

„FFS - AD-PLASMA VORBEHANDLUNG FÜR DAS STRUKTURELLE KLEBEN VON CFK FLUGZEUGSTRUKTUREN“

T. Meer; Airbus Group Innovations; Willy Messerschmitt Strasse; 81663 München

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes FFS (Fortschrittliche Flugzeugstrukturen) wird die Möglichkeit von Atmosphärendruck Plasma (APP) als alternatives Vorbehandlungsverfahren für geklebte, strukturell tragende CFK Bauteile untersucht. Die Ergebnisse werden anhand von Kontaktwinkelmessungen, XPS Analysen, DCB Proben und REM Bildern bewertet. Als Oberflächen kam CFK nach Abzug unterschiedlicher Peel Plies zum Einsatz, welche durch Kohlenwasserstoffverbindungen, Poly-dimethylsiloxan (PDMS) oder Flourkohlenwasserstoffverbindungen (PTFE) trennende Funktionen aufweisen und entsprechende Rückstände hinterlassen. Es zeigte sich, dass mit APP bei allen Oberflächen gute Klebungen hergestellt werden können, die auch extremen Alterungsbedingungen widerstehen können. Durch Überprüfung relevanter Prozessparameter ließ sich ein gewisses Prozessfenster des Düsenabstandes ermitteln. Bei der Verwendung von siloxanhaltigen Trennmedien kommt es bei der APP Behandlung zu einer chemischen Umwandlung des Siloxans in Silikat Produkte. Jedoch konnte dies nicht zu 100% über die gesamte Oberfläche realisiert werden. Wodurch immer einige Siloxanreste in Form von Inseln auf der Oberfläche verbleiben. Bei der Verwendung von Flourkohlenwasserstoff haltigen Trennfolien ließe sich zwar eine weitestgehend fluorfrei Oberfläche durch APP erzeugen, jedoch lösen sich diese Trennfolien fast von selbst von den CFK Oberflächen, weshalb diese nicht als Transportschutz oder während NDT Methoden (Wasserultraschall) auf den CFK Bauteilen verbleiben können. Ein Peel Ply, basierend auf Kohlenwasserstoffen, haftet im Gegensatz gut auf den CFK Oberflächen und kann zudem sehr sicher APP behandelt werden. Zudem sind sie ebenso gut für heißhärtende Filmklebstoffe als auch 2-komponenten Epoxidharzklebstoffe geeignet. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass eine mehrfache Behandlung durchaus möglich ist, jedoch sich kaum weitere Verbesserung erzielen lassen.

1. EINFÜHRUNG

In den letzten Jahren ist der Faserverbundanteil an Strukturen von Flugzeugen und Hubschraubern stetig gewachsen. So werden heute auch in zivilen Flugzeugen bereits über 50% der Struktur aus Faserverbund hergestellt. Der hauptsächliche Vorteil von FVK gegenüber metallischen Strukturen ist eine mögliche Gewichtseinsparung und ein verbessertes Ermüdungsverhalten.

Um diese Vorteile vollständig ausnützen zu können, bedarf es auch einem Umdenken in der Fügetechnik. Die bis heute überwiegend verwendete Fügetechnik, ist das Nieten. Bei Verwendung von Faserverbunden zeigen sich hier einige Nachteile. Neben den erhöhten Kosten für das Bohren und Nieten werden auch die lasttragenden Fasern unterbrochen. Zudem ist in gewissen Fertigungsbereichen der Bohrstaub problematisch. Durch das Eigengewicht der Nieten reduziert sich der Gewichtsvorteil von CFK. Hier bietet die Klebtechnik Vorteile und ermöglicht neue Designkonzepte.

Für die CFK Fertigung ist es jedoch notwendig verschiedenste Hilfsstoffe, wie flüssige Trennmittel, Trennfolien oder Peel Plies, zu verwenden, um eine Entformung aus den Werkzeugen zu ermöglichen. Alle hinterlassen nach dem Entformen bzw. Entfernen mehr oder weniger Rückstände auf der CFK Oberfläche, welche die Adhäsion stören können. Diese Rückstände können abhängig vom Typ des Hilfsstoffes in der Menge und der Chemie variieren. Flüssige Trennmittel basieren häufig auf Poly-

Dimethylsiloxan (PDMS) und die zurückbleibende Menge des Rückstandes schwankt durch manuelles auftragen meist sehr stark (5-15 at% Si). Trennfolien, bestehend aus ETFE oder PTFE, hinterlassen fluorhaltige Rückstände mit oftmals hohen Konzentrationen (<40at% F) und stark trennenden Oberflächen. Um das Abziehen typischer Peel Plies zu erleichtern sind diese ebenfalls beschichtet. Daraus resultierende Rückstände auf den CFK Oberflächen sind typischerweise PDMS (<10at% Si) oder Kohlenwasserstoffverbindungen (wachsartige Verbindungen).

Die Anforderung an die notwendigen Abzugskräfte der Peel Plies können dabei unterschiedlich ausfallen. Auf der einen Seite ist ein leichtes Abziehen, ohne Faserausrisse gewünscht. Gleichzeitig dienen die Peel Plies auch als Transportschutz und sollen sich auch während der NDT Untersuchungen (z.B. Wasser-Ultraschall) nicht ablösen.

Nach heutigem Stand der Technik werden die Rückstände auf den CFK Bauteile vor dem Kleben mechanisch entfernt. Dies geschieht durch Schleifen oder Strahlen.

2. VERWENDETE MATERIALIEN

Der Einfluss der APP Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften wurde an Hexply 8552/IM7 Laminaten anhand von Double Cantilever Beam Tests (G1c) nach AITM1.0005 untersucht. Hierfür wurde ein UD Aufbau mit 12 Lagen

verwendet. Als Klebstoffe kam ein heißhärtender (2h; 130°C) Filmklebstoff (Film) und ein kalthärtender (2h (65°C)) Pastenklebstoff (Paste) zur Anwendung. Die Aushärtung der Klebproben erfolgte im „Secondary Bonding“ Verfahren für den Film im Autoklaven und im Falle des Pastenklebstoffs in einer Presse unter zu Hilfenahme eines Polyamidträgers als Abstandshalter.

Die CFK Laminare werden mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen, durch Verwendung verschiedener Peel Plies hergestellt:

1. „**SRB**“, welches mit PDMS beschichtet ist und sich sehr leicht ablösen lässt, aber mit ca. 10 at% Silizium (XPS) einen sehr hohen Rückstand PDMS auf dem CFK hinterlässt und damit schlecht für Klebeanwendungen geeignet ist.
2. „**TV**“ welches mit PDMS beschichtet ist und sich leicht ablösen lässt, aber mit ca. 8at% Silizium (XPS) einen hohen Rückstand PDMS auf dem CFK hinterlässt, aber bei Verwendung des Filmklebstoffes einer ausreichenden Adhäsion darstellen kann.
3. „**UTT**“ welches eine wachsartige Beschichtung aufweist, sich dadurch etwas schwerer ablösen lässt und bereits ohne Vorbehandlung oft gut kleben lässt.
4. „**FF**“ ein teflonbeschichtetes Glasgewebe, welches nach dem Abziehen Fluorverbindungen auf der CFK Oberfläche hinterlässt und unbehandelt nicht sicher klebbar ist. Das Gewebe haftet nach dem Aushärten kaum auf dem CFK.

Die trennenden Schichten können sehr unterschiedlich auf den Peel Plies vorliegen. So zeigt das TV eine homogene, wenige Nanometer dicke Schicht PDMS, welche vergleichsweise locker auf dem Trägergewebe anhaftet.

Hingegen weist das UTT verstärkt eine Ansammlung von Trennmittelresten in den Zwickeln der Kett und Schuss Fasern, was sich auf den Herstellungsprozess zurückführen lässt.

3. ATMOSPHÄRENDRUCK PLASMA BEHANDLUNG

Als Alternative zu bisherigen Vorbehandlungsverfahren wurde das Atmosphärendruckplasma (APP) im Rahmen des FFS Projektes untersucht. Hierfür wurde ein rotierender Plasmajet der Firma PLASMATREAT verwendet (Generator FG3001; Hochfrequenz-Transformator HTR 12-L103; Rotationseinheit RD1004), welche auf einen Roboter montiert ist (Bild 1). Als Trägergas kommt gereinigte Druckluft zur Anwendung. Beim Plasma handelt es sich um ionisiertes Gas, bestehend aus Gasmolekülen, angeregten Gasmolekülen, Ionen, hochenergetischen Molekülfragmenten und freien Elektronen. Das APP ermöglicht dabei eine Reinigung der Oberfläche,

sowie Aktivierung und die damit verbundenen Erzeugung von reaktiven Gruppen, welche vorteilhaft für die Ausbildung einer gut funktionierenden Adhäsion sind. Dabei ist die Reinigung ein nicht-reversibler Prozess, während sich die Aktivierung über die Zeit langsam wieder abbauen kann.



BILD 1. Bei AIRBUS GROUP INNOVATIONS installierter Roboter mit montierte APP Anlage

Für eine richtige Behandlung bieten sich eine Variation der Prozessparameter Düsengeometrie, Düsenabstand, Düsengeschwindigkeit und Bahnabstand an. Bei der in der Studie verwendeten Düse handelt es sich um eine vom Standard abweichende Mehrlochdüse mit einer theoretischen Behandlungsbreite von ca. 8 mm. Dieser Düsentyp bietet ein vergleichsweise intensives Plasma und kann somit auch für siloxankontaminierte Oberflächen verwendet werden.

Um zusätzlich zum optimalen Düsenabstand das mögliche Prozessfenster in dieser Untersuchung bestimmen zu können, werden Proben mit variablem Düsenabstand behandelt. Hierfür werden CFK Platten entsprechend Bild 2 quer zur Faser mit ansteigendem Abstand behandelt, um die Platten anschließend mit einer optimal behandelten (konstanter Düsenabstand) CFK Platte zu verkleben. Aus diesen geklebten Platten lassen sich anschließend neun DCB Proben heraus schneiden, welche alle einen unterschiedlichen Behandlungszustand aufweisen.

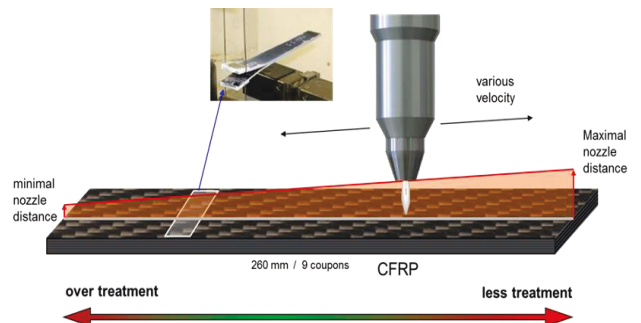


BILD 2. APP Behandlung von CFK mit variablem Düsenabstand für DCB Proben

Die einzelnen Bahnen der Plasmabehandlung werden meanderförmig abgefahren. Aus dem Bahnabstand und der theoretischen Behandlungsbreite ergibt sich eine deutliche Überlappung der Bahnen. Mit der ebenfalls untersuchten Düsendeschwindigkeit ergibt sich eine Behandlungsgeschwindigkeit von 0,54 qm/h. Industriell wird dies durch Verwendung von mehreren parallelen Plasmadüsen kompensiert und dadurch die Behandlungsgeschwindigkeit erhöht werden.

Bei sehr hoch oder weniger stark kontaminierten Oberflächen müssen / können die genannten Parameter ggf. entsprechend angepasst werden, was über den Düsenabstand und der Düsendeschwindigkeit realisiert werden kann.

Zusätzlich sind Probenserien gefahren worden die mehrfach behandelt worden sind. Für die Zweifachbehandlung sind die Proben einmal quer und anschließend nochmal längs der C-Fasern behandelt worden. Die Vierfachbehandlung wurde durch zusätzliche Halbierung des Bahnabstandes realisiert. Dies diente zum einen zu überprüfen, ob eine weitere Verbesserung der Vorbehandlung und ein weiteres Abtragen von verbliebenen Restkontaminationen möglich sind. Andererseits soll überprüft werden, ob es zulässig ist Bauteile mehrfach zu behandeln oder ob sich Nachteile bei der Klebfestigkeit ergeben. Eine zweifache Behandlung könnte dann nötig sein, wenn z.B. eine unmittelbare Weiterverarbeitung nicht möglich war und die Aktivierung durch zu lange Zwischenlagerung ggf. nicht mehr ausreichend ist, oder wenn es während der Behandlung zu einem ungewollten Programmstopp der Anlage und einem erneuten Beginn kommt.

Nach der APP Behandlung sind die Proben im Rahmen dieses Projektes in Haushaltsaluminiumfolie eingeschlagen und innerhalb von maximal 7 Tagen geklebt worden.

4. ERGEBNISSE

4.1. Lagerbeständigkeit von APP behandelten CFK Oberflächen

Dass sich eine CFK Oberfläche nach der APP Behandlung weiter verändert und die Aktivierung sich langsam wieder abbaut, konnte anhand von XPS (Röntgen-Photonen-Spektroskopie) Untersuchungen und Kontaktwinkelmessungen (Bild 3) nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass sich der Kontaktwinkel deutlich durch die Plasmabehandlung herabsenken lässt, was eine verbesserte Benetzbarkeit durch den Klebstoff bedeutet. Auch nach 21 Tagen ist eine Aktivierung noch vorhanden welche als noch akzeptabel angesehen wird.

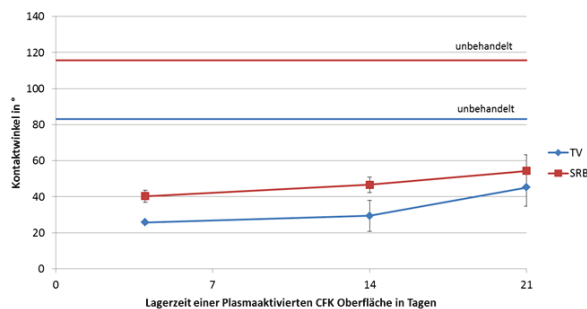


BILD 3. Kontaktwinkel an CFK Oberflächen nach Peel Ply Abzug und der Abbau der Plasmaaktivierung über die Lagerzeit

Der Aktivierungseffekt und der Abbau der Aktivierung sind auch über die XPS festzustellen (Bild 4). Hier wird ein deutlicher Anstieg des Sauerstoffsignals und des Carboxylpeaks (O-C=O) nach APP Behandlung detektiert, welche langsam über die Zeit wieder abnehmen, aber ebenfalls innerhalb von 21 Tagen nicht auf das Ausgangsniveau zurückfallen. Voraussetzung ist eine fachgerechte Lagerung. Im Falle des Reinigungseffektes ist dies etwas schwieriger darzustellen, da die Reinigungswirkung abhängig von der Art und Menge der Trennmittelrückstände ist. So können dünne Fluor-Rückstände wie sie z.B. durch ETFE- oder PTFE-Trennfolien entstehen weitestgehend entfernt werden. Siloxane hingegen können nur in Silikatverbindungen umgewandelt werden und verbleiben anschließend weiterhin auf der Oberfläche, stören aber den Adhäsionsaufbau beim Kleben nicht. In den XPS Untersuchungen ist jedoch zu erkennen, dass trotz Behandlung immer noch Reste von Siloxan auf der Oberfläche verbleiben (Bild 4).

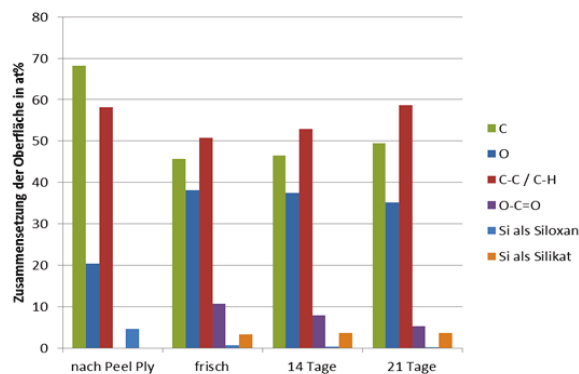


BILD 4. Zusammensetzung einer CFK Oberfläche nach TV Abzug, vor und nach APP und dem Abbau der Aktivierung (XPS)

4.2. Alterungseigenschaften von Klebverbunden nach APP und Absicherung des Prozessfensters

Abhängig vom verwendeten Hilfsmittel für die CFK Herstellung (Peel Ply) können unterschiedliche Plasmaintensitäten notwendig sein, um eine

ausreichende Adhäsion zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde ein Untersuchungsprogramm mit unterschiedlichen Plasmaintensitäten gefahren, welche anhand von Double Cantilever Beam Tests (DCB) unter verschiedenen Konditionierungsbedingungen geprüft wurden. Dies dient der Festlegung der APP Prozessfenster. Zur Überprüfung der Alterung wurden neben dem ungealterten Zustand auch Serien nach Hot/Wet Lagerung, Klimawechseltest, sowie Klimawechseltest mit Vorkonditionierung gefahren (Bild 5).

Alterung	Nomenklatur	Norm	Bedingungen
Ungealtert	dry	/	
Hot/Wet	H/W	/	2000h 70°C 85%r.F.
Klimawechseltest	KW	AITM-2-0016- Cycle3	30 Zyklen -55°C ↔ +80°C
Klimawechseltest mit Vorkonditionierung	KW+VK	/	500h 70°C 85%r.F + KW

BILD 5. Parameter der verschiedenen Probenkonditionierungen

Eine Lagerung von 2000h bei 70°C und 85%r.F. erzielt in einer vorliegenden Probe einen Feuchtegehalt von 0,8-1,1% und liegt nahe dem Sättigungsbereich.

Die Abbildungen 6, 9 und 10 zeigen die G1c Werte in Abhängigkeit des Düsenabstandes bei der APP Behandlung und bedeuten somit links eine sehr hohe Behandlungsintensität und rechts eine sehr gering.

4.2.1. „TV“ Peel Ply

Durch die Verwendung des TV Peel Ply in Kombination mit dem heißhärtenden Filmklebstoff können im ungealterten Zustand bereits bei geringen / keinen Plasmaintensitäten ein kohäsives Versagen und damit hohe G1c Werte erzielt werden. Gleiches gilt für eine Konditionierung im Klimawechsel. Kommt jedoch warme Feuchte bei der Konditionierung vor bzw. hinzu, kann es bei geringerer Plasmaintensität verstärkt zu adhäsiven Bereichen kommen, wo zuvor die Adhäsion gut war. In Bild 7 ist ein kontinuierlicher Übergang von kohäsiv (links) zu adhäsiv (rechts) nach einem Klimawechseltest mit feucht-warmer Vorkonditionierung zu detektieren, welcher sich auch in den G1c Werten (Bild 6) widerspiegelt. Diese Konditionierungsvariante ist auch die am stärksten differenzierende Variante in dieser Untersuchung. Bei den Konditionierungsbedingungen HW und KW+VK ist eine markante Eingrenzung des Prozessfensters der Plasmabehandlung zu detektieren.

Wegen des symmetrischen Aufbaus der Proben (CFK-CFK) sind reine Temperaturwechsel von -55°C zu +80°C als unkritisch zu betrachten. Jedoch ist eine wichtige Erkenntnis der Untersuchung, dass es absolut notwendig ist Oberflächeneffekte auch durch Alterungsbedingungen mit feucht/warmen Einflüssen

(H/W) zu prüfen.

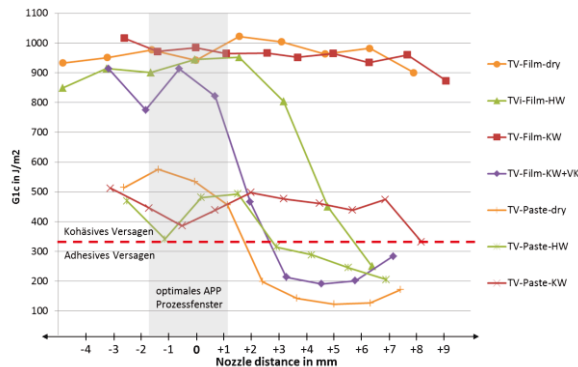


BILD 6. G1c Werte in Abhängigkeit der APP Intensität (links hoch; rechts niedrig) mit und ohne Konditionierung

Im Bruchbild der konditionierten Probenreihe (KW + VK) in Bild 7 sind deutlich der kontinuierliche Übergang von kohäsiv zu adhäsiv in Folge der Alterung zu erkennen. Weiterhin sind bei höchster Behandlungsintensität (links) erste Ansätze einer Überbehandlung zu erkennen, welche ebenfalls die Klebung schwächen können und vermieden werden müssen. Dies stellt die untere Grenze des Prozessfensters dar. Hier können bereits erste thermische Überlastungen der obersten Harzschicht des CFKs in Folge der APP Behandlung erfolgen. Zusammenfassend kann ein Toleranzfeld bezüglich des Düsenabstandes von +/- 2mm ausgehend vom Optimum festgelegt werden.

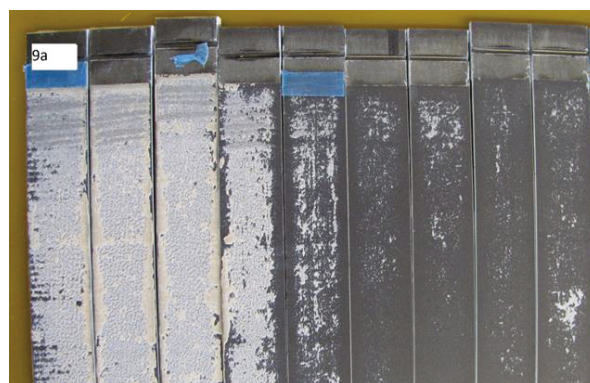


BILD 7. Bruchverhalten von DCB Proben nach Alterung (KW+VK) bei Verwendung des TV Peel Plies und eines Filmklebstoffs

Im Vergleich der beiden Klebstoffsysteme sind ähnliche Effekte bei gleichen Vorbehandlungsintensitäten zu finden, allerdings liegt das Niveau der Energiefreisetzungsrates des Pastenklebstoffs (ca. 500 J/m²) deutlich unter dem des Filmklebstoffs (ca. 900 J/m²). Dies lässt sich auf die höhere Toughness des Filmklebstoffs und die bessere Benetzung zurückführen.

Bei Verwendung des Pastenklebstoffes kommt es bereits im ungealterten Zustand zu einer ausgeprägten Grenze der Behandlungsintensität (Bild 8). Hier erfolgt ein spontaner Übergang von kohäsiv zu adhäsiv. Wegen der geringeren G1c Werte ist eine Unterscheidung über den G1c Wert alleine

schwierig. Besser geeignet ist hier die Differenzierung über die Bruchfläche.



BILD 8. Bruchverhalten von DCB Proben ohne Alterung bei Verwendung des TV Peel Plies und eines Pastenklebstoffs

Anhand von XPS Analysen ist festzustellen, dass sich der Siliziumgehalt, in erster Linie hervorgerufen durch den PDMS Übertrag, nur unwesentlich über den Plasmadüsenabstand ändert. Jedoch kann mit steigender Plasmaintensität (abnehmender Düsenabstand) eine verstärkte Umwandlung des Siloxans in Silikatverbindungen festgestellt werden (BILD 9). Zudem wird eine Sauerstoffanreicherung festgestellt, die mit der Aktivierung und der Bildung von funktionellen Gruppen einher geht und ihr Maximum im Bereich des kohäsiven Versagens der DCB Proben erreicht. Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen, dass bereits eine sehr geringe Konzentration an Siloxanen auf der Oberfläche die Adhäsion nennenswert stören kann.

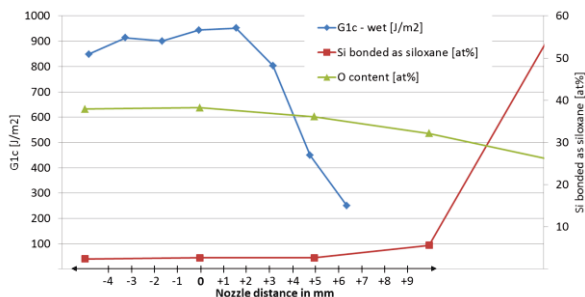


BILD 9. Gegenüberstellung von G1c und Oberflächenaktivierung (XPS)

4.2.2. „FF“ PTFE Gewebefolie

Bei der Verwendung der auf PTFE basierten FF Gewebefolie zeigten sich kaum Einflüsse der Alterung und der Behandlungsintensität (Düsenabstand) (Bild 10). Im G1c Wert ist keine Differenzierung zwischen den einzelnen Konditionierungszuständen ersichtlich.

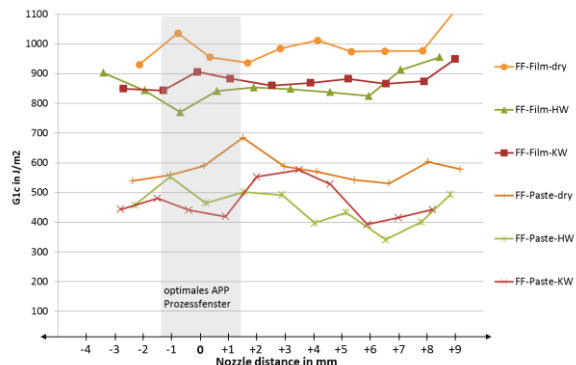


BILD 10. G1c Werte in Abhängigkeit der APP Intensität (links hoch; rechts niedrig) mit und ohne Konditionierung

Der G1c Wert alleine ist jedoch nicht immer sensitiv genug um Fehler in der Klebung sicher darzustellen. Dies zeigen die Bruchbilder in Bild 11 der HW gelagerten Proben der FF-Serie. Es sind deutlich erste adhäsive Bereiche an den rechten vier Proben festzustellen, welche bereits auf eine nicht ausreichende Vorbehandlung hindeuten. Diese Fehlstellen sind im ungealterten Zustand nicht festzustellen, was die Notwendigkeit einer Konditionierung unter Hot/Wet Bedingungen bestätigt.

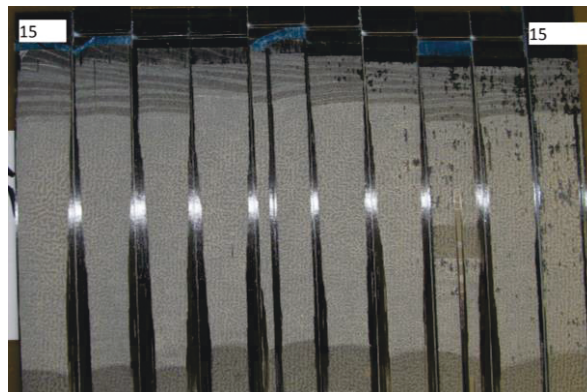


BILD 11. Bruchverhalten von DCB Proben nach HW Alterung bei Verwendung des FF Peel Plies und eines Filmklebstoffs

4.2.3. „UTT“ Peel Ply

Im Falle des UTT Peel Ply mit Kohlenwasserstoffen als Trennmittel ergab sich ein durchwegs kohäsives Versagen, unabhängig von der Art der Alterungsbedingung, was auf eine sehr sichere Verbindung hindeutet.

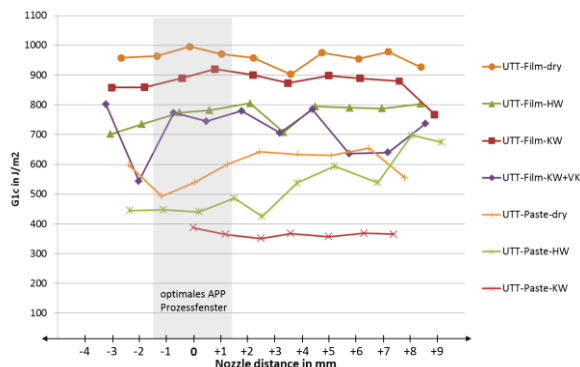


BILD 12. G1c Werte in Abhängigkeit der APP Intensität (links hoch; rechts niedrig) mit und ohne Konditionierung

In Bild 13 sind exemplarisch die Bruchbilder der auf UTT geklebten DCB Proben nach Klimawechseltest dargestellt. Die äußerst linke Probe, welche durch einen geringen Düsenabstand bereits Ansätze einer Überbehandlung erfahren hat, zeigt dies durch adhäsive Bereiche im Bruchbild. Sie geben die einzelnen Behandlungsbahnen wieder.

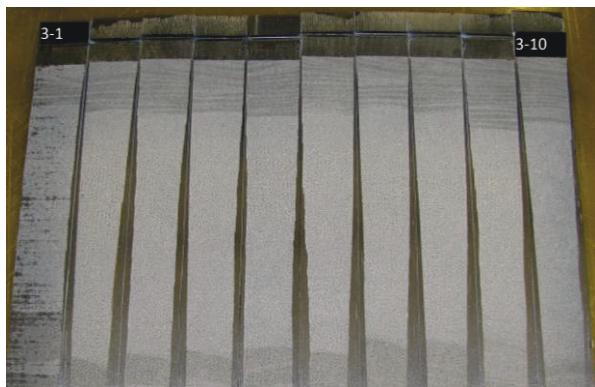


BILD 13. Bruchverhalten von DCB Proben nach KW bei Verwendung des UTT Peel Plies und eines Filmklebstoffs

4.3. Validierung der Standard APP Behandlung und Mehrfachbehandlung

4.3.1. DCB Proben

Für die Validierung der gewählten Prozessparameter sind DCB Proben ohne Variation des Düsenabstandes hergestellt worden. Hierfür wurde je Peel Ply Variante eine unbehandelte Serie und eine unter optimalen Plasmabedingung behandelte Serie geklebt und ohne Alterung geprüft (siehe Bild 14). Als Klebstoffvariante ist der Filmklebstoff gezeigt.

Wie Bild 14 zu entnehmen ist, ist bei allen getesteten Peel Ply Varianten ohne Vorbehandlung keine ausreichende Verbundfestigkeit erzielbar. Es erfolgte ein teilweiser (FF) bis vollständiger adhäsiver Bruch (TV; UTT). Mit Vorbehandlung mit optimalen APP Bedingungen konnte ein sicheres kohäsives Versagen erzielt werden, mit mittleren G1c Werten von 900 J/m².

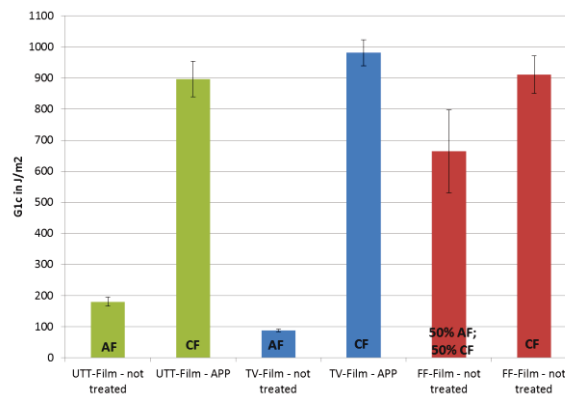


BILD 14. Effekt der APP Behandlung an unterschiedlichen CFK Oberflächen / Peel Plies (DCB)

Im Bild 15 sind die unbehandelten DCB Proben bei Verwendung des FF Peel Ply dargestellt.



BILD 15. Bruchverhalten des Filmklebstoffes an unbehandelten FF DCB Proben

4.3.2. Mehrfachbehandlung mit APP

Eine mögliche Mehrfachbehandlung diene dem Zweck eine überlagerte bereits vorbehandelte Oberfläche erneut zu aktivieren, bzw. etwaige verbleibende Kontaminationsreste weiter zu entfernen. Die Analyse von zwei- bzw. vierfach Behandlung von CFK Oberflächen erbrachte weder eine nennenswerte Verbesserung, noch einen negativen Effekt auf eine Klebverbindung. Dies konnte unter anderem anhand von DCB Proben nachgewiesen werden.

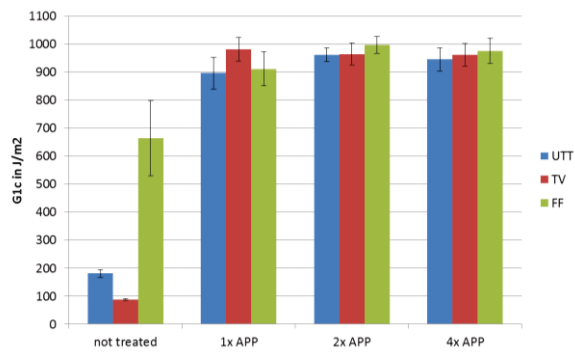


BILD 16. DCB Ergebnisse an mehrfach behandelten CFK Proben