

Hochleistungsthermoplast-Composit-Werkstoffe in der Luftfahrtindustrie

Karsten Rettig

(Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal)

1. Einleitung

Passagierflugzeuge der neuesten Generation wie der Boeing 787 Dreamliner oder der seit Ende 2015 ausgelieferte Airbus A350 enthalten inzwischen Primärbauteile aus Carbonfaser verstärktem Kunststoff (CFK) mit einem Anteil von über 50 % am Gesamtgewicht. Bedingt durch die bisher über Jahrzehnte hinweg optimierten und etablierten Herstellungsprozesse¹ und die gute Verfügbarkeit der Luftfahrt-Epoxidharze bestehen die Bauteile bislang überwiegend aus faserverstärkten Duroplasten, die bei hohen Temperaturen in Bauteilen entsprechend großen Autoklaven ausgehärtet werden².

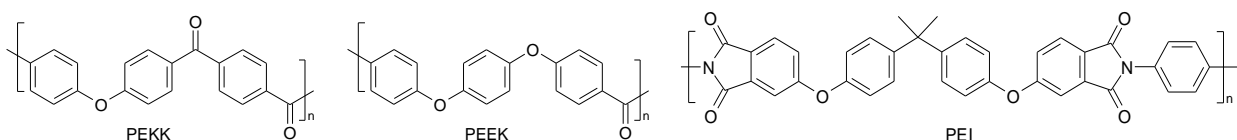
CFK-Bauteile auf Basis thermoplastischer Hochleistungskunststoffe sind bislang sehr teuer, was zum einen durch den hohen Rohstoffpreis der Thermoplaste und zum anderen in der noch aufwendigen Bauteilherstellung und -bearbeitung begründet ist. Weil aber diese Werkstoffe hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen und deswegen das Interesse der Luftfahrtunternehmen geweckt haben, werden große Anstrengungen in automatisierte Produktionsprozesse gesteckt, um die Kosten in der Herstellkette zu senken. Neue Chemieunternehmen mit größeren Produktionskapazitäten drängen auf den Markt und sorgen für mehr Wettbewerb auf dem Gebiet der Thermoplaste. Dieser Preisdruck auf die thermoplastischen Kunststoffe und die Kostensenkungen bei den Herstellprozessen werden langfristig zu niedrigeren Bauteilpreisen führen, die durchaus konkurrenzfähig zu den bislang etablierten Duroplasten sind.

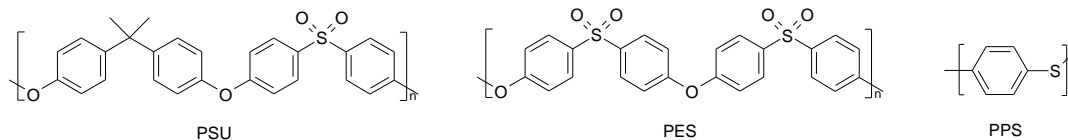
Da der Preisdruck in der Automobilindustrie wesentlich höher als in der Luftfahrt- und Rüstungsindustrie ist, können hochleistungsthermoplastische CFK-Bauteile hier nur bei sehr speziellen Anwendungen eingesetzt werden. Bauteile in großen Stückzahlen könnten z.B. durch ringöffnende ‚in-situ‘-Polyaddition aus Polyamid hergestellt (T-RTM, Thermoplastic Resin Transfer Molding) werden³. Diese Systeme ermöglichen zwar hohe Taktzeiten, erreichen aber bei weitem nicht die materialcharakteristischen Anforderungen der Luftfahrtindustrie.

2. Thermoplaste

2.1 Auswahl

Hochleistungsthermoplaste besitzen, wie der Name schon beschreibt, exzellente Eigenschaften. Das können entweder hohe mechanische Kennwerte wie im Falle der ausgesponnenen Aramid-Faser (Twaron, Kevlar) sein, aber auch extreme Chemikalienbeständigkeit wie das Beispiel der Fluorkunststoffe (Teflon, PVDF) zeigt. Auch die hohen Dauergebrauchstemperaturen wie bei den aromatischen Ketonen (PEEK, PEKK) oder aromatischen Sulfiden (PPS), Sulfonen (PSU) und Ethersulfonen (PES) oder Etherimiden (PEI) können sehr vorteilhaft sein.





Dagegen zeigen technische Standardthermoplaste wie Polyamide (PA), Polyester (PET, PBT), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) oder Polyvinylchlorid (PVC) entweder nicht über ausreichende mechanische, Eigenschaften, und/ oder die Temperaturbeständigkeiten und/ oder die chemische Beständigkeit ist nicht ausreichend.

2.2 Verwendung hinsichtlich Eigenschaften

Polyamide (PPTA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) gehören zwar prinzipiell zur Gruppe der Thermoplaste, jedoch ist eine nachträgliche Verarbeitung dieser Kunststoffe zu einem CFK-Bauteil oder dessen Umformung generell nicht möglich, da sich diese Kunststoffe bereits vor dem Schmelzpunkt chemisch zersetzen. Auch erreichen Polyamide als verstärkende Faser in einer thermoplastischen oder duroplastischen Matrix aus verschiedenen Gründen (u. A. große Eigendehnung) nicht annähernd die mechanischen Eigenschaften wie eine Carbonfaser, weshalb der Einsatz von Polyamiden in der Luftfahrtindustrie bislang fast nur auf den „Nicht-Composit“-Bereich in Form von Geweben zur Wärmedämmung in Triebwerksverkleidungen oder als Wabenkern in Sandwich-Verbundteilen beschränkt ist⁴.

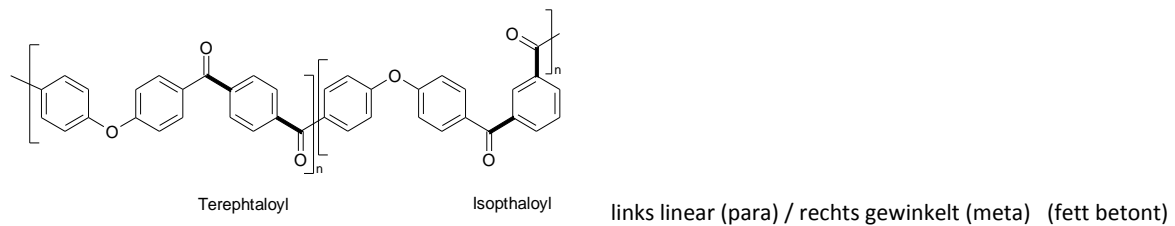
Eine derart gute Chemikalienresistenz wie im Falle des Polyvinylidenfluorids (PVDF) oder auf der Basis geeigneter PTFE-Copolymere ist für die Luftfahrtbranche nicht notwendig, da Strukturbauteile nie mit aggressiven Chemikalien Dauerbelastungen ausgesetzt werden. Einzig Enteisungsmittel (Glykole), Treibstoffe (Jet-Fuel), Hydraulikflüssigkeiten (Skydrol) und Lackbeize (Paint-Stripper) können kurzzeitig eine Belastung darstellen.

Dies macht einen Fluor-Verbundwerkstoff allerdings interessant für die chemische Industrie, weshalb vor allem carbonfaserverstärkte Rohre in der Tiefsee Ölförderung in nicht unerheblichen Mengen zum Einsatz kommen. Ein flexibles stählernes Steigrohr könnte zwar mit einem solchen Liner gegen den aggressiven und bis zu 120 °C heißen Öl-/Chemiecocktail geschützt werden. Jedoch wirkt selbst Salzwasser in einigen 1000 m Tiefe korrosiv auf Edelstahl und außerdem würde ein solch langes Stahlrohr unter seinem Eigengewicht reißen. Deshalb sind gewichtsreduzierte CFK-Fluorpolymer Rohre sehr attraktiv für solche Tiefseebohrprojekte⁵.

Den aktuell größten Einsatz an Hochleistungsthermoplasten in der Luftfahrtindustrie erfahren Polyaryletherketone (PAEK) wie Polyetheretherketon (PEEK) und Polyetherketonketon (PEKK) sowie Polyphenylsulfid (PPS). Ihre hohe Semikristallinität bewirkt eine hohe Chemikalienresistenz und niedrige Feuchtigkeitsaufnahme sowie damit einhergehende höhere mechanische Kennwerte als bei amorphen Hochleistungsthermoplasten wie Polyetherimid (PEI).

PAEK weisen aufgrund ihrer hohen T_g (PEEK 143 °C, PEKK \approx 162 °C) außerdem sehr hohe Dauergebrauchstemperaturen auf. Eine zu hohe Glasübergangstemperatur wäre allerdings nicht wünschenswert, weil dies sehr hohe Verarbeitungstemperaturen (T_m) impliziert. Technisch senkt man T_g und T_m indem in lineare PEKK Polymer 30 % „Störungen“ in Form von meta-substituierten Benzodicarbon-säuren (Isophthaloyl- anstelle von Terephthaloyl-) eingebaut werden, um dem Polymer bei hohen Temperaturen dennoch eine wirtschaftliche Verarbeitbarkeit durch Aufschmelzen zu ermöglichen⁶.

Bedauerlicherweise führt dies jedoch zu einer Verringerung der Semikristallinität, was sich wiederum auf die mechanischen Kennwerte und Chemikalienbeständigkeit auswirken könnte (das 60:40 para zu meta Co-Polymer des Herstellers Arkema Group ist bereits „pseudo amorph“)⁷.



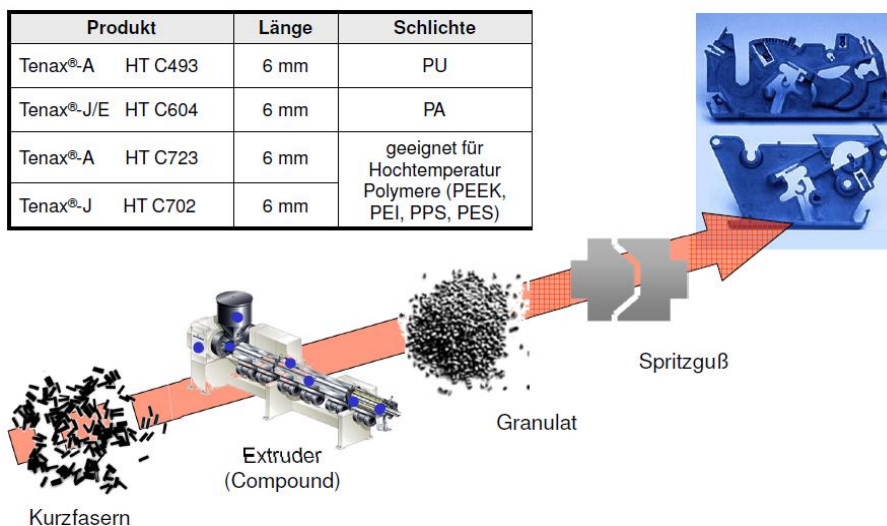
Zudem sind PAEK schwer entflammbar und haben eine niedrige Rauchentwicklung, was sie den FST-Test (Flammability, Smoke, Toxicity) der Luftfahrtbehörden bestehen lässt. Dies macht PAEK-CFK-Bauteile auch für nicht-strukturelle Bauteile im Kabineninnenraum wie Fußböden, Sitze, Gepäckfächer etc. interessanter als die bisherigen Duroplaste auf Epoxidbasis, denen niedermolekulare Flamminhibitoren zugegeben werden müssen.

Polyphenylensulfid (PPS) ist zwar auch semikristallin, verfügt aber über eine vergleichsweise niedrige T_g von 90 °C und somit über eine Verarbeitungstemperatur (T_m) von nur 270 °C. Es besticht derzeit (Q1/2017) durch den günstigsten Rohstoffpreis aller Hochleistungspolymere.

3. Halbzeugherstellung

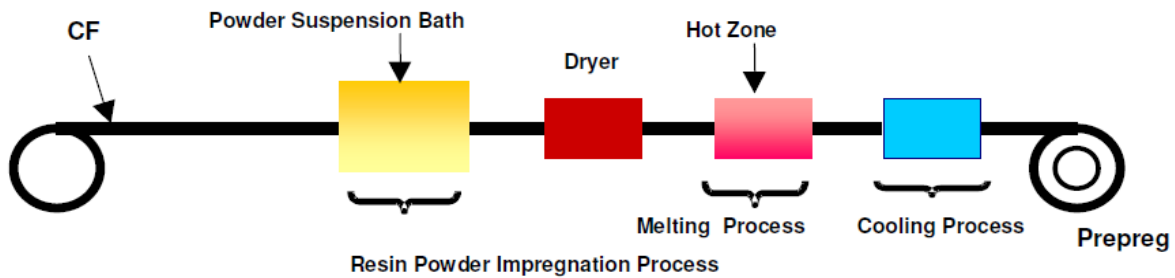
3.1 Kurzschnittfasern

Die in der Luftfahrtindustrie verwendeten Hochleistungsthermoplaste sind zwar prinzipiell extrudierbar, jedoch kann man nicht in ein zuvor abgelegtes trockenes Carbonfasertextil spritzen, ohne Fasern zu zerstören oder zu verschieben. Dies hätte zwar den Reiz der direkten drei-dimensionalen Bauteilherstellung, funktioniert aber eher nur mit 6 mm langen Carbon-Kurzschnitt-Fasern, die bereits in der Harzmatrix compoundingiert worden sind. Weil man jedoch hohe Bauteilfestigkeiten nur durch langfaserverstärkte Verbunde erreicht, eignen sich Kurzfaserverbundwerkstoffe nicht für Strukturbauteile. Verwendung finden diese Bauteile eher in Gehäusen (Werkzeuge, Maschinen), die keiner hohen mechanischen Belastung ausgesetzt sind und wo hohe Temperaturabschirmung und elektrische Leitfähigkeit gefordert sind.



3.2 Endlosfasern

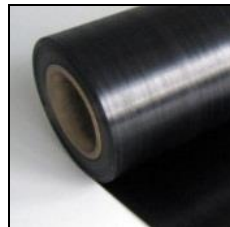
Will man Langfasern in Hochtemperaturthermoplasten einbetten, so gelingt dies nur über den Weg von Folien oder Pulver. Weil eine Folienherstellung jedoch aufwendiger als eine Pulververmahlung ist, werden derzeit Pulverprozesse favorisiert, die entweder trocken einer elektrostatischen Pulverlackierung ähneln (TP-WF) oder aber es werden mehrere parallel geführte trockene Carbonfaserbündel durch eine flüssige Polymerpulver-Dispersion geführt mit anschließendem Trocknungs-, Aufschmelz- und Imprägniervorgang (TP-UD). Zur Veranschaulichung dient das folgende Schemabild.



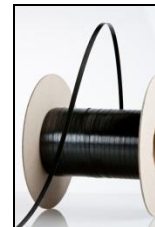
In beiden Fällen erhält man eine einzelne Lage eines Carbonfaserverbundwerkstoffes, dem sogenannten Prepreg (oder auch Tape). Dieses Halbzeug hat aufgrund der thermischen Stabilität des Polymeren den hervorragenden Vorteil, dass es nicht sofort weiterverarbeitet werden muss. Es hat eine unbegrenzte Haltbarkeit. Ein duroplastisches 1K-Epoxy-Prepreg dagegen ist sehr reaktiv, hat somit nur eine begrenzte Haltbarkeit, muss deshalb gekühlt bei -18 °C gelagert werden und ist zudem gerade wegen seiner Reaktivität noch dazu gesundheitsgefährdend bei Hautkontakt.



mit PEKK bepulvertes Gewebe nach anschl. Aufschmelzen



breites TP-UD Tape (PEEK)



schmal geschnittenes TP-UD Tape (PEEK)

3.3 Bauteilherstellung, 2D-

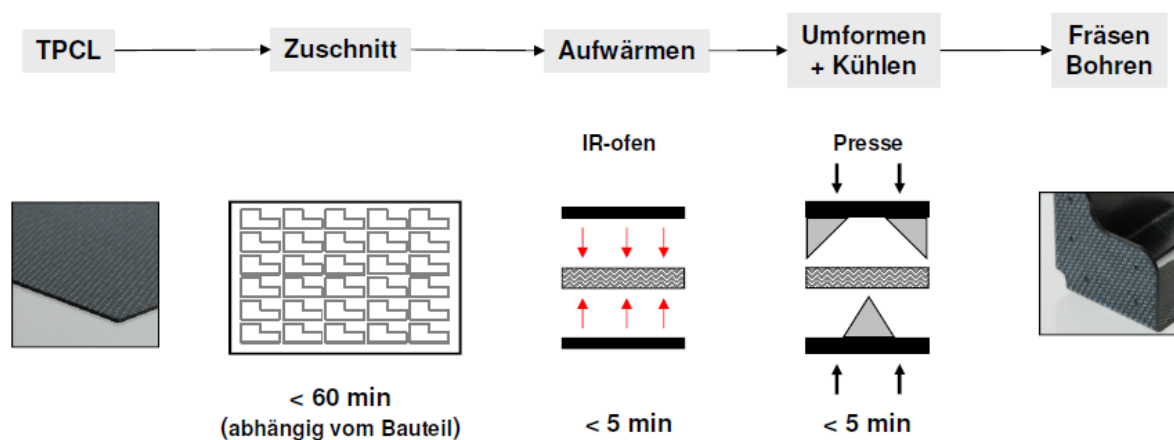
Da hohe Festigkeiten von CFK-Verbunden nicht durch eine einzelne Lage erreicht werden können, sondern entsprechend dem Einsatz größere Bauteildicken erfordern, kann man durch Stapeln der einzelnen Lagen und anschließendes Verpressen auf einer statischen Presse große zweidimensionale Laminatplatten erhalten, deren Maße allerdings durch die Größe der Pressfläche begrenzt sind. Eine semikontinuierliche Presse (sCPF) könnte dagegen zwar recht schmale aber lange Lamine produzieren.

Diese Pressen müssen je nach Pressfläche bis zu 100 bar Druck und, im Falle von PEEK, Temperaturen von leicht über 400 °C leisten können⁸.

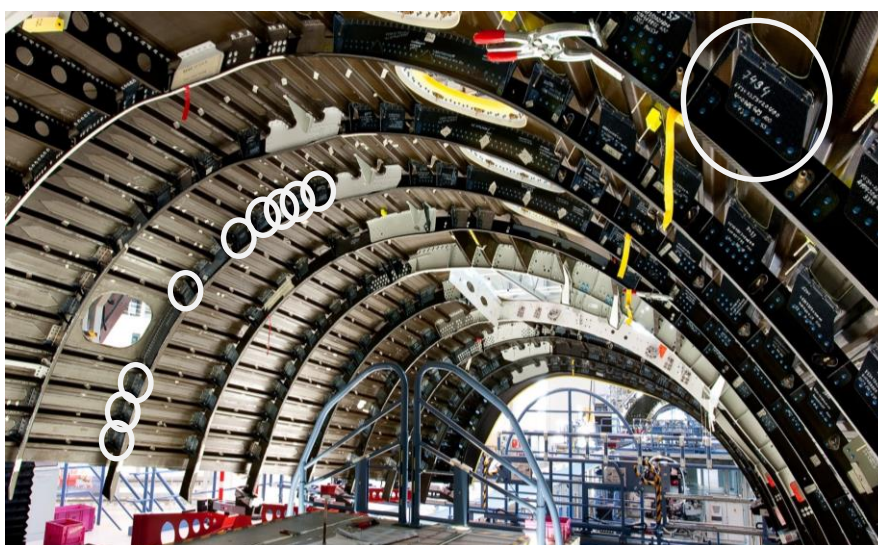
Obwohl sicherlich die meisten Bauteile dreidimensional sind, kann man den Zwischenschritt über die Zweidimensionalität meist bedenkenlos aus Gründen der Wirtschaftlichkeit gehen, da die direkte 3D-Konsolidierung duroplastischen Prepregs immer unter Vakuum stattfinden muss und damit zeitintensiv und materialaufwendig (Vakuumfolien, Dichtband) ist, was eine Herstellung von kleineren Bauteilen sehr unrentabel macht.

3.4 Bauteilherstellung, 3D-

Thermoplastische dreidimensionale Bauteile kann man aus 1200 mm x 800 mm großen Laminatplatten (Tenax-TPCL) sehr wirtschaftlich durch Wasserstrahlsägen und Erweichen bei hohen Temperaturen mit anschließendem robotergestütztem Umformen auf einer Presse erhalten.



Aktuell werden bei Premium Aerotec, einem Airbus-Tochterunternehmen, zur Befestigung von Spannten und Stringer (parallel zur Längsachse) des A350 Rumpfes tausende von CFK-PEEK-Clips pro Flugzeug verbaut (weiße Kreise).



Premium Aerotec

Weniger komplizierte dreidimensionale Konturen lassen sich zudem durch das sogenannte ‚Automated Tape-Layering‘-Verfahren (ATL) oder wenn es sich um ein ganz schmales Tape (siehe Abschnitt 3.2) handelt, durch das ‚Automated Fiber Placement‘ (AFP) gewinnen. Dabei fährt ein Roboterkopf, bestückt mit einer Endlosspule eines einlagig imprägnierten Thermoplastprepregs (Tape) schmalere Breite, eine Negativform ab und sorgt mit Druck und Aufschmelzen der gegenüberliegenden Oberflächen mittels einer Infrarotheizung für einen festen Verbund. Die Endkontur könnte noch bei Bedarf durch eine Presse fixiert werden.



Handelt es sich bei dem Negativ um ein Rohr spricht man vom Filament/Tape Winding, dem Wickeln. Mit dieser Methode wird derzeit, allerdings noch auf duroplastischer Prepreg-Basis der komplette B787 Dreamliner-Rumpf mit einem Durchmesser von 5,74 m gewickelt.

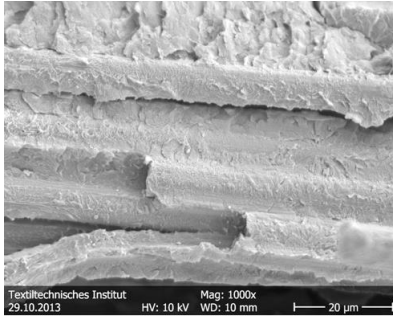
4. Mechanische Eigenschaften des Verbundwerkstoffes

4.1 Einfluss der Faser

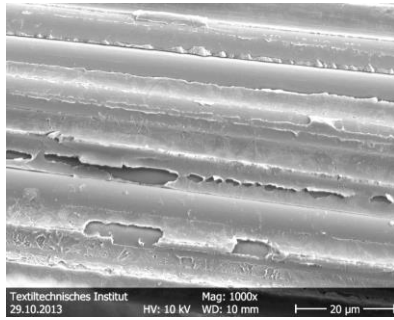
Prinzipiell entscheidet sich der Flugzeugbauer anhand der physikalischen Kennwerte der Faser, wie Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul, welcher Fasertyp für welche Anwendung oder welches Bauteil eingesetzt wird. Neben dem Fasertyp ist allerdings auch die Schlichte (Sizing) der Faser von entscheidender Wichtigkeit, da diese die Verarbeitbarkeit, wie z.B. das Verweben der Faser überhaupt erst ermöglicht und auch die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes beeinflussen kann.

Diese Schlichte ist häufig unterschiedlicher Chemie, je nach ausgewählter Harzmatrix, jedoch vielfach nie hochtemperaturbeständig. Während die übliche Menge des Sizings 1 bis 2 % des Gesamtgewichtes der Faser ausmacht, gibt es Fasertypen die mit nur 0,1 % Schlichte für Hochtemperaturanwendungen geeignet sein sollen. Hier wird sicherlich eine erhöhte Porosität der Matrix die Folge der thermischen Zersetzung der temperaturunbeständigen Schlichte sein.

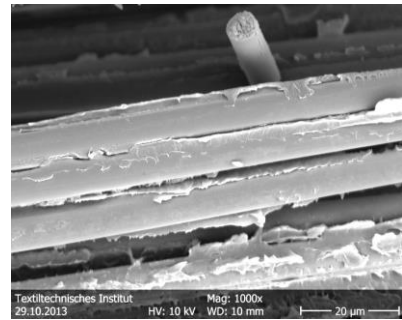
Dagegen hat Toho Tenax eine Schlichte auf Polyetherimid-Basis (sog. P-Sizing) entwickelt⁹, welche eine Faser gut verarbeitbar macht, hohe Temperaturen von über 450 °C verkraftet und zudem nukleierend auf die Matrix semikristalliner Polymere wirkt. Auch werden durch den besseren Faser-Matrix Verbund höhere Festigkeiten in 90° Richtung bei vergleichbaren Fasertypen beobachtet.



Tenax® HTS45 P12 Faser



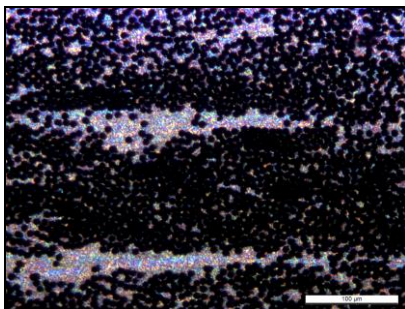
Wettbewerber, un-sized Faser



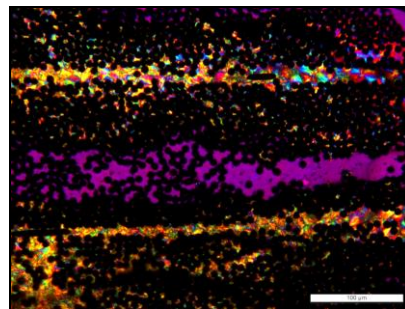
Wettbewerber, Faser mit TP sizing

Gut zu erkennen anhand der oben abgebildeten REM-Aufnahmen sind im Falle des Tenax Garnes (links) die vollständige Bedeckung der Faser mit Matrix, was auf ein kohäsives Bruchverhalten deutet. Die Wettbewerber dagegen zeigen ein adhäsives Bruchbild an der Faseroberfläche. Hier kann das Sizing offensichtlich nicht zur Festigkeitssteigerung beitragen.

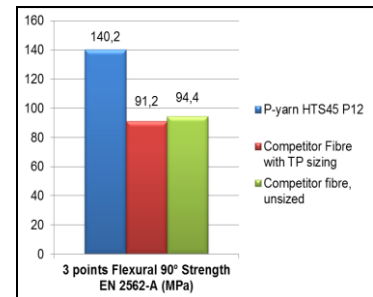
Dass die Wahl der Schlichte zudem einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Matrix hat, beweisen Dünnschliff-Lichtmikroskopieaufnahmen unter polarisiertem Licht. Der absolute Anteil der kristallinen Bereiche ist nach DSC- Messung weitgehend gleich, allerdings ist der kristalline Anteil in Fasernähe bei dem Tenax-Produkt grösser was zu einer höheren Faser-Matrix Anbindung führt. Das ist die Erklärung für höhere mechanische Kennwerte, gemessen an Querbiegeversuchen nach ISO 14125 oder EN 2562.



Tenax® HTS45 P12, durchweg teilkristalline Bereiche zw. den Filamenten (Fasern dunkel, 0° Richtung).



Wettbewerber, teilkristalline aber auch amorphe Bereiche zw. den Filamenten (Mitte des Bildes).



3-Punkt Biegetest (90°) der links lichtmikroskopisch untersuchten Lamine.

(hergestellt durch Film-Stacking)

4.2 Einfluss des Harzsystems

Duroplastische Luftfahrtarze sind überwiegend epoxidbasiert. Im Aushärteprozess entstehen daher viele freie alkoholische Gruppen durch Öffnung des Epoxidrings und evtl. auch viele sekundäre Amine, sofern primäre Amine bei der Härtung eine Rolle spielen. Die recht hohe Anzahl an polaren Gruppen fördert dagegen die vermehrte Feuchtigkeitsaufnahme und -speicherung, die im Gegensatz zu PEEK oder PEKK nicht reversibel ist. Diese „Quellung“ kann, wie man an der folgenden Tabelle erkennt, zu einem hohen Festigkeitsverlust von bis zu 30 % führen, während sich hingegen die Kennwerte bei der hochleistungsthermoplastischen PEEK Matrix nur zu maximal 3 % verschlechtern.

Außerdem zeigen faserdominierte Tests (Zug 0°; Druck 0°) keine Kennwertsteigerungen, während bei harzdominierten Kennwerten (Zug 90°; Zug ±45°) deutlich höhere Werte ermittelt werden können.

Test	Aufbau	Konditionierung	Norm	Einheit	Epoxy UD	PEEK UD	Delta
Zug							
Modul	0°	23 °C - 50 % rH	EN 2561 B	GPa	145	147	
Festigkeit	0°	23 °C - 50 % rH	EN 2561 B	MPa	1800	2050	
Zug							
Modul	90°	23 °C - 50 % rH	EN 2597 B	GPa	9.5	9.8	
Festigkeit	90°	23 °C - 50 % rH	EN 2597 B	MPa	59	88	+49 %
Druck							
Modul	0°	23 °C - 50 % rH	EN 2850 A4	GPa	121	131	
Festigkeit	0°	23 °C - 50 % rH	EN 2850 A4	MPa	1468	1579	
		70 °C - 85% rH	Verlust :		10 - 30 %	2 - 3 %	
Schub							
Modul	± 45°	23 °C - 50 % rH	EN 6031	GPa	5.1	5.5	
Festigkeit	± 45°	23 °C - 50 % rH	EN 6031	MPa	104	149	+43 %
Interlam. Bruch							
G1c	0°	23 °C - 50 % rH	EN 6033	J/m ²	283	1826	x 6.5
G2c	0°	23 °C - 50 % rH	EN 6034	J/m ²	660	2342	x 3.5
DSC							
	25 - 400 °C; 20 K/min		AITM 3.0027	°C	120 ¹⁰ - 200 ¹¹	143	

Quelle: Kennwertermittlung bei Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal; (Faser: HTS45 12K)

5. Fazit / Zusammenfassung

Thermoplastische Verbundwerkstoffe verfügen im Vergleich zu den etablierten duroplastischen Epoxidsystemen über ausgezeichnete mechanische Kennwerte. Dies ermöglicht weitere Gewichtsreduktion der bisherigen Bauteile bei gleichbleibender Festigkeit und Schlagzähigkeit.

Thermoplastische Halbzeuge sind ungiftig, können bei Raumtemperatur aufbewahrt und verarbeitet werden. Die daraus resultierenden Endprodukte haben eine niedrige Entflammbarkeit, entwickeln wenig giftige Rauchgase und sind wiederverwertbar.

Thermoplaste können miteinander verschweißt werden, während duroplastische Bauteile vernietet oder mit Bolzen verbunden werden müssen. Das macht auch nachträgliche Reparaturen viel einfacher.

Es ist außerdem damit zu rechnen, dass dank aufkommender Technologien zur automatischen Verarbeitung von thermoplastischen Prepregs, Bauteile aus Hochleistungsthermoplasten ihre Exklusivität verlieren und somit immer mehr (großvolumige) duroplastische Bauteile verdrängen werden.

Allerdings ist zu befürchten, dass aufgrund der langen Vorlaufzeiten der Flugzeugentwicklungen und der langfristigen Lieferverträge diese Verdrängung vorerst nur sehr allmählich eintreten wird.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Dransfeld, C.; Neue Wege der industriellen Herstellung in Faserverbundleichtbau; Würzburger Tage 2011, TA-Anwenderseminar, S.133
- [2] Lengsfeld, H.; Kramer, J.; Altstädt, V.; Faserverbundwerkstoffe: Prepregs und ihre Verarbeitung; 1. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2014, ISBN 978-3-446-43300-7
- [3] Bitterlich, M.; Tailored to reactive polyamide-6; Kunststoffe International 3/2014, S.47-51
- [4] Lin, P.Y.; High shear modulus aramid honeycomb; US 5 137 768, E.I. du Pont de Nemours and Company, 1992
Nomoto K.; Aramid honeycombs and a method for producing the same; US 6 544 622, Showa Aircraft Industry Co., Ltd., 2003
- [5] LeGault, M.; Composites World - Case study, "Oil & gas: Will the composite riser rise again"; 02/26/2016
- [6] Pascal, J.; KEPSTAN PEKK - A unique and ultra-versatile member of the PAEK family, Präsentation
- [7] Gardner, K.C.; Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone); Polymer 33, (1992), S.2483-2495
- [8] Neitzel, M.; Mitschang, P.; Breuer, U.; Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung; Kapitel ‚Imprägnierte Halbzeuge‘; S. 190 ff; Carl Hanser Verlag, 2014; ISBN 978-3-446-43696-1
- [9] EP 1 492 666, Verbundwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung; Toho Tenax Europe GmbH, 2003
- [10] Causse, N.; Benchimol, S.; Martineau, L.; Polymerization study and rheological behaviour of a RTM6 epoxy resin system during preprocessing step; J. Therm. Anal. Calorim. 119, (2015), S.329-336
- [11] HexFlow® RTM6-2 180°C bi-component epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies; Product Data, www.hexcel.com