

THz-Sensorik zur Bestimmung der Alterung von Klebverbunden

Dr. Andreas Winkel, Dipl.-Ing. Martin Kahlmeyer, Prof. Dr.-Ing. Stefan Böhm,
Universität Kassel;
M.Sc. Jochen Taiber, Dr. Eva-Maria Stübling, Dr. Stephan Sommer, M.Sc. Fatima
Taleb, M.Sc. Mikhail Mikerov, Prof. Dr. Martin Koch, Philipps-Universität Marburg

Abstract

Es existieren aktuell keine industriell relevanten Verfahren, die es ermöglichen, den Alterungszustand von Klebungen auch nach Jahren des Einsatzes im Feld zerstörungsfrei beurteilen zu können. THz-Sensorik kann hier erste Lösungsansätze liefern. Vorgestellt werden im Folgenden Messungen in Transmission zur Bestimmung von Veränderungen von Klebstoffen und polymeren Substraten, Reflexionsmessungen an Klebverbunden und das THz-Imaging.

1. Einleitung

Kleben gewinnt unter den Füge-technologien noch immer an Bedeutung, unter anderem begünstigt durch den zunehmenden Einsatz neuer innovativer Produkte und Herstellungsprozesse, beispielsweise im Leichtbaubereich. Als Nachteile sind die aufwendige Auslegung, Berechnung und Prozesskontrolle zu nennen. Diese Aspekte sind allerdings vor einem Sicherheitshintergrund zu verstehen: Die Gebrauchssicherheit einer Klebung muss für den jeweiligen Anwendungsbereich und die angestrebte Standzeit zuverlässig gewährleistet werden können. Aus diesem Grund ist auch ein grundlegendes Verständnis von Alterungsprozessen von Klebstoffen und Klebverbunden nötig, aber auch eine in der industriellen Praxis nutzbare Technologie, um den Alterungsgrad einer Klebverbindung zerstörungsfrei beurteilen zu können. Erste, vielversprechende Ansätze existieren beispielsweise zur Validierung des klebtechnischen Fertigungsprozesses, indem Klebungen direkt nach dem Fügen auf Einschlüsse, Fehlstellen etc. durch bildgebende Verfahren untersucht werden. Zu nennen sind hier Thermografie [1] und Shearografie [2]. Derzeit fehlen allerdings Verfahren, um die Qualität bzw. Leistungsfähigkeit einer Klebung (den sog. „Alterungszustand“) auch nach Jahren der Verwendung im Feld zuverlässig beurteilen zu können. Die Autoren möchten daher einen Überblick über verschiedene Methoden geben, auf welche Weise die THz-Sensorik hier ansetzen kann.

2. Terahertz-Spektroskopie

Bei Terahertz-Strahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 0,03 bis 3,0 mm bzw. einer Frequenz von 100 bis 10.000 GHz (0,1 bis 10 THz). In einem THz-Spektrometer wird dieser Frequenzbereich häufig durch photoleitende Antennen erzeugt und detektiert: Der Strahl einer Laserquelle, welcher in zwei Pfade (Emitter- und Detektorpfad) aufgeteilt wird, trifft zum einen auf einen Halbleiter (z. B. GaAs) und erzeugt so freie Ladungsträger, welche durch eine angelegte Spannung beschleunigt werden (Emitterpfad). Die dadurch emittierte THz-Strahlung trifft nach Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Probe auf die Detektorantenne, welche durch den zweiten Teil des Laserstrahls (Detektorpfad) zur Detektion von Strahlung bzw. zur Erzeugung eines Photostroms befähigt wird. Die zeitliche Abtastung des Signals erfolgt dabei über eine Verzögerungseinheit, die den Detektorpfad verkürzt oder verlängert (Bild 1).

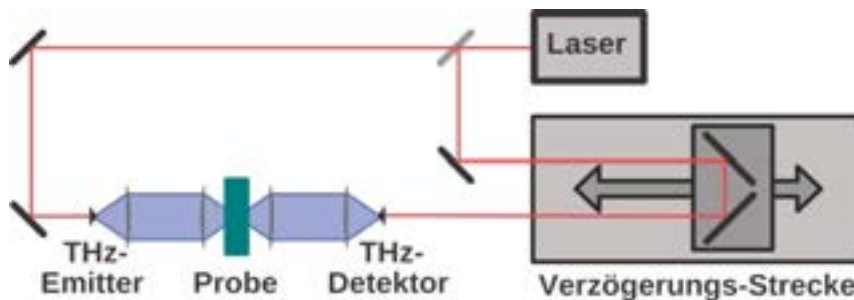


Bild 1: Schema eines THz-Spektrometers [nach 3].

Die THz-Sensorik deckt mittlerweile unterschiedlichste Anwendungsbereiche ab: Als bildgebendes Verfahren eingesetzt lassen sich beispielsweise Produktionsgüter auf Schädigungen und Fremdkörper untersuchen oder Personen an Sicherheitskontrollen an Flughäfen „durchleuchten“ [4]. Chemische Substanzen können durch die Aufnahme von THz-Spektren, vergleichbar der FT-IR-Spektroskopie, identifiziert werden, was u. a. bei der Rauschmitteluntersuchung zum Einsatz kommt. Zusätzlich können auch Schichtdicken [5] sowie der Glasübergangsbereich von Kunststoffen charakterisiert [6] oder die Vernetzung von Klebstoffen [7] verfolgt werden. Auch sind den Ultraschallverfahren ähnliche tomografische Messungen möglich. Die Vielfalt der unterschiedlichen Einsatzgebiete liegt auch in der Kompatibilität zahlreicher Materialien begründet, die mittels der vergleichsweise energiearmen THz-Strahlung beschädigungsfrei untersucht werden können. Hierzu zählen Lebensmittel, Polymere, Pflanzen bzw. Holz, Gestein, zum Teil auch Glas. Metalle wiederum reflektieren THz-Strahlung zu stark; auch die Absorption stark wasserhaltiger dicker Substanzen ist so hoch, dass im Strahlengang kein Transmissionssignal mehr detektiert werden kann.

Im Folgenden sollen verschiedene Ansätze vorgestellt werden, um Aussagen über den Alterungszustand von Klebverbunden und Materialien im Allgemeinen zu erhalten.

3. Untersuchung gealterter Kunst- und Klebstoffe in Transmission

Aus der zeitlichen Verzögerung und der Veränderung der Amplitude des Probensignals im Vergleich zu einem Referenzpuls ist auch die Bestimmung optischer bzw. dielektrischer Eigenschaften möglich wie dem frequenzabhängigen Brechungsindex n und dem frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten α (Bild 2).

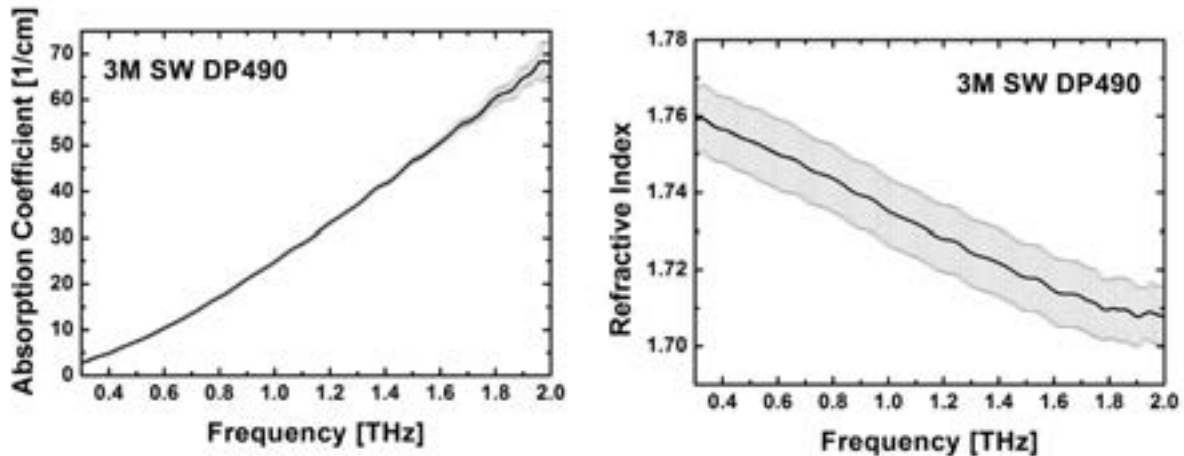


Bild 2: Beispiel für den frequenzabhängigen Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten für den 2K-Epoxy 3M DP 490.

Im vorliegenden Fall wurde das „T-Spectralyzer“-Zeitbereichsspektrometer der Firma HÜBNER GmbH & Co. KG verwendet, wobei der THz-Pfad frei auf einem optischen Tisch aufgebaut wurde, um einen senkrechten Einfall der THz-Strahlung auf die Probe zu ermöglichen. Eine mechanische Verfahreinheit ermöglicht es, Proben großflächig abzurastern (vgl. THz-Imaging).

Für die Transmissionsexperimente wurden an zwei Probekörpern jeweils fünf Messungen an drei verschiedenen Positionen durchgeführt. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzeugen, wurden Messdaten jeweils über einen Zeitraum von 30 Sekunden aufgenommen. Zum direkteren Vergleich unterschiedlich gealterter Materialien dienen im Folgenden der Brechungsindex oder Absorptionskoeffizient bei einer Frequenz von 1 THz, da in diesem Bereich keine charakteristischen Absorptionslinien auftreten.

Bild 3 zeigt beispielhaft die Entwicklung des Absorptionskoeffizienten von PA6 bei Wasserlagerung (nasser Probenzustand) sowie des Absorptionskoeffizienten bei Wärmebehandlung bei 120 °C für verschiedene Zeitspannen. Klar erkennbar ist, dass der Brechungsindex bei Wasserimmersion sprunghaft ansteigt, um dann mit zunehmender Dauer leicht abzunehmen. Ebenfalls sehr deutlich sichtbar ist die kontinuierliche Abnahme des Absorptionskoeffizienten von PA6 mit zunehmender Lagerungsdauer der Proben bei 120 °C. Da Wasser THz-Strahlung sehr stark absorbiert, kann das Gezeigte direkt mit einem steigenden oder sinkenden Wassergehalt in Verbindung gebracht werden; PA6 als sehr polares Polymer ist in der Lage etwa 8 bis 9 Massenprozent an Wasser aufzunehmen.

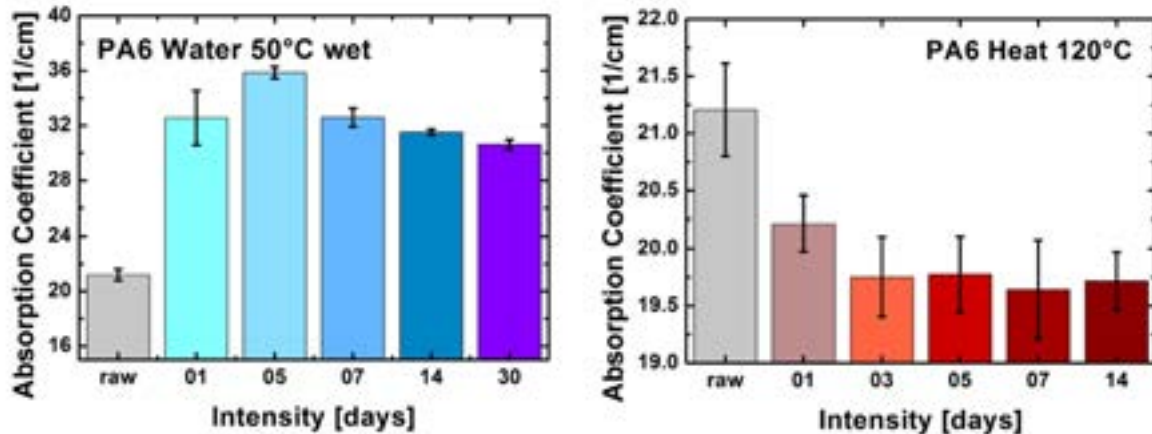


Bild 3: Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von PA6 im THz-Bereich nach Wasserlagerung direkt nach der Entnahme und bei Hitzealterung bei 120°C.

Diese Wasseraufnahme oder -abgabe äußert sich direkt auch in den mechanischen und physikalisch-chemischen Kennwerten des Werkstoffs. Als Beispiel seien hier der E-Modul und Glasübergang genannt (Bild 4). Aber auch Bruchdehnung, Zugfestigkeit oder Bruchzähigkeit werden beeinflusst.

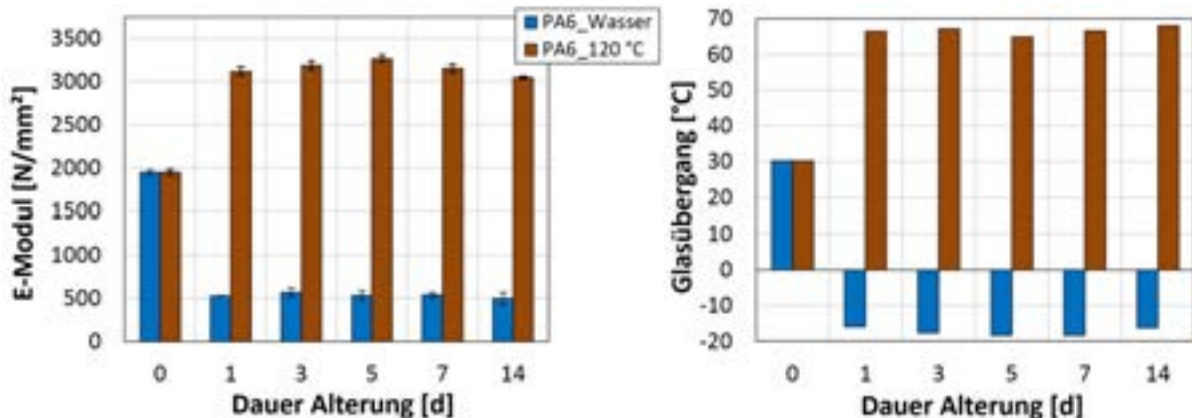


Bild 4: E-Modul und Glasübergangstemperatur für PA6 nach Wasserlagerung und Wärmebehandlung.

Um Spektren wie in Bild 2 als Ganzes einfacher vergleichen zu können, können diese durch eine Hauptkomponentenanalyse auf wenige relevante Komponenten reduziert werden. Diese Methode findet auch bei FT-IR- und Raman-Spektroskopie Anwendung, um z. B. bei einer hohen Probenanzahl einen direkten Abgleich zu erleichtern. Im Fall von PA6 ergeben sich auf diese Weise deutlich abgegrenzte Cluster (Bild 5); die verschiedenen Alterungseinflüsse können relativ klar voneinander separiert werden.

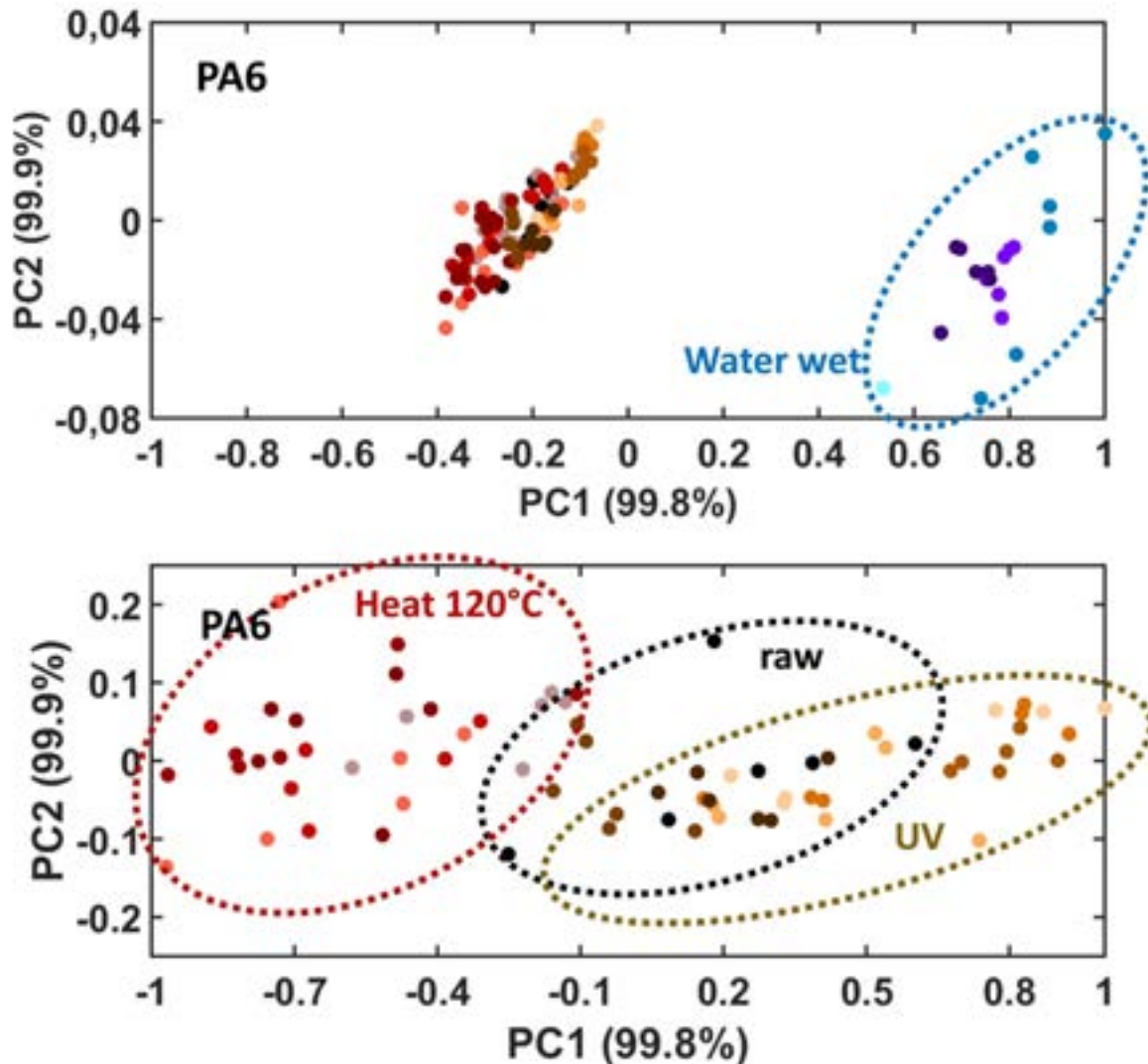


Bild 5: Hauptkomponentenanalyse der frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten aller Alterungsmethoden und- intensitäten von PA6. Die einzelnen Punkte repräsentieren dabei jeweils ein Probenspektrum.

Nicht immer waren der Verlauf der Messgrößen und das Ergebnis der damit verbundenen Hauptkomponentenanalyse jedoch so eindeutig wie in Bild 3 und 5. Besonders bei UV-Strahlung, die gerade bei stark absorbierenden Materialien oftmals nur oberflächlich zu Alterungseffekten führt, können Veränderungen durch Transmissionsmessungen nur unzureichend bestimmt nachgewiesen werden.

Sowohl bei PS als auch bei ABS sind die Zusammenhänge zwischen Alterungsdauer und THz-Ergebnissen bei weitem nicht so eindeutig wie bei PA6, weswegen für diese Substrate auch keine signifikante Clusterung nach Hauptkomponentenanalyse vorliegt. Bei den untersuchten Klebstoffen (3M Scotch-Weld DP100 (2K Epoxy) und Weicon Easy-Mix RK-7000 (2K Acrylat)) sind die wassergealterten Proben im feuchten Zustand sehr gut von den ungealterten Proben unterscheidbar, die UV-Alterung bewirkt jedoch keine signifikanten Veränderungen. Pauschale Aussagen über die Eignung der THz-Spektroskopie zur Bestimmung der Alterung von Kunststoffen sind daher nicht ohne Weiteres möglich; im Zweifel sollte jede

Kombination aus Material, Alterung und Alterungsdauer/-dosis neu untersucht werden.

4. Untersuchung von Schichtsystemen in Reflexion

Im industriellen Umfeld sind durchstrahlende Messungen oft nicht möglich; konstruktionsbedingt sind Bauteile z. B. nur einseitig zugänglich und/oder weisen häufig metallische Schichten auf, welche die Transmission von THz-Pulsen verhindern. Daher ist ein Reflexionsansatz in vielen Fällen zu bevorzugen. Im Idealfall kann dabei durch ein einziges THz-Experiment die gesamte Struktur des Schichtaufbaus charakterisiert werden: An jeder Grenzfläche des Verbunds wird ein Teil des eintreffenden THz-Pulses reflektiert und ein Teil transmittiert, sodass für die in Bild 6 gezeigte Klebung vier Einzelpulse als Antwort erwartet werden, welche im Folgenden weiter ausgewertet werden können.

Für Reflexionsmessungen ist es zudem wichtig, dass der Unterschied im Brechungsindex an den Grenzflächen ausreichend groß ist, da ansonsten der reflektierte Anteil so gering wird, dass er nicht vom Rauschlevel des Experiments unterschieden werden kann.

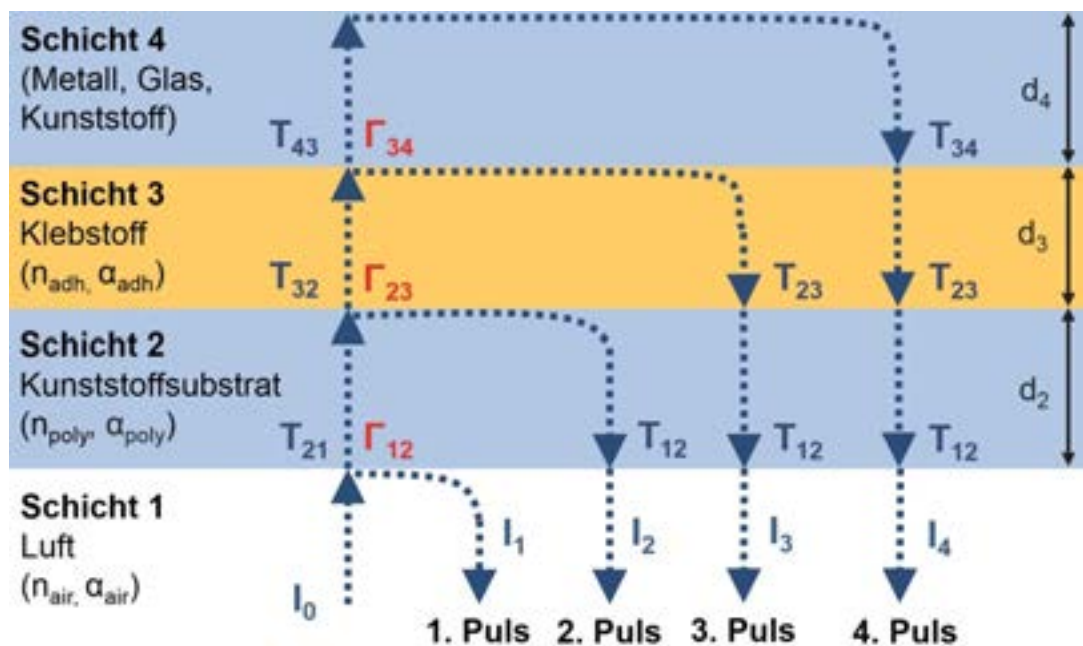


Bild 6: Schematische Darstellung eines THz-Reflexionsexperimentes an einem Klebverbund.

Das THz-Reflexionssignal für den Verbund PA6/Weicon Easy-Mix RK-7000/PA6 (Substratdicke 1 mm, Klebschicht 0,25 mm) ist in Bild 7 dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, wird der größte Anteil an der Luft-Substrat-Grenzfläche reflektiert, ein weiterer Teil an der Substrat-Klebstoff-Grenzfläche, an der Klebstoff-Substrat-Grenzfläche und schließlich an der Substrat-Luft-Grenzfläche.

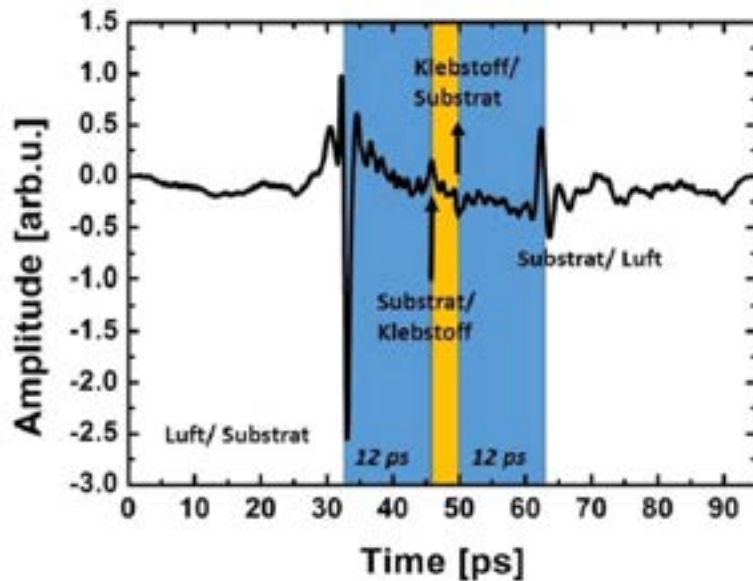


Bild 7: THz-Messsignal eines 3-Schichtsystems.

Für die dargestellte Klebung mit einer Klebschichtdicke von 0,25 mm liegt der Abstand der beiden Grenzflächenpulse Substrat/Klebstoff lediglich im Bereich von 3 Picosekunden (10^{-12} s). Ist die Klebstoffschicht noch dünner, können Pulse so dicht aufeinander folgen, dass sie ineinanderlaufen bzw. sich überlagern. In diesem Fall ist der Einsatz einer Sparse-Deconvolution nötig, um die Pulse voneinander zu separieren [8].

Für die Auswertung des beschriebenen Messsignals müssen die optischen Eigenschaften der beiden äußeren Kunststoffsubstrate sowie die Dicken aller drei Schichten exakt bekannt sind. Zusätzlich ist eine Referenzmessung an der Probenoberfläche notwendig, auf die zu diesem Zweck eine Metallfolie aufgebracht wird.

Die eigentliche Auswertung erfolgt dann mit Hilfe eines Algorithmus. Ein einfacher Ansatz ergibt sich aus der Anwendung der Fresnelschen Formeln, welche Transmission und Reflexion an Grenzflächen quantitativ beschreiben. Zunächst wird eine analytische Funktion aufgestellt, die den reflektierten Anteil des Signals in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindex der Klebstoffschicht beschreibt. Diese wird dann mit der Transferfunktion verglichen, die sich aus der Referenz- und der Probenmessung ergibt. Gelöst wird die Gleichung dann numerisch mit Hilfe der Muller-Methode. Aufgrund der hohen Komplexität (Lösung im komplexen Zahlenraum) streuen die Ergebnisse jedoch stark, was in Bild 8 deutlich wird.

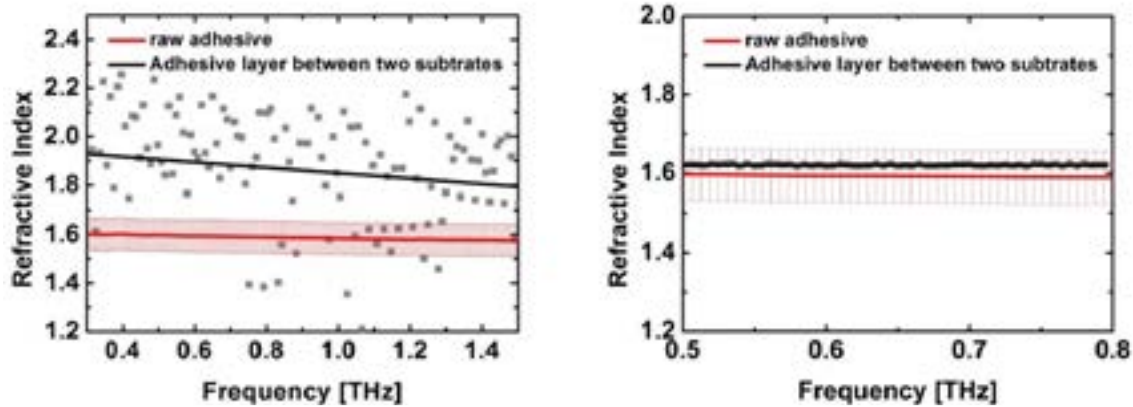


Bild 8: Vergleich des frequenzabhängigen Brechungsindex des reinen Klebstoffs mit dem des Klebstoffs im Schichtverbund; links mit dem beschriebenen vereinfachten Ansatz, rechts mit dem evolutionären Algorithmus bestimmt.

Eine Verbesserung der Ergebnisse ist durch die Matrixmethode möglich: Dabei wird jeder Schichtübergang und jede Schicht durch eine Matrix beschrieben, um Mehrfachreflexionen zu berücksichtigen, die sich innerhalb der Schichtstruktur ausbilden.

Ein noch größerer Genauigkeitsgewinn auf numerischer Seite ergibt sich durch Einsatz eines evolutionären Algorithmus [9]. In diesem Fall ist die zu optimierende Funktion eine theoretische Transferfunktion. Das Probensignal wird rekonstruiert, indem eine schnelle Fourier-Transformation der Referenzmessung mit der Transferfunktion multipliziert wird und der Fehler anschließend mit Hilfe des evolutionären Algorithmus minimiert wird. Bild 8 (rechts) zeigt den so gewonnenen Brechungsindex (realer Anteil) als Ausschnitt im Frequenzbereich von 0,5 bis 0,8 THz, der nur noch marginal von dem der Transmissionsmessung des reinen Klebstoffs abweicht. Anzumerken ist jedoch auch hier, dass die Ergebnisse stark von den Eingangswerten abhängen; fehlerhafte Schichtdicken oder falsch gewählte Startwerte haben einen großen Einfluss auf die gewonnenen Resultate.

Stets möglich sind jedoch qualitative Aussagen: So zeigt Bild 9 die Spitze-zu-Spitze-Amplitude (peak-to-peak, p2p) des am Metall reflektierten Anteils für einen Metall-Acrylatklebstoff-PA6-Verbund bei Wasseralterung. Die Alterung wird hierbei von der Wasseraufnahme von PA6 dominiert, was in einem mit steigender Immersionsdauer größer werdenden Brechungsindex (und damit einem kleiner werdenden Anteil an transmittierter Strahlung an der PA6-Klebstoff-Grenzfläche) und einem steigenden Absorptionskoeffizienten resultiert (Bild 3). Für den Klebstoff Weicon Easy-Mix RK-7000 konnte in Transmissionsmessungen im Zuge längerer Wasserimmersion ebenfalls ein Anstieg des Absorptionskoeffizienten ermittelt werden, was im Klebverbund zu einem starken Absinken des Signals des am Metall reflektierten Anteils führt. Erst bei länger anhaltender Alterung wird die Amplitude des reflektierten Anteils aufgrund des nun wieder sinkenden Absorptionskoeffizienten und Brechungsindex von PA6 wieder größer.

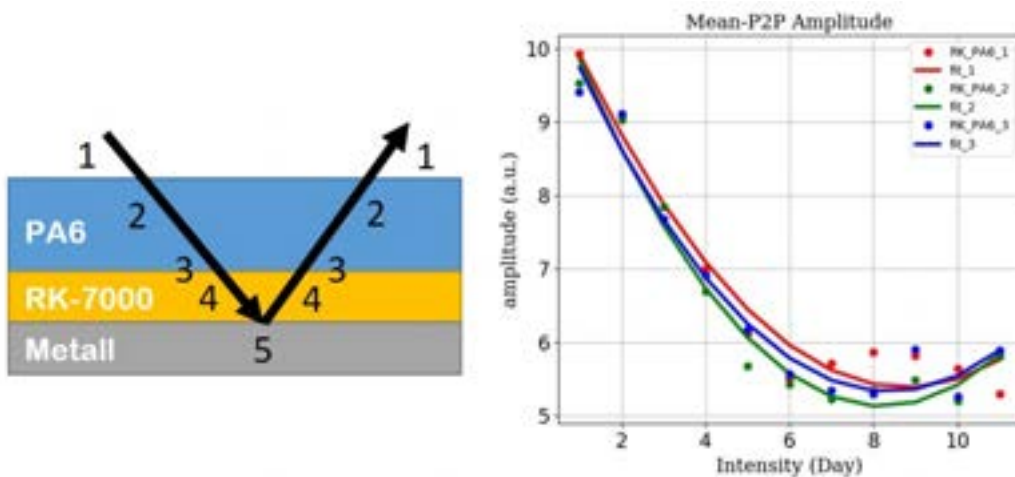


Bild 9: Links: Untersuchte Klebverbindung mit zugehörigen Grenzflächen (1,3 und 5) und Einzelschichten (2 + 4), welche der THz-Puls durchlaufen muss; rechts: Amplitudenverlauf des am Metall reflektierten Signals in Abhängigkeit der Alterungsdauer (Wasserimmersion).

5. Imaging

Auch zur Bildgebung lässt sich ein THz-Spektrometer nutzen [10]. Mittels einer mechanischen Verfahrenseinheit können Proben abgerastert werden, um ein THz-Bild Pixel für Pixel zu erzeugen, welches die Spitze-zu-Spitze-Amplitude pro Pixel farblich darstellt (Bild 10). Beispielsweise weist die Literatur Untersuchungen aus, bei welchem Lunker oder Fremdkörper in der Klebschicht bei Kunststoff-Kunststoff-Klebungen sichtbar gemacht werden konnten [11].

Im konkreten Fall wurden verschiedene Metallsubstrate (Aluminium AlMg3 bzw. Stahl DC04) unterschiedlich behandelt. Dies umfasste eine Korrosion unter Kataplasmabedingungen, aber auch die Oberflächenbehandlung mittels Laser oder Sandstrahlen. Auf die so bearbeiteten Oberflächen wurden Kunststoffsubstrate aufgeklebt. Ziel war es, mittels THz-Sensorik unterschiedliche Oberflächenzustände (z. B. eine in einzelnen Bereichen abweichende Oberflächenbehandlung oder korrodierte Bereich) unter dem Deckschicht und der Klebstoffschicht nachzustellen bzw. nachzuweisen.

Ein Beispiel dieser Untersuchungen zeigt Bild 10. Kommt es bei den eingesetzten Stahlsubstraten zur Bildung von Rost, lässt sich im THz-Bild eine starke Veränderung des an der Metallgrenzfläche reflektierten Signals erkennen; der Effekt skaliert dabei mit dem Grad der Korrosion bzw. mit dem mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) bestimmten Rauheitsprofil. R_{max} betrug im vorliegenden Fall 326,5 μm .

Für die industrielle Anwendung ist dabei insbesondere interessant, dass diese Veränderungen auch von einer Klebstoff- und anschließenden Kunststoffdeckschicht kaum beeinflusst werden, wodurch eine Detektion einer Rostunterwanderung an einem geklebten Metall-Kunststoff-Verbund möglich ist.

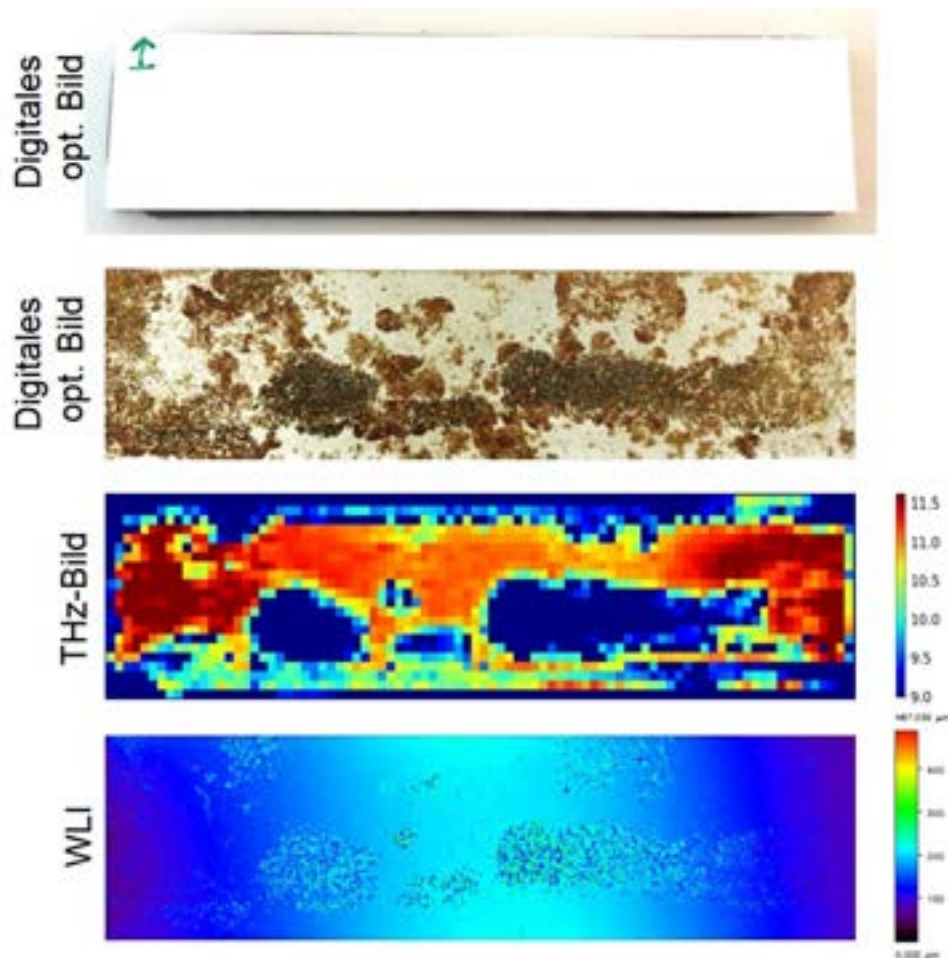


Bild 10: Effekt von Rost zwischen Klebstoff und Metallsubstrat auf die an der Grenzfläche reflektierte THz-Strahlung am Verbund Stahl DC04/Klebstoff 3M DP100/PS. Dargestellt ist die Spitze-zu-Spitze-Amplitude des an der Grenzfläche reflektierten THz-Pulses. Zusätzlich gezeigt sind das Rauheitsprofil der Oberfläche und das Metallsubstrat vor und die final untersuchte Probe nach dem Verkleben.

6. Zusammenfassung

THz-Sensorik kann erste Aufschlüsse darüber geben, dass sich Materialien wie Substrate und Klebstoffe als auch Grenzflächen in Klebverbunden nicht mehr in ihrem ungealterten Ausgangszustand befinden. Besonders einfach kann dies gelingen, wenn Grenzflächen im THz-Imaging gezielt auf Oberflächenveränderungen oder Schichtstrukturen auf Einschlüsse und Fremdkörper im Strahlengang untersucht werden. Auch Veränderungen an Reinstoffen sind durch Transmissionsmessungen unkompliziert nachweisbar. Die Untersuchungen in dem zugrundeliegenden Forschungsvorhaben haben aber deutlich gezeigt, dass eine Deutung oder gar Zuordnung der Veränderungen der Brechungsindizes oder Absorptionskoeffizienten zu konkreten Alterungsfaktoren schwierig ist. Eine direkte Korrelation mit mechanischen Kennwerten sollte zudem gänzlich unterbleiben. Deutlich schwieriger gestalten sich Reflexionsuntersuchungen. Hier sind die äußeren Einflüsse wie eine über die Klebfläche leicht unterschiedliche Klebstoffdicke schon ausreichend, um eine effiziente Auswertung zu erschweren oder gar unmöglich zu machen.

Perspektivisch gesehen können die gezeigten Untersuchungen aufgrund der leichten industriellen Anwendbarkeit aber für bestimmte Einsatzzwecke gut nutzbar sein. Denkbar ist beispielsweise die Untersuchung des Lackaufbaus im Automobilbereich.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 18.824 N/DVS-Nr. 08.105 der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e. V. des DVS, Aachener Str. 172, 40223 Düsseldorf, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren bedanken sich für diese Förderung.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literatur

- [1] Krell, T.; Wetzel, M.; J. Holtmannspötter, J.: Thermografische Untersuchungen in der Klebtechnik: Zerstörungsfrei, schnell und bildgebend. *adhäsion Kleben + Dichten* 55 (2011), p. 14.
- [2] Kryukov, I.; Kahlmeyer, M.; Böhm, S.; Gegenüberstellung der induktiv angeregten Shearografie und Thermographie als zerstörungsfreie Prüfverfahren zur Detektion klebrelevanter Fehler an hochfesten Strukturklebungen und elastischen Dickschichtklebungen. *MP* 60(5) (2018), pp. 526–32.
- [3] Gente, R.; Wasserstatusüberwachung an Nutzpflanzen mittels THz-Spektroskopie, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2016.
- [4] Jördens, C.; Koch, M.: Detection of foreign bodies in chocolate with pulsed THz spectroscopy. *Opt. Eng.* 47(3) (2008), pp. 37003-7.
- [5] Probst, T.; Scheller, M.; Koch, M.: Nondestructive thickness determination of plastic pipes in a nearby industrial environment using terahertz time domain spectroscopy. 2011 International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. IEEE, 2011.
- [6] Wietzke, S. et al.: Terahertz time-domain spectroscopy as a tool to monitor the glass transition in polymers. *Optics express* 17(21) (2009), pp.19006-14.
- [7] Probst, T. et al.: Monitoring the Polymerization of Two-Component Epoxy Adhesives Using a Terahertz Time Domain Reflection System. *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* 36 (6) (2015), pp. 569-77.
- [8] Parrott, E.P.J. et al.: Terahertz pulsed imaging in vivo: measurements and processing methods. *Journal of biomedical optics* 16(10) (2011), pp. 106010-1 - 106010-8.
- [9] Back, T.: *Evolutionary algorithms in theory and practice: evolution strategies, evolutionary programming, genetic algorithms.* Oxford university press, 1996.

[10] Hu, B.B.; Nuss, M.C.: Imaging with terahertz waves. Optics letters 20(16) (1995), pp. 1716-18.

[11] Koch, M.; Krok, P.: Application Note: Quality Control of Plastic Joints with THz-Imaging Technique, Philipps-Universität Marburg, Menlo Systems.