

Beständigkeit von geklebten Verbunden mit organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

von
Herrn
Dipl.-Wirt.-Ing Mark Pascal Kötter
aus Wuppertal

Kaiserslautern, 2015

D 386

Dekan: Prof. Dr.-Ing. C. Schindler

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Jan C. Aurich

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang

Tag der mündlichen Prüfung: 19.09.2014

The main source of our ignorance lies in the fact
that our knowledge can only be finite,
while our ignorance must necessarily be infinite.

Sir Karl Raimund Popper

Für meine Mutter und für Anne,
den beiden Frauen, die mit ihrer Liebe und ihrer Unterstützung mich in verschiedenen Lebensphasen geprägt, meinem Leben eine Richtung gegeben haben und ohne die ich dieses Ziel nie erreicht hätte.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während und nach meiner Tätigkeit an der Arbeitsgruppe für Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern. In dieser Zeit wurde ich von vielen Personen begleitet, denen nicht nur meine Anerkennung und Respekt, sondern auch ein großer Dank gebührt.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, in seinem Team als wissenschaftlicher Mitarbeiter zu arbeiten und zu promovieren. Die große Eigenverantwortung bei der Projektarbeit und während des Schreibens der Dissertation sowie die fachliche Führung und Anleitung haben es mir ermöglicht, mich stets weiter zu entwickeln und Dinge zu lernen, von denen ich bis heute profitieren konnte und auch in Zukunft profitieren werde.

Des Weiteren bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang für die Übernahme des Gutachtens sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jan C. Aurich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission, sowie bei allen beteiligten Industriepartnern insbesondere bei Herrn Johannes Pierick von der Firma Schmitz Cargobull AG für seine Kontakte und die Hilfe bei der Suche nach Feldfahrzeugen.

Zudem gilt mein Dank meinem engen Freund und Dauer-Arbeitskollegen Daniel Vogt für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen, aber auch für die persönlichen Gespräche und die spektakulären Unternehmungen während unserer gemeinsamen Zeit an der AWOK.

Allen meinen ehemaligen Kollegen von der AWOK, namentlich Melanie Schuhmann, Astrid Wagner, Rudi Schmitt, Sylvia Bachmann, Sarunas Turcinkas, Stefan Emrich, Pascal Bernd und Ruben Friedland gebührt ebenso Dank für die vielen interessanten Diskussionen, die helfenden Hände und die moralische Unterstützung. Darüber hinaus sind, stellvertretend für die große Anzahl an Studenten, welche mich als Hilfskräfte, Studien- oder Diplomarbeiter bei der Projektarbeit unterstützt, persönlich gefordert und meine Zeit an der Arbeitsgruppe bereichert haben, Sebastian Wagner, Hinnerk Feldkamp, Johannes Hettinger, Eric Wittmer-Braun, Thomas Scherer und Matthias Henning zu nennen.

Danken möchte ich auch meinen Vorgesetzten bei der Sika Services AG Andreas Tellenbach und Mauro Masoch, welche mich fortwährend gefördert haben und meinen Wunsch, die Promotion parallel zu meiner Tätigkeit als Produktioningenieur und Laborleiter zu vollenden, mitgetragen haben.

Der persönlichste Dank gilt meiner Verlobten Anne Lanfers, ohne die ich diesen Weg niemals hätte beschreiten können. Bereits seit unserer Studienzeit konnte ich mich immer darauf verlassen, dass ich fachlich aber auch persönlich und moralisch in ihr mein wichtigstes Korrektiv, meinen intensivsten Mentor und bedingungslosen Unterstützer gefunden habe. Ich bedanke mich für die intensiven Diskussionen und den fachlichen Rat, aber insbesondere und ohne Zweifel für die immer fortwährende liebevolle Unterstützung und Stärkung auf dem manchmal beschwerlichen Weg, der sie so manche Stunden, Nerven und Kraft gekostet und mich meinem Ziel näher gebracht hat, sowie für jede gemeinsame Stunde, die nicht im Zeichen dieser Arbeit stand.

Kurzzusammenfassung

Untersuchungen zum langzeitbeständigen Kleben von organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen mittels Labormethoden stoßen immer wieder auf die Problematik der korrosiven Unterwanderung der Beschichtung. Diese ist für die Bestimmung der Langzeitbeständigkeit der Klebung hinderlich, da sie in der Realität in dieser Form selten vorzufinden ist. Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine angepasste Klebprobengeometrie zu entwickeln, welche eine korrosive Unterwanderung der organischen Bandbeschichtung in zeitraffenden Laboralterungstests verhindert. Es konnte gezeigt werden, dass mittels der entwickelten Probengeometrie eine zuverlässige Bestimmung des Alterungsverhaltens an geklebten Verbunden mit organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen möglich ist.

Hierauf aufbauend zielten die weiteren Untersuchungen mit zweikomponentigen Polyurethan-Klebstoffen auf einen Vergleich der zeitraffenden Laboralterungsmethoden mit nicht zeitraffenden Alterungsverfahren wie der Freibewitterung und der Auslagerung am Feldfahrzeug. Die Auslagerung am Feldfahrzeug erfolgte an Kühlfahrzeugen, welche im Speditionsverkehr auf europäischen Routen verkehrten. Hauptaugenmerk bei allen Alterungsversuchen war es neben der Bestimmung der Restfestigkeit auch die klimatischen Expositionsbedingungen zu dokumentieren. Dies ermöglichte zum einen die Interpretation der Zugscherergebnisse. Zum anderen konnte hieraus eine Korrelation und letztendlich ein mathematisches Modell zur Festigkeitsvorhersage von reversiblen Alterungseffekten abgeleitet werden. Mit diesem Modell ist eine Vorhersage der Zugscherfestigkeit auf Basis eines bekannten Expositionsprofils möglich.

Abstract

Assessment of the long term durability of adhesively bonded coil coated steel sheets with laboratory ageing techniques is always dealing with the problem of bondline corrosion between the coil coating and the base material. Thus, the bondline corrosion is interfering with the main goal of assessing the adhesive between the coated steel adherents. One prerequisite for further investigations was to develop a suitable specimen geometry which is capable of preventing bondline corrosion of the coil coated substrate in accelerated ageing regimes. With this new specimen geometry it was possible to assess reliably the long term durability of adhesive bonds with coil coated steel sheets.

In the further course of the work two component polyurethane adhesives were investigated in regards to their long term durability in accelerated ageing cycles compared to not accelerated ageing in outdoor weathering and under service conditions. The weathering under service conditions was done on cooling trailers running on different routes in Europe. One main objective was to derive not only the residual strength after ageing but also document the climatic exposure during the ageing. With this additional information it was possible to interpret the results from the mechanical testing and derive a correlation model for reversible ageing mechanisms, making it possible to predict the residual lap shear strength from a known climatic exposure profile.

Summary

Assessment of the long term durability of adhesively bonded coil coated steel sheets with laboratory ageing techniques is always dealing with the problem of bondline corrosion of the coil coating which is interfering with the main goal of assessing the adhesive between the coated steel sheets. Hence, one prerequisite for further investigating the long term durability of adhesive bonds with coil coated steel sheets was the development of a suitable specimen geometry which is capable of preventing bondline corrosion of the coil coated substrate in accelerated ageing regimes.

The actual goal of this work was to evaluate the influences on the long term durability of adhesive bonds made from commercially available two component polyurethane adhesives with coil coated substrates under different ageing regimes. The two utilized accelerated ageing regimes were VDA 621-415 with moderate temperature and high humidity corrosive climate and VW PV 1200 with high temperature and humidity amplitudes and short cycles times. The non-accelerated ageing methods conducted were outdoor weathering and weathering under service conditions on cooling trailers which were run by shipping and logistics companies on different European routes.

Another goal was to derive not only the residual strength after ageing but also monitor the climatic exposure during the ageing to be able to compare and correlate the different ageing methods especially the well know laboratory methods with the not accelerated ones.

Besides these goals it was also investigated how different coil coated substrates materials in combination with different pretreatment methods are influencing the long term durability. As pretreatment the wipe activation with solvent based products was tested in comparison to atmospheric pressure plasma treatment. In addition the atmospheric pressure plasma polymerization was also investigated.

It was proven that the newly designed specimen geometry is offering additional benefit. This is mainly due to two reasons. First it was possible to eliminate the influence of bondline corrosion by protecting the cut edges of the substrate without influencing the reliability of the lap shear tests. Secondly, it also improves the quality of the derived characteristic values such as lap shear

strength and shear strain values. This is mainly due to the reinforcement of the thin coil coated sheets, reducing the bending and tensile deformation of the substrate materials which makes a reasonable evaluation of the adhesive deformation possible.

Besides, making it possible to assess the long term durability at all, focus of the investigations was put on exactly this long term durability. The results in regards to the influencing factors are summarized below:

- Compared to wipe activation the atmospheric pressure plasma treatment leads to a better long term durability because the polar surface energy, which is important for a good wetting and cross linking of the adhesive with the substrate, is significantly raised.
- The wipe activation can also damage the coil coating of the substrates by swelling and softening the coating that reduces the durability of the coating itself.
- The two discussed accelerated ageing tests show different deterioration potential. The ageing according to the VW PV 1200 test is due to its extreme temperatures, high amplitudes and short cycle times more aggressive than the VDA 621-415 test. But at the same time, a differentiation between the pretreatment methods is only possible with the VW PV 1200, because the differences after ageing in the VDA 621-415 tests are only small.
- Due to the extreme test conditions the ageing according to the VW PV 1200 is not suitable for an accelerated ageing of European climate conditions. But it is suitable as an accelerated test, if one is aware that it is inducing damaging mechanisms which are not seen under service conditions.
- The pretreatment with atmospheric pressure plasma polymerization showed a good improvement for the Pladur-E substrates exceeding the long term durability of the pure plasma treatment by far. For the ASA-foil substrates the plasma polymerization showed a significant decrease in durability compared to plasma treatment.
- Coil coatings of the substrates do significantly differ in regards to durability. The lap shear strength of Pladur-E substrates is limited to approximately 12.5 MPa with delamination in the coating due to its multi layer design. ASA-foil substrates show lap shear strength of above

18 MPa without delaminations in the substrate coating. Further the ageing under service conditions showed less durability of the Pladur-E substrate compared to ASA-foil substrates which might be due to the lower glass transition temperature of 60°C for the Pladur-E coating compared to 107°C for the ASA-foil.

- After non-accelerated ageing tests the specimens showed mainly reversible changes of the mechanical properties caused by physical interaction with moisture. Due to this reversibility the mechanisms and the changes of moisture concentration in the adhesive polymer, the time of sampling is strongly influencing the residual strength in non-cyclic ageing tests.

In addition to these results it was possible to derive a mathematical model which correlates the reversible ageing mechanisms. With this model it was possible to predict the residual lap shear strength for a known climatic exposure profile.

Inhaltsverzeichnis

0	Abkürzungen und Formelzeichen	ix
1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1	Langzeitbeständigkeit von Kunststoffklebungen mit Polyurethanklebstoffen	4
2.1.1	Beeinflussung des Klebstoffpolymers	6
2.1.2	Beeinflussung der Adhäsionszone	7
2.1.3	Beeinflussung der organisch bandbeschichteten Bleche	8
2.2	Diffusionsbedingungen und Temperatureinfluss	9
2.3	Maßnahmen zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit	12
3	Motivation, Zielsetzung und Vorgehensweise	13
4	Versuchsmethodik	15
4.1	Klebstoffe	15
4.2	Organisch bandbeschichtete Stahlfeinbleche	17
4.2.1	Herstellungsprozess	19
4.2.2	Beschichtungssysteme	20
4.2.2.1	Pladur-E Beschichtung	20
4.2.2.2	ASA-Folien Beschichtung	22
4.3	Oberflächenvorbehandlung	24
4.3.1	Wischaktivierung	25
4.3.2	Atmosphärendruck-Plasmabehandlung	27
4.3.3	Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung	29
4.4	Probengeometrie, Probenherstellung und Prüfverfahren	36
4.4.1	Zugscherversuche	36
4.4.1.1	Entwicklung einer alterungsgerecht gefertigten Probengeometrie für Zugscherversuche	36
4.4.1.2	Kennermittlung mittels neu entwickelter alterungsgerecht gefertigter Probengeometrie im Vergleich mit einfach überlappten Zugscherproben	41
4.4.1.3	Versuchsaufbau	44
4.4.1.4	Auswertung der Zugscherversuche	45
4.4.2	Zugversuche	48
4.5	Beständigkeitsprüfungen	50
4.5.1	Laboralterungsverfahren	50
4.5.1.1	Klimawechseltest nach VW PV 1200	50
4.5.1.2	Freibewitterung nach VDA 621-414	51
4.5.1.3	Klimawechseltest nach VDA 621-415	52
4.5.2	Anwendungsspezifische Auslagerung	52
4.5.2.1	Auslagerung am Feldfahrzeug	53
4.5.2.2	Expositionsprofile der anwendungsspezifischen Auslagerung	58
4.6	Analyseverfahren	59
4.6.1	Randwinkelmessungen	59

4.6.2	Gravimetrie	62
4.6.3	Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse	62
4.6.4	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	64
5	Experimentelle Untersuchungen	67
5.1	Beständigkeit des Klebstoffpolymers	67
5.2	Beständigkeit geklebter Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen in zeitraffenden Laboralterungsverfahren	71
5.2.1	Vergleich der Oberflächenvorbehandlung und der zeitraffenden Laboralterungsverfahren	72
5.2.2	Vergleich der Substratwerkstoffe	77
5.2.3	Einfluss der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung auf die Beständigkeit	79
5.2.4	Diskussion	84
5.3	Beständigkeit geklebter Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen in nicht zeitraffenden Alterungsverfahren	88
5.3.1	Einfluss der Freibewitterung VDA 621-414 auf das Zugscherverhalten	88
5.3.2	Auslagerung an Feldfahrzeugen	94
5.3.2.1	Expositionsprofile der Feldfahrzeugauslagerungen	96
5.3.2.2	Schubspanungs-Gleitungs-Verhalten nach der Auslagerung am Feldfahrzeug	100
5.3.3	Diskussion	112
6	Modellbildung	117
6.1	Mathematisches Modell	119
6.2	Korrelation und Ergebnisse	119
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
8	Abbildungsverzeichnis	127
9	Tabellenverzeichnis	130
10	Literaturverzeichnis	133

0 Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

AF	Adhesive Failure (Adhäsionsbruch)
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylester
ATR	Attenuated Total Reflection
CCD	Charge-coupled Device
CF	Cohesive Failure (Kohäsionsbruch)
CT	Cycle Time (Puls-Pause-Verhältnis)
DF	Delamination Failure (Delaminationsbruch)
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
NIR	Nah-Infrarot (-Trocknung)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVF	Polyvinylfluorid
SCF	Substrat Close Cohesive Failure (Substratnaher Kohäsionsbruch)
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultraviolett (Licht)

Lateinische Buchstaben

a	Auslagerungsdauer
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient (Proportionalitätsfaktor)
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
J	Teilchenstromdichte
l	Länge
R ²	Bestimmtheitsmaß
r.F.	relative Feuchte
s	Spiegelabstand
t	Zeit
$\tan \gamma$	Gleitung
$\tan \delta$	Verlustfaktor
v	Vorschubgeschwindigkeit

Griechische Buchstaben

γ_{SL}	Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper
ε	Dehnung
θ	Kontaktwinkel/Randwinkel
λ	Wellenlänge
$\bar{\rho}_w$	gewichtete mittlere Feuchtigkeit
$\rho_{w(t)}$	absolute Feuchtigkeit
σ_{max}	Maximalspannung
σ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_S	Freie Oberflächenenergie des Festkörpers
τ	Schubspannung
τ_{max}	maximale Schubspannung
τ_y	berechnete Schubspannung
τ_y^*	korrigierte berechnete Schubspannung
τ_0	Ausgangsfestigkeit (ungealterte Probe)

1 Einleitung

Kostendruck und zunehmende Effizienzforderung haben in den letzten Jahren nicht zuletzt durch steigende Rohstoffkosten dazu geführt, dass für die industrielle Fertigung neue Materialien und wirtschaftliche Fertigungsstrategien eingesetzt werden.

Dabei spielen die stetige Optimierung bei der Auswahl der Ressourcen sowie die Ausrichtung der Fertigungsprozesse eine wichtige Rolle. Am Beispiel des Nutzfahrzeugbaus lassen sich im Rahmen diverser Optimierungsstrategien, sowohl in Bezug auf die Geometrie und das Design als auch fertigungsbezogen interessante Entwicklungen ablesen.

Für das Herstellen modularer Sandwichelemente – wie sie zum Beispiel in Kühlcontainern und Kühlfahrzeugaufbauten eingesetzt werden – haben sich organisch bandbeschichtete Stahlfeinbleche als Werkstoff etabliert. Organisch bandbeschichtete Feinbleche bieten für den Anwender diverse Vorteile. Unter anderem werden diese bereits im Stahlwerk lackiert und erfordern in der Serienfertigung keine Lackierstation. Eine Reihe weiterer Vorteile sind der verbesserte Korrosionsschutz durch Kombination von anorganischen und organischen Beschichtungen, das breite Spektrum an verfügbaren Beschichtungen, welches die organisch bandbeschichteten Feinbleche auch für kleinere Serien einsetzbar macht sowie die umwelt- und ressourcenschonende Beschichtung im Vergleich zur Stückgutlackierung.

Neben den offensichtlichen ökonomischen Vorteilen für den Anwender durch die vertikale Desintegration von Produktionsschritten, mit hohen Anforderungen an die Qualitätssicherung, wirkt sich der Einsatz von bereits beschichteten Blechen auch direkt auf den Fertigungsprozess, insbesondere auf die verwendete Fügetechnik, aus. In diesem Zusammenhang konnte sich die Klebtechnik im Bereich des Nutzfahrzeugbaus als Fügeverfahren durchsetzen, da sie im Gegensatz zu mechanischen und thermischen Fügeverfahren, wie z.B. dem Nieten, Clinchen und Widerstandspunktschweißen, die organische Beschichtung nicht zerstört bzw. beschädigt. Zudem ermöglicht das Kleben eine flächige Lastenleitung, was gerade bei den verwendeten Sandwich-Konstruktionen mit dünnen Blechwerkstoffen Vorteile im Vergleich zur punktförmigen Lastenleitung bietet.

Im direkten Bezug auf den Nutzfahrzeugbau und die Verarbeitung von modularen Sandwichelementen weist somit das strukturelle Kleben im Vergleich zur früher üblichen Seitenwandenbindung durch Nieten eine höhere dynamische Festigkeit und eine geringere Korrosionsanfälligkeit auf.¹ Für diese Anwendungen werden vorzugsweise zweikomponentige Polyurethanklebstoffsysteme eingesetzt. Die Verwendung der Klebtechnik als strukturelle Füge-technik bringt dabei für die konstruktive Auslegung und die industrielle Fertigung einige weitere Herausforderungen mit sich, wobei die Oberflächen der zu klebenden Substrate und ihre Wechselwirkungen mit dem Klebstoff in den Mittelpunkt der Betrachtung rücken. Eine besondere Rolle spielt dabei die Sicherstellung der Langzeitbeständigkeit der Verbunde über die gesamte Lebensdauer von bis zu 20 Jahren. Hierbei sind Faktoren wie der Beschichtungsaufbau der organisch bandbeschichteten Feinbleche sowie die optimale Oberflächenvorbehandlung zu berücksichtigen. Des Weiteren basiert die Auslegung und Dimensionierung sowie die Definition der Prozessmaterialien und -methoden für die industrielle Fertigung der Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen auf der Erfassung von mechanischen Kennwerten in Kombination mit diversen Alterungsversuchen. Von diesen Kennwerten und ihrer Zuverlässigkeit hängen demnach die Konstruktion und der Fertigungsprozess ab.

2 Stand der Technik

Die organische Bandbeschichtung (auch Coil Coating genannt) bezeichnet als Begriff das industrielle Verfahren nach DIN EN 10169², gewalzte Bänder aus Stahl oder Aluminium auf kontinuierliche Weise organisch zu beschichten. Als Ergebnis erhält man aufgewickelte Bänder (sogenannte Coils) mit einer Lack- bzw. Kunststoffbeschichtung, welche anschließend zur Weiterverwendung beim Endverarbeiter eingesetzt werden. Es bieten sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten und es lassen sich prinzipiell die für Blechwerkstoffe üblichen Fügeverfahren einsetzen. Wie einleitend bereits erwähnt, ist dabei zu beachten, dass die organische Beschichtung durch einige Fügeverfahren, z.B. beim Einsatz des Schweißens oder mechanischer Fügetechniken, lokal zerstört werden kann und die Fugestelle anfällig für Korrosion macht. Somit stellt das klebtechnische Fügen als ein flächiges nicht zerstörendes Fügeverfahren ein besonders geeignetes Verfahren für das Fügen organisch bandbeschichteter Bleche dar.^{3, 4}

Bei der klebtechnischen Verbindung von organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen handelt es sich in der Regel um Kunststoffklebungen, da auf der organischen Oberfläche geklebt wird. Kunststoffe besitzen im Gegensatz zu vielen Metallen Materialeigenschaften, welche das Kleben und die adhäsive Anbindung erschweren.⁵

Besonders die geringe Oberflächenspannung, welche als Maß für die Benetzungsfähigkeit eines Festkörpers dient, erfordert besondere Beachtung bei der Auswahl des Klebstoffsystems und des Klebverfahrens. Im Vergleich zu beispielsweise phosphorsäure anodisiertem Aluminium mit einer Oberflächenspannung von >150 mN/m erzielen viele Kunststoffe nur ein Viertel dieses Wertes.⁶ Um eine vollständige Benetzung zu gewährleisten, folgt aus der YOUNG'schen Gleichung, dass die Oberflächenspannung des Substrates zwingend höher sein muss als die Oberflächenspannung des Klebstoffes.⁷

Ein Problem ist dabei, dass die Oberflächenenergie des Kunststoffes und die Oberflächenspannung des Klebstoffes nahe beieinander liegen und zum Teil nicht der oben genannten Regel genügen.

Eine einfache Möglichkeit die Oberflächenenergie zu erhöhen, ist die Wischaktivierung mit einem Lösungsmittel, die Beflammung der Oberfläche oder die Koronabehandlung.⁶ Als zuverlässig hat sich zudem die Plasmavorbehand-

lung herausgestellt. In den Arbeiten von *Parbhoo et al*⁸ konnte eine deutliche Erhöhung der Oberflächenenergie und insbesondere der polaren Anteile für verschiedene Kunststoffe nachgewiesen werden. Die daraus resultierende bessere Benetzung und die damit bessere Haftung auf der Substratoberfläche führen auch zu einer verbesserten Langzeitbeständigkeit der Verbunde insbesondere unter der Einwirkung von Feuchtigkeit.

Auch *Gleich*⁹ konnte in seinen Arbeiten eine bessere Benetzung und Beständigkeit von Kunststoffklebungen durch die Plasmabehandlung auf Polypropylen und Polybutylenterephthalat bestätigen.

2.1 Langzeitbeständigkeit von Kunststoffklebungen mit Polyurethanklebstoffen

Eine geklebte Verbindung wird während des Bauteillebens in Abhängigkeit vom Einsatzort durch diverse äußere Faktoren beeinflusst. Diese Einflüsse können den Verbund derart verändern, dass eine bestimmungsgemäße Verbindung der Füge­teile nicht mehr gewährleistet ist. Die wichtigsten Einflussfaktoren für Kunststoffklebungen mit Reaktionsklebstoffen sind in Abbildung 1 dargestellt.

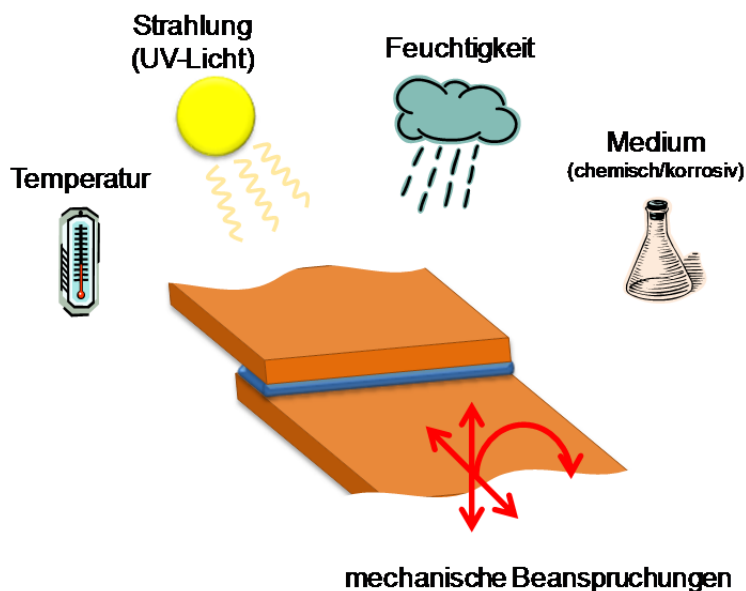


Abbildung 1: Einflussfaktoren auf Klebverbindungen

Diese nach *Ehrenstein*^{10, 11} in mechanische Beanspruchung und Umgebungsbedingungen eingeteilten Faktoren können ihrerseits diverse Mechanismen im Klebstoffverbund, den Substraten oder der Grenzfläche auslösen.

Wenn diese Mechanismen zu einer Veränderung führen, welche die Eigenschaften der Klebung beeinflussen und die Beständigkeit des Verbundes verschlechtern, so spricht man von Alterungsmechanismen. Diese wirken nicht in allen Bereichen des Verbundes gleich. Sie lassen sich hinsichtlich ihres Einflussbereichs gliedern. Prinzipiell gilt es dabei drei Bereiche zu unterscheiden:

- Beeinflussung des Klebstoffpolymers,
- Beeinflussung der Adhäsionszone,
- Beeinflussung des Substrates.

Neben der mechanischen Beanspruchung lassen sich die wichtigsten Alterungsmechanismen für Klebverbunde auf das Eindringen von Wasser in die Klebfuge und das Klebstoffpolymer zurückführen. Der Transport des Wassers in das Klebstoffpolymer bzw. die Klebfuge erfolgt in der Regel durch Diffusion oder die Kapillarwirkung entlang Mikrorissen im Klebstoff oder im Substrat.^{12, 13} Die Diffusionsgeschwindigkeit zeigt dabei nach *Brockmann et al*¹⁴ eine in gewissen Grenzen von der Umgebungstemperatur unabhängige Geschwindigkeit von ca. 1,5 mm pro Monat, solange es sich um vernetzte Reaktionsklebstoffe auf Polyurethan- oder Epoxidharzbasis handelt.

Wasser führt dabei auf unterschiedliche Weise zu einer Schädigung der Klebverbindung, unabhängig davon, ob es als elementares Wasser, Wasserdampf oder Wassermolekül in der Polymermatrix vorliegt.¹⁵ Abbildung 2 zeigt in Anlehnung an *Vogt*¹⁶ die wichtigsten Alterungsmechanismen einer Kunststoffklebung.

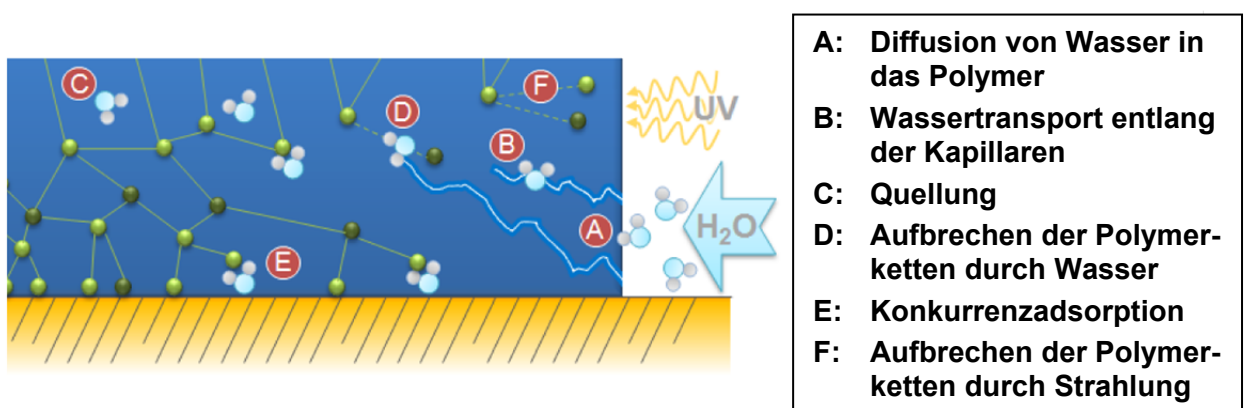


Abbildung 2: Alterungsmechanismen in einer Kunststoffklebung

2.1.1 Beeinflussung des Klebstoffpolymers

Das über Diffusionsprozesse in das Polymer eindringende Wasser reichert sich zunächst im freien Volumen des Klebstoffpolymers an und führt dabei zu einer Quellung des Klebstoffs. Diese Quellung führt zu einer Dimensionsänderung, welche bei ungleichmässiger Sättigung des Polymers eine Spannung in der Klebfuge induzieren kann und somit eine zusätzliche mechanische Last aufbringt, wobei nach Berechnungen von *Adams*¹⁷ langfristige negative Effekte der Quellung auf die Beständigkeit von geklebten Verbunden unwahrscheinlich sind.

Gleichzeitig tritt das eindringende Wasser in Konkurrenz zu den physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten, erfüllt damit eine Weichmacherfunktion und plastifiziert den Klebstoff, was sich in einem niedrigeren Modul und einer Verringerung der Glasübergangstemperatur des Klebstoffs bemerkbar macht.¹⁸ Bei mehrachsigen Beanspruchungszuständen, wie sie zum Beispiel bei der Zugscherbelastung auftreten, kann dies als Folge eines Konzentrationsgefälles des Wassers im Polymer zu einer Erhöhung der mechanischen Kennwerte führen. In Bereichen mit höherer Wasserkonzentration wie z.B. in den Randbereichen kommt es lokal zu einer Plastifizierung und einer größeren Beweglichkeit. Dies ermöglicht den Abbau von lokalen Spannungsspitzen an den Überlappungsenden einer Zugscherverbindung und erzeugt einen homogeneren Spannungszustand in der Fuge.¹⁹ Da Klebverbindungen während ihres Einsatzes mit wenigen Ausnahmen wechselnden Klimabedingungen ausgesetzt sind, wird es unter realen Umständen zu keiner homogenen Wasserverteilung durch Diffusion in der Fuge kommen.²⁰

Die durch die Quellung mit Wasser hervorgerufenen Veränderungen sind bei entsprechenden klimatischen Randbedingungen und einer Desorption des Wassers aus dem Polymer reversibel. Allerdings können irreversible Veränderungen in der Polymerstruktur zurückbleiben. Dies können mechanische Vorschädigungen, Auswaschungen von Füllstoffen und Stabilisatoren oder die Degradation des Polymernetzwerks sein.

Bei der Degradation des Polymernetzwerks treten die Moleküle des Wassers in Konkurrenz zu den Bindungsstellen der Netzwerkketten. Hierbei können sie die nebensvalenten Bindungen schwächen oder Bindungen des Polymerrückgrates spalten.¹² Diese Hydrolyse führt zu kürzeren Polymerketten, wobei

höhere Temperaturen diesen Prozess fördern. Bei sehr hohen Temperaturen kann es zu einer Rückführung des Polymers in oligomere und monomere Strukturen kommen.²¹ In der Gruppe der Polyurethanklebstoffe sind insbesondere solche auf Basis von Polyesterpolyolen hydrolytisch angreifbar.^{22, 23}

Diese Kettenaufspaltung beeinflusst direkt den Polymeraufbau und nimmt somit Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs, was sich typischerweise in einer Reduzierung der mechanischen Festigkeit äußert. Da es sich um eine Veränderung der Kohäsionseigenschaften des Klebstoffs handelt, werden kohäsive Brüche wahrscheinlicher.²⁴

Energieriche Strahlung, insbesondere ultraviolettes Licht (UV-Licht), kann polymere Werkstoffe ebenfalls angreifen. Hierbei bricht die energiereiche Strahlung die Ketten des Polymers auf und führt somit zu einer Depolymerisation. Dieser Effekt ist bei nicht transparenten oder transluzenten Fügebauteilwerkstoffen nur von untergeordneter Bedeutung, da er nur im angestrahlten Randbereich der Klebung auftritt und somit konstruktiv relativ einfach vermieden werden kann. Darüber hinaus zeigen sich in der Gruppe der Polyurethanklebstoffe insbesondere solche mit aliphatischen Härterkomponenten (typischerweise hochelastische Klebstoffe) im Gegensatz zu solchen mit aromatischen Härtern (z.B. Methylendiisocyanat für hochmodulige Klebstoffe) anfällig für die Degradation unter UV-Bestrahlung.^{25, 26, 27, 28}

Die bis hierhin beschriebenen Alterungseinflüsse auf das Klebstoffpolymer können gegenläufigen Charakter haben und zum Teil die Festigkeiten und Bruchverformungen reduzieren, wohingegen andere Mechanismen zu einer Erhöhung von Festigkeit und Bruchverformung führen. Zu diesen ohnehin schon komplexen Wechselwirkungen, welche sich nicht ohne weiteres schätzen und abwägen lassen, kommen nun die Wechselwirkungen mit der Fügebauteiloberfläche hinzu.

2.1.2 Beeinflussung der Adhäsionszone

Neben der Quellung und der Hydrolyse der Polymerketten kann Wasser auch die für die Adhäsion wichtigen Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche beeinflussen. Das in das Klebstoffpolymer über Diffusion eingedrungene Wasser kondensiert in grenzschichtnahen Mikroporen und Fehlstellen und tritt in Wechselwirkung mit der Fügebauteiloberfläche, wo es ähnlich zum Kettenangriff

in Konkurrenz zu den vorhandenen Bindungen des Klebstoffs zur Substratoberfläche tritt.¹²

Zunächst würde man davon ausgehen, dass bei einem adhäsiven Bruchbild eine Trennung der Verbindung direkt zwischen der obersten Lage der Substratoberfläche und der des Klebstoffs stattfindet. Heutzutage geht man allerdings – zunächst für Metallklebungen – davon aus, dass die Trennung innerhalb einer von *Bikermann* postulierten sogenannten „weak boundary layer“ liegt. *Bikermann* führte dies darauf zurück, dass eine Trennung genau zwischen Substrat und Klebstoff aus diversen Gründen unwahrscheinlich ist und somit eigentlich ein kohäsiver Bruch in einer geschwächten Zone des Klebstoffs liegt. Die Ausbildung einer „weak boundary layer“ kann auf diverse Gründe zurückgeführt werden. Dies können sowohl ungenügende Benetzung der Substratoberfläche und Gaseinschlüsse, als auch eine Orientierung der Klebstoffmoleküle infolge von Wechselwirkungen mit dem Substrat sein. Dabei können insbesondere die Fertigung und Aushärtebedingungen die Ausbildung der „weak boundary layer“ beeinflussen. Ein Großteil dieser Effekte ist anhand von Metallklebungen nachgewiesen worden, allerdings scheint es legitim, diese Zusammenhänge auch für Kunststoffklebungen anzunehmen, da auch hier der vermeintlich adhäsive Bruch in der Regel in der durch die Adhäsion beeinflussten Zone verläuft.^{29, 30, 31} Dabei muss der eigentliche Bereich der „weak boundary layer“ nicht zwangsläufig auf Seiten des Klebstoffs liegen. Vielmehr kann auch die Kunststoffoberfläche des Substrates durch die Prozessführung bei der Herstellung, insbesondere durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre während der Aushärtung sowie durch Alterungsvorgänge, eine „weak boundary layer“ aufweisen.³²

2.1.3 Beeinflussung der organisch bandbeschichteten Bleche

Die Beständigkeit des organisch bandbeschichteten Blechs ist von entscheidender Bedeutung für den geklebten Verbund. Hier wird insbesondere auf die Beständigkeit gegen Korrosionserscheinung abgestellt. Organisch bandbeschichtete Bleche weisen in der Regel eine Kombination aus einem metallischen Korrosionsschutz, einer Passivierung und einer organischen Beschichtung auf. Wenn die organische Beschichtung eine Beschädigung aufweist oder eine Schnittkante nicht geschützt ist, kann dies in relativ kurzer Zeit zu Korrosionserscheinungen führen. Solange die organische Beschichtung intakt ist, ist

diese in der Lage das Substrat weitestgehend vor korrosivem Angriff und der damit verbundenen Oxidation der metallischen Überzüge und des Trägermaterials zu schützen. Auch wenn die unbeschädigte organische Beschichtung eine hohe Schutzwirkung aufweist, kann es bei entsprechenden klimatischen Bedingungen besonders bei feucht-warmem Klima trotzdem zu Korrosionserscheinungen kommen.

Neben der korrosiven Unterwanderung durch Feuchtigkeitsdiffusion in die Grenzfläche zum Metall (häufig auch „bondline corrosion“ genannt) tritt in Anwesenheit von Chloridionen auch die Filiformkorrosion auf.

Insbesondere die korrosive Unterwanderung ist eine relativ schnell ablaufende Korrosion, welche die organische Beschichtung unterwandert und bereits bei geringen mechanischen Belastungen zu einem Versagen führt, wobei der Bruch im Substrat zwischen metallischem Trägermaterial und organischer Beschichtung liegt.

2.2 Diffusionsbedingungen und Temperatureinfluss

Bei den bisherigen Betrachtungen zu den verschiedenen grundlegenden Alterungsmechanismen wurde der Einfluss der Temperatur noch nicht diskutiert. Es ist bekannt, dass eine Temperaturerhöhung zu höheren Diffusionskoeffizienten führt.³³ Dies kann je nach klimatischen Bedingungen zu einer beschleunigten Wasserabsorption bzw. zu einer Wasserdesorption des Polymers führen.

Die Richtung der Diffusion hängt von der Konzentration von Wassermolekülen im Polymer und in der umgebenden Atmosphäre ab und läuft in Richtung der niedrigeren Konzentration, wobei immer ein Konzentrationsgleichgewicht angestrebt wird.

Der Konzentrationsausgleich (Teilchenstromdichte J) wird durch das erste Fick'sche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten D (Proportionalitätsfaktor) als proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung beschrieben.

$$J = -K \frac{\delta\mu}{\delta x} = -K \frac{RT}{c} \frac{\delta c}{\delta x} = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

mit:

J : Teilchenstromdichte in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

K : Koeffizient in $\text{mol}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

μ : chemisches potential in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

x : Länge in m

R : Universelle Gaskonstante in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : Temperatur in K

c : Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

D : Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Bei zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden und für konstante Diffusionskoeffizienten ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz, hier für den eindimensionalen Fall dargestellt.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

mit:

c : Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

t : Zeit in s

D : Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

x : Länge in m

Auf Seiten der Atmosphäre wird die Konzentration des Wassers in mol/m^3 ausgedrückt und ist in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit für den Temperaturbereich von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abbildung 3 dargestellt.

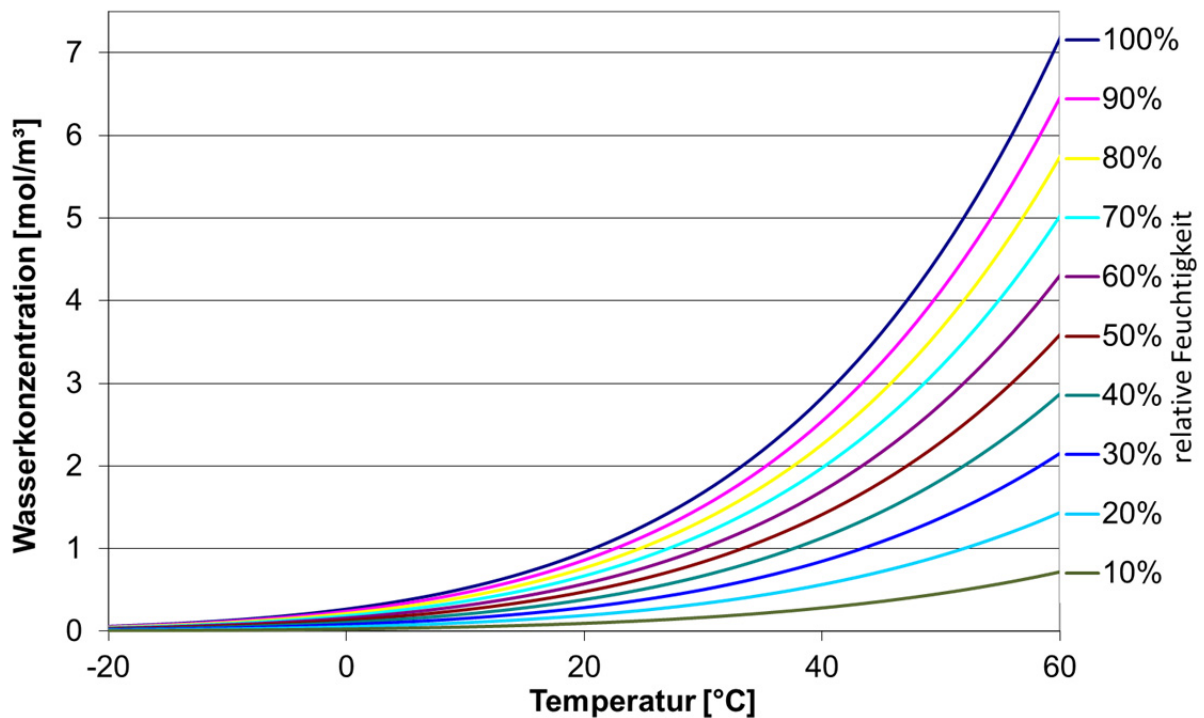


Abbildung 3: Wasserkonzentration in der Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit

Die Konzentration im Polymer bemisst sich am Anteil des Wassers im zur Verfügung stehenden freien Volumen des Polymers. Das freie Volumen im Polymer ist über der Temperatur nicht konstant und nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Beweglichkeit der Molekülsegmente zunimmt. Insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers steigt das freie Volumen stark an.^{34, 35, 36} Bei gegebener Anzahl an Wassermolekülen im Polymer ändert eine Temperaturveränderung auch die Stoffmengenkonzentration und beeinflusst so auch die Diffusionsbedingungen. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs soll folgendes Beispiel dienen.

Lagert man ein Polymer lange genug bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit, so wird sich im Polymer eine homogene Konzentration von Wassermolekülen einstellen. Verändert man nun die Umgebungsbedingungen auf 40 °C und 20 % relative Luftfeuchtigkeit, so bleibt die Konzentration der Wassermoleküle in der Atmosphäre nahezu identisch. Da aber durch die Temperaturerhöhung das freie Volumen im Polymer zunimmt, sinkt die Wasserkonzentration im Polymer ab und eine Diffusion von Wassermolekülen aus der Atmosphäre in das Polymer ist die Folge. Nach entsprechender Haltezeit stellt sich erneut ein homogener Konzentrationszustand im Polymer ein. Hierbei

sind allerdings absolut betrachtet sehr viel mehr Wassermoleküle im Polymer als bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

2.3 Maßnahmen zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit

Neben konstruktiven Maßnahmen, zu denen die Vermeidung von stehendem Wasser sowie eine gute Belüftung des Verbundes zählen, sind vor allem Maßnahmen hinsichtlich der Anbindung des Klebstoffs an die Fügeteiloberfläche durch die Oberflächenvorbehandlung von entscheidender Bedeutung für die Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von Kunststoffklebungen. Wie oben bereits erwähnt, bieten sich diverse Verfahren für die Beeinflussung an.

Ein verbreitetes und technisch einfaches Verfahren ist die Wischaktivierung mit lösungsmittelhaltigen Produkten. Hierbei dient das Lösungsmittel einerseits zum Reinigen der Oberfläche, zum anderen kann es je nach verwendetem Lösungsmittel zu einer Quellung und chemischen Lösung der Kunststoffoberfläche kommen, was zu einer veränderten chemischen Zusammensetzung der Oberflächen führt und das Kleben begünstigen kann.³⁷

Des Weiteren können haftvermittelnde Substanzen im Lösungsmittel vorgelegt werden, die zum einen mit der Substratoberfläche reagieren und zum anderen reaktive Gruppen für eine gute Anbindung des Klebstoffs aufweisen.

Neben den chemischen Vorbehandlungsverfahren wie der Wischaktivierung gibt es physikalische Vorbehandlungsverfahren, welche auf elektrischen Entladungen beruhen, wie die Coronabehandlung und Atmosphärendruck-Plasmabehandlung.

Bei der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung wird durch ein hochfrequentes Wechselfeld das Prozessgas, in der Regel Umgebungsluft, ionisiert und ein Plasma erzeugt. Das Plasma wird durch eine Düse auf die zu behandelnde Oberfläche gelenkt. Durch die hohe kinetische Energie der im Plasma vorhandenen Elektronen kommt es beim Auftreffen der Elektronen auf die Oberfläche zu einem Reinigungseffekt. Zudem brechen die hochenergetischen Elektronen und Moleküle des Plasmas die organischen Verbindungen der Oberfläche auf und ermöglichen es den dort entstehenden Radikalen, polare funktionelle Gruppen mit dem Prozessgas zu bilden. Dies führt zu einer höheren Oberflächenenergie und einer besseren Benetzung des Substrates durch den Klebstoff.³⁸

3 Motivation, Zielsetzung und Vorgehensweise

Die Beschäftigung mit den Herausforderungen der Langzeitbeständigkeit von strukturellen Klebverbunden mit organisch bandbeschichteten Feinblechen zeigt, dass sich in der industriellen Praxis eine anwendungsorientierte Vorgehensweise durchgesetzt hat, die zu großen Teilen auf Erfahrungen mit vorhandenen Prüfverfahren beruht. Dies hat dazu geführt, dass für die ingenieurmäßige Erfassung von Kennwerten teilweise ungeeignete Prüfkörpergeometrien in Kombination mit nicht praxisrelevanten zeitraffenden Klimatests verwendet werden. Diese Defizite bei der Kennwertermittlung sind vor allem der Tatsache geschuldet, dass es an systematischen wissenschaftlichen Vorarbeiten zu diesem Themenfeld mangelt. Die zugrunde liegenden komplexen Wechselwirkungen zwischen Schichtaufbau der organisch bandbeschichteten Feinbleche, den Klebstoffsystemen und mechanischen sowie klimatischen Belastungen sind nicht bis ins Detail verstanden.

Ziel der vorliegenden Arbeit und der darin behandelten Untersuchungen ist es, einen Beitrag zum Verständnis der komplexen Wechselwirkungen in der Verbundfuge bei klimatischen Belastungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen unterschiedlicher Beschichtungsaufbauten der organisch bandbeschichteten Feinbleche des Vorbehandlungszustands und der Klebstoffe zu leisten wobei die folgenden Punkte im Fokus stehen:

- Entwicklung einer neuen Probengeometrie, welche die Beurteilung der Beständigkeit mittels zeitraffender Laboralterungsverfahren erlaubt,
- Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Langzeitbeständigkeit von geklebten Verbunden mit organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen,
- Vergleich von organischen Bandbeschichtungen im Hinblick auf die Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde,
- Betrachtung der anwendungsspezifischen Auslagerung an Feldfahrzeugen,
- Vergleich der zeitraffenden Beständigkeitsuntersuchungen mit nicht zeitraffenden Alterungsmethoden und

- Ableitung des Schädigungspotentials der unterschiedlichen klimatischen Einwirkungsspektren auf geklebte Verbunde.

Um die genannten Ziele zu erreichen, wird in der vorliegenden Arbeit ein systematischer Lösungsweg zur verbesserten Kennwertermittlung von geklebten Verbunden mit organisch bandbeschichteten Feinblechen aufgezeigt. Hierbei wird zunächst eine alterungsgerecht gefertigte Probengeometrie entwickelt. Zudem wird darauf aufbauend der Einfluss verschiedener Oberflächenvorbehandlungsverfahren, wie Haftvermittlerauftrag, Plasmavorbehandlung und Plasmabeschichtung auf die Festigkeit und Langzeitbeständigkeit der geklebten Verbunde untersucht. Des Weiteren wird die Praxisrelevanz diverserer zeitraffender Laboralterungsverfahren (Klimawechseltests) an nicht zeitraffenden Alterungsverfahren (Freibewitterung, Feldfahrzeugauslagerung) gespiegelt und sofern möglich, eine Korrelation zwischen den Verfahren erarbeitet. Da eine Korrelation auf Basis der isolierten Betrachtung der Widerstandsseite nicht zielführend erscheint, wird die Beanspruchungsseite durch eine messtechnische Erfassung wichtiger klimatischer Kennwerte (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) für alle Auslagerungen ebenfalls berücksichtigt. Begleitend werden diverse weitere Untersuchungsmethoden unter anderem der uniaxiale Zugversuch und die Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse angewendet, um einzelne Fragestellungen phänomenologisch zu erörtern.

4 Versuchsmethodik

In den folgenden Kapiteln wird die Versuchsmethodik der vorliegenden Arbeit beschrieben. Dabei unterteilt sich das Kapitel im Wesentlichen in zwei Teile. Der erste Teil (Kapitel 4.1 – 4.4) beschreibt die verschiedenen, für die Probenherstellung relevanten Materialien und Methoden wie Klebstoffsysteme, bandbeschichtete Stahlfeinbleche, Oberflächenvorbehandlung und die Probengeometrie (vergleiche Abbildung 4).

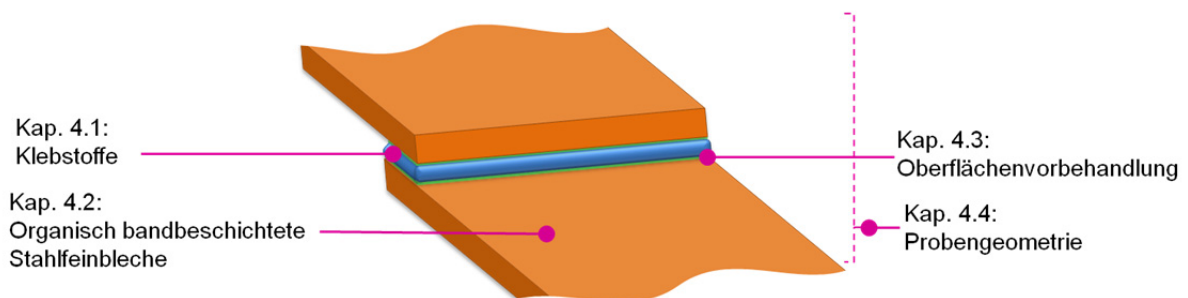


Abbildung 4: Zuordnung der Unterkapitel zu den einzelnen Bereichen der geklebten Probe

Der zweite Teil befasst sich anschließend mit den verschiedenen Prüfverfahren, welche für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte und der Langzeitbeständigkeit notwendig sind (Kapitel 4.5). Abschließend werden die Analyseverfahren beschrieben (Kapitel 4.6).

4.1 Klebstoffe

Bei den für die Untersuchungen verwendeten Klebstoffen handelte es sich um kommerzielle zweikomponentige Polyurethanklebstoffe für die industrielle Anwendung.

Alle drei Klebstoffe sind kalthärtende Systeme, was auf die Vernetzung bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) abstellt und diese Klebstoffe von anderen Klebstoffsystemen, welche eine zusätzliche Energiezufuhr benötigen (z.B. in Form von Wärme bei einkomponentigen Epoxidharzklebstoffen), abgrenzen.

Die chemische Basis der kalthärtenden zweikomponentigen Polyurethanklebstoffe bilden niedermolekulare, multifunktionelle Polyole (Harzkomponente) und Polyisocyanate (Härterkomponente). Die Reaktion beider Komponenten erfolgt als Polyadditionsreaktion und setzt für die vollständige Umsetzung beider Komponenten ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis voraus. Allerdings wird in der Praxis üblicherweise ein Überschuss an Polyisocyanat ein-

gestellt, um der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und der sterischen Behinderung bei steigender Molekülgröße zu begegnen.³⁹ Des Weiteren werden Katalysatoren und Füllstoffe eingesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit und andere technische Parameter einzustellen.^{40, 41, 42}

Die allgemeine Reaktionsgleichung der Urethanbildung ist in Abbildung 5 schematisch gezeigt.

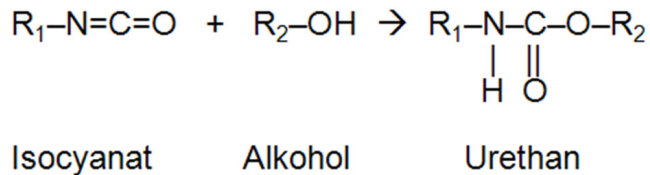


Abbildung 5: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Urethanbildung

Für die Reaktion zu einer Urethangruppe wird die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Isocyanats aufgespalten. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe wird an den Stickstoff und die Sauerstoff-R₂-Gruppe an den Kohlenstoff gebunden.⁴³

Da es sich bei den verwendeten Polyolen um mehrwertige Alkohole handelt, werden an jedem Polyolmolekül mehrere Urethangruppen gebildet, aus denen ein dreidimensionales duromeres Netzwerk entsteht.

Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Klebstoffe unterscheiden sich aufgrund von Variationen beim eingesetzten Polyesterpolyol als auch bei der Zusammensetzung der Füllstoffe und der Polyisocyanate. Einige technische Produkteigenschaften der Klebstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Technische Eigenschaften der verwendeten Klebstoffsysteme

	Henkel Macroplast UK 8306 B30 ⁴⁴	Kömmerling Körapur 842/20 ⁴⁵	SikaForce- 7745 L30 ⁴⁶
Farbe des gemischten Klebstoffsystems	beige	beige	beige
Mischungsverhältnis A : B (Harz : Härter) nach Gewicht	100 : 20	100 : 25	100 : 22
Topfzeit bei 23°C ca.	30 Minuten	20 Minuten	30 Minuten
Zugfestigkeit	> 12 N/mm ²	12 N/mm ²	13 N/mm ²
Zugscherfestigkeit	> 12 N/mm ²	12 N/mm ²	15 N/mm ²

Die Verarbeitung der beiden Komponenten kann manuell oder mittels maschineller Misch- und Dosieranlagen erfolgen. Bei der manuellen Verarbeitung ist auf eine gute Durchmischung der Komponenten zu achten.

Trotz sorgfältiger Durchmischung kann es zu deutlichen Abweichungen der mechanischen Eigenschaften zwischen manuell und maschinell verarbeitetem Klebstoff kommen. Wie in den Untersuchungen zum *IGF-Forschungsvorhaben Nr. 169 ZBG* ⁴⁷ gezeigt werden konnte, enthalten manuell gemischte Prüfkörper im Gegensatz zu maschinell gemischten deutlich sichtbare Luftblasen und weisen typischerweise eine schlechtere Durchmischung auf. Dies macht sich im uniaxialen Zugversuch durch geringere Bruchspannungen und höhere Bruchdehnungen bemerkbar. Des Weiteren konnte in den genannten Untersuchungen gezeigt werden, dass die Verarbeitung mit einem Taumelmischer zu einem vergleichbaren mechanischen Verhalten wie bei der Verwendung einer Misch- und Dosieranlage führt.

Für die im Weiteren beschriebenen Versuche wurde daher ein Taumelmischer für die Mischung der beiden Komponenten der Polyurethanklebstoffe verwendet.

4.2 Organisch bandbeschichtete Stahlfeinbleche

Im Rahmen der Untersuchungen standen organisch bandbeschichtete Stahlfeinbleche – auch Coil-Coating-Bleche genannt – im Fokus. Diese sind ein Verbundwerkstoff aus einem metallischen Trägermaterial und einer organi-

schen Beschichtung. Coil-Coating-Bleche weisen somit aufgrund der zusätzlichen organischen Beschichtung eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf. Das sogenannte Coil-Coating-Verfahren verbindet in hohem Maße Umweltverträglichkeit mit Wirtschaftlichkeit, da Vorbehandlung und Beschichtung auf ein ebenes Band aufgetragen werden, was neben der deutlichen Reduzierung des Chemikalienverbrauchs eine besonders gleichmäßige Beschichtung mit engen Toleranzen und hohen Qualitätsstandards ermöglicht. ⁴⁸

Durch die Vielzahl an möglichen Kombinationen aus Blechwerkstoff, Korrosionsschutz und Beschichtung weisen die so hergestellten Bleche ein breites Einsatzspektrum auf. So findet man organisch bandbeschichtete Bleche zum Beispiel in den Bereichen der weißen und braunen Ware, bei Lebensmittelverpackungen, im Maschinen- und Anlagenbau, im Bauwesen und im Nutzfahrzeugbau. Gerade im Nutzfahrzeugbau können die Vorteile von organisch bandbeschichteten Blechen genutzt werden, da hier große ebene Flächen der Wand- und Deckenelemente zu beschichten sind. Hier wird das bandbeschichtete Blech in der Regel in Sandwichbauweise mit einem geschäumten Kunststoffkern verwendet. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 6 skizziert.

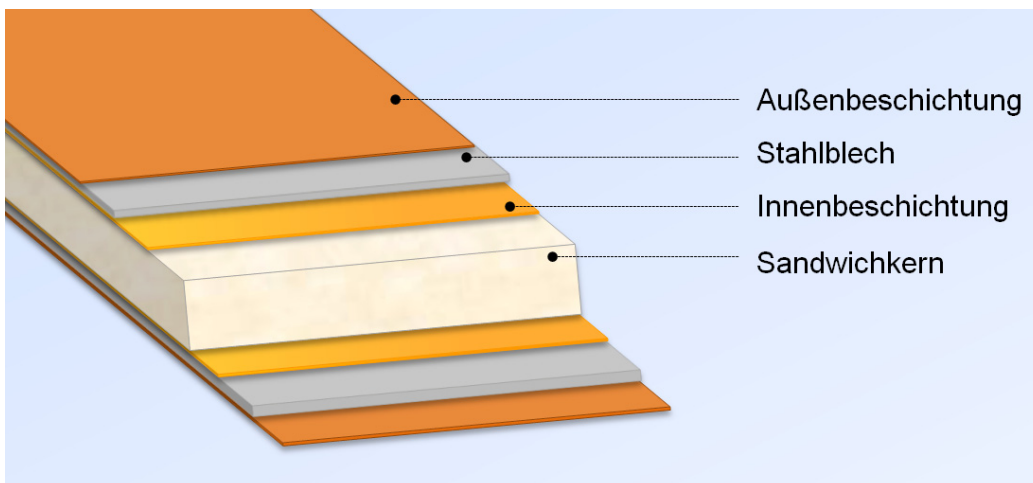


Abbildung 6: Aufbau einer Kühlfahrzeugseitenwand

Der dargestellte Ausschnitt einer Kühlfahrzeugwand zeigt das Außen- und Innenblech mit Oberseiten- und Rückseitenbeschichtung sowie den Sandwichkern aus Polyurethanschaum.

4.2.1 Herstellungsprozess

Der prinzipielle Prozessablauf der Bandbeschichtung ist in Abbildung 7 dargestellt.

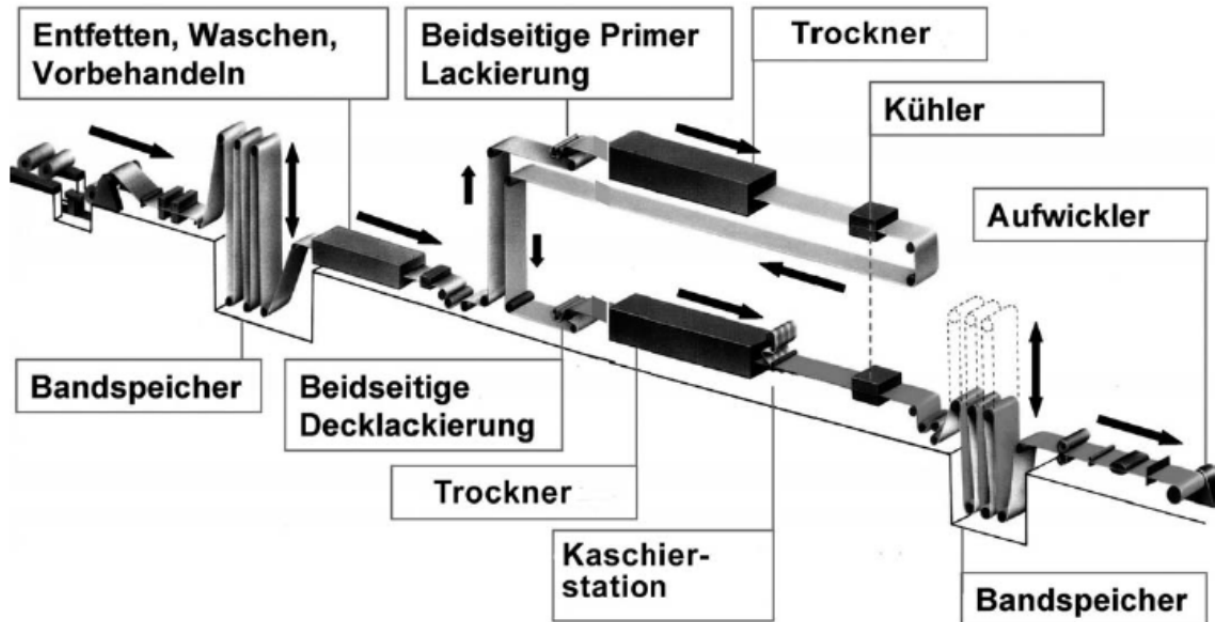


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Bandbeschichtungsprozesses
(Quelle: Meuthen, Jandel in: Coil Coating Bandbeschichtung)

Als Ausgangsmaterial dient ein metallisches Trägerblech, in der Regel verzinkter Stahl oder Aluminium, welches als Coil in die Bandbeschichtungsanlage eingebracht wird. Das Auftragen von Primer und organischer Beschichtung erfolgt unmittelbar auf der gereinigten Zinkschicht. Zuerst wird die wasserbasierte Vorbehandlung mittels Chemcoater im sogenannten No-Rinse-Verfahren auf das Blech aufgetragen und nachfolgend getrocknet. Nachdem das Blechband eine Kühlstrecke durchlaufen hat, gelangt es zur Beschichtungseinheit, in der die Dünnschichtbeschichtung im Walzlackierverfahren aufgetragen wird. Die anschließende Nah-Infrarot (NIR)-Trocknung ermöglicht extrem kurze Einbrennzeiten der 2,5 bis 8 μm dicken Schicht. Die NIR-Strahlung im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 1,5 μm dringt mit hoher Energiedichte durch den aufgewalzten Beschichtungsstoff und wird vom Substrat reflektiert. So wird der Lack schneller aufgeheizt als bei der Konvektionstrocknung und das Lösemittel wird ausgetrieben, bevor die Lackfilmoberfläche sich schließt.

49, 50

Ergänzend zu dem beschriebenen Basisverfahren gibt es eine Vielzahl von erweiterten und abgewandelten Prozessen, wobei zum einen eine mehr-

schichtige Lackierung und zum anderen die Folienkaschierung zu nennen sind.

Bei der Folienkaschierung wird anstelle des Decklackauftrags ein lösemittelhaltiger Klebstoff aufgebracht und durch die anschließende Wärmebehandlung aktiviert. Auf diesen wird die Folie, welche typischerweise aus PVC, PVF, PP oder PE besteht, laminiert.

Falls die Oberflächengüte der Folienkaschierung weiter veredelt werden soll, kann mittels des oben beschriebenen Decklackprozess zusätzlich die gewünschte Oberflächengüte erzeugt werden.⁵¹

Analog zum Lackierprozess auf der Vorderseite können die funktionell untergeordneten Rückseitenlacke parallel aufgetragen werden. Diese dienen im Wesentlichen zum Schutz der Blechrückseite vor Korrosion und schützen zusätzlich die beschichteten Vorderseiten beim Aufwickeln des Coils vor Beschädigungen.⁵²

4.2.2 Beschichtungssysteme

Im Rahmen der Untersuchungen kamen die beiden im Folgenden genannten und näher spezifizierten organisch bandbeschichteten Stahlfeinbleche zum Einsatz.

- Substrat mit Pladur-E Beschichtung
- Substrat mit ASA-Folien Beschichtung

Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Außenseitenbeschichtung der bandbeschichteten Bleche. Die Rückseitenbeschichtung spielt für die im weiteren Verlauf diskutierten Versuche keine Rolle. Neben der Erstellung von Schliffbildern wurden die Glasübergangstemperaturen der organischen Beschichtungen der Substrate mittels DSC (eng. Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Hierfür wurde ein Film der organischen Beschichtung vom metallischen Trägermaterial geschnitten und untersucht.

4.2.2.1 Pladur-E Beschichtung

Bei der von ThyssenKrupp Steel AG hergestellten Beschichtung Pladur-E handelt es sich um eine kombinierte Folienkaschierung und Lackierung. Der

Beschichtungsaufbau von Pladur-E ist in dem in Abbildung 8 dargestellten Schliffbild zu erkennen.

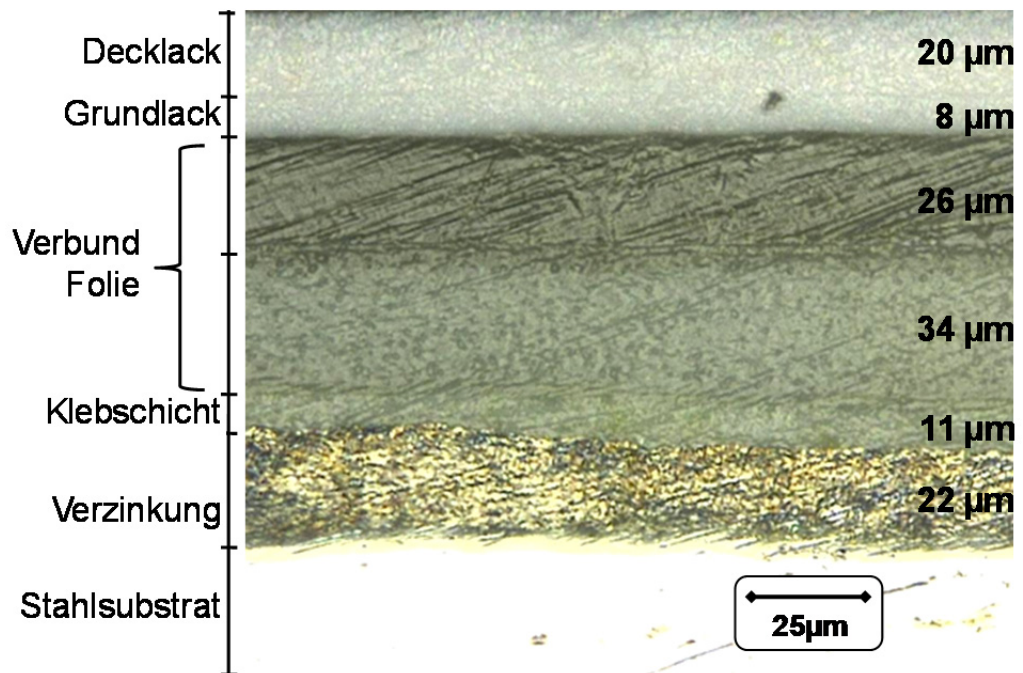


Abbildung 8: Schliffbild von Pladur-E Substrat

Tabelle 2 erläutert die Schichten des Verbundsystems Pladur-E.

Tabelle 2: Beschichtungsaufbau von Pladur-E Substrat

Decklack/Grundlack	PU-Lackierung weiß, zweischichtig
Verbundfolie	PET/PE Verbundfolie
Klebschicht	5-10 µm Klebschicht
Verzinkung	ZA Galfan 185 g/m ² Güte S 280 GD ZA
Stahlsubstrat	Mikrolegierter Feinkornbaustahl QSTE 280 Dicke 0,6 mm

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC ergab trotz des Multimaterialaufbaus lediglich einen Glasübergang bei 60°C im ersten Aufheizen. Für das zweite Aufheizen konnte kein Glasübergang gefunden werden, vermutlich da kristalline Bereiche die amorphen Strukturen überlagern (vergleiche Abbildung 9). Zudem sind die Schmelztemperaturen der einzelnen Lagen der Verbundfolie im Bereich von 163 °C und 250 °C als endotherme Peaks zu erkennen.

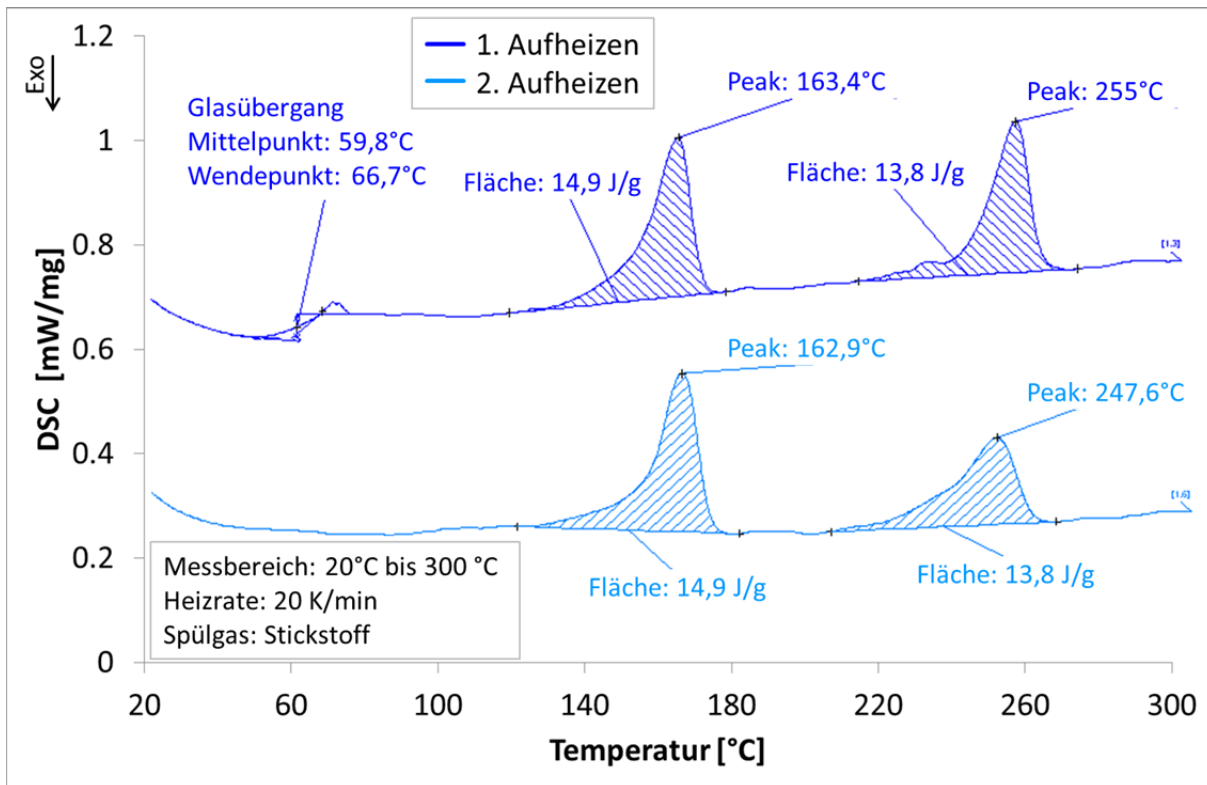


Abbildung 9: DSC-Messung von Pladur-E Beschichtung

4.2.2.2 ASA-Folien Beschichtung

Bei dieser ebenfalls von ThyssenKrupp Steel AG hergestellten Beschichtung ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester) handelt es sich um ein Copolymer, welches glänzende kratzfeste Oberflächen, wie sie für die Außenanwendung bei Nutzfahrzeugen wünschenswert sind, bildet.

Die ASA-Folie wird auf eine 10 µm dicke Grundierung mittels eines lösemittelhaltigen Klebstoffes aufkaschiert. Abbildung 10 und Tabelle 3 zeigen den Schichtaufbau des ASA-beschichteten Stahlsubstrats.

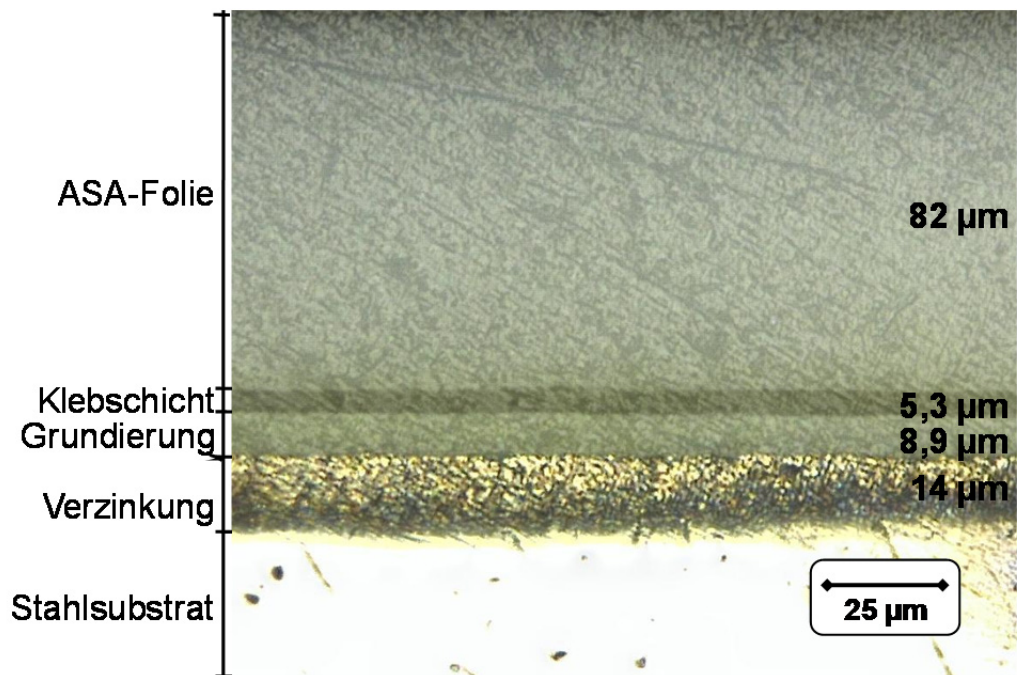


Abbildung 10: Schliffbild von ASA-Folien Substrat

Tabelle 3: Beschichtungsaufbau von ASA-Folien Substrat

Deckfolie	ASA-Folie (Acrylnitril-Styrol-Acrylester)
Klebschicht	5-10 µm Klebschicht
Grundierung	Chromathaltiger Primer
Verzinkung	ZE 150 g/m ²
Stahlsubstrat	Mikrolegierter Feinkornbaustahl QSTE 280 Dicke 0,6 mm

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der ASA-Folie mittels DSC ergab einen Glasübergang bei 107 °C (vergleiche Abbildung 11).

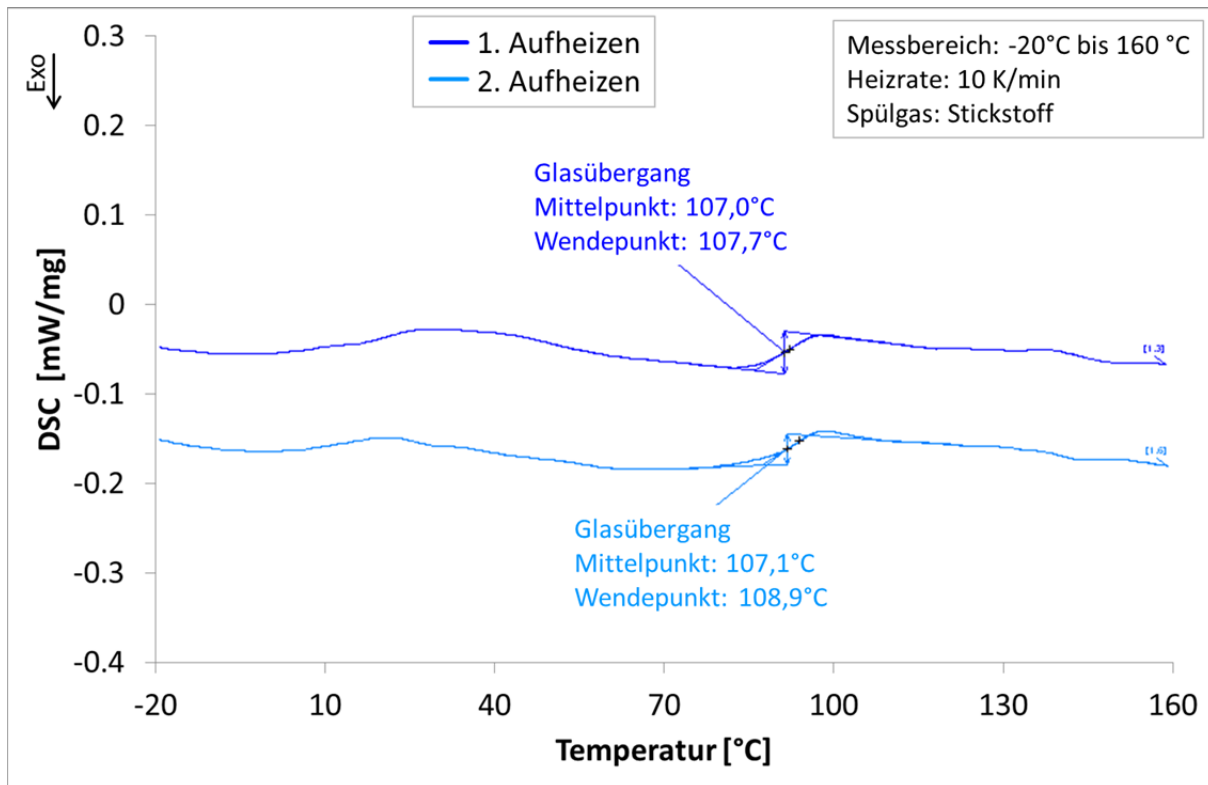


Abbildung 11: DSC-Messung von ASA-Folien Beschichtung

4.3 Oberflächenvorbehandlung

Für die Langzeitbeständigkeit von geklebten Verbunden ist die Oberflächenvorbehandlung von entscheidender Bedeutung. Durch eine auf das Klebstoffsystem abgestimmte Vorbehandlung der Oberflächen kann die Langzeitbeständigkeit signifikant verbessert werden.

Bei den vorliegenden organisch bandbeschichteten Oberflächen kommen in der Regel die aus dem Kleben von Kunststoffen bekannten Vorbehandlungsverfahren zum Einsatz. Eine inzwischen zum Standardverfahren etablierte Oberflächenvorbehandlung sowohl für Kunststoffe als auch für organisch bandbeschichtete Bleche ist die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung.

Allerdings wird nach wie vor die Wischaktivierung mit zum Teil reaktiven Komponenten auf Lösemittelbasis häufig eingesetzt. Der Einsatz von lösemittelhaltigen Vorbehandlungsprodukten wird aus gesundheitlicher und sicherheitstechnischer Sicht sowie unter Berücksichtigung von Umweltaspekten zunehmend als problematisch bewertet, weshalb die Europäische Union⁵³ und die deutsche Bundesregierung⁵⁴ in den von ihnen verabschiedeten Richtlinien entsprechende Reduktionsziele definieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Vorbehandlungsmethoden untersucht:

- Wischaktivierung mit klebstoffsystemspezifischen, lösungsmittelhaltigen Produkten
- Atmosphärendruck-Plasmabehandlung
- Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung

Um für alle Vorbehandlungsverfahren einen definierten Referenzzustand der Oberfläche zu gewährleisten, wurden alle Substrate mittels Isopropanol vorgeeignet. Hierfür wurde ein Zellstofftuch mit Isopropanol getränkt, die Oberflächen der organisch bandbeschichteten Bleche gründlich abgewischt und für mindestens 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet.

4.3.1 Wischaktivierung

Die Wischaktivierung von Kunststoffoberflächen ist ein gängiges Verfahren, um die Oberflächen von Verschmutzungen zu reinigen und gleichzeitig eine reaktive Oberfläche zu erzeugen. Hierbei ist es wichtig, dass entsprechende lösemittelhaltige Produkt auf die Gegebenheiten der Oberfläche und den verwendeten Klebstoff abzustimmen. Dies hat zur Folge, dass bei einigen Produkten neben der Reinigung und Aktivierung durch eine Mischung verschiedener Lösungsmittel auch haftvermittelnde Substanzen, vergleichbar mit einem Primer, in geringen Mengen zugesetzt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden für die Vorbehandlung der ASA-Folien Substrate die im Folgenden beschriebenen Wischaktivierungen mit den dazugehörigen Klebstoffen verwendet.

BASF Blechreiniger SV36-0305 für Henkel Macroplast UK 8306 ⁵⁵

Der Blechreiniger SV36-0305 ist ein Reinigungsmittel zum Entfetten und Reinigen von Metalloberflächen, GFK-Oberflächen und lackierten Oberflächen. Es sind keine reaktiven haftungsfördernden Substanzen enthalten. Der Blechreiniger besteht zu mehr als 99 % aus organischen Lösungsmitteln.

Kömmerling Körabond HG 79 für Kömmerling Körapur 842/20 ⁵⁶

Kömmerling Körabond HG 79 ist ein Aktivator zum Vorbehandeln von nicht saugenden lackierten Oberflächen und Kunststoffen. Er dient als Oberflächenvorbehandlung für die anschließende Verwendung von Klebstoffen der Firma Kömmerling wie dem Körapur 842/20.

SikaCleaner-205 für SikaForce-7745 ⁵⁷

Sika Cleaner-205 ist ein sogenannter Haftreiniger, bei dem nur wenig reaktive haftvermittelnde Zusätze enthalten sind. Er basiert auf einer alkoholischen Lösung zur Reinigung und Aktivierung von nicht porösen Oberflächen für die anschließende Klebung mit Klebstoffen der Firma Sika wie dem SikaForce-7745.

Für die Verarbeitung der Produkte wurde nach der Reinigung der Substrate mit Isopropanol der Wischaktivator in einem Wischgang mit einem getränkten fusselfreien Zellstofftuch aufgetragen und für 30 Minuten abgelüftet.

Der Einfluss der verschiedenen Mittel zur Wischaktivierung auf die Oberflächenenergie eines ASA-Folien Substrates ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Versuchsaufbau entsprach dem in Kapitel 4.6.1 beschriebenen.

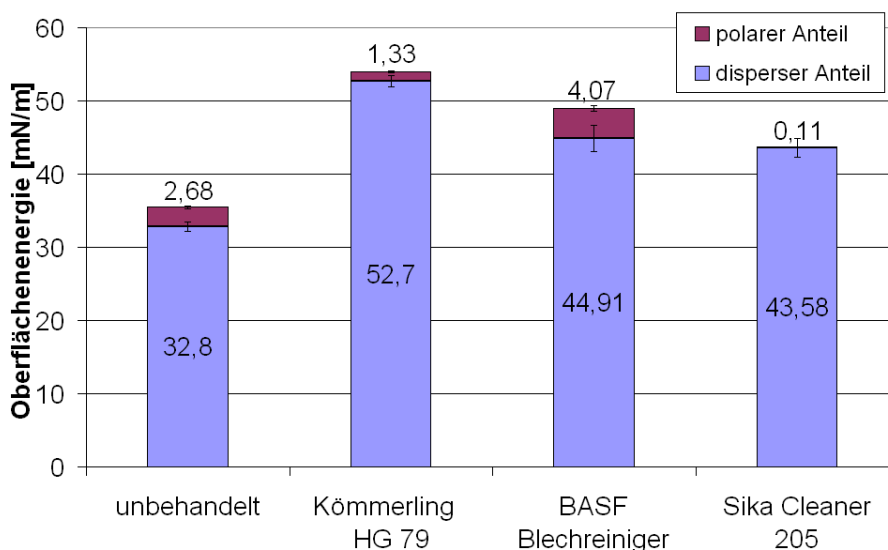


Abbildung 12: Oberflächenenergie von ASA-Folien Substrat vor und nach der Wischaktivierung

Als Referenz diente ein mit Isopropanol wischentfettetes Substrat (unbehandelt). Durch die Vorbehandlung kann die Oberflächenenergie des Substrates von ca. 35 mN/m im Referenzzustand mit allen Wischaktivierungen signifikant gesteigert werden. Der für die Klebung mit den verwendeten zwei-komponentigen Polyurethanklebstoffen wichtige polare Anteil der Oberflächenenergie (vergleiche Kapitel 4.1 Polarität von Polyesterpolyol) wird nur durch eine Vorbehandlung mit BASF Blechreiniger gesteigert. Die beiden anderen Vorbehandlungsmittel Kömmerling Körabond HG 79 und SikaCleaner-205 verringern den polaren Anteil im Vergleich zum Referenzzustand.

4.3.2 Atmosphärendruck-Plasmabehandlung

Die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung (im weiteren Verlauf auch nur Plasmavorbehandlung genannt) wurde mit einer Plasmaanlage vom Typ FG 1001 der Firma Plasmatrete durchgeführt. Die Plasmaanlage verfügt über einen schrittmotorbetriebenen Lineartisch. Auf diesem wird die zu behandelnde Oberfläche mit der gewünschten Geschwindigkeit unter der Plasmaflamme verfahren. Der Abstand der Plasmadüse zur Oberfläche wird zuvor manuell eingestellt. Abbildung 13 zeigt die Plasmaanlage mit den zugehörigen Komponenten. Die Versuchparameter der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung sind in Tabelle 4 dargestellt.

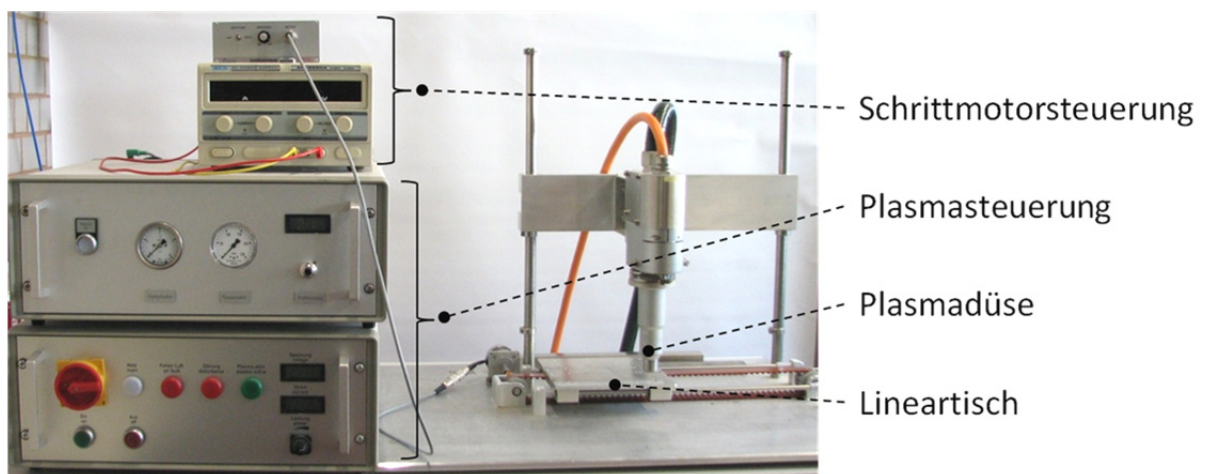


Abbildung 13: Plasmaanlage Typ FG 1001 der Firma Plasmatrete

Tabelle 4: Parameterfeld der Plasmabehandlung zur Auswahl eines Parametersatzes

Plasmaspannung	250 V		
Plasmastrom	5,1 A		
Plasmadüse	rotierende Düse 4 mm Öffnung (Rotationskreis Ø17,5 mm)		
Vorschub	1,3 m/min (langsam)	4,6 m/min (schnell)	
Düsenabstand	3,5 mm (klein)	8 mm (mittel)	12,5 mm (groß)

Beim Einsatz von plasmabasierten Prozessen ergibt sich ein mehrdimensionales Parameterfeld aus den zur Verfügung stehenden Parametern wie Vorschubgeschwindigkeit, Abstand zur Oberfläche, Düsengeometrie, Prozessgas etc.

Der Einfluss der Parameter Vorschubgeschwindigkeit und Düsenabstand zur Oberfläche auf die Oberflächenenergie wurden mit den in Tabelle 4 genannten Werten untersucht und mittels der aus Randwinkeln resultierenden Oberflächenenergie bewertet. Abbildung 14 und Abbildung 15 zeigen die Ergebnisse der Parameterstudie für die Oberflächen Pladur-E und ASA-Folie.

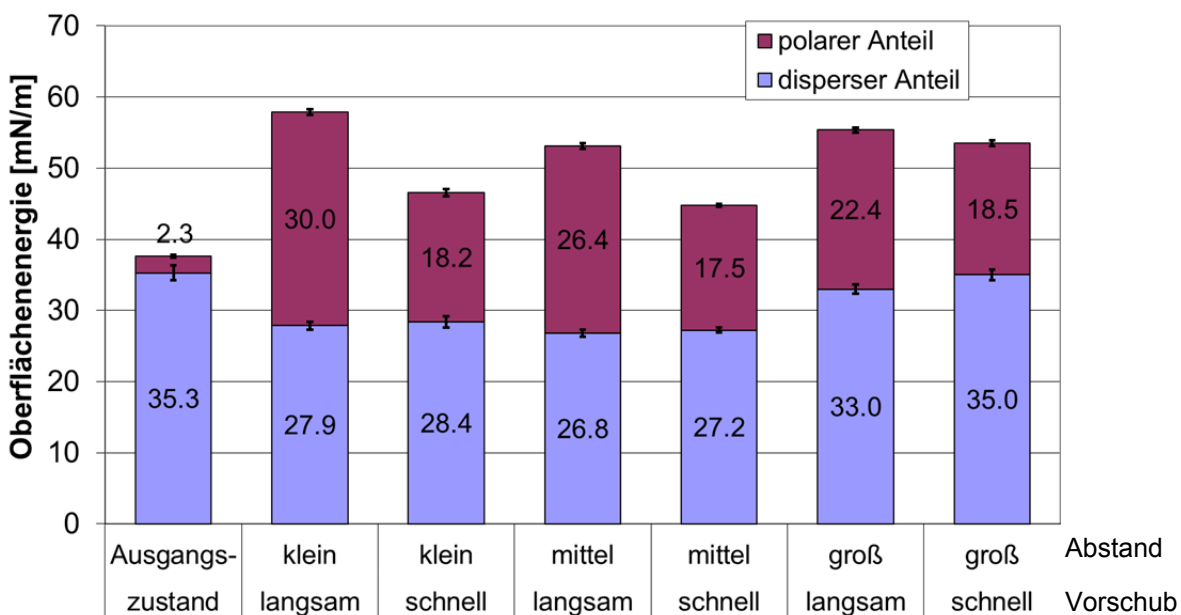


Abbildung 14: Oberflächenenergie nach der Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Parametern für Substrate mit der Oberfläche Pladur-E

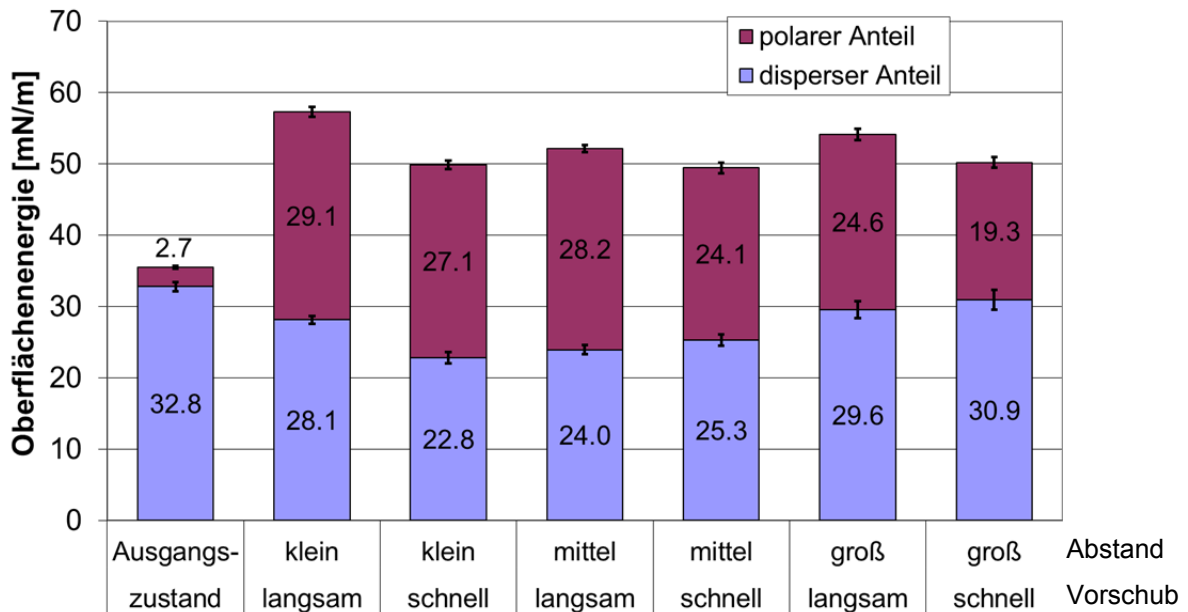


Abbildung 15: Oberflächenenergie nach der Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Parametern für Substrate mit der Oberfläche ASA-Folie

Die Ergebnisse zeigen für beide untersuchten Oberflächen, dass der Parametersatz kleiner Abstand (3,5 mm) und langsamer Vorschub (1,3 m/min) die größte Oberflächenenergie bei gleichzeitig höchstem polaren Anteil ergibt.

Dementsprechend stellt sich der für die Oberflächen Pladur-E und ASA-Folie im Rahmen der Zugscherversuche verwendete Parametersatz wie in Tabelle 5 dar.

Tabelle 5: Parameterfeld der Plasmabehandlung

Plasmaspannung	250 V
Plasmastrom	5,1 A
Plasmadüse	rotierende Düse
Vorschub	1,3 m/min
Düsenabstand	3,5 mm

4.3.3 Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung

Die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung ist ein Verfahren zur gleichzeitigen Plasmavorbehandlung und Plasmabeschichtung. Hierbei wird ein Precursorgas mit funktionellen Eigenschaften in die Plasmaflamme eingespeist und über die Plasmadüse auf das Substrat gelenkt, wo es sich als dünne Funktionsschicht abscheidet.

Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen wurde eine Labor-Plasmaanlage vom Typ AS 400 der Firma Plasmatrete GmbH, welche mit einem PlasmaPlus System für die Beschichtung ausgestattet ist, verwendet (vergleiche Abbildung 16).



Abbildung 16: Plasmaanlage vom Typ AS 400

Als Precursor wurde Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eingesetzt. Dieses wird je nach Prozessführung der Plasmaanlage und dem damit im Prozess zur Verfügung stehenden Sauerstoff als organische (geringer Sauerstoffanteil) oder anorganische Beschichtung (größerer Sauerstoffanteil) auf der Substratoberfläche abgeschieden.⁵⁸ Als Prozessgas bei der Plasmabeschichtung kam Stickstoff zum Einsatz. Dies verhindert im Gegensatz zu herkömmlicher Druckluft als Prozessgas, dass Teile des in der Plasmaflamme aktivierten Precursors bereits frühzeitig mit Sauerstoff zu anorganischen Verbindungen reagieren und somit als glasartige und spröde Schicht auf den organischen Substratoberflächen abgelagert werden. Als Trägergas für den Precursor kam Helium zum Einsatz.

Im Gegensatz zur Anlage vom Typ FG 1001, welche für die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung eingesetzt wurde (Kapitel 4.3.2), erlaubt die Anlage vom Typ AS 400 einen direkten Eingriff in den Plasmaprozess über den Prozessparameter des Puls-Pause-Verhältnisses (auch „cycle time“ genannt).

Dies ermöglicht durch eine gepulste Leistungsabgabe höhere Spitzenleistungen bei gleichbleibender durchschnittlicher Gesamtleistung und ermöglicht einen höheren Spitzenenergieeintrag des Plasmas ohne die Temperaturexposition am Substrat zu erhöhen. Hierzu konnte *Jacoby*⁵⁹ in seinen Versuchen mit HMDSO im Niederdruckplasma zeigen, dass ein höherer Energieeintrag den Charakter der plasmapolymerten Schicht von organisch zu anorganisch verschiebt.

Tabelle 6 zeigt die verwendeten Standardparameter der Plasmaanlage vom Typ AS 400.

Tabelle 6: Standard-Prozessparameter für die Plasmaanlage vom Typ AS 400

Plasmaspannung	300 V
Plasmastrom	ca. 3 A
Plasmadüse	stehende Düse
Puls-Pause-Verhältnis (CT)	40 %
Vorschub	20 mm/min
Düsenabstand	6,5 mm
Prozessgas	Stickstoff
Precursor	Hexamethyldisiloxan (HMDSO)
Precursor Trägergas	Helium

Analog zur Bestimmung der Oberflächenenergie (vergleiche Kapitel 4.3.2) wurden für die verschiedenen Substratoberflächen unterschiedliche Parameterkombinationen der Plasmabeschichtung untersucht und mittels Randwinkelmessungen bewertet. Im Gegensatz zur Bestimmung der Oberflächenenergie mit Testflüssigkeiten wurden die Randwinkel in diesem Fall am Klebstoffsystem Körapur 842/20, bei welchem die anorganischen Füllstoffe weggelassen wurden, durchgeführt. Diese Methodik ermöglicht eine direkte Aussage über den Benetzungszustand anhand des sich einstellenden Randwinkels und erfordert keine Messung mit mehreren Testflüssigkeiten. Die Vorgehensweise sah vor, den Randwinkel 15 Minuten nach der Vorbehandlung und 1 Minute nach der Tropfenapplikation zu bestimmen.

Zum Vergleich wurde die Randwinkelbestimmung exemplarisch mit dem Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 durchgeführt. Die Auswertung ergibt hierbei prinzipiell die gleichen Kernaussagen (Verhältnis der Randwinkel ist vergleichbar) wie für den Klebstoff Kömmerling Körapur 842/20 (siehe Abbildung 17). Daraus lässt sich folgern, dass die beschriebene Methode geeignet ist, die optimalen Vorbehandlungsparameter zu bestimmen.

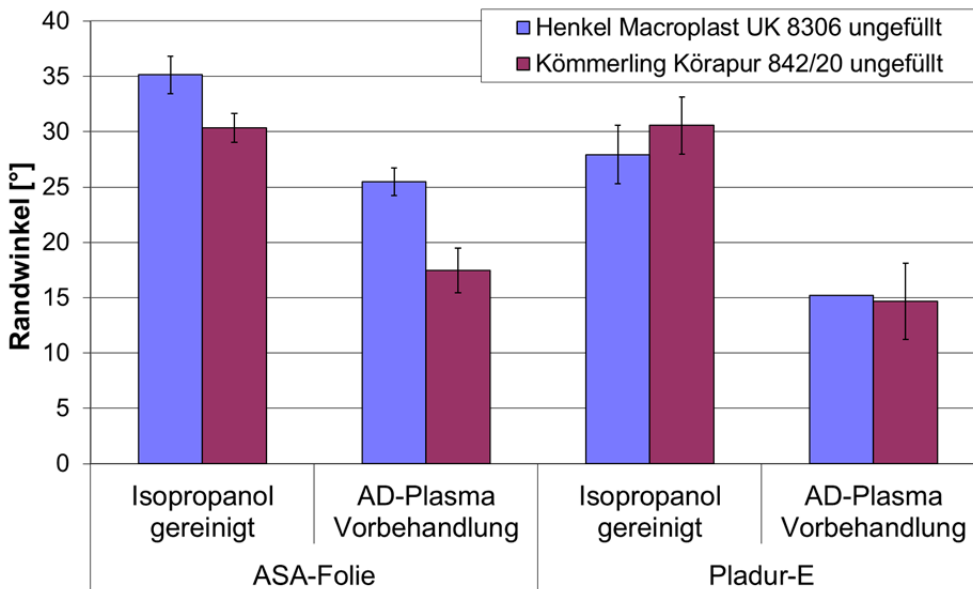


Abbildung 17: Vergleich der Randwinkel von zwei ungefüllten Klebstoffsystemen auf ASA-Folien und Pladur-E Substraten

Die Bestimmung der optimalen Parameter für die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung gliederte sich in zwei Teilschritte. Zunächst wurde für jedes Substrat ein Parametersatz für die Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung bestimmt. Aufbauend auf diesem Parametersatz wurde anschließend die optimale Precursor Dosierung für die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung gesucht. Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen zunächst exemplarische Ergebnisse der Parameterstudie mit der Plasmaanlage vom Typ AS 400 ohne Zugabe eines Precursors, also bei reiner Atmosphärendruck-Plasmabehandlung im Vergleich zum nicht plasmabehandelten Referenzwert und der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit der Anlage vom Typ FG 1001. Hierbei deutet ein möglichst kleiner Randwinkel auf eine gute Benetzung der Oberfläche hin.

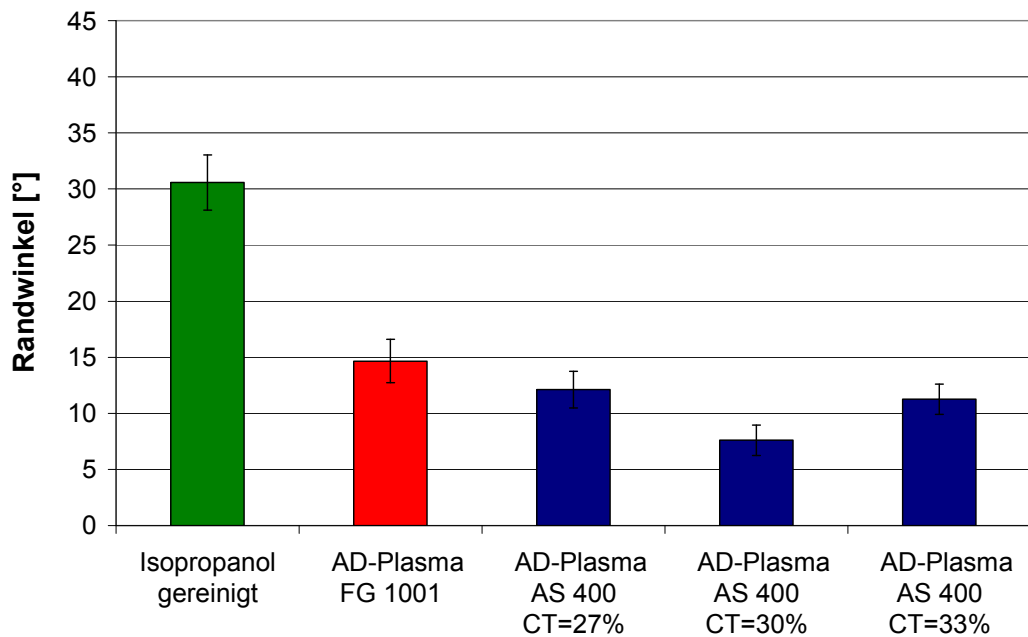


Abbildung 18: Einfluss des Puls-Pause-Verhältnisses (CT) auf die Randwinkel des ungefüllten Klebstoffs Körapur 842/20 im Vergleich mit verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auf Pladur-E Substrat

Für das Substrat Pladur-E liefert das Puls-Pause-Verhältnis von 30 % den niedrigsten Randwinkel (übrige Parameter wie in Tabelle 6 ohne Precursor).

Die Bestimmung der optimalen Vorschubgeschwindigkeit ist in Abbildung 19 für das ASA-Folien Substrat dargestellt.

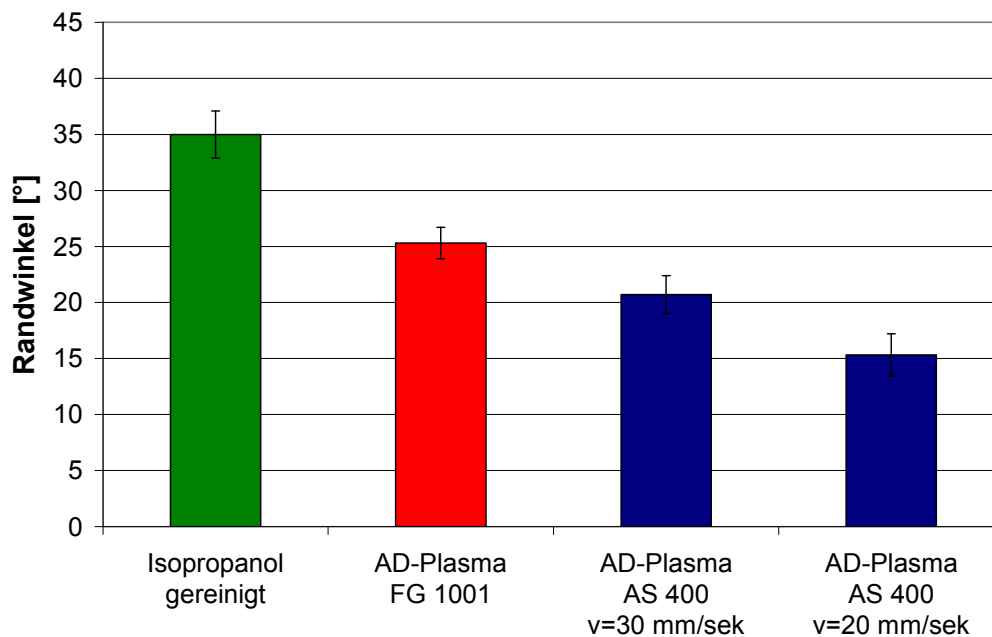


Abbildung 19: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit (v) auf die Randwinkel des ungefüllten Klebstoffs Körapur 842/20 im Vergleich mit verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auf ASA-Folien Substrat

Bei den gegebenen Parametern (siehe Tabelle 6) ergibt sich für Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mm/sek ein so großer Energieeintrag, dass das Substrat lokal geschädigt wird. Demnach ergibt sich hier eine optimale Vorschubgeschwindigkeit von 20 mm/sek.

Die optimalen Parameter für die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit der Anlage vom Typ AS 400 wurden nun für die Bestimmung der optimalen Precursor Zudosierung für die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung herangezogen. Dabei wurde für beide Substrate der Precursor zwischen 10 g/h und 40 g/h variiert (siehe Abbildung 20 und Abbildung 21).

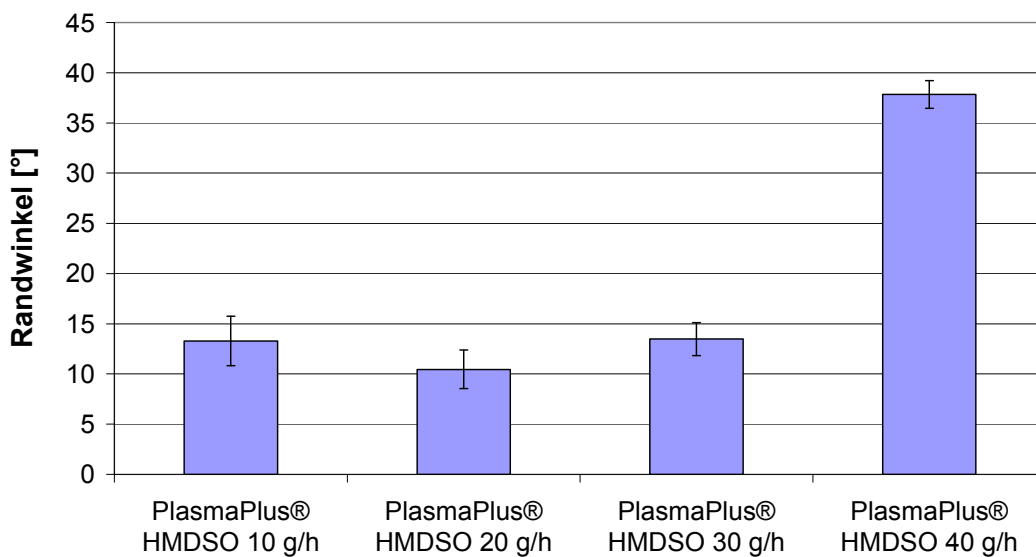


Abbildung 20: Randwinkel nach Plasmabeschichtung mit verschiedenen Precursor Dosierungen von HMDSO auf Pladur-E Substrat

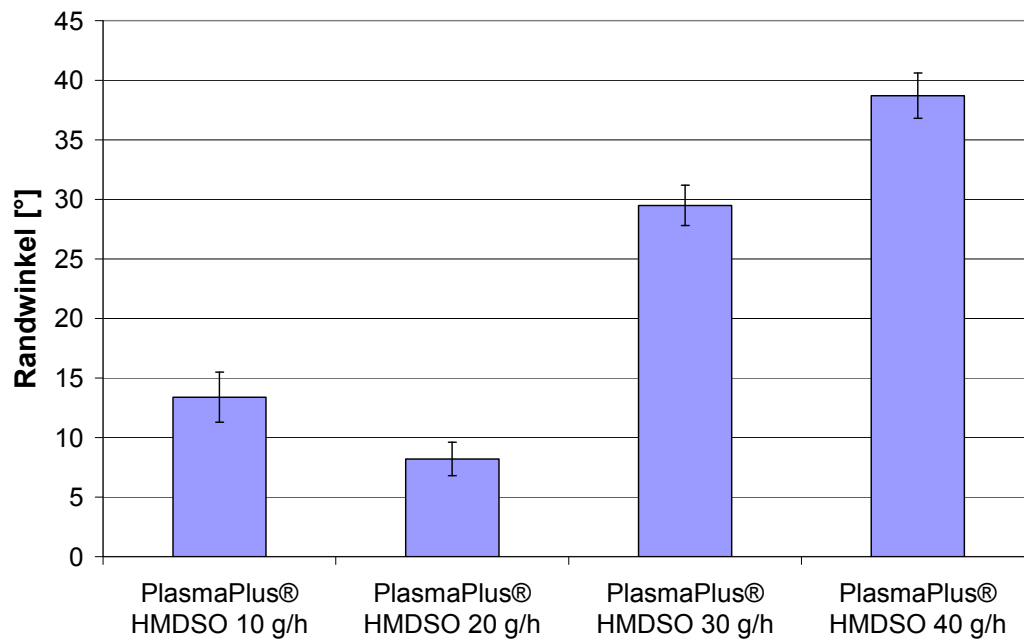


Abbildung 21: Randwinkel nach Plasmabeschichtung mit verschiedenen Precursor Dosierungen von HMDSO auf ASA-Folien Substrat

Der Einfluss der Precursormenge auf den sich einstellenden Randwinkel ist deutlich zu erkennen. Für beide Oberflächen erhält man bei einer Zudosierung von 20 g HMDSO pro Stunde den minimalen Randwinkel. Tabelle 7 fasst die Parametersätze der Plasmabeschichtung für die Vorbehandlung im Rahmen der Zugscherversuche mit der jeweiligen Oberfläche nochmals zusammen.

Tabelle 7: Parameter der Plasmabeschichtung für kleinstmögliche Randwinkel auf Pladur-E und ASA-Folien Substraten

	Pladur-E	ASA Folie
Plasmaspannung	300 V	
Plasmastrom	ca. 3 A	
Plasmadüse	stehende Düse	
Puls-Pause-Verhältnis (CT)	30 %	40 %
Vorschub	20 mm/min	
Düsenabstand	6,5 mm	
Prozessgas (Ionisationsgas)	Stickstoff	
Prozessgasdruck	1000 mBar	
Prozessgasdurchfluss	2000 l/h	
Precursor	Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	
Precursormenge	20 g/h	
Precursor Trägergas	Helium	
Trägergas Durchfluss	300 l/h	
Verdampfer Temperatur	125 °C	

4.4 Probengeometrie, Probenherstellung und Prüfverfahren

Im Folgenden wird die für diese Arbeit zentrale Probengeometrie des Zugscherversuchs vorgestellt. Dabei wird detailliert auf die neu entwickelte Probenform eingegangen und die Notwendigkeit für diese Probenform beim Einsatz von bandbeschichteten Blechwerkstoffen diskutiert. Im weiteren Verlauf wird der Versuchsaufbau des verwendeten Zugversuchs beschrieben.

4.4.1 Zugversuche

4.4.1.1 Entwicklung einer alterungsgerecht gefertigten Probengeometrie für Zugversuche

Wie bereits einleitend erwähnt, sind mechanische und thermische Fügeverfahren für das Verbinden bandbeschichteter Bleche größtenteils ungeeignet, da

sie neben der optischen Beeinträchtigungen zu einer Beschädigung der Beschichtung und damit zu einer erhöhten Korrosionsanfälligkeit führen.

Beim Kleben bandbeschichteter Bleche treten diese offensichtlichen Schädigungseffekte nicht auf. Dies lässt bei geklebten Verbindungen eine höhere Alterungsbeständigkeit vermuten, welche sich in der Praxis bestätigt, aber bisher durch Untersuchungen nur teilweise belegt werden konnte, da sich herkömmliche Probengeometrien in Kombination mit zeitraffenden Alterungsverfahren hierfür als ungeeignet herausgestellt haben.

Durch den Einsatz genormter Probekörpergeometrien, wie die typischerweise für die Qualifizierung der Klebverbunde eingesetzte „dünne Zugscherprobe“ nach DIN EN 1465⁶⁰, kann es in Kombination mit zeitraffenden Laboralterungsverfahren zur Bondline-Korrosion kommen. Dieser von der Schnittkante des bandbeschichteten Bleches her auftretende Effekt schädigt in der Regel die Grenzschicht zwischen metallischem Substrat und organischer Beschichtung und verhindert somit eine valide Qualifizierung der Verbundfestigkeit geklebter bandbeschichteter Bleche (vergleiche Abbildung 22).



Abbildung 22: Geklebte dünne Zugscherprobe aus bandbeschichtetem Blech nach 10 Wochen Auslagerung im Klimawechseltest VW PV 1200

Da vergleichbare Schadensbilder am Nutzfahrzeug selten auftreten, ist diese Art der Klebstoffqualifizierung für die Dimensionierung und Auslegung der Klebverbindungen ohne praktische Relevanz.

Zur Vermeidung der Bondline-Korrosion in der Realität wird die Schnittkante der Bleche typischerweise mit einem Dichtstoff – zum Teil in Kombination mit einer Abschlussleiste – geschützt (vergleiche Abbildung 23).

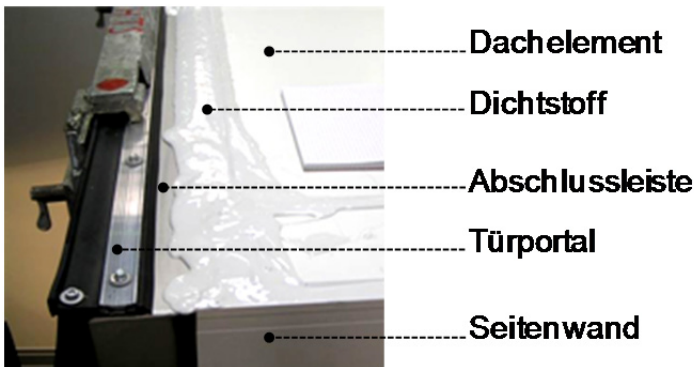


Abbildung 23: Schnitkantenschutz in der Praxis

Darüber hinaus ist bei typischen Blechstärken der bandbeschichteten Bleche von unter 1 mm eine normgerechte Probenherstellung nach DIN EN 1465, welche für Stahlfügeteile eine Dicke von 1,5 mm empfiehlt, per se nicht möglich.

Dementsprechend war die Entwicklung einer alterungsgerecht gefertigten Probengeometrie Voraussetzung für die Durchführung von Beständigkeitsprüfungen. Abbildung 24 zeigt schematisch den mehrstufigen Präparationsprozess einer solchen Probe (im Folgenden „CoCoBond-Probe“ genannt; von **Coil Coating** und **Bonding**).

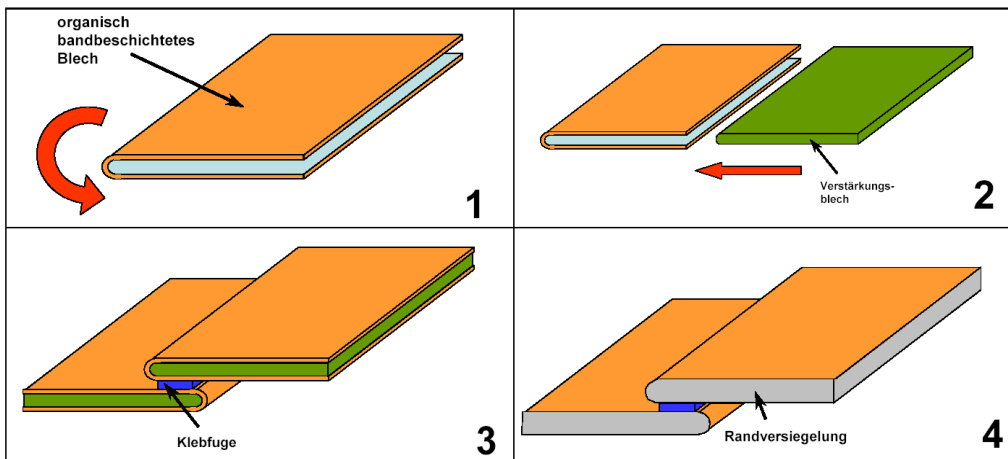

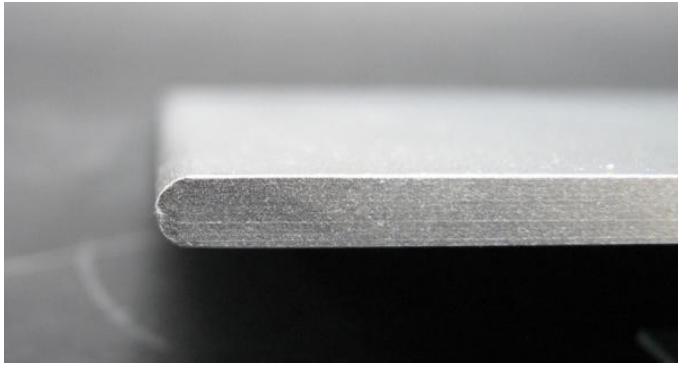





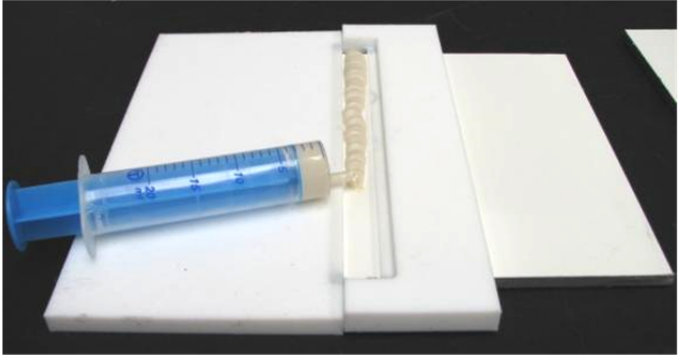

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Probenherstellung einer CoCoBond-Probe


Ziel dieser Vorgehensweise ist die Eliminierung des Einflusses der Bondline-Korrosion auf die Verbundfestigkeit sowie die mechanische Verstärkung der Substrate. Ersteres wird durch das Umlegen des bandbeschichteten Bleches und die Versiegelung der verbleibenden Schnittkanten erreicht. Durch das Einkleben eines Verstärkungsblechs wird die Biegesteifigkeit der Substrate erhöht.

Die einzelnen Schritte des Präparationsprozesses sind in Tabelle 8 dargestellt und erläutert.

Tabelle 8: Präparationsprozess der neuen Probengeometrie (CoCoBond-Probe)

Schritt	Abbildung	Beschreibung
1		<p>Das organisch bandbeschichtete Blech mit den Abmessungen 245 mm x 160 mm x 0,6 mm wird um 180° gebogen. Der Biegeradius beträgt dabei 2 mm.</p>
2		<p>Das 4 mm dicke Verstärkungsblech aus S 235 wird mit einem gefrästen Radius von ebenfalls 2 mm versehen. Anschließend erfolgen die Wischentfettung mit Aceton und ein Strahlprozess mit Edelkorund.</p>
3		<p>Das Verstärkungsblech wird mittels eines hochmoduligen kalthärtenden zwei-komponentigen Epoxidharz-Klebstoffes (3M DP 490) eingeklebt. Die Aushärtung erfolgt in einer Presse mit einem Druck von ca. 1 MPa.</p>
4		<p>Auf diese Weise präparierte Probenhälften werden mit Ultraschall zerstörungsfrei auf Fehlstellen in der Verstärkungs-klebung untersucht.</p>

5		<p>Anschließend erfolgt die Oberflächenvorbehandlung, woraufhin die Proben in eine Klebvorrichtung aus Teflon eingelegt werden. Die Klebvorrichtung stellt die Geometrie der Klebfuge ein: Überlappung 12,5 mm; Klebschichtdicke 0,5 mm.</p>
6		<p>Der Klebstoff wird auf die untere Probenhälfte aufgetragen und die obere Probenhälfte wird in die Klebvorrichtung eingelegt. Die Aushärtung erfolgt bei Raumtemperatur.</p>
7		<p>Nach dem Entfernen der Klebvorrichtung werden die Schnittkanten der Bleche mit 3M DP 490 versiegelt. Nach dem Aushärten der Randversiegelung kann die Probe der Alterungsauslagerung zugeführt werden.</p>
8		<p>Alterungsauslagerung im gewünschten Klima oder Wechselklima. Für zeitraffende Laboralterungsverfahren anschließende Lagerung für drei Tage bei 40°C im Umluftofen (Rücktrocknung).</p>

9		<p>Im Anschluss an die Alterungsauslagerung wird die Probe mittels Abrasiv-Wasserstrahlschneiden zu fünf 25 mm breiten Zugscherproben vereinzelt, wobei die Randbereiche verworfen werden.</p>
---	--	--

Die Prüfung der so gewonnenen einfach überlappten Zugscherprobe wird in Analogie zur DIN EN 14869-2⁶¹ durchgeführt. Während der Prüfung wird der durch die Dicke der Fügeteile hervorgerufene axiale Versatz der Zugscherprobe mittels verstellbarer Spannbacken ausgeglichen (vergleiche Kapitel 4.4.1.3).

Die grundlegende Eignung der neuen Probengeometrie sowie die Vorteile gegenüber herkömmlichen Zugscherversuchen mit dünnen Substraten ist im Folgenden Kapitel 4.4.1.2 diskutiert.

4.4.1.2 Kennwertermittlung mittels neu entwickelter alterungsgerecht gefertigter Probengeometrie im Vergleich mit einfach überlappten Zugscherproben

Für den Vergleich des mechanischen Verhaltens im Zugscherversuch wurden die CoCoBond-Probe und eine dünne Zugscherprobe (hergestellt in Anlehnung an DIN EN 1465) hinsichtlich des Schubspannungs-Gleitungsverhaltens im ungealterten Zustand gegenübergestellt (vergleiche Abbildung 25). Die Prüfkörper wurden aus bandbeschichteten Blech des Typs Pladur-E und dem Klebstoff Kömmerling Körapur 842/20 hergestellt.

Auch wenn eine Auswertung der dünnen Zugscherprobe hinsichtlich des Gleitungsverhaltens unüblich ist, so kann aber der Unterschied der beiden Probengeometrien im Verformungsverhalten deutlich herausgestellt werden. Die Verformungsmessung erfolgte mit einem optischen Messsystem zur Wegmessung (vergleiche auch Versuchsaufbau zum Zugscherversuch in Kapitel 4.4.1.3). Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass mögliche Verformungen des Prüfaufbaus nicht ins Wegsignal eingingen.

Die in der Abbildung 25 dargestellten Schubspannung-Gleitungskurven zeigen deutlich die größeren Deformationen der dünnen Zugscherprobe mit theoretischen Gleitungswerten größer $\tan \gamma = 1$ auf. Dieser Messwert spiegelt aber neben der plastischen Deformation der Klebschicht und der elastischen Verformung der Fügeiteile auch einen erheblichen Anteil plastischer Verformung der Fügeiteile wieder. Diese plastischen Verformungen der dünnen Zugscherprobe werden schon während des Versuchs anhand einer deutlichen Verformung im Überlappungsbereich deutlich (vergleiche Bild der dünnen Zugscherprobe im Diagramm). Im Gegensatz dazu zeigt die CoCoBond-Probe geringere Gleitungswerte, da keine plastische Verformung der Substrate auftritt.

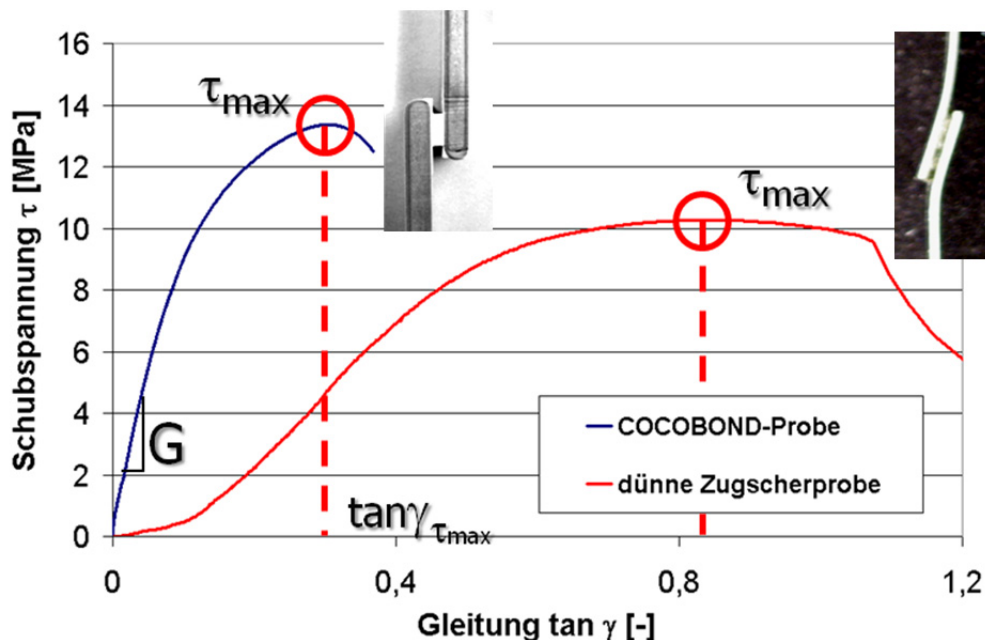


Abbildung 25: Vergleich des Schubspannung-Gleitungsverhaltens von CoCoBond-Probe und dünner Zugscherprobe

Die signifikant höhere Festigkeit der CoCoBond-Probe erklärt sich durch die höhere Biegesteifigkeit der Substrate. Hierdurch werden die an den Überlappungsenden der Substrate auftretenden Biegemomente und die resultierenden Schälkräfte reduziert.

Ein weiteres Ziel der neuen Probengeometrie CoCoBond-Probe (vergleiche Kapitel 4.4.1) war die Verhinderung der Bondline-Korrosion unter dem Einfluss von zeitraffenden Laboralterungsverfahren. Um die Alterungsbeständigkeit der

CoCoBond-Probe nachzuweisen, wurden zunächst die Probenhälften auf ihre Beständigkeit hin untersucht, indem diese für die Dauer von 10 Wochen im VW PV 1200 Test gelagert und anschließend auf Korrosionserscheinungen hin untersucht wurden. Wie der Abbildung 26 zu entnehmen ist, konnten keine Hinweise für Korrosion, wie zum Beispiel Weißrost, Rotrost oder Delaminationen an der Klebfuge zwischen bandbeschichtetem Blech und Verstärkungsblech festgestellt werden. Beim mechanischen öffnen der Probenhälfte versagte die Innenseitenbeschichtung des bandbeschichteten Blechs. Auch auf der Außenseite wurden keine Anzeichen von Korrosion gefunden. Dieses Ergebnis wird auch durch die Vielzahl an Zugscherversuchen mit diversen Expositionsprofilen – wie sie in Kapitel 5 dokumentiert sind – belegt.

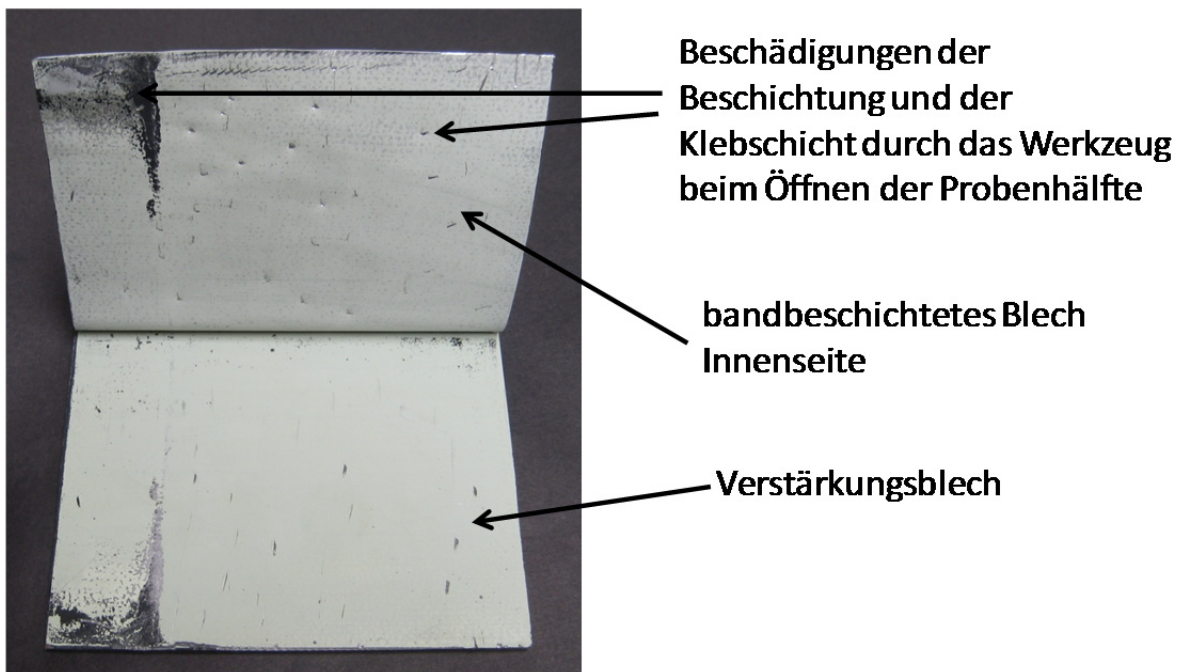


Abbildung 26: Geöffnete CoCoBond-Probenhälfte nach Auslagerung im VW PV 1200 Test

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die neu entwickelte Probengeometrie der CoCoBond-Probe die mechanische Kennwertermittlung durch versteifte Füge­teile verbessert. Des Weiteren ermöglicht sie, im Gegensatz zu herkömmlichen Prüfkörpern wie der einfach überlappten Zugsch­erprobe, eine aussagekräftige Beständig­keits­untersuchung durch Verhinderung der Bondline-Korrosion in zeitraffenden Laboralterungsverfahren. Die Praxistauglichkeit konnte durch Versuche mit vielfältigen Expositionsprofilen nachgewiesen werden.

Darüber hinaus wurde die Präparation der CoCoBond-Probe in die Normungsarbeit des Arbeitsausschusses NA 062-04-55 AA „Prüfung von Konstruktionsklebstoffen, -klebverbindungen und Kernverbunden“ des Deutschen Instituts für Normung e.V. (DIN) eingebracht und ist seit August 2011 als DIN 54459⁶² erhältlich.

4.4.1.3 Versuchsaufbau

Die Zugscherprüfung der mittels Wasserstrahl vereinzelter Proben erfolgte mit einer Universalprüfmaschine vom Typ Midi 20-10/4x10 des Herstellers Messphysik - Materials Testing GmbH. Zur Wegmessung wurde ein Videoextensometer der Firma Messphysik - Materials Testing GmbH eingesetzt.

Mittels der Videoextensometrie ist es möglich, das Verformungsverhalten eines Prüfkörpers berührungslos zu messen. Hierfür werden Messmarken an der Probe befestigt. Diese sind in der Regel Klebestreifen mit einem schwarzen und einem weißen Teil. Anhand des Kontrastübergangs von schwarz zu weiß kann das Videoextensometer über die angeschlossene CCD-Kamera die Position der Messmarke während der Messung verfolgen und mittels einer vorher durchgeführten Kalibrierung in ein Wegsignal umrechnen.⁶³

Details zum Versuchsaufbau (vergleiche Abbildung 27) sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Details zum Versuchsaufbau des Zugscherversuchs

Kamera Typ	Messphysik MTV-136 2CA mit Objektiv
Einstellung der Blende	8
Einstellung der Fokussierung	0,52
Abstand der Kamera vom unteren Teil der Zugscherprobe	0,51 m
Abstand der Messmarken	30 mm

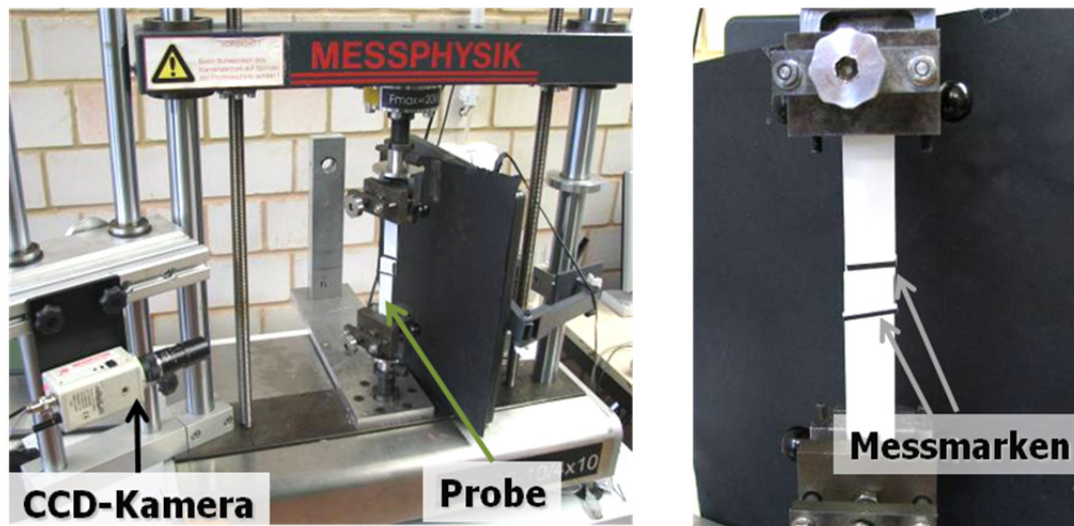


Abbildung 27: Versuchsaufbau des Zugscherversuchs

Die Prüfgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass unabhängig von der Ausgangsklebschichtdicke eine gleiche Beanspruchungsgeschwindigkeit vorlag. Das heißt, es wurde mit einer Gleitungsrate von $\tan \gamma = 1$ pro Minute geprüft.

4.4.1.4 Auswertung der Zugscherversuche

Im Rahmen der Zugscherversuche wurde das Schubspannung-Gleitungsverhalten von jeweils fünf Zugscherproben im ungealterten Zustand (0-Wert bzw. Referenzwert) und nach der Auslagerung in den beschriebenen Alterungstests geprüft, wobei nicht nur verschiedene Auslagerungen, sondern auch der jeweilige Alterungstest mit unterschiedlicher Auslagerungsdauer durchgeführt wurde.

Abbildung 28 zeigt beispielhaft das Schubspannungs-Gleitungsverhalten mit dem Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmabehandelten Pladur E Substraten im ungealterten Zustand.

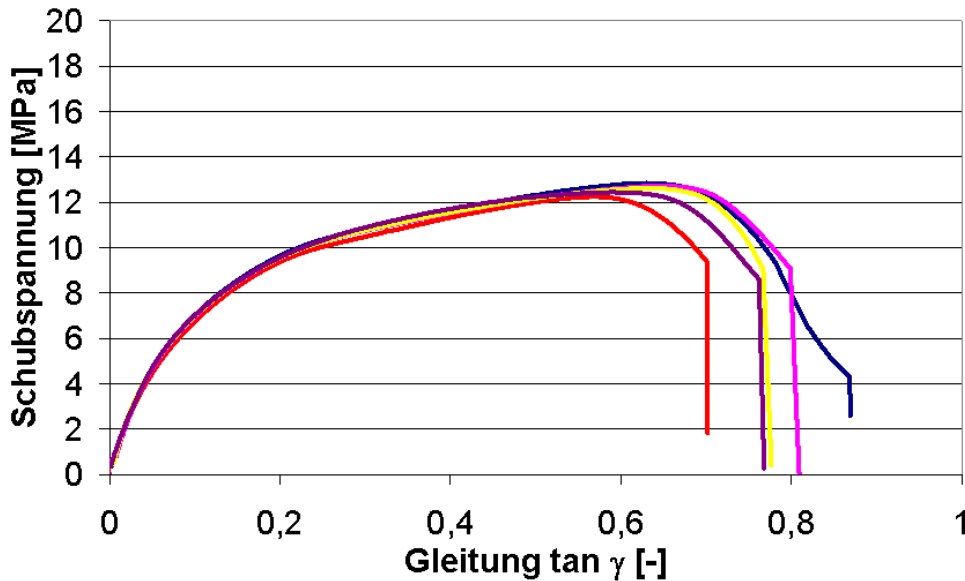


Abbildung 28: Schubspannungs-Gleitungsverhalten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur E Substrat

Aus diesem Diagramm werden die maximale Schubspannung sowie die Gleitung zum Zeitpunkt der maximalen Schubspannung für jede der fünf Proben ermittelt. Für die maximale Spannung τ_{\max} und die Gleitung $\tan \gamma$ bei τ_{\max} werden anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Wird mit den Proben aus der Alterungsauslagerung analog verfahren, können die mechanischen Kennwerte der unterschiedlich langen Alterungsauslagerung als Punkte über der Auslagerungsdauer dargestellt werden und ergeben somit ein Degradationsdiagramm, wie es beispielhaft in Abbildung 29 dargestellt ist.

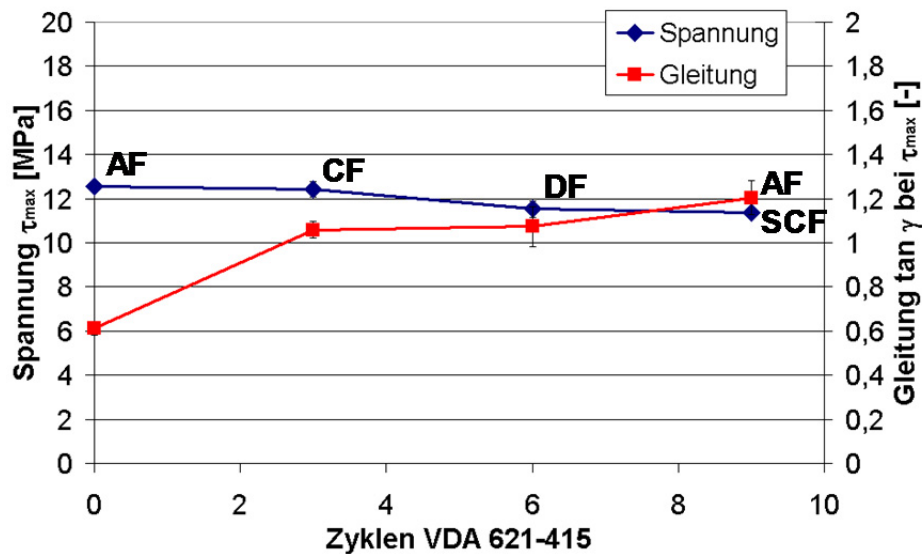


Abbildung 29: Beispielhaftes Degradationsdiagramm für die Alterung im Klimawechseltest VDA 621-415

Die blauen Punkte entsprechen dem Mittelwert der maximalen Schubspannung τ_{\max} und die roten Punkte dem Mittelwert der Gleitung bei τ_{\max} . Der Verlauf der Kurven spiegelt die zeitliche Entwicklung über der fortschreitenden Alterungsauslagerung (hier nach drei, sechs und neun Wochen VDA 621-415 Test) ausgehend vom Referenzwert (0-Wert) wider. Die einfache Standardabweichung der Messwerte ist als Balken über dem jeweiligen Messpunkt abgetragen. Die bei den Messpunkten angegebenen Abkürzungen verweisen auf das beobachtete Bruchbild. Die Bruchbildbezeichnungen (vergleiche Abkürzungsverzeichnis) richten sich dabei nach der DIN EN ISO 10365⁶⁴. Bei Mischbrüchen werden beide Bruchbildarten angegeben.

Der Vorteil der Degradationsdiagramme gegenüber der Darstellung von mehreren Schubspannungs-Gleitungs-Diagrammen liegt in der übersichtlichen Darstellung der wichtigsten mechanischen Kennwerte und ermöglicht es, das Alterungsverhalten eines Probensatzes direkt zu erfassen.

Auf der anderen Seite gehen durch diese Form der Auswertung Informationen über den Kurvenverlauf der Zugscherprüfung und das Steifigkeitsverhalten der Einzelproben verloren.

Zudem spiegelt die lineare Verbindung zwischen zwei Punkten nicht zwangsläufig den tatsächlichen Verlauf wider.

4.4.2 Zugversuche

Für die uniaxialen Zugversuche wurden Prüfkörper nach DIN EN ISO 527-2 (Prüfkörper Typ 1A) hergestellt.⁶⁵ Für die Herstellung der Prüfkörper wurde aus dem Klebstoff eine 4 mm dicke Platte gegossen und die Einzelproben mittels Wasserstrahlschneiden ausgetrennt. Die Prüfung erfolgte mittels einer Universalzugprüfmaschine vom Typ MIDI 20-10/4x10 der Firma Messphysik - Materials Testing GmbH. Die Wegmessung basierte, analog zu den Zugscherversuchen (vergleiche Versuchsaufbau der Zugscherprüfung Kapitel 4.4.2.1), auf einem optischen System zur berührungslosen Wegmessungen über Messmarken.

Die Zuggeschwindigkeit (Traversengeschwindigkeit) betrug bei allen Prüfungen 10 mm/min.

Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte an wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven. Wahre Spannungs-Dehnungs-Kurven unterscheiden sich von technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven dadurch, dass die Spannung nicht aus dem aktuellen Kraftwert und dem Ausgangsquerschnitt der Proben, sondern aus dem aktuellen Kraftwert und der zum jeweiligen Zeitpunkt vorliegenden Querschnittsfläche errechnet wird, da sich die Querschnittsfläche aufgrund der Querkontraktion während der Prüfung verringert.

Zudem wird die Dehnung nicht wie bei technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven üblich auf die Ausgangslänge bezogen (Gleichung 4.1), sondern als stetige inkrementelle Probendehnung (Gleichung 4.2) erfasst.

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad \text{Gleichung 4.2}$$

mit:

ε : Dehnung

l: Länge in m

Abbildung 30 zeigt den Vergleich von technischem und wahren Spannungs-Dehnungs-Verhalten anhand einer exemplarischen Messung des Klebstoffs Henkel Macroplast UK 8306.

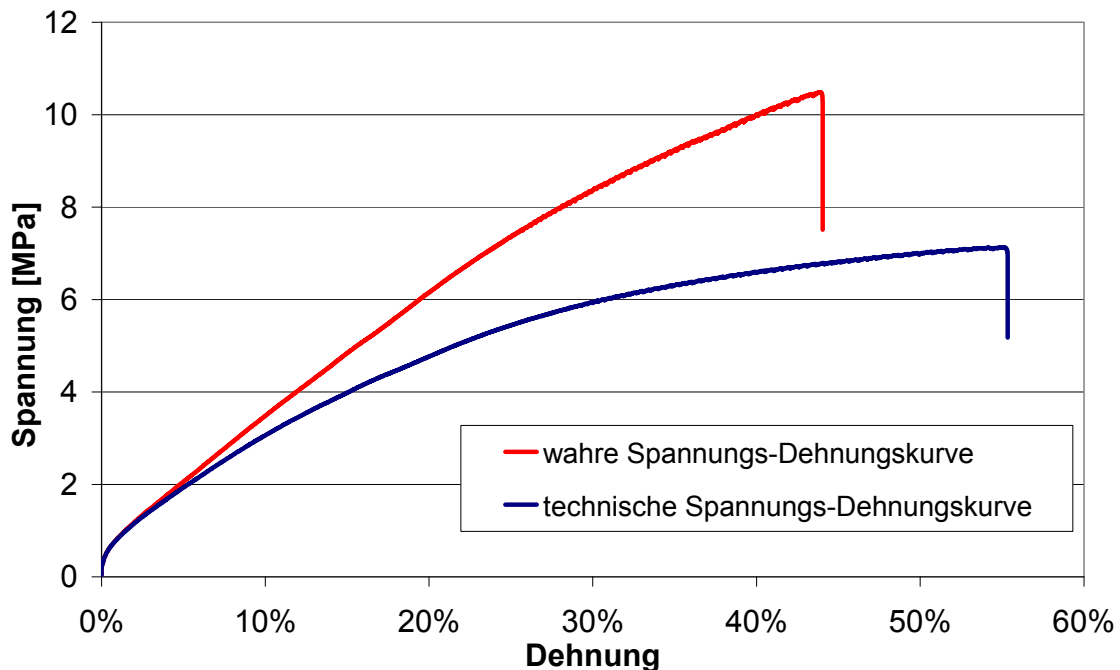


Abbildung 30: Vergleich von technischer und wahrer Spannungs-Dehnungs-Kurve

Durch die bei der Prüfung auftretende Einschnürung der Probe (Querschnittsverjüngung) liegt die wahre Spannung signifikant oberhalb der technischen Spannung. Die wahre Dehnung ist geringer als die technische Dehnung.

Die Auswertung der mechanischen Kennwerte erfolgte an wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven durch Auswertung der maximalen Spannung τ_{\max} und der Dehnung am Punkt der maximalen Spannung $\varepsilon_{\tau_{\max}}$. Diese beiden Kennwerte werden für die Darstellung der Ergebnisse herangezogen.

4.5 Beständigkeitsprüfungen

4.5.1 Laboralterungsverfahren

Ziel zeitraffender Laboralterungsverfahren ist die Darstellung der im Anwendungsfall auftretenden Belastungen in kurzer Zeit und die Ableitung der Beständigkeit des Prüfkörpers (geklebter Verbund) für die erwartete Lebensdauer. Zeitraffende Alterungsverfahren bilden insofern eine wichtige Grundlage bei der Beurteilung der Beständigkeit für geklebte Verbunde und sind bei den Anwendern ein wichtiges Instrument für die Freigabe von Klebstoffen für ihren Produktionsprozess.

Allerdings spiegeln diese zeitraffenden Verfahren oft nicht die tatsächlichen Einsatzbedingungen wider. Da es sich um eine Beschleunigung der Alterungsmechanismen handelt, kann es zu einer Verzerrung des gewünschten Belastungsprofils bis hin zur Aktivierung von sonst in der Realität so nicht vorkommenden Schädigungsmechanismen kommen.

Die im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Laboralterungsverfahren sind die im Folgenden vorgestellten Klimawechseltests nach Volkswagen Prüfvorschrift 1200 (VW PV 1200) ⁶⁶ und die vom Verband der Automobilindustrie entwickelten Tests VDA 621-414 ⁶⁷ und VDA 621-415 ⁶⁸, wobei die verschärfte Freibewitterung nach VDA 621-414 kein zeitraffendes Alterungsverfahren im Sinne von erhöhten Temperaturen oder künstlich beschleunigten Wechselzyklen darstellt (vergleiche Kapitel 4.5.1.2).

Die Auslagerung erfolgte für alle Proben interstationär, d.h. identische Prüfkörper wurden für unterschiedlich lange Zeit in den jeweiligen Alterungstests gelagert, um die Dynamik der Schädigungsprogression abbilden zu können.

Im Anschluss an eine Lagerung in zeitraffenden Laboralterungsverfahren wurden die Zugscherprüfkörper bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 10% für die Dauer von drei Tagen konditioniert. Anschließend erfolgte die Vereinzelung zu Zugscherproben und die mechanische Prüfung wie in Kapitel 4.4.1.3 beschrieben.

4.5.1.1 Klimawechseltest nach VW PV 1200

Dieser Klimawechseltest beruht auf einer Prüfvorschrift der Volkswagen AG und ist ein zeitraffender Alterungstest ohne korrosionsfördernde Zusätze, wie

er in der Fahrzeugindustrie Verwendung findet. Ein Zyklus dauert 12 Stunden und setzt sich wie in Tabelle 10 beschrieben zusammen:

Tabelle 10: Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit während des Klimawechseltest VW PV 1200⁶⁶

Schritt	Temperatur		relative Luftfeuchtigkeit		Zeit in [min]
	von [°C]	bis [°C]	von [% r.F.]	bis [% r.F.]	
1	+ 23	+ 80	30	80	60
2	+ 80	+ 80	80	80	240
3	+ 80	- 40	80	30 bei 0°C*	120
4	- 40	- 40	≈ 0*	≈ 0*	240
5	- 40	+ 23	≈ 0*	30 ab 0°C**	60

* Bei unterschreiten des Gefrierpunktes bleibt die Luftfeuchtigkeit unregelt

** Ab dem Überschreiten des Gefrierpunktes wird die relative Luftfeuchtigkeit auf 30% geregelt

4.5.1.2 Freibewitterung nach VDA 621-414

Diese Prüfvorschrift wurde durch den Verband der deutschen Automobilindustrie veröffentlicht. Ursprünglich ist dieser Alterungstest für die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen entwickelt worden. Inzwischen hat sich der Test aber zu einem Standardinstrument für die Untersuchungen der Langzeitbeständigkeit von geklebten Verbunden entwickelt.

Die Auslagerung der Proben erfolgte gemäß Punkt 6.1.1 der Vorschrift als „Freibewitterung mit Salz“, d.h. die Proben wurden wöchentlich mit einer 3%-igen NaCl-Lösung benetzt.⁶⁷

Da die Prüfvorschrift VDA 621-414 nicht alle für eine Lagerung von geklebten Verbunden benötigten Details beschreibt, wurden die Versuche in Anlehnung an die gängige Praxis folgendermaßen durchgeführt (vergleiche auch Abbildung 31):

- Die Prüfkörper lagen in einem Winkel von ca. 45° zur Horizontalen geneigt in einem Probenhalter.
- Der Prüfstand wurde in D-67663 Kaiserslautern aufgestellt und in Richtung Süden ausgerichtet.
- Die Expositionsdauer betrug 4, 8 und 12 Monate.



Abbildung 31: Prüfstand für die Freibewitterung nach VDA 621-414

4.5.1.3 Klimawechseltest nach VDA 621-415

Diese Prüfvorschrift ist, ähnlich wie Prüfvorschrift VDA 621-414, ursprünglich als Alterungstest für die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen entwickelt worden und hat sich zu einem Standardinstrument der Beständigkeitsuntersuchungen von Klebverbindungen entwickelt.

Ein Zyklus dauert sieben Tage und beinhaltet die folgenden jeweils gesondert genormten Prüfklimate: ⁶⁸

- 1 Tag = 24 Stunden neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS) nach DIN EN ISO 9227 ⁶⁹
- 4 Tage = 4 Zyklen Kondenswasser-Wechselklima (AHT) nach DIN EN ISO 6270-2 ⁷⁰
- 2 Tage = 48 Stunden bei Raumtemperatur 18 bis 28 °C nach DIN EN ISO 291 ⁷¹

Die Prüfkörper sind dabei in einem Winkel von 60° bis 75° um ihre Längsachse in einem Gestell gelagert.

4.5.2 Anwendungsspezifische Auslagerung

Die Betrachtung des langzeitbeständigen Klebens hinsichtlich wirtschaftlicher, fertigungstechnischer und umwelttechnischer Aspekte bedingt eine möglichst genaue Kenntnis des Belastungsprofils unter Einsatzbedingungen, um eine Überdimensionierung zu vermeiden und die optimale Prozessführung (Substratauswahl, Oberflächenvorbehandlung, Klebstoffauswahl, Klebstoffaushärtung) gestalten zu können.

Das Untersuchungskonzept sah parallel zu den Laboralterungsverfahren vor, Probekörper unter anwendungsspezifischen Alterungsbedingungen an Feldfahrzeugen auszulagern. Ziel war es, Prüfkörper in nicht zeitraffenden Alterungstests auszulagern, welche neben den aus der Freibewitterung in Kaiserslautern bekannten Klimabedingungen, auch solche mit den konkreten Einsatzbedingungen der Fahrzeuge abbilden.

Da eine sinnvolle Auswertung der Ergebnisse von der Feldfahrzeuglagerung eine genaue Kenntnis der klimatischen Beanspruchung bedingt, wurden während der Auslagerung am Feldfahrzeug die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit aufgezeichnet, um daraus klimatische Belastungsprofile zu erstellen. Da Nutzfahrzeuge typischerweise in unterschiedlichen klimatischen Zonen eingesetzt werden, wurden die Prüfkörper auf vier verschiedenen Fahrzeugen montiert, welche auf drei unterschiedlichen europäischen Routen (2 x Mitteleuropa, 1 x Griechenland, 1 x Osteuropa) verkehrten (vergleiche Abbildung 32).

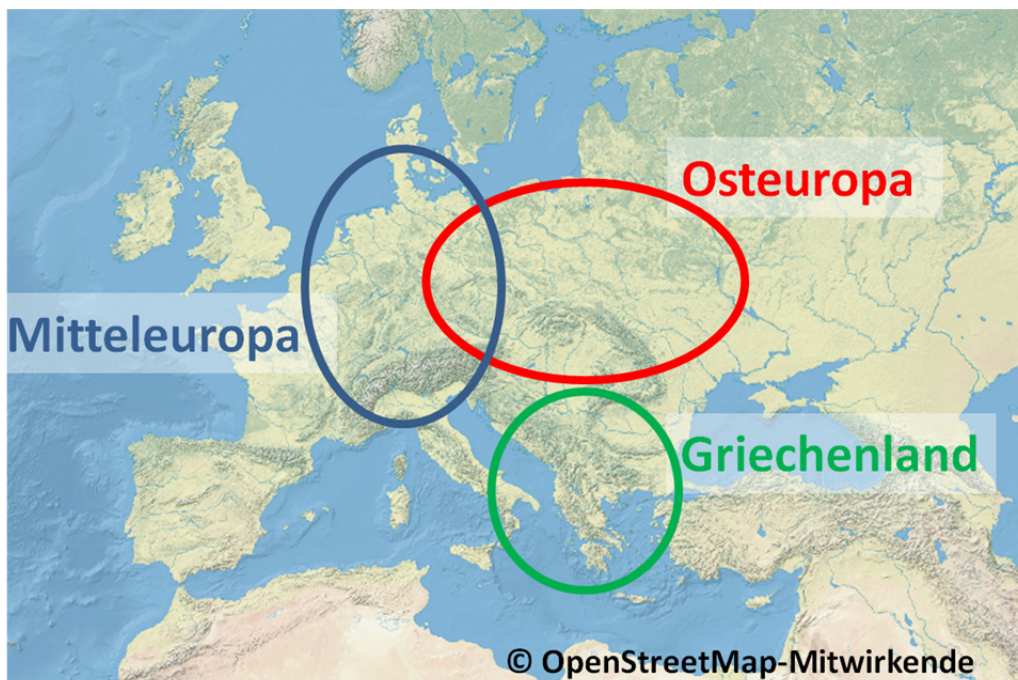


Abbildung 32: Einsatzgebiete der Feldfahrzeuge

(Quelle der Karte: <http://www.openstreetmap.org>)

4.5.2.1 Auslagerung am Feldfahrzeug

Für die Auslagerung am Feldfahrzeug wurden neben den Messgeräten für die Aufzeichnung der Klimadaten während der Auslagerung auch Probenhalter für die einfache und sichere Montage benötigt. Im Folgenden werden alle für das Untersuchungskonzept erforderlichen Elemente näher erläutert.

Temperatur-Luftfeuchtigkeits-Datenlogger

Das Aufzeichnen der Klimadaten während der Auslagerung am Feldfahrzeug, während der stationären Freibewitterung und in den Klimawechselfests erfolgte mit USB-Datenloggern vom Typ EL-USB-2 der Firma Lascar Electronics (vergleiche Abbildung 33).



Abbildung 33: USB-Datenlogger vom Typ EL-USB-2

Diese Datenlogger können jeweils für Temperatur und Luftfeuchtigkeit 16.382 Messwerte mit diversen Messfrequenzen mitschreiben. Der spezifizierte Temperaturmessbereich liegt zwischen -35°C und $+80^{\circ}\text{C}$ und jener für die relative Luftfeuchtigkeit zwischen 0% und 100%. Das Auslesen der Daten erfolgt nach der Aufzeichnung über einen USB-Steckplatz an einem Computer.⁷²

Probenhalter

Die Montage an den Feldfahrzeugen erfolgte mittels eines eigens dafür konstruierten Probenhalters. Dieser ermöglicht die Montage und Demontage ohne mechanische Belastungen für die Proben. Gleichzeitig dient er auch als Aufnahme für die Datenlogger. Abbildung 34 zeigt eine schematische Darstellung des Probenhalters mit montierter Probe und Datenloggern. Aus Gründen der Redundanz wurden für jeden Messort zwei Datenlogger verwendet.

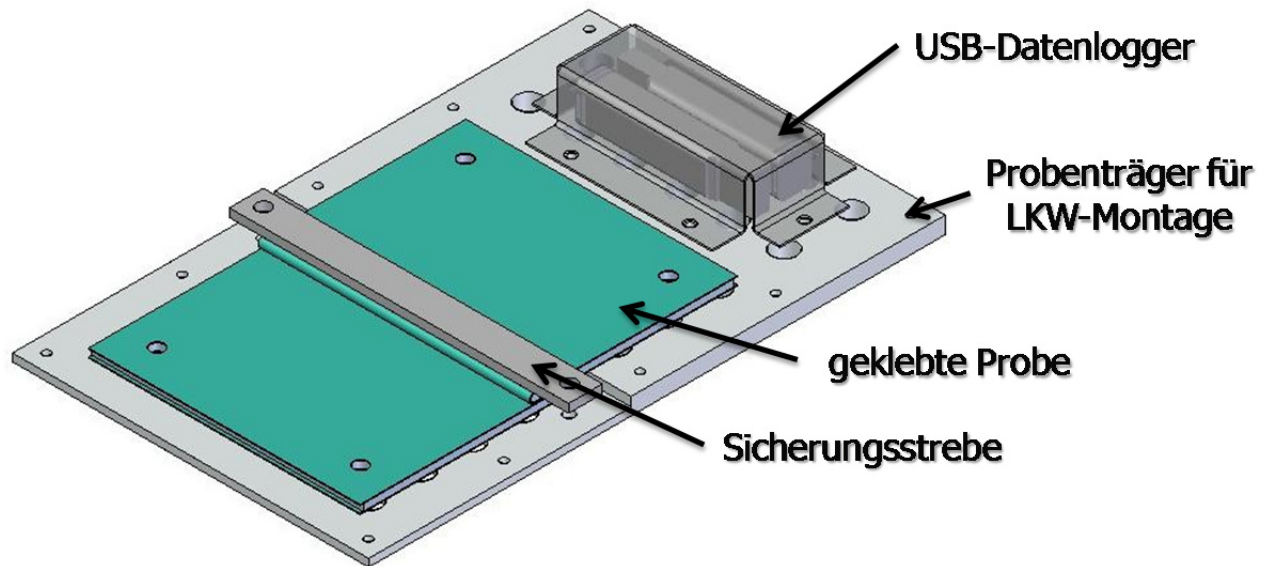
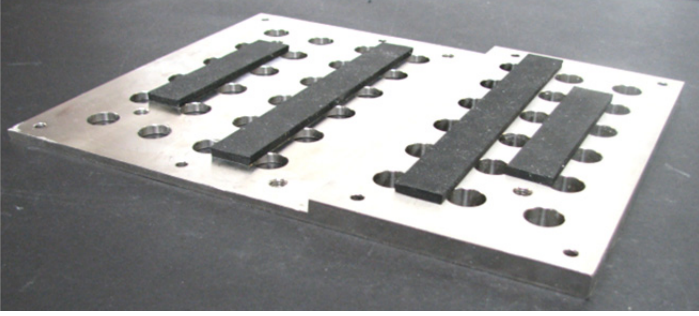
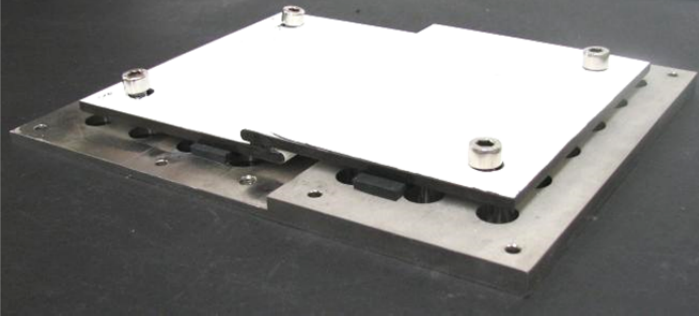
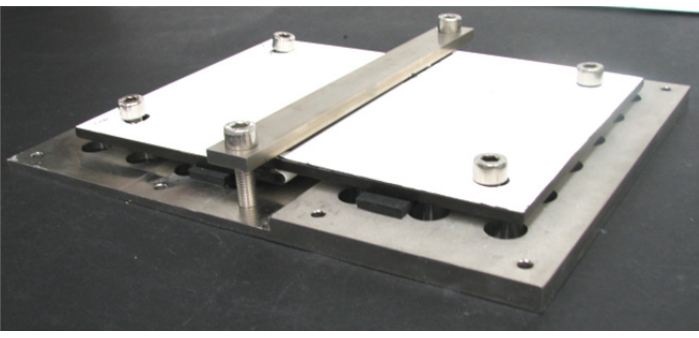
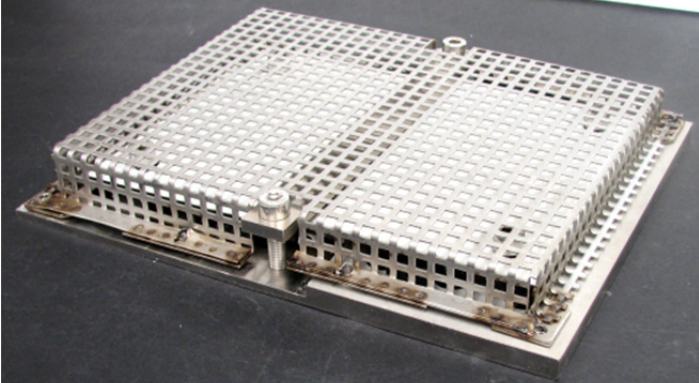


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Probenhalters mit Probe und Datenloggern

Die Probenmontage auf dem Probenträger ist in Tabelle 11 anhand eines Probenträgers ohne Datenlogger schrittweise erläutert.

Tabelle 11: Probenmontage auf dem Probenträger

Schritt	Abbildung	Beschreibung
1		<p>Der Probenträger aus rostfreiem Stahl wird mit Dämpfungsstreifen aus 4 mm EPDM beklebt.</p>
2		<p>Die geklebte und randversiegelte Probe wird mittels vier Schrauben spielfrei auf dem Probenträger befestigt.</p>
3		<p>Um eine Auslenkung der Probe im Bereich der Klebschicht zu unterbinden wird eine Sicherungsstrebe vorspannungsfrei montiert. Diese ist ebenfalls mit einem EPDM-Streifen beklebt.</p>
4		<p>Abschließend wird ein Schutzblech aus Lochblech über der Probe montiert</p>

Durch diese Art der Probenmontage ist eine verspannungsfreie Befestigung der Probe auf dem Probenträger gewährleistet. Darüber hinaus werden Vibrationen vom Fahrzeug durch die dämpfenden Eigenschaften der EPDM-

Streifen weiter reduziert. Die Sicherungsstrebe im Bereich der Klebfuge sorgt zusätzlich dafür, dass in diesem Bereich keine Auslenkung der Probe stattfinden kann.

Die Probenträger wurden anschließend mittels Blindnieten und Kleben an den Fahrzeugen montiert. Abbildung 35 zeigt die montierten Probenträger auf dem Dach eines Kühlfahrzeugs, Abbildung 36 zeigt die Probenträger am Unterboden des Fahrzeugs im Bereich des Radhauses.



Abbildung 35: Montierte Proben auf dem Dach eines Kühlfahrzeugs



Abbildung 36: Montierte Proben am Unterboden des Fahrzeugs

Für die Demontage wurden die Köpfe der Blindnieten mittels eines Trennschleifers abgetrennt und die umlaufende Klebstoffraupe entfernt. Anschlie-

ßend wurde der Probenträger abgenommen und die Probe vom Träger abgeschraubt.

4.5.2.2 Expositionsprofile der anwendungsspezifischen Auslagerung

Die aufgezeichneten Klimadaten der unterschiedlichen Fahrzeugrouten lassen sich mittels herkömmlichen zweidimensionalen Diagrammen nur schlecht darstellen, da eine genaue Zuordnung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit zu einem bestimmten Zeitpunkt bei der großen Menge an Daten nicht sinnvoll möglich ist.

Da es sich bei den aufgezeichneten Klimadaten um stetige kardinal skalierte (metrische) Daten handelt, muss für eine sinnvolle grafische Auswertung eine Klassierung (Gruppierung) in disjunkte symmetrische Klassen erfolgen. Die Klassenbreite liegt dabei für die Temperatur bei 5°C und für die relative Luftfeuchtigkeit bei 10%. Die beobachtete Klassenhäufigkeit wird dabei der jeweiligen Klassenmitte zugeordnet.

Auf diese Weise wird es möglich, eine dreidimensionale Darstellung der klimatischen Belastung in Form eines Expositionsdiagramms zu erstellen. Hierbei bilden die x- und y-Achse die Temperatur bzw. die relative Luftfeuchtigkeit ab. Die Zeitdauer (Klassenhäufigkeit), die jeder der zuvor gebildeten Klassen zugeordnet ist, wird dabei auf der z-Achse abgetragen. Abbildung 37 veranschaulicht die grafische Darstellung anhand eines Beispiels.

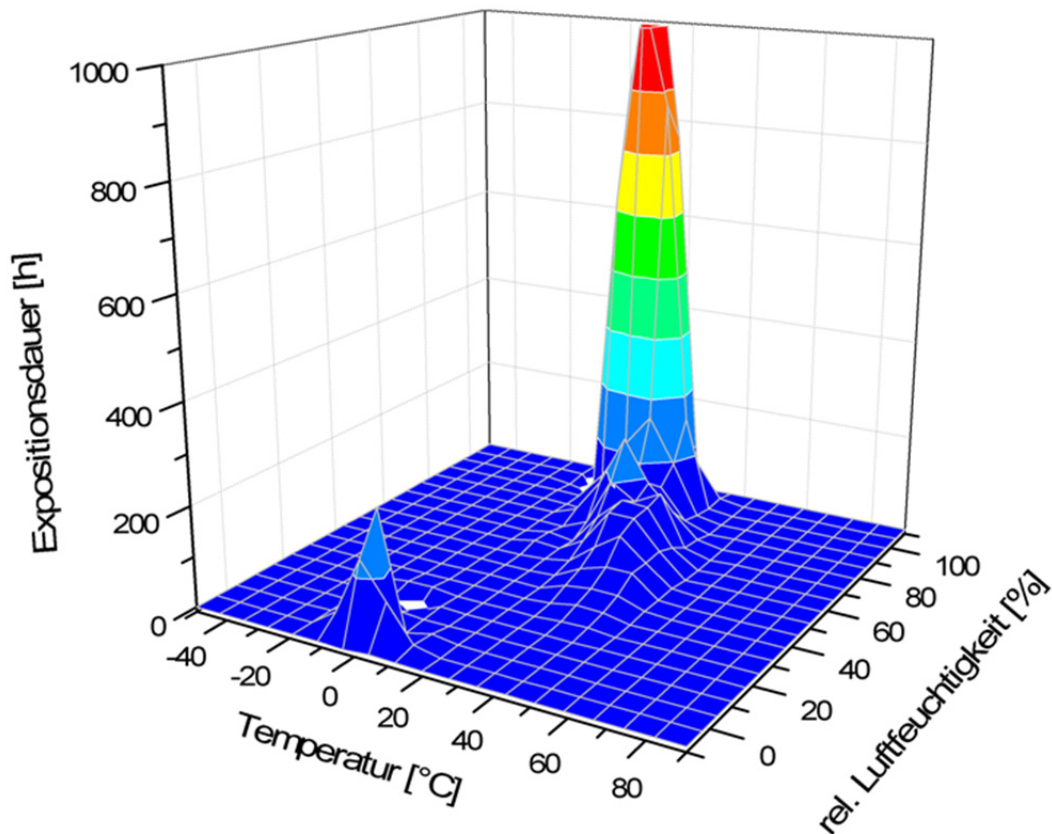


Abbildung 37: Expositionsdiagramm für die Darstellung der Expositionsdauer über den Klimabedingungen

4.6 Analyseverfahren

Im Folgenden werden die eingesetzten Analyseverfahren näher erläutert. Diese wurden für die Identifikation der vorher beschriebenen Parameterfelder oder als Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse eingesetzt.

4.6.1 Randwinkelmessungen

Benetzt ein Flüssigkeitstropfen eine Oberfläche, stellt sich in Abhängigkeit der vorliegenden Oberflächenspannungen und Grenzflächenenergie im 3-Phasen-Punkt ein Randwinkel des Tropfens ein. Dieser oberflächenenergetische Zusammenhang wird durch die Young'sche Gleichung⁷³ beschrieben (vergleiche Abbildung 38).

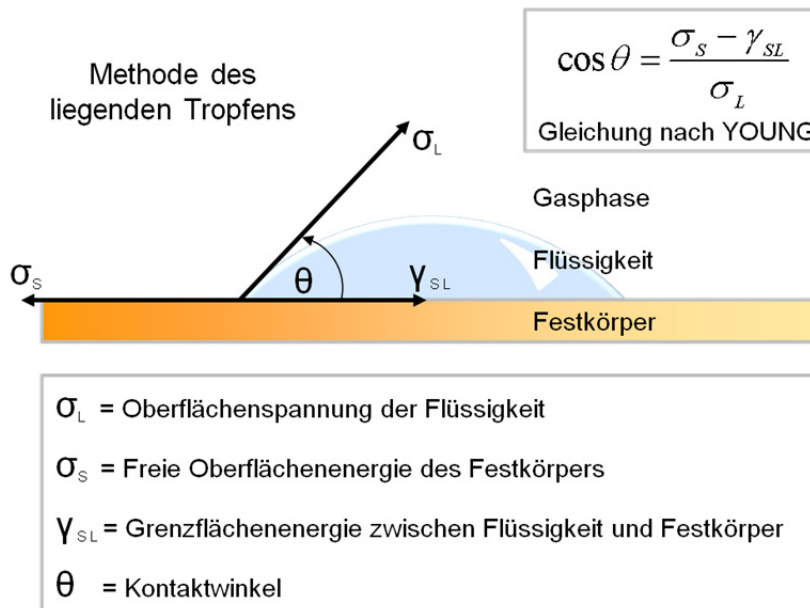


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Randwinkels und der Gleichung nach Young

Je größer der Randwinkel (Kontaktwinkel) der benetzenden Flüssigkeit, desto geringer ist die Oberflächenenergie der untersuchten Oberfläche, wobei ein kleiner Randwinkel – dies entspricht einer großen Oberflächenenergie und einer guten Benetzung – eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für eine langzeitbeständige Klebverbindung ist. Die Benetzung wird anhand des sich einstellenden Randwinkels in die in Abbildung 39 beschriebenen Gruppen eingeteilt.

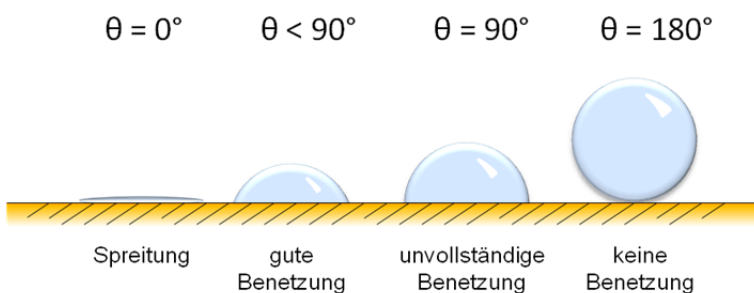


Abbildung 39: Randwinkel und Güte der Benetzung

Über den Randwinkel können direkte Rückschlüsse auf das Benetzungsverhalten der gemessenen Flüssigkeit gezogen werden. Diese Methode ermöglicht keine Differenzierung in die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergie. Hierfür sind Messungen mit verschiedenen in der DIN EN 828⁷⁴ beschriebenen Testflüssigkeiten notwendig. Liegen Messungen mit mindestens zwei Testflüssigkeiten mit bekanntem polarem und dispersiven Anteil vor, kann die Oberflächenenergie nach der Methode von Owens-Wendt-

Rabel-Kaelble berechnet werden, sofern eine der Testflüssigkeiten einen polaren Anteil größer null aufweist.

Die Messung der Randwinkel erfolgte mittels eines Randwinkelmessgeräts vom Typ G10 der Firma Krüss GmbH. Abbildung 40 zeigt den Versuchsaufbau der Randwinkelmessung.

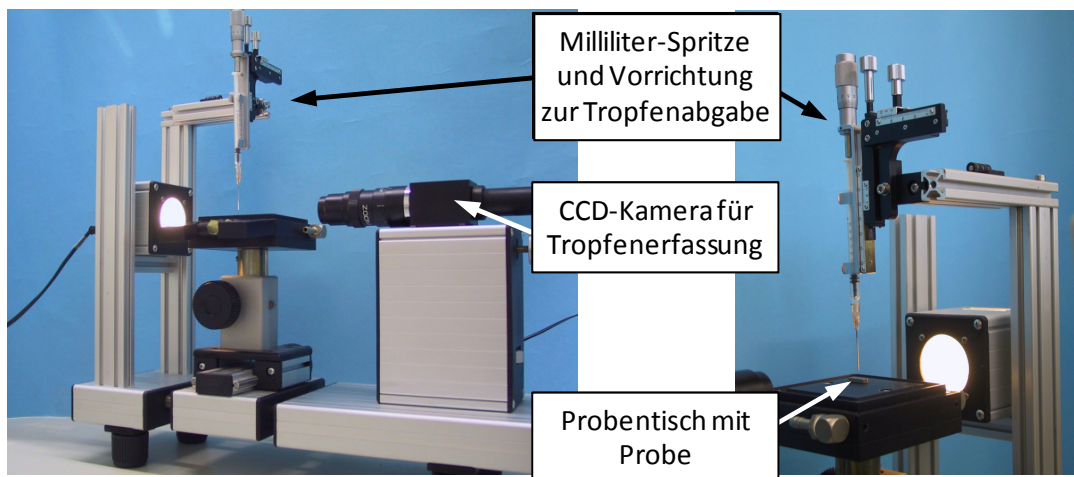


Abbildung 40: Versuchsaufbau Randwinkelmessung

Die verwendeten Testflüssigkeiten waren demineralisiertes Wasser, Diiodmethan und Glycerin.

Über eine mit einem Computer verbundene CCD-Kamera können die Randwinkel ausgewertet und die Oberflächenenergien nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble berechnet werden.

Als alternative Methode wurden die Randwinkel unter Verwendung der Klebstoffsysteme als Testflüssigkeit gemessen. Hierbei wurden die Klebstoffe ohne Füllstoffe d.h. nur die reaktiven Komponenten eingesetzt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass eine Aussage zum Benetzungsverhalten direkt aus den sich einstellenden Randwinkeln der auch später eingesetzten Klebstoffe abgeleitet werden kann. Allerdings lassen sich keine Aussagen zur Verteilung der Oberflächenenergie in polare und disperse Anteile treffen.

Der Versuchsablauf für die Randwinkelmessungen sah vor, die Randwinkel 15 Minuten nach der Plasmabehandlung und 30 Minuten nach der Wischaktivierung zu bestimmen. Hierfür wurde der Testflüssigkeitstropfen 14 bzw. 29 Minuten nach der Oberflächenvorbereitung auf der Oberfläche abgelegt und eine Minute nach dem Ablegen des Tropfens der Randwinkel ausgewertet. Für

jeden Parameter wurden die Randwinkel von fünf Tropfen bestimmt und zu einem Mittelwert verrechnet.

Die Ergebnisse der Randwinkelmessungen für die verwendeten Substrate sind in Kapitel 4.3 dargestellt.

4.6.2 Gravimetrie

Die Aufnahme von Wasser ist ein bedeutender Teil der Alterungsprozesse von geklebten Verbunden. Die Wasseraufnahme von Klebstoffen schwankt je nach Polymer und Füllstoff deutlich. In diesem Zusammenhang kann die typische Wasseraufnahme von Klebstoffen ein wichtiges Indiz für das Alterungsverhalten darstellen.

Die Menge des durch Alterungsexposition aufgenommenen Wassers wird mittels der Gravimetrie bestimmt. Hierbei wird die Gewichtsveränderung der Probe ins Verhältnis zum Ausgangsgewicht gesetzt.

Für die gravimetrischen Messungen an Bulkproben kam eine Feinwaage vom Typ Handy H110 der Firma Satorius mit einer Messgenauigkeit von 0,0001 g zum Einsatz.

Die Messungen erfolgten immer nach Zyklusende bzw. zu dem Zeitpunkt, an dem der Zyklus während der Aufheizphase die Raumtemperatur durchlief, um die Beeinflussung durch Temperaturunterschiede so gering wie möglich zu halten. Vor der Messung wurde die Probe mit einem saugfähigen Papiertuch getrocknet und für die Dauer von 5 Minuten bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert.

4.6.3 Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse

Das thermomechanische Verhalten von Klebstoffen kann unter den im späteren Einsatz erwarteten Umgebungsbedingungen von großer Bedeutung sein. Schon bei geringen Temperaturveränderungen können sich die mechanischen Eigenschaften von Polymeren im Bereich des Glasübergangs drastisch ändern.

Eine gebräuchliche Methode, das thermomechanische Verhalten von Klebstoffen über einen großen Temperaturbereich zu untersuchen, ist die Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse (DMTA). Sie erlaubt, die reversible (elastische) und irreversible (viskose) Reaktion eines Polymers auf eine Deformation ab-

hängig von der Temperatur bzw. Deformationsrate zu ermitteln. Dadurch lassen sich detaillierte Aussagen über das thermomechanische Verhalten sowie die verschiedenen Zustandsbereiche treffen. Die wichtigsten Zustandsbereiche sind:

- Energieelastischer Bereich

Kennzeichnend für diesen Zustand ist ein energieelastisches Verhalten der Polymere, das heißt die Polymere folgen in ihrem Verformungsverhalten nahezu dem Hook'schen-Gesetz.

- Glasübergangsbereich

Der Glasübergangsbereich kennzeichnet den Bereich wesentlicher mechanischer und physikalischer Eigenschaftsänderungen. Die Glasübergangstemperatur ist definiert als die mittlere Temperatur, bei der die mikrobrownschen Bewegungen bei der Abkühlung des Polymers einfrieren. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ erreicht hier ein Maximum. Der Verlustfaktor berechnet sich als Quotient aus dem Verlustmodul (E'') und dem Speichermodul (E').

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Gleichung 4.3

- Entropieelastischer Bereich (gummielastischer Bereich)

In diesem Bereich findet eine zunehmende Bewegung der unterschiedlichen Molekülsegmente statt. Sie beruht auf rotatorischen Bewegungsmechanismen der Moleküle.

Die Messungen wurden mit einem DMTA-Gerät vom Typ „Netzsch DMA 242“ im Zugmodus mit den in Tabelle 12 genannten Versuchsparametern durchgeführt.

Tabelle 12: Versuchparameter für die DMA-Messungen

Parameter	Henkel Macroplast UK 8306	Kömmerling Körapur 842/20	SikaForce 7745
Isothermes Segment	15 min bei -50 °C	15 min bei -50 °C	30 min bei -100 °C
Dynamisches Segment	von -50 °C bis +100 °C mit einer Heizrate von 2 K/min	von -50 °C bis +100 °C mit einer Heizrate von 2 K/min	von -100 °C bis +100 °C mit einer Heizrate von 2 K/min
Statische Kraft	0 N	0 N	0 N
Dynamische Kraft	1,5 N	6 N	7,6 N
Amplitude	1 µm	5 µm	15 µm
Frequenzen	1 Hz, 2,5 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz		
Probenabmessungen	ca. 20 mm x 3 mm x 0,7 mm		
Freie Einspannlänge	ca. 10 mm		

Hierzu wurden die Proben analog zu den Zugversuchen aus Klebstoffplatten mittels Wasserstrahlschneiden auf die in Tabelle 12 genannten Maße vereinzelt. Für jede Messung wurde eine neue Probe verwendet. Es wurde keine Proben mehrfach verwendet.

4.6.4 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie kurz FTIR ist eine seit mehreren Jahrzehnten gebräuchliche Methode der Spektroskopie, die eine schnelle Aufnahme von Spektren mit einem hohem Energiedurchsatz im Infrarotbereich ermöglicht.

Der Aufbau eines entsprechenden Messgeräts basiert auf einem Interferometer und leitet sich vom in Abbildung 41 dargestellten Michelson Interferometer ab.

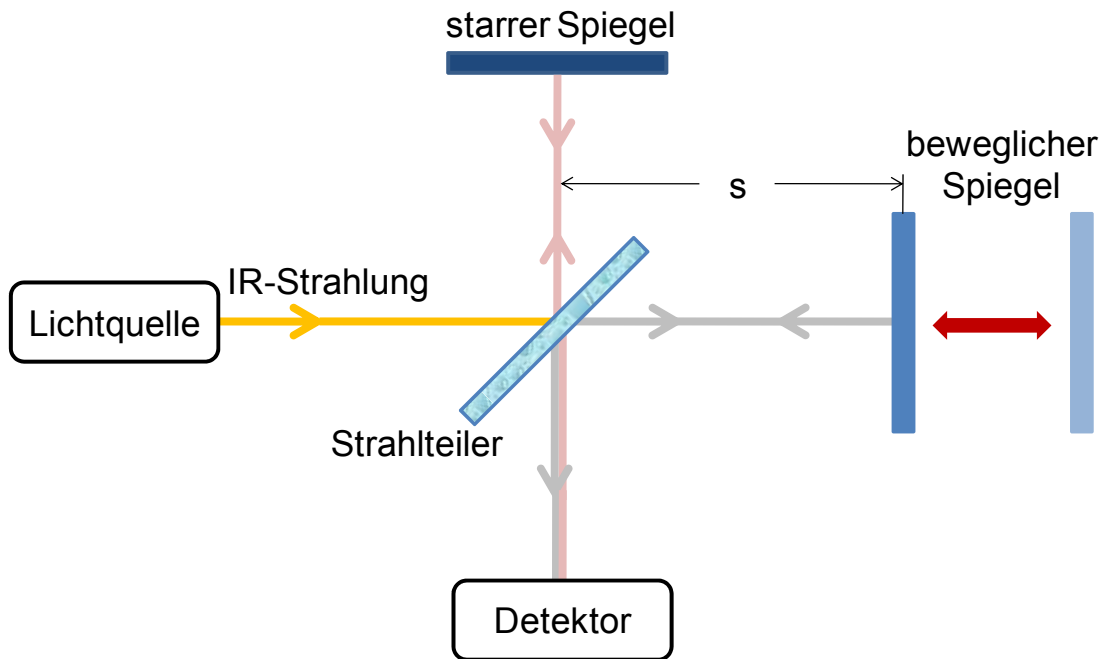


Abbildung 41: Schematischer Aufbau eines Michelson Interferometers

Die Funktionsweise des Interferometers bei der FTIR-Spektroskopie basiert auf der destruktiven und konstruktiven Interferenz von infraroter Strahlung im Wellenzahlenbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Die Strahlung wird am Strahlteiler geteilt. In Abhängigkeit des Abstands des beweglichen Spiegels von diesem bilden sich nach erneuter Teilreflektion am Strahlteiler Interferenzen, die von einem Detektor aufgenommen werden.

Eine heutzutage gebräuchliche Form des Messaufbaus ist die abgeschwächte Totalreflektion (Englisch „attenuated total reflection“ kurz ATR). Diese von N.J. Harrick⁷⁵ und J. Fahrenfort⁷⁶ bereits 1960 beschriebene Methodik ermöglicht die einfache Messung von Oberflächen und flüssigen Proben und macht sich den von Goos und Hänchen⁷⁷ beschriebenen Effekt, dass Licht beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium nicht an der Grenzfläche sondern im optisch dünneren Material reflektiert wird, zunutze.

Bei dem für die Versuche verwendeten Messgerät handelt es sich um ein FTIR-Spektrometer vom Typ Nicolet iS10 FT-IR der Firma Thermofischer mit ATR-Einheit. Die Abbildung 42 zeigt das Messgerät sowie die ATR-Einheit mit einer Probe.



Abbildung 42: FTIR-Spektrometer (links) und Probe auf ATR-Einheit (rechts)

Mittels der gemessenen FTIR Spektren können Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe gezogen werden. So ist es zum Beispiel möglich, bei mehrlagigen Klebverbunden über den Vergleich charakteristischer Banden die Schichten in denen der Verbund versagt zu lokalisieren.

5 Experimentelle Untersuchungen

Probenpräparation, Versuchsaufbauten und Versuchsparameter der in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Untersuchungen sind in Kapitel 4 - Versuchsmethodik detailliert erläutert.

Im Folgenden werden zunächst die Eigenschaftsänderungen des Klebstoffpolymers ohne Einfluss der Fügeteile untersucht. Anschließend wird der Verbund mit organisch bandbeschichteten Blechen beleuchtet, indem die Ergebnisse der Beständigkeitsuntersuchungen an Zugscherversuchen mit der neuen Probengeometrie CoCoBond-Probe erläutert und diskutiert werden. Die grundlegende Eignung der neuen Probengeometrie sowie die Vorteile gegenüber herkömmlichen Zugscherversuchen mit dünnen Substraten wurden bereits im Kapitel 4.4.1.2 ausführlich beschrieben.

Die Eingrenzung der Untersuchungsthematik für die Zugscherprüfungen bestand darin, die Beeinflussung der geklebten Verbindung (zwischen Klebstoff und Substrat) zu untersuchen. Die Wechselwirkungen im Schichtaufbau der bandbeschichteten Substrate wurden nicht vertiefend untersucht.

5.1 Beständigkeit des Klebstoffpolymers

Für die Untersuchungen zur Beeinflussung des Klebstoffpolymers durch die Laboralterungsverfahren wurden sowohl Zugversuche als auch Messungen mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermoanalyse durchgeführt.

Betrachtet man zunächst die reinen Klebstoffeigenschaften (Bulkeigenschaften) mittels Zugversuchen an Klebstoffsubstanzproben, so zeigt sich eine nur geringe Zeitabhängigkeit des Klebstoffpolymers von der Alterungsauslagerung. Dieser Zusammenhang ist anhand des Klebstoffs SikaForce-7745 für die Auslagerung im Laboralterungsverfahren nach VW PV 1200 in Abbildung 43 dargestellt.

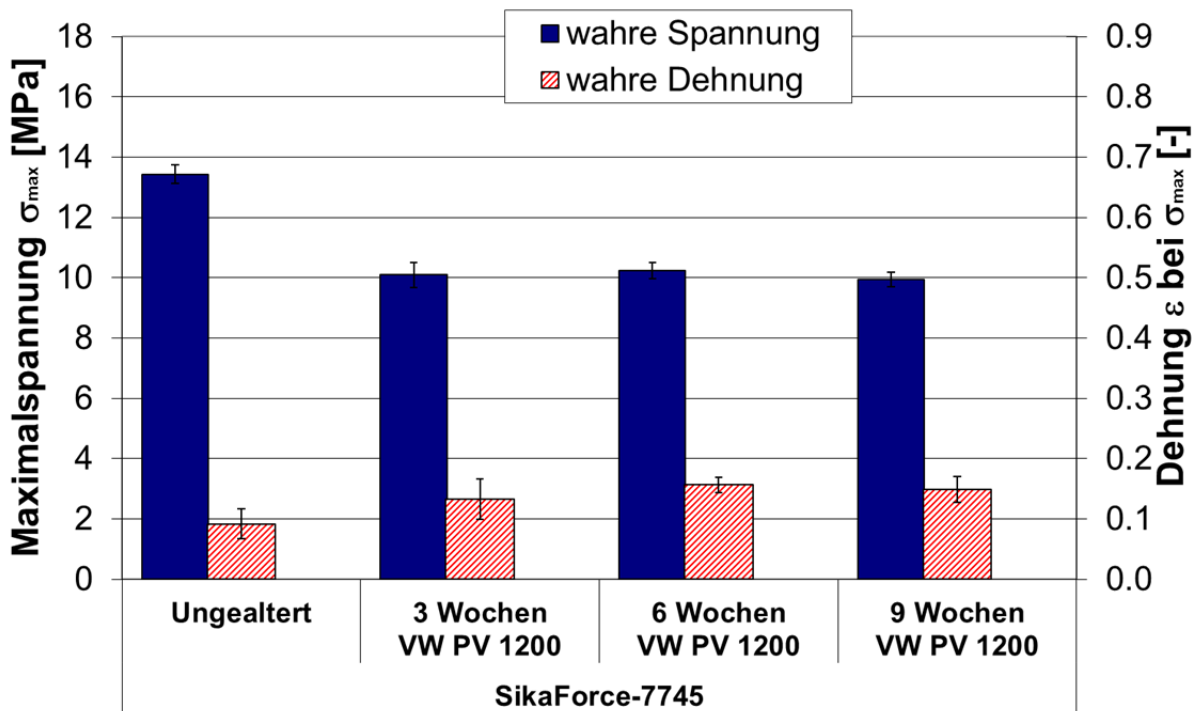


Abbildung 43: Zugfestigkeit und Dehnung des Klebstoffs SikaForce-7745 nach unterschiedlich langer Auslagerung im VW PV 1200 Test

Nachdem die Festigkeit durch die Auslagerung nach drei Wochen zunächst deutlich abfällt und die Dehnung zunimmt, verharren beide Materialkennwerte für die weitere Auslagerung nach sechs und neun Wochen auf etwa demselben Niveau.

Auch für den Klebstoff Kömmerling Körapur 842/20 zeigt sich nach einer anfänglichen Veränderung nur eine geringe Beeinflussung durch die weitere Auslagerung im VW PV 1200 Test (vergleiche Abbildung 44 links). Beim Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 bleibt die Festigkeit von der Alterung quasi unbeeinflusst und liegt über die gesamte Auslagerungsdauer auf dem Ausgangsniveau. Lediglich die Dehnung nimmt nach 6 Wochen Auslagerung um ca. 25% zu und verbleibt auch nach 9 Wochen Auslagerung auf diesem Niveau (vergleiche Abbildung 44 rechts).

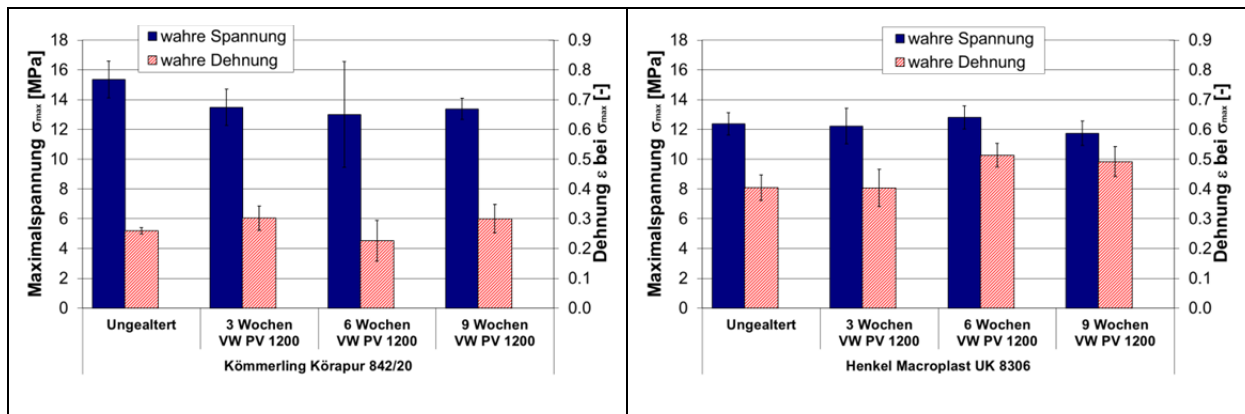
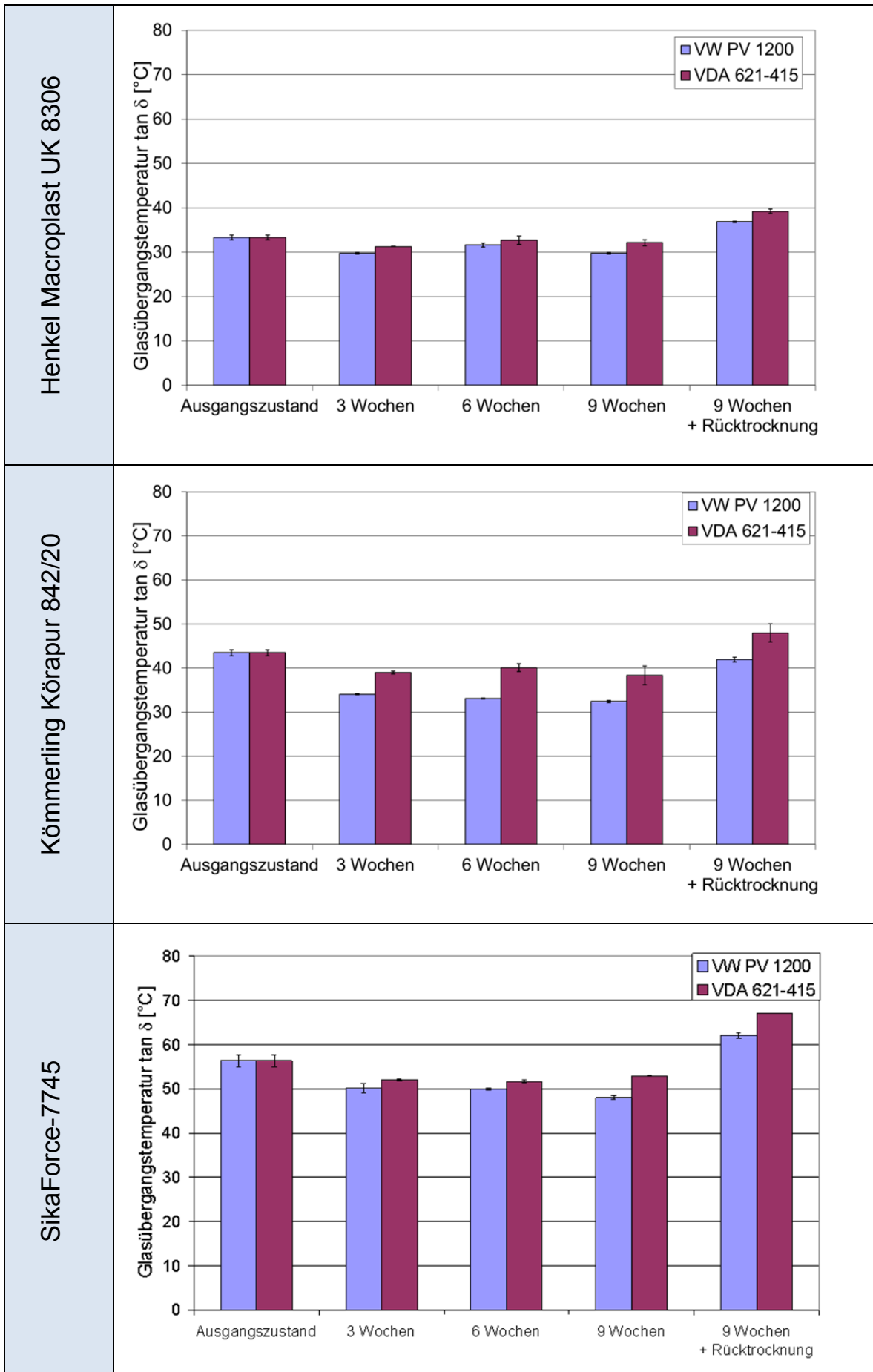


Abbildung 44: Zugfestigkeit und Dehnung des Klebstoffs KÖmmerling KÖrapur 842/20 (links) und des Klebstoffs Henkel Macroplast UK 8306 (rechts) nach unterschiedlich langer Auslagerung im VW PV 1200 Test

Die Glasübergangstemperaturen der Klebstoffe aus den Messungen mittels Dynamisch-Mechanischer-Thermoanalyse sind in Tabelle 13 zusammenfasst. Hierbei ist die Glasübergangstemperatur als Maximum von $\tan \delta$ nach verschieden langer Auslagerung im VW PV 1200 Test und im VDA 621-415 Test bestimmt. Aufgrund der Testbedingungen wurden die Probekörper bei den jeweils niedrigsten Prüftemperaturen aus den Alterungstests entnommen, um die Zeit zwischen Entnahme und Messung so gering wie möglich zu halten, da das DMTA-Programm als Starttemperatur -50°C bzw. -100°C aufwies (siehe Kapitel 4.6.3). Für den VDA-621-415 Tests erfolgte somit die Probenentnahme am Zyklusende bei Raumtemperatur und für den VW PV 1200 Test während des letzten Zyklus im Zyklusschritt bei -40°C .

Neben den Referenzproben und den Proben, welche unmittelbar nach der Alterungsauslagerung geprüft wurden, wurde ein Probensatz ebenfalls 9 Wochen in den Alterungstest ausgelagert und vor der Messung bis zur Gewichtskonstanz bei 40°C im Umluftofen getrocknet.

Tabelle 13: Glasübergangstemperatur der Klebstoffe nach verschiedenen Alterungen



Für alle Klebstoffe gilt, dass durch die Auslagerung die Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Hierbei ist die Verschiebung in Folge der Auslagerung im VW PV 1200 Test stärker als durch den VDA 621-415 Test. Nach der anfänglichen Verschiebung zeigt sich zudem, vergleichbar zu den Zugversuchen, keine zunehmende Veränderung durch die weitere Auslagerung. Hierbei weist der Henkel Macroplast UK 8306 eine geringere Beeinflussung auf (Verschiebung maximal 3,5 K) als der Kömmerling Körapur 842/20 (Verschiebung maximal 11 K) und der SikaForce-7745 (Verschiebung maximal 7 K).

Durch die Rücktrocknung nimmt die Glasübergangstemperatur deutlich zu und liegt oberhalb des Ausgangswertes. Dies zeigt, dass die Beeinflussung durch die Feuchtigkeitsaufnahme während der Auslagerung größtenteils reversibel ist und durch einen weiteren Effekt, vermutlich durch eine Nachvernetzung, überlagert wird. Eine Ausnahme bildet lediglich der Kömmerling Körapur 842/20 nach VW PV 1200 Lagerung. Hier liegt die Glasübergangstemperatur auch nach Rücktrocknung unterhalb des Ausgangswertes.

Da bei den rückgetrockneten Proben die Glasübergangstemperatur der Proben aus dem VW PV 1200 Test niedriger ist als bei den Proben nach VDA 621-415 Lagerung, ist zudem klar, dass auch irreversible Veränderungen durch den VW PV 1200 Test induziert werden, da bei vollständiger Reversibilität unabhängig von der Alterungslagerung die Glasübergangstemperatur nach der Rücktrocknung auf dem gleichen Niveau liegen müsste.

5.2 Beständigkeit geklebter Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen in zeitraffenden Laboralterungsverfahren

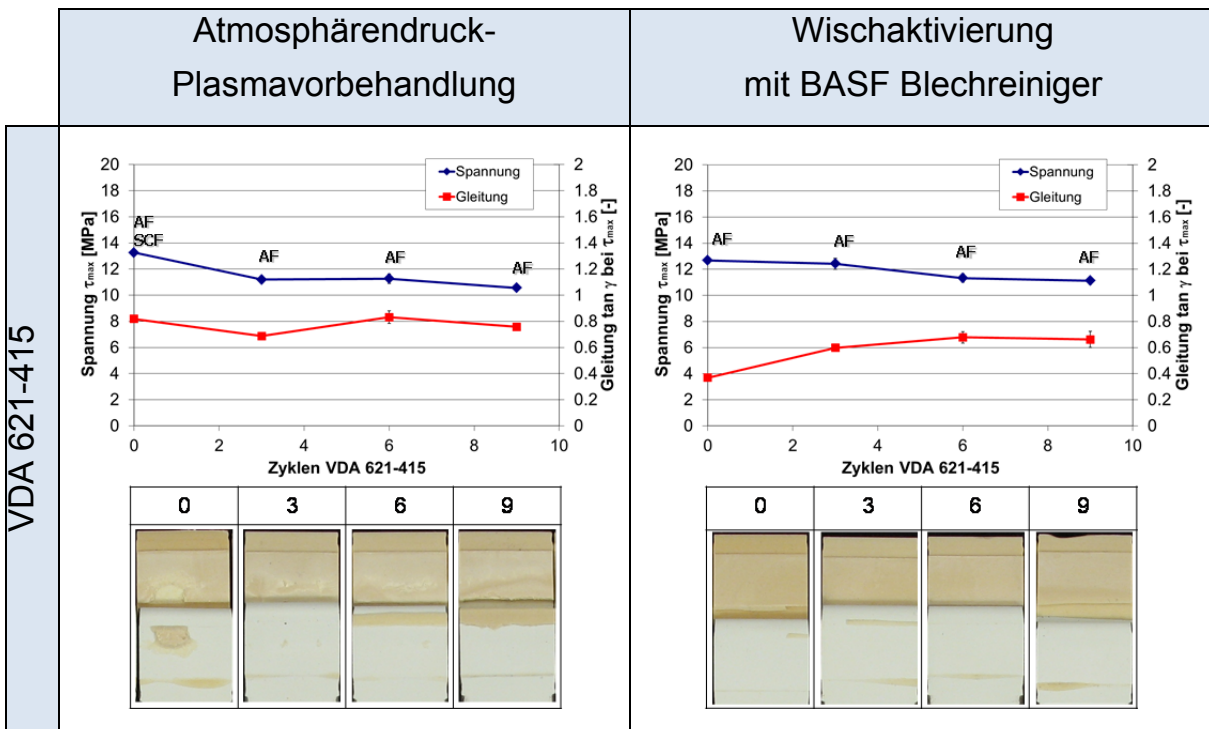
Im folgenden Kapitel wird die Langzeitbeständigkeit von Klebverbindungen mit organisch bandbeschichteten Blechen untersucht. Hierbei wird zum einen der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung und zum anderen der Einfluss des verwendeten bandbeschichteten Blechs herausgearbeitet. Hierfür werden Degradationsdiagramme, welche die Zugscherkennwerte nach unterschiedlichen Alterungszeiten in den Laboralterungsverfahren VDA 621-415 und VW PV 1200 zeigen, verglichen und mit weiteren Untersuchungen ergänzt. Exemplarisch wird als Klebstoff vorwiegend der Henkel Macroplast UK 8306

herangezogen. Darüber hinaus werden die beiden eingesetzten Laboralterungsverfahren hinsichtlich ihres Schädigungspotentials verglichen.

5.2.1 Vergleich der Oberflächenvorbehandlung und der zeitraffenden Laboralterungsverfahren

Der Einfluss der beiden Vorbehandlungsverfahren Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung und Wischaktivierung ist im Folgenden beispielhaft anhand des Klebstoffes Henkel Macroplast UK 8306 mit ASA-Folien Substraten dargestellt (vergleiche Tabelle 14).

Tabelle 14: Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandelten und wischaktivierten ASA-Folien Substraten nach Auslagerung im VDA 621-415 Klimawechseltest



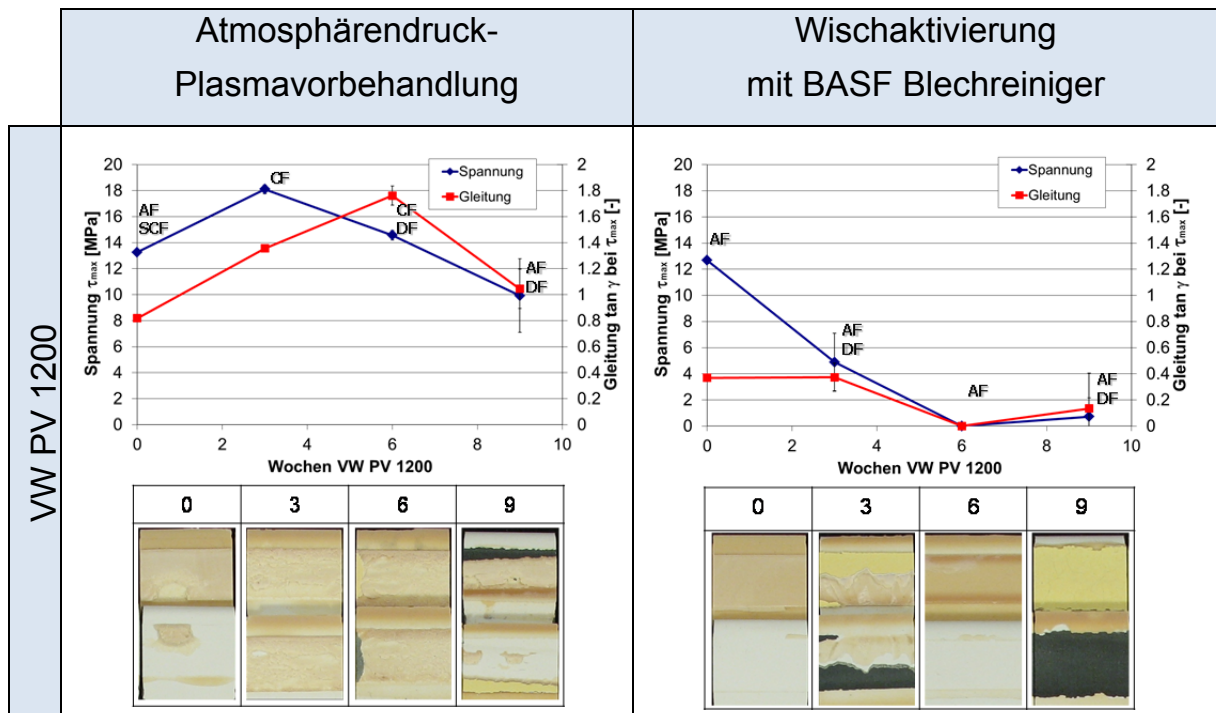
Die Beständigkeit im VDA 621-415 Test ist für beide Vorbehandlungen vergleichbar. Es ist in beiden Fällen ein leichter Abfall der maximalen Festigkeit zu beobachten. Dabei liegen die Werte aber immer oberhalb von 10 MPa.

Dabei weisen auch die Bruchbilder deutliche Parallelen auf. Durch die Auslagerung im Klimawechseltest zeigen die Bruchbilder bei beiden Vorbehandlungen schon nach 3 Wochen ein adhäsives Versagen, welches auch nach 6 und 9 Wochen Auslagerung auftritt.

Da eine Differenzierung der Langzeitbeständigkeit in Abhängigkeit der Vorbehandlung mit Hilfe des Klimawechseltests VDA 621-415 nicht möglich ist, wur-

de zudem der Klimawechseltest VW PV 1200 mit ansonsten gleichen Parametern durchgeführt (vergleiche Tabelle 15). Der Klimawechseltest VW PV 1200 weist im Vergleich mit dem VDA 621-415 Test sowohl bei Maximal- und Minimaltemperatur (Temperaturamplitude) als auch der Zyklusdauer ein höheres Schädigungspotential auf.

Tabelle 15: Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem und wischaktivierten ASA-Folien Substraten nach Auslagerung im VW PV 1200 Klimawechseltest



Wie den Degradationsdiagrammen zu entnehmen ist, steigt für das mit Atmosphärendruck-Plasma vorbehandelte Substrat nach einer dreiwöchigen Auslagerung im Klimawechseltest VW PV 1200 die Festigkeit von 13,5 MPa auf 18 MPa an, um im weiteren Verlauf auf Werte von 14,5 MPa (6 Wochen) und 10 MPa (9 Wochen) abzufallen. Für die wischaktivierte Oberfläche sinkt die Festigkeit bereits nach drei Wochen von 12,5 MPa auf 5 MPa ab, um im weiteren Verlauf auf Werte von ca. 1 MPa abzufallen, wobei hier auch das Bruchbild von adhäsivem Versagen in Delaminationsbruch im Substrataufbau wechselt. Erst ein Alterungstest mit hohem Schädigungspotential – wie der VW PV 1200 Test – ermöglicht eine deutliche Differenzierung des Einflusses der Oberflächenvorbehandlung auf die Langzeitbeständigkeit der geklebten Verbindungen. Hierbei weist die Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung eine größere Beständigkeit auf als die Wischaktivierung der Substratoberfläche.

Dies kann zum Teil auch auf den schädigenden Einfluss der Wischaktivierung auf die organische Beschichtung zurückgeführt werden. So zeigt sich beispielsweise als Folge der Wischaktivierung mit BASF Blechreiniger eine Quellung der ASA-Folie (siehe Abbildung 45).

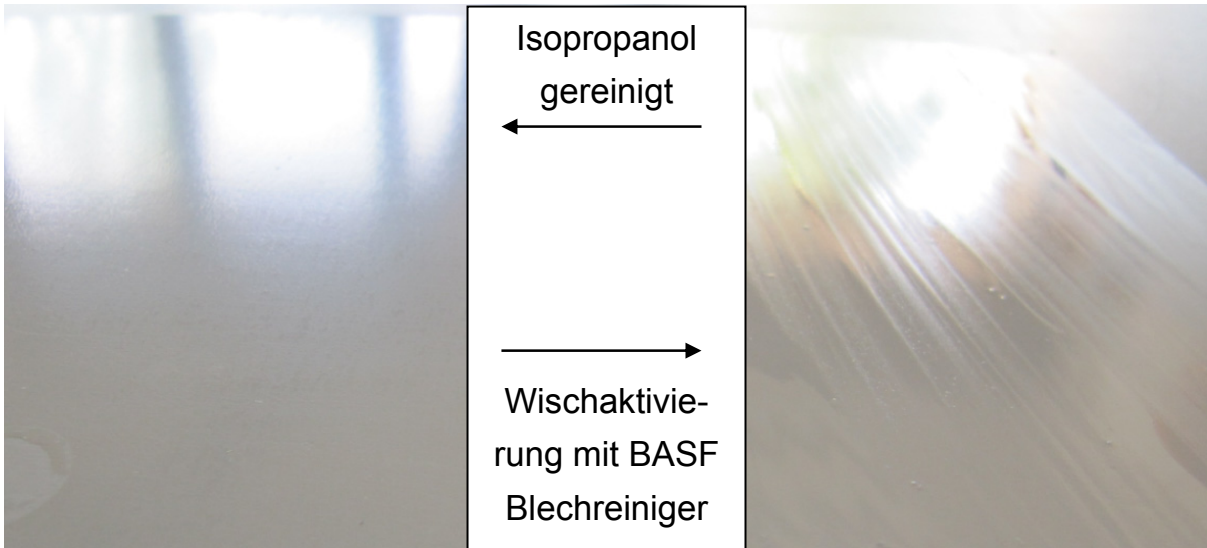


Abbildung 45: Vergleich unbehandelte und wischaktivierte ASA-Folien Oberfläche

Die gequollene Beschichtung lässt sich zudem auch mehrere Stunden nach der Vorbehandlung mühelos von der Blechoberfläche entfernen, ein Fingernagel oder ähnliches ist dafür ausreichend (siehe Abbildung 46). Zudem ist der charakteristische Geruch des BASF Blechreinigers ebenfalls mehrere Stunden lang wahrnehmbar. Dies zeigt, dass das Lösemittel der Wischaktivierung nicht nur oberflächlich wirkt, sondern in die organische Beschichtung eindringt, diese aufquellt und erst langsam wieder abdampft.

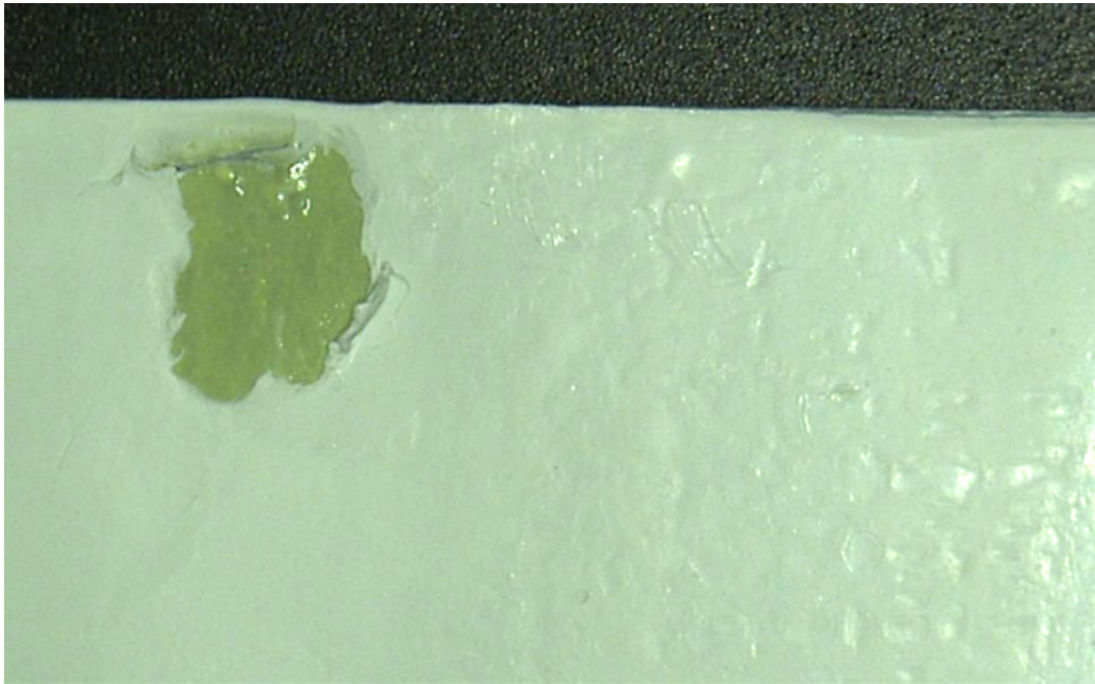
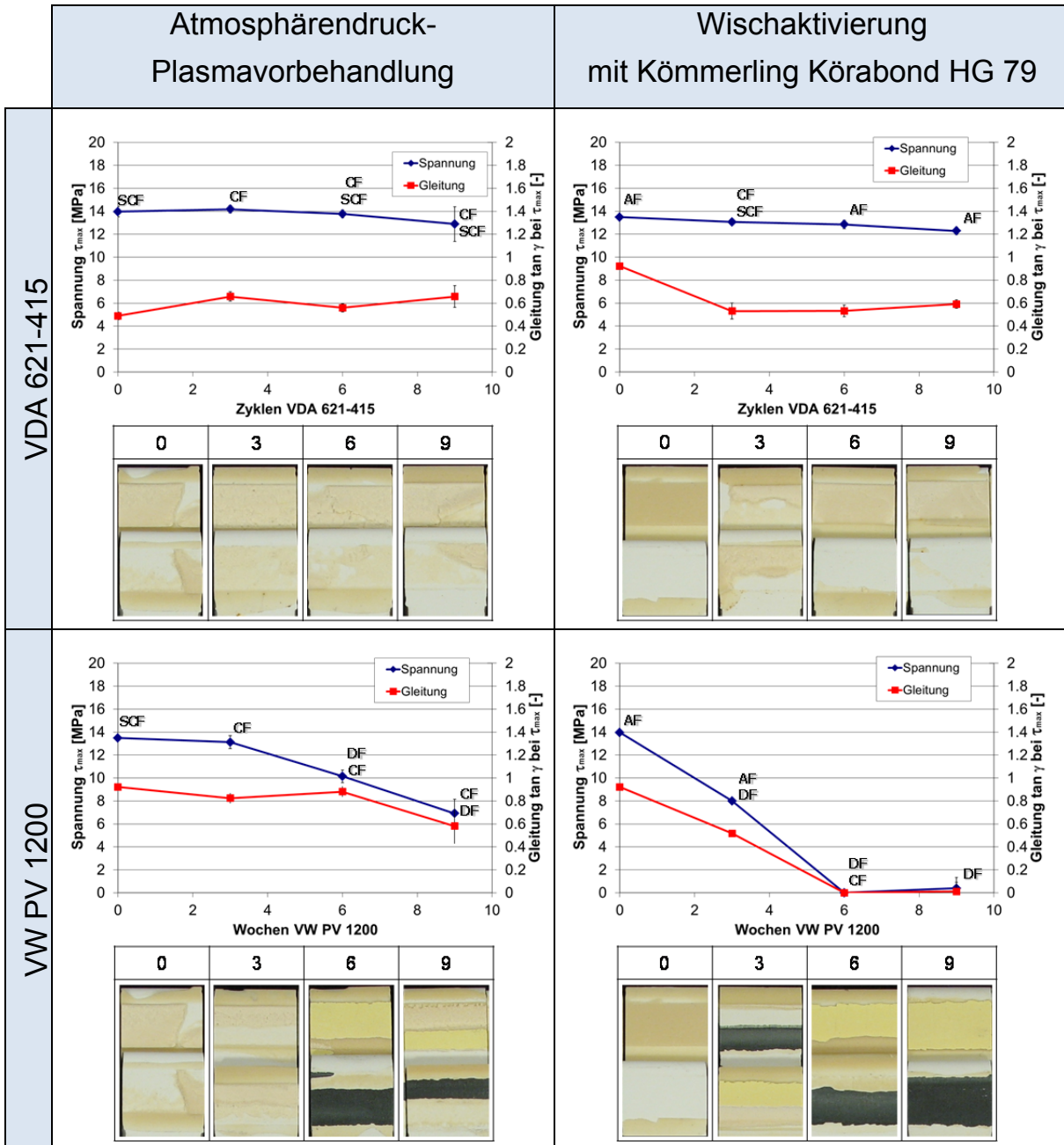


Abbildung 46: Schaden an der mit BASF Blechreiniger wischaktivierten ASA-Folien Oberfläche
Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung eine langzeitbeständigere Klebung mit organisch bandbeschichteten Blechen ermöglicht, als es mit der Wischaktivierung mit lösungsmittelhaltigen Produkten möglich ist. Dies bezieht sich sowohl auf physikalische Vorbehandlungsverfahren auf reiner Lösungsmittelbasis als auch auf physikalisch-chemische Vorbehandlungsverfahren auf Lösungsmittelbasis mit Haftvermittlern.

Um den Vergleich der Oberflächenvorbehandlung und der zeitraffenden Laboralterungsverfahren breiter abzustützen, sind in Tabelle 16 die Ergebnisse der Zugscherversuche mit dem Klebstoff Kömmerling Körapur 842/20 dargestellt.

Tabelle 16: Degradationsdiagramme von Kömmerling Körapur 842/20 auf plasmavorbehandelten und wischaktiviertem ASA-Folien Substraten nach Auslagerung in den zeitraffenden Laboralterungsverfahren



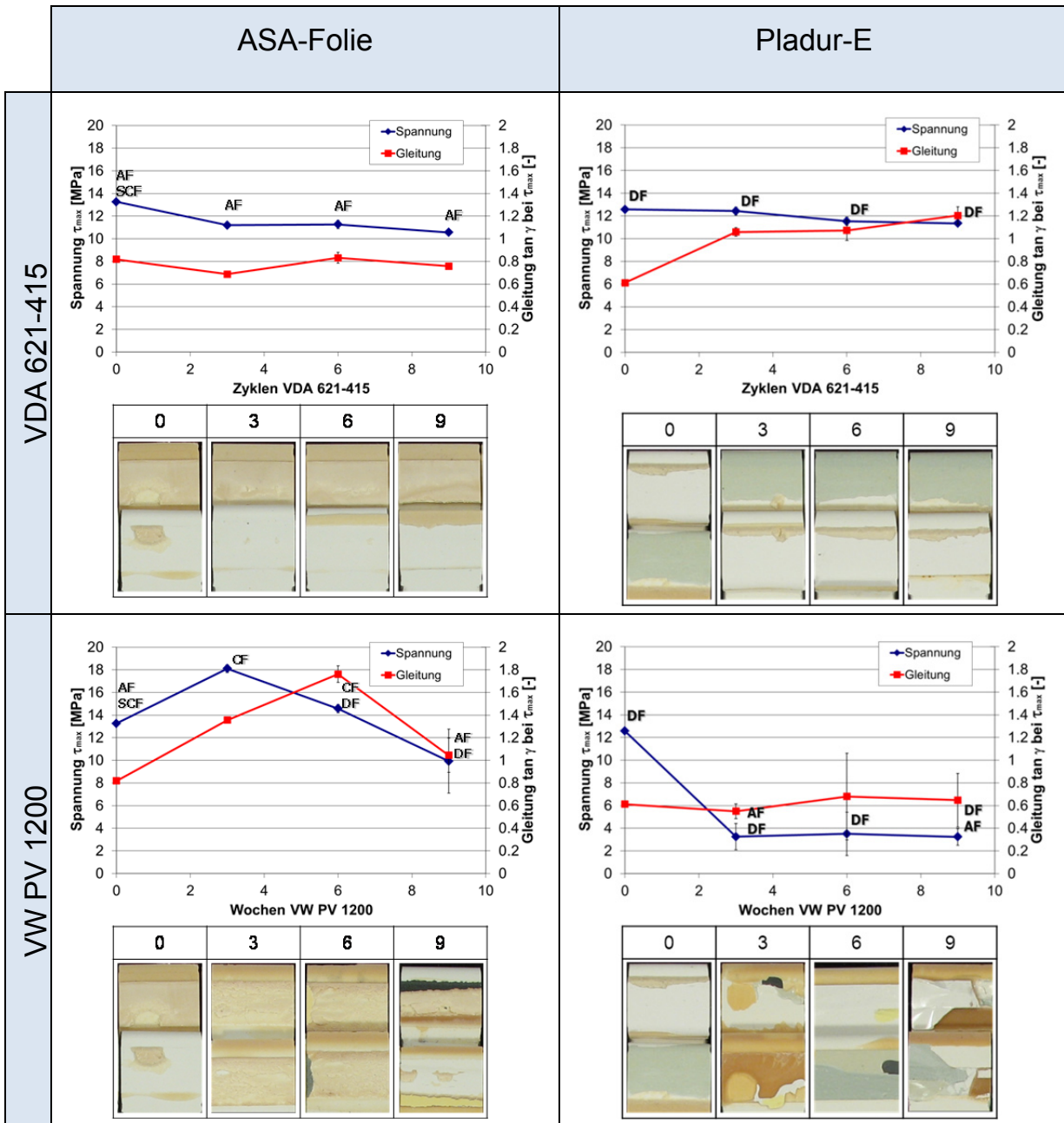
Auch hier wird die bessere Beständigkeit der Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung im Vergleich zur Wischaktivierung im VW PV 1200 Test deutlich. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Auslagerung im Klimawechseltest nach VDA 621-415 ein geringeres Schädigungspotential aufweist als der

Klimawechseltest nach VW PV 1200. Dies kann größtenteils auf den Einfluss der Maximaltemperatur (40°C beim VDA 621-415 bzw. 80°C beim VW PV 1200), der Temperaturamplitude (22 K beim VDA 621-415 bzw. 120 K beim VW PV 1200) und der Zyklusdauer (7 Tage beim VDA 621-415 bzw. 12 Stunden beim VW PV 1200) zurückgeführt werden. Die absolute Temperatur ist vor allem im Bezug auf die Glasübergangstemperatur des Klebstoffs und der Substrate relevant, da die beobachteten Effekte wie Nachvernetzung, Degradation des Polymers und Degradation des Substrates bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangsbereichs beschleunigt ablaufen (siehe auch Kapitel 5.2.4).

5.2.2 Vergleich der Substratwerkstoffe

Die Langzeitbeständigkeit von Klebungen mit organisch bandbeschichteten Blechen hängt grundsätzlich auch von der verwendeten Beschichtung der Substrate und ihrem Aufbau ab. Die untersuchten organischen Bandbeschichtungen Pladur-E und ASA-Folie unterscheiden sich wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrem mehrlagigen Aufbau. Die Tabelle 17 vergleicht die Langzeitbeständigkeit geklebter Zugsheerproben mit den beiden bandbeschichteten Substraten nach Auslagerung im VDA 621-415 und im VW PV 1200 Test. Als Klebstoff wurde Henkel Macroplast UK 8306 verwendet.

Tabelle 17: Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandelten Substraten nach Auslagerung in den zeittraffenden Laboralterungsverfahren



Die Ergebnisse der ASA-Folie zeigen die bereits aus Kapitel 5.2.1 bekannten Degradationsdiagramme. Der direkte Vergleich mit den Ergebnissen der Pladur-E Substrate zeigt für den VDA 621-415 Test keine wesentlichen Unterschiede im Festigkeitsverhalten. Lediglich die Gleitung nimmt beim Pladur-E Substrat mit fortschreitender Alterung stetig zu und die Proben weisen zudem durchgängig Delaminationsbruch im Substrataufbau auf.

Erst durch die Auslagerung im VW PV 1200 Test werden die Unterschiede in der Langzeitbeständigkeit der geklebten Verbunde deutlich. Während bei den ASA-Folien Substraten die Festigkeitswerte immer oberhalb von 10 MPa liegen, weisen diese bei den Pladur-E Proben bereits nach drei Wochen Auslagerung im VW PV 1200 Test einen deutlichen Abfall auf ca. 3 MPa mit einhergehendem Wechsel des Bruchbilds zu größtenteils adhäsivem Versagen auf. Nach 6 und 9 Wochen bleiben die Festigkeitswerte unverändert und die Bruchbilder wechseln vorwiegend zu Delaminationsbruch im Substrat.

Dies zeigt, dass für die Pladur-E Substrate

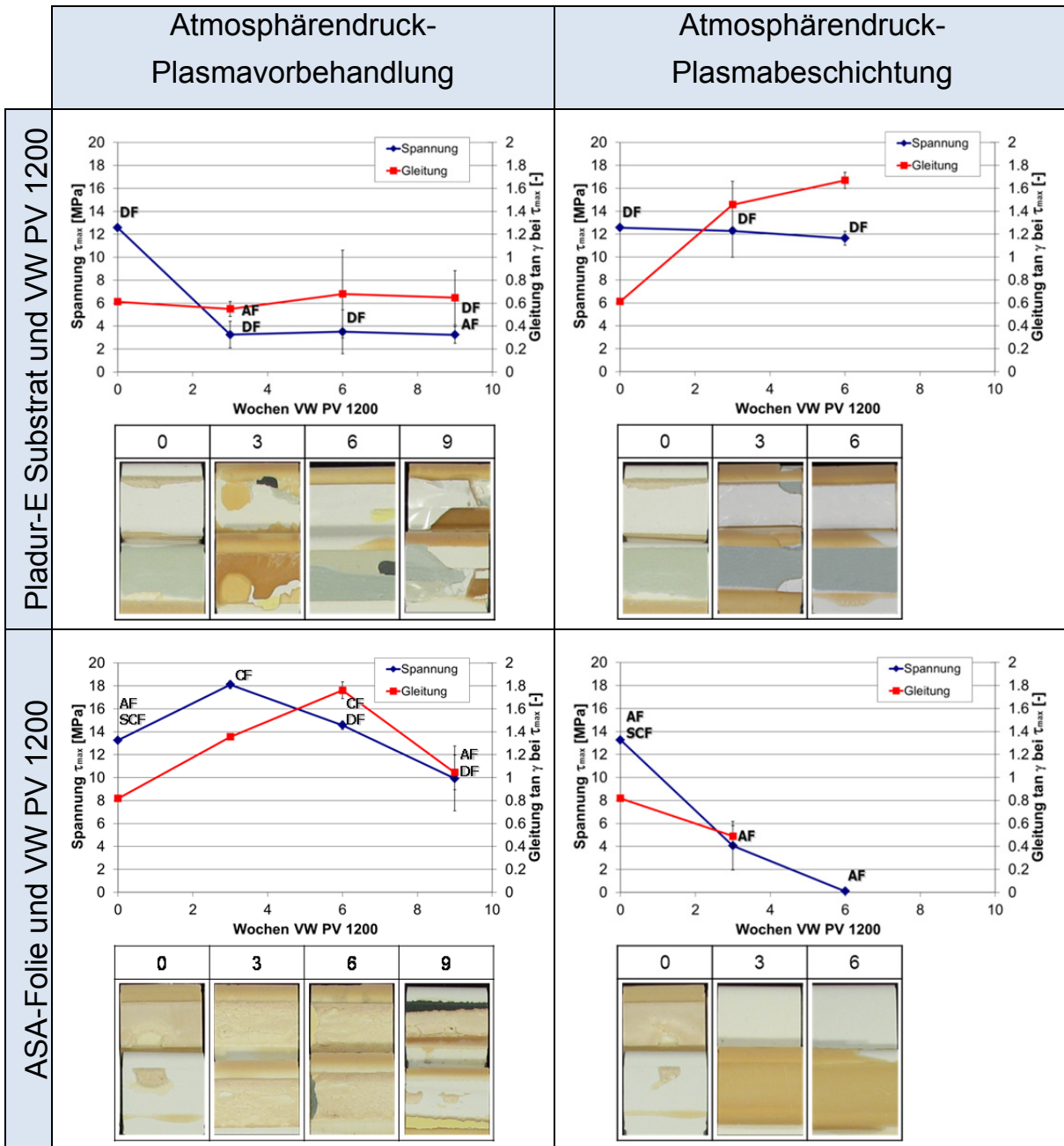
- die mögliche Zugscherfestigkeit auf Werte von 12,5 MPa bei gleichzeitigem Delaminationsbruch im mehrlagigen Substrataufbau begrenzt ist,
- die Haftung des Klebstoffs Henkel Macroplast UK 8306 trotz Atmosphärendruck-Plasma Vorbehandlung bereits nach drei Wochen Auslagerung im VW PV 1200 Test so stark geschwächt ist, dass es zu adhäsivem Versagen bei geringen Festigkeitswerten kommt, wobei im weiteren Verlauf die Haftung beständiger, als der Substrataufbau ist, da
- die Beständigkeit der organischen Beschichtung im VW PV 1200 Test auf Zugscherfestigkeiten von unter 4 MPa bei gleichzeitigem Delaminationsbruch im Substrataufbau absinkt.

Im Vergleich dazu zeigen die Proben mit ASA-Folien Substraten keine Schädigung im Substrataufbau und nur geringe Festigkeitsverluste in Folge der Auslagerung.

5.2.3 Einfluss der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung auf die Beständigkeit

Ergänzend zu den Beständigkeitsuntersuchungen mit der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung wurden Versuche mit der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung durchgeführt. Die Funktionsweise der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung ist in Kapitel 4.3.3 beschrieben. Der Einfluss der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung auf die Langzeitbeständigkeit der Klebverbunde wurde sowohl mit Pladur-E Substraten als auch mit ASA-Folien Substraten untersucht und ist in Tabelle 18 im Vergleich zur herkömmlichen Atmosphärendruck-Plasmabehandlung nach Auslagerung im VW PV 1200 Test dargestellt. Als Klebstoff wurde Henkel Macroplast UK 8306 eingesetzt.

Tabelle 18: Vergleich der Zugscherfestigkeit von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasma- vorbehandelten und plasmabeschichteten bandbeschichteten Blechen nach Auslagerung im VW PV 1200 Test



Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigt die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung auf Pladur-E Substraten nur eine begrenzte Beständigkeit. Bereits nach drei Wochen Lagerung im Klimawechseltest VW PV 1200 sinkt die Festigkeit auf Werte von unter 4 MPa und verbleibt im weiteren Verlauf auf diesem Niveau. Im Vergleich dazu führt die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung der Pladur-E Substrate mit HMDSO für alle Alterungszu-

stände zu Festigkeitswerten von ca. 12 MPa, wobei die Bruchflächen einen Delaminationsbruch der Bandbeschichtung zeigen.

Daraus wird ersichtlich, dass die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung die Haftung des Klebstoffes auf der Pladur-E Oberfläche derart verbessert, dass auch nach einer mehrwöchigen Klimawechselbelastung im VW PV 1200 Test die Verbundfestigkeit auf dem Ausgangsniveau verbleibt.

Für die ASA-Folien Substrate tritt dagegen eine Verschlechterung der Langzeitbeständigkeit bei Vorbehandlung mit der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung ein. Die Festigkeitswerte liegen bereits im ungealterten Zustand unter 10 MPa und sinken durch die Auslagerung im VW PV 1200 Test auf 4 MPa nach 3 Wochen ab. Bereits nach 6 Wochen ist nur noch eine minimale Restfestigkeit zu bestimmen. Die Bruchflächen weisen adhäsives Versagen auf.

Um die Versagensebene der geklebten Verbindung genauer bestimmen zu können, wurden an den 6 Wochen ausgelagerten Proben spektrometrische Untersuchungen der Bruchflächen mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgeführt. Da es sich um einen makroskopisch adhäsiven Bruch handelt, ergeben sich eine Bruchfläche auf der makroskopisch kein Klebstoff mehr vorhanden ist („Bruchfläche blechseitig“) sowie eine Bruchfläche mit sichtbarem Klebstoff („Bruchfläche klebstoffseitig“).

Die drei in Abbildung 47 dargestellten Spektren zeigen die Bruchfläche klebstoffseitig, die Bruchfläche blechseitig sowie ein Referenzspektrum für die durch die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung aufgebrauchte Schicht.

Da für die beiden letzteren die Spektren der ASA-Folie überlagert sind und bei der Auswertung stören würden, wurde jeweils das Spektrum der reinen organischen Beschichtung (ASA-Folie) von den gemessenen Spektren abgezogen, so dass die dargestellten Subtraktionsspektren lediglich die substratseitige Veränderung durch die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung darstellen.

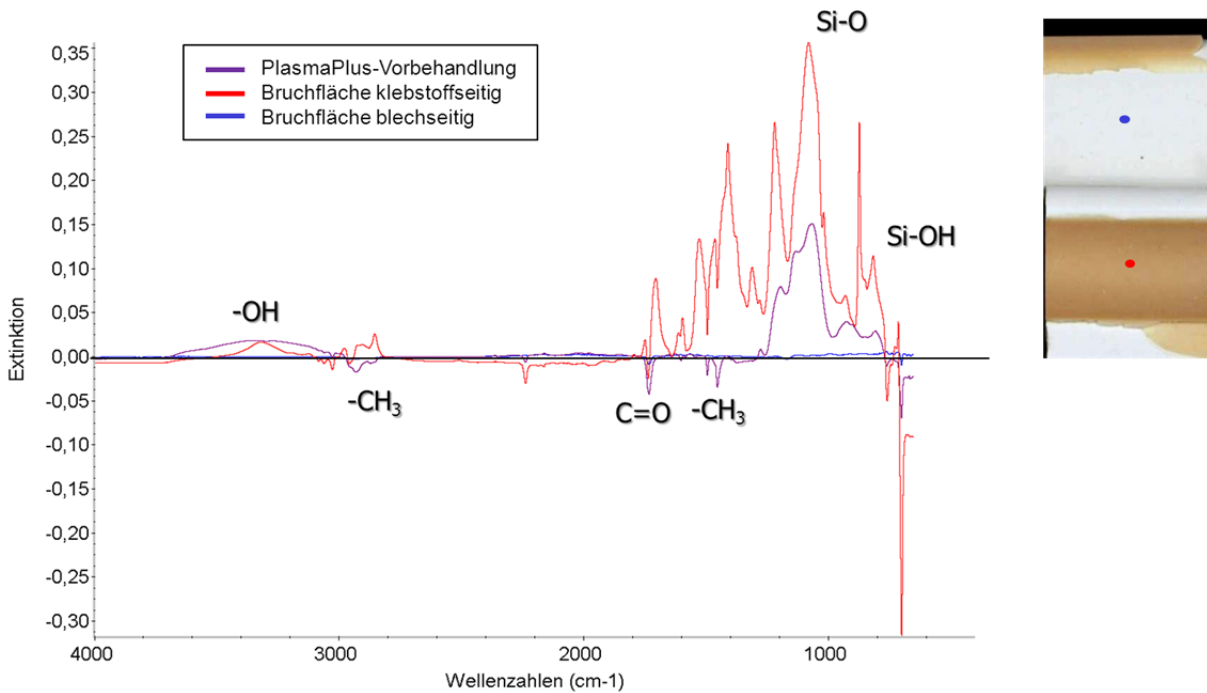


Abbildung 47: FTIR-Spektren der Bruchfläche klebstoffseitig, der Bruchfläche blechseitig sowie der mittels Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung aufgebrachtten Schicht

Durch die Darstellung wird deutlich, dass die Versagensebene in der Grenzschicht zwischen ASA-Folie und Plasmabeschichtung liegt, da auf der Blechseite keine silikatischen oder siliziumorganischen Verbindungen vorliegen. Vielmehr ist die Oberfläche identisch mit der reinen ASA-Folie, da sich im Subtraktionsspektrum keine sichtbaren Spitzen ergeben.

Zudem zeigt das klebstoffseitige Spektrum im Wellenzahlbereich 800 cm⁻¹ bis 1300 cm⁻¹ Spitzen, welche für Si-O und Si-OH Bindungen charakteristisch sind und welche ebenfalls im Subtraktionsspektrum der reinen Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung gefunden werden.

Insofern führt die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung mit den untersuchten Parametern sowie dem Precursor HMDSO zu einer Verschlechterung der Langzeitbeständigkeit der Klebung mit den ASA-Folien Substraten, da die Plasmabeschichtung nur schlecht auf der ASA-Folie haftet. Die Beständigkeit der Klebungen mit lediglich Atmosphärendruck plasmabehandelten ASA-Folien Substraten ist hier deutlich besser.

Dagegen kann bei unzureichender Langzeitbeständigkeit der Klebverbunde mit plasmabehandelten Pladur-E Blechen die Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung mit HMDSO als alternatives Verfahren herangezogen

werden, um eine Verbesserung der Langzeitbeständigkeit zu erreichen, wobei eine Anpassung der Prozessparameter auf die Klebstoffchemie erforderlich ist. Aufgrund der uneinheitlichen Ergebnisse und der zur Zeit noch geringen praktischen Relevanz der Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung wird diese für die weiteren Versuche nicht berücksichtigt.

5.2.4 Diskussion

Im Kapitel 5.2 der experimentellen Untersuchungen sind die Ergebnisse der Beständigkeitsuntersuchungen in Laboralterungsverfahren dargestellt. Zusammenfassend zeigt sich, dass sowohl die Auswahl der Substrate als auch die Oberflächenvorbehandlung für die Langzeitbeständigkeit der geklebten Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen erheblichen Einfluss haben.

Beim Vergleich der Substrate zeigt sich je nach Vorbehandlung eine deutlich unterschiedliche Beständigkeit (vergleiche Tabelle 17). So ist die maximal erreichbare Zugscherfestigkeit für die Pladur-E Substrate auf ca. 12.5 MPa bei Bruch im Substrataufbau begrenzt, wohingegen die ASA-Folien Substrate mehr als 18 MPa erreichen können. Zudem ist die Langzeitbeständigkeit der betrachteten Klebverbunde mit Pladur-E Substraten im VW PV 1200 Test schlechter als mit ASA-Folien Substraten.

Der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf die Langzeitbeständigkeit wird erst durch den VW PV 1200 Test deutlich herausgestellt, wobei die Auslagerung im VDA 621-415 Test nur geringe Unterschiede in der Langzeitbeständigkeit ergibt. Demnach scheint der VW PV 1200 Test geeignet zu sein, die Einflüsse der Oberflächenvorbehandlung auf die geklebten Verbunde herauszuarbeiten.

Allerdings ergibt sich hieraus auch die Fragestellung, ob verschärfte Laboralterungstests wie der Klimawechseltests nach VW PV 1200 geeignet sind, die Alterungsbedingungen unter anwendungsspezifischen Einsatzbedingungen abzubilden oder ob durch eine Übertreibung der Expositionsbedingungen Alterungseffekte induziert werden, welche für die Langzeitbeständigkeit bei nicht zeittraffender Alterung keine Rolle spielen. Bevor diese Fragestellung im Kapitel 5.3 diskutiert wird, sollen noch einige ergänzende Fragestellungen zu einigen Einzelergebnissen der bisher beschriebenen Zugscherversuche näher beleuchtet werden.

1. Wieso nehmen Zugscherfestigkeit und Gleitung beim Henkel Macroplast UK 8306 im VW PV 1200 Test zunächst zu und fallen anschließend wieder ab?

Ein möglicher Grund für die beobachtete höhere Zugscherfestigkeit nach Beginn der Alterung im VW PV 1200 Test beim Klebstoff Henkel Macro-

plast UK 8306 auf plasmavorbehandelten ASA-Folien Substraten (vergleiche Tabelle 15) ist die Nachvernetzung des Klebstoffs in Folge der erhöhten Auslagerungstemperatur von 80°C. Es ist bekannt, dass durch Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur die Beweglichkeit der Makromoleküle steigt und dies eine Nachvernetzung mit zusätzlichen Netzwerkstellen erleichtert.⁷⁸ Diese Nachvernetzung verschiebt den Glasübergangsbereich zu höheren Temperaturen und führt gleichzeitig zu einer höheren Festigkeit.

Ein weiterer für die Festigkeits- und Verformungseigenschaften der Klebfuge relevanter Effekt ist die Feuchtigkeitsdiffusion in die Klebfuge. Wie in Kapitel 2 beschrieben, beeinflusst Wasser die Klebschichteigenschaften deutlich. Typischerweise kommt es dabei zu einer Plastifizierung und Quellung der Klebschicht. Dies wird am Beispiel des Klebstoffes Henkel Macroplast UK 8306 durch die in den ersten sechs Wochen der Alterungsauslagerung steigenden Gleitungswerte bei den betrachteten Zugscherversuchen (vergleiche Tabelle 15 links) und den steigenden Dehnungswerten in den Zugversuchen (vergleiche Abbildung 44 rechts) deutlich. In das Polymer diffundierendes Wasser wirkt zunächst wie ein Weichmacher und ermöglicht dabei eine gleichmäßige Spannungsverteilung in der Klebfuge mit geringeren Spannungsüberhöhungen an den Überlappungsenden und einer höheren Risszähigkeit. Dies kann – neben der oben beschriebenen Nachvernetzung – ebenfalls zu einem Anstieg der Festigkeit (drei Wochen im VW PV 1200 Test) führen. Parallel dazu führt das Wasser zu einer Degradation des Polymernetzwerks. Hierbei treten die Moleküle des Wassers in Konkurrenz zu den Netzwerkketten (Veränderung der Kohäsionseigenschaften) und den für die Adhäsion wichtigen Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche (Veränderung der Adhäsionseigenschaften). Am Beispiel des Henkel Macroplast Klebstoffs zeigt sich nach sechs Wochen im VW PV 1200 Test ein Abfall der Festigkeit bei weiterhin kohäsivem Bruchbild (Schwächung der Kohäsion durch das Wasser). Anschließend zeigt sich der schädigende Einfluss auf die Grenzschicht, was nach neun Wochen Auslagerung in Form eines adhäsiven Bruchbildes deutlich wird.

2. Wieso ist diese Zunahme bei Zugscherfestigkeit und Gleitung für den Klebstoff Kömmerling Körapur nicht sichtbar?

Da beide Klebstoffe auf den ASA-Folien Substraten bereits nach drei Wochen kohäsive Bruchbilder aufweisen, müssen für eine mögliche Begründung der oben genannten Fragestellung die intrinsischen Materialeigenschaften der Klebstoffe zur Beurteilung herangezogen werden.

Hierfür wird zunächst das Wasseraufnahmeverhalten von Zugprüfkörpern nach DIN EN ISO 527-2 Typ 1A aus den beiden Klebstoffen im VW PV 1200 Test gegenübergestellt (siehe Abbildung 48).

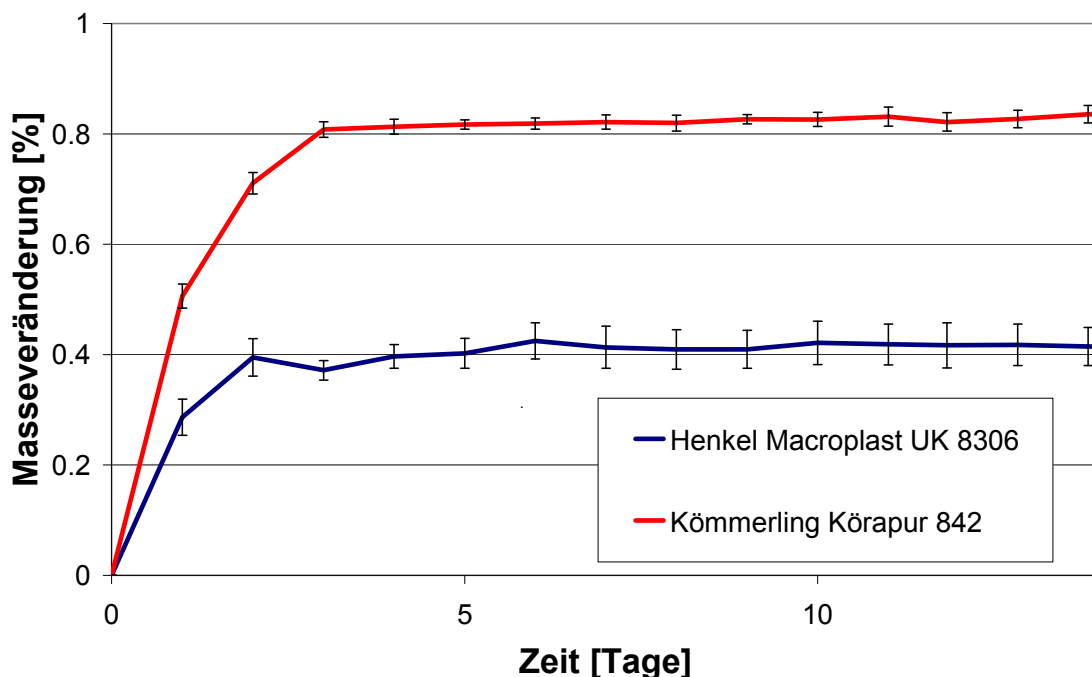


Abbildung 48: Wasseraufnahmeverhalten von Henkel Macroplast UK 8306 und Kömmerling Körapur 842/20 im VW PV 1200 Test

Dabei zeigt sich, dass der Klebstoff Kömmerling Körapur 842/20 in kürzerer Zeit mehr Wasser aufnimmt als der Henkel Macroplast UK 8306. Die höhere Verfügbarkeit und Mobilität von Wasser im Klebstoffpolymer des Kömmerling Klebstoffes kann die oben genannten Effekte der Plastifizierung und die Degradation des Polymernetzwerkes begünstigen.

Desweiteren wird die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA bzw. DMTA) zur Auswertung des Glasübergangsbereichs eingesetzt, welcher Aufschluss über den Netzwerkzustand der Klebstoffe gibt.

Die Abbildung 49 zeigt hierbei die als Endtemperatur des Glasübergangsbereichs ermittelten Temperaturen des Speichermoduls nach drei Wochen Wechselklimatetest im Vergleich zum ungealterten Referenzwert.

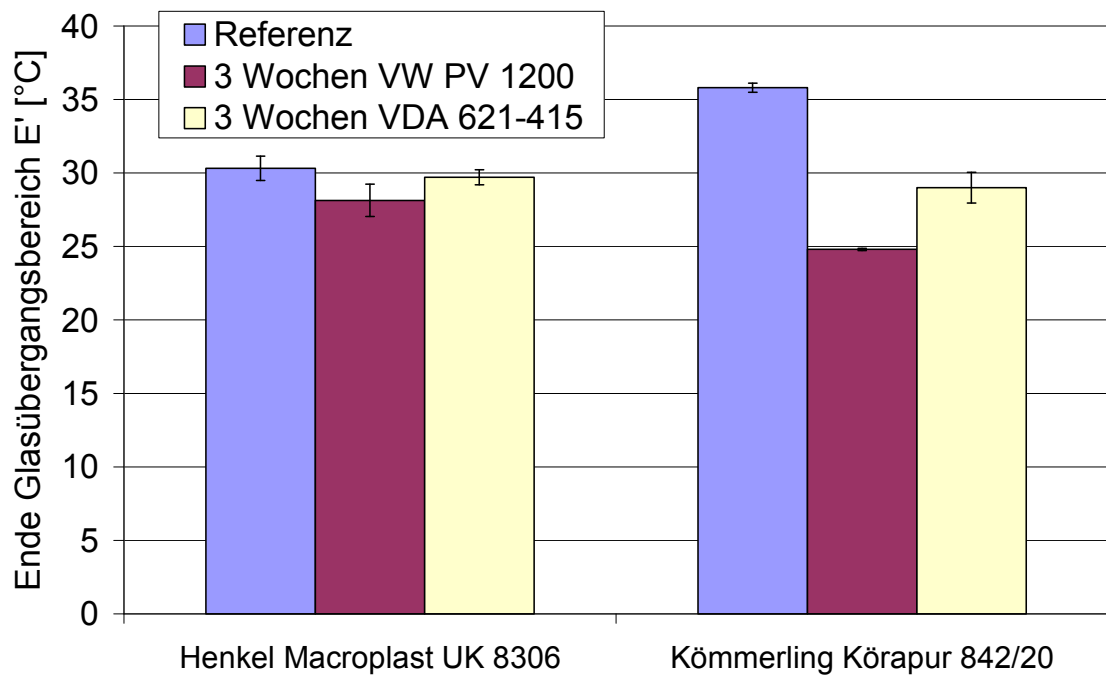


Abbildung 49: Endtemperaturen des Glasübergangsbereichs des Speichermoduls E' nach drei Wochen Laboralterung

Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, weist die Glasübergangstemperatur nach 3 Wochen Auslagerung im VW PV 1200 Test für den Kömmerling Klebstoff Körapur 842/20 einen signifikant niedrigeren Wert (ca. 25°C) als im ungealterten Referenzzustand (ca. 36°C) auf. Dies belegt eine geringere Netzwerkdicke nach drei Wochen Auslagerung im VW PV 1200 Test. Da die Effekte der Nachvernetzung, Plastifizierung und Degradation auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, könnten die positiven Effekte der Nachvernetzung bereits innerhalb der drei Wochen Auslagerung abgeschlossen sein und gleichzeitig durch den Feuchtigkeitseinfluss überlagert werden, so dass es für den Klebstoff Körapur 842/20 nach drei Wochen insgesamt zu einer Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu niedrigeren Temperaturen kommt.

5.3 Beständigkeit geklebter Verbunde mit organisch bandbeschichteten Blechen in nicht zeitraffenden Alterungsverfahren

Die Aussagekraft von zeitraffenden Laboralterungsverfahren ist ohne einen Abgleich mit anwendungsspezifischen Alterungstests, wie z.B. der Freibewitterung, nur von mäßigem Nutzen, da nicht eindeutig zu klären wäre, ob die Laboralterungsverfahren die richtigen Alterungsmechanismen widerspiegeln. Durch die bei Laboralterungsverfahren in der Regel inhärente Fokussierung auf wenige Mechanismen bei gleichzeitiger Steigerung der Intensitäten kann es zur Induktion irrelevanter Schädigungseffekte kommen, welche nicht praxisrelevant sind.

Deshalb sind im Folgenden die Untersuchungen zur Beständigkeit in nicht zeitraffenden Alterungsverfahren mit den Methoden der Freibewitterung nach VDA 621-414 und mittels Auslagerung an Feldfahrzeugen beschrieben.

5.3.1 Einfluss der Freibewitterung VDA 621-414 auf das Zugscherverhalten

Der Versuchsaufbau zur Freibewitterung nach VDA 621-414 ist in Kapitel 4.5.1.2 beschrieben. Da das Expositionsprofil einer Freibewitterung jahreszeitlich bedingt schwankt, wird die Freibewitterung üblicherweise in Intervallen von ganzen Jahren durchgeführt, da eine unterjährige Auslagerung Abhängigkeiten vom Startzeitpunkt aufweisen kann.⁷⁹

Bei den hier diskutierten Versuchen wurden allerdings unterjährige Expositionszeiten gewählt (4, 8 und 12 Monate). Für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse ist daher der jahreszeitliche Ablauf der Auslagerung bzw. das konkrete Expositionsprofil jedes Probensatzes von Bedeutung. Durch die Dokumentation des Expositionsprofils kann auch bei unterjähriger Betrachtungsweise eine korrekte Zuordnung der beobachteten mechanischen Kennwerte zu den dem Expositionsprofil zugrundeliegenden Umgebungsbedingungen gewährleistet werden.

Der Temperaturverlauf im Auslagerungszeitraum für die freibewitterten Proben ist in Abbildung 50 dargestellt. Die Abbildung beinhaltet den Verlauf der Temperatur mit vier Messwerten pro Tag über den Zeitraum vom 11. März 2009

bis 12. März 2010. Die Balken unterhalb des Diagramms deuten an, welche Auslagerungsdauer welchem Zeitraum zuzuordnen ist.

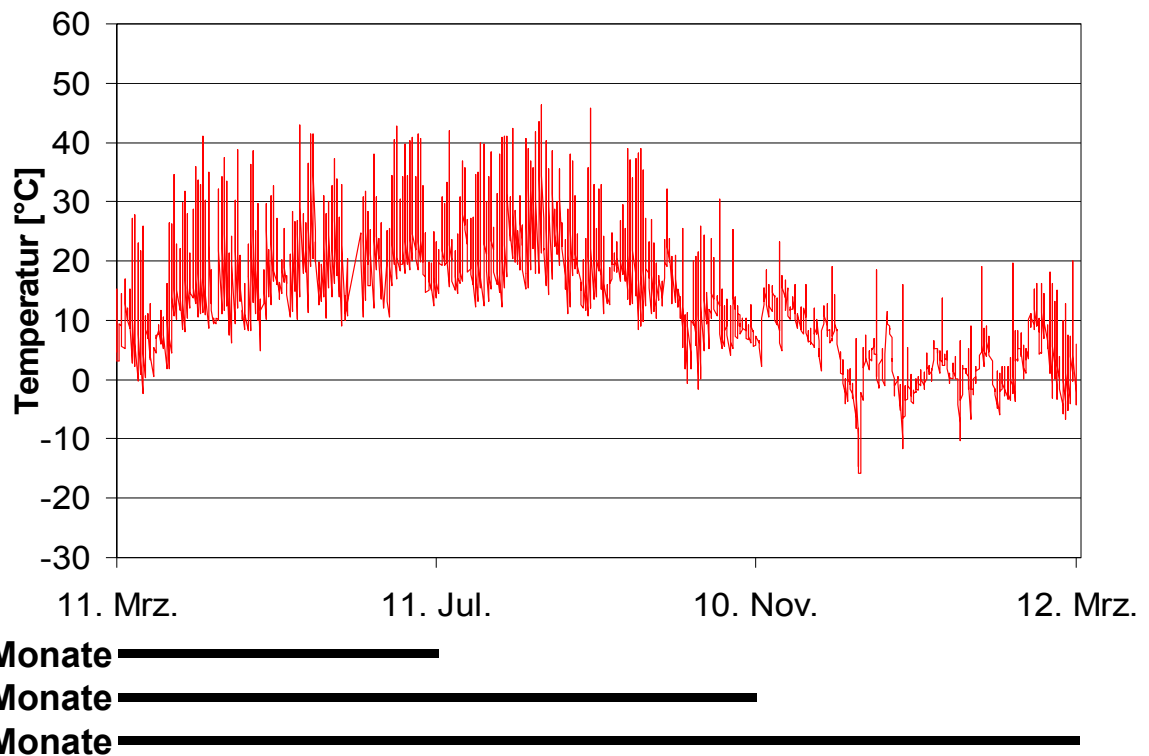
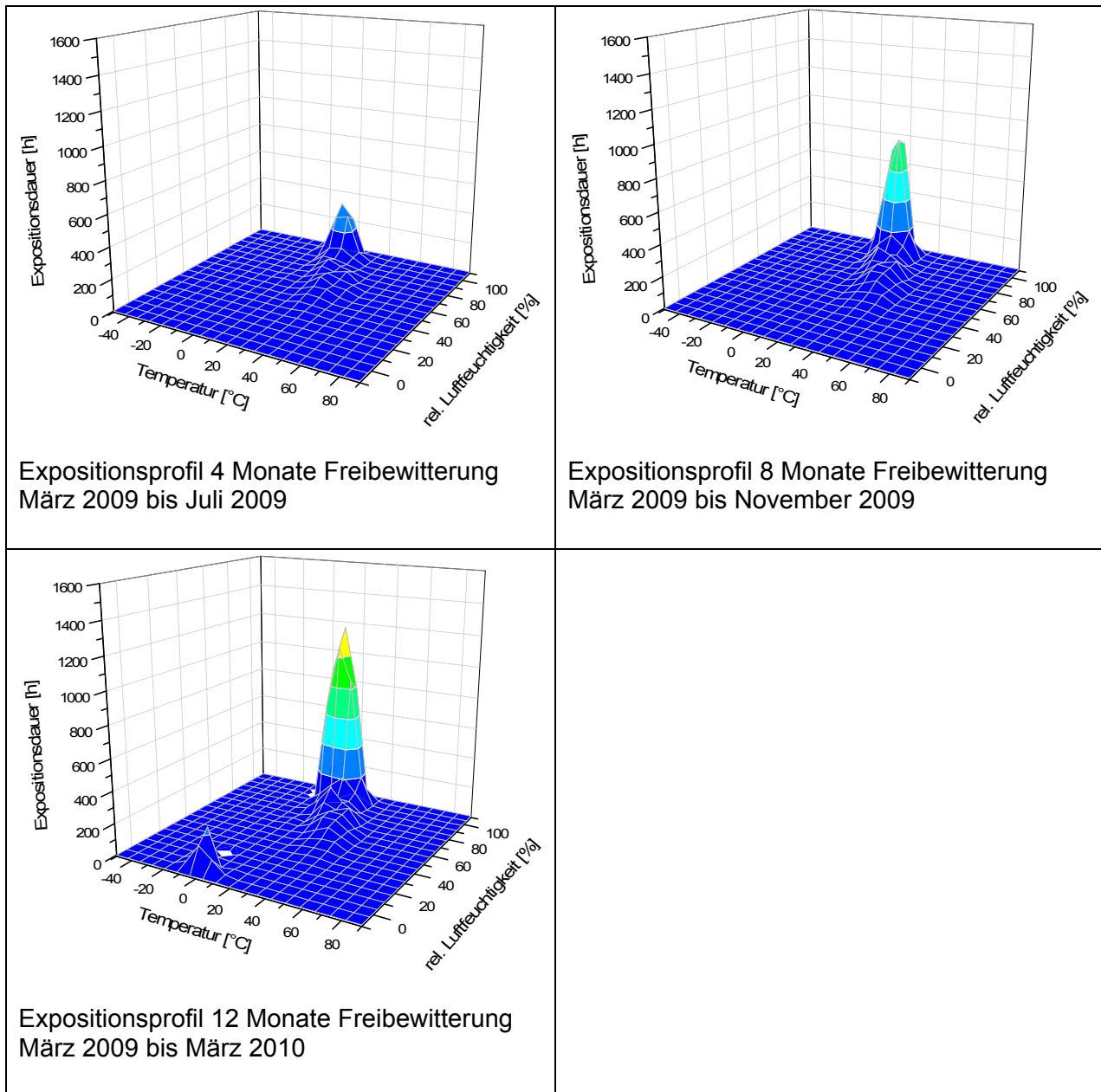


Abbildung 50: Temperaturverlauf für die Freibewitterung und Zuordnung der Auslagerungszeiträume

Durch den gewählten Ablauf durchlaufen alle Prüfkörper die Frühjahrsmonate. Detailliert lässt sich das Expositionsprofil der verschiedenen Auslagerungszeiträume in Tabelle 19 ablesen. Dabei wird die Expositionsdauer sowohl über der Temperatur als auch der Luftfeuchtigkeit dargestellt.

Tabelle 19: Klimaexpositionprofile der Freibewitterung nach VDA 621-414

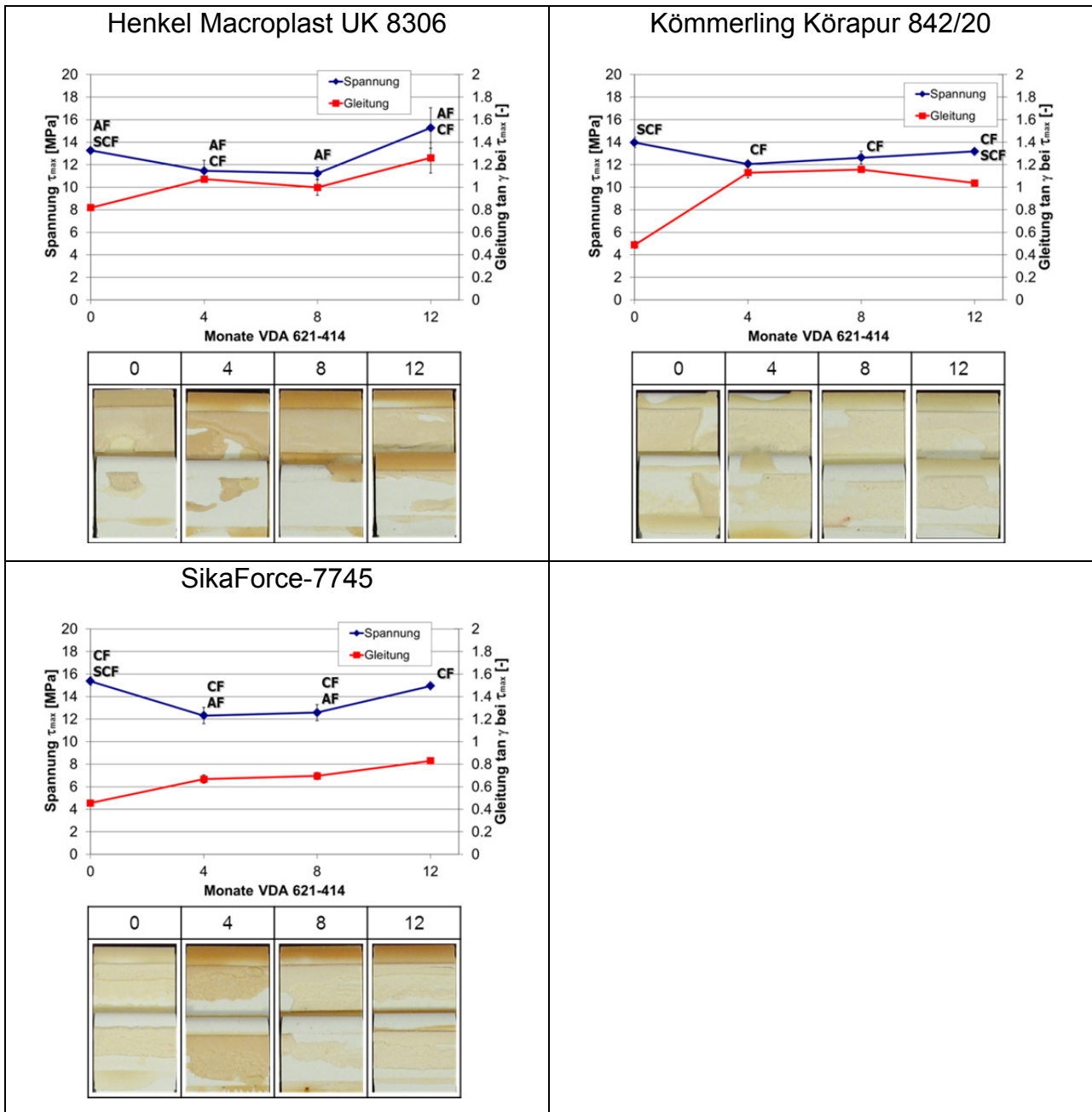
Die Expositionsdiagramme für die Freibewitterung spiegeln die Umgebungsbedingungen für ein mitteleuropäisches Klima wider. Im Zeitraum von März 2009 bis Juli 2009 (4 Monate) ist eine Spitze bei ca. 10 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% zu erkennen. Neben dem Maximum bildet sich eine Schulter bei ca. 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ungefähr 60%. Auch im weiteren Verlauf der Auslagerung bis November 2009 (8 Monate) wachsen beide Bereiche an, wobei der Bereich um 10 °C im Vergleich überproportional wächst (nächtliche Abkühlung und kühlere Monate). Für die 12 Monate Auslagerung, von März 2009 bis März 2010, kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung im Temperaturbereich oberhalb von 20 °C. Zum

Wachstum der Spitze bei ca. 10 °C kommt eine zusätzliche Spitze im Temperaturbereich von unter 0 °C (Frost) hinzu. Hierbei liegt die relative Luftfeuchtigkeit bei 0%, da in der Luft vorhandenes Wasser an den Oberflächen kondensiert.

Die relative Luftfeuchtigkeit zeigt im Vergleich zu typischen Wetterdaten für den Standort Kaiserslautern einen hohen Wert und ist zu einem Großteil dem Versuchsaufbau geschuldet. Die Prüfstände sind auf einem Dach mit Kieschüttung aufgebaut, wobei das Dach bis auf eine Höhe von ca. 80 cm durch eine umlaufende Mauer windgeschützt ist. Bauartbedingt führt dies zu längeren Haltezeiten von sich sammelndem Regenwasser und zu der beobachteten hohen relativen Luftfeuchtigkeit.

Als Prüfkörper dienten die vorher genannten CoCoBond-Proben mit plasma-behandelten ASA-Folien Substraten und verschiedenen Klebstoffsystemen. In Tabelle 20 werden die Ergebnisse der Zugscherprüfungen nach Auslagerung in der Freibewitterung als Degradationsdiagramme dargestellt und anschließend diskutiert.

Tabelle 20: Degradationsdiagramme nach Auslagerung in der Freibewitterung für plasma-behandelte ASA-Folien Substrate



Die drei Degradationsdiagramme weisen einen ähnlichen Verlauf der Kennwerte auf. Nach einem Festigkeitsabfall mit deutlicher Zunahme der Gleitung nach 4 Monaten, zeigen die Diagramme jeweils eine Phase nur geringer Veränderung zwischen 4 und 8 Monaten. Nach 12 Monaten liegt die Festigkeit annähernd auf bzw. über dem Ausgangsniveau.

Es sind keine signifikanten Veränderungen des Bruchbildes durch die Freibewitterung zu erkennen. Lediglich für den Klebstoff SikaForce-7745 sind bei abfallenden Festigkeiten nach 4 und 8 Monaten Teile des Bruchbildes adhären-

siv. Diese adhäsiven Bruchanteile verschwinden nach 12 Monaten Auslagerung bei gleichzeitig steigender Zugscherfestigkeit.

Eine aggregierte Darstellung des jahreszeitlichen Einflusses auf die Festigkeit der Proben in der Freibewitterung ist in Tabelle 21 dargestellt. Hierbei ist die prozentuale Veränderung der Festigkeit über alle Proben, das heißt über alle drei Klebstoffe mit plasmavorbehandelten ASA-Folien Substraten gemittelt dargestellt.

Dabei spiegeln die Veränderungen nur den Einfluss der jeweils letzten vier Monate wider.

Tabelle 21: Veränderung der Festigkeit in Abhängigkeit vom Auslagerungszeitraum in der Freibewitterung

Dauer	Zeitraum	Jahreszeit in welche die Auslagerung mehrheitlich fällt	Veränderung Festigkeit Mittelwert [%]	Standardabweichung [%]
4 Monate	März bis Juli	Frühjahr	-16	±3
8 Monate	März bis November	Sommer/Herbst	+2	±3
12 Monate	März bis März	Herbst/Winter	+20	±8

Die Festigkeitsentwicklung gemittelt über alle drei Klebstoffe zeigt für das Frühjahr eine deutliche Festigkeitsabnahme von 16%. Für den Zeitraum Sommer/Herbst ist eine nur geringe nicht signifikante Veränderung ablesbar. Im Herbst und Winter ist eine deutliche Tendenz für eine Festigkeitszunahme erkennbar (Veränderung +20%).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Auslagerung in der Freibewitterung einen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit hat, dies bei einer Betrachtung des vollen Alterungszyklus von einem Jahr allerdings nicht sichtbar wird, da es sich um reversible oder kompensierende Alterungseffekte handelt. Insbesondere der Klebstoff SikaForce-7745 zeigt analog zu den anderen beiden Klebstoffen einen Anstieg der Festigkeitswerte. Allerdings ist hierbei der Wechsel des Bruchbildes bemerkenswert. Das Bruchbild wechselt nach 4 und 8 Monaten in adhäsives Versagen und deutet damit auf die schwächer werdenden Haftungseigenschaften hin. Nach 12 Monaten kehrt, bei gleichzeitig steigender Zugscherfestigkeit das Bruchbild zu kohäsivem Versagen zurück. Diese Dynamik der Adhäsionseigenschaften zeigt, dass die während der Frei-

bewitterung auftretenden Veränderungen in der Klebfuge größtenteils reversible Effekte darstellen.

5.3.2 Auslagerung an Feldfahrzeugen

Anwendungsspezifische Alterungsauslagerungen an Feldfahrzeugen und die damit einhergehenden nicht im Detail bekannten klimatischen Umgebungsbedingungen erschweren eine Interpretation der mechanischen Kennwerte. Aus diesem Grund wurden die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit, denen die Proben am Feldfahrzeug ausgesetzt waren, mittels USB-Datenloggern aufgezeichnet (vergleiche Kapitel 4.5.2.1).

Für die Auslagerung an Feldfahrzeugen wurde mit externen Speditionsunternehmen zusammengearbeitet. Je nach Routenführung und Verfügbarkeit der Fahrzeuge z.B. durch Wartung wurden die Probenkörper nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer sichergestellt.

Tabelle 22 gibt für die nach der Auslagerung vorliegenden Probensätze Auskunft über den jeweiligen Auslagerungszeitraum, die Dauer der Auslagerung und die Vollständigkeit der Klimadaten.

Tabelle 22: Zuordnung der Auslagerungszeiträume zu den Routen und Vollständigkeit der Klimadaten

Route	Auslagerungsdauer	Auslagerungszeitraum	Montageort am Fahrzeug
Mitteleuropa	6,5 Monate	29.05.2009 bis 11.12.2009	Dach
			Unterboden
	12 Monate	01.09.2008 bis 08.09.2009	Dach (Datensatz unvollständig)
			Unterboden
	6,5 Monate und anschließende Trocknung	29.05.2009 bis 11.12.2009 + 4 Wochen Trocknung bei 40°C	Dach
			Unterboden
Griechenland	12 Monate	10.01.2009 bis 21.01.2010	Dach
			Unterboden
Osteuropa	10 Monate	15.11.2008 bis 29.09.2009	Dach
			Unterboden
	15 Monate	15.11.2008 bis 24.02.2010	Dach
			Unterboden

Für die Mitteleuropa-Route wurden einige zusätzliche Probensätze montiert. Diese Proben wurden nach 6,5 Monaten vom Fahrzeug demontiert und anschließend für vier Wochen bei 40°C im Umluftofen getrocknet und mit den nach 6,5 Monaten gewonnenen Proben verglichen, um reversible Effekte der Feldfahrzeuglagerung betrachten zu können.

Zudem konnte ein Datensatz nur unvollständig sichergestellt werden, da durch einen Unfall des Fahrzeugs einige Proben und die Datenlogger für die 12 monatige Auslagerung auf dem Fahrzeugdach der Mitteleuropa-Route verloren gingen.

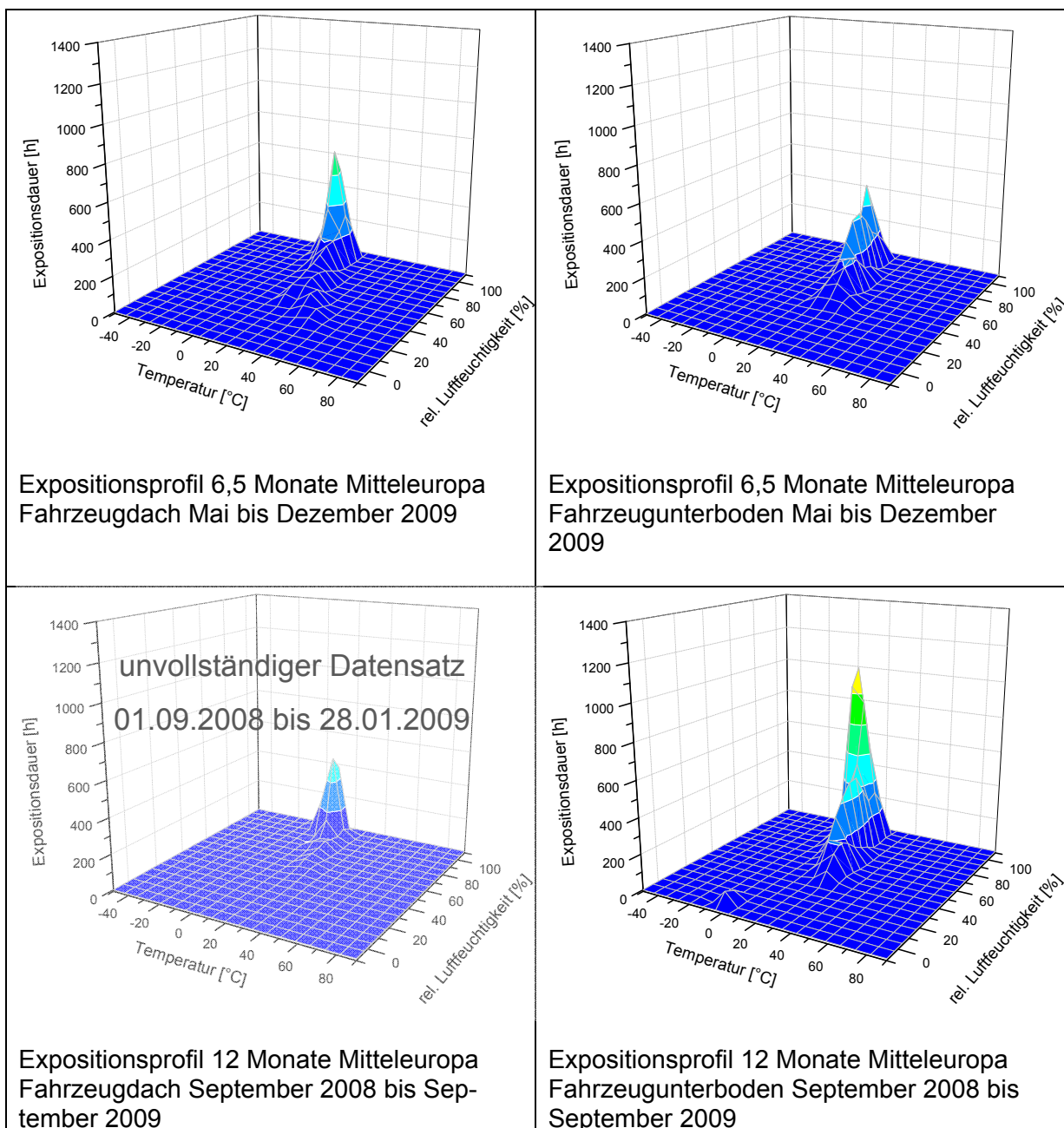
Im Folgenden werden den Ergebnissen der mechanischen Prüfungen die entsprechenden klimatischen Daten in Form von Expositionsdiagrammen voran-

gestellt. Dies ermöglicht eine Diskussion der mechanischen Ergebnisse vor dem Hintergrund des jeweiligen klimatischen Belastungsprofils der Proben.

5.3.2.1 Expositionsprofile der Feldfahrzeugauslagerungen

In diesem Kapitel werden die Expositionsdiagramme für die vorhandenen Klimadaten gegliedert nach den Feldfahrzeugrouten dargestellt und diskutiert. Zunächst werden die Expositionsdiagramme für die Mitteleuropa-Route in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Expositionsdiagramme für die Mitteleuropa-Route



Das Expositionsprofil für 6,5 Monate Mitteleuropa-Route auf dem Fahrzeugdach zeigt einen Peak bei Temperaturen um 10°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 90%. Zudem ist eine gestreckte Schulter im Bereich bis 50°C und einer relativen Feuchte von 30% zu erkennen. Im Vergleich dazu weist das Expositionsprofil für den Fahrzeugunterboden im selben Zeitraum geringere Extremtemperaturen auf. Es gibt keine ausgeprägte Spitze wie bei den Daten vom Fahrzeugdach. Vielmehr konzentrieren sich die Messwerte auf den Bereich zwischen 10°C und 25°C mit relativer Luftfeuchtigkeit zwischen 50% und 90%. Diese Unterschiede gerade im Bezug auf die Extremtemperaturen (z.B. durch direkte Sonneneinstrahlung am Fahrzeugdach) sind aufgrund der Montageorte am Fahrzeug plausibel.

Da der Datensatz für 12 Monate Fahrzeugdach leider unvollständig ist, kann lediglich der Vergleich mit dem Fahrzeugunterboden dargestellt werden. Hierbei wird deutlich, dass durch die Wintermonate vor allem der Bereich zwischen -10°C und +10°C anwächst.

Die in Tabelle 24 dargestellten Expositionsdiagramme für 6,5 Monate plus 4 Wochen Trocknung bei 40°C zeigen im Vergleich zur Tabelle 23 lediglich den zusätzlichen Bereich der Trocknung bei 40°C und 10% bis 25% relative Luftfeuchtigkeit.

Tabelle 24: Expositionsdiagramme für Mitteleuropa-Route und Trocknung der Proben

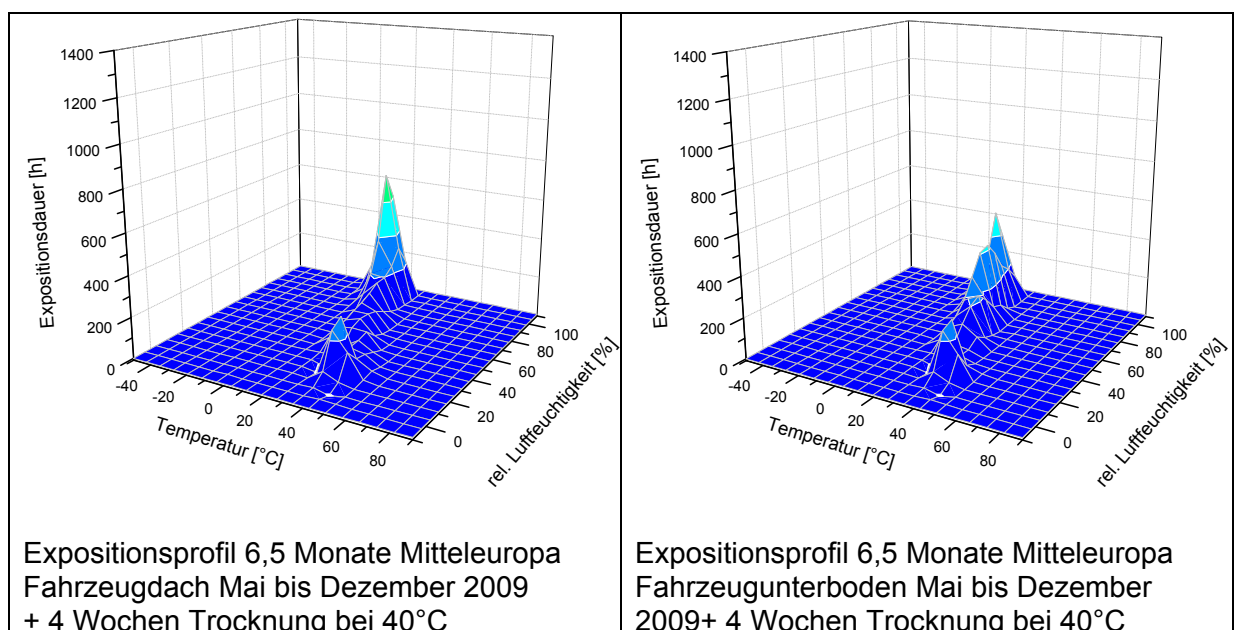
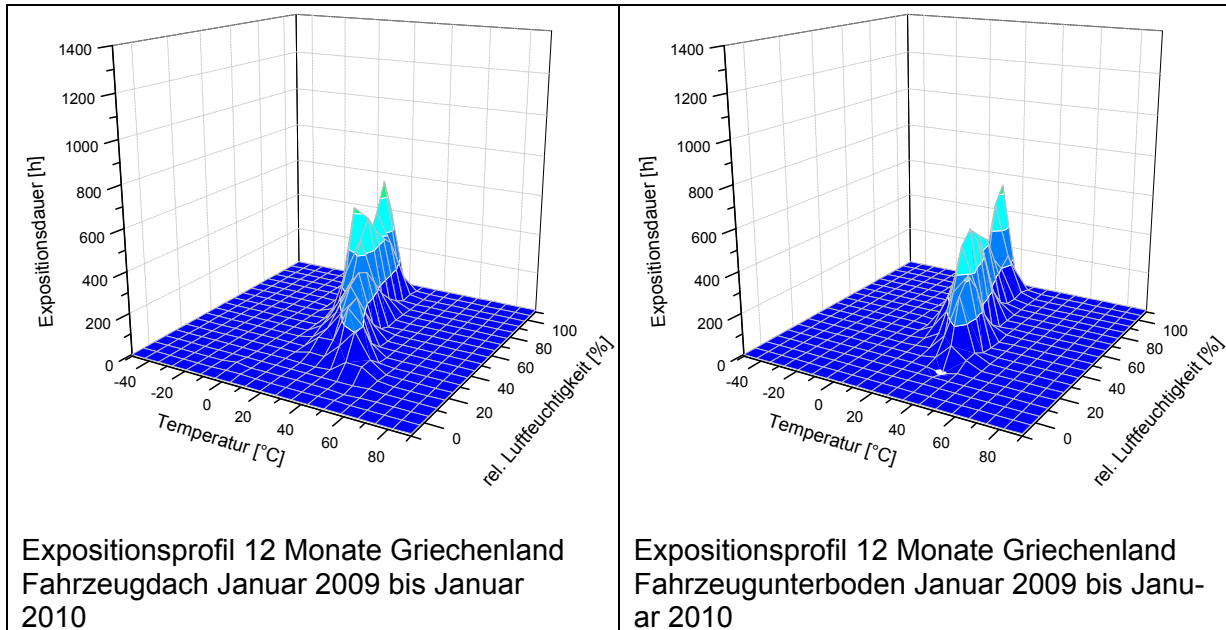


Tabelle 25 zeigt die Expositionsdiagramme für die Griechenland-Route nach 12 Monaten.

Tabelle 25: Expositionsdiagramme für die Griechenland-Route

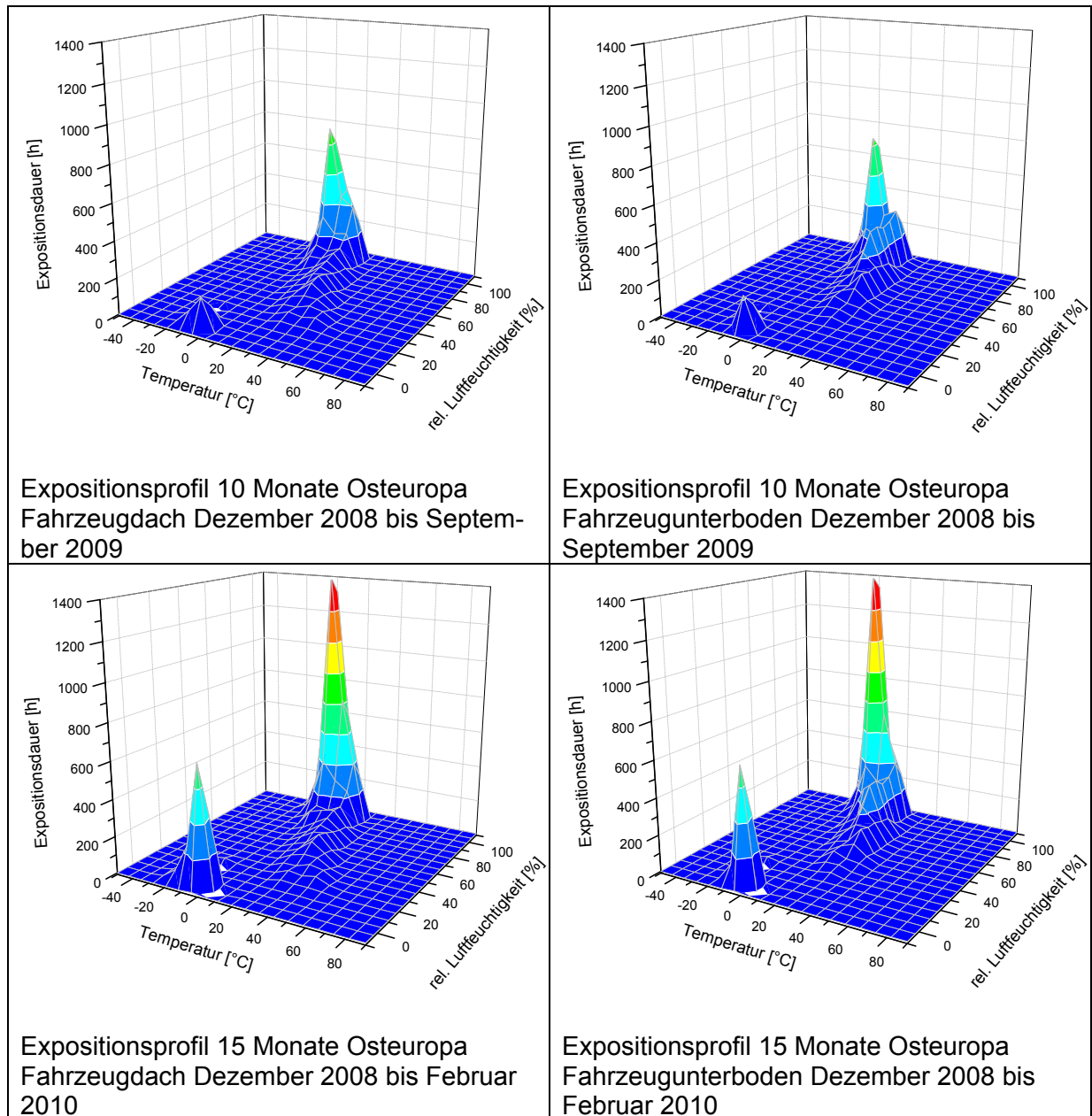


Die Profile der Griechenland-Route zeigen ausgewogene Umgebungsbedingungen. Es gibt keine Bereiche mit mehr als 600 Stunden Expositionsdauer. Die höchsten Spitzen zeigen sich – wie bei der Mitteleuropa-Route – im Bereich von niedriger Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit (ca. 10°C und >90% r. F.)

Der Vergleich mit der Mitteleuropa-Route zeigt eine höhere Durchschnittstemperatur. Auffällig für das Expositionsprofil Fahrzeughdach ist weiterhin die Spitze bei 40°C und 20% r.F. mit ca. 200 Stunden Expositionsdauer. Dies sind vergleichbare Umgebungsbedingungen wie bei der Trocknung der Proben im Umluftofen (vergleiche Tabelle 24).

Tabelle 26 stellt die Expositionsdiagramme für die Osteuropa-Route dar.

Tabelle 26: Expositionsdiagramme für die Osteuropa-Route



Bei den dargestellten Expositionsprofilen für die Osteuropa-Route sind vor allem niedrige Temperaturen vorherrschend. Peaks ergeben sich für alle vier Diagramme im Bereich von -20°C und 0°C bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit sowie im Bereich zwischen 0°C und 10°C bei relativer Luftfeuchtigkeit von über 90%.

Für die Profile vom Fahrzeugdach im Temperaturbereich zwischen 10°C und 40°C ist lediglich eine geringe Expositionsdauer zu erkennen. Für die Profile

vom Fahrzeugunterboden stellt sich der Bereich um 20 °C bei einer Luftfeuchtigkeit von 70 % etwas ausgeprägter dar.

Für die 15 monatige Auslagerung wird das bestehende Profil vor allem durch zusätzliche Wintermonate ergänzt. Dementsprechend wachsen hier die bereits vorhanden Spitzen zwischen -20 °C und +10 °C weiter.

Ein weiterer Indikator für den Vergleich der verschiedenen Expositionsprofile ist die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel. Die Anzahl der auftretenden Frost-Tau-Wechsel in Abhängigkeit der Feldfahrzeuglagerung ist in Tabelle 27 dargestellt und zeigt für die Osteuropa-Route die häufigsten Wechsel.

Tabelle 27: Anzahl der Frost-Tau-Wechsel auf den verschiedenen Feldfahrzeugrouten

Route	Anzahl Frost-Tau-Wechsel bei Lagerung am	
	Fahrzeugdach	Fahrzeugunterboden
Mitteleuropa 6,5 Monate	19	1
Mitteleuropa 12 Monate	keine Daten	78
Griechenland 12 Monate	6	0
Osteuropa 10 Monate	183	93
Osteuropa 15 Monate	243	138

5.3.2.2 Schubspanungs-Gleitungsverhalten nach der Auslagerung am Feldfahrzeug

Wie aus den vorangegangenen Betrachtungen ersichtlich, weisen die Expositionsprofile unterschiedliche Klimabedingungen für die verschiedenen Routen auf. Die Auswirkung der Klimaexposition auf die geklebten Verbunde soll im Folgenden anhand der Zugscherergebnisse beleuchtet werden. Aus Gründen der besseren Lesbarkeit werden die Zugscherergebnisse der Feldfahrzeugproben nicht in Form von Degradationsdiagrammen, sondern als Säulendiagramme dargestellt. Dies ermöglicht eine übersichtliche Darstellung aller Proben mit gleicher Substrat-, Klebstoff- und Vorbehandlungskombination.

Zunächst werden die Ergebnisse für plasmavorbehandelte ASA-Foliensubstrate und im Anschluss daran die Ergebnisse der Pladur-E Substrate betrachtet.

In Abbildung 51 sind die Festigkeitsergebnisse für den Klebstoff SikaForce-7745 am Fahrzeugunterboden dargestellt.

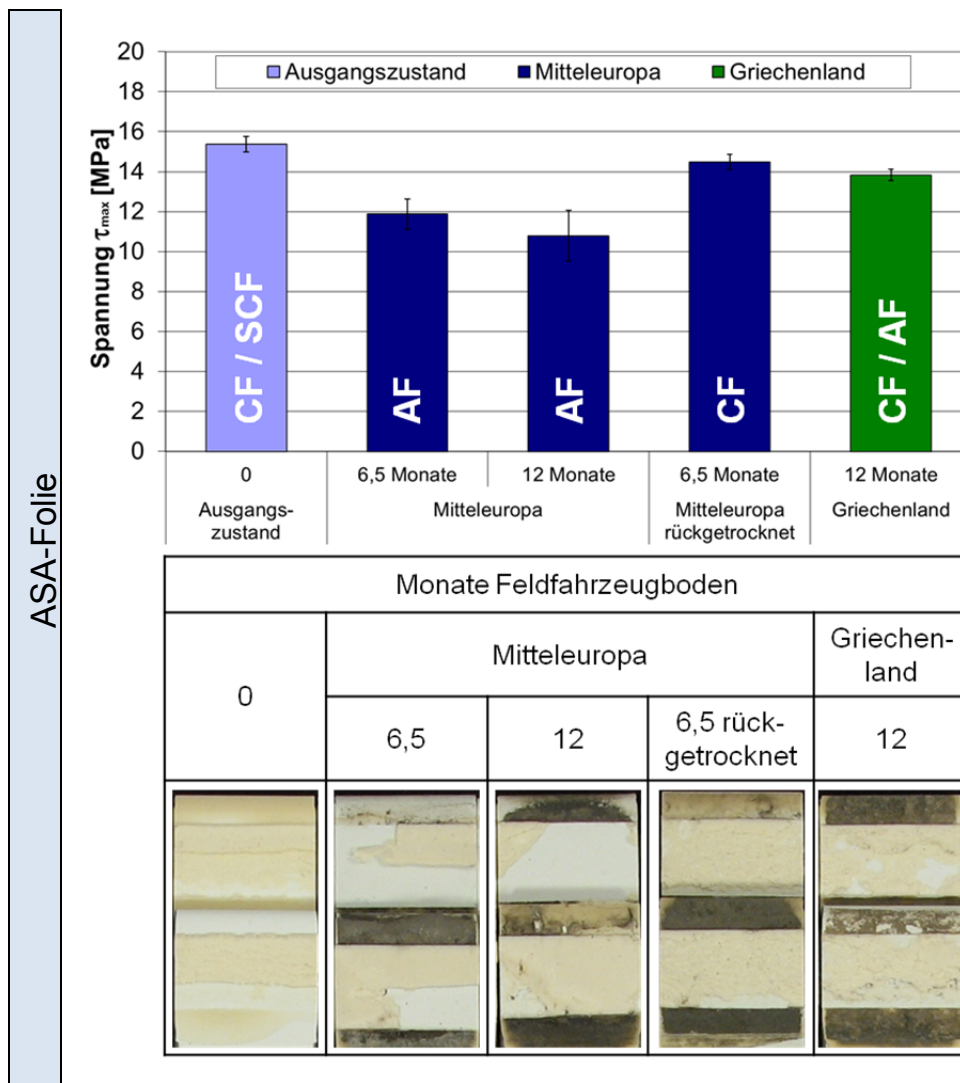
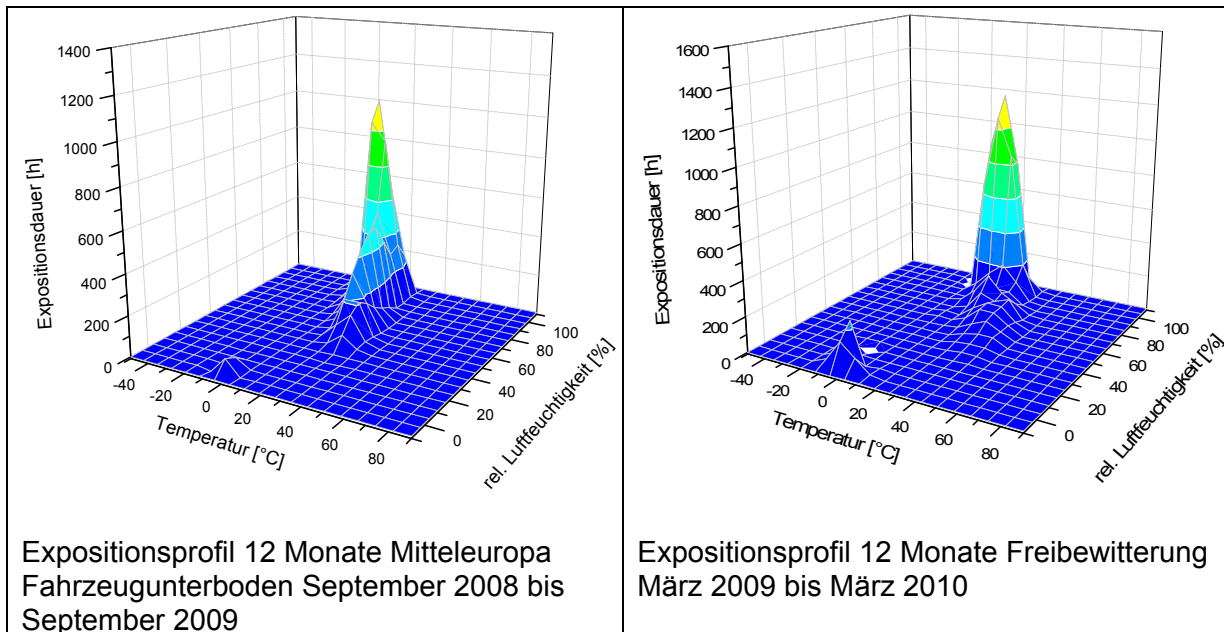


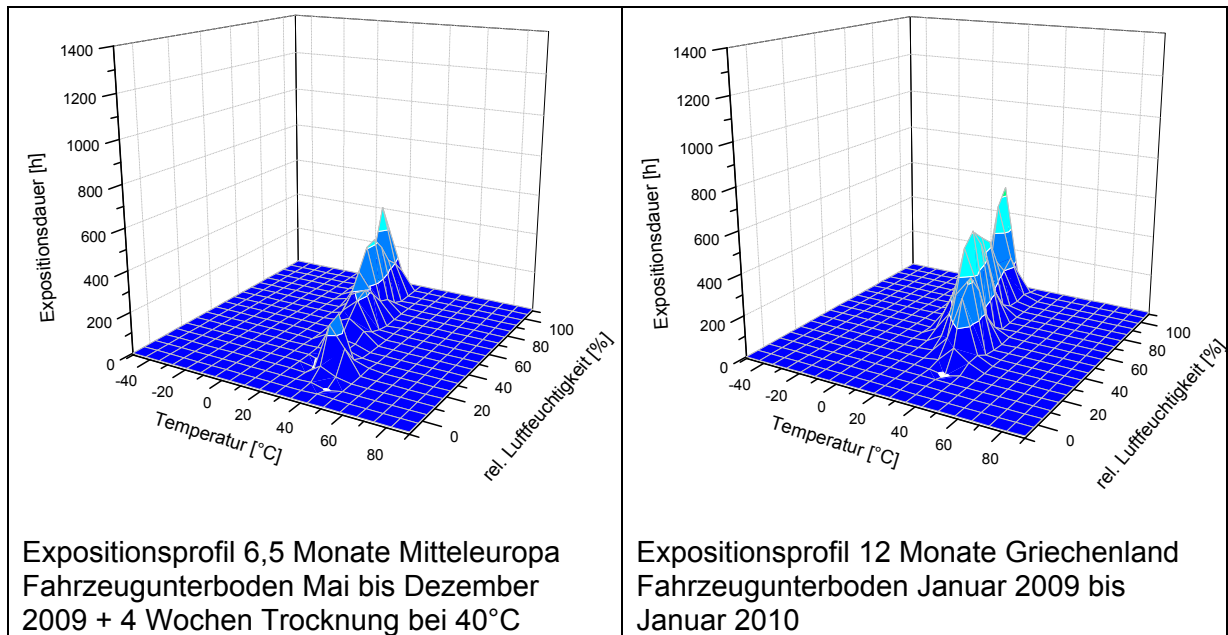
Abbildung 51: Zugscherfestigkeiten von SikaForce-7745 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folien Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden

Im Verlauf der Auslagerung am Feldfahrzeug der Mitteleuropa-Route sinkt die Festigkeit nach 6,5 Monaten zunächst auf 11,9 MPa und dann weiter auf 10,8 MPa nach 12 Monaten ab. Dies ähnelt den aus der Freibewitterung in ähnlichen Zeiträumen auftretenden Festigkeiten (ca. 12,4 MPa nach 4 und 8 Monaten Freibewitterung). Da sich die Expositionsprofile ebenfalls ähneln (vergleiche Tabelle 28) ist dies nicht überraschend. Zudem zeigt sich, ebenfalls wie bei der Freibewitterung (vergleiche Kapitel 5.3.1), dass ein Rücktrocknen der Proben nach 6,5 Monaten die Festigkeit fast auf das Ausgangsniveau anhebt. Weiterhin wechselt auch hier, analog zu den freibewitterten Proben, das Bruchbild von adhäsiv zu kohäsiv.

Tabelle 28: Vergleich der Expositionsdiagramme für die Mitteleuropa-Route Fahrzeugunterboden und die Freibewitterung



Die Festigkeit nach 12 monatiger Feldfahrzeuglagerung auf der Griechenland-Route liegt mit 13,8 MPa etwas unterhalb der rückgetrockneten Proben (14,5 MPa), wobei auch hier zum Großteil kohäsives Versagen auftritt. Dass die Proben nach der Feldfahrzeuglagerung auf der Griechenland-Route ähnliche Ergebnisse hinsichtlich Festigkeit und Bruchbildern zeigen, lässt sich durch die Betrachtung des Expositionsprofils erklären. So weisen – wie bereits in Kapitel 5.3.2.1 beschrieben – die Expositionsprofile der Griechenland-Route eine deutliche Schulter im Temperaturbereich zwischen 30 und 40°C bei relativer Feuchtigkeit von 20 bis 30 % auf. Dies entspricht annähernd den Bedingungen der Rücktrocknung im Umluftofen bei 40 °C und erklärt somit die ähnlichen Festigkeiten und Bruchbilder (vergleiche Tabelle 29).

Tabelle 29: Expositionsdiagramme für die Griechenland-Route

Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass die Rücktrocknung im Umluftofen unmittelbar vor der mechanischen Zugscherprüfung erfolgte, wohingegen die vergleichbaren Bedingungen am Feldfahrzeug bereits mehrere Wochen zurücklagen. Insofern ist davon auszugehen, dass neben dem Effekt der Rücktrocknung auch eine teilweise Nachvernetzung des Klebstoffs für die höhere Zugscherfestigkeit in Betracht gezogen werden kann.

Auch die in Abbildung 52 dargestellten Ergebnisse für den Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folien Substrat unterstützen die Aussagen zur Lagerung am Unterboden für die Mitteleuropa und Griechenland-Route. Obwohl der Einfluss auf die Festigkeit geringer und zum Teil nicht signifikant ist, lässt sich anhand der Mittelwerte eine entsprechende Tendenz erkennen.

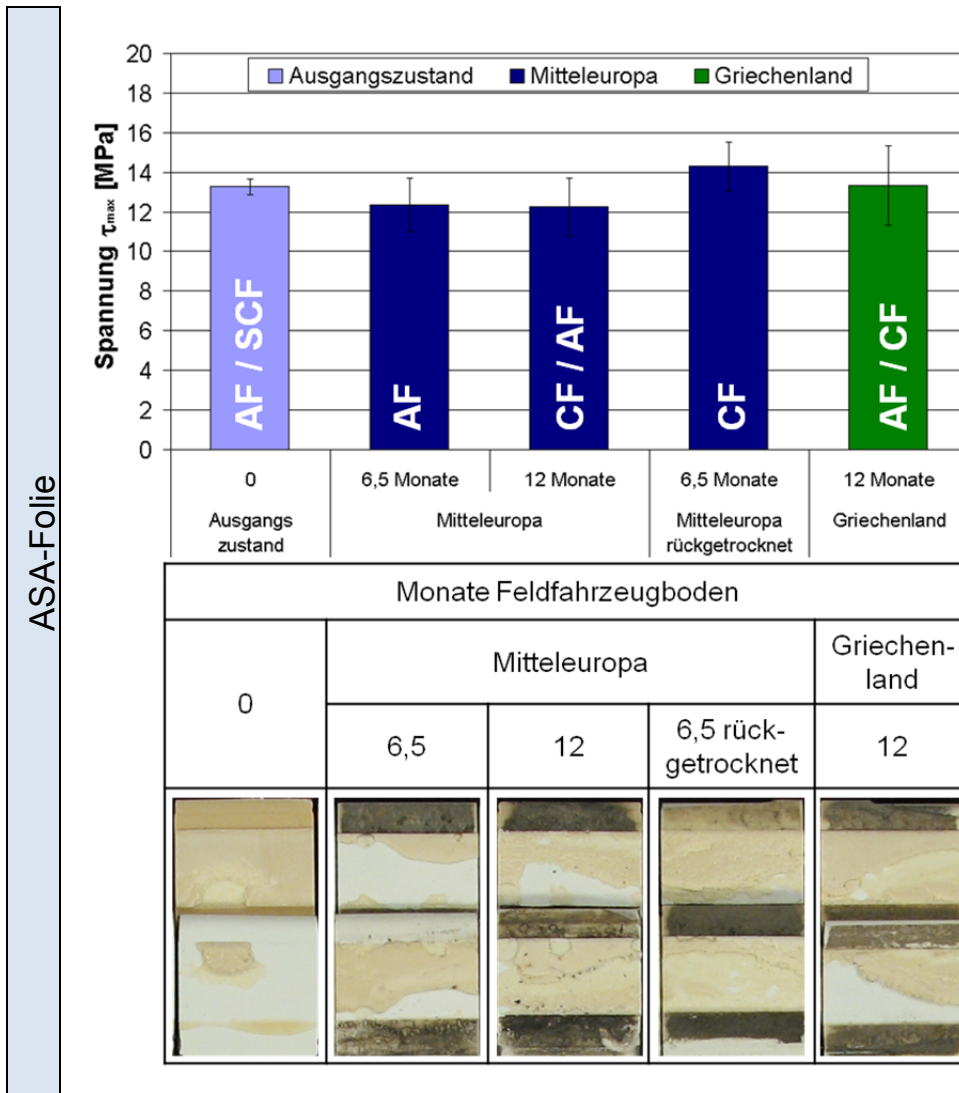


Abbildung 52: Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folie Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden

Auch hier sinkt die Festigkeit durch die Auslagerung auf der Mitteleuropa-Route zunächst ab. Dieser Effekt ist reversibel wie die Rücktrocknung nach 6,5 Monaten zeigt und wird hier durch einen zusätzlichen Effekt, vermutlich eine Nachvernetzung, überlagert. Auch die Festigkeit nach Lagerung auf der Griechenland-Route ist im Mittel höher als die für die Mitteleuropa-Route.

Vergleicht man die Ergebnisse vom Unterboden mit denen vom Fahrzeugdach ergibt sich auch hier – wie Abbildung 53 zeigt – ein ähnliches Bild für die Festigkeitswerte. Für den Klebstoff SikaForce-7745 weisen die Bruchbilder immer ein kohäsives Bruchbild auf.

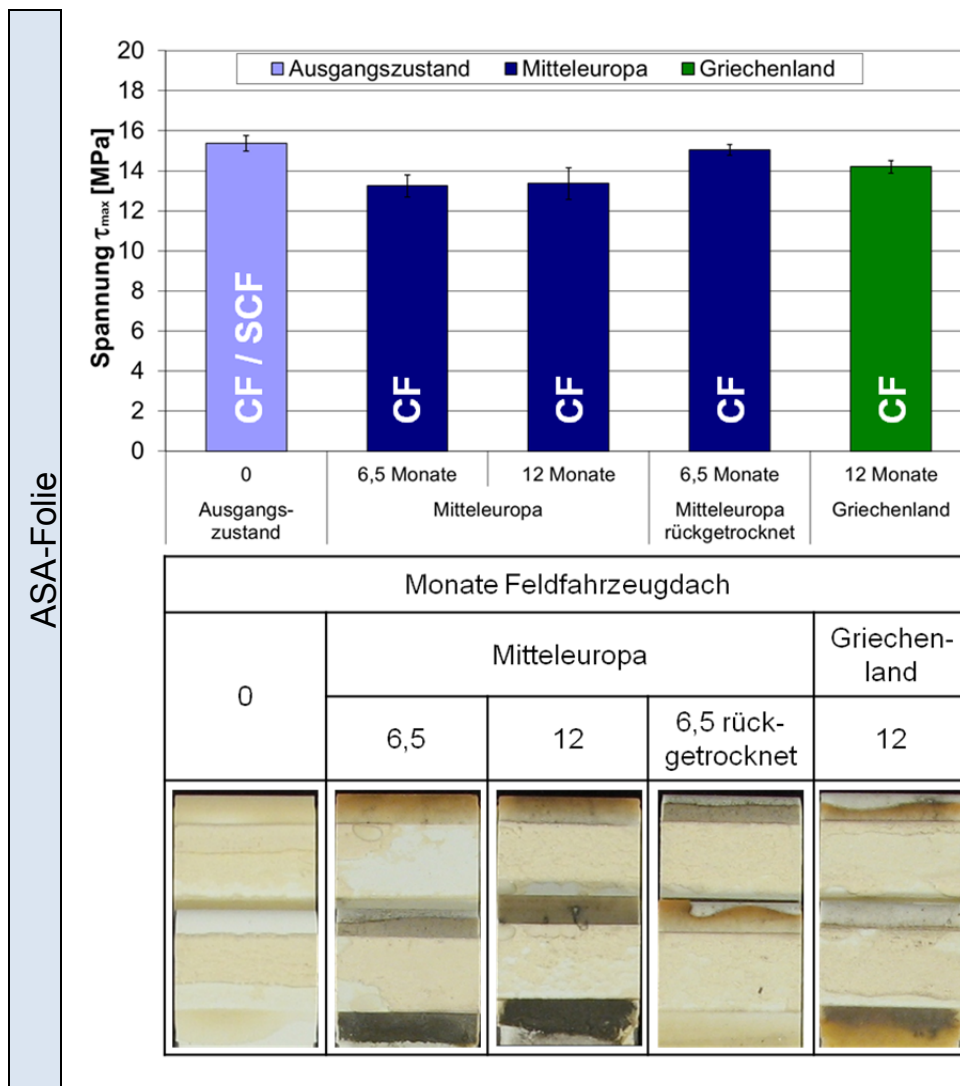
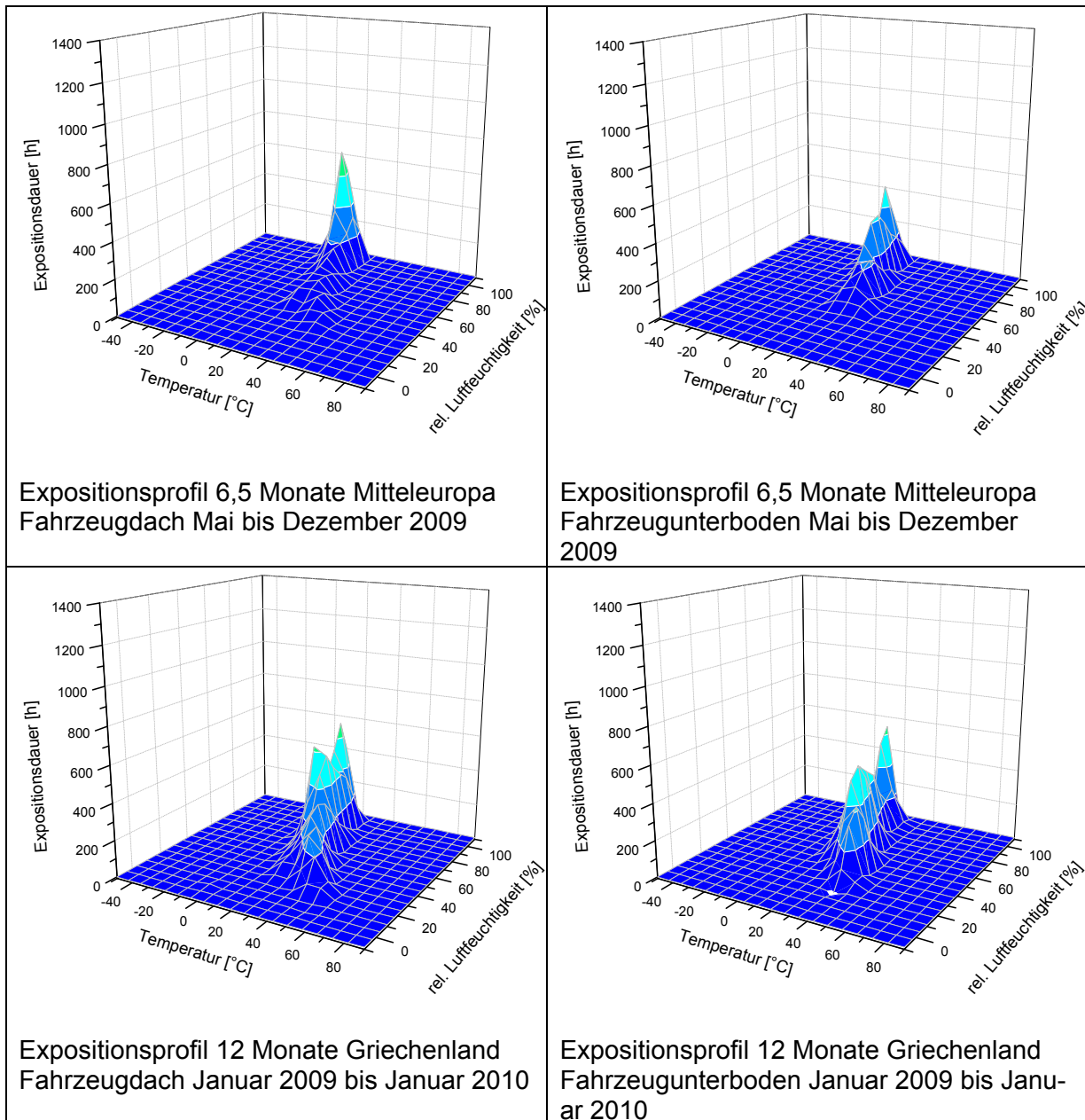


Abbildung 53: Zugscherfestigkeiten von SikaForce-7745 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folie Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugdach

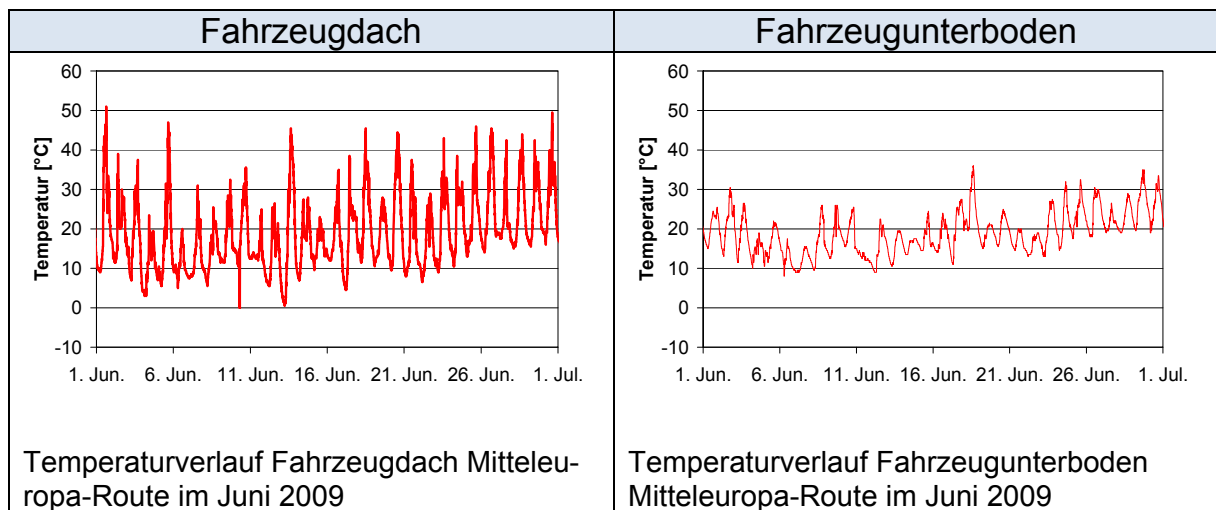
Für das Verständnis der zugrundeliegenden Zusammenhänge können wieder die hierfür relevanten Expositionsdiagramme (siehe Tabelle 30) herangezogen werden.

Tabelle 30: Vergleich der Expositionsdiagramme Fahrzeugunterboden und Fahrzeugdach für Mitteleuropa- und Griechenland-Route



Wie bereits in Kapitel 5.3.2.1 gezeigt, weisen die Umgebungsbedingungen am Fahrzeugdach eine größere Temperaturamplitude auf. Die in Tabelle 31 gegenübergestellten Temperaturverläufe für den Monat Juli 2009 vom Fahrzeugdach und Fahrzeugunterboden bestätigen dies.

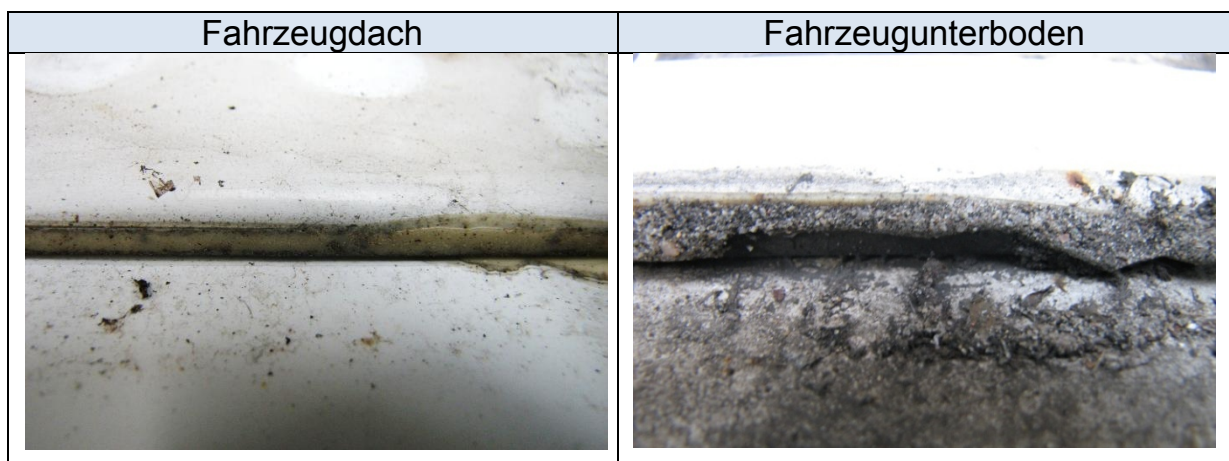
Tabelle 31: Temperaturverlauf und Amplituden für die Mitteleuropa-Route am Fahrzeugdach und am Unterboden



Aus den Daten wird deutlich, dass die Proben am Fahrzeughdach aufgrund der direkten Sonneneinstrahlung und der besseren Belüftung insgesamt länger höherer Temperatur (20°C bis 40°C) und niedriger Luftfeuchtigkeit (10% bis 40% relative Luftfeuchtigkeit) ausgesetzt sind (vergleiche Tabelle 30).

Zudem treten am Fahrzeugunterboden an den Proben anhaftende Verschmutzungen auf (siehe Tabelle 32), welche die Feuchtigkeit im Bereich der Klebung halten und so die Einwirkung der Feuchtigkeit auf die Klebung erhöhen.

Tabelle 32: Proben nach 12 Monaten Mitteleuropa-Route vom Fahrzeughdach und vom Fahrzeugunterboden



Die bisher beobachteten Veränderungen der Zugscherfestigkeit lassen sich gut mit den beobachteten Klimabedingungen am Feldfahrzeug untermauern und an den Ergebnissen der Freibewitterung spiegeln. Die Festigkeitswerte

zeigen zum größten Teil reversible Festigkeitsveränderungen mit maximal 20% Festigkeitsverlust im Vergleich zum Referenzwert.

Die Ergebnisse für die Osteuropa-Route sind in Abbildung 54 und Abbildung 55 dargestellt und zeigen ein weniger konsistentes Verhalten.

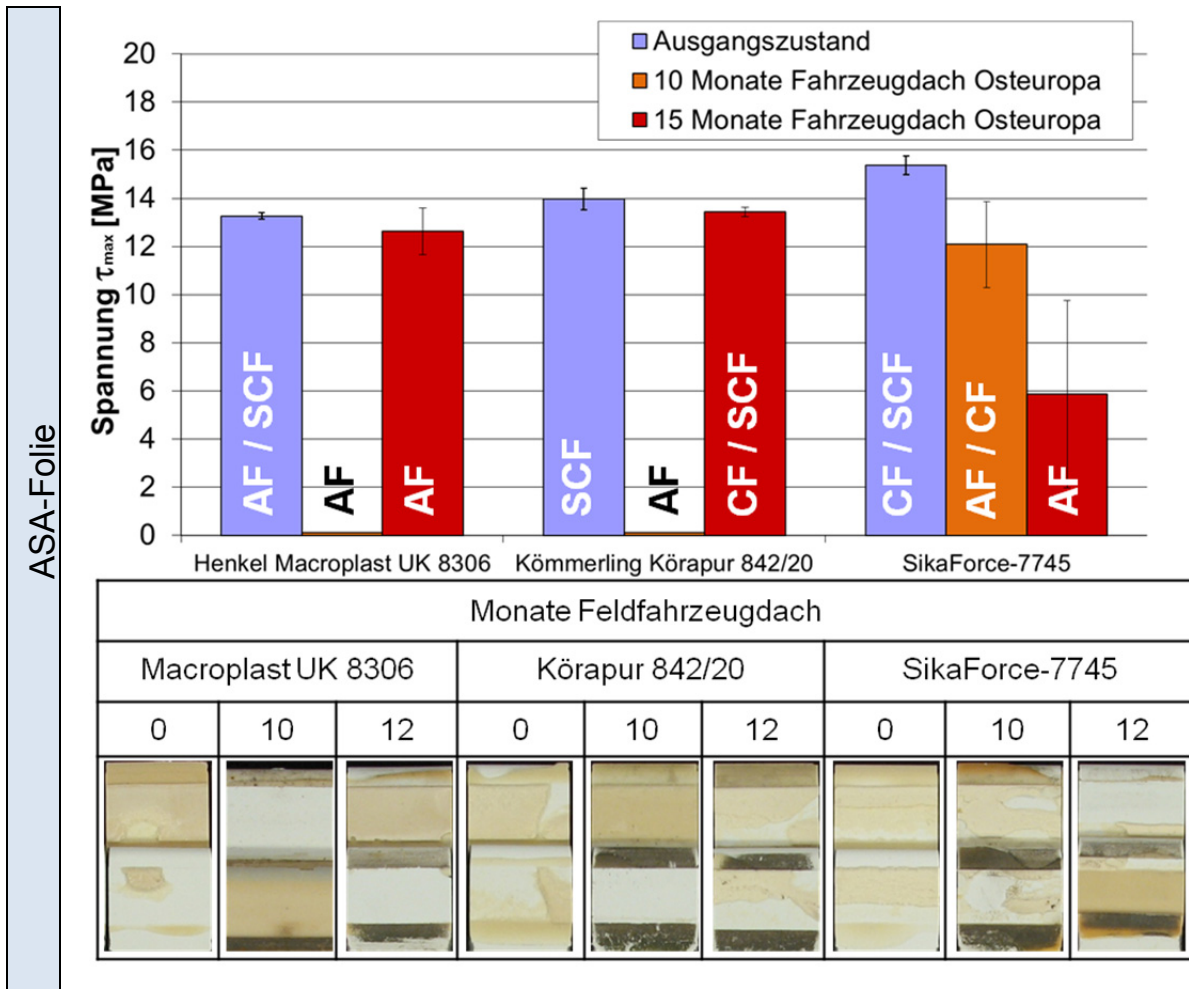


Abbildung 54: Zugscherfestigkeit mit ASA-Foliensubstrat nach der Feldfahrzeuglagerung auf der Osteuropa-Route am Fahrzeugdach im Vergleich zum jeweiligen Ausgangswert

Auch hierbei finden sich Proben mit Restfestigkeiten von über 12 MPa (nach 15 Monate Auslagerung für den Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 und Kömmerling Körapur 842/20). Allerdings tritt mit denselben Klebstoffen bei kürzerer Auslagerung (10 Monate) vollständiges Versagen ohne Restfestigkeit auf. Die Ergebnisse des Klebstoffes SikaForce-7745 zeigen nach 10 Monaten einen Festigkeitsabfall um ca. 20% und nach 15 Monaten einen Festigkeitsverlust auf ca. 40% des Ausgangswertes.

Für die Proben vom Fahrzeugunterboden ergibt sich ein ähnliches Bild (Abbildung 55).

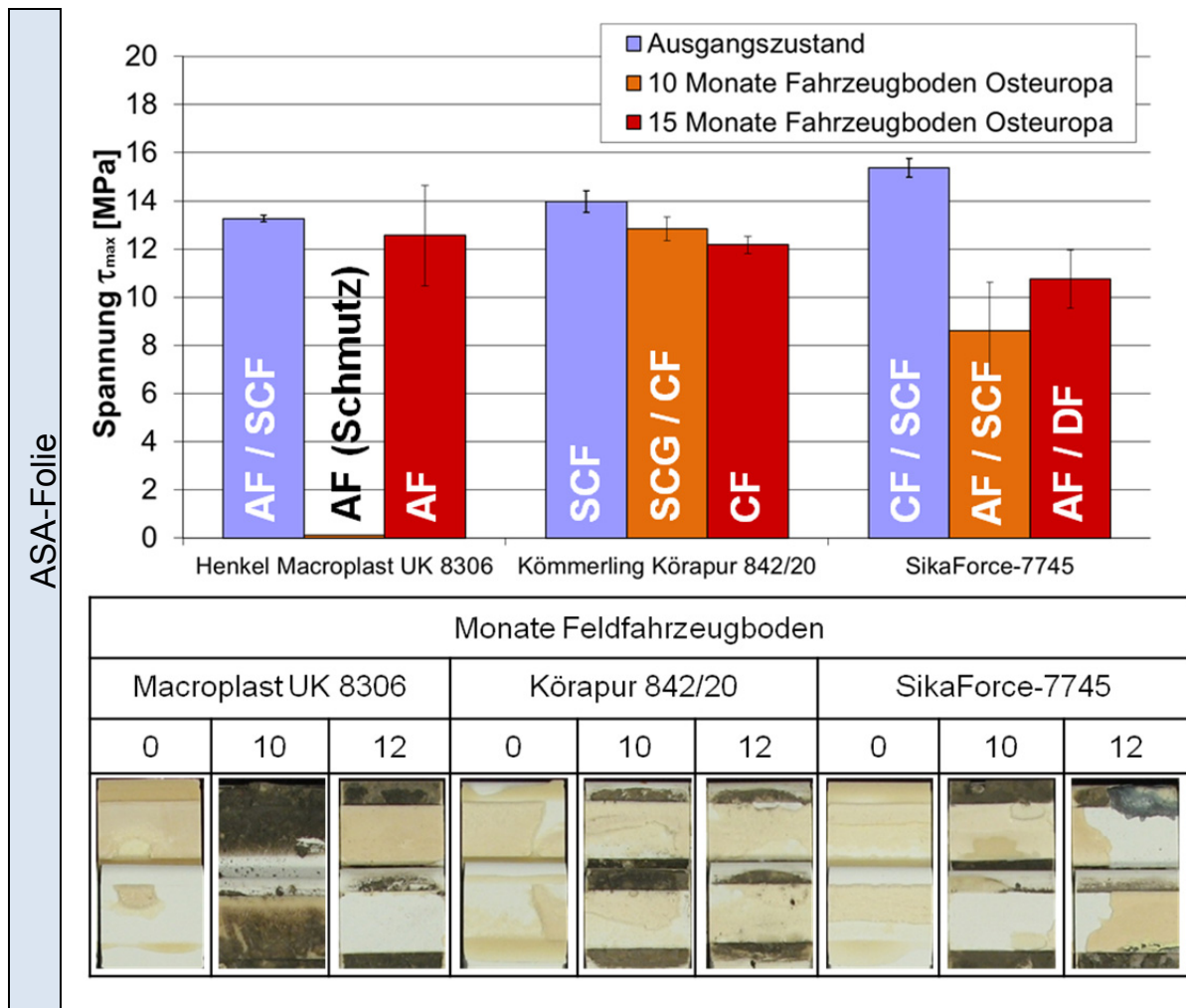


Abbildung 55: Zugscherfestigkeit mit ASA-Foliensubstrat nach der Feldfahrzeuglagerung auf der Osteuropa-Route am Fahrzeugunterboden im Vergleich zum jeweiligen Ausgangswert

Hier weisen einige Prüfkörper ebenfalls Restfestigkeiten von deutlich über 12 MPa auf, wohingegen andere Proben keine Zugscherprüfung mehr zulassen, da es zu vollständigem Versagen während der Auslagerung kam (z.B. Henkel Macroplast UK 8306 nach 10 Monaten).

Demnach kann man festhalten, dass die Proben nach der Lagerung auf der Osteuropa-Route einige Auffälligkeiten hinsichtlich des Degradationsverhaltens aufweisen, welche nicht durch die Betrachtung der Expositionsdigramme erklärt und die im Kapitel 5.3.3 weiter diskutiert werden.

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Ergebnissen auf ASA-Folien Substrat zeigen die Abbildung 56 und Abbildung 57 die Ergebnisse für den Klebstoff

Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur-E Substrat für die Auslagerung auf dem Fahrzeugdach sowie dem Fahrzeugunterboden.

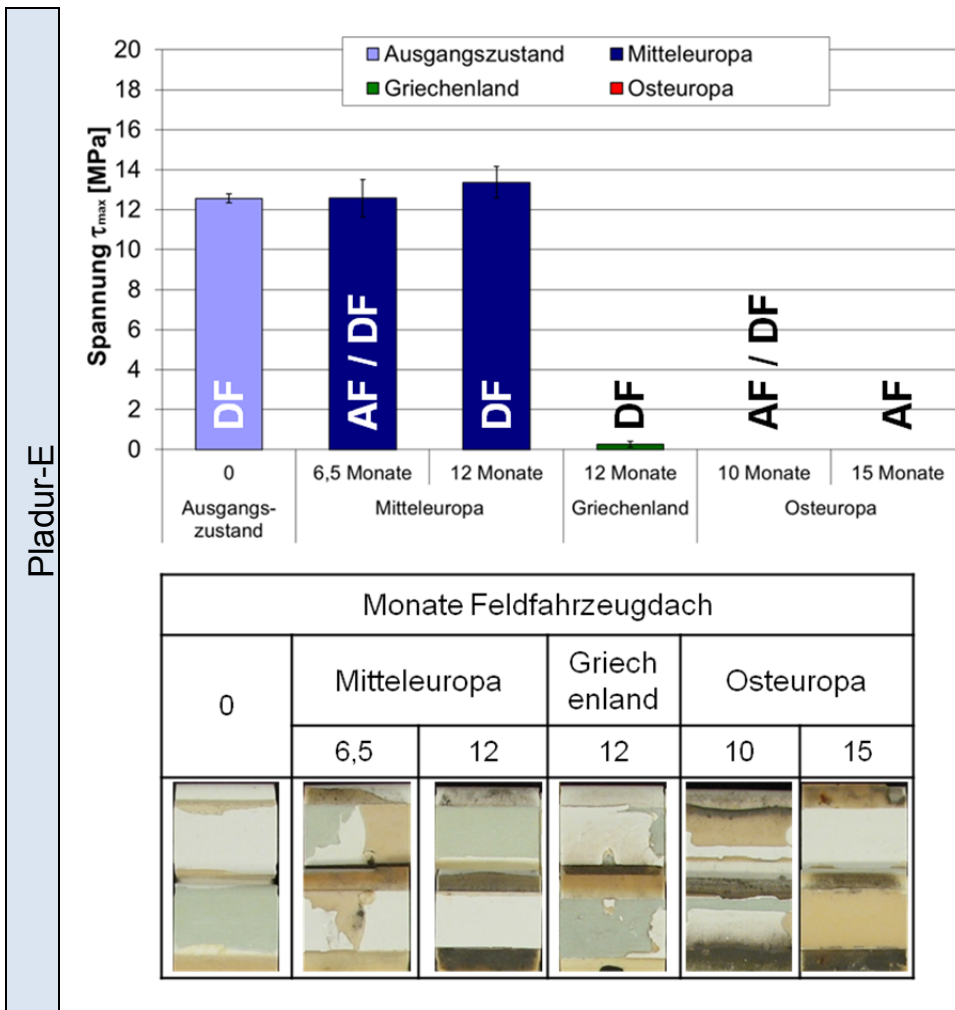


Abbildung 56: Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur-E Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugdach

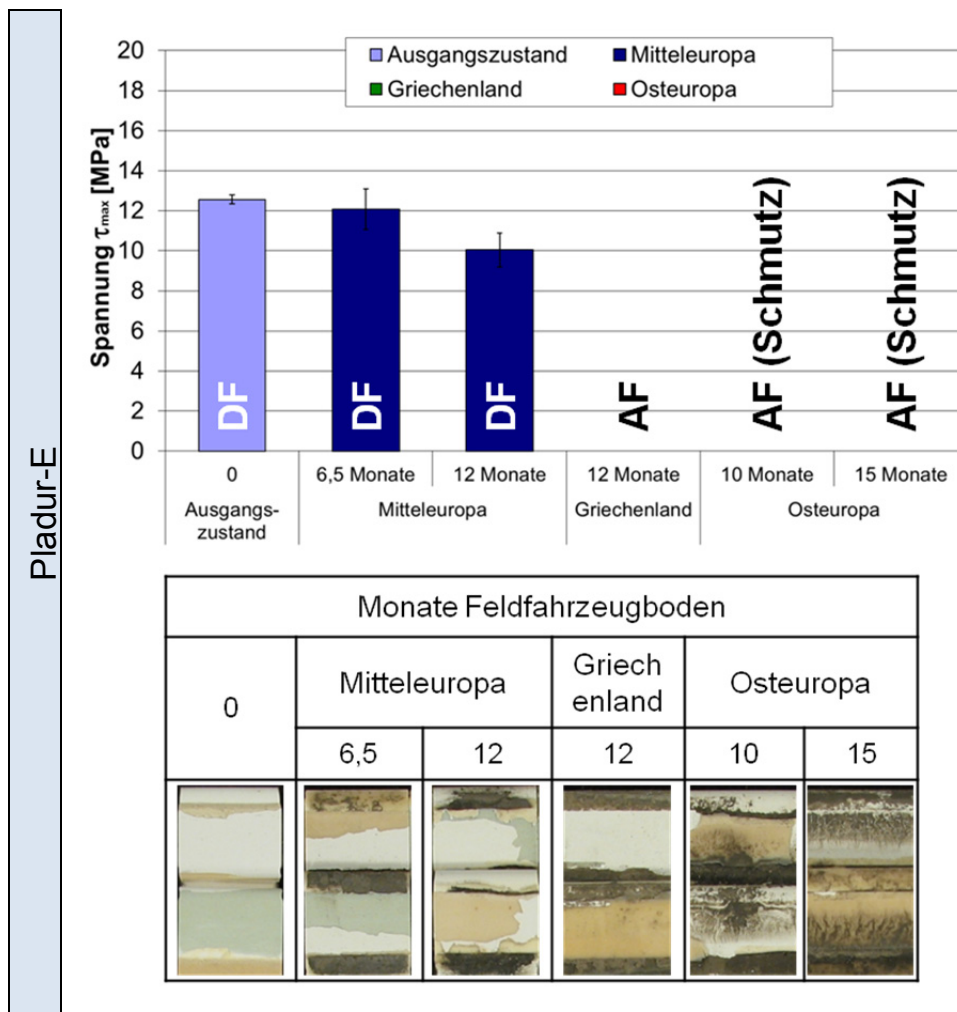


Abbildung 57: Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur-E Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden

Lediglich für die Auslagerung auf der Mitteleuropa-Route ergeben sich Restfestigkeiten der Prüfkörper. Auf den Routen Griechenland und Osteuropa sind keine bzw. nur minimale Festigkeitswerte bestimmbar, da eine Schädigung bereits im Fahrzeugbetrieb vorlag – zu erkennen an den Verschmutzungen auf der Klebfläche – oder beim Handhaben der Prüfkörper für die mechanische Prüfung versagten. Die Restfestigkeiten nach 6,5 Monaten und 12 Monaten Mitteleuropa-Route zeigen eine nur mäßige Beeinflussung durch die Auslagerung am Feldfahrzeug. Für die Proben vom Fahrzeugdach ist eine geringe Zunahme für die vom Unterboden eine Abnahme der Festigkeit, vergleichbar mit den vorher betrachteten Proben mit ASA-Folien Substraten, zu beobachten. Die geringe Beständigkeit der Pladur-E Folie, welche sich als Delaminationsversagen bei niedrigen Festigkeiten äußert (vergleiche Fahrzeugdach auf der Griechenland- und Osteuropa-Route) könnte der niedrigen Glasübergangstemperatur der Pladur-E Folie von 60°C geschuldet sein. Sowohl auf der

Griechenland- als auch auf der Osteuropa-Route wurden am Dach Temperaturen von über 50°C und damit nahe an der Glasübergangstemperatur gemessen. Da sich die physikalischen Eigenschaften in Bereich der Glasübergangstemperatur stark ändern können, ist hier von einem im Vergleich zur Mitteleuropa-Route anderen Alterungsverhalten auszugehen. Zudem wird auch die Haftung des Klebstoffs durch die Griechenland- und Osteuropa-Route so stark geschwächt, dass keine Restfestigkeit mehr beobachtet werden kann.

Eine Langzeitbeständigkeit ist demnach sowohl hinsichtlich der Haftung des Klebstoffs auf dem Substrat als auch hinsichtlich der Beständigkeit des Pladur-E Substrates bei Expositionsbedingungen wie auf der Griechenland und der Osteuropa-Route nicht gegeben.

5.3.3 Diskussion

Das Kapitel 5.2 der experimentellen Untersuchungen beleuchtet die Einflüsse der Freibewitterung und der Feldfahrzeuglagerung auf Verbunde aus organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen.

Auch hier zeigt sich wie schon bei den Versuchen in zeitraffenden Laboralterungsverfahren die geringere Beständigkeit der Verbunde mit Pladur-E Substraten im Vergleich zu Verbunden mit ASA-Folien Substraten, zu erkennen an den Delaminationsbrüchen bei niedrigen Festigkeitswerten z.B. nach 12 Monate Griechenland-Route am Fahrzeugdach (Abbildung 56). Lediglich die Klimabedingungen in Mitteleuropa ergeben keinen drastischen Festigkeitsverlust der Zugscherproben mit Pladur-E Substraten. Für die geklebten Verbunde mit ASA-Folien Substraten ergeben sich für die Lagerung am Feldfahrzeug einige interessante Erkenntnisse, hinsichtlich der unterschiedlichen Montagepositionen am Feldfahrzeug:

- Am Fahrzeugunterboden ergibt sich eine höhere Feuchtigkeitsbelastung sowie eine höhere Durchschnittstemperatur als am Fahrzeugdach.
- Am Fahrzeugdach treten dagegen stärkere Temperaturschwankungen und demnach auch stärkere Feuchtigkeitsschwankungen auf. Am Fahrzeugdach ergeben sich somit häufiger Phasen bei denen der Klebverbund trocknen kann als am Unterboden.

- Zudem treten am Fahrzeugdach deutlich weniger Verschmutzungen der Proben auf als am Fahrzeugunterboden.

Betrachtet man die jeweiligen Klimabedingungen und die damit verbundenen Expositionsprofile genauer, lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Mitteleuropa-Route zeigt vergleichbare Bedingungen wie die Freibewitterung in Kaiserslautern.
- Durch die vierwöchige Trocknung im Umluftofen ergeben sich Rücktrocknungseffekte, anhand derer gezeigt werden konnte, dass die auf der Mitteleuropa-Route auftretenden Alterungseffekte zum größten Teil reversibel sind.
- Auf der Griechenland-Route finden sich klimatische Bedingungen, welche zur Mitteleuropa-Route mit zusätzlicher Rücktrocknung im Umluftofen vergleichbar sind. Daher weisen die Proben von der Griechenland-Route auch höhere Festigkeitswerte auf als die Proben von der Mitteleuropa-Route.
- Bei der Osteuropa-Route zeigen sich einige Auffälligkeiten, welche im Folgenden genauer beleuchtet werden. So weisen drei von zwölf Probensätze mit ASA-Folien Substrat nach der Auslagerung auf der Osteuropa-Route keine Restfestigkeit mehr auf.

Darunter sind zwei Probensätze vom Fahrzeugdach (Henkel Macroplast UK 8306 und Kömmerling Körapur 842/20 bei 10 Monate Auslagerung), für welche sich keine eindeutigen Erklärungsansätze finden. Hier können verschiedene Effekte eine Rolle spielen. Denkbar sind nicht bekannte mechanische Belastungen zum Beispiel bei der Montage und Demontage der Proben, Fehler bei der Probenpräparation oder auch dynamische Belastungen aufgrund des Montageorts am Fahrzeug sowie der Straßenverhältnisse.

Für den dritten Probensatz (Henkel Macroplast UK 8306 und 10 Monate Auslagerung am Fahrzeugunterboden) lässt sich zudem eine deutliche Verschmutzung der Klebfläche beobachten. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte die direkte Einwirkung von Wasser und Schmutz bei

gleichzeitig auftretenden Frost-Tau-Wechseln sein. Im Zusammenhang mit der speziellen Probengeometrie, welche vor der Klebung einen Spalt aufweist, könnte dies zu einer mechanischen Belastung durch gefrierendes Wasser führen, welches irreversible Schäden im Bereich der Klebfuge derart induzieren könnte, dass es zu einer Unterwanderung der Klebfläche mit Verschmutzungen kommt, wie sie in Abbildung 58 gezeigt ist.

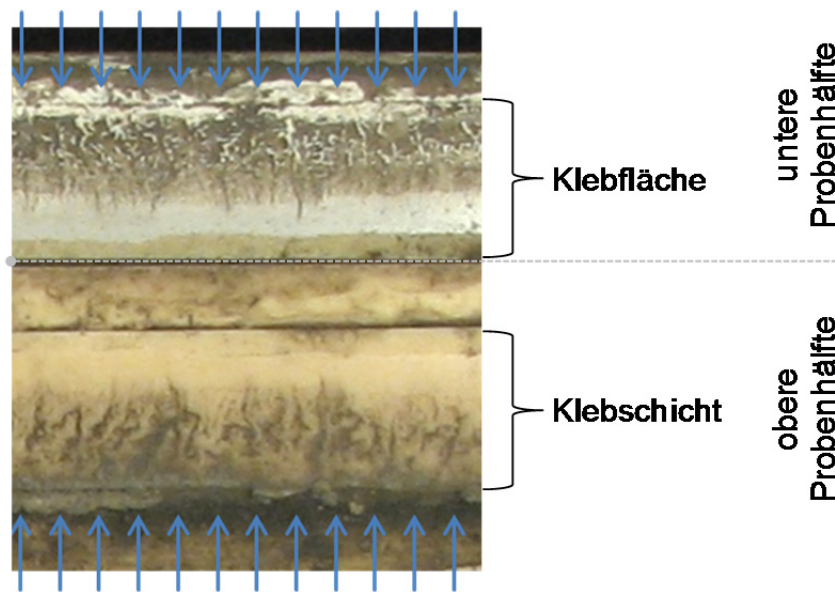


Abbildung 58: Verschmutzungen im Bereich der Klebfuge einer nach der Feldfahrzeuglagerung am Fahrzeugunterboden vollständig getrennten Zugscherprobe

Diese Verschmutzungen bilden dendritische Muster im Bereich der Klebfuge aus. Auf der unteren Probenhälfte ist zudem zu erkennen, dass es noch einen kleinen Bereich mit kohäsivem Versagen gibt, der erst nach der Auslagerung versagte. Zwischen diesem und der verschmutzten Klebfläche ist ein Übergangsbereich ohne Verschmutzungen zu erkennen. Dieser Befund und die Korngröße der Schmutzpartikel sprechen für einen schrittweisen Haftungsverlust. Zudem zeigt sich deutlich, dass der Angriff nur von einer Seite erfolgt, wie es durch die Pfeile angedeutet ist. Dies ist bei näherer Betrachtung des Versuchsaufbaus nachvollziehbar, da aufgrund der Montageposition und der Positionierung der Klemmleiste bzw. der EPDM-Streifen eine Auslenkung der nicht direkt durch die Klemmleiste gestützten Probenhälfte einfacher ist.

Abbildung 59 deutet den Versuchsaufbau am Fahrzeugunterboden nochmals stilisiert an.

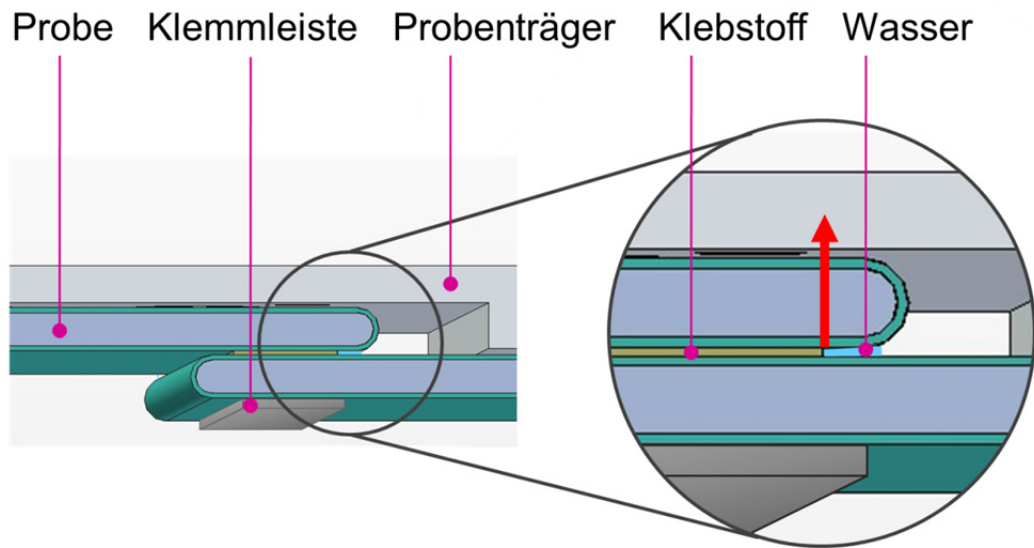


Abbildung 59: Wasser im Probenspalt vor der Klebung, welches beim Gefrieren eine mechanische Last auf die Klebung erzeugt

Neben der Probe mit ASA-Folien Substrat zeigen auch die beiden Prüfkörper mit Pladur-E Substrat vom Fahrzeugunterboden auf der Osteuropa-Route (siehe Abbildung 57) ein vergleichbares Schadensbild.

Da nicht alle Proben am Fahrzeug von dieser Schmutzunterwanderung betroffen sind, ist auch die Montageposition am Fahrzeug von Bedeutung, da benachbarte Proben am Fahrzeugunterboden und solche vom Fahrzeugdach keine Verschmutzungen der Klebflächen aufweisen. Eine mögliche Erklärung bieten hier die nicht einheitlichen Expositionsbedingungen am Unterboden, welche je nach Position der Probe aufgrund des durch die Reifen aufgewirbelten Schmutzwassers variieren können.

Des Weiteren liefert die Betrachtung der Bruchbilder zusätzliche Erkenntnisse im Gesamtzusammenhang der nicht zeitraffenden Auslagerungen (Freibewitterung und Feldfahrzeuglagerung) und der damit verbundenen Alterungsmechanismen.

So lässt sich für den Klebstoff SikaForce-7745 festhalten, dass insbesondere bei Festigkeiten im Bereich des Ausgangswertes (15,4 MPa) kohäsive Bruchbilder vorliegen. Sinkt die Festigkeit unter 13 MPa, sind mit abfallender Festigkeit auch größere adhäsive Bruchanteile zu erkennen.

Dies verdeutlicht den Einfluss der Haftung auf die Langzeitbeständigkeit der Klebverbindung und zeigt, dass sofern diese gewährleistet ist der Fokus auf die kohäsiven Klebstoffeigenschaften gelenkt werden kann. Hierfür bietet sich die Betrachtung des reinen Polymerverhaltens, wie es bereits in Kapitel 5.1 beschrieben ist, an.

6 Modellbildung

Zentraler Ansatz bei der Durchführung von Alterungstests geklebter Verbunde ist es, eine Aussage über die Langzeitbeständigkeit bei den zu erwartenden Einsatzbedingungen, basierend auf kurz- und mittelfristig verfügbaren Daten sowie Erfahrungswerten, zu treffen.

Die in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse ermöglichen einen entsprechenden Vergleich der verschiedenen Klimalagerungen und ihrer Auswirkungen auf die Zugscherproben. Dabei muss zwischen reversiblen und irreversiblen Veränderungen unterschieden werden. Sowohl in den Laboralterungsverfahren als auch bei den nicht zeittraffenden Verfahren konnten Anteile von reversiblen und irreversiblen Schädigungen beobachtet werden.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, die verschiedenen grundlegenden Mechanismen und ihren Einfluss auf die Festigkeit eines geklebten Verbundes differenziert zu betrachten, wie dies in Tabelle 33 beschrieben ist.

Tabelle 33: Einordnung der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen in Bezug zu Festigkeitsveränderung und Bruchbild

		Kohäsives Bruchbild	Adhäsives Bruchbild
Festigkeitsabfall	moderat	Die Schwächung der nebenvalenten Wechselwirkungen verringert die Bindungskräfte zwischen den Molekülen und die Festigkeit sinkt, wobei die Gleitung in der Regel steigt. Effekt ist reversibel	Die Schwächung der nebenvalenten Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Substrat führt zu einer reduzierten Haftung, was sich als adhäsives Bruchbild bemerkbar macht. Effekt ist reversibel.
	hoch	Über die Schwächung der nebenvalenten Bindungen hinaus treten die Wassermoleküle in Konkurrenz zu den Bindungen des Polymerrückgrates. Effekt ist nicht reversibel.	Über die Schwächung der nebenvalenten Bindungen hinaus treten die Wassermoleküle in Konkurrenz zu den Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Substrat und besetzen die Bindungsstellen dauerhaft. Effekt ist nicht reversibel.

Zusammenfassend heißt dies, dass die beschriebenen moderaten Festigkeitsveränderungen auf physikalische Wechselwirkungen mit Wassermolekülen zurückzuführen und bei Trocknung entsprechend reversibel sind. Die irreversiblen Festigkeitsveränderungen können auf chemische Veränderung (z.B. Kettenbrüche), welche bekanntermaßen auf deutlich längeren Zeitskalen ablaufen als die physikalischen Wechselwirkungen, zurückgeführt werden.⁸⁰

Auch wenn nach Auslagerung in den nicht zeittraffenden Alterungstests hauptsächlich moderate Festigkeitsveränderungen in Folge von reversiblen Mechanismen zu erwarten waren, wurde bei einigen Proben auch ein hoher Festigkeitsabfall beobachtet. Dies ist jedoch größtenteils nicht auf chemische Veränderungen zurückzuführen, sondern wird durch überlagerte Effekte, die nicht eindeutig spezifiziert werden können, hervorgerufen.

Zeigen sich nach Alterung im VDA 621-415 Test nur moderate Festigkeitsveränderungen auf Grund reversibler Effekte, ergeben sich lediglich im VW PV 1200 Test aufgrund der harschen Klimabedingungen hohe Festigkeitsabfälle und irreversible Veränderungen. Diese gehen bei plasmabehandelten Oberflächen und deutlichen Festigkeitseinbußen (> 20 %) in der Regel mit makroskopisch adhäsiven Bruchflächen oder einem Bruch im Substrataufbau der organischen Beschichtung (vergleiche Tabelle 15 und Tabelle 16) einher. Auch mittels DMTA-Messungen konnten irreversible Veränderungen im Polymernetzwerk durch den VW PV 1200 Test aufgezeigt werden.

Für die weitere Modellbildung wird der VW PV 1200 Test nicht weiter berücksichtigt, da die induzierten Alterungsmechanismen mit irreversiblen Veränderungen einhergehen, welche in Art und Auswirkung nicht mit den übrigen Alterungstests übereinstimmen. Vielmehr liegen für die folgende Modellbildung reversible Alterungsmechanismen im Fokus.

Die Festigkeitsveränderungen nach Lagerung in nicht zeittraffenden Alterungsverfahren sowie im VDA 621-415 Test für plasmavorbehandelte ASA-Folien Substrate schwanken in einem Bereich von +20 % bis -20 % (vergleiche Tabelle 19, Abbildung 50, Abbildung 51 und Abbildung 52). Dabei wird deutlich, dass bei den Proben aus der Freibewitterung und vom Feldfahrzeug der Zeitpunkt der Probenentnahme einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, da die Klimabedingungen der jüngeren Vergangenheit einen stärkeren Einfluss auf das Ergebnis haben als weiter zurückliegende.

Aus diesen Gründen ist eine einfache lineare Korrelation zur Prognose der Langzeitstabilität unter anwendungsspezifischen Einsatzbedingungen basierend auf Daten aus Laboralterungsverfahren über einen zeitlichen Proportionalitätsfaktor nicht möglich. Vielmehr muss bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen den verschiedenen Auslagerungstests der Einfluss der klimatischen Bedingungen in Form einer zeitlichen Gewichtung berücksichtigt werden.

6.1 Mathematisches Modell

Die grundsätzliche Annahme des Modells beruht darauf, dass die jüngsten Klimaeinflüsse die größte Auswirkung auf die Festigkeit der Verbindung haben. Demnach werden die Klimafaktoren über der Auslagerungsdauer, ausgehend vom jüngsten hin zum ältesten, linear abnehmend gewichtet. Zudem fokussiert sich das Modell auf die reversiblen Wechselwirkungen des Verbundes durch Feuchtigkeit. Als Ergebnis erhält man die „gewichtete mittlere Feuchtigkeit“ $\bar{\rho}_w$ welche sich folgendermaßen darstellen lässt:

$$\bar{\rho}_w = \frac{\sum_{t=1}^n \rho_{w(t)} * \frac{t}{n}}{n} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

mit:

$\bar{\rho}_w$: gewichtete mittlere Feuchtigkeit in g/m³

$\rho_{w(t)}$: absolute Feuchtigkeit in g/m³

n: Anzahl der Messwerte im Betrachtungszeitraum

Zur Vereinfachung wurde ausschließlich der Feuchtigkeitseinfluss und die Diffusion in die Klebfuge berücksichtigt. Die Abgabe von Feuchtigkeit an die Umgebung wird nicht explizit berücksichtigt. Zudem wird in einschlägiger Literatur der Temperatureinfluss auf die Diffusionsparameter – zumindest in Grenzen – als vernachlässigbar dargestellt (vergleiche Kapitel 2.1).

6.2 Korrelation und Ergebnisse

Die Korrelation der Alterungseinflüsse aus verschiedenen anwendungsspezifischen Alterungsverfahren und dem VDA 621-415 Test wird im Folgenden exemplarisch am Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 aufgezeigt, da dieser Klebstoff die geringste Beeinflussung durch irreversible Schädigungsmecha-

nismen (vergleiche Auslagerung im VW PV 1200 Test) aufweist und somit am besten für eine Korrelation der reversiblen Mechanismen geeignet scheint.

Tabelle 34 stellt die gewichtete mittlere Feuchtigkeit in den verschiedenen Alterungsverfahren für die letzten 16 Wochen der Auslagerung sowie die gemessene Zugscherfestigkeit nach der jeweiligen Alterung dar. Der Zeitraum von 16 Wochen basiert auf der bereits in Kapitel 2.1 zitierten Annahme, dass die Feuchtigkeit mit ca. 1,5 mm pro Monat in die Klebung diffundiert und demnach ca. 16 Wochen benötigt, um in der Mitte der Fuge anzukommen. Für die Auslagerung im VDA 621-415 Test sind die Daten auf drei, sechs bzw. neun Wochen beschränkt und entsprechend linear gewichtet. Es sind nur solche Auslagerungen dargestellt, nach denen der Klebstoff Henkel Macroplast UK 8306 eine Festigkeit im Bereich $\pm 20\%$ vom Ausgangswert aufweist.

Tabelle 34: Gewichtete mittlere Feuchtigkeit und Zugscherfestigkeit von Henkel Macroplast UK 8306 in Abhängigkeit der Auslagerung

Auslagerung	Dauer	Gewichtete mittlere Feuchtigkeit 16 Wochen [g/m ³]	Zugscherfestigkeit gemessen [MPa]
Freibewitterung VDA 621-414	4 Monate	7,32	11,4
	8 Monate	6,33	11,2
	12 Monate	2,91	15,3
Mitteleuropa Fahrzeugdach	6 Monate	3,96	14,5
Mitteleuropa Fahrzeugunterboden	6 Monate	4,13	12,3
	12 Monate	5,86	12,3
Griechenland Fahrzeugunterboden	12 Monate	4,26	13,3
Osteuropa Fahrzeugdach	15 Monate	4,64	12,6
Osteuropa Fahrzeugunterboden	15 Monate	4,99	12,6
VDA 621-415	3 Wochen	10,35	11,2
	6 Wochen	10,4	11,3
	9 Wochen	10,42	10,6

Die größten Festigkeitsunterschiede innerhalb einer Auslagerung sind bei der Freibewitterung zu finden. Basierend auf den Daten der Freibewitterung wurde eine Korrelation zwischen der gewichteten mittleren Feuchtigkeit und der Zugscherfestigkeit berechnet.

Es liegt dabei folgender Zusammenhang vor:

$$y = -0,9075 x + 17,598 \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt dabei 0,94.

Mittels dieses Zusammenhangs ist eine Berechnung der erwarteten Zugscherfestigkeit τ_y mittels der gewichteten mittleren Feuchtigkeit $\bar{\rho}_w$ für bekannte Expositionen anderer Alterungsauslagerungen möglich:

$$\tau_y = (-0,9075 \bar{\rho}_w + 17,598) \quad \text{Gleichung 6.3}$$

Wenn die Auslagerungsdauer kleiner als die für die Berechnung von $\bar{\rho}_w$ herangezogene Dauer (hier 16 Wochen) ist, muss die oben genannte Formel um einen Korrekturterm erweitert werden:

$$\tau_y^* = (-0,9075 \bar{\rho}_w + 17,598) \frac{a}{16} + \frac{16-a}{16} \tau_0 \quad \text{Gleichung 6.3}$$

mit:

a: Auslagerungsdauer in Wochen

τ_0 : Ausgangsfestigkeit ungealtert

Bei Auslagerungen länger und gleich der für die Berechnung des $\bar{\rho}_w$ Wertes herangezogene Dauer wird die oben beschriebene Formel für τ_y verwendet.

Abbildung 60 vergleicht die berechnete Zugscherfestigkeit mit den tatsächlich gemessenen Werten des Klebstoffs Henkel Macroplast UK 8306.

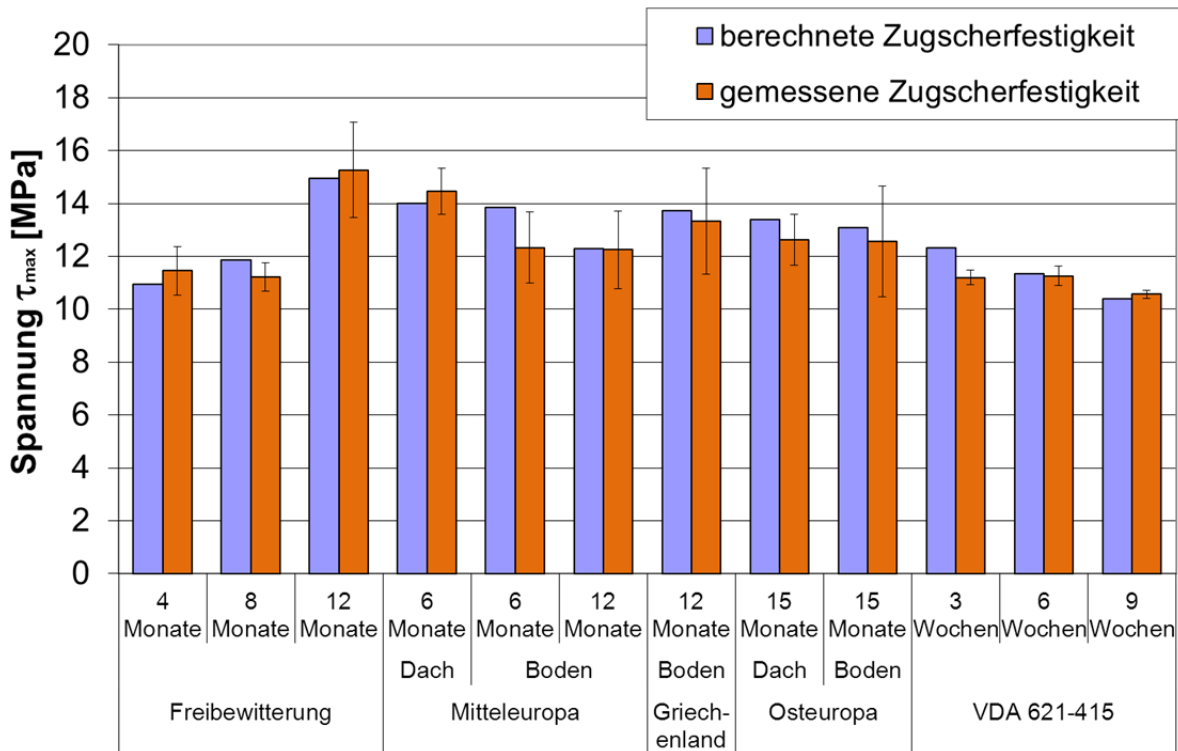


Abbildung 60: Gemessene und berechnete Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306

Die berechneten Zugscherfestigkeiten liegen größtenteils innerhalb des Signifikanzniveaus der gemessenen Werte. Die mittlere absolute Abweichung über alle Lagerungen beträgt lediglich 0,54 MPa.

Demnach kann das Modell für die Vorhersage der Zugscherfestigkeit genutzt werden, sofern reversible Alterungsmechanismen dominieren.

Bei der Beurteilung des Modells muss aber auch berücksichtigt werden, dass ausschließlich die reversiblen Veränderungen betrachtet wurden. Auf deutlich längere Zeiträume bezogen wird der Einfluss der chemischen Wechselwirkungen des Wassers auf den Klebverbund zunehmen und die Vorhersagegenauigkeit einschränken. Zudem wurde der Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsparameter des Klebstoffes nicht berücksichtigt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit von geklebten Verbunden mit organischen bandbeschichteten Feinblechen konnten zum einen bestätigen, wie entscheidend die Wahl der richtigen Probengeometrie für die erfolgreiche Kennwertbestimmung ist. Zum anderen ergibt sich aus den Alterungsversuchen, dass für eine gut ausgeführte Klebung bei den untersuchten anwendungsspezifischen Klimabedingungen und Auslagerungszeiten vor allem reversible Alterungsmechanismen relevant sind. Sind die genannten Punkte gewährleistet, so bietet sich mit dem diskutierten Modell eine Möglichkeit, mittels gezielter Alterungsversuche die Zugscherfestigkeit in anderen Expositionsszenarien vorherzusagen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probengeometrie für die Zugscherprüfung von organisch bandbeschichteten Blechen (CoCoBond-Probe) erzeugt einen Mehrwert bei der Kennwertermittlung. Dies ist hauptsächlich auf zwei Faktoren zurückzuführen. Erstens gewährleistet diese Probengeometrie, dass die korrosive Unterwanderung der organischen Bandbeschichtung zuverlässig verhindert wird und ermöglicht somit insbesondere in zeitraffenden Laboralterungsverfahren eine sinnvolle Kennwertermittlung. Zweitens treten durch die Verstärkung der dünnen Bleche weniger Biegung und Zugverformung am Füge teil auf. Dies verbessert die Kennwertermittlung bei der Zugscherprüfung dahingehend, dass die Scherung weniger stark durch Biegespannungen überlagert und eine sinnvolle Auswertung des Verformungsverhaltens des Klebstoffs möglich ist.

Neben der Entwicklung einer geeigneten Probengeometrie für Studien zur Langzeitbeständigkeit geklebter Verbunde aus organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen, lag der Fokus der Untersuchungen auf eben jener Langzeitbeständigkeit. Die Ergebnisse zu den beobachteten Einflussfaktoren sind im Folgenden zusammengefasst.

- Die Oberflächenvorbehandlung mit Atmosphärendruckplasma erzeugt eine lanzeitbeständigere Klebung im Vergleich zur Wischaktivierung mit

- lösungsmittelhaltigen Vorbehandlungsprodukten, da die für die Benetzung und Anbindung des Klebstoffs wichtige Oberflächenenergie, insbesondere der polare Anteil, deutlich gesteigert werden kann. Zudem konnte gezeigt werden, dass die lösemittelhaltigen Vorbehandlungen den Substrataufbau durch Quellung schädigen können.
- Die beiden eingesetzten Laboralterungsverfahren nach VDA 621-415 und nach VW PV 1200 zeigen deutliche Unterschiede im Schädigungspotential, wobei letzterer aufgrund der extremeren Temperaturen, der größeren Temperaturamplitude und der häufigen Wechsel deutlich schärfere Prüfbedingungen aufweist. Eine Unterscheidung der Oberflächenvorbehandlung und der Einfluss auf die Beständigkeit wird erst durch den Einsatz des Klimawechseltests VW PV 1200 ermöglicht, da im VDA 621-415 die Unterschiede durch die Oberflächenvorbehandlungen nur gering sind.
 - Aufgrund der extremen Klimaparameter des VW PV 1200 Tests eignet sich dieser Tests allerdings nicht für die zeitraffende Alterung von europäischen Klimabedingungen, da andere Schädigungsmechanismen induziert werden. Der Alterungstest eignet sich allerdings sehr wohl für eine schnelle Prüfung mit einer hohen Sicherheitsreserve, allerdings mit dem Nachteil, dass unter Umständen Proben versagen, welche unter anwendungsrelevanten Bedingungen nicht versagt hätten.
 - Die ebenfalls untersuchte Oberflächenvorbehandlung Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung ergab für das organisch bandbeschichtete Blech Pladur-E eine nochmals deutlich verbesserte Langzeitbeständigkeit im Vergleich zu reiner Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung. Dies ist insbesondere von Interesse, da die Beständigkeit des Verbundes mit Pladur-E Substrat durch die Vorbehandlung mit Atmosphärendruck-Plasma nicht wie bei ASA-Folien Substraten gesteigert werden konnte.
 - Die Substrate unterscheiden sich aber insbesondere dahingehend, dass die Zugscherfestigkeit von Verbunden mit Pladur-E Substrat, bedingt durch den Aufbau der organischen Beschichtung, auf 12,5 MPa begrenzt ist, da hier die Beschichtung versagt. Im Vergleich dazu ermöglichen Verbunde mit ASA-Folien Substraten Zugscherfestigkeiten von mehr als 18 MPa ohne ein Versagen im Substrataufbau.

- Die Beständigkeit der ASA-Folien Beschichtung ist besser als die der Pladur-E Beschichtung, wie die Versuche an Feldfahrzeugen belegen konnten. Dies kann in der deutlich niedrigeren Glasübergangstemperatur der Beschichtungsmaterialien der Pladur-E Beschichtung von 60°C im Vergleich zu 107°C bei der ASA-Folie begründet sein.
- Die in den nicht zeittraffenden Auslagerungstests gelagerten Proben zeigen reversible Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, welche auf physikalische Wechselwirkungen mit Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Darüber hinausgehende Festigkeitsverluste sind auf überlagerte Effekte, welche in Zusammenhang mit der Probengeometrie und der Montage stehen könnten, zurückzuführen.
- Durch die Reversibilität der Feuchtekonzentration im Klebstoffpolymer bestimmt der Zeitpunkt der Probenentnahme im Falle von nicht zyklischen Versuchen wie der Freibewitterung und der Feldfahrzeuglagerung darüber, wie stark die Festigkeitsveränderungen ausgeprägt sind (vergleiche u.a. Tabelle 20).

Basierend auf den gewonnen Ergebnissen konnte für reversible Alterungseffekte ein mathematisches Modell zur Korrelation der unterschiedlichen Alterungstests abgeleitet werden. Hiermit ist die Vorhersage der zu erwartenden Restfestigkeit für ein bekanntes Expositionsprofil möglich.

Betrachtet man diese Erkenntnisse im Hinblick auf die Nutzbarkeit für Studien zur Langzeitbeständigkeit von geklebten Verbindungen mit organisch bandbeschichteten Blechen, so ergeben sich weitere Fragestellungen wie in zukünftigen Studien auf den beschriebenen Erkenntnissen aufgebaut werden kann. Diese lassen sich methodisch in die drei Bereiche Weiterentwicklung der Probengeometrie, ergänzende Versuche mit anderen Parametern und Aufbauten sowie Untersuchungen in anderen Klimatests unterscheiden.

Die Weiterentwicklung der Probengeometrie insbesondere im Hinblick auf den Zielkonflikt zwischen einem unter Umständen problematischen Probenspalt im Bereich der Klebung (kritisch bei gefrierendem Wasser) und dem Wunsch nicht im umgeformten Bereich der organischen Beschichtung zu kleben, birgt Potential für eine Verbesserung der Kennwertermittlung und eine Erhöhung der Zuverlässigkeit. Des Weiteren erschwert der präparative Aufwand bei der

Probenherstellung die Nutzung in großen Versuchsserien. Hier wäre eine Weiterentwicklung durch Optimierung der Probenherstellung z.B. dem Entfallen der Rundung beim Verstärkungsblech möglich.

Die Untersuchungen zur Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung mit HMDSO haben für das Pladur-E Substrat vielversprechende Ergebnisse mit guter Beständigkeit gezeigt. Hier wäre es sinnvoll die Plasmabeschichtung weiterzuentwickeln und sowohl chemisch als auch physikalisch auf weitere organische Beschichtungen, unter anderem auch für die ASA-Folienbeschichtung, anzupassen.

Des Weiteren wäre für das bessere Verständnis der Zusammenhänge zwischen den zeitraffenden und nicht zeitraffenden Alterungsversuchen eine größere Datenbasis bei konstanten Klimabedingungen hilfreich, um die Mechanismen der Festigkeitsabnahme besser auf die Expositionsprofile korrelieren und zwischen irreversiblen und reversiblen Mechanismen unterscheiden zu können. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Alterung unter gleichzeitiger mechanischer Last zudem nicht systematisch erfasst. Allerdings deuten manche Ergebnisse darauf hin, dass mit einer solchen komplexen Beanspruchung eine deutliche Verschärfung der Prüfbedingungen einhergehen würde.

Weitere Untersuchungen dieser genannten Aspekte würden helfen, das Langzeitverhalten der geklebten Verbunde besser zu verstehen und die Sicherheit gegen Versagen besser einschätzen zu können.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Einflussfaktoren auf Klebverbindungen	4
Abbildung 2:	Alterungsmechanismen in einer Kunststoffklebung.....	5
Abbildung 3:	Wasserkonzentration in der Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit.....	11
Abbildung 4:	Zuordnung der Unterkapitel zu den einzelnen Bereichen der geklebten Probe	15
Abbildung 5:	Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Urethanbildung.....	16
Abbildung 6:	Aufbau einer Kühlfahrzeugseitenwand.....	18
Abbildung 7:	Schematische Darstellung des Bandbeschichtungsprozesses (Quelle: Meuthen, Jandel in: Coil Coating Bandbeschichtung).....	19
Abbildung 8:	Schliffbild von Pladur-E Substrat	21
Abbildung 9:	DSC-Messung von Pladur-E Beschichtung	22
Abbildung 10:	Schliffbild von ASA-Folien Substrat.....	23
Abbildung 11:	DSC-Messung von ASA-Folien Beschichtung.....	24
Abbildung 12:	Oberflächenenergie von ASA-Folien Substrat vor und nach der Wischaktivierung	26
Abbildung 13:	Plasmaanlage Typ FG 1001 der Firma Plasmatreteat	27
Abbildung 14:	Oberflächenenergie nach der Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Parametern für Substrate mit der Oberfläche Pladur-E.....	28
Abbildung 15:	Oberflächenenergie nach der Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Parametern für Substrate mit der Oberfläche ASA-Folie	29
Abbildung 16:	Plasmaanlage vom Typ AS 400	30
Abbildung 17:	Vergleich der Randwinkel von zwei ungefüllten Klebstoffsystemen auf ASA-Folien und Pladur-E Substraten	32
Abbildung 18:	Einfluss des Puls-Pause-Verhältnisses (CT) auf die Randwinkel des ungefüllten Klebstoffs Körapur 842/20 im Vergleich mit verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auf Pladur-E Substrat.....	33
Abbildung 19:	Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit (v) auf die Randwinkel des ungefüllten Klebstoffs Körapur 842/20 im Vergleich mit verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auf ASA-Folien Substrat.....	33
Abbildung 20:	Randwinkel nach Plasmabeschichtung mit verschiedenen Precursor Dosierungen von HMDSO auf Pladur-E Substrat.....	34
Abbildung 21:	Randwinkel nach Plasmabeschichtung mit verschiedenen Precursor Dosierungen von HMDSO auf ASA-Folien Substrat	35
Abbildung 22:	Geklebte dünne Zugscherprobe aus bandbeschichtetem Blech nach 10 Wochen Auslagerung im Klimawechseltest VW PV 1200	37
Abbildung 23:	Schnittkantenschutz in der Praxis	38
Abbildung 24:	Schematische Darstellung der Probenherstellung einer CoCoBond-Probe	38

Abbildung 25:	Vergleich des Schubspannung-Gleitungs-Verhaltens von CoCoBond-Probe und dünner Zugscherprobe.....	42
Abbildung 26:	Geöffnete CoCoBond-Probenhälfte nach Auslagerung im VW PV 1200 Test.....	43
Abbildung 27:	Versuchsaufbau des Zugscherversuchs.....	45
Abbildung 28:	Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur E Substrat	46
Abbildung 29:	Beispielhaftes Degradationsdiagramm für die Alterung im Klimawechseltest VDA 621-415.....	47
Abbildung 30:	Vergleich von technischer und wahrer Spannungs-Dehnungs-Kurve	49
Abbildung 31:	Prüfstand für die Freibewitterung nach VDA 621-414	52
Abbildung 32:	Einsatzgebiete der Feldfahrzeuge (Quelle der Karte: http://www.openstreetmap.org).....	53
Abbildung 33:	USB-Datenlogger vom Typ EL-USB-2.....	54
Abbildung 34:	Schematische Darstellung des Probenhalters mit Probe und Datenloggern	55
Abbildung 35:	Montierte Proben auf dem Dach eines Kühlfahrzeugs	57
Abbildung 36:	Montierte Proben am Unterboden des Fahrzeugs.....	57
Abbildung 37:	Expositionsdiagramm für die Darstellung der Expositionsdauer über den Klimabedingungen	59
Abbildung 38:	Schematische Darstellung des Randwinkels und der Gleichung nach Young	60
Abbildung 39:	Randwinkel und Güte der Benetzung	60
Abbildung 40:	Versuchsaufbau Randwinkelmessung.....	61
Abbildung 41:	Schematischer Aufbau eines Michelson Interferometers.....	65
Abbildung 42:	FTIR-Spektrometer (links) und Probe auf ATR-Einheit (rechts)	66
Abbildung 43:	Zugfestigkeit und Dehnung des Klebstoffs SikaForce-7745 nach unterschiedlich langer Auslagerung im VW PV 1200 Test	68
Abbildung 44:	Zugfestigkeit und Dehnung des Klebstoffs Kömmerling Körapur 842/20 (links) und des Klebstoffs Henkel Macroplast UK 8306 (rechts) nach unterschiedlich langer Auslagerung im VW PV 1200 Test	69
Abbildung 45:	Vergleich unbehandelte und wischaktivierte ASA-Folien Oberfläche	74
Abbildung 46:	Schaden an der mit BASF Blechreiniger wischaktivierten ASA-Folien Oberfläche	75
Abbildung 47:	FTIR-Spektren der Bruchfläche klebstoffseitig, der Bruchfläche blechseitig sowie der mittels Atmosphärendruck-Plasmabeschichtung aufgetragenen Schicht	82
Abbildung 48:	Wasseraufnahmeverhalten von Henkel Macroplast UK 8306 und Kömmerling Körapur 842/20 im VW PV 1200 Test.....	86
Abbildung 49:	Endtemperaturen des Glasübergangsbereichs des Speichermoduls E' nach drei Wochen Laboralterung.....	87

Abbildung 50:	Temperaturverlauf für die Freibewitterung und Zuordnung der Auslagerungszeiträume	89
Abbildung 51:	Zugscherfestigkeiten von SikaForce-7745 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folien Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden.....	101
Abbildung 52:	Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folie Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden	104
Abbildung 53:	Zugscherfestigkeiten von SikaForce-7745 auf plasmavorbehandeltem ASA-Folie Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugdach	105
Abbildung 54:	Zugscherfestigkeit mit ASA-Foliensubstrat nach der Feldfahrzeuglagerung auf der Osteuropa-Route am Fahrzeugdach im Vergleich zum jeweiligen Ausgangswert.....	108
Abbildung 55:	Zugscherfestigkeit mit ASA-Foliensubstrat nach der Feldfahrzeuglagerung auf der Osteuropa-Route am Fahrzeugunterboden im Vergleich zum jeweiligen Ausgangswert	109
Abbildung 56:	Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur-E Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugdach.....	110
Abbildung 57:	Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbehandeltem Pladur-E Substrat nach Auslagerung am Fahrzeugunterboden	111
Abbildung 58:	Verschmutzungen im Bereich der Klebfuge einer nach der Feldfahrzeuglagerung am Fahrzeugunterboden vollständig getrennten Zugscherprobe	114
Abbildung 59:	Wasser im Probenspalt vor der Klebung, welches beim Gefrieren eine mechanische Last auf die Klebung erzeugt.....	115
Abbildung 60:	Gemessene und berechnete Zugscherfestigkeiten von Henkel Macroplast UK 8306.....	122

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Technische Eigenschaften der verwendeten Klebstoffsysteme.....	17
Tabelle 2:	Beschichtungsaufbau von Pladur-E Substrat	21
Tabelle 3:	Beschichtungsaufbau von ASA-Folien Substrat	23
Tabelle 4:	Parameterfeld der Plasmabehandlung zur Auswahl eines Parametersatzes.....	28
Tabelle 5:	Parameterfeld der Plasmabehandlung	29
Tabelle 6:	Standard-Prozessparameter für die Plasmaanlage vom Typ AS 400	31
Tabelle 7:	Parameter der Plasmabeschichtung für kleinstmögliche Randwinkel auf Pladur-E und ASA-Folien Substraten	36
Tabelle 8:	Präparationsprozess der neuen Probengeometrie (CoCoBond-Probe) ..	39
Tabelle 9:	Details zum Versuchsaufbau des Zugscherversuchs	44
Tabelle 10:	Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit während des Klimawechseltest VW PV 1200	51
Tabelle 11:	Probenmontage auf dem Probenträger	56
Tabelle 12:	Versuchsparameter für die DMA-Messungen.....	64
Tabelle 13:	Glasübergangstemperatur der Klebstoffe nach verschiedenen Alterungen	70
Tabelle 14:	Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbearbeiteten und wischaktivierten ASA-Folien Substraten nach Auslagerung im VDA 621-415 Klimawechseltest.....	72
Tabelle 15:	Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbearbeitetem und wischaktivierten ASA-Folien Substraten nach Auslagerung im VW PV 1200 Klimawechseltest.....	73
Tabelle 16:	Degradationsdiagramme von Kömmerling Körapur 842/20 auf plasmavorbearbeiteten und wischaktiviertem ASA-Folien Substraten nach Auslagerung in den zeitraffenden Laboralterungsverfahren	76
Tabelle 17:	Degradationsdiagramme von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbearbeiteten Substraten nach Auslagerung in den zeitraffenden Laboralterungsverfahren.....	78
Tabelle 18:	Vergleich der Zugscherfestigkeit von Henkel Macroplast UK 8306 auf plasmavorbearbeiteten und plasmabeschichteten bandbeschichteten Blechen nach Auslagerung im VW PV 1200 Test.....	80
Tabelle 19:	Klimaexpositionenprofile der Freibewitterung nach VDA 621-414	90
Tabelle 20:	Degradationsdiagramme nach Auslagerung in der Freibewitterung für plasmabehandelte ASA-Folien Substrate	92
Tabelle 21:	Veränderung der Festigkeit in Abhängigkeit vom Auslagerungszeitraum in der Freibewitterung	93
Tabelle 22:	Zuordnung der Auslagerungszeiträume zu den Routen und Vollständigkeit der Klimadaten.....	95
Tabelle 23:	Expositionsdiagramme für die Mitteleuropa-Route	96

Tabelle 24:	Expositionsdiagramme für Mitteleuropa-Route und Trocknung der Proben	97
Tabelle 25:	Expositionsdiagramme für die Griechenland-Route	98
Tabelle 26:	Expositionsdiagramme für die Osteuropa-Route.....	99
Tabelle 27:	Anzahl der Frost-Tau-Wechsel auf den verschiedenen Feldfahrzeugrouten	100
Tabelle 28:	Vergleich der Expositionsdiagramme für die Mitteleuropa-Route Fahrzeugunterboden und die Freibewitterung.....	102
Tabelle 29:	Expositionsdiagramme für die Griechenland-Route	103
Tabelle 30:	Vergleich der Expositionsdiagramme Fahrzeugunterboden und Fahrzeugdach für Mitteleuropa- und Griechenland-Route	106
Tabelle 31:	Temperaturverlauf und Amplituden für die Mitteleuropa-Route am Fahrzeugdach und am Unterboden	107
Tabelle 32:	Proben nach 12 Monaten Mitteleuropa-Route vom Fahrzeugdach und vom Fahrzeugunterboden	107
Tabelle 33:	Einordnung der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen in Bezug zu Festigkeitsveränderung und Bruchbild	117
Tabelle 34:	Gewichtete mittlere Feuchtigkeit und Zugscherfestigkeit von Henkel Macroplast UK 8306 in Abhängigkeit der Auslagerung	120

10 Literaturverzeichnis

- 1 Gruber, W.: *Hightech-Industrieklebstoffe: Grundlagen und industrielle Anwendung (Die Bibliothek der Technik Band 206)*. Landsberg Lech: Verlag Moderne Industrie, 2000, S. 62
- 2 Norm DIN EN 10169:2010. *Kontinuierlich organisch beschichtete (bandbeschichtete) Flacherzeugnisse aus Stahl - Technische Lieferbedingungen*
- 3 Meuthen, B. ; Jandel, A.-S.: *Coil Coating Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte*. 2. Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008, S. 216 ff.
- 4 N.N.: *Organisch bandbeschichtete Flacherzeugnisse aus Stahl*. Charakteristische Merkmale 093. Düsseldorf: Stahl-Informations-Zentrum, S. 42 ff.
- 5 Ehrenstein, G. W.: *Handbuch Kunststoffe-Verbindungstechnik*. München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 493
- 6 Menges, G. ; Haberstroh, E. ; Michaeli, W. ; Schmachtenberg, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Auflage. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2002, S. 333
- 7 Müller, B. ; Rath, W.: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das komplette Lehrbuch für Studium und Praxis*. Hannover: Vincentz Network, 2004, S. 27
- 8 Parbhoo, B. ; Sindrzimgre, T. ; Thomachot, M. ; Jouviet, E.: *Surface Treatment & Engineering of Plastics by Online Atmospheric Plasma for Industrial Applications*. Second International Conference on Joining Plastics, London, GB: Shrewsbury Rapra Technology, 2006
- 9 Gleich, H. *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch Niederdruck-Plasmatechnologie*. Duisburg, Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Dissertation, 2004
- 10 Ehrenstein, G. W.: *Handbuch Kunststoffe-Verbindungstechnik*. München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 462
- 11 Ehrenstein, G. W. ; Pongratz, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen, Band 1*. München: Carl Hanser Verlag, 2007, S. 142
- 12 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, S. 380 f.
- 13 Brockmann, W. ; Emrich, S.: *Wie lange halten vorbehandelte Aluminiumklebungen? (Teil 1)* in Adhäsion - Kleben & Dichten 5/2002. Wiesbaden: Springer Vieweg, S. 34 ff.
- 14 Brockmann, W. ; Dorn, L. ; Käufer, H.: *Kleben von Kunststoffen mit Metall*. Berlin; Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1989, S. 46
- 15 Steinhilper, W. ; Sauer, B.: *Konstruktionselemente Des Maschinenbaus 1: Grundlagen Der Berechnung und Gestaltung Von Maschinenelementen*. 8. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, S. 490
- 16 Vogt, D. *Durability of Adhesively Bonded Stainless Steel Joints under Accelerated Ageing Conditions*. Kaiserslautern, Universität

- Kaiserslautern, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Dissertation, 2009, S. 4
- 17 Adams, R. D. ; Wake, W. C.: *Structural Adhesives Joints in Engineering*. 2. Auflage. London: Chapman & Hall, 1997, S. 214
- 18 Adams, R. D. ; Wake, W. C.: *Structural Adhesives Joints in Engineering*. London, New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1984, S. 254 f.
- 19 Brockmann, W. ; Dorn, L. ; Käufer, H.: *Kleben von Kunststoffen mit Metall*. Berlin; Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1989, S. 70
- 20 Adams, R. D. ; Wake, W. C.: *Structural Adhesives Joints in Engineering*. London, New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1984, S. 251 f.
- 21 Klein, M.: *Ein Beitrag zur Erfassung von Emissionen bei der thermischen Belastung von Polyurethanhartschäumen*. München: Herbert Utz Verlag, 1999, S. 24
- 22 Eyerer, P. ; Hirth, T. ; Elsner, P.: *Polymer Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, S. 299
- 23 Menges, G. ; Haberstroh, E. ; Michaeli, W. ; Schmachtenberg, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Auflage. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2002, S. 386
- 24 Adams, R. D. ; Wake, W. C.: *Structural Adhesives Joints in Engineering*. 2. Auflage. London: Chapman & Hall, 1997, S. 208
- 25 Hrsg. Batzer, H.: *Polymere Werkstoffe - Band 3 Technologie 2*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1984, S. 170
- 26 Müller, B. ; Rath, W.: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das komplette Lehrbuch für Studium und Praxis*. Hannover: Vincentz Network, 2004, S. 125 f.
- 27 Pröbster, M.: *Baudichtstoffe - Erfolgreich Fugen abdichten*. 2. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2011, S. 167 f.
- 28 Brockmann, W. ; Geiß, P. L. ; Klingen, J. ; Schröder, B.: *Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 65
- 29 Brockmann, W. ; Geiß, P. L. ; Klingen, J. ; Schröder, B.: *Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 12 ff.
- 30 Bickermann, J. J.: *Causes of Poor Adhesion - Weak Boundary Layers in Industrial and Engineering Chemistry Volume 99*. 1967, S. 40 ff.
- 31 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, S. 373 f.
- 32 Wapner, K. *Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Haftung und Enthftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2006, S. 45
- 33 Adams, R. D. ; Wake, W. C.: *Structural Adhesives Joints in Engineering*. 2. Auflage. London: Chapman & Hall, 1997, S. 214 ff.
- 34 Kanzow, J. *Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Technische-Fakultät, Dissertation, 2004, S. 5 ff.

- 35 Ehrenstein, G. W.: *Polymer Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendungen*. 2. Auflage. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1999, S. 147 ff.
- 36 Kelmann, S. D. *Crosslinking and Stabilization of High Fractional Free Volume Polymers for the Separation of Organic Vapors from Permanent Gases*. Faculty of the Graduate School of the University of Texas at Austin, Dissertation, 2008, S. 17 ff.
- 37 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, S. 586
- 38 Brecher, C. H.: *Integrative Produktionstechnik für Hochlohnländer*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 540
- 39 Zeng, H.: *Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication*. Chicester: Wiley VCH, Chapter 12.4.1.4, 2013
- 40 Brockmann, W. ; Geiß, P. L. ; Klingen, J. ; Schröder, B.: *Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 63 ff.
- 41 Müller, B. ; Rath, W.: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das komplette Lehrbuch für Studium und Praxis*. Hannover: Vincentz Network, 2004, S. 134 f.
- 42 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, S. 97
- 43 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, S. 92
- 44 Technisches Datenblatt *Macroplast UK 8306 B 30*, Henkel KGaA Heidelberg, 15.11.2005
- 45 Technisches Datenblatt *Kömmerling Körapur 842/20*, Kömmerling Chemische Fabrik GmbH Pirmasens, Mai 2007
- 46 Technisches Datenblatt *SikaForce-7745 L30*, Sika Deutschland GmbH Bad Urach, Januar 2007
- 47 Pasternak, H. ; Feldmann, M. ; Dilger, K. ; Geiß, P. L. ; Ummenhofer, T. ; Mainz, J. ; Abeln, B. ; Ullmann, M. ; Wagner, A. ; Medgenberg, J.: *Neue Konstruktionen durch den Einsatz von Klebverbindungen im Stahlbau. Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 169 ZBG des Deutschen Ausschusses für Stahlbau*. Düsseldorf: Forschungsvereinigung Stahlanwendung e.V., 2008, S. 61 ff.
- 48 Wolfhard, D. ; Filthaut, C. ; Rogner, I. ; Schinking, B.: *Organisch vorbeschichtete Stahlfeinbleche für den Karosseriebau* Düsseldorf: ThyssenKrupp AG, 2003, S. 15
- 49 Meuthen, B. ; Jandel, A.-S.: *Coil Coating Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte*. 2. Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008, S. 109 ff.
- 50 N.N.: *Organisch bandbeschichtete Flacherzeugnisse aus Stahl* in Charakteristische Merkmale 093. Düsseldorf: Stahl-Informations-Zentrum: S. 6 ff.
- 51 Meuthen, B. ; Jandel, A.-S.: *Coil Coating Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte*. 2. Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008, S. 81 ff.

- 52 Meuthen, B. ; Jandel, A.-S.: *Coil Coating Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte*. 2. Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008, S. 85
- 53 *Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe.*
- 54 31. *Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen).*
- 55 Technisches Datenblatt *BASF Blechreiniger SV36-0305*, BASF Coatings AG Münster, Mai 2006
- 56 Technisches Datenblatt *Kömmerring Körabond HG 79*, Kömmerring Chemische Fabrik GmbH Pirmasens, Oktober 2007
- 57 Technisches Datenblatt *SikaCleaner-205*, Sika Deutschland GmbH Bad Urach, Dezember 2005
- 58 Goujon, M. ; Belmonte, T. ; Henrion, G.: *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma* in Surface & Coatings Technology Volume 188-189, Issue November - December, 2004. Elsevier Science, 2004, S. 756 ff.
- 59 Jacoby, B. *Abscheidung und Charakterisierung von Plasmapolymerschichten auf Fluorkohlenstoff- und Siloxan-Basis* Mainz, Johannes Gutenberg – Universität in Mainz, Fachbereich Physik, Dissertation, 2008, S. 87 f.
- 60 Norm DIN EN 1465:2009. *Klebstoffe - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen*
- 61 Norm DIN EN 14869-2:2004. *Scherprüfung für dicke Füge-teile*
- 62 Norm DIN EN 54459:2011. *Strukturklebstoffe - Prüfung von Klebverbindungen - Herstellung von Zugscherproben aus bandbeschichteten Feinblechen*
- 63 N.N.: *Optische Dehnungsmessung mit digitaler Bildverarbeitung - Produktinformation ME 46* Messphysik Materials Testing GMBH, Fürstenfeld, Österreich,
- 64 Norm DIN EN ISO 10365:1995. *Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder*
- 65 Norm DIN EN ISO 527-2:1996. *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*
- 66 Norm Volkswagen Prüfvorschrift 1200 -:2004. *VW PV 1200 - Fahrzeugteile - Prüfung der Klimawechselfestigkeit (+80/-40) °C*
- 67 Norm VDA 621-414:1982. *Verband der Automobilindustrie e.V. - Anstrichtechnische Prüfungen - Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen durch Freibewitterung unter Verwendung von Salz*
- 68 Norm VDA 621-415:1982. *Verband der Automobilindustrie e.V. - Anstrichtechnische Prüfungen - Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder Beanspruchung*

- 69 Norm DIN EN ISO 9227:2006. *Korrosionsprüfungen in künstlichen
Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen*
- 70 Norm DIN EN ISO 6270-2:2005. *Beschichtungsstoffe - Bestimmung der
Beständigkeit gegen Feuchtigkeit - Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung
von Proben in Kondenswasserklimaten*
- 71 Norm DIN EN ISO 291:2008. *Kunststoffe - Normalklimate für
Konditionierung und Prüfung*
- 72 Technisches Datenblatt *Lasca EL-USB-2*, Lasca Electronics Wiltshire,
Großbritannien, September 2010
- 73 Young, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids* in Philosophical
Transactions of the Royal Society. London: 1805, S. 65 ff.
- 74 Norm Entwurf DIN EN 828:2010. *Klebstoffe - Benetzbarkeit -
Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der freien
Oberflächenenergie fester Oberflächen*
- 75 Harrick, N. J.: *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: Wiley, 1967
- 76 Fahrenfort, J.: *Attenuated total reflection - A new principle for the useful
infrared reflection spectra of organic compounds* in Spectrochimica Acta
Volume 17. 1961, S. 698 ff.
- 77 Goos, F. ; Hänchen, H.: *Ein neuer und fundamentaler Versuch zur
Totalreflexion* in Annalen der Physik Band 436, Heft 7-8. Weinheim:
1947, S. 333 ff.
- 78 Schürmann, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 2.
Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, S. 104
- 79 Ehrenstein, G. W. ; Pongratz, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen, Band
1*. München: Carl Hanser Verlag, 2007, S. 144
- 80 Habenicht, G.: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6.
Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, S. 382

Liste der Studien- und Diplomarbeiten

Die in der folgenden Tabelle genannten Studien- und Diplomarbeiten haben einen Beitrag zu den Ergebnissen dieser Arbeit geliefert.

Typ der Arbeit	Titel der Arbeit	Student
Studienarbeit	Ermittlung des Wasseraufnahmeverhaltens von kalthärtenden Klebstoffsysteme	Benjamin Strass
Studienarbeit	Alterungsvorgänge in Klebverbunden mit organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen unter mechanischer Belastung	Christian Schanne
Studienarbeit	Beständigkeitsuntersuchungen an Klebverbunden aus organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen	Jan Stock
Studienarbeit	Veränderung der Glasübergangstemperatur zweikomponentiger Polyurethanklebstoffe durch Quellung in Klimawechseltests	Matthias Henning
Diplomarbeit	Aushärtungskinetik und hygrothermisches Quellverhalten struktureller Polyurethan-Klebstoffe	Pascal Bernd
Studienarbeit	Beständigkeitsuntersuchungen an Klebverbunden aus organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen	Ruben Friedland
Studienarbeit	Beständigkeitsuntersuchungen an Klebverbunden aus organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen	Sebastian Wagner

Liste der Veröffentlichungen

Die in der folgenden Tabelle genannten Veröffentlichungen haben einen Bezug zu den Ergebnissen aus dieser Arbeit.

Art der Veröffentlichung	Titel	Referenz
Vortrag mit Beitrag im Tagungsband	Prozessoptimierung des langzeitbeständigen Klebens von organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen	Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, 9. Kolloquium, 10.-11. Februar 2009, Frankfurt a.M.
Vortrag mit Beitrag im Tagungsband	Long-Term-Durable Bonding of Coil Coated Steel Sheets	32nd Annual Meeting of The Adhesion Society, Inc.; 2009, 15. - 18.02.2009, Savannah, GA, USA
Vortrag mit Beitrag im Tagungsband	Beständigkeit geklebter bandbeschichteter Blechverbunde im Nutzfahrzeugbau	Fügen im Automobilbau 2009, 28. – 30.04.2009, Bad Nauheim
Artikel in Fachzeitschrift	Feinbleche mit kalthärtenden 2K-Klebstoffen verbinden	KEM Fachzeitschrift für Konstrukteure; Sonderheft 1; 2009; Konradin Verlag R. Kohlhammer
Vortrag mit Beitrag im Tagungsband	Prozessoptimierung des langzeitbeständigen Klebens von organisch bandbeschichteten Stahlfeinblechen	Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, 10. Kolloquium, 23.-24. Februar 2010, Frankfurt a.M.
Vortrag mit Beitrag im Tagungsband	Durability of bonded Coil Coated Steel sheets under Service Conditions	4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 26. - 30.09.2010, Arcachon, France

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Mark Pascal Kötter
Geburtsort: Wuppertal
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1990 – 1994 Gymnasium in Wuppertal
1994 – 1999 Gymnasium in Soest
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

2000 – 2006 Studium an der Universität Paderborn im Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen
Abschluss: Diplom-Wirtschaftsingenieur

Berufliche Tätigkeiten

2006 – 2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern (AWOK), Prof. Dr.-Ing Paul L. Geiß
2010 – 2015 Produktionstechniker und Laborleiter der technischen Abteilung eines Unternehmens