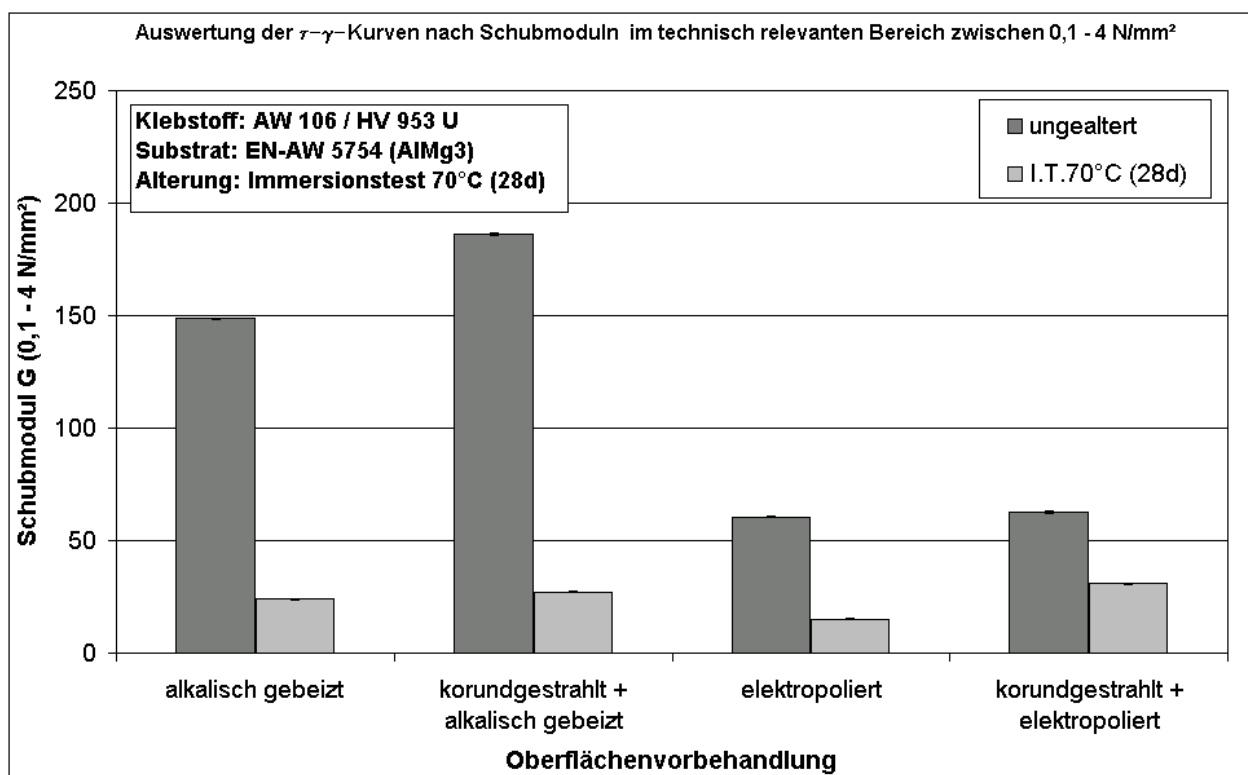


**Diagramm 25: Maximale Schubspannungen unterschiedlich vorbehandelten  $\tau$ - $\gamma$ -Proben vor und nach Alterung im Immersionstest**

Nach vierwöchiger Wasserbadlagerung bei erhöhter Temperatur zeigt sich bei denjenigen Klebungen, deren Fügeteile im Rahmen der Oberflächenvorbehandlung zunächst korundgestrahlt und abschließend alkalisch gebeizt wurden, ein mittlerer Festigkeitsabfall von 45%. In einer vergleichbaren Größenordnung bewegt sich der Alterungseinfluss der makroskopisch glatteren, lediglich alkalisch gebeizten Referenzproben. Die Bruchflächen der Klebungen weisen hier unabhängig von den makroskopischen Profilunterschieden ein gegenüber dem ungealterten Zustand unverändertes, kohäsives Versagen der Klebschicht auf.

Demgegenüber beträgt der Festigkeitsverlust nach Alterung bei Aluminium-Epoxidharz-Verbunden mit elektropolierten Oberflächen – ebenfalls unabhängig von deren makroskopischen Struktur – ca. 70% relativ zur Anfangsfestigkeit. Die optische Bruchflächenanalyse zeigt hier ein makroskopisch-adhäsives Versagen der Klebschicht.

Die Auswertung der Schubmoduln anhand der ermittelten Schubspannungs-Gleitungs-Kurven in einem technisch relevanten Bereich zwischen 0,1 – 4 N/mm<sup>2</sup> liefert Hinweise auf die Art der grenzschichtnahen Beeinflussung des Polymers durch die Oberfläche bzw. deren Feinstruktur ( Diagramm 26).



**Diagramm 26: Auswertung der  $\tau$ - $\gamma$ -Kurven von unterschiedlich vorbehandelter Proben hinsichtlich des Schubmodul im technisch relevanten Bereich [0,1 – 4 N/mm<sup>2</sup>]**

Es fällt auf, dass bei ungealterten Klebungen, deren Füge­teile im jeweils letzten Vor­be­handlungsschritt den alkalischen Beizprozess durchliefen, im betrachteten Festig­keitsintervall gegenüber den elektropolierten Proben einen ca. dreifach höheren Schubmodul aufweisen. Vergleichsweise höhere Schubmoduln an unterschiedlich vorbehandelten Klebungen mit identischem Klebstoff sind wiederum ein Indikator für einen höheren Vernetzungsgrad der Polymermatrix in Grenzschichtnähe. Demnach müsste sich bei den abschließend alkalisch gebeizten Proben gegenüber den Ver-



bunden mit abschließend elektropolierten Füge­teilen eine relativ steife Polymer / Metall -Grenzschicht ausbilden. Greift eine äußere Belastung gezielt in dieser Zone an, muss dies im vorliegenden Fall infolge des verminderten Deformationsvermögens zu einem steileren Anstieg der Schubspannungs-Gleitungskurve und folglich zu höheren Schubmoduln führen, da das in diesem Bereich hochvernetzte Polymer nicht in der Lage ist, die mechanische Belastung über Verformungsarbeit zu kompensieren. Eben dieser Effekt wurde auch bei den oben beschriebenen Keilspaltversuchen beobachtet.

Nach der künstlichen Alterung der Klebungen im Immersionstest bei 70°C gleichen sich die Schubmoduln der unterschiedlich vorbehandelten Aluminium-Epoxidharz-Verbunde einander an. Zurückgeführt wird dies auf eine Plastifizierung des Klebstoffs infolge der Feuchtigkeitsdiffusion in die Klebschicht, die auch nach einer 72-stündigen Konditionierung der Proben bei 40°C im Umluftofen nicht vollständig reversibel ist. Der Klebstoffbulk wird weicher, dominiert den Schubmodul des Gesamtsystems und überlagert somit die im trockenen Zustand zu beobachtenden Effekte der Oberfläche auf die grenzschichtnahe Netzwerkdicke und damit den Schubmodul dieser Zone.

Das nach Alterung adhäsive Versagen der elektropolierten, submikroskopisch glatten Proben zeigt jedoch, dass der infolge der Wasserbadlagerung induzierte Schädigungsmechanismus bei diesen Klebungen auf unterschiedliche Weise angreift, als bei den alkalisch gebeizten, submikroskopisch rauhen Proben. Letztere weisen nach Alterung durchgängig kohäsives Versagen der Klebschicht auf.

### 5.1.7. Schlussfolgerungen zum Einfluss der Oberflächentopographie und –morphologie auf des Alterungsverhalten geklebter Aluminiumverbunde

Ein signifikanter Einfluss makroskopischer Topographieunterschiede auf die technischen Eigenschaften adhäsiv gefügter Aluminium-Epoxidharzverbunde kann weitgehend ausgeschlossen werden. Es wurde im Rahmen der Oberflächenprofilometrie-Analysen u.a. gezeigt, dass die ermittelten Rauheitskenngrößen bei korundgestrahlten und anschließend alkalisch gebeizten Oberflächen gegenüber den makroskopisch relativ ebenen, lediglich alkalisch gebeizten Vergleichsproben um ein Vielfaches höher sind. Unterschiede in derartigen Größenordnungen können beim Vergleich der technischen Eigenschaften derart vorbehandelter Klebungen nicht annähernd detektiert werden.

Die Korrelation der Ergebnisse aus Keilspalttests und Untersuchungen zum Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten lassen hingegen auf eine grenzschichtnahe Beeinflussung des Netzwerkzustandes durch den infolge der Oberflächennachbehandlung generierten Oberflächenzustand schließen. Bezieht man die Ergebnisse der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie in die Betrachtung mit ein, zeigt sich ein weiterer, qualitativer Unterschied zwischen abschließend alkalisch gebeizten gegenüber abschließend elektropolierten Aluminiumoberflächen: Der alkalische Beizprozess erzeugt dünne, poröse Oberflächenstrukturen, während das Elektropolieren Mikrorauheiten einebnet und so einen definierten, klar abgrenzbaren Polymer-Metallübergang einstellt. Die in submikroskopischen Dimensionen porösen Oberflächenschichten bieten dem Klebstoff die Möglichkeit, diese Strukturen zu penetrieren. Potentielle selektive Adsorption von Klebstoffbestandteilen, die Entstehung schwacher Polymerzonen oder andere denkbare Heterogenitäten innerhalb der Adhäsionszone werden somit in Richtung Substratoberfläche verschoben. Die Verlagerung der Grenzschicht in die porösen Oxidschichtstrukturen hat somit auch eine Annäherung des höhervernetzten Klebstoffbulks an die Oberfläche zur Folge. Dessen Eigenschaften bestimmen dann in zunehmendem Maße auch die Eigenschaften des Metall-Polymerübergangs und damit die technischen Charakteristiken des Verbundsystems Aluminium-Epoxidharzklebung.

## **5.2. Untersuchungen zur Wirkungsweise der durch Alterungssimulationen induzierten Schädigungsmechanismen auf die Beständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Verbunde**

### **5.2.1. Phänomenologische Betrachtungen zur Langzeitbeständigkeit in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung und Alterungssimulation**

Die diesem Kapitel zugrunde liegende Versuchsmethodik lehnt sich gegenüber dem vorherigen, eher grundlagenorientiertem Abschnitt teilweise an industrielle Gegebenheiten an. So werden neben den bisher verwendeten nichtaushärtbaren auch höherfeste, aushärtbare Aluminiumknetlegierungen in die Untersuchung mit einbezogen. Als Klebstoffsysteme werden u.a. im Karosserie-Rohbau etablierte kommerzielle 1K-Epoxidharze verwendet. Bei der Auswahl der eingesetzten Alterungssimulationen wurde zudem versucht, ein möglichst weites Spektrum an praxisorientierten Tests zur Beurteilung der Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde zu berücksichtigen.

#### **5.2.1.1 Screening zur Problematik der durch verschiedene Alterungssimulationen abgeleiteten Langzeitbeständigkeit**

Wenngleich die Nachteile einschnittig überlappter Zugscherproben gemäß DIN EN 1465 für Festigkeitsuntersuchungen struktureller Klebungen bekannt sind, wird dennoch aufgrund der großen Parameteranzahl dieses Screenings zunächst auf diese prinzipiell einfache Probengeometrie zurückgegriffen. Für den angestrebten Vergleich der Alterungscharakteristiken in Abhängigkeit von Oberflächenvorbehandlungen und Alterungssimulationen, bei dem die Bruchbildanalyse zur Interpretation der Ergebnisse mindestens so wichtig ist, wie die auf den Anfangszustand bezogenen Festigkeitsminderungen nach Alterung, erscheint eine derartige, in der Praxis immer noch weitverbreitete Probengeometrie zunächst praktikabel.

Vor dem Verkleben wurden die Substrate jeweils unterschiedlich vorbehandelt. Zum Einsatz kamen hierbei chemische und mechanische Oberflächenvorbehandlungsverfahren. Innerhalb des jeweiligen Klebstoffsystems (BM XD 4600 bzw. BM 1496) zeigen die Klebungen im un-

gealterten Zustand ein von der Oberflächenvorbehandlung weitgehend unabhängiges Festigkeitsverhalten (Diagramm 27).

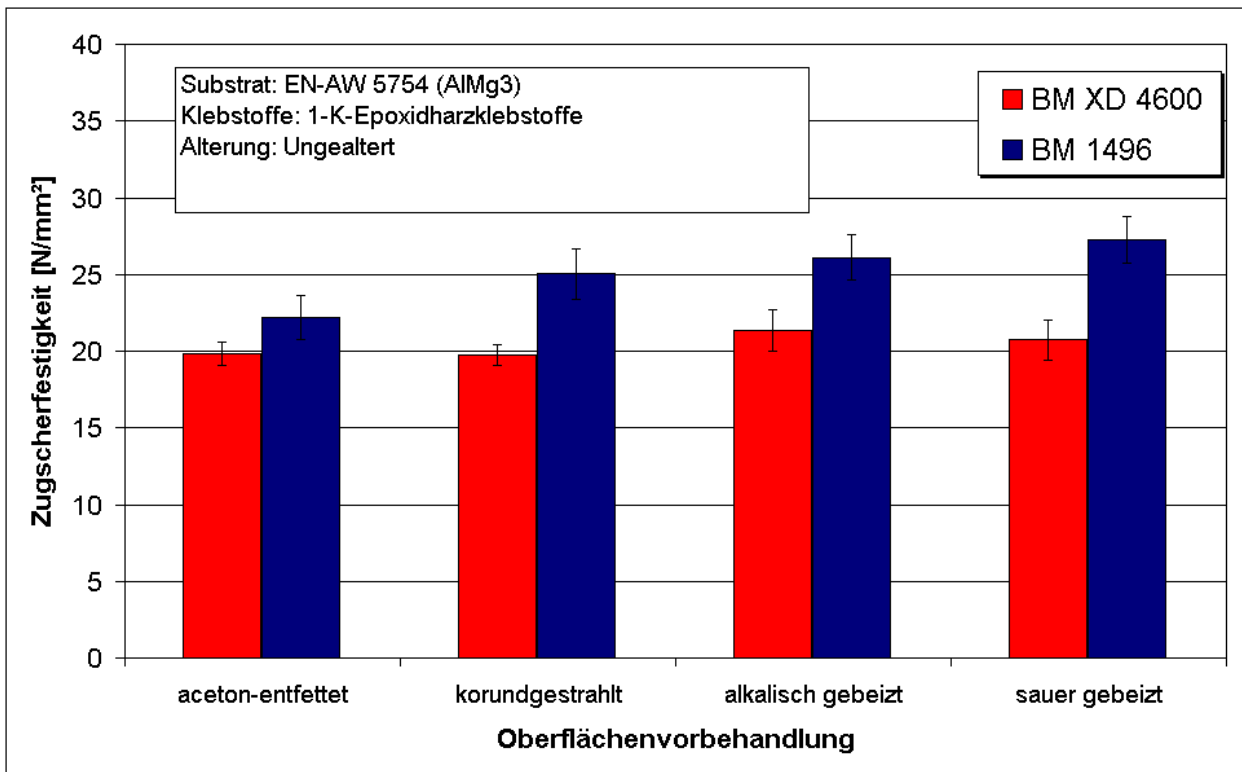


Diagramm 27: Zugscherfestigkeiten der ungealterten Referenzproben

Die hier ausgewählten künstlichen Alterungsverfahren lassen sich grob hinsichtlich der dominierenden Schädigungsmechanismen einteilen: Während beispielsweise bei Salzsprüh- und VDA 621-415 bzw. VDA-KKT-Test eher korrosive Belastungen eingestellt werden, wird eine Schädigung der Klebungen beim Klimawechsel-, Kondenswasser- und Immersionstest vornehmlich durch Feuchtigkeit bzw. Wasser hervorgerufen.

Aufgrund der Vielzahl der darzustellenden Parameter erscheint die Visualisierung der Resultate mittels konventioneller Balkendiagramme als wenig hilfreich, da unübersichtlich. Hinzu kommt, dass im vorliegenden Fall weniger die absoluten Festigkeitswerte der Klebungen im Mittelpunkt des Interesses stehen, sondern vielmehr der auf die Anfangsfestigkeit bezogene Festigkeitsabfall der Klebungen in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung und Alterungssimulation.

Als alternative Darstellungsweise wurde daher eine Form gewählt, die neben der Darstellung der nach Alterung verbleibenden, prozentualen Restfestigkeit zusätzlich eine optische Trennung der durch die verschiedenen Alterungssimulationen induzierten, dominierenden Schädigungsmechanismen ermöglicht. Die Differenzierung erfolgt hier zunächst in „*Feuchtigkeit*“ sowie „*Korrosion*“ infolge Chloridionenbelastung.

### 5.2.1.1.1 Alterungscharakteristiken aceton-entfetteter Klebungen

Die Reinigung der Substratoberflächen mittels Aceton aus der Dampfphase stellt innerhalb dieser Untersuchung das vergleichsweise mildeste Vorbehandlungsverfahren dar. Das hiermit angestrebte Entfernen von Walzölen sowie lose auf der Oberfläche haftender Verunreinigungen diene lediglich zur Einstellung hinreichend reproduzierbarer Ausgangsbedingungen. Klebungen, deren Oberflächen vor dem Verkleben mit Aceton dampfentfettet wurden, zeigen besonders nach Alterung in korrosionsfördernden Medien relativ hohe Festigkeitsverluste. So weist beispielsweise die im Diagramm 28 dargestellte prozentuale Restfestigkeit nach 2000-stündiger Alterung im Salzsprühtest ein auf den ungealterten Zustand bezogenen Festigkeitsabfall von 48% (Klebstoff BM XD 4600, rote Fläche) bzw. 36% (Klebstoff BM 1496; blaue Fläche) aus.

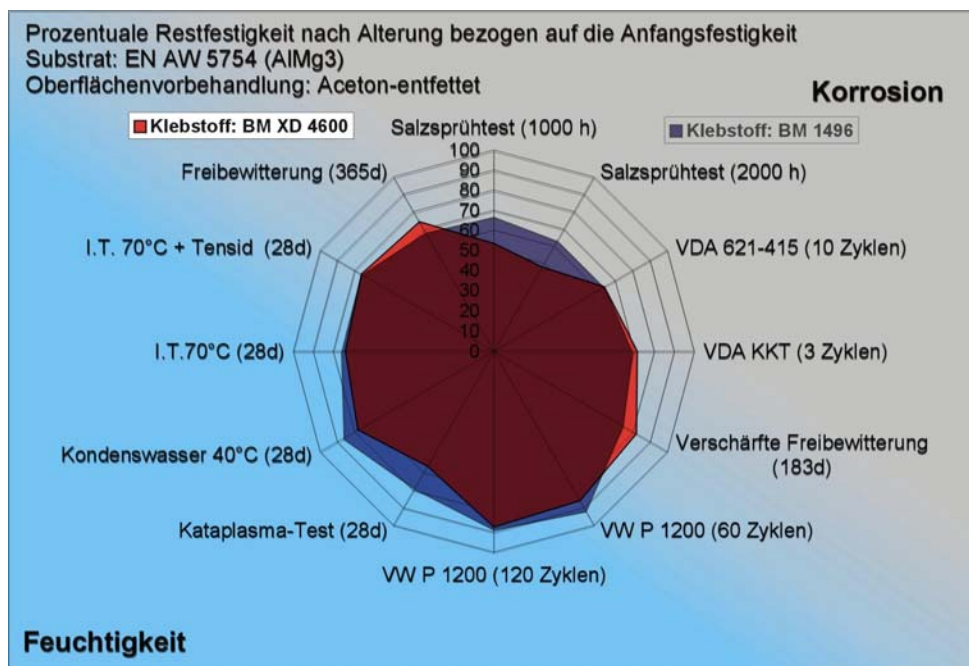


Diagramm 28: Alterungscharakteristiken aceton-entfetteter Klebungen

Vergleichbar hohe Festigkeitsverluste konnten nach Lagerung der einschnittig überlappten Zugscherproben in feuchtigkeitsdominierenden Alterungssimulationen wie dem Kondenswasser- bzw. Immersionstest nicht detektiert werden. Eine kombinierte Feuchtigkeits- und Temperaturwechselbelastung im VW P 1200-Test führte nach 120 Zyklen (= 60 Tagen) bei beiden Klebstoffsystemen lediglich zu Festigkeitseinbußen der Klebungen um ca. 10%.

Die optische Bruchflächenanalyse (Anhang 2 und Anhang 3) zeigte hier bei beiden Klebstoffen ein mit dem ungealterten Ausgangszustand sowie nach Alterung im Kondenswassertest vergleichbares, grenzschichtnah kohäsives Versagen der Klebungen.

Demgegenüber wiesen vor allem die im Salzsprüh- und VDA 621-415-Test gealterten Klebungen neben einem makroskopisch adhäsiven Versagen deutliche Anzeichen einer von den Fügeiteilkanten ausgehenden korrosiven Klebstoffunterwanderung auf.

#### **5.2.1.1.2 Alterungscharakteristiken korundgestrahlter Klebungen**

Aluminium-Epoxidharzverbunde, deren Oberflächen vor der Klebstoffapplikation mit Edelkorund druckluftgestrahlt wurden, zeigen eine hohe Sensitivität gegenüber korrosiven Alterungsmedien. Vor allem die Lagerung der Proben im Salzsprühnebel aus fünfprozentiger Natriumchloridlösung zeigt bei beiden Klebstoffsystemen nach 2000 Stunden drastische Festigkeitsabfälle um über 50% bezogen auf die Anfangsfestigkeit. Hohe Festigkeitsverluste wurden zudem bei der verschärften Freibewitterung sowie dem VDA 621-415-Test ermittelt (Diagramm 29).

Anhand der optischen Bruchflächenanalyse lässt sich der von den Fügeiteilkanten aus beginnende, in das Innere der Klebung fortschreitende Schädigungsmechanismus der korrosiven Klebschichtunterwanderung (bondline-corrosion) leicht detektieren. In salzfreien, eher feuchtigkeitsbelasteten Alterungssimulationen zeigen sich derart vorbehandelte Klebungen vergleichsweise gut beständig. Die Zugscherproben zeigen hier ein durchgängig (grenzschichtnah-) kohäsives Versagen (Anhang 4 und Anhang 5).

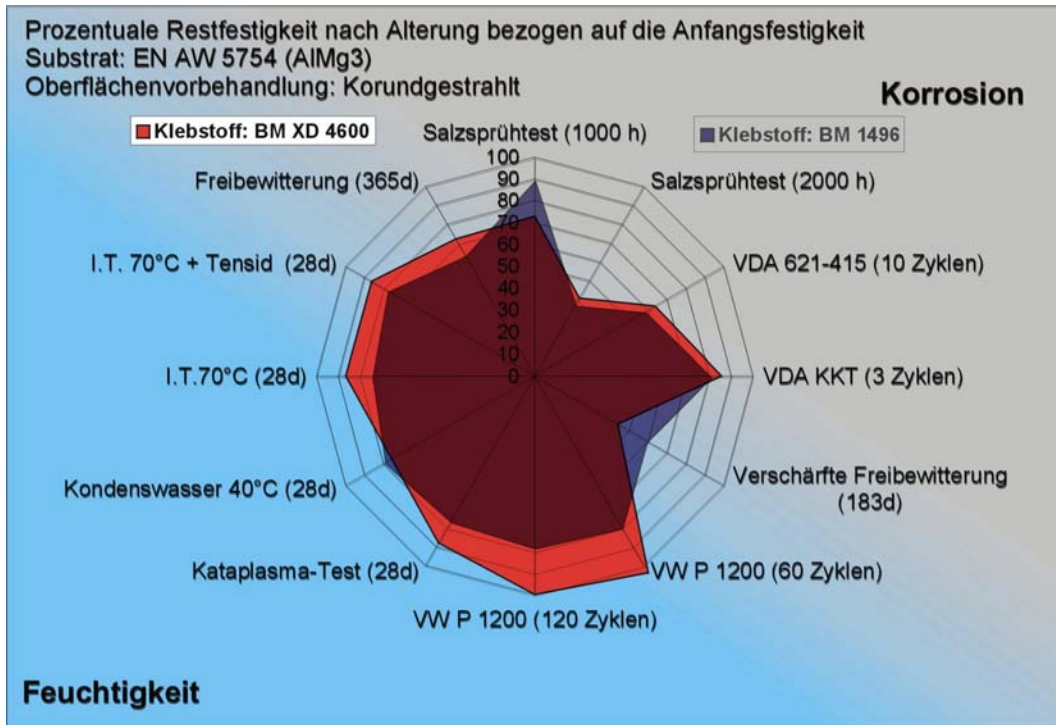


Diagramm 29: Alterungscharakteristiken korundgestrahlter Klebungen

### 5.2.1.1.3 Alterungscharakteristiken alkalisch gebeizter Klebungen

Der alkalische Beizprozess generiert durch das chemische Entfernen nativer Deckschichten frische und damit reaktive Oxidschichten auf den Fügeiteiloberflächen. Diese bilden offenbar für die eingesetzten einkomponentigen Epoxidharzklebstoffe einen während der Alterung in korrosiven Medien vergleichsweise gut beständigen Haftgrund. Der auf die Anfangsfestigkeit bezogene maximale Festigkeitsabfall innerhalb der korrosionsdominierten Alterungssimulationen wurde nach einem halben Jahr verschärfter Freibewitterung mit ca. 27 % (BM XD4600) bzw. 22 % nach 3 Zyklen VDA-KKT-Test (BM 1496) detektiert (Diagramm 30).

Die mit dem Klebstoff BM 1496 gefügten Proben wiesen unabhängig von der durchgeführten Alterungssimulation vollständig (grenzschichtnah-) kohäsives Versagen auf. Lediglich der durch Zugabe von Tensid verschärfte Immersionstest führte bei Klebungen mit dem Klebstoff XD 4600 zu vollständig makroskopisch adhäsivem Versagen (Anhang 6 und Anhang 7).

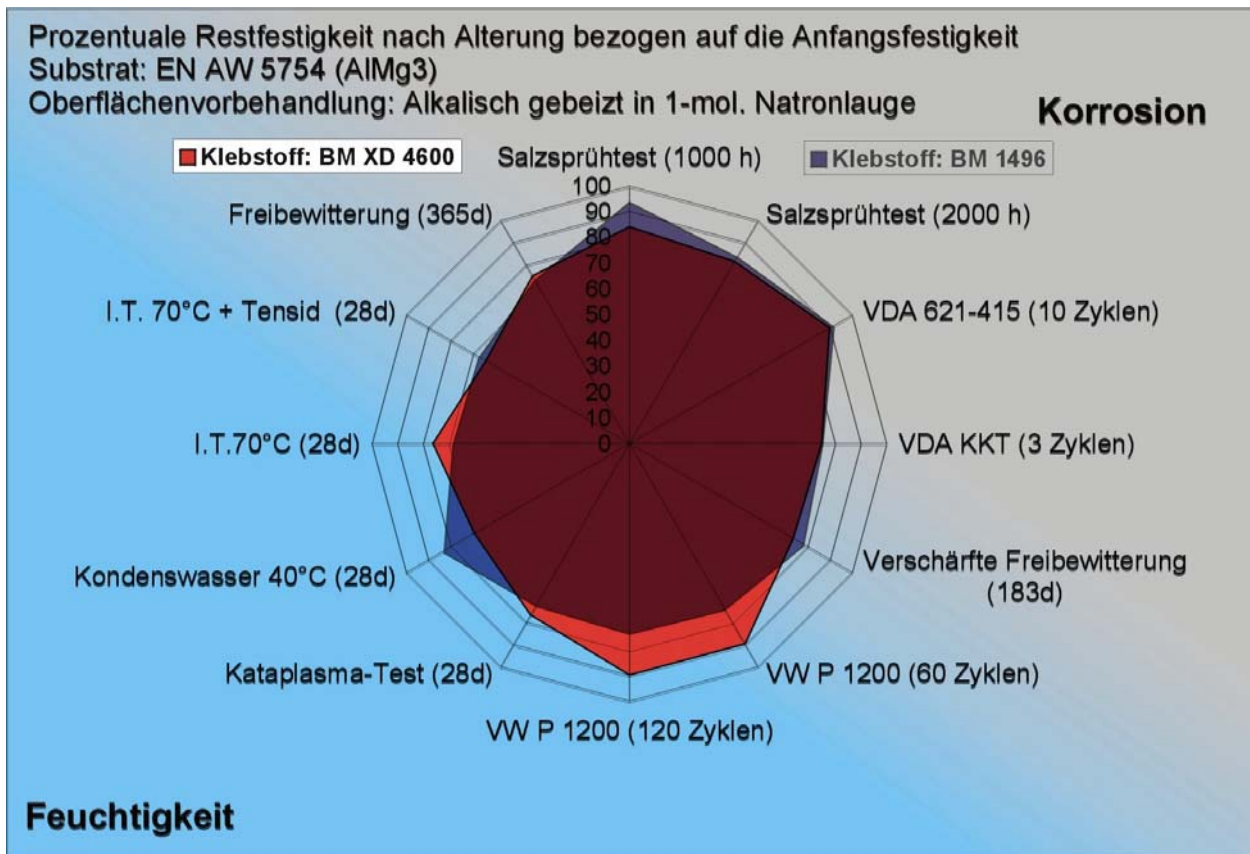


Diagramm 30: Alterungscharakteristiken alkalisch gebeizter Klebungen

#### 5.2.1.1.4 Alterungscharakteristiken sauer gebeizter Klebungen

Während das chemische Entfernen kontaminierter Deckschichten mittels Natronlauge zu den etablierten Beizverfahren bei Aluminium zählt, stellt das saure Beizen in hochprozentiger Salpetersäure eine eher unkonventionelle Art der Oberflächenvorbehandlung dar. Konzentrierte Salpetersäure greift Aluminium nur unwesentlich an, es handelt sich also prinzipiell nicht um einen chemischen Beizabtrag im klassischen Sinne. Eine derartige Haftgrundvorbereitung zeichnet sich vor allem durch sehr gute Resistenz der Klebungen gegenüber salzhaltigen Alterungsmedien aus. Auffallend ist hier die Sensitivität der Klebungen gegenüber der Feuchtigkeit- und Temperaturwechselbelastung nach 120 Zyklen VW P 1200 – Test sowie die relativ hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der mit dem Klebstoff BM 1496 gefügten AlMg3-Proben (Diagramm 31).



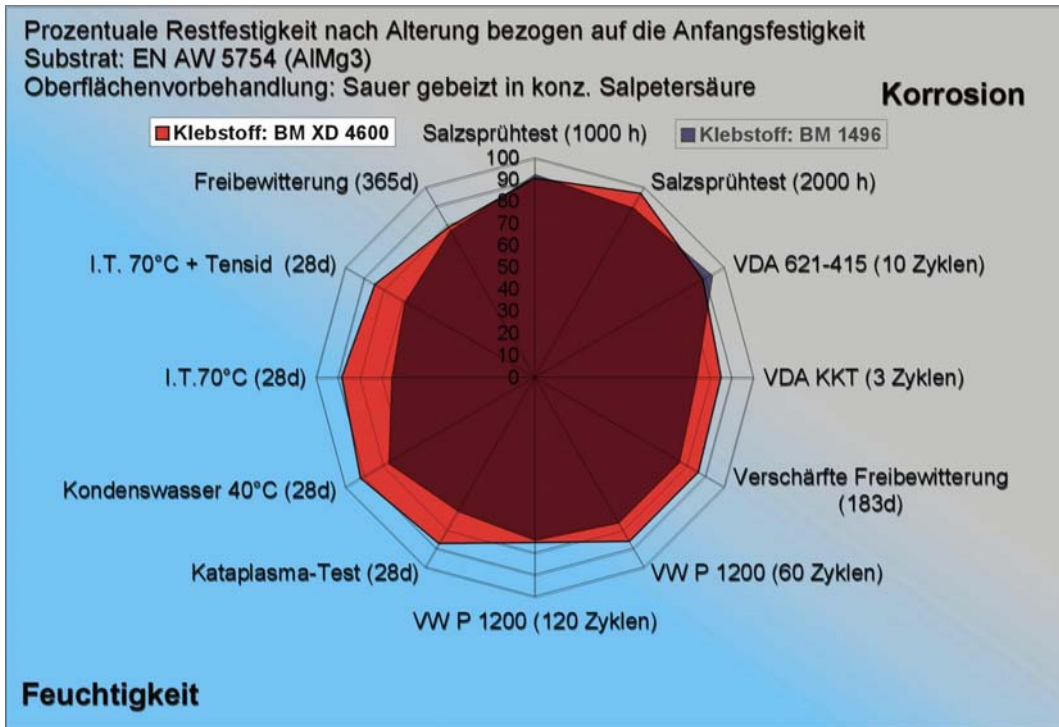


Diagramm 31: Alterungscharakteristiken sauer gebeizter Klebungen

Alle derart vorbehandelten Klebungen wiesen unabhängig von der durchgeführten Alterungssimulation einen gemäß EN ISO 10365 substratnahen speziellen Kohäsionsbruch (SCF) auf (Anhang 8 und Anhang 9).

### 5.2.1.2 Beständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Verbunde gegenüber korrosiven Medien

Im vorherigen Kapitel wurde die bedingte Eignung standardisierter Alterungssimulationen zur realistischen Beurteilung der Langzeitbeständigkeit von Aluminium-Epoxidharz-Verbunden diskutiert. Es wurde gezeigt, dass die Auswirkungen der künstlich initiierten Alterungsprozesse auf die technischen Eigenschaften von Aluminiumklebungen sowohl von den innerhalb der Tests dominierenden Schädigungsmechanismen, als auch von der jeweiligen Oberflächenvorbehandlung der Füge­teile abhängen. So zeigte sich beispielsweise, dass Klebungen, deren Oberflächen vor dem Fügen acetonentfettet oder korundgestrahlt wurden, in korrosionsfördernden Alterungsmedien gegenüber alkalisch oder sauer gebeizten Proben eine verminderte Langzeitbeständigkeit aufwiesen (Diagramm 32).

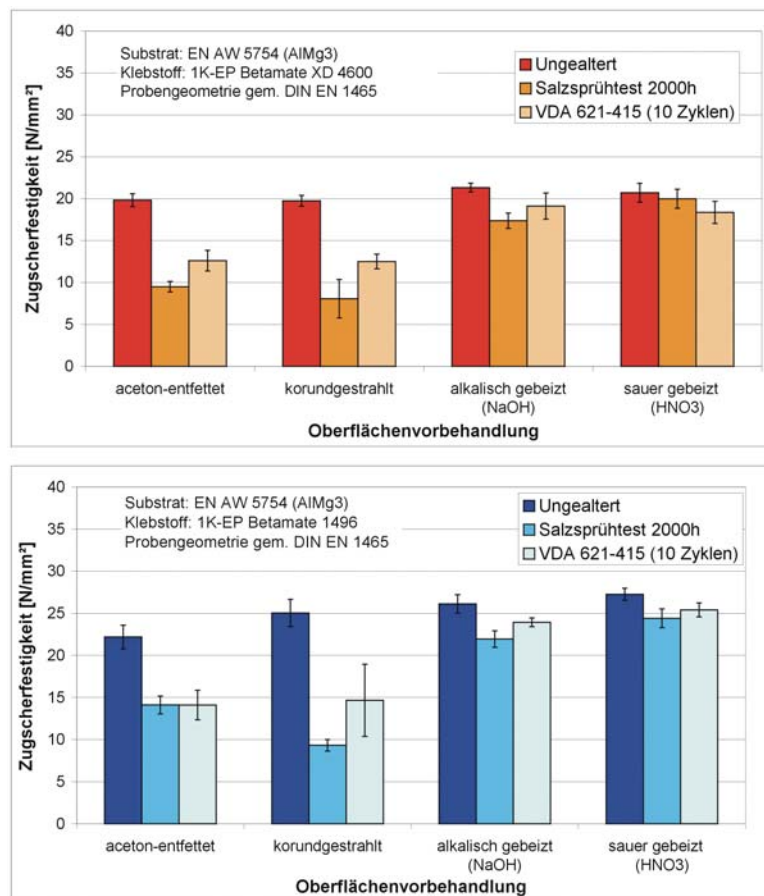


Diagramm 32: Beständigkeit unterschiedlicher Aluminium-Epoxidharz-Klebungen nach künstlicher Alterung in korrosiven Medien

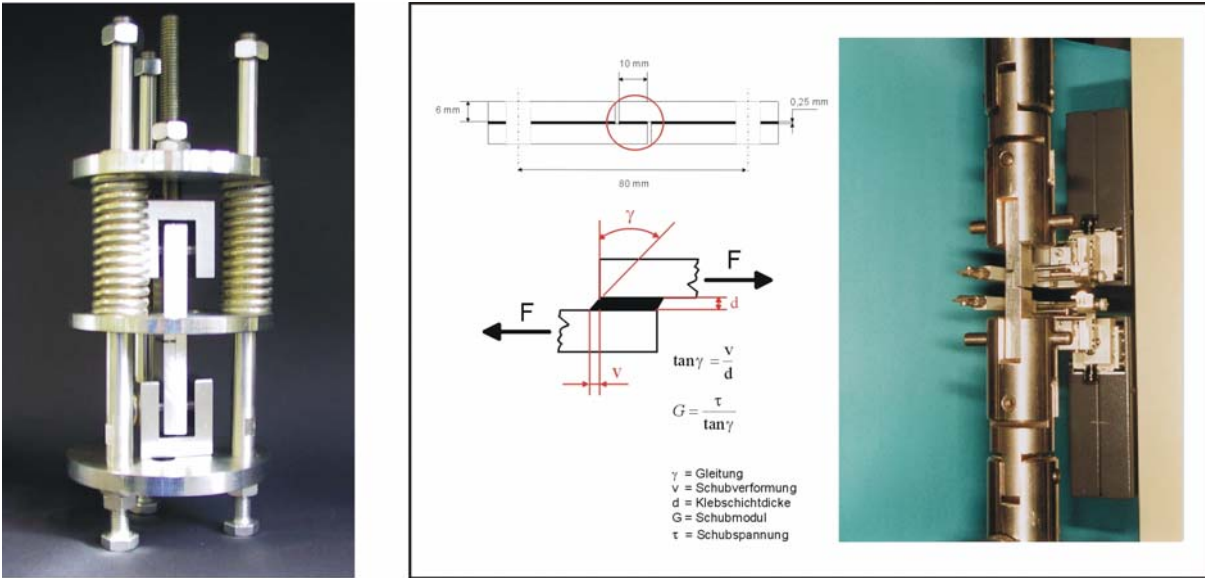
Aufbauend auf diesen Untersuchungen bilden diese Parameter nun die Ausgangsbasis zur detaillierten Betrachtung des Langzeitverhaltens derartig vorbehandelter Klebungen in korrosionsfördernden Alterungssimulationen. Aufgrund der recht guten Vergleichbarkeit der Screening-Ergebnisse beider kommerzieller Klebstoffe, kann in diesem Fall ein signifikanter Einfluss des jeweils verwendeten Klebstoffsystems auf Alterungseffekte weitgehend ausgeschlossen werden. Daher reduzieren sich die nachfolgenden Betrachtungen ausschließlich auf Aluminium-Epoxydharzverbunde, die mit dem Klebstoff BM XD 4600 gefügt wurden.

Um festzustellen, in wie weit die bisherigen Ergebnisse auf andere Aluminiumwerkstoffe übertragbar sind, wurde für die nachfolgenden Untersuchungen aushärtbare Aluminiumknetlegierungen als Substratwerkstoff gewählt.

#### **5.2.1.2.1 Schubspannungs-Gleitungsverhalten bei Alterung in korrosiven Medien unter statischer Last**

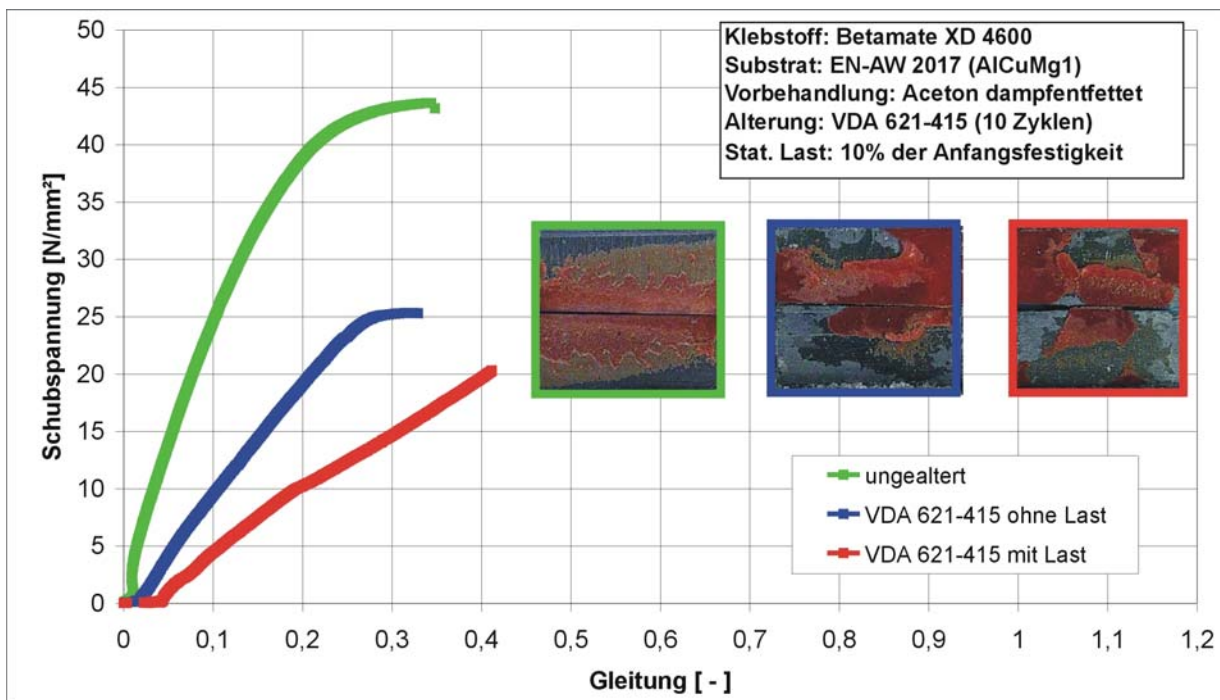
Sogenannte „dicke Zugscherproben“ (gem. DIN 54 451) einer aushärtbaren Aluminiumknetlegierung (EN-AW 2017) wurden wie bisher chemisch bzw. mechanisch vorbehandelt und anschließend mit dem heißhärtenden 1K-Epoxydharzklebstoff Betamate XD 4600 gefügt. Als Alterungssimulation wurde der in der deutschen Automobilindustrie standardisierte VDA-Wechseltest 621-415 eingesetzt.

Da die Langzeitbeständigkeit struktureller Polymer-Metall-Verbindungen im Einsatz durch Lasteinflüsse erheblich verringert werden kann <sup>131</sup>, wurde ein Teil der Proben während der künstlichen Alterungssimulation mit Hilfe spezieller Spannvorrichtungen (Bild 3) mit einer statischen Last, die 10% der Anfangsfestigkeiten dieser Klebungen entsprach, beaufschlagt. Die Schubverformung der Klebungen wurde während der Prüfung durch nahe der Überlappung aufliegende Feindehnmessaufnehmer (Auflösung: 1 µm) ermittelt.



**Bild 3: Spannvorrichtung und Prüfvorrichtung für Schubspannungs-Gleitungs-Proben**

Die nachfolgenden Diagramme zeigen den Vergleich der  $\tau$ - $\gamma$ -Charakteristiken der unter statischer Last gealterten Proben zu den ungealterten bzw. lastfrei gealterten Referenzen.



**Diagramm 33: Schubspannungs-Gleitungsverhalten acetontenfetteter Al-Klebung**

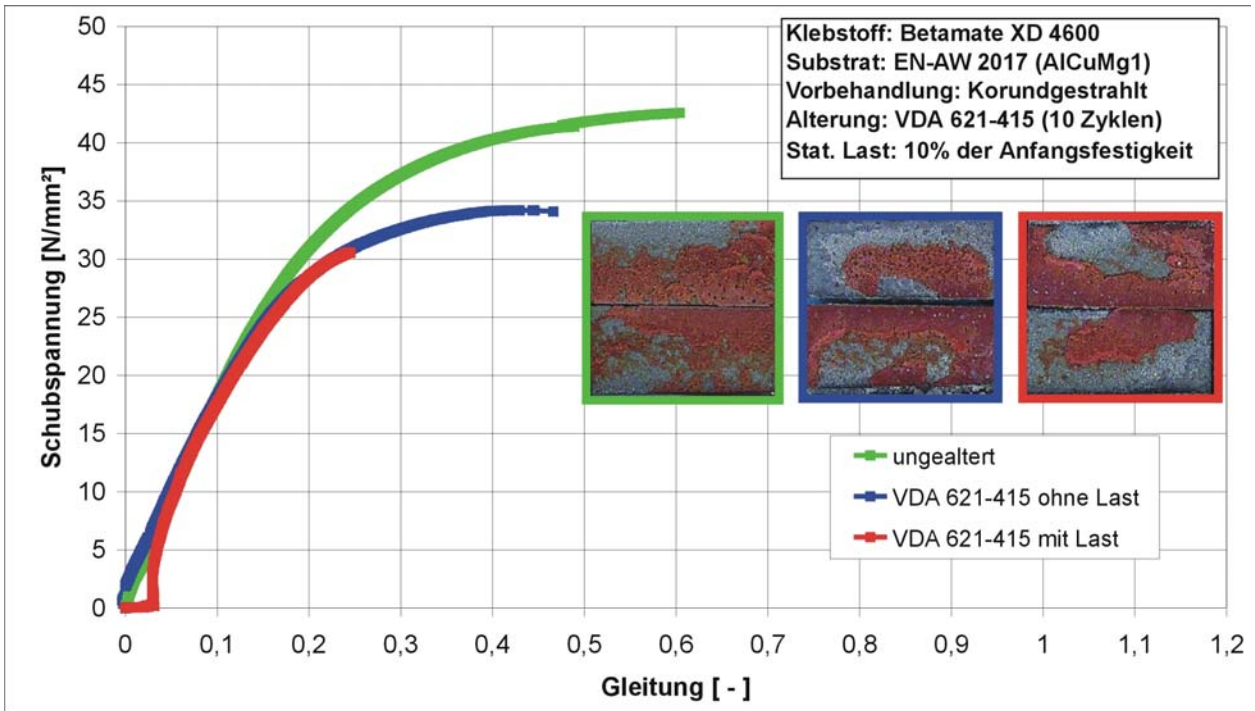


Diagramm 34: Schubspannungs-Gleitungsverhalten korundgestrahlter Al-Klebungen

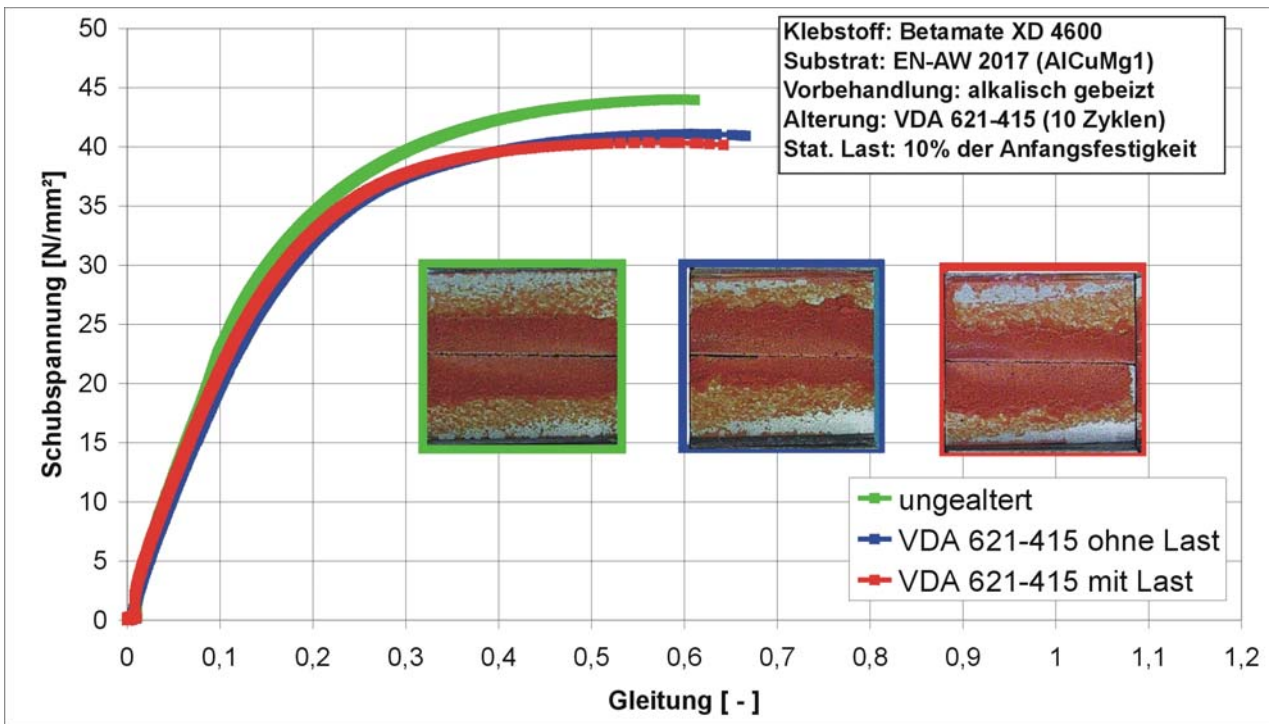
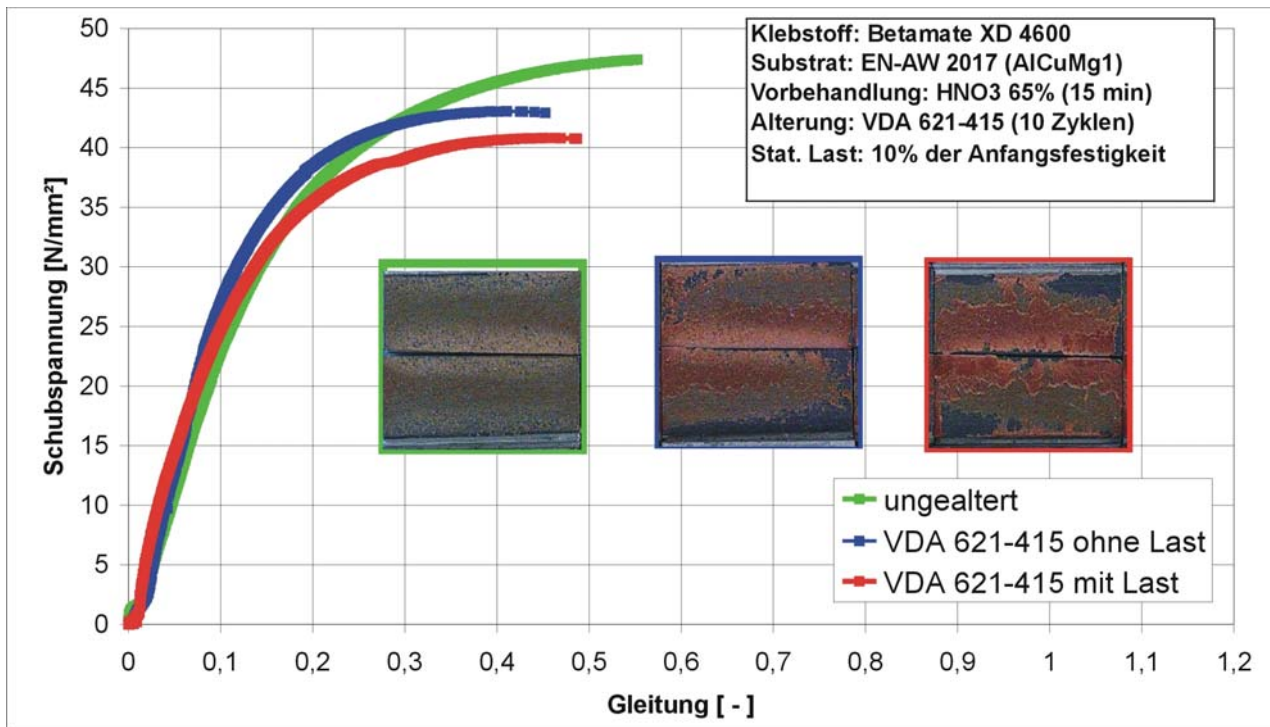


Diagramm 35: Schubspannungs-Gleitungsverhalten alkalisch gebeizter Al-Klebungen





**Diagramm 36: Schubspannungs-Gleitungsverhalten sauer gebeizter Al-Klebung**

Klebung, deren Oberflächen vor dem Fügen lediglich aceton-entfettet oder korundgestrahlt wurden, zeigen auch hier deutliche Festigkeitsverluste nach Alterung in korrosiven Medien. Die aufgebrachte statische Last verstärkt diesen Effekt zusätzlich (Diagramm 33 u. Diagramm 34). Auffallend bei den mit Aceton entfetteten Proben ist die Verminderung des Schubmoduls, also des Quotienten aus Schubspannung und Gleitung.

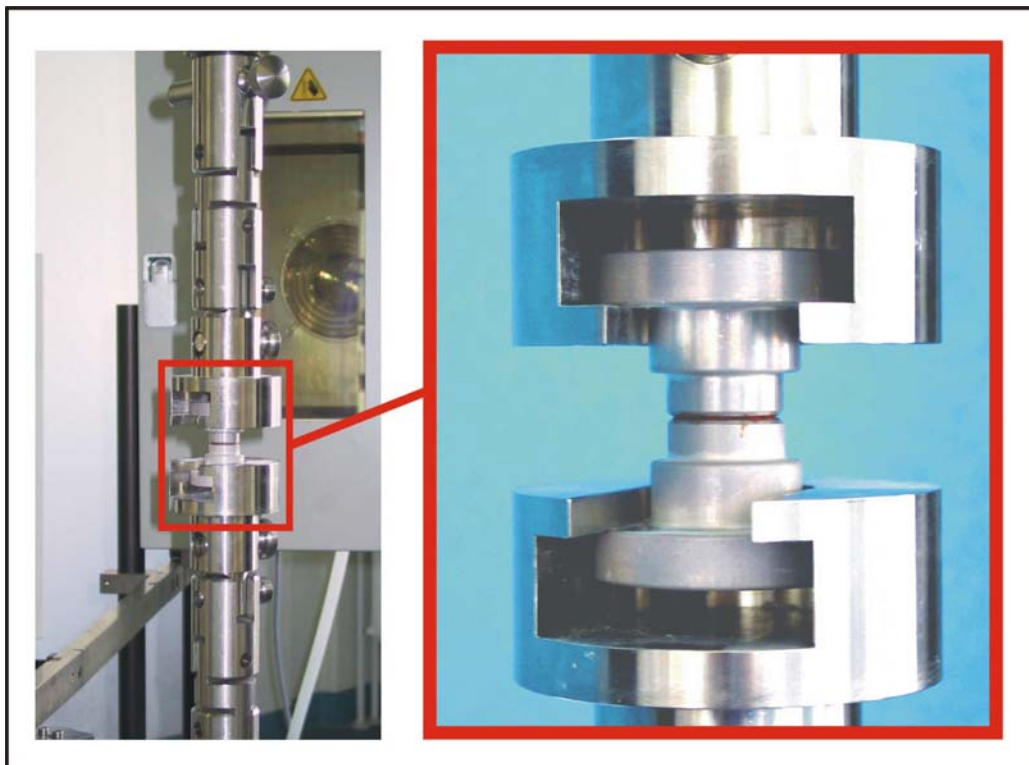
Aluminiumverbunde, deren Oberflächen vor dem Verkleben in einem alkalischen oder sauren Beizprozess vorbehandelt wurden, weisen nach 10 Zyklen VDA-Wechseltest nur vergleichbar geringe Festigkeitsabfälle auf (Diagramm 35 u. Diagramm 36). Die während der Alterung zusätzlich aufgebrachte Last führt hier zu keiner signifikanten Verminderung des Schubmoduls innerhalb technischer relevanter Bereiche.

Die optische Bruchbildanalyse zeigt zudem eine Analogie zu den im vorhergehenden Kapitel betrachteten Bruchflächen bei Klebungen mit Fügeteilen aus einer nichtaushärtbaren AlMg<sub>3</sub>-Legierung. Auch hier konnte bei aceton-entfetteten sowie korundgestrahlten Proben nach Alterung eine von den ungeschützten Kanten ausgehende, sich in das Innere der Klebung fortsetzende Klebschichtunterwanderung (bondline-corrosion) detektiert werden. Die alka-

lich oder sauer gebeizten Proben zeigten hingegen (grenzschichtnah-) kohäsives Versagen der Klebung.

#### **5.2.1.2.2 Beurteilung der Adhäsions- bzw. Kohäsionskräfte von Klebungen nach korrosivem Angriff durch Beanspruchung senkrecht zur Klebfläche**

Die Untersuchung hinsichtlich der Zugfestigkeiten von Aluminium-Epoxidharz-Klebungen in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung und Alterung in korrosiven Medien erfolgt gemäß DIN EN 26922. Die kardanische Lagerung der Proben während der zerstörenden Prüfung stellt definierte Normalspannungsverhältnisse sicher und erlaubt somit eine Beurteilung der Adhäsions- bzw. Kohäsionskräfte von Klebungen bei einer Beanspruchung senkrecht zur Klebfläche.



**Bild 4: Versuchsaufbau beim Prüfen von Zugproben**

Ein derartiger Versuchsaufbau stellt eine sinnvolle Ergänzung zum vorher dargestellten Zugscherversuch dar, bei dem die Klebung parallel zur Klebschicht belastet wird. Etwaige Ein-

flüsse auf das Messergebnis infolge einer Fügeiteildeformation durch entstehende Spannungsspitzen während der Prüfung können hier ausgeschlossen werden.

Die aus der aushärtbaren Aluminiumknetlegierung EN-AW 2007 (AlCuMgPb) hergestellten Zugprüfkörper wurden entsprechend den vorherigen Untersuchungen unterschiedlich vorbehandelt und mit dem 1K-Epoxidharzklebstoff BM XD 4600 gefügt. Die künstliche Alterung der Proben unter dem Einfluss korrosiver Medien erfolgte hier durch die Lagerung im Salzsprühtest gemäß DIN 50021 über einen Zeitraum von 2500 Stunden. Diagramm 37 fasst die Ergebnisse der technischen Eigenschaften zusammen. Es fällt zunächst auf, dass die gestrahlten Klebungen im ungealterten Zustand gegenüber den acetontentfetteten sowie alkalisch und sauer gebeizten Proben signifikant niedrigere Anfangsfestigkeiten aufweisen. Nach Ablauf der Alterung im Salzsprühtest vermögen die vor dem Verkleben lediglich entfetteten Fügeiteile keinerlei Lasten mehr zu übertragen, der auf die Anfangsfestigkeit bezogene Festigkeitsabfall der korundgestrahlten Aluminium-Epoxidharzverbunde beträgt 60 %. Im Gegensatz hierzu weisen die in Natronlauge bzw. konzentrierter Salpetersäure gebeizten Proben nach Alterung lediglich mittlere Festigkeitseinbußen um ca. 11 % auf.

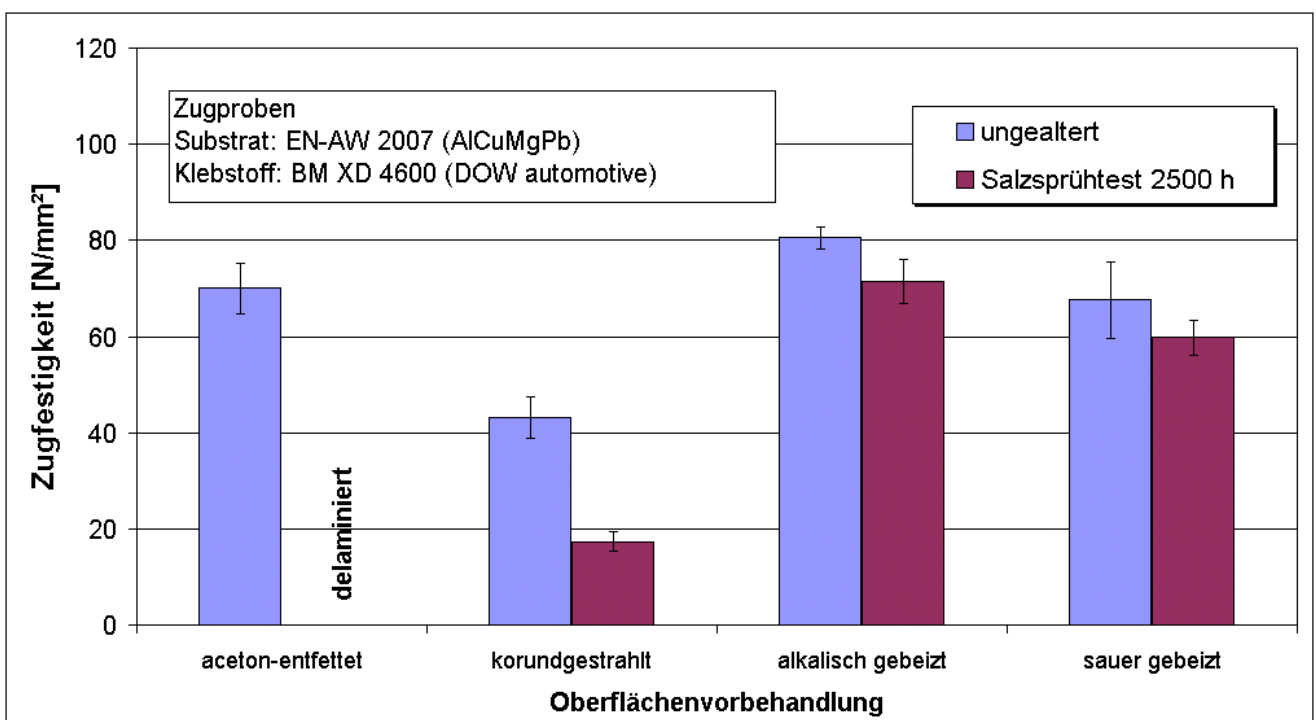


Diagramm 37: Ermittelte Zugfestigkeit geklebter Aluminiumverbunde in Abhängigkeit der Vorbehandlung und Alterung

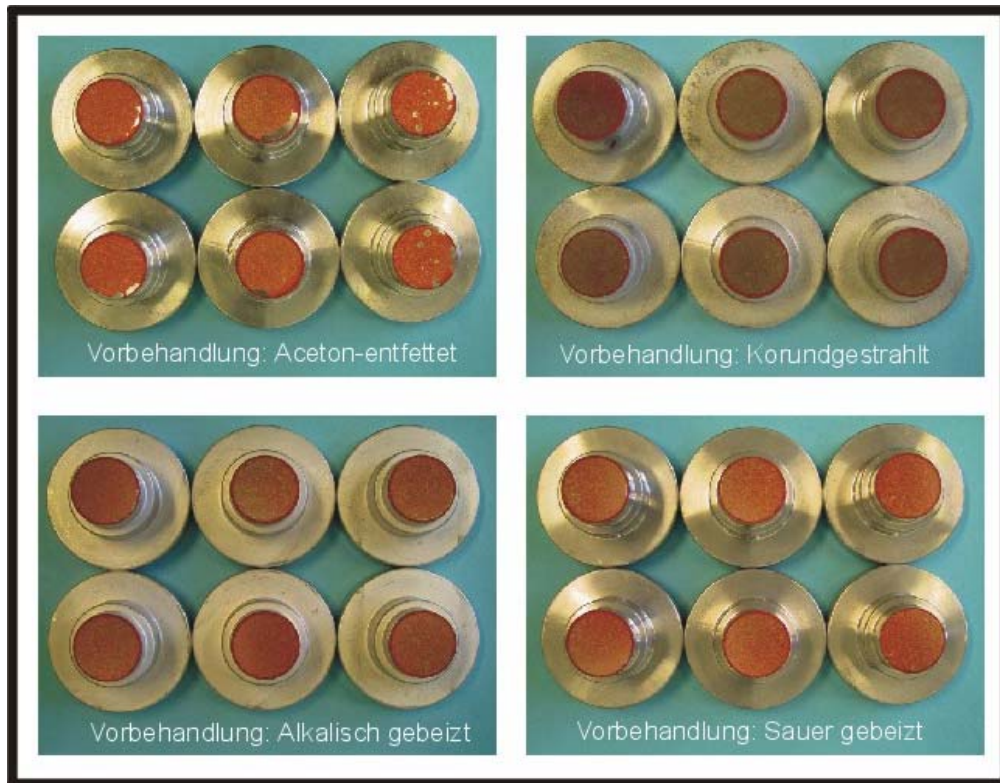


Die optische Bruchflächenanalyse zeigt bei den ungealterten Klebungen unabhängig der Oberflächenvorbehandlung ausschließlich kohäsives Versagen (Bild 5). Bei Klebungen mit korundgestrahlten Fügeiteiloberflächen deutet dies in Verbindung mit den vergleichsweise niedrigeren Anfangsfestigkeiten auf eine negative Beeinflussung der Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht infolge der sich bei der Vorbehandlung einstellenden hohen Oberflächenrauheitsgrade hin.

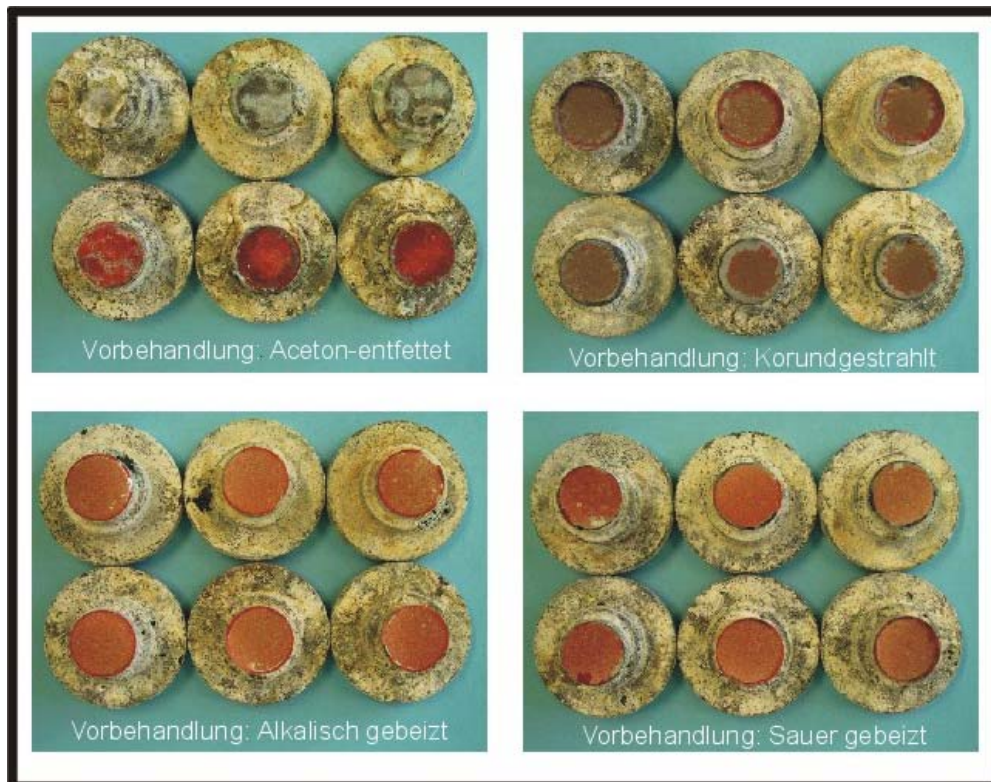
Die Beobachtungen an den Bruchflächen der im Salzsprühtest gealterten Klebungen korrelieren gut mit den im Zugversuch ermittelten technischen Kennwerten (Bild 6). Zugproben, die vor dem Verkleben mit Aceton entfettet wurden, zeigen eine vollständige Delamination der Klebschicht infolge korrosiver Unterwanderung. Das Polymer kann leicht von der Fügeiteiloberfläche abgehoben werden.

Auch bei den mechanisch vorbehandelten Klebungen zeigen sich deutliche Spuren einer von den ungeschützten Fügeiteilkanten ausgehenden, sich in das Innere der Klebung fortsetzenden bondline-corrosion und führt so zu einer stetigen Verminderung des flächenmäßigen Traganteils korundgestrahlter Verbunde.

Trotz des starken korrosiven Angriffs unterscheiden sich die Bruchflächen der alkalisch und sauer gebeizten Proben nach Alterung im Salzsprühtest nur unerheblich von ihren ungealterten Referenzen. Alle Klebungen versagen vollständig kohäsiv, ein mit den aceton-entfetteten oder gestrahlten Proben vergleichbarer Schädigungsmechanismus kann nicht identifiziert werden.



**Bild 5: Bruchflächen der ungealterter Zugproben**



**Bild 6: Bruchflächen der im Salzsprühtest gealterter Zugproben**

### 5.2.1.3 Zusammenfassung der phänomenologischen Betrachtungen

Die Ergebnisse zeigen, dass für eine sinnvolle Beurteilung der Langzeitbeständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Klebungen die Anwendung einzelner, standardisierter Alterungstests oftmals nicht ausreicht. Die Auswirkungen der simulierten Alterungsprozesse auf die technischen Eigenschaften der geklebten Aluminiumverbunde ist sowohl abhängig von der Art, Dauer und Intensität der dominierenden Schädigungsmechanismen, als auch von den durch die jeweilige Vorbehandlung generierten Zustände der Substratoberflächen. Die jeweilige Haftgrundvorbereitung hat somit einen erheblichen Einfluss auf die Sensitivität der Klebung gegenüber unterschiedlichen Alterungsprozessen.

Die Steigerung einzelner Parameter von Kurzzeit-Tests (z.B. Temperatur, Feuchtigkeit, Chloridionenkonzentration etc.) führt nicht zwangsläufig zu den angestrebten Zeitraffereffekten. Eine Korrelation mit natürlichen Alterungsprozessen ist somit nur sehr bedingt möglich.

Um vor diesem Hintergrund die Langzeiteigenschaften des „Aluminum-Epoxidharz-Verbundsystems“ zumindest ansatzweise befriedigend beurteilen zu können, erscheint ein möglichst weites Spektrum an verschiedenen – möglichst realitätsnahen - Alterungssimulationen notwendig. Wenngleich die Grenzen aus wissenschaftlicher Sicht noch etwas unscharf sind, erweist sich die Differenzierung der eingesetzten Alterungssimulationen nach der Art der dominierenden Schädigungsmechanismen, wie z.B. „Feuchtigkeitsbelastung“ und „Korrosion“, für die Interpretation des Alterungsverhaltens unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumklebungen als durchaus hilfreich.

Die phänomenologischen Betrachtungen in Form der durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen deuten zudem an, dass die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung weder von der Art des Epoxidharzsystems, noch von den Spezifikationen der im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Aluminiumlegierungen abhängt. Die Sensitivität dieser Klebungen, insbesondere gegenüber korrosiven Schädigungsmechanismen, wird offenbar von den durch die Haftgrundvorbereitung generierten Oberflächenzuständen dominiert. Mit Hilfe verschiedener Oberflächenanalyseverfahren sollen nun im folgenden Kapitel die hierfür verantwortlichen Einflussfaktoren identifiziert oder zumindest eingegrenzt werden.

## 5.2.2. Oberflächenanalysen an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten

### 5.2.2.1 Randwinkelmessungen

Wie bereits in Kapitel 4.6.2 erwähnt, kann zwischen der Benetzbarkeit von Oberflächen und der sich ausbildenden Grenzschichtfestigkeit und –beständigkeit von Klebungen kein funktionaler Zusammenhang hergeleitet werden. Dennoch ermöglicht die Ermittlung des Fortschreitwinkels mit Hilfe verschiedener Testflüssigkeiten, bei denen sowohl die Oberflächenspannungen als auch polare Anteile bekannt sind, erste Aussagen über die durch die verschiedenen Vorbehandlungsverfahren generierten Oberflächeneigenschaften (Diagramm 38)

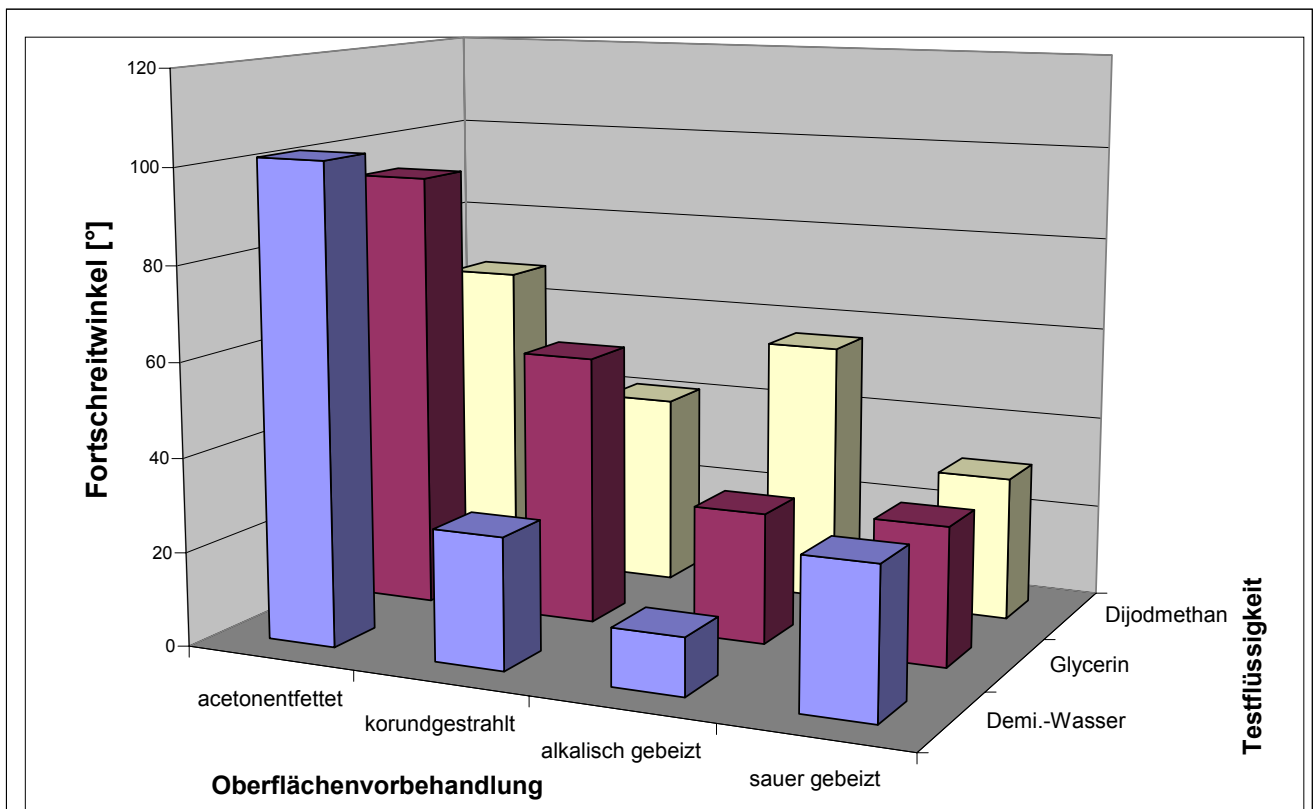


Diagramm 38: Fortschreitwinkel in Abhängigkeit der Vorbehandlung und Testflüssigkeit

Demineralisiertes Wasser mit einem polaren Anteil von 70% bildet wie auch Glycerin (42%) auf acetonefetteten Oberflächen relativ hohe Fortschreitwinkel aus. Die Benetzbarkeit vor-

nehmlich polarer Flüssigkeiten, zu denen auch Klebstoffe gezählt werden können, ist folglich vergleichsweise schlecht. Das nahezu vollständig disperse Dijodmethan spreitet auf derartigen Oberflächen signifikant besser.

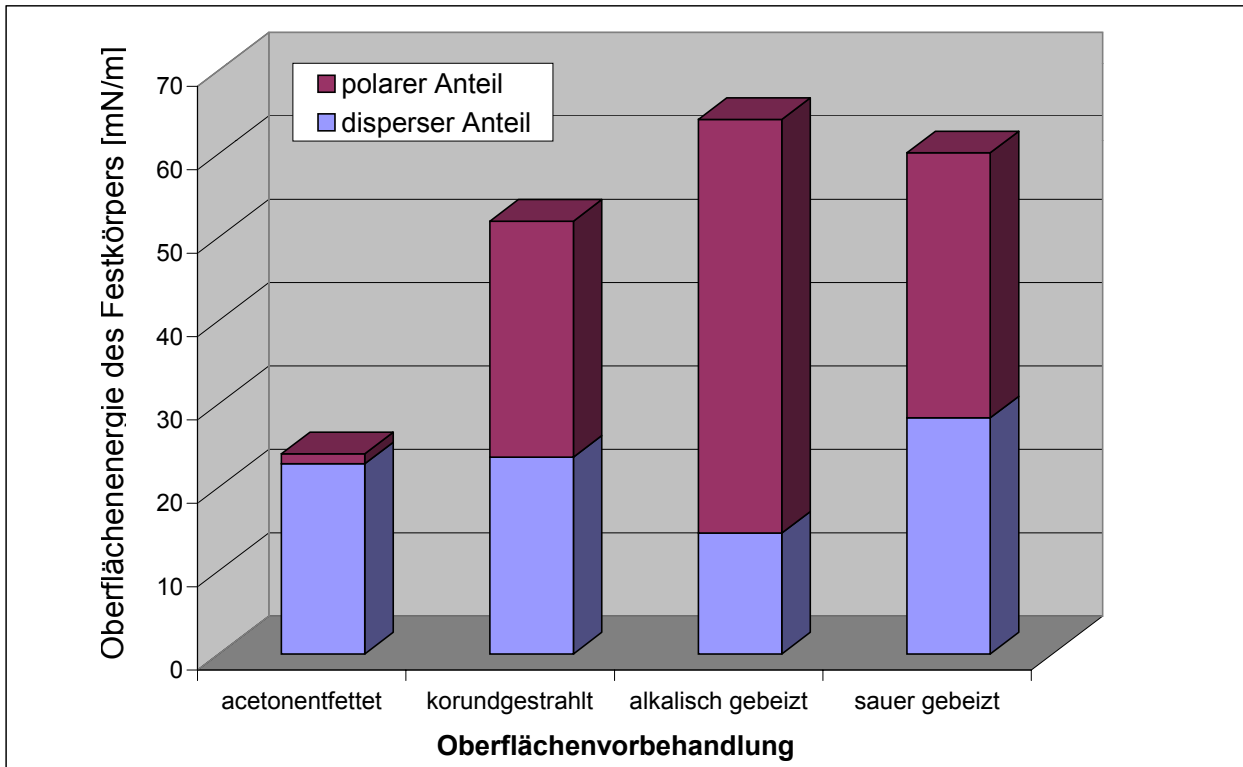
Eine konträre Charakteristik hierzu zeigen alkalisch gebeizte Aluminiumoberflächen: Demineralisiertes Wasser benetzt diese Oberfläche nahezu vollständig (Randwinkel  $12^\circ$ ), während Flüssigkeitstropfen mit hohem dispersen Anteil Randwinkel um  $56^\circ$  ausbilden.

Die aufgrund der Rauheitseffekte kritisch zu bewertenden Ergebnisse an korundgestrahlten Oberflächen erlauben zumindest tendenzielle Aussagen dergestalt, dass eine eindeutige Differenzierung der Benetzungseigenschaften in Abhängigkeit des polaren oder dispersen Anteils der Testflüssigkeit nicht vollzogen werden kann.

In ihrer Benetzungseigenschaft gänzlich unabhängig von den polaren und dispersen Grenzflächenanteilen der verwendeten Flüssigkeiten zeigen sich die in konzentrierter Salpetersäure gebeizten Aluminiumoberflächen. Bei allen Kontaktwinkelmessungen stellte sich hier ein mittlerer Winkel von  $30^\circ \pm 1^\circ$  ein.

Die aufbauend auf den Fortschrittswinkelmessungen ermittelten freien Oberflächenenergien nach dem Verfahren OWENS-WENDT-RABEL und KAELBLE (OWRK) belegen die vergleichsweise schwache Aktivierung der acetontfetteten Aluminiumoberflächen (Diagramm 39).

Der hohe disperse Anteil von 95% an einer Gesamtenergie von lediglich 24 mN/m weist auf vergleichsweise starke organische Verunreinigungen der mit Aceton vorbehandelten Substratoberflächen hin, die auch durch die kombinierte Anwendung von Ultraschall- und Dampfentfettung offenbar nicht vollständig beseitigt werden konnten. Demgegenüber beträgt die errechnete Oberflächenenergie alkalisch gebeizter Fügebauteile 64 mN/m. Im Sinne der optimalen Benetzbarkeit durch Klebstoffe stellen derart vorbehandelte Oberflächen mit einem polaren Anteil von 78% an der Gesamtoberflächenenergie die relativ günstigsten Haftgrundbedingungen bereit. Das zum fünfstufigen alkalischen Beizprozess vergleichsweise einfache saure Beizen in konzentrierter Salpetersäure (60 mN/m) erzielt gegenüber dem abrasiven Abtragen alter Oxidschichten durch Druckluftstrahlen mit Edelkorund (52 mN/m) tendenziell höhere Oberflächenenergien, bei prozentual vergleichbarem polaren und dispersen Anteil.



**Diagramm 39: Oberflächenenergie unterschiedlich vorbehandelter Oberflächen**

Ein Vergleich der ermittelten Oberflächenenergien in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung mit den im Rahmen der phänomenologischen Betrachtungen diskutierten technischen Eigenschaften von Klebungen zeigt einmal mehr, dass auch im vorliegenden Fall kein kausaler Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Klebfestigkeit bzw. –beständigkeit hergestellt werden kann.

### 5.2.2.2 Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

Die adhäsiven Eigenschaften einer Metalloberfläche bzw. Oxidschicht wird durch deren Fähigkeit mitbestimmt, molekulare und atomare Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der applizierten Polymere auszubilden. Voraussetzung für optimale Adhäsionskräfte, insbesondere bei Verwendung von Epoxidharzklebstoffen, ist die Aktivierung der Festkörperoberfläche im Sinne einer gesteigerten chemischen Reaktivität, beispielsweise durch chemische oder mechanische Oberflächenvorbehandlungsverfahren.

Interpretiert man die Kohlenstoffbelegung von Oberflächen als Indikator für das Ausmaß ihrer organischen Kontamination und somit als Maß ihrer Reaktivität zur Ausbildung von Adhäsionskräften, so zeigt die Auswertung der durch die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ermittelten oberflächennahen Einzelementanteile, dass sowohl die abrasive Wirkung des Korundstrahlens als auch der chemische Abtrag beim alkalischen Beizen einen relativ „sauberen“, weil frisch erzeugten und damit reaktiven Haftgrund generiert (Diagramm 40). Die hier detektierten Kohlenstoffbelegung von 15 bzw. 11,3 Atom-% resultieren aus der Rekontamination der unmittelbar nach dem Strahl- bzw. Beizprozess hochreaktiven Oberflächen durch die Umgebung.

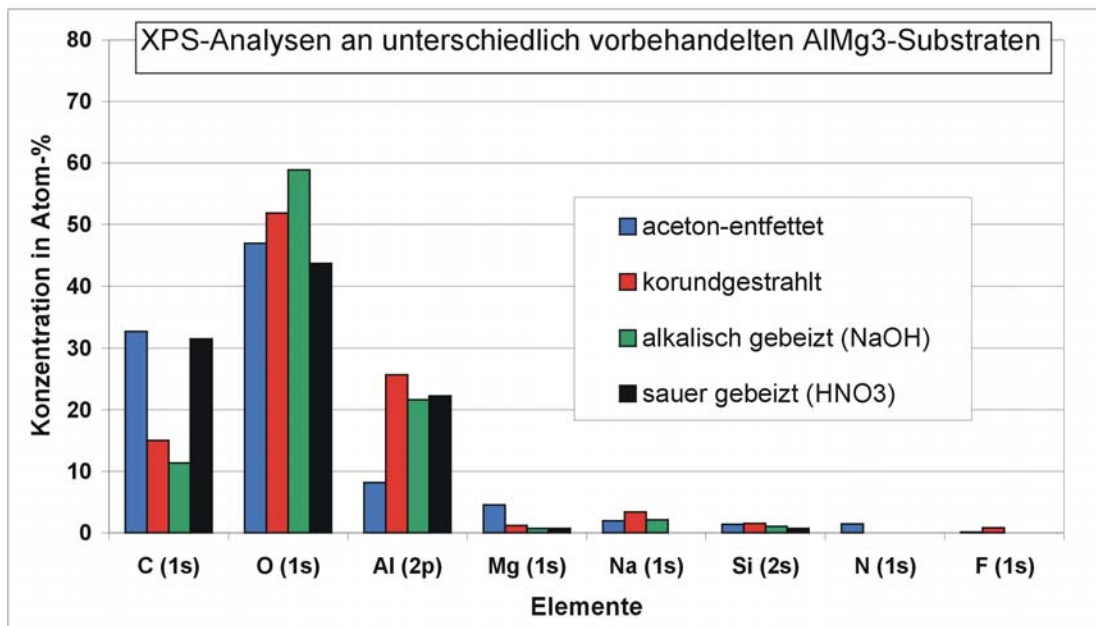


Diagramm 40: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen

Demgegenüber vermag weder das Lösungsmittel Aceton, noch die konzentrierte Salpetersäure die originären, organischen Verunreinigungen der Aluminiumdeckschicht zu beseitigen.

Auf acetontefetteten Oberflächen konnte eine Kohlenstoffbelegung von 32,7 Atom-% nachgewiesen werden. Sauer gebeizte Proben wiesen diesbezüglich eine vergleichbare Konzentration von 31,5% auf. Letzteres Ergebnis steht zunächst im Widerspruch mit der dort ermittelten Oberflächenenergie (Kap. 5.2.2.1), deren Ausmaß zunächst auf eine infolge der Vorbehandlung aktivierte, reaktive Oberfläche schließen lässt. Bei der durch XPS nachgewiesenen, quantitativ vergleichbaren Kohlenstoffkontamination der acetontefetteten und sauer gebeizten Oberflächen und der damit einhergehenden chemische Absättigung des Haftgrundes, wären in erster Näherung vergleichbare Oberflächenenergiezustände zu erwarten. Die C1s-Detailspektren zeigen zudem eine qualitative Übereinstimmung der adsorbierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Carboxyl-Verbindungen (Diagramm 41).

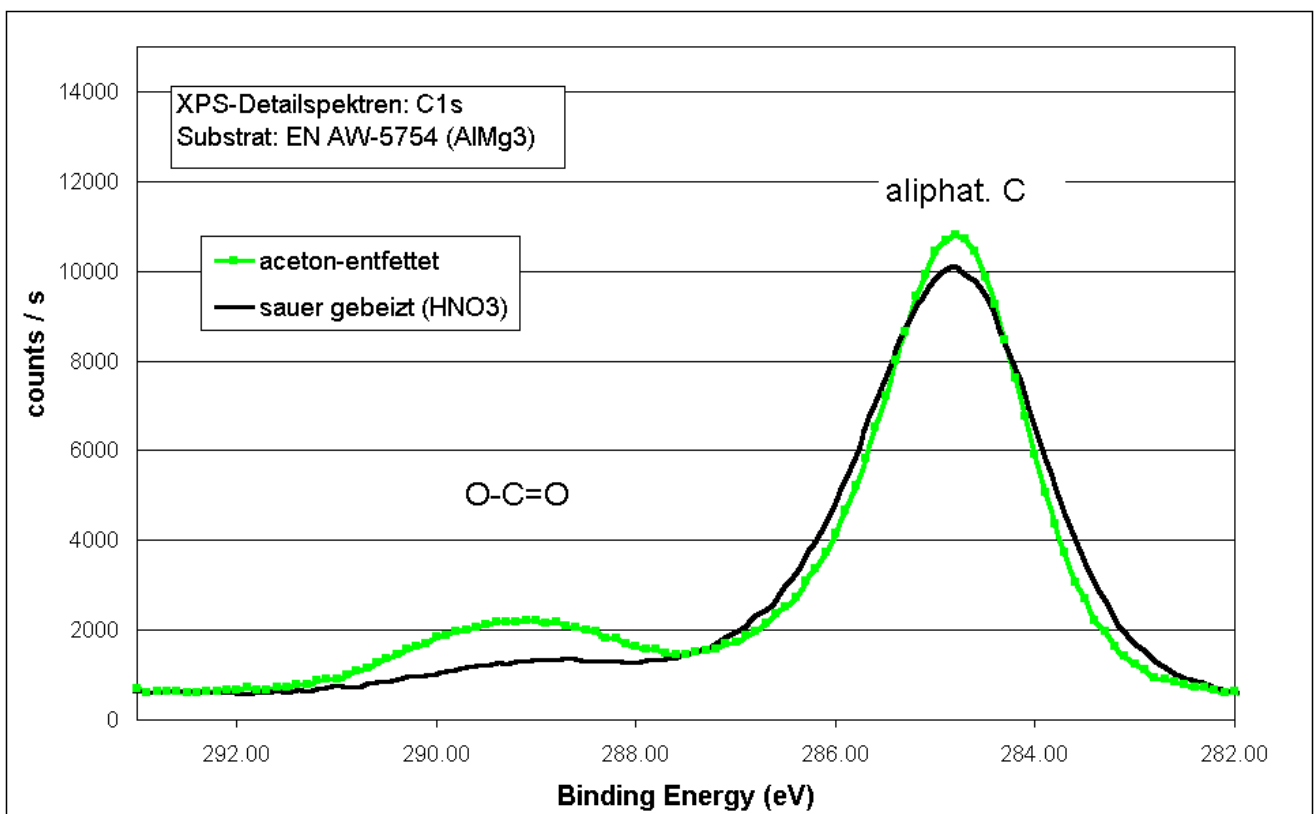
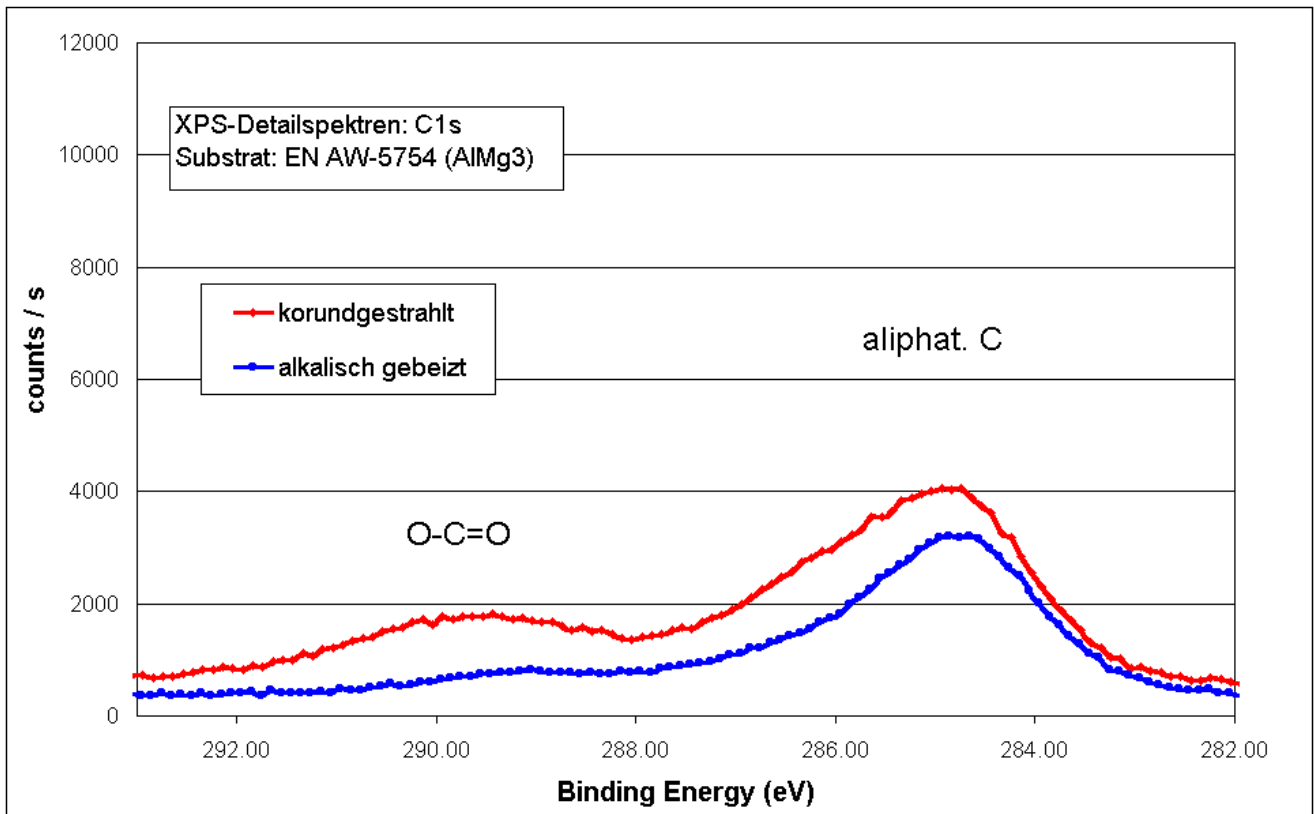


Diagramm 41: XPS-Detailspektrum des C1s-Peaks acetontefetteter und sauer gebeizter Oberflächen



Die Reinigungswirkung mechanisch oder chemisch abtragende Verfahren ist deutlich höher, wobei auf alkalisch gebeizte Aluminiumoberflächen weniger Kohlenstoff adsorbiert wird als nach Korundstrahlen (Diagramm 42).



**Diagramm 42: XPS-Detailspektrum des C1s-Peaks korundgestrahlter und alkalisch gebeizter Oberflächen**

Die Auswertung der Detailspektren hinsichtlich der auf den unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen spektroskopierten Aluminiumkonzentration zeigt, dass die durch das saure Beizen in konzentrierter Salpetersäure entstandene Oxidschicht signifikant dicker sein muss als beispielsweise auf alkalisch gebeizten oder korundgestrahlten Oberflächen. Nach diesen abtragenden Vorbehandlungsverfahren kann noch deutlich elementares Aluminium detektiert werden (Diagramm 43). Auch die in Abhängigkeit der Zeit, der Temperatur und Luftfeuchte natürlich aufgewachsenen Oxidschichten der lediglich entfetteten AlMg3-Proben weisen gegenüber den sauer gebeizten Oberflächen niedrigere Schichtdicken auf (Diagramm 44).

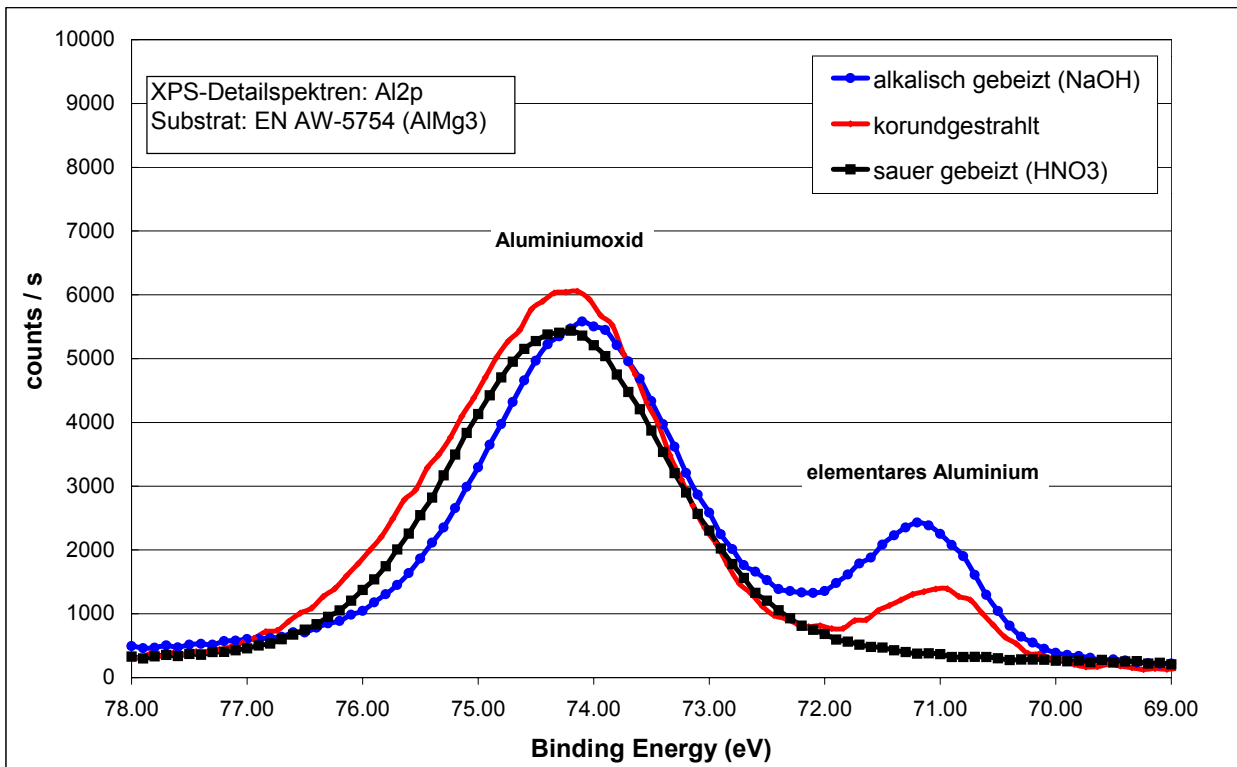


Diagramm 43: XPS-Detailspektrum des Al2p-Peaks korundgestrahlter, alkalisch und sauer gebeizter Oberflächen

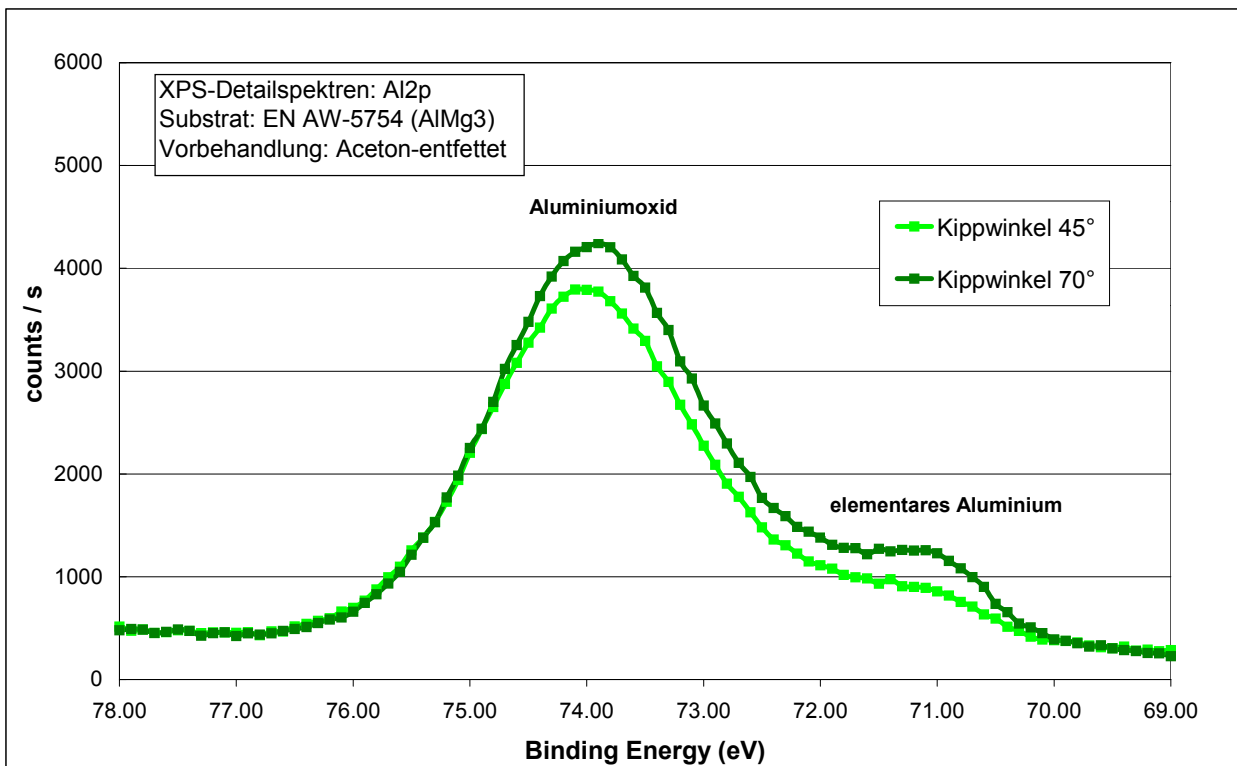


Diagramm 44: XPS-Detailspektrum des Al2p-Peaks aceton-entfetteter Oberflächen; Kippwinkelvariation

Die in korrosiven Alterungssimulationen phänomenologisch zu beobachtende, beschleunigte Schädigungskinetik korundgestrahlter Klebungen gegenüber der guten Langzeitbeständigkeit sauer-gebeizter Proben macht deutlich, dass der durch Vorbehandlungsverfahren erzielte Reinigungsgrad von Oberflächen kein hinreichendes Kriterium zur Beurteilung der sich einstellenden Klebfestigkeit darstellt. Noch weniger kann hierdurch das Alterungsverhalten von Aluminium-Epoxidharz-Verbunden in korrosiven Medien annähernd prognostiziert werden. Ebenso erscheint die sich nach einer Oberflächenvorbehandlung einstellende Oxidschichtdicke kein eindeutiges Argument für eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Klebungen bereitzustellen. Vergleichsweise sehr dicke, z.B. durch anodische Oxidation hergestellte Aluminiumoxid-Deckschichten vermögen zwar das darunter liegende Bulkmaterial über einen längeren Zeitraum vor korrosiven Angriffen zu schützen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten phänomenologischen Beobachtungen zeigen aber, dass auch alkalisch gebeizte Aluminiumoberflächen mit ihren vergleichsweise sehr dünnen Oxidschichten im Zusammenspiel mit dem Klebstoff offenbar einen durchaus korrosionsbeständigen Haftgrund bereitstellen.

### 5.2.2.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Die oberflächenanalytische Methode der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ermöglichen quantitative Tiefenprofilanalysen der unterschiedlich vorbehandelten Substrate. Diese Untersuchungen zeigen an acetonentfetteten AlMg3-Fügeteilen oberflächennahe Anreicherungen des Legierungsbestandteils Magnesium über 20% (Diagramm 45).

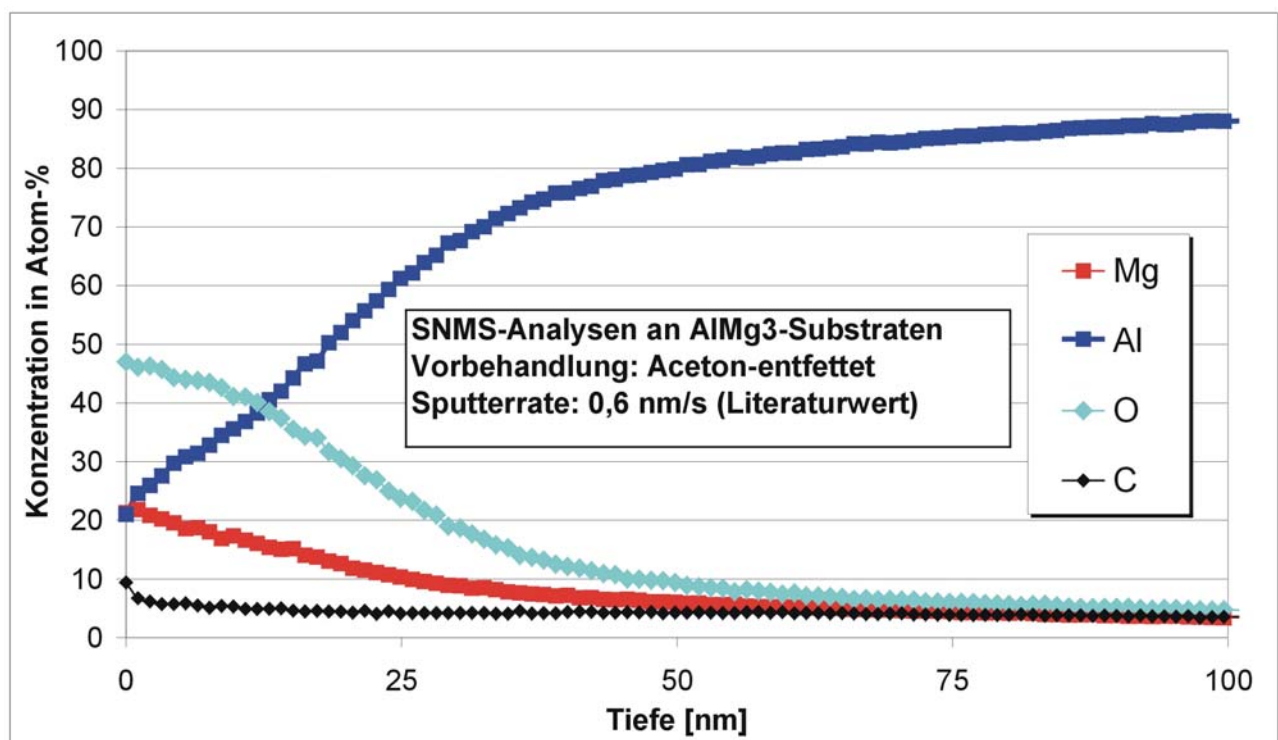


Diagramm 45: SNMS-Tiefenprofil aceton-entfetteter Fügeteile

Es ist bekannt, dass sich dieses elektrochemisch unedlere Metall durch Diffusionsvorgänge entlang der Korngrenzen aus dem Aluminiumbulk heraus in der Deckschicht konzentriert. Wie bereits in Kapitel 2 ausgeführt, ist es denkbar, dass derartige Heterogenitäten die Korrosionsbeständigkeit der Oxidschicht und damit die Alterungsbeständigkeit von Klebungen herabsetzen können.

Entfernt man die natürlich gewachsene, heterogene Deckschicht durch einen alkalischen Beizprozess mit Natronlauge, wird bei derart frisch erzeugten Oxidschichten oberflächenanalytisch keine Magnesiumkonzentrationen detektiert (Diagramm 46).

Nahezu identische SNMS-Tiefenprofile zeigen die sauer gebeizten Proben. Hochprozentige Salpetersäure hat, wie bereits erwähnt, die interessante Eigenschaft, dass sie trotz ihrer allgemein stark oxidierenden Wirkung Aluminiumoxid nur sehr schwach angreift. Es handelt sich also hier nicht um einen Beizabtrag im klassischen Sinne. Die an der Oberfläche angereicherten Magnesium(oxid-)phasen sind im sauren Milieu instabil und werden aufgelöst. Der auf den Oberflächen detektierte Magnesiumanteil liegt auch hier prozentual weit unter dem Legierungsanteil von 3% (Diagramm 47).

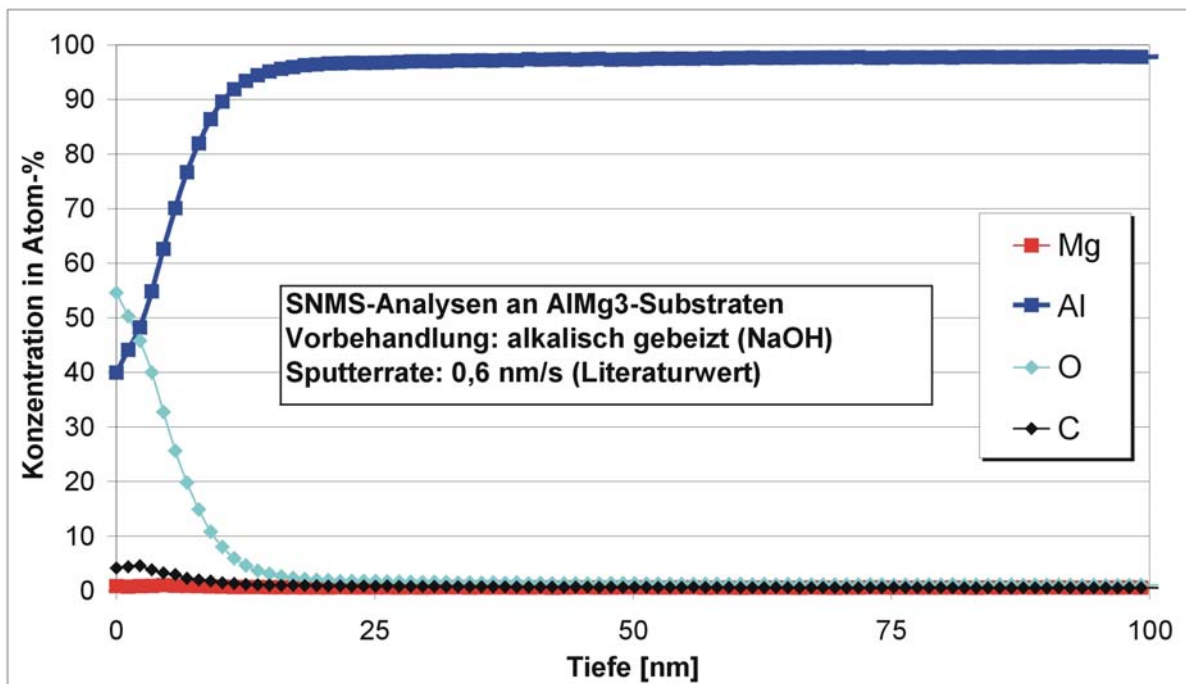


Diagramm 46: SNMS-Tiefenprofil alkalisch gebeizter Fügeteile

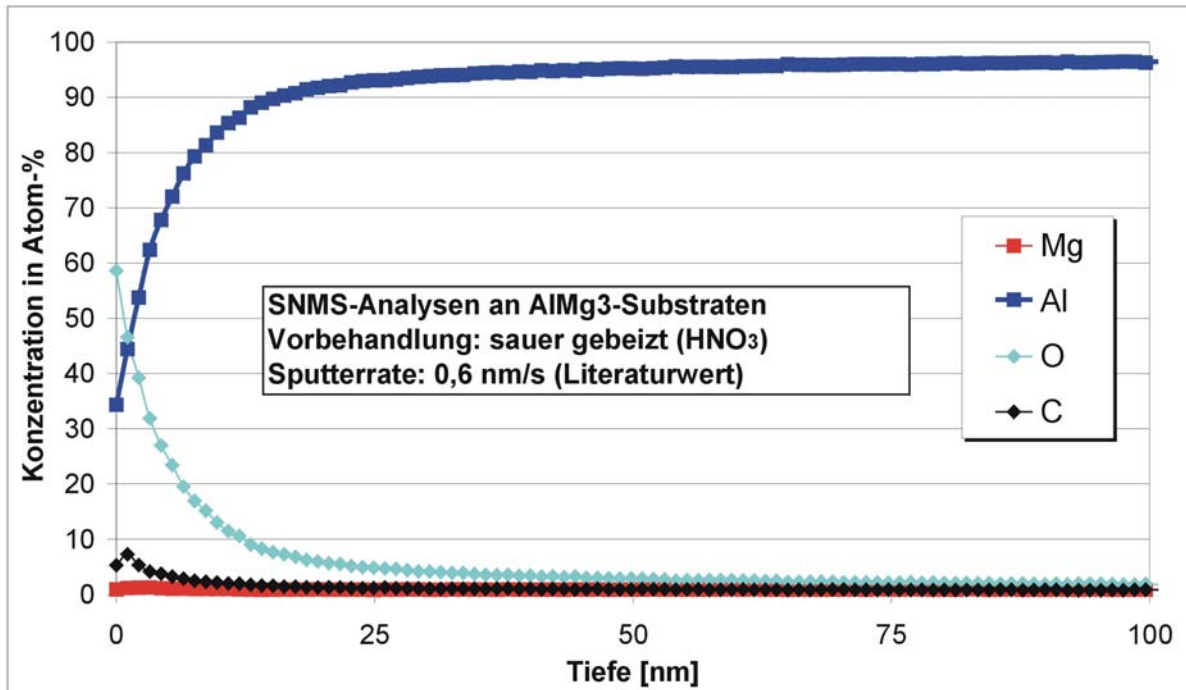


Diagramm 47: SNMS-Tiefenprofil sauer gebeizter Fügeteile

Postuliert man einen negativen Einfluss des in der Oxidschicht angereicherten Legierungsbestandteils Magnesium auf die Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumklebungen, müssten sich folgerichtig die elektrochemischen Eigenschaften entfetteter AlMg<sub>3</sub>-Oberflächen sowohl von den alkalisch- als auch sauer-gebeizten Oberflächen signifikant unterscheiden.

#### 5.2.2.4 Elektrochemische Untersuchungen

Oberflächenvorbehandlungsverfahren können das elektrochemische Potential von Metalloberflächen und damit deren Beständigkeit gegenüber korrosivem Angriff maßgeblich beeinflussen. Die oben dargestellten Ergebnisse der XPS- und SNMS-Untersuchungen wiesen bei aceton-entfetteten Aluminiumoberflächen hohe Konzentrationen des aus elektrochemischer Sicht unedlen Magnesiums nach, während gebeizte Fügeteile keine oberflächennahen Mg-Anreicherungen aufwiesen. Bei mechanischen Vorbehandlungsverfahren wie z.B. dem Druckluftstrahlen mit Edelmetallpulver entstehen Druckeigenspannungen in der AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche im Bereich von ca.  $-70$  MPa.<sup>132</sup> Durch die Kaltverformung des metallurgischen Gefüges entstehen Stufen- und Schraubensetzungen, die bevorzugte Ausgangspunkte für die korrosive Metallauflösung bilden.

Ausgehend von diesem Ansatz wäre daher eine Korrelation der an den Bruchflächen der Klebungen detektierten, korrosionsinduzierten Schadensmechanismen mit elektrochemischen Analysen an den unterschiedlich vorbehandelten Fügeteilen zu erwarten. Potentiodynamische Stromdichte-Potentialmessungen zur Bestimmung des Durchbruchpotentials an den diskutierten Aluminiumoberflächen im chloridhaltigen Elektrolyten bestätigen diese Hypothese jedoch nicht zweifelsfrei (Diagramm 48).

Lediglich die korundgestrahlten Substrate zeigen im Bezugssystem eine Verschiebung des Durchbruchpotentials hin zu höheren Potentialdifferenzen. Nur in diesem Fall bietet eine relativ geringere Passivität gegenüber Lochfraß einen Erklärungsansatz für die schlechtere Beständigkeit der mechanisch vorbehandelten Klebungen in korrosiven Medien. Sowohl aceton-entfettete, alkalisch gebeizte, als auch in konzentrierter Salpetersäure vorbehandelte Aluminiumoberflächen wiesen nahezu identische Durchbruchpotentiale im verwendeten Elektrolyten auf. Mit Ausnahme der alkalisch gebeizten Oberflächen, bei denen vornehmlich lokal begrenzte Metallauflösung beobachtet wurde, konnte bei allen übrigen Oberflächen optisch eine flächige Aluminiumhydroxidbelegung festgestellt werden (Bild 7).

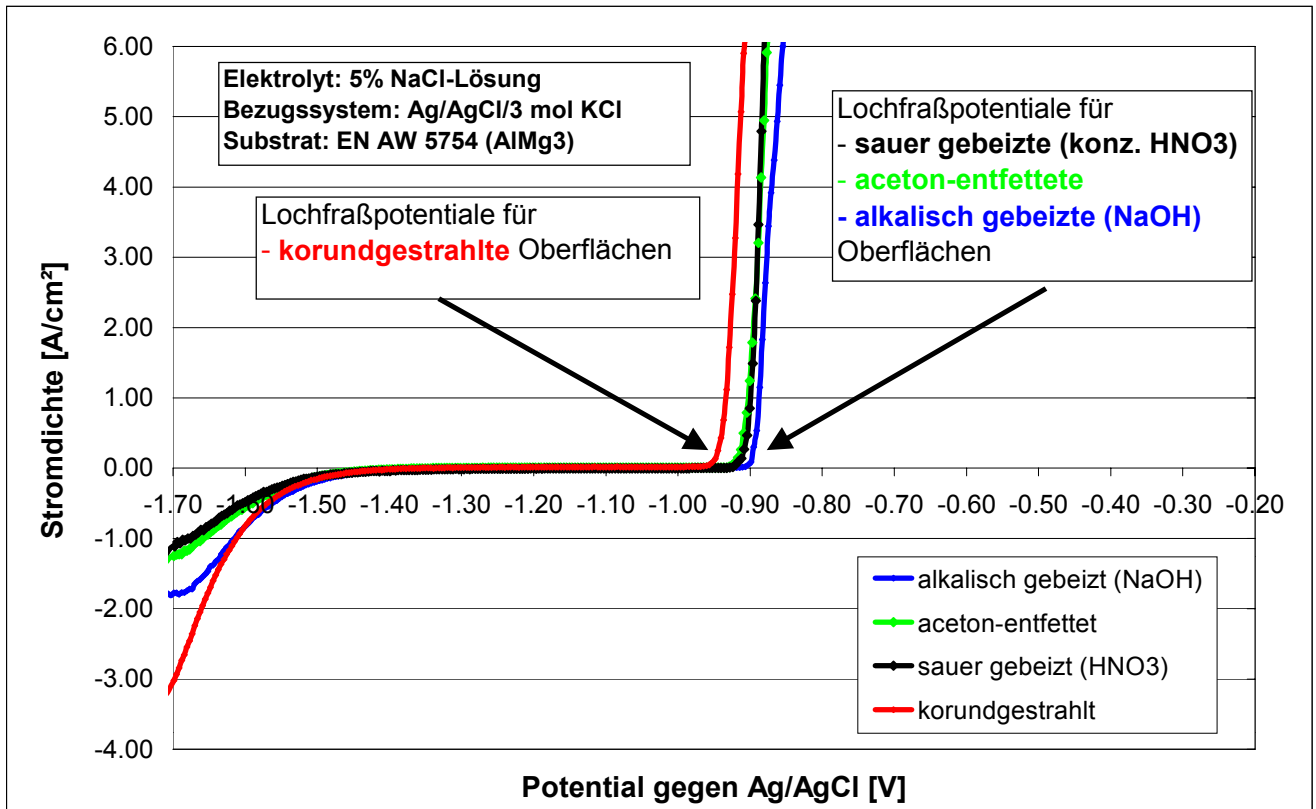


Diagramm 48: Stromdichte-Potentialmessungen an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten



Bild 7: Korrosionsbilder nach Stromdichte-Potentialmessungen



Die jeweils über einen Zeitraum von 144 Stunden durchgeführte Bestimmung der freien Korrosionspotentiale in Abhängigkeit der eingesetzten Vorbehandlung zur Ermittlung eines quasi-stationären Zustands innerhalb des eingesetzten Korrosionssystems deutet ebenfalls nicht auf stabile Passivierungsschichten bei alkalisch bzw. sauer gebeizten Probenoberflächen hin. Der zeitabhängige Potentialverlauf unterscheidet sich nur wenig von dem der acetonefetteten Oberflächen. Lediglich die oberflächennah hochverformten korundgestrahlten Aluminiumproben weisen zunächst höhere Mischpotentiale auf. Der kontinuierlich, ohne Einwirkung äußerer Ströme ablaufende Korrosionsprozess führt hier zu einem stetigen Materialabtrag und damit zu einer Reduzierung der durch die mechanische Behandlung induzierten metallurgischen Gefügedefekte. Nach etwa 130 Stunden stellte sich unabhängig von der Oberflächenvorbehandlung ein quasi-stationärer Zustand im Bereich -1,10 bis -1,12 V gegenüber der Bezugselektrode ein (Diagramm 49).

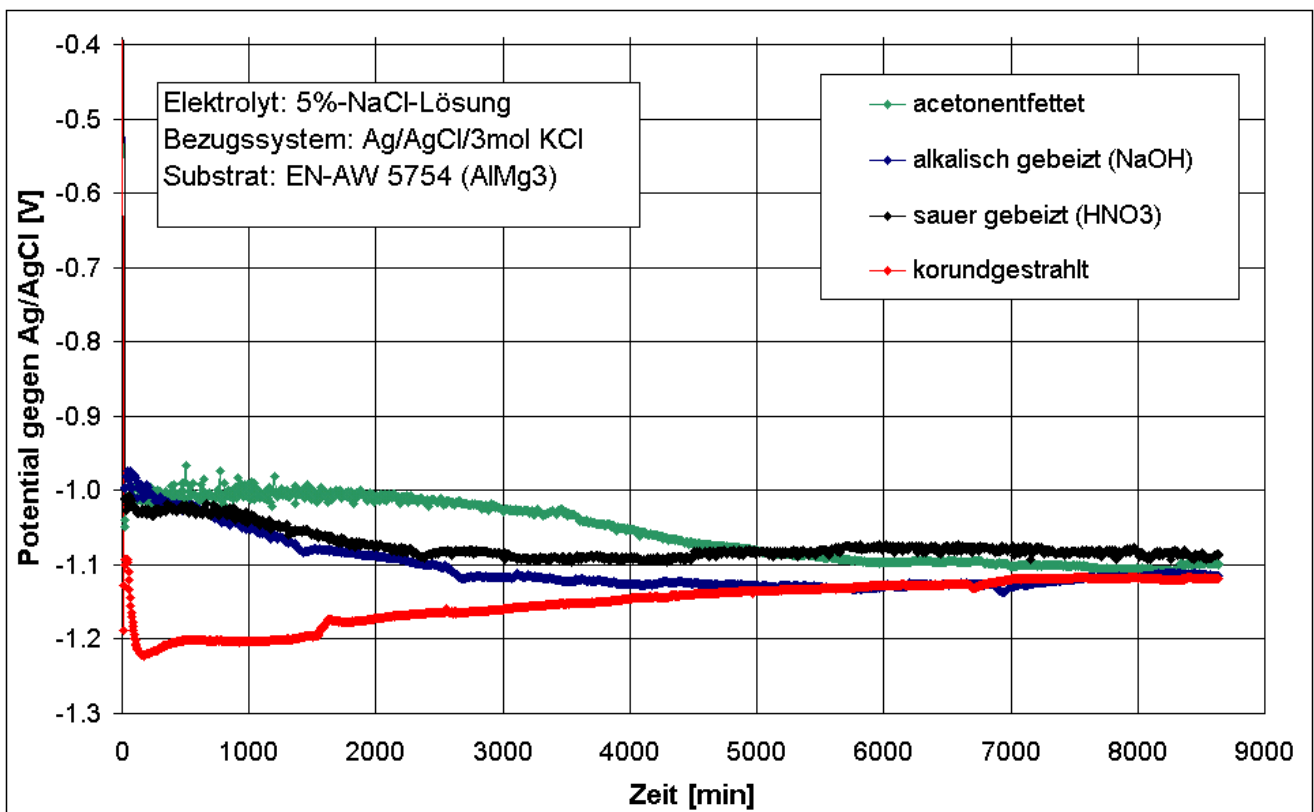


Diagramm 49: Messung des freien Korrosionspotentials an unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten

Vor dem Hintergrund der gegenüber den lediglich aceton-entfetteten Proben vergleichbaren elektrochemischen Eigenschaften kann die phänomenologisch nachgewiesene, vorteilhaftere Beständigkeit der mit konzentrierter Salpetersäure vorbehandelten Klebungen in korrosiven Medien nicht durch eine erhöhte Oberflächenpassivität erklärt werden. Wenngleich die gute Beständigkeit von Aluminium gegenüber konzentrierter Salpetersäure allgemein auf die Entstehung einer elektrochemisch passivierenden Oxidschicht zurückgeführt wird, bietet diese Deckschicht gegenüber chloridionen-induzierter Korrosion keinen wirkungsvollen Schutz. Dies verdeutlicht, dass der Versuch, Alterungsphänomene von Klebungen ausschließlich auf elektrochemische Eigenschaften der jeweiligen Metalloberflächen zurückzuführen, zuweilen in die Irre führt, da hier a priori die Adhäsion zwischen Polymer und Substrat als ein den Alterungsprozess maßgeblich beeinflussender Faktor außer acht gelassen wird.

### 5.2.2.5 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt, kommt einer makroskopischen Dimension der Oberflächenstruktur, also den ingenieurmäßig durch verschiedene statistische Kennwerte klassifizierten lateralen Rauheitsgraden, keine dominierende Bedeutung für die zu erwartende Qualität von Metallklebungen zu. Daher soll nachfolgend ein potentieller Einfluss auf submikroskopischer Ebene nahe der Dimension applizierter Präpolymere untersucht werden. So wurden ultradünne Querschnitte aus unterschiedlich vorbehandelten Klebungen präpariert. Mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurden die im Rahmen dieser Studie eingesetzten Vorbehandlungsverfahren hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Morphologie der Festkörperoberfläche analysiert. Die nachfolgenden Bilder zeigen die mit TEM detektierten Grenzschichtstrukturen in zwei Vergrößerungsstufen. Sie geben Aufschluss sowohl über die makroskopische ( $> 1\mu\text{m}$ ) als auch mikroskopische ( $< 1\mu\text{m}$ ) Gestalt der durch die jeweiligen Vorbehandlungsverfahren generierten Oberflächen.

Aceton-entfettete Aluminiumoberflächen zeigen unabhängig von der gewählten TEM-Auflösung einen scharfen Übergang zwischen Substrat und Klebstoff mit einer definiert ausgeprägten Grenzschicht. Während die Querschnitte korundgestrahlter Klebungen makroskopisch extrem zerklüftete Grenzschichtstrukturen aufweisen, beobachtet man jedoch bei höherer Auflösung - ähnlich den entfetteten Oberflächen – einen definierten Übergang zwischen Festkörperoberfläche und Polymer (Abbildung 28).

Im Gegensatz hierzu weisen die alkalisch gebeizten Proben in diesen Dimensionen eine ungleichmäßig dünne, filigrane Struktur auf. Wesentlich gleichmäßiger und in ihrer Gestalt kompakter erscheint eine ca. 80 nm dicke, submikroskopisch poröse Schicht auf den in konzentrierter Salpetersäure gebeizten Aluminiumoberflächen (Abbildung 29). Dass es sich bei dieser Schicht um Aluminiumoxid handelt, belegt ein an den Ultradünnschnitten durchgeführtes EDX-Sauerstoff-Mapping (Abbildung 30 und Abbildung 31).

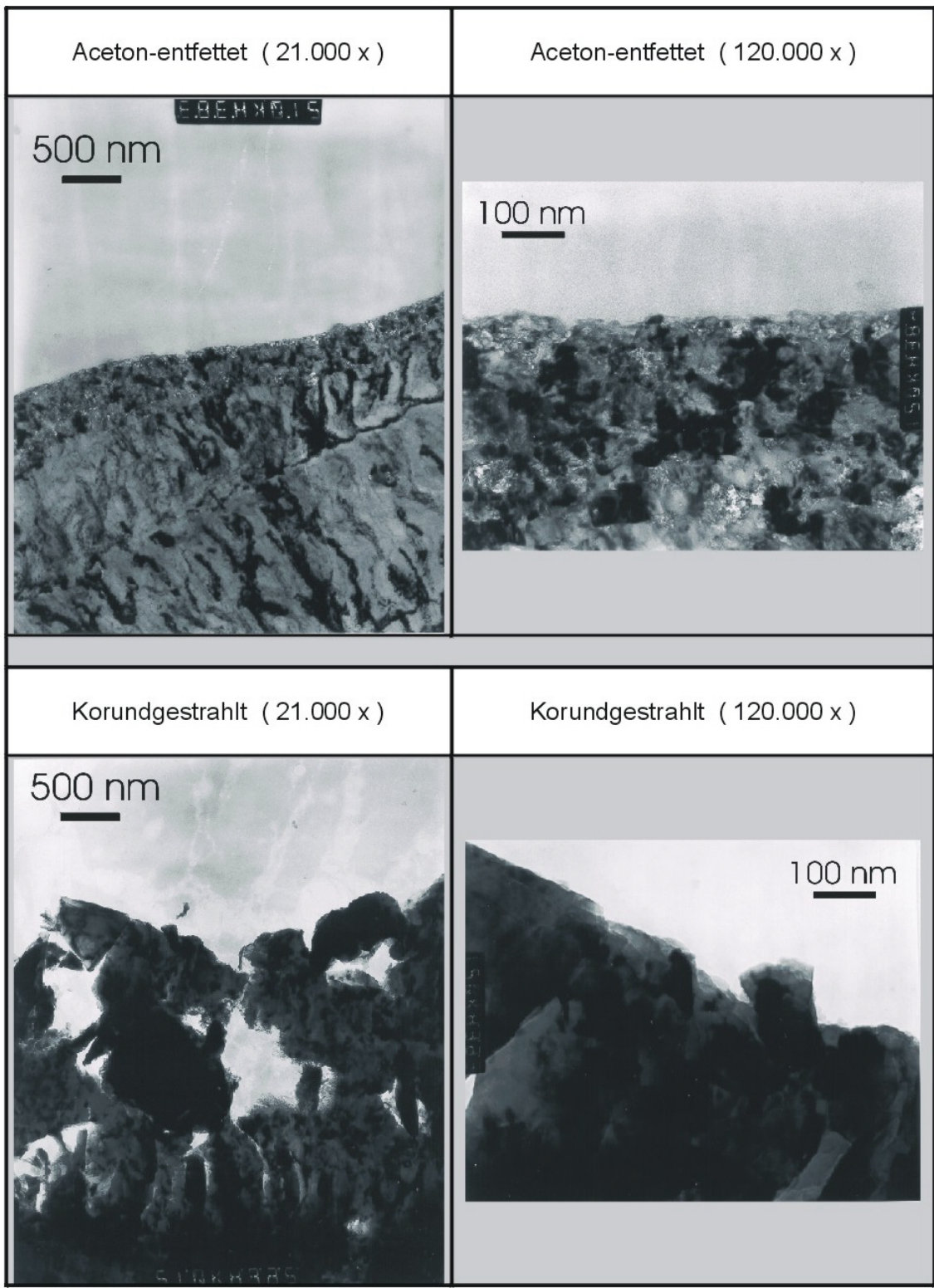


Abbildung 28: Ultradünne Querschnitte an aceton-entfetteten und korundgestrahlten Aluminiumklebungen



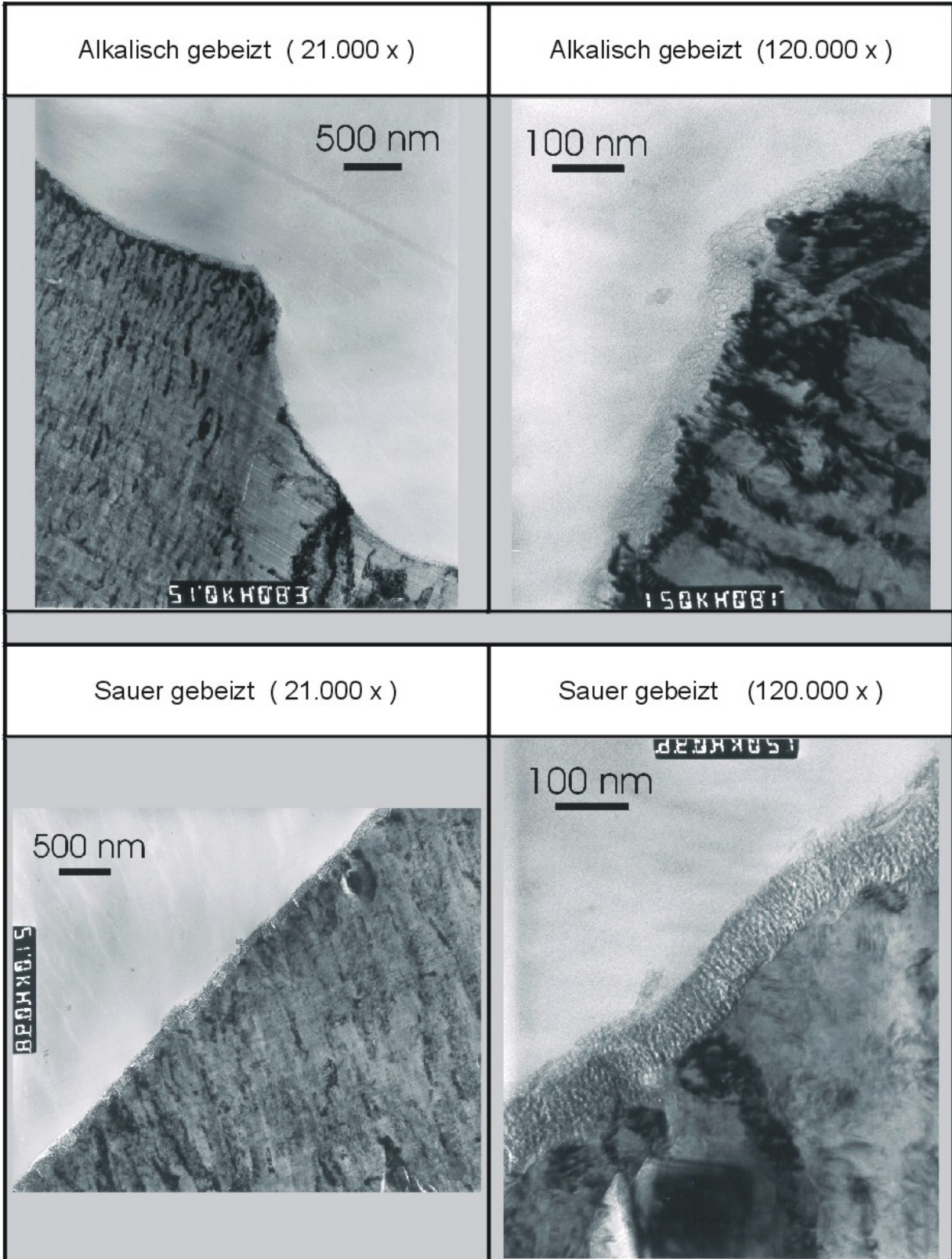


Abbildung 29: Ultradünne Querschnitte an alkalisch und sauer gebeizten Aluminiumklebungen

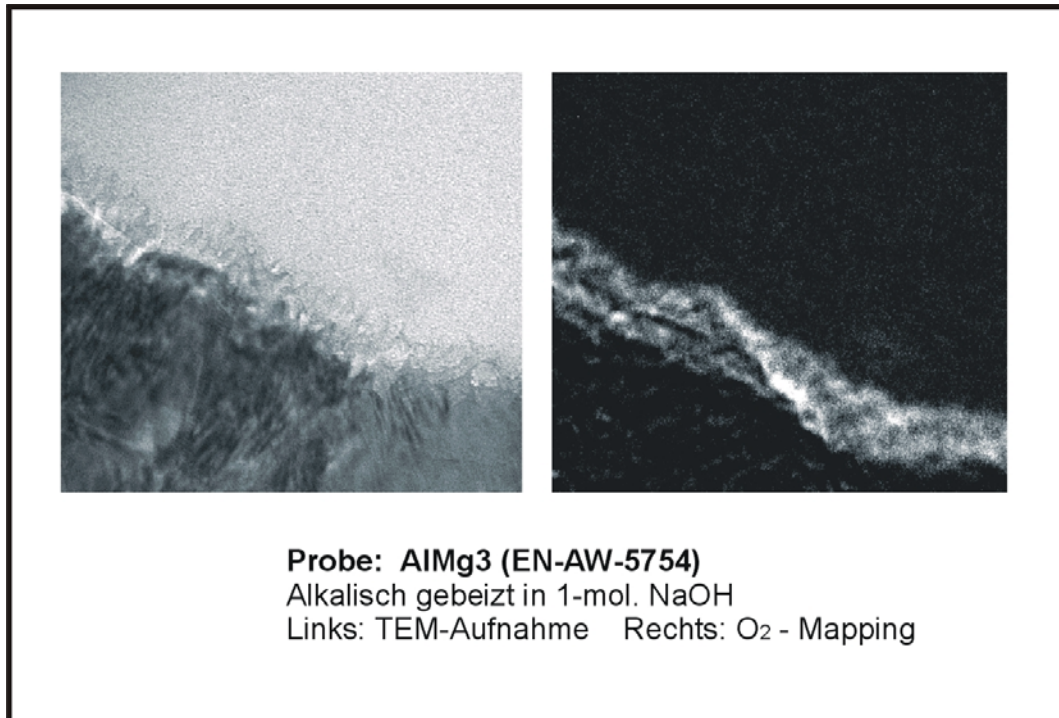


Abbildung 30: Sauerstoff-Mapping am Ultradünnschnitt einer alkalisch gebeizten Aluminiumoberfläche

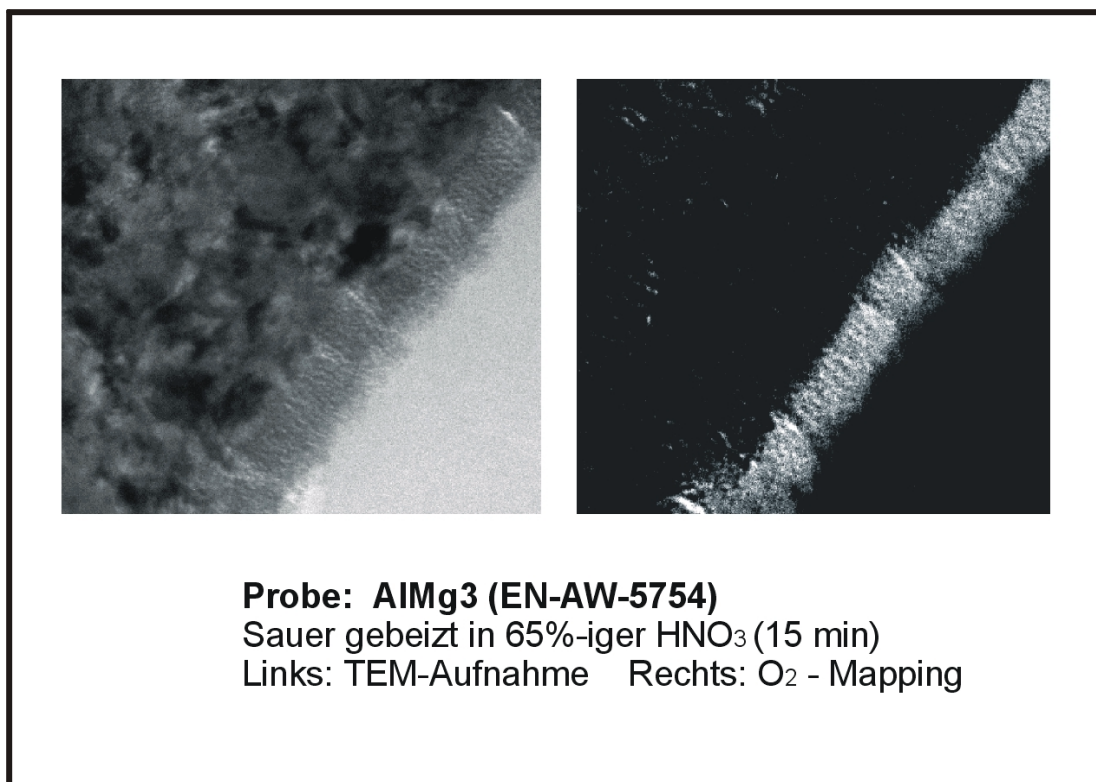


Abbildung 31: Sauerstoff-Mapping am Ultradünnschnitt einer sauer gebeizten Aluminiumoberfläche

Die submikroskopischen Strukturen der Aluminiumoberfläche deuten in Verbindung mit deren guter Alterungscharakteristik in Klebverbindungen bei korrosiver Belastung wiederum darauf hin, dass die ausschließliche Betrachtung chemischer Haftungs- und Enthafungsreaktionen zur Beschreibung von Alterungsprozessen bei Metall-Polymerverbunden nicht ausreicht. Durch die Verschiebung der Metall / Polymer-Grenzschicht in die „Nano-Morphologie“ der Oberfläche hinein, entsteht eine verbundwerkstoffartige, organisch / anorganische Grenz-Zone. Die Kinetik der angreifenden, vor allem korrosiven Schädigungsmechanismen wird dadurch offenbar deutlich gehemmt. Zusätzlich entsteht ein homogenerer Übergang zwischen Festkörperoberfläche und Klebstoff, der in diesem Bereich sowohl die Polymernetzwerkstruktur als auch die Bruchmechanik des gesamten Verbundes beeinflussen kann<sup>133</sup>. Ein potentieller Einfluss mechanischer Adhäsion infolge mikromechanischer Verzahnung des Polymers mit der Festkörperoberfläche wird aufgrund der hier betrachteten Dimensionen als nicht signifikant erachtet.

### 5.2.3. Synoptische Betrachtung der phänomenologischen und oberflächenanalytischen Ergebnisse

Im Rahmen der phänomenologischen Betrachtungen in Form der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Festigkeitsuntersuchungen wurde die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde weder durch die Art der eingesetzten Substratlegierung, noch von dem verwendeten Klebstoff maßgeblich bestimmt. Ursächlich für das Alterungsverhalten der Klebungen in korrosiven Medien ist die dem Verklebungsprozess vorgeschaltete Vorbehandlung der Füge-teiloberflächen. Der Zustand des erzeugten Haftgrundes hat somit erheblichen Einfluss auf die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung, die hier als dominierender Schädigungsmechanismus auf die Metall-Polymer-Verbindung wirkt. Die in Abbildung 32 dargestellte, hinsichtlich ihrer Differenzierungskriterien bewusst vereinfachte Matrix dient dem Versuch einer synoptischen Betrachtung der in Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 erarbeiteten phänomenologischen und oberflächenanalytischen Resultate. Die durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen zeigten hier ausnahmslos eine vergleichsweise schlechtere Beständigkeit von Aluminium-Epoxidharzklebungen, deren Füge-teile vor der Klebstoffapplikation acetontfettet oder korundgestrahlt wurden.

| Qualitative Bewertung der Ergebnisse nach relativen Unterschieden hinsichtlich... |  | Oberflächenvorbehandlung |                  |              |                           |
|---|--|--------------------------|------------------|--------------|---------------------------|
|   |  | Aceton-entfettet         | Korund-gestrahlt | NaOH-gebeizt | HNO <sub>3</sub> -gebeizt |
| Phänomenologische Ergebnisse  | Langzeitbeständigkeit in korrosiven Medien bei Klebungen mit:        |                          |                  |              |                           |
|   | Substratwerkstoff : EN-AW 2017                                       | schlecht                 | schlecht         | gut          | gut                       |
|   | Substratwerkstoff : EN-AW 2007                                       | schlecht                 | schlecht         | gut          | gut                       |
|   | Substratwerkstoff : EN-AW 5754                                       | schlecht                 | schlecht         | gut          | gut                       |
| Oberflächenanalytische Ergebnisse   | Benetzungseigenschaften (Randwinkel)                                 | schlecht                 | gut *)           | gut          | gut                       |
|   | Kohlenstoffkontamination (XPS)                                       | hoch                     | niedrig          | niedrig      | hoch                      |
|   | Mg-Anreicherung an der Oberfläche (XPS)                              | hoch                     | niedrig          | niedrig      | niedrig                   |
|   | Mg-Anreicherung in oberflächennahen Schichten (SNMS)                 | hoch                     | **)              | niedrig      | niedrig                   |
|   | Passivität der Oberfläche (Elektrochemie)                            | besser                   | schlecht         | besser       | besser                    |
|   | Ausbildung einer nanostrukturierten Oberfläche infolge Vorbehandlung | nein                     | nein             | ja           | ja                        |

\*): Randwinkelmessungen an gestrahlten Oberflächen sind wegen potentieller Kapillareffekte kritisch zu bewerten  
 \*\*): Keine Messungen durchgeführt; Problem der topographiebedingten, ungleichmäßigen Abtragsrate beim SNMS-Sputterprozess

Abbildung 32: Übersichtsmatrix der phänomenologischen und oberflächenanalytischen Resultate



Als grenzschichtnah angreifender Schädigungsmechanismus konnte bei den gealterten Proben anhand optischer Bruchflächenanalyse eine von den ungeschützten Fügeiteilkanten ausgehende, in das Innere der Klebung fortschreitende Bondline-Corrosion detektiert werden.

Demgegenüber führen die in Natronlauge bzw. konzentrierter Salpetersäure gebeizten Fügeiteiloberflächen zu wesentlich korrosionsbeständigeren Klebungen. Die Bruchflächen zeigten hier durchweg (grenzschichtnah-) kohäsives Versagen der Klebschicht.

Die Ergebnisse der durchgeführten oberflächenanalytischen Untersuchungen lieferten zur Erklärung der phänomenologischen Resultate ein weitgehend uneinheitliches Bild. Weder das Benetzungsverhalten bzw. die freie Oberflächenenergie der unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen, noch deren mittels Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie untersuchter organischer Kontaminationsgrad nach der Vorbehandlung lassen eine eindeutige Zuordnung zum Alterungsverhalten der Klebungen in korrosiven Medien zu.

In Übereinstimmung mit der Literatur konnten an aceton-entfetteten Aluminiumproben oberflächennahe Konzentrationen des elektrochemisch unedlen Legierungsbestandteils Magnesium festgestellt werden. Dennoch scheitert der Versuch, die durch interkristalline Diffusionsprozesse entstandenen Magnesiumanreicherungen in natürlich gewachsenen Deckschichten als schlüssiges Indiz für eine verminderte Korrosionsbeständigkeit der Oberflächen in chloridionenhaltigen Elektrolyten anzuführen. Das gemessene Durchbruchpotential unterscheidet sich nicht signifikant von magnesiumfreien, alkalisch oder sauer gebeizten Oberflächen. Dies gilt ebenso für das sich im Zeitablauf als quasi-stationärer Zustand einstellende Ruhepotential. Lediglich die durch das Druckluftstrahlen mit Edelkorund mechanisch vorbehandelten Oberflächen zeigen eine verminderte elektrochemische Passivität, die auf die induzierten, oberflächennahen Gefügedefekte zurückgeführt werden können. Stufen- oder Schraubenversetzungen im metallischen Gitter stellen bevorzugte Startpunkte für elektrochemische Korrosion dar.

Es zeigte sich somit, dass eine ausschließlich (elektro-) chemische Betrachtungsweise zur Beurteilung und Prognose langzeitbeständiger Verbunde, die Phänomene an künstlich gealterten Proben nur unzureichend bzw. nicht zweifelsfrei erklären konnte.

Lediglich anhand der Ergebnisse der Analysen zur submikroskopischen Morphologie unterschiedlich vorbehandelter Fügeiteiloberflächen konnte eine Korrelation mit den phänomenologischen Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminium-Epoxidharz-

Verbunde in korrosiven Medien hergestellt werden. Während acetonentfettete und korundgestrahlte Klebungen im nanoskopischen Grenzschichtbereich einen definierten Metall/Polymerübergang aufweisen, bildet sich bei alkalisch- und sauer gebeizten Aluminiumoberflächen eine zum Teil filigran strukturierte Oxid/Polymergrenzzone aus. Die daraus abgeleitete Hypothese hinsichtlich eines signifikanten Einflusses der Nanomorphologie von Füge-  
teiloberflächen auf die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung soll im folgenden Kapitel anhand weiterer Untersuchungen überprüft werden

#### 5.2.4. Überprüfung des Einflusses nanostrukturierter Aluminiumoberflächen auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde

Um die Wirksamkeit der durch die Vorbehandlung in konzentrierter Salpetersäure entstehenden submikroskopischen Oxidschichtstrukturen auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminium-Klebungen zu überprüfen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Untersuchungen durchgeführt.

Zunächst wurden hierzu die Fügeflächen der rotationssymmetrischen Zugprüfkörper mit Hilfe einer Ultrapräzisionsdrehmaschine am Lehrstuhl für Feinwerktechnik der Technischen Universität Kaiserslautern bearbeitet. Dieses aufwendige, spanabhebende Verfahren ermöglichte die Herstellung von Referenzproben mit extrem glatten Oberflächen, deren technische Rauheitsgrade im nm-Bereich liegen. Nach mehrstufigem Entfetten in Aceton wurde ein Teil dieser Proben über einen Zeitraum von drei Stunden in konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur gelagert, anschließend mit demineralisiertem Wasser gespült und im Umluftofen getrocknet. Das optische Aussehen dieser Aluminiumoberflächen vor und nach dem sauren Tauchbeizen zeigt Bild 8. Der chemische Angriff der konzentrierten Salpetersäure ist

lediglich durch das verminderte Lichtreflexionsvermögen der vorbehandelten Oberfläche erkennbar.

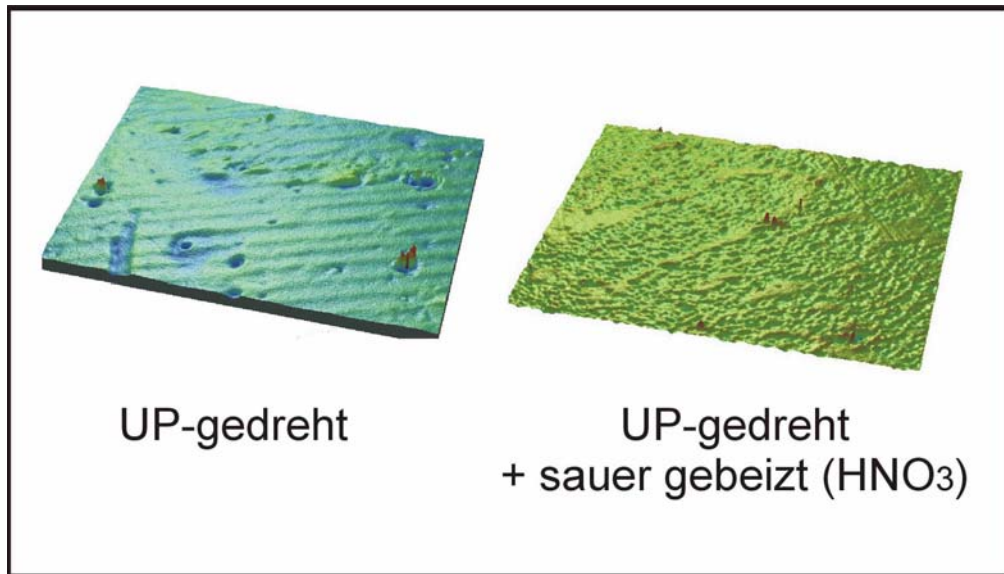


**Bild 8: UP-gedrehte Aluminiumoberflächen vor und nach Beizen in konz. Salpetersäure**

Wenngleich die Rauheitskenngrößen beider Oberflächen im technischen Sinne keinerlei signifikante Unterschiede aufweisen (Tabelle 19), zeigen die mit Hilfe der Weißlichtinterferometrie ermittelten, dreidimensionalen Profile hinsichtlich der Oberflächenstrukturen dennoch unterschiedliche Charakteristiken: Während nach dem Ultrapräzisionsdrehen auf der Oberfläche noch recht deutlich die riefenartigen Bearbeitungsspuren des Diamantwerkzeuges erkennbar sind, werden diese Strukturen nach dem sauren Beizprozess von mikroskopisch kleinen Unebenheiten überlagert (Abbildung 33).

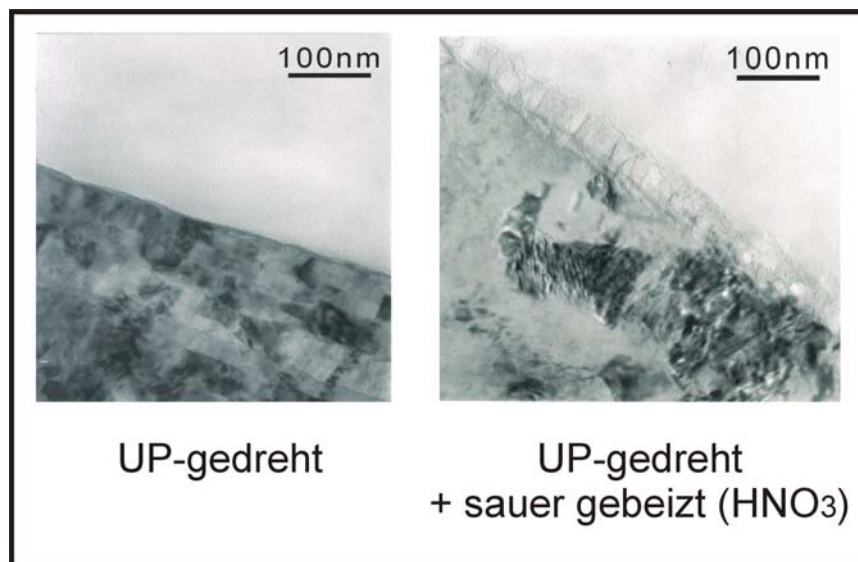
**Tabelle 19: Rauheitskenngrößen ultrapräzisionsgedrehter Aluminiumoberflächen**

| Rauheitskenngröße | UP-gefräst | UP-gefräst + HNO <sub>3</sub> |
|-------------------|------------|-------------------------------|
| R <sub>a</sub>    | 26,37 nm   | 32,37 nm                      |
| R <sub>q</sub>    | 41,64 nm   | 43,76 nm                      |
| R <sub>t</sub>    | 1,28 µm    | 1,39 µm                       |



**Abbildung 33: 3D-Profile ultrapräzisionsgedrehter Aluminiumoberflächen**

Die an diesen Oberflächen durchgeführten transelektronen-mikroskopischen Untersuchungen zeigen gegenüber den Referenzproben auch hier die auf den sauren Beizprozess zurückzuführende Entstehung filigraner Oxidschichtstrukturen (Abbildung 34).



**Abbildung 34: TEM-Analysen an ultrapräzisionsgedrehten Aluminiumoberflächen**

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Resultaten der bisherigen Festigkeitsuntersuchungen wurden auch derart vorbehandelte Zugproben mit dem vorher verwendeten einkomponenti-

gen Epoxidharzklebstoff Betamate XD 4600 gefügt und die Korrosionsbeständigkeit dieser Verbunde im Salzsprühtest überprüft.

Nach einem Zeitraum von 2.500 Stunden verlieren Klebungen, deren Oberflächen vor dem Verkleben nur ultrapräzisionsgedreht wurden, etwa 75% ihrer ursprünglichen Festigkeit. Demgegenüber kann bei Aluminium-Epoxidharz-Verbunden, deren Fügeiteiloberflächen infolge der Salpetersäurenachbehandlung nanostrukturierte Oxidschichten bereitstellen, nur ein vergleichsweise geringer Festigkeitsabfall detektiert werden (Diagramm 50).

Die optische Bruchflächenanalyse zeigt bei den vor dem Fügen UP-gedrehten Referenzklebungen deutliche Anzeichen einer von den ungeschützten Fügeiteilkanten ausgehende, ins Innere der Klebung fortsetzende korrosive Unterwanderung der Klebschicht. Die vor dem Verkleben im sauren Beizprozess nachbehandelten UP-Proben weisen demgegenüber vollständig kohäsives Versagen auf (Abbildung 35).

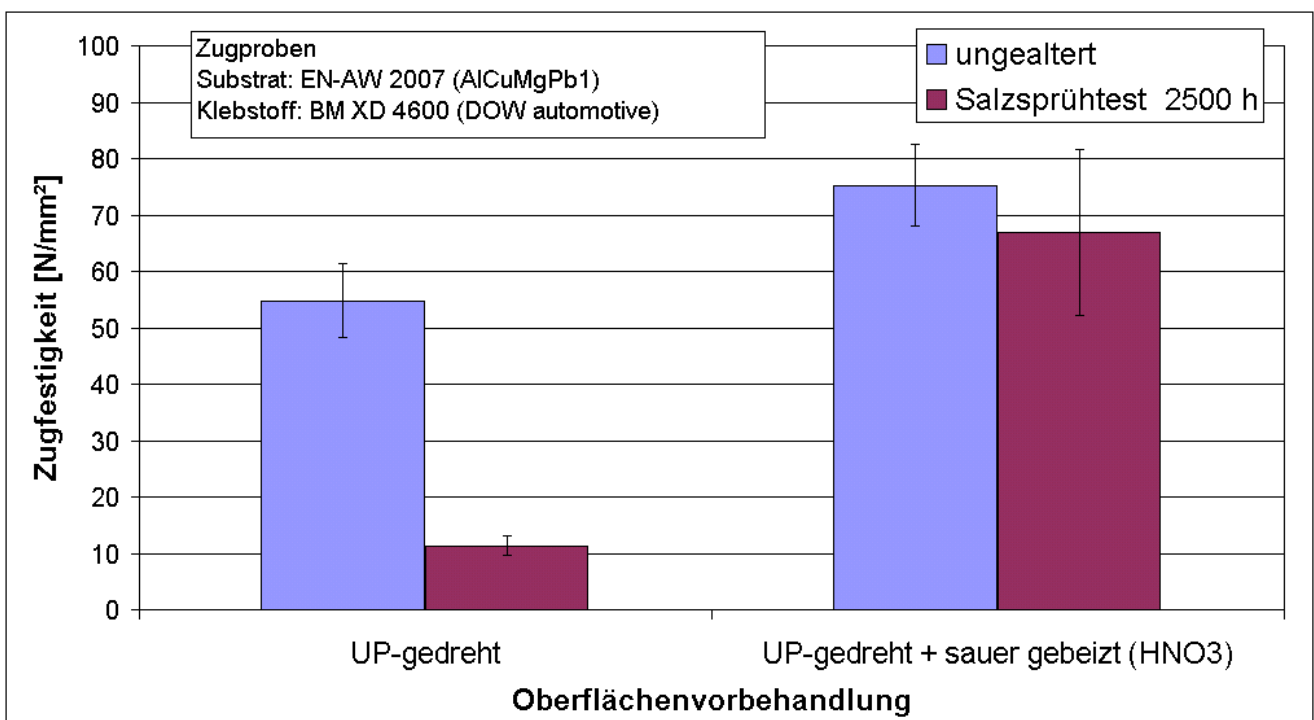


Diagramm 50: Zugfestigkeiten UP-gedrehter Aluminiumklebungen

## Optische Bruchflächenanalyse:

Substrat: EN AW-2007 (AlMgCuPb)

Klebstoff: BM XD 4600

Alterungssimulation: Salzsprühstest (DIN 50 021)

Alterungsdauer: 2.500 Stunden



UP-gedreht



UP-gedreht  
+ sauer gebeizt (HNO<sub>3</sub>)

Abbildung 35: Bruchflächen UP-gedrehter Zugproben

Die Hypothese des signifikanten Einflusses der durch Vorbehandlungsverfahren generierten Nanomorphologie von Fügeiteiloberflächen auf die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung wird durch weitere Experimente in Form des in Kapitel 4.5.8 beschriebenen beschleunigten Korrosionstests gestützt. Die nachfolgenden Tabellen zeigen ausgehend vom ungealterten Zustand das Voranschreiten der Delaminationsfront infolge korrosiver Unterwanderung auf unterschiedlich vorbehandelten Klebungen (Tabelle 20 bis Tabelle 23). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den vorherigen Ergebnissen wurde auch hier wieder der 1K-EP-Klebstoff Betamate XD 4600 verwendet. Die Resultate des beschleunigten Korrosionstests korrelieren phänomenologisch mit dem Schadensbild nach künstlicher Alterung im Salzsprühstest. Der Übergang von helleren zu dunkleren Klebstoffzonen lokalisiert optisch die Delaminationsfront, deren Abstand vom Fügeiteilrand als Maß für die Kinetik der korrosiven Unterwanderung herangezogen werden kann. Dies gilt insbesondere bei dem beschleunigten



terwanderung herangezogen werden kann. Dies gilt insbesondere bei dem beschleunigten Korrosionstest, da hier durch das Anlegen einer konstanten Korrosionsstromdichte an die unterschiedlich vorbehandelten Proben die Intensität des korrosiven Angriffs normiert wurde. Auch hier zeigt sich sowohl nach konventionellem Salzsprühstest als auch nach beschleunigtem Korrosionstest eine vergleichsweise hohe Sensitivität der aceton-entfetteten sowie korundgestrahlten Klebungen gegenüber dem korrosiven Angriff (Tabelle 20 und Tabelle 21). Zur besseren Visualisierung der Ergebnisse kennzeichnen die in den Bildern dargestellten geraden, dünnen Linien die Ränder der aufgeklebten Glas-Objektträger (vgl. Kap. 4.5.8). Die Pfeile zeigen auf die optisch detektierbare, mit Hilfe dickerer Linien eingezeichnete Delaminationsfront zwischen den jeweils unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumoberflächen und dem Klebstoff in Abhängigkeit der eingesetzten Alterungssimulation.

**Tabelle 20: Voranschreiten der korrosiven Unterwanderung bei acetonentfetteten Klebungen**


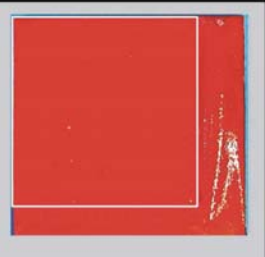
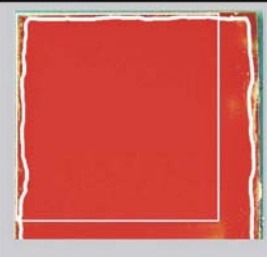
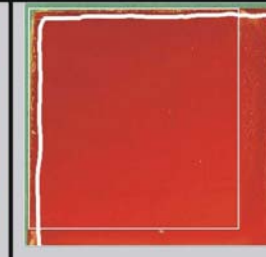
|                 | ungealtert | SST 2000h | Beschleunigter<br>Korr.-Test (3d) | Beschleunigter<br>Korr.-Test (6d) |
|-----------------|------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| acetonentfettet |            |           |                                   |                                   |

**Tabelle 21: Voranschreiten der korrosiven Unterwanderung bei korundgestrahlten Klebungen**

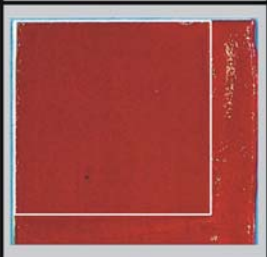
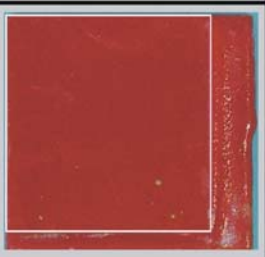
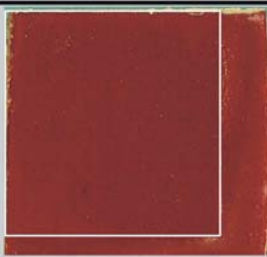
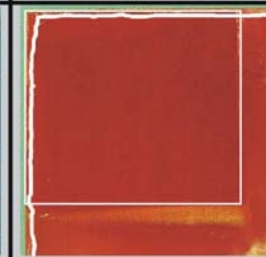
|                 | ungealtert | SST 2000h | Beschleunigter<br>Korr.-Test (3d) | Beschleunigter<br>Korr.-Test (6d) |
|-----------------|------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| korundgestrahlt |            |           |                                   |                                   |

Demgegenüber zeigen Proben, deren Oberflächen vor dem Klebstoffauftrag alkalisch bzw. sauer gebeizt wurden, nach zweitausend Stunden Salzsprühtest keinerlei Anzeichen einer beginnenden korrosiven Unterwanderung. Lediglich nach drei bzw. sechs Tagen im beschleunigten Korrosionstest können mit Hilfe des Lichtmikroskops erste Hinweise für eine von den Fügeteilkanten aus startende Schädigung entdeckt werden (Tabelle 22 und Tabelle 23).

**Tabelle 22: Voranschreiten der korrosiven Unterwanderung bei alkalisch gebeizten Klebungen**

|                                | ungealtert   | SST 2000h  | Beschleunigter<br>Korr.-Test (3d)   | Beschleunigter<br>Korr.-Test (6d)  |
|--------------------------------|--|--|---|--|
| alkalisch<br>gebeizt<br>(NaOH) |  |  |  |  |

**Tabelle 23: Voranschreiten der korrosiven Unterwanderung bei sauer gebeizten Klebungen**

|                                      | ungealtert  | SST 2000h   | Beschleunigter<br>Korr.-Test (3d)  | Beschleunigter<br>Korr.-Test (6d)   |
|--------------------------------------|---|---|--|---|
| Sauer gebeizt<br>(HNO <sub>3</sub> ) |  |  |  |  |

Dass vergleichbare Schadensmechanismen wie im beschleunigten Korrosionstest bzw. Salzsprühtest auch in realen Klebungen ablaufen, zeigen die Bruchflächen unterschiedlich vorbehandelter Zugscherproben nach zerstörender Prüfung. Ein Vergleich dieser Schadensbilder mit den Resultaten einer einjährigen, verschärften Freibewitterung belegen, dass diese beschleunigten Alterungssimulationen die während der Belastungen unter realen Klimabedingungen induzierten Schädigungsmechanismen zumindest qualitativ gut nachstellen können (Tabelle 24 bis Tabelle 27).



**Tabelle 24: Optische Bruchflächenanalyse an aceton-entfetteten Klebungen nach unterschiedlichen Alterungstests**

|                 | Beschleunigter Korrosionstest (6d) | Salzsprühtest (2000h) | Verschärfte Freibewitterung (365d) |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| acetonentfettet |                                    |                       |                                    |


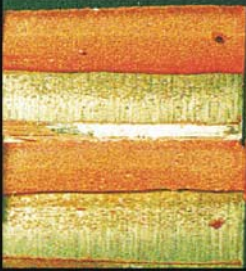

**Tabelle 25: Optische Bruchflächenanalyse an korundgestrahlten Klebungen nach unterschiedlichen Alterungstests**

|                 | Beschleunigter Korrosionstest (6d) | Salzsprühtest (2000h) | Verschärfte Freibewitterung (365d) |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| korundgestrahlt |                                    |                       |                                    |

**Tabelle 26: Optische Bruchflächenanalyse an alkalisch gebeizten Klebungen nach unterschiedlichen Alterungstests**

|                          | Beschleunigter Korrosionstest (6d) | Salzsprühtest (2000h) | Verschärfte Freibewitterung (365d) |
|--------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Alkalisch gebeizt (NaOH) |                                    |                       |                                    |

**Tabelle 27: Optische Bruchflächenanalyse an sauer gebeizten Klebungen nach unterschiedlichen Alterungstests**

|                                   | Beschleunigter Korrosionstest (6d)  | Salzsprühtest (2000h)  | Verschärfte Freibewitterung (365d)  |
|-----------------------------------|---|--|---|
| Sauer gebeizt (HNO <sub>3</sub> ) |  |  |  |

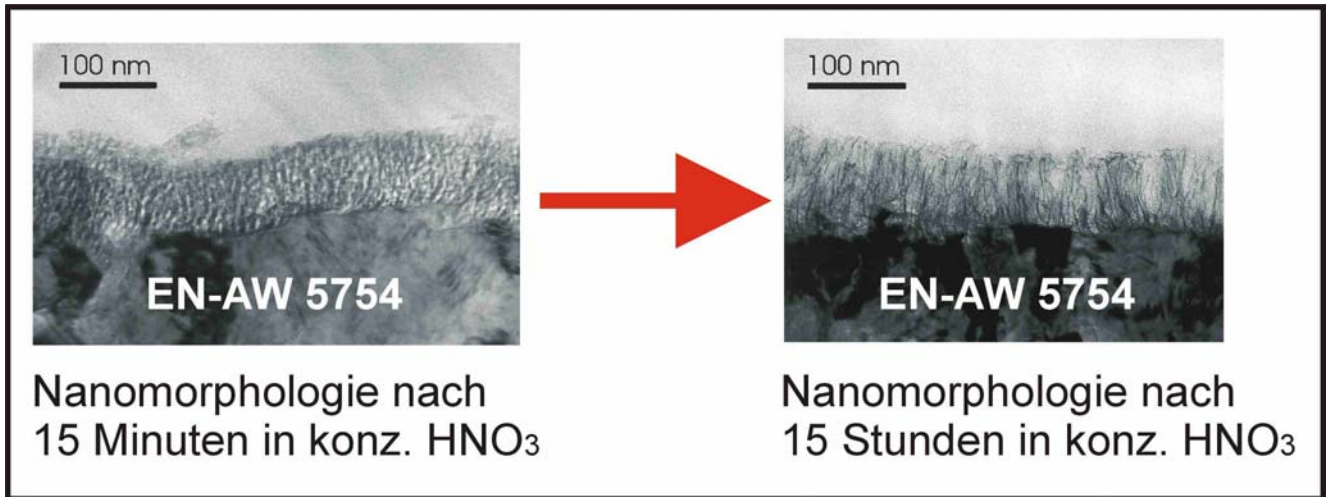
Eine Korrelation der Schädigungskinetik zwischen künstlicher und natürlicher Alterung, also im konkreten Fall die Prognostizierbarkeit der Geschwindigkeit und damit dem Ausmaß der korrosiven Unterwanderung mit den unter realen Klimabedingungen belasteten Klebungen ist freilich nicht möglich.

Aufgrund der phänomenologischen Vergleichbarkeit der Schadenscharakteristiken mit den Resultaten nach Alterung im Salzsprühtest gemäß DIN 50 021, scheint der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte beschleunigte Korrosionstest die in der Praxis häufig gestellte Forderung nach einem zeitsparenden Verfahren zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Klebungen zu erfüllen. Dennoch soll deutlich darauf hingewiesen werden, dass es zur Verifizierung einer potentiellen Gleichartigkeit der jeweils induzierten Schädigungsmechanismen noch umfangreicher, oberflächenanalytischer Untersuchungen bedarf.

Ein nächster Schritt zur Überprüfung des Einflusses nanostrukturierter Oberflächen auf die adhäsiven Eigenschaften von Aluminiumklebungen bestand in einer Optimierung der während des Beizprozesses in konzentrierter Salpetersäure entstehenden Morphologien.

Bereits eine Verlängerung der Vorbehandlungsdauer stellt hinsichtlich der erzeugten Nanomorphologie einen solchen Optimierungsschritt dar. Zwar disqualifiziert die Ausdehnung der Tauchzeit von 15 Minuten auf 15 Stunden – nicht zuletzt auch wegen der Arbeitsschutzproblematik infolge entstehender nitroser Gase – dieses Vorbehandlungsverfahren weitgehend für industrielle Anwendungen. Dennoch kann hierdurch die Strukturierung der Oxidschicht

offenbar wesentlich verfeinert werden. Die Schichtdicke der hierdurch beeinflussten, oberflächennahen Bereiche bleibt mit ca. 80 nm jedoch nahezu konstant (Abbildung 36).



**Abbildung 36: Veränderung der Nanomorphologie durch Verlängerung der Beizezeit**

Die Wirksamkeit eines derart erzeugten Haftgrundes auf die Langzeitbeständigkeit von Aluminiumklebungen in korrosiven Medien wurde im Salzsprühtest über einen in der Luftfahrtindustrie üblichen Testzeitraum von 5000 Stunden überprüft. Als Vergleichsproben dienen alkalisch gebeizte Zugscherproben, deren gute Beständigkeit nach 2000 Stunden in dieser Alterungssimulation bereits aus den vorherigen Untersuchungen bekannt war. Nach einem Zeitraum von 3000 Stunden konnte bei diesen Proben jedoch ein kontinuierlicher Festigkeitsabfall festgestellt werden. Bei Ende des Alterungstests waren alle Klebungen vollständig delaminiert. Im Gegensatz hierzu konnte bei AlMg3-Klebungen, deren Oberflächen vorher 15 Stunden in konzentrierter Salpetersäure vorbehandelt wurden auch nach dieser extremen, künstlichen Alterungsdauer keinerlei Festigkeitseinbußen gegenüber den ungealterten Referenzproben festgestellt werden (Diagramm 51). Die optische Bruchflächenanalyse zeigt bei alkalisch gebeizten Zugscherproben nach Testende vollständige korrosive Unterwanderung der Klebschicht. Die sauer gebeizten Proben weisen hingegen vollständig kohäsives Versagen auf. Auf keiner dieser Bruchflächen konnten Anzeichen einer von den Fügeiteilkanten aus voranschreitenden Bondline-Corrosion detektiert werden (Abbildung 37).

Eine derart vorteilhafte Langzeitbeständigkeit in korrosiven Medien wird beispielsweise in der Luftfahrtindustrie nur nach aufwendigen Vorbehandlungsprozessen über chromathaltige Picklingbeizen und Anodisierverfahren mit abschließender Primerapplikation erreicht.

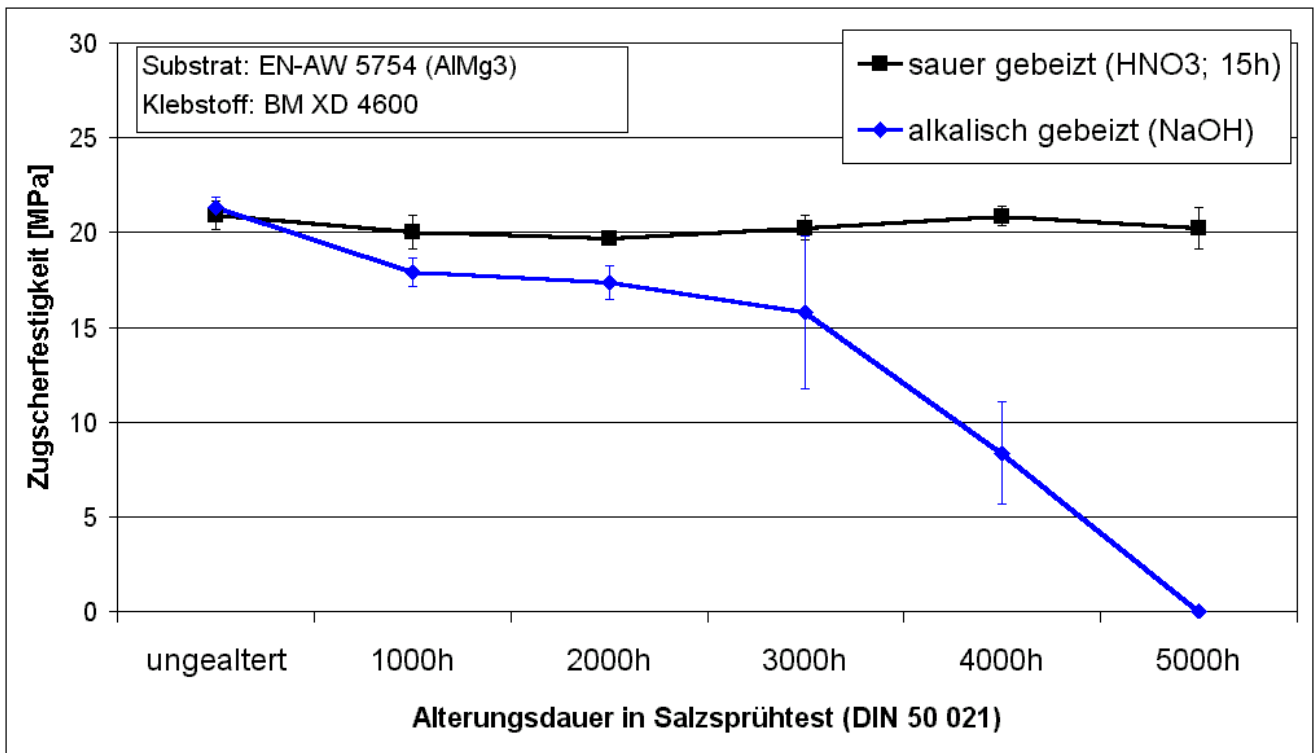


Diagramm 51: Festigkeitsverlauf alkalisch und sauer gebeizter Proben nach Alterung im Salzsprühstest über einen Zeitraum von 5.000 Stunden

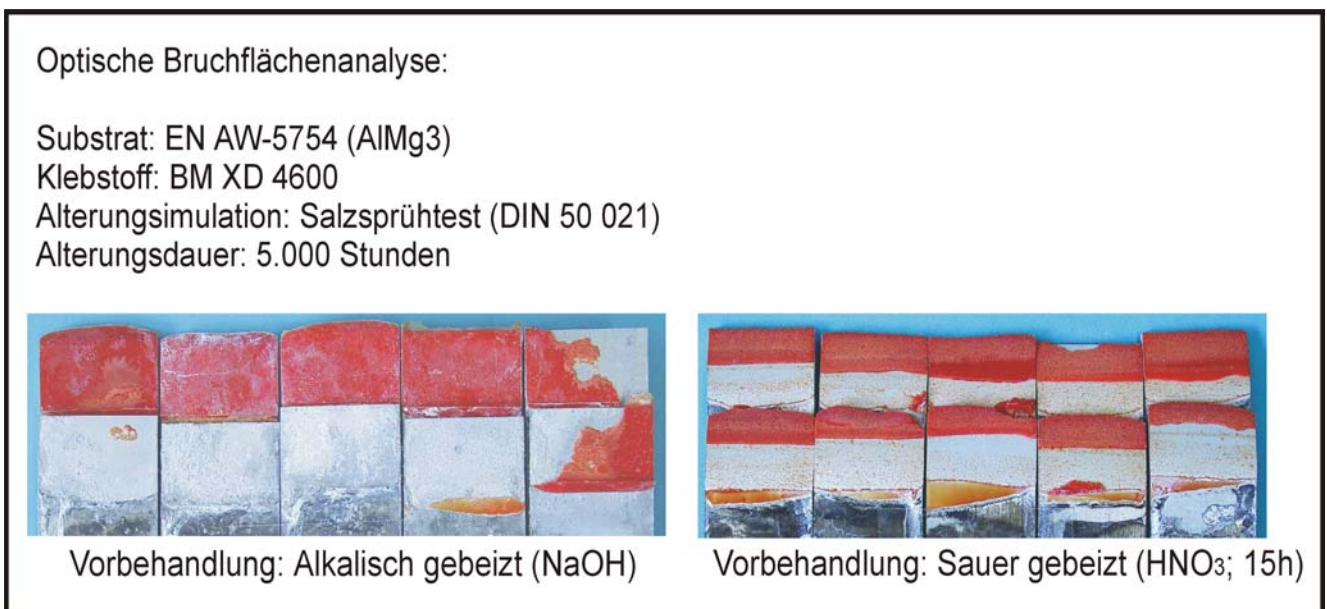


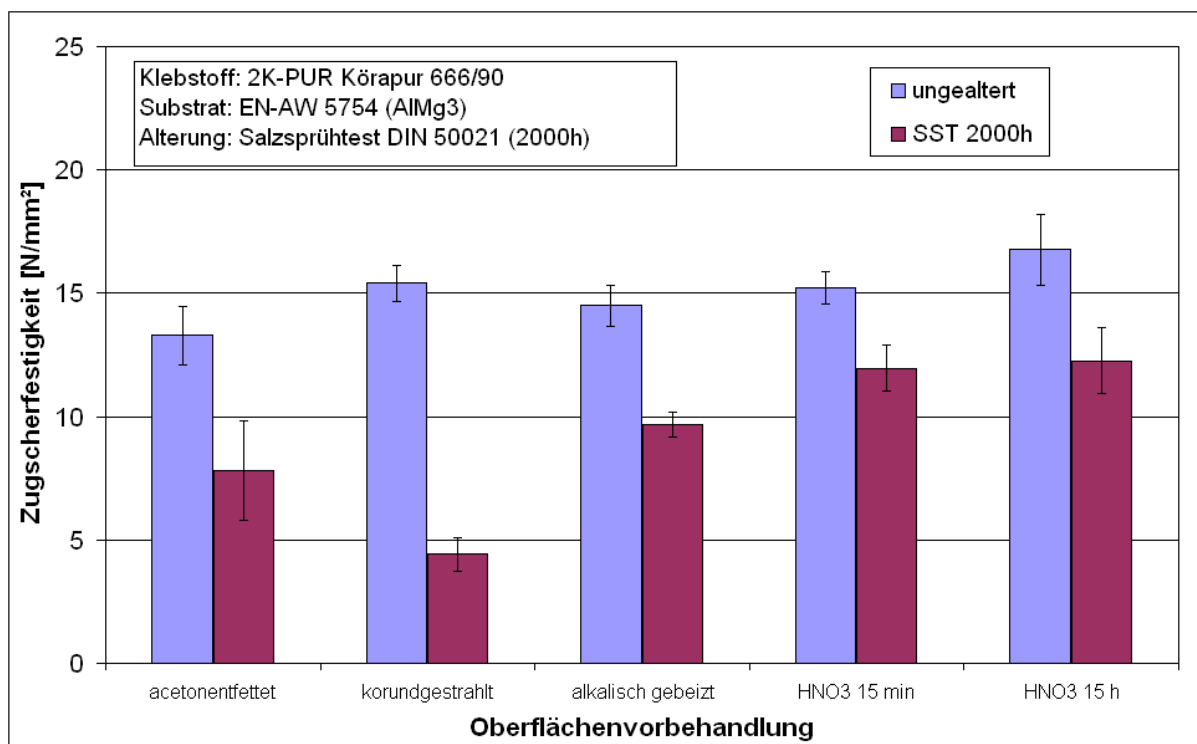
Abbildung 37: Bruchflächen unterschiedlich vorbehandelter Klebungen nach 5000h Alterung im Salzsprühstest

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine gegenüber Anodierschichten etwa dreifach dünnere, filigraner strukturierte Aluminiumoxidschicht für eine mindestens vergleichbare Wi-

derstandsfähigkeit der Aluminium-Epoxidharz-Verbunde gegen korrosive Angriffe offenbar ausreicht.

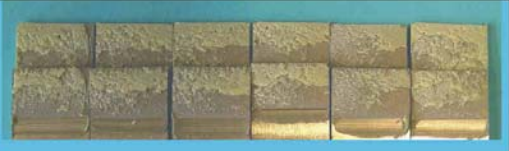









Um zu überprüfen, in wie weit diese Phänomene auf Klebstoffsysteme anderer chemischer Basis übertragbar sind, wurden die unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumfügeteile mit dem zweikomponentigen Polyurethanklebstoff Körapur 666/90 (Kömmerling) verklebt und ebenfalls im Salzsprühtest korrosiven Belastungen ausgesetzt. Auch hier zeigten sich Klebungen, deren Oberflächen vor dem Fügen aceton-entfettet bzw. korundgestrahlt wurden, gegenüber alkalisch gebeizten Proben hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien benachteiligt.

Die Erzeugung nanostrukturierter Oxidschichten durch das saure Beizen in konzentrierter Salpetersäure erwies sich auch hier als vorteilhaft im Sinne einer verbesserten Beständigkeit der Aluminium-Polyurethan-Verbunde (Diagramm 52). An den Bruchflächen der aceton-entfetteten, korundgestrahlten aber auch alkalisch gebeizten Zugscherproben können in unterschiedlichem Ausmaß deutliche Nachweise einer korrosiven Klebschichtunterwanderung detektiert werden. Die in konzentrierter Salpetersäure vorbehandelten Klebungen zeigen hingegen grenzschichtnah kohäsives bzw. vollständig kohäsives Versagen (Abbildung 38).



**Diagramm 52: Ermittelte Zugscherfestigkeiten in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung von Aluminium-Polyurethan-Verbunden**



|                                | Ungealtert  | Salzsprühtest (2000h)  |
|--------------------------------|---|--|
| acetonentfettet                |    |    |
| korundgestrahlt                |    |    |
| Alkalisch<br>gebeizt<br>(NaOH) |    |    |
| Sauer gebeizt<br>(HNO3; 15min) |  |  |
| Sauer gebeizt<br>(HNO3; 15h)   |  |  |

**Abbildung 38: Bruchflächen korrosiv gealterter Aluminium-Polyurethan-Klebungen**

## 6. Modellbildung

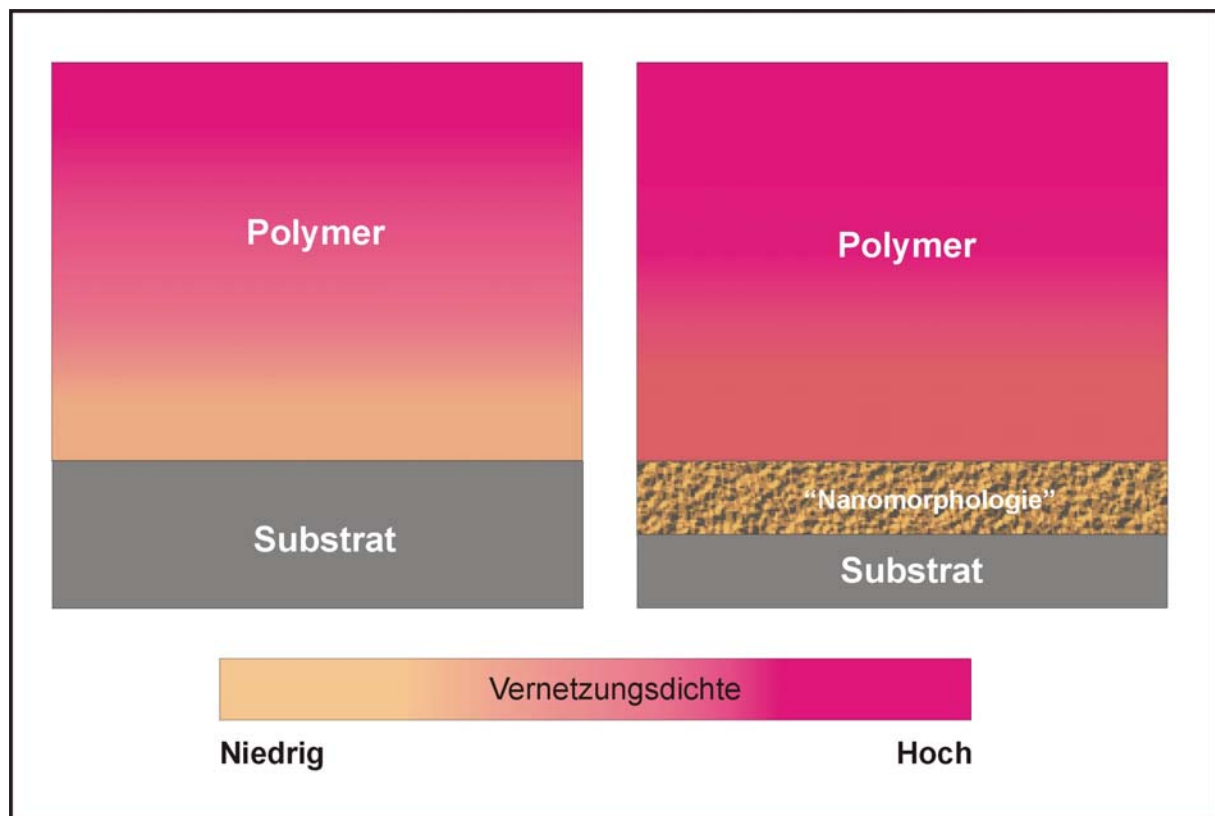
Im Kapitel 2.2 wurde bereits der Ansatz einer Beeinflussung grenzschichtnaher Polymerzonen durch den chemischen Oberflächenzustand zur Erklärung der Langzeitbeständigkeit geklebter Metallverbunde skizziert. Brockmann, Possart et. al. wiesen nach, dass durch verschiedene Oberflächenvorbehandlungsverfahren in der Klebschicht unterschiedliche Netzwerkstrukturen mit unterschiedlichen lokalen molekularen Beweglichkeiten und Vernetzungsgraden entstehen<sup>134</sup>. So zeigten sie u.a., dass bei korundgestrahlten AlMg<sub>3</sub>-Fügeteilen, die mit dem auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modell-Epoxidharz (DGEBA/DETA) verklebt wurden, der Polymerisationsgrad sinkt und die molekulare Beweglichkeit des entstandenen Netzwerks nimmt vom Bulk zur Substratoberfläche hin an lokaler Beweglichkeit zu. Zurückgeführt wurde dieser Effekt im wesentlichen auf eine Vorzugsadsorption von primären Amingruppen des Vernetzers auf korundgestrahlten Aluminiumoberflächen. Im Gegensatz hierzu bedingt der als Haftgrundvorbereitung eingesetzte alkalische Beizprozess ein gegenüber der mechanischen Vorbehandlung verändertes Polymerisationsverhalten des Klebstoffs in Grenzschichtnähe. Es zeigte sich, dass bei diesem chemischen Vorbehandlungsverfahren die Vernetzungsdichte des entstandenen Polymernetzwerks höher bzw. die lokale Beweglichkeit in Oberflächennähe niedriger war und somit keine signifikanten Unterschiede zu den Bulkeigenschaften des Polymers aufwiesen.

Da das Diffusionsvermögen schädigender Medien auch von der molekularen Beweglichkeit und damit vom Vernetzungsgrad innerhalb der Grenzschicht abhängt, wird folglich auch die Alterungsbeständigkeit von Metallklebungen durch den Polymerisationsgrad der Interphase maßgeblich beeinflusst.

Aufbauend auf diesen Erklärungsansatz soll nun im folgenden das Modell um den Einfluss submikroskopisch strukturierter Substratoberflächen erweitert werden. Die in Kapitel 5.1 dargestellten phänomenologischen Ergebnisse der Keilspalt- und Schubspannungs-Gleitungs-Versuche ließen auch hier bei Klebungen, deren Fügeteile alkalisch gebeizt wurden, auf eine höhere Vernetzungsdichte grenzschichtnaher Polymerzonen schließen. Zurückgeführt wurde dies auf die durch den Beizprozess entstehenden filigranen Feinstrukturen, die es dem Klebstoff ermöglichen, in diese porösen Oberflächenzonen zu penetrieren. Die durch Festkörperoberflächen induzierte selektive Adsorption von Klebstoffbestandteilen, die Entstehung schwacher

Polymerzonen (weak boundary layers) oder andere potentielle Heterogenitäten innerhalb der Adhäsionszone werden somit in Richtung Substratbulk verschoben. Anstatt einer scharf ausgeprägten Phasengrenze zwischen Polymer und Substratoberfläche entsteht somit eine *Grenzzone*, die aufgrund ihrer fein verteilten Zusammensetzung aus Oxid und Klebstoff zusätzlich Verbundwerkstoffeigenschaften aufweisen kann.

Weiterhin ist es denkbar, dass die Verlagerung der Grenzschicht in die porösen Oxidschichtstrukturen hinein, die Annäherung der höhervernetzten Klebstoffbulkzonen an die Oberfläche zur Folge hat. Deren Eigenschaften bestimmen dann in zunehmendem Maße auch die Eigenschaften des Metall-Polymerübergangs und damit die technischen Charakteristiken des Verbundsystems Klebung (Abbildung 39).



**Abbildung 39: Modellvorstellung zum Einfluss submikroskopisch strukturierter Substratoberflächen auf die Polymerisation innerhalb des Verbundsystems Klebung**

Umfangreiche Untersuchungen aus der Luftfahrtindustrie ergaben deutlich Hinweise auf eine Korrelation zwischen ausgeprägter Feinstruktur anodisch oxidiertes Aluminiumsubstrate und der in Form von Schälversuchen ermittelten Haftfestigkeit <sup>135</sup>. Danach lieferten Klebungen, deren Fügeiteiloberflächen keine Feinstruktur aufwiesen, in



der Regel geringere Nassschälfestigkeiten bei makroskopisch adhäsivem Versagen. Demgegenüber zeigten beispielsweise feinporige, schwefelsäureanodisierte Proben unter gleichen Bedingungen höhere Festigkeiten bei kohäsivem Versagen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5.2 diskutierten Resultate belegen die Vorteilhaftigkeit von Klebungen mit submikroskopisch strukturierten Füge-  
teiloberflächen, insbesondere bei korrosiver Belastung der Verbunde. Vor allem das durch Beizen in konzentrierter Schwefelsäure erzeugte, filigrane Grenzflächenoxid der Aluminiumoberfläche hemmt im Zusammenspiel mit dem diese Zonen durchdrin-  
genden Klebstoff die Kinetik der von den ungeschützten Füge-teilkanten ausgehen-  
den korrosiven Unterwanderung. Dieses Phänomen kann einerseits mit den postu-  
lierten oberflächennahen, höhervernetzten Quasi-Bulk-Eigenschaften des Klebstoffs  
in Zusammenhang gebracht werden. Hiernach würde die Diffusion des Elektrolyten  
als eine Grundvoraussetzung elektrochemischer Korrosion behindert.

Ein weiterer Erklärungsansatz folgt der submikroskopischen Betrachtungsweise. So  
führen derartige Oberflächenfeinstrukturen zu einer erheblichen Vergrößerung der  
Polymer / Oxid – Grenzfläche, die somit eine laterale Ausbreitung der Bondline Cor-  
rosion signifikant verzögern kann.

Inwieweit diese gegenüber Anodisierschichten sehr dünnen Oxidschichtstrukturen  
einen kontinuierlichen Steifigkeitsübergang zwischen Festkörper und Klebstoff si-  
cherstellen und somit zur Optimierung des werkstoffmechanischen Verhaltens des  
Verbundsystems beitragen, bleibt zunächst fraglich. Ferner soll an dieser Stelle deut-  
lich darauf hingewiesen werden, dass der postulierte nanoskopische Morpholo-  
gieeinfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der mit Reaktionsklebstoffen gefügten  
Aluminiumverbunde chemisch reaktive Festkörperoberflächen voraussetzt. Auch  
dient das oben formulierte Modell zunächst nur als Erklärungsansatz für die be-  
schriebenen phänomenologischen Beobachtungen von Klebungen, die mit den in der  
vorliegenden Arbeit verwendeten Substratwerkstoffen und Klebstoffssystemen her-  
gestellt wurden. Eine Ausweitung der Hypothese auf andere Werkstoff- und Poly-  
merklassen bedarf weiterer, eingehender Untersuchungen.

## 7. Zusammenfassung

Die langzeitbeständige Adhäsion zwischen Polymer und metallischer Festkörperoberfläche lässt sich weder ausschließlich auf chemische, noch auf rein mechanisch-physikalische Aspekte zurückführen. Für das Erreichen einer gegenüber Umwelteinflüssen beständigen Haftung erscheint vielmehr ein synergetisches Zusammenwirken der reaktiven Gruppen des Klebstoffsystems, des chemischen Zustandes der Fügeiteiloberfläche sowie deren morphologische Feinstruktur notwendig. Aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht stellte sich die Frage, welche Parametervariation zur Optimierung des Wirkungsgrades im Sinne eines alterungsbeständigen Verbundsystems „Klebung“ am aussichtsreichsten erscheint.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst der potentielle Einfluss makroskopischer Oberflächentopographieunterschiede auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde untersucht. Fokussiert wurde hierbei auf die durch Vorbehandlungsverfahren induzierte Veränderung technischer Rauheitsgrade sowie die damit einhergehende Vergrößerung der adhäsiv wirksamen Oberfläche. Die Trennung der sich infolge der eingesetzten Vorbehandlungsverfahren überlagernden Einflussfaktoren „Oberflächentopographie“ und „Oberflächenchemie“ konnte durch die Generierung unterschiedlicher Rauheitsgrade bei gleichzeitiger Nivellierung der chemischen Oberflächenzustände sichergestellt werden. Erreicht wurde dies durch einen chemisch einheitlichen, die Haftgrundvorbereitung abschließenden Nachbehandlungsprozess.

Ein signifikanter Einfluss der im  $\mu\text{m}$ -Bereich detektierten, makroskopischen Topographieunterschiede auf die technischen Eigenschaften adhäsiv gefügter Aluminium-Epoxidharzverbunde kann ausgeschlossen werden. So konnte letztlich keine Korrelation der im Rahmen der Oberflächenprofilometrie quantifizierten Rauheitskenngrößen mit den ermittelten Klebfestigkeiten vor und nach Alterung festgestellt werden. Vielmehr ergaben sich phänomenologische Hinweise auf eine Dominanz submikroskopischer Oberflächenfeinstrukturen auf den Vernetzungsgrad des Klebstoffs in der Grenzschicht Substrat / Polymer.

Die Resultate der Untersuchungen zur Wirkungsweise der durch Alterungssimulationen induzierten Schädigungsmechanismen zeigten, dass für eine sinnvolle Beurteilung der Langzeitbeständigkeit unterschiedlich vorbehandelter Aluminium-Epoxidharz-Klebungen die Anwendung einzelner, standardisierter Alterungstests

oftmals nicht ausreicht. Die Auswirkungen der simulierten Alterungsprozesse auf die technischen Eigenschaften der geklebten Aluminiumverbunde sind sowohl abhängig von der Art, Dauer und Intensität der dominierenden Schädigungsmechanismen, als auch von den durch die jeweilige Vorbehandlung generierten Zuständen der Substratoberflächen. Die jeweilige Haftgrundvorbereitung hat somit einen erheblichen Einfluss auf die Sensitivität der Klebung gegenüber unterschiedlichen Alterungsprozessen. Um vor diesem Hintergrund die Langzeiteigenschaften des „Aluminium-Epoxidharz-Verbundsystems“ zumindest ansatzweise befriedigend beurteilen zu können, erscheint ein möglichst weites Spektrum an verschiedenen – möglichst realitätsnahen - Alterungssimulationen unabdingbar. Eine Differenzierung der eingesetzten Alterungssimulationen nach der Art der dominierenden Schädigungsmechanismen, wie z.B. „Feuchtigkeitsbelastung“ und „Korrosion“ erwies sich für die Interpretation der Alterungscharakteristiken unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumklebungen als hilfreich. Die phänomenologischen Betrachtungen in Form der durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen deuten an, dass die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung weder von der Art des Epoxidharzsystems, noch von den Spezifikationen der im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Aluminiumlegierungen maßgeblich abhängt. Die Sensitivität dieser Klebungen, insbesondere gegenüber korrosiven Schädigungsmechanismen, wird von den durch die Haftgrundvorbereitung generierten Oberflächenzuständen dominiert.

Die Ergebnisse der parallel durchgeführten oberflächenanalytischen Untersuchungen lieferten zur Erklärung der phänomenologischen Resultate ein weitgehend uneinheitliches Bild. Weder das Benetzungsverhalten bzw. die freie Oberflächenenergie der unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen, noch deren organischer Kontaminationsgrad nach der Vorbehandlung lassen eine eindeutige Zuordnung zum Alterungsverhalten der Klebungen in korrosiven Medien zu. Es zeigte sich weiterhin, dass eine ausschließlich elektrochemische Betrachtungsweise zur Beurteilung und Prognose langzeitbeständiger Verbunde, die Phänomene an künstlich gealterten Proben nur unzureichend bzw. nicht zweifelsfrei erklären konnte.

Lediglich anhand der Analysen zur submikroskopischen Morphologie unterschiedlich vorbehandelter Fügeiteiloberflächen konnte eine Korrelation mit den phänomenologischen Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminium-Epoxidharz-Verbunde in korrosiven Medien hergestellt werden. Die daraus abgeleitete Hypothese hinsichtlich eines signifikanten Einflusses der „Nanomorphologie“ von Fügeiteilo-

berflächen auf die Kinetik der korrosiven Klebschichtunterwanderung wurde durch zusätzliche Untersuchungen überprüft und bekräftigt. Hierbei erwies sich der entwickelte beschleunigte Korrosionstest als durchaus nützlich, da die unterschiedlich vorbehandelten Klebungen im Vergleich zu dem wesentlich zeitintensiveren Salzsprüh-test innerhalb relativ kurzer Zeit phänomenologisch vergleichbare Schadensbilder aufweisen.

Das aus den vorliegenden Untersuchungen abgeleitete Erklärungsmodell baut auf der Theorie der oberflächengesteuerten, grenzschichtnahen Polymerbeeinflussung auf. Dieses Postulat der sich in Abhängigkeit des chemischen Oberflächenzustandes verändernden Polymerisationsgrade in der Interphase zwischen Festkörperoberfläche und Klebstoff wird erweitert um den Einfluss sogenannter „Nanomorphologien“, also einer in submikroskopischen Dimensionen vorliegenden Feinstrukturierung der Füge-teiloberfläche. Eine durch Festkörperoberflächen induzierte selektive Adsorption von Klebstoffbestandteilen, die Entstehung schwacher Polymerzonen (weak boundary layers) oder andere potentielle Heterogenitäten innerhalb der Adhäsionszone werden somit in Richtung Substratbulk verschoben. Anstatt einer scharf ausgeprägten Phasengrenze zwischen Polymer und Substratoberfläche entsteht somit eine Grenzzone, die aufgrund ihrer fein verteilten Zusammensetzung aus Oxid und Klebstoff zusätzlich Verbundwerkstoffeigenschaften aufweisen kann.

Die Frage nach dem aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht höchsten Effizienz von Wirkmechanismen bei der Oberflächenvorbehandlung zur Erzielung langzeitbeständiger Aluminiumklebungen wird hier - im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Parameter und unter der Prämisse chemisch reaktiver Festkörperoberflächen - mit der Generierung dünner, nanoskopisch strukturierter Oberflächenmorphologien beantwortet.

## 8. Ausblick

Aufbauend auf der oben formulierten Hypothese zur Wirksamkeit feinstrukturierter Oberflächen auf die Langzeitbeständigkeit struktureller Aluminiumklebungen sollen nun im folgenden einige potentielle Alternativen zur technischen Realisierbarkeit skizziert werden.

Wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits erwähnt, erzeugen verschiedene Anodisierverfahren Oberflächenfeinstrukturen, die nach heutigem Stand der Technik die vergleichsweise günstigsten Haftgrundeigenschaften für langzeitbeständige Adhäsion strukturell geklebter Aluminiumverbunde bereitstellen. Diese vor allem in der Luftfahrtindustrie etablierten, mehrstufigen Oberflächenvorbehandlungsprozesse eignen sich aus ökonomischer Sicht nicht zuletzt aufgrund der Komplexität der einzuhaltenden Verfahrensparameter nur sehr bedingt für die Großserienfertigung, beispielsweise im Automobilbau. Ein in dieser Branche bereits beschrittener Weg führt zu der Verlagerung derartiger Oberflächenvorbehandlungsverfahren hin zum Aluminiumzulieferer.

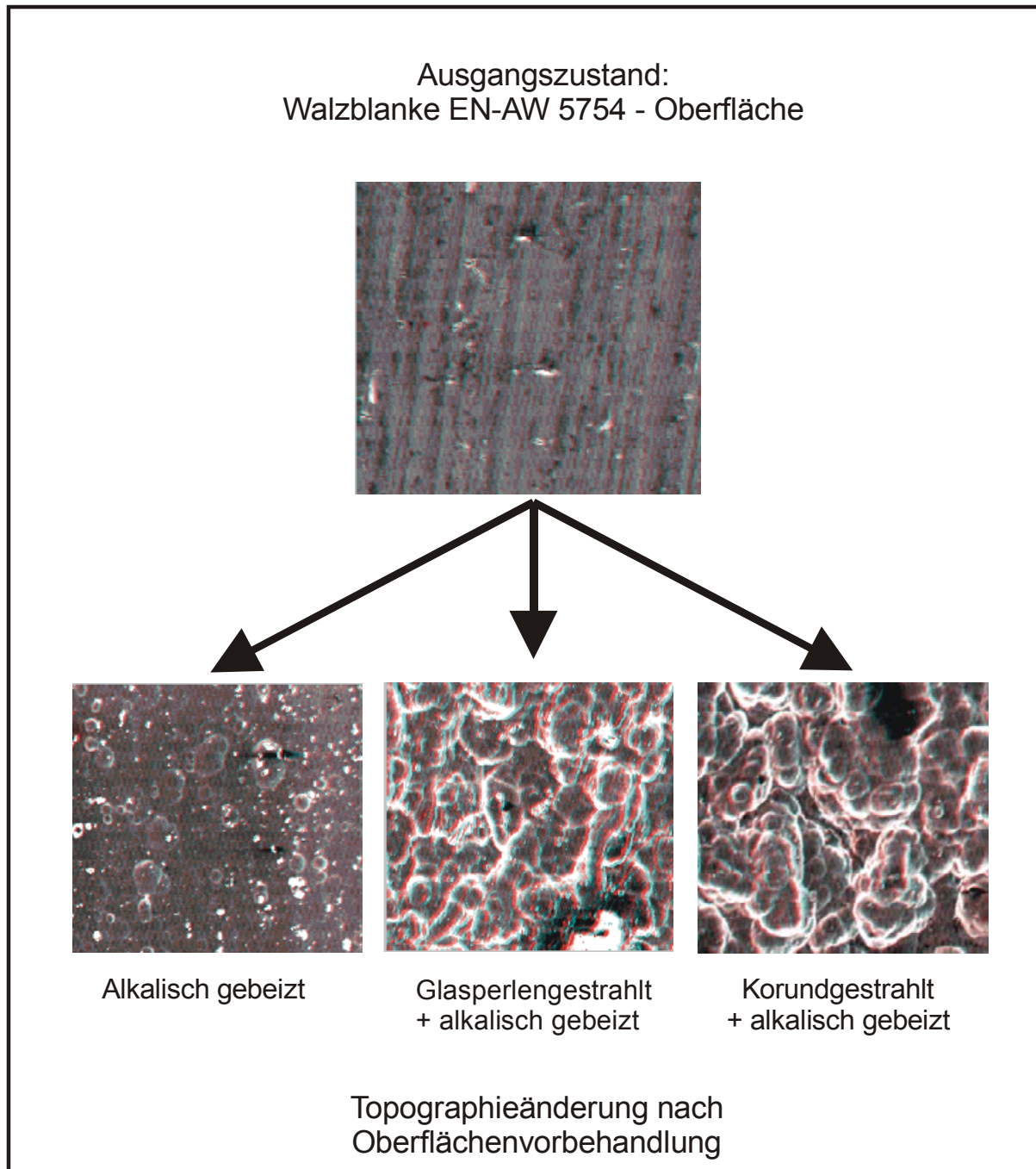
Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung submikroskopischer Feinstrukturen auf den Füge-teiloberflächen wird die Modifikation bestehender, physikalischer Verfahren vorgeschlagen. Der Fokus von Plasma- oder Laservorbehandlungsverfahren liegt derzeit vornehmlich auf Reinigungseffekten zur Verbesserung der Benetzbarkeit von Oberflächen. Interessant wäre in diesem Zusammenhang, in wie weit eine geeignete Variation von Verfahrensparametern der Generierung von Nanomorphologien auf den behandelten Oberflächen dienlich ist. Wenngleich aufgrund der Wellenlängenrestriktionen beim Laser unmittelbare Effekte zur Nanostrukturierung nicht zu erwarten sind, sind mittelbare Einflüsse im Sinne einer submikroskopischen Feinstrukturierung im Krater bzw. an dessen Randbereichen a priori nicht auszuschließen.

Ein aus heutiger Sicht noch nicht abschätzbares Potential liegt in der Anwendung von Nanopartikeln als Füllstoff in Polymeren. Diese mit erheblichem Forschungsaufwand vorangetriebene Entwicklung könnte auch die Klebtechnik als strukturelles Fügeverfahren dem Ziel, auf etwaige Oberflächenvorbehandlungsverfahren gänzlich zu verzichten, einen erheblichen Schritt näher bringen. So ist es durchaus denkbar, dass diese homogen-feinstverteilten, submikroskopischen Klebstoffbestandteile die Polymerisation und damit die technischen Eigenschaften des Klebstoffsystems auch

im Bereich der Interphase beeinflussen können. Dies wäre in der Konsequenz eine von der Klebstoffseite her initiierte Analogie mit den gezeigten, vorteilhaften Wirkmechanismen nanoskopisch strukturierter Oberflächen auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Aluminiumverbunde.

## 9. Anhang

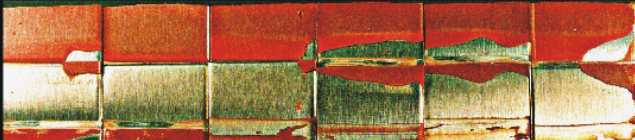



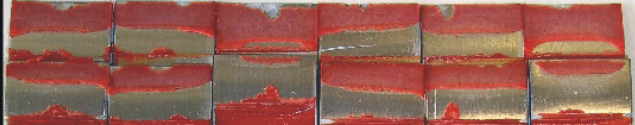

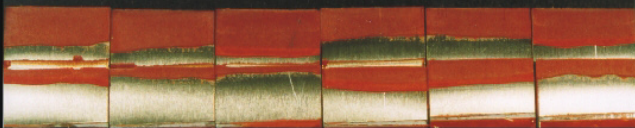

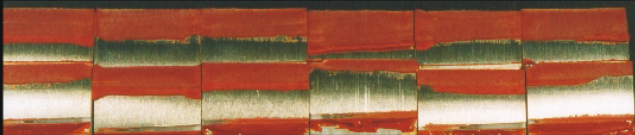

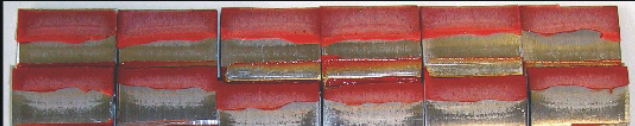
### Anhang 1: Dreidimensionale Darstellung der Topographieänderungen infolge Oberflächenvorbehandlung



(Anmerkung: Bitte Rot-Grün-Brille verwenden)

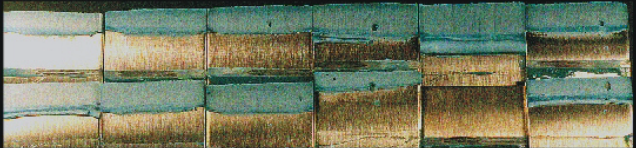
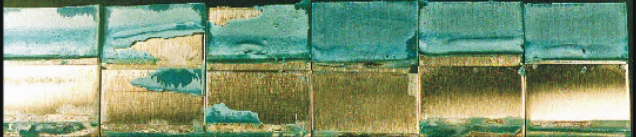
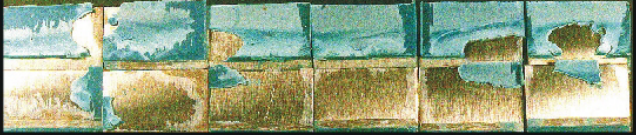
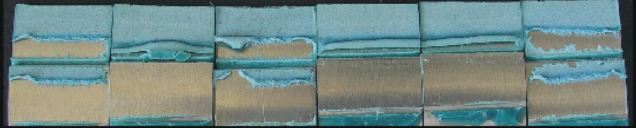

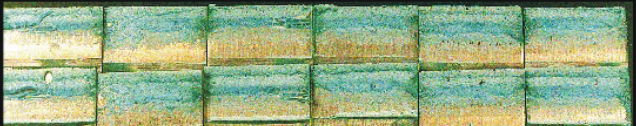
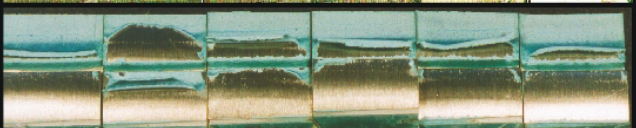

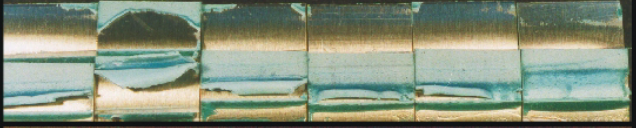
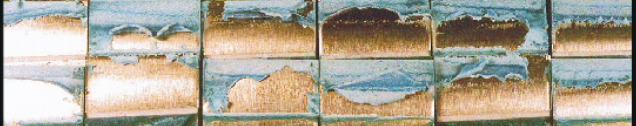
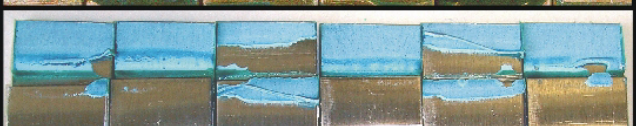


**Anhang 2: Bruchflächen aceton-entfetteter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM XD 4600)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen entfetteter Klebungen<br>(Aceton)<br>Klebstoff: BM XD 4600              | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | AF              |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | AF              |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |    | AF              |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |   | AF              |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | AF              |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | AF              |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | AF              |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | SCF             |


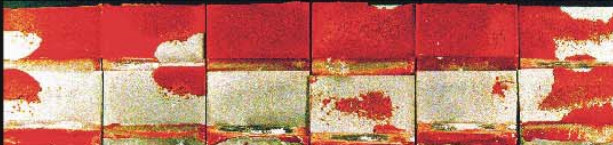







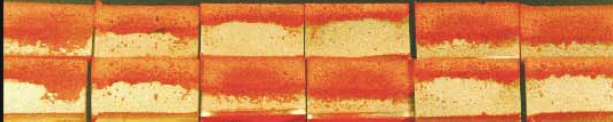



**Anhang 3: Bruchflächen aceton-entfetteter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM 1496)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen entfetteter Klebungen<br>(Aceton)<br>Klebstoff: BM 1496                 | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | AF              |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | AF              |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |    | AF              |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |  | AF              |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | AF              |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | AF              |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | AF              |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | AF              |

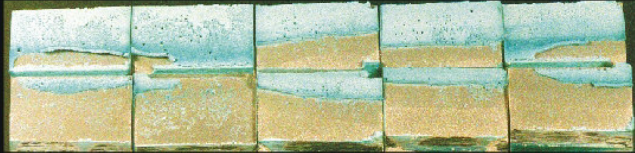


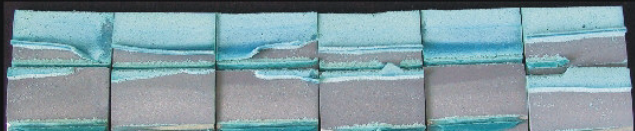


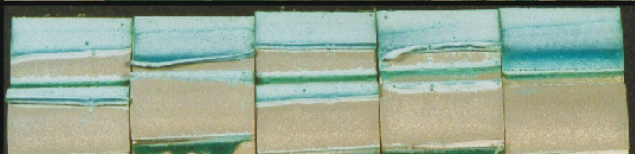
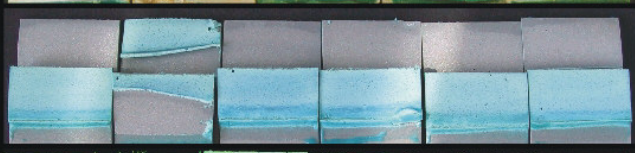

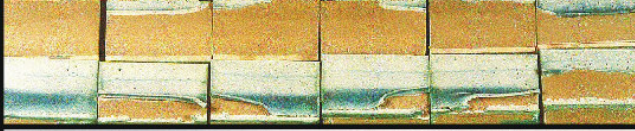



**Anhang 4: Bruchflächen korundgestrahlter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM XD4600)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen gestrahlter Klebungen<br>(Edelkorund)<br>Klebstoff: BM XD 4600          | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | AF              |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | AF              |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |    | SCF             |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |   | AF              |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | SCF             |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | SCF             |

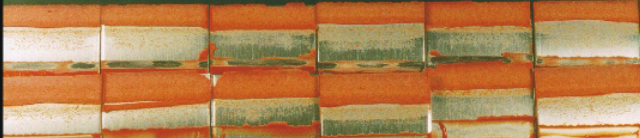
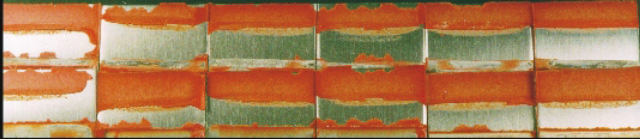
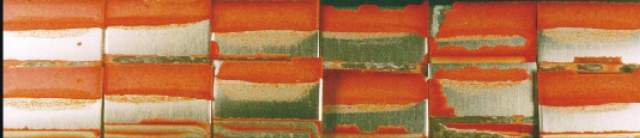


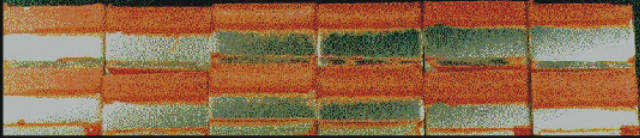
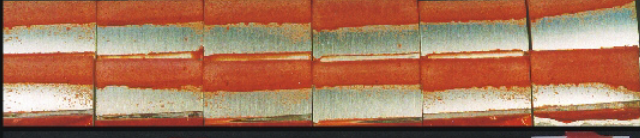






**Anhang 5: Bruchflächen korundgestrahlter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM 1496)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen gestrahlter Klebungen<br>(Edelkorund)<br>Klebstoff: BM 1496             | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | AF              |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | AF              |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |    | SCF             |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |   | AF              |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | SCF             |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | SCF             |

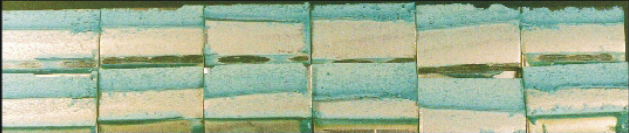
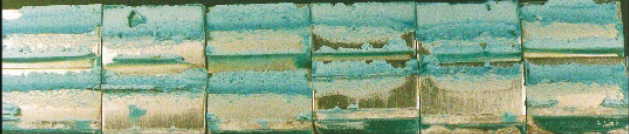
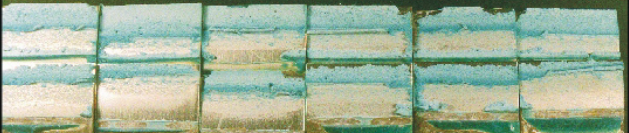



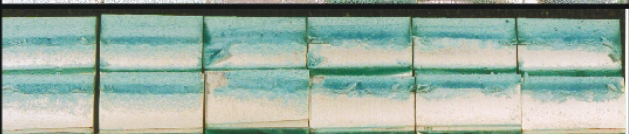

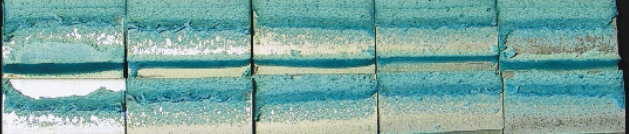
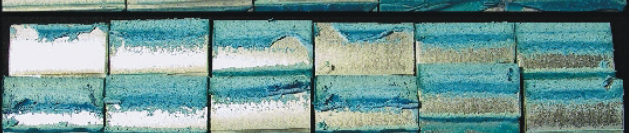
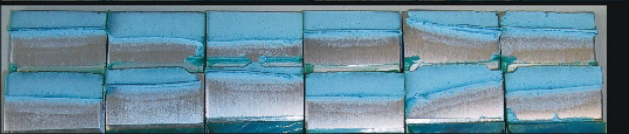


**Anhang 6: Bruchflächen alkalisch gebeizter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM XD4600)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen alkalisch gebeizter Klebungen<br>(1-mol. NaOH)<br>Klebstoff: BM XD 4600 | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | SCF             |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | SCF             |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |   | SCF /<br>AF     |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |  | SCF             |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | AF              |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | SCF             |

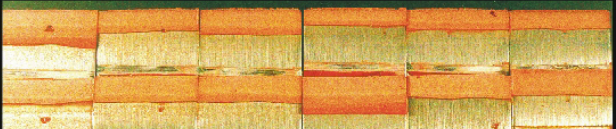
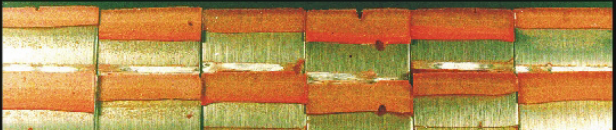
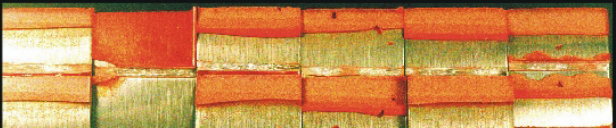
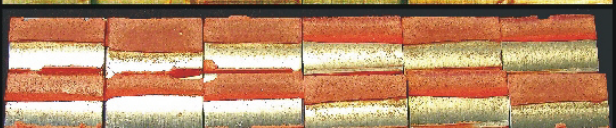
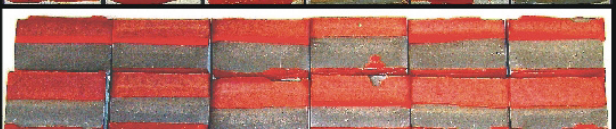
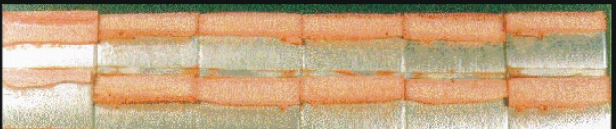
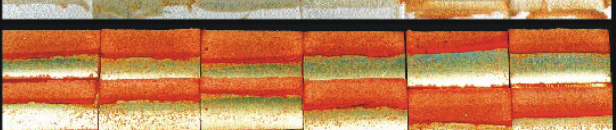

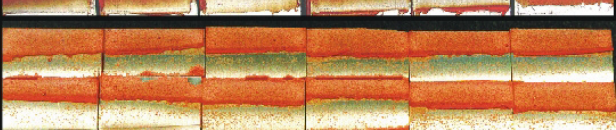

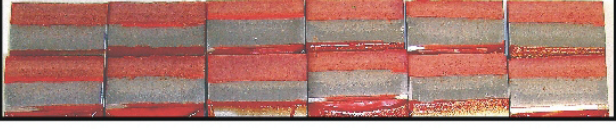


**Anhang 7: Bruchflächen alkalisch gebeizter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM 1496)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen alkalisch gebeizter Klebungen<br>(1-mol. NaOH)<br>Klebstoff: BM 1496    | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |    | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |    | SCF             |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |    | SCF             |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |    | SCF             |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |   | SCF             |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |  | SCF             |
| Kataplasma                                    |  | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |  | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |  | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |  | SCF             |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |  | SCF             |

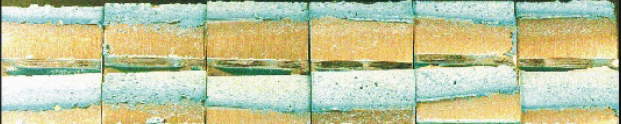
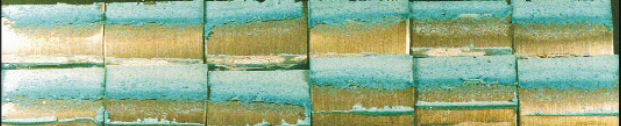



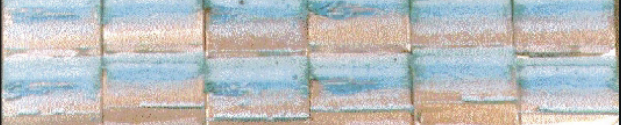
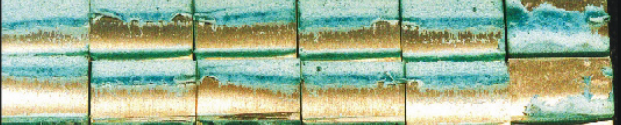

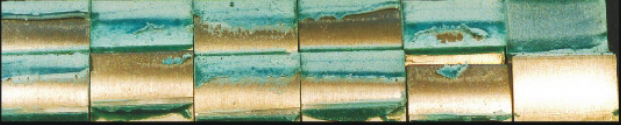
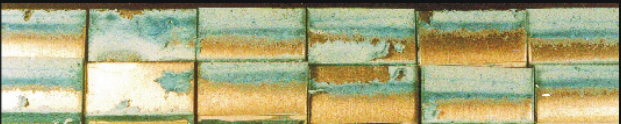
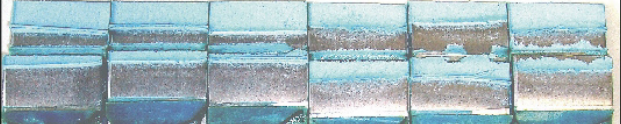


**Anhang 8: Bruchflächen sauer gebeizter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: XD 4600)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen sauer gebeizter Klebungen<br>(konz. HNO <sub>3</sub> )<br>Klebstoff: BM XD 4600 | EN ISO<br>10365 |
|---|--|-----------------|
| ungealtert                                    |            | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |            | SCF             |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |            | SCF             |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |            | SCF             |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |           | SCF             |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |          | SCF             |
| Kataplasma                                    |          | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |          | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |          | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |          | SCF             |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |          | SCF             |



**Anhang 9: Bruchflächen sauer gebeizter Klebungen nach Alterung (Klebstoff: BM 1496)**

| Alterungssimulation                           | Bruchflächen sauer gebeizter Klebungen<br>(konz. HNO <sub>3</sub> )<br>Klebstoff: BM 1496 | EN ISO<br>10365 |
|---|---|-----------------|
| ungealtert                                    |         | SCF             |
| Salzsprühtest<br>(2000h)                      |         | SCF             |
| VDA 621-415<br>(10 Zyklen)                    |         | SCF             |
| VDA-KKT<br>(3 Zyklen)                         |         | SCF             |
| Verschärfte<br>Freibewitterung<br>( 1/2 Jahr) |        | SCF             |
| VW P 1200<br>(120 Zyklen)                     |       | SCF             |
| Kataplasma                                    |       | SCF             |
| Kondenswassertest<br>(28d)                    |       | SCF             |
| I.T. 70°C<br>(28d)                            |       | SCF             |
| I.T. 70°C + Tensid<br>(28d)                   |       | SCF             |
| Freibewitterung<br>(1 Jahr)                   |       | SCF             |

## 10. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Brewis, D.M.: Aluminium Adherends; in: Durability of structural adhesives; Appl. Science Publ. (1983); S. 215 –254)
- <sup>2</sup> Brockmann W., Hennemann O.-D., Kollek H.: Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion; Farbe und Lack, Heft 5 1980 S. 420 – 425
- <sup>3</sup> Brockmann W.; Neeb T.: Long Time Durability of Adhesion on mechanically treated metal surfaces; in: Proceedings Euradh 96, Institute of Materials, London 1996 S. 479 – 484
- <sup>4</sup> Comyn J.: Kinetics and mechanism of environmental attack, in Durability of Structural Adhesives, Kinloch, A. J. (ed) Applied Science Publishers, New York 1983, S. 85 – 131
- <sup>5</sup> Althof W.: Klebstoffveränderung durch Alterung und Auswirkung auf die Eigenschaften von Aluminium-Klebinverbindungen; Aluminium Bd. 51; 1975 S. 453 –455
- <sup>6</sup> Frantzis P.: Environmental attack on adhesive joints; JSME Int. Journal, series A; 1998 S. 231 - 243  
Sadanand J.: Environmental ageing of adhesively bonded joints I, Dielectric studies; Journal of Adhesion, Vol. 62; 1997, S. 281 – 315
- <sup>7</sup> Sadanand J.: Environmental ageing of adhesively bonded joints II, Mechanical studies; Journal of Adhesion, Vol. 62; 1997, S. 317 – 335
- <sup>8</sup> Bethune A.W.: Die Beständigkeit geklebter Aluminiumkonstruktionen; Adhäsion Heft 12; 1976 S. 347 – 352
- <sup>9</sup> Watts J.F., Blunden R.A., Hall T.J.: The failure mode of adhesively bonded aluminium following aqueous exposure; Surface and Interface Analysis, Vol. 16, 1990 S. 227 – 235
- <sup>10</sup> Mittrop, F.: Untersuchung über das Alterungsverhalten, die Temperaturbeständigkeit und Zeitstandsfestigkeit von Metallklebungen mit und ohne Füllstoffzusätze im Klebstoff; NRW-Forschungsbereich 1734; Westdeutscher Verlag (1966)
- <sup>11</sup> Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press (1966); S. 168 – 176
- <sup>12</sup> Brockmann, W.; Kollek, H.: Techniques of measuring the interfacial ageing mechanisms in metal bonds, 26th National SAMPE Symp. (1981)



- <sup>13</sup> Bikerman, J.J.: The Science of Adhesive Joints, Academic Press, New York (1961)
- <sup>14</sup> Christ, U.: Untersuchungen zur Haftung von organischen Beschichtungen auf Aluminium und deren Beeinflussung durch Wasser; Diss. Universität Stuttgart (1988); S. 39 – 42
- <sup>15</sup> Brockmann, W.; Hennemann, O.-D.; Kollek, H.; Matz, C.: Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction; Int.J.Adhesion and Adhesives, 6 (1986); S. 115 - 143
- <sup>16</sup> Bischoff, J.; Hennemann, O.-D.: Korrosion von Klebverbindungen; Materials and Corrosion 50, (1999); S. 12 – 16
- <sup>17</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen; Springer Verlag Berlin, 3. Aufl. (1997); S. 300
- <sup>18</sup> Packham, D.E.: The mechanical theory of adhesion – changing perceptions 1925-1991; J. Adhesion 39 (1992); S. 137 – 144
- <sup>19</sup> Packham, D.E.; Johnston, C.: Mechanical adhesion: were McBain and Hopkins right ? An empirical study; Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol. 14, No. 2 (1994); S. 131-135
- <sup>20</sup> Gent, A.N.; Lin, C.-W.: Model studies of the effect of surface roughness and mechanical interlocking on Adhesion; J. Adhesion, Vol. 32 (1990); S. 113-125
- <sup>21</sup> Endlich, W.: Fertigungstechnik mit Kleb- und Dichtstoffen; Vieweg-Verlag (1995); S. 34-37
- <sup>22</sup> Critchlow G.W.; Brewis D.M.: Influence of surface macroroughness on the durability of epoxide-aluminium joints; Int.J.Adhesion and Adhesives, 15 (1995); S. 173 – 176
- <sup>23</sup> Harris, A.F.; Beevers, A.: The effect of grit-blasting on surface properties for adhesion; Int.J.Adhesion and Adhesives, 19 (1999); S. 445 – 452
- <sup>24</sup> Rider, A.N.; Arnott, D.R.: The influence of adherend topography on the fracture toughness of aluminium-epoxy adhesive joints in humid environments; J.Adhesion, 75 (2001); S. 203 – 228
- <sup>25</sup> Neeb, T.: Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen; Dissertation Kaiserslautern (1999); S. 129-149
- <sup>26</sup> Venables, J.D.; McNamara, D.K.; Chen, J.M.; Sun, T.S.: Oxide morphologies on aluminium prepared for adhesive bonding; Appl. Surf. Sci. 3 (1979); S. 88-98

- <sup>27</sup> Digby R.P.; Packham, D.E.: Pretreatment of aluminium: topography, surface chemistry and adhesive bond durability; Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol. 15, No. 2 (1995); S. 61-71
- <sup>28</sup> N.N.: Aluminium Taschenbuch; 15. Aufl, Aluminium Zentrale (Hrsg.), Aluminium Verlag, Düsseldorf (1999); S. 482
- <sup>29</sup> Brockmann, W.; Hennemann, O.-D.; Kollek, H.; Matz, C.: Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction; Int.J.Adhesion and Adhesives, 6 (1986); S. 123
- <sup>30</sup> Brockmann, W.: Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen; Adhäsion 19; Heft 1 (1975) S. 4-14
- <sup>31</sup> Critchlow G.W.; Brewis D.M.: Review of surface pretreatments for aluminium alloys; Int.J.Adhesion and Adhesives, 16 (1996); S. 255 – 275
- <sup>32</sup> Brockmann W., Hennemann O.-D., Kollek H.: Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion; Farbe und Lack, Heft 5 1980 S. 422
- <sup>33</sup> Mittrop, F.: Die Beständigkeit von Metallverklebungen gegen Klima, Korrosion und aggressive Medien in Matting, A. (Hrsg.) Metallkleben - Grundlagen, Technologie, Prüfung, Verhalten, Berechnung, Springer- Verlag, Berlin, 1969, S. 285-323
- <sup>34</sup> Sun, T.S; Chen, J.M.; Venables, J.D.; Hopping, R.: Effects of chemical and thermal treatments on the composition of 2024 aluminium adherend surfaces; Appl. Surface Science, 1, (1978) S. 202 – 214
- <sup>35</sup> Sun, T.S; Chen, J.M.; Venables, J.D.; McNamara, D.K.: Effects of alloy components on the durability of adhesively bonded aluminium structures; 24. National Symposium and Exhibition; Soc. For the Advancement of Material and Process Engineering Vol. 1.2 (1979); S. 1188 - 1199
- <sup>36</sup> Kinloch, A.J.; Smart, N.R.: Bonding and failure mechanisms in aluminium alloy adhesive joints; J.Adhesion, 12 (1981); S. 23 – 35
- <sup>37</sup> Kinloch, A.J.; Bishop, B.H.; Smart, N.R.: Surface analysis and bonding of aluminium-magnesium alloys; J.Adhesion, 14 (1982); S. 105 – 118
- <sup>38</sup> Poole, W.; Watts, J.F.: Effect of alloy composition and surface pretreatment on the durability of adhesive-bonded aluminium alloy joints; Int.J.Adhesion and Adhesives, 5 (1985); S. 33-39

- <sup>39</sup> Jopp, H.: Ein Beitrag zum besseren Verständnis der Wirkungsweise des Strahlens auf die Festigkeit und Beständigkeit von Metallklebungen, Dissertation Universität Kaiserslautern, Verlag Shaker, Aachen (1995); S. 61 – 73
- <sup>40</sup> Brockmann, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben; Adhäsion; Heft 9 (1969) S. 355-342
- <sup>41</sup> Brockmann, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben; Adhäsion; Heft 11 (1969) S. 448-460
- <sup>42</sup> Brockmann, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben; Adhäsion; Heft 2 (1970) S. 52-66
- <sup>43</sup> Brockmann, W.: Über Haftvorgänge beim Metallkleben; Adhäsion; Heft 7 (1970) S. 250-252
- <sup>44</sup> Brockmann, W.: Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen; Adhäsion 19; Heft 1 (1975) S. 4-14
- <sup>45</sup> Brockmann, W.: Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen; Adhäsion 19; Heft 2 (1975) S. 34-39
- <sup>46</sup> Brockmann W.; Neeb T.: Long Time Durability of Adhesion on mechanically treated metal surfaces; in: Proceedings Euradh 96, Institute of Materials, London 1996 S. 479 - 484
- <sup>47</sup> Berger S., Kleinert H., Kaiser W.-D.: Metallklebverbindungen beständiger durch Silicoater-Behandlung ?; Adhäsion kleben & dichten 6/93, S. 28-33
- <sup>48</sup> Sauer J.: Aluminiumvorbehandlung prozeßtechnisch und ökologisch durchdacht; Adhäsion kleben & dichten 11/96, S. 30-32
- <sup>49</sup> Bloeck, S.; Höfling, E.; Jengiç , A.: Einfluss von Deckschichten auf Aluminium auf die Aushärtung von Zweikomponenten-Klebern; Adhäsion 16, Nr.2 (1972); S. 39 –40
- <sup>50</sup> Savavi-Ardebili, V.; Sinclair A.N.; Spelt, J.K.: Experimental investigations of the interphase in an epoxy-aluminium system; J. Adhesion, 62 (1997); S. 93 – 111
- <sup>51</sup> Dillard, D.A.: Engineered materials handbook, adhesives and sealants; Metals Park; ASM International (1999); S. 313 – 324
- <sup>52</sup> Bell, J.P.; Lin C.J.: The effect of polymer network structure upon the bond strength of epoxy-aluminium joints; Journal of applied polymer science; 16 (1972); S. 1721 – 1733

- <sup>53</sup> Kötting, G.: Untersuchung der Klebschichtmorphologie und der beanspruchungsabhängigen Deformations- und Versagensmechanismen in der Klebfuge von Metallklebverbindungen; Dissertation Universität-GH-Paderborn (1984)
- <sup>54</sup> Hahn, O., Yi, X.S.: Einfluss von Adsorptionswasser auf die Strukturierung von Klebstoffen in grenzschichtnahen Bereichen bei Metallklebverbindungen; 3. Int. Kolloquium „Verbindungstechnik in der Elektronik“, Fellbach (1986); S. 105 - 112
- <sup>55</sup> Neeb, T.: Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen; Dissertation Kaiserslautern (1999); S. 150-224
- <sup>56</sup> Bockenheimer, C.; Valeske, B.; Possart, W.: "Network Structure in Epoxy Aluminium Bonds After Mechanical Treatment"; Int. J. Adhesion & Adhesives 22 (2002), S. 349-356
- <sup>57</sup> Neurohr, H.; Possart, W.; Valeske, B.: Molecular Mobility in an Epoxy Adhesive: Dielectric Spectra for Bulk and for Thin Films; in: Proc., EURADH 2002: 6th European Adhesion Conference and ADHESION '02: 8th International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives, The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, 10.-13.9.02, S. 129-132
- <sup>58</sup> Bockenheimer, C.; Possart, W.; Valeske, B.: Netzwerkstruktur in Epoxid-Aluminium Klebungen nach mechanischer Oberflächenvorbehandlung; in: Proc., 16. Internat. Symposium SWISSBONDING '02, Rapperswil, (CH), 27. - 29.05.2002, S. 63-69
- <sup>59</sup> Brockmann, W.; Possart, W. et.al.: Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen; Abschlußbericht zum DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2
- <sup>60</sup> Aluminium-Taschenbuch 15. Auflage (1999) Band 2; Hrsg.: Aluminium-Zentrale Düsseldorf; S.33-36
- <sup>61</sup> persönliche Mitteilung Dr. Seiferth, VAW aluminium AG
- <sup>62</sup> Schindel-Bidinelli, E.H.: Strukturelles Kleben & Dichten; Hinterwaldner Verlag, München (1988)
- <sup>63</sup> Möckel, J., Fuhrmann, U.: Epoxidharze – Schlüsselwerkstoffe für die moderne Technik; Verlag Moderne Industrie AG & Co., Landsberg/Lech (1990); S. 4
- <sup>64</sup> Barwich, J.; Guse, D.; Brockmann, H.: Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid und Monuron; Adhäsion Bd. 33, H5 (1989); S. 27

- <sup>65</sup> N.N.:EG-Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Araldit AW 106 und Härter HV 953 U; CIBA-GEIGY
- <sup>66</sup> Brockmann, W.; Possart, W.; et al. : Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen; Abschlussbericht zum DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2 (2001); S.33 – 38
- <sup>67</sup> Brockmann, W.; Possart, W.; et al. : Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen; Abschlussbericht zum DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2 (2001); S.39-46
- <sup>68</sup> Neeb, T.: Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen; Dissertation Universität Kaiserslautern (1999); S. 22-25
- <sup>69</sup> N.N.: Technisches Datenblatt Betamate XD 4600; DOW automotive
- <sup>70</sup> N.N.: Technisches Datenblatt Betamate 1496; DOW automotive
- <sup>71</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 89-94
- <sup>72</sup> Cordes, H.-G., Lohse, H. : Polyurethanklebstoffe ; in : Hennemann, O.-D., Brockmann, W., Kollek, H. (Hrsg.): Handbuch Fertigungstechnologie Kleben, Hanser Verlag München, Wien (1992); S. 31 – 40
- <sup>73</sup> N.N.: Produktinformation Körapur 666; Firmenschrift Kömmerling Chemische Fabrik GmbH & Co, Pirmasens
- <sup>74</sup> N.N.: Sicherheitsdatenblatt Körapur 666/90 Komponente A; Firmenschrift Kömmerling Chemische Fabrik GmbH & Co, Pirmasens, Druckdatum 11.04.2003
- <sup>75</sup> N.N.: Sicherheitsdatenblatt Köracur TH 240 Komponente B; Firmenschrift Kömmerling Chemische Fabrik GmbH & Co, Pirmasens, Druckdatum 11.04.2003
- <sup>76</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 566
- <sup>77</sup> N.N.: Aluminiumkonjunktur unheftlich; Pressemitteilung Gesamtverband der Aluminiumindustrie e.V., Düsseldorf, 07. Nov .2002

- <sup>78</sup> N.N.: Aluminium-Taschenbuch Bd. 1: Grundlagen und Werkstoffe; Aluminium-Zentrale Düsseldorf 15. Aufl. (1998); S. 446
- <sup>79</sup> N.N.: Aluminium-Taschenbuch Bd. 1: Grundlagen und Werkstoffe; Aluminium-Zentrale Düsseldorf 15. Aufl. (1998); S. 118-120
- <sup>80</sup> Altenpohl, D.: Aluminium und Aluminiumlegierungen; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1965); S. 653-656
- <sup>81</sup> N.N.: Aluminium-Taschenbuch Bd. 1: Grundlagen und Werkstoffe; Aluminium-Zentrale Düsseldorf 15. Aufl. (1998); Tafel A.2d; S. 571
- <sup>82</sup> Brockmann, W.; Possart, W.; et al. : DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2 Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen
- <sup>83</sup> N.N.: DIN 1745, Teil1; Bänder und Bleche aus Aluminium und Aluminiumknetlegierung mit Dicken über 0,35 mm; Eigenschaften; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Februar 1983
- <sup>84</sup> Altenpohl, D.: Aluminium und Aluminiumlegierungen; Springer-Verlag (1965); S. 705-751
- <sup>85</sup> N.N.: Aluminium-Taschenbuch Bd. 1: Grundlagen und Werkstoffe; Aluminium-Zentrale Düsseldorf 15. Aufl. (1998); S. 123-124
- <sup>86</sup> Theuerkauff, P.; Groß, A.: Praxis des Klebens; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1989)
- <sup>87</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 508
- <sup>88</sup> Huber, K.: Betrachtungen zur anodischen Glänzung der Metalle; Chimia, 4 (1950); S. 54
- <sup>89</sup> Lattey, R.; Neunzig, H.: Entwicklungen auf dem Gebiet des chemischen Glänzens von Aluminium; Metalloberfläche, 9. Jg. H. 7 (1955); S. 97
- <sup>90</sup> N.N.: Aluminium-Taschenbuch Bd. 2: Umformen von Aluminiumwerkstoffen, Gießen von Aluminiumteilen, Oberflächenvorbehandlung von Aluminium, Recycling und Ökologie; Aluminium-Zentrale Düsseldorf 15. Aufl. (1999); S. 477

- <sup>91</sup> Altenpohl, D.: Aluminium und Aluminiumlegierungen; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1965); S. 866-868
- <sup>92</sup> Wernik, S.; Pinner, R.; Sheasby, P.G.: The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys; 5<sup>th</sup> ed., Vol.1 (1987); S. 62 - 70
- <sup>93</sup> N.N.: Produktinformation Asikos Strahlmittel GmbH, 46523 Dinslaken: Strahlmittel für perfekte Oberflächen (1997)
- <sup>94</sup> N.N.: DIN EN 1465; Bestimmung der Zugscherfestigkeit hochfester Überlappungsklebungen; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Januar 1995
- <sup>95</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 672
- <sup>96</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 375 - 383
- <sup>97</sup> N.N.: DIN EN ISO 10354: Klebstoffe-Charakterisierung der Beständigkeit von mit Strukturklebstoffen hergestellten Verbindungen – Keil-Prüfung; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Januar 2001
- <sup>98</sup> N.N.: DIN 65448: Luft- und Raumfahrt: Strukturelle Klebstoffe; Keiltest; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Januar 1998
- <sup>99</sup> Brockmann, W.; Kollek, H.: Durability Assessment and Life Prediction for Adhesive Joints; in: Adhesives and Sealants; Engineered Materials Handbook, Vol. 3; ASM International, Materials Park (1991); S. 663 – 672
- <sup>100</sup> N.N.: DIN 53288: Prüfen von Metallklebstoffen und Metallklebungen; Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Klebfläche; Beuth Verlag GmbH, Berlin
- <sup>101</sup> N.N.: DIN 53287: Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Flüssigkeiten; Beuth Verlag GmbH, Berlin; September 1979
- <sup>102</sup> Breuel, G.: Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Kunststoff-Stahl-Klebeverbindungen, Dissertation Berlin, Adhäsion Buchreihe (1987)
- <sup>103</sup> N.N.: DIN 50017: Klimate und ihre technische Anwendung: Kondenswasser-Prüfklimate; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Oktober 1982

- <sup>104</sup> Persönliche Mitteilung Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann, Technische Universität Kaiserslautern
- <sup>105</sup> N.N.: Verband der Automobilindustrie e.V.: VDA 621-415 Anstrichtechnische Prüfungen; Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder Beanspruchung; Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. (DKF) Februar 1982
- <sup>106</sup> N.N.: DIN 4760: Gestaltabweichung: Begriffe, Ordnungssystem; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Juni 1982
- <sup>107</sup> Wiescher, D.: Strukturuntersuchung an Hartstoffschichten mit dem Transmissionselektronenmikroskop; Dissertation Universität Kaiserslautern; Shaker-Verlag (2001); S. 27 –37
- <sup>108</sup> persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Schäfer und Frau van Eys-Schäfer, IFAM, Bremen
- <sup>109</sup> Harasaki, A.; Schmit, Joanna; Wyant, C.: Improved vertical-scanning interferometry; Applied optics, Vol. 39, No. 13 (2000); S. 2107
- <sup>110</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 303 - 315
- <sup>111</sup> Habenicht, G.: Kleben – Grundlage, Technologie, Anwendung; Springer Verlag Berlin; 3. Aufl. (1997); S. 316
- <sup>112</sup> N.N.: DIN 53914: Bestimmung der Oberflächenspannung; Beuth Verlag GmbH, Berlin; März 1980
- <sup>113</sup> N.N.: DIN EN 828: Benetzbarkeit – Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der kritischen Oberflächenspannung fester Oberflächen; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Oktober 1997
- <sup>114</sup> Schlett, V.: Oberflächenanalytik mit AES und XPS; in: Hennemann, O.D., Brockmann, W.; Kollek, H. (Hrsg.): Handbuch Fertigungstechnologie Kleben, Hanser Verlag München, Wien (1992); S. 153-157
- <sup>115</sup> Madelung, O. W.: Oberflächenanalyse – Verfahren, Anwendung, Anbieteradressen; VDI-Technologiezentrum Physikal. Technologien (Hrsg.); VDI-Verlag, Düsseldorf (1989); S. 25-26
- <sup>116</sup> Grunenberg, D.: Beurteilung von Oberflächenanreicherungen mit GDOS / SNMS; in: Hennemann, O.D., Brockmann, W.; Kollek, H. (Hrsg.): Handbuch Fertigungstechnologie Kleben, Hanser Verlag München, Wien (1992); S. 149-150



- <sup>117</sup> Bock, W.: Untersuchung zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit und Quantifizierbarkeit von Elektronengas-SNMS; Dissertation Kaiserslautern (1996); S. 1- 11
- <sup>118</sup> Neeb, T.: Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen; Dissertation Universität Kaiserslautern (1999); S. 70 – 71
- <sup>119</sup> persönliche Mitteilung Dr. W. Bock, Institut für Oberflächen und Schichtanalytik (IFOS), Universität Kaiserslautern
- <sup>120</sup> Behrisch R.; Andersen, H.H.; Bay, H.L.: Sputtering by particle bombardment I; Springer-Verlag (1981); S. 168
- <sup>121</sup> N.N.: DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen; Beuth Verlag GmbH, Berlin; November 1999
- <sup>122</sup> N.N.: DIN 50900-2: Korrosion der Metalle – Begriffe, Teil 2: Elektrochemische Begriffe; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Juni 2002
- <sup>123</sup> N.N.: DIN 50918: Korrosion der Metalle – Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen; Beuth Verlag GmbH, Berlin; Juni 1978
- <sup>124</sup> siehe 11
- <sup>125</sup> siehe 13
- <sup>126</sup> N.N.: DIN EN ISO 10 365: Klebstoffe – Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder; Beuth Verlag GmbH, Berlin; August 1995
- <sup>127</sup> Heinicke, G.: Tribochemistry; Akademie-Verlag Berlin (1984); S. 19 – 21
- <sup>128</sup> Thiessen, P.A.: Grundlagen der Tribochemie; Akademie-Verlag Berlin (1984); S. 15 – 21
- <sup>129</sup> Neeb, T.: Adhäsionsmechanismen an mechanisch vorbehandelten Metalloberflächen; Dissertation Kaiserslautern (1999); S. 9-11
- <sup>130</sup> Jopp, H.: Ein Beitrag zum besseren Verständnis der Wirkungsweise des Strahlens auf die Festigkeit und Beständigkeit von Metallklebungen, Dissertation Universität Kaiserslautern, Verlag Shaker, Aachen (1995); S. 17 – 25

- <sup>131</sup> Brockmann, W.: Die Entwicklung neuartiger Untersuchungsmethoden der Alterungsbeständigkeit von Metallklebverbindungen; Adhäsion 3/1973; S. 72-83
- <sup>132</sup> Brockmann, W.; Possart, W. et.al.: Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen; Zwischenbericht zum DFG-Vorhaben Br435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2 (2001); S. 60-61
- <sup>133</sup> Brockmann, W.: Eine andere Modellvorstellung über die Adhäsion in Polymer/Metall Verbunden; in: Bauer, A. (Hrsg.): Adhäsion; 3. Arbeitsdiskussion, Akademie der Wissenschaften der DDR; Teltow (1988); S. 122-146
- <sup>134</sup> Brockmann, W.; Possart, W. et.al.: Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise mechanischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Haftfestigkeit und Versagensmechanismen adhäsiver Verbindungen; Abschlußbericht zum DFG-Vorhaben Br 435/17-1/17-2; Po 577/1-1/1-2; S. 47 - 52
- <sup>135</sup> Bischoff, J.; Hennemann, O.-D., Kock, E.; de Witt, F.: Neue Oberflächenvorbehandlung in der Luftfahrt; Adhäsion Kleben & Dichten, 37, Nr. 4 (1993); S. 9 – 20

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Stefan Emrich  
Geburtsdatum: 13. November 1967  
Geburtsort: Kaiserslautern  
Familienstand: Verheiratet  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

## Schulbildung

1973 – 1977 Grundschule Kaiserslautern-Morlautern  
1977 – 1986 Albert-Schweitzer-Gymnasium Kaiserslautern

## Wehrdienst

1986 – 1987 Grundwehrdienst im Panzerbataillon 343, Koblenz

## Studium

1987 – 1988 Studium an der Universität Kaiserslautern im Fachbereich Maschinenwesen  
1988 – 1996 Studium an der Universität Kaiserslautern im Fachbereich Sozial- und Wirtschaftswissenschaften  
Abschluss: Diplom-Wirtschaftsingenieur

## Tätigkeiten

1994 – 1996 Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern bei Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann  
  
Seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern bei Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann