

FORSCHUNGSBERICHT

Inline-Monitoring der Aushärtung von applizierten Klebstoffen mittels kostengünstiger Terahertz-Methoden

Terahertz-Klebstoffaushärtung

Marcel Mayr, Sebastian Brehm, Luis Wachter, Michael Heilig, Linda Mittelberg, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 22161 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süd-deutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns beim Fördermittelgeber für die finanzielle Unterstützung. Außerdem möchten wir den Unternehmen unseren Dank aussprechen, die das Forschungsvorhaben durch Dienstleistungen sowie Materialspenden unterstützt haben. Darüber hinaus bedanken wir uns bei den Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses für die wertvollen Diskussionen, welche maßgeblich zum Erfolg des Forschungsvorhabens beigetragen haben.

Kurzfassung

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurde gezeigt, dass eine Prozess- und Qualitätskontrolle zur Aushärteüberwachung von Klebstoffen in einem Klebeverbund möglich und realisierbar ist, was am Ende des Projektes an real in der Industrie eingesetzten Bauteilen gezeigt werden konnte.

Es wurde ein Messaufbau konstruiert, der die THz- sowie die Radar-Technik aufnehmen kann und zur Messung mehrerer Proben bewegbar ist. Weiterhin war der Messaufbau eingehaust, um verschiedene Klimate einzustellen und eine effektive Absaugung der teils gesundheitsgefährdenden Klebstoffausdünstungen zu ermöglichen. Weiterhin wurden Wärmelampen und Dispenser installiert die eine Temperatur- und Luftfeuchteänderung im Messraum ermöglichten.

Es wurden tiefgehende Erkenntnisse der Wechselwirkung der THz- und Radarwellen an aushärtenden Klebstoffen, hinsichtlich Dämpfungseffekten durch Absorptionen, gewonnen. Diese konnten in Korrelation zu den Herstellerangaben zu charakteristischen Aushärtezeiten gestellt werden.

Es wurde ein Auswerte- und Vorhersagealgorithmus entwickelt, der die Aushärtekurven simulierte und zukünftig genutzt werden kann. Damit können Vorhersagen über Aushärteverläufe, anhand der in einer Datenbank hinterlegten historischen Verläufe, getroffen werden. Dies kann in der industriellen Praxis einen erheblichen positiven Effekt erzielen, da präziser gesagt werden kann, wann die Klebung für den Anwendungsfall genügend ausgehärtet ist.

Neben der THz-Technik zeigte auch die Radar-Technik basierend auf einem 300 GHz Sensor gute Ergebnisse bei der Überwachung der Klebstoffaushärtung. Sogar eine sehr preisgünstige 24-GHz-Eigenbauvariante konnte die Klebstoffaushärtung monitoren.

Insgesamt wurde ein breites Portfolio an physikalisch sowie chemisch härtenden Klebstoffen untersucht. Hierbei konnte bei allen Klebstoffen bis auf die Polykondensationsklebstoffe eine Machbarkeit zur Aushärteüberwachung festgestellt werden. Da die Verläufe der Aushärtekurven gut mit den charakteristischen Aushärtezeiten der Klebstoffhersteller korrelierten und diese auch mit unterschiedlichen Referenzverfahren, wie der Rheologie, der DSC oder der IR-Spektroskopie, validiert wurden, kann zukünftig sowohl die THz- als auch die Radar-Technik zur Aushärteüberwachung von applizierten Klebstoffen herangezogen werden. Insbesondere kann in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen, aufgrund von Temperatur- oder Luftfeuchteunterschieden, oder der geometrischen Klebesituation der Aushärteverlauf variieren, was mit dieser Messtechnik nun inline oder im Feld direkt überwacht werden kann.

Abstract

The research project showed that process and quality control for curing monitoring of adhesives in an adhesive bond is possible and realisable, which was demonstrated at the end of the project on components actually used in industry.

A measurement setup was constructed that can accommodate the THz and radar technology and can be moved to measure several samples. Furthermore, the measurement set-up was enclosed in order to set different climates and enable effective extraction of the adhesive vapours, some of which are hazardous to health. In addition, heat lamps and dispensers were installed to allow the temperature and humidity in the measuring room to be changed.

In-depth findings were obtained on the interaction of THz and radar waves on curing adhesives with regard to attenuation effects due to absorption. These could be correlated with the manufacturer's information on characteristic curing times.

An evaluation and prediction algorithm was developed that simulated the curing curves and can be used in the future. This allows predictions to be made about curing curves based on the historical curves stored in a database. This can have a considerable positive effect in industrial practice, as it is possible to say more precisely when the bond has cured sufficiently for the application.

In addition to THz technology, radar technology based on a 300 GHz sensor also showed good results in monitoring adhesive curing. Even a very inexpensive 24 GHz in-house variant was able to monitor adhesive curing.

Overall, a broad portfolio of physically and chemically curing adhesives was analysed. With the exception of the polycondensation adhesives, it was possible to determine the feasibility of curing monitoring for all adhesives. As the curing curves correlated well with the characteristic curing times of the adhesive manufacturers and these were also validated with different reference methods such as rheology, DSC or IR spectroscopy, both THz and radar technology can be used in future to monitor the curing of applied adhesives. In particular, the curing process can vary depending on the ambient conditions, due to differences in temperature or humidity, or the geometric bonding situation, which can now be monitored directly inline or in the field using this measurement technology.

Abkürzungsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	IV
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	1
1.2 Problemstellung	2
1.3 Zielsetzung.....	2
2 Stand der Technik zur Klebstoffcharakterisierung	3
3 Grundlagen und Stand der Technik	5
3.1 Terahertz-Technologie.....	5
3.2 Radar-Technik	8
3.3 Physikalische Grundlagen.....	10
3.3.1 Absorption und Brechung.....	10
3.3.2 Beugung.....	11
3.3.3 Reflexion	12
3.3.4 Streuung.....	12
3.4 Datenauswertung	13
4 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	15
4.1 Konzeption und Aufbau eines grundlegenden Messaufbaus.....	15
4.2 Entwicklung von Auswertalgorithmen	15
4.3 Identifikation des wirtschaftlichsten Ansatzes	15
5 Projektdurchführung und -ergebnisse	16
5.1 Auswahl der Materialsysteme.....	16
5.2 Entwicklung des THz-Messaufbaus	17
5.3 THz-Messreihen an den Klebstoffen	21
5.4 Datenauswertung und Entwicklung eines Aushärtegradalgorithmus	29
5.5 Untersuchung industrierelevanter Einflussfaktoren.....	32
5.6 Referenzmessungen	35
5.6.1 Begleitende Messungen mittels Infrarot-Kamera.....	35
5.6.2 Rheologische Untersuchungen	36
5.6.3 NIR-Untersuchungen.....	39
5.6.4 Untersuchungen mittels DSC	40
5.6.5 Zerstörende Prüfungen	42
5.7 Messreihen mittels Mikrowellenradaren	46
5.8 Übertragung auf industrielle Einsatzgebiete.....	49
6 Zusammenfassung	53
7 Umsetzung der Forschungsergebnisse.....	54

7.1	Übersicht der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse mit den Zielen.....	54
7.2	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	55
7.3	Verwendung der Zuwendung	58
7.4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	59
8	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für kmU und Angaben zur Finanzierbarkeit.....	59
9	Literatur.....	61

Abkürzungsverzeichnis

1K	Einkomponentig
2K	Zweikomponentig
ASOPS	Asynchronous Optical Sampling
CT	Computertomografie
DSC	Differenzkalorimetrie
FFT	Fast Fourier Transformation
FMCW	Frequency Modulated Continuous Wave
fs	Femtosekunde
GaAs	Galliumarsenid
µm	Mikrometer
(N)IR	(Nah)Infrarot
PA	Polyamid
PA-GF	Polyamid mit Glasfasern
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
OSCAT	Optical Sampling by Cavity Tuning
pbA	Projektbegleitender Ausschuss
PCA	Photoleitende Antenne
ps	Pikosekunden
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
THz	Terahertz
US	Ultraschall
VCO	Voltage Controlled Oscillator
ZfP	Zerstörungsfreie Prüfung

Projektsteckbrief

In diesem Forschungsprojekt wurde erstmals die Terahertz- und die Radar-Technik zur Aushärteüberwachung von zwischen Bauteilen applizierten Klebstoffen systematisch untersucht.

Das Verbinden von Materialien mit Hilfe des Klebens wird im Grunde in allen Industriebereichen genutzt. Ob der Klebstoff ausgehärtet ist, kann meist nicht festgestellt werden, da dieser von außen nicht mehr zugänglich ist, weshalb meist auf die Herstellangaben zu Aushärtezeiten vertraut wird. Allerdings können veränderte Umgebungsbedingungen oder eine falsche Applikation des Klebstoffes zu veränderten Aushärtezeiten oder sogar einer unvollkommenen Aushärtung führen. Der Fokus des Projektes bestand darin, die Terahertz- und Radar-Technik als Inline-Qualitätskontrolle der Klebung zu qualifizieren und die Potenziale aufzuzeigen.

Durch viele Alleinstellungsmerkmale, wie die Möglichkeit zu einer berührungslosen und ungefährlichen Messung, einer hoher Tiefenauflösung und Durchstrahlbarkeit fast aller Kunststoffe, sind die Messtechniken vielversprechend für die Anwendung. In dem Forschungsprojekt wurde ein breites Portfolio an Klebstoffen, Substraten und Umgebungsbedingungen mit den Messtechniken untersucht und mit verschiedenen Referenzverfahren validiert und verglichen. Weiterhin wurde ein Algorithmus entwickelt, der die Aushärtekurven nachstellt und perspektivisch als Vorhersagemodell genutzt werden kann.

„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht“

AiF / IGF-Projekt 22161 N:

„Inline-Monitoring der Aushärtung von applizierten Klebstoffen mittels kostengünstiger Terahertz-Methoden“,

Dauer: 01.05.2022 – 30.04.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss :

- as - adhesive solutions e. K.
- Bartec GmbH
- BASF SE
- BMW Group
- Brose Fahrzeugteile GmbH & Co. KG
- Bürkert Werke GmbH & Co. KG
- Chemetall GmbH
- Delo Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG
- EFTEC AG
- fitm Hinken Consult
- Gluetec Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG
- Henkel AG & Co. KGaA
- HF Systems Engineering GmbH & Co. KG
- Huntsman Advanced Materials GmbH
- Menlo Systems GmbH
- Miele & Cie. KG
- Panacol-Elsol GmbH
- Rampf Polymer Solutions GmbH & Co. KG
- Sika Deutschland GmbH
- Stockmeier Urethanes GmbH & Co. KG
- Toptica Photonics AG
- Tesa SE
- triLitec GmbH
- Va-Q-tec AG
- Visteon Electronics Germany GmbH
- Wevo-Chemie GmbH

1 Einleitung

Die Terahertz- (THz) und die Radar-Technik haben sich in den letzten Jahren immer mehr von der Labor- in die Industrieumgebung bewegt. So existieren THz-Messsysteme zur Lackschichtdickenmessung im Automobil- und Luftfahrtbereich sowie zur Messung von Wandstärken bei extrudierten Folien oder Rohren. Die Radar-Technik hat ähnliche Anwendungsgebiete, wobei diese auch Bekanntheitsgrad durch Körperscanner auf Flughäfen zur Erkennung von Waffen oder Drogen, durch Geschwindigkeits- und Entfernungsmessung im Verkehrssektor und durch den Einsatz im Militärbereich erlangt hat.

In diesem Projekt wurde ein weiteres Anwendungsgebiet für beide Messtechniken untersucht: Die Überwachung der Klebstoffaushärtung an applizierten Klebstoffen. Da Klebstoffe nach deren Applikation im Bauteil in der Industrie nur noch schwer zugänglich sind, muss auf herstellerseitig angegebene Aushärtezeiten vertraut werden, bis das Bauteil in den nächsten Produktionsschritt gehen kann. Allerdings kann es in Abhängigkeit der Umgebungstemperaturen und -feuchtegrade, eines schlechten Mischungsverhältnisses oder einer fehlerhaften Applikation zu einer ungenügenden Aushärtung kommen und infolgedessen zu Reklamationen oder sogar Schäden an Produkten oder Personen. Um dies zu vermeiden, sollte eine Inline-Qualitätskontrolle, die die Aushärtung des innenliegenden Klebstoffes misst, zwingend integriert werden. Ob die THz- und Radar-Technik dies leisten kann, wurde in diesem Forschungsprojekt untersucht.

1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Das Verbinden von Bauteilen stellt einen unverzichtbaren Bestandteil in der industriellen Produktion dar. Insbesondere in Bezug auf Leichtbauanwendungen, wie im Mobilitätssektor (Automobilindustrie, Schienenverkehr, Luft- und Raumfahrt, Schifffahrt), werden Verbindungstechniken, wie das materialschonende Kleben, immer wichtiger, da Verbindungen zwischen unterschiedlichen Materialarten hergestellt werden können. Unterstrichen wird diese Entwicklung durch die im Koalitionsvertrag 2021 der Bundesregierung festgehaltene Leichtbaustrategie, die eine Senkung der CO₂-Emissionen und eine Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands zum Ziel hat. Verschiedene Forschungsprojekte (IGF-Nr. 17808 BR, IGF-Nr. 18527 BG) im Schiffsbau sowie der vom Deutschen Maritimen Zentrum ins Leben gerufene DMZ-Ausschuss „Kleben im Schiffsbau“ zur Erarbeitung einer DIN-Norm (DIN 2304-2) zum Kleben im Schiffsbau zeigen eine zunehmende Nutzung von Klebstoffen in dieser Branche [1]. Ein weiteres steigendes Anwendungsfeld von Klebstoffen ist bei Strukturklebungen an Windkraftanlagen zu sehen. Hierbei liegt die aktuelle jährliche Wachstumsrate der Windkraftbranche bei etwa 6 %, wobei diese mit dem Ziel der globalen Null-Emissionsziele bis 2050 im ersten Schritt bis 2027 auf jährliche 16 % steigen muss [2]. Die bei Windkraftanlagen zu 80 % eingesetzten Epoxidharzklebstoffe, die zum Verkleben der Blattschalen und Stege bei einer Klebedicke von 20 mm bis 40 mm verwendet werden, zeigen eine Rohstoffknappheit, was in der Folge zu einer Epoxidharz-Knappheit bzw. zu Anreizen zum Wechsel der Klebstoffe in dieser Branche führt. Im Rahmen dieses Wandels ist

eine begleitende Qualitätskontrolle notwendig. Diese Entwicklungen zeigen, dass die Anwendungen für Klebeverbindungen in Zukunft steigen werden. Neben diesen beiden Beispielen zeigt sich auch bei Klebungen kleinerer Bauteile im Automobil- oder Haushaltsgerätebereich ein Bedarf nach einer zerstörungsfreien Prüfmethode zur Überwachung der Klebstoffaushärtung im Rahmen des Kundennetzwerkes des SKZ.

1.2 Problemstellung

Es existieren zahlreiche Messmethoden zur Charakterisierung von Klebstoffen im Labormaßstab sowie wenige Methoden zum Inline-Einsatz, die allerdings meist diverse Limitationen aufweisen. So sind diese entweder berührend, zerstörend, material- oder umgebungsabhängig oder nur in Verbindung mit Strahlenschutzmaßnahmen zu nutzen. Daher besteht der Bedarf nach einer zerstörungsfreien und berührungslosen Messmethode, die den Aushärtegrad von nicht mehr zugänglichen Klebstoffen exakt erfasst und Aussagen über noch nötige Aushärtezeiten trifft.

Änderungen in den Prozessen zur Herstellung der Klebstoffrohstoffe (z. B. in der Rezeptur) können Änderungen der Härtungskinetik nach sich ziehen, welche in üblichen Qualitätsmanagement-Systemen nicht ohne Weiteres erkannt werden und nachgelagerte Prozesse nachteilig beeinflussen können [3]. Darüber hinaus führen bei der automatisierten Verarbeitung von zweikomponentigen (2K) Systemen falsche Maschineneinstellungen, unerkannter Maschinenverschleiß oder Defekte sowie instationäre Fließzustände bei Volumenstromwechseln immer wieder zu Abweichungen vom optimalen Mischungsverhältnis der Komponenten [4, 5]. Die daraus resultierenden Nachteile wie etwa die Zerstörung von hochwertigen Produkten, die Entsorgung von Gutteilen in einer durch eine negative Stichprobe als Ausschuss deklarierten Charge sowie die Weiterverwendung fehlerbehafteter Bauteile in einer durch die Stichprobe als gut deklarierten Charge stellen für Unternehmen wirtschaftliche und produktionstechnische Risiken sowie eine vermeidbare Vernichtung von Ressourcen dar.

1.3 Zielsetzung

Das grundlegende Ziel dieses Projektes war es, die THz- und Radar-Technik für einen industriellen Einsatz zur Aushärteüberwachung von applizierten Klebstoffen zu untersuchen und die Machbarkeit sowie Grenzen aufzuzeigen. Dabei sollte explizit nicht das Adhäsions- und damit maßgeblich Haftungsverhalten untersucht werden, sondern die reine kohäsive Aushärtung des Klebstoffes. Als ein weiteres Ziel sollte untersucht werden, ob eine Umgebungsabhängigkeit bei der Aushärtung der Klebstoffe mit den Messtechniken festgestellt werden kann. Außerdem sollte ein Auswertalgorithmus generiert werden, der den Aushärtevorgang nachstellt und anhand dessen eine Vorhersage der Aushärtung getroffen werden kann. Die Ergebnisse der THz- und Radar-Technik sollten abschließend mit gängigen Referenzverfahren verglichen werden.

2 Stand der Technik zur Klebstoffcharakterisierung

Dazu sind folgend der Stand der Technik zur Charakterisierung von Klebstoffen und Klebeverbindungen stichpunktartig aufgeführt:

- **Rheologie:** Ermittlung komplexer mechanischer Module über deren viskose und elastische Anteile und Bestimmung des Aushärtezustands über den zeitlichen Verlauf [6–9].
- **DSC:** Ermittlung der Glasübergangstemperatur und Reaktionsenthalpie und daraus Bestimmung des Aushärtegrades [10].
- **Zugscherprüfung:** Zerstörendes Verfahren zur Ermittlung der Zugscherfestigkeit nach DIN EN 1465, wobei das Bruchbild objektiv bewertet wird und mit einer aufwändigen Probenpräparation einhergeht [11, 12].
- **DEA:** Ermittlung der Ionenviskosität und Verlustfaktor einer Klebung, die Aussagen zum Aushärtezustand zulassen [13–17].
- **IR-Spektroskopie:** Messung charakteristischer Absorptionsbanden im Infrarot (IR)-Frequenzbereich zur Beurteilung des Aushärtegrades [18, 19].
- **CT:** Die Computertomografie (CT) ist ein bildgebendes Verfahren der Radiologie mit geometrischer Auflösung bis in den einstelligen μm -Bereich [20, 21].
- **US:** Bei der Ultraschall (US)-Technik werden mechanische Wellen in das Prüfobjekt geleitet und deren Reflexionen hinsichtlich Position und Amplitude ausgewertet, die zumeist auf die Erkennung von Klebefehlern abzielen [22–24].

In Tabelle 1 ist eine ampelartige Bewertung verschiedener Messparameter für die beschriebenen Messtechniken im Vergleich zur THz- und Radar-Technik zu sehen. Hierbei werden die zahlreichen Vorteile der THz- und Radar-Technik ersichtlich.

Messverfahren	Berührungslos	Zwischen Substrat applizierten Klebstoffen anwendbar	Nicht auf Probenkleinstmengen beschränkt	Schnelle Messdurchführung	Mobile einsetzbar	Messsystemkosten	Temperaturunabhängig	Materialabhängig
Rheologie	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Yellow	Yellow
DSC	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Zugscher	Red	Green	Yellow	Red	Red	Red	Green	Green
DEA	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Yellow
IR	Red	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Eingefärbte Materialien
CT	Green	Green	Yellow	Red	Red	Red	Green	Green
US	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Ge-schäumte Po-
THz/Radar	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

Tabelle 1: Vergleich der Messtechniken des Standes der Technik gegenüber der THz- und Radar-Technik bei verschiedenen Messparametern.

3 Grundlagen und Stand der Technik

In Abbildung 1 ist der elektromagnetische Spektralbereich zwischen den langwelligenen Radiowellen und den kurzwelligen Röntgenstrahlen dargestellt, wobei sich die Radar-Technik im Mikrowellen-Bereich und die THz-Technik im dementsprechenden THz-Frequenzbereich wiederfindet.

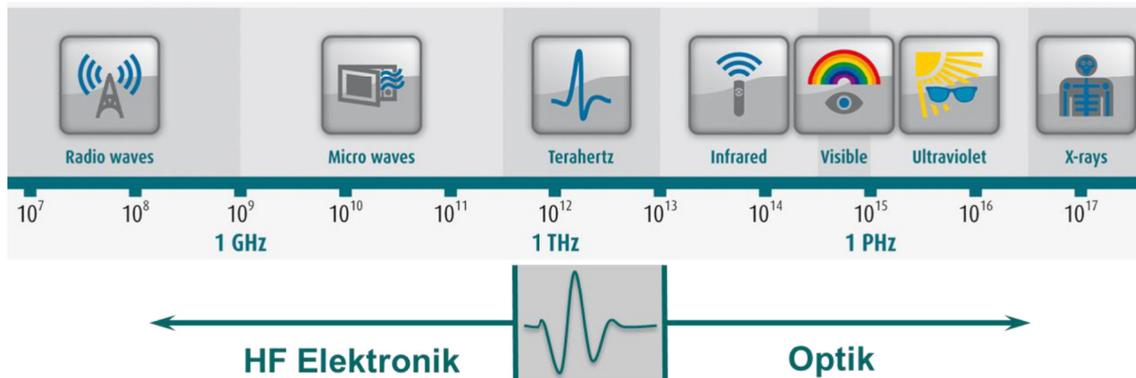


Abbildung 1: Elektromagnetisches Spektrum zwischen Radiowellen und Röntgenstrahlung

Aufgrund der Physik der elektromagnetischen Wellen ist es möglich, Materialien berührungslos zu untersuchen, was beispielsweise bei taktilen Verfahren nicht der Fall ist. Außerdem sind keine besonderen Schutzmaßnahmen, wie bei Röntgenuntersuchungen, aufgrund der geringen Energiedichte der Radar- bzw. THz-Wellen nötig. Durch diese Faktoren bietet sich eine zerstörungsfreie Prüfung nahe an der Produktion an. Durch die gute Transparenz von dielektrischen Materialien, wie Kunststoffen und Keramiken, liegt eine Materialcharakterisierung nahe.

In den folgenden Kapiteln werden die Messtechniken genauer beleuchtet, sowie die mathematischen und physikalischen Grundlagen erläutert.

3.1 Terahertz-Technologie

Unter dem THz-Spektralbereich ist Strahlung mit Frequenzen zwischen 0,1 THz und 10 THz zu verstehen, was Periodendauern von 0,1 ps bis 10 ps entspricht. Im Bereich der Wellenlänge und Energie ist die THz-Strahlung zwischen 30 μm und 3,0 mm bzw. zwischen 0,41 meV und 41 meV angesiedelt. THz-Wellen wechselwirken stark mit Systemen, deren charakteristische Lebensdauern im ps-Bereich liegen. Beispiele dieser Wechselwirkung sind: Gebundene Ladungsträger [25], Exzitonen [26], vorübergehende molekulare Dipole und Phononen in Kristallen [27].

Der THz-Spektralbereich war lange ein unerforschtes Gebiet. Kosmische THz-Strahlung wird durch die Erdatmosphäre stark absorbiert und erreicht den Erdboden nicht. Bezahlbare Techniken zur Erzeugung der THz-Strahlung im Labormaßstab fehlten, um diesen Frequenzbereich zugänglich zu machen. Diese THz-Lücke wurde erst Mitte der 70er Jahre erschlossen, da wesentliche Fortschritte in der Photonik und in der Elektronik erzielt wurden. Weitere Entwicklung in der Forschung sowie in der Anwendung machten die THz-Strahlung praktikabel für viele Bereiche der Wissenschaft: Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung [28], Prozess- und Qualitätskontrollen [29], Grundla-

genforschung [30], Anwendung in der pharmazeutischen Industrie [31] sowie Gefahrenabwehr und Überwachung [32] sind ein Ausschnitt der möglichen Anwendungsfelder.

Es gibt verschiedene Arten, THz-Wellen zu erzeugen und zu erfassen. Die Erzeugung kann beispielsweise mit photoleitenden Dipol-Antennen (PCA, engl.: *photoconductive antenna*) geschehen [33]. Das wohl am häufigsten angewendete Verfahren zur Erfassung der THz-Wellen, welches auch bei diesem Forschungsprojekt zum Einsatz kam, basiert auf einer zeitlichen Abtastung des THz-Pulses durch eine mechanische Verzögerungsstrecke. Bei einer konstanten Repetitionsrate eines Femtosekunden(fs)-Lasers kommen auf diese Weise die Laserpulse zu unterschiedlichen Zeiten am Detektor an, was eine zeitliche Abtastung ermöglicht. Der schematische Messaufbau des THz-Messsystems ist in Abbildung 2 dargestellt. Der fs-Laserpuls gelangt über Glasfasern auf den Sender bzw. über eine Verzögerungsstrecke auf den Detektor. Die erzeugten THz-Wellen werden über optische Elemente wie Linsen und Strahlteiler auf die Probe geleitet, an Grenzschichten reflektiert und im Detektor zeitaufgelöst erfasst.

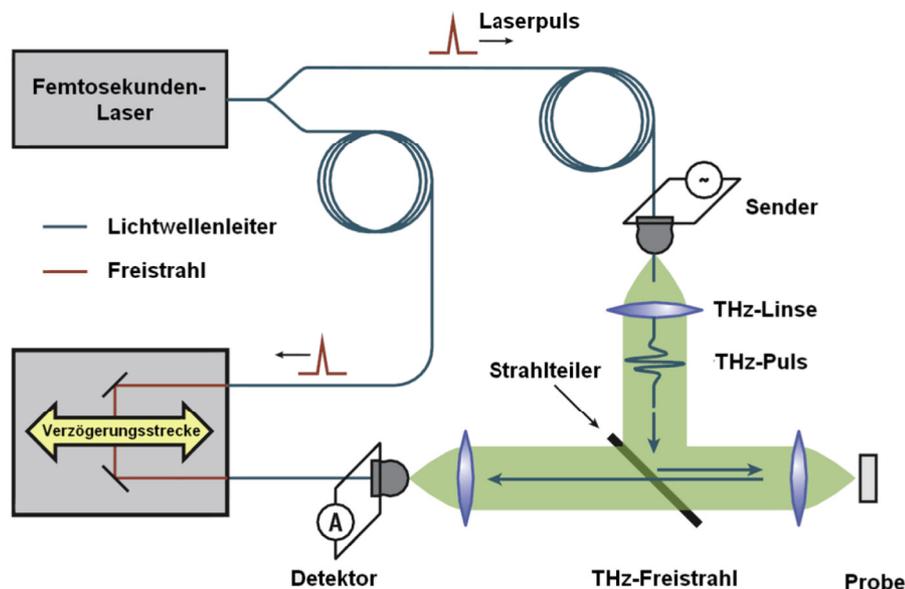


Abbildung 2: Schematischer Messaufbau des THz-Zeitbereichsspektrometers in Reflexionsgeometrie

Neben dieser Lösung über einen mechanisch bewegbaren Spiegel sind im Laufe der Zeit weitere Lösungen zur Abtastung des THz-Pulses entstanden. Bei der ASOPS (Asynchronous Optical Sampling)-Methode kommen zwei fs-Laser mit minimal gegeneinander verstimmt Repetitionsraten zum Einsatz [34]. Auf diese Weise entsteht die Zeitverzögerung zwischen Sender- und Empfänger-Pulsen automatisch, was zu Messzeiten im kHz-Bereich führt. Eine weitere Messmethode, die OSCAT (Optical Sampling by Cavity Tuning)-Methode, basiert auf einer sich zeitlich ändernden Repetitionsrate [35]. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem ASOPS-System ist der Bedarf von nur einem fs-Laser mit einer durchstimmbaren Puls-Repetitionsrate. Durch Änderung dieser Repetitionsrate kann eine Zeitverzögerung zwischen Sender- und

Empfänger erreicht werden. Mit diesem System können Messraten bis einige hundert Hz erreicht werden.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von THz-Pulsen besteht in der Verwendung von PCAs. In Abbildung 3 ist der Aufbau und die Funktionsweise einer PCA schematisch dargestellt.

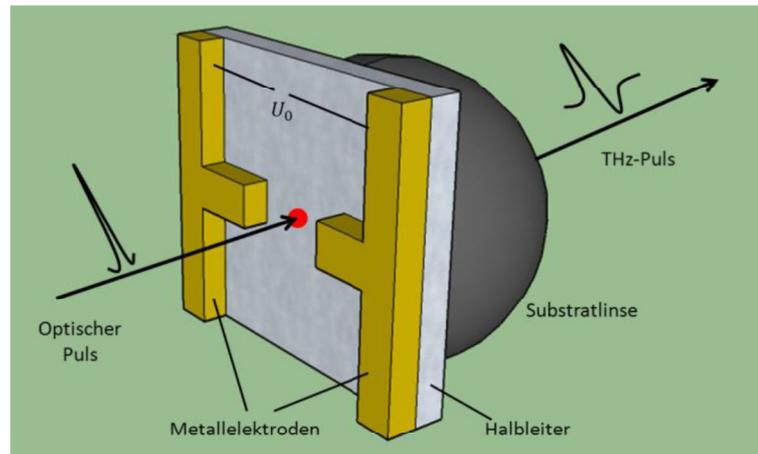


Abbildung 3: Aufbau und Funktionsweise einer PCA zur Erzeugung eines THz-Pulses

Der auf ein Halbleitermaterial (Abbildung 3, grau) wie Galliumarsenid (GaAs) auftreffende fs-Laserpuls erzeugt freie Ladungsträger („Löcher“ und Elektronen). Auf dem GaAs sind zwei Elektroden (Abbildung 3, gelb) angebracht zwischen denen eine Spannung U_0 angelegt ist und somit ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden erzeugt. Dadurch erfahren die Ladungsträger eine Beschleunigung in Richtung der Elektroden. Nach einer mittleren Lebensdauer der Elektronen im ps-Bereich rekombinieren diese mit den „Löchern“. Das elektrische Feld des Elektrodenpaares beschleunigt die Ladungsträger und gemäß des dritten und vierten Maxwell'schen Gesetzes (Induktions- und Durchflutungsgesetz) [36]

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.2)$$

kommt es zur Abstrahlung einer elektromagnetischen Welle. Hierbei beschreibt \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{B} die magnetische Flussdichte, ϵ_0 die elektrische und μ_0 die magnetische Feldkonstante. Da die Lebensdauer der Ladungsträger im ps-Bereich liegt, sind die emittierten Frequenzen im THz-Bereich. Eine auf das GaAs angebrachte Siliziumlinse strahlt den THz-Puls leicht divergent ab.

Weitere Möglichkeiten der THz-Erzeugung sind durch Ausnutzung des Photo-Dember-Effekts oder nichtlinearer Optiken beschrieben [37, 38]. Ähnlich zur Erzeugung von THz-Pulsen, kann eine PCA auch zur Detektion dieser verwendet werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

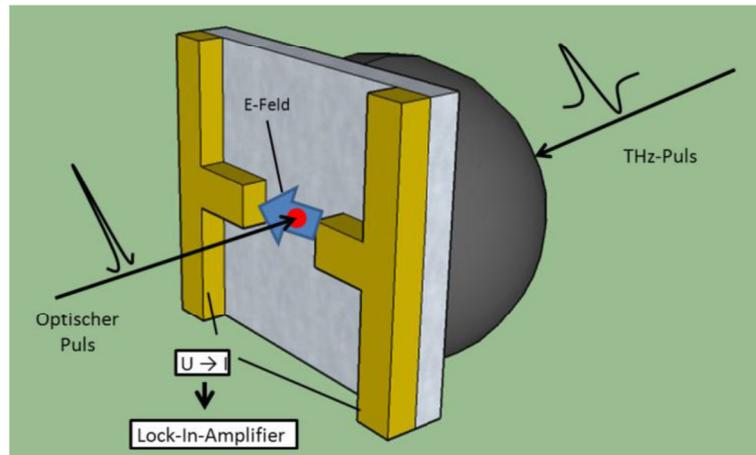


Abbildung 4: Aufbau und Funktionsweise einer PCA zur Detektion eines THz-Pulses. Im Unterschied zur PCA in Abbildung 3, die die THz-Wellen erzeugt, werden die freien Ladungsträger durch das eintreffende THz-Feld zu den Elektroden bewegt und erzeugen einen Photostrom, welcher proportional zum THz-Feld ist.

Der eintreffende THz-Puls wird durch eine Siliziumlinse auf das GaAs fokussiert und erzeugt zwischen den Elektroden ein zeitabhängiges elektrisches THz-Feld. Die durch den optischen fs-Laserpuls erzeugten freien Ladungsträger werden in Richtung des THz-Feldes beschleunigt und können über ein Strommessgerät als Photostromfluss gemessen werden. Dieser ist proportional zur eingestrahnten THz-Leistung.

Wie bereits beschrieben kommt der fs-Laserpuls durch eine mechanische Verzögerungsstrecke zu unterschiedlichen Zeiten am Detektor an, was eine zeitabhängige Messung ermöglicht. Das in diesem Projekt verwendete THz-System hat eine Pulsrepetitionsrate von 100 MHz, weshalb jeder Messpunkt mehrfach integriert werden kann und ein größeres Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, engl.: *signal noise ratio*) zur Folge hat.

3.2 Radar-Technik

Das FMCW(engl.: frequency modulated continuous wave)-Radar basiert auf dem Prinzip, Objekte mittels Radiowellen zu detektieren. Es strahlt dauerhaft ein Sendesignal ab und die Entfernungsmessung wird hierbei durch die Modulation der Sendefrequenz ermöglicht. Es existieren verschiedene Modulationsmuster, wobei das Sägezahnprofil sich für die Messung in der zerstörungsfreien Prüfung (ZfP) am besten eignet, da hierbei die Dopplerfrequenz kaum einen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Elektromagnetische Wellen bewegen sich durch Luft mit der Lichtgeschwindigkeit c_0 , im Material, wie z. B. Kunststoff, durch die höhere Dichte jedoch verlangsamt. Der Faktor, durch welchen die Lichtgeschwindigkeit hierbei dividiert wird, wird als Brechungsindex n bezeichnet. Die Wellenlänge λ kann mithilfe der Frequenz f , dem Brechungsindex n und der Lichtgeschwindigkeit c_0 berechnet werden.

$$\lambda = \frac{c_0}{n \cdot f} \quad (3.3)$$

Das in dem Projekt verwendete FMCW-Radar arbeitet mit einer linearen Frequenzmodulation im Bereich von 280 GHz bis 320 GHz und nutzt dabei ein Sägezahnprofil.

In Abbildung 5 entspricht die blaue Rampe dem gesendeten Signal (RF, engl.: *radio frequency*) und die orangene Rampe dem empfangenen RF-Signal, das um die Laufzeit Δt verschoben ist. Aus dieser Verschiebung ergibt sich ein Frequenzunterschied, der in die Entfernung zum reflektierten Objekt umgerechnet werden kann. Der Frequenzunterschied Δf kann aus der Bandbreite BW , der Rampendauer T und dem Laufzeitunterschied Δt berechnet werden.

$$\Delta f = \frac{BW}{T} \cdot \Delta t \quad (3.4)$$

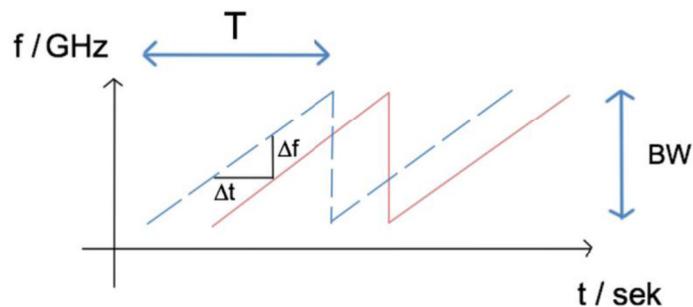


Abbildung 5: Gesendete Frequenzrampe (blau) sowie die empfangene, zeitlich verschobene Frequenzrampe (orange)

In Abbildung 6 ist der Messaufbau eines FMCW-Radars dargestellt. Zu Beginn wird eine Spannungsrampe erzeugt, die in einen spannungsgesteuerten Oszillator (VCO, engl.: *Voltage Controlled Oscillator*) die entsprechende Frequenzrampe generiert. Prinzipiell ist das resultierende Signal bereits frequenzmoduliert und kann über eine Antenne auf die Probe gesendet werden. Um die Bandbreite zu erhöhen und um in einem höheren Frequenzbereich zu arbeiten, wird häufig ein Frequenzmultiplikator eingesetzt. Zur Abstrahlung und zum Empfangen der von der Probe reflektierten Signale wird eine geeignete Antenne verwendet. In einem Mischer wird das empfangene Signal mit dem momentan gesendeten Signal multipliziert. Das resultierende Signal enthält hohe und tiefe Differenzfrequenzanteile, wobei nur die tiefen Frequenzanteile Aussagen über das Messobjekt zulassen und daher tiefpass-gefiltert werden. Zur weiteren Signalverarbeitung kann das Signal schließlich über einen Analog-Digital-Umsetzer in ein digitales Signal umgewandelt und mit entsprechender Software weiterverarbeitet werden.

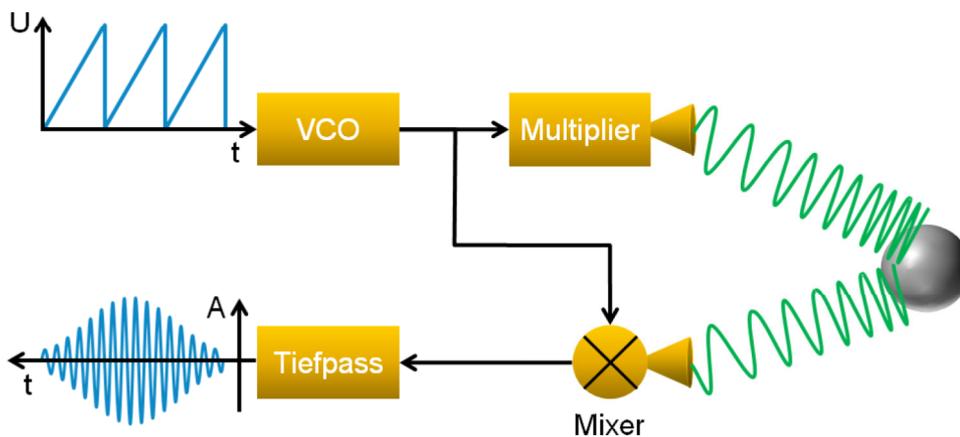


Abbildung 6: Aufbau eines FMCW-Radars: Die Spannungsrampe wird vom VCO in eine Frequenzrampe umgewandelt, die in Multiplier (Sender) und Mixer (Empfänger) geleitet wird. Ein Tiefpass filtert die niedrigen Frequenzen heraus.

Die kritische Komponente der in Abbildung 6 dargestellten Systemarchitektur, welche maßgeblich die Leistungsfähigkeit des Systems bestimmt, ist der VCO. Die Auflösung des Systems wird durch die Frequenzbandbreite des modulierten Signals, welches abgestrahlt wird, festgelegt. Allerdings wird von einer idealen Kennlinie des VCO ausgegangen. Die Linearität, mit der der VCO die Eingangsspannung auf eine Frequenz abbildet, verschlechtert die mögliche Auflösung entsprechend. Weiterhin ist die Kennlinie temperaturabhängig. Zur Kompensation können unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Ist die Kennlinie des VCO bekannt und ist sichergestellt, dass die Arbeitstemperatur des Systems nahezu konstant gehalten wird, kann eine modifizierte Ansteuerung des VCO eine vergleichsweise einfache Lösung bieten.

3.3 Physikalische Grundlagen

Die grundlegende Beschreibung elektromagnetischer Wellen liefern die Maxwell-Gleichungen [36]. Diese Gleichungen können zur Beschreibung der Propagation elektromagnetischer Wellen im freien Raum herangezogen werden. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Medium mit einer differentiellen Dichte, kann die Wechselwirkung mit dem Medium mit den Wellengleichungen bzw. den abgeleiteten Helmholtzgleichungen beschrieben werden. Dabei sind folgende Effekte zu beobachten: Reflexion, Brechung, Streuung, Beugung und Absorption. Diese Effekte werden in den Messdaten sichtbar und die untersuchten Materialien können hinsichtlich ihrer Kenngrößen charakterisiert werden. Im Folgenden werden die einzelnen auftretenden physikalischen Effekte hinsichtlich ihrer Bedeutung zur Charakterisierung aushärtender Klebstoffe betrachtet.

3.3.1 Absorption und Brechung

Unter Absorption elektromagnetischer Wellen in einem Medium wird im Allgemeinen die Abschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz verstanden [39]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.5)$$

Hierbei sind I_0 und $I(x)$ die Intensitäten des elektromagnetischen Pulses beim Eintritt bzw. Austritt des zu untersuchenden Materials mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Dicke x . Dies stellt allerdings nur einen gemittelten Absorptionswert über die Messfrequenz dar. Für eine frequenz-aufgelöste Darstellung des Absorptionskoeffizienten können die Messdaten mittels einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) in den Frequenzraum überführt werden, wodurch das dazugehörige Phasen- und Amplitudenspektrum generiert wird. Mithilfe der Phasen- und Amplitudeninformationen können der komplexe Brechungsindex und Absorptionskoeffizient als frequenzabhängige Materialgrößen berechnet werden. Beim Brechungsindex handelt es sich um eine Größe, die die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle in einem Medium beschreibt.

Der frequenzabhängige Brechungsindex kann mithilfe der Phaseninformation, bzw. der Phasenverschiebung zwischen Referenz- und Probensignal $\Delta\varphi$ bestimmt werden. Dabei werden einige vereinfachende Annahmen getätigt, wie zum Beispiel ein senkrechter Einfall, wodurch sich Gleichung (3.6) ergibt. Neben der Phase sind hierbei noch die Probendicke d , die Frequenz f und die Lichtgeschwindigkeit c_0 relevant und es ergibt sich für den frequenzabhängigen Brechungsindex:

$$n(f) = 1 + \frac{c_0}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot d} \cdot \Delta\varphi \quad (3.6)$$

Mit dem Brechungsindex n kann der Absorptionskoeffizient α berechnet werden, wie in Gleichung (3.7) dargestellt ist. Außerdem wird dafür die Probendicke d , das elektrische Feld der Proben- und der Referenzmessung $E_{Probe}(f)$ bzw. $E_{Referenz}(f)$ benötigt. Nachdem der gemessene Photostrom in direkter Proportionalität zum elektrischen Feld steht, kann dieser direkt anstelle der elektrischen Felder eingesetzt werden:

$$\alpha(f) = -\frac{2}{d} \ln \left(\frac{(n+1)^2}{4 \cdot n} \cdot \left| \frac{E_{Probe}(f)}{E_{Referenz}(f)} \right| \right) \quad (3.7)$$

Bei den Klebstoffuntersuchungen wurden sowohl frequenz-aufgelöste als auch gemittelte Werte für die Absorption und den Brechungsindex betrachtet. Hierbei wurde insbesondere der Fokus auf die Absorption gelegt, da zu erwarten war, dass die elektromagnetischen Wellen mit den verschiedenen Molekülarchitekturen (Gittermoden, Wasserstoffbrückenbindungen, Orientierungspolarisationen, Gerüstschwingungen) wechselwirken würden, die sich im Laufe der Klebstoffaushärtung ändern und demnach eine Aushärtung beobachtbar machen sollten.

3.3.2 Beugung

Das physikalische Prinzip der Beugung wird durch das Huygens'sche Prinzip beschrieben [40]. Hiernach stellt jeder Punkt einer Welle einen neuen Ausgangspunkt einer Ku-

gelwelle dar. Die Überlagerung der Einzelwellen führt zu konstruktiver (Verstärkung) und destruktiver (Auslöschung) Interferenz. Auf diese Weise können auch elektromagnetische Wellen in einen Schattenraum gelangen. Beugungseffekte spielen aber in diesem Forschungsprojekt keine Rolle und werden deshalb im weiteren Bericht nicht berücksichtigt.

3.3.3 Reflexion

Trifft eine ebene Welle auf eine Grenzfläche wird ein Teil der Welle transmittiert und ein Teil reflektiert. Die jeweiligen Anteile sind davon abhängig, ob die einfallende Welle parallel (\vec{E} liegt in Einfallsebene) oder senkrecht (\vec{E} liegt senkrecht zur Einfallsebene) zur Einfallsebene polarisiert ist. Die Beschreibung der jeweiligen Koeffizienten liefern die Fresnel-Gleichungen für senkrechte Polarisation

$$\begin{aligned} t_s &:= \frac{E_{ts}}{E_0} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ r_s &:= \frac{E_{rs}}{E_0} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

und parallele Polarisation

$$\begin{aligned} t_p &:= \frac{E_{tp}}{E_0} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \\ r_p &:= \frac{E_{rp}}{E_0} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Hierbei bezeichnen $r_{s,p}$ und $t_{s,p}$ den Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten, E_r das reflektierte, E_t das transmittierte und E_0 das einfallende Feld bei der jeweiligen Polarisation. Bei senkrechtem Einfall des elektromagnetischen Feldes ($\cos \theta_1 = \cos \theta_2 = 1$) auf das Medium vereinfachen sich die Fresnel-Gleichungen zu:

$$r_p = r_s = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right| \quad \text{und} \quad t_p = t_s = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.10)$$

Daraus ergibt sich der Reflexions- (R) und Transmissionsgrad (T) der elektromagnetischen Welle:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.11)$$

3.3.4 Streuung

Bei Vollmaterialien spielen Streuungseffekte meist eine untergeordnete Rolle, da die hauptsächlichliche Dämpfung des THz-Pulses durch Absorptionen im Material stammen. Allerdings können Fremdkörper (Luft einschüsse, Fremdkörper usw.) in der Klebung als Streuzentren dienen und daher zu einer zusätzlichen lokalen Dämpfung des Messsignals führen.

3.4 Datenauswertung

Die aufgenommenen Messsignale liegen im Zeitbereich vor und können bei den THz-Messungen zusätzlich in den Frequenzbereich transformiert werden, um bspw. frequenzabhängige Absorptionsbanden zu identifizieren. Im Zeitbereich wird das Messsignal nach der Amplitude und der Position ausgewertet. Hierbei unterscheiden sich die Messungen zwischen dem Transmissions- und Reflexionsaufbau. In Transmission wird lediglich ein Messsignal gemessen, welches einen integralen Wert durch die Messstrecke darstellt. In Reflexion können sich mehrere Signale ergeben, da jede Grenzfläche zu einem Reflexionssignal führt. In Abbildung 7 sind zum Vergleich Messsignale einer Referenzmessung (blau) und einer Probenmessung (rot) in Transmissionsgeometrie skizziert. Aus dem Vergleich der Messsignale kann eine Positionsverschiebung (links) und eine Amplitudenänderung (rechts) festgestellt werden. Aus der Positionsverschiebung des Messsignals ist es möglich die Dicke oder den Brechungsindex des Messobjektes zu ermitteln, woraus wiederum auf Dichtewerte oder Aggregatsänderungen geschlossen werden kann. Die Amplitudenänderung ist auf die Dämpfung (Absorption, Streuung, Reflexion) des Messsignals zurückzuführen.

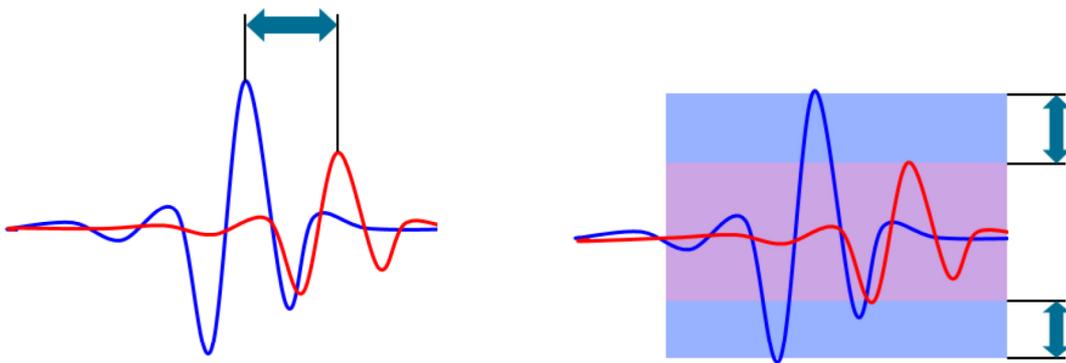


Abbildung 7: Vergleich einer Referenzmessung (blau) und einer Probenmessung (rot) in Transmissionsanordnung. Hierbei kann zum einen eine Positionsänderung (links) und zum anderen eine Amplitudenänderung (rechts) gemessen werden.

In Abbildung 8 ist eine schematische Zeichnung einer THz-Messung in Reflexionsgeometrie sowie die daraus resultierenden Reflexionssignale dargestellt. Wie zu sehen ist, wird die THz-Welle an jeder Grenzschicht (Luft/Glas, Glas/Klebstoff, Klebstoff/Glas, Glas/Luft) reflektiert. Aus den Abständen Δt der jeweiligen Reflexionen und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 lassen sich die jeweiligen Schichtdicken d respektive Brechungsindizes n berechnen:

$$d = \frac{c_0 \cdot \Delta t}{2n} \quad 3.12$$

Um die Dicke bzw. den Brechungsindex berechnen zu können, muss die jeweils andere Variable bekannt sein. Bspw. kann so aus dem Abstand der Reflexion 1 und 2 die Dicke der Glasscheibe oder aus dem Abstand 2 und 3 die Dicke des Klebstoffes berechnet werden.

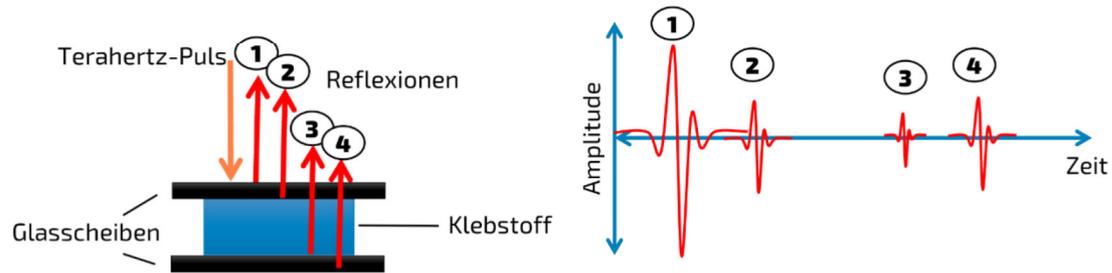


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Reflexionssignale (rechts) bei einer THz-Reflexionsmessung (links) an einem Klebeverbund mit Glasscheiben

Bei den Klebstoffuntersuchungen wurde hauptsächlich in Transmissionsgeometrie gemessen, da hierbei die Signalstärke um einiges größer war als in Reflexionsgeometrie. Weiterhin konnten die direkten Reflexionssignale des Klebeverbundes bei den Radarmessungen nicht genutzt werden, da diese aufgrund der Breite des Radarpulses überlagerten und eine Trennung der einzelnen Reflexionen nicht möglich war. Reflexionsmessungen wurden daher mit der THz-Technik an ausgewählten Proben durchgeführt.

4 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Prinzipiell lässt sich der Lösungsweg in drei Teile gliedern:

4.1 Konzeption und Aufbau eines grundlegenden Messaufbaus

Zunächst sollte ein Messaufbau entwickelt, mit dem sowohl mit der Radar- als auch der THz-Technik Messungen an Klebungen durchgeführt werden können. Weiterhin sollte der Messaufbau eingehaust und mit der notwendigen Technik ausgerüstet sein, damit Messungen bei variabler Temperatur und Luftfeuchte möglich sind. Um mehrere Klebungen gleichzeitig zu messen, sollte der Messaufbau über bewegbare Linearachsen verfügen.

4.2 Entwicklung von Auswertelgorithmen

Nach einer anschließenden Signalverarbeitung der Messdaten, sollte ein Auswertelgorithmus entwickelt werden, der auf mathematischer Basis durch Variablen, die realen Materialdaten zuzuordnen sind, den Aushärteverlauf nachstellt. Im optimalen Fall sollte ein allgemeiner Algorithmus entwickelt werden, der für alle Klebstoffarten gleichermaßen anwendbar ist. Durch Anwendung dieses Algorithmus zu Beginn einer Aushärtung sollte der Aushärteverlauf vorhergesagt werden können.

4.3 Identifikation des wirtschaftlichsten Ansatzes

Auf Basis der erfolgreichen Untersuchungen mittels der THz-Technik, sollten auch die Ergebnisse der Radar-Messungen vergleichbar sein. Im Idealfall sollte ein sehr preisgünstiges Radar einen Aushärteverlauf zeigen und damit die wirtschaftlichste Variante darstellen.

5 Projektdurchführung und -ergebnisse

5.1 Auswahl der Materialsysteme

In Abbildung 9 sind die verschiedenen Klebstoffarten (physikalisch bzw. chemisch härtend) sowie die einzelnen Aushärtemechanismen (Polymerisation, -addition und -kondensation) bei den Reaktionsklebstoffen mit ausgewählten Beispielen dargestellt. Mit Unterstützung des projektbegleitenden Ausschusses (pbA) wurde aus dieser Übersicht eine Auswahl an Klebstoffen getroffen. Hierbei wurde auf hohe Relevanz in der industriellen Anwendung geachtet. Es wurden mehrere Vertreter der Klebstoffarten (physikalisch, chemisch aushärtend) und deren Aushärtemechanismen (Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition) ausgewählt. Hierbei wurden alle Klebstoffe seitens des pbA zur Verfügung gestellt. Das Klebstoffportfolio umfasst 1K- sowie 2K-Klebstoffe.

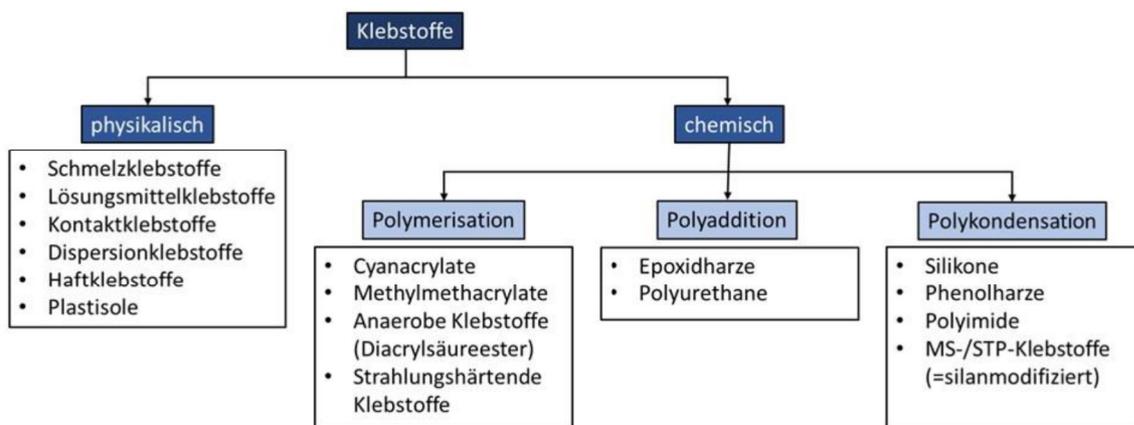


Abbildung 9: Übersicht der verschiedenen Klebstoffarten mit ausgewählten Beispielen

In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind die seitens des pbA gespendeten Klebstoffe dargestellt. Hierbei wurden eine große Anzahl an Polyadditions- und Polykondensationsklebstoffen bereitgestellt. Bei den Polyadditionsklebstoffen waren die Komponenten teilweise getrennt, um unterschiedliche Mischungsverhältnisse einzustellen.



Abbildung 10: Übersicht über die seitens des pbA gespendeten und im Projekt gemessenen Polyadditionsklebstoffe (links) und physikalisch härtenden Klebstoffe (rechts)



Abbildung 11: Übersicht über die seitens des pbA gespendeten und im Projekt gemessenen Polykondensationsklebstoffe (links) und Polymerisationsklebstoffe (rechts)

Als Klebpartner wurden nach einer Umfrage im pbA vier verschiedene industrierelevante Substrate ausgewählt: Glas, Polyamid (PA) mit und ohne Glasfaserverstärkung (PA-GF) und Polypropylen (PP). In Abbildung 12 sind drei Klebungen bei drei dieser Substrate beispielhaft gezeigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Klebstoffe wurde in Folge der kontinuierlichen THz- und Radar-Untersuchungen ein einheitliches Substrat (Glas) sowie eine konstante Klebschichtdicke von 1 mm gewählt. Der Einfluss der verschiedenen Substrate und Klebschichtdicken wurde separat untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 5.5 beschrieben.



Abbildung 12: Darstellung von drei Klebeverbunden mit jeweils dem gleichen Klebstoff: PA-GF (links), PA (Mitte) und Glas (rechts)

5.2 Entwicklung des THz-Messaufbaus

Es wurde ein Messaufbau entwickelt, der mehrere Funktionen übernehmen kann:

- Konstruktion zur Aufnahme der THz- sowie der Radar-Technik
- Messung von mehreren Klebungen gleichzeitig bei langsam härtenden Klebstoffen: Integration von Linearschienen zur Bewegung der Klebungen in den Messbereich
- Gleichzeitige Messung der Oberflächentemperatur mittels Infrarot(IR)-Kamera durch Adaption an den Messaufbau
- Absaugung von gesundheitsschädlichen Ausgasungen bei der Aushärtung durch Integration eines Schlauches, der mit einer Absaugung verbunden war

- Möglichkeit zur Einstellung verschiedener Temperatur- und Feuchtegrade durch Einhausung der kompletten Messsysteme mittels Profilen und Plexiglasplatten
- Messung der Temperatur- und Luftfeuchte zur Regelung der Umgebungsbedingungen

Diese Randbedingungen konnte alle in einem Messaufbau, wie in Abbildung 13 bis Abbildung 15 dargestellt, umgesetzt werden.

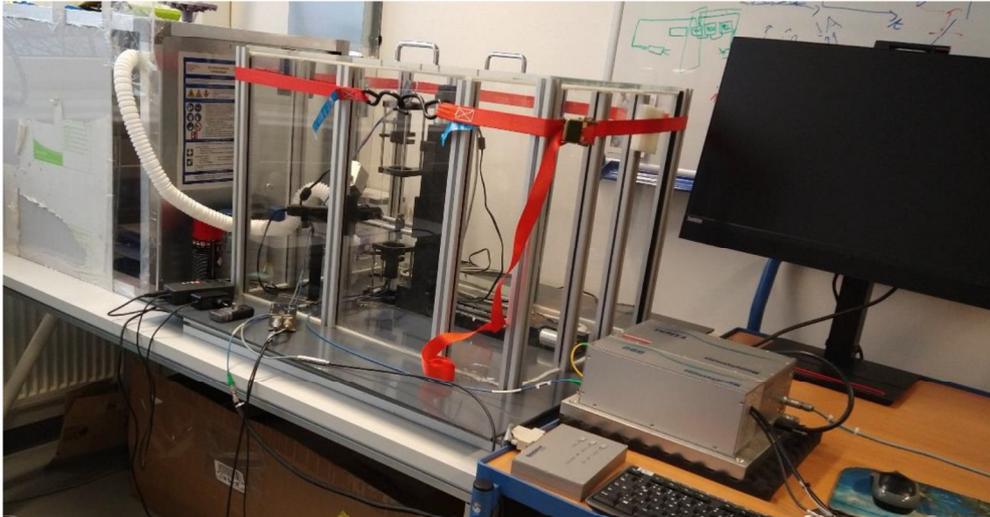


Abbildung 13: Gesamter Messaufbau zur Untersuchung der Klebstoffaushärtung mittels der THz-Technik. In der Mitte befindet sich das eingehauste THz-Messsystem, wobei sich auf der rechten Seite die THz-Elektronik mit Messcomputer und auf der linken Seite der Abzug befindet.

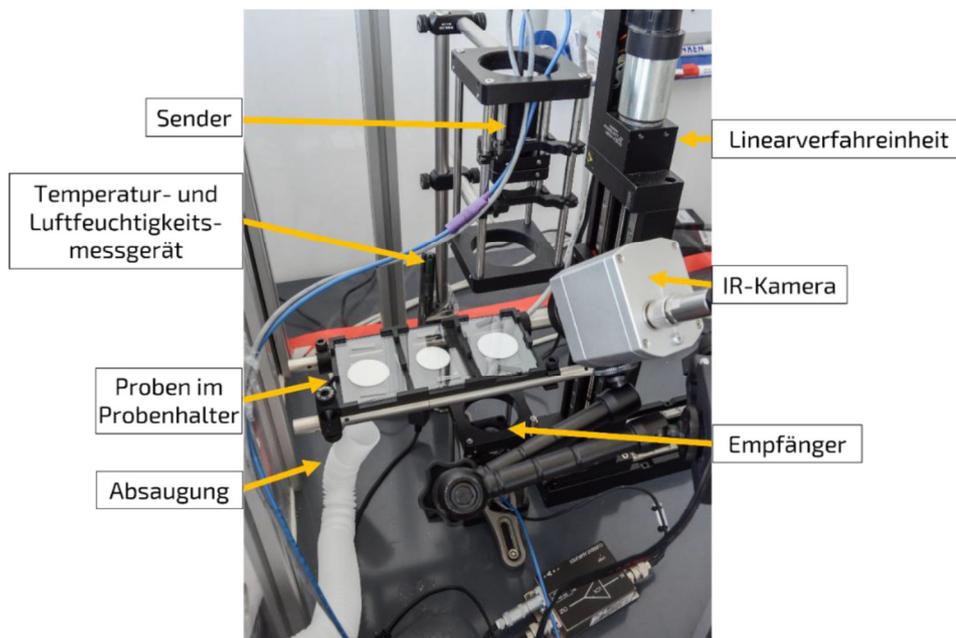


Abbildung 14: Nahaufnahme einer THz-Messung in Transmissionsgeometrie bei einer Messung von drei Klebungen gleichzeitig.

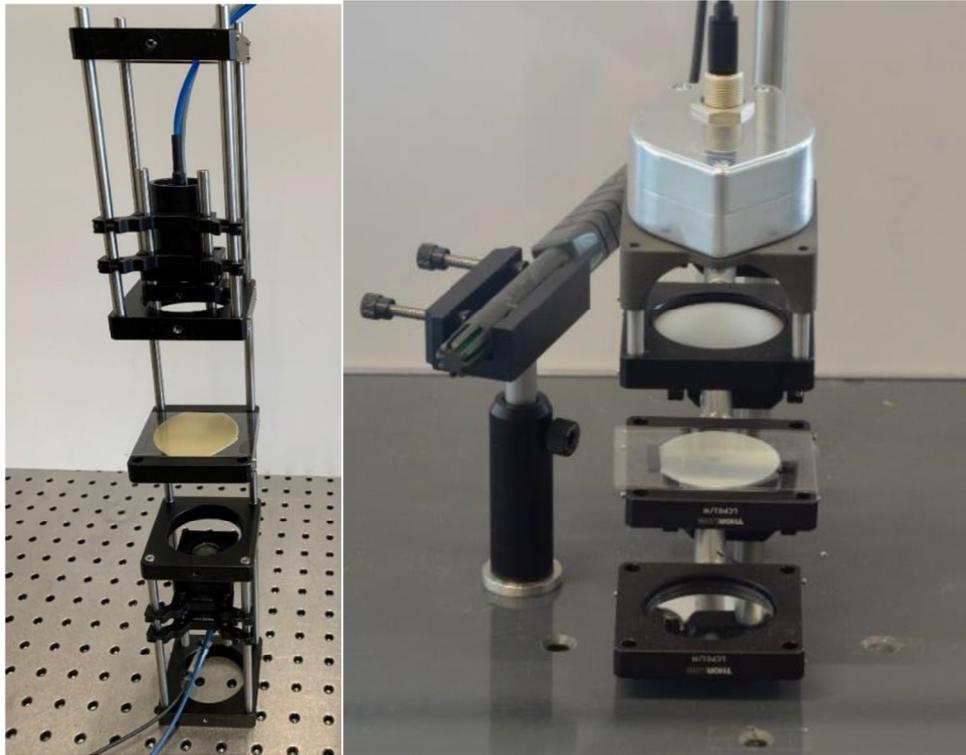


Abbildung 15: THz- (links) und Radar-Messaufbau zur Messung schnell aushärtender Klebstoffe.

Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Messtechniken sollten auch sehr preiswerte Radare zum Einsatz kommen. Daher wurde ein monochromatisches 24 GHz-Radar genutzt, dessen Einsatzgebiet im Bereich der Bewegungsmelder liegt. Mit einer gebauten Verstärkerschaltung, einem Mikrocontroller und einer Einkapselung zur Abschirmung von einer Änderung der Umgebung, z. B. der Bewegung von Personen im Umkreis, wurde dieses Radar zusätzlich zur Messung der Klebstoffaushärtung genutzt (vgl. Abbildung 16). Vor das Radar wurde anschließend eine fokussierende Linse, gefolgt von dem zu messenden Klebeverbund und einem abschließenden Metallreflektor gesetzt. Das Prinzip der Messung lag nun darin, dass das Radar eine Änderung des Abstandes des Reflektors registrierte. Da dieser fixiert war und sich somit nicht bewegen konnte, konnten die gemessenen Änderungen im Signal auf eine Änderung im Klebstoff zurückgeführt werden: Änderung der Dichte sowie Materialschrumpfung aufgrund der Aushärtung.

Weiterhin wurden flächige Untersuchungen an ausgehärteten Klebverbunden in Reflexions- bzw. Transmissionsgeometrie zur Erkennung von Lufteinschlüssen oder nicht ausgehärteten Bereichen sowie zur Messung der Klebeschichtdicke im Normklima durchgeführt. Dazu wurde der Klebeverbund in zwei Achsen bewegt und das jeweilige Messsystem passend dazu positioniert. In Abbildung 17 ist ein beispielhafter Messaufbau mit der THz-Technik gezeigt.

Zur Herstellung konstanter Klebeschichtdicken, wurden Abstandshalter, z. B. in Form von Rahmen für niederviskose Klebstoffe, additiv gefertigt. Weiterhin wurde ein Pro-

behälter für die gleichzeitige Messung von drei Klebungen additiv gefertigt. Die Abstands- sowie der Probenhalter sind in Abbildung 18 dargestellt.

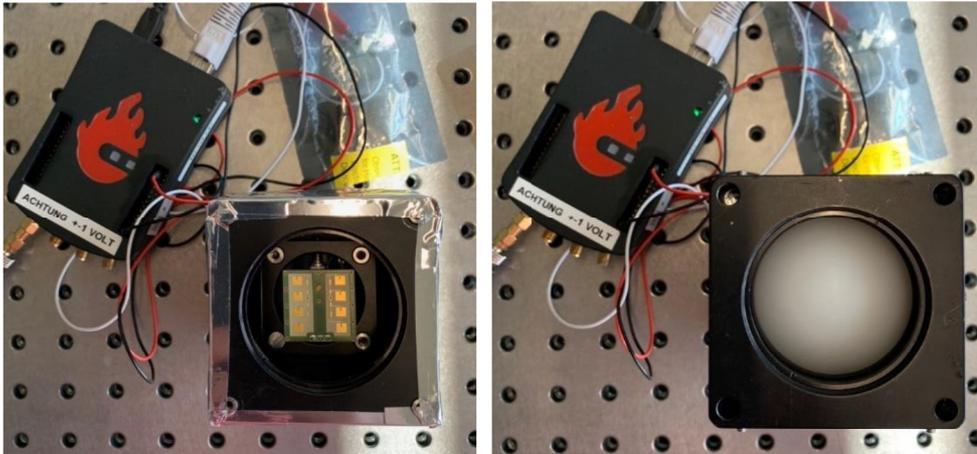


Abbildung 16: Draufsicht auf das 24 GHz mit Verstärkerschaltung und Mikrocontroller mit (rechts) und ohne (links) fokussierender Linse

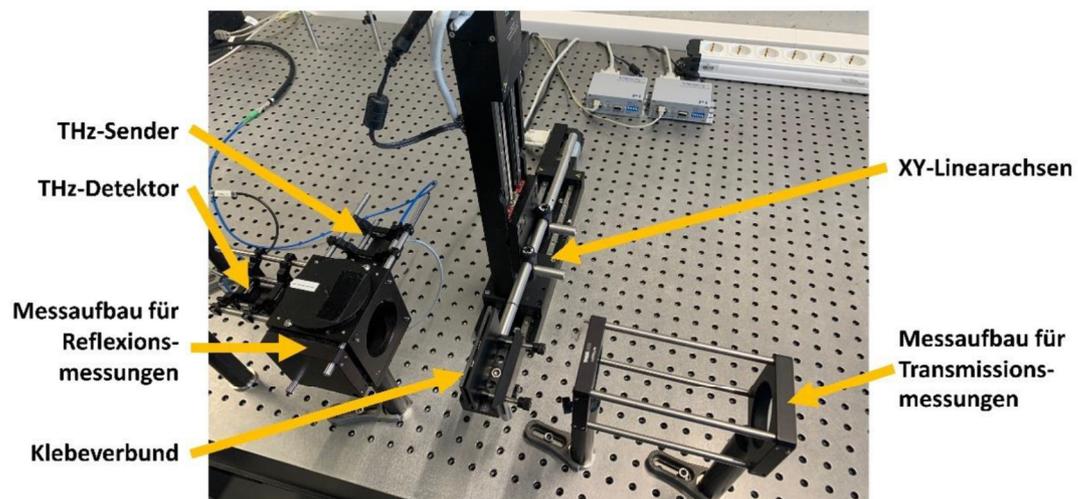


Abbildung 17: Reflexionsmessaufbau des THz-Systems zur flächigen Messung ausgehärteter Klebeverbunde, wobei auch ein Umbau in Transmissionsgeometrie möglich ist.

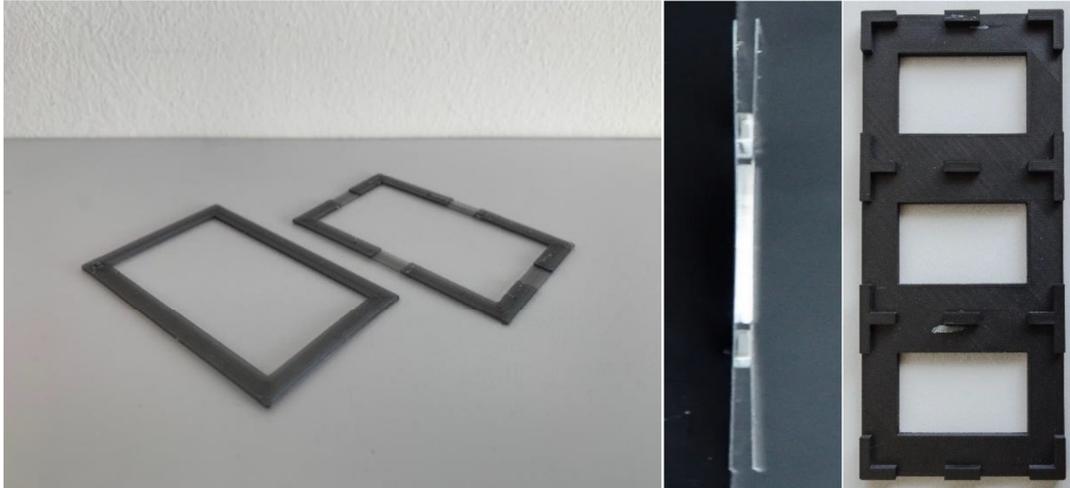


Abbildung 18: Additiv gefertigte Abstands- (links und Mitte) und Probenhalter (rechts).

5.3 THz-Messreihen an den Klebstoffen

Es wurden alle Klebstoffe mit Glassubstraten geklebt und diese zunächst mit der THz-Technik in Transmissionsgeometrie im Normklima gemessen. In Abbildung 19 sind dazu beispielhaft THz-Messsignale des Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 zu verschiedenen Zeiten der Aushärtung sowie eine Referenzmessung ohne Klebstoff dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass sich das THz-Signal bis etwa 15 min minimal verändert und bei 30 min eine Zunahme der Amplitude verzeichnet. Wird die Amplitude über die komplette Aushärtezeit ausgewertet und über diese dargestellt, ergibt sich der in Abbildung 20 gezeigte Amplitudenverlauf.

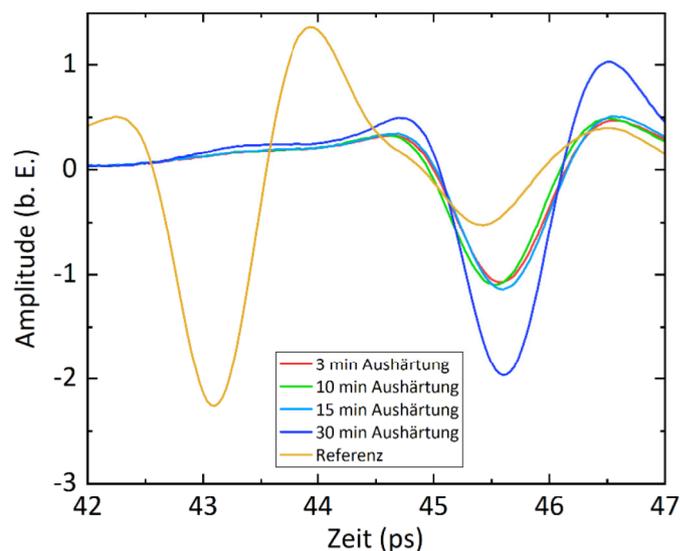


Abbildung 19: THz-Messsignale bei der Messung des Polymerisationsklebstoffes SikaFast 555 L05 in Transmissionsgeometrie während der Aushärtung sowie eine Referenzmessung ohne Klebstoff

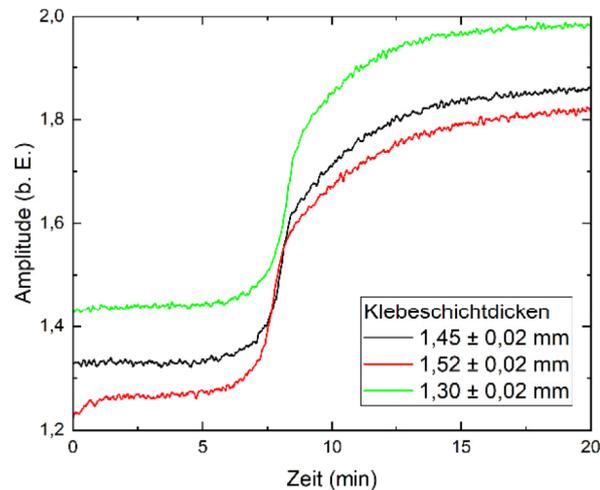


Abbildung 20: Auswertung der THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 an drei Klebungen verschiedener Klebschichtdicken

Hierbei wurden drei Klebungen mit dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 hergestellt und gleichzeitig punktuell gemessen. Der Offset in der Amplitude zwischen den drei Messungen liegt in der leicht unterschiedlichen Klebschichtdicke. Je größer diese ist, desto stärker wird das THz-Signal gedämpft, was zu einer kleineren Amplitude führt. Bei dieser Klebstoffart geschieht die Vernetzung über eine Kettenwachstumsreaktion, was nach einem initialen Start meist schnell vonstattengeht. Bei diesem Klebstoff bleibt die THz-Amplitude bis etwa 5 min konstant, was gut mit der Topfzeit des Klebstoffes von wenigen Minuten übereinstimmt. Anschließend ist eine rasche Zunahme der Amplituden bei allen drei Klebungen zu verzeichnen, die mit der Aushärtung des Klebstoffes in Verbindung steht und ab etwa 18 min in Sättigung geht.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden insgesamt drei verschiedene Polymerisationsklebstoffe untersucht. Vergleichend zu dem bereits gezeigten Klebstoff sind in Abbildung 21 die normierten THz-Amplituden der zwei weiteren Klebstoffe über die Aushärtezeit dargestellt.

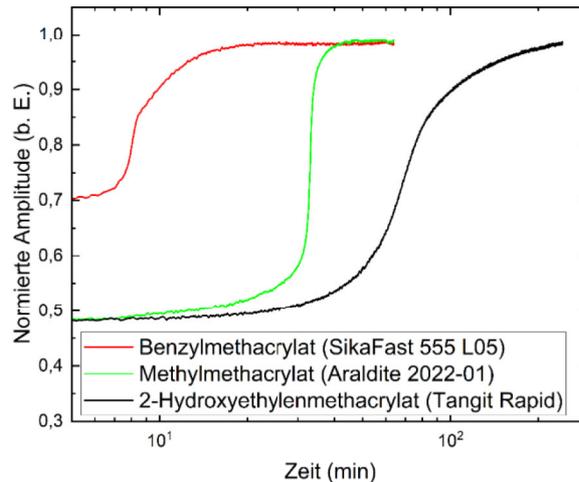


Abbildung 21: Auswertung der THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei den Polymerisationsklebstoffen SikaFast 555 L05, Araldite 2022-01 und Tangit Rapid

Auch bei diesen Klebstoffen ist ein stufenförmiges Verhalten bzgl. der Aushärtung zu sehen, wobei jeder Klebstoff unterschiedliche Aushärtezeiten zeigt, was gut mit den charakteristischen Aushärtezeiten der Hersteller übereinstimmt. Anhand dieser Verläufe ist klar zu erkennen, wann die Aushärtung abgeschlossen ist, was unter dem Aspekt einer späteren Inline-Kontrolle sehr wichtig ist.

In Abbildung 22 sind die THz-Amplituden bei der Messung von drei Klebungen des Polyadditionsklebstoffes SikaForce 7570 über dessen Aushärtezeit dargestellt. Bei dieser Klebstoffart geschieht die Vernetzung über eine Stufenwachstumsreaktion und dauert tendenziell länger als bei Kettenwachstumsreaktionen, was auch an einer Sättigung der Kurve bei etwa 30 – 40 min zu sehen ist. Der Offset der jeweiligen Kurven ist wieder in der Klebschichtdicke begründet.

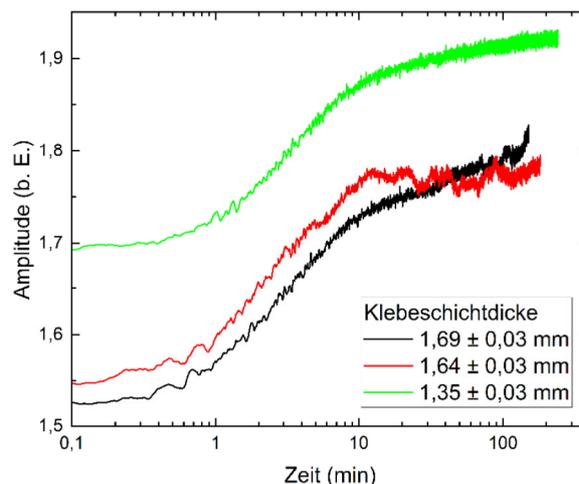


Abbildung 22: Auswertung der THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei dem Polyadditionsklebstoff SikaForce 7570 an drei Klebungen verschiedener Klebschichtdicken

Anschließend wurden eine ganze Reihe von Polyadditionsklebstoffen (vgl. Abbildung 10 links) mit der THz-Technik untersucht. In Abbildung 23 sind dazu die

Ergebnisse der Auswertung der THz-Amplitude einiger Epoxid- sowie Polyurethan (PU)-Klebstoffe dargestellt. Jeder Klebstoff weist unterschiedliche charakteristische Zeiten (Topfzeit, Handfestigkeit, Weiterverarbeitungszeit, Funktionsfestigkeit, Endfestigkeit) auf, die allerdings gut mit den jeweiligen Kurvenverläufen vereinbar waren. Insgesamt konnte auch bei den Polyadditionsklebstoffen eine klare Änderung im Signalverlauf gesehen werden, die mit der Aushärtung des Klebstoffes in Verbindung steht.

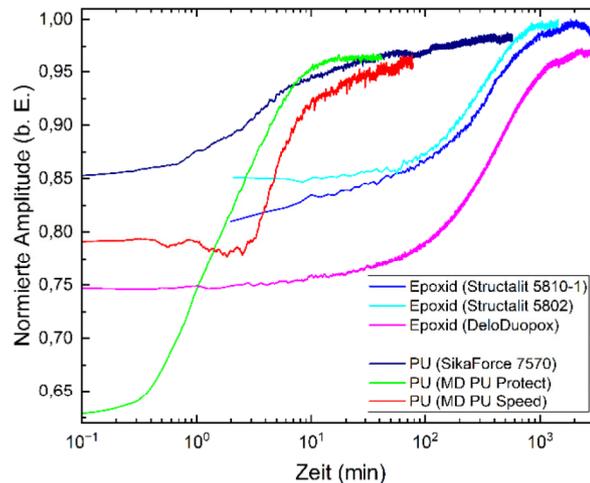


Abbildung 23: Auswertung der normierten THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei verschiedenen Polyadditionsklebstoffen mit unterschiedlichen Aushärtezeiten.

In Abbildung 24 sind die THz-Amplituden bei der Messung von drei Klebungen des Polykondensationsklebstoffes Körapop 225/2K über dessen Aushärtezeit dargestellt. Der Offset der jeweiligen Kurven ist wieder in der Klebschichtdicke begründet. Bei dieser Klebstoffart geschieht die Vernetzung wieder über eine Stufenwachstumsreaktion und dauert tendenziell länger als bei Kettenwachstumsreaktionen. Allerdings sind bei diesem Klebstoff keinerlei Signaländerungen über die Zeit der Aushärtung zu sehen, wie dies bei dem Polymerisations- und Polyadditionsklebstoffen der Fall war. Der Grund wird darin vermutet, dass bei Polykondensationsklebstoffen das Polymergerüst der jeweiligen Komponenten schon vorhanden ist. Dagegen liegen die Komponenten bei den zwei vorherigen Klebstofftypen als Monomere vor, weshalb die Änderungen in der Molekülstruktur bei diesem viel stärker sind als bei den Polykondensationsklebstoffen. Diese marginale Änderung in der Molekülstruktur bei den Polykondensationsklebstoffen war mit der THz-Technik und später mit der Radar-Technik nicht messtechnisch erfassbar, weshalb die Signalverläufe stets konstant waren. Aus diesem Grund wurde diese Klebstoffklasse in den folgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt und sich auf Polymerisations- und Polyadditionsklebstoffe fokussiert.

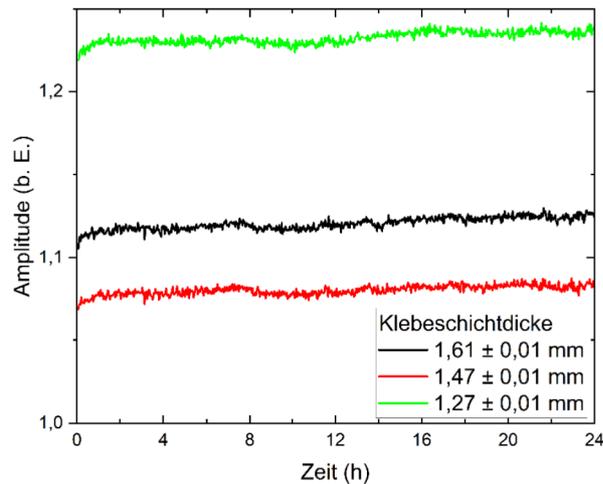


Abbildung 24: Auswertung der THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei dem Polykondensationsklebstoff Körapop 225/2K an drei Klebungen verschiedener Klebschichtdicken

Bei den folgenden Untersuchungen wurden bei einem PU-Polyadditionsklebstoff verschiedene Mischungsverhältnisse bei der Mischung der zwei Komponenten eingestellt, diese anschließend zwischen die Glassubstrate appliziert und punktuell die Aushärtung mittels der THz-Technik gemessen. Hierbei wurden folgende Mischungsverhältnisse zwischen dem Harz (Polyol) und dem niedermolekularen Härter (Diisocyanat) hergestellt: 4:1 (optimales Verhältnis), 5:1, 7:1 und 10:1. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse in Form der Signaldämpfung des THz-Signals über die Zeit der Aushärtung für jede Untersuchung dargestellt. Somit war zu Beginn stets eine höhere Dämpfung vorhanden die mit der Zeit der Aushärtung abnahm. Es ist festzustellen, dass bei einem optimalen Mischungsverhältnis der Offset zwischen Start und Ende der Messung am größten ist und je schlechter das Mischungsverhältnis wird, abnimmt. Auch bei einem minimal abweichenden Mischungsverhältnis von 5:1 (rote Kurve) ist schon eine offensichtliche Änderung vom optimalen Verlauf (schwarze Kurve) zu sehen. Dies stellt damit eine Möglichkeit dar, versehentlich falsche Mischungsverhältnisse anhand der unvollständigen Aushärtung mittels THz-Technik bei dem applizierten Klebstoff festzustellen.

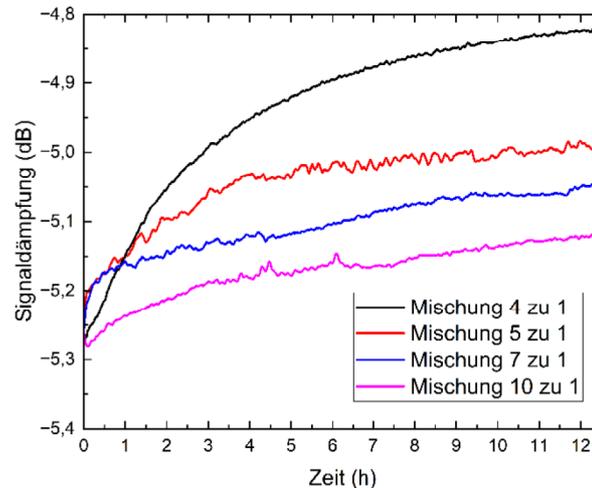


Abbildung 25: THz-Signaldämpfung über 13 h Klebstoffaushärtung bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eines 2K-Klebstoffes

Bisher wurden alle THz-Untersuchungen in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Bei den folgenden Untersuchungen wurde ein THz-Messaufbau in Reflexionsgeometrie genutzt und die Aushärtung des zwischen Glasplatten applizierten Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 gemessen. Zum Vergleich der Messsignale ist eine Messung bei 4 min und eine bei 30 min Aushärtezeit in Abbildung 26 dargestellt.

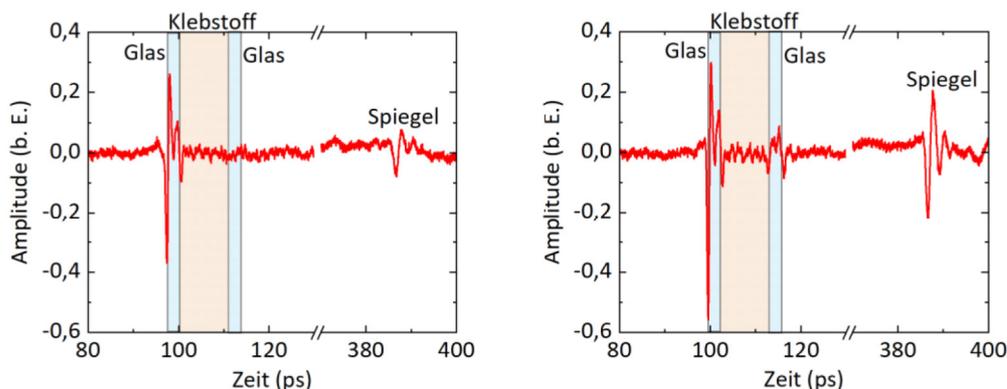


Abbildung 26: THz-Messsignale bei der Messung des Polymerisationsklebstoffes SikaFast 555 L05 in Reflexionsgeometrie nach 4 min (links) 30 min (rechts) Aushärtung

Hierbei sind jeweils die Vorder- und Rückwand des ersten Glassubstrats sowie die Reflexion des hinter dem Klebeverbund befindlichen Spiegels zu sehen. Die Vorder- und Rückwandreflexion des zweiten Glassubstrats sind allerdings nur bei der Darstellung der 30-minütigen Aushärtung zu sehen. Wie bei den Ergebnissen zuvor zu sehen war, wird das THz-Signal bei einem noch nicht ausgehärteten Klebstoff stärker gedämpft als nach der Aushärtung, weshalb die Reflexionen des zweiten Glassubstrates bei 4 min Aushärtung nicht zu sehen waren. Dieser Effekt kann daher auch genutzt werden, den Aushärtegrad festzustellen. Weiterhin ist der Dämpfungseffekt der fortschreitenden Aushärtung auch bei der Spiegelreflexion hinter der Klebung (vergleichsweise zu den Transmissionsmessungen) zu erkennen. Anhand des Abstandes zwischen den Reflexionen kann folglich die Klebschichtdicke berechnet werden. Zur Untersuchung der Kleb-

schichtdicke wurden unterschiedliche Klebschichtdicken zwischen Glassubstraten hergestellt und diese mittels der THz-Technik in Reflexionsgeometrie gemessen. Die Messsignale der Messung der ausgehärteten Klebungen sind vergleichend in Abbildung 27 dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass der Abstand zwischen den Reflexionen an den Glassubstraten abhängig von der Klebschichtdicke ist und mit dieser korreliert. Demnach kann über diesen Abstand nach Gleichung (3.12) die Klebschichtdicke ermittelt werden.

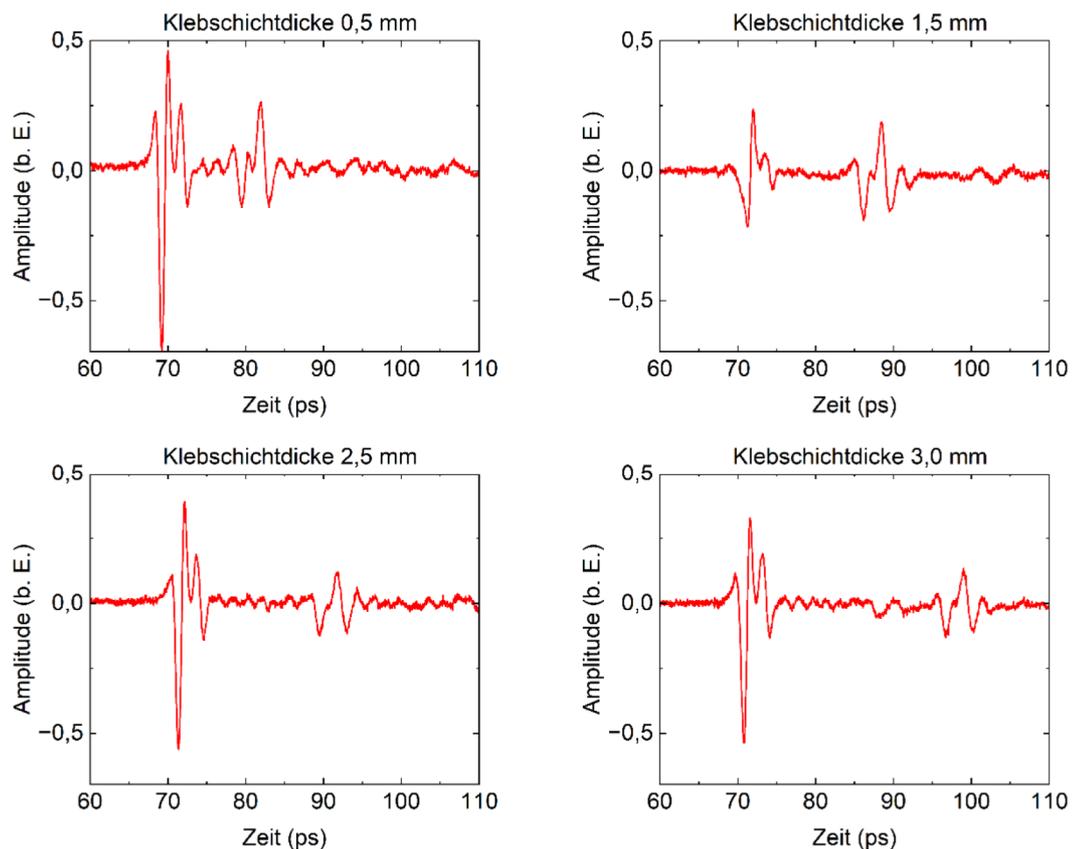


Abbildung 27: Vergleich der THz-Reflexionssignale bei unterschiedlichen Klebschichtdicken

Weiterhin wurde im Reflexionsaufbau untersucht, ob eine Aushärtung ebenso gut messbar ist, wie im Transmissionsaufbau. Dazu wurde das am zweiten Glassubstrat gemessene Reflexionssignal über die Aushärtezeit ausgewertet, da die THz-Wellen bei dieser Reflexion doppelt durch die Klebstoffschicht transmittiert sind und daher eine Aushärtung beobachtbar sein sollte. Dies wurde mittels eines Polymerisationsklebstoffes bei drei Klebungen durchgeführt, die gleichzeitig mit der THz-Technik in Reflexionsgeometrie gemessen wurden. Aus den Ergebnissen aus Abbildung 28 ist wieder ein stufenartiger Verlauf zu sehen, der eine beginnende Aushärtung ab 20 min erkennen lässt. Dies zeigt, dass auch ein einseitiger Probenzugang zur Aushärteüberwachung genutzt werden kann.

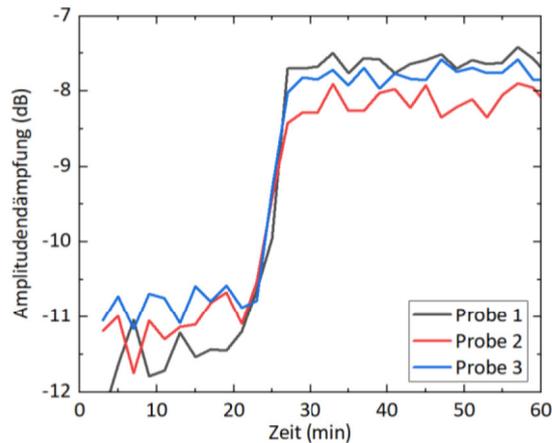


Abbildung 28: Auswertung der Dämpfung der THz-Amplitude über die komplette Zeit der Aushärtung bei dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 an drei gleichen Klebungen in Reflexionsgeometrie.

Im nächsten Schritt wurden flächige Messungen zur Erkennung von Klebefehlern in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dazu wurde ein Klebstoff flächig aufgetragen und eine Aussparung (Lufteinschluss) als Klebefehler belassen. Der Klebstoff wurde dabei zwischen zwei PP Substraten appliziert. In Abbildung 29 ist der ausgehärtete Klebstoff nach Entfernen einer Substratschicht inklusive dem eingebrachten Luftpneinschluss zu sehen. In Abbildung 30 ist ein Vergleich zwischen den Messdaten an einer Stelle ohne Fehler (schwarz) und einer Stelle mit Fehler (rot) zu sehen. Aufgrund der Beugungs- und Streueffekte am Klebefehler sowie der Überlagerung von Reflexionen ist das THz-Signal an der Stelle des Fehlers stark abgeschwächt. Die Auswertung des THz-Signalamplitude über die komplette Fläche ist in Abbildung 31 zu sehen. Hierbei ist der große Klebefehler eindeutig auszumachen. Zusätzlich wurde noch ein kleinerer Defekt erkannt.



Abbildung 29: Ausgehärteter Klebstoff inklusive Klebefehler (Luftneinschluss) nach Entfernen des zweiten Klebepartners

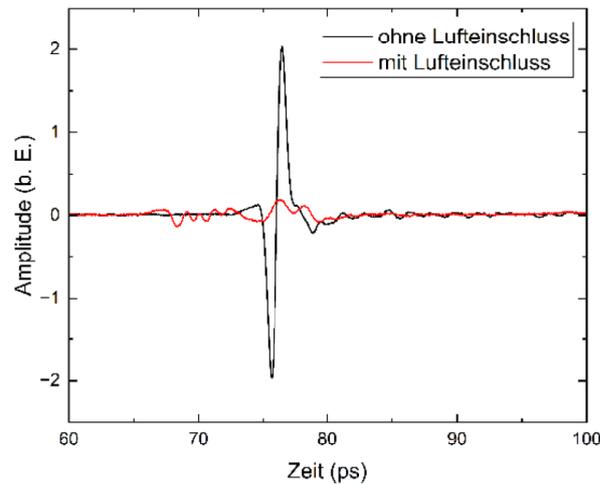


Abbildung 30: Vergleich der THz-Messsignale mit und ohne Lufteinschluss im Klebstoff

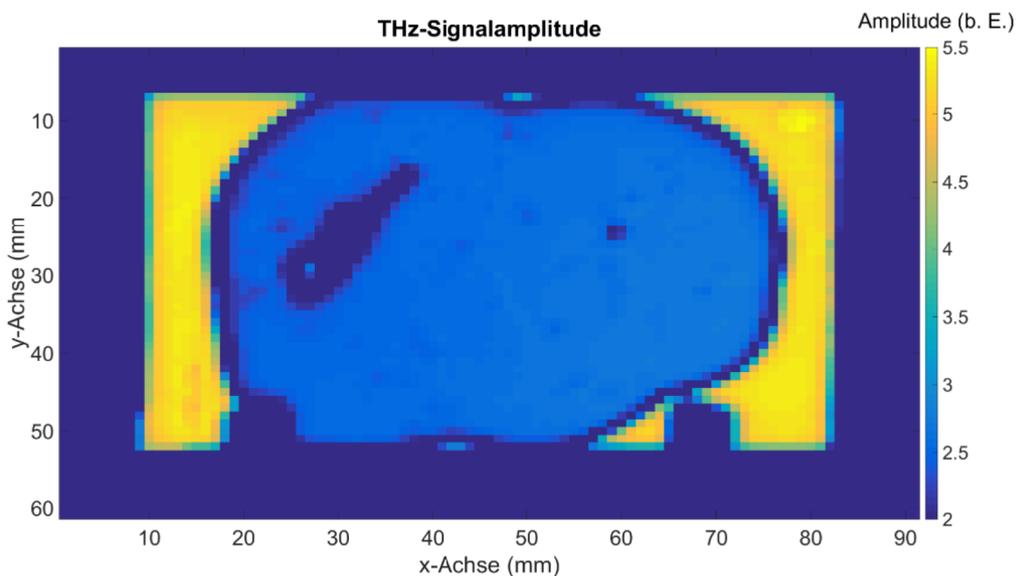


Abbildung 31: Flächige Messung und Auswertung der THz-Amplitude an der Klebung mit eingebrachtem Klebefehler

5.4 Datenauswertung und Entwicklung eines Aushärtegradalgorithmus

Neben der reinen Signalauswertung hinsichtlich der zeitlichen Änderung der THz-Amplitude in Abhängigkeit der Aushärtung, wurde ein Algorithmus entwickelt, der die jeweiligen Aushärteverläufe nachbildet und der folglich dazu genutzt werden kann, um Aushärteverläufe vorherzusagen. Als Fitfunktion wurde dazu eine steigende doppelte Sigmoidfunktion verwendet:

$$y = A_1 + (A_2 - A_1) \cdot \left[\frac{p}{1 + 10^{(x_1 - x)/k_1}} + \frac{1 - p}{1 + 10^{(x_2 - x)/k_2}} \right] \quad 5.1$$

Da häufig Klebstoffaushärtungen zweistufig oder sogar mehrstufig ablaufen, dies aber meist überlagert oder aneinandergereiht ist, fällt dies häufig nicht auf. Pro zusätzlicher Aushärtestufe könnte damit die Sigmoidfunktion erweitert werden (dreifach, vierfach). Die in diesem Fall verwendete doppelte Sigmoidfunktion stellt damit eine zweistufige

Aushärtereaktion dar. Hierbei können die einzelnen Parameter den folgenden Gegenwerten in der Aushärtekurve in Tabelle 2 zugeordnet werden:

Parameter	Zuordnung in Aushärtekurve
A_1	Unteres Niveau – Amplitudenwert zu Beginn der Aushärtung
A_2	Oberes Niveau - Amplitudenwert zum Ende der Aushärtung
p	Anteil der Aushärtung der ersten Aushärtestufe
x_1	Zeitliche Position der ersten Aushärtestufe
x_2	Zeitliche Position der zweiten Aushärtestufe
k_1	Geschwindigkeit der ersten Aushärtestufe (Steigung)
k_2	Geschwindigkeit der zweiten Aushärtestufe (Steigung)

Tabelle 2: Zuordnung der Parameter aus der doppelten Sigmoidfunktion zu dem entsprechenden Gegenwert in der Aushärtekurve.

Die Fitfunktion wurde an allen Aushärtekurven der Polymerisations- und Polyadditionsklebstoffe der THz-Messungen angewendet. Zwei Ergebnisse bei den Polymerisationsklebstoffen SikaFast 555 L05 und Araldite 2022-01 sind in Abbildung 32 bzw. Abbildung 33 zu sehen. Zwei Ergebnisse bei den Polyadditionsklebstoffen Structalit 5802 und MD PU Speed sind in Abbildung 34 bzw. Abbildung 35 zu sehen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der Fitfunktion mit den Aushärtekurven zu erkennen. Damit diese Ergebnisse mit herstellerseitig angegebenen charakteristischen Aushärtezeiten quantifiziert werden können, wurden die Werte bei 98 % Sättigung der Fitkurve verglichen. Die verglichenen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt, wobei wieder eine gute Übereinstimmung auffällt. Bei dem Klebstoff MD PU Speed ist nach den THz-Ergebnissen die Aushärtung schon viel früher erreicht, was ein zeitliches Einsparpotential aufzeigt, also bei Anwendung dieses Klebstoffes schon viel früher in den nächsten Arbeitsschritt gegangen werden könnte.

Klebstoff	98 % Sättigung	Hersteller-Fixierzeit/Anfangsfestigkeit
SikaFast 555 L05	14 min	15 min
Araldite 2022-01	39 min	40 min
Structalit 5802	12 h	11 h
MD PU Speed	15 min	30 min

Tabelle 3: Vergleich der mittels Fitfunktion ermittelten Aushärtezeiten mit den Herstellerangaben

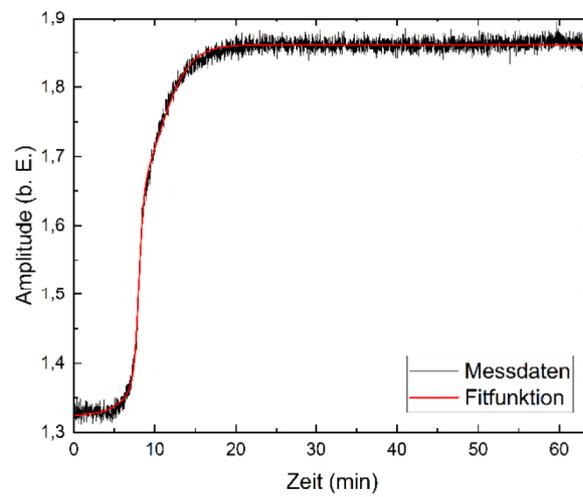


Abbildung 32: Gefittete Aushärtekurve des Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05

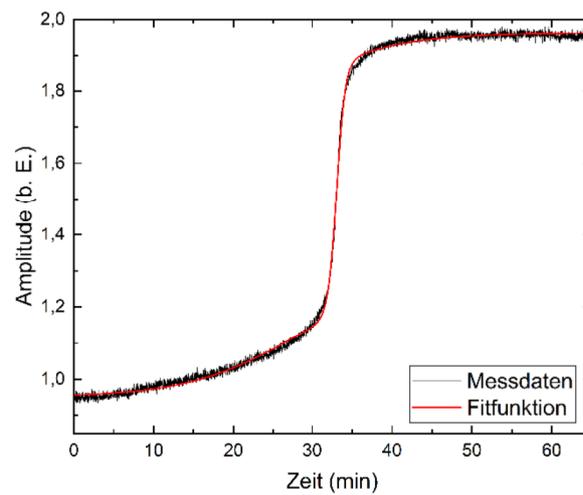


Abbildung 33: Gefittete Aushärtekurve des Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01

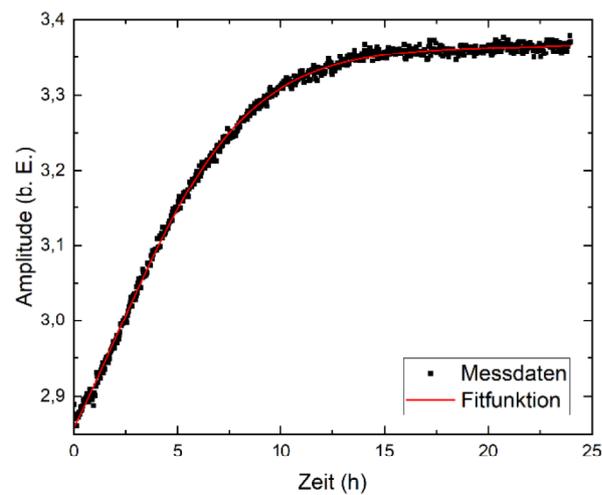


Abbildung 34: Gefittete Aushärtekurve des Polyadditionsklebstoff Structalit 5802

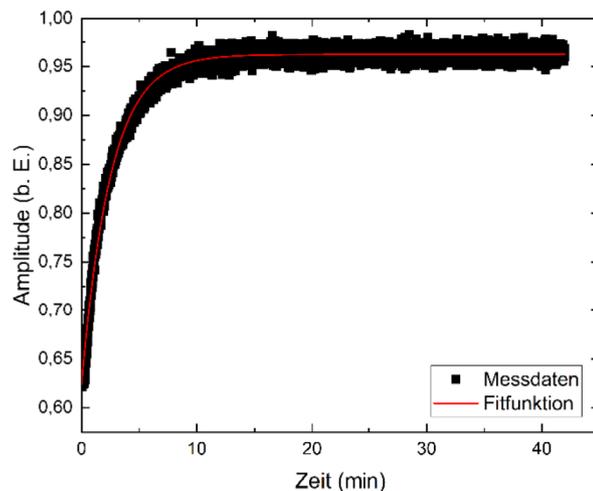


Abbildung 35: Gefittete Aushärtekurve des Polyadditionsklebstoff MD PU Speed.

5.5 Untersuchung industrierelevanter Einflussfaktoren

Es wurden mit der THz-Technik und dem in Abbildung 13 gezeigten Aufbau Messungen bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die THz-Technik wurde dabei in Transmissionsgeometrie betrieben. Die Klebung wurde mit zwei Glassubstraten und dem Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 bei einer jeweiligen Klebschichtdicke von 1 mm durchgeführt. Die Messzeit betrug jeweils 60 min, da nach dieser Zeit der Klebstoff sicher ausgehärtet war. Zunächst wurde eine temperaturabhängige Messreihe bei konstanter relativer Luftfeuchte von 60 % r. F. durchgeführt. Hierbei wurde die Umgebungstemperatur von 23 °C (Raumtemperatur) in verschiedenen Schritten auf maximal 40 °C erhöht. Aus den THz-Messdaten wurde die Signalamplitude über die komplette Aushärtezeit pro Messung ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 zu sehen.

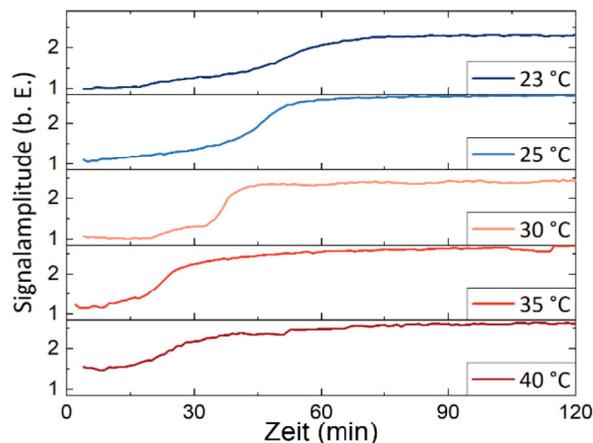


Abbildung 36: Amplitude des THz-Signals über die Aushärtung beim Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 in Abhängigkeit unterschiedlicher Umgebungstemperaturen

Es ist zu erkennen, dass die Aushärtung bei Raumtemperatur zwischen 30 min und 60 min geschieht. Je wärmer die umgebende Temperatur wird, desto früher setzt der Aushärteprozess ein. Dies ist in den Ergebnissen zu erkennen und auch physikalisch zu erklären. Aufgrund einer höheren Temperatur steht dem System mehr Energie zur Ver-

fügung, welche es für eine schnellere Vernetzung nutzt. Bei beispielsweise 35 °C findet die Aushärtung zwischen 15 min und 30 min statt, also etwa doppelt so schnell wie bei Raumtemperatur. In der nächsten Messreihe wurde die Abhängigkeit der Aushärtung von der umgebenden Luftfeuchte untersucht. Dazu wurde eine konstante Temperatur von 30 °C eingestellt und die umgebende Luftfeuchte in dem Bereich von 30 % r. F. bis 70 % r. F. in 10%-Schritten erhöht. Die Ergebnisse für den Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 sind in Abbildung 37 dargestellt.

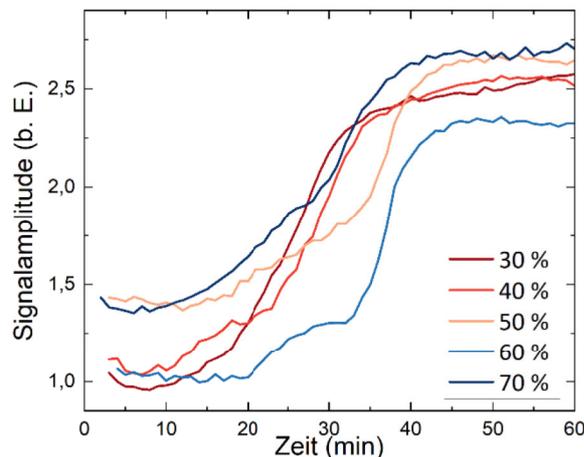


Abbildung 37: Amplitude des THz-Signals über die Aushärtung beim Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 in Abhängigkeit unterschiedlicher Luftfeuchtgrade

Hierbei ist keine Korrelation zu der umgebenden Luftfeuchte zu sehen. Dies ist auch verständlich, da der Polymerisationsklebstoff nicht mit der Luftfeuchte reagiert bzw. Wasser absondert, sondern die Reaktion innerhalb der gemischten Komponenten vonstattengeht. Die Luftfeuchte hat lediglich einen Einfluss auf die Absorption der THz-Wellen in der Luft, die mit steigender Luftfeuchte ebenfalls steigt.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Klebeschichtdicken in Transmissionsgeometrie untersucht. Hierzu wurden drei verschiedene Klebschichtdicken hergestellt und diese in Transmission gemessen (vgl. Abbildung 38). Bei einer zunehmenden Schichtdicke ist eine zeitliche Verschiebung des THz-Pulses sowie eine zunehmende Dämpfung zu sehen.

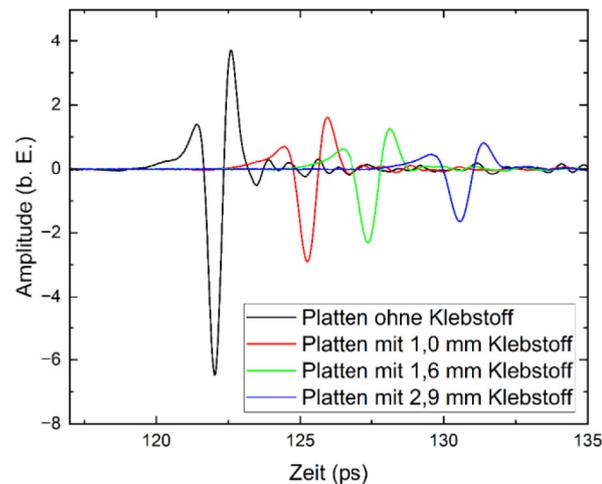


Abbildung 38: Vergleich der THz-Signale in Transmissionsgeometrie bei unterschiedlichen Klebschichtdicken

Zur Untersuchung unterschiedlicher Substrate wurde der Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 in gleicher Dicke zwischen drei verschiedene Substrate appliziert und mit der THz-Technik über die Aushärtezeit in Transmissionsgeometrie gemessen. Hierbei wurden als Substrate ein PA, ein PA-GF sowie ein Glassubstrat verwendet. In Abbildung 39 sind zum Vergleich die jeweiligen Messsignale dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Messsignale zeitlich verschoben. Es ist zu sehen, dass die Dämpfung bei dem PA-GF am größten ist und beim Glassubstrat am geringsten. Dies hat Einfluss auf die Auswertung der THz-Amplitude über die Aushärtezeit, die für jede Messung in Abbildung 40 dargestellt ist. Bei jeder Messung ist die Aushärtung in Form des stufenartigen Übergangs zu sehen, wobei dieser am deutlichsten bei dem Glassubstrat aufgrund der größten Signalstärke ist. Dagegen ist die Aushärtung beim PA-GF Substrat am stärksten mit einem Rauschsignal überlagert, da hierbei das THz-Signal sehr gering war. Somit muss je nachdem welches Substrat bei einer Klebung zum Einsatz kommt, die Dämpfung des Messsignals im Substrat berücksichtigt werden, um eine ausreichend große Signalstärke zu erzielen.

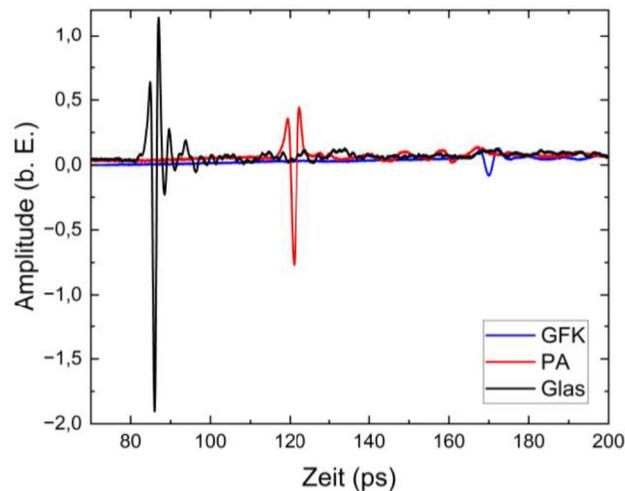


Abbildung 39: Vergleich der THz-Signale in Transmissionsgeometrie bei gleichen Klebschichtdicken, aber unterschiedlichen Substraten

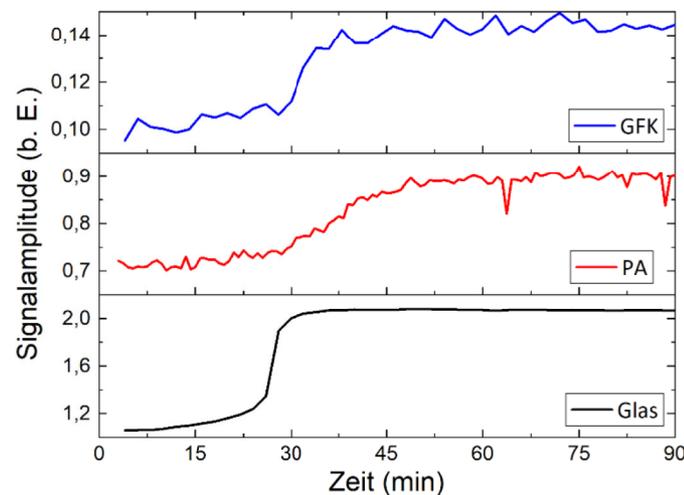


Abbildung 40: Amplitude des THz-Signals über die Aushärtung beim Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 in Abhängigkeit verschiedener Substrate

5.6 Referenzmessungen

Zur Charakterisierung der Klebstoffe und zur Referenzierung der Aushärtegradbestimmung der THz- und Radar-Technik wurden zwei Polymerisationsklebstoffe (Araldite 2022-01, SikaFast 555 L05) und zwei Polyadditionsklebstoffe (SikaForce 7570, Delo Automix AD840) mit unterschiedlichen Messtechniken untersucht. Hierbei wurden rheologische Untersuchungen mittels eines Platte/Platte-Rheometers durchgeführt, die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) genutzt, Messungen mittels eines Nahinfrarot (NIR)-Sensors gemacht sowie zerstörende Prüfungen an einer Zugprüfmaschine durchgeführt. Als weiteres Referenzverfahren kamen während der THz- und Radar-Messungen IR-Kameras zum Einsatz.

5.6.1 Begleitende Messungen mittels IR-Kamera

Parallel zu den THz- und Radar-Messungen wurde eine IR-Kamera am Messstand positioniert, die die Oberflächentemperatur der Klebungen zerstörungsfrei aufgenommen

hat (vgl. Abbildung 14). Da manche Klebstofftypen exotherm reagieren, ergibt sich aufgrund der Aushärtereaktion eine höhere Temperatur an der Oberfläche der Klebung. In Abbildung 41 sind dazu drei IR-Aufnahmen zu verschiedenen Aushärtezeiten von jeweils drei Klebungen mit dem Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 zu sehen. Hierbei ist eine deutliche Temperaturerhöhung im mittleren Bild bei etwa 12 min erkennbar.

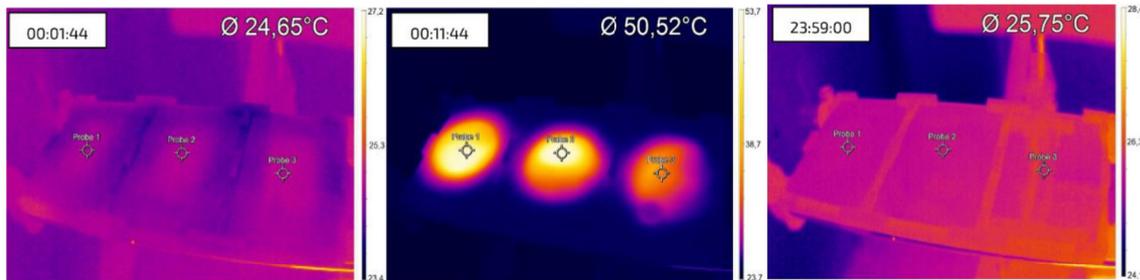


Abbildung 41: IR-Aufnahme zu drei unterschiedlichen Zeiten der Klebstoff-Aushärtung

Wird jeweils die Mitte jeder Klebung als Messpunkt gewählt und dieser Wert über die Messzeit aufgetragen, ergibt sich der Temperaturverlauf in Abbildung 42. Hierbei ist eine maximale Temperatur jeweils bei etwa 28 min auszumachen, was gut mit dem Kurvenverlauf der THz-Messung aus Abbildung 33 übereinstimmt. Weiterhin ist zu sehen, dass Probe 1 die höchste Temperatur erreicht, was am größten Volumen des Klebstoffauftrages liegt (vgl. Abbildung 14).

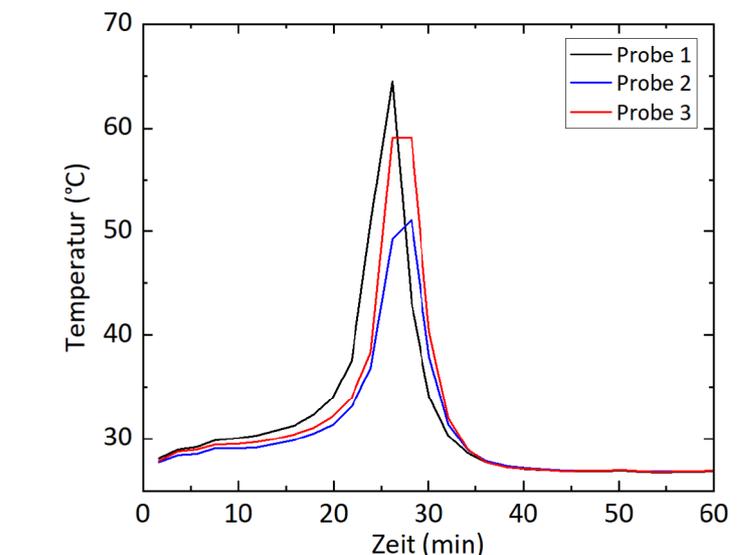


Abbildung 42: Punktuelle Aufnahme der Oberflächentemperatur bei den gleichzeitig gemessenen drei Proben mit dem Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01

5.6.2 Rheologische Untersuchungen

Zur reinen Charakterisierung der Klebstoffe hinsichtlich des jeweiligen Aushärtegrades wurden rheologische Untersuchungen an den vier genannten Klebstoffen mit dem in Abbildung 43 dargestellten Platte/Platte-Rheometer durchgeführt.



Abbildung 43: Genutztes Platte/Platte-Rheometer der Fa. Anton Paar Group AG

Dabei wird die flüssige Probe zwischen zwei rotationssymmetrischen, parallelen Platten bzw. einer Platte und einem Kegel eingebracht. Eine Platte ist fixiert, während die andere bzw. der Kegel um die senkrechte Achse rotiert.

Mit diesen Verfahren kann der komplexe Schermodul einer Probe ermittelt werden. Dieser setzt sich zusammen aus dem Speichermodul G' , welches angibt, wie viel der in einen Körper eingebrachten mechanischen Energie zurückgewonnen werden kann, sowie dem Verlustmodul G'' , als Anteil der irreversibel in Wärme umgewandelt wurde. Durch den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta_m$ wird das Verhältnis des durch die innere Reibung entstandenen Energieverlustes zur Energiespeicherung beschrieben:

$$\tan \delta_m = \frac{G''}{G'} \quad 5.2$$

Der zeitliche Verlauf von Speicher- und Verlustmodul erlaubt eine Bewertung des Aushärtzustands. So findet beim oftmals als Gelpunkt bezeichneten Kreuzungspunkt der beiden Moduln der Übergang des „flüssigen“ Harzes zum Festkörper statt. Zudem kann im Oszillationsmessmodus die komplexe Viskosität η^* aus komplexer Schubspannung τ^* und komplexer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$ bestimmt werden:

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} \quad 5.3$$

Die bei bestimmten Temperaturen und Messfrequenzen ermittelten Informationen über die viskosen und elastischen Eigenschaften der Proben erlauben einen Rückschluss auf die Aushärtung. Ebenso kann die Veränderung des Aushärtegrades während des Aus-

härtevorgangs in Abhängigkeit der Zeit und der Umgebungsbedingungen gemessen werden. Als Messtemperatur wurde 25 °C eingestellt, da diese besser stabil gehalten werden konnte als die Raumtemperatur. In Abbildung 44 sind beispielhaft einige der verwendeten Wechselplatten dargestellt.



Abbildung 44: Verwendete Wechselplatten für die Messungen im Platte/Platte-Rheometer mit den Klebstoffen SikaFast 555 L05 (links), SikaForce 7570 (mitte) und Araldite 2022-01 (rechts)

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung sind beispielhaft an dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 und dem Polyadditionsklebstoff SikaForce 7570 in Abbildung 45 bzw. in Abbildung 46 dargestellt. Bei beiden Messungen nimmt die komplexe Viskosität zu und geht am Ende der Aushärtung des Klebstoffes in Sättigung. Die zeitliche Änderung der Kurve stimmt dabei gut mit den Ergebnissen der THz-Messungen aus Abbildung 20 und Abbildung 22 überein. Ähnlich verhält es sich mit dem Verlustfaktor, der den Quotient aus Verlust- (ideal-viskos, z. B. Wasser) und Speichermodul (ideal-elastisch, z. B. Stahl) darstellt, da anfänglich der Klebstoff flüssig und abschließend ausgehärtet ist.

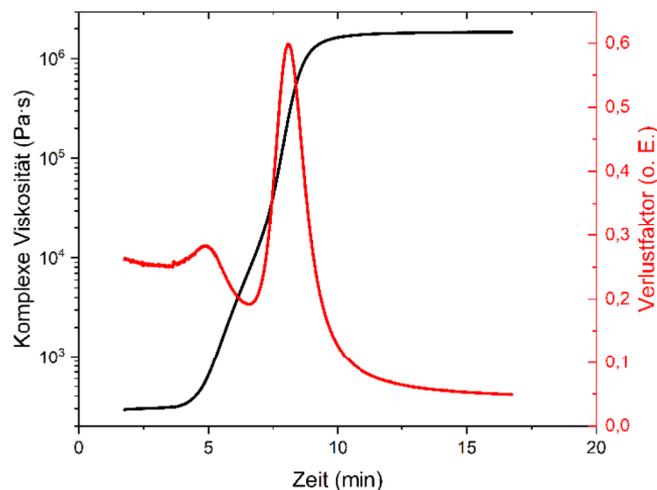


Abbildung 45: Mit dem Platte/Platte-Rheometer gemessene komplexe Viskosität und Verlustfaktor bei dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05

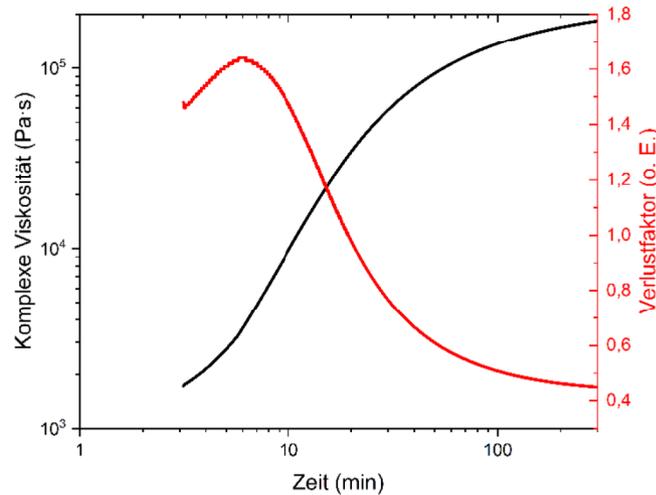


Abbildung 46: Mit dem Platte/Platte-Rheometer gemessene komplexe Viskosität und Verlustfaktor bei dem Polyadditionsklebstoff SikaForce 7570

5.6.3 NIR-Untersuchungen

Bei der NIR-Spektroskopie werden Moleküle bzw. Molekülketten zu Schwingungen angeregt, die sich als charakteristische Absorptionsbanden im IR-Frequenzbereich zeigen. Es wird hierbei zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen unterschieden, die sich in der Schwingungsanregung von Wasserstoffbindungen, dem Molekülgerüst oder den verschiedenen Bindungstypen (einfach, doppelt, dreifach) bemerkbar machen. Dementsprechend machen sich Vernetzungseffekte in einer Änderung der charakteristischen Absorptionsbanden bemerkbar. Mit dem NIR-Handspektrometer LuxFlux der Fa. Solid Scanner, welches in dem Frequenzbereich von 176 THz bis 333 THz respektive zwischen den Wellenlängen von 900 nm bis 1700 nm misst, wurde, wie in Abbildung 47 dargestellt, an verschiedenen Klebeverbunden kontinuierlich über die Zeit der jeweiligen Aushärtung gemessen.



Abbildung 47: Berührende Messungen mit dem NIR-Spektrometer an einem Klebeverbund

Die gemessenen Frequenzspektren wurden hinsichtlich spezifischer Absorptionsbanden untersucht, welche sich während der Aushärtung ändern. Allerdings konnten keine identifiziert werden. Daher wurde die Änderung bzw. die Absorbanz im kompletten Frequenzbereich ausgewertet. In Abbildung 48 und Abbildung 49 sind dazu beispielhaft die Ergebnisse für die Polymerisationsklebstoffe SikaFast 555 L05 bzw. Araldite 2022-

01 bei jeweils drei Messdurchführungen dargestellt. Der stufige Übergang ist wieder mit der jeweiligen Aushärtereaktion zu korrelieren und stimmt zeitlich gut mit den Ergebnissen der THz-Messungen aus Abbildung 20 bzw. Abbildung 21 überein, was eine weitere Bestätigung für die THz-Technik als effektives Werkzeug zur Bestimmung der Aushärtegradbestimmung darstellt.

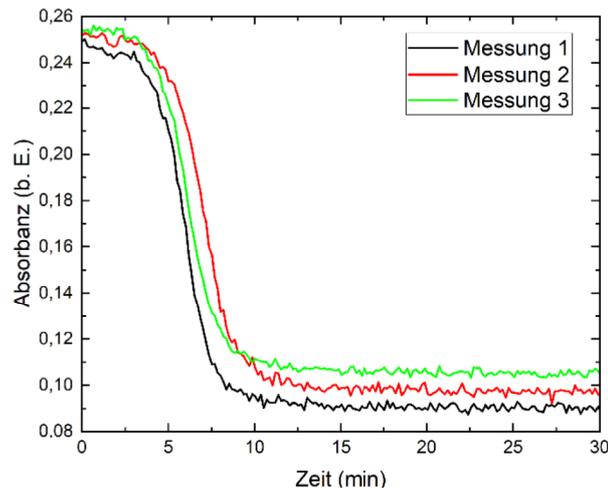


Abbildung 48: Absorbanz der NIR-Wellen an dem Klebeverbund mit dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 über die Zeit der Aushärtung

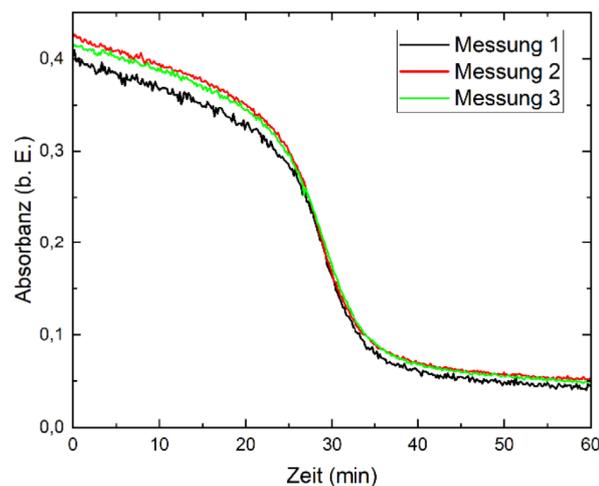


Abbildung 49: Absorbanz der NIR-Wellen an dem Klebeverbund mit dem Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01 über die Zeit der Aushärtung

5.6.4 Untersuchungen mittels DSC

Die DSC ist heutzutage das Standardverfahren zur thermischen Untersuchung von Kunststoffproben. Neben der Analyse von Glasübergangstemperaturen, Kristallisationsgraden oder Schmelztemperaturen kann mit ihr auch der aktuelle Aushärtezustand eines Klebstoffs quantifiziert werden. Bei der DSC werden eine Probe (in einem Aluminiumtiegel) und eine Referenzprobe (leerer Aluminiumtiegel) bei gleichem, definiertem Temperaturprofil untersucht, welches in der Regel aus Aufheizung und Abkühlung besteht. Als Messgröße dient die Differenz der spezifischen Wärme beider Proben als Funktion der Temperatur. Bei der im Rahmen dieses Projekts verwendeten Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie werden Proben- und Referenztiegel gemein-

sam in einem Ofen erwärmt. Der Temperaturunterschied beider Tiegel ist dabei proportional zur spezifischen Wärmekapazität der untersuchten Probe. Oftmals finden während der Messung zwei Zyklen bestehend aus Aufheizung und Abkühlung statt.

Bei der Untersuchung der Klebstoffe kann bei der ersten Aufheizung in der Regel ein exothermer Peak gemessen werden, dessen Fläche (Reaktionsenthalpie) mit zunehmender Aushärtung abnimmt. Zur Quantifizierung der Aushärtegrades $G_{A,DSC}$ mit der DSC kann die Reaktionsenthalpie ΔH_r einer gemessenen Probe im Vergleich zu Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_g einer frisch angesetzten Klebstoffprobe verwendet werden

$$G_{A,DSC} = \left(1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_g}\right) \cdot 100 [\%] \quad 5.4$$

Bei der DSC werden nur geringe Probenmengen (0,1 bis 40 mg) untersucht. Da die Proben einzeln präpariert und gemessen werden, kann die quantitative Bestimmung des Aushärtegrades über größere Zeitintervalle sehr aufwändig werden.

Für die DSC-Messungen wurde die in Abbildung 50 dargestellte DSC 204 F1 Phoenix der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH mit Standardprobentiegeln verwendet. Zur Erzielung unterschiedlicher Aushärtegrade wurden die frisch angemischten Klebstoffe in den Tiegeln bei Raumtemperatur ausgehärtet und nach definierten Zeiten in der DSC vermessen. Es wurde nur der Klebstoff Araldite 2022-01 untersucht, da die Messungen wie beschrieben mit einem großen Aufwand verbunden waren.



Abbildung 50: Genutzte DSC zur Messung des Aushärtegrades des Polymerisationsklebstoff Araldite 2022-01

In Abbildung 51 sind beispielhaft verschiedene temperaturabhängige Wärmestromkurven einer Messreihe zu verschiedenen Aushärtegraden des Klebstoffes dargestellt. Die Fläche der Kurve ist die Reaktionsenthalpie, die mit der Zeit abnimmt, und repräsentiert die fortschreitende Aushärtung.

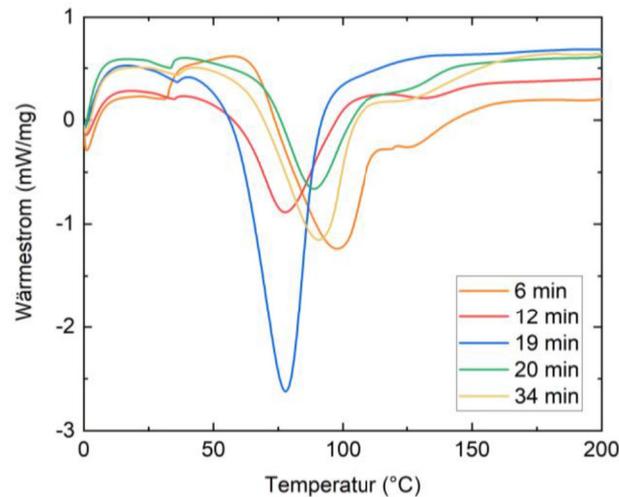


Abbildung 51: Darstellung verschiedener Wärmestrom-Messkurven einer Messreihe zu verschiedenen Aushärtezeiten

Es wurden insgesamt drei Messreihen durchgeführt, wobei die einzelnen Messpunkte jeweils zu verschiedenen Aushärtezeiten durchgeführt wurden. Die Flächen der Messkurven wurden jeweils bestimmt und sind in Abbildung 52 gegenüber der jeweiligen Aushärtedauer aufgetragen. Wie die ausgleichenden Kurven zeigen, ist die größte Änderungen in der Reaktionsenthalpie bei etwa 30 min zu erkennen, was gut mit den anderen Referenzverfahren und der THz-Technik bei diesem Klebstoff übereinstimmt.

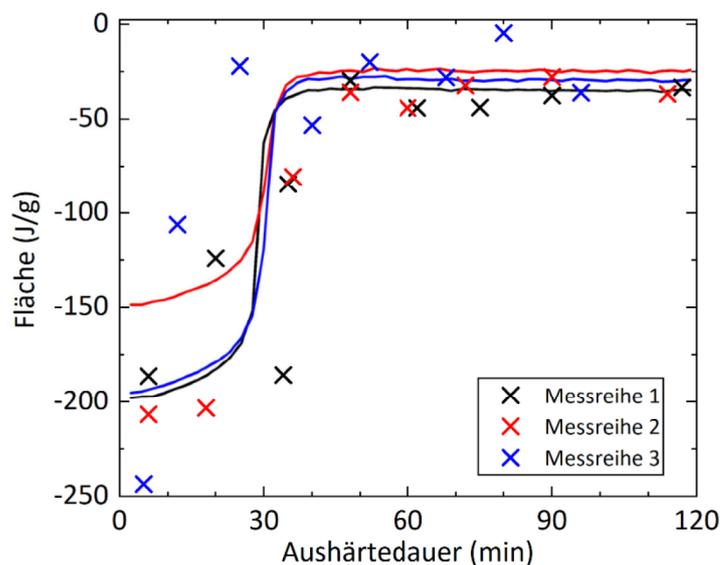


Abbildung 52: Fläche der endothermen Peaks der DSC-Kurven des Klebstoffes Araldite 2022-01

5.6.5 Zerstörende Prüfungen

Als Standardprüfung hat sich dabei die Zugscherprüfung nach DIN EN 1465 etabliert. Bei diesem Verfahren wird eine Überlappklebung aus zwei Probekörpern mit den Abmessungen 100 mm x 25 mm und der Stärke 4,0 mm sowie einem Überlapp von 12,5 mm hinsichtlich Zug-Scherbelastung geprüft. Die Zugscherfestigkeit τ_B kann aus der Maximalkraft F_{max} beim Bruch und der Klebfläche A_K berechnet werden:

$$\tau_B = \frac{F_{max}}{A_K} \quad 5.5$$

Da bei der Zugscherprüfung die gesamte Klebeverbindung betrachtet wird, ist nach jeder Prüfung eine Bewertung des Bruchbildes erforderlich. Je nach Verhältnis von Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht und Adhäsionsfestigkeit des Klebstoffs an der Grenzfläche zum Substrat können unterschiedliche Brüche entstehen. Man unterscheidet zwischen Adhäsiv- (Ablösung der Klebschicht vom Substrat), Kohäsiv- (Bruch in der Klebschicht bei Benetzung beider Fügepartner) und Mischbrüchen (Bruch in der Klebschicht bei teilweiser Ablösung vom Substrat). Zusätzlich kann es durch ungünstige Spannungsverteilungen im Prüfkörper während der Prüfung zu einem Substratbruch neben der Klebfläche kommen, welcher keine Aussage über die Klebschicht erlaubt. Eine Bewertung des Aushärtezustandes der Klebeschicht konnte daher lediglich an kohäsiv gebrochenen Prüfkörpern erfolgen.

Die Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen wurden in Anlehnung an DIN EN 1465 mit der Universal-Prüfmaschine Zwick Z20 der Fa. ZwickRoell GmbH & Co. KG untersucht. Die Zugversuche wurden bei einer Temperatur von 23 °C mit einer Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min und einer Vorkraft von 5 N durchgeführt. Für die Prüfung waren nur Klebeverbindungen mit einer gewissen Klebstoffaushärtung nutzbar – meist nach Erreichen der Handfestigkeit nach Herstellerangaben. Abschließend erfolgte eine Bewertung des Bruchbildes.

Als Substratpartner wurden Polyvinylchlorid (PVC) Zugscherstäbe mit 4 mm Dicke verwendet und diese mit drei verschiedenen Klebstoffen (SikaFast 555 L05, Delo Automix AD840, Wevopur 895/20) überlappend geklebt. Zunächst wurden 33 Zugprüfkörper mit dem Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05 hergestellt. Hierbei wurden in der Folge jeweils drei Probekörper zu gleichen Aushärtezeiten geprüft. Insgesamt ergaben sich somit bei diesem Klebstoff 11 Prüfzeiten beginnend bei 5 min. Eine typische Kraft-Dehnungskurve ist in Abbildung 53 gezeigt. Mit zunehmender Zugkraft steigt die Dehnung des Prüfkörpers. Nach Erreichen der maximal aushaltbaren Kraft, kommt es zu einem Versagen des Prüfkörpers und anschließend zum Bruch. Als Vergleichswert für die THz-Ergebnisse wird die maximale Kraft in Abhängigkeit der Aushärtezeit herangezogen.

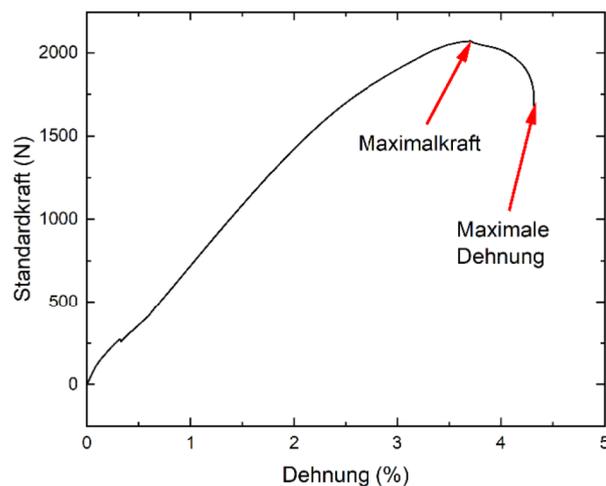


Abbildung 53: Beispielhafte Darstellung einer Messung einer Zugscherprobe. Bei einer kontinuierlichen Zunahme der Zugkraft wird das Dehnungsverhalten der Probe gemessen und daraus die Maximalkraft und die maximale Dehnung ermittelt.

In Abbildung 54 ist dazu das Ergebnis für den Klebstoff SikaFast 555 L05 zu sehen. Überlagert mit den THz-Ergebnissen zeigt sich ein sehr guter Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften des Klebeverbundes und den gemessenen THz-Amplitudenwerten. Die Prüfpunkte unterhalb von 10 min waren nicht aussagekräftig, da der Klebstoff noch nicht die Handfestigkeit erreicht hatte und daher noch keine Kraft aufnehmen konnte.

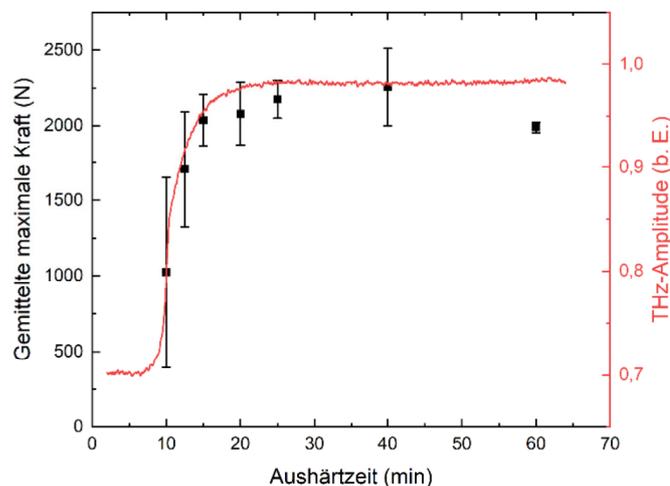


Abbildung 54: Vergleich der aus der Zugscherprüfung ermittelten maximalen Kraft gegenüber den Ergebnissen der THz-Messungen über die Aushärtezeit des Polymerisationsklebstoffes SikaFast 555 L05

In Abbildung 55 sind vergleichend Bruchbilder von zwei verschiedene Brucharten dargestellt. Probe 12 wurde nach 12,5 min geprüft und lag somit direkt in der steigenden Kurve der Aushärtung, was auf eine noch nicht genügende Aushärtung bzw. Verbindung zum Substrat hindeutet. Daher fand ein adhäsiver Bruch/Versagen statt. Bei Probe 22 wurde nach 40 min geprüft. Es bestand somit eine komplette Aushärtung, weshalb in diesem Fall auch eine höhere Maximalkraft gemessen wurde und es zu einem

Misch/Substratbruch kam. Der Klebstoff wies somit eine zumindest genauso hohe Kraftaufnahme auf, wie das Substrat.

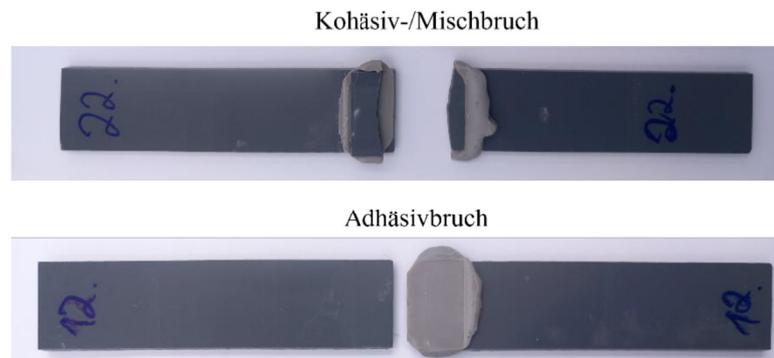


Abbildung 55: Vergleich eines adhäsiv (unten) sowie eines kohäsiv bzw. gemischt gebrochenen (oben) Zugscherprobekörpers

Als zweiten Klebstoff wurde der Polyadditionsklebstoff Delo Automix AD840 geprüft, der eine größere Aushärtezeit besaß, weshalb die Prüfzeiten angepasst werden mussten. Die Ergebnisse für diesen Klebstoff sind in Abbildung 56, wieder mit den THz-Ergebnissen überlagert, dargestellt. Insgesamt ist wieder ein guter Zusammenhang zu erkennen, wobei die Messungen unterhalb von 7 Stunden etwas von der THz-Kurve abweichen. Dies liegt an einem noch nicht ausreichend gehärteten Klebstoff, welcher noch nicht genügend Kraft aufnehmen konnte.

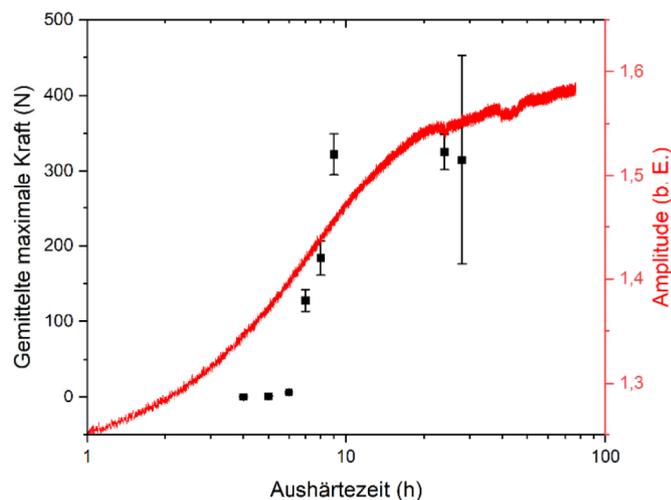


Abbildung 56: Vergleich der aus der Zugscherprüfung ermittelten maximalen Kraft gegenüber den Ergebnissen der THz-Messungen über die Aushärtezeit des Polyadditionsklebstoffes Delo Automix 840

Als dritter Klebstoff wurde wieder ein Polyadditionsklebstoff, Wevopur 895/20, genutzt, der in zwei getrennten Behältern zum Selbstmischen vorhanden war. Auf diese Weise konnten definierte Mischungsverhältnisse eingestellt werden. Geprüft wurde in diesem Fall an dem endausgehärteten Prüfkörpern. Das optimale Mischungsverhältnis war 4 zu 1 (Polyol zu Diisocyanat), wobei die Mischungsverhältnisse zugunsten des Polyols erhöht wurden, damit kein gesundheitsschädliches Diisocyanat als Rest bleibt.

Pro Mischungsverhältnis wurden fünf Prüfkörper hergestellt und diese nach Endaushärtung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt.

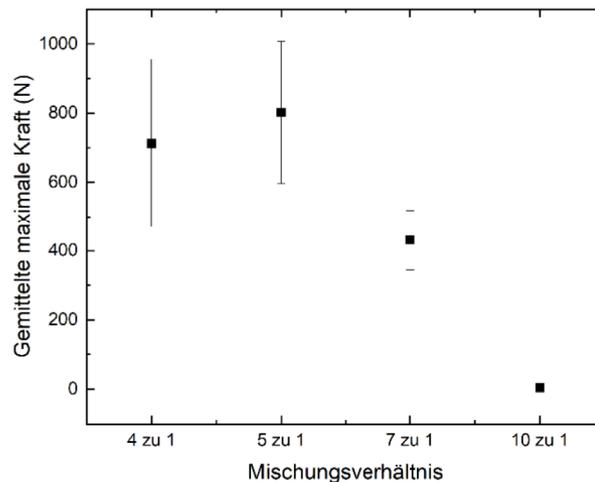


Abbildung 57: Vergleich der ermittelten maximalen Kraft in Abhängigkeit unterschiedlicher Mischungsverhältnisse der Klebstoffkomponenten

Vergleichend zu den THz-Ergebnissen aus Abbildung 25 fällt die maximale Kraft des Klebeverbundes hin zu schlechteren Mischungsverhältnissen ab, da der Klebstoff nicht die Endaushärtung erreicht und somit einen guten Zusammenhang ergibt. Es fällt auf, dass bei einem Mischungsverhältnis von 5 zu 1, also nicht dem optimalen Mischungsverhältnis, eine höhere Kraft gemessen wurde. Dies liegt daran, dass der Klebstoff bei einem optimalen Mischungsverhältnis die größte Steifheit aufweist und bei einem Zugversuch die größte Spannungsspitze am Anfang der Überlappung zeigt. Bei dem schlechteren Mischungsverhältnis von 5 zu 1 ist der Klebstoff weniger steif, weshalb die komplette überlappende Klebefläche zum Kraftübertrag beiträgt, was dann in der Summe zu einem höheren Kraftübertrag, aufgrund der unterschiedlich beitragenden Flächen, führt.

5.7 Messreihen mittels Mikrowellenradaren

Basierend auf den guten Ergebnissen der Aushärteüberwachung von applizierten Klebstoffen mittels der THz-Technik, wurde anschließend die Radar-Technik genutzt, um auch bei dieser Messtechnik die Machbarkeit zu zeigen und damit eine wirtschaftlichere Alternative für die Industrie bieten zu können. Zu diesem Zweck wurden ein 300 GHz Radar sowie ein 24 GHz Radar genutzt (vgl. Abbildung 15 und Abbildung 16). Die Messungen wurden über die in Abbildung 58 dargestellte Softwareoberfläche gesteuert.

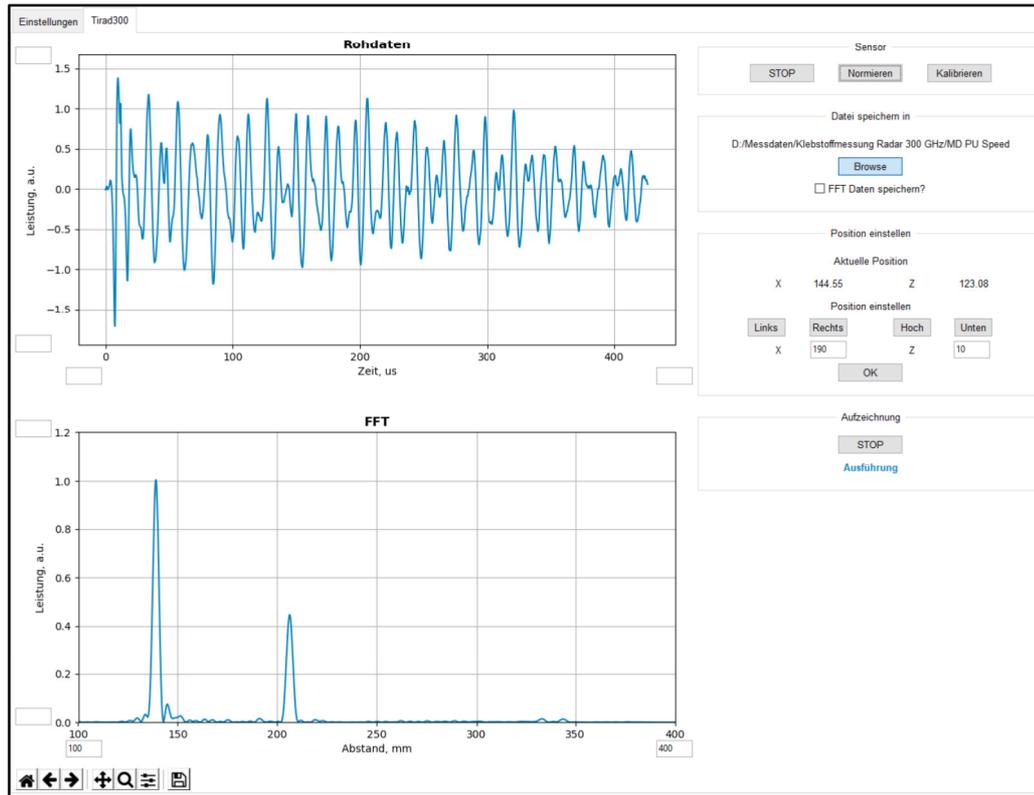


Abbildung 58: Entwickelte und genutzte Softwareoberfläche zur Messung mittels verschiedenen Mikrowellenradaren.

Hierbei sind im oberen Fenster die frequenzabhängigen Rohdaten gezeigt, die mittels einer Fouriertransformation in den Zeitbereich (untere Darstellung) überführt werden, aus dem dann vergleichbar zu den THz-Messungen die Messsignale ausgewertet werden können. Das Radar-Messsignal in Abbildung 58 unten stammt aus einer Messung mit dem in Abbildung 15 rechts dargestellten Reflexions-Messaufbau. Hieraus wird ersichtlich, dass die insgesamt vier Reflexionen des Klebeverbundes, wie diese z. B. in Abbildung 26 rechts bei der THz-Messung zu erkennen sind, bei der Radar-Messung lediglich als eine Reflexion bei etwa 140 mm in Erscheinung treten. Dies liegt daran, dass der Radarpuls aufgrund dessen Frequenzbandbreite von 40 GHz (THz-Technik hat eine Frequenzbandbreite von 4 THz oder mehr) sehr breit ist und daher alle vier Reflexionen zu einer Reflexion überlagern. Daher kann diese Reflexion nicht zur Auswertung der Klebstoffaushärtung herangezogen werden. Daher wurde hinter dem Klebeverbund ein zusätzlicher Reflektor in Form eines Spiegels angebracht, der das durch den Klebeverbund transmittierte Radarsignal reflektiert und nochmals durch den Klebeverbund zum Radarsensor strahlt. Die Amplitude dieses Messsignals, in Abbildung 58 bei etwa 205 mm, wurde anschließend über die Zeit der Aushärtung ausgewertet und ist in Abbildung 59 rechts dargestellt. Zum Vergleich wurde das entsprechende THz-Ergebnis auf der linken Seite geplottet. Die in diesem Fall untersuchte Aushärtung des Polymerisationsklebstoffes SikaFast 555 L05 wurde zusätzlich mit den Herstellerangaben zur Topfzeit und Anfangsfestigkeit in den Grafiken ergänzt. Wie zu sehen ist, sinkt die Dämpfung nach der Topfzeit und geht ab der Anfangsfestigkeit jeweils in Sättigung. Hierbei stimmen auch beide Grafiken gut überein.

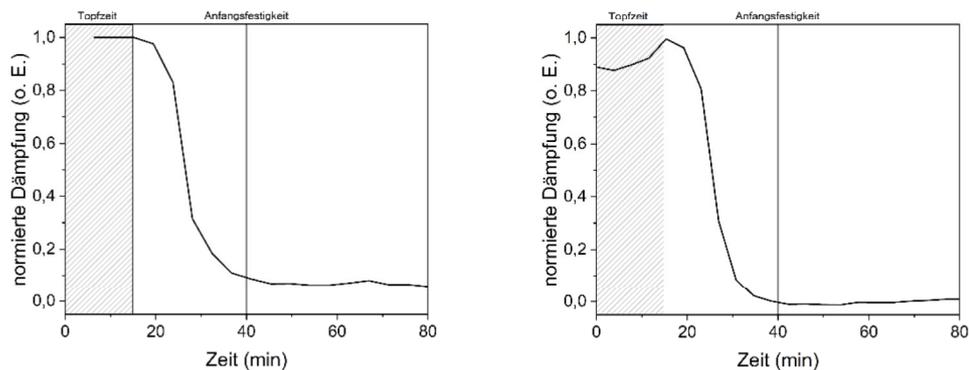


Abbildung 59: Vergleich der Dämpfung der Messsignale zwischen dem THz-System (links) und dem 300 GHz Radar (rechts) bei der Aushärtung des Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05

Neben dem 300 GHz Radar wurde auch ein 24 GHz Radar zur Untersuchung der Aushärtung der Klebstoffe getestet. Der genutzte Messaufbau ist in Abbildung 16 gezeigt. Das 24 GHz Radar nahm Änderungen in dessen Umgebung (analog der ursprünglichen Nutzung als Bewegungsmelder) wahr. Daher wurde das Radar inklusive dem Klebeverbund eingekapselt betrieben. Die einzige Änderung, die das 24 GHz Radar registrieren konnte, war damit eine Änderung im Klebstoff. In Abbildung 60 ist das Ergebnis der Messung der Aushärtung an dem Klebstoff SikaFast 555 L05 vergleichend zur THz-Messung dargestellt. Hierbei sind ebenfalls Änderungen im Messsignal bei der Topfzeit sowie bei der Anfangsfestigkeit zu sehen, die gut mit den THz-Messungen übereinstimmen. Der Abfall des Messsignals bei etwa 30 min hängt mit dem Schrumpfen des Klebstoffes zusammen, der bei dem 24 GHz Radar ebenfalls Einfluss auf das Ergebnis hat.

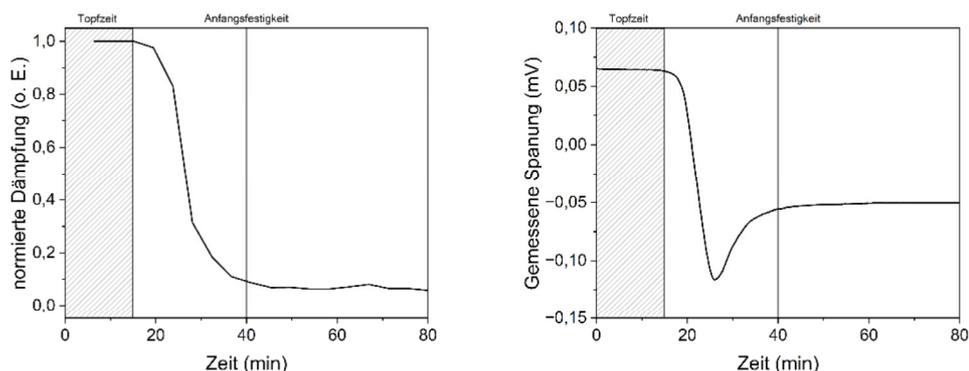


Abbildung 60: Vergleich der Dämpfung der Messsignale zwischen dem THz-System (links) und dem 24 GHz Radar (rechts) bei der Aushärtung des Polymerisationsklebstoff SikaFast 555 L05.

Auch bei dem Polyadditionsklebstoff MD PU Speed wurden Messungen mit den beiden Radaren durchgeführt und die Ergebnisse mit den THz-Ergebnissen in Abbildung 61 und Abbildung 62 verglichen. Bei allen Messsystemen ist ab etwa 8 min eine Sättigung im Messsignal festzustellen, was gut mit den Herstellerangaben zur Festigkeit des Kleb-

stoffes übereinstimmt. Somit konnte auch mit der Radar-Technik gezeigt werden, dass eine Klebstoffaushärtung an applizierten Klebstoffen messbar ist.

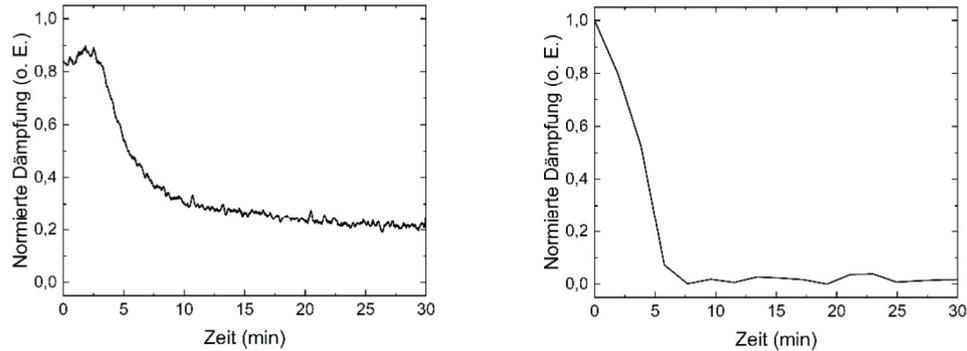


Abbildung 61: Vergleich der Dämpfung der Messsignale zwischen dem THz-System (links) und dem 300 GHz Radar (rechts) bei der Aushärtung des Polyadditionsklebstoff MD PU Speed

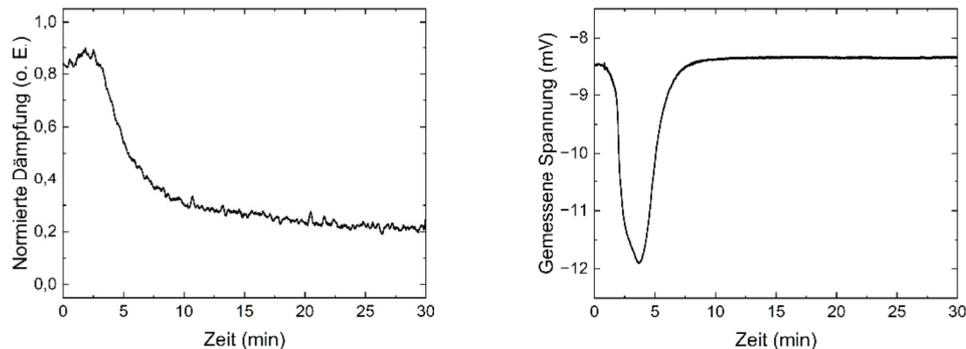


Abbildung 62: Vergleich der Dämpfung der Messsignale zwischen dem THz-System (links) und dem 24 GHz Radar (rechts) bei der Aushärtung des Polyadditionsklebstoff MD PU Speed

5.8 Übertragung auf industrielle Einsatzgebiete

Abschließend erfolgte die Übertragung der THz- und Radar-Technik zur Aushärteüberwachung von applizierten Klebstoffen an realen Bauteilen, die seitens der Industrie aus den Reihen des pbA gespendet wurden. Hierbei erfolgte zusätzlich eine Beratung wie die Bauteile geklebt werden sollen, welche Menge an Klebstoff verwendet wird und wo jeweils die Klebestellen sind.

Eine Firma aus dem Haushaltsgerätebereich schickte dem SKZ dazu Originalbauteile. Zunächst erfolgten THz- und Radarmessungen an dem zwischen zwei Glassubstraten applizierten Klebstoff zur Darstellung der Aushärtung (vgl. Abbildung 63). Mit beiden Messtechniken konnte eine Änderung in der Signalamplitude über die Zeit der Aushärtung gesehen werden, die ab etwa 8 h in Sättigung geht, was mit der charakteristischen Aushärtezeit der Funktionsfestigkeit korreliert.

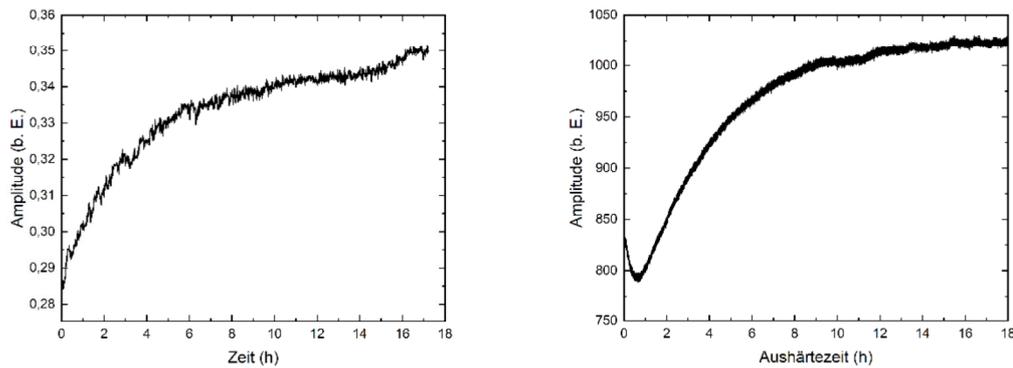


Abbildung 63: Auswertung der THz-Amplitude bei dem THz-System (links) und dem 300 GHz Radar (rechts) über die komplette Zeit der Aushärtung bei einem industriell eingesetzten Polyadditionsklebstoff

Im nächsten Schritt wurden die Bauteile mit diesem Klebstoff verklebt und an der Stelle der Klebung mit dem THz-System in Transmissionsgeometrie gemessen. In Abbildung 64 links ist dazu beispielhaft ein Messsignal gezeigt. Da die Klebenaht sehr schmal war, ging ein Teil des THz-Strahls durch die Klebung hindurch, der zweite Teil des THz-Strahls lediglich durch das Bauteil, aber nicht durch die Klebung. Aus diesem Grund waren zwei THz-Signale in Transmission zu sehen, wobei das hintere Signal durch die Klebung ging und folglich über die Messdauer ausgewertet wurde. Auch hierbei ist eine Sättigung der Auswertekurve ab etwa 8 h zu sehen (vgl. Abbildung 64 rechts), was gut mit den vorherigen Untersuchungen aus Abbildung 63 übereinstimmt. Dies zeigt eine erste Machbarkeit der Messtechnik zur Überwachung der Klebstoffaushärtung an realen Bauteilen.

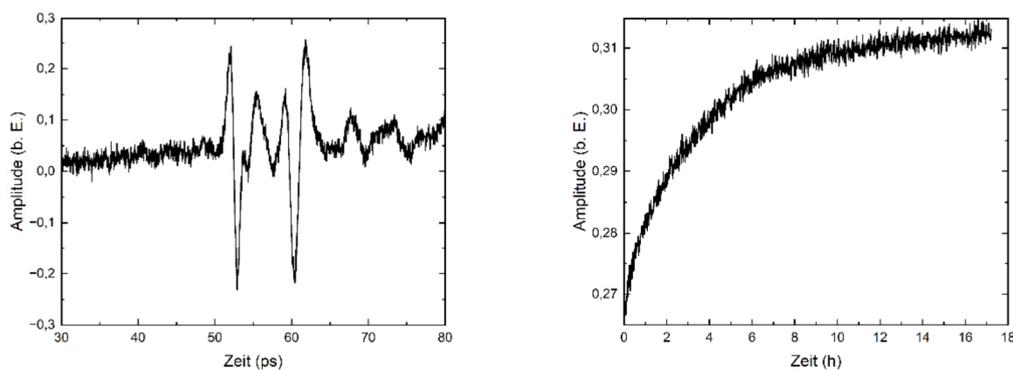


Abbildung 64: THz-Messsignal (links) an der Stelle der Klebung bei einem industriell eingesetzten Bauteil sowie die Auswertung der Amplitude dieses Messsignals (rechts) über die Zeit der Klebstoffaushärtung

In einer zweiten Untersuchung wurde ein Klebeverbund untersucht, dessen PP-Substrate sowie Klebstoff in dieser Kombination in der Automobilindustrie verklebt werden. Auch in diesem Fall wurden die Bauteile miteinander verklebt, wobei industriennahe Klebeschichtdicken eingehalten wurden, und mit der THz-Technik die Aushärtung in Transmissionsgeometrie gemessen. Die Aushärtekurve ist in Abbildung 65 dargestellt, wobei eine Sättigung ab etwa 80 min eintritt.

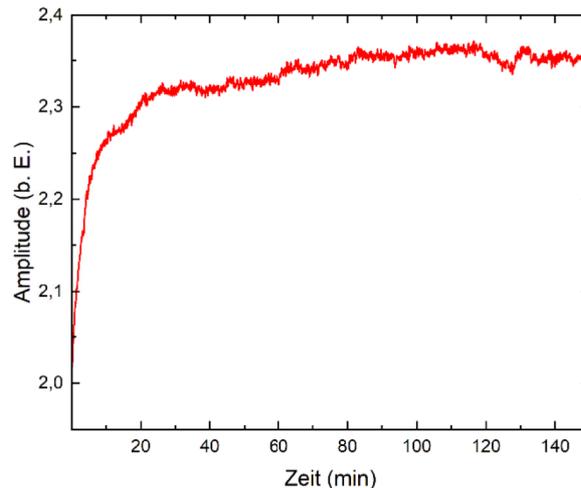


Abbildung 65: Auswertung der Amplitude des THz-Messsignals bei der Aushärtung eines Polyadditionsklebstoffes in einem industriell eingesetzten Klebeverbund

Im nächsten Schritt wurde der Fall eines einseitigen Probenzugangs untersucht. Dazu wurde das THz-System in Reflexion umgebaut. Da in Reflexionsgeometrie genaue Geometrievermessungen, wie die Bestimmung der Schichtdicken und Erkennung von Klebefehlern, möglich sind, wurden zu diesem Zweck verschiedene Klebeschichtdicken hergestellt und diese zwischen den Substraten aushärten gelassen. In Abbildung 66 sind vergleichend die Messsignale der verschiedenen Klebungen mit unterschiedlichen Klebeschichtdicken dargestellt. Bei jeweils 32 ps und 60 ps sind die Reflexionen an dem ersten PP-Substrat von der Luft zum Substrat bzw. vom Substrat in den Klebstoff zu sehen. Die dritte Reflexion, Klebstoff zum zweiten Substrat, tritt je nach Klebeschichtdicke an einer anderen Stelle auf (80 ps, 90 ps, 100 ps).

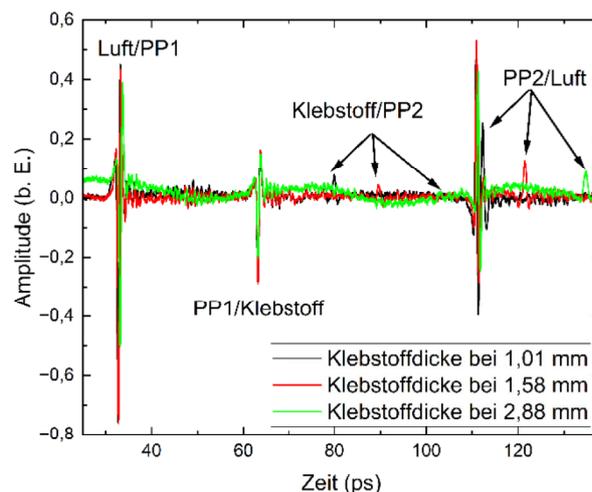


Abbildung 66: THz-Messsignale bei unterschiedlichen Klebeschichtdicken innerhalb des Klebeverbundes

Dementsprechend ist auch die letzte Reflexion vom zweiten Substrat zur Luft zeitlich nach hinten verschoben. Es zeigen sich demnach klare Unterschiede im Ergebnis zwischen unterschiedlichen Klebeschichtdicken, die bei der Anwendung in der Industrie für

eine Qualitätskontrolle der Schichtdicken genutzt werden könnte. Demnach zeigt auch die zweite industrielle Machbarkeitsuntersuchung eine mögliche Umsetzbarkeit.

6 Zusammenfassung

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurde gezeigt, dass eine Prozess- und Qualitätskontrolle zur Aushärteüberwachung von Klebstoffen in einem Klebeverbund möglich und realisierbar ist, was am Ende des Projektes an real in der Industrie eingesetzten Bauteilen gezeigt werden konnte.

Zusammenfassend konnten alle gesteckten Ziel erreicht oder übertroffen werden:

- Es wurde ein Messaufbau konstruiert, der die THz- sowie die Radar-Technik aufnehmen kann und zur Messung mehrerer Proben bewegbar ist. Weiterhin war der Messaufbau eingehaust, um verschiedene Klimate einzustellen und eine effektive Absaugung der teils gesundheitsgefährdenden Klebstoffausdünstungen zu ermöglichen. Weiterhin wurden Wärmelampen und Dispenser installiert die eine Temperatur- und Luftfeuchteänderung im Messraum ermöglichten.
- Es wurden tiefere Erkenntnisse der Wechselwirkung der THz- und Radarwellen an aushärtenden Klebstoffen, hinsichtlich Dämpfungseffekten durch Absorptionen, gewonnen. Diese konnten in Korrelation zu den Herstellerangaben zu charakteristischen Aushärtezeiten gestellt werden.
- Es wurde ein Auswerte- und Vorhersagealgorithmus entwickelt, der die Aushärtekurven simulierte und zukünftig genutzt werden kann. Damit können Vorhersagen über Aushärteverläufe, anhand der in einer Datenbank hinterlegten historischen Verläufe, getroffen werden. Dies kann in der industriellen Praxis einen erheblichen positiven Effekt erzielen, da präziser gesagt werden kann, wann die Klebung für den Anwendungsfall genügend ausgehärtet ist.
- Neben der THz-Technik zeigte auch die Radar-Technik basierend auf einem 300 GHz Sensor gute Ergebnisse bei der Überwachung der Klebstoffaushärtung. Sogar eine sehr preisgünstige 24-GHz-Eigenbauvariante konnte die Klebstoffaushärtung monitoren.

Insgesamt wurde ein breites Portfolio an physikalisch sowie chemisch härtenden Klebstoffen untersucht. Hierbei konnte bei allen Klebstoffen bis auf die Polykondensationsklebstoffe eine Machbarkeit zur Aushärteüberwachung festgestellt werden. Da die Verläufe der Aushärtekurven gut mit den charakteristischen Aushärtezeiten der Klebstoffhersteller korrelierten und diese auch mit unterschiedlichen Referenzverfahren, wie der Rheologie, der DSC oder der IR-Spektroskopie, validiert wurden, kann zukünftig sowohl die THz- als auch die Radar-Technik zur Aushärteüberwachung von applizierten Klebstoffen herangezogen werden. Insbesondere kann in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen, aufgrund von Temperatur- oder Luftfeuchteunterschieden, oder der geometrischen Klebesituation der Aushärteverlauf variieren, was mit dieser Messtechnik nun inline oder im Feld direkt überwacht werden kann.