

Thermoplastische Gitter

Neue Ansätze zur Schlagzähigkeitsmodifizierung von RTM Bauteilen

Die Integration von thermoplastischen Gittern zwischen die einzelnen Lagen von Kohlefasergelegen, kann bei geeigneter Materialkombination zu einer deutlichen Steigerung der Impactresistenz führen. Neben der verbesserten Schlagzähigkeit bringen die diskreten Gitter weitere Vorteile bei der Verarbeitung in Harzinfusionsprozessen mit sich.

Leichtbaustrukturen in Faserverbundbauweise erfreuen sich aktuell in vielen technischen Anwendungen großer Beliebtheit. Für Bauteile in mittleren Stückzahlen (1000 bis 20.000/a) kommt aus Gründen der Bauteilqualität und der Kosteneffizienz vermehrt das Resin Transfer Moulding RTM Verfahren zur Anwendung. Aktuelle Beispiele sind Bauteile aus der Luftfahrt, die Sicherheitszelle des BMW i3 und i8, sowie eine Vielzahl von Artikeln aus dem Bereich Sports & Leisure.

Der RTM-Prozess ist ein Herstellungsverfahren für hochbeanspruchte und qualitativ hochwertige, faserverstärkte Kunststoffstrukturen. Bei diesem Prozess handelt es sich um ein Harzinjektionsverfahren, bei dem trockene Faserstrukturen in einem geschlossenen Werkzeug mit einem Harz/Härter-Gemisch getränkt und unter Druck und Temperatur ausgehärtet werden, [Bild 1](#).

Beim RTM-Verfahren werden vor allem Epoxidharze eingesetzt. Diese sind hervorragend zu verarbeiten, haben einen geringen Vernetzungsschwund und zeigen ein hervorragendes mechanisches Verhalten, wie zum Beispiel die geringe Kriechneigung. Nachteilig bei Epoxidharzen ist ihr Spröbruchverhalten im Falle eines Impacts.

Mit zunehmendem Einsatz der RTM-Technik für die Herstellung von Faserverbundstrukturen müssen auch das Impactverhalten untersucht werden und gegebenenfalls Massnahmen zur Schlagzähigkeitsmodifizierung getroffen werden.

SCHÄDIGUNGSMECHANISMEN IN FASERVERBUNDSTRUKTUREN

Bei Impact muss grundsätzlich zwischen low-speed (Crash, Vogelschlag, Blade-off bei Turbinen) und high-speed Impact (Geschosse, Projektile,



»Üblicherweise erfolgt die Schlagzähigkeitsmodifizierung des Harzsystems mit weichen Elastomeren oder harten Füllstoffen, wie Silikaten oder Nanopartikeln.«

Prof. Dr. Markus Henne ist stellvertretender Leiter des Instituts für Werkstofftechnik und Kunststoffverarbeitung IWK an der Hochschule für Technik Rapperswil, Schweiz.

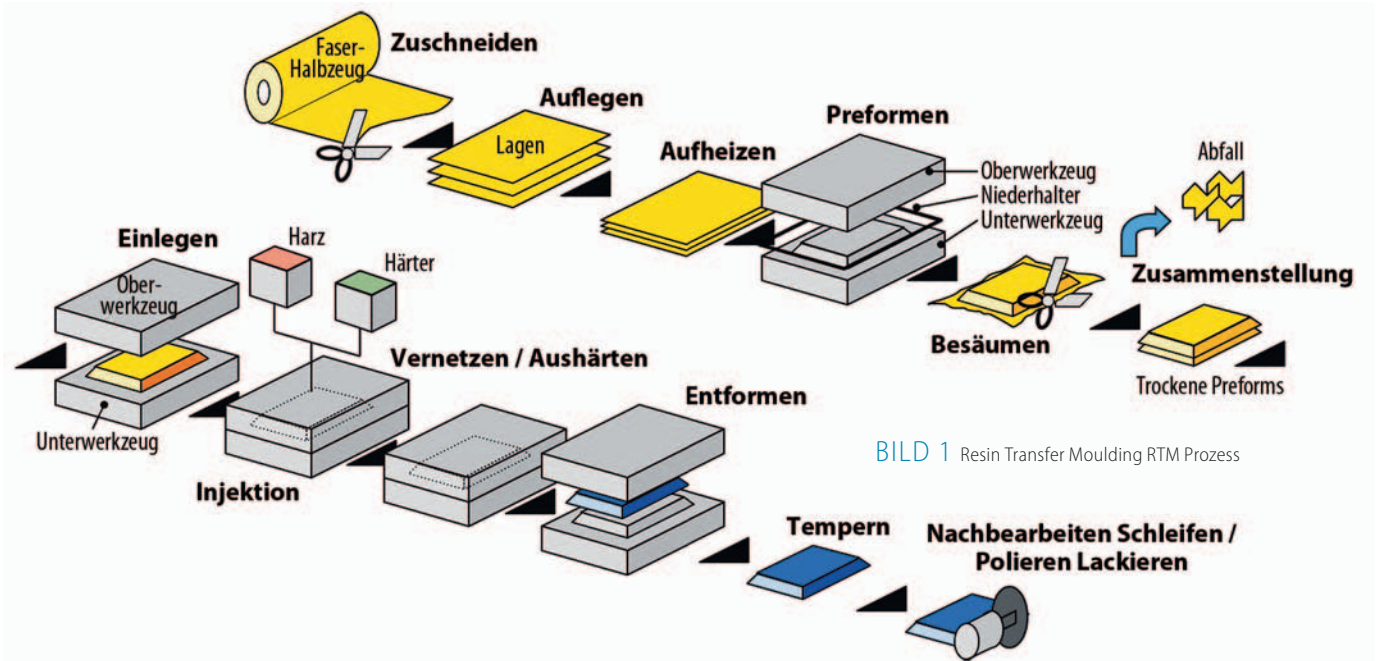


BILD 1 Resin Transfer Moulding RTM Prozess

Bombensplitter) unterschieden werden. Die beiden Arten des Impacts führen zu total unterschiedlichem Schadensverhalten. In diesem Artikel wird das Impactverhalten bei low-speed Impact beleuchtet.

Bei den Schädigungen wird zwischen Faserbruch, Matrixbruch (intralaminarer Zwischenfaserbruch) und den interlaminaren Delaminationen differenziert. In der Praxis bereiten vor allem die Delaminationen Schwierigkeiten, da das Schadensausmaß nicht ohne weiteres sichtbar ist und nur mit aufwändigen Non Destructive Testig NDT-Methoden, wie der Ultraschallprüfung, vollumfänglich detektiert werden kann. Auch mechanisch betrachtet bringen Delaminationen eine beachtliche Schwächung der Struktur unter Druckbelastung mit sich. Ein in diesem Zusammenhang in der Luftfahrt etabliertes Prüfprozedere ist der Compression After Impact CAI-Versuch gemäß der Norm AITM 1-0010.

Das Schadensausmaß von low-speed Impacts auf Faserverbundwerkstoffe kann zum Beispiel durch geeignete Lagenaufbauten und gezielter Schlagzähigkeitsmodifizierung der Harzsysteme reduziert werden. In ähnlicher Weise kann das Energieabsorptionspotenzial erhöht werden.

KONVENTIONELLE LÖSUNGSANSÄTZE

Üblicherweise erfolgt die Schlagzähigkeitsmodifizierung des Harzsystems mit weichen Elastomeren oder harten Füllstoffen, wie Silikaten oder Nanopartikeln. Alle diese Maßnahmen führen jedoch dazu, dass sich die Viskosität des Harzes um Faktoren erhöht und so nicht mehr im RTM-Prozess verarbeitet werden kann. Hinzu kommt, dass die Additive in der Faserstruktur gefiltert werden, was zu einer inhomogenen Verteilung der Partikel führt. Bei der Herstellung von Prepregs bereitet die Zugabe von Additiven kaum Probleme, da jeweils nur eine oder



»Der neuartige Ansatz beruht darin, dass die schlagzähigkeitsmodifizierenden Komponenten nicht ins Harz, sondern in das textile Halbzeug integriert werden.«

MSc Marcus Arnold ist Doktorand am Institut für Werkstofftechnik und Kunststoffverarbeitung IWK an der Hochschule für Technik Rapperswil, Schweiz.

wenige Faserlagen im Schmelz- oder Lösungsmittel-Imprägnierverfahren getränkt werden.

NEUER ANSATZ ZUR SCHLAGZÄHIGKEITSMODIFIZIERUNG VON EPOXIDHARZEN

Der neuartige Ansatz beruht darin, dass die schlagzähigkeitsmodifizierenden Komponenten nicht ins Harz, sondern in das textile Halbzeug integriert werden [1]. Das bringt folgende Vorteile mit sich: Zum einen können weiter nichtmodifizierte Harze mit niedriger Viskosität eingesetzt werden, zum anderen führt die Integration im textilen Halbzeug automatisch zu einer garantiert gleichmässigen Verteilung des Additivs im Faserverbundbauteil. Prozessnachteile und Filtereffekte können durch den neuen Ansatz ausgeschlossen werden.

In Vorversuchen wurde der Einfluss von Thermoplastpulver auf das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbundbauteilen untersucht. Dabei kamen Polymere mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen zum Einsatz. Im Fokus lag dabei die Phasenänderung der Thermoplaste während des Aushärtungszyklus, die bei der Herstel-

lung der Faserverbundplatten zwischen die einzelnen Faserlagen gestreut wurden. Diese Versuche haben gezeigt, dass mit den Polymeren, die im Aushärtezyklus schmelzen, die größte Steigerung der Restdruckfestigkeit erreicht wird [2]. In nachfolgenden Untersuchungen konnte belegt werden, dass die Form des Halbzeugs ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf das Materialverhalten aufweist und dass dabei ein diskretes Halbzeug im Vergleich zu einem flächigen Halbzeug eine vergleichbare Leistungsfähigkeit mit sich bringt [3-4].

Konkret wird ein Polyamid 12-Thermoplastgarn der Firma EMS Chemie AG als diskretes Gitter in Multiaxialgelegen zwischen die einzelnen Lagen integriert. Es wird somit eine Steigerung der Schlagzähigkeit in der harzreichen interlaminaeren Schicht erzielt, dass das Ausmaß der Delaminationen und somit das Schadensausmaß im nicht-sichtbaren Bereich deutlich reduzieren soll. Dabei hilft das visko-elastische Materialverhalten der Thermoplaste, den Rissfortschritt zu reduzieren und das Schadensausmaß zu verringern. Gerade die diskrete Anordnung führt zu einer Rissumleitung am Garn und dient als Rissstopper, Bild 2.

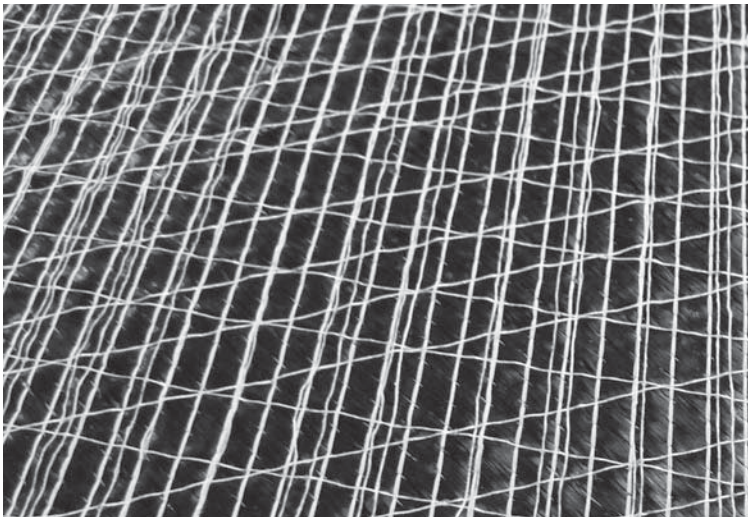


BILD 2 Carbongelege mit Thermoplast-Gitter



»Diese Versuche haben gezeigt, dass mit den Polymeren, die im Aushärtezyklus schmelzen, die größte Steigerung der Restdruckfestigkeit erreicht wird.«

Dr. Klaus Bender ist Leiter F+E Technische Fasern

bei der EMS-Chemie AG in Domat/Ems, Schweiz.

Der neue Ansatz mit diskreten thermoplastischen Gittern bringt neben der Steigerung der Schlagzähigkeit vier weitere Vorteile im Prozess und den resultierenden Eigenschaften mit sich:

- Das Thermoplast-Garn kann bereits im Preforming-Prozess als Binder eingesetzt werden. Durch das Vorwärmen des Faserhalbzeugs wird das Thermoplastgarn klebrig und kann zur Formgebung des Preforms dienen: Einerseits zur Stabilisierung beim Formen der Faserhalbzeuge, aber auch für das in der Luftfahrt angewendete Debulking.
- Fließversuche haben gezeigt, dass die in-plane Permeabilität (als Maß für die Tränkbarkeit des Faserhalbzeugs) um bis zu 300 % gesteigert werden kann, indem das Gitter als Fließhilfe agiert [5]. Auch das Imprägnierverhalten in Dickenrichtung kann entscheidend verbessert werden, was für die Sonderverfahren Compression RTM, Vacuum Assisted Processing VAP (Airbus, EADS) oder Resin Transfer Infusion RTI (Bombardier Aerospace) zentral ist und bei dickwandigen Strukturbauteilen erhebliche Prozessvorteile mit sich bringt.
- Die elektrische Leitfähigkeit des Faserverbundbauteils in Dickenrichtung wird durch die diskrete Form der Gitter nicht negativ beeinflusst, wie es zum Beispiel bei einem Vlies der Fall ist.
- Das Garn kann als Träger für weitere Additive verwendet werden, um weitere Eigenschaften gezielt einstellen zu können.

ERGEBNISSE AUS DEN EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNGEN

Alle Proben wurden im Resin Transfer Infusion-Verfahren (RTI) hergestellt. Dabei wird der Preform mittels eines Infusionsprozesses mit dem Epoxidharz benetzt und im Anschluss im Autoklaven ausgehärtet. Als Lagenaufbau wurde ein quasi-isotroper Aufbau $[0/+45/-45/90]_{25}$ bestehend aus 16 CF-Lagen (298 g/m^2) gewählt, wobei das aus Polyamid 12 bestehende Gitter (10 g/m^2) während der Herstellung zwischen jede Faserlage eingebracht wird. Als Matrix wurden die Harzsysteme Hexflow RTM6 von Hexcel und Cycom 890 vom Cytec verwendet.

Die aus den Laminaten gewonnenen Proben mit einer Größe von $100 \times 150 \times 4 \text{ mm}$ wurden gemäß der CAI-Norm in einem Fallturm mit einer Schädigungsenergie von 30 Joules mittig und normal zur Platte beaufschlagt. Nach der Bestimmung der Einschlagtiefe wurden die Proben einer Ultraschallprüfung unterzogen, bei der die Delamination mittels der Halbwertsmethode erfasst wird, Bild 3. Danach wird die Platte hochkant in einem normierten Werkzeug montiert und dabei unter vertikal wirkendem Druck bis zum Versagen belastet, um die Restdruckfestigkeit nach Schädigung zu ermitteln.

Bild 4 zeigt deutlich, dass das Thermoplast-Gitter unabhängig von Harzsystem zu einer Reduktion der Delaminationsfläche von bis zu 80% führt. Dieses Verhalten lässt sich bei der Restdruckfestigkeit ebenfalls beobachten. In Verbindung mit RTM6 führt das Gitter zu einer Erhöhung der Restdruckfestigkeit von 28 %, bei Cycom 890 resultiert sogar eine Steigerung um 69 %.

Die Auswirkung auf die Glasübergangstemperatur (T_g) des Epoxidharzes durch die Zugabe von Polyamid 12 wurde mittels Differential Scanning Calorimetry DSC untersucht. Dabei zeigte sich, dass der T_g von Cycom 890 bei einem PA12-Anteil von 20 Gewichts-% um 3 % auf

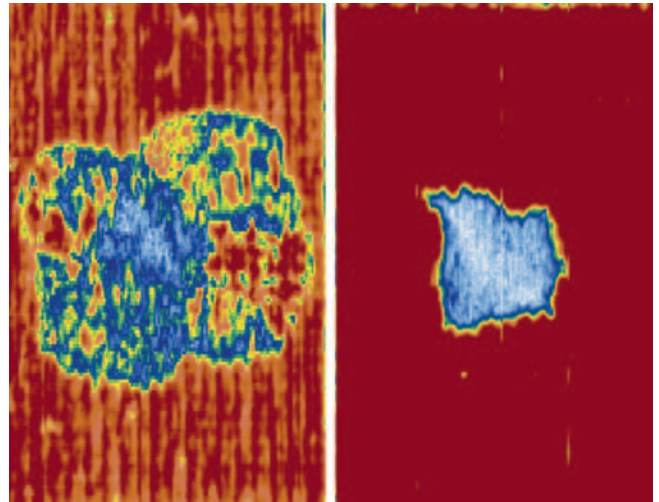


BILD 3 Schädigungsfläche nach Impact ohne (links) und mit (rechts) Thermoplast-Gitter

204 °C abfällt. Der T_g von RTM6 verbleibt hingegen bei 218 °C und wird somit bis zu einem PA12-Anteil von 20 Gewichts-% kaum durch den Thermoplasten beeinflusst. Ungünstiger fallen die Resultate bei der interlaminaren Scherfestigkeit ILSS aus – hier zeigen die Proben einen deutlicheren Abfall der Scherfestigkeit von 20 bis 45 % bei einer erhöhten Prüftemperatur von 120 °C .

SCHLUSSFOLGERUNGEN UND ERKENNTNISSE

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eindrücklich, dass durch das Thermoplast-Gitter das Schadensausmaß an der Faserverbundprobe deutlich reduziert werden kann. Das Gitter, das anfänglich zum Faserhalbzeug gehört, ist nach der Verarbeitung im RTM-Prozess Bestandteil des Harzes und führt so zur Erhöhung der Schlagzähigkeit der spröden Epoxidmatrix.

Entscheidend war dabei eine optimale Anbindung der Copolyamide an die Epoxidmatrix. Diese kommt nur zustande, wenn der Thermoplast während der Vernetzung der duroplastischen Matrix aufschmilzt. Demzufolge muss die Schmelztemperatur der Garne unterhalb der Aushärtetemperatur der Epoxidmatrix liegen. Schmilzt das Garn nicht auf, fällt die Schlagzähigkeitsmodifizierung deutlich geringer aus. Da die Vernetzungstemperatur bei für die Luftfahrt zugelassenen RTM-Systemen bei 180 °C liegt, kommen Thermoplaste mit relativ hohem Schmelzpunkt zum Einsatz, die die Glasübergangstemperatur T_g der ausgehärteten Epoxidmatrix kaum beeinflussen.

Im Falle einer isothermen Prozessführung bei tieferer Temperatur, wie sie typischerweise für Automobilharzsysteme angewendet wird, gestaltet sich die Schlagzähigkeitsmodifizierung schwieriger und ist aktueller Gegenstand der Forschung am Institut.

AUSBLICK

Trotz der hervorragenden Ergebnisse ist der Weg für eine Anwendung der thermoplastischen Gitter in der Fertigung von Strukturen

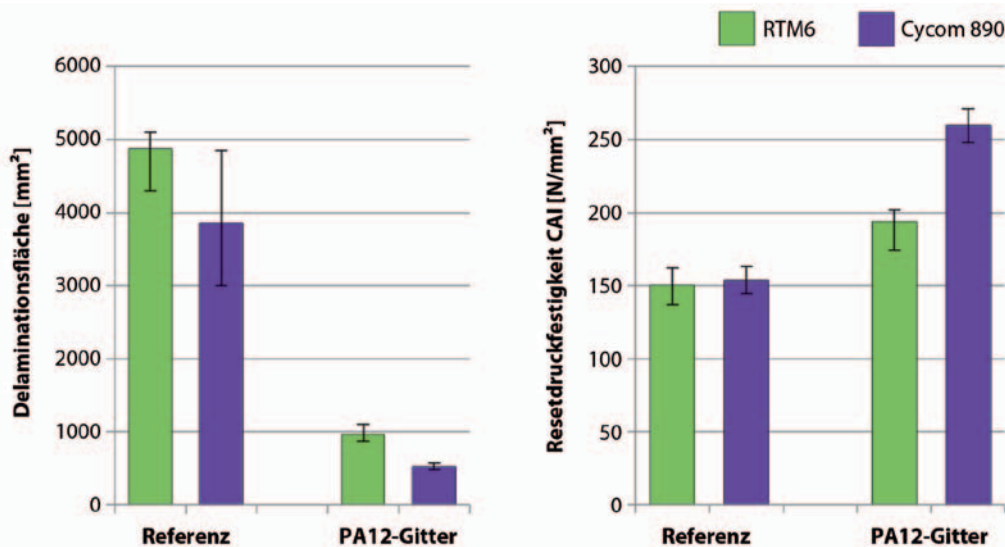


BILD 4 Einfluss des Thermoplast-Gitters auf die Reduktion Schädigungsfläche (links), resp. Steigerung CAI-Werte (rechts)

für die Luftfahrt noch weit. Hier ist vor allem die Qualifizierung des neuen Materialsystems die größte Hürde. Vorteilhaft ist in diesem Kontext, dass bis anhin nur wenige RTM-taugliche Harzsysteme in der Luftfahrt akzeptiert und zugelassen sind, was die möglichen Materialkombinationen für eine Zertifizierung einschränkt.

Vom textiltechnischen Standpunkt stellt die Integration der Thermoplastgarne in ein Kohlefasergelege keine große Herausforderung dar. Entweder wird das Garn als Gitterstruktur vorkonfektioniert (zum Beispiel Bafatex Bellingroth GmbH, Deutschland) und direkt ab Rolle als Zwischenschicht in ein Gelege integriert, oder es wird direkt bei der Gelegeherstellung ab Spule integriert.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kommen im RTM-Prozess typischerweise Epoxidharze zur Anwendung. Neu werden aber auch von verschiedenen Rohstoffherstellern injektionsfähige Polyurethanharzsysteme angeboten. Die Besonderheit des Polyurethan-Matrixharzes zeigt sich unter anderem in der hohen Schlagzähigkeit. Die spezifischen Wechselwirkungen der Polyurethanmoleküle, die zusätzlich zur chemischen Vernetzung wirken, tragen zu dieser Eigenschaft bei. Das heißt, auf dem Gebiet der Harzsysteme eröffnen sich ganz neue Möglichkeiten für die Herstellung von impactresistenten Faserverbundsystemen. Inwieweit diese wiederum durch thermoplastische Zusätze modifiziert werden können, wird sich zeigen. ●

LITERATURHINWEISE

[1] Henne, M.; Müller, M.; Sutter, S.; Bender, K.; Weimer, C.; Spanner, H.: Reduction of Process Cycle Time and Improvement of Mechanical Properties of Composite Parts Manufactured in Resin Transfer Molding by Application of Grilon MS Binder Yarn. 30th SAMPE Europe International Conference, Paris, March 23 - 25th 2009, S.93-100

[2] Arnold, M.; Stapf, D.; Henne, M.; Bender, K.; Frei, S.; Drechsler, K.: Improvement of the Toughness of Epoxy Resin Systems Using Thermoplastic Binders. In: Proceedings of the 33rd International SAMPE EUROPE International Technical Conference and Forum, Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, Paris, March 26th - 27th 2012, S. 395-400

[3] Arnold, M.; Stapf, D.; Henne, M.; Bender, K.; Frei, S.; Drechsler, K.: Interlayer Toughening: Influence on the Impact Strength when using various Thermoplastic Semi-finished Products. In Proceedings of the 07th SAMPE EUROPE Technical Conference and Table Top Exhibition, Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, Lucerne, Switzerland, September 26th - 27th 2012, S. 58-63

[4] Arnold, M.; Stapf, D.; Henne, M.; Bender, K.; Drechsler, K.: The Influence of Various Kinds of PA12 Interlayer on the Interlaminar Toughness of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites, Polymer Composites, Advance online publication. DOI: 10.1002/pc.23029

[5] Arnold, M.; Stapf, D.; Henne, M.; Bender, K.; Drechsler, K.: Interlayer Toughening: Improvement of the Impact Strength by Integrating a Thermoplastic Laid Scrim into the Carbon Textile. In: Proceedings of the 34th SAMPE EUROPE International Technical Conference, Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, Paris, March 10th - 11th 2013, S. 133-138

Die Autoren

PROF. DR. MARKUS HENNE ist stellvertretender Leiter des Instituts für Werkstofftechnik und Kunststoffverarbeitung IWK an der Hochschule für Technik Rapperswil, Schweiz.

MSC MARCUS ARNOLD ist Doktorand am Institut für Werkstofftechnik und Kunststoffverarbeitung IWK an der Hochschule für Technik Rapperswil, Schweiz.

DR. KLAUS BENDER ist Leiter F+E Technische Fasern bei der EMS-Chemie AG in Domat/Ems, Schweiz.

