

# Maßgeschneiderte reaktive Multischichtsysteme zum Fügen von Kunststoff- und Hybridverbindungen

## Tailored reactive multilayer systems for plastic and hybrid joints

Dipl.-Ing. Erik Pflug, Dr. Jörg Bretschneider, Prof. Andreas Leson, Fraunhofer Institut Werkstoff- und Strahltechnik, Dresden

### Kurzfassung

Der Einsatz von reaktiven Multischichtsystemen (RMS) als Wärmequelle zum Verbinden thermoplastischer Kunststoffe untereinander und mit Metallen gestattet es, die Grenzen herkömmlicher Fügeverfahren, wie Kleben und Schweißen, ganz oder teilweise zu überwinden. Durch die innerhalb von Millisekunden direkt an der Fugestelle ablaufende und an die Kunststoffeingenschaften angepasste Energiefreisetzung werden unerwünschte Veränderungen der Werkstoffstruktur vermieden. Die erreichten Verbindungsfestigkeiten sind vergleichbar mit denen kommerziell eingesetzter Fügeverfahren und liegen im Bereich von 30 bis 40% der Grundwerkstofffestigkeit. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass keine aufwändigen Vor- und Nachbehandlungen erforderlich sind. Zudem erreichen RMS-Verbindungen eine hohe Langzeitstabilität für thermoplastische Kunststoffe, die selbst nur in geringem Maße alterungsanfällig sind.

### 1. Einleitung

Im Zuge des stetig zunehmenden Einsatzes leichter Werkstoffe und Bauweisen sowie immer weiterer Miniaturisierung wachsen die Anforderungen an die Verbindungstechnologien. Neben leichten Metallen, porösen Strukturen und Verbundwerkstoffen wird vor allem in der Kunststoffanwendung ein großes Potenzial zur Gewichtseinsparung gesehen. Dabei müssen nicht nur Verbindungen von Kunststoffen untereinander, sondern auch Hybridverbindungen mit Werkstoffen aus anderen Klassen hergestellt werden. Neben der Forderung nach ausreichend festen Verbindungen bestehen oft weitere Ansprüche, wie die Herstellung hermetischer oder langzeitstabiler Fügungen [1, 2]. Konventionelle Fügeprozesse wie Löten und Schweißen erzeugen meist einen hohen Wärmeeintrag, der über die relevante Fugestelle hinaus auf andere Bereiche eines Bauteils einwirken kann. Dadurch können Veränderungen der Werkstoffmikrostruktur und unerwünschte



Dipl.-Ing. Erik Pflug

Profil: [www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=207260](http://www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=207260)  
 profile: [www.joining-plastics.info/?id=207260](http://www.joining-plastics.info/?id=207260)  
[erik.pflug@iws.fraunhofer.de](mailto:erik.pflug@iws.fraunhofer.de)



Dr. Jörg Bretschneider

Profil: [www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=202870](http://www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=202870)  
 profile: [www.joining-plastics.info/?id=202870](http://www.joining-plastics.info/?id=202870)  
[joerg.bretschneider@iws.fraunhofer.de](mailto:joerg.bretschneider@iws.fraunhofer.de)



Prof. Andreas Leson

profil: [www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=207261](http://www.fuegen-von-kunststoffen.de/?id=207261)  
 profile: [www.joining-plastics.info/?id=207261](http://www.joining-plastics.info/?id=207261)  
[andreas.leson@iws.fraunhofer.de](mailto:andreas.leson@iws.fraunhofer.de)

Eigenschaftsdegradationen entstehen. Klebverbindungen können zudem alterungsanfällig sein und erfordern aufgrund teilweise notwendiger Vor- und Nachbehandlungen längere Prozesszeiten, die mit höheren Kosten verbunden sind. Das Fügen mit reaktiven Multischichtsystemen (RMS) ist eine Möglichkeit, die Grenzen der herkömmlichen Verbindungstechnologien ganz oder teilweise zu überwinden.

### Abstract

The utilisation of reactive multilayer systems (RMSs) as a heat source for the joining of thermoplastics with each other and with metals makes it possible to overcome all or some of the limits of conventional joining procedures such as adhesive bonding and welding. Any undesired changes in the material structure are avoided by releasing the energy in a way which takes place directly at the joint within milliseconds and is adjusted to the properties of the plastics. The achieved joint strengths are comparable with those of commercially utilised joining procedures and are in the range of 30 - 40% of the base material strength. One particular advantage is that no complicated pretreatments or post-treatments are necessary. Moreover, RMS joints achieve high long-time stabilities for thermoplastics which are themselves susceptible to ageing to only a small extent.

ture not only joints between plastics but also hybrid joints with materials from other classes. Apart from the demand for sufficiently strong joints, there are often further needs such as joints which are hermetic or exhibit long-time stabilities [1, 2].

Conventional joining processes such as brazing/soldering and welding mostly produce a high heat input which, beyond the relevant joint, may exert effects on other regions of a component. This may lead to changes in the material microstructure and to undesired property degradations. Moreover, adhesive-bonded joints may be susceptible to ageing and, since pretreatments and post-treatments are necessary in part, require longer process times which are associated with higher costs. Joining with reactive multilayer systems (RMSs) is one possibility to overcome all or some of the limits of the conventional joining technologies. In this respect, RMSs serve as internal heat source

### 1. Introduction

The constantly increasing use of light materials and designs as well as ever further miniaturisation are leading to growing requirements on the joining technologies. In addition to light metals, porous structures and composite materials, a great potential for weight saving is seen, above all, in the application of plastics. In this respect, it is necessary to manufac-

Die RMS dienen dabei als interne Wärmequellen, die für den Anwendungsfall „maßgeschneidert“ werden können, um schädigungsarme Verbindungen in sehr kurzen Prozesszeiten herzustellen.

## 2. Reaktive Multischichtsysteme

RMS bestehen aus zwei chemischen – meist metallischen – Elementen, die exotherm miteinander reagieren können. Diese Elemente sind lagenweise abwechselnd in mehreren hundert dünnen Schichten angeordnet, wobei die Einzelschichtdicken im Nanometerbereich liegen. Wird in dieses System durch einen Zündimpuls eine Aktivierungsenergie eingebracht, entsteht eine selbstfortschreitende exotherme Reaktion, infolge der das RMS innerhalb von Sekundenbruchteilen (typisch 1/100 s) zu einer Mischphase der beiden Elemente reagiert und seine Bindungsenthalpie größtenteils in Form von Wärme abgibt (Bild 1). Ein Maßschneidern auf den Anwendungsfall ist über die gezielte Anpassung spezieller RMS-Eigenschaften wie Reaktionstemperatur, Reaktionsgeschwindigkeit und freigesetzte Energie möglich. Diese Einstellungen werden über die Wahl des Elementsystems (Tabelle 1) und des Schichtdesigns realisiert, wobei bei letzterem die Schichtanzahl, die Periodendicke und das Verhältnis der Elementgehalte einstellbar sind. So werden beispielsweise für das Nickel-Aluminium-System, ausgehend von einer 50%:50%-Zusammensetzung (Teilchenzahlanteil), durch eine Verschiebung zu einem aluminiumreicheren System die Energiefreisetzung und die Reaktionstemperatur verringert. Ein Ni/Al-RMS mit ei-

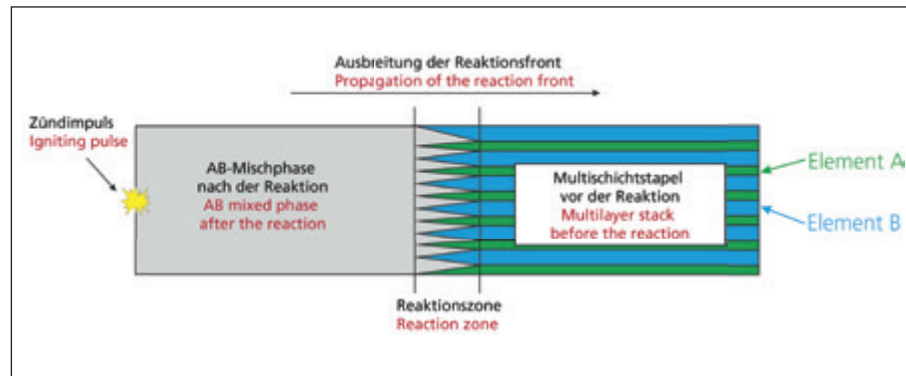


Bild 1: Aufbau und Reaktionsschema eines reaktiven Multischichtsystems (RMS)

Fig. 1: Structure and reaction diagram of a reactive multilayer system (RMS)

nem Teilchenanzahlverhältnis Ni:Al von 20%:80% besitzt nur etwa die Hälfte der maximalen Energie und der maximalen Reaktionstemperatur, die bei der 50%:50%-Zusammensetzung erreicht werden. Durch derartige Energieanpassungen kann die gewünschte Minimierung der Werkstoffschädigungen beim Fügen erreicht werden, was vor allem beim Einsatz von thermoplastischen Kunststoffen bedeutsam ist.

## 3. Fügeprozesse mit RMS

### 3.1 Ablauf des Fügeprozesses

RMS können sowohl als freistehende Folien als auch als Schichtsystem direkt auf Bauteilen über Magnetron-Sputter-Prozesse abgeschieden werden [3, 4]. Bei der Verwendung freistehender Folien wird das RMS direkt in die Fügezone zwischen den Bauteilen platziert und nach Aufbringen eines Fügedrucks gezündet. Dies kann zum Beispiel über einen elektrischen Funken, Wärme oder einen Laserimpuls erfolgen. Nach der Zündung führt die Freisetzung der Bindungsenthalpie einerseits zum Anschmelzen der Fügepartner, andererseits wird die RMS-Folie durch die erzeugte, flüssige Kunststoffphase in Kombination mit dem

es which can be “tailored” for the application in order to manufacture low-damage joints in very short process times.

## 2. Reactive multilayer systems

RMSs consist of two chemical (mostly metallic) elements which may react with each other exothermically. These elements are alternately arranged in several hundred thin layers. In this respect, the individual layer thicknesses are in the nanometre range. If an activation energy is introduced into this system by an igniting pulse, a self-progressing exothermic reaction is generated. As a consequence, the RMS reacts within fractions of a second (typically 1/100 s), forms a mixed phase with both elements and emits its enthalpy of bonding largely in the form of heat (Fig. 1). It can be tailored to the application by adjusting special RMS properties such as the reaction temperature, the reaction speed and the released energy in a targeted way. These settings are realised by choosing the element system (Table 1) and the layer design. The number of layers, the period thickness and the ratio of the element contents are adjustable in the latter case. For exam-

ple for the nickel/aluminium system starting from a 50%:50% composition (particle number proportion), the energy release and the reaction temperature are decreased by a shift to an aluminium-rich system. An Ni/Al-RMS with an Ni:Al particle number ratio of 20%:80% contains just approximately half of the maximum energy and the maximum reaction temperature which are achieved with the 50%:50% composition. The desired minimisation of the material damage during the joining can be achieved by these energy adjustments. This is significant, above all, when thermoplastics are utilised.

## 3. Joining processes with RMSs

### 3.1 Sequence of the joining process

Using magnetron sputtering processes, RMSs can be deposited directly on components not only as freestanding foils but also as a coating system [3, 4]. When freestanding foils are used, the RMS is placed directly in the joining zone between the components and is ignited after the application of a joining pressure. This can be carried out, for example, using an electric spark, heat or a laser pulse. After the ignition, the release of the enthalpy of bonding not only leads to the partial melting of the joining members but the RMS layer is also fragmented by the produced, liquid plastic phase in combination with the applied joining pressure [5]. Some fragments of the layer are dispelled from the joining region while others remain in the joint (Fig. 2). For joints between thermoplastics, a material-locking joint is generated between the joining members after the resolidification in those positions in which no RMS

Tabelle 2: Untersuchte thermoplastische Kunststoffe mit Verbindungsfestigkeiten Table 2: Investigated thermoplastics with joint strengths			
thermoplastischer Kunststoff Thermoplastic	Kurzzeichen Code	Schmelztemperatur [°C] Melting temperature [°C]	Zugscherfestigkeit [MPa] Tensile shear strength [MPa]
Polypropylen Polypropylene	PP	162	14
Polycarbonat Polycarbonate	PC	220	26
Polyamid 6 Polyamide 6	PA6	220	25
Polybutylenterephthalat Polybutylene terephthalate	PBT	223	20
Polyphenylsulfid Polyphenylene sulphide	PPS	280	32

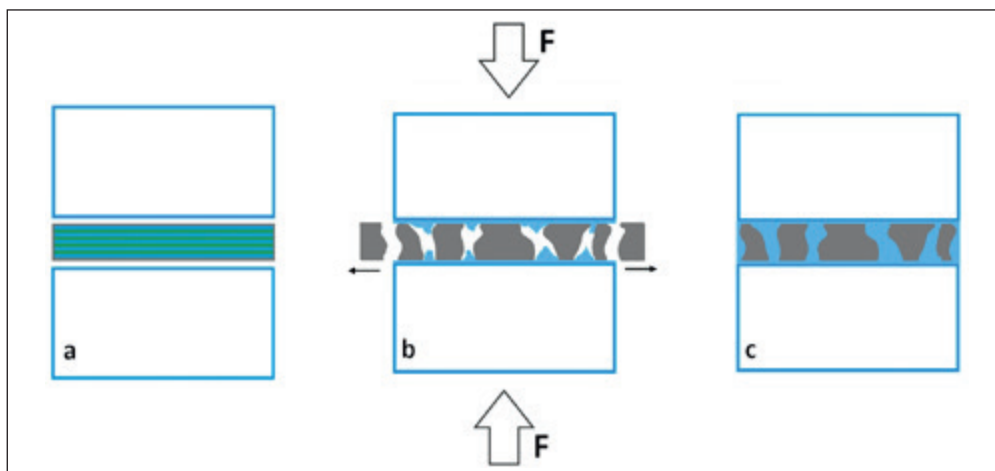


Bild 2: RMS-Fügen von Kunststoffen (schematisch): a) Anordnung der Kunststoff-Fügepartner und des RMS vor dem Zünden, b) Vorgänge während des Fügevorgangs: umgewandelte, fragmentierte und teilweise ausgetriebene Mischphase (grau); angeschmolzener Kunststoff an den Fügeflächen (blau); Kraft F zur Aufbringung des Fügedrucks, c) Zustand nach dem Fügen mit wiedererstarrender Schmelze

Fig. 2: RMS joining of plastics (schematic): a) arrangement of the plastic joining member and the RMS before the ignition, b) processes during the joining process: transformed, fragmented and partially dispelled mixed phase (grey); partially melted plastic on the joining faces (blue); force F for the application of the joining pressure, c) condition after the joining with resolidified melt



Bild 3: RMS gefügte Kunststoffverbindung aus Polyamid 6

Fig. 3: RMS-joined plastic (Polyamide 6)

aufgebrachten Fügedruck fragmentiert [5]. Einige Bruchstücke der Folie werden aus dem Fügebereich ausgetrieben, andere verbleiben in der Fügestelle (Bild 2). Für Verbindungen thermoplastischer Kunststoffe kommt es bei geeigneter Wahl der RMS- und Fügeparameter an den Stellen, an denen sich nach der Reaktion keine RMS-Reste befinden, nach Wiedererstarren zu einer stoffschlüssigen Verbindung der Fügepartner. Blickt man auf die Geometrie einer derartigen Fügestelle, scheinen feste Verbindungen vor allem dann möglich, wenn ein hoher Anteil an RMS-Resten ausgetrieben wird. Genauere Analysen zeigen, dass dieses Bild verfeinert werden muss, ebenso wie eine gesonderte Betrachtung der Anbindungsvorgänge bei Hybridverbindungen erforderlich ist (Kapitel 3.3 und 3.4). Für spezielle Anwendungen kann sich das Verbleiben der intermetallischen RMS-Reste in der Fügestelle als nachteilig erweisen.

### 3.2 Eigenschaften von Verbindungen thermoplastischer Kunststoffe

Die Entwicklung der RMS-Fügetechnologie für Kunststoffverbindungen wurde im Fraunhofer IWS Dresden zunächst für die fünf nicht faserverstärkten thermoplastischen Kunststoffe PP, PC, PA6, PBT und PPS durchgeführt (Tabelle 2). Diese Auswahl umfasst sowohl amorphe als auch teilkristalline Kunststoffe und deckt einen breiten Bereich von Schmelztemperaturen ab. Eine derartige Technologieentwicklung beinhaltet neben der bereits erwähnten Auswahl und Anpassung des RMS-Typs Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter, beispielsweise des Fügedrucks und der Oberflächenrauigkeit, auf die erreichbaren Festigkeiten. Darüber hinaus wurde betrachtet, welchen Einfluss das Bauteil- bzw. Probandendesign und die Fügestellengeometrie auf die Verbindungseigenschaften haben. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Fügeverfahren wurden die Zugscher-

residues remain after the reaction, if suitable RMS and joining parameters are chosen. In view of the geometry of such a joint, strong joints seem to be possible, above all, whenever a high proportion of RMS residues is dispelled. More precise analyses show not only that this picture must be refined but also that the bonding processes must be considered separately in the case of hybrid joints (Chapters 3.3 and 3.4). For special applications, it may prove to be disadvantageous if the intermetallic RMS residues remain in the joint.

### 3.2 Properties of joints between thermoplastics

The RMS joining technology for plastic joints was developed in the Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS) in Dresden, initially for the five following non-fibre-reinforced thermoplastics: PP, PC, PA6, PBT and PPS (Table 2). This selection encompasses both amorphous and semi-crystalline plastics and covers a wide range of melting temperatures. Such a technological development involves not only the already mentioned selection and adjustment of the RMS type but also investigations into the influences of various parameters (e.g. the joining pressure and the surface roughness) on the attainable strengths. Furthermore, it was considered which influences the component or specimen design have on the joint properties. For comparability with other joining procedures, the tensile shear tests were carried out according to DIN EN 1465 in order to deter-

mine the strengths of the plastic RMS joints. The established maximum tensile shear strengths of the RMS joints for the five thermoplastics under consideration are compiled in Table 2. These constitute values which were established for overlapping specimens with joining areas of 12 mm × 5 mm after the optimisation of the following influencing variables: RMS type, joining pressure and surface roughness. For RMS joints with the high-temperature-resistant and high-strength thermoplastic polyphenylene sulphide (PPS), the highest value can be achieved with a tensile shear strength of 32 MPa. For the polypropylene (PP) with a low load-bearing capacity, the RMS joint also shows the lowest tensile shear strength at 14 MPa. For all the investigated plastics, tensile shear strengths between 30% and 40% of the strengths of the base materials are achieved for RMS joints. With these values, RMS joints between thermoplastics offer such high strengths that they can be utilised for a large number of applications (Fig. 3).

The strengths for RMS joints and the established joining procedures (adhesive bonding and laser beam welding) for untreated surfaces of joining members made of Polyamide 6 are compared on Fig. 4. The low strength of the adhesive-bonded joint is conspicuous at first glance. In this respect, consideration must be given to the lack of surface pretreatments which would be necessary in the case of adhesive bonding in order to achieve higher strengths. One decisive advantage

versuche zur Bestimmung der Festigkeiten der Kunststoff-RMS-Verbindungen nach DIN EN 1465 durchgeführt. In Tabelle 2 sind die ermittelten maximalen Zugscherfestigkeiten der RMS-Fügungen für die betrachteten fünf thermoplastischen Kunststoffe zusammengestellt. Es handelt sich dabei um Werte, die nach Optimierung der Einflussgrößen RMS-Typ, Fügedruck und Oberflächenrauigkeit für Überlappproben mit Fügeflächen von 12 mm x 5 mm ermittelt wurden. Für RMS-Verbindungen mit dem hochtemperaturbeständigen und hochfesten thermoplastischen Kunststoff Polyphenylensulfid (PPS) kann mit einer Zugscherfestigkeit von 32 MPa der höchste Wert erzielt werden. Für das gering belastbare Polypropylen (PP) weist auch die RMS-Verbindung mit 14 MPa die geringste Zugscherfestigkeit auf. Für alle untersuchten Kunststoffe werden für RMS-Fügungen Zugscherfestigkeiten erzielt, die zwischen 30 und 40% der Festigkeiten der Grundwerkstoffe liegen. Mit diesen Werten bieten RMS-Verbindungen von thermoplastischen Kunststoffen so hohe Festigkeiten, dass sie für eine Vielzahl von Anwendungen einsetzbar sind (Bild 3). In Bild 4 sind die Festigkeiten für RMS-Verbindungen und die etablierten Fügeverfahren Kleben und Laserstrahlschweißen für unbehandelte Oberflächen von Fügepartnern aus Polyamid 6 vergleichend gegenübergestellt. Auf den ersten Blick fällt die geringe Festigkeit der Klebverbindung auf, wobei hier das Fehlen von Oberflächenvorbehandlungen in Betracht gezogen werden muss, die beim Kleben zum Erreichen höherer Festigkeiten erforderlich wären. Hier offenbart sich ein entscheidender Vorteil der RMS-Fügetechnologie, bei der beim Einsatz für thermoplastische Kunststoffe auf Vorbehandlungen verzichtet werden kann. Unter diesen Bedingungen werden für RMS-Verbindungen wesentlich höhere Festigkeiten als beim Kleben und ähnlich hohe Festigkeiten wie beim Laserstrahlschweißen, für das ebenfalls keine Vorbehandlung erforderlich ist, erzielt [6]. Im Vergleich zu anderen Werkstoffen führen Alterungsmechanismen

bei Kunststoffen und Kunststoffverbindungen zu besonders stark ausgeprägten Effekten. Um RMS-Verbindungen in industriellen Anwendungen einsetzen zu können, ist es erforderlich, das Alterungsverhalten von mit dieser Technologie hergestellten Kunststoff-Fügestellen zu kennen. Zu diesem Zweck wurde die Langzeitfestigkeit, die meist die wichtigste Kenngröße zur Charakterisierung von Eigenschaftsdegradationen ist, für die in der Tabelle 2 aufgeführten Kunststoffe nach Temperaturwechseltests (TW), Feuchte-Wärme-Auslagerungen (FW) und Salzsprühtests (SST) ermittelt. Bei diesen Tests handelt es sich um zeitgeraffte Versuche, die unter Bedingungen durchgeführt werden, die im Vergleich zu den üblichen Umweltbelastungen verschärft sind. In Bild 5 ist für RMS-Verbindungen von PA6, PC und PPS die relative Änderung der Festigkeit gezeigt, die bei den genannten Tests zur Langzeitstabilität zu verzeichnen ist. Vergleichend ist der Festigkeitsverlust der Kunststoff-Grundwerkstoffe dargestellt. Für die hier betrachteten Kunststoffe lassen sich die Alterungseffekte in drei Klassen einteilen. In einer ersten Klasse, in Bild 5 mit dem Vertreter PA6, wird eine erhebliche Abnahme der Festigkeit beobachtet, vor allem bei den Tests in feuchter Umgebung (FW und SST). Dieser Festigkeitsverlust der RMS-Verbindung wird wesentlich durch die ausgeprägte thermooxidative Alterung von PA6 bedingt. Es handelt sich damit um eine durch die Alterung des Grundwerkstoffs bedingte Eigenschaftsdegradation. Ähnlich verhält sich auch PBT, bei dem Änderungen der Polymerstruktur durch Hydrolyse stattfinden. Bei einer zweiten Klasse von Kunststoffen (PC in Bild 5, ähnlich auch PP)

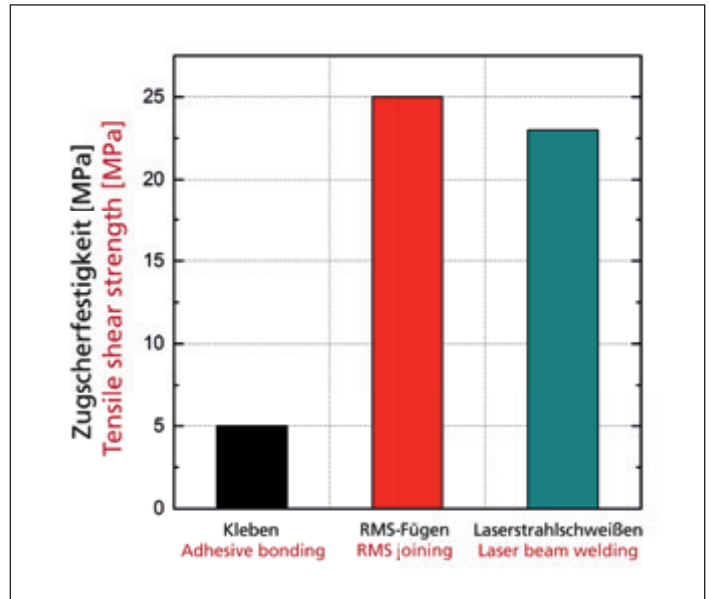


Bild 4: Vergleich der erreichten Festigkeiten von Fügeverbindungen ohne Oberflächenvorbehandlung an der Fügestelle am Beispiel von PA6

Fig. 4: Comparison of the achieved strengths of joints without any surface pretreatment at the joint using the example of PA6

of the RMS joining technology (i.e. that no pretreatments are required when thermoplastics are utilised) is revealed here. In these conditions, substantially higher strengths than in the case of adhesive bonding are achieved for RMS joints and similarly high strengths as in the case of laser beam welding for which no pretreatment is required either [6]. In comparison with other materials, ageing mechanisms lead to particularly distinct effects in the case of plastics and plastic joints. In order to be able to utilise RMS joints in industrial applications, it is necessary to be familiar with the ageing behaviour of plastic joints generated with this technology. For this purpose, the long-term strengths which, in most cases, are the most important parameter for the characterisation of property degradations are established for the plastics listed in Table 2 after

thermocyclic tests (TTs), moisture/heat ageing processes (MHAPs) and salt spray tests (SSTs). These tests constitute accelerated tests carried out in conditions which are more stringent than the customary environmental impacts. For RMS joints between PA6, PC and PPS, the relative changes in the strengths which can be recorded during the specified tests relating to the long-term stabilities are shown on Fig. 5. The strength losses of the plastic based materials are portrayed as a comparison. For the plastics considered here, the ageing effects can be divided into three classes. In a first class (on Fig. 5, represented by PA6), a substantial decrease in the strength is observed, above all during the tests in a moist environment (MHAPs and SSTs). This strength loss of the RMS joint is essentially caused by the pronounced thermooxidative

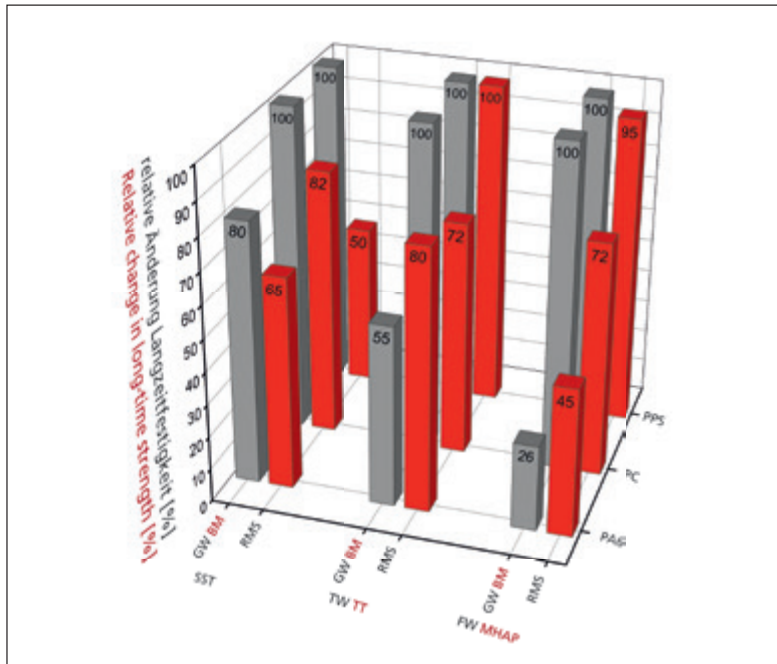
Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener reaktiver Multischichtsysteme; Bindungsenthalpien und Reaktionstemperaturen jeweils für 50%:50%-Zusammensetzungen (Teilchenzahlanteil)

Table 1: Properties of various reactive multilayer systems; enthalpies of bonding and reaction temperatures, in each case for 50%:50% compositions (particle number proportion)

RMS-Elementsystem RMS element system	freiwerdende Bindungsenthalpie (kJ/mol) Released enthalpy of bonding (kJ/mol)	adiabatische Reaktionstemperatur (°C) Adiabatic reaction temperature (°C)
Ti/Al	-36	1227
Ni/Al	-59	1639
Zr/Si	-72	2250

Bild 5: Relative Änderung der Festigkeit von RMS-Verbindungen von PA6, PC und PPS; jeweils im Vergleich zum Grundwerkstoff (GW). Ergebnisse für Salzsprühstest SST (1000 h nach VDA 621-415); Temperaturwechseltests TW (-40°C bis 125°C; 330 Zyklen für 1000 h) und Feuchte-Wärme-Auslagerungen FW (85°C bei 85% Luftfeuchtigkeit für 1500 h)

Fig. 5: Relative changes in the strengths of RMS joints between PA6, PC and PPS; in each case, in comparison with the base material (BM). Results for salt spray tests SSTs (1,000 h according to VDA 621-415); thermocyclic tests TTs (-40°C to 125°C; 330 cycles for 1,000 h) and moisture/heat ageing processes MHAPs (85°C at 85% air humidity for 1,500 h)



entsteht bei den Tests zur Langzeitstabilität der RMS-Verbindungen ein Festigkeitsverlust von 20 bis 30%. Dieser ist offensichtlich nicht durch eine Alterung des Kunststoffes bedingt, sondern es handelt sich um einen Fügstelleneffekt. Die dritte und hinsichtlich der Langzeitstabilität für industrielle Anwendungen am besten geeignete Klasse (PPS in Bild 5) zeichnet sich dadurch aus, dass die hohe Beständigkeit des Grundwerkstoffs bei Temperaturwechseltests und bei Feuchte-Wärme-Auslagerungen auch für RMS-Verbindungen erhalten bleibt. Bei dem hier untersuchten PPS kommt es allerdings im Salzsprühstest zu einem Festigkeitsverlust.

### 3.3 Herausforderung Hybridverbindungen

Für Hybridverbindungen – Fügstellen, die aus Werkstoffen verschiedener Klassen bestehen – ist der bei Kunststoffen wirksame einfache Anbindungsmechanismus auf Basis des gezielten Anschmelzens der Fügpartner nicht wirksam. Die Energiefreisetzung der RMS und die Wärmeübertragung zu dem zu fügenden höherschmelzenden Werkstoff sind für eine Anschmelzung, beispielsweise von Metallen, meist zu gering. Für einen Einsatz der RMS-Technologie müssen deshalb andere Anbindungsprozesse genutzt werden. Bei Fügungen von thermoplastischen Kunststoffen mit Metallen

wurden zunächst zwei Lösungsansätze verfolgt. Zum einen wurde ein Haftvermittler auf thermoplastischer Basis auf die Fügstelle der Metallseite aufgetragen, was beim RMS-Fügen wieder zu einer Kunststoff-Kunststoff-Verbindung führt. Zum anderen wurden Strukturierungen der Metallseite mit dem Ziel getestet, mechanische Verklammerungen mit dem nach dem RMS-Prozess erstarrten Kunststoff zu erreichen. Beim Einsatz eines Haftvermittlers auf glatten Metalloberflächen wurden für Verbindungen von PA6 mit Stahl (1.4301), Kupfer (DHP) und Aluminium (AlMgSi1) Zugscherfestigkeiten von bis zu 12 MPa erreicht. Die Festigkeit hängt bei geeigneter Wahl des Haftvermittlers im Wesentlichen weder vom verwendeten thermoplastischen Kunststoff noch vom gewählten Metall ab. Wichtigste Voraussetzung für das Erreichen der genannten Festigkeit ist eine sehr gute Anbindung des Haftvermittlers an der Metalloberfläche. Von größerem Interesse, sowohl von Seiten potenzieller Anwender als auch aus Sicht des grundsätzlichen Prozessverständnisses für das RMS-Fügen, sind Verbindungen, die ohne Haftvermittler hergestellt werden. Hier wurde der auch für andere Fügeverfahren genutzte Ansatz getestet, mittels Laserstrahlstrukturierung Gräben in Metalloberflächen einzubringen, so dass Hinterschnitt-

ageing of PA6. This constitutes a property degradation caused by the ageing of the base material. PBT with which changes in the polymer structure are induced by hydrolysis exhibits similar behaviour. In the case of a second class of plastics (PC on Fig. 5, similar to PP as well), a strength loss of 20 - 30% arises during the tests relating to the long-term stabilities of the RMS joints. This is obviously not caused by the ageing of the plastic but is due to a joint effect. The third class which is most suitable with regard to the long-term stabilities for industrial applications (PPS on Fig. 5) is characterised by the fact that the high resistance of the base material during thermocyclic tests and moisture/heat ageing processes is maintained for RMS joints too. However, in the case of the PPS investigated here, a strength loss occurs in the salt spray test.

### 3.3 Challenge of hybrid joints

For hybrid joints (consisting of materials from different classes), the simple bonding mechanism effective in the case of plastics is not effective on the basis of the targeted partial melting of the joining members. The energy release of the RMSs and the heat transmission to the higher-melting material to be joined are mostly too low for the partial melting, for example, of metals. For the utilisation of the RMS tech-

nology, it is therefore necessary to use other bonding processes.

In the case of joints between thermoplastics and metals, two solution approaches were pursued first of all. On the one hand, a primer on a thermoplastic basis was applied to the joint on the metal side. In the case of the RMS joining, this once again leads to a plastic/plastic joint. On the other hand, structuring processes on the metal side were tested with the objective of achieving mechanical interlocking phenomena with the plastic solidified after the RMS process.

When a primer was utilised on smooth metal surfaces, tensile shear strengths of up to 12 MPa were achieved for joints between PA6 and steel (1.4301), copper (DHP) and aluminium (AlMgSi1). When a suitable primer is chosen, the strength essentially depends neither on the utilised thermoplastic nor on the chosen metal. The most important prerequisite for achieving the specified strength is very good bonding of the primer to the metal surface. Joints which are manufactured without any primers are of greater interest, not only to potential users but also from the viewpoint of the fundamental understanding of the RMS joining process. The approach also used for other joining procedures that is, incorporating excavations into metal surfaces by means of laser beam structuring and thus resulting in undercuts into which the plastic melt is pressed and to which it bonds after the solidification was tested here. For the joints manufactured in the tests carried out until now, it was possible to achieve tensile shear strengths of merely max. 4 MPa. In most cases, this is not sufficient for applications. The main problem is that only little plastic melt flows into the recesses of the metal surface. In turn, this may mainly be attributed to the fact that too many RMS residues remain in the joining zone and thus hinder the melt flow. For the success of the RMS application of plastic/metal joints with this solution approach, there is a need for further research in order to obtain a more comprehensive understanding of the effective mechanisms and, on this basis, to produce strong joints with long-term stabilities.

te entstehen, in die die Kunststoffschmelze eingepresst wird und nach dem Erstarren anbindet. Für die in den bisher durchgeführten Versuchen hergestellten Verbindungen konnten lediglich Zugscherfestigkeiten von maximal 4 MPa erreicht werden, was für Anwendungen meist nicht ausreichend ist. Das Hauptproblem besteht darin, dass nur wenig Kunststoffschmelze in die Vertiefungen der Metalloberfläche einfließt. Dies wiederum ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass zu viele RMS-Reste in der Fügezone verbleiben, wodurch der Schmelzfluss behindert wird. Für eine Beherrschung des RMS-Fügens von Kunststoff-Metall-Verbindungen mit diesem Lösungsansatz besteht weiterer Forschungsbedarf, um zu einem umfassenderen Verständnis der Wirkmechanismen zu gelangen und auf dieser Basis feste und langzeitstabile Verbindungen zu erzeugen.

### 3.4 Anbindemechanismen

Die Frage nach den Anbindungsmechanismen, die für die Festigkeit der Fügeverbindung verantwortlich sind, ist einerseits für ein grundlegendes Verständnis des RMS-Fügeprozesses zu stellen. Andererseits würde es eine Beantwortung dieser Frage gestatten, gewünschte Effekte, zum Beispiel Festigkeitssteigerungen, durch gezielte Parameteränderungen zu erreichen. Wesentliche Hinweise zu den festigkeitsbestimmenden Mechanismen können aus mikroskopischen Untersuchungen der RMS-Kunststoffverbindungen gewonnen werden. Im Ergebnis der Charakterisierung von Fügestellen aller fünf untersuchten thermoplastischen Kunststoffe lässt sich auf die Wirkung von zwei Anbindungsmechanismen schließen. Zum einen wirkt das bereits beschriebene Verschmelzen der Fügepartner an Stellen, an denen sich nach der Reaktion keine RMS-Reste mehr an der Fügestelle befinden und an denen die lokal erreichte Temperatur und der Fügedruck in einem solchen Bereich waren, dass ein Anschmelzen und Wiedererstarren der Fügeflächen erfolgt. In Bild 6a ist eine Stelle abgebildet, an der dies

erfolgt ist. Zum zweiten wird ein Teil der Festigkeit der Fügeverbindung über mechanische Verklammerungen an der Grenzfläche zwischen den RMS-Resten und den an geschmolzenen Oberflächen der Fügepartner erzielt. In Bild 6b ist zu erkennen, dass die Oberflächen der RMS-Reste Risse aufweisen, in denen unter dem Fügedruck Kunststoffschmelze eingedrungen ist. Besonders bei Scherbelastungen trägt die darüber erreichte mechanische Verklammerung wesentlich zur Festigkeit der Verbindung bei. Für einen großen Beitrag dieses Prozesses zur Gesamtfestigkeit müssen der RMS-Typ und der Fügedruck so gewählt werden, dass ein weitverzweigtes Aufreißen der Oberflächen der RMS-Reste eintritt. Dass diese beiden Anbindungsmechanismen tatsächlich wirksam sind, lässt sich durch eine quantitative Analyse der Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit vom Anteil der ausgetriebenen RMS-Reste nachweisen (Bild 7). Ordnet man in erster Näherung den beiden genannten Anbindungsmechanismen mittlere lokale Festigkeiten zu, so lässt sich die Festigkeit der gesamten Verbindung  $R$  mit dem Flächenanteil der in der Fügestelle verbliebenen RMS-Reste  $f_A$  ausdrücken als mit: „ $R^*$  – mittlere lokale Festigkeit erstarrter Kunststoffschmelze und  $R_{GF}$  – mittlere lokale Festigkeit der Anbindung an der Grenzfläche“. In Bild 7 ist dieser Zusammenhang durch die beiden mittleren Geraden durch die Messpunkte dargestellt, wobei sichtbar wird, dass die Geradenparameter und damit die mittleren lokalen Festigkeiten  $R^*$  und  $R_{GF}$

### 3.4 Bonding mechanisms

On the one hand, the question about the bonding mechanisms which are responsible for the strength of the joint must be asked for a fundamental understanding of the RMS joining process. On the other hand, an answer to this question would make it possible to achieve desired effects (e.g. increases in strength) due to targeted parameter changes.

Essential indications about the strength-determining mechanisms can be obtained from microscopic investigations of the RMS plastic joints. As a result of the characterisation of joints between all five investigated thermoplastics, conclusions can be made about the effects of two bonding mechanisms. Firstly, the already described fusion of the joining members takes effect in positions where there are no longer any RMS residues at the joint after the reaction and the locally achieved temperature and the joining pressure were in such a range that the joining faces melt partially and resolidify. A position where this has happened for over half of the portrayed region is illustrated on Fig. 6a. Secondly, a proportion of the strength of the joint is achieved by mechanical interlocking phenomena at the interface between the RMS residues and the partially melted surfaces of the joining members. On Fig. 6b, it can be recognised that the surfaces of the RMS residues exhibit cracks into which plastic melt has penetrated under the joining pressure. Above all in the case of shear loads, the mechanical interlocking achieved in this way makes an essential contribution

to the strength of the joint. For a great contribution of this process to the total strength, the RMS type and the joining pressure must be chosen in such a way that the surfaces of the RMS residues begin to tear open in wide branches. The fact that both these bonding mechanisms are actually effective can be proven by a quantitative analysis of the dependence of the tensile shear strength on the proportion of the dispelled RMS residues (Fig. 7). If mean local strengths are assigned to both the specified bonding mechanisms in an initial approximation, the strength of the overall joint  $R$  can be expressed with the area proportion of the RMS residues remaining in the joint  $f_A$  as with: " $R^*$  - mean local strength of solidified plastic melt and  $R_{GF}$  - mean local strength of the bond at the interface". In Fig. 7, this connection is shown by both the mean straight lines through the measured points. This illustrates that the straight-line parameters and thus the mean local strengths  $R^*$  and  $R_{GF}$  depend on the utilised RMS type. For the Ni/Al RMS with a composition of 20%:80%, the local strength  $R^*$  of the solidified plastic melt is 29 MPa and the strength existing at the interface  $R_{GF}$  is 5 MPa. The following values were established for joints with the higher-energy 30%:70% RMS type:  $R^* = 14$  MPa and  $R_{GF} = 8$  MPa.

### 4. Concluding remarks

In this article, it was demonstrated that strong thermoplastic joints with long-term stabilities can be generated using an RMS as an internal heat source directly incorporated into the

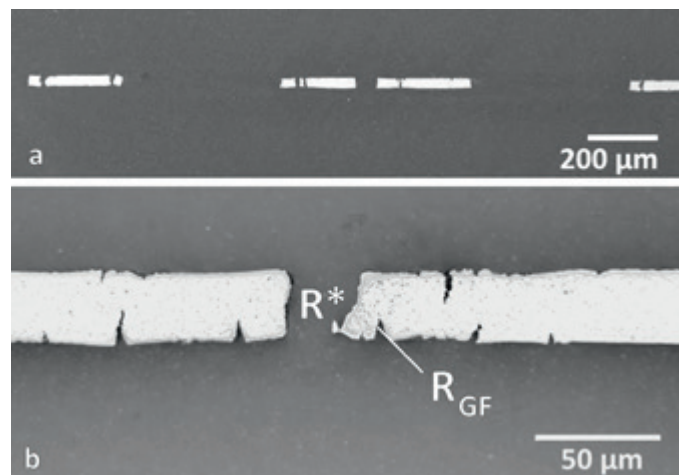


Bild 6: Schnitt durch eine RMS-Verbindung von PA6; materialografisch präparierter Schliff, lichtmikroskopische Aufnahmen: RMS-Reaktionsprodukte (hell) im Fügebereich der Kunststoffverbindung: a) Übersicht mit breiten Bereichen des verschmolzenen Kunststoffs, b) Detail mit Bereichen der Anbindung von RMS-Resten an den Kunststoff und Markierung der lokalen Festigkeiten  $R^*$  und  $R_{GF}$ ; Details im Text

Fig. 6: Section through an RMS joint between PA6; materialographically prepared section, optical micrographs: RMS reaction products (light) in the joining region of the plastic joint: a) overview with wide regions of the molten plastic, b) detail with regions of the bonding of RMS residues to the plastic and marking of the local strengths  $R^*$  and  $R_{GF}$ ; details in the text

vom eingesetzten RMS-Typ abhängen. Für Ni/Al-RMS mit einer Zusammensetzung von 20%:80% beträgt die lokale Festigkeit  $R^*$  der erstarrten Kunststoffschmelze 29 MPa und die an der Grenzfläche vorhandene Festigkeit  $R_{GF}$  5 MPa. Für Verbindungen mit dem höherenergetischen 30%:70% RMS-Typ wurden  $R^* = 14$  MPa und  $R_{GF} = 8$  MPa ermittelt.

#### 4. Schlussbemerkung

In diesem Beitrag wurde gezeigt, dass durch die Nutzung von RMS als direkt in die Fügestelle eingebrachte interne Wärmequelle feste und langzeitstabile Verbindungen thermoplastischer Kunststoffe hergestellt werden können. Gegenüber etablierten Verfahren wie Kleben und Schweißen werden Prozessschritte eingespart sowie unerwünschte Eigenschaftsänderungen der Fügepartner vermieden und dennoch höhere oder zumindest vergleichbar hohe Festigkeiten erzielt. Die Ausnutzung dieser Vorteile der RMS-Technologie ist allerdings beim jetzigen Stand der Entwicklung mit höheren Kosten im Vergleich zu den konventionellen Verfahren verbunden.

Neben der beschriebenen Anpassung der RMS-Verbindungstechnologie für das Kunststofffügen, ist die Anwendbarkeit des Verfahrens für Verbindungen von Keramiken, Metallen, Glas und Silizium am Fraunhofer IWS Dresden bereits demonstriert worden. Von besonderem Interesse für industrielle Anwendungen ist die Herstellung von Verbindungen zwischen Metallen und Kunststoffen. Mit der RMS-Technologie sind beim gegenwärtigen Entwicklungsstand feste Metall-Kunststoff-Fügestellen herstellbar, wenn auf die Me-

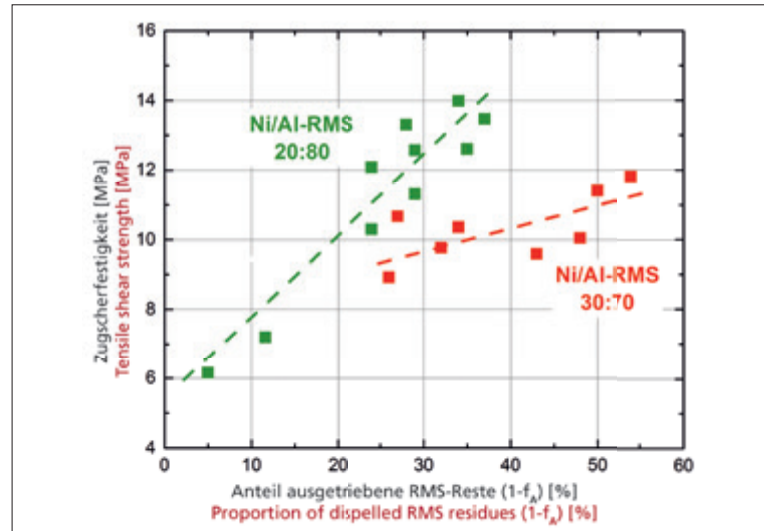


Bild 7: Zusammenhang zwischen der Zugscherfestigkeit und dem Anteil ausgetriebener RMS-Reste für Versuchsreihen mit PA6-Verbindungen. Bei Variation des Energiegehalts der Ni/Al-RMS ergeben sich Kurven mit unterschiedlichem Anstieg.

Fig. 7: Connection between the tensile shear strength and the proportion of dispelled RMS residues for series of tests with PA6 joints. When the energy contents of the Ni/Al RMSs are varied, this results in curves with different upward slopes.

taloberfläche ein thermoplastischer Haftvermittler aufgebracht wird. Aktuelle Arbeiten zielen darauf ab, ohne diese Vorbehandlung auszukommen.

#### Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 19035 B / DVS-Nr. 11.058 der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e. V. des DVS, Aachener Str. 172, 40223 Düsseldorf, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren bedanken sich für diese Förderung.



joint. Compared with established procedures such as adhesive bonding and welding, process steps are saved, undesired changes in the properties of the joining members are avoided and higher or at least comparably high strengths are nevertheless achieved. However, with the current status of the development, the exploitation of these advantages of the RMS technology is associated with higher costs in comparison with the conventional procedures.

In addition to the described adjustment of the RMS joining technology for plastic joining, the applicability of the procedure to joints between ceramics, metals, glass and silicon has already been demonstrated at Fraunhofer IWS in Dresden. The manufacture of joints between metals and plastics is of particular interest for industrial applications. With the RMS technology, strong metal/plastic joints can be generated with the present development status if a thermoplastic primer is applied to the metal surface. Current work is aiming to do without this pretreatment.

#### Acknowledgement

The IGF Project 19035 B / DVS No. 11.058 of the research association „Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e. V. des DVS, Aachener Straße 172, 40223 Düsseldorf“ was, on the basis of a resolution of the German Bundestag, funded by the German Ministry of Economic Affairs and Energy via AiF within the framework of the programme for the promotion of joint industrial research. The authors thank for the promotion.



#### Literatur References

- [1] DVS-Berichte Band 294: Forschungsbedarf zum Fügen von Kunststoffen im Leichtbau und im Bereich der erneuerbaren Energien, DVS Media GmbH, Düsseldorf (2012).
- [2] Fachzeitschrift im Fokus: Fügen von Kunststoffen im DVS, DVS Media GmbH, Düsseldorf.
- [3] Dietrich, G.; Rühl, M.; Braun, S.; Leson, A.; Fraunhofer IWS Dresden: Hochpräzise Fügungen mittels reaktiven Nanometermultischichten, Vakuum in Forschung und Praxis (Februar 2012) Vol. 24 Nr. 1.
- [4] Fraunhofer IWS Dresden, AiF-Verbundprojekt REMTEC: Entwicklung und Herstellung von neuartigen reaktiven Multilayersystemen (RMS) für die Mikroverbindungstechnik durch PVD (2011-2014).
- [5] Pflug, E. et. al.: Fabrication of Nanoparticle-Containing Films and Nano Layers for Alloying and Joining, Adv. Eng. Mat. (2014), 16, No. 10.
- [6] Van Der Straeten, K.; Engelmann, C.; Fraunhofer ILT Aachen: Laserbasierte Fügeverfahren, Lightweight Design (2015).