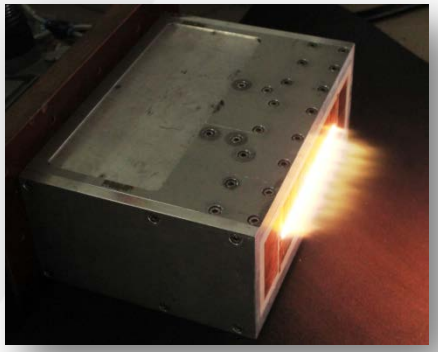
Großflächige Atmosphärendruck-Plasmabehandlung Bindeglied zwischen Flammenpyrolyse und Plasmaspritzen

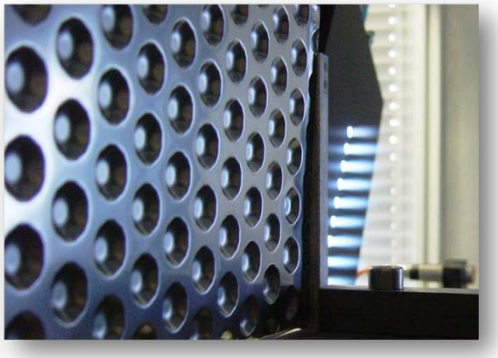
Dipl.-Ing. Liliana Kotte,
Dipl.-Ing. Julius Roch, Dr. Ing. Gerrit Mäder

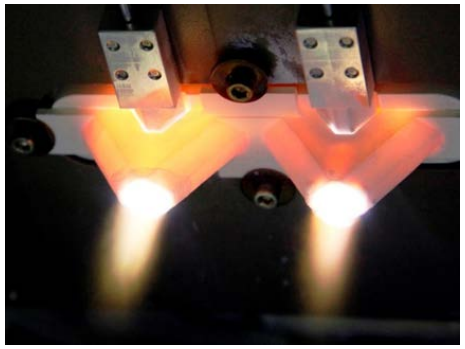
Fraunhofer IWS Dresden

Inhalt

1. Motivation
2. LARGE-Plasmaquelle, Funktionsprinzip, Charakteristik
3. Einsatzbeispiele der LARGE-Plasmaquelle
   - Vorbehandlung von CFK
   - Ölentfernung auf Aluminium
   - SiO_2-Beschichtung von Metallen
4. Mobiler LARGE
5. Zusammenfassung



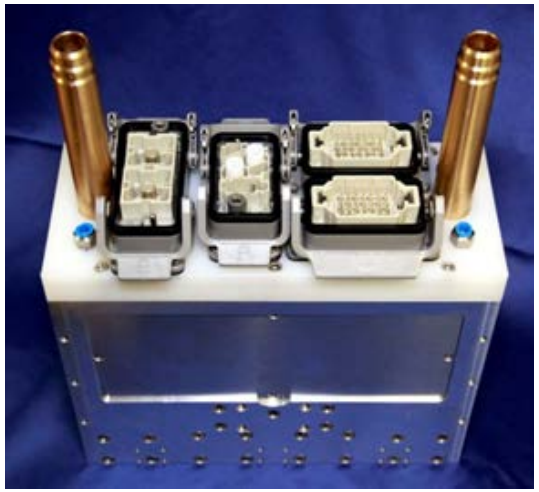


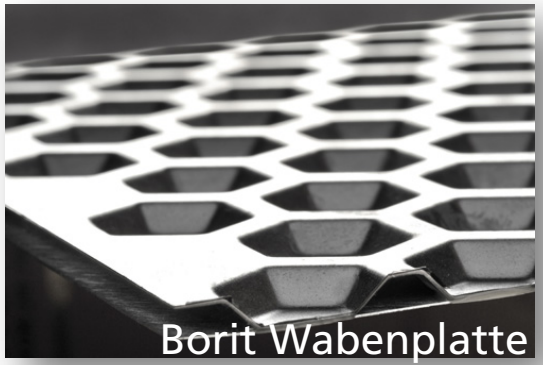


Motivation

Ansprüche an die LARGE-Plasmaquelle:

- Behandlung großer Flächen
- Betrieb bei Atmosphärendruck
  ⇨ keine Schleusensysteme
- Variabler Arbeitsabstand für die Bearbeitung von 3-D-Bauteilen
- Integrierbarkeit in die Prozesskette (z. B. durch Roboterhandling)
- Große Vielfalt an Plasmagasgemischen: Druckluft, N_2 und Mischungen aus Ar + O_2, H_2, CO_2, NH_3
- Adaption eines Remotegassystems
  ⇨ Schichtabscheidung ohne Kontamination der Plasmaquelle



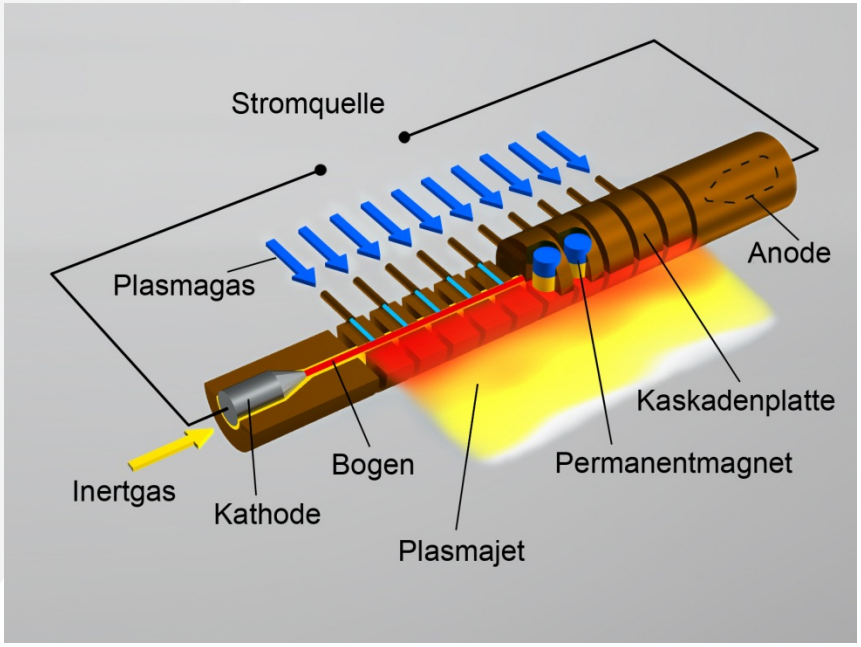


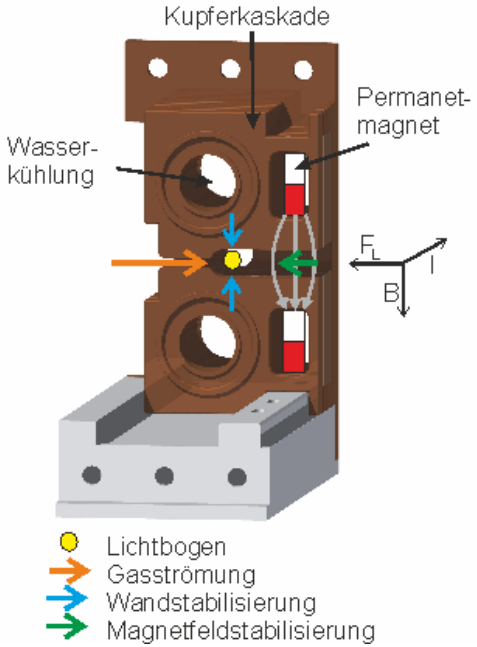
Borit Wabenplatte

LARGE-Plasmaquelle

- Gleichspannungsbogenentladung (thermisches Plasma)
- Magnetfeldstabilisierter Lichtbogen
- Kaskadierte Zündung

⇨ Skalierbare lineare Plasmaquelle, bisher realisierte Maximallänge: 350 mm

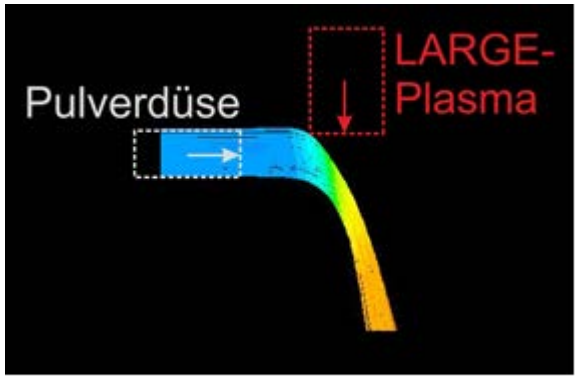


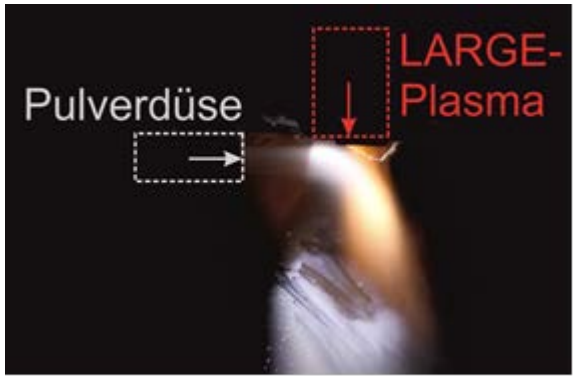


Strömungssimulation

FLUENT-Berechnungen zur Strömungssimulation ⇨ Zugeschnitten auf den zu untersuchenden Prozess werden Simulationsmodelle zum einfachen und sicheren rechentechnischen Bestimmen der Strömungsvorgänge entwickelt.

- Gasströmungen
- Wechselwirkung von Partikeln innerhalb einer Gasströmung
- Simulation von Gasströmungen und Schichtabscheidungen (inkl. Modellbildung) innerhalb von Reaktoren
- Wärmeübertragung
- Gasströmungen in Volumenplasmaquellen

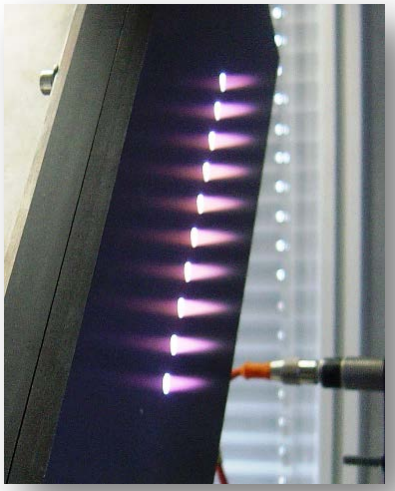




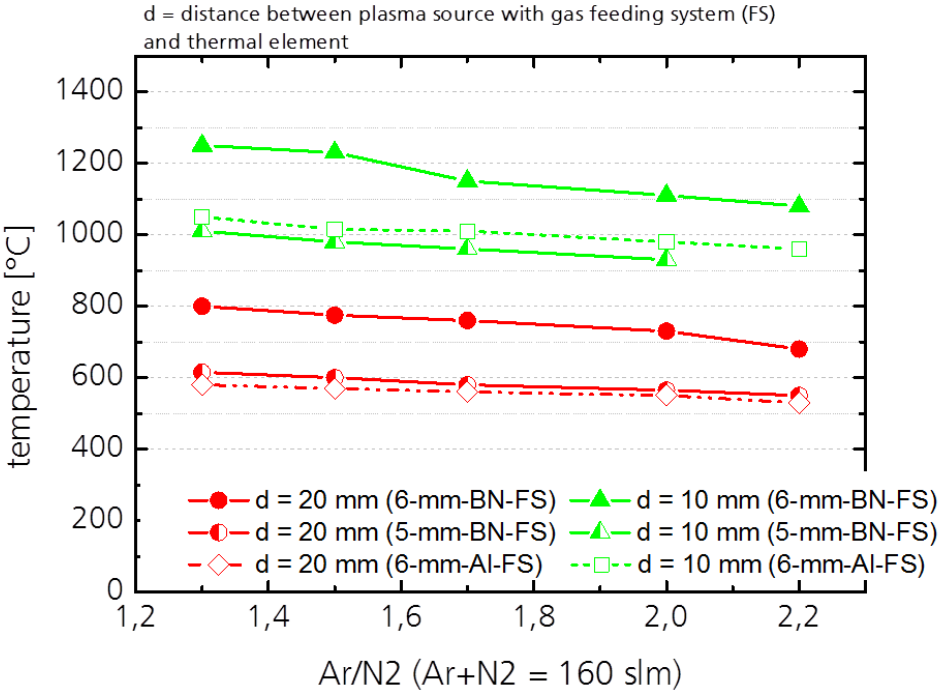
Oben: Simulation der Flugbahn und des Aufschmelzverhaltens von 25 µm Partikeln
Unten: Foto mit ca. 25 µm Partikeln

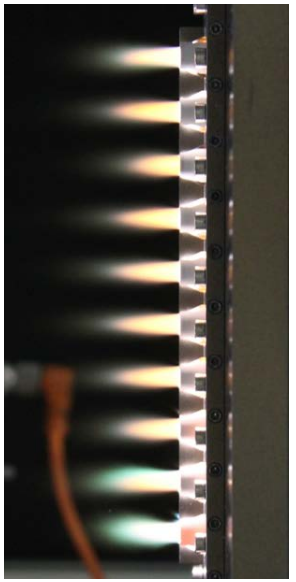
LARGE – Remotegassystem

- Zugabe von Precursoren und schichtbildenden Substanzen ohne direkten Kontakt mit der Plasmaquelle (Langzeitstabilität)
- Anwendung der Strömungssimulation für das Design der Flansches
- Design und Material beeinflussen maßgeblich Umsetzung, Auftrag und Verteilung der Substanzen



LARGE-150-Plasmaquelle mit anodisierten $AlMgSi_1$-Flansch



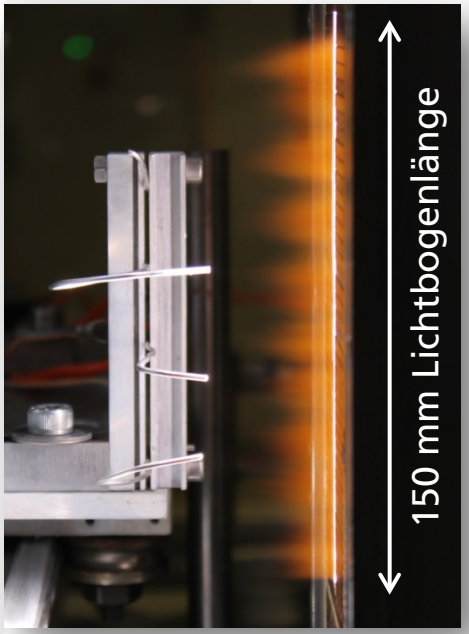


LARGE-150-Plasmaquelle mit BN-Flansch

LARGE – Charakterisierung

- Temperaturbestimmung des Afterglow-Plasmas mittels Thermoelement
- Untersuchte Plasmagasmischungen: DL, N_2, Ar + N_2 / O_2 / CO_2 etc.

⇨ Temperatur des Afterglow-Plasma abhängig von der Natur und Zusammensetzung des Plasmagases



Temperaturbestimmung mit S-Typ Thermoelemente (TE)

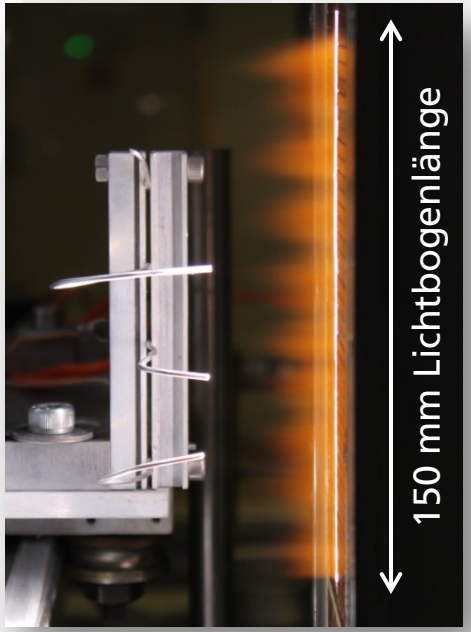
Plasmagas	Gasmenge [slm]	Temperatur [°C]
Ar + N_2	140	580
Druckluft	140	1010
N_2	140	1290

Gemessen in der Plasmaflamme im Abstand von 8 cm

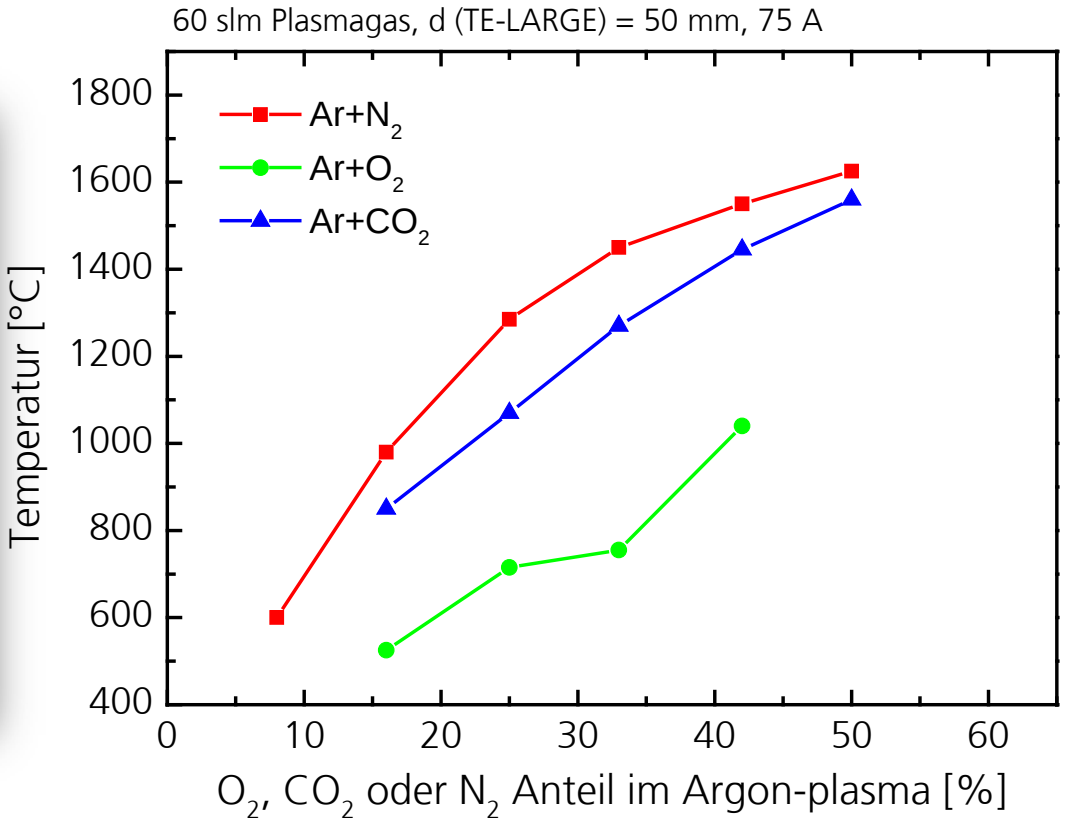
LARGE – Charakterisierung

- Untersuchte Plasmagasmischungen: DL, N_2, Ar + N_2 / O_2 / CO_2 etc.

⇨ Temperatur des Afterglow-Plasma abhängig von der Natur und Zusammensetzung des Plasmagases



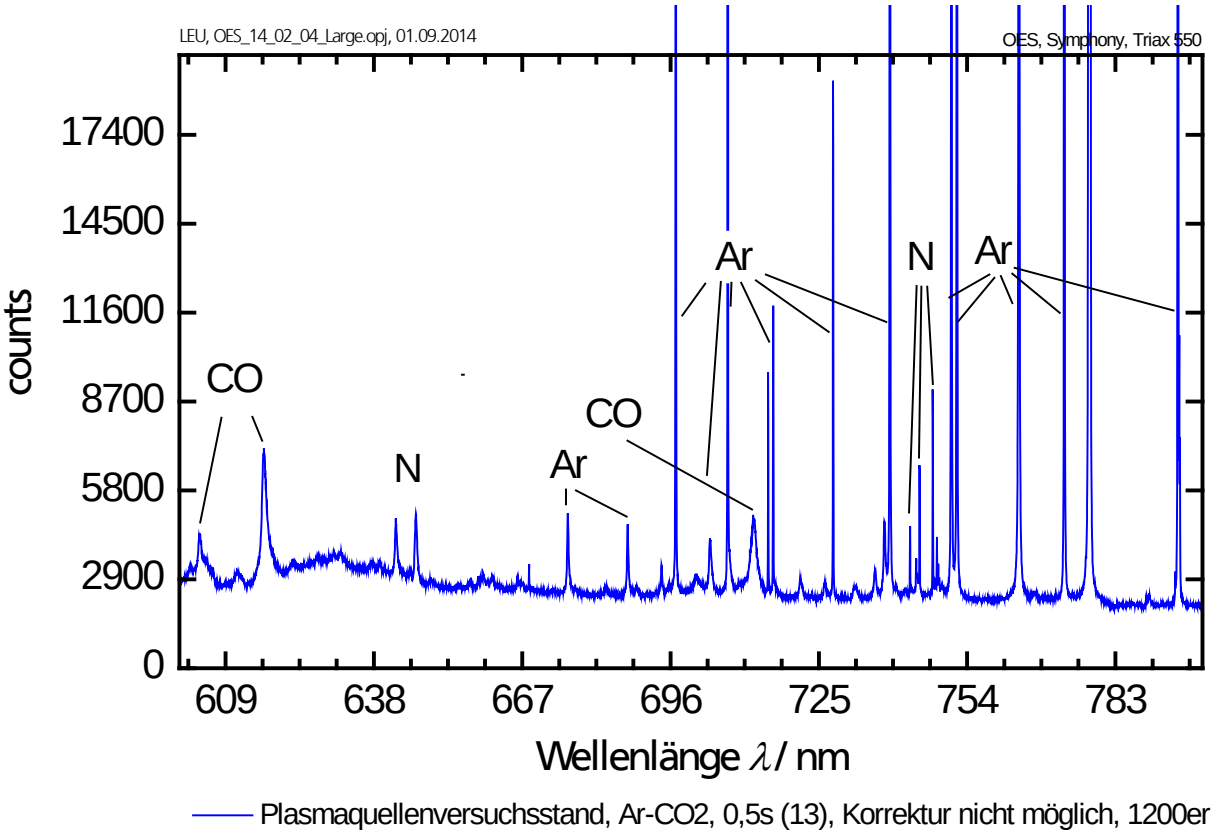
Temperaturbestimmung mit S-Typ Thermoelemente (TE)



LARGE – Charakterisierung

- Untersuchung mit optischer Emissionsspektroskopie (OES)

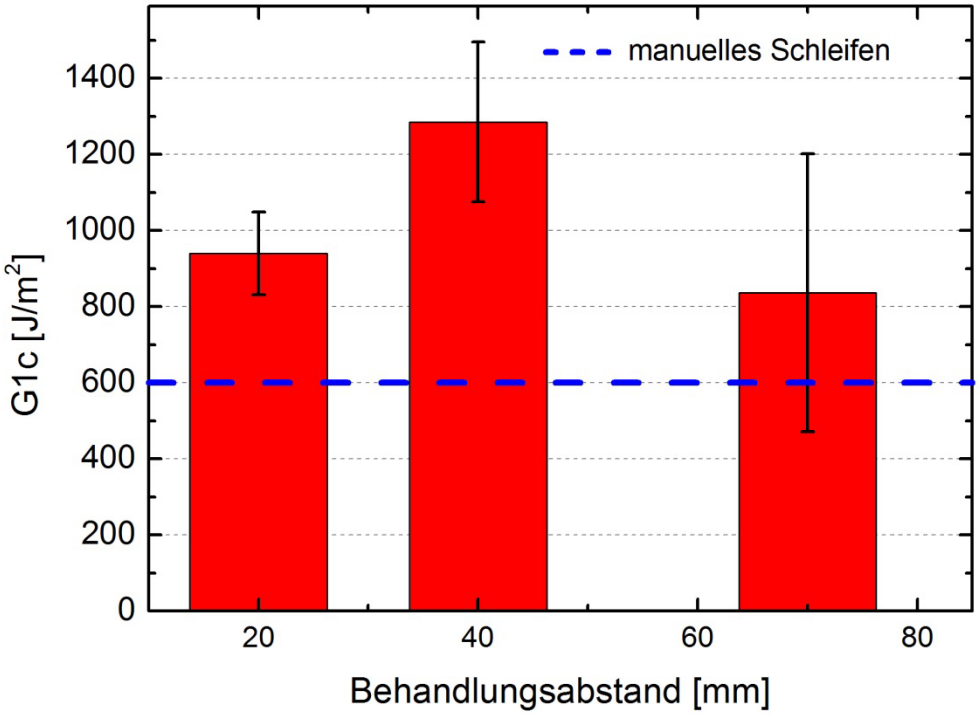
⇨ freie Radikale, atomare und molekulare Spezies



Plasmabehandlung von CFK

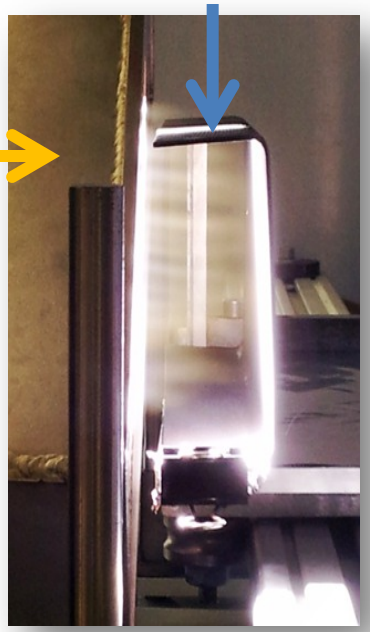
- Entfernung von Trennmittelrückständen mit einem Ar+O_2-Plasma
- Plasmaaktivierung im Abstand von 20, 40 und 70 mm

⇨ besten Ergebnisse beim Abstand von 40 mm



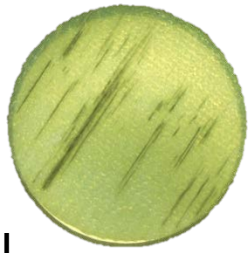
LARGE – Plasmaquelle (150 mm) 40° geneigt, Ar+O_2-Plasma

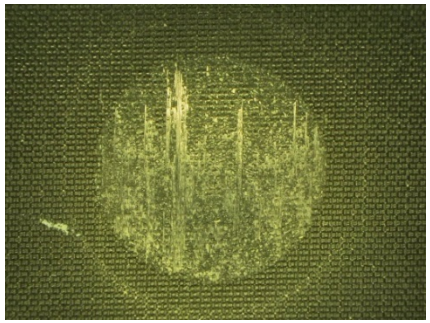
CFK, U-Profil



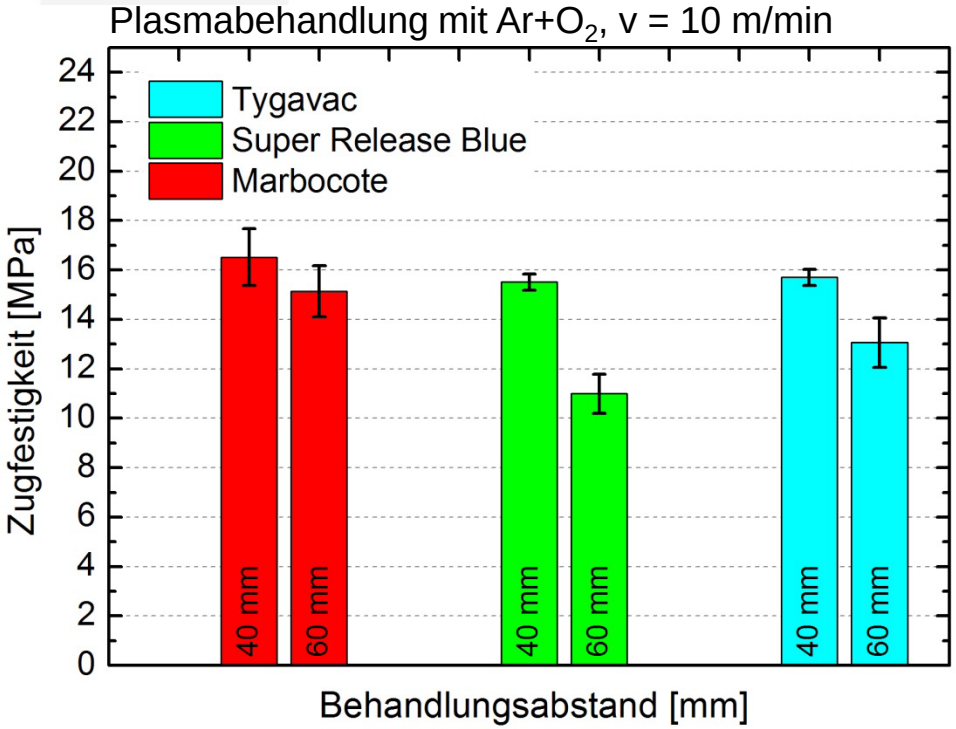
Plasmabehandlung von CFK

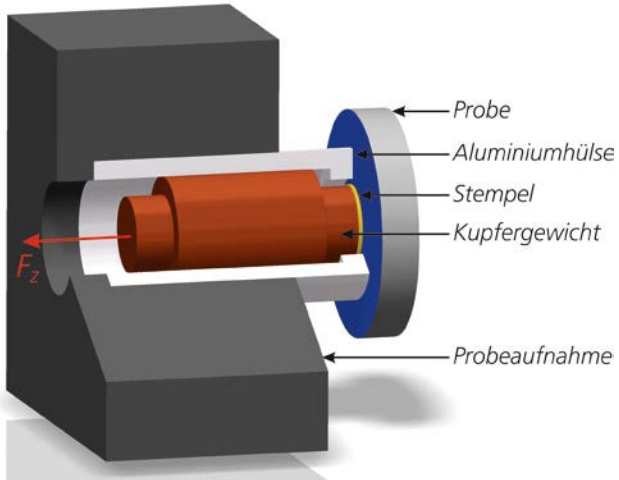
- Versagen der Haftung im CFK selbst
- Haftung stark abhängig vom Behandlungsabstand
- Haftung unabhängig vom CFK-Trennmittel





Bruchbild: li. Stempel, re. CFK
kohäsives Versagen des Klebstoffes





Stirnabzugstest (DIN EN ISO 4624) mit
LUMiFrac-Gerät (Zentrifugalkrafteinwirkung)

Plasmabehandlung von CFK

- XPS Analyse der CFK Oberfläche nach einer Ar+O_2 Plasmabehandlung
- Umwandlung des Silikons vom Trennmittel in Silikat
  ⇨ Verstärkung der Haftfestigkeit

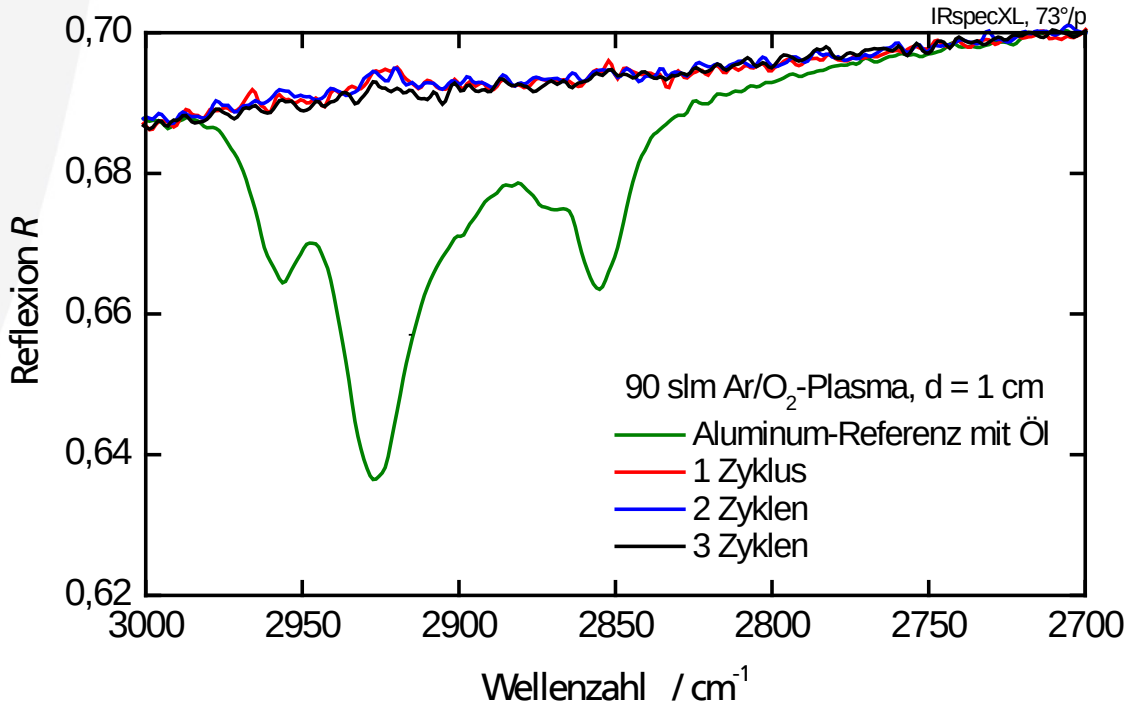
Elements		C	N	O	Si	S	Silicate	Silicon
SRB 4cm	[At.-%]	48.7	4.3	38.1	6.7	1.6	96.0	4.0
SRB 6cm	[At.-%]	61.5	3.3	27.3	6.9	0.9	13.5	86.5
Tyg 4cm	[At.-%]	50.6	5.3	36.3	3.8	2.4	86.5	13.5
Tyg 6cm	[At.-%]	64.7	26.3	-	3.8	0.8	9.5	89.5
Marbocoat 4cm	[At.-%]	55.6	5.7	32.9	1.4	1.6	100	-
Marbocoat 6cm	[At.-%]	66.9	2.7	26.2	2.7	0.4	52	48

XPS-Analyse von Ar+O_2 plasmabehandelten CFK, mit 10 m/min im Abstand von 4 und 6 cm

LARGE-Plasmaquelle zur Ölentfernung auf Aluminium

- Entfernung eines 0,05 – 0,1 mg/cm² Ölfilmes im Plasmafächer
- Bestimmung des Masseverlustes sowie C-H Bande mittels FTIR

  Berechnung der Bandenfläche zwischen 2700 cm^{-1} – 3000 cm^{-1}



LARGE-Plasmaquelle zur Ölentfernung auf Aluminium

- Effektivität des Abbaus abhängig vom verwendeten Plasmagas:

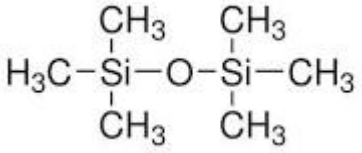
  $Ar+N_2 > Ar+O_2 > Ar+N_2+O_2 > Ar+CO_2$-Plasma

- Bei 0,05 – 0,1 mg/cm² Öl reicht 1 Zyklus zur vollständigen Ölentfernung aus

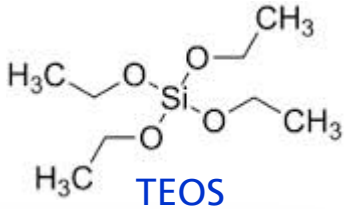
Plasma	∑Gas [slm]	Ar/xx	v [m/min]	Zyklen	Massendifferenz Δm [g]	nach Plasmabehdl. [µg/cm²]	FTIR (Bandenfläche)	Ölentfernung
Referenz Aluminium mit Ölfilm							**-3,59**	
Ölbeseitung im Ofen bei 200°C, 30 min					0,007	0,11	**0,20**	
Ar/N2	100	1,5	20	1	0,0033	0,05	0,03	
Ar/N2	100	1,5	30	1	0,0055	0,09	0,05	***Öl entfernt***
				2	0,0079	0,13	0,09	
				3	0,0086	0,14	0,16	
Ar/N2	100	1,5	50	1	0,0014	0,02	0,17	
				2	0,0026	0,04	-0,12	
				3	0,0064	0,10	0,10	
Ar/O2	90	3,5	30	1	0,0017	0,03	0,16	
				2	0,0020	0,03	0,13	
				3	0,0030	0,05	0,15	
Ar/N2/O2	100	1,5	30	1	0,0038	0,06	-0,32	***Öl-Spuren***
				2	0,004	0,07	-0,46	***Öl vorhanden***
				3	0,0055	0,09	-0,04	
Ar/CO2	80	1,7	30	1	0,0011	0,02	0,21	
				2	0,0026	0,04	-0,09	
				3	0,0035	0,06	0,13	

liliana.kotte@iws.fraunhofer.de

SiO_2-Beschichtung von Metallen

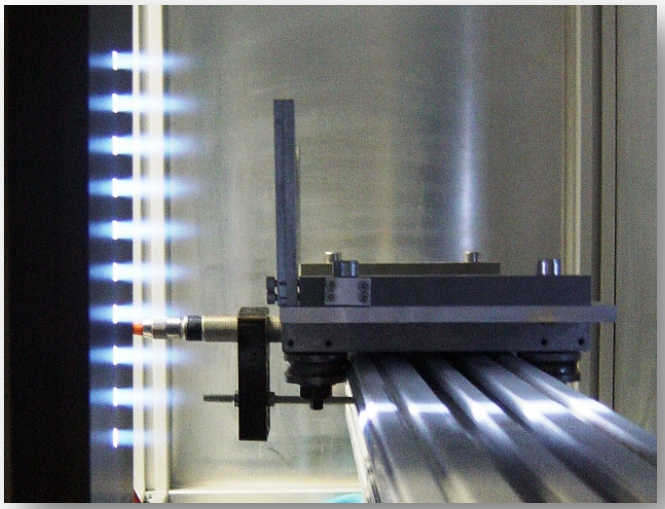


HMDSO



TEOS

- Plasmagas: 90 – 180 slm Ar+N_2 / N_2 / DL
- Precursor:
  - HMDSO ⇨ SiO_xC_y Schicht
  - TEOS ⇨ SiO_2
- Abscheidegeschwindigkeit bis 15 m/min; lineares Bewegungssystem
- Abstand Quelle – Substrat bis 40 mm
- Substratgröße beschränkt durch die Lichtbogenlänge (hier 150 mm)

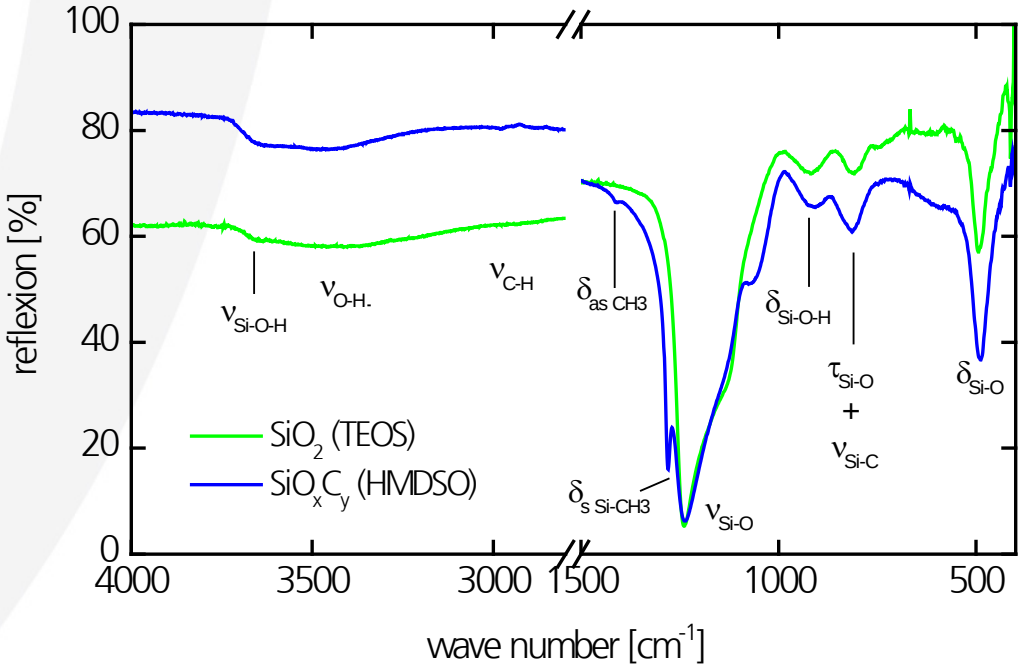


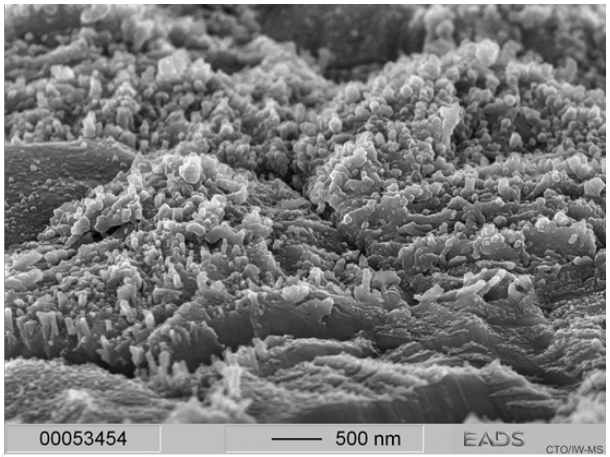
⇨ Filmmorphologie ist abhängig vom gewählten Precursor, Substratmaterial, Arbeitsabstand, Plasmagasmix und Prozessgeschwindigkeit

SiO_2-Beschichtung von Metallen

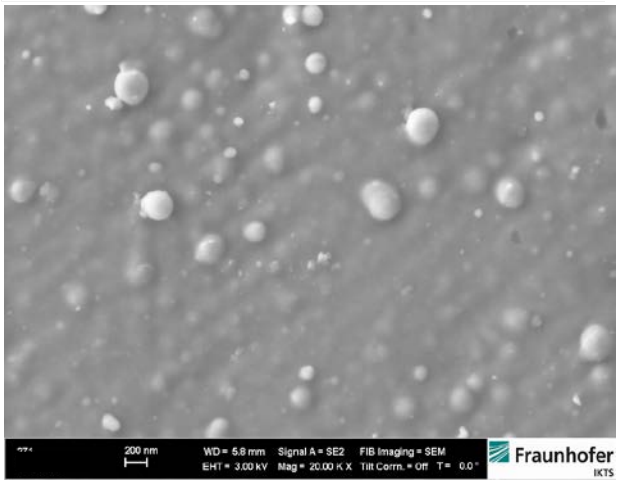
Precursor bestimmt:

- Schichtzusammensetzung
  - HMDSO ⇨ $SiO_{2-x}C_y$ Schicht, ca. 3-5 at.% C
  - TEOS ⇨ SiO_2





SiO_2 (HMDSO) auf Ti_6Al_4V, *d* = **0,5 mm**



SiO_2 auf Edelstahl 1.4301 (3d), *d* = 10 mm

SiO_2-Beschichtung von Metallen

Precursor bestimmt:

- Benetzbarkeit
  - HMDSO ⇨ hydrophobe Schicht
  - TEOS ⇨ hydrophile Schicht

Tab. 2: Probentabelle mit ausgewählten Prozessparametern und Schichteigenschaften abgeschieden mit 150 mm LARGE Plasmaquelle im offenem System; d_{Quelle} – Abstand Plasmaquelle – Substrat, T_s – Starttemperatur des Substrates, d_{SiOx} - Dicke der Beschichtung, KW_{H2O} – Wasserkontaktwinkel, E_{OF} – Oberflächenenergie bestimmt nach Owens und Wendt, E_{polar} – polarer Anteil der Oberflächenenergie

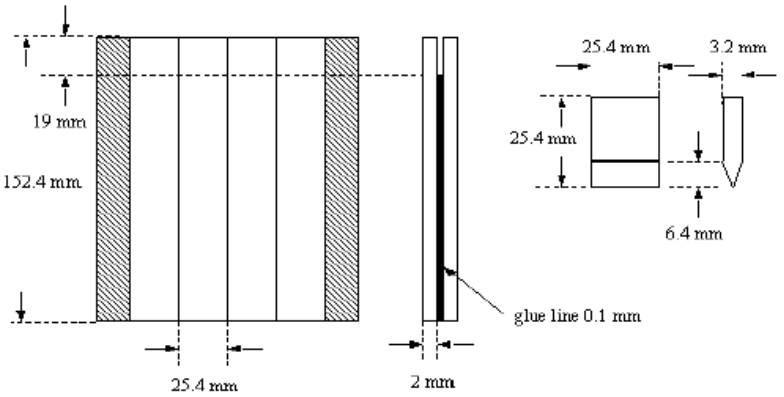
Probe	*Precusor*	*FTIR*	*d_{Quelle} (mm)*	*T_S (°C)*	*$d\,SiO_x$ (nm)*	*KW_{H_2O} (°)*	*E_{OF} [mN/m]*	*E_{polar} (mN/m)*
P332	HMDSO	SiO_xC_y	10	RT	302	88 ± 3	26	6
P331	HMDSO	SiO_xC_y	20	RT	203	87 ± 2	28	5
P333	HMDSO	SiO_xC_y	20	RT	257	86 ± 2	28	6
P334	TEOS	SiO_x	10	200	172	24 ± 3	70	35
P336	TEOS	SiO_x	10	200	139	32 ± 2	65	31
P337	TEOS	SiO_x	20	200	117	37 ± 2	62	29

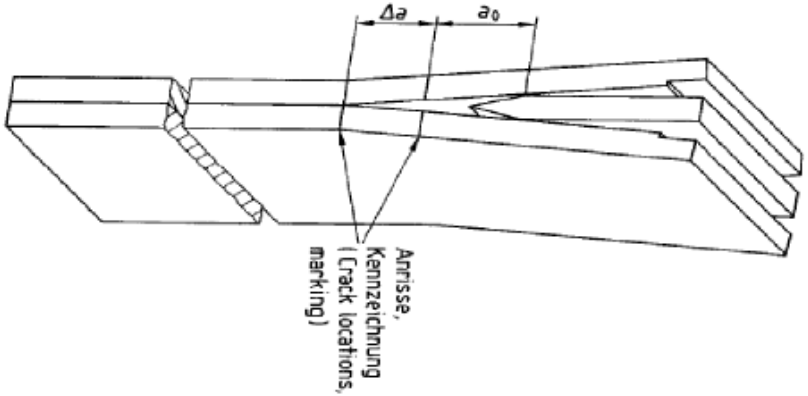
Quelle: L. Kotte, Jahrbuch der Oberflächentechnik Bd.68, Leuze Verlag, 2012

Beispiel: Verkleben von Ti_6Al_4V mit SiO_2-Schichten

Keiltest (DIN 65448) für strukturelle Klebstoffe in der Luft- und Raumfahrt

- Verklebung von Ti_6Al_4V-Blechen mit 100 nm SiO_2(TEOS)- bzw. SiO_xC_y(HMDSO)-Schicht
- Kleber: FM73 (Epoxid basiert)
- Referenz: NaTESi (Anodisierung), Turco 5578 (NaOH basiertes Ätzbad)



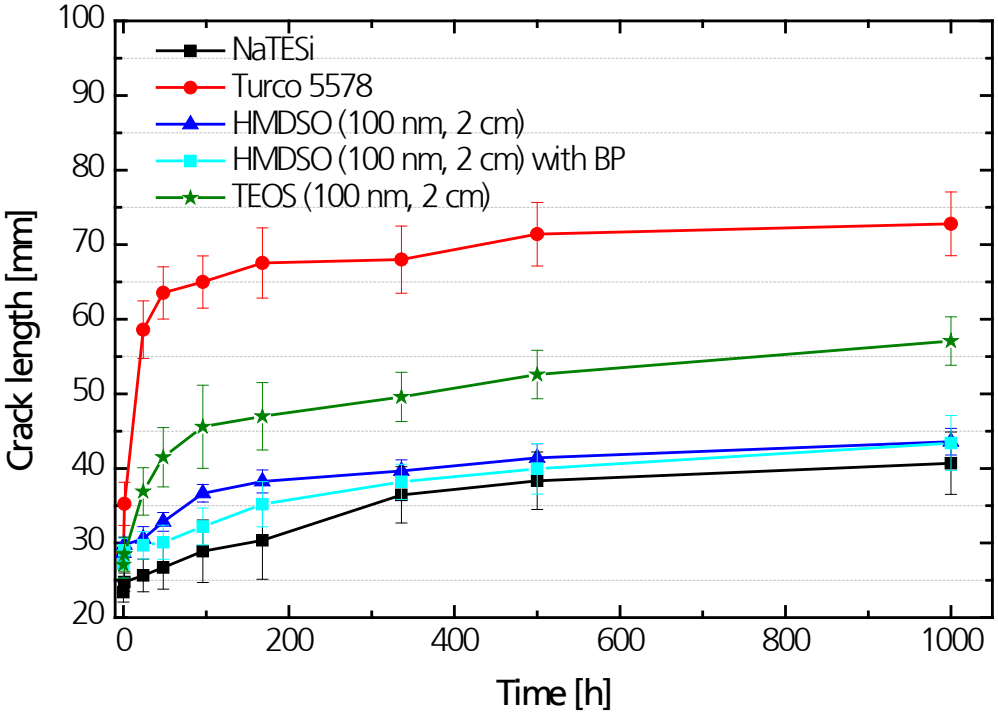


50 °C, 95 % relative Feuchte

Haftfestigkeit von SiO_2-Schichten auf Ti_6Al_4V Keiltest (DIN 65448)

Vergleich der Haftfestigkeit zwischen:

- NaTESi - anodisiert
- Turco 5578 - alkalisches Ätzen
- IWS Plasma-CVD TEOS-Schicht (SiO_2)
- IWS Plasma-CVD HMDSO-Schicht (SiO_xC_y)



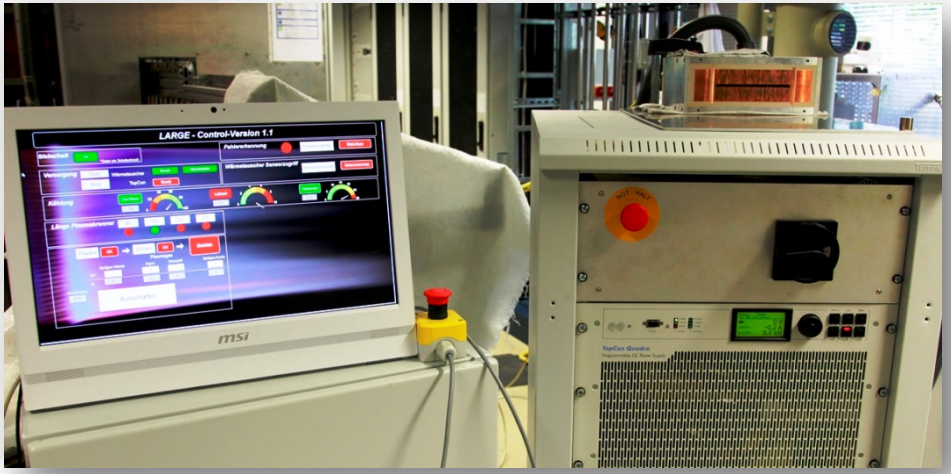
➔ Haftfestigkeit von „IWS-HMDSO-Schichten“ vergleichbar mit NaTESi Referenz (diese muss ersetzt werden)

➔ SiO_2-Schicht weist notwendige Makro- und Mikrostruktur für eine gute Haftvermittlung auf

Mobiler LARGE

Komponenten:

- 150-mm-LARGE Plasmaquelle
- Gleichstromnetzgerät TopCon Quadro (Firma Regatron)
- SPS-Steuerschrank
- User Interface über Touchscreen
- Wärmetauscher bei Bedarf



Mobile 150-mm-LARGE-Plasmaquelle

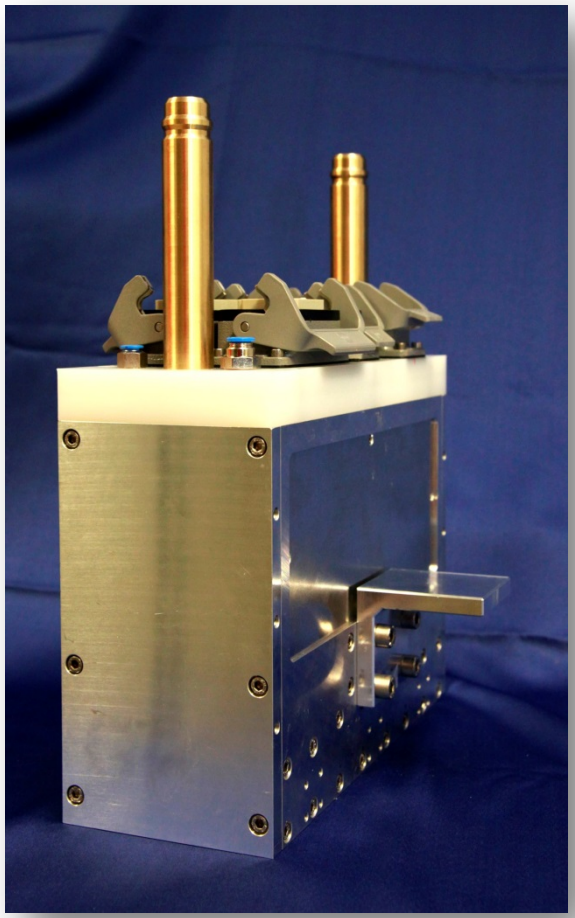
Mobiler LARGE

Einsatzmöglichkeiten:

- Plasmaaktivierung und Reinigung von Metallen, CFK und Polymeren vor Ort beim Kunden
- Installation am Roboterarm möglich
- Einfache Integration in Bandanlagen
- Arbeiten an offener Atmosphäre

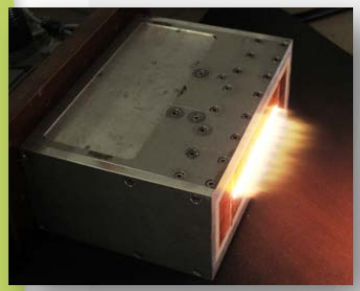
Vom Kunden zu stellen:

- Prozessgas Druckluft u./o. O_2, CO_2, N_2, H_2 …
- Kühlwasser
- Absaugung abhängig vom Prozess



150-mm-LARGE-Plasmaquelle

Zusammenfassung



- LARGE = skalierbare und linienförmige Plasmaquelle
- Charakterisierung des thermischen Plasmas:
  - Temp. abhängig von Plasmagasmix und Aufbau
  - Im Plasma: freie Radikale, atomare und molekulare Spezies
- Plasmamodifikation von:
  - CFK ⇨ Beseitigung von diversen Trennmitteln
  - Aluminium ⇨ Entfernung von Ölfilmen (< 0,1 mg/cm²)
  - Metallen (Bsp.Ti_6Al_4V) ⇨ Abscheidung von SiO_2 und SiO_xC_y-Haftvermittlerschichten; Schichtmorphologie, -aufbau und optische wie mechanische Eigenschaften gezielt einstellbar

⇨ Mobiler LARGE jetzt verfügbar

Teile der präsentierten Ergebnisse entstanden im Rahmen des EU-Förderprojektes Process Line Implementation for Applied Surface Nanotechnologies (PLIANT), www.pliant.eu

liliana.kotte@iws.fraunhofer.de