

Application Report

Optimierung der Vorbehandlung von Metalloberflächen für Verklebungen im Fahrzeugbau

Application report: AR264d
Industry section: adhesives, coating, car
Author: Dr. Thomas Skrivanek
Date: April 2009



Method:



Drop Shape Analyzer –
DSA100

Keywords: contact angle, polar and disperse parts, adhesion, surface free energy

Leichtes Metall, schwer zu kleben

Abstract

Kleber zeigen schlechte Haftungseigenschaften auf Aluminium. Aluminiumlegierungen werden deshalb in Konversionsbädern vorbehandelt, um sie auf die Klebung vorzubereiten. Vor allem im Fahrzeugbau werden solche präparierenden Verfahren zunehmend wichtig. Eine gängige Methode ist die Tauchbadbehandlung mit den Wirkstoffen Hexafluortitan- oder -zirkonsäure. Die Prozessparameter Verweilzeit, Temperatur und Konzentration haben großen Einfluss auf die Oberflächenenergie und deren polaren und dispersiven Anteil – Größen, die eng mit dem Benetzungs- und Adhäsionsverhalten der Oberfläche zusammenhängen und daher die Klebefestigkeit und das Alterungsverhalten der Klebung maßgeblich beeinflussen. Das Österreichische Forschungsinstitut *ofi* hat eine mit öffentlichen Mitteln geförderte Studie zur Vorbehandlung von Aluminiumlegierungen durchgeführt, an der KRÜSS beteiligt war. Neben Messungen der Klebefestigkeit und des Alterungsverhaltens wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, um den Einfluss der Badparameter Verweilzeit und Temperatur auf die Oberflächenenergie und deren polaren und dispersiven Anteil zu untersuchen.

Hintergrund

Die industrielle Bedeutung von Leichtmetall-Klebeverbindungen hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen, vor allem in der Automobilindustrie. Bei manchen neuen Fahrzeugen hat sich die Klebestrecke von Aluminiumlegierungen gegenüber älteren Fabrikaten verdreifacht. Die Langzeithaltbarkeit von Leichtmetallklebungen ist zu einem wichtigen Qualitäts- und Kostenfaktor geworden.

Stark reduzierende Metalle wie Aluminium bilden an der Luft stabile, passivierende Oxidationsschichten mit vergleichsweise geringer freier Oberflächenenergie (OFE) und entsprechend schlechter Benetzbarkeit und Adhäsivität. Um diese zu verbessern, werden Aluminiumlegierungen in Konversionsbädern behandelt.

Ziel der Vorbehandlung ist die Erhöhung der OFE der Legierung. Der Prozess wird anhand der Parameter Verweilzeit, Temperatur und Konzentration geführt, die allesamt die OFE beeinflussen. Für die Benetzung ist nicht nur der Betrag der OFE maßgeblich. Die polaren und dispersiven Anteile der OFE spielen ebenfalls eine große Rolle. Mit Kontaktwinkelmessungen kann die Auswirkung der Behandlung auf die Oberflächenenergie und auf deren polaren und dispersiven Anteil überprüft werden.

Durchgeführte Untersuchungen

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchung wurden verschiedene Aluminiumlegierungen mit den Konversionsbadwirkstoffen Hexafluortitansäure und Hexafluorzirkonsäure behandelt und anhand der genannten Prozessparameter untersucht.

Für die hier vorgestellten Kontaktwinkelmessungen wurden die Parameter Verweilzeit und Temperatur variiert. Nach den Badbehandlungen wurde die OFE der Proben und deren polare und dispersive Anteile nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble bestimmt [2;3;4]. Als Testflüssigkeiten wurden Wasser, Dijodmethan und Ethylenglycol verwendet.

Parallel wurden nach der Behandlung der Anteil an gebundenen Zirkonium- bzw. Titanatomen per energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) gemessen, Klebeverbindungen hergestellt und die mechanische Anfangsfestigkeit und die Festigkeit nach verschiedenen Alterungsversuchen gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [1] dargestellt.

Badführung und Klebefestigkeit

Die Messungen der Klebefestigkeit lieferten hinsichtlich der Oberflächenbehandlung zusammengefasst zwei wichtige Ergebnisse [1]:

- 1) Ob die Klebung alterungsbeständig ist, hängt wesentlich von der Anfangsfestigkeit ab. Schon beim ersten Kontakt zwischen Kleber und Metall entscheidet sich, ob die Klebeverbindung alterungsbeständig ist. Mithin ist die Anfangsbenetzung der Oberfläche ein entscheidender Einflussfaktor.
- 2) Es ist kein systematischer Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und der Klebefestigkeit für alle Kombinationen zwischen Legierungen und Klebern erkennbar. Die Abhängigkeit der Klebefestigkeit von den Badparametern verlief bei verschiedenen Proben völlig unterschiedlich. Zum Beispiel wurde bei der Legierung AW6016 mit einem einkomponentigen Epoxidharz die höchste Festigkeit bei verhältnismäßig hoher Badtemperatur und langer Verweilzeit festgestellt. Legierung AW7020 zeigte mit demselben Kleber die höchste Festigkeit zwar ebenfalls bei höherer Temperatur, aber bei kurzer Verweilzeit.

Oberflächenenergieergebnisse

Bei den genannten Beispielproben war der unterschiedliche Einfluss der Verweilzeit auch bei den Oberflächenenergien zu beobachten: Legierung AW6016 hat die höchste Oberflächenenergie bei der längsten Verweilzeit, Legierung AW7020 bei der kürzesten. Das korreliert mit den folgenden Auftragungen der OFE gegen die Verweilzeit, die bei AW6016 mit positiver, bei AW7020 mit negativer Steigung verlaufen.

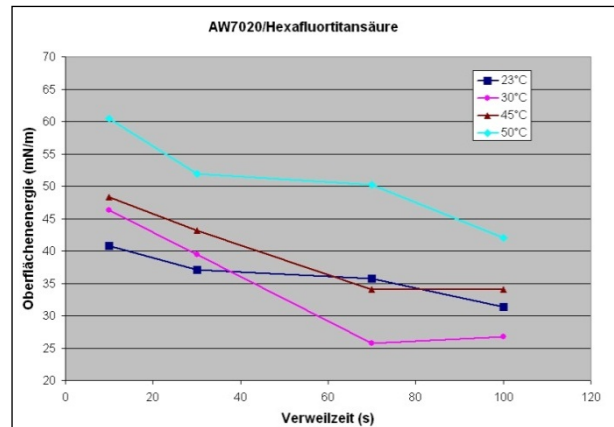
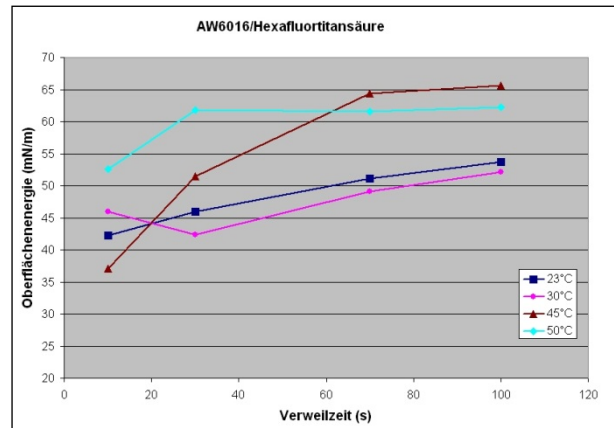


Abb.1: Abhängigkeit der OFE von der Verweilzeit im Konversionsbad

Für die Festigkeit der Klebeverbindung ist jedoch nicht allein die Höhe der OFE der Legierung maßgeblich. Die Untersuchungen zur Klebefestigkeit [1] zeigten keine Übereinstimmung des Festigkeitsmaximums mit der maximalen OFE der Legierung für alle verwendeten Kleber. Als mögliche Ursache hierfür wird die unterschiedliche Ausprägung der jeweiligen polaren und dispersiven Wechselwirkungsanteile an der Metall-Kleber-Grenzfläche diskutiert.

Polare und dispersive Wechselwirkungen

Die Oberflächenenergie einer Phase kann als Summe polarer und dispersiver Wechselwirkungsanteile beschrieben werden. Bei Kontakt mit einer angrenzenden Phase gilt, dass Gleiches mit Gleichem wechselwirkt. Die polaren Anteile einer Phase bilden mit den polaren Anteilen der angrenzenden Phase Wechselwirkungen aus, die dispersiven mit den dispersiven. Die Adhäsion einer angrenzenden Phase hängt davon ab, wie ähnlich sich die Phasen hinsichtlich des polaren und dispersiven Anteils der OFE sind. Zum Beispiel kann eine Legierung trotz hoher OFE eine geringe Affinität zum Kleber besitzen, wenn der Festkörper starke polare und der Kleber vorwiegend dispersive Wechselwirkungen ausbildet. Die beste Adhäsion ist zu erwarten, wenn bei hoher OFE der Legierung gleichzeitig deren Polarität mit der des Klebers übereinstimmt. Um das Klebeergebnis im Vorwege abschätzen zu können, reicht ein einfacher Benetzungstest der Legierung oft nicht aus – er erlaubt keine Aufspaltung in die OFE-Komponenten.

Eine Darstellung des prozentualen Anteils der polaren Wechselwirkungen an der Gesamt-OFE („Oberflächenpolarität“) für die Probe AW7020 zeigt beispielhaft, dass diese Größe keinem so einheitlichen Trend folgt wie der Gesamtbetrag der OFE. Die Polarität kann je nach Temperatur mit zunehmender Verweilzeit fallen, ansteigen oder ein Minimum durchlaufen.

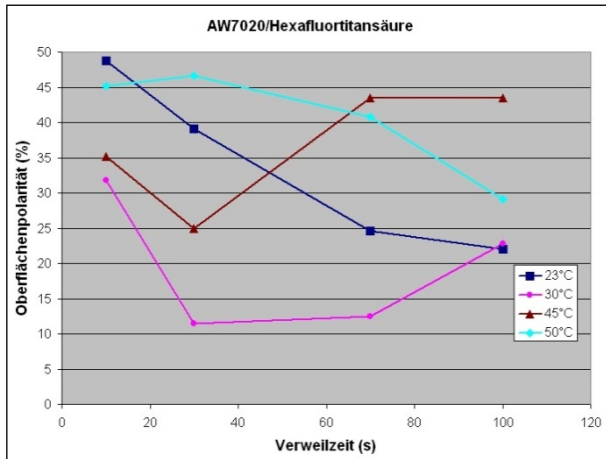


Abb. 2: Abhängigkeit der Oberflächenpolarität der Probe AW7020 von der Verweilzeit

Der höchste für die Probe AW7020 gemessene Wert der Gesamt-OFE wurde bei einer Verweilzeit von 10 s und einer Temperatur von 50°C erreicht (s. Abb. 1). Die Oberflächenpolarität beträgt bei diesen Badparametern 45% (s. Abb. 2).

Ideal für die Legierung AW7020 wäre ein Kleber mit einer Oberflächenpolarität von ebenfalls 45%. Meistens liegen polare Anteile von organischen Klebern niedriger, sodass das Festigkeitsmaximum oft nicht bei denselben Badparametern liegt wie die maximale Gesamt-OFE der Legierung.

Sind die oberflächenenergetischen Eigenschaften des Klebers bekannt, dann kann mit Hilfe der OFE-Ergebnisse der Legierung und der berechneten Polaritäten abgeschätzt werden, wie hoch die Affinität des Klebers zur Oberfläche ist.

Fazit

Die Kontaktwinkelmessungen im Rahmen der Studie zeigen, dass die Änderung der Verweilzeit und der Temperatur bei verschiedenen Legierungen zu einer Erhöhung oder auch zu einer Verringerung der OFE und der Polarität führen kann. Ein systematischer Trend kann nicht nachgewiesen werden; das jeweilige System ist bezüglich der OFE und der polaren und dispersiven Anteile separat zu untersuchen.

Kontaktwinkelmessungen sind ideale Sensoren, um die Badführung für eine bestimmte Legierung und für die Verwendung eines bestimmten Klebers zu optimieren. Generell ist es wichtig, eine möglichst hohe Oberflächenenergie von Kleber und Metall zu erreichen, mit möglichst ähnlichen polaren und dispersiven Anteilen. Diese beiden Größen - hohe OFE und Ähnlichkeit des prozentualen polaren Anteils zwischen Legierung und Kleber - sind die Voraussetzung für eine hohe Anfangsfestigkeit und Langzeitstabilität der Klebung.

Literatur

- [1] W. Preusser, J. Kammerer, Ph. Gutenbrunner, T. Skrivanek, R. Dutter, M. Tacker: Welchen Einfluss nimmt die Vorbehandlung. In: Adhäsion 11/2007. S. 36-41.
- [2] D. H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: J. Adhesion 2 (1970), S. 66-81.
- [3] D. Owens; R. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. In: J. Appl. Polym. Sci 13 (1969), S. 1741-1747.
- [4] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: Farbe und Lack 77, 10 (1971), S. 997-1005.

Die KRÜSS GmbH dankt den beteiligten Mitarbeitern des ofi; insbesondere Herrn Jochen Kammerer für die Durchführung der Kontaktwinkelmessungen und Herrn Dr. Werner Preusser für die Veröffentlichung der Daten.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>