

Vergleich eines Resin Transfer Moulding Epoxidharzsystems mit einem Prepregharzsystem

Matthias Schubert
Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal

1 Einführung

Zwei wichtige Verfahren zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen aus Kohlenstofffaserfilamentgarnen sind das Prepreg- Autoklavverfahren sowie das Resin Transfer Moulding Verfahren (RTM). Bei beiden Verfahren kommen spezifische Harzsysteme zum Einsatz. Ein direkter Vergleich solcher Harzsysteme ist aufgrund der großen technischen Unterschiede beider Verfahren normalerweise nicht möglich.

Insbesondere der Einfluss des textilen Halbzeuges auf die mechanischen Verbundwerkstoffeigenschaften überlagert die Harzeigenschaften drastisch. Eine Trennung zwischen Harz und Gelegeinfluss auf die mechanischen Kennwerte ist dadurch nicht möglich. Um diese Lücke hinsichtlich der Einflussgrößen zwischen dem RTM Harz im Gelege und dem Standardprepreg zu schließen, wird eine Methode zur Herstellung eines Prepregs mittels eines kommerziellen RTM Harzsystems vorgestellt. Ferner werden die Ergebnisse beider Werkstoffuntersuchungen mit Prepreg und RTM „Quasipreg“ vorgestellt. Signifikante Unterschiede zeigen sich in zwischenfaserbruchrelevanten Tests, bei der Analyse von REM Bildern der Bruchkanten oder auch beim Impactverhalten. Alle diese Unterschiede sind überwiegend in den Reinharzeigenschaften der Harzsysteme begründet.

2 Herstellung eines Prepregs unter Verwendung eines RTM Harzsystems

Ein RTM Harz zeichnet sich durch sein Viskositätsprofil aus. Ist es bei Raumtemperatur extrem hochviskos, so wird es bei Temperaturen von 80°C sehr dünnflüssig. Um ein entsprechendes Prepreg herzustellen, kann dieses Verhalten ausgenutzt werden. Grundlage ist eine Trommelprepreganlage mit einem Walzenumfang von 4 m. Auf ihr wird im Wickelverfahren ein Tenax HTS 40 F13 12K 800tex Kohlenstofffaserfilamentgarn mit einem Flächengewicht von 266g/m² aufgewickelt. Das Entscheidende ist die Garnimprägnierung sowie die Temperaturführung des imprägnierten Kohlenstofffaserfilamentgarnes.

2.1 Imprägnierung und Temperaturführung

Das Kohlenstofffaserfilamentgarn wurde von einem Gatter gewickelt und über eine Kiss-Touch Walze imprägniert. Die Temperatur in dem Harzbad betrug dabei 80°C. Über beheizbare Spreizstäbe wurde die Temperatur des Harzes anschließend bis auf 30°C heruntergekühlt. Nach Ablage des Garnes auf eine Trägerfolie, welche im Vorfeld auf der Walze befestigt wurde, stieg tempera-

turbedingt die Viskosität stark an. Somit hat das gewickelte Quasi Prepreg eine ausreichende Konsistenz um entsprechend eines kommerziellen Prepregs gehandhabt zu werden.

Durch den Vorschub wurde ein definiertes Faserflächengewicht von 266g/m^2 eingestellt, welches kommerziellem Prepreg entspricht. Somit konnte dieses Quasiprepreg einerseits mit entsprechenden Prepreg Systemen wie andererseits auch mit Gelegelaminaten verglichen werden.

Die gewickelte Struktur wurde auch oberhalb mit einem Trennpapier versehen. Eine Andruckwalze sorgte mit 6 bar für eine gleichmäßigere Prepregstruktur. Um ein gleichmäßiges Prepreg zu gewährleisten, wurde regelmäßig das Prepregflächengewicht bestimmt und ggf. über die Imprägnierwalze angepasst. Bei der Verarbeitung des RTM Harzes an der Wickelanlage musste die Empfindlichkeit des Harzes gegenüber Feuchtigkeit berücksichtigt werden. Dazu wurde das Harz vor der Verarbeitung entsprechend vorkonditioniert.

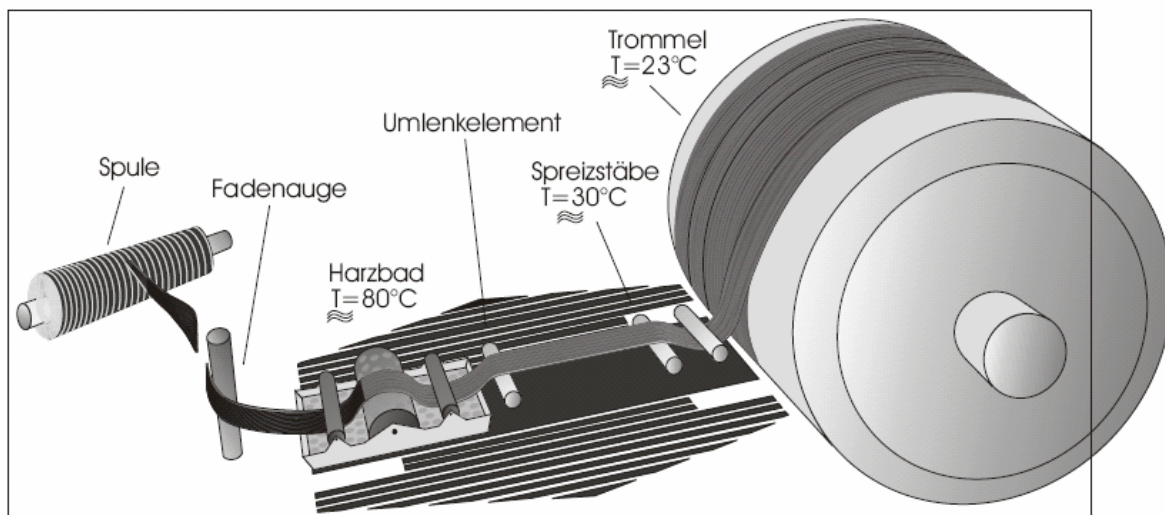


Bild 1: Schema der Garnimprägnierung

2.2 Laminatherstellung

Die „Quasi- RTM Lamine“ konnten wie kommerzielles Prepreg weiterverarbeitet werden. Laminataufbau und vorbereitende Arbeiten für die Autoklavfahrt wurden analog zum Prepregverfahren gewählt. Die Autoklavfahrt orientierte sich am RTM Prozess. Die Aushärtung erfolgt nach zwei Stunden unter 10 bar bei 180°C . Durch anschließende DTMA Untersuchungen zeigte sich die vollständige Aushärtung der Lamine.

Überschüssiges Harz im Prepreg konnte durch geeignetes Absaugen mittels Nylon oder Glasfasermatten bei der Weiterverarbeitung im Autoklaven entfernt werden. Dieses Verfahren entspricht der üblichen Vorgehensweise, wobei hier teilweise sehr viel Harz abgesaugt werden musste. Dementsprechend wurde bei den fertigen Laminaten auf Ondulationen geachtet und entsprechende Stellen bei der Prüfkörperherstellung vermieden. Die Prüfkörper wiesen keinerlei sichtbare Ondulationen auf.

2.3 Ergebnisse der mechanischen Verbundwerkstoffcharakterisierung

In den Tabellen 1 und 2 sind Ergebnisse der Verbundwerkstoffanalyse dargestellt. Als Vergleich wurde ein kommerzielles Prepregsystem gewählt, wobei das Kohlenstofffaserfilamentgarn in beiden Projekten bewusst dem gleichen Produktionsbatch entnommen wurde.

Tabelle 1. Mechanische Eigenschaften des RTM Harz Quasi Prepregs

Testmethode	Faserorientierung	Prüfnorm	RTM QUASI PREPREG			Referenz Prepreg	
			FVA (nasschem.)	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
			%				
Zugfestigkeit	0°	EN 2561-B	62,9	2478 MPa	66 MPa	2150 MPa	119 MPa
Zugmodul	0°	EN 2561-B		140,6 GPa	2,4 GPa	143,3 GPa	2,6 GPa
Druckfestigkeit	0°	EN 2850-A4	63	1520 MPa	43 MPa	1706 MPa	111 MPa
Druckmodul	0°	EN 2850-A4		117,7 GPa	3,1 GPa	112,2 GPa	1,1 GPa
Zugfestigkeit	90°	EN 2597-A	63,6	79,2 MPa	4,9 MPa	104,0 MPa	11,4 MPa
Zugmodul	90°	EN 2597-A		8,1 GPa	0,2 GPa	9,5 GPa	0,2 GPa
Interlam. Scherfestigkeit	0°	EN 2563	60,8	91,5 MPa	1,7 MPa	122,5 MPa	1,9 MPa
Zugschfestigkeit	± 45°	EN 6031	61,4	71,3 MPa	0,4 MPa	88,8 MPa	0,8 MPa
Schubmodul	± 45°	EN 6031		4,2 GPa	0,1 GPa	5,1 GPa	0,2 GPa
Bruchzähigkeit G1c	0°	EN 6033	63,7	346 J/m²	32 J/m²	255 J/m²	10 J/m²
Bruchzähigkeit G2c	0°	EN 6034		527 J/m²	46 J/m²	724 J/m²	7 J/m²
Kerbzugfestigkeit	Multi	EN 6035-A	59,5	410 MPa	15 MPa	364 MPa	4,7 MPa
Kerbdruck mit Loch.	Multi	EN 6036 - I - A	59,7	264 MPa	8 MPa	298 MPa	18 MPa
Kerbdruck ohne Loch	Multi	EN 6036 - II - A		491 MPa	22 MPa	612 MPa	25 MPa

Tabelle 2. Mechanische Eigenschaften des RTM Harz Quasi Prepregs (Impactversuche nach EN 6038)

Schlagenergie	RTM QUASI PREPREG			Referenz Prepreg		
	Restdruckfestigkeit	Eindringtiefe	geschäd. Fläche	Restdruckfestigkeit	Eindringtiefe	geschäd. Fläche
	MPa	mm	mm²	MPa	mm	mm²
0 J	331	0		340	0	
9 J	270	0,124	710,7			
12 J	239	0,149	886,4	253	0,129	762,1
16 J	217	0,164	1151,9			
20 J	199	0,179	1422,4	207	0,167	1197,6
25 J	172	0,216	2511,4	185	0,274	2054,4
30 J	142	0,326	4095,2	194	0,547	2813,9
40 J	135	0,792	4843,8	159	0,821	3431,1

3 Diskussion der ermittelten mechanischen Kennwerte

3.1 Faserdominierte Eigenschaften

Die faserdominierten Zugeigenschaften zeigen nur geringfügige Unterschiede zwischen einem Standardprepregsystem und dem RTM Quasipreg.

3.2 Harzdominierte Eigenschaften

Die harzdominierten Eigenschaften werden neben dem Harz auch von den zwischenfaserrelevanten Eigenschaften, also denen des Interfaces beeinflusst. Hier gibt es Methoden, in denen die reine Anbindung der Faser-Matrix sowie die Festigkeiten der Matrix bestimmt werden. Diese Eigenschaften sind die interlaminare Scherfestigkeit, die Querkzugfestigkeit sowie die Zugscherfestigkeit. Da das reine RTM Harz gegenüber seinem Prepregpendant eine um 25 % verringerte Zugfestigkeit aufweist (Herstellerangabe, Tabelle 3), finden sich auch bei der Querkzug- und der interlaminaren Scherfestigkeit diese Festigkeitsabfälle wieder. Bei der Zugscherfestigkeit (71 MPa gegenüber 89 MPa im Prepreg) ist dieser Wert geringer, da die Kohlenstoffgarne mit ihrer 45° Ausrichtung zu der Festigkeit beitragen.

Unterschiede der Bruchbilder finden sich bei Betrachtung im REM. So ist im Fall des RTM Quasi Prepregs der Adhäsivanteil an der Bruchfläche signifikant geringer als bei dem Standardharz oder auch einem Vergleichsprüfkörper mit einer sehr zähen thermoplastischen Matrix (Bild 2 - 3). Bei einem geringeren Adhäsivanteil sind mehr unbedeckte Filamentoberflächen sichtbar.

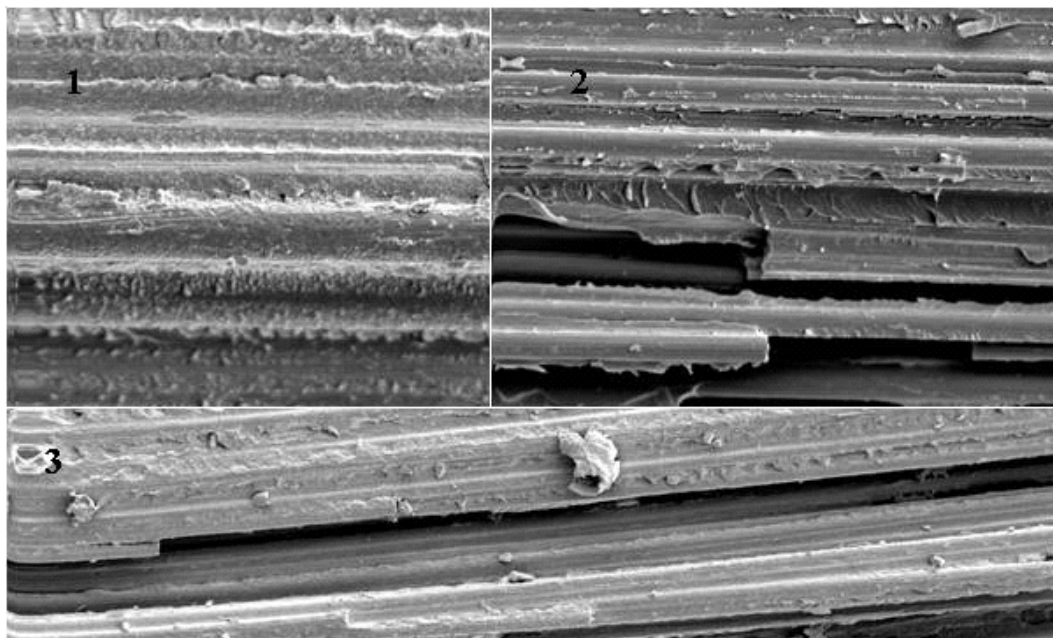


Bild 2: REM Bilder von Bruchflächen (Prüfkörper zur Bestimmung der Zugfestigkeit unter 90°)
1: Standard Prepreg; 2: QP RTM; 3: HTS 5631 in PA

Tabelle 3. Mechanische Eigenschaften der Harztypen als Reinharz und im Querzugversuch

Quasi RTM Prepreg		Standardprepreg	
Festigkeit des Reinharzes	Querzugestigkeit des Verbundwerkstoffs	Festigkeit des Reinharzes	Querzugestigkeit des Verbundwerkstoffs
75 MPa	79,2 Mpa	105 MPa	104 MPa
Modul des Reinharzes	Modul des Querzugprüförfers	Modul des Reinharzes	Modul des Querzugprüförfers
2,89 GPa	8,1 GPa	3,6 GPa	9,2 GPa

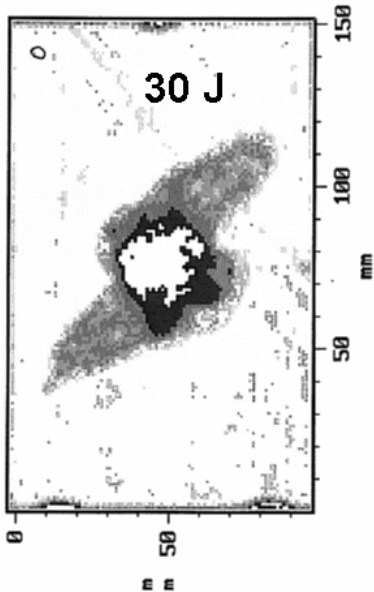
Die Unterschiede in den Bruchbildern sind typisch, werden aber nicht durch die mechanischen Ergebnisse untermauert, da sich hier die Reinharzwerte wiederfinden oder sogar besser abgebildet werden. Man sieht auch, dass eine HTS 5631 Faser in einem Thermoplast eine optisch gute Faseranbindung aufweist, obgleich hier eine chemische Faser- Matrixanbindung nicht oder zumindest sehr viel geringer ausfällt.

3.3 Schlag- und Bruchzähigkeit

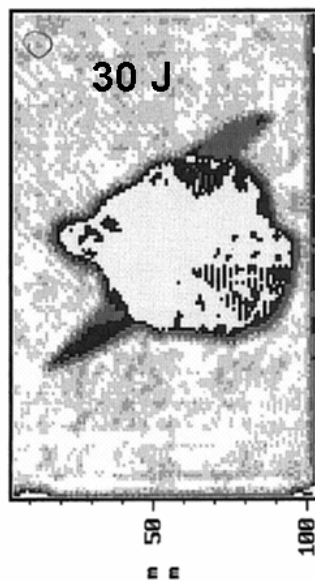
Während die Zähigkeit eines Materials durch den Modul beschrieben wird, gibt es unabhängig davon die Bruch- und die Schlagzähigkeit als eigenständige Materialkennwerte. Bei Epoxidharzsystemen kann eine Schlagzähmodifikation beispielsweise durch additive, thermoplastische Phasen erreicht werden. So kann auch der hohe Adhäsivbruchanteil in den REM Bruchbilder (Bild 2) durch zunehmend bruchzähes Verhalten der Matrix im Falle des Prepregharzes und des sehr bruchzähen Thermoplasten erklärt werden.

An der Größe der beschädigten Flächen kann man die Art der Beschädigung durch einen Impacter im Sinne von schlagsprödem oder schlagzähem Versagen ablesen. In den in Bild 3 gezeigten Fällen betrug der Impact 30 J, links ein kommerzielles Prepreg, in der Mitte das Quasi- RTM Prepreg und im Vergleich dazu ein RTM Gelegelaminat. Auch hier zeigte sich die Abhängigkeit des Bruchbildes und der Schädigung von dem bruchspröden Harzsystem in einer kompletten Zerstörung, die sich zu dem Einfluss des Geleges addiert. Bei dem bruchzähen Standardprepreg liegt hingegen ein Teil der Schädigung als Delamination auf der Laminatrückseite vor.

before compression test
Prepreg



before compression test
Quasi-Prepreg RTM



before compression test
RTM + Standard-NCF

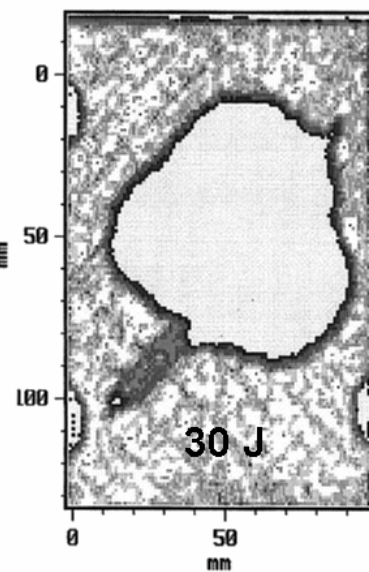


Bild 3: Vergleich der Impactflächen (30 J Impact)

4 Zusammenfassung

Der Bereich Entwicklung und Labore innerhalb der Toho Tenax Europe GmbH führte ein Laminatuntersuchungsprogramm an einem Prepregmaterial durch, welches auf einem RTM Harz basierte. Dieses umfassende Untersuchungsprogramm brachte fundierte Erkenntnisse zum Einfluss der Matrix und der Faser-Matrixadhäsion auf die Verbundwerkstoffeigenschaften.

RTM Harz hat Nachteile hinsichtlich Festigkeit und weist eine geringe Schlagzähigkeit auf. Es zeigte sich in allen Vergleichen der zwischenfaserrelevanten Testmethoden der starke Harzeinfluss. So sind die Querkzugfestigkeiten direkt abhängig von der Harzfestigkeit. Im Fall des RTM-Harzes bedeutet das eine Festigkeit von ca. 75 % des Prepregharzes, sowohl im Reinharz als auch mittels Querkzugversuch im Verbundwerkstoff gemessen. Die entsprechenden REM Bilder zeigen dabei eine Abhängigkeit des Adhäsivbruchanteils direkt von der Bruchzähigkeit des Harzes. Das relativ bruch- und schlagpröde Verhalten des RTM Harzes kann man auch an dem Impactbild ablesen, bei dem die Schadensfläche größer ist als bei entsprechenden Prepregharzen.