

Ultraschalluntersuchung der Alterung von gleichzeitig mechanisch und klimatisch belasteten Klebverbunden

Ute Rabe, Udo Netzelmann, Ulrike Schwabe, Sigrun Hirsekorn

Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP, Campus E3.1, 66123 Saarbrücken, Deutschland
E-Mail: Ute.Rabe@fraunhofer.izfp.de

Einleitung

Kleben gewinnt als Fügeverfahren insbesondere im Leichtbau zunehmend an Wichtigkeit. Klebungen können im praktischen Einsatz Kombinationen von mechanischer Last und Umwelteinflüssen ausgesetzt sein, die mit den heute standardisierten Methoden der Versagensanalyse und Lebensdauerprognose nicht erfasst werden. In einem Gemeinschaftsprojekt mit der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik der Universität Kaiserslautern (AWOK), dem Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) der Universität des Saarlandes und dem Fraunhofer IZFP wurden polymere Klebverbindungen hergestellt, unter gleichzeitiger mechanischer und klimatischer Beanspruchung gealtert und mit Ultraschall sowie zerstörenden und spektroskopischen Verfahren vor und nach der Alterung charakterisiert. Zwei verschiedene Probensätze wurden bei mechanischer Belastung einer Temperatur von 60°C in Immersion bzw. in trockener Luft ausgesetzt und während der Alterung mit Ultraschall geprüft.

Ultraschallprüfung vor und nach der Alterung

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Klebstoffe auf Epoxidharzbasis verwendet, und zwar ein ein- und ein zweikomponentiger Basisklebstoff („1K-EP-Basis“, „2K-EP-Basis“) und ein kommerzieller Klebstoff („1K-EP-Kom“). Es wurden 2 mm dicke Zugproben aus reinem Klebstoff gefertigt, sowie Zugscherproben und Keilspaltproben mit Fügeparten aus rostfreiem Stahl und einer Klebschichtdicke von 0,3 mm. Die Proben wurden mit Zug bzw. durch Keileintrieb mechanisch belastet und gleichzeitig verschiedenen Klimaten ausgesetzt (z.B. Freibewitterung, 80°C/95 % rel. Luftfeuchte, 60°C Immersion in Wasser, 60°C trockene Luft). Die Belastungsdauer betrug 8 Wochen bis zu 24 Monate.

Bei einer zerstörungsfreien Prüfung der Klebschichten sollten herstellungsbedingte Fehler wie z.B. Poren und alterungsbedingte Änderungen wie Risse, Delaminationen und Änderungen in den Eigenschaften des Klebstoffvolumens vor allem im Randbereich detektiert werden. Da geklebte Komponenten Mehrschichtsysteme aus Materialien mit verschiedenen akustischen Eigenschaften sind und das Polymer der Klebschicht den Ultraschall verhältnismäßig stark dämpft, kommen spezielle Verfahren zum Einsatz. Zum Beispiel können Dickeneigenschwingungen im geschichteten System Fügepart-Klebstoff-Fügepart genutzt werden [1] oder geführte Wellen, die sich in den Schichten senkrecht zur Dickenrichtung ausbreiten [2]. Werden elektrisch leitfähige Substrate verwendet, so können Plattenwellen auch über elektromagnetische Kräfte im Fügepart

angeregt werden (EMUS-Technik) [3]. Bekannt sind ferner die Zweiwinkel-Ultraschallspektroskopie [4] und verschiedene nichtlineare Ultraschall-Verfahren, um die Haftkraft zu bestimmen [5, 6].

Bei den hier vorliegenden Proben zeigten Ultraschall-Laufzeitmessungen in Kontakttechnik mit Frequenzen von 2,25 MHz und 5 MHz kleine alterungsbedingte Änderungen in den Volumeneigenschaften der Klebstoffe. Die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten der Klebstoffe 1K-EP-Basis, 2K-EP-Basis und 1K-EP-Kom betragen vor der Alterung $2,29 \pm 0,05$ mm/ μ s, $2,65 \pm 0,04$ mm/ μ s und $2,72 \pm 0,03$ μ m/ μ s. Im Mittel nahmen die Schallgeschwindigkeiten durch die Alterung um 2,5 % bis 5 % zu. Eine Ausnahme bildete der kommerzielle Klebstoff nach Immersion in Wasser bei 60°C, hier nahm die Schallgeschwindigkeit um 9,9 % ab. Versuche mit nichtlinearem Ultraschall wurden ebenfalls durchgeführt. Aufgrund von Schwankungen der Oberflächenqualität (Topografie, Klebstoffreste) und daraus resultierenden Schwankungen der in die Probe eingekoppelten Schallamplitude war jedoch eine schnelle reproduzierbare Auswertung der zahlreichen Messungen im Verlauf der Alterung nicht möglich. Als besonders geeignet erwies sich hingegen die Hochfrequenz-Ultraschallprüfung der Keilspaltproben in Tauchtechnik.

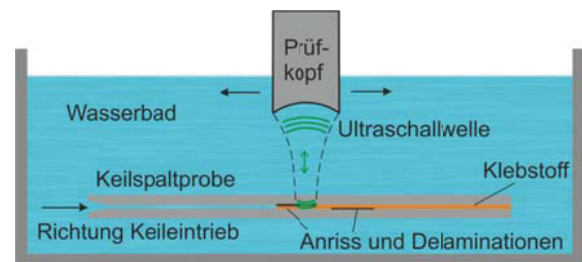


Abbildung 1: Prinzip der Ultraschallprüfung der Keilspaltproben mit fokussierendem Prüfkopf in Tauchtechnik. Die Fläche der Probe, in der sich die Klebschicht befindet, wird mit Hilfe eines mechanischen Scanners abgetastet. Das Bild zeigt die Keilspaltprobe im Querschnitt. In den offenen Teil der Probe wird zur mechanischen Belastung der Keil eingetrieben.

Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 1. Es wurde ein fokussierender Prüfkopf mit 25 MHz Mittenfrequenz verwendet. Die Oberfläche der Keilspaltprobe wurde im Bereich der Klebschicht abgetastet. Im Puls-Echo Modus wurde zu jedem Bildpunkt ein A-Bild erzeugt, digitalisiert und in einem Rechner abgespeichert. Aus diesen Volumendaten können mit einer im IZFP programmierten Auswertesoftware Standard-B- und C-Bilder oder Ultraschall-Laufzeitbilder erzeugt werden, oder es können

frei definierbare Auswertungen vorgenommen werden. Abb. 2 (a) zeigt ein Ultraschall-C-Bild einer Klebschicht im Ursprungszustand vor der Alterung. Die Keilspaltproben sind 150 mm lang und 25 mm breit, der geklebte Abschnitt hat eine Länge von 65 bis 70 mm. Der homogene Kontrast im Bereich zwischen den gestrichelten Linien zeigt, dass die Klebschicht keine Fehler aufweist. Am linken und rechten Rand erzeugen geringe Klebstoffmengen, die über den erwünschten Bereich hinaus in die Fuge zwischen die Stahlsubstrate gelaufen sind, einen wechselnden Farbkontrast.

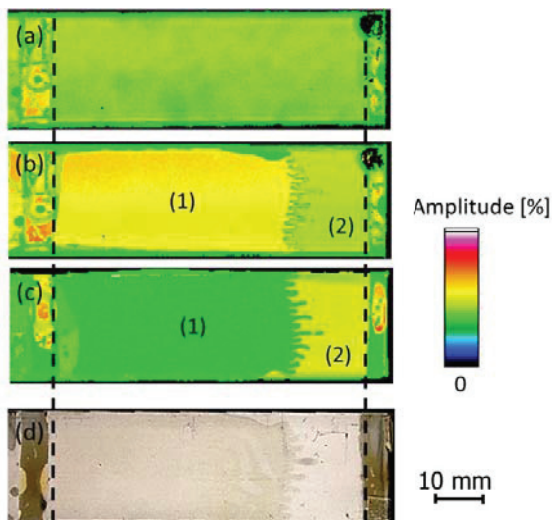


Abbildung 2: Klebschicht (2K-EP-Basis) einer Keilspaltprobe (a) Ultraschall-C-Bild vor der Alterung (b) Ultraschall-C-Bild nach der Alterung mit (1) delaminiertem Bereich und (2) intaktem Bereich der Klebschicht (c) Ultraschall-C-Bild nach der Alterung, gemessen von der Rückseite der Probe aus, (d) Optische Aufnahme der Bruchfläche nach Zerstörung der Probe. Die Klebschicht liegt zwischen den gestrichelten Linien.

Nach der Referenzmessung wurde der Keil eingetrieben, die Probe wurde 16 Wochen bei 80°C und 95% relativer Luftfeuchtigkeit gealtert, anschließend wurde der Keil wieder entfernt, und die Probe wurde dem Fraunhofer IZFP zur erneuten Messung überstellt. Abb. 2 (b) zeigt den C-Scan nach der Alterung, der einen deutlichen Kontrastwechsel aufweist. Die Probe wurde gewendet und von der Rückseite aus ein weiteres Mal abgebildet (Abb. 2 (c)). Aus der Kontrastinversion kann man schließen, dass die Klebschicht in Bereich (1) an der zweiten Grenzfläche Stahl-Klebschicht delaminierte, während sie in Bereich (2) noch haftete wie vor der Alterung. Der Vergleich mit dem optischen Bruchbild Abb. 2 (d) bestätigt den komplexen Verlauf der Rissfront.

Ultraschallprüfung während der Alterung

Die Ultraschallprüfung erlaubt also, den Rissfortschritt während der Alterung abzubilden, ohne die Probe zu zerstören. Um auch während der Alterung bei 60°C in Immersion Messungen durchführen zu können, ohne die Proben in ein kaltes Wasserbad tauchen zu müssen, wurde eine Ultraschallanlage mit Temperaturkontrolle (RP845, LAUDA Dr. R. Wobster GmbH, Lauda-Königshofen) aufgebaut. Ein äußeres Bad mit Heizung ist mit Schläuchen

und Pumpen mit der Ultraschallwanne verbunden. Sensoren und eine spezielle Schaltung sorgen dafür, dass die Temperatur im Wasserbad auf einem Sollwert gehalten wird und dass der Wasserpegel im Ultraschallbad konstant bleibt. Bei Betrieb mit Wasser beträgt die maximale Regeltemperatur der Anlage 80°C. Die Schallgeschwindigkeiten des Wassers und der Polymere, die akustischen Impedanzen, die Dämpfung und die piezoelektrischen Eigenschaften des Wandlermaterials hängen jedoch von der Temperatur ab. Voruntersuchungen zeigten in Summe eine starke Abnahme (mehr als 20 dB) der Ultraschall-Signalamplitude im Temperaturintervall von 25°C bis 60°C. Fokussierende Ultraschall-Prüfköpfe enthalten ferner Klebschichten, die ebenfalls in warm-feuchtem Klima beschleunigt altern. Um einen sicheren Dauerbetrieb nahe an der Auslagerungstemperatur der Proben zu gewährleisten, wurden die Messungen daher bei 40°C durchgeführt.

Zunächst wurden wiederum Referenzmessungen an den ungeschädigten Proben aufgenommen. Dann wurde der Keil eingetrieben, und die Proben wurden über eine Stunde im Wasserbad kontinuierlich beobachtet. Nach jeder Aufnahme wurden die Proben gewendet, d.h. die Messungen fanden im Wechsel von der Ober- und Unterseite aus statt. Anschließend wurden die Proben bei 60°C in deionisiertem Wasser im Klimaschrank gelagert und nur für weitere Messungen kurzfristig in die Ultraschallwanne umgelagert. Die zeitlichen Abstände zwischen den Messungen wurden schrittweise vergrößert. Die Gesamtdauer der Alterung betrug 8 bzw. 16 Wochen.

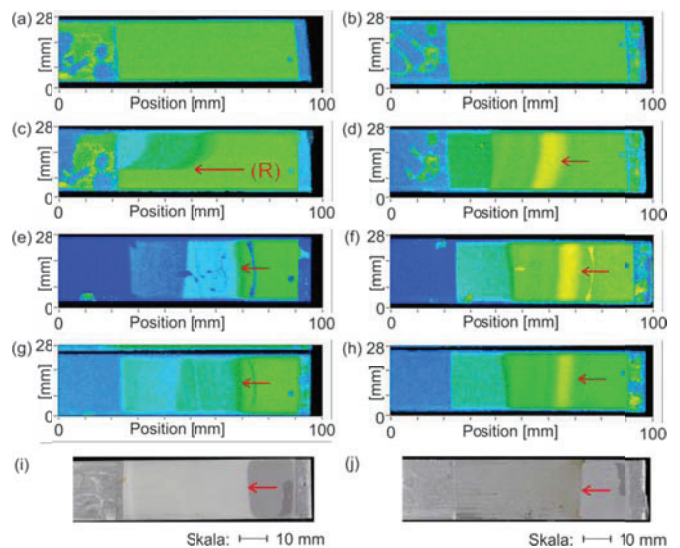


Abbildung 3: Ultraschall-C-Bilder aus einer Messreihe an einer in Immersion gealterten Keilspaltprobe, (a) und (b) Referenzmessung vor Keileintrieb, (c) direkt nach Keileintrieb, (d) 10 min nach Keileintrieb, (e), (f) nach 9 Tagen, (g), (h) nach 8 Wochen, (i), (j) optische Bruchbilder der Probe. Die roten Pfeile zeigen die Position der Rissfront.

In Abb. 3 sind einige wenige Bilder aus einer Messreihe an einer in Immersion gealterten Keilspaltprobe mit 1K-EP Basisklebstoff zu sehen. Die linke Spalte Abb. 3 (a), (c), (e), (g), (i) zeigt die von der Vorderseite aus aufgenommenen C-Bilder bzw. das Bruchbild auf dem oberen Stahlsubstrat, und

die rechte Spalte Abb. 3 (b), (d), (f), (h), (j) zeigt C-Bilder, die von der Rückseite aus aufgenommen wurden und das Bruchbild auf dem unteren Stahlsubstrat. In dieser Klebschicht bildete sich der Riss direkt nach Keileintrieb. Für die Aufnahme eines Bildes wurden ca. 10 Minuten benötigt. Der Riss entstand während des Scannens, siehe Abb. 3 (c), (R), nachdem bereits einige Rasterlinien abfahren worden waren. Der Riss wuchs, die Geschwindigkeit des Risswachstums nahm ab, und die Risslänge konvergierte im Zeitraum von weniger als 20 Minuten auf ihren endgültigen Wert. Durch Vergleich mit dem Bruchbild wird deutlich, welche Kontrastwechsel im Ultraschallbild die Rissfront anzeigen. Es fällt dabei auf, dass bei den von der Rückseite aus aufgenommenen Bildern links neben der Rissfront ein schmaler Bereich mit erhöhter Schallamplitude zu verzeichnen ist, der bei den von der Vorderseite aus aufgenommenen Bildern fehlt.

Die Bedeutung der Kontraste im Ultraschall-C-Bild erschließt sich bei Betrachtung der B-Bilder in Abb. 4 und Abb. 5. Unabhängig davon, welche Seite der Probe oben liegt, erhält man als erstes Signal ein Eintrittsecho in die Probe (Grenzfläche Wasser/Stahl). Das nächste Echo stammt von der Rückwand des jeweils oben liegenden Stahlsubstrats (Puls I). Wenn die Klebschicht auf beiden Substraten haftet, folgt anschließend das Rückwandecho der Klebschicht (Echo Klebstoff/Stahl). Die Amplitude dieses Echos ist sehr viel kleiner als die der beiden ersten Echos. Dennoch ist dieses Echo besonders aussagekräftig hinsichtlich der Eigenschaften der Klebschicht, weshalb das Intervall für die Erstellung der C-Bilder um dieses Echo gelegt wurde. Der Prüfabstand wurde zusätzlich so gewählt, dass der Fokus des Schallfeldes in der Ebene der Klebstoffrückwand lag. Unten in Abb. 4 ist schematisch die Probe mit dem Keil gezeigt. Das B-Bild und die Skizze zeigen, dass sich in dem hier ausgewählten Fall ein Wasserspalt zwischen dem oberen Substrat und der Klebschicht gebildet hat, die Klebschicht also am unteren Substrat haftete.

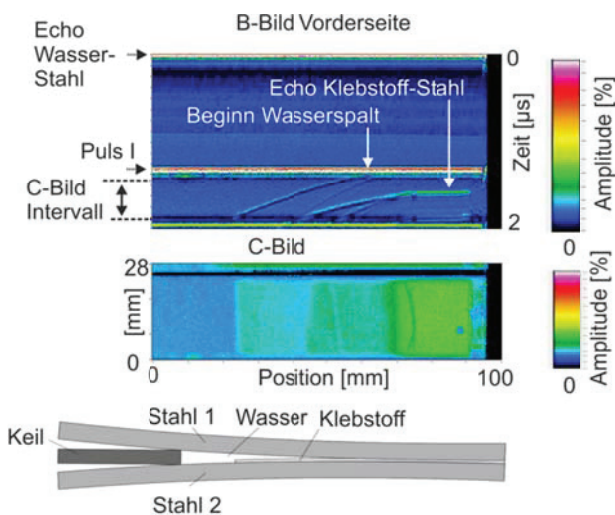


Abbildung 4: B-Bild (oben), C-Bild (Mitte) und schematische Skizze der Keilspaltprobe (unten). In diesem Fall war die Klebschicht am oberen Substrat (Stahl 1) delaminiert.

Wird die Probe gewendet, also von der Unterseite aus abgebildet, ergibt sich die in Abb. 5 gezeigte Situation. Nun erkennt man, dass das Rückwandecho der Klebschicht über die gesamte Länge der Klebschicht parallel zu Puls I verläuft, denn die Klebschicht haftet noch an der nun oben liegenden Seite. Die akustische Impedanz von Wasser Z_W ist kleiner als die des Klebstoffs Z_K ($Z_W < Z_K$). Für die akustische Impedanz von Stahl Z_{St} gilt dagegen $Z_{St} > Z_K$. Daher kommt es zu einer Phasenverschiebung um 180° zwischen dem Echo Klebstoff-Wasser und dem Echo Klebstoff-Stahl. Im Bereich zwischen der Zone, in der die Klebschicht noch intakt ist und der Zone, in der sie sich eindeutig vom Substrat Stahl 1 gelöst hat, entsteht eine konstruktive Interferenz, die für die Zunahme der Echoamplitude verantwortlich ist. Diesen Bereich könnte man als „kissing Bond“ bezeichnen, denn die Öffnung des Spalts ist in diesem Bereich noch so gering, dass sie mit den in der Ultraschallprüftechnik üblichen Laufzeitmessungen nicht in Form eines zusätzlich auftretenden Echos dargestellt werden kann.

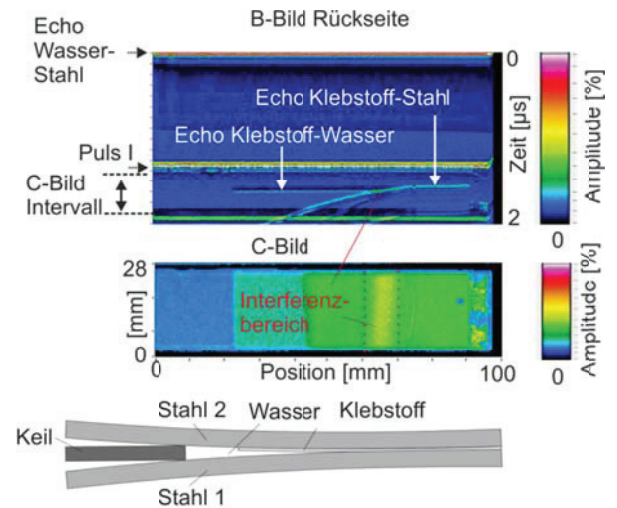


Abbildung 5: B-Bild (oben), C-Bild (Mitte) und schematische Skizze der Keilspaltprobe (unten). Es handelt sich um dieselbe Probe, wie in Abb. 4, diese wurde lediglich vor der Messung gewendet.

Die Diskussion des Kontrasts zeigt, dass die Position der Rissfront im Ultraschallbild auf besser als 1 mm genau bestimmt werden kann. Auf diese Weise wurden insgesamt 60 Proben während der Alterung untersucht. Die Keilspaltproben mit den Basisklebstoffen zeigten alle ein schnelles Risswachstum ähnlich wie in Abb. 3. Die Risslänge und der Zeitpunkt der Rissentstehung variierten stark. Einige Proben blieben bis zum Ende der Auslagerung intakt, einige delaminierten vollständig. Der kommerzielle Klebstoff hingegen versagte nicht großflächig adhäsiv an den Grenzflächen zum Substrat. Die C-Bilder der Klebstoffschicht änderten sich daher im Verlauf der Alterung nur wenig, wie in Abb. 6 gezeigt ist. Nach 16 Wochen hat sich in dem hier dargestellten Beispiel am linken Rand der Klebschicht, d.h. in der Richtung zum Keil hin, der Kontrast geändert. Die in Abb. 6 gezeigten Bilder wurden von der Oberseite aus aufgenommen. Bei Proben mit kommerziellem Klebstoff änderte sich der Kontrast nicht,

wenn die Proben gewendet wurden. Aus dieser Tatsache kann man schließen, dass Änderungen in den Eigenschaften des Klebstoffvolumens vorlagen und keine Delaminationen an den Grenzflächen. Dies wird durch das Bruchbild bestätigt.

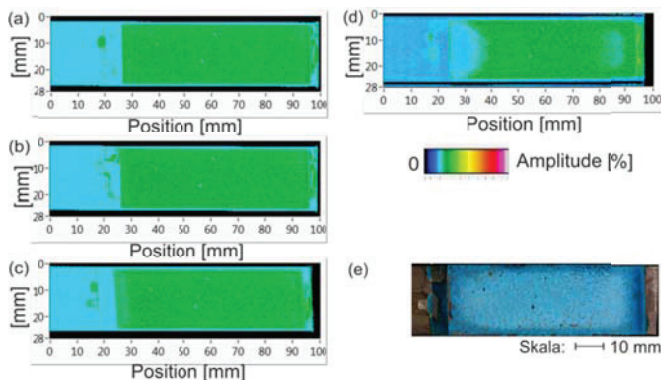


Abbildung 6: Ultraschall-C-Bilder einer bei 60°C in Immersion gealterten Keilspaltprobe mit kommerziellem Klebstoff. (a) Referenzmessung (b) direkt nach Keileintrieb (c) nach 3 Tagen (d) nach 16 Wochen (e) Bruchbild.

Eine Verbesserung des Kontrasts konnte erzielt werden, indem die Laufzeit zwischen dem Echo Klebstoff/Stahl (Puls I) und dem Rückwandecho des Klebstoffs zur Bildgebung genutzt wurde. Hierzu wurde über ein speziell erstelltes Auswerteprogramm zunächst die betreffende Laufzeit bei allen Datensätzen punktweise bestimmt und abgespeichert. Anschließend wurde die Differenz zwischen der Laufzeit in der Referenzmessung t_{Ref} und der Laufzeit in den späteren Messungen t_{Aus} während der Auslagerung bestimmt. Nach längerer Auslagerung ist, wie in Abb. 7 zu sehen, die Laufzeit überall in der Klebstoffschicht im Vergleich zur Referenzmessung angestiegen. Besonders in Keilnähe hat sich die Laufzeit erhöht, vermutlich weil sich hier die Klebfuge geweitet hat. Schon die Messungen an den Volumenproben hatten gezeigt, dass der kommerzielle Klebstoff bei Kontakt mit Wasser aufquillt und dass die Schallgeschwindigkeit abnimmt. Beide Effekte führen zu einer Zunahme der Laufzeit.

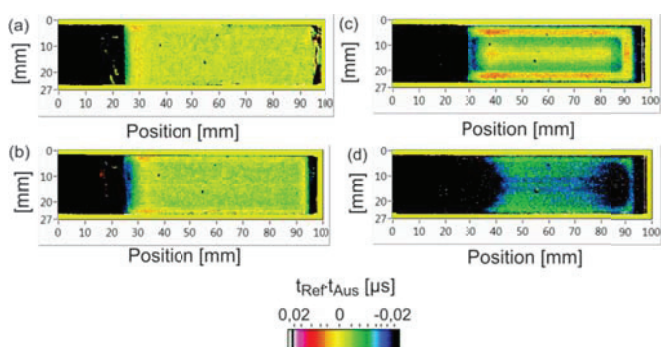


Abbildung 7: Ultraschall-Laufzeit-Bilder einer bei 60°C in Immersion gealterten Keilspaltprobe mit kommerziellem Klebstoff. Es ist jeweils die Laufzeitdifferenz im Vergleich zur Referenzmessung abgebildet. (a) Direkt nach Keileintrieb (b) 1 Tag nach Keileintrieb (c) nach 17 Tagen (d) nach 16 Wochen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Hochfrequenz-Ultraschalltechnik bietet die Möglichkeit, Klebschichten in situ während der Alterung abzubilden und damit Risse, die Bildung von Delaminationen und Änderungen in den Eigenschaften des Klebstoffvolumens zu erkennen, ohne dass die Klebschicht zerstört werden muss. Bei sorgfältiger Analyse der Ultraschallsignale kann die Lage der Rissfront bestimmt werden. Ferner kann unterschieden werden, ob und an welcher Oberfläche die Klebschicht adhäsiv versagte. Die genaue Auswertung der B-Bilder würde es bei zukünftigen Messungen erlauben, die Proben nur noch von einer Seite aus abzubilden und auf das Wenden und anschließend nochmalige Abbilden der Proben zu verzichten.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn R. Friedland, Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik der Universität Kaiserslautern (AWOK) für die Überlassung der Bruchbilder. Diese Arbeiten wurden von der Forschungsvereinigung Stahlanwendung (FOSTA), Vorhaben 17458N, im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF), gefördert.

Literatur

- [1] J.M. Allin, P. Cawley, M.J.S Lowe, "Adhesive disbond detection of automotive components using first mode ultrasonic resonance", *NDT&E international* 36 (2003), p. 503-514
- [2] E.Y. Maeva, I.A. Severina, B. O'Neill, F.M. Severin, R.G. Maev, "Some Approaches of ultrasonic evaluation of metal sheets adhesive bonds", *Review of Quantitative Nondestructive Evaluation Vol. 23*, ed. by D.O. Thompson and D.E. Chimenti (2004), p. 937-943
- [3] M. Hirao, H. Ogi, *EMATS for Science and Industry*, Kluwer Academic Publisher, 2003
- [4] S.I. Rokhlin, L. Wang, B. Xie, V.A. Yakovlev, L. Adler, "Modulated angle beam ultrasonic spectroscopy for evaluation of imperfect interfaces and adhesive bonds", *Ultrasonics* 42 (2004), p. 1037-1047.
- [5] M. Rothenfuß, M. Mayr, J. Baumann, *Ultrasonics* 2000, 38, p. 322-326
- [6] S. Hirsekorn, M. Hirsekorn and P.P. Delsanto, "Nonlinear Ultrasonic Transmission Through Thin Bonded Interfaces: Theoretical Background and Numerical Simulations", in "The universality of nonclassical nonlinearity, with applications to NDE and Ultrasonics", Ed. P.P. Delsanto, Springer, NewYork, 2007, p. 231-250