FASERVERSTÄRKTE NANOCOMPOSITES

HERSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN

T. Mahrholz[1], J. Mosch, U. Riedel, D. Röstermundt, L. Herbeck[2]

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Institut für Strukturmechanik,
Lilienthalplatz 7, 38108 Braunschweig

Übersicht: *Am DLR Institut für Strukturmechanik wurde ein neuer innovativer Weg gewählt, die bisherigen werkstofflichen und verfahrenstechnischen Defizite der bereits gut etablierten Injektionstechnologie gegenüber der Prepreg-Technik zu kompensieren. Mit der im Institut entwickelten* ***S****ingle-****L****ine-****I****njection-Technik (SLI) wird die Optimierung der Verbundqualitäten durch die Verwendung von Nanocomposites vorgestellt. Es wird anhand eines ausgewählten Nanopartikelsystems gezeigt, dass die mechanischen und thermischen Leistungsparameter eines erprobten Hochleistungsepoxidharzes gezielt verbessert werden können und dieses bereits bei verhältnismäßig geringen Füllstoffgehalten. Näher betrachtet wird ein mit nanoskaligem Siliziumdioxid gefülltes Epoxidharz, welches mit hohen Steifigkeiten und Festigkeiten im Vergleich zum Reinharz ausgestattet werden kann. Voraussetzung ist eine effiziente Dispergiertechnologie, da nur eine sehr homogene Partikelverteilung im Harz zu besten Kennwerten führt. Für den untersuchten Füllstoffbereich (≤ 25 Gew.% SiO_2) ändert sich die Anfangsviskosität, die Topfzeit und die Dichte des nanomodifizierten Epoxidharzes (Nanocomposite) im Vergleich zum Referenzharz nur gering bzw. ist verfahrenstechnisch tolerabel. Folglich bleibt die Injektionsfähigkeit erhalten und ebenso wird die Leichtbauweise unterstützt.*

Des weiteren werden erste Ergebnisse von faserverstärkten Verbunden (GFK) vorgestellt, die mit nanoskaligem $Si0_2$-Partikeln gefüllt sind und mittels SLI-Technologie gefertigt wurden. Insbesondere die signifikante Zunahme des Zugmoduls und dessen große Linearität im Spannungs-Dehnungs-Diagramm führt zur Reduktion von Zwischenfaserbrüchen und zur Verbesserung der allgemeinen Werkstoff-Performance im Vergleich zum ungefüllten Faserverbund. Der größere schädigungsfreie Bereich – gemessen unter statischen Bedingungen – dürfte auch zu einem verbesserten Verbundverhalten unter dynamischen Wechsellasten führen (höhere Dauerbetriebsfestigkeit). Somit eröffnen die neuartigen Faserverbunde die Erschließung neuer Anwendungsfelder und erhöhen das Einsatzpotential der SLI-Technologie.

1. EINLEITUNG

Hochleistungsfähige Faserverbundkunststoffe (FVK) haben sich heute in der Luft- und Raumfahrtindustrie sowie dem Automobilbau erfolgreich etabliert. Die Leichtbauweise und die exzellenten mechanischen Eigenschaften, ebenso wie die Möglichkeit der maßgeschneiderten Werkstoffformung, stellen entscheidende Vorteile gegenüber klassischen Konstruktionsmaterialien dar. Für den Aufbau der Faserverbunde werden überwiegend Glas- und Kohlenstofffasern verwendet, die in einer duroplastischen Matrix eingebettet sind.

Gegenwärtig ist die Prepreg-Technologie die am weitesten verbreitete Fertigungstechnologie zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden für den Luft- und Raumfahrtbereich. Trotz der guten Verbundqualität wirken sich jedoch die extremen Fertigungskosten sehr nachteilig aus. Insbesondere führen die sehr teuren Faserhalbzeuge, die anspruchsvolle Logistik und der sehr zeitintensive Herstellungsprozess langfristig kaum zu Einsparpotentialen. Diese Aspekte kommen besonders deutlich bei der Herstellung komplex gestalteter Bauteile zum Tragen, so dass gegenwärtig intensive Anstrengungen unternommen werden, diese Fertigungstechnologie durch andere Methoden zu ersetzen.

Als verfahrenstechnische Alternativen haben sich die Injektionstechniken wie RTM, VARI, DP-RTM und SLI in den letzten Jahren bewährt. Im Vergleich zu der Prepreg-Technik sind vor allem die geringeren Fertigungskosten durch die Verwendung

[1] Autor und Referent: Email: thorsten.mahrholz@dlr.de
[2] Korrespondenz: Email: lars.herbeck@dlr.de;
Tel.: +49(0)531/295-2310; Fax: +49(0)531/295-2838

von preiswerten Harzen und Faserhalbzeugen entscheidend. Zukünftige Leichtbaustrukturen müssen eine Kostenersparnis von 40 % (z.B. durch kürzere Taktzeiten, weniger Fertigungsschritte, weniger Nachbearbeitung) und eine Gewichtsreduktion von 30 % ermöglichen [1, 2]. Diese Entwicklungsanforderungen können am ehesten die Injektionstechnologien erfüllen und werden ihren Einsatz und damit die Verbreitung fördern.

Allerdings entspricht das Eigenschaftsniveau der mittels Injektionstechnik hergestellten Hochleistungsverbunde noch nicht dem der Prepregverbunde. Dieses kann wesentlich auf die Polymersysteme zurückgeführt werden, deren Volumenschrumpf zu Eigenspannungen im Bauteil führt und die Werkstoffperformance erheblich reduziert. An dieser Stelle sind dem Design von neuen Monomeren für das Harz aber enge Grenzen gesetzt, da stets die Injektionsfähigkeit der Harze gewährleistet sein muss. Auch die Zugabe von mikroskaligen Additiven zur Reduktion des Matrixschrumpfes ist problematisch, da insbesondere bei den Injektionstechnologien neben beträchtlichen Viskositätserhöhungen auch Filtrationseffekte auftreten und zu einer unzureichenden Durchtränkung des Fasermaterials führen würden.

Zur Vermeidung dieser Problematik wurde am DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.) – Institut für Strukturmechanik – ein neuer innovativer Weg durch den Einsatz der Nanotechnologie gewählt. Anstelle von Mikropartikeln werden Nanopartikel (1-100 nm) als Füllstoffe in luftfahrterprobte duroplastische Matrices eingesetzt. Diese sogenannten Nanocomposites zeigen bemerkenswerte Verbesserungen in den mechanischen und thermischen Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Harzen und dieses bereits bei relativ geringen Füllstoffgehalten (erste Effekte bei ≤ 5 Gew.% Nanopartikelgehalt).

Ziel ist es, durch den Einsatz von Nanofüllstoffen die bisherigen verfahrenstechnischen Nachteile der Injektionstechnologie bei der Herstellung von Hochleistungsverbunden zu beseitigen und gleichzeitig die werkstofflichen Verbundqualitäten zu steigern. Insbesondere sind als zentrale Parameter für Faserverbunde die Festigkeit, Steifigkeit, Schlagzähigkeit (Impactverhalten), Wärmeformbeständigkeit und Glasübergangstemperatur zu erhöhen. Andererseits sind der Matrixschrumpf und die thermische Ausdehnung der Polymermatrices zu reduzieren sowie die Viskosität niedrig zu halten. Als Injektionstechnologie wird die am Institut entwickelte und patentierte *S*ingle-*L*ine-*I*njection-Technologie (SLI) verwendet [5]. Das Paper gibt einen Überblick über die bisher erreichten Ziele in diesem neuen Forschungsfeld und einen Ausblick über weitere Strategien.

2. STAND DER TECHNIK

2.1 Herstellungsverfahren für Faserverbunde

Für die industrielle Herstellung faserverstärkter Verbunde haben sich eine Reihe von Fertigungsverfahren etabliert. Die wichtigsten Technologien sind das Handlaminieren, die Wickeltechnologie, die Prepregtechnologie und der klassische RTM-Prozess (*s. Bild 1*). Insbesondere hochwertige endlosfaserverstärkte Bauteile werden zur Zeit überwiegend mittels Prepregverfahren gefertigt. Durch die gestiegenen Anforderungen an die Fertigungskosten werden jedoch in jüngster Zeit verstärkt sogenannte Nassverfahren (LRI: *L*iquid *R*esin *I*nfusion) favorisiert, die durch günstigere Faserhalbzeuge und den hohen Integrationsgrad der Bauteile eine Reduktion der Fertigungskosten ermöglichen. Im Folgenden werden die etablierten Harzinjektionsverfahren sowie die am Institut entwickelte *S*ingle-*L*ine-*I*njection-Technologie (SLI) kurz vorgestellt.

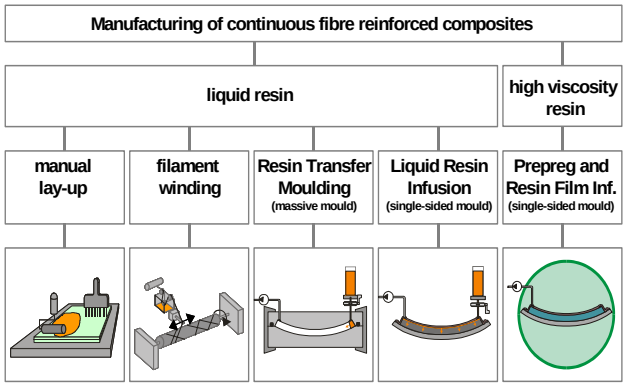


BILD 1: Etablierte Fertigungsverfahren für Faserverbundwerkstoffe.

2.2 Prepreg-Autoklav-Technologie [3, 4]

Gegenwärtig wird im Wesentlichen die Prepregtechnologie für die Fertigung von qualitativ hochwertigen Faserverbundbauteilen genutzt. Diese erlaubt die Herstellung von Komponenten mit sehr guter Qualität und Reproduzierbarkeit bei moderaten Investitionskosten für das Werkzeug.

Die hohe Bauteilqualität wird dabei über die Kompaktierung der mit Harz imprägnierten Faserlagen (Prepregs) in einem temperierbaren Autoklaven erzielt. Trotz des einfachen Toolings mit einem einseitigen Werkzeug und einer flexiblen Vakuumfolie, sind Prepregs bei Betrachtung der gesamten Fertigungskette noch zu kostenintensiv. Insbesondere sind die mit Harz vorimprägnierten Prepreg-Faserhalbzeuge, die durch Ihre zeitlich eng begrenzte Lagerfähigkeit und Verarbeitungszeit einen hohen Logistikaufwand erfordern, kostentreibend. Darüber hinaus verschließen sich die Prepregmate-

rialien nach derzeitigem Wissensstand den kostensenkenden Möglichkeiten der Textiltechnik (drapieren, vernähen etc.), so dass die Integrationsfähigkeit der in Prepregtechnologie hergestellten Bauteile sehr gering ist.

2.3 Resin-Transfer-Moulding-Technologie [3, 4]

Als Alternative zur Prepreg-Autoklav-Technologie hat sich in den letzten Jahren das *R*esin-*T*ransfer-*M*oulding (RTM) Verfahren etabliert. Hierbei wird ein kostengünstiger, nicht imprägnierter Faservorformling (Preform) in ein allseitig geschlossenes, massives Werkzeug eingebracht und nachfolgend ein unter Druck stehendes, niedrigviskoses Harzsystem injiziert. Die geringeren Faserhalbzeugkosten können hier vorteilhaft sein, wenn durch eine hohe Bauteilzahl die enormen Investitionskosten für das vakuumdichte, temperierbare, druckbelastete und häufig sehr komplexe sowie schwere Werkzeug kompensiert werden können. Da eine gleichmäßige und in alle Richtungen wirkende Kompaktierung des Laminates im massiven RTM-Werkzeug nicht möglich ist, muss bei diesem Verfahren zudem mit Qualitätseinschränkungen bei der Laminatqualität und beim Fasergehalt gerechnet werden.

2.4 VARI / SCRIMP-Technologie

Beim reinen VARI (*V*acuum *A*ssisted *R*esin *I*nfusion) Verfahren wird, wie bei allen Harzinjektionsverfahren, zuerst der trockene Faservorformling in das Werkzeug eingebracht. Nach dem Schließen des Werkzeuges wird Vakuum an die Form angelegt. Bei vielen Anwendungen ist oft nur eine formgebende Werkzeughälfte erforderlich. Die andere Formhälfte kann durch eine luftdichte Membran ersetzt werden. Im Gegensatz zum RTM-Verfahren findet hier der Infusions- und Aushärtungsprozess bei Umgebungsdruck statt. Eine vielversprechende Modifikation der VARI-Technologie ist das SCRIMP-Verfahren. Beim SCRIMP (*S*eeman *C*omposites *R*esin *I*nfusion *M*oulding *P*rocess) Verfahren wird auf den trockenen Faservorformling eine Fließhilfe aufgebracht, die für eine sehr schnelle Verteilung des Harzes beim Infiltrieren sorgt. Die Infiltration des Harzes findet, im Gegensatz zum klassischen VARI-Verfahren, senkrecht zur flächigen Faserverstärkung statt. Üblicherweise wird auch hier ein einseitiges Fertigungsmittel verwendet, welches auf der Gegenseite mit einer Vakuumfolie geschlossen wird. Aufgrund der geringen Faserkompaktierung und der ungeordneten Durchtränkung ist die Laminatqualität meistens deutlich schlechter als beim Prepreg-Autoklav-Verfahren.

2.5 *Single Line Injection* (SLI) Technologie [5]

Für die erfolgreiche Markteinführung von Faserverbundbauteilen spielt sowohl die Bauteilqualität als auch die wirtschaftliche Herstellung eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grunde wurde am Institut für Strukturmechanik ein Fertigungsverfahren entwickelt, welches darauf ausgerichtet ist, die Fertigung hochwertiger Faserverbundbauteile mit bester Laminat- und Oberflächenqualität in einem kostenoptimierten Fertigungsprozess zu ermöglichen. Der Prozess ist für die Fertigung von Kleinserien- und Prototypenbauteilen mit einer jährlich Stückzahl von bis zu 500 Stück optimiert, so dass er insbesondere im Bereich Flugzeug-, Eisenbahn-, und Fahrzeugprototypenbau ein großes Markpotential besitzt.

2.5.1 Prinzipien der SLI-Technik

Der Ansatz für die Entwicklung des SLI-Verfahrens besteht im Wesentlichen darin, den Rohmaterialvorteil der Nasstechnologie mit den Laminatqualitäten der Prepreg-Autoklav-Technologie zu kombinieren. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem VARI-Verfahren besteht darin, dass das Fasermaterial während der Injektion und auch während der Aushärtung durch den Autoklavdruck kompaktiert werden kann. Der Name des Verfahrens weist darauf hin, dass über die auf dem Fasermaterial platzierte Injektionslinie, sowohl die Evakuierung der Faserpreform als auch die Injektion des Harzsystems erfolgt und keine zweite Vakuumleitung notwendig ist (*s. Bild 2*). Diese kombinierte Injektions-/Evakuierungsleitung kann dabei beliebig auf der Faserpreform angeordnet werden, um die Fließstrecken und damit die Injektionszeiten zu verkürzen.

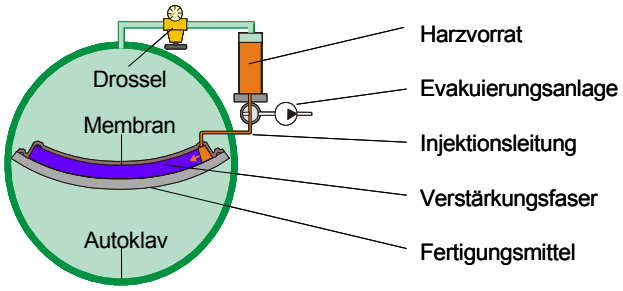


BILD 2: Prinzipskizze zum SLI-Verfahren.

Mit dem SLI-Verfahren lassen sich kostengünstige, trockene Faserhalbzeuge wie zum Beispiel Gewebe, Geflechte und Multiaxialgelege mit dem für die jeweilige Anwendung optimalen Matrixharzen kombinieren. Neben den standardmäßig eingesetzten Epoxidharzen, Vinylesterharzen, und Polyisocyanuraten lassen sich auch Hochtemperaturharze

wie Bismaleinimide, Cyanatester und Phenolharze verarbeiten. Die durch den Autoklavprozess erzielte exzellente, porenfreie Laminatqualität führt zu hervorragenden Bauteiloberflächen, die einer Class-A Oberfläche sehr nahe kommt.

2.5.2 Einstellung des Faservolumengehaltes

Ein weiteres Merkmal des SLI-Verfahrens ist die Möglichkeit der direkten Steuerung des Fasergehaltes über die Prozessparameter (*s. Bild 3*). Dieses wird möglich, da der Autoklavdruck über die flexible Werkzeughälfte im Gleichgewicht mit dem im Bauteil herrschenden Harzinnendruck und der Rückstellkraft des Fasermaterials steht. Wird der Autoklavdruck mit einem gleich hohen Harzinnendruck kompensiert, kann sich das Fasermaterial in Dickenrichtung entspannen und über die vergrößerte Durchlässigkeit die Durchtränkung unterstützen.

Ist das Bauteil komplett durchtränkt, kann über ein Absenken des Harzinnendruckes die Autoklav-Pressung auf das Fasermaterial gezielt erhöht werden, bis der gewünschte Faservolumengehalt von üblicherweise 60 Vol.% erreicht ist.

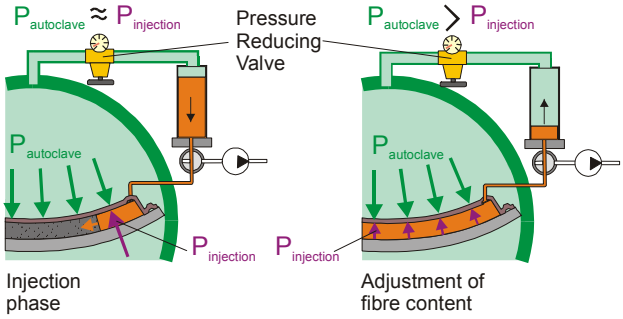


BILD 3: Druckverteilung während der Harzinjektion beim SLI-Verfahren.

3. MATERIAL UND METHODEN

Als interessante und kommerziell verfügbare Nanopartikelformulierung wurde ein auf Siliziumdioxid (SiO_2) basierendes System untersucht. Die mit sphärischen Siliziumdioxidpartikeln modifizierte Epoxid-Harzmatrix (Araldite LY-Typ) wurde als Masterbatch von der Fa. Hanse Chemie (Geesthacht) bezogen. Diese Partikel werden mittels Sol-Gel-Technik hergestellt und wachsen direkt in der Polymermatrix [6]. Ihre Größe kann durch Quenching-Prozesse eingestellt werden (∅ = 8-50 nm). Der Vorteil dieses Darstellungsweges liegt vor allem in der Erzeugung einer sehr engen (monodispersen) und monomodalen Partikelverteilung.

Die Oberflächenmodifikation ermöglicht die Einpolymerisation direkt in die Harzmatrix und verhindert die Agglomeration. Die vordispergierte Stammdispersion ist dadurch einfach zu handhaben. Als Polymermatrix wurde ein etabliertes und luftfahrtzugelassenes anhydridisch härtendes Epoxidharz verwendet (Araldite LY-Typ), welches in einem Standardzyklus (4 h bei 80 °C und 4 h bei 120 °C) gehärtet wurde.

Zur Herstellung der GFK-Faserverbunde wurde ein bidirektionales GFK-Gewebe der Fa. Interglas eingesetzt (Typ 92140; 0/90°; Köper-Bindung; ohne Binder; geschlichtet; Flächengewicht: 390 g/m^2). Die Verbundfertigung erfolgte mittels des oben beschriebenen SLI-Verfahrens. Zur Überprüfung des Einflusses der nanomodifizierten EP-Matrix auf die Verbundcharakteristik wurden GFK-Verbunde mit dem Reinharz und dem Nanocomposite hergestellt. Der Härtungszyklus entsprach dem der Reinharze.

4. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN

4.1 Reaktionsharz mit Nanopartikeln: Nanocomposites

In Reihenuntersuchungen wurde der Einfluss der Konzentration des nanoskaligen Siliziumdioxids auf das Eigenschaftsspektrum des Reaktionsharzes (Araldite LY-Typ) überprüft, um so den optimalen Konzentrationsbereich für die Faserverbundherstellung zu ermitteln.

Hierzu wurden entsprechende Anteile der bereits konditionierten Stammdispersion des Siliziumdioxids (50 Gew.%) direkt in das Harz-Härter-System eingerührt und somit verschiedene Nanopartikelkonzentrationen eingestellt. Anschließend wurden die Harz-Formulierungen in plattenförmigen Gießformen gehärtet. Durch systematische Variation des Füllstoffgehaltes (0–25 Gew.%) konnte ein breiter Leistungsbereich eingestellt und im Vergleich zum Reinharz untersucht werden.

Die gefüllten und ungefüllten Matrixsysteme wurden umfassend thermisch und mechanisch charakterisiert. Zur Bestimmung wesentlicher Werkstoffkenngrößen wurden Zug- und Biegemessungen nach DIN durchgeführt (Zug: DIN EN ISO 527-3; Biegung: DIN EN ISO 14125). Ebenso wurden rheologische Untersuchungen (isotherme Viskosimetrie) und DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die Erkenntnisse aus den Viskositäts- und Reaktivitätsmessungen für die neuen Harzsysteme dienten der Optimierung des Fertigungsverfahrens für den Verbund.

Neben den makroskopischen Untersuchungen interessierte auch die mikroskopische Architektur der Nanophase. Durch die methodische Kombination von Elektronenmikroskopie (TEM) und Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) konnte ein exaktes Bild sowohl über die Partikelgrößenverteilung als auch über die Art und Form der Nanopartikel erhalten werden. Diese Informationen erlaubten

eine qualitative und quantitative Beurteilung der Dispersionsqualität der Nanofüllstoffe im Reaktionsharz.

4.2 GFK-Verbunde: glasfaserverstärkte Nanocomposites

Die Nanocomposite-Formulierungen wurden anschließend als neue Matrixsysteme für GFK-Verbundwerkstoffe eingesetzt. Die Herstellung der Verbunde erfolgte mittels neuer und rationeller Harzinjektionstechnologie (SLI-Technologie). Als Verstärkungsmaterial wurde ein bidirektionales GFK-Gewebe verwendet (s. Kap. 3). Der Faservolumenanteil der GFK-Verbunde betrug jeweils 60 Vol.%. Es wurde ein symmetrischer 0/90°-Laminataufbau mit 9 Gewebelagen gewählt. Die neuartigen faserverstärkten Nanocomposites wurden einer umfassenden mechanischen Prüfung unterzogen. Um sehr sensitiv den Einfluss der Nanopartikel auf die Verbundeigenschaften zu überprüfen, erfolgten matrixbetonte Untersuchungen, d.h. Schubversuche im ± 45°-Zugversuch. Zur Ermittlung der Schubeigenschaften (G_{12}; τ_{12}) wurden aus den GFK-Verbunden ± 45°-Probekörper gesägt und in Anlehnung an die DIN EN 6031 geprüft. Zur Quantifizierung der Eigenschaftsverbesserung wurden ebenfalls ungefüllte konventionelle GFK-Verbunde als Referenzwerkstoffe hergestellt.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Nanocomposites

Durch eine optimierte Schertechnik ließ sich die vordispergierte nanopartikuläre SiO_2-Formulierung in das Epoxidharz (EP-Harz) gut einbringen. TEM-Aufnahmen belegen die homogene Verteilung der sphärischen SiO_2-Partikel im Reaktionsharz sowie die Abwesenheit von größeren Partikelagglomeraten (*s. exempl. Bild 4*). Mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) konnte die sehr enge und monomodale Partikelgrößenverteilung im Bereich von 5–40 nm im Harzsystem nachgewiesen werden (*s. exempl. Bild 5*). Somit bleibt vom flüssigen bis zum ausgehärteten Nanocomposite die Dispersionsqualität erhalten, d.h. es liegt eine sehr homogene Verteilung mit einem hohen Dispersionsgrad der Nanopartikel in der Harzformulierung vor (Ausbildung von Primärpartikeln). Nur auf diesem Wege resultieren effiziente Verstärkungseffekte für die Polymermatrix und damit beste Werkstoffkennwerte.

Die Nanocomposites mit variierendem Füllstoffgehalt wurden anschließend umfangreichen mechanischen und thermischen Analysen unterzogen. Die Ergebnisse im Vergleich zum Reinharz sind in *Bild 6* dargestellt.

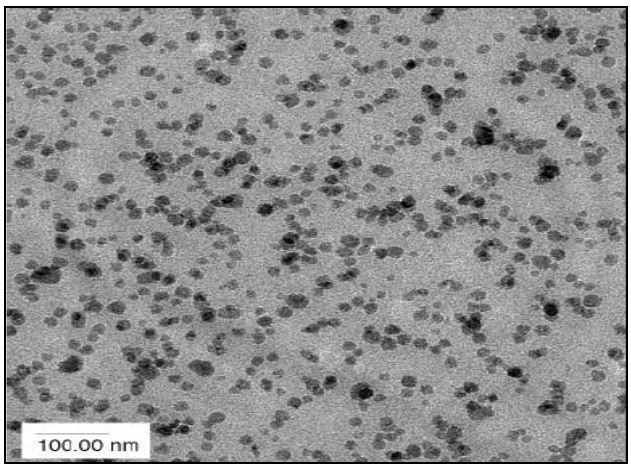


BILD 4: TEM-Aufnahme von einem SiO_2/EP-Nanocomposite (5 Gew.% SiO_2); Quelle: Fa. Hanse Chemie.

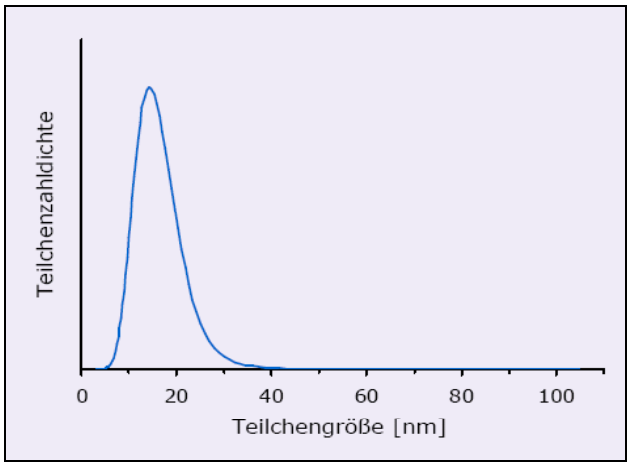


BILD 5: Differenzielle Partikelgrößenverteilung von SiO_2-Nanopartikeln in einem EP-Harz ermittelt über SANS; Quelle: Fa. Hanse Chemie.

Deutlich ist die Steigerung der Steifigkeiten und Festigkeiten der Nanocomposites mit zunehmendem Siliziumdioxidgehalt zu erkennen. Mit dem hier untersuchten Füllstoffanteil von maximal 25 Gew.% SiO_2 wurden Verbesserungen von bis zu 34 % für den Zugmodul und 35 % für den Biegemodul erzielt (G_{12} berechnet: + 37 %). Die Zugfestigkeiten (ultimate) lassen sich um bis zu 17 % steigern. Weitere mechanische Kennwerte bleiben im Vergleich zum Reinharz entweder unverändert oder werden nur marginal negativ beeinflusst. Insbesondere die nur geringe Abnahme der Bruchdehnung von 2,7 % auf 2,4 % im Vergleich zur Referenz lässt auf eine unwesentliche Versprödung der nanomodifizierten Polymermatrix schließen, wobei dieser Effekt erst bei Nanopartikelgehalten größer 20 Gew.% merklich auftritt (*s. Bild 7b*). Somit können Steifigkeits- und Festigkeitssteigerungen ohne Verlust entscheidender Werkstoffeigenschaften umgesetzt werden.

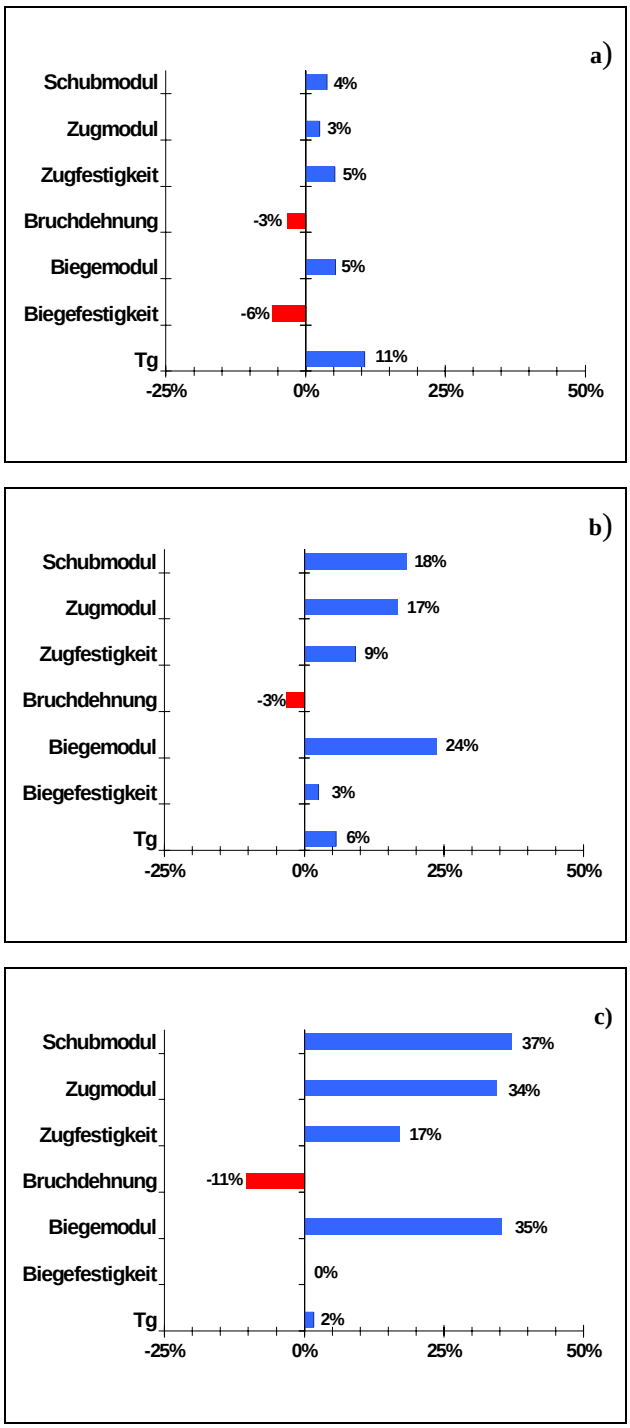


BILD 6: Mechanische und thermische Kennwerte von SiO_2/Epoxid-Nanocomposites im Vergleich zum ungefüllten Referenzharz in relativer Darstellung (Nullwert entspricht der Referenz). SiO_2-Gehalt: a) 5 Gew.%; b) 15 Gew.%; c) 25 Gew.%. Referenzwerte absolut: Schubmodul: 1202 MPa, Zugmodul: 3345 MPa, Zugfestigkeit (ultimate): 76 MPa, Bruchdehnung: 2,7 %, Biegemodul: 3576 MPa, Biegefestigkeit: 164 MPa, Tg (DSC): 123 °C.

Diese Verbesserung der Harzperformance ist mit mikroskaligen Füllstoffen nicht zu erzielen, da insbesondere viel stärkere Versprödungseffekte auftreten [7] und die Injektionsfähigkeit dieser Harze stark reduziert wird oder unmöglich ist. Vermutlich sind für diese neuartigen Struktureffekte unter anderem die flexiblen Polymerketten an den Nanopartikeln bestimmend, die insbesondere eine sehr effiziente Grenzflächenwechselwirkung Partikel-Matrix als auch deren direkte Einpolymerisierbarkeit in die Harzmatrix bedingen. Als thermischer Parameter wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) mittels DSC bestimmt. Interessanterweise lässt sich T_g mit Nanopartikeln erhöhen, fällt aber mit steigendem Füllstoffanteil wieder ab, wobei in keinem Fall der Harzreferenzwert von 123 °C unterschritten wird. Somit bleibt eine wichtige Kenngröße für die Auslegung bzw. Dimensionierung von Werkstoffen entweder unverändert oder wird sogar verbessert. Dieses ist insbesondere für Luftfahrtanwendungen wichtig, wo gute Hot-Wet-Eigenschaften über die Verwendbarkeit des Werkstoffs entscheiden.

Wie in *Bild 7a* veranschaulicht, zeigen im betrachteten Füllstoffbereich sowohl die Festigkeiten als auch die Steifigkeiten einen stetigen linearen Anstieg. Für die hier untersuchten mechanischen Kenngrößen werden aber keine Maxima ausgebildet. Das werkstoffliche Maximum ist somit noch nicht erreicht und es sollten noch Reserven im Werkstoff enthalten sein. Andererseits zeigt die Betrachtung der Bruchdehnung, dass oberhalb 20 Gew.% SiO_2 eine leichte Versprödung der Matrix einsetzt (*s. Bild 7b*). Diese Beeinträchtigung wird aber durch die signifikante Steigerung der Steifigkeit und Festigkeit der Polymermatrix überkompensiert, so dass das bisherige werkstoffliche Optimum auf einen Füllstoffanteil von 25 Gew.% SiO_2 eingegrenzt wurde. In weiteren Versuchsreihen ist dieses Optimum zu verifizieren. Es ist aber zu vermuten, dass durch eine weitere Erhöhung des Füllstoffanteils über 25 Gew.% eine stärkere Versprödung der Polymermatrix auftritt und die Topfzeit, als wichtige verfahrenstechnische Größe, reduziert wird.

Letzterer Effekt konnte anhand von rheologischen Studien (isotherme Viskosimetrie) bestätigt werden. So führt die Erhöhung des Füllstoffgrades bis 25 Gew.% SiO_2 bei einer typischen Injektionstemperatur von 80 °C zu einer Abnahme der Topfzeit (*s. Bild 8*). Für den hier betrachteten Füllstoffbereich ist die Verringerung der Topfzeit sowie der leichte Anstieg der Anfangsviskosität jedoch noch akzeptabel und aus fertigungstechnischer Sicht unproblematisch (*s. Bild 8*: Grenzviskositätslinie mit 500 mPas; gültig für die SLI-Technologie). Als Ursache für die höheren Anfangsviskositäten und verkürzten Topfzeiten können katalytische Effekte ausgeschlossen werden, wie DSC-Messungen gezeigt haben. Vielmehr ist davon auszugehen, dass der durch die sphärischen Nanopartikel erzeugte viskositätserhöhende Effekt im Reaktionsharz mit fortschreitender Härtungsreaktion stärker zum Tragen kommt und dieser rein physikalische Effekt insbesondere bei hohen Füllstoffanteilen schneller wirksam wird.

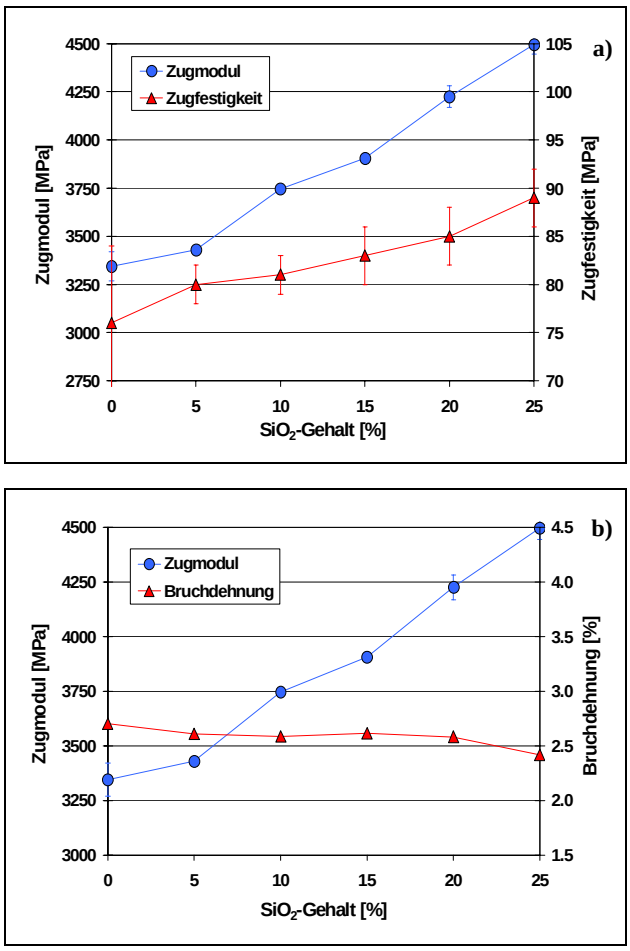


BILD 7: Zugkennwerte als Funktion des SiO_2-Füllstoffanteils für SiO_2/EP-Nanocomposites.

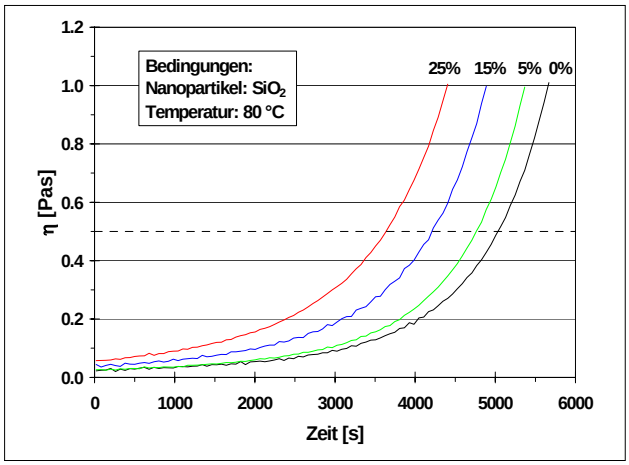


BILD 8: Isotherme Viskositätskurven von SiO_2/EP-Nanocomposites mit variierendem SiO_2-Gehalt (0–25 Gew.%) bei 80 °C. Grenzviskositätslinie für SLI-Verfahren gestrichelt.

Unter praktischen Gesichtspunkten gilt aber, dass die hier betrachteten Nanocomposites aufgrund ihrer geringen Anfangsviskosität grundsätzlich für den Injektionsprozess gut einsetzbar sind und eine effiziente Faserimprägnierung möglich ist.

Letztendlich konnte somit ein Hochleistungsepoxidharz mit einem preiswerten Nanopartikelsystem in seinen strukturmechanischen Eigenschaften entscheidend verbessert werden. Das eingegrenzte Werkstoffoptimum liegt für das hier überprüfte EP-Harz bei einem Nanofüllstoffanteil von 25 Gew.% SiO_2. Eine weitere Erhöhung des Füllstoffanteils dürfte verstärkt verfahrenstechnische Probleme (Topfzeitverkürzung) und strukturschädliche Effekte (Matrixversprödung) induzieren. Die leichte Erhöhung der Matrixdichte[3] ist an dieser Stelle eher zu vernachlässigen und widerspricht nicht dem Leichtbauaspekt wie die ganzheitliche Betrachtung für den GFK-Verbund in Kap. 5.2 zeigt.

5.2 GFK-Verbunde

Die SiO_2-Nanocomposites wurden anschließend als neues Matrixsystem für GFK-Verbunde eingesetzt. Basierend auf den Vorergebnissen zu den SiO_2-modifizierten Nanocomposites (s. Kap. 5.1) wurde der Nanopartikelgehalt bis 25 Gew.% (bezogen auf das EP-Harz) variiert, um einen großen Leistungsbereich für GFK-Verbunde zu überprüfen. Die GFK-Platten wurden mittels rationeller Harzinjektionstechnologie (SLI-Technologie) gefertigt. Die strukturmechanischen Ergebnisse für die GFK-Platten sind in *Tabelle 1* sowie *Bild 9 und 10* dargestellt.

TABELLE 1: GFK-Verbunde mit und ohne SiO_2-Nanofüllstoff; GFK-Verbund: 60 Vol.% GF-Gewebe (± 45°); EP-Matrix.

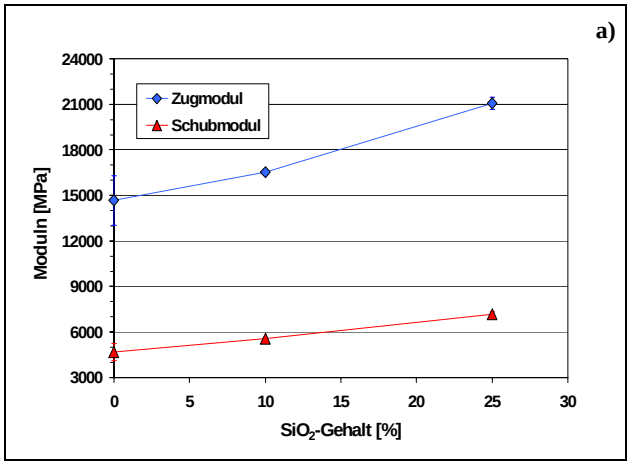
Parameter		Mit 0 % SiO_2[a]	Mit 10 % SiO_2[a]	Mit 25 % SiO_2[a]
Zugmodul	[MPa]	14.664	16.518	21.062
Schubmodul	[MPa]	4.683	5.574	7.165
Schubfestigkeit (ultimate)	[MPa]	61	71	71
Querkontraktionszahl	--	0,5656	0,4818	0,4698

[a] Auf die EP-Harzmatrix bezogen.

Für die mit SiO_2-Nanopartikeln gefüllten GFK-Platten lassen sich im matrixbetonten Schub-Zug-Versuch die signifikante Steifigkeitszunahme (E_{11}: + 44 %; G_{12}: + 53 %) sowie die Festigkeitszunahme (τ_{12}: + 16 %) im Vergleich zur ungefüllten

[3] Gemessene Matrixdichten: EP-Referenz: 1,21 g/cm^3; EP-Nanocomposite (25 Gew.% SiO_2): 1,34 g/cm^3.

Referenz erkennen (*s. Tabelle 1 und Bild 9ab*). Die überproportionale Steigerung der Schubmoduln im Vergleich zu den Zugmoduln erklärt sich nach der Formel $G_{12} = E_{11}/(2+2\mu)$ aus der Abnahme der Querkontraktionszahl μ mit steigendem SiO_2-Anteil (*s. Bild 9b u. Tabelle 1*).



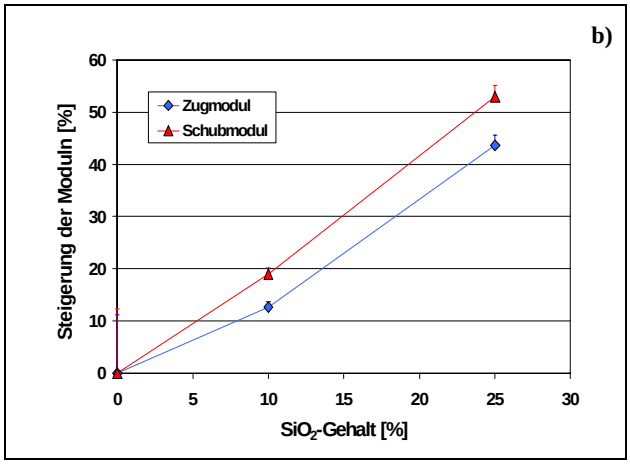


BILD 9: Moduln von GFK-Verbunden mit variiertem SiO_2-Nanofüllstoffanteil absolut (a) und relativ (b). Nanofüllstoff: 0–25 Gew.% SiO_2; GFK-Verbund: 60 Vol.% GF-Gewebe (± 45°); EP-Matrix.

Wie zuvor bei den unverstärkten Nanocomposites wird in dem untersuchten Füllstoffbereich kein Maximum ausgebildet und die mechanischen Kenngrößen nehmen stetig linear zu. Folglich sollten noch werkstoffliche Reserven enthalten sein (*s. Bild 9ab*). Durch die geringe Dichteänderung der ungefüllten GFK-Referenz (ρ = 2,05 g/cm^3) im Vergleich zum GFK-Verbund mit 25 Gew.% SiO_2 (ρ = 2,10 g/cm^3) wird auch weiterhin der Leichtbauaspekt erfüllt. Eine weitere Erhöhung des SiO_2-Anteils wird aber aufgrund der bereits in Kap. 5.1 erwähnten verfahrenstechnischen und strukturschädlichen Aspekte als problematisch erachtet. Das bisherige werkstoffliche Optimum wurde deshalb auf einen Nanofüllstoffanteil von 25 Gew.% SiO_2 (bezogen auf die EP-Harzmatrix) eingegrenzt. Somit wird der bereits bei den unverstärkten Nanocomposites gefundene Trend für den optimalen Füllstoffgehalt auch für die Verbundstrukturen bestätigt.

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Kennwerte für die faserverstärkten Nanocomposites kann als ein Indiz für die sehr homogene Partikelverteilung im Verbund gedeutet werden (Faserverstärktes Nanocomposite: σ_{n-1}: ± 2 %; Referenz: σ_{n-1}: ± 11 %). Infolgedessen können lokale Inhomogenitäten durch Ausfiltrationseffekte (Permeationsproblematik) ausgeschlossen werden. Die gezielte Herstellung von faserverstärkten Nanocomposites mittels Injektionsverfahren konnte somit erfolgreich nachgewiesen werden.

Im Vergleich zum Referenzwerkstoff fällt für den GFK-Verbund mit 25 Gew.% SiO_2 (bezogen auf EP-Harz) insbesondere die signifikante Zunahme des Zugmoduls und dessen große Linearität im Spannungs-Dehnungs-Diagramm auf (*s. Bild 10*). Während das Referenzmaterial einen breiten Übergangsbereich vom schädigungsfreien (linearelastischen) zum geschädigten Bereich zeigt, fällt für den nanogefüllten Verbund das ausgeprägte linearelastische Materialverhalten mit scharfem Knick zum geschädigten Bereich auf. Die ersten Schädigungen (visuelle Eintrübungen) treten beim Referenzwerkstoff bereits bei einer Dehnung von ε > ca. 0,4 % auf, während sie beim Nanowerkstoff erst ab ε > ca. 0,6 % beobachtet werden. Folglich konnte die Elastizitätsgrenze und damit der nutzbare schädigungsfreie Beanspruchungsbereich um ca. 50 % erhöht werden. Ebenso wird die maximale Zugspannung ab der erste Schädigungen auftreten, d.h. die kritische Zug- bzw. Schubspannung, von ca. 50 MPa für den Referenzwerkstoff auf ca. 100 MPa für den nanogefüllten GFK-Verbund, d.h. um 100 %, erhöht.

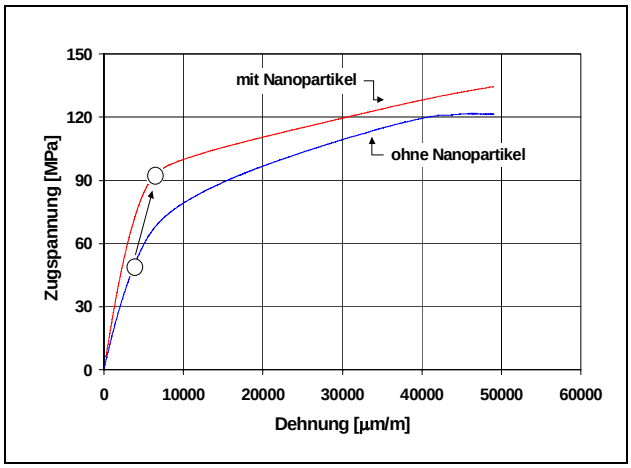


BILD 10: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm für ungefüllten und nanogefüllten GFK-Verbund. Nanofüllstoff: 25 Gew.% SiO_2 bezogen auf EP-Harz; GFK-Verbund: 60 Vol.% GF-Gewebe (± 45°); EP-Matrix.

Die höhere Steifigkeit und Festigkeit des nanomodifizierten Harzsystems ließen sich somit gut auf den Faserverbund übertragen. Die erhöhte Stützwirkung des Harzes auf das Faserhalbzeug zeigt sich quantitativ in dem vergrößerten schädigungsfreien Dehnungsbereich für die ± 45°-Laminate. Somit werden Zwischenfaserbrüche und Delaminationen reduziert und die allgemeine Verbund-Performance im Vergleich zum ungefüllten Faserverbund entscheidend verbessert (größerer Traganteil der ± 45°-Schichten im Laminat, höhere Verlässlichkeit, verringerte Sicherheitsfaktoren und hieraus resultierend leichtere und dünnere Strukturen).

Ebenso ist davon auszugehen, dass insbesondere durch die Optimierung der Schubkennwerte für die Nanocomposite-Matrix auch die Querzug- und damit die Druckfestigkeit der Faserverbunde verbessert werden. Der größere schädigungsfreie Bereich – gemessen unter statischen Bedingungen – dürfte auch zu einem verbesserten Verbundverhalten unter dynamischen Wechsellasten führen, deren Kenntnis für die Betriebsfestigkeit eines Werkstoffs entscheiden ist. Diese Überlegungen sind in weiterführenden Arbeiten zu bestätigen.

TABELLE 2: Vergleich experimenteller und nach klassischer Laminattheorie (CLT) berechneter mechanischer Kennwerte von GFK-Verbunden. Nanofüllstoff: 0–25 Gew.% SiO_2; GFK-Verbund: 60 Vol.% GF-Gewebe (± 45°); EP-Matrix.

Parameter		Mit 0 % SiO_2[a]	Mit 10 % SiO_2[a]	Mit 25 % SiO_2[a]
$E_{11(experi.)}$	[MPa]	14.664	16.518	21.062
$E_{11(CLT)}$[b]	[MPa]	15.894	17.505	20.230
ΔE_{11}[c]	[%]	8,4	6,0	-4,0
$G_{12(experi.)}$	[MPa]	4.683	5.574	7.165
$G_{12(CLT)}$[b]	[MPa]	5.158	5.800	6.896
ΔG_{12}[c]	[%]	10,1	4,1	-3,8

[a] Auf die EP-Harzmatrix bezogen.
[b] Berechnet nach CLT mittels LamTech-Programm [8].
[c] Prozentuale Abweichung der mechanischen Kenngröße E_{11} bzw. G_{12} bezogen auf den jeweiligen experimentellen Wert.

In einem weiteren Schritt wurde überprüft inwieweit neue Mischungsregeln für die strukturmechanische Berechnung dieser neuartigen Verbunde erforderlich sind. In Tabelle 2 sind die experimentellen und nach klassischer Laminattheorie (CLT) erhaltenen Kennwerte gegenübergestellt. Die theoretischen Werte wurden mittels dem Software-Tool LamTech [8] berechnet. Hierzu wurde über ein Ersatzmodell die einzelne Gewebelage in ein Sublaminat, bestehend aus zwei UD-Schichten, transformiert. Aus den Kennwerten der UD-Einzelschicht wurde anschließend der in Kap. 4.2 beschriebene symmetrische Mehrschichtverbund aufgebaut und berechnet.

Interessanterweise scheinen die faserverstärkten Nanocomposites im Vergleich zur ungefüllten GFK-Referenz den klassischen Mischungsregeln eher zu folgen, wobei mit steigendem Füllstoffanteil die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Kennwerte zunimmt. Eine Modifizierung der Mischungsregeln zur strukturmechanischen Berechnung glasfaserverstärkter Nanocomposites scheint somit nicht zwingend erforderlich. Mit modifizierten Mischungsregeln dürften aber noch bessere Kennwertübereinstimmungen erreichbar sein.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Durch den Einsatz von sphärischen SiO_2-Nanopartikeln in Reaktionsharzen konnte gezeigt werden, dass eine gezielte Verbesserung der mechanischen und thermischen Leistungsparameter des hier untersuchten EP-Harzes möglich ist. Voraussetzung ist eine effiziente Dispergiertechnologie, die zu einer homogenen Partikelverteilung im Harz führt.

Die leichte Erhöhung der Anfangsviskosität sowie die Verringerung der Topfzeit im Vergleich zum Referenzharz stellt für den hier untersuchten Füllstoffbereich der Nanocomposites keine verfahrenstechnischen Nachteile bei der Verbundfertigung dar (Injektionsfähigkeit bleibt erhalten). Die Dichte der Nanocomposites wird ebenfalls nur unwesentlich erhöht, so dass auch weiterhin das Prinzip der Leichtbauweise erhalten bleibt.

Des weiteren werden erste Ergebnisse von faserverstärkten GFK-Verbunden vorgestellt, die mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln gefüllt sind und mittels SLI-Technologie gefertigt wurden. Insbesondere die signifikante Zunahme des Zugmoduls und dessen große Linearität im Zug-Dehnungs-Diagramm zeigt, dass Zwischenfaserbrüche erst bei höheren Lasten auftreten und somit eine Verbesserung der allgemeinen Werkstoff-Performance im Vergleich zum ungefüllten Faserverbund erzielt werden kann. Somit stellt das nanoskalige Siliziumdioxid einen interessanten und vielversprechenden Füllstoff für Faserverbunde dar.

Der größere schädigungsfreie Beanspruchungsbereich – gemessen unter statischen Bedingungen – dürfte auch zu einem verbesserten Verbundverhalten unter dynamischen Wechsellasten führen. Somit eröffnen die neuartigen Faserverbunde die Erschließung neuer Anwendungsfelder und erhöhen das Einsatzpotential der SLI-Technologie.

7. AUSBLICK

Faserverbunde stellen heute eine erprobte Materialklasse für Hochleistungsverbunde dar. Für die Erschließung zusätzlicher Anwendungsfelder stellt die Entwicklung kostengünstiger Verbunde bei optimierten mechanischen Eigenschaften und schnellen Verarbeitungsprozessen die größte Herausforderung für die Zukunft dar. Die Injektionsverfahren scheinen gegenüber der Prepregtechnik diesen Entwicklungen am ehesten zugänglich. Die Kompensation bisheriger verfahrenstechnischer Nachteile (Reaktionsschrumpf, notwendige geringe Harzviskosität) gegenüber der Prepregtechnologie sowie eine darüber hinaus gehende erhebliche Verbesserung des Eigenschaftsprofils von FVK ist durch den Einsatz von Nanocomposites als modifizierte Polymermatrix möglich.

Fernziel ist es mittels Nanotechnologie maßgeschneiderte, leistungsfähigere Reaktionsharze (Nanocomposites) für die nasstechnische Faserverbundfertigung zur Verfügung zu stellen, wodurch die Attraktivität dieser Technologie für die industrielle Produktion von FVK weiter erhöht wird. In diesem Zusammenhang steckt in der Auswahl eines geeigneten Nanopartikelsystems, der Entwicklung einer effizienten Dispergiertechnologie sowie der Optimierung der Nanocomposites ein enormes Forschungspotential. Insbesondere ist die Übertragbarkeit der jeweiligen neuartigen Harzcharakteristik auf hochleistungsfähige Faserverbunde (CFK) sowie von Platten auf Bauteile zu prüfen. Hierbei steht die Fertigung von komplexen und hochintegralen Faserverbundstrukturen (Demonstratoren), welche die Stärke der SLI-Technologie darstellt, im Vordergrund.

8. LITERATUR

[1] U. Bieling: Faserverstärkte Kunststoffe in der zivilen Luftfahrt, Forum Mobilität Niedersachen – Tagung innovativer Fahrzeugbau, Salzgitter 2001.

[2] Ch. Rückert: Der CFK-Rumpf – Anforderungen an Werkstoffe und Verfahren aus innovativen Bauweisen, 3. Workshop Kunstruktionstechnik, Shaker-Verlag, Aachen 2001.

[3] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth: Faserverbundbauweisen – Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.

[4] G. W. Ehrenstein: Faserverbundkunststoffe, Carl Hanser Verlag, München Wien 1992.

[5] M. Kleineberg, J. Nickel, A. Pabsch, C. Sigle, C. Schöppinger: Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen bzw. Kunststoffbauteilen nach einem modifiziertem RTM-Verfahren. DE 198 53 709 C1 (2000).

[6] T. Adebahr, C. Roscher, J. Adam: Reinforcing Nanoparticles in Reactive Resins, European Coatings Journal **4** (2001) 144-149.

[7] R. Janda: Kunststoffverbundsysteme – Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung VCH Weinheim 1990.

[8] LamTech: Softwarepaket zur Berechnung der Werkstoffkenndaten von Faserverbundkunststoffen; Entwicklung des DLR – Institut für Strukturmechanik; Vertrieb über Fa. Invent GmbH Braunschweig.