

Vorbehandlung für das Verkleben von CFK-Bauteilen

Bei der Verklebung von CFK-Bauteilen kann durch den Einsatz von entsprechenden Vorbehandlungsverfahren eine deutliche Haftungsverbesserung erzielt werden. Dabei stellen insbesondere atmosphärische Plasmen und Beflammungsverfahren geeignete Alternativen zum Einsatz umweltgefährdender Chemikalien dar. Die vorgestellte Vergleichsstudie gibt Orientierung bei der Wahl eines geeigneten Verfahrens.

Andreas Pfuch, Björn Kretzschmar, Oliver Beier, Thomas Seemann, Martina Goetjes, Uwe Gitter

Auf dem Gebiet der Konstruktionswerkstoffe nehmen Leichtbaumaterialien einen gewichtigen Stellenwert ein. Die Notwendigkeit nachhaltigen Wirtschaftens mit der Reduzierung bewegter Massen und der Einsparung von Energie, aber auch die Entwicklung alternativer Transportkonzepte auf der Basis von Brennstoffzellen und Wasserstoffspeichern sind treibende Faktoren, wenn es um den Einsatz faserverstärkter Kunststoffe geht. Die Bedeutung dieser Materialien wird zudem in den kommenden Jahren angesichts drängender Themen wie Klimawandel und Energiepolitik weiter ansteigen. Im aktuellen Marktbericht von Composite United e.V. wird für den mittelfristigen Zeithorizont ab 2022 ein Wachstum von über 30 % vorhergesagt. Die Zahlen beruhen dabei auf bereits angekündigten Produktions-

steigerungen der großen Carbonfaserhersteller [1].

Bei der Verarbeitung von faserverstärkten Kunststoffen führt derzeit kein Weg an Klebtechnologien vorbei. Um stabile Klebverbunde zu realisieren, sind entsprechende Vorbehandlungen wie der Einsatz geeigneter Chemikalien, ein mechanisches Aufrauen oder die Verwendung von Abreißgeweben der Materialien unerlässlich. Insbesondere die beiden letztgenannten Verfahren können allerdings zu einer Schädigung der Faser-Matrix-Struktur führen, der Einsatz der zumeist umweltgefährdenden Chemikalien ist ebenso problematisch. Insofern können flamm- beziehungsweise plasmabasierte Vorbehandlungsverfahren sinnvolle Alternativen darstellen. In diesem Beitrag wird der Einfluss verschiedener atmosphärischer Plasmen und Flammen auf

die Oberflächenzustände von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK) und auf das gegebene Potenzial zur Steigerung der Verbundfestigkeit von CFK-Klebung näher betrachtet.

Verklebung von CFK

Für die Untersuchungen wurden Carbonfaser/Epoxid-Prüfkörper DT120, geschnitten, in 0°/90° Faserrichtung gelegt, in den Abmessungen 100 × 25 × 1,5 mm³ von der Firma Rocholl verwendet. Alle Proben wurden vor der Verwendung zunächst mit Laborwischtüchern und Isopropanol vorgereinigt, um eventuell aus der CFK-Fertigung herrührende Rückstände von Trennmitteln, Trennfolien oder Abziehfolien zu entfernen, und danach abgelüftet. Die vor der Verklebung durchgeführten Vorbehandlungen erfolgten unter Verwendung unterschiedlicher physikalischer Methoden (*Bild 1* und *Tabelle 1*). Bei den Verfahren, die eine Variation der Behandlungsparameter zulassen, erfolgte die Festlegung der in dieser Studie verwendeten Behandlungsparameter anhand einer Vorabuntersuchung zur Benetzbarkeit mit Wasser. Es wurden neben den reinen Vorbehandlungen, die nur zu einer Oberflächenaktivierung führen, auch schichtbildende Prozesse unter Verwen-

Flamm- und plasmabasierte Vorbehandlung von Polymeren

Im Bereich der Vorbehandlung von Polymerwerkstoffen sind flamm- und plasmabasierte Verfahren ein wichtiges Werkzeug. Aufgrund der Wechselwirkung der angeregten Gasspezies mit der Kunststoffoberfläche kommt es zur Ausbildung von oberflächennahen polaren Gruppen und zu einer messbaren nanoskaligen Veränderung der Oberflächentopographie. Beides führt zu einer verbesserten Anbindung von nachfolgend aufgetragenen Lacken oder Klebstoffen.

dung siliziumorganischer Precursoren untersucht, da bekannt ist, dass dünne silikatische Schichten mit ihrer hohen Anzahl von eingebundenen OH-Gruppen als haftvermittelnde Coatings verwendet werden können. Darüber hinaus ist bekannt, dass ein Einsatz von chemischen Primern einen weiteren positiven Effekt auf die Haftungseigenschaften hat. Hierfür wurde der Primer SuraLink21 der Firma Sura Instruments verwendet.

Die Verklebungen der CFK-Probekörper wurden in Anlehnung an DIN EN 1465 als Zugscherverbunde in Überlappungsklebung mit einer Klebefläche von $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ realisiert, als Klebstoff kam ein Scotch-Weld DP 460 Zweikomponenten-Konstruktionsklebstoff auf Epoxidharzbasis des Herstellers 3M Deutschland zum Einsatz. Die Klebungen wurden für 2h bei 95°C ausgehärtet. Vor dem eigentlichen Zugscherversuch erfolgte eine künstliche Belastung des Verbunds mittels Wasserlagerung über 72h in 80°C warmen Wasser. Für jeden Parametersatz wurden zehn Verklebungen für entsprechende Abrisstests hergestellt, jeweils drei Proben wurden für analytische Zwecke reserviert. Die jeweils zehn Abrisse erfolgten unter Verwendung einer Inspect table-50kN-Zugprüfmaschine von Hegewald und Peschke. Kontaktwinkelmessungen und die Ermittlung der freien Oberflächenenergie erfolgten unter Verwendung eines Kontaktwinkelmessgeräts OCA15+ und der zugehörigen SCA 20 Software von Dataphysics, dabei wurde jeder Kontaktwinkel-Messwert aus zehn Messungen gemittelt. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (XPS) zur elementenspezifischen Analyse der CFK-Oberflächen wurden mit einem Axis Ultra DLD der Firma Kratos Analytical und unter Verwendung einer monochromatischen Röntgenquelle (Al K α : 1468,6 eV) durchgeführt.

Benetzbarkeit, Oberflächenenergie und Haftung

Ausnahmslos alle im Rahmen dieser Studie durchgeführten Vorbehandlungen führten zu einer teils deutlichen Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser [2]. Insbesondere die beschichtenden Verfahren, wie zum Beispiel T-Spot SiO $_x$ und sämtliche Pyrosil-Vorbehandlungen, resultierten in Kontaktwinkeln von nur 10° und weniger, was unter anderem auf die erhöhte Dichte an OH-Gruppen in den Coatings und auf die leicht erhöhte Rauheit der Oberflächen

Bild 1 > Beispiele für die Prozessführung einer Atmosphärendruckplasmabehandlung (oben) und einer Flammbehandlung (unten)



© Imovent

zurückgeführt werden kann. Durch den Einsatz weiterer Flüssigkeiten (Ethylenglykol, Thiodiglykol, Diiodomethan) und deren Tropfenanalyse konnte mithilfe der OWRK-Methode die freie Oberflächenenergie der behandelten Oberflächen berechnet werden. Dabei zeigte sich, dass die durchgeführten Vorbehandlungen nicht nur die Benetzbarkeit mit Wasser verbessern, sondern auch insbesondere den polaren Anteil der Oberflächenenergie um bis zu 10 mN/m erhöhen [2].

So wichtig die Beurteilung der Oberflächeneigenschaften mit Blick auf Benetzbarkeit und Oberflächenenergie auch ist, für die Prozessführung entscheidend sind Untersuchungen zur Haftfestigkeit. Vor diesem Hintergrund wurden die vorbehandelten, verklebten und künstlich gealterten Proben mittels Zugscherfestigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 1465 untersucht. Schon bei den nicht vorbehandelten CFK-Proben wurden sehr gute Haftfestigkeitswerte im Bereich von circa 22 MPa erzielt (Bild 2). Während reine flambasierte Behandlungen – mit Ausnahme der Sauerstoffflamme – nur moderate Steigerungen in der Haftfestigkeit brachten, konnten die Ausgangswerte durch die atmosphärischen Plasmavorbehandlungen zum Teil deutlich übertroffen werden. Insbesondere

die auf einer Barriereentladung beruhenden Vorbehandlungsverfahren (Piezobruse PZ3, MSDBD) resultierten in Haftungsverbesserungen zwischen rund 20 und 45 % gegenüber den unbehandelten Referenzproben. Bei all diesen Proben wurden entsprechend DIN EN ISO 10365 ausschließlich Kohäsionsbrüche im verwendeten Klebstoff beobachtet, es gab keinerlei Adhäsionsversagen in der Grenzschicht zwischen CFK-Bauteil und eingesetztem Klebstoff (Bild 3).

Die Erhöhung der Haftfestigkeit kann mit der Einbindung neuer funktioneller Gruppen in die oberflächennahen Bereiche des CFK-Materials erklärt werden. Auf der Grundlage der durchgeführten XPS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich infolge der Vorbehandlungen die elementenspezifischen Konzentrationen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff verändern (Bild 4). So erhöhte sich der Sauerstoffanteil an der CFK-Oberfläche von ursprünglich rund 14,5 at.-% im Maximum auf über 40 at.-%. Zudem verdreifachte sich der Anteil stickstoffhaltiger Gruppen durch die Plasmabehandlungen mit Luft als Reaktionsgas auf rund 7,0 at.-%, nach einer Flammbehandlung änderte sich der Stickstoffgehalt in der Epoxidoberfläche erwartungsgemäß nur geringfügig.

Atmosphärendruckplasma-basierte Vorbehandlungsmethoden	
T-Spot (TIGRES GmbH)	P = 300 W, Luft, v = 150 mm/s, BA = 10 mm, RA = 3 mm, 1 DL
CAT (TIGRES GmbH)	P = 600 W, Luft, v = 200 mm/s, BA = 5 mm, RA = 6 mm, 1 DL
PFW 10 (Plasmatreating GmbH)	P = ca. 1000 W, Luft, v = 300 mm/s, BA = 13 mm, RA = 3 mm, 1 DL
Piezobrush PZ3 (relyon plasma GmbH)	P = 100%, Luft, v = 20 mm/s, BA = 1 mm, RA = 3 mm, 1 DL
MSDBD (Roplass s.r.o.)	P = 30 W, Luft, BA = ca. 0,3 mm, Behandlungszeit = ca. 10 s
T-Spot SiO _x	P = 300 W, Luft, 2,0 ml/min HMDSO, v = 100 mm/s, BA = 10 mm, RA = 3 mm, 2 DL, zuzüglich 1 DL Plasmanachaktivierung
T-Spot SiO _x + Primer	wie „T-Spot SiO _x “ zuzüglich Aufspritzen eines Primers SuraLink21
T-Spot SiO _x -Primer-Kompositschicht 1	P = 230 W, Luft, 3,0 ml/min HMDSO, 0,10 ml/min SuraLink21, v = 100 mm/s, BA = 10 mm, RA = 3 mm, 3 DL
T-Spot SiO _x -Primer-Kompositschicht 2	P = 230 W, Luft, 3,0 ml/min HMDSO, 0,35 ml/min SuraLink21, v = 100 mm/s, BA = 10 mm, RA = 3 mm, 3 DL
Flambasierte Vorbehandlungsmethoden	
Flamme F1	Propan/Luft-Verh. 1/25, v = 250 mm/s, BA = 25 mm, 1 DL,
Flamme F1 + Primer	wie „Flamme F1“ zzgl Aufspritzen eines Primers (SuraLink21)
Flamme F3	Propan/Luft-Verh. 1/25, v = 250 mm/s, BA = 25 mm, 4 DL,
Flamme F3 + Primer	wie „Flamme F3“ zuzüglich Aufspritzen eines Primers (SuraLink21)
Flamme F4	Propan/Sauerstoff-Verh. 1/12, v = 400 mm/s, BA = 40 mm, 2 DL
Pyrosil® Pyr1	Propan/Luft-Verh. 1/20, STS 0,4 %, v = 250 mm/s, BA = 25 mm, 4 DL
Pyrosil® Pyr1 + Primer	wie Pyr1 zuzüglich Aufspritzen eines Primers (SuraLink21)
Pyrosil® Pyr2	Propan/Luft-Verh. 1/20, STS 0,5 %, v = 250 mm/s, BA = 25 mm, 6 DL
Pyrosil® Pyr2 + Primer	wie Pyr2 zuzüglich Aufspritzen eines Primers (SuraLink21)
Pyrosil® Pyr3	Propan/Luft-Verh. 1/20, STS 0,4 %, v = 250 mm/s, BA = 25 mm, 2 DL
Pyrosil® Pyr3 + Primer	wie Pyr3 zuzüglich Aufspritzen eines Primers (SuraLink21)

P: elektrische Leistung, v: Verfahrgeschwindigkeit, BA: Brennerabstand, RA: Rasterabstand, DL: Anzahl der Durchläufe, STS: Gasdosiereinheit von Sura Instruments

Tabelle 1 > Prozessparameter für die Vorbehandlung

© Innovent

Der Anstieg des Sauerstoffgehalts in der Oberfläche kann insbesondere auf die Bildung von C=O-Doppelbindungen und Carboxylgruppen zurückgeführt werden [2]. Was bei der Analyse der Haftfestigkeitsuntersuchungen zudem auffällt (Bild 2) ist die sehr deutliche Abnahme der Festigkeitswerte für die Proben, die mithilfe atmosphärischer Plasmen oder mittels Beflammungstechnik beschichtet worden sind. Die beobachtete Absenkung der Haftfestigkeitswerte geht einher mit dem Auftreten ausschließlich adhäsivem Bruchversagen in der Grenzfläche von Klebstoff und CFK-Bauteil. Aus quantitativen XPS-Untersuchungen der Siliziumkonzentrationen an den Grenzflächen konnten Rückschlüsse auf das Adhäsionsversagen an der Überlappungsstelle des Verbundes gezogen werden. So wurde gezeigt, dass das Haftungsversagen intrinsisch in der dünnen SiO_x-Schicht stattgefunden hat, wobei die Haftung der SiO_x-Zwischenschicht zum CFK-Material das eigentliche Problem darstellt und nicht die Haftung der SiO_x-Zwischenschicht zum gewählten Klebstoff [2].

Die Frage nach den Zusammenhängen

Inwiefern es zwischen Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einem Klebstoff (oder Lack)

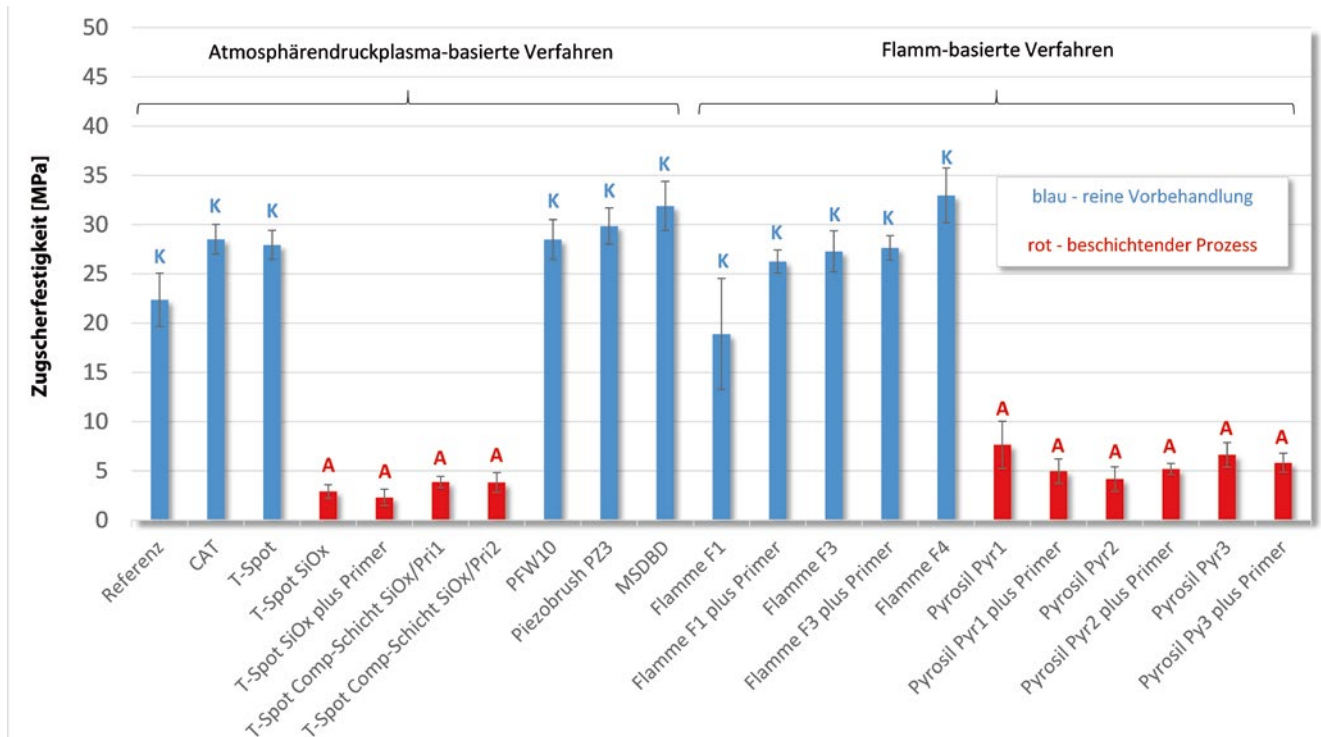


Bild 2 > Zugscherfestigkeiten verklebter und danach künstlich gealterter CFK-Probekörper (A: Adhäsionsbruch, K: Kohäsionsbruch, Klebstoff: ScotchWeld DP460, Belastung: 72 h Wasserlagerung bei 80 °C)

© Innovent

und der Haftung einer entsprechenden Verklebung (oder Lackierung) einen Zusammenhang gibt, diese Frage wird intensiv diskutiert. So ist es bisher nicht gelungen, die Festigkeit einer Klebverbindung aus den grenzflächenenergetischen Größen zu berechnen, auch der Benetzungswinkel stellt kein Maß für die Höhe der an der Grenzschicht vorhandenen Bindungskräfte dar [3]. Gestützt wird diese Aussage durch Arbeiten, die zeigen, dass eine gute Benetzbarkeit noch keine ausreichende Haftung garantiert [4], was auch in der hier vorliegenden Untersuchung gezeigt werden konnte. Insofern ist der Umstand, dass der bei einer Plasmabehandlung entstehende Einbau von sauerstoffhaltigen funktionalen Gruppen in die Oberfläche mit einer Verbesserung der Haftfestigkeiten von Verklebungen korreliert, ein interessanter Punkt [4]. Dieser Aspekt wird auch durch Untersuchungen zum zeitlichen Trend der Klebfestigkeit von PA6-Verbunden und der Oberflächenspannung bestätigt. Hier korrelierten diese beiden Eigenschaften direkt mit der oberflächennahen Konzentration an Sauerstoff, was auf eine entscheidende Rolle der Sauerstoffkonzentration für die Klebfestigkeit hindeutet [5]. In weiteren Untersuchungen konnte speziell für die Vorbehandlung von CFK-Bauteilen mit atmosphärischen Plasmen und deren nachfolgende Verklebung eine deutliche Verbesserung der Haftung gezeigt werden [6]. Leider wurde in diesen Arbeiten ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Wasserbenetzungswinkel beziehungsweise der Oberflächenenergie und der gemessenen Verbundfestigkeit nicht näher beleuchtet.

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Benetzbarkeit und Oberflächenenergie ist ersichtlich, dass alle Vorbehandlungsmethoden zu einem Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenenergie führten, und das in einem relativ begrenzten Bereich zwischen circa 6 und 12 mN/m. Im gleichen Moment streuen allerdings die Werte zur Wasserbenetzbarkeit in einem weiten Bereich zwischen kleiner 5° und mehr als 70°. Ein direkter Zusammenhang ist zwischen diesen Größen nicht erkennbar [2]. Durch eine Gegenüberstellung von polarem Anteil der Oberflächenenergie und den beobachteten Haftkräften lassen sich die untersuchten Vorbehandlungen direkt miteinander vergleichen [2]. Obwohl die polaren Anteile der Oberflächenenergie für die einzelnen Vorbehandlungsverfahren

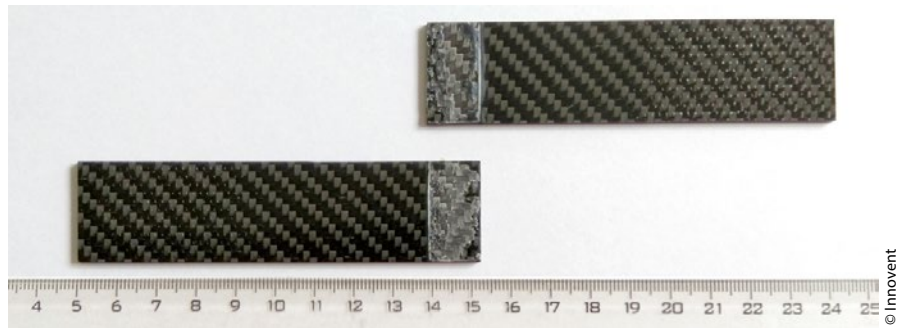


Bild 3 > Beispiel für kohäsives Bruchversagen (Vorbehandlungsparameter Flamme F3)

ren in ähnlichen Wertebereichen liegen, unterscheiden sich die Haftungswerte für die beiden Gruppen (reine Aktivierung beziehungsweise beschichtend) sehr deutlich. Zudem, richtet sich der Blick nur auf

die reinen Vorbehandlungsmethoden (also nicht beschichtend), so ist ein direkter Zusammenhang zwischen polarem Anteil der Oberflächenenergie und den Haftfestigkeitswerten eher nicht zu erkennen [2].

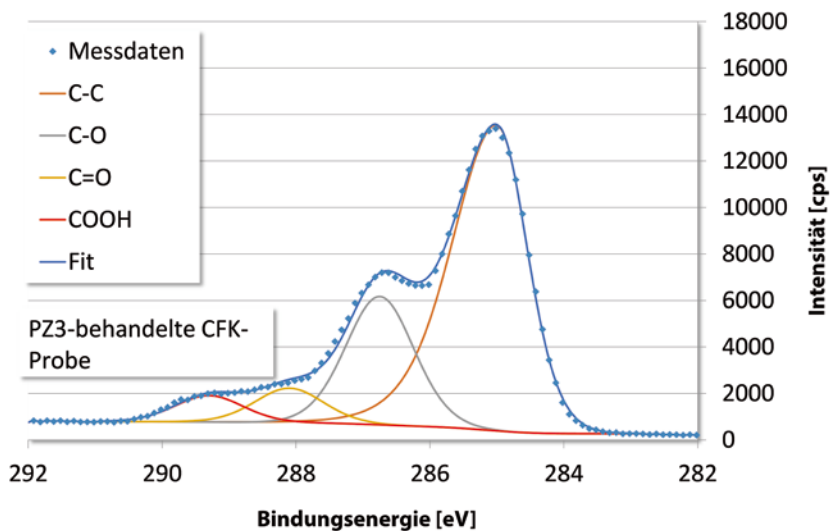
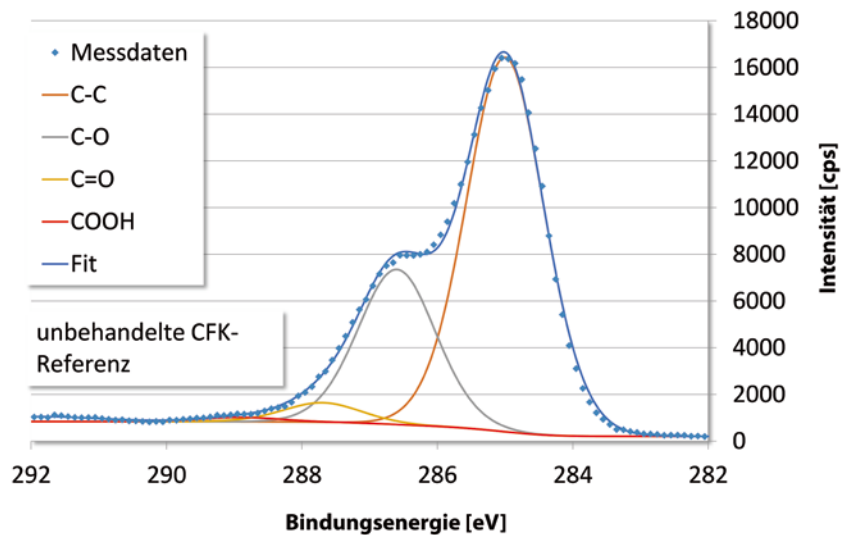


Bild 4 > XPS-Auswertung der Bindungszustände des Kohlenstoff C1s Signals für eine nicht vorbehandelte CFK-Referenzprobe (oben) und für eine PZ3-behandelte CFK-Probe (unten)

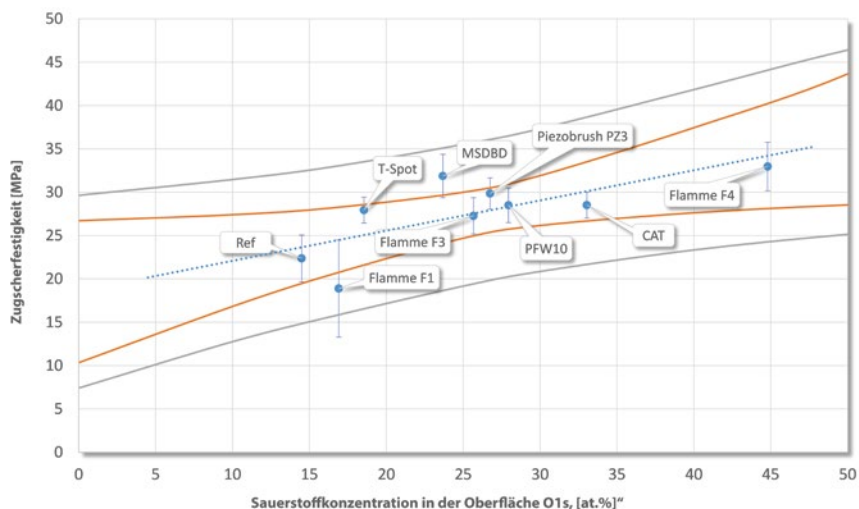


Bild 5 > Vergleich des Sauerstoffgehalts in der Oberfläche des vorbehandelten CFK-Materials mit den gemittelten Zugscherfestigkeiten der entsprechenden Verbünde. Die orangenen Linien entsprechen den Konfidenzgrenzen, die grauen Linien entsprechen den Vertrauensgrenzen. Die blaue gepunktete Linie kennzeichnet die Trendlinie der Datenpunkte.

Für die nicht zur Schichtbildung führenden Plasmaaktivierungen und Beflammungen wurden zusätzliche XPS-Untersuchungen an den behandelten CFK-Oberflächen durchgeführt. Ziel war es, den Sauerstoffgehalt und die Bindungszustände des Kohlenstoffs (Bild 4) in den Oberflächen zu bestimmen, und diese sodann im Kontext mit den beobachteten Haftwerten zu sehen (Bild 5).

Dabei zeigt sich, dass je höher der durch die Vorbehandlung generierte Sauerstoffanteil in der CFK-Oberfläche ist, desto besser stellt sich die Haftung der Verbunde dar. In einer mit den Daten durchgeführten Varianzanalyse (ANOVA, Software statistics Centurion XVII) unterschreitet der Signifikanzwert (p-Wert) den Wert von 0,05, das heißt, dass es eine statistisch signifikante Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt an der Oberfläche und der Zugscherfestigkeit bei einem Konfidenzniveau von 95 % oder höher gibt. Zudem zeigt der Korrelationskoeffizient der R²-Statistik eine moderate (lineare) Abhängigkeit zwischen Zugscherfestigkeit und Sauerstoffgehalt. Der Großteil der Werte liegt dabei innerhalb der Konfidenzgrenzen (orange).

Zusammenfassung

Die sicherlich wichtigste Aussage aus diesen und vorangegangenen [7] Untersuchungen besteht darin, dass eine gute Benetzung der Oberfläche für eine Klebung notwendig, aber nicht ausreichend ist. Entsprechende Kontaktwinkeluntersuchungen sind daher durchaus sinnvoll. Allerdings

sollte der Anwender berücksichtigen, dass eine Prozessentwicklung beziehungsweise -kontrolle unbedingt durch Haftfestigkeitsprüfungen gestützt sein sollte.

Eine Atmosphärendruckplasma- oder Flammvorbehandlung erhöht sowohl die Benetzbarkeit der CFK-Oberfläche mit Wasser – bei den Beschichtungen sogar signifikant – als auch den polaren Anteil der Oberflächenenergie deutlich. Die Behandlungen führen zu einer Verbesserung der Haftung verklebter CFK-Bauteile, im Maximum um etwa 45 %. Dabei wurden ausschließlich Kohäsionsbrüche im Klebstoff beobachtet. Der Einsatz insbesondere einer sauerstoffhaltigen Flamme (Flamme F4) resultiert in einer deutlichen Haftungsverbesserung, auch die beiden DBD-Systeme (Piezobrush PZ3, MSDBD) zeigen sehr gute Wirkungen bei relativ geringem Plasma-Leistungseintrag und damit verbundenem geringen Schadstoffausstoß. Es zeigte sich, dass die gemessenen Zugscherfestigkeiten mit dem Sauerstoffanteil in der vorbehandelten CFK-Oberfläche in direktem Zusammenhang stehen.

Im Gegensatz dazu führte die Verwendung einer eigentlich haftvermittelnden Zwischenschicht, abgeschieden mittels Flamme oder Atmosphärendruckplasma, zu einer deutlichen Reduzierung der Haftungswerte der verklebten CFK-Bauteile, obgleich für diese beschichtenden Vorbehandlungen auch hohe polare Anteile der Oberflächenenergie bestimmt worden waren. Hier wurden ausschließlich Adhäsionsbrüche beobachtet. Das Versagen erfolgte intrinsisch in der SiO_x-Zwi-

schenschicht und primär nahe der CFK-Oberfläche.

Danksagung

Die Autoren danken Kathrin Höse und Sven Hartmann für die technische Unterstützung bei der Realisierung dieser Studie sowie bei der Firma Tigres GmbH für die Leihgabe des T-Spot und des CAT-Systems.

Literaturhinweise

- [1] M. Sauer, Composites United e.V., Composites-Marktbericht 2020 Globale „CF – Produktionskapazitäten“, Januar 2021, https://composites-united.com/wp-content/uploads/2020/01/GER_CUeV_Marktbericht_2020_CFCap.pdf, aufgerufen am 19.10.2021
- [2] A. Pfuch, O. Beier, Gitter, B. Kretzschmar, T. Seemann, M. Goetjes, „CFK-Bauteile: Einfluss physikalischer Vorbehandlungen auf die Verklebung“, Galvanotechnik 12/2021, S. 1606-1613
- [3] G. Habenicht; „Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen“. 6. akt. Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008, S. 348
- [4] M. Lake; „Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung - Vorbehandeln, Beschichten, Bedrucken, Funktionalisieren, Prüfen“ 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2016
- [5] R. Wilken et al. (2018) Vorbehandlung von Kunststoffen. In: Doobe M. (eds) Kunststoffe erfolgreich kleben. Springer Vieweg: Wiesbaden, 2018
- [6] O. Reichelt; „Plasma-Oberflächenbehandlung von CFK zur Verbesserung der adhäsiven Klebeigenschaften“; Masterarbeit, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2017
- [7] A. Pfuch, S. Schiemann, I. Erler, A. Heft, A. Schimanski; „Zerreißprobe für den Lack“, Kunststoffe 3/2007, S. 30-34

Autoren

Dr. Andreas Pfuch
– korrespondierender Autor –
(ap@innovent-jena.de)

Dr. Björn Kretzschmar
Oliver Beier
Thomas Seemann
Martina Goetjes
Uwe Gitter
Innovent e.V., Jena