

Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie für integrale Faserverbundstrukturen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Robert Kaps
aus Bremen

eingereicht am: 21.10.2010

mündliche Prüfung am: 29.11.2010

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Peter Horst

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Martin Wiedemann

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann

2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. in Braunschweig.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. E. Breitbach in seiner Zeit als Institutsleiter und Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Sinapius, stellvertretender Institutsleiter, danke ich für ihre persönliche Unterstützung sowie Herrn Dr.-Ing. Lars Herbeck und Herrn Dr.-Ing. Markus Kleineberg als Abteilungsleiter der OE Faserverbundtechnologie für das äußerst kreative Umfeld und die notwendigen Freiräume zur Umsetzung eigener Forschungsideen, die mir die Arbeiten zu meiner Dissertation zu diesem Thema ermöglicht haben.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Martin Wiedemann für die Übernahme der abschließenden fachlichen Betreuung der Promotion nach dem Wechsel des Institutsleiters und der Übernahme des Hauptreferats, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann, Leiter des Instituts für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal, für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinz Sturm, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung BAM in Berlin und Leiter des Fachgebietes Tribologie am Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb der TU Berlin, danke ich für sein großartiges Engagement bei den Analysen von Harzproben mit Hilfe der EDX und für die interessanten und spannenden Fachdiskussionen sowie Herrn Dr. Ing. Gerhard Kalinka, Leiter der Arbeitsgruppe Mikromechanik der BAM in Berlin für die Durchführung und Auswertung der Mikroindenterversuche.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Manfred Rohde vom Helmholtzzentrum für Infektionsforschung, Abteilung Medizinische Mikrobiologie, für die freundliche Zurverfügungstellung der Fluoreszenzmikroskope und die fachliche und technische Unterstützung zur Herstellung von TEM-Aufnahmen von Werkstoffproben.

Herrn Dr. Debashis Mukherji, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig, und Herrn Peter Pfeiffer danke ich für Ihre große Geduld bei der gemeinsamen Anfertigung und Analyse von TEM- und REM-Aufnahmen verschiedenster Werkstoffproben.

Ohne das inspirierende Umfeld der Kollegen in unserem DLR-Institut, die jederzeit in guter Atmosphäre für interessante fachliche Diskussionen und praktischen Hilfen zur Verfügung standen, wäre diese Arbeit nicht denkbar gewesen. Dazu zählen auch die vielen Studentinnen und Studenten, die mit ihren Praktika bzw. Studien- und Diplomarbeiten und Ihrer Begeisterung für die wissenschaftliche Arbeit jeder für sich einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Dissertation geliefert haben.

Für meine Familie

Es ist nicht das Schiff, das durch das Schmieden der Nägel und Sägen der Bretter entsteht.
Vielmehr entsteht das Schmieden der Nägel und Sägen der Bretter aus dem Drang nach dem Meere
und dem Wachsen des Schiffes.

Antoine de Saint-Exupéry ^[3]

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde eine neue Faserverbund-Fertigungstechnologie untersucht, die als Grundlage die Kombination von Prepreg- und Infusionsverfahren beinhaltet. Diese sogenannte CPI-Technologie (Combined Prepreg and Infusion Technology) ermöglicht die Herstellung kostengünstiger, integraler Composite-Baugruppen.

Integrale Fertigungsverfahren sind der Schlüssel zu einer effizienten und damit kostengünstigen Composite-Fertigung. Die maximale Fertigungseffizienz wird in Cocuring-Verfahren erreicht, in denen die Harzmatrix aller in der Baugruppe integrierten Composite-Elemente gemeinsam aushärtet. Durch das Aushärten der Matrix wird gleichzeitig die Verbindung der Elemente untereinander hergestellt. Es entfallen alle nachträglichen Fügeprozesse und weitgehend die damit verbundenen Anpassungs- und Toleranzprobleme. Die hier vorgestellte CPI-Technologie nutzt sowohl Prepreg- als auch Infusionsbauteile in einem Cocuring-Prozess. Durch die spezifisch auf die Eigenschaften und die Funktion der jeweiligen Bauteile angepasste Wahl der Faserhalbzeugtechnologie können bei maximaler mechanischer Performance der Gesamtbaugruppe die Produktionskosten gesenkt werden.

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche und Analysen konnte gezeigt werden, dass mit den verwendeten Materialsystemen die CPI-Technologie unter Erhalt der angestrebten, positiven Eigenschaften erfolgreich anwendbar ist. Es wurden grundlegende Fragestellungen zu den Konsequenzen aus der gemeinsamen Prozessierung von Halbzeugen der Prepreg- und der Infusionstechnologie mit Hilfe unterschiedlichster wissenschaftlicher Methoden beantwortet. In diesen Untersuchungen konnten im Vergleich zu den reinen, ursprünglichen Technologien keine Beeinträchtigungen in den matrixdominierten Eigenschaften festgestellt werden.

Der Einfluss der gemeinsamen Prozessführung auf die mechanischen Eigenschaften in der Übergangszone zwischen den Halbzeugsystemen wurde mit verschiedenen Prüfmethode an geeigneten Proben systematisch analysiert. Dazu zählen vergleichende ILS, Zugscher- und Schälversuche. Die Ergebnisse wurden mit mikroskopischen Analysen von Probenquerschnitten korreliert und interpretiert. Hier kamen fluoreszenz- und elektronenmikroskopische Verfahren (Energy Dispersive X-Ray, EDX) zum Einsatz.

Die Herleitung eines Modells für eine CFD-Simulation (CFD: Computational Fluid Dynamics) des CPI-Prozesses auf Basis der Faserkompaktierung diente zur Analyse des Verlaufs der Faservolumen-gehalte in Dickenrichtung eines CPI-Laminats. Damit war es möglich, einen weiten Bereich von Prozessparametern zu untersuchen und den CPI-Prozess hinsichtlich der Verteilung der Faservolumen-gehalte zu optimieren.

EDX-Analysen, Mikroindenterversuche und Bruchflächenuntersuchung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bildeten die Grundlage zur Detektion möglicher diffusionsbedingter Störungen des stöchiometrischen Verhältnisses aus Harz und Härtern in der Übergangszone von Prepreg- zu Infusionsharz.

Die Herstellung von Bauweisendemonstratoren begleiteten die Untersuchungen zu den Materialeigenschaften, in denen die Anwendung verschiedener vorteilhafter Aspekte der CPI-Technologie untersucht und erprobt worden sind.

Abstract

A novel manufacturing technology, referred to as the CPI (Combined Prepreg and Infusion) technology, is presented. It has been developed for the production of integrated structures from carbon fiber composite materials. It is based on a combination of the prepreg and the resin infusion technology, both of which are already established in industrial aerospace production. The novel manufacturing process has the potential to considerably reduce the production time of large assemblies for primary structural applications by the use of a co-curing process.

In the presented procedures, the joining process of the subcomponents is established by curing their resin systems in one single step. An additional mechanical joining process is eliminated. Compared to mechanical assembly, a co-curing process avoids problems like part trimming or shimming due to production tolerances. Airframe structures with both complex and simple shaped geometries demand individual semi finished fiber materials and their associated processes. The combination of e.g. simple shaped prepreg components and complex shaped preforms from dry NCF (Non Crimped Fabrics) may save production cost without loss of mechanical performance.

Numerous experimental studies have been carried out to explore the interface properties between prepreg components and resin infused fiber preforms. Research has been focused on the characteristics of the contact zone generated by the use of two different matrix systems as well as its mechanical properties. ILSS, tensile shear tests and mode-I fracture toughness tests of CPI-samples have been used for the evaluation of the mechanical properties. The formation of the interface zone in CPI-specimen have been analysed by fluorescent microscopy and by EDX (Energy Dispersive X-Ray) equipped SEM (Scanning Electron Microscope). The findings of the analyses were correlated with the results of the sample tests.

A one-dimensional CFD (Computational Fluid Dynamics) simulation has been developed in order to predict the changes of fiber volume fractions in the contact region between the prepreg and the former dry fiber preform. The mechanism of fiber compaction has been the basis of the process model of this through-thickness-simulation.

EDX analyses, micro indentation and the examination of fracture surfaces via SEM of neat resin specimen were used for detecting possible deviations in the stoichiometric balance of resin and curing agents in the interface zone.

The scientific investigations were attended by the development and the manufacture of different sample structures for demonstrating the feasibility of manufacturing and for testing of fabrication methods. Moreover, one of the sample structures was used to prove the successful implementation of the favourable mechanical concepts of the CPI technology.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	IV
Abkürzungen	V
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung der Arbeit.....	2
1.2 Gliederung der Arbeit.....	2
2 Stand der Technik	5
2.1 Matrixsysteme.....	5
2.1.1 Thermoplastische Matrixsysteme.....	5
2.1.2 Duroplastische Matrixsysteme.....	6
2.1.2.1 Schlagzähmodifikation duroplastischer Matrixsysteme.....	7
2.2 Basis-Fertigungstechnologien.....	9
2.2.1 Prepregtechnologie.....	9
2.2.2 Nasstechnologien.....	11
2.3 Integrale Fertigungsverfahren für Strukturbauteile aus Faserverbundwerkstoffen.....	13
2.3.1 Cocuring Technologien.....	15
2.3.2 Coinjection Technologie.....	16
2.3.3 Cobonding Technologien.....	16
2.3.4 Kombinierte Nasswickel- und Prepregtechnologie.....	17
3 Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie	18
3.1 Prinzipielle Verfahrensbeschreibung.....	20
3.2 Technologieerweiterung unter Verwendung von Barrierefolien.....	23
3.3 Wissenschaftliche Problemstellungen zur CPI-Technologie.....	26
4 Einfluss von Prozessparametern auf die Bildung und die Eigenschaften der Übergangzone eines CPI-Laminats	28
4.1 Materialauswahl und Auswahl expliziter Prozessparameter.....	28
4.2 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Übergangsbereiche.....	30
4.2.1 Porengehalt im Übergangsbereich.....	31
4.2.2 Scherfestigkeit im ILS- und Zug-Scherversuch.....	32
4.2.3 Ermittlung der lagenabhängigen kritische Energiefreisetzungsrate G_C	34
4.2.4 Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} unter Variation der Voralterung des Prepreganteils einer CPI-Probe.....	36
4.3 Mikroskopische Analyse der Fließeffekte in der Übergangzone.....	39
4.3.1 Fluoreszenzmikroskopische Analyse der Harzverteilungen.....	39
4.3.2 Verifizierung der Matrixharzverteilung in den Übergangszonen mittels EDX.....	43
4.3.3 Analyse der Harzübergangszonen geprüfter G_C -Proben mittels EDX.....	44
4.4 Diskussion der Ergebnisse.....	46
5 Kompatibilitätsbetrachtungen zu den kombinierten Matrixharzen	47
5.1 Analysen von Bruchoberflächen.....	47
5.1.1 Beschreibung der morphologischen Strukturen des Harzübergangsbereiches.....	48
5.1.2 Bruchmechanische Beurteilung der morphologischen Strukturen.....	52
5.1.3 Analyse von Bruchflächen im Laminat.....	55

5.2	Diffusionseffekte im Kontaktbereich der Matrixharze in Reinharzproben	57
5.2.1	Diffusive Beweglichkeit der Inhaltsstoffe	57
5.2.2	Mikroindentationsversuche	58
5.2.3	Analyse der Diffusionseffekte des Übergangsbereiches mit Hilfe der EDX.....	61
5.2.4	Abschätzung der durch Diffusion der Matrixkomponenten entstandenen lokalen Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis	63
5.2.4.1	Ermittlung der Diffusionsprofile der Harzbestandteile.....	64
5.2.5	Ergebnisse und Diskussion der Diffusionsprofile	69
6	Auswirkung des Prozessablaufs auf die lokalen Faservolumengehalte.....	73
6.1	Darcy's Law	77
6.2	Einflussgrößen der Differenzialgleichung.....	79
6.2.1	Faserspannung in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt	79
6.2.2	Permeabilität in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt.....	84
6.2.3	Beschreibung der Reaktionskinetik des verwendeten Prepregharzsystems.....	86
6.3	Validierung der Simulationsergebnisse im Versuch	90
6.4	Anwendung der Simulation.....	92
6.5	Bestimmung eines Prozessfensters aus den Simulationsergebnissen.....	96
7	Ermittlung geeigneter Barrierefolien für F-CPI-Prozesse	99
7.1	Lösungsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen durch Epoxyharze.....	99
7.2	Bestimmung der Schälfestigkeiten G_{IC} mit verschiedenen Folienvarianten	100
7.3	Untersuchung der prozesstechnischen Eigenschaften der Thermoplastfolien.....	101
7.4	Diskussion der Ergebnisse.....	102
8	Nachweis der wissenschaftlichen Konzepte durch Fertigung und Test von Strukturdemonstratoren.....	107
8.1	Stringerversteifte Schalen.....	107
8.2	Kleindemonstratoren in F-CPI Technologie	109
8.3	Türausschnittsversteifung.....	111
8.3.1	Auswertung des Fertigungsversuches.....	113
8.4	Statische Bruchversuche an Biegeträgern (Kastenholme).....	114
8.4.1	Auslegung der Versuchsbiegeträger	117
8.4.2	Herstellung der Biegeträger.....	118
8.4.3	Versuchsdurchführung.....	119
8.4.4	Versuchsauswertung und Diskussion	120
8.5	Diskussion	123
9	Zusammenfassung	124
9.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	124
9.2	Ausblick	126
Literatur	128
Anhang A: Modifikation von Epoxydharzen.....	136
A.1	Bruchmechanismen zur Steigerung der Risszähigkeit.....	136
A.2	Phasenseparation von Polymerblends.....	140
A.2.1	Thermodynamischer Zustand binärer Polymermischungen.....	140
A.2.2	Vorgang der Entmischung im Phasendiagramm	143
A.2.3	Einschränkungen der Morphologie durch eingrenzende Oberflächengeometrien	147

A.2.4 Zusammenfassung der Maßnahmen zur für das Toughening von Matrixharzen	149
Anhang B: Prüfverfahren und Fertigungstechniken	152
B.1 Energy Dispersive X-Ray (EDX) Analysis.....	152
B.2 Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC).....	153
B.3 Probenpräparation mittels Ultramikrotom und Analyse im TEM.....	154
B.4 Vakuumaufbau mit zwei Vakuumfolien	154
B.5 Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC}	156
Anhang C: Prozessanalyse und Simulation	159
C.1 Kapillarkräfte	159
C.2 Modellbildung für die Fließsimulation	163
C.2.1 Finite Differenzen Methode	167
C.2.2 Berücksichtigung des Übergangs der Harzviskositäten von Prepreg- zu Infusionsbereich	169
C.2.3 Programmtechnische Behandlung gleichzeitig stattfindender Infusion und Ausbluten des Prepregs.....	171
Anhang D: Datenblätter und externe Informationen	174

Symbolverzeichnis

a	[mm]	Rissöffnungsweg
c	[mol/cm ²]	Stoffmengenkonzentration
d	[mm]	Dicke eines Laminates
$D(x)$	[mm ² /s]	örtlicher Diffusionskoeffizient
D_A	[m ² /s]	Arrhenius-Diffusionskoeffizient
E	[GPa]	Elastizitätsmodul
E_f	[GPa]	Biegesteifigkeit einer Faser
ΔE_1	[J/mol]	Aktivierungsenergie
f	[]	Funktionalität von Harz- oder Härterkomponenten
G_C	[J/m ²]	kritische Energiefreisetzungsrate
G_{IC}	[J/m ²]	kritische Energiefreisetzungsrate für den Mode I
H	[J/g]	Reaktionsenthalpie
j	[]	Sicherheitsfaktor bei der Auslegung von Strukturbauteilen
k	[]	Kozeny-Konstante
K_{IC}	[MPa m ^{1/2}]	kritischer Spannungsintensitätsfaktor bzw. Risszähigkeit für den Mode I
K_{zz}	[m ²]	Permeabilität in z-Richtung (analog K_{xx} oder K_{yy} Permeabilität in x- oder y-Richtung)
L	[m]	Länge (z. B. eines durchflossenen Mediums)
M_f	[]	Fasermassenanteil
M_r	[]	Harzmassenanteil
M_{FL}	[g/m ²]	Flächengewicht einer Faserlage
n	[]	Anzahl der Faserlagen in einem Laminat
P	[Pa]	globaler Druck (z. B. Druck im Autoklaven oder außerhalb einer Vakuumfolie)
p_{inj}	[Pa]	Infusionsdruck
p	[Pa]	lokaler Druck
q	[m ³ /s]	Volumenstrom
R	[J/(mol·K)]	allgemeine Gaskonstante; $R = 8,314472 \text{ J/(mol·K)}$
R_a	[nm]	mittlere Rauhtiefe
Re	[]	Reynoldszahl (dimensionslos)
r	[]	Verhältnis reaktiver Amin/Epoxy-Gruppen
r_{plast}	[μm]	Einflussradius der plastischen Verformung an der Rissspitze
r_p	[m]	Partikeldurchmesser
s	[mm]	Weg
T	[°C]	Temperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
u_C	[m/s]	charakteristische Geschwindigkeit eines Fluids
u_R	[m/s]	Geschwindigkeit des Harzes (analog u_F Geschwindigkeit der Fasern)
u_D	[m/s]	Darcygeschwindigkeit (Geschwindigkeit des Harzs relativ zu den Fasern)
V_f	[]	Faservolumengehalt

V	[m ³]	Volumen
x	[m]	Weg
$x_{A/E}$	[mm]	Anfangs- und Endposition des diffusiven Abreicherung einer Harzkomponente
x_C	[m]	charakteristische Länge
α	[%]	Vernetzungsgrad
β	[]	Welligkeitsfaktor der Fasern in einem UD-Laminat
η	[Pas]	Dynamische Viskosität (einer Harzkomponente)
ϕ	[]	Porosität (eines Fasergeleges)
∇		Nabla-Operator, angewandt auf ein Vektorfeld: $\bar{u}(x, y, z): \operatorname{div} \bar{u} = \nabla \cdot \bar{u} = \left(\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta u}{\delta y} + \frac{\delta u}{\delta z} \right)$ angewandt auf ein Skalarfeld: $\phi(x, y, z): \operatorname{grad} \phi = \nabla \phi = \left(\frac{\delta \phi}{\delta x}, \frac{\delta \phi}{\delta y}, \frac{\delta \phi}{\delta z} \right)$
Δ		Laplace-Operator, $\nabla(\nabla \phi) = \nabla^2 \phi = \Delta \phi = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right)$
ρ	[kg/m ³]	Dichte
Λ_m	[nm]	charakteristische Wellenlänge von zufälligen Konzentrationsfluktuationen bzw. Abstände der Domänenmittelpunkte einer dispers verteilten Phase
δ	[mm]	Rissöffnungsweg der Probenausleger in einem DCB bzw. UDCB Versuch
σ_f	[Pa]	Faserspannung

Abkürzungen

CPI	Combined Prepreg and Infusion (Technology)
F-CPI	barrier Film Combined Prepreg and Infusion (Technology)
UCST	Upper Critical Solution Temperatur (Entspricht einer unteren Mischungslücke)
LCST	Lower Critical Solution Temperatur (Entspricht einer oberen Mischungslücke)
DCB	Double Cantilever Beam
UDCB	Unsymmetric Double Cantilever Beam
AEW	Amin Equivalent Weight
EEW	Epoxy Equivalent Weight
SLI	Single Line Infusion
RTM	Resin Transfer Moulding
EDX	Electron Dispersive X-Ray (Analysis)
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
FVG	Faservolumengehalt
CFD	Computational Fluid Dynamics
SEM	Scanning Electron Microscope
REM	Raster Elektronen Mikroskop
CAI	Compression After Impact
ATR-FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance technique

1 Einleitung

Faserverbundwerkstoffe werden in der Luft- und Raumfahrt aufgrund des guten Verhältnisses von Gewicht und mechanischen Eigenschaften seit Jahren erfolgreich eingesetzt. Seit den ersten Anwendungen dieser Technologie hat sich der Anteil der Verbundwerkstoffe in der Struktur in Luftfahrzeugen stetig erhöht. Waren die ersten Einsatzgebiete der Verbundwerkstoffe noch Klappen und Verkleidungsbauteile, so steht die Luftfahrtindustrie heute vor der Herausforderung, die komplette Flügel- und Rumpfstruktur von Verkehrsflugzeugen in Kohlenstofffaserverbunden herzustellen.

Gegenüber den militärischen Anwendungen, in denen die Herstellung von Strukturbauteilen mit hohen gewichtsspezifischen Eigenschaften in extremen Einsatzumgebungen im Vordergrund steht, ist der Kostendruck bei den zivilen Produkten erheblich höher. Selbst nach der Indienststellung von ersten zivilen Transportflugzeugen in Verbundbauweise werden noch mehrere Entwicklungsgenerationen notwendig sein, bis das Potential der Verbundwerkstoffe bezüglich mechanischer Eigenschaften und Kosteneffizienz vollständig ausgeschöpft werden kann. Die Ursachen liegen sowohl in Defiziten bei der Charakterisierung individueller Werkstoffeigenschaften und des Werkstoffverhaltens als auch in der noch nicht optimalen Abstimmung der Prozesskette bei der Herstellung von Verbundstrukturen. Die Prozesskette umfasst die Punkte Entwurf, Berechnung, Werkzeugauslegung, Produktion und Qualitätssicherung.

Wenn die erfolgreiche Einführung der Kohlenstofffaserverbunde im Segelflzeugbau als Vergleich herangezogen wird, kann festgestellt werden, dass nicht allein die Verbesserung der Oberfläche und die Substitution der herkömmlichen Werkstoffe (z.B. Holz, Bild 1-1, links) die entscheidenden Vorteile erbracht haben. Den wesentlichen Fortschritt erbrachte die Anwendung von Designmerkmalen, die einzig mit Verbundwerkstoffen realisiert werden konnten. Dazu zählen sehr hohe Streckungen Λ , wie beim Hochleistungsmotorsegler Eta mit $\Lambda = 52$ mit einer Profildicke im Flügelwurzelbereiches von unter 100 mm und einer Spannweite von 31 m (Bild 1-1, rechts) oder Rumpfe mit hoher Crashesicherheit [116] und hoher Rumpfeinschnürung zum Leitwerk, die im Schnellflug eine große Widerstandsreduktion gegenüber herkömmlichen Rumpfformen ermöglichen.

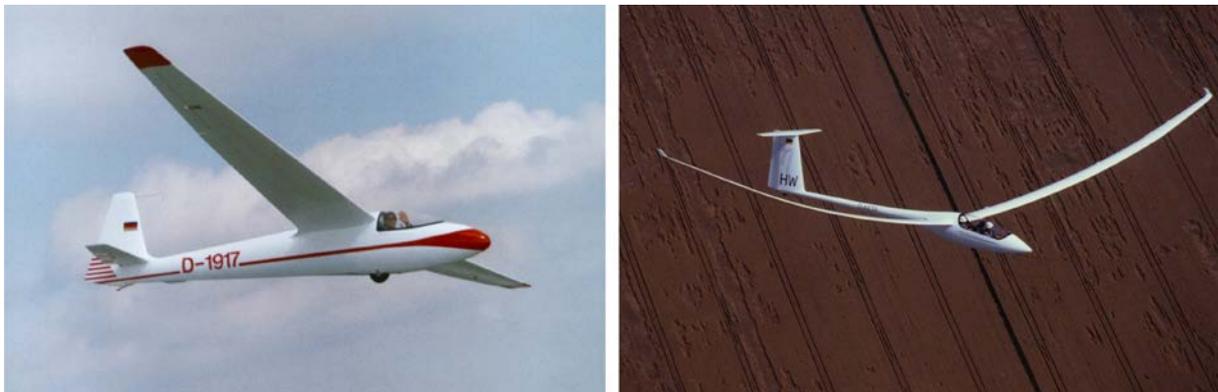


Bild 1-1: Hochleistungssegelflugzeug Ka6e in Holzbauweise (links), doppelsitziges Rekordsegelflugzeug Eta in Faserverbundbauweise (rechts)

Bei heutigen, konventionellen Verkehrsflugzeugentwürfen müssen die Verbundbauweisen ihr Potential erst noch in Form einer angepassten Gestaltung der Innenstruktur entfalten. Dazu ist es notwendig, die gängigen metallischen Konstruktionen und die Prozessketten in der Entwicklung zu überdenken oder in Frage zu stellen. Leitwerkskästen und Flügelkästen waren als erste Anwendung von Verbundwerkstoffen ideale Anwendungsfelder dieser Werkstofftechnologie für Primärstrukturen. Die konstruktiven Herausforderungen eines Verbundwerkstoffrumpfes sind dagegen aufgrund der geometrischen Komplexität der Kraftflüsse höher. Dieses sind beispielsweise die konstruktive Gestaltung von

Fenstern, Frachttoren, Türen, Kraffteinleitungen von Tragflügel und Leitwerk, Fracht- und Passagierdecks, die Berücksichtigung des Blitzschutzes, der Reparaturfähigkeit, die Anforderungen zur Crashsicherheit und die Aufnahme aller internen elektrischen Systeme, die für den Betrieb des Flugzeugs und der Versorgung der Passagiere notwendig sind.

Komplexen Strukturen werden im Metallflugzeugbau überwiegend in differenzieller Bauweise über das Niet-, kleb- und schweißtechnische Fügen von Einzelteilen hergestellt. Die Übertragung dieser Bauweise auf Strukturen in Verbundwerkstoffen führt zu überproportional hohen Fertigungskosten. Daher sind integrale Verfahren von besonderem Interesse, bei denen der Herstellungsprozess des Werkstoffs „Verbundwerkstoff“ (nachfolgend auch „Composite“ genannt) gleichzeitig zur Verbindung verschiedener funktioneller Bauteile zu einer integralen Baugruppe genutzt wird. Darüber hinaus bietet die Herstellung einer integralen Baugruppe die Möglichkeit der Funktionsintegration und damit zu einer potenziell fasergerechteren Bauweise mit hoher Kosteneffizienz.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Das besonders vorteilhafte Cocuring-Verfahren, bei dem sich alle Bestandteile einer integralen Baugruppe vor dem finalen Härtungsprozess im nichtausgehärtetem Zustand befinden, wird zurzeit in der industriellen Praxis nur unter Verwendung jeweils einer Halbzeugsorte angewendet. Entweder sind alle Bestandteile aus einem Prepreghalbzeug hergestellt oder werden ausschließlich als trockene Preformteile zusammengefügt und gemeinsam mit einem Infusionsharz getränkt.

In Abhängigkeit der Aufgabe und der Geometrie jedes Teils einer Baugruppe eignen sich aus Kosten- und Performancegründen entweder die Prepreg- oder die Infusionsverfahren als Herstellungstechnologie. Die Festlegung auf ein einziges Halbzeugverfahren für alle Bauteile einer integralen Gesamtstruktur bedeutet daher in vielen Fällen eine Verringerung der Fertigungseffizienz.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie (Combined Prepreg and Infusion, CPI-, Technology) durchbricht den Zwang zur getrennten Prozessierung von Prepreg- und Infusionsbauteilen und ermöglicht so die maximal erreichbare Effizienz in der Herstellung integraler Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen.

Die Idee der Kombination der Prepreg- und Infusionstechnologie wurde bereits 2001 in einem Patent dokumentiert [92]. Allerdings wurde die CPI-Technologie bisher nicht industriell angewendet, da die grundlegenden Probleme dieses Verfahrens noch nicht eingehend untersucht und in ihren Effekten auf die Qualität und die mechanischen Eigenschaften geklärt worden sind. Dieses Wissensdefizit sollte in dieser Arbeit überwunden werden, um die Basis für eine industrielle Qualifikation zu schaffen. Die Kenntnis der beteiligten Effekte und der daraus entstehenden Eigenschaften ist Voraussetzung für das vollständige Verständnis der einzelnen Fertigungstechnologien.

1.2 Gliederung der Arbeit

Nach der Einführung in den Stand der Technik und Darstellung der praxisüblichen Anwendungen integraler Composite-Fertigungstechnologien erfolgt in Kapitel 3 die prinzipielle Verfahrensbeschreibung der kombinierten Prepreg- und Infusionstechnologie. Neben der Darstellung der bekannten Verfahrensideen und –prinzipien wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Erweiterung der CPI-Technologie vorgestellt. Diese Erweiterung der CPI-Technologie, die F-CPI (barrier Film Combined Prepreg and Infusion) Technologie beinhaltet eine thermoplastische Barrierefolie, die zwischen die Prepreg- und die Infusionsbauteile eingebracht wird. Die Barrierefolie trennt die Prepreg- und Infusionsbereiche und kann so bei Bedarf das Ausbluten von Prepregharz in trockene Faserlagen verhindern und den Kontakt der beiden Harzsysteme unterbinden.

Die speziellen Herausforderungen bei der Analyse der CPI-Verfahren ergeben sich aus den komplexen Schnittstellen der beteiligten Einzelverfahren.

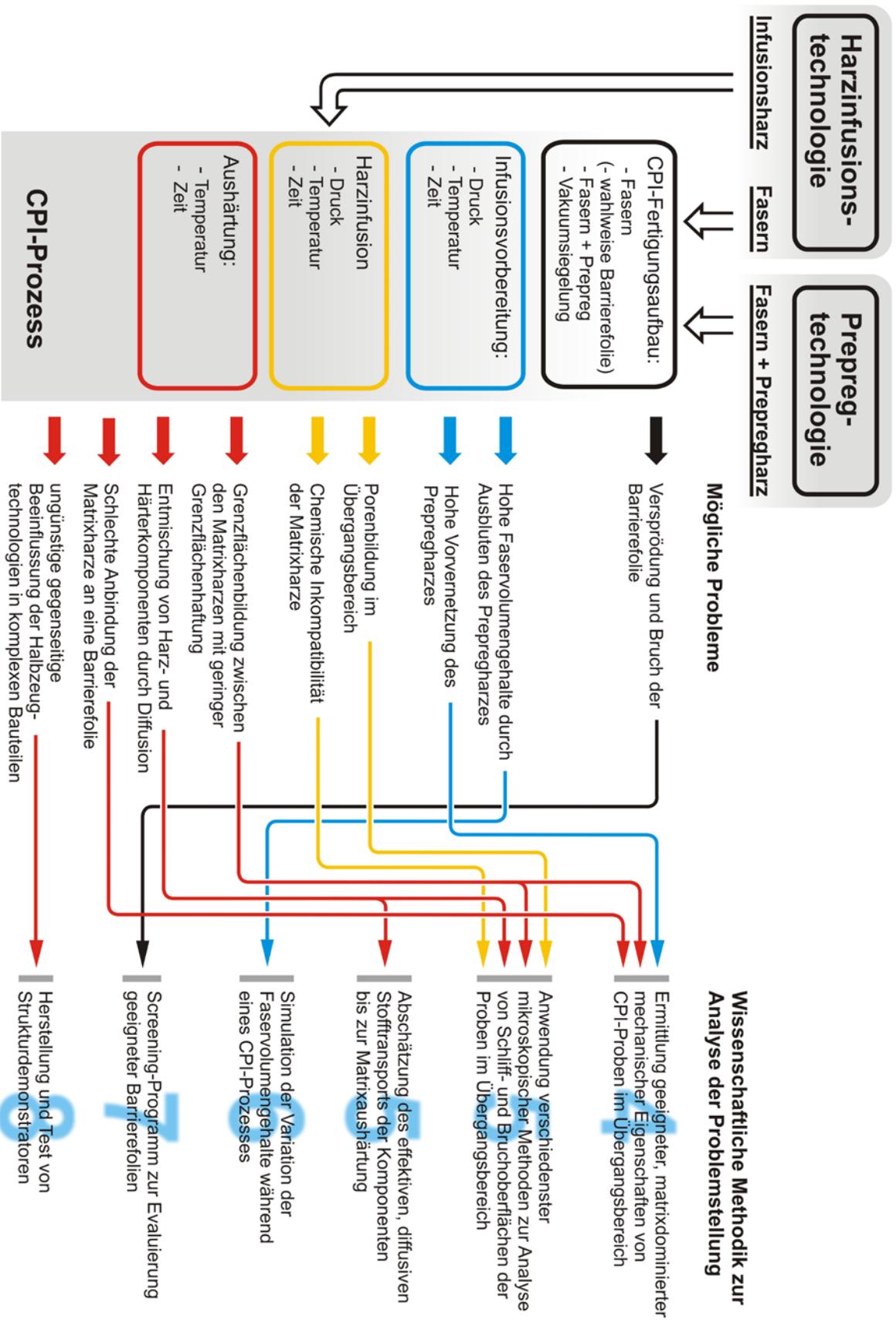


Bild 1-2: Übersicht und Ableitung der in den verschiedenen Kapiteln angewendeten, wissenschaftlichen Methodiken zur Analyse der möglichen Probleme beim CPI-Prozess und der daraus abgeleiteten Fragestellungen

Die Schnittstellenprobleme werden durch die physikalischen und physikalisch-chemischen Effekte in der Übergangzone der Halbzeugsysteme und die Auswirkungen notwendiger gemeinsamer Prozessabläufe verursacht. Durch die Kombination verschiedener Halbzeuge und Materialien in unterschiedlichen Prozessstadien und nicht ausgehärteten Matrixharzen entstehen eine Reihe von Fragestellungen, die in Kapitel 3.3 als Kernthemen der wissenschaftlichen Betrachtungen formuliert werden. In Bild 1-2 ist eine Übersicht dargestellt, in der diese Fragestellungen aus den möglichen Problemen eines CPI-Prozesses abgeleitet werden. Darüber hinaus werden in dieser Übersicht die zur Beantwortung dieser Fragen angewendeten, wissenschaftlichen Methoden zugeordnet. Die hinterlegten Nummern verweisen auf die Kapitel, in denen die entsprechenden Methoden zur Anwendung kommen.

In Kapitel 4 wird die Abhängigkeit bestimmter mechanischer Eigenschaften der Fügezone von den Prozessparametern und der Prozessführung untersucht. Als variable Prozessparameter werden die Temperatur und die Haltezeit vor der Harzinfusion definiert. Ein fester Prozessparameter ist der Autoklavdruck, der mit $P_{Autoklav} = 0,6 \text{ MPa}$ dem der Standard-Prepregverfahren entspricht. Zur visuellen Einflussanalyse der Parameter auf die Matrixharzverteilung wird über die Fluoreszenz- und der Elektronenmikroskopie ein Zusammenhang zwischen Prozessparametern und mechanischen Eigenschaften der Fügezone hergestellt.

Danach folgen Untersuchungen in Kapitel 5 zur Kompatibilität der verschiedenen Harzsysteme um sicherzustellen, dass durch chemische Prozesse im flüssigen Kontakt beider Matrixsysteme keine Degradation der mechanischen Kennwerte eintreten. Analysen von Reinharzproben einer Übergangzone der Harzsysteme und ein vereinfachtes Diffusionsmodell sind die Grundlage für eine Abschätzung möglicher Kompatibilitätsprobleme der Matrixsysteme durch Entmischung.

Physikalische Prozesse in der Fügezone sind Bestandteil des sechsten Kapitels. Durch die Kompaktierungs- und Ausbluteffekte des Prepregs im Kontakt mit trockenen und saugfähigen Faserhalbzeugen entstehen erhöhte Faservolumenanteile im Bereich der Grenzzone von Prepreg- zu Infusionsbauteil. Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Entwicklung einer eindimensionalen Fließsimulation zur Vorhersage der lokalen Faservolumenanteile einer CPI-Fügezone und zur anschließenden Optimierung der Prozessparameter hinsichtlich einzuhaltender Grenzen der Faservolumenanteile.

Im siebten Kapitel werden die grundlegenden Untersuchungen zur erfolgreichen Anwendung der zuvor beschriebenen F-CPI-Technologie dargelegt. In Form eines Screening-Programms werden geeignete Barrierefolien ausgesucht und getestet, mit denen die Prepreg- und Infusionsbereiche getrennt werden können. Durch die erfolgreiche Evaluierung wird die grundsätzliche Anwendbarkeit der F-CPI Technologie belegt.

Im achten Kapitel werden abschließend verschiedene Versuchsbauteile zur praktischen Demonstration der vorgestellten Technologievarianten präsentiert und beschrieben. Neben den reinen Bauweisen- und Technologiedemonstratoren wird auch die Herstellung und der Test eines Strukturbauteils vorgestellt, in dem das positive Zusammenwirken der kombinierten Halbzeuge getestet und nachgewiesen wurde.

Im Anhang werden ausführlich Hintergrundinformationen zu den im Hauptteil der Arbeit beschriebenen Technologien und Verfahren zur Verfügung gestellt. Im Anhang A werden die Grundlagen der Schlagzähmodifikationen von Prepregharzen durch thermoplastische Polymere zusammengefasst, die den wesentlichen Unterschied zu den Infusionsharzen darstellen. Anhang B beschreibt die wichtigsten in der Arbeit zur Anwendung gekommenen Verfahren zur Probenpräparation und -prüfung. In Anhang C ist die ausführliche Herleitung der in dieser Arbeit entwickelten Modellbildung zur CPI-Fließsimulation beschrieben. Dazu gehören auch Detailinformationen zur Behandlung der unterschiedlichen Harzsysteme und deren Viskositäten im Übergangsbereich vom Prepreg- zum Infusionsharz.

Alle Analysen werden in der vorliegenden Arbeit anhand von repräsentativ ausgewählten Faserhalbzeugen und Harzen durchgeführt. Andere in der industriellen Anwendung üblichen Halbzeuge haben prinzipiell ähnliche Faserarchitekturen bzw. ähnliche chemische Zusammensetzungen der Harzsysteme, so dass die Übertragbarkeit der hier gewonnenen Ergebnisse auf andere Composite-Halbzeuge über weite Bereiche gegeben ist.

2 Stand der Technik

Faserverbundwerkstoffe bestehen im Allgemeinen aus zwei Komponenten, der sogenannten Matrix und aus dem darin eingebetteten Fasermaterial. Letzteres bildet die Verstärkungskomponente und ist damit in hohem Maße für die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit des Gesamtwerkstoffes verantwortlich. In heutigen industriellen Anwendungen von Verbundwerkstoffen kommt eine Vielzahl verschiedenster Fasermaterialien und Faserformen zum Einsatz. Im Bereich der Spritzgussverfahren mit glasfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen werden Kurzfasern mit ca. 0,3 mm und Langfasern bis ca. 10 mm Länge eingesetzt. Im Bauteil besitzen diese meistens eine ungerichtete stochastische Verteilung und richten sich nur aufgrund von Strömungsvorgängen in der Spritzgussform parallel zur Fließrichtung aus. Die eingesetzten Fasern (Glasfasern bis ca. 50 Gewichtsprozent und Kohlenstofffasern bis ca. 40 Gewichtsprozenten) verbessern die mechanische und thermische Stabilität der Kunststoffe. In der Luft- und Raumfahrtindustrie sind vor allem quasi endlose Kohlenstofffasern mit definierter Ausrichtung im Einsatz. Durch die Variation des schichtweisen Aufbaus mit unterschiedlichen Faserwinkeln können die mechanischen Eigenschaften dem vorliegenden Anforderungsspektrum entsprechend angepasst werden.

2.1 Matrixsysteme

Die Funktion der Matrixsysteme besteht besonders bei Druckbelastungen in der Fixierung der Fasern und zur Herstellung einer belastbaren Bindung zwischen den Fasern, um Kräfte in die Fasern ein- und überzuleiten [95]. Sie bestimmen im Wesentlichen die Beständigkeit des späteren Verbundes gegen Umwelteinflüsse und Chemikalien sowie den möglichen Temperaturbereich, bei der die Verbundstruktur verwendet werden kann. Darüber hinaus bestimmt das verwendete Matrixsystem die Verarbeitungseigenschaften und die damit in Frage kommenden Fertigungsverfahren.

2.1.1 Thermoplastische Matrixsysteme

Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Molekülketten, welche sich durch kovalente Bindung zwischen den einzelnen Atomen bilden. Eine Quervernetzung der Molekülketten, wie sie von den Duroplasten bekannt ist, findet bei den Thermoplasten nicht statt. Hier sind die einzelnen Molekülketten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Durch Wärmezufuhr und die damit verbundene Vergrößerung der Wärmeschwingung der Moleküle lässt sich diese Bindung aufbrechen und die Molekülketten können gegeneinander abgleiten. In diesem so genannten Erweichungsbereich, welcher durch die Glasübergangstemperatur T_G gekennzeichnet ist, sind Thermoplaste umformbar und schweißbar. Durch eine anschließende Abkühlung erstarren die Molekülketten wieder und der Thermoplast härtet aus. Diese Erweichungs- und Erstarrungsvorgänge sind reversible Prozesse und können nahezu beliebig oft wiederholt werden.

Thermoplastische Kunststoffe können aufgrund ihrer inneren Molekülstruktur in amorphe und teilkristalline Thermoplaste unterteilt werden. Die amorphen Thermoplaste bestehen aus ungeordneten Molekülketten, welche sich ineinander verschlaufen und verfilzen. Hinsichtlich der Lage der Makromoleküle besteht zueinander keine Ordnung über mehrere Molekülketten hinweg und der Abstand zwischen benachbarten Molekülketten unterliegt keiner Konstanz. Als Folge erscheinen ungefüllte, homogene Polymerwerkstoffe im amorphen Gefügestand transparent.

Bei teilkristallinen Thermoplasten kommt es durch die Bestrebung, die freie Enthalpie zwischen zwei benachbarten Makromolekülen zu minimieren, zu einer Parallelausrichtung dieser Molekülketten. Dieser physikalische Vorgang wird als Kristallisation bezeichnet, der zu einem höheren Ordnungszustand führt. Ein perfekter kristalliner Zustand wird jedoch nicht erreicht, so dass ein Zweiphasensystem vorliegt, bestehend aus amorphen und kristallinen Bereichen. Teilkristalline Thermoplaste zeichnen sich durch eine geringere Kriechneigung und eine sehr hohe Lösungsmittelbeständigkeit aus. Zur Herstellung von Bauteilen für die Luftfahrt wird oft PEEK (Polyetheretherketon) eingesetzt, das sich

durch eine hohe Glasübergangstemperatur von $T_g = 143 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Schmelztemperatur von $T_s = 324 \text{ }^\circ\text{C}$, hohe Chemikalienbeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften auszeichnet. Unter anderem wegen der hohen Kosten von PEEK werden auch andere teilkristalline Kunststoffe wie Polyetherketon (PEK) oder Polyphenylsulfid (PPS) als mögliche Kunststoffe in Betracht gezogen.

Die thermoplastischen Matrixsysteme unterscheiden sich bezüglich der Prozessierung von den duroplastischen Matrixsystemen erheblich. Allgemein gilt, dass die duromeren Systeme bei sehr viel niedrigeren Molekulargewichten und damit niedrigeren Viskositäten verarbeitet werden können, als die wesentlich höhermolekularen thermoplastischen Matrixsysteme. Ab einer bestimmten Kettenlänge der Moleküle verändert sich die Viskosität bei Verdoppelung der Kettenlänge um ca. eine Zehnerpotenz [44]. Im Bereich der Verarbeitungstemperaturen der jeweiligen duroplastischen und thermoplastischen Matrixsysteme unterscheiden sich die Viskositäten um ca. fünf Zehnerpotenzen (PEI bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 4000 Pas , RTM6 bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. $0,033 \text{ Pas}$ [112]). Das erfordert entsprechend hohe Drücke zur effizienten Konsolidierung von Faserhalbzeugen durch thermoplastische Matrixsysteme ($> 0,7 \text{ MPa}$ [135]) bei gleichzeitig hohen Prozesstemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der Matrix. Dagegen können duroplastische Matrixsysteme z. T. auch bei Raumtemperatur und -druck verarbeitet werden.

2.1.2 Duroplastische Matrixsysteme

In den bisher meisten Composite-Strukturen finden duromere Matrixsysteme Anwendung, wie z.B. Epoxydharze oder Polyesterharze. Die Temperaturen, bei denen die Harze reagieren und aushärten, reichen von Raumtemperatur bis zu über $200 \text{ }^\circ\text{C}$, abhängig von der Formulierung des Harzsystems und der gewünschten maximalen Gebrauchstemperatur. Ausgehärtete Duroplaste bestehen aus engmaschigen, räumlich vernetzten Makromolekülen. Einzelne Fadenmoleküle bilden durch kovalente Bindung ein einziges Raumnetzwerk aus. Duroplaste und insbesondere Epoxydharze (EP-Harze) bilden Molekülketten mit hoher Vernetzungsdichte aus, d.h. mit kurzen Kettensegmenten zwischen den Vernetzungsstellen und besitzen hohe Werte für die Glasübergangstemperatur T_g . Diese Harze haben ebenfalls eine geringe Kriechneigung, einen hohen Schubmodul sowie eine gute Chemikalienbeständigkeit. Von Nachteil sind die geringe Bruchdehnung und die schlechte Schlagzähigkeit des Materials bei hohen Vernetzungsgraden.

In der Luft- und Raumfahrt werden vorwiegend Epoxydharze als Matrix in Verbindung mit Verstärkungsfasern aus Kohlenstoff verwendet. Epoxydharze reagieren über eine Polyaddition mit den Härtersystemen. Die Polyaddition findet praktisch rückstandsfrei ohne Spaltprodukte statt und ist stark exotherm. Anders als bei Polyesterharz muss beim Anmischen von Epoxydharz das stöchiometrische Harz/Härter Verhältnis r eingehalten bzw. beachtet werden. Bei einer Verschiebung des stöchiometrischen Verhältnisses r , abweichend von dem Wert $r = 1$ für das optimale Harz/Härter-Verhältnis, verändern sich die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Risszähigkeit [86].

Die Härtingsreaktion startet in einer bestimmten Zahl von Gel-Keimzellen, die zu einer lokalen, mikroskopischen Gelierung im System führen [81]. Diese Keimzellen schwimmen in der flüssigen Phase aus nicht vernetzten Harzmonomeren und Härtermolekülen. Im weiteren Verlauf der Reaktion vergrößern sich diese Gelkeime und damit die Molekülmasse und die Viskosität. Zum Zeitpunkt des Gelpunkts (Gelpunkt) verbinden sich die Makromoleküle soweit untereinander, dass gelkeimübergreifend von einem dreidimensionalen Netzwerk gesprochen werden kann. Ausgehärtete Epoxydharze zeigen auf Bruchflächen oft eine leicht inhomogene körnige Struktur unterschiedlicher Dichte mit einer Partikelgröße von ca. 10 bis 20 nm . Diese Partikel können auf die anfängliche Bildung von Gelkeimen zurückgeführt werden [57]. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die vor dem Gelpunkt kinetisch bestimmt war, wird nun zunehmend durch diffusive Vorgänge kontrolliert. Mit einer relativ geringen Anzahl von Einzelreaktionen steigen dann die Festigkeitseigenschaften wie E-Modul und Glasübergangstemperatur T_g stark an [81]. Spätestens zu diesem Zeitpunkt ist eine Benetzung von trockenen Fasern

nicht mehr möglich. Daher steht bei der Verarbeitung von duroplastischen Matrixsystemen abhängig von der Temperatur nur ein bestimmtes Zeitfenster für die Benetzung der trockenen Fasern zur Verfügung.

Epoxydharze vereinen viele positive Eigenschaften, die sie für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt attraktiv machen. Diese sind u. a.: Reaktion ohne Spaltprodukte bei der Vernetzung durch Polyaddition und verhältnismäßig niedrige Reaktionsschwindigkeit (ca. 3,5% [114]), großer Bereich möglicher Einsatztemperaturen (bis ca. 230 °C) abhängig von der Prozesssteuerung und den Harz-/Härterssystemen und eine hohe Chemikalienbeständigkeit. Bezüglich ihrer Anwendung und Formulierung können die EP-Matrixharze in die Gruppen Infusionsharz und Prepregharz eingeteilt werden.

Grundsätzlich unterscheiden sich Infusionsharze nicht wesentlich von den Prepregharzen. Die Infusionsharze müssen eine genügend niedrige Viskosität aufweisen, um ausreichend schnell große Bereiche trockener Fasern imprägnieren zu können. Ihnen fehlen Zusätze zu Steigerung der Schlagzähigkeit, die in den meisten Fällen die Viskosität überproportional steigern würden. Daher steht bei der Formulierung von Infusionsharzen die Prozessierbarkeit mit niedrigen Anfangsviskositäten im Vordergrund bei gleichzeitig akzeptablen mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften. Da sich gute bruchmechanische Eigenschaften und niedrige Viskositäten diametral zueinander verhalten, haben die mit handelsüblichen Infusionsharzen hergestellten Bauteile in der Regel nur eine mäßige Schadenstoleranz und gegenüber Prepreglaminaten geringere Druckbelastbarkeiten.

Die Herstellung und Verarbeitung der Prepregharze erlaubt aufgrund der größeren Spannweite möglicher Viskositäten einen größeren Freiraum in der Wahl geeigneter Zusammensetzungen. Das gilt besonders für den zunehmenden Einsatz von automatisierten Ablegeverfahren. Durch beheizbare Andruckwalzen kann die Klebrigkeit (englisch „Tack“) der bei Raumtemperatur nahezu trockenen Prepreglagen in weiten Bereichen eingestellt werden.

Bei der Herstellung älterer Prepreghalbzeuge wurde der Harzanteil in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in das vorbereitete Fasermaterial eingewirkt. Die anschließende vollständige Verdampfung des Lösungsmittels beendet die Prepregherstellung. Aktuelle Prepreghalbzeuge werden über ein Imprägnierverfahren hergestellt, bei dem dünne Filme aus Prepregharz über Walzen bei erhöhter Temperatur in das Fasermaterial eingepresst werden. Aufgrund von Schwankungen der Faserverteilungen und der Harzfilmdicke erfolgt die Imprägnierung an vielen Stellen des Fasermaterials nicht einheitlich und unvollständig. Es verbleiben harzreiche Faserschichten an den Außenflächen einer Prepreglage, die für eine verbesserte Klebrigkeit sorgen können. Diese uneinheitliche Harzverteilung kann den Entlüftungsprozess durch die Evakuierung eines Laminataufbaus unterstützen und wird bei der anschließenden Konsolidierung des Laminats unter Druck und Temperatur vollständig ausgeglichen.

Da die gängigen unidirektionalen Prepreghalbzeuge ein Flächengewicht von 134-268 g/m² haben und damit eine Nenndicke von 0,125 bis 0,25mm bei 60% Faservolumengehalt (FVG) aufweisen, muss das Harz bei der Laminatkonsolidierung keine großen Wege im Fasermaterial zurücklegen. Daher sind auch hier höhere Viskositäten nicht nachteilig. Gerade unter Berücksichtigung einer guten Handhabbarkeit sollte die Viskosität nicht zu niedrig ausfallen. Die Prepregs können bei zu niedrigen Viskositäten nicht gut von ihren Schutzfolien gelöst werden. Darüber hinaus besteht die Gefahr der Bildung hoher Porengehalte, wenn die Zugänglichkeit zu allen Lufteinschlüssen bei der Ablage der Lagen aufgrund zu klebriger Matrixharze nicht gewährleistet ist. Eine zu hohe Viskosität in Form eines zu trockenen Prepregs kann bei der manuellen Ablage von Prepreglagen Probleme bereiten, wenn die Lagen zu wenig aufeinander haften und damit schlecht fixierbar sind.

2.1.2.1 Schlagzähmodifikation duroplastischer Matrixsysteme

Die Grundlagen der Technologien zur Schlagzähmodifikationen und ihrer Wirkprinzipien müssen bekannt sein, um in den Analysen der Bruchflächen und Schlißproben die entstandenen Oberflächen und Morphologien deuten und bewerten zu können. Nur mit Hilfe dieser Grundlagen ist es möglich,

die Messungen zur mechanischen Festigkeit und die Materialanalysen von CPI-Proben in Korrelation mit den beobachteten Strukturen zu bringen.

Hochvernetzte Epoxydharze, wie die tetrafunktionale Epoxydharze (TGMDA), haben durch den hohen Vernetzungsgrad und die hohe Härte auch eine relativ hohe Sprödigkeit. Die mögliche Energieaufnahme bei der Erzeugung von Bruchflächen ist daher relativ gering, was sich durch eine niedrige Risszähigkeit und Schlagzähigkeit bemerkbar macht. Durch Beimischung verschiedener Komponenten wird versucht, die Risszähigkeit zu verbessern.

In der Entwicklung von Matrixsystemen mit verbesserten Risszähigkeiten und Schlagzähigkeiten wurden viele Wege untersucht. In vielen Fällen zielen die Bemühungen darauf ab, in der Nähe der Risspitze bzw. der Rissfront den Anteil der plastischen Verformungen zu erhöhen und so die für den Rissfortschritt verfügbare Energie zu verringern. Ein weiteres Ziel der Modifikationen ist die Vergrößerung der Rissoberfläche, um ebenfalls die zur Verfügung stehende Energie zur Vergrößerung des Risses in Ausbreitungsrichtung pro Längeneinheit zu vermindern.

Neben der Bildung von Epoxy-/Thermoplastmischsystemen wurden Kombinationen mit verschiedenen Elastomeren, Reaktionsverdünnern, anorganischen Partikelfüllern und Poly(organo)siloxanen (Silikon) untersucht [138]. Mikroskalige Partikelfüller sind in den meisten Anwendungen zur Herstellung von Matrixsystemen für Composite-Werkstoffe weniger geeignet. In ausreichenden Massenverhältnissen eingesetzt, erhöhen sie die Viskosität zu stark bei gleichzeitiger Gefahr der Ausfilterung durch die Fasern während des Benetzungsprozesses. Erst mit Einsatz von nanoskaligen Partikeln wird die Verwendung von Partikelfüllern wieder für solche Verarbeitungsprozesse interessant, da der Partikeldurchmesser sehr viel kleiner ist als der Durchmesser $d_F = 7 \mu\text{m}$ einer Kohlenstofffaser (kleiner zwei Zehnerpotenzen).

Im Gegensatz zu den Partikelfüllern liegen die Anteile der Elastomere und der amorphen Thermoplaste in der Harzmatrix in gelöster Form vor (Polymerblends). Die für die Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften notwendigen Partikel oder Gefüge entstehen erst während des Aushärteprozesses durch Entmischungsvorgänge. Diese Entmischungsvorgänge werden auch als Phasenseparation bezeichnet. Im Verlaufe der Vernetzungsreaktion wird das Gemisch instabil und teilt sich über eine Phasenseparation in zwei stabile Phasen unterschiedlicher Thermoplast-/Epoxyzusammensetzungen, deren morphologische Struktur im Wesentlichen mit dem Erreichen des Gelpunktes fixiert wird. Der Vorteil dieser Technologie liegt in der Viskosität des Gemisches, die im Gegensatz zu Partikeldispersionen relativ niedrig ist, und des einphasigen Anfangszustandes, der eine Voraussetzung für die homogene Imprägnierung von Fasermaterialien ist. Nachteilig ist die Abhängigkeit der Gefügestruktur (Morphologie) und damit der mechanischen Eigenschaften von der Prozessführung bezüglich Zeit, Temperatur und Druck.

Seit 1970 wurde versucht, die Schlagzähigkeit durch die Erzeugung einer festen Phase aus Elastomeren in den einphasigen Epoxydharzen zu verbessern. Dazu wurden in der Folge mit guten Ergebnissen Acrylkautschuk (Butadien-Acrylnitril-Copolymere) mit funktionellen Gruppen versehen, um die Verbindungseigenschaften zum Matrixharz zu verbessern. Zu diesem Zweck wurden Carboxylgruppen (carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile, CTBN), Aminogruppen (amine-terminated butadiene-acrylonitrile, ATBN) oder Epoxygruppen (epoxy-terminated butadiene-acrylonitrile, ETBN) verwendet [138]. Allen ist gemeinsam, dass sie über eine Phasenseparation eine Kautschukphase ausbilden, auf der der schlagzähmodifizierende Effekt beruht. Neben der getrennten Phase bleibt ein Teil des Kautschuks im Epoxydharz gelöst, der zu einer Verringerung der Quervernetzung und zu einem Abfall des E-Moduls gerade bei hochvernetzten Epoxydharzen führt [131]. In einer Zusammenfassung früherer Untersuchungen stellen Hodgkin J. H. et al. [56] fest, dass mit steigender Vernetzungsdichte die Verbesserung der Risszähigkeit von Epoxydharze durch Elastomeren abnimmt, während sie bei der Modifikation mit Thermoplasten zunimmt.

Ab 1980 wurden Mischsysteme aus amorphen Thermoplasten und Epoxydharzen eingehend untersucht und mit Erfolg getestet. Bei den thermoplastmodifizierten Epoxydharzsystemen werden im Gegensatz zu elastomermodifizierten Systemen die Glasübergangstemperatur und der E-Modul gegenüber dem reinen Epoxydharz weitgehend beibehalten. Die meisten der eingesetzten Thermoplaste sind amorphe Polymere mit hohen Glasübergangstemperaturen wie Polysulfon (PSU), Polyethersulfon (PES) oder Polyetherimid (PEI). Das ungehärtete Epoxydharzsystem kann als „reaktives Lösungsmittel“ angesehen werden, mit dem es möglich ist, hochtemperaturstabile Thermoplaste zu lösen und innerhalb der Verarbeitungstemperaturen von maximal 200 °C ein zweiphasiges Polymergemisch zu erzeugen. Die Schmelztemperaturen der reinen amorphen Thermoplaste liegen bei 300-370 °C.

Eine detaillierte Darstellung der Schlagzähmodifikation über eine reaktionsinduzierte Phasentrennung von Epoxy/Polymeregemischen ist im Anhang A.2 zusammengefasst.

2.2 Basis-Fertigungstechnologien

In den folgenden Kapiteln sollen die für die CPI-Technologie wesentlichen Basis-Fertigungstechnologien vorgestellt und deren Besonderheiten beschrieben werden. Diese sind die Prepreg- und die Harzinfusionstechnologie.

2.2.1 Prepregtechnologie

Die Prepregtechnologie wird vorzugsweise für die Herstellung von großflächigen schalenförmigen Strukturbauteilen aus Verbundwerkstoffen eingesetzt. In der Luftfahrt finden vorwiegend Kohlenstofffasern aufgrund ihres geringen Gewichts und der hohen Steifigkeit Anwendung. Prepregs sind mit Harz vorimprägnierte Faserhalbzeuge und werden meistens in Form parallel angeordneten Faserrovings in unidirektionalen Einzellagen (UD-Prepreg) eingesetzt [92]. Die Fasern sind mit einem konstanten Verhältnis Harz- zu Faservolumen mit Harz getränkt. Die Tränkung der Fasern ist bei den meisten Prepregsystemen nicht vollständig.

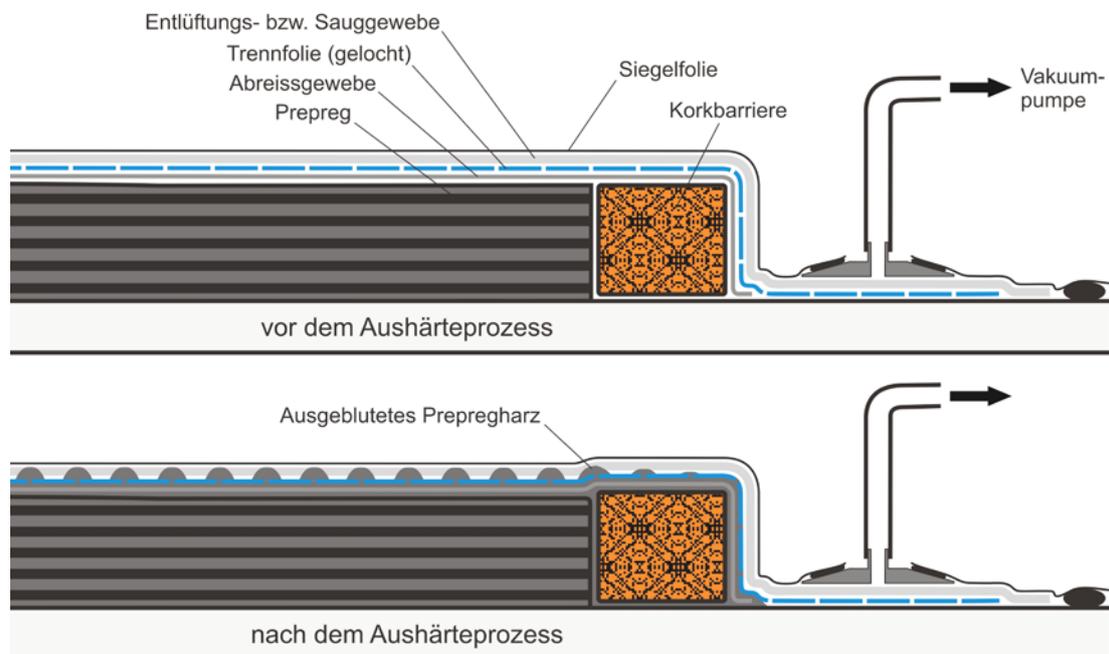


Bild 2-1: Lagenaufbau bei der Herstellung eines Prepreglaminates unter Verwendung einer gelochten Trennfolie vor und nach der Prozessierung

Über eine harzreiche Außenschicht und nur teilweise getränkten Innenschichten einer Prepreglage entsteht nach Ablage der Prepregs unter einer Vakuumsiegelung eine ausreichend gute Entlüftbarkeit

im Laminat. Die heutigen Prepregsysteme sind in der Regel sogenannte „no-bleed“-Systeme, die in den gebräuchlichsten Formen über einen Harzgewichtsanteil von 34 bis 35 % verfügen (entspricht je nach Harzdichte einem Faservolumengehalt von ca. $V_f = 57-58\%$). Das Volumenverhältnis entspricht bei diesen Systemen nahezu dem des fertigen Bauteils. In früheren Systemen wurden die Fasern des Prepregsystems mit einem Harzüberschuss imprägniert. Dieser Harzüberschuss wurde über entsprechende Vakuumaufbauten und Prozessparameter durch den Vorgang des sogenannten „Ausblutens“ (englisch „bleeding“) in das Entlüftungs- bzw. Sauggewebe auf das gewünschte Maß reduziert.

In Bild 2-1 ist der Vakuumaufbau eines Prepregbauteils dargestellt. Über die gelochte Trennfolie kann überschüssiges Harz in das Entlüftungsgewebe bzw. Sauggewebe austreten. Bei den „no-bleed“-Systemen werden in der Regel ungelochte Folien verwendet, wobei die Feinabstimmung des zu erreichenden Faservolumengehaltes durch eine geeignete Menge von saugfähigen Fasergeweben unterhalb der Trennfolie erreicht wird. Die Umrandung des Bauteils mit einem Korkprofil verhindert eine Drucküberhöhung am Rand des Preforms durch die Siegelfolie. Ein zu hoher Druck am Rand des Laminates kann die feinen Entlüftungskapillare verschließen, durch die noch eingeschlossene Luft während der Evakuierung und Kompaktierung des gesiegelten Bauteils entweichen sollte. Darüber hinaus wird die Geometrie des Laminates durch das Auspressen des Prepregharzes aus den Randbereichen unzulässig stark verändert.

Der Effekt des Verschlusses von Entlüftungskapillaren kann eindrucksvoll in Bild 2-2 anhand eines missglückten Kompaktierungsversuchs demonstriert werden. In diesem Experiment wurde jede Einzellage vor der Aufschichtung des Laminates vorkompaktiert. Gleichzeitig wurden in die Oberfläche der Einzellagen feine Rillen in die Harzmatrix eingepreßt, durch die das Laminat entlüftet werden sollte. Das Ziel dieses Experimentes war die autoklavlose Herstellung einer Prepregplatte mit Hilfe einer optimierten Entlüftungsstrategie. Durch den Druck der Siegelfolie auf die ungeschützten Ränder des Laminates wurde die Luft in den Kapillaren eingeschlossen, die sich im anschließenden Härtingsprozess bei 180 °C ungehindert ausdehnen konnte.



Bild 2-2: Missglücktes Kompaktierungsexperiment zur autoklavlosen Herstellung von Prepreglaminaten.

Die Ausdehnung von Poren in einem Prepreglaminat wird in einem autoklavgestützten Aushärtungsprozess durch einen ausreichend hohen Druck unterdrückt. Nach [44] liegt bei der Bemessung des Druckniveaus die Annahme zugrunde, dass die Poren in einem Laminat ganz oder teilweise mit Wasser oder Wasserdampf gefüllt sind. Das Wasser entsteht durch kondensierte Feuchtigkeit auf der Oberfläche eines Laminates. Es kann aber auch durch Diffusion des mehr oder weniger im Harz gelösten Wasseranteils in die eingeschlossenen, luftgefüllten Poren wandern. Entsprechend dem Gasgesetz idealer Gase kann der Partialdruck von Wasserdampf in einer Pore gegenüber dem Verhalten von Temperatur und Druck in einer trockenen Pore exponentiell wachsen. Wenn der die Pore umgebende Harzdruck kleiner oder gleich dem Gesamtdruck abzüglich der Oberflächenspannung der Pore ist, wird die Pore instabil und wächst. Im Idealfall ist der Harzdruck gleich dem Autoklavdruck und unter-

drückt bei ausreichender Höhe das Porenwachstum. In Kapitel 6.2 wird gezeigt, dass der Harzdruck durch die Abhängigkeit vom Faservolumengehalt erheblich kleiner sein kann als der Umgebungsdruck außerhalb der Siegelfolie. Diese Faktoren müssen bei der Bemessung des Autoklavdruckes berücksichtigt werden, um den Porengehalt eines Prepregbauteils innerhalb der erlaubten Grenzen zu halten.

Neben der manuellen Ablage zugeschnittener Prepreglagen wird die Herstellung von schwach gekrümmten, schalenförmigen Strukturbauteilen zunehmend durch die Verwendung von CNC Ablegemaschinen, sogenannten „Tapelegern“, automatisiert. Eine ausführlichere Beschreibung der Herstellung und der Verarbeitung von Prepreghalbzeugen kann [38] entnommen werden.

Die Vorteile der Prepregsysteme sind die sehr hohen mechanischen Eigenschaften der Prepreglaminate und die hohe Reproduzierbarkeit in den Laminatqualitäten. Die hohen mechanischen Eigenschaften werden sowohl durch die hohe Ausrichtungsgüte der Fasern in den UD-Halbzeugen als auch durch die schlagzähmodifizierten Prepregharze erreicht. Durch die sequenzielle Ablage der einzelnen unidirektionalen Prepegbahnen ist eine nahtlose Herstellung beliebig großer Schalenelemente möglich. Darüber hinaus sind die eingesetzten Matrixharze für weitere Modifizierungen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, des Flammschutzes und der Harzschwindung offen. Sie werden dabei weit weniger stark in der Viskosität beschränkt, als es bei den Infusionsharzen durch die die Forderung nach ausreichend großen Fließwegen der Fall ist.

2.2.2 Nasstechnologien

Gegenüber der Prepregtechnologie setzt sich in vielen Bereichen die sogenannte Nasstechnologie immer weiter durch. Die freie Kombinierbarkeit von Matrixharz und Faserhalbzeug und vor allen die relativ gute Drapierbarkeit der Faserhalbzeuge über komplexe Geometrien sind die wesentlichen Vorteile dieser Technologie [115]. Durch die Verwendung von Multiaxialgelegten mit bis zu vier unidirektionalen Faserlagen mit vordefinierter Ausrichtung können hohe Ablageraten (kg pro Zeiteinheit) erreicht werden.

Als Nasstechnologien werden alle Verfahren bezeichnet, bei denen als letzter Schritt zur Herstellung von Composite-Bauteilen die Imprägnierung der trockenen Faserpreforms mit flüssigem Harz erfolgt. Die Faserpreforms werden aus trockenen Faserhalbzeugen hergestellt, die durch Stapelung, Vernähen oder Bindung über Schmelzklebstoffe in ihre nahezu endgültige Form gebracht und fixiert werden. Unter einer Folie auf einem halbstarren Werkzeug oder in einem beidseitig starren Werkzeug wird die Faserpreform evakuiert, aufgeheizt und mit flüssigem Harz getränkt. Abschließend erfolgt die Aushärtung der Harzmatrix.

Das älteste Verfahren ist das sogenannte Resin Transfer Molding (RTM). Beim RTM-Verfahren wird das Fasermaterial zwischen zwei Werkzeughälften in eine feste Kavität eingelegt und prozessiert (Closed-Mold-Prozess). Es ähnelt damit im Prinzip dem Spritzgussverfahren. Mit dem Volumen der Kavität und der eingelegten Menge des Fasermaterials ist der mittlere Faservolumengehalt festgelegt. Die Benetzung des trockenen Fasermaterials wird im Folgenden für einen RTM-Prozess als „Injektion“ bezeichnet, da hier der Harzdruck am Harzeingang über den damit eingestellten Druckgradienten im Laminat der primäre Treiber des Füllvorgangs ist.

Weitere Verfahren verwenden sogenannte halbstarre Werkzeuge (Open-Mold-Prozess), in denen eine Werkzeugseite durch eine flexible Folie ersetzt wird. Im Gegensatz zu den RTM-Verfahren wird die Füllung eines Preforms in einem halbstarren Werkzeug als „Infusion“ bezeichnet, da der Mechanismus zur Erzeugung lokaler Druckunterschiede im Matrixharz und damit des Harzflusses primär vom Fasermaterial ausgeht. Diese Mechanismen werden im Kapitel 6.2.1 noch näher beschrieben. Solche Verfahren werden oft als „Vacuum Assistet Resin Infusion“ (VARI) bezeichnet.

Alle zurzeit verfügbaren kommerziellen Programme zur Simulation der Imprägnierung von Faserhalbzeugen bilden nur Injektionsprozesse auf RTM-Basis mit konstanten Faservolumengehalten und Fließwiderständen (Permeabilitäten) ab. Durch die Verwendung von gemittelten Permeabilitätswerten

der verwendeten Faserhalbzeuge liefern diese RTM-Simulationen auch hinreichend gute Ergebnisse bei der Simulation von Fließfrontverläufen in VARI-Prozessen. Die Versuchsrandbedingungen zur Ermittlung der gemittelten Permeabilitäten müssen dazu eng an denen der zu simulierenden VARI-Prozesse angelehnt sein (z.B. Umgebungs- und Infusionsdruck, Temperatur).

Anhand der Vielzahl von Untervarianten, die jeweils bestimmte Verfahrensaspekte optimieren, wird die Flexibilität der Technologie der Harzinfusion deutlich. Im Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik FA des DLR in Braunschweig wurde das sogenannte Single Line Infusion (SLI) Verfahren entwickelt [115]. Die Besonderheit dieses Verfahrens, das vorzugsweise mit der Prozessierung in einem Autoklaven verbunden ist, liegt in der gleichzeitigen Nutzung einer einzigen Leitung für die Evakuierung des Faservolumens und der Zuführung des Infusionsharzes. Die Umschaltung zwischen Vakuumpumpe und Harz erfolgt in der Regel außerhalb des Autoklaven. Der Infusionsdruck (Druck im Harzbehälter zuzüglich dem hydrostatische Anteil der Harzsäule bis zum niedrigsten Punkt des Bauteils) darf dabei den Druck, der auf der Siegelfolie lastet nicht überschreiten, da sonst das Harz unkontrolliert zwischen Folie und Preform fließt. Um den Infusionsdruck und damit die Infusionsgeschwindigkeit steigern zu können, wird der Aufbau in einem Autoklaven bei bis zu 1 MPa Druck positioniert und infiltriert.

Der Druck sichert gleichzeitig, wie auch bei der Prepregfertigung, eine größere Bauteilqualität durch die Unterdrückung des Wachstums wasserdampfgefüllter Poren, zumal die Gefahr der Aufnahme von Wasser in das Laminat relativ groß ist. Das Wasser kann beim Herstellungsprozess des trockenen Faserpreforms von der extrem großen Oberfläche der Fasern aus der Umgebungsfeuchte aufgenommen werden. Die Einhaltung geeigneter und konstanter Umweltbedingungen bei der Composite-Fertigung kann diesen Effekt auf ein Minimum begrenzen. Darüber hinaus ermöglicht der erhöhte Harzdruck durch die Lösung der in der Pore enthaltenen Wasser- und Lösungsmittelbestandteile im Harz eine Minimierung des Porendurchmessers [44]. Die restlichen Luftporen werden durch den Harzdruck so weit komprimiert, dass sie entweder unter die Nachweisgrenze fallen oder in Summe die durch die Qualitätsstandards der verarbeitenden Industrie vorgegebenen Grenzen unterschreiten.

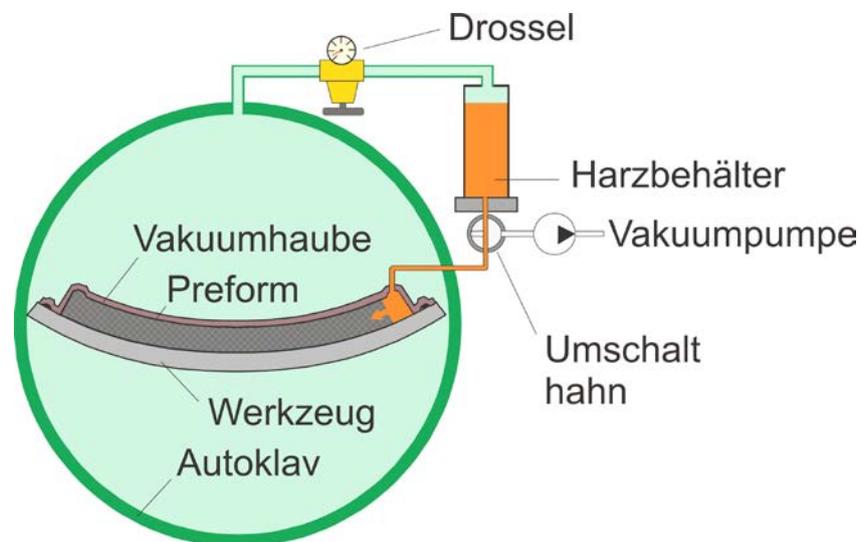


Bild 2-3: Darstellung des Prinzips des autoklavgestützten Single Line Infusion (SLI) Prozesses

In Bild 2-3 ist der prinzipielle Aufbau des SLI-Verfahrens unter Verwendung eines Autoklaven dargestellt. Der Druck für den Harzbehälter wird aus dem Autoklavvolumen abgezapft. Bei Bedarf kann über eine Drossel bzw. einen Druckminderer der Infusionsdruck um einen bestimmten Betrag, dem sogenannten Differenzdruck, abgesenkt werden. Dieser Differenzdruck verbleibt nach dem Erreichen eines stationären Zustandes im Laminat als Kompaktierungsdruck und stellt entsprechend der Kompaktierungskurven in Kapitel 6.2.1 den gewünschten Faservolumengehalt ein. Eine ausführlichere

Beschreibung der Nasstechnologien und der SLI-Technologie im speziellen ist in [115] dargestellt. Alle Infusionsschritte dieser Arbeit wurden unter Anwendung der SLI-Technologie durchgeführt. Die Dichtigkeit der Vakuumsiegelung muss gegenüber der druckbeaufschlagten Umgebung im Autoklaven zu 100% gewährleistet sein, da sonst die gesamte Baugruppe aufgrund von Poren oder nicht getränkter Bereiche misslingt. Dieses Prozessrisiko kann mit Hilfe des Einsatzes einer weiteren Vakuumfolie für eine zweite Siegelung auf ein Minimum reduziert werden. Das Funktionsprinzip der doppelten Vakuumsiegelung basiert im Wesentlichen auf der Drainagefunktion des Bereichs zwischen den Folien, der nach der Infusion gegenüber der Außen- und der Bauteilseite auf einem niedrigeren Druck gehalten wird (siehe auch Kapitel B.4 im Anhang).

2.3 Integrale Fertigungsverfahren für Strukturbauteile aus Faserverbundwerkstoffen

Um die höheren Materialkosten von Faserverbunden gegenüber metallischen Werkstoffen im Flugzeugbau kompensieren zu können, müssen die derzeitigen Konstruktionsprinzipien und Fertigungsabläufe, wie sie für metallische Strukturen üblich sind, überdacht und entsprechend der Eigenschaften der Composite-Werkstoffen abgeändert werden. Neben Designanpassungen bietet die Anwendung integraler Bauweisen ein hohes Potential zur Kostensenkung in der Produktion durch die Einsparung von Montagekosten.

Aktuell sind verschiedene Technologien zur Herstellung von Composite-Strukturbauteilen in der Industrie im Einsatz. Sie basieren alle auf der Tatsache, dass gegenüber metallischen Strukturen der eigentliche Werkstoff, der Verbundwerkstoff, erst gegen Ende des Fertigungsprozesses eines Bauteils entsteht. Zur Sicherstellung der Materialeigenschaften der Bauteile resultieren daraus während des gesamten Prozesses hohe Anforderungen an die Qualitätssicherung. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, neben der Herstellung der einzelnen Bauteile auch den Fügeprozess der Bauteile zu komplexen Baugruppen in den Composite-Fertigungsprozess zu integrieren und so Kosten zu sparen. Die zurzeit am Meisten verwendete Herstellungsmethode einer komplexen Composite-Strukturbaugruppe ist das Zusammenfügen fertiger Einzelteile durch mechanisches Fügen über Niet- bzw. Bolzenverbindungen und Klebeverbindungen. Diese Herstellungsmethode wird Differenzialbauweise genannt und entspricht der Bauweise metallischer Komponenten. Hier werden bis auf eine Montagehelling keine großvolumigen und schweren Werkzeuge benötigt. Darüber hinaus bietet die Differenzialbauweise das geringste Fertigungsrisiko bei der Herstellung komplexer Baugruppen und prinzipiell die Demontagemöglichkeit von Einzelteilen zu Reparaturzwecken. Allerdings sind die Kosten der Differenzialbauweise relativ hoch. Der Anteil der Fügekosten der Einzelteile für metallische Strukturen beträgt ca. 40% der Gesamtherstellungskosten [20]. Darüber hinaus sind die Kosten für die Montage der Einzelteile einer Composite-Baugruppe gegenüber den Montagekosten einer metallischen Struktur wesentlich höher. Der Mehraufwand richtet sich nach verschiedenen Faktoren, die sich neben dem reinen Fügeaufwand (Positionieren und Setzen der Niet- bzw. Bolzenverbindung) auch aus dem Composite-Material der Bauteile selbst und deren Herstellungsmethode ergeben.

Die für Niet- bzw. Bolzenverbindungen notwendigen präzisen Bohrungen benötigen bei der Anfertigung mehr Zeit, teurere Werkzeuge mit geringeren Standzeiten und speziell ausgebildetes und erfahrenes Personal. Aufgrund der niedrigen Lochleibungsfestigkeiten von Composite-Laminaten durch inhomogene Lagenaufbauten und spröde Matrixwerkstoffe eignen sich Quetschnietverbindungen nicht. Wegen des hohen elektrochemischen Potenzialunterschieds von Kohlenstofffasern und Aluminium und der daraus resultierenden hohen Gefahr von Kontaktkorrosion werden in der Luftfahrt überwiegend verschraubte Bolzenverbindungen aus Titan verwendet (z.B. Hi-Lok-Passniete). Die Begrenzung des Anzugsmomentes wird über das Abscheren des Sechskantbereiches der Nietmutter erreicht (siehe Anhang Bild E-1). Die Kosten dieser Präzisionsniete liegen bei dem ca. zwanzigfachen eines Standardnietes für Verbindungen metallischer Luftfahrtkomponenten [20].

Bei Bauteilen, die in einseitigen Werkzeugen im Prepreg- oder Vakuuminfusionsverfahren hergestellt wurden, entstehen fertigungsbedingt Toleranzen in den Bauteildicken. Wenn bei der Montage einer Baugruppe die Variabilität der Bauteildicke die vorgegebenen Funktionsmaße beeinflussen können, muss diese Passungsgenauigkeit durch Nacharbeit oder dem Auffüllen von Zwischenräumen (Shimming) ausgebessert werden. Bei großen Baugruppen können solche Anpassarbeiten den größten Einzelposten der Montagekosten darstellen [44]. Dieses ist besonders der Fall, wenn sich dadurch die Montagedauer durch die anpassungsbedingten Verzögerungen verlängert [20].

Die Passgenauigkeit von Funktionsflächen kann auch durch sogenannte Spring-in-Effekte vermindert werden, die aufgrund der Reaktionsschwindung, Schwindung bei der prozessbedingten Abkühlung der Bauteilmatrix und prozessbedingte Eigenspannungen im Laminat eine Gesamtverformung des Bauteils an Radien erzeugt [90]. Ein Zurückbiegen ist aufgrund der gegenüber metallischen Werkstoffen erhöhten Bauteilsteifigkeit und fehlenden plastischen Verformbarkeit der Matrixharze in vielen Fällen nicht möglich (z.B. C- oder L-Z-Spante bei der Montage in eine Rumpfschale).



Bild 2-4: Boeing 787 Rumpftonne mit integralen Stringern im Cocuring-Verfahren hergestellt, Spante und Spantfüße jeweils miteinander verbunden und auf der Außenhaut über Niet- bzw. Bolzenverbindung befestigt (differenzielle Bauweise) [129].

Die oben genannten Nachteile können durch integrale Fertigungsverfahren abgemildert oder beseitigt werden, da dort die Montage der beteiligten Elemente über nachträgliche Fügeverfahren entfällt, die Toleranzproblematik ganz oder teilweise entfällt und die zu handhabende Gesamtteilzahl drastisch reduziert werden kann (Seitenleitwerksfinne im Cocuring-Verfahren A310 von ca. 2000 auf ca. 20 Teile [44]). Daher besteht ein großes Interesse, die Herstellungskosten von komplexen Baugruppen durch die Anwendung integraler Bauweisen zu senken. Der Umfang der Bauteilintegration wird durch individuelle Anforderungen an Reparaturfähigkeit, Wartung und Inspektionsfähigkeit im Betrieb der Baugruppe begrenzt. Ebenso müssen die Nachteile durch die Komplexität (Gewicht) des Werkzeugs und die Kosten durch Nacharbeit oder Totalausfall bei möglichen Prozessfehlern den Vorteilen eines hohen Integrationsgrades gegenübergestellt werden. Bild 2-4 zeigt ein teilintegrales Rumpfkonzzept mit integralen Stringern auf der Rumpfhaut und differenziell montierten Spanten. Durch die zunehmende Leistungsfähigkeit automatisierter Fertigungsanlagen bezüglich Geschwindigkeit und Qualität (z.B. kooperierende Roboter und Tapelegeautomaten ATL) wird die Reproduzierbarkeit und die Ge-

schwindigkeit bei der Herstellung großer integraler Baugruppen zunehmend erhöht, womit auch die Vorteile großer integraler oder teilintegraler Baugruppen gesteigert werden [42].

Im Einzelnen werden in diesem Kapitel die verschiedenen Verfahren dargestellt, mit denen zurzeit integrale Bauteile hergestellt werden. In den hier vorgestellten Beispielen handelt es sich um schalenförmige Bauteile, die mit versteifenden Stringern ausgestattet werden. Das können Ober- und Unterschalen von Flügelkästen, Hälften von Leitwerkskästen, Rumpfschalen oder Flügelmittelkästen sein. Prinzipiell sind aber auch alle möglichen anderen Varianten denkbar wie z.B. integrale Biegeträgerstrukturen aus Stegen und Holmgurten.

2.3.1 Cocuring Technologien

Das Cocuring-Verfahren beinhaltet die simultane Aushärtung eines Composite-Laminates und die Herstellung einer Verbindung zu anderen vorbereiteten Strukturbauteilen [92]. Diese vorbereiteten Strukturbauteile sind gemäß der Definition in der europäischen Luftfahrtindustrie ebenfalls nicht ausgehärtete Preforms [5].

Eines der ersten primären Strukturelemente, die in der zivilen Verkehrsluftfahrt in Serienproduktion gingen, waren die Seitenleitwerkschalen des Airbus A310/300 [55]. Sie wurden in Prepregtechnologie im Cocuring-Verfahren hergestellt. Das bedeutet, dass die Hautelemente, Doppel-T-Stringer und Spantelemente jeweils einzeln auf Metallkerne abgelegt, zur Seitenleitwerksbaugruppe zusammenschonmontiert und vorkompaktiert wurden. Nach der Verpackung unter einer gemeinsamen Vakuumsiegelung wurde der gesamte Aufbau einem Härteprozess unter Druck in einem Autoklaven unterzogen. Unter strukturmechanischen Gesichtspunkten war dieser Aufbau optimal. Allerdings waren der Fertigungsaufwand und das Prozessrisiko durch den möglichen Verlust der gesamten Baugruppe hoch.

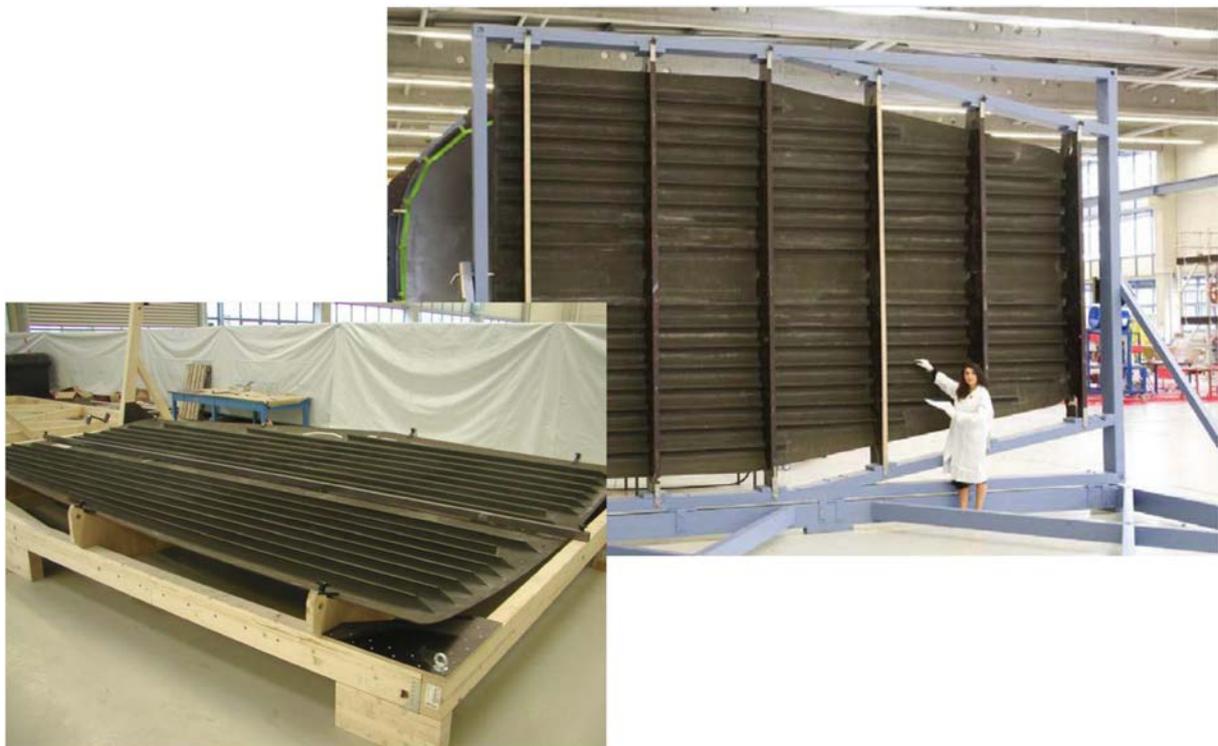


Bild 2-5: Fertig prozessiertes Frachttor eines A400M Militärtransporters im Harzinfusionsverfahren aus einem integralen Preform bestehend aus Schalenelement und Stringern [11].

Die Ablage der komplexen Stringer- und Spantgeometrien war arbeitsintensiv und die anschließende Entnahme aller stabilisierenden und positionierenden Werkzeugelemente nach der Aushärtung nicht ohne Risiko der Beschädigung der Baugruppe. Einzelne trockene Faserpreforms, die als Gruppe ge-

meinsam unter einer vakuumdichten Abdeckung zu einer Baugruppe versiegelt und in einem einzigen Arbeitsschritt mit Harz infiltriert und ausgehärtet werden, können ebenfalls zur Cocuring-Technologie gezählt werden. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die Herstellung des Frachttors des Militärtransporters A400M, bei dem die gewölbte, nichtabwickelbare Außenhaut und die Stringer als Baugruppe in einem gemeinsamen Infusions- und Aushärteprozess gefertigt werden. Das Cocuring-Verfahren ist das effizienteste Verfahren, da alle Composite-Bauteile einer integralen Baugruppe in nur einem Prozess gleichzeitig ausgehärtet und gefügt werden.

2.3.2 Coinjection Technologie

Eine weitere Variante des Cocuring-Verfahrens ist das sogenannte Coinjection Resin Transfer Molding (CIRTM), das von der Universität Delaware entwickelt wurde [37]. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Harzinfusion eines trockenen Preforms mit verschiedenen Harzsystemen. Ziel ist ein multifunktionaler, schichtweiser Aufbau eines Composite-Bauteils, um verschiedenen Anforderungen zu genügen. Ein konkretes Anwendungsbeispiel ist die Herstellung einer integralen Panzerung einer Fahrzeughülle. Für die mechanische Festigkeit und Steifigkeit der Fahrzeughülle sorgt ein Verbundwerkstoff mit einer Epoxydharzmatrix, während ein Verbundwerkstoff mit einer Phenolharzmatrix auf der dem Innenraum zugewandten Seite für einen mittragenden Feuer- und Rauchschutz sorgt. Da Phenolharze und Epoxydharze nicht kompatibel sind, müssen sie durch eine Barriere getrennt werden, die gleichzeitig zu beiden Matrixsystemen eine mechanisch belastbare Verbindung herstellt. Ein Film aus einem amorphen Thermoplast, wie z.B. Polysulfon, stellt eine solche geeignete Barriere dar. Durch Lösungsprozesse vermischen sich Matrix und Barrierefilm graduell, bei denen die Komponenten der Polyester- und Epoxydharze den Thermoplastfilm weit unterhalb des Schmelzpunktes des Thermoplastwerkstoffs anlösen. Nach dem Aushärten entsteht so eine belastbare Verbindung von Matrixsystemen und Trennfilm. Ein Kontakt der unverträglichen Matrixsysteme (Phenol- und Epoxydharz) wird effektiv unterbunden. Beim Coinjektionsverfahren wird die Verbesserung der Funktionalität von Composite-Bauteilen erreicht bei gleichzeitiger Senkung der Kosten für deren Herstellung.

2.3.3 Cobonding Technologien

Eine weitere Version der integralen Bauweisen mit einem zusätzlichen Prozessschritt stellen die Cobonding-Verfahren dar. In diesen Verfahren ist einer der Fügepartner bereits ausgehärtet und wird mit dem zweiten nicht ausgehärteten Fügepartner während dessen Härteprozess zu einer Baugruppe verbunden [5]. Als Beispiel kann hier die aktuelle Fertigung des A380 Seitenleitwerks oder des Druckschotts angeführt werden [55]. Hier werden vorgeformte, nicht ausgehärtete Stringer aus Prepreg auf die ausgehärtete Schale des Druckschotts positioniert, wobei sich noch zwischen Schale und Stringer ein Klebefilm befindet. Das gesamte Bauteil wird abschließend im Autoklaven prozessiert. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der Möglichkeit, Bauteile zu fügen, die in unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden oder aus unterschiedlichen Halbzeugen bestehen. Auch bezüglich der Arbeitsteilung bietet dieses System oft Vorteile. Bei den großen Stückzahlen von geplanten neuen Flugzeugtypen lohnt es sich beispielsweise, einheitliche Stringerprofile fertig oder als Preform in einem kontinuierlichen Prozess im Strangziehverfahren zu fertigen und nach geringer mechanischer Bearbeitung in einem Cobonding-Prozess mit den entsprechend zu versteifenden Schalenflächen fügen. Allein für die Produktion der Seitenleitwerkschalen des A380 sind bei einer angenommenen Jahresproduktion von 38 Flugzeugen ca. 17 km Stringerprofile pro Jahr zu fertigen. Die Ablage der Prepregschalen im Werk und anschließende gemeinsame Prozessierung der Schalen und Verklebung der aufgebrachten Stringer bilden somit bezüglich der Kosten und der Logistik eine optimale Lösung für dieses spezielle Problem. Grundsätzlich sind auch alle anderen Kombinationen aus nichtausgehärteten und ausgehärteten Bauteilen in der Cobonding-Technologie möglich.

Die Notwendigkeit einer sorgfältigen Präparation der Oberflächen der bereits ausgehärteten Fügepartner mit mehreren Schleifvorgängen und Oberflächenprüfungen (Water Break Test) ist bei dieser Technologie nachteilig. Aus Sicht des ausgehärteten Bauteils hat ein Cobonding Prozess den Charakter einer reinen Verklebung. Sowohl die Oberflächenpräparation als auch das Spaltmaß zum Fügepartner haben einen wesentlichen Einfluss auf die Verbindungsqualität und erfordern einen entsprechenden Aufwand bei der Qualitätssicherung.

2.3.4 Kombinierte Nasswickel- und Prepregtechnologie

Im Rahmen der Entwicklung kostengünstiger Bauweisenkonzepte für Flugzeugrümpfe in Composite-Bauweise ist die kombinierte Nasswickel- und Prepregbauweise von P. Ermanni von der ETH Zürich in Zusammenarbeit mit der Dornier Luftfahrt GmbH intensiv untersucht worden [34]. Ziel dieses Fertigungsverfahrens ist ebenfalls die Reduktion der Herstellungskosten für Composite-Flugzeugrümpfe durch Anwendung integraler Bauweisenkonzepte. Eine besondere Zielsetzung war hier die Automatisierbarkeit der einzelnen Fertigungsschritte. Dieses Ziel wurde durch die Anwendung der Nasswickeltechnik erreicht, die in weiten Bereichen durch automatische Wickelmaschinen realisiert wurde. Die aufzubringenden Funktionselemente, wie beispielsweise Fensterrahmen, Stringer oder Spante, wurden in Prepreg auf einem ebenen Werkzeug abgelegt und mittels einer Warmverformung in die endgültige Form gebracht. Auch diese Schritte sind weitgehend automatisierbar. Die Gewickelte Rumpftonne und die Funktionselemente wurden in einem geeigneten Werkzeug als integrale Baugruppe gemeinsam ausgehärtet. Somit gehört auch dieses Verfahren zur Cocuring-Technologie.

Eine wesentliche technologische Herausforderung bestand in der Suche nach geeigneten Harzsystemen, die sowohl die erfolgreiche Realisierung der jeweiligen Composite-Technologien ermöglicht, als auch die chemische Kompatibilität der Matrixsysteme in der Kombination beider Technologien sicherstellt und nicht zu Schwachstellen im Verbund führt. Nach einem umfangreichen Evaluierungsprogramm wurde ein Bisphenol-F EP-Harz mit einem aromatischen Diaminehärter mit Beschleuniger als Matrix des Wickelkörpers gewählt. Chemisch gesehen ist diese Matrix bis auf den Thermoplast-toughener den Prepregharzsystemen sehr ähnlich. Neben der chemischen Kompatibilität zum Prepregharz waren ein hoher E-Modul, ausreichend hohe Bruchdehnung und ein hoher T_g Kriterien für die Auswahl des Wickelharzes.

3 Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie

Bei allen zurzeit in Serienanwendung befindlichen Verfahren wird entweder, wie beim Cocuring-Verfahren, nur eine Halbzeugklasse (nur Prepreg- oder nur Nasstechnologie) für alle Elemente einer Baugruppe verwendet oder es erfolgt eine prozesstechnische Trennung von unterschiedlichen Halbzeugklassen durch die Aushärtung der jeweiligen Elemente einer Klasse (Cobonding-Verfahren).

Die maximal mögliche Einsparung von Prozessschritten bietet das Cocuring-Verfahren. Durch die Beschränkung auf nur eine Halbzeugklasse, z.B. auf Prepreghalbzeuge, können die Vorteile des Cocuring-Verfahrens weitgehend verloren gehen. Neben den in Kapitel 2.2 beschriebenen Vorteilen haben die Prepreg- und der Harzinfusionstechnologie auch spezifische Eigenschaften, die sich in ungünstigen Anwendungsfällen nachteilig auf den Fertigungsaufwand und die mechanische Performance auswirken.

Wenn Teile einer integralen Struktur komplexe Geometrien aufweisen, können diese in der Prepregtechnologie nur unter hohem manuellem Aufwand abgelegt werden und bieten darüber hinaus ein geringes Potenzial zur Automatisierung. Bei Integralbauteilen in reiner Infusionstechnologie können bei großen, schalenförmigen Elementen und der Verwendung von Multiaxialgelegten Nachteile durch begrenzte Bahnbreiten und festgelegte Lagenaufbauten entstehen. Die Infusion einer großflächigen, dünnwandigen Schale birgt ebenfalls ein nicht unbedeutendes Prozessrisiko (Fehlstellen bei der Benetzung mit Matrixharz) und ist bei den gängigen Infusionsstrategien (z.B. mittels Fließhilfen und speziellen Membranen) mit einem erhöhten Abfallaufkommen verbunden. Die bei den meisten Infusionslaminaten geringere Druckfestigkeit und Schadenstoleranz kann in bestimmten Anwendungsfällen die mechanische Leistungsfähigkeit senken (beispielsweise Rumpfschalen oder Holmgurte in Biegeträgern).

Diese Probleme können durch ein Verfahren behoben werden, das als Cocuring-Verfahren durch die Kombination der Prepreg- und der Infusionstechnologie verschiedene Halbzeugsysteme bzw. Fertigungsverfahren vereint. Dieses Verfahren stellt eine Kombination zweier bereits in der Industrie etablierter Fertigungsverfahren dar. Jeder Preform einer integralen Baugruppe kann aus einem Faserhalbzeug vorgefertigt werden (Prepreg oder trockene Fasern), das den jeweiligen Produktionsbedingungen entsprechend die geringsten Kosten verursacht bei gleichzeitigem Erhalt von optimalen gewichtsspezifischen, mechanischen Eigenschaften der integralen Baugruppe.

Der einfachste Ansatz zur Benetzung des trockenen Faseranteils ist die Verwendung von Prepregharz, welches als RFI- (Resin Film Infusion) Verfahren bekannt ist. Das RFI-Verfahren ist bei der Infusion von trockenen Faserhalbzeugen auf die Verwendung von Harzfilmen beschränkt, die in der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften mit den im Prepreg befindlichen Harzsystemen identisch sind. Die Kombination der RFI- und der Prepregtechnologie ist durch ein Patent seit 1999 bekannt [97].

Bei der Anwendung von Harzfilmen für eine Imprägnierung im industriellen Maßstab (z.B. A380 Druckschott), wie auch in [97], wird die Fließrichtung überwiegend in Richtung senkrecht zur Laminatenebene gewählt [5]. Dazu werden die Harzfilme zuerst auf die Werkzeugoberfläche in ausreichender Dicke positioniert und danach das Fasermaterial darauf abgelegt. Für die Prozessierung wird der Aufbau unter einer Vakuumfolie versiegelt und evakuiert. Beim anschließenden Konsolidierungsprozess infiltriert das Matrixharz die trockenen Faserlagen von der Werkzeugseite aus, während sich das Fasermaterial auf dem Harzvorrat schwimmend in Richtung Werkzeug bewegt. Diese Setzbewegung ist bei großen Flächen mit geringer Krümmung unproblematisch. Bei geometrisch komplexeren Bauteilen hingegen, bei denen die Ausrichtung der verschiedenen Preformoberflächen in stark unterschiedliche Raumrichtungen weist, ist eine solche Imprägnierungsstrategie nicht praktikabel (beispielsweise stark gebogene C-Spante auf Rumpfpanelen). Dort ist ein kontrolliertes punkt- oder linienförmiges Infusionskonzept sinnvoller.

Prinzipiell eignen sich die handelsüblichen Harzfilme auch für einen Linienanguss mit einer Tränkungsrichtung in der Laminebene (In-Plane). Wie die folgende Abschätzung und Versuche zeigen werden, sind der möglichen Länge der Fließstrecke aufgrund der hohen Viskosität enge Grenzen gesetzt.

Zur Darstellung der Auswirkungen unterschiedlicher Viskositäten eines Harzsystems wird ein rechteckiges Faserlaminat betrachtet, dass von einer Seite zur anderen mit einer linearen Fließfront bei konstantem Injektionsdruck p_i durchflossen wird (quasi eindimensionaler Fluss, RTM-Verfahren). Nach [35] ist der zurückgelegte Fließweg einer Harzfließfront $x_{Front}(t)$ einer eindimensionalen Injektion eines Faserlaminates in Abhängigkeit der Zeit mit konstantem Faservolumengehalt V_f , der Permeabilität (Durchlässigkeit) K_{Gewebe} , der Viskosität des Harzes η und der Druckdifferenz zwischen dem Injektionsort und dem trockenen Faserbereich vor der Harzfront Δp in Gleichung (Gl. 3-1) dargestellt:

$$x_{Front}(t) = \sqrt{\frac{2 K_{Gewebe} \Delta p \cdot t}{\eta (1 - V_f)}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Als Beispiel sind in Bild 3-1 drei verschiedene Harzsysteme gegenübergestellt, ein Injektionsharz mit einer Viskosität von $\eta_i = 0,033 \text{ Pas}$ und zwei handelsübliche Prepregsysteme mit $\eta_1 = 7,5 \text{ Pas}$ und $\eta_2 = 1,75 \text{ Pas}$, die auch als Harzfilm verfügbar sind. Diese Viskositäten werden von den jeweiligen Harzsystemen bei einer Temperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die Fließlängen $x_{Front}(t)$ der jeweiligen Harzsysteme sind in Abhängigkeit des Druckunterschiedes Δp für eine angenommene Fließdauer von 30 Minuten in einem fiktiven Gewebe mit der Permeabilität $K_{xx,yy} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ dargestellt. Deutlich ist der große Unterschied der Fließwege zwischen den Prepregharzen und dem Infusionsharz zu sehen. Die Fließwege der Prepregharze liegen bei allen Drücken unterhalb einer praktisch sinnvollen Länge zur In-Plane-Infusion großflächiger Bauteile.

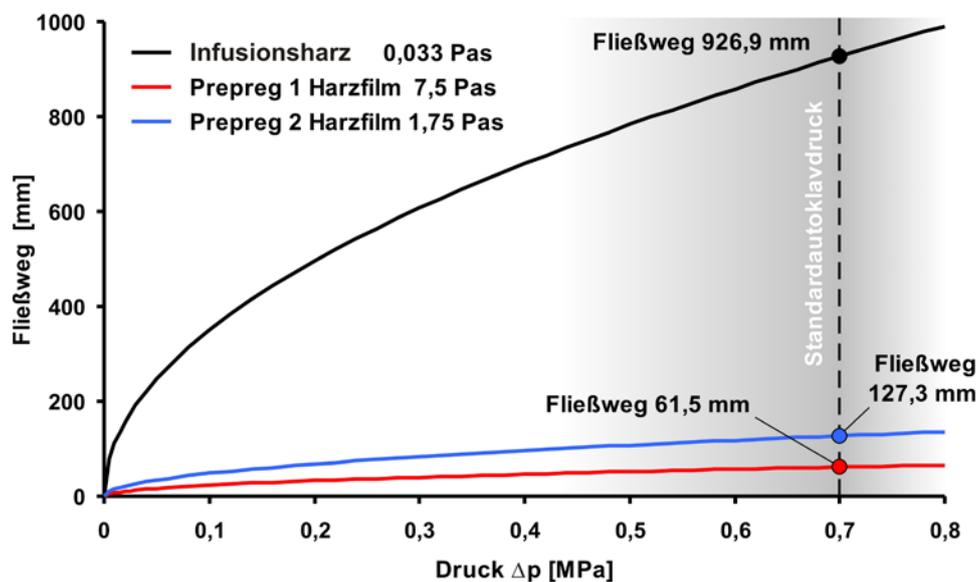


Bild 3-1: Gerechnete Fließweglängen mehrerer Harzsystemen in einem fiktiven Gewebe mit einer Permeabilität in Fließrichtung von $K_{xx,yy} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ für eine Fließdauer von 30 Minuten, Viskositäten entsprechend einer Verarbeitungstemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und jeweils als konstant angenommenen Permeabilitäten.

Die Verwendung niedrigviskoser Infusionsharze zur Füllung der trockenen Faserpreforms überwindet das Reichweitenproblem der RFI-Technologie. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter auf das RFI-Verfahren zur Benetzung trockener Faserpreforms eingegangen und nur noch die

Infusion mit niedrigviskosen Infusionsharzen betrachtet. Ein solches Verfahren wird als „Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie“ bzw. „Combined Prepreg- and Infusion (CPI) technology“ definiert.

Die positiven Aspekte der CPI-Technologie können wie folgt zusammengefasst werden:

- Geringes Prozessrisiko und hohe Reproduzierbarkeit für die Prepreganteile (beispielsweise für schalenförmige Bauteile wie Rumpf- oder Flügelschalen).
- Nahezu beliebig große Flächen mit UD-Prepreg ablegerbar ohne Begrenzung durch die Halbzeugmaße.
- Nutzung der guten Faserausrichtungen der Prepregs für maximale mechanische Eigenschaften.
- Nutzung der schlagzäh modifizierten Matrixharze in den Prepreganteilen der integralen Baugruppe
- Hoher potenzieller Automatisierungsgrad bei der Ablage der Prepreglagen (schalenförmige Bauteile wie Rumpf- oder Flügelschalen).
- Einsatz von zukünftig weiter optimierten Harzsystemen für Prepregs durch geringere Einschränkung hinsichtlich der Viskosität.
- Kombination von geometrisch einfachen Prepreganteilen mit geometrisch komplexen Infusionsbauteilen.
- Nutzung der großen Vielfalt an trockenen Faserhalbzeugen für eine effiziente und kostengünstige Ablage der Lagenaufbauten (Rovings, Geflechte, Gewebe und Multiaxialgelege).

Die Analysen und Untersuchungen dieser Arbeit sollen die Grundlage für eine industrielle Qualifikation des CPI-Verfahrens darstellen und die Verfügbarkeit dieser Technologie für eine große Bandbreite von Anwendungen sicherstellen. Diese Bandbreite reicht von der Realisierung von Füllstücken in Radien (sogenannten „Zwickel“) in Prepregtechnologie in vorwiegend infiltrierten Bauteilen bis hin zu kompletten Prepregschalen mit Versteifungsbaugruppen aus nasstechnologisch hergestellten Stringern und Spanten. Die CPI-Technologie soll so als ein weiteres Werkzeug der Composite-Fertigung zur Verfügung gestellt werden, um die Herstellung individuell angepasster, kostengünstiger und komplexer Strukturbauteile in hoher Stückzahl und Qualität im industriellen Maßstab zu unterstützen oder möglich zu machen.

3.1 Prinzipielle Verfahrensbeschreibung

Ein aktueller Entwicklungsschwerpunkt in der Luftfahrtindustrie ist die Konstruktion und Herstellung von kompletten Flugzeugstrukturen in Composite-Technologie. Da sich die Composite-Schalen der Rümpfe oder Tragflügel besonders für eine automatisierte Ablage der Faserlagen in Prepregtechnologie eignen, soll die kombinierte Prepreg-/Nasstechnologie im Folgenden anhand des Beispiels einer stringerversteiften Prepregschale erläutert werden.

Aus Bild 3-2 mit einem Diagramm eines Beispielprozesses der CPI-Technologie ergeben sich die Definitionen der Prozessparameter Δt_{inf} und Δt_{Halt} , die für die weitere Beschreibung dieser Technologie von Bedeutung sind. Gegenüber einer reinen Prepregstruktur erhöht sich der Aufwand bei der Prozessierung durch das Einfügen eines Infusionsschrittes. Dieser Schritt erhöht die Prozesslänge um die Zeit Δt_{Halt} , die der Preformanteil benötigt, um eine gleichmäßige Infusionstemperatur zu erreichen (linker schraffierter Bereich) und um die Infusionszeit Δt_{inf} selbst. Die Zeit $\Delta t_{inf} + \Delta t_{Halt}$ stellt die effektive Verlängerung des CPI- gegenüber dem reinen Prepregprozess dar. Gegenüber einem reinen Harzinfusionsprozess gibt es keine Prozessveränderung. Diese Haltezeit t_{Halt} kann je nach Größe und Komplexität des Preforms und des Werkzeugs variieren.

In der Praxis wird oft auch nach Ablauf von Δt_{inf} die Infusionsleitung geöffnet gelassen um die Aufheizzeit auf die Aushärtetemperatur T_{cure} und die kurzzeitig niedrigeren Harzviskositäten bei steigenden Temperaturen für weitere ausgleichende Fließprozesse im Preform nutzen zu können. Dieser Teil der Infusionszeit wird durch den rechten schraffierten Bereich in Bild 3-2 dargestellt.

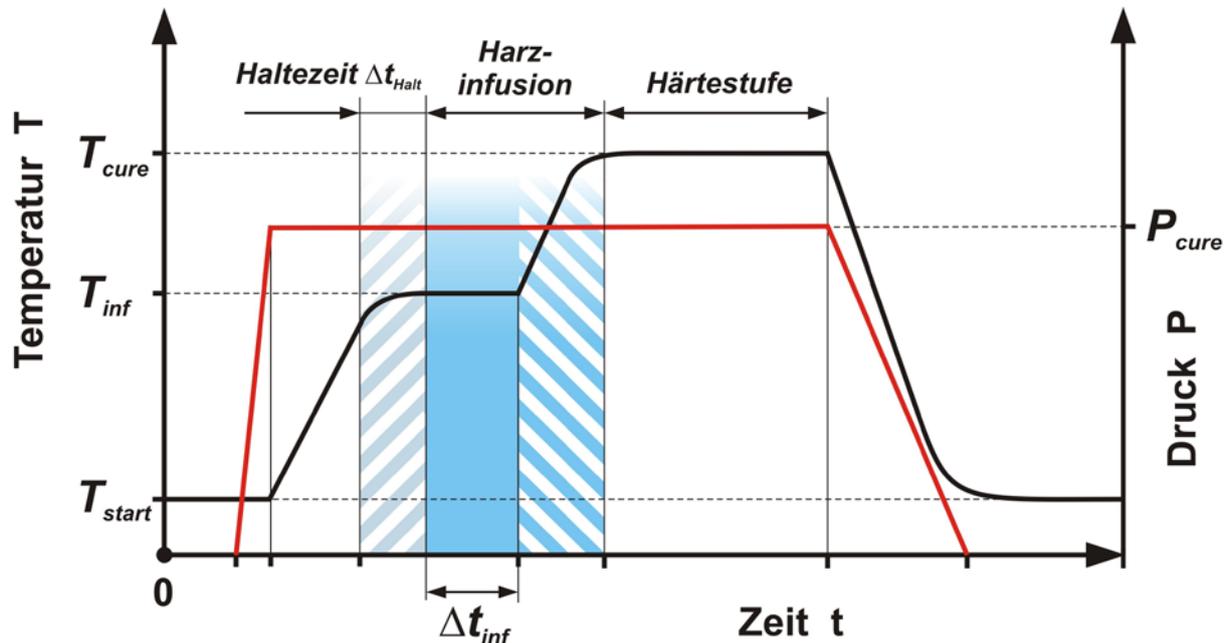


Bild 3-2: Skizze eines beispielhaften CPI-Prozesses mit dem Temperatur- und Druckverlauf in einem Autoklav

Der grundlegende Aufbau von Standard CPI-Baugruppen ist relativ einfach und beginnt jeweils mit der Ablage der Prepreglagen und der Herstellung des zu füllenden Faserpreforms. Die Prepreglagen werden keiner vorherigen Behandlung, wie z.B. einer Vorkompaktierung unterworfen. An den Stellen, an denen der trockene Faserpreform Kontakt mit der Prepreghaut hat, wird die prozessbedingte Abdeckung des Prepregs mit Abreißgewebe, Trennfolie und Breather unterbrochen. Nach der Positionierung des Faserpreforms wird der gesamte Aufbau mit einer Siegelfolie abgedeckt und evakuiert. Nach Erreichen der Infusionstemperatur und des Infusionsdruckes (Bild 3-2) wird das Infusionsharz über die Infusionslinien in den Preform infiltriert.

Ein solcher Aufbau ist in Bild 3-3 als Prinzipskizze dargestellt. In diesem Fall handelt es sich um einen T-Stringer, der von zwei L-förmigen Werkzeugen gehalten wird. Deutlich ist in der Skizze ein unregelmäßiger Bereich der Verteilung der Harzsysteme im Bereich der Kontaktzone beider Bauteile dargestellt. Er entsteht, wenn die Viskosität des Prepregharzes aufgrund der steigenden Temperatur sinkt und das Harz durch den Druck im Prepreg in die trockenen Faserbereiche des Preforms gedrückt wird. Dieser Prozess wird allgemein als Ausbluten oder „bleeding“ bezeichnet. Durch diesen Verlust an Prepregharz steigt der Faservolumengehalt in den Schichten des Prepregs an, die der Übergangszone besonders nahe sind. Da in der industriellen Produktion Grenzen für akzeptable Faservolumengehalte festgelegt sind (FVG für Prepregs $60 \pm 4\%$), stellt dieser Effekt einen kritischen Vorgang dar, dessen Umfang und Wirkung in den nächsten Kapiteln noch eingehender untersucht werden wird.

Die Abgabe von Prepregharz an das trockene Gewebe hat auch einen positiven Effekt. Durch das Ausbluten werden die konstruktiven Fügezonen zweier Bauteile und der Übergang der beiden Harzsysteme voneinander entkoppelt. An den meisten Fügestellen einer integral aufgebauten Baugruppe sind die Fügezonen stark durch Unstetigkeiten in der Steifigkeitsverteilung rissgefährdet. Diese Gefahr entsteht aufgrund der Formänderung von einem Bauteil zum anderen und aus der Tatsache, dass die interlaminaeren Fügezonen meistens nicht mit Fasern senkrecht zur Fügeebene verstärkt sind.

Bei einer stringerversteiften Platte, wie sie in Bild 3-3 dargestellt ist, wird sich der Stringer bei einer Überbelastung bzw. einer hohen zyklischen Dauerbelastung erst an einer Kante von der Prepregschale trennen und sich durch stetiges Risswachstum schließlich komplett lösen. Bei einer einmaligen Überbelastung kann er sich auch schlagartig von der Schale absprennen. Wenn sich durch Ausblutefekte in der Fügezone das schlagzähmodifizierte Prepregharz befindet, das deutlich bessere bruchmechanische Eigenschaften besitzt als reine Infusionsharze, kann dieser Effekt zur besseren mechanischen Anbindung der Fügebauteile beitragen. Dieser Vorteil ergibt sich gegenüber rein infiltrierten, integralen Bauweisen und Bauweisen auf Basis von Bonding- und Cobonding-Verfahren. Auch wenn bei den letzten beiden Verfahren meistens ein sehr gut haftender und zäher Klebefilm zur Anwendung kommt, befindet sich um die erste Faserschicht des ausgehärteten Fügepartners als Schwachstelle das sprödere Infusionsharz. Darüber hinaus bedarf die ausgehärtete Bauteiloberfläche einer qualitativ anspruchsvollen Vorbehandlung zur Herstellung einer hochbelastbaren Verklebung. Ob die Vorteile der Ausblutefekte durch die Steigerung der Zähigkeit der Fügezone die Nachteile der erhöhten Faservolumenanteile überwiegen wird von den gewählten Bauteilgeometrien abhängen. Ein vorteilhaftes Verhältnis beider Effekte wird anhand eines Bauteilversuchs in Kapitel 8.4 vorgestellt.

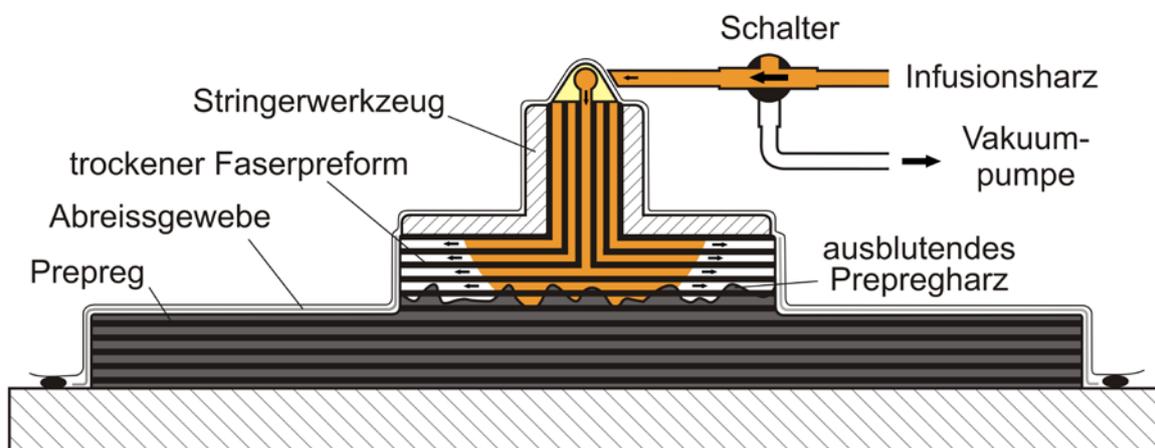


Bild 3-3: Prinzip des entscheidenden Prozessschrittes der Kombinierten Prepreg-/Nasstechnologie

Das in Bild 3-3 dargestellte CPI-Verfahren verwendet zur vereinfachten Darstellung nicht den in der Prepregtechnologie üblichen Vakuumaufbau. Es wurde auf das reine Prepreglaminat lediglich ein Breather (z.B. Abreißgewebe) aufgelegt, der nach der Verflüssigung in einem sehr frühen Stadium des Prozesses bei einer Temperatur T mit $T_{Start} < T < T_{inj}$ (nach Bild 3-2) mit Harz getränkt wird. Dieser Aufbau macht das Verfahren anfällig gegen Beschädigungen der Vakuumsiegelungen. In realen Vakuumsiegelungen schafft daher die Verwendung des Systems von zwei Siegföhlen Abhilfe, das in Kapitel B.4 ausführlich beschrieben wurde. Diese Anfälligkeit betrifft besonders den Infusionsbereich, da schon durch kleine Löcher in der Siegelung Luft in den Aufbau eindringen und sich bedingt durch die niedrige Viskosität des Infusionsharzes schnell im gesamten Infusionsbauteil verteilen kann.

Bei der Herstellung von CPI-Bauteilen nach Bild 3-3 muss im Kontaktbereich von Infusions- und Prepregbauteil den Stellen besondere Beachtung geschenkt werden, an denen die Harzfront zum Ende der Infusion auf den Prepregbereich ausläuft. Bei der Infusion eines trockenen Preforms wird sich selbst bei sehr hohem Vakuum vor der Infusion zum Ende des Prozesses eine geringe, aber nicht vernachlässigbare Menge an Restgas gebildet haben. Verbleibt diese Menge Restgas im Bauteil, ergibt sich daraus ein unerlaubt hoher Anteil von Poren. Folgende Ursachen können solche Restgasmengen haben:

- Begrenzt hoch anlegbares Vakuum vor der Infusion.
- Restgas in Form von Poren oder Feuchtigkeit im Harz.
- Restgas in der Infusionsleitung vor der Aktivierung des Infusionsvorganges.

- Bedingt durch ein hohes Vakuum Ausgaseffekte des Harzes an der Fließfront durch Erreichen des Dampfdruckes einzelner Bestandteile.
- Verdampfung von Restfeuchtigkeit im unimprägnierten Gewebe und ggf. gelöst im thermoplastischen Binderanteil.

Abhilfe schafft in einem solchen Fall die Positionierung einer geeigneten Spülkavität, in die Poren und Restgas zum Ende der Infusion gespült werden können. Solche Kavitäten bestehen meistens aus Fasermaterialien mit einer geringen Permeabilität und ausreichender Lagendicke, wie z.B. Glasnadelvlies. Dieses kann beispielsweise bandförmig in Lochfolie eingepackt an die betreffenden Kanten der zu füllenden Faserpreforms gelegt werden. Im Zusammenhang mit der zweiten Vakuumfolie wäre es ebenso möglich, die erste Siegelung an den betreffenden Stellen zu punktieren und somit das Atmungsmaterial zwischen den Vakuumfolien als Spülkavität zu nutzen. Der Umfang des gespülten Volumens darf nicht zu groß sein, um die Funktion der beiden Vakuumsäcke nicht außer Kraft zu setzen.

Eine elegante Lösung zur Aufnahme des Restgases stellt die Integration des VAP-Verfahrens dar (VAP – Vakuum Assisted Processing). In diesem Verfahren wird bei der Anwendung eines Vakuumaufbaus mit zwei Vakuumfolien die innere Vakuumsiegelung durch eine halbdurchlässige Membran ersetzt, die nur für Gas durchgängig ist. Bedingung für den Transport von Blasen durch die Membran ist der direkte Kontakt einer Blase zur Membran. Sollten sich allerdings Poren innerhalb der Lamine befinden, bestehen außer Konvektionskräften keine weiteren Kräfte, um diese Blasen oder Poren an die Oberfläche der Membran zu befördern. In Faserlaminaten bleiben solche Blasen zwischen den Filamenten des Faserhalbzeuges gefangen. In diesem Fall hilft nur das oben beschriebene Herausspülen zusammen mit dem Harz in ein Verlustvolumen bzw. Kavität.

3.2 Technologierweiterung unter Verwendung von Barrierefolien

Neben der reinen CPI-Technologie wurde im Rahmen dieser Arbeit die F-CPI (barrier Film Combined Prepreg and Infusion) Technologie als Variante entwickelt, in der die trockenen Preformanteile und die Prepreganteile an ihren Kontaktstellen durch eine geeignete Barrierefolie getrennt werden. Sie entstand aus der Überlegung heraus, die Problematik des Ausblutens und der damit verbundenen Erhöhung des Faservolumengehaltes über den erlaubten Bereich von $V_f = 64\%$ sicher zu vermeiden. Auch wenn mit geeigneten prozesstechnischen Maßnahmen der Faservolumengehalt innerhalb des festgelegten Bereichs gehalten werden kann, sind Aufgabenstellungen denkbar, in denen die Einhaltung der Grenzwerte auch unter ungünstigen Bedingungen notwendig ist.

Im Unterschied zur CPI Technologie wird hier eine Trennfolie als Barriere eingesetzt, um den Harzfluss vom Prepreg in das trockene Fasermaterial des Preforms zu unterbinden. Diese Barrierefolie muss gleichzeitig zur Barrierewirkung eine mechanisch belastbare Verbindung zu beiden Seiten der Matrixsysteme eingehen. Diese Eigenschaften versprechen amorphe Hochtemperaturthermoplaste, wie sie auch als Schlagzähmodifikation in den Prepregharzen eingesetzt werden. Sie haben ähnlich hohe Steifigkeiten und Glasübergangstemperaturen wie die hochvernetzten Epoxydharze. Die amorphen Thermoplaste werden durch das Gemisch aus Epoxymonomeren und Aminhärtern als reaktives Lösungsmittel angelöst. Die Harz- und Härterbestandteile diffundieren in den Thermoplast, wodurch dieser quillt und so seine Durchlässigkeit im gequollenen Bereich für die Harzmonomere erhöht. Das Epoxydharzsystem kann dünne Folien innerhalb relativ kurzer Zeit komplett auflösen (z.B. 25 μm PEI durch DGEBA/DETDA 80 bei 120 °C in ca. 25 Minuten [89]). Durch die gelösten Thermoplastanteile entsteht über Diffusionseffekte ein Profil aus kontinuierlich abnehmenden Konzentrationen. Durch Phasenseparationseffekte in den Mischzonen aus Thermoplast und Epoxydharz entwickelt sich ein morphologisches Spektrum aus entmischten thermoplast- bzw. epoxydominierten Phasen. Die durch die Phasenseparation entstandenen Morphologien wirken sich überwiegend positiv auf die bruchmechanischen Eigenschaften aus. Gute Grenzflächenhaftungen zwischen den thermoplast- und den epoxy-

dominierten Phasen sind dafür eine Voraussetzung und können durch die Verwendung von speziell modifizierten Thermoplasten verbessert werden. Zu diesem Zweck können die Molekülketten der Thermoplaste mit reaktiven Endgruppen versehen werden.

Die Verwendung von Barrierefolien ist aus der Literatur bekannt. In [37] haben Fink et al. die sogenannte Coinjektionstechnologie zur Herstellung spezieller Panzerungen für Militärfahrzeuge untersucht. Auch dort sollte durch einen integralen Cocuring-Prozess eine Kostenreduktion in der Produktion erreicht werden. Die Verwendung eines Barrierefilms wurde notwendig, da ein integraler Lagenaufbau zu jeder Seite aus unterschiedlichen Matrixsystemen bestehen sollte. Eine Seite des Bauteils hatte eine primär strukturelle Aufgabe und bestand aus Epoxydharz als Matrix, während die andere Seite mit einer Phenolharzmatrix aus Brandschutzgründen zum Schutz des Innenraums eines Fahrzeuges vorgesehen war. Die Vermischung der Matrixsysteme musste verhindert werden, da sich die Bestandteile chemisch nicht vertragen. In [49] haben Hakare et al. einen Insitu-Barrierefilm vorgeschlagen, der aus Thermoplastpulver bestehend erst während der Aufheizphase auf Infusionstemperatur zu einem Film konsolidiert. Dadurch ist es möglich, auch komplexe Geometrien mit geringem Aufwand abzudecken und die Barrierefunktion sicherzustellen. Sie konnten nachweisen, dass mit einem solchen binderartigen Pulver nach der Konsolidierung eine Vermischung der Harze erfolgreich verhindert werden kann.

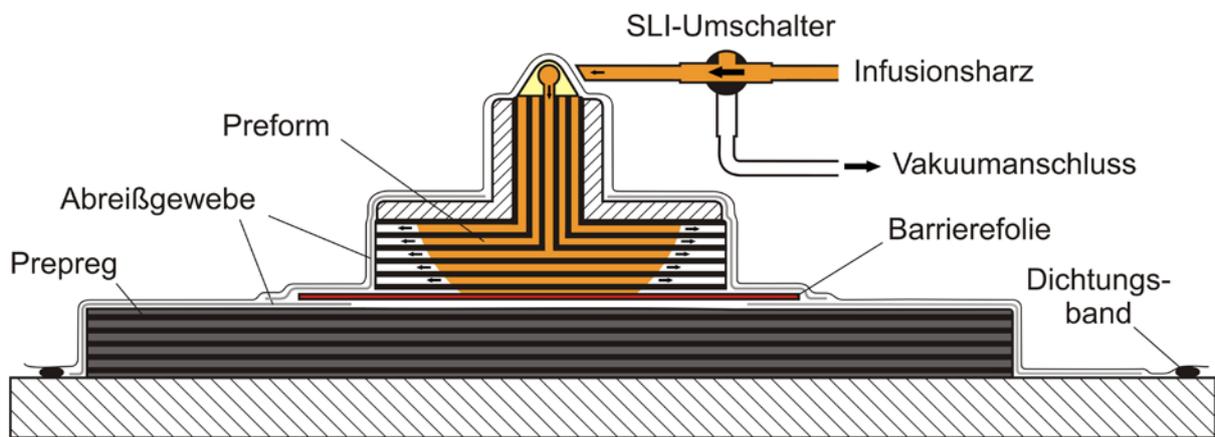


Bild 3-4: Prinzipieller Aufbau der einfachsten Form der F-CPI Technologie unter Verwendung einer thermoplastischen Trenn- bzw. Barrierefolie

In Bild 3-4 ist der prinzipielle Aufbau eines F-CPI Prozesses mit der eingefügten Thermoplastfolie dargestellt. Die Folie trennt klar die Bereiche von Prepreg und trockenem Faserpreform, so dass Ausbluteffekte des Prepregharzes verhindert werden. Beide Bereiche werden von einer gemeinsamen Vakuumfolie umschlossen. Vor Beginn der Infusion erfolgt die Evakuierung des Prepregaufbaus entsprechend dem SLI-Verfahren über die Infusionsleitung. Eine zweite Vakuumsiegelung zur Steigerung der Prozesssicherheit ist auch hier grundsätzlich möglich, wurde aber zur Vereinfachung der Darstellung nicht berücksichtigt.

Wenn der Infusionsbereich von dem Prepregbereich getrennt wird, ergeben sich bei der Wahl geeigneter Trennfolien sofort verschiedene weitere synergetische Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung des gesamten F-CPI Prozessablaufes mit den im Folgenden beschriebenen Varianten.

Barrierefilm auf der Preformseite

Der Vorgang des Vakuumaufbaus und der Infusion des trockenen Faserpreforms kann prinzipiell zeitlich und räumlich von dem Aufbau des Prepreganteils getrennt werden, z.B. einer Prepregschale für einen Flügel oder Rumpf. Voraussetzung dafür ist die Fähigkeit des Folienmaterials, auch im einseitig benetzten und angelösten Zustand die Vakuumsiegelung ohne Leckagen aufrecht zu halten.

Diese Möglichkeit bedeutet eine erhebliche Erweiterung der planerischen und logistischen Freiheit beim Aufbau einer integralen Struktur. Darüber hinaus erhöht es die Prozesssicherheit, wenn der Infusionsprozess ohne Aushärtung vor der Montage in separatem Zustand stattfindet. Im nachfolgenden Cocuring Prozess ist die Infusion als prinzipielle Fehlerquelle nicht mehr vorhanden. Diese Schritte sind in den Bild 3-5 a) bis c) nachvollziehbar dargestellt.

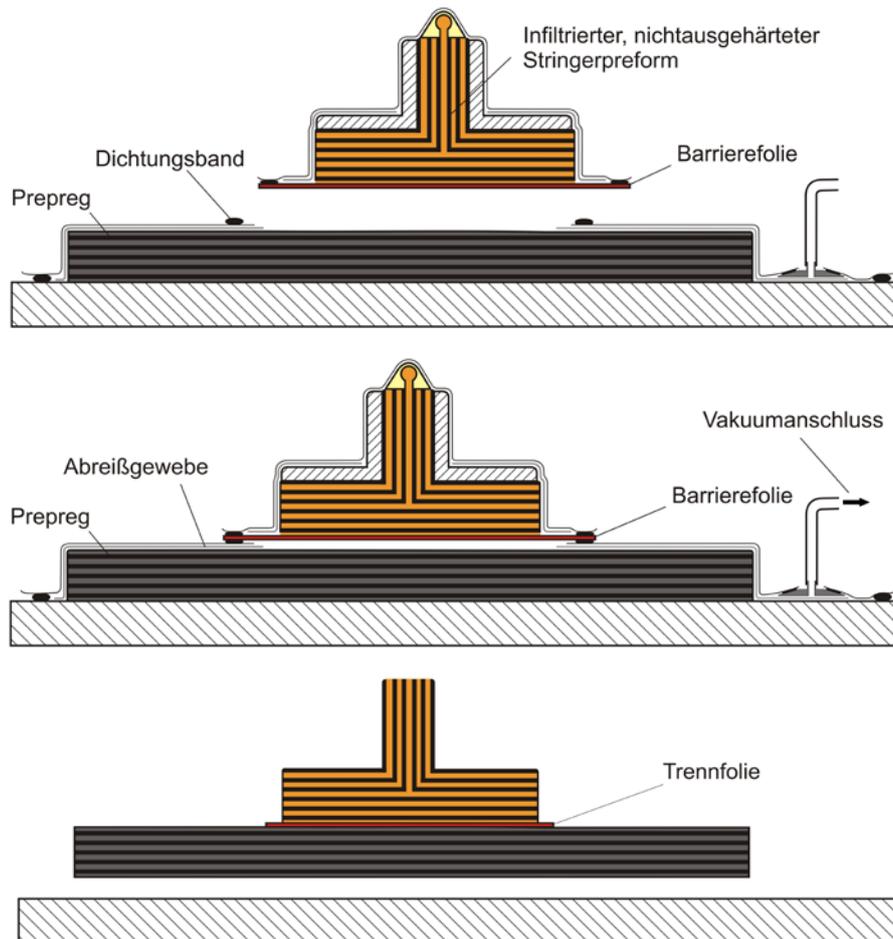


Bild 3-5: Montagereihenfolge mit preformseitigem Barrierfilm, a) Montage des nichtausgehärteten, infiltrierten Preforms, b) Konsolidierung und Aushärtung des gemeinsamen Aufbaus, c) fertig entformte Baugruppe.

Die Positionierung des gefüllten Preforms auf dem Prepregbereich schließt mit der Barrierefolie den für die Verbindung beider Teile geöffneten Bereich der Vakuumfolie mit Hilfe zusätzlicher Dichtungsbänder vakuumdicht ab. Auch hier ist die Nutzung einer zweiten Vakuumfolie zur Erhöhung der Prozesssicherheit sinnvoll.

Barrierefilm auf der Seite des Prepregs

Wenn eine Prepregschale mit einer zu infiltrierenden Baugruppe bestückt werden soll, wird an der vorgesehenen Stelle des Prepregs der Aufbau aus Abreißgewebe und Siegelfolie offen gelassen, um einen Kontakt von Prepreg zum Preform herzustellen. Bei Einsatz einer prepregeitigen Barrierefolie kann die Öffnung der Siegelfolie durch die Barrierefolie wieder geschlossen werden. Eine Evakuierung des Prepregs durch Anschluss an eine Vakuumleitung ist wegen der geschlossenen Vakuumfolie wieder möglich. Auf der Oberfläche des Barrierefilms kann nun der Aufbau und die Siegelung des Preforms erfolgen, wie er in Bild 3-6 dargestellt ist.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die beiden oben beschriebenen Varianten zu kombinieren. Zur Verbindung der nun gegenüberliegenden Barrierefilme können Klebe- oder Harzfilme verwendet werden, die genau wie die Matrixsysteme über Effekte der Anlösung, Diffusion und Phasenseparation eine mechanisch hochbelastbare Verbindung eingehen.

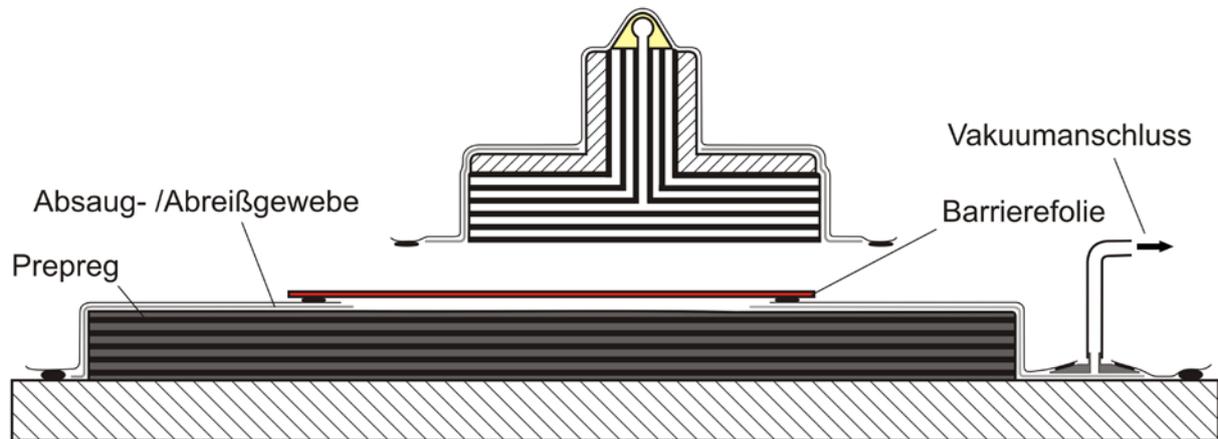


Bild 3-6: Barrierefilm auf dem Prepreg mit anschließender Positionierung und Siegelung des Vakuumaufbaus des trockenen Preforms zur Infusion

Im Gegensatz zu den zwei oben beschriebenen Varianten ist die dritte in der Praxis noch nicht erprobt worden. Die vollständige Trennung der Preformbereiche über mindestens eine Barrierefolie hat weitere prozesstechnische Vorteile. Das Vakuumniveau für reine Prepregaufbauten ist in der Regel mit minimal 1000 Pa Absolutdruck wesentlich höher, als das eines SLI-Verfahrens mit unter 100 Pa [4]. Bei entsprechend großflächigen Bauteilen, wie sie auch in Kapitel 8.3 beschrieben sind, wird es für das gesamte integrale Bauteil aufgrund zunehmend langer Drainagewege schwierig, die für den SLI-Prozess notwendigen niedrigen Drücke zu erzielen. Durch die Trennung von Infusions- und Prepregbereich können unterschiedliche, den jeweiligen Prozessen entsprechend angepasste Druckniveaus verwendet werden. Da auch die Höhe des minimal erreichbaren Vakuumbereichs zur Beurteilung der Dichtungsqualität herangezogen werden können, werden durch die Trennung von Infusions- und Prepregbereich mögliche Fehlerquellen bzw. Leckagen besser identifizierbar.

Barrierefilm auf beiden Seiten, Prepreg und Preform

Erste Versuche zur Beurteilung der Verbindungsfähigkeit von Barrierefolien zu Composite-Laminaten zeigten gute Ergebnisse bezüglich der kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} . Bei ersten Fertigungsversuchen stellte sich jedoch heraus, dass bei vielen Folien unter erhöhter Temperatur unverzüglich nach dem Kontakt mit den flüssigen Epoxyharzen eine Versprödung eintrat. Diese führte bei der geringsten Belastung zum Bruch der Folie und somit zum Verlust der Vakuumdichtigkeit. In Kapitel 7 wird eingehender auf die Eigenschaftsprüfung und die Auswahl geeigneter Barrierefolien eingegangen.

3.3 Wissenschaftliche Problemstellungen zur CPI-Technologie

Im vorherigen Kapitel sind die prinzipiellen Strategien der CPI-Technologie und der F-CPI Technologie und die sich daraus bietenden prozesstechnischen Möglichkeiten dargestellt worden. Um die neuen Verfahren in vollem Umfang nutzen zu können, bedarf es einer genaueren Analyse des Kontaktbereiches der beiden Matrixsysteme. Die Kenntnis der Effekte und der Möglichkeiten der Einflussnahme im Übergangsbereich der Matrixsysteme sind eine Voraussetzung für eine Qualifizierung und Anwendung des Verfahrens in der Industrie.

Das spezielle Problem bei der Beschreibung und Untersuchung der CPI-Verfahren wird durch die zahlreichen und komplexen Schnittstellen der einzelnen Verfahren, physikalischen und chemischen Effekte und den Fertigungsabläufen eines integralen Strukturbauteils verursacht.

Folgende Schnittstellenprobleme ergeben sich bei der Betrachtung der CPI- bzw. der F-CPI-Technologie:

- Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Fügezone von den Prozessparametern und der Prozessführung
- Physikalisch-/chemische Kompatibilität der verwendeten Harzsysteme.
- Variation des Faservolumengehaltes eines CPI-Laminats durch die Kompaktierungs- und Ausbluteneffekte des Prepregs im Kontakt mit trockenen und saugfähigen Faserhalbzeugen
- Geeignete Barrierefolien für die vakuumdichte Trennung von Prepreg- und Infusionsbauteil

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Analyse dieser Schnittstellenprobleme und den daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen für die Durchführung von CPI-Prozessen. Diese Analysen werden auf der Basis fest ausgewählter repräsentativer Materialien und Parametern durchgeführt, die zum Zweck der Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit auf andere Systeme an die in der Luftfahrt verwendeten Standardprozesse der 180 °C-härtenden Matrixsysteme angelehnt sind.

In Kapitel 4 werden vor dem Hintergrund variabler Prozessparameter Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Übergangszonen durchgeführt. Parallel dazu erfolgt eine Analyse der Harzverteilungen im Übergangsbereich mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie und der Elektronenstrahlmikroskopie. Damit soll der Einfluss verschiedener, gezielt ausgewählter Prozessparameter auf die Verteilung der Harzsysteme im Laminat und deren Auswirkungen auf mechanische Kennwerte untersucht werden.

In Kapitel 5 werden die Kompatibilität und die physikalisch-chemischen Effekte beim Zusammentreffen der beiden flüssigen Harzsysteme näher betrachtet. Das Ziel dieser Untersuchungen ist eine Einschätzung der durch die Diffusion der Einzelkomponenten geänderten mechanischen Eigenschaften im Kontaktbereich der Matrixsysteme zu erhalten. Diese Untersuchungen werden zur besseren Isolierung der Effekte vorwiegend an Harzproben ohne Faserverstärkung durchgeführt.

Die Analyse der grundlegenden physikalischen Effekte, die zu einer Variation des Faservolumengehaltes in der Übergangszone der Faserhalbzeuge führen, sind Bestandteil von Kapitel 6. Es soll über eine Simulation der Fließprozesse die Frage beantwortet werden, ob und unter welchen Bedingungen die Einhaltung der Toleranzgrenzen der Faservolumengehalte in einer industriellen Fertigung möglich ist. Die Definition eines entsprechenden Prozessfensters der beteiligten Prozessparameter aus den Simulationsergebnissen wird zur Beantwortung dieser Frage die Grundlage bilden.

In Kapitel 7 wird die Bewertung verschiedener Folienmaterialien als Barriere zwischen den Halbzeugen und Matrixsystemen vorgenommen. Die Analyse der Verbindungsfestigkeit zwischen den Barrierefolien und den Matrixsystemen ist neben den Versuchen zur Verwendbarkeit des Barriermaterials als Vakuumfolie von zentraler Bedeutung. Dieses ist die Voraussetzung, um die in Kapitel 3.2 dargestellten Vorteile spezieller Prozessführungen vollständig für die Herstellung von Strukturbauteilen nutzbar machen zu können.

Die Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit ausgewählter Fertigungsstrategien der CPI-Technologien findet in Kapitel 8 statt. Darunter befinden sich Technologiedemonstratoren, wie den Türrahmendemonstrator, der über den Labormaßstab hinaus die praktikable Handhabbarkeit des CPI-Verfahrens testet. Mit einem Biegeträger wird das Konzept der Vereinigung der positiven Eigenschaften der jeweiligen Basis-Technologien mit Hilfe eines vergleichenden Bruchversuchs überprüft.

4 Einfluss von Prozessparametern auf die Bildung und die Eigenschaften der Übergangzone eines CPI-Laminats

Dieses Kapitel ist in zwei Blöcke eingeteilt, in denen die Ausbildung verschiedener Eigenschaften der Übergangzone eines CPI-Laminats unter Variation der Herstellungsparameter analysiert wird. Nach der Auswahl und Definition zu verwendender Faserhalbzeuge und Prozessabläufe sollen zunächst die mechanischen Eigenschaften von CPI-Laminaten bei der Variation der Prozessparameter untersucht werden. Die Beibehaltung der Festigkeit eines CPI-Laminats mindestens gegenüber dem materialtechnisch schwächsten Fügepartner ist die Grundvoraussetzung für die Anwendung der CPI-Technologie zur Herstellung von integralen Strukturbauteilen.

Danach erfolgt die Analyse der räumlichen Verteilung der Matrixharze bei unterschiedlichen Prozessparametern, die durch das Ausbluten des Prepregharzes in das noch trockene Faserhalbzeug vor der Benetzung durch Infusionsharz verursacht werden. Dazu wird über die Fluoreszenzmikroskopie die Harzmatrix in Probenschnitten qualitativ analysiert. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie erfolgt nach der mechanischen Prüfung von Proben eine quantitative Analyse der Prepregharzverteilung. Damit werden Rückschlüsse zwischen mechanischen Kennwerten und Matrixharzverteilung in Abhängigkeit der Prozessparameter möglich.

4.1 Materialauswahl und Auswahl expliziter Prozessparameter

Um der CPI-Technologie die Möglichkeit eines weiten Anwendungsfeldes zu schaffen, sollten die repräsentativ ausgewählten Halbzeuge und Fertigungsparameter sehr nah an der aktuellen industriellen Fertigung von Composite-Strukturen der Luftfahrt ausgerichtet sein. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die CPI-Technologie mit den direkt untersuchten Halbzeugen für die Herstellung integraler Bauteile mit geringem Aufwand qualifiziert werden kann. Darüber hinaus zeigen Vergleiche der Datenblätter von früheren und aktuellen Prepregsystemen nur relativ geringe Änderungen in den Formulierungen. Daher können die gewonnenen Erkenntnisse mit der Wahl eines aktuellen Prepregsystems aus der Luftfahrtindustrie als repräsentativ für die Gruppe ähnlich formulierter Systeme angenommen werden, wie auch die nachfolgenden Untersuchungen zeigen werden.

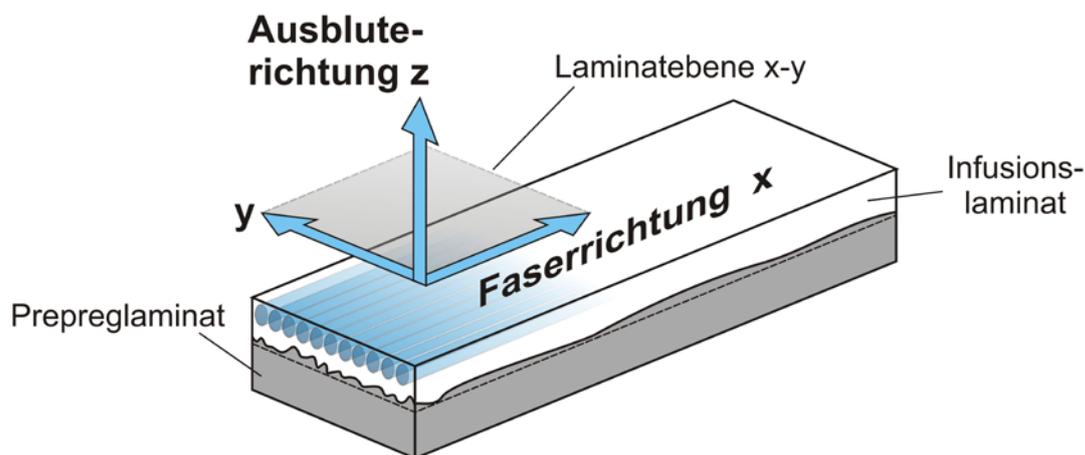


Bild 4-1: Lagenaufbau und Koordinatendefinition bei der Herstellung und Analyse von CPI-Probenplatten

Alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Probenplatten mit einer Dicke von 3 bzw. 4 mm bestehen zu nahezu gleichen Anteilen aus unidirektionalen Prepreg- und Infusionslaminaten. Die Koordinatendefinition für die Faser- und Laminatausrichtung ist in Bild 4-1 dargestellt.

Als Infusionsharz fiel die Wahl auf ein Epoxydharz der 180 °C-Klasse, das allgemein für die Verwendung in Luftfahrtbauteilen zugelassen ist und seit Jahren dort eingesetzt wird. Es wird hauptsächlich in der RTM-Technologie verwendet und findet auch in den immer mehr zunehmenden LRI-Verfahren (Liquid Resin Infusion) Anwendung. Es zeichnet sich durch eine geringe Viskosität aus ($\eta < 50$ mPas bei 120 °C) und besitzt ausgewogene mechanische Eigenschaften, ist aber gegenüber Infusionsharzen niedriger Temperaturklassen und vor allem gegenüber Prepregharzen relativ spröde.

Als primäres ungetränktes Fasermaterial wurde ein unidirektionales Kohlenstofffasergewebe gewählt, bestehend aus 6K T300 HTA Rovings (UD-Gelege I) mit einem Flächengewicht von 160 g/m². Die Faserrovings werden durch einen Polyamidschussfaden zusammengehalten. Für einige Anwendungen kam ein weiteres Material aus trockenen UD-Fasern zu Einsatz, das als UD-Gelege II bezeichnet werden soll. Es ist ein einlagiges UD-Gelege mit einem Flächengewicht von 120 g/m² aus gespreizten Rovings, die nur durch dünne, einseitig aufgeklebte Polyamidfäden zusammengehalten werden. Dieses UD-Gelege II ist bezüglich der Organisation und Ausrichtungsgüte der Faserrovings einem Prepreg sehr ähnlich. Eine Ondulation der Rovings wird vermieden, da die Rovings nicht mit gewebten Schussfäden zusammengehalten werden. Die Homogenität eines Laminates aus den UD-Gelegen II wird durch die Thermoplastfäden nur minimal gestört.

In den im Folgenden beschriebenen Versuchen fanden zwei verschiedene Prepregsysteme Anwendung. Das erste System soll als Prepregsystem I bezeichnet werden. Das zweite Prepregsystem eines anderen Herstellers mit sehr ähnlicher Zusammensetzung wird als Prepregsystem II bezeichnet. Beide Prepregsysteme bestehen aus einer HT-Faser und einem schlagzähmodifizierten Epoxydharz. Nur die Anfangsviskosität von $\eta_{Anf, II} = 2$ Pas bei 120 °C unterscheidet sich von der Anfangsviskosität des Standardsystems I mit $\eta_{Anf, I} = 7$ Pas. Beide Systeme wurden mit einem Harzmassengehalt von 35% ausgeliefert. Wie das Infusionsharz gehören beide Prepregsysteme zur der 180 °C härtenden Halbzeugklasse. Sowohl für die Prepregsysteme als auch das Infusionsharz wird vom Hersteller eine Aufheizrate von 2 °C pro Minute empfohlene. Sie sind sich daher von der Prozessführung sehr ähnlich und passen gut in einen CPI-Prozess, wie er in Bild 3-2 dargestellt ist. Die Eigenschaften und Bestandteile der Prepreg- und Infusionsharzsysteme sind in Tabelle 4-1 und die Fasereigenschaften der Halbzeuge in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

	Bestandteile (Matrixsystem)	E-Modul	Dichte	Dichte (hart)	Risszähigkeit G_{IC} (Matrix)
Prepreg I	TGMDA (MY720)	3,60 GPa	1.295 g/cm ³	1,31 g/cm ³	432 J/m ² (*)
	TGAP (MY0510)		1.215 g/cm ³		
	DDS	1.631 g/cm ³			
	PES	2,8 Gpa	1.51 g/cm ³	1,37g/cm ³	
Prepreg II	DGEBA	3,52 GPa	1.16 g/cm ³	1,31 g/cm ³	478 ± 84 J/m ² (**)
	TGAP (MY0510)		1.215 g/cm ³		
	DDS	1.631 g/cm ³			
	PES	2,8 Gpa	1.51 g/cm ³	1,37g/cm ³	
Injektionsharz	TGMDA (MY721)	2,89 GPa	1.295 g/cm ³	1,14 g/cm ³	168 J/m ² (***)
	M-DEA		1.014 g/cm ³		
	M-MIPA		1.014 g/cm ³		

Tabelle 4-1: Zusammenstellung, Massenanteile und Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile der verwendeten Matrixsysteme *[51], **[22], ***[52]

Für diesen und alle weiteren Versuche zur Untersuchung der Einflüsse von Prozessparametern auf Eigenschaften oder das Verhalten des Laminates im Übergangsbereich der Harzsysteme werden zwei Sätze von Parametern definiert. Diese Parametersätze stellen zwei extreme Zustände von Parameterkombinationen dar um bei einem vertretbaren statistischen Aufwand einen Zusammenhang zwischen dem prozessbedingtem Ausbluten und den daraus resultierenden Eigenschaften, wie mechanische Kennwerte und lokale Harzverteilung, herstellen zu können. Dieses sind die Kombinationen:

LB (LB = Low Bleed) mit $t_{Halt} = 30$ Minuten Haltezeit bei einer Prozesstemperatur von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ und **HB** (HB = High Bleed) mit $t_{Halt} = 90$ Minuten bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sie stellen bezüglich des Ausbluteverhaltens des Prepregharzes Extremwerte dar, die sowohl maximale Unterschiede der Matrixharzverteilung als auch später in den zu ermittelnden mechanischen Kennwerten zeigen sollen. Eine Haltezeit t_{Halt} von 30 Minuten entspricht erfahrungsgemäß der Wartezeit, bis sich ein mittelkomplexer Preform mit Schaum- oder Aluminiumanteilen ausreichend gleichmäßig auf Infusionstemperatur aufgeheizt hat.

	Flächengewicht	Filamentzahl	Fasertyp
UD-Gelege I	300 g/m ²	6K	HTA T300
UD-Gelege II	120 g/m ²	12K	HTA T700 SC
UD-Gelege III	290 g/m ²	6K	HTA 5131
Prepreg I	268 g/m ²	12K	HTA
Prepreg II	268 g/m ²	12K	HTA

Tabelle 4-2: Zusammenstellung und Eigenschaften der Kohlenstofffaserhalbzeuge [53], [51], [22]

Der Autoklavdruck wurde gleich zu Anfang des Prozessesstarts auf den maximalen Wert hochgefahren um einerseits durch die größere Wärmekapazität der Autoklavluft die Aufheizphase zu beschleunigen und um andererseits für eine ausreichende Kompaktierung des Prepregs zu sorgen. Der hohe Autoklavdruck während der Infusion ermöglicht eine Erhöhung des Harzdrucks gegenüber der Infusion bei Normalatmosphäre und damit eine umgekehrt proportionale Verringerung der Infusionszeit (siehe (Gl. 6-4)).

Entsprechend der Verarbeitungsvorschriften des Prepregs wurde ein zur Normalatmosphäre relativer Druck von 0,6 MPa im Autoklaven verwendet. Mit diesem Druck wird nicht nur die Porenqualität des Prepregs verbessert, sondern auch gleichzeitig die des Nassbereichs. Der Mechanismus der druckabhängigen Porenunterdrückung ist in [44] ausführlich dargelegt. Er basiert im Wesentlichen auf der Annahme, dass Poren, die eine bestimmte Menge Wasserdampf enthalten, in Abhängigkeit des im umgebenden Mediums angelegten Drucks und der Temperatur entweder wachsen oder kollabieren können. Wie in Kapitel 6.2.1 dargelegt wird, hängt der Harzdruck unter einer flexiblen Siegfolie nicht nur vom Autoklavdruck, sondern vielmehr vom Kompaktierungszustand des Fasermaterials ab. Daher muss der Autoklavdruck noch ein wesentliches Stück über dem Kollabierungsdruck einer Dampfblase liegen. Dieser Druck wird vom Hersteller des Prepregs festgelegt und entspricht den hier verwendeten 0,6 MPa.

Bei den Infusionsbauteilen ist dieser Effekt noch wirkungsvoller, da beim Preforming der trockenen Faseranteile diese potentiell länger der Umgebungsluftfeuchte ausgesetzt sind und aufgrund ihrer großen Oberfläche (Fasergelege, 1 m^2 und 2 mm Dicke, mit 60% FVG \Rightarrow ca. 5000 m^2 Oberfläche [34]) eine hohe Kapazität zur Bindung von Feuchtigkeit haben, die nach der Infusion im Aufheizprozess auf die Aushärtetemperatur T_{cure} ohne erhöhtem Harzdruck potentiell zu vermehrten Poren führen kann.

Die hier ausgewählten Prozessparameter stellen einen guten Kompromiss dar bezüglich einer möglichst geringen Störung der bekannten Prozessführungen bei der Herstellung von reinen Prepreg- oder reinen Infusionsbauteilen.

4.2 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Übergangsbereiche

Im Rahmen eines Probenprogramms sollte eine Beurteilung der Übergangszone vom Prepreg- zum Infusionsharz anhand der mechanischen Eigenschaften eines CPI-Laminats vorgenommen werden. Die Beurteilung der Eigenschaften einer CPI-Probe erfolgte immer im Vergleich zu den Kennwerten des jeweils reinen Werkstoffs. Damit sollte eine Einschätzung ermöglicht werden, ob der Übergangsbereich von Prepreg- zu Infusionsharz einen materiell geschwächten Bereich darstellt.

Alle Anwendungen der CPI-Technologie, die in dieser Arbeit vorgestellt werden (siehe auch Kapitel 8), sehen den Übergangsbereich von einem Nasslaminat zu einem Prepreglaminat immer gleichzeitig mit dem Übergang von einem Bauteil zu einem anderen vor. Das können beispielsweise Stringer oder Spante auf einer Rumpfschale oder Holmgurte auf Stegen sein. Daher sind die Belastungen, denen diese Übergangsbereiche im Betriebsfall ausgesetzt sind, überwiegend Schäl- oder Scherbelastungen (Mode I oder Mode II). Dafür bieten sich Versuche an, die in der Composite-Technologie zur Charakterisierung der interlaminaren Festigkeiten verwendet werden

Vorraussetzung für aussagekräftige Versuchsergebnisse ist eine möglichst porenfreie Herstellung der Probenplatten. Daher werden zu diesem Punkt im nächsten Kapitel vorab einige Überlegungen hinsichtlich des CPI-Prozesses ausgeführt. Danach folgt die Beschreibung relativ einfach durchzuführender Versuche zur scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit ILS. Es folgen Versuche zur Zugscherfestigkeit und schließlich symmetrische und asymmetrische Schälversuche (Asymmetrical Double Cantilever Beam, DCB bzw. ADCB) in verschiedenen Versuchsanordnungen.

4.2.1 Porengehalt im Übergangsbereich

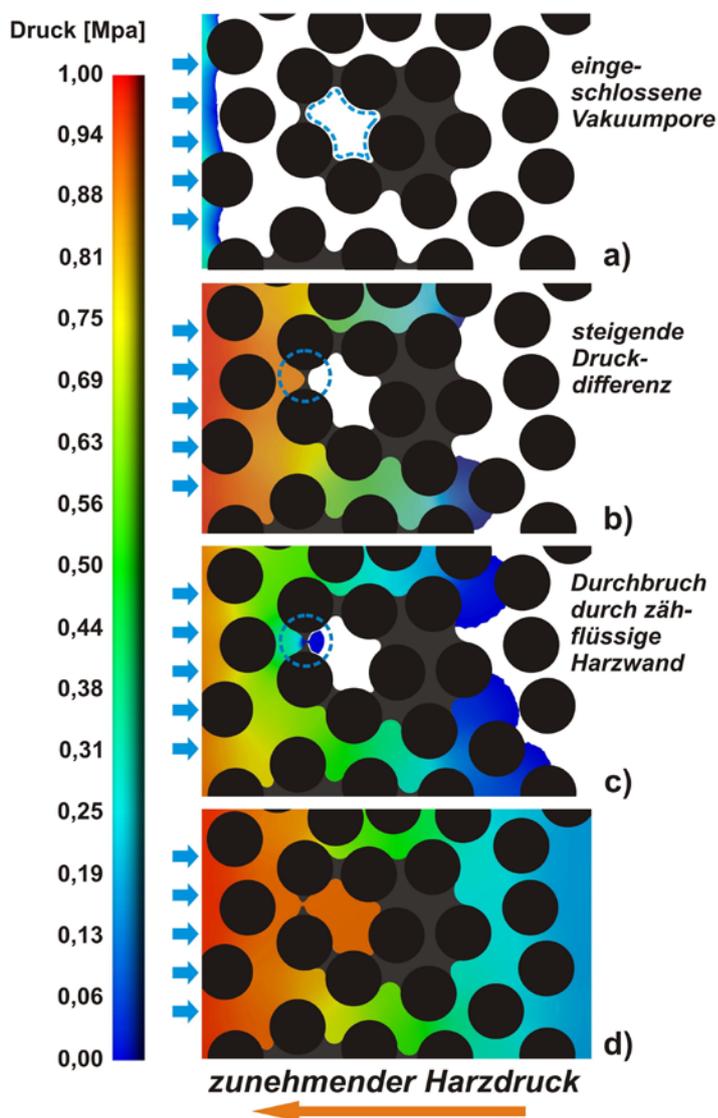


Bild 4-2: Mechanismus zur Füllung von Vakuumporen im CPI-Übergangsbereich, die vom Prepregharz gebildet werden

Die porenfreie Infusion von Bauteilen und Proben ist die Grundvoraussetzung für die Herstellung hochbelastbarer Bauteile. Diese Porenfreiheit muss auch in der CPI-Technologie sichergestellt sein. Dieses betrifft besonders die Übergangszone der beiden Halbzeugsysteme.

In allen CPI-Bauteilen und -Proben, die in dieser Arbeit hergestellt und analysiert wurden, konnten keine Poren im Laminat ermittelt werden. Voraussetzung dafür war ein störungsfreier Verlauf des Infusionsschritts ohne Leckagen im Vakuumaufbau oder einer frühzeitigen Aushärtung des Infusionsharzes. Die Detektion möglicher Poren erfolgte mittels Ultraschall in großflächigen Proben oder über die mikroskopische Analyse von Probenquerschnitten.

Der Einfluss des Aushärtezustands des Prepregharzes auf die Bildung von Poren oder Fehlstellen im Übergangsbereich wurde über die Herstellung von zwei CPI-Probenplatten getestet. Eine Platte wurde vor der Infusion komplett ausgehärtet (sequenzielle Fertigung), während die andere kurz nach Erreichen der Infusionstemperatur mit Harz getränkt wurde [114]. Die Infusion erfolgte über einen Ringguss von den Kanten der Probe. Die

Probenplatte wurde mit einer dünnen Metallplatte über der gesamten Fläche abgedeckt. Anfallende Restgase bzw. Poren wurden über eine zentrale Bohrung in der Abdeckplatte in ein Spülmedium transportiert (z.B. Glasnadelvlies). Es konnte bei der anschließenden Ultraschalluntersuchung (US) festgestellt werden, dass bei der sequenziellen Fertigung in der Übergangszone eine vermehrte Anwesenheit von Poren bzw. nicht getränkten Bereichen vorlag. Durch die Aushärtung einer räumlich komplexen Fließfrontstruktur des Prepregharzes werden Vakuumporen eingeschlossen, die von dem dann einfließenden Infusionsharz nicht mehr befüllt werden können.

Demgegenüber wies die im Standard-CPI-Verfahren hergestellte Probenplatte keine mittels US-Untersuchungen oder Mikroschliffbildern feststellbaren Poren auf. Bild 4-2 zeigt einen Mechanismus, wie eine geschlossene Pore bei noch zähflüssigem Prepregharz nach dem Durchgang der Harzfront aufgebrochen werden kann. Wie in den meisten Fließsimulationen üblich, wird für die nicht gefüllten Bereiche ein Vakuum angenommen. Nach dem Gesetz von Darcy steigt bei einem eindimensionalen RTM-Injektionsversuch eines porösen Mediums der Druck von der Fließfront bis zum Injektionspunkt linear an. Entsprechend steigt an der dünnen Wand einer Pore in Bild 4-2 b) nach Passieren der Fließfront die Druckdifferenz auf beiden Seiten der Wand (Injektionsharz zu Vakuum) immer weiter an, bis die Wand nachgibt und in Bild c) durchlässig wird. So wird jede mögliche Pore nach einer bestimmten Zeit von der wachsenden Druckdifferenz geöffnet und anschließend befüllt. Das in realen Füllvorgängen vorhandene Restgas in den Poren wird durch den steigenden Harzdruck komprimiert, so dass in den Laminaten über Schliffbild- oder Ultraschallanalyse keine Poren nachweisbar sind. Durch diesen Mechanismus kann auch eine uneinheitlich von Prepregharz benetzte Übergangszone nahezu porenfrei von Injektionsharz getränkt werden. Eine Voraussetzung für diesen Effekt ist ein möglichst hohes Vakuum im Bereich der trockenen Fasern, um einen möglichen Einschluss von Restgas in der Pore zu minimieren. Durch die Prozessierung in einem Autoklaven bei 0,6 MPa Autoklavdruck und gleichzeitig hohem Infusionsdruck von 0,59 MPa wird die Porenentstehung bzw. das Porenwachstum im Laminat bei steigenden Temperaturen verhindert (siehe auch Kapitel 2.2.2).

4.2.2 Scherfestigkeit im ILS- und Zug-Scherversuch

Die Versuche am Dreipunkt-Kurzbiegebalken zur Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit wurden nach DIN ISO 14130 durchgeführt und ausgewertet. Dazu wurden den entsprechenden Faserverbundplatten Prüfkörper mit einer Länge von 30 mm und einer Breite von 15 mm entnommen. Bei den ILS-Proben wurden abweichend von den oben beschriebenen LB- und HB-Prozessparametern unterschiedliche Haltezeiten angewendet (siehe Bild 4-3). Die Probendicke betrug für den angestrebten Faservolumengehalt von $V_f = 60\%$ im Durchschnitt 3 mm und lag somit in dem von der DIN-Norm vorgegebenen Toleranzbereich. Die einzelnen Prüfkörper wurden unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung in einer Zugprüfmaschine positioniert und bis zum Versagen belastet. Aus jeder Probenplatte eines Materialtyps und einer Prozessvariante wurden zwischen 8 und 11 Einzelproben in der Prüfmaschine geprüft.

Bei der Prüfung der Proben und der Auswertung der Kraft-Wegdiagramme konnte bezüglich eines provozierten, reinen Schubversagens überwiegend ein nicht normgerechtes Versagensverhalten beobachtet werden. Die reinen Prepregproben erbrachten wie gewünscht in den meisten Fällen ein nahezu reines Schubversagen, während die CPI-Proben und die rein infiltrierte Proben einen Mischbruch aus Schub und Druck aufwiesen.

Die Ergebnisse der Proben können, wie in Bild 4-3 dargestellt, verglichen und hinsichtlich der Kennwerte beurteilt werden. Obwohl eine nichteinheitliche Versagensform der zu vergleichenden Proben vorliegt, ist ein Vergleich unter der Berücksichtigung zulässig, dass es sich bei den Schubfestigkeiten um Mindestwerte handelt. Höhere Schubfestigkeiten konnten nicht erreicht werden, da eine andere Versagensform derjenigen des Schubbruches zuvor kam.

Die maximal erreichte Schubspannung in den CPI-Proben liegt genau zwischen den Werten der Proben aus den jeweils reinen Verfahren. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der Anwendung des

CPI-Verfahrens zumindest keine Schwachstelle durch die Erzeugung einer Harzübergangsschicht entsteht. Erwartungsgemäß weisen die Proben aus reinem Prepreg aufgrund einer gradlinigeren Ausrichtung der Fasern und der größeren Risszähigkeit des Prepregharzes eine höhere Schubfestigkeit auf, als die der Infusionsproben. Zur Einschätzung des Einflusses von verschiedenen Prozessparametern wurde eine Probenserie mit gleicher Temperatur, aber mit einer von 30 Minuten auf 120 Minuten erhöhte Haltezeit hergestellt und getestet. Die ermittelten Werte liegen geringfügig unterhalb den zuvor bestimmten Festigkeiten.

Um eine genauere Aussage über die Schubfestigkeit von CPI-Laminaten zu erhalten, wurde für die nächsten Versuche die DIN 65148 zur Bestimmung der Scherfestigkeit in gekerbten Zugscherproben zugrunde gelegt. Diese Proben wurden mit 60 Minuten Haltezeit bei 90 °C hergestellt. Für die Zugscherprüfung standen pro Materialtyp und Prozessvariante je vier Proben zur Verfügung. Das Ergebnis dieser Prüfungen ist ebenfalls in Bild 4-3 abzulesen. Auch hier liegen die Festigkeiten der CPI-Proben zwischen den beiden Referenzproben, wobei der Unterschied der CPI-Proben und der Prepreg-Referenzprobe innerhalb der Streuung beider Proben liegt und damit statistisch nicht signifikant ist. Die rein infiltriert hergestellte Probe verfügt hier über die höchste Festigkeit. Zur Charakterisierung des Werkstoffverhaltens eignet sich dieser Versuchstyp für weitere Versuche in größerem Umfang weniger. Der Aufwand für das Erzielen aussagekräftiger Ergebnisse ist relativ hoch, da die Proben in reproduzierbarer gleicher Form und Rauigkeit der Fräsnut hergestellt werden müssen. Die Eigenschaften der Fräsnuten haben mit ihren Kerbwirkungen einen Einfluss auf die Streuung der Messwerte. Auch muss auf eine präzise Stabilisierung der Probe in der Prüfmaschine geachtet werden, da sonst durch die Asymmetrie der gekerbten Probe ein zunehmender Anteil von Schälbelastungen (Mode-I) am Rissgrund die Messwerte teilweise erheblich streuen lässt. Darüber hinaus müsste bei der Festlegung der Nuttiefe die Position des eigentlichen Übergangs der Harzsysteme bekannt sein, um die Messwerte eindeutig den mechanischen Eigenschaften der Harzübergangsschicht zuordnen zu können.

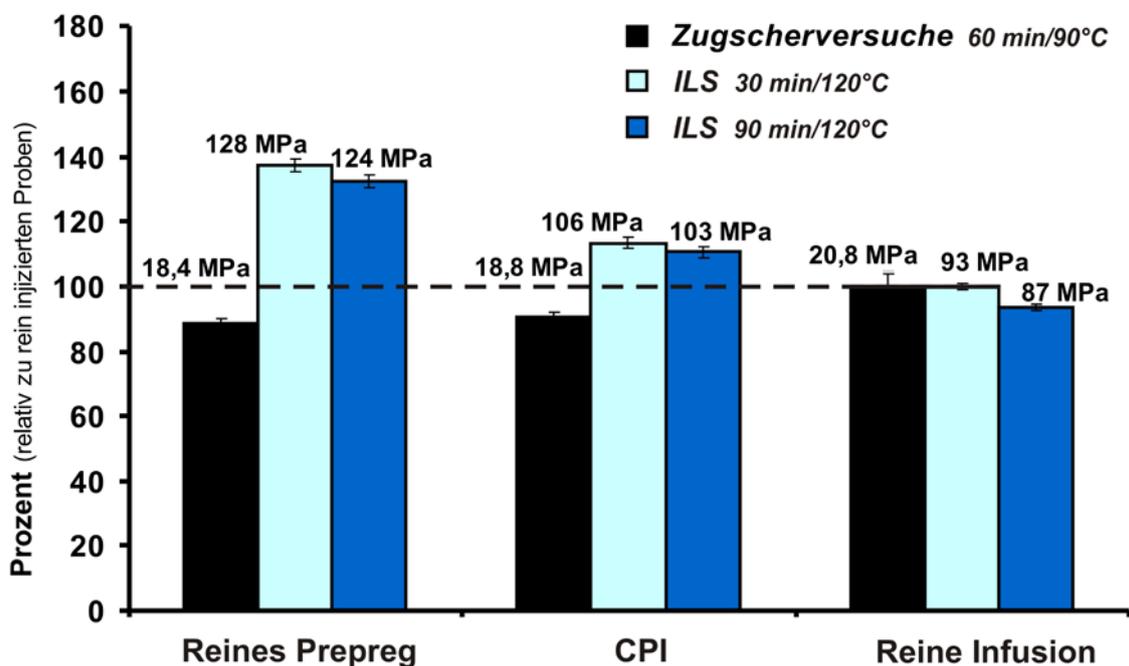


Bild 4-3: Zusammenfassung der Versuche zur Bestimmung der Scherfestigkeit am Kurzbiegebalcken (ILS) und an gekerbten Zugscherproben

Trotzdem lässt sich für die Zugscherversuche zusammenfassen, dass sich auch für diese schon sehr realitätsnahe Belastung aus Schub, mit Kerben und mit Anteilen von Mode I-Lastungen die Übergangsschicht der Matrixsysteme nicht als Schwachstelle erwiesen hat.

4.2.3 Ermittlung der lagenabhängigen kritische Energiefreisetzungsrates G_C

Um die Einflüsse unterschiedlich gewählter Prozessparameter wie Temperatur und Haltezeit auf die mechanischen Eigenschaften eines CPI-Laminats besser beurteilen zu können, wird ein anderer Versuchsaufbau mit einfach herzustellenden Proben benötigt. Dieser Versuchsaufbau sollte gut reproduzierbar eine interlaminaire Belastung in eine Probe einbringen und primär matrixdominierte Eigenschaften des Laminates testen. Die zu ermittelnden Festigkeiten des Fugebereiches zwischen Prepreg- und Infusionsbereich sollte möglichst empfindlich auf Schwankungen der mechanischen Eigenschaften reagieren. Ein solcher Versuch ist die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates im Schälversuch (Double Cantilever Beam, DCB).

In CPI-Laminaten ist aufgrund des in Kapitel 3.1 gewählten Prozesszyklus (vergl. Bild 3-2) ein Ausbluten des Prepregs in die trockenen Fasern zu erwarten, bevor die restlichen trockenen Fasern mit Infusionsharz getränkt werden. Daher ist anzunehmen, dass der Übergang der Matrixharze in einer CPI-Probenserie in Richtung des Nasslaminates verschoben ist.

Ein Vorteil eines DCB-Versuchs ist die mögliche Wahl unterschiedlicher Anrisspositionen in verschiedenen Laminatenebenen bei verschiedenen Proben innerhalb einer Probenserie, die mit gleichen Prozessparametern hergestellt wurden. Dieses Verfahren kommt der vorliegenden Aufgabenstellung besonders zugute, da in Abhängigkeit der Position und Dicke des Übergangsbereiches vom Prepreg zum Infusionsharz unterschiedliche Eigenschaften zu erwarten sind. Die hier verwendeten Proben sind in Anlehnung an die DIN 65563 hergestellt und geprüft worden. In Bild 4-4 sind die Positionen der verschiedenen Anrisshöhen dargestellt, mit denen der Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrates im infiltrierten Bereich in Richtung der Probendicke (z-Richtung) gemessen werden sollte. Es werden die zwei Parametersätze LB und HB (siehe Kapitel 4.1) verwendet, um jeweils die extremen Zustände des Ausblutens und der Prepregharzverteilung im Infusionsbereich der Probe herzustellen. Als Fasermaterial kam das schon für die ILS- und Zugscherversuche verwendete UD-Gewebe I zum Einsatz.

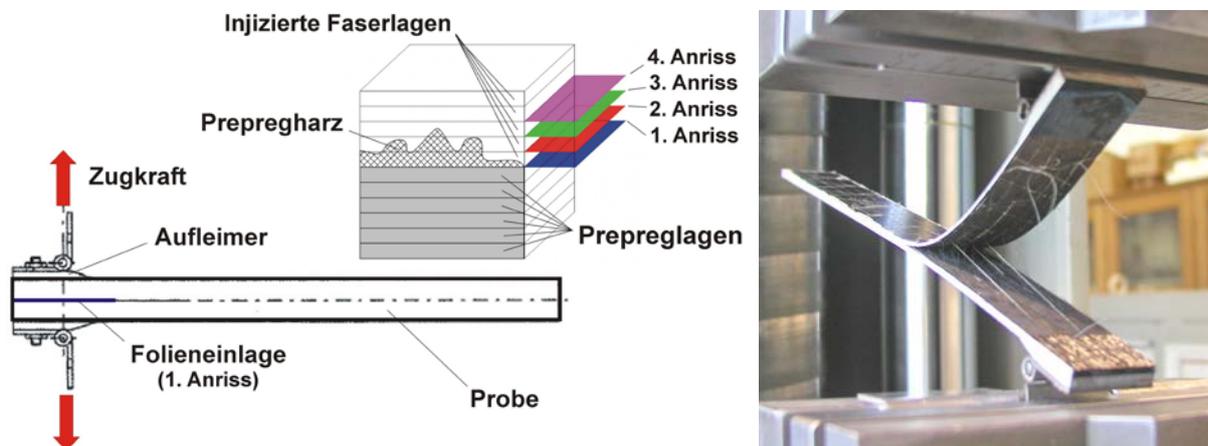


Bild 4-4: Prinzipskizze einer Schälprobe zur Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_C mit den unterschiedlichen Anrisspositionen (Double Cantilever Beam, DCB bzw. Asymmetrical Double Cantilever Beam, ADCB), rechts: Fiber-Bridging durch Kohlenstofffasern im Rissgrund und Thermoplastfäden über längere Distanzen.

Eine weitere Probenreihe wurde mit dem UD-Gelege II ausgeführt, um durch die fehlende Ondulation der Faserrovings des UD-Geleges II eine unverfälschtere Aussage über den Charakter der Übergangszone machen zu können. Die so ermittelten Werte konnten jedoch nicht für einen direkten Vergleich verwendet werden. Die Messwerte der interlaminaire kritischen Energiefreisetzungsrates wurden durch den Effekt des „Fiber-Bridging“ verfälscht, was zu ca. dreifach höheren Werten der kritischen Energiefreisetzungsrates führte. Durch die Verwendung von vertikal nicht fixierten Rovings können einzelne Filamente der Rovings bei geringfügigen Verwerfungsprozessen während der Prozessierung des

Laminates in die jeweils gegenüberliegende Laminatschicht „fließen“. Läuft der initiierte Riss zwischen den Laminatschichten hindurch, verbinden diese geflossenen Filamente beide Rissflächen und vergrößern durch Brückenbildung die zur weiteren Rissöffnung notwendige Kraft. Dieser Fluss der Filamente wird in der englischen Literatur „interply shear flow“ genannt [62].

Die Überhöhung der gemessenen kritischen Energiefreisetzungsrate entspricht auch Beobachtungen in eigenen Versuchen zur Abhängigkeit der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} vom Faservolumengehalt eines Prepreglaminates und Erkenntnissen aus der Literatur [41]. Dort wird dieser Effekt ausführlich beschrieben und es werden Gegenmaßnahmen vorgeschlagen. So genügt eine geringe Winkelabweichung von ca. 3 bis 5 Grad jeder Lage zueinander, um wirkungsvoll das Fiber-Bridging zu verhindern und den Charakter der Messung bezüglich der kritischen Energiefreisetzungsraten nicht signifikant zu verändern. Über das klassische Fiber-Bridging hinaus kann man in Bild 4-4 (rechts) auch deutlich sehen, dass die Polyamidfäden, die zur Stabilisierung herstellerseitig auf der Oberseite der UD-Faserlage aufgebracht wurden, starke Querverbindungen zwischen den Rissfronten erzeugen. Der Abriss dieser Querverbindungen konnte durch markante Sprünge im Kraftverlauf der Messung parallel zu den akustischen Effekten verfolgt werden.

Bei der Verwendung von symmetrischen Schälproben (DCB) wird bei den Versuchen die reine, kritische Mode I Energiefreisetzungsrate G_{IC} gemessen. Durch die Verschiebung des interlaminaren Anrisses aus der Mittelebene der Probe entsteht eine zunehmende Asymmetrie und es bildet sich eine Mixed-Mode-Belastung aus G_I und G_{II} aus. In Bild 4-4 rechts ist in der ADCB-Probe mit dem UD-Gelege die Asymmetrie und deren primäre Folge in Form einer Neigung der Probe aufgrund ungleichmäßiger Biegeradien der Probenschenkel zu sehen.

Die in den ADCB-Proben ermittelten G_C -Werte können aufgrund der Abhängigkeit des Mode-Mix von der Anrißhöhe nur mit Werten anderer Proben verglichen werden, die mit gleicher Auswertemethode, Geometrie und Anrißhöhe ermittelt worden sind. Zum Vergleich des Einflusses der verschiedenen Anrißhöhen in Faserlaminaten mit einheitlicher Matrix wurden Probenreihen aus reinem Prepreg und rein infiltriertem UD-Gewebe ausgeführt. In Bild 4-5 sind die Verläufe über den Anrißposition dargestellt.

Wie auch in [21] bestätigt wird, ändert sich die kritische Energiefreisetzungsrate in Prepreglaminaten mit zunehmender Asymmetrie kaum und liegt in der Steigerung meistens noch innerhalb der statistischen Unsicherheit. Die infiltrierten Proben streuen etwas stärker, da die Probenzahl mit nur drei auswertbaren Proben pro Anrißhöhe relativ niedrig war. Auffällig ist das allgemein niedrige Niveau der kritischen Energiefreisetzungsraten, das besonders bei den reinen Prepregproben gegenüber Werten aus der Literatur [21], [16] ca. 10-20 % niedriger ausfällt.

Die Messergebnisse der Prüfungen, die jeweils mit LB- und HB-Parametern hergestellt wurden, sind in Bild 4-5 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den Proben mit einheitlichem Matrixsystem ist ein deutlich anderer Charakter des Verlaufs erkennbar. Der Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrate der LB- und der HB-Proben weist ein Maximum im Bereich des dritten Anrisses auf. Das Anfangsniveau der G_C -Werte der LB-Proben (Anriß 1) liegt deutlich über denen der Referenzproben aus reinem Prepreg und reinem Infusionsmaterial. Die Ursache für diese Beobachtung liegt in der Vergrößerung der Oberfläche durch die Ondulationen der Rovings im UD-Gewebe, die zu einer Steigerung der zur Bildung der Oberfläche notwendigen Energie führt und so die kritische Energiefreisetzungsrate erhöht. Darüber hinaus befindet sich in den ersten Schichten des UD-Bandes das schlagzähere Prepregharz, das zusammen mit der Faserondulation eine deutlichere Steigerung der kritischen Energiefreisetzungsrate bewirkt.

Gegenüber dem ersten Anriß, der den Übergang der Prepregfasern zum UD-Gewebe darstellt, erhöht sich bei den LB-Proben die kritische Energiefreisetzungsrate bis zum Maximalwert um ca. 30% und bei den HB-Proben immerhin noch um 12%. Da die Referenzproben nur eine unwesentliche Steigerung der Werte G_C über der Rissposition aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Steige-

rung der kritischen Energiefreisetzungsraten der CPI-Proben auf den Übergangsbereich der Harzsysteme zurückzuführen ist. Die HB-Proben weisen durchweg gegenüber den LB-Proben ein geringeres Niveau der kritischen Energiefreisetzungsraten auf. Die Ursachen für diese Beobachtung können anhand der Ergebnisse aus Bild 4-5 nicht eindeutig geklärt werden. Die möglichen Gründe für die unterschiedlichen Niveaus der kritischen Energiefreisetzungsraten können in sowohl in Effekten begründet sein, die durch eine andere Verteilung des Prepregharzes bei HB-Parametern erzeugt werden, als auch durch die zunehmende Vernetzung des Prepregharzes vor dem Kontakt mit dem Infusionsharz.

Da eine Trennung dieser Effekte bei der Beurteilung der Ursachen für die höheren kritischen Energiefreisetzungsraten von LB-Proben hier nicht möglich ist, werden im nächsten Kapitel Versuche beschrieben, die nur die Alterung des Prepregs durch die längeren Haltezeiten des HB-Prozesses berücksichtigen.

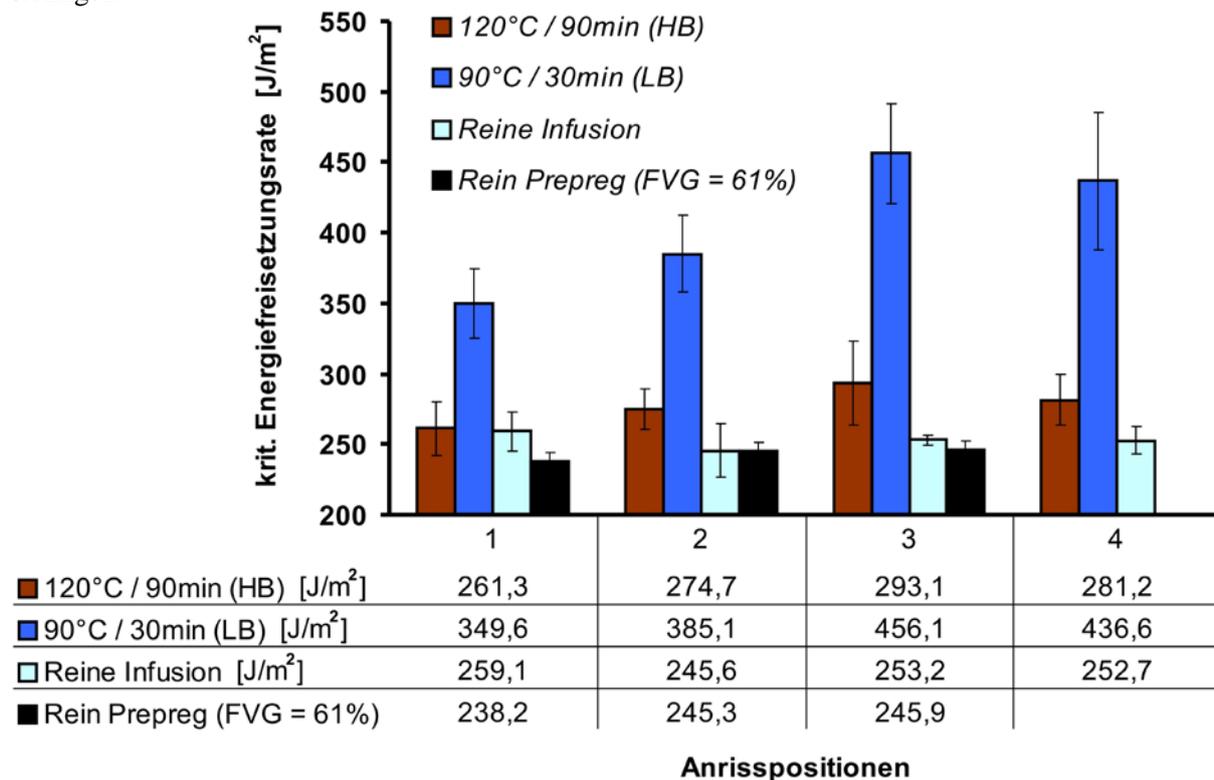


Bild 4-5: Zusammenfassung der Versuche zur Bestimmung von kritischen Energiefreisetzungsraten G_C an Schälproben unter Variation der Anrissposition

4.2.4 Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} unter Variation der Voralterung des Prepreganteils einer CPI-Probe

Der Einfluss der zunehmenden Vernetzung des Prepregharzes bei einer prozessbedingt längeren Haltezeit soll in diesem Kapitel mit Hilfe eines DCB-Probenprogramms untersucht werden. Dazu müssen Ausbluteffekte bei der Herstellung der Proben möglichst unterbunden werden. Beim Standard-CPI-Prozess findet während der Haltezeit sowohl eine Ausdehnung der räumlichen Verteilung des Prepregharzes statt als auch gleichzeitig eine zunehmende Vorvernetzung. Beide Effekte werden bei den HB-Parametern gegenüber den LB-Parametern maximiert. Mit der Entkoppelung der Effekte ist eine isolierte Betrachtung der Auswirkung der Vorvernetzung auf die kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} möglich.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die jeweiligen Anteile aus Prepreghalbzeug und infiltrierte UD-Gewebe gesondert hergestellt und kompaktiert. Die trockenen Faserlagen wurden bei einer Temperatur von 120 °C infiltrierte und bis zur endgültigen Verwendung bei -18 °C eingelagert. Die Oberflächen

wurden mit einer Kaptonfolie als Trennmaterial abgedeckt. Durch dieses Vorgehen konnten die UD-Gewebe zu einem Prepreg mit Infusionsharz als Matrix verarbeitet werden.

Die Prepreglagen wurden nach der Ablage, Siegelung und Evakuierung bei 60 °C für 20 Minuten im Autoklaven bei 0,7 MPa Druck kompaktiert und danach wieder abgekühlt. Damit sind die porenfreie Konsolidierung und eine ebene Kontaktfläche zum später hinzuzufügenden Nasslaminat sichergestellt. Nach diesem Kompaktierungsschritt wurden die jeweiligen Prepreglagen den unterschiedlichen Alterungsprozessen zugeführt. Diese Prozesse bestanden in einer Lagerung im Ofen unter einer Vakuumsiegelung bei 120 °C für die jeweiligen Alterungszeiten.

Zusammen mit den Prüfprobenplatten wurden parallel Proben für die DSC (Differential Scanning Calorimetry, siehe auch Anhang B.2) zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und damit des Vernetzungsgrades α im Ofen gealtert. Die Bestimmung der Restenthalpie der Proben erfolgte komplett mit den Fasern, die nachher als Massenanteil herausgerechnet wurden. Durch die geringen Einwaagemengen für die DSC-Untersuchung ergab sich eine größere Streuung der Werte, als bei späteren Versuchen mit Reinharzproben. Diese Reinharzproben stammen aus einer Harzfilmvariante des Prepregharzes mit ähnlichem Vernetzungsgrad wie dem des Harzes im Prepregsystem.

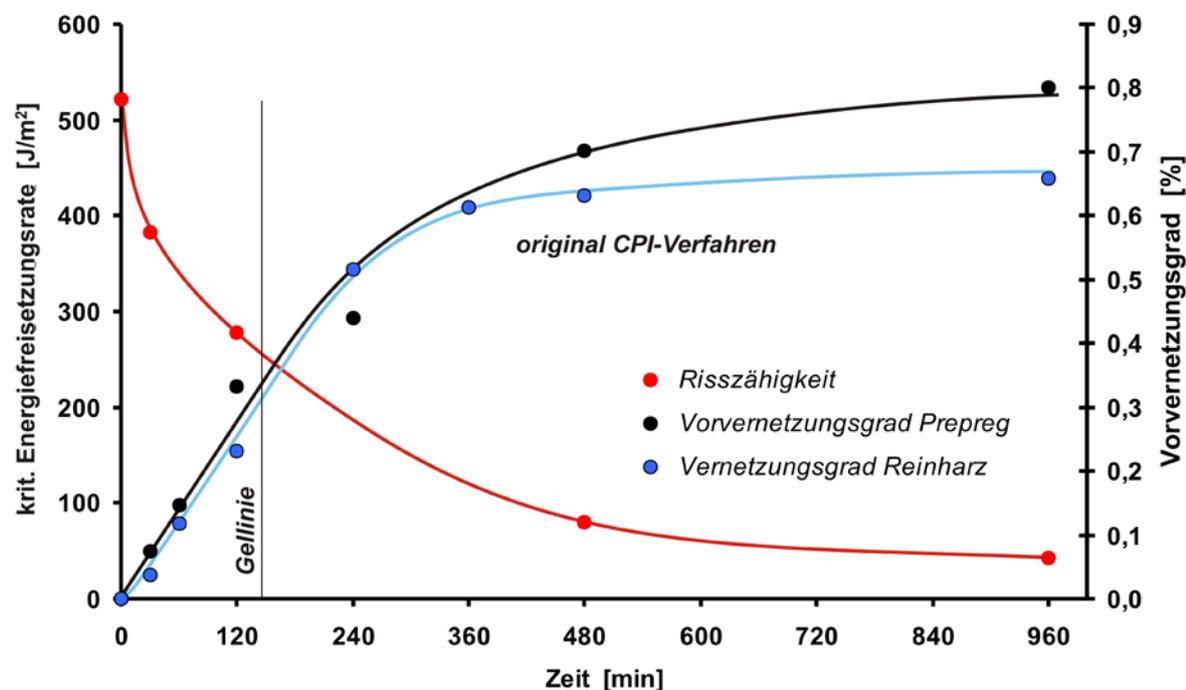


Bild 4-6: Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrades α und der kritischen Energiefreisetzungsr. G_{IC} durch unterschiedlich lange Voralterung des Prepregs bei 120 °C

Die Gesamtenthalpie H_{max} einer Prepregprobe im Anlieferungszustand diente als Basis zu Bestimmung des Vernetzungsgrades in der DSC. Die Gesamtenthalpie H_{max} einer Probe ist die gesamte freigesetzte Energie bis zur vollständigen Vernetzung des Harzsystems, die bei einer konstanten Temperaturrampe bis 230 °C (0,5 K/min) ermittelt wurde. Aufgrund der komplexen Verarbeitungsschritte zur Herstellung liegt der Anfangsvernetzungsgrad eines Prepreghalbzeuges geringfügig höher, als der eines angelieferten Infusionsharzes.

$$\alpha_{\text{Prepreg}, x} = \frac{H_{\text{max}} - H_x}{H_{\text{max}}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

In Gleichung (Gl. 4-1) ist die Bestimmung des Vernetzungsgrades α_x einer Probe aus der Restreaktionsenthalpie H_x und der maximalen Reaktionsenthalpie H_{max} des Prepregharzes dargestellt. Nach der Alterung der jeweiligen Prepregplatten wurden je ein Teil der infiltrierte Lagen und eine mehr oder

weniger gealterte Prepregplatte in gekühltem Zustand zusammengefügt. Bei diesem Vorgang konnte nicht ausgeschlossen werden, dass sich geringste Mengen Kondenswasser an den kalten Oberflächen der Proben bilden. Durch eine möglichst einheitliche Behandlung der Proben konnte zumindest ein möglicher relativer Effekt durch den direkten Vergleich der Proben ausgeschlossen werden. Alle gefügten Probenplatten wurden gemeinsam in einem Prepregprozess im Autoklaven ausgehärtet. Alle Versuche zur Messung der kritischen Energiefreisetzungsrate in der Zugprüfmaschine verlaufen analog zu den bereits beschriebenen Versuchen ab. Da hier das Ausbluten versuchstechnisch verhindert wurde, genügte als Probenform die symmetrische Standardschälprobe (DCB) zur Bestimmung von G_{IC} .

Die Ergebnisse der Versuche sind in Bild 4-6 und Bild 4-7 zusammengefasst. In Bild 4-6 sind die kritischen Energiefreisetzungsrate und die Vernetzungsgrade über der Zeit aufgetragen. Bis mindestens zum Erreichen des Gelpunktes bei $\alpha \approx 33\%$ nimmt der Verlauf des Vernetzungsgrades einen nahezu linearen Verlauf an, um sich dann mit stetig sinkendem Gradienten einem Grenzwert zu nähern. In der zweiten Kurve sind die Vernetzungsgrade nur durch Proben des Prepregreinharzes ermittelt worden und nehmen im Bereich höherer Vernetzungsgrade nach dem Gelpunkt einen flacheren Verlauf an. Die Risszähigkeit fällt stetig mit zunehmender Haltezeit bei 120 °C ab.

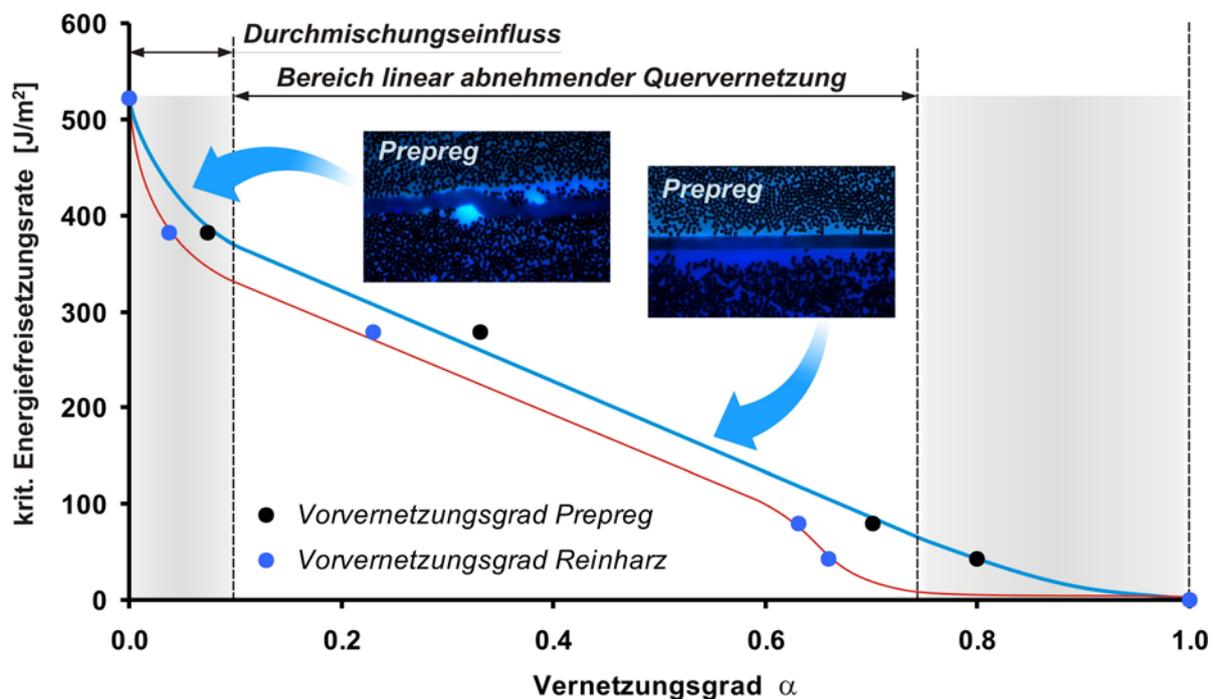


Bild 4-7: Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} über dem Vernetzungsgrad α für kombinierte Prepreg- und Infusionsproben unter Ausschluss des Ausbluteffekts

In Bild 4-7 sind die kritischen Energiefreisetzungsrate und die Vernetzungsgrade gegeneinander aufgetragen. Der mittlere Bereich kann als nahezu linearer Abfall der kritischen Energiefreisetzungsrate interpretiert werden. Diese Beobachtung stimmt mit Beschreibungen überein [121], in denen die zunehmend schlechtere Klebeverbindung zweier vernetzender Materialien mit der stetigen Abnahme reaktiver Gruppen erklärt wird. Die reaktiven Gruppen stellen Querverbindungen zwischen den Materialoberflächen her und sind maßgeblich für die Verbindungsfestigkeit der Materialien oder Materialphasen verantwortlich.

Anhand von Schliffbildern der Proben am Rissgrund konnte festgestellt werden, dass erst nach dem Anfangsbereich ab einem Vernetzungsgrad von $\alpha \approx 0,1$ durch die Voralterung des Prepreg die Viskosität so weit angestiegen war, dass sich eine homogene und ebene Übergangsschicht ausgebildet hat

(rechtes Foto in Bild 4-7). Davor, im Bereich bis $\alpha \approx 0,1$, konnte durch den Versuchsaufbau nicht verhindert werden, dass im Übergangsbereich geringe Verschiebungen der Übergangsschicht entstanden. Aufgrund der größeren und komplexeren Bruchoberfläche stieg daher die kritische Energiefreisetzungsrates in Richtung geringerer Vernetzungsgrade überproportional an (linkes Foto in Bild 4-7). Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund der mechanischen Durchmischung der flüssigen Harzsysteme ein zähigkeitsteigernder chemisch-physikalischer Prozess stattgefunden hat. Im Endbereich der Kurven ist der Vernetzungsgrad so weit fortgeschritten, dass keine Quervernetzung zwischen den Matrixbereichen mehr stattfindet und die Flächen nur noch über Adhäsionskräfte zusammengehalten werden. Der letzte Wert für die kritische Energiefreisetzungsrates wurde von einer Probenplatte erzeugt, in der der Prepreganteil komplett ausgehärtet wurde. Der für die vollständige Vernetzung notwendige Temperaturzyklus wurde über entsprechende Versuche in der DSC ermittelt. Die zugehörige kritische Energiefreisetzungsrates ließ sich normgerecht über ein stetiges Risswachstum bestimmen. Allerdings war das Kraftniveau sehr gering und es konnte nur ein Wert $G_{IC, 100\%} = 0,0039 \text{ J/m}^2$ ermittelt werden.

4.3 Mikroskopische Analyse der Fließeffekte in der Übergangszone

Über die schichtweise Prüfung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_C im Bereich des Übergangs der Matrixharze wurde der Einfluss der Prozessparameter auf mechanische Eigenschaften bestimmt. Im folgenden Kapitel soll über licht- und elektronenmikroskopische Verfahren der Einfluss der Prozessparameter auf die Verteilung der Matrixharze bestimmt werden. Es soll geklärt werden, welche Effekte bei der Variation von Prozessparametern auf das CPI-Laminat sichtbar sind und welchen Einfluss sie auf die Verteilung von Matrix und Fasern im Übergangsbereich haben. Darüber hinaus stellt sich besonders die Frage, ob die Positionen der gemessenen G_C -Maxima mit bestimmten Bereichen des Matrixharzübergangs korrelieren. Dazu werden mechanisch geprüfte Proben mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren analysiert.

4.3.1 Fluoreszenzmikroskopische Analyse der Harzverteilungen

Zur Bestimmung der Verteilung der Harzsysteme nach einem vollständigen CPI-Zyklus wurde mit gefärbten Harzsystemen die Schnittfläche einer Probe analysiert. Ziel war es, die Auswirkungen der beiden vordefinierten Parametersätze LB und HB direkt in Form einer unterschiedlichen Verteilung der Harzsysteme sichtbar und einer qualitativen Analyse zuführbar zu machen.

Als Färbemittel können für Infusionsversuche nur molekular lösliche Farbstoffe zur Anwendung kommen. Handelsübliche, nicht lösliche Partikelfarbstoffe weisen selbst bei sehr feinen Pulvern eine Partikelgröße von mindestens drei Mikrometern auf. Bei einem Infusionsprozess müsste daher befürchtet werden, dass diese schon in den ersten Faserbündeln ausgefiltert werden und die Infusion wesentlich behindern. Darüber hinaus wird die Zuordnung der Farbintensität zur anteiligen Anwesenheit des gefärbten Harzes nicht mehr möglich.

Ein weiteres Problem stellt die Sichtbarkeit von Farbstoffen unter einem Lichtmikroskop dar. Normale Farbstoffe verlieren in dünnen Schliffproben erheblich an Farbintensität und werden durch die Beleuchtungsquelle des Lichtmikroskops stark überstrahlt. Durch diese Effekte wird kein Unterschied zwischen gefärbten und ungefärbten Harzen detektierbar. Daher wurde auf fluoreszierende Farbstoffe zurückgegriffen, die mit einem entsprechenden Fluoreszenzmikroskop eine eindeutige Identifizierung der Harzsysteme ermöglichen. In einem Fluoreszenzmikroskop werden die Proben mit UV-Licht bestrahlt. Die fluoreszierende Farbe des gefärbten Harzes wird durch die Energie der UV-Strahlen angeregt und emittiert danach die zuvor absorbierte Energie in Form eines Anteils IR-Strahlung und eines Anteils sichtbaren Lichts. Durch diese Transformation der Wellenlänge von Beleuchtungsquelle in die Wellenlänge des Harzfärbemittels besteht die Möglichkeit, durch die Wahl eines geeigneten Filters den größten Teil des Lichts der Beleuchtungsquelle zu blockieren und nur das schwache Leuchten des

gefärbten Harzes hindurch zu lassen. Für die Darstellung der gefärbten Harze in ausreichendem Kontrast kann dieses Leuchten durch bildgebende elektronische Systeme weiter verstärkt werden.

Die Suche nach geeigneten Fluoreszenzfarben gestaltete sich schwierig, da die meisten der handelsüblichen, molekular löslichen Farbstoffe beim Kontakt mit dem nicht ausgehärteten Harzsystem mit einer sofortigen Auslöschung des Fluoreszenzeffektes reagierten. Dieser Effekt wird im Zusammenhang mit der Fluoreszenz auch „quenchen“ genannt. Es wurde in [66] gezeigt, dass sich einige Farbstoffe sofort nach der Lösung im Infusionsharz zersetzen. Andere Farbstoffe wiederum ließen sich nicht in flüssigen Harzsystemen lösen.

Nur ein Farbstoff hat sich als relativ stabil herausgestellt. Im Verlauf des zunehmenden Vernetzungsgrades des Infusionsharzes hat aber auch dieser Farbstoff zusammen mit der thermischen Belastung starke Auslöschungseffekte gezeigt. Bei allein thermischer Belastung (z.B. gelöst in Speiseöl) gab es keine Auslöschung. Die nachfolgenden Proben wurden daher nach den Infusionsprozess nur bei 80 °C über 32 Stunden so weit gehärtet, dass bei Raumtemperatur die Verglasung eintrat und die Proben bearbeitet werden konnten. Dadurch erreichten die gefärbten Proben nicht den für die Erreichung der maximalen mechanischen Kennwerte notwendigen Vernetzungsgrad. Da auch der mögliche Einfluss des Farbstoffes auf die mechanischen Kennwerte nicht abgeschätzt werden konnte, wurden die für eine Prüfung der Kennwerte vorgesehenen Probenplatten separat ohne Farbstoff hergestellt. Die Prozessparameter waren bis zum Zeitpunkt kurz nach der Infusion die gleichen, wie bei den jeweiligen Probenplatten mit Farbstoff. Nach der Infusion wurden die Prüfplatten abweichend von den gefärbten Proben entsprechend des Standardprozesses aufgeheizt und bei 180 °C ausgehärtet.

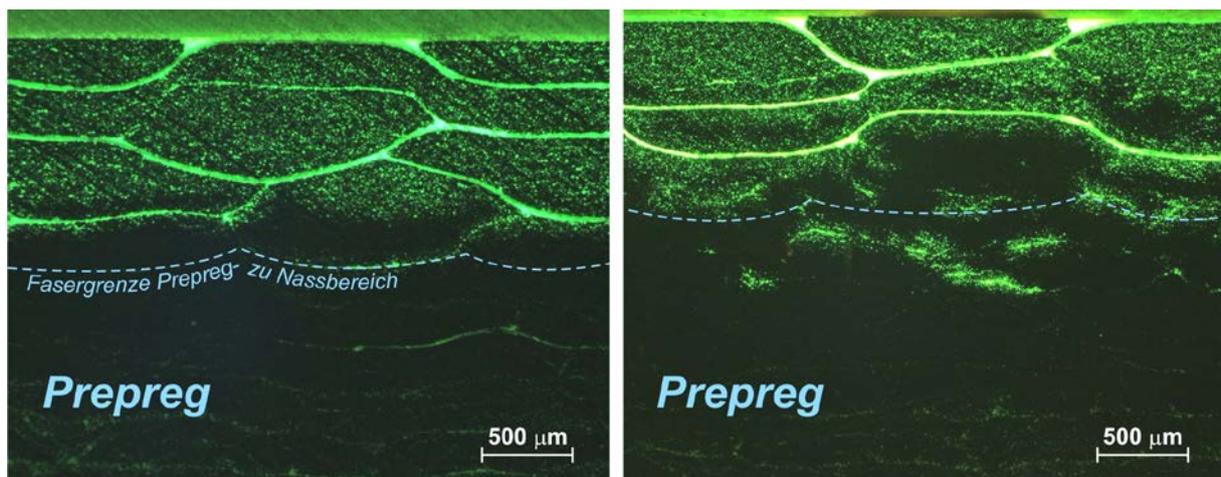


Bild 4-8: Links: Ausbluten in ein UD-Gewebe, Verteilung von Prepregharz (dunkel) und Infusionsharz mit 30 Minuten Haltezeit bei 90 °C (LB-Probe). Rechts: Gleiches Material mit 90 Minuten Haltezeit bei 120 °C (HB-Probe).

In den verschiedenen Versuchen auf Basis der Analyse der Matrixharzverteilungen und der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen konnten erste Feststellungen zur Entstehung der Übergangszone ermittelt werden [114]. Es ergaben sich Hinweise, dass senkrecht zur Ausbluterichtung und damit in der Ebene des Laminates fließende Fließfronten des Infusionsharzes den Charakter der Prepregharzverteilung gegenüber dem Zustand vor der Infusion qualitativ nicht signifikant ändern. Diese Einschätzung wurde aus dem Vergleich von Fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen von Probenschnitten nach unterschiedlichen Fließlängen gewonnen. Das Infusionsharz scheint bei den verwendeten Prozessparametern um die mit Prepregharz gefüllten Bereiche herumzuzufießen und so diese Struktur im Wesentlichen zu fixieren (Bild 4-2). Diese Feststellung trifft zumindest für die hier untersuchten Halbzeuge aus Kohlenstofffasern mit hohen Faservolumengehalten zu.

Zur Untersuchung der Einflüsse der Prozessparameter auf die Verteilung der Matrixharze wurden die oben definierten Parametersätze LB und HB verwendet. Als trockene Faserlagen wurden UD-Gewebe des Typs I eingesetzt.

In Bild 4-8 sind Mikroschliffaufnahmen von Proben dargestellt, die mit jeweils einem HB- und einem LB-Parametersatz hergestellt wurden. Das Infusionsharz ist in diesen Bildern durch den fluoreszierenden Farbstoff leuchtend (grün) zu sehen, während das Prepregharz aufgrund der wesentlich geringeren Leuchtreaktion auf die UV-Beleuchtungsquelle dunkel erscheint. Die hellen horizontal geschwungenen Linien sind die thermoplastischen Schussfäden des verwendeten UD-Gewebebands (UD-Gelege I). Diese sind aufgrund der wesentlich größeren Faserdurchmesser und damit der Bildung größerer, mit fluoreszierendem Harz gefüllten Zwischenräume besonders gut sichtbar. Der leicht transparente Charakter der Thermoplastfäden unterstützt diesen Effekt.

Im rechten Bild ist zu erkennen, dass sich das Prepregharz (dunkler Bereich) weit in die ehemals trockenen Fasern verteilt hat. In den höheren Regionen ist das Prepregharz vorwiegend in den Rovings vorhanden und verursacht so die Bildung von dunklen Prepregharzinseln. Im linken Bild erscheint die Steighöhe des Prepregharzes in die ehemals trockenen Fasern geringer. Dafür ist die Fließfront wesentlich einheitlicher. Auch hier werden an der Prepregharzfließfront vorzugsweise die dichteren Faserrovings durch das Prepregharz gefüllt, während die Zwischenräume zwischen den Rovings mit geringeren Faservolumengehalten eher vom leuchtenden Infusionsharz getränkt sind. Die Ursache für die bevorzugte Füllung sind die höheren Kapillarkräfte in den dichteren Bereiche der Fasern, der umgekehrt proportional zum Durchmesser eines zylindrischen Zwischenraumes wächst (siehe (Gl. C 4) im Anhang C.1). Die Kapillarkräfte zwischen den Rovings sind aufgrund der größeren Zwischenräume für das Prepregharz geringer. Die dort vorhandenen Harzmassen werden aufgrund des Ungleichgewichts der Kapillarkräfte in die Faserrovings mit höherem Faservolumengehalt gezogen.

In der HB-Probe (rechts) ist eine größere Verteilung von hellen und dunklen Harzbereichen festzustellen. Die Gesamtmasse des ausgebluteten Prepregharzes ist im Vergleich zum linken Bild qualitativ geringfügig größer. Die ungleichmäßige Verteilung durch die prozessbedingt größeren Effekte der Kapillarkräfte hat deutlich zugenommen (niedrige Viskosität, längere Wirkungszeit).

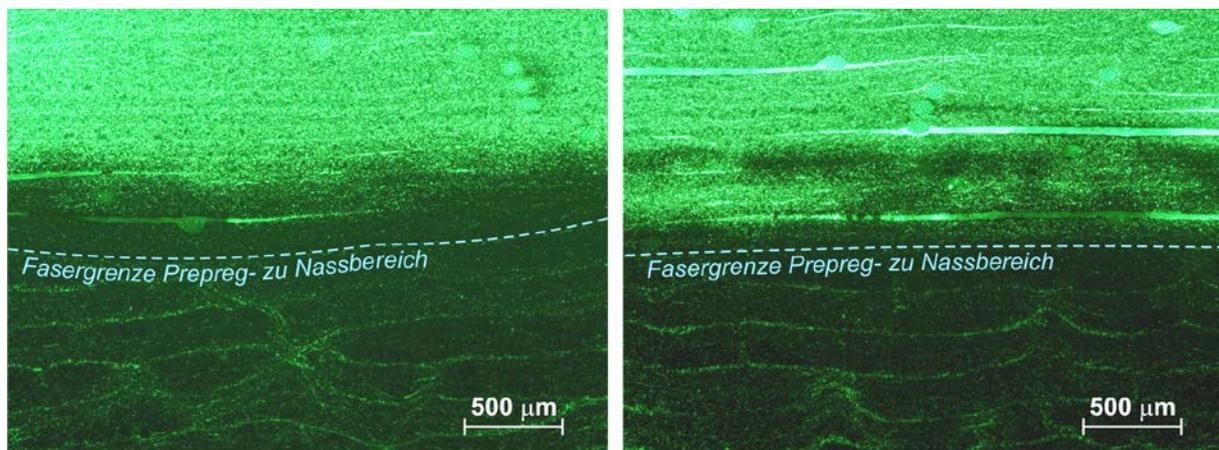


Bild 4-9: Ausbluten in ein UD-Gelege (UDO), sonst gleicher Aufbau wie in Bild 4-8, links: 0 Minuten Haltezeit (incl. Aufheizzeit bei vollem Druck) bei 100 °C, rechts: 120 Minuten Haltezeit bei 100 °C

Die oben beschriebenen Versuche sind auch für das bezüglich der Faserablage und -aufbereitung dem Prepreg sehr ähnliche UD-Gelege II durchgeführt worden. In Bild 4-9 sind die Ergebnisse eines Versuchs zusammengefasst, bei dem eine unterschiedliche Verteilung der Harzsysteme nur durch unterschiedliche Haltezeiten erzeugt wurde. Die Prozesstemperatur betrug konstant 100 °C. Das verwendete Prepregsystem II unterschied sich von dem Standardsystem I prozesstechnisch durch eine etwas

geringere Anfangsviskosität. Wie bei den Proben in Bild 4-8 ist der Unterschied der Harzverteilung bei den verschiedenen Parametersätzen gut zu erkennen. Die Ausdehnung des Prepregharzbereichs ist auch hier bei längerer Haltezeit größer. Die Prepregharzfront entwickelt sich besonders bei langen Haltezeiten nicht geschlossen, sondern wird durch die Wirkung der Kapillarkräfte mehr oder weniger auseinander gezogen. Dieses Verhalten ist auch bei reinen Ausblutversuchen von Prepreglaminaten ohne nachträgliche Harzinfusion feststellbar [106].

Die Unterschiede in der räumlichen Verteilung ergeben sich wieder aus Schwankungen im Faservolumengehalt des UD-Geleges und den daraus resultierenden unterschiedlichen Kapillarkräfte. Die Stabilisierungsfäden aus Polyamid sind besonders im rechten Bild in Form von horizontalen hellen Linien zu erkennen. Dort wurden diese Fäden beim Schnitt der Probe genau längs getroffen. In Schliffproben von verschiedenen HB-Proben ist feststellbar, dass das Infusionsharz auch in die Zwischenräume der einzelnen Prepreglagen gelangt. Dieser Effekt ist in Bild 4-10 hervorgehoben. Die Bilder zeigen, dass sich beim Befüllen der noch trockenen Faserlagen interlaminae Spalten im Prepreg öffnen, in die das Infusionsharz in die interlaminae Bereiche hineinströmt. Im rechten Bild ist darüber hinaus zu erkennen, dass auch an den Stoßkanten zweier Prepreglagen ein vertikaler Spalt entsteht, in den Infusionsharz eindringen und in die darunter liegende Grenzfläche einströmen kann. Das Infusionsharz in den herausgehobenen Bereichen (Bild links) wird durch ähnliche Vorgänge hinter der Schliffebene zur dargestellten Stelle dieser Probe gefördert. Die in diesen Bildern beobachteten Phänomene des Infusionsharzflusses in interlaminae Zwischenräume des Prepregs konnte bei allen mit HB-Prozessparametern hergestellten Proben festgestellt werden.

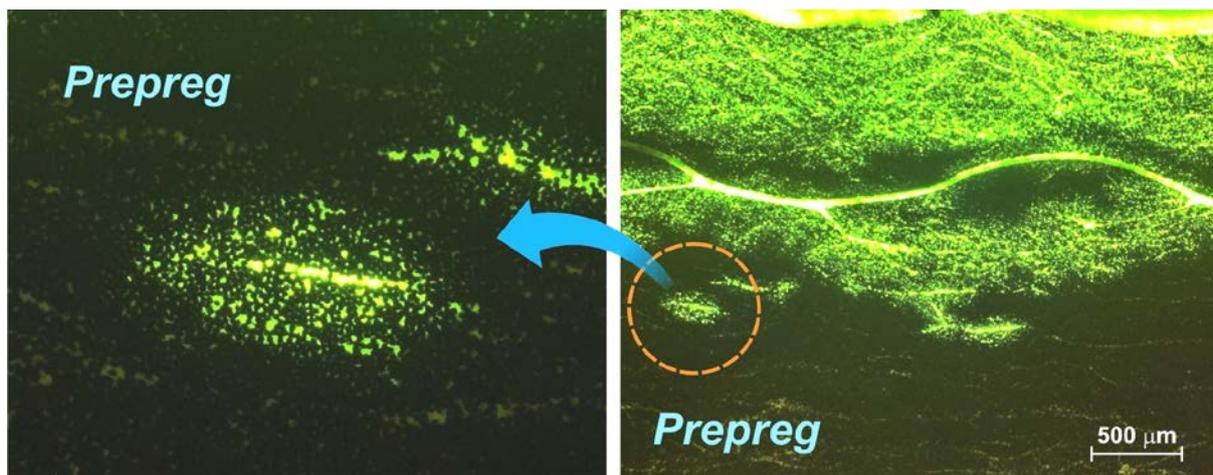


Bild 4-10: Vordringen von Infusionsharz in die interlaminae Zwischenräume zwischen die Prepreglagen

Die vorangegangenen Versuche verwendeten die Prepreglagen als reinen UD-Lagenaufbau. Versuche zur Gegenüberstellung des Charakters der Harzverteilung mit einem Prepreglagenaufbau mit $0^\circ/90^\circ$ Orientierung gegenüber denen mit reiner 0° -Orientierung hatten kein eindeutiges Ergebnis erbracht. Bei einem $0^\circ/90^\circ$ -Aufbau steht prinzipiell etwas weniger Harz für den Auspressvorgang des Prepregs zu Verfügung, da an den Grenzflächen jeder Lage ein weiteres Ineinanderrutschen der Fasern durch die Faserorientierung der nächsten Lage verhindert wird. Durch diese Sperrung wechselt die mögliche ideale Faserpackung von einer hexagonalen in eine quadratische und somit der maximal erreichbare theoretische Faservolumenanteil von $V_{f, hex} = 0,907$ zu $V_{f, quad} = 0,785$ [35]. Andererseits sollten die vergrößerten Zwischenräume zwischen den Randfasern zu einer geringen Erhöhung der transversalen Permeabilität K_{zz} führen, so dass der maximal erreichbare Faservolumengehalt $V_{f, quad}$ etwas eher erreicht wird. Beide Effekte sind aufgrund ihrer lokalen Beschränkung auf die interlaminae Oberflächen relativ gering und dürften gegenüber anderen (Prozess-) Parametern bezüglich des Ausblutens einen geringen Einfluss auf das Gesamtverhalten des Prepregs haben.

4.3.2 Verifizierung der Matrixharzverteilung in den Übergangszonen mittels EDX

In den vorangegangenen Versuchen wurde die Verteilung der Matrixsysteme mittels eines mit molekular löslichem Fluoreszenzfarbstoff gefärbtem Infusionsharz analysiert. Ob die so bestimmte örtliche Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffes tatsächlich mit der Verteilung des Infusionsharzes übereinstimmt, soll in diesem Kapitel mit einer geeigneten Nachweismethode gezeigt werden. Diese Methode ist die Energy Dispersive X-Ray (EDX) Analyse, mit der die Verteilung des Prepregharzes über den Anteil des Schwefels im Prepregharz bestimmt werden kann.

Beide hier verwendeten Prepregharze sind zu ca. 20 Gewichtsprozenten mit dem Thermoplast Polyethersulfon PES modifiziert und verwenden als Härter einen DDS-Härter (Diaminodiphenylsulfon). Beide Anteile des Harzsystems enthalten je ein Schwefelmolekül.

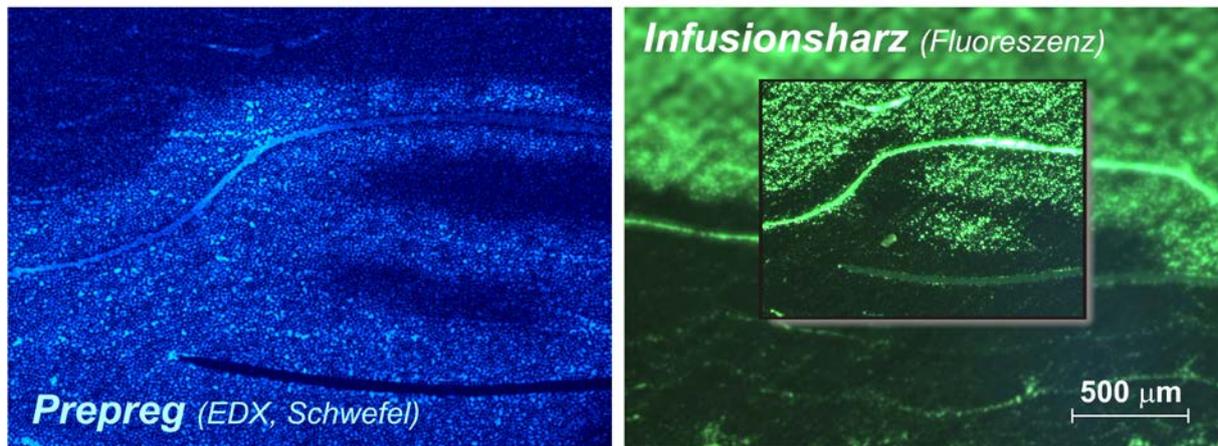


Bild 4-11: Vergleich der ermittelten Harzverteilungen des gleichen Schlibbildes über eine EDX-Analyse und der Fluoreszenzanalyse mittels Fluoreszenzmikroskop

Die EDX-Analyse detektiert die örtliche Verteilung einzelner chemischer Elemente auf Oberflächen in der Vorrichtung eines Rasterelektronenmikroskops. Ein Elektronenstrahl trifft die Oberfläche einer Probe und regt dort Elektronen an. Durch eine geeignete Auswertung kann die Energie der rückemittierten Röntgenquanten den charakteristischen Energien der jeweiligen Elemente zugeordnet werden. Mit der relativen Zahl der gezählten Röntgenquanten pro Element ist auch eine prozentuale Ermittlung der vorhandenen Konzentrationen der jeweiligen Elemente möglich (siehe auch Anhang B.1).

Mit Hilfe der EDX-Analyse einer Probenfläche sollte die Übereinstimmung der Ergebnisse mit der fluoreszenztechnischen Analyse bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Schlibprobe so hergestellt und präpariert, dass ein und derselbe Ort eindeutig jeweils mit einem Fluoreszenzmikroskop und einer EDX-Apparatur wiederzufinden und zuzuordnen ist. Das gelang mit einer Probe, in der ein eingeleger Trennfilm in der Mitte der Probe gut sichtbar endet.

Die Ergebnisse sind in Bild 4-11 dargestellt, wobei links des Bild einer EDX-Analyse und rechts die Aufnahme unter dem Fluoreszenzmikroskop zu sehen ist. Im EDX-Bild ist der Bereich am Ende der Trennfolie dargestellt, die als schwarzer Strich von rechts unten zur linken Seite zu sehen ist. Die hellen Bereiche stellen den detektierten Schwefel dar. Auf der rechten Seite im Fluoreszenzbild ist ein größerer Bereich analysiert worden. Der dem EDX-Bild entsprechende Bereich ist in diesem Bild hervorgehoben dargestellt. In der Fluoreszenzanalyse stellt der helle Bereich das fluoreszierende Infusionsharz dar.

Beide Bilder haben als Grundlage die gleiche Probe mit gefärbtem Infusionsharz. Da durch die Fluoreszenzanalyse das Infusionsharz und durch die EDX-Analyse das Prepregharz detektiert wurde, ist die gegenseitige Unabhängigkeit der Methoden gewährleistet. Wenn bei der EDX-Analyse das Infusionsharz detektiert worden wäre, hätte nicht eindeutig zwischen der Erfassung von Harz und Fluores-

zenzfarbstoff unterschieden werden können, da die Zusammensetzung des Fluoreszenzfarbstoffs nicht bekannt war.

Die Übereinstimmung beider Bilder ist relativ hoch. Nur an bestimmten Bereichen sind die Kanten bei der Fluoreszenzanalyse etwas verwaschen, so dass angenommen werden kann, dass eine geringe Diffusion des Farbstoffes vom Infusionsharz in das Prepregharz stattfand. Dieser Effekt kann auch dadurch verstärkt werden, dass das teilweise stark leuchtende Infusionsharz in Gebieten mit geringerem Faservolumengehalt in die nicht leuchtenden Prepregharzgebiete ausstrahlt. Somit sind band- oder brückenartige Prepregbereiche in der Fluoreszenzanalyse etwas schmaler dargestellt, wie in Bild 4-11 rechts zu sehen ist. Den Fluoreszenzfarbstoff direkt und damit eine mögliche Diffusion nachzuweisen, war nicht möglich. Beim Farbstoff konnte neben Elementen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff kein weiteres markantes Element nachgewiesen werden, mit dem eine eindeutige Identifizierung möglich gewesen wäre.

Die Fluoreszenzanalyse stellt trotz einer geringen Farbstoffdiffusion, die auch schon in [114] anhand von Reinharzuntersuchungen vermutet wurde, eine preiswerte Möglichkeit dar, um mit Hilfe einer großen Anzahl von Proben den Charakter einer Harzverteilung nach verschiedenen Prozessbedingungen zu analysieren.

4.3.3 Analyse der Harzübergangszonen geprüfter G_C -Proben mittels EDX

Mit EDX-Analysen sollte überprüft werden, ob der Bereich der maximalen kritischen Energiefreisetzungsraten mit dem Bereich des Übergangs von Prepreg- zu Infusionsharz korreliert. Dazu wurden die Proben aus den Schälversuchen zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsraten aus dem vorangegangenen Kapitel 4.2.3 verwendet. Aus den jeweiligen Proben wurde ein Querschnitt im Bereich des Rissgrundes quer zur Faser und quer zur Rissebene (y-z-Ebene, siehe Bild 4-1) in Form von polierten Proben untersucht. Die Proben aus den G_C -Schälversuchen wurden so präpariert, dass im Schnitt senkrecht zur Faserausrichtung gerade noch der Rissgrund sichtbar und damit seine Position zuzuordnen war. Dieses Vorgehen wurde auf jede Probe der jeweiligen Gruppe der LB- und der HB-Proben angewendet.

Jede Gruppe bestand aus sechs Einzelproben. Für jede Probe wurde ein zweidimensionales Bild der zu prüfenden Oberfläche angefertigt. Danach konnten Analysen der Schwefelkonzentrationen entlang Linien senkrecht zu den Laminebenen des Prepregharzes (z-Richtung) mit einem geeigneten Programm ausgewertet werden. Diese Linienanalysen wurden dann durch Mittelwertbildung zusammengefasst. Sowohl die Variationen der Probendicken als auch die Störeinflüsse geöffneter Bruchspalte wurden herausgerechnet. Jeweils sechs Schälproben einer Gruppe wurden danach ebenfalls zusammengefasst. Die zusammenfassende Auswertung ist in Bild 4-12 dargestellt. In diesem Bild sind die gemittelten Verläufe des Schwefelanteils von den HB-Proben in schwarz und den LB-Proben in Rot dargestellt. Neben der Abnahme der Werte von links nach rechts ist auch eine Schwankung der Werte zu erkennen. Diese Schwankung resultiert aus den Schwankungen der Faservolumengehalte, die statistisch immer an den gleichen Stellen auftreten. Bei Prepreglaminaten entstehen diese Schwankungen aufgrund eines etwas höheren Harzanteils in den äußeren Schichten einer Laminatschicht, der herstellungsbedingt durch das beidseitige Einpressen eines Harzfilmes auf die trockenen Fasern entsteht. Die Reste der interlaminaren Harzansammlung sind auch noch nach einer Aushärtung im Autoklaven sichtbar.

Bei dem hier verwendeten UD-Gewebe I sind die Fasern in engen Faserbündeln zusammengefasst und durch die Webung mit den Schussfäden fixiert. Daher befinden sich innerhalb der Rovings geringere Harzvolumenanteile und damit ein geringerer Anteil detektierbaren Schwefels als im Durchschnitt des Laminates. Im Bereich zwischen den Laminaten des UD-Bandes nimmt der Faservolumenanteil geringere Werte an. Der Grund dafür sind die geringfügigen Harzansammlungen, die durch Ondulation der Rovings im Bereich der Schussfäden gebildet werden und im Mittel zu einem höheren Anteil von Harz führen. In Bild 4-12 kann daher auch die mittlere Lagendicke einer Lage UD-Gewebeband abgelesen werden. Das ist allerdings nur dort eindeutig möglich, wo die Effekte der Veränderungen der

Faservolumengehalte noch nicht durch die Abnahme des Schwefels im Übergangsbereich überlagert wurden. Die Überlagerung beider Effekte führt zu einer scheinbaren Verkürzung der Wellenlängen der FVG-Schwankungen. Das ist vor allem bei den HB-Proben zu beobachten. Die einzige Stelle, an der mit geringen Abweichungen eine Bestimmung der Lagendicke möglich ist, wurde für den Verlauf der LB-Probe für die erste Lage des UD-Gewebebands eingezeichnet. Die Dicke von $d = 269 \mu\text{m}$ entspricht einem Faservolumengehalt $V_f = 62,7\%$. Da auch hier bereits eine Abnahme des detektierten Schwefels aufgrund des nahen Übergangsbereiches eingesetzt hat, sollte dieser Wert die obere Grenze des FVG darstellen.

Bei der Bestimmung der Grenze des Prepregs anhand der Schwankungen der Schwefelanteile wird ein relativ hoher mittlerer Faservolumengehalt des Prepregs erfasst. Mit einer Gesamtdicke des Prepregs von $d_{ges} = 1328 \mu\text{m}$ ergibt sich mit sechs Lagen Prepreg der relativ hohe Faservolumengehalt von $V_{f, Prepreg} = 68,0 \%$. Als Definition der Mitte des Harzübergangs wurde die Stelle bestimmt, an der die ermittelte Menge an Schwefel auf 50% abgesunken ist.

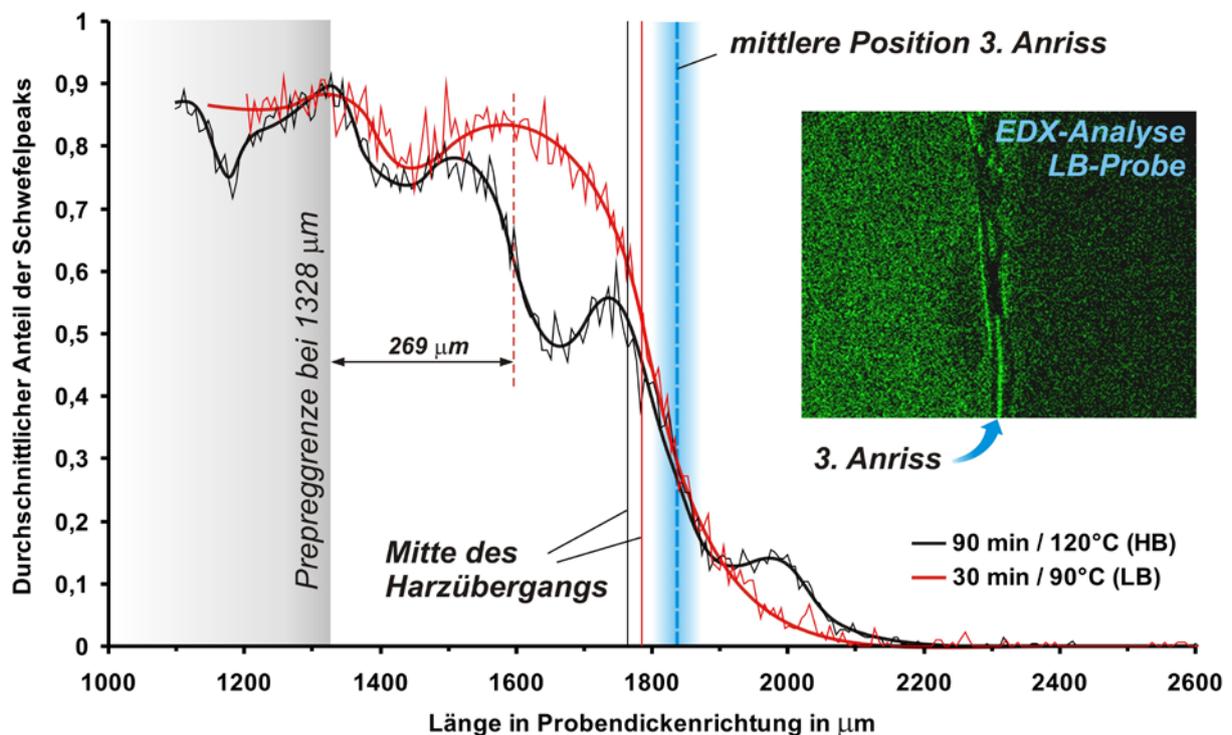


Bild 4-12: Auswertung der Nachuntersuchung von G_C -Proben zur Bestimmung des Verhältnisses von maximaler kritischer Energiefreisetzungsrates und Übergang der Harzsysteme [66]

Für die HB-Proben ist dieser Wert, vom Rand des Prepregs aus gemessen, bei einer Dicke von $1765 \mu\text{m}$ mit einer Breite der Übergangszone von $535 \mu\text{m}$, und für die LB-Proben bei $1785 \mu\text{m}$ mit einer $275 \mu\text{m}$ breiten Übergangszone erreicht [66]. Diese Werte liegen nur mit einer Differenz von $20 \mu\text{m}$ und damit $0,75\%$ der Gesamtdicke auseinander (mittlere Probendicke $d_{mittel} = 2665 \mu\text{m}$).

Alle Proben wurden auch mittels einer normalen REM-Aufnahme detektiert, bei denen die Positionen der Risse in der Oberfläche zweifelsfrei ausgemessen werden konnten. In Bild 4-12 ist der Bereich der Positionen des 3. Anrisses eingezeichnet. Zum Vergleich ist auch eine zweidimensionale EDX-Abbildung der Schwefelverteilung zu sehen (heller Bereich), in der auch die Rissposition erkennbar ist. Darin ist gut zu erkennen, dass der Riss genau durch den Übergangsbereich vom hellen schwefelhaltigen Bereich zu dem dunklen schwefelarmen Bereich und damit dem Infusionsharzbereich verläuft. Die Analyse der Verteilung der Schwefelkonzentrationen im Diagramm und die EDX-Aufnahmen der Anrisspositionen zeigen, dass der Übergangsbereich eindeutig dem Bereich der jeweils dritten Anrissposition der Schälproben zugeordnet werden kann.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Alle Proben aus den hier vorgestellten Versuchen wurden aus dem Prepreg I und dem UD-Gewebe I hergestellt. Die Faserhalbzeuge unterscheiden sich durch die Oberflächenstruktur der Lagen, da der Polyamidschussfaden im UD-Gewebe I eine leicht wellige Oberflächenstruktur erzeugt. Dieser Unterschied macht einen direkten Vergleich von Proben gleicher Matrix und unterschiedlicher Fasertypen bezüglich vorwiegend Mode I geprägten bruchmechanischen Versuchen schwierig. Daher können die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Einflussanalyse einer Matrixvoralterung des Prepreganteils nur qualitativ mit den ADCB-Proben verglichen werden. In den ADCB-Proben standen sich in den jeweiligen Rissebenen ausschließlich Lagen aus UD-Gewebe I gegenüber, während in den Alterungsversuchen sowohl die Fasern des Prepregs auf der einen und UD-Gewebe I auf der anderen Seite in der Rissebene bei der Prüfung gegenüber standen.

Beispielsweise ist bei den HB-ADCB-Proben in der ersten Anrissposition beidseitig der Gewebetyp I und Prepregharz als Matrix vorhanden. Durch die wellige Faserlagenoberfläche und schlagzähe Formulierung des Prepregharzes ist durch beide Eigenschaften eine Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrate zu erwarten. Dieses wird durch die Messwerte für G_C bestätigt, die bei den HB-Proben fast 50% über den Referenzkennwerten des Prepregs mit seinen glatten Faserlagen liegen.

Trotz dieser Probleme bei der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse lassen sich aus den Fluoreszenzversuchen und den Versuchen zu den mechanischen Eigenschaften von CPI-Laminaten folgende Aussagen ableiten:

1. Durch Ausbluteffekte während des Aufheizprozesses vor der Harzinfusion wird der Übergang von Prepregharz zu Infusionsharz in den Bereich des ehemals trockenen Fasermaterials verlagert.
2. Höhere Temperaturen während der Haltezeit verringern die Viskosität des Prepregharzes, die sich erhöhend auf die zurückgelegte Distanz des ausblutenden Prepregharzes auswirkt sowie auf die Kapillareffekte, die eine höhere lokale Verteilung des Prepregharzes um die eigentliche Fließfront erzeugen.
3. ILS- und Zug-Scherversuche zeigen keine niedrigeren Festigkeiten eines CPI-Laminats an als die der Referenzproben aus den jeweils reinen Materialsystemen.
4. Im Verlauf des Übergangs von Prepreg- zu Infusionsharz werden in ADCB-Versuchen Steigerungen der kritischen Energiefreisetzungsraten bei HB-Proben von bis ca. 12 % und bis ca. 30 % bei LB-Proben festgestellt.
5. Die Verbindungsfähigkeit einer Prepregoberfläche mit dem Matrixharz eines Infusionsbauteils vermindert sich durch eine verlängerte Haltezeit vor der Infusion nahezu proportional zu dem damit erzeugten Vernetzungsgrad des Prepregharzes.
6. Bei HB-Proben wird u. A. durch die Wirkung der Kapillarkräfte das Prepregharz weiter in das trockene Fasermaterial verteilt. Bei dem anschließenden Infusionsvorgang dringt das Infusionsharz teilweise bis in die Prepreglagen vor und schafft so vermehrt Grenzflächen von Prepregharz und Infusionsharz. Durch die vorvernetzungsbedingt schlechtere Verbindung von Prepregharz zu Infusionsharz sinken somit die kritischen Energiefreisetzungsraten im Vergleich zu LB-Proben bei gleichen Anrisspositionen.

Im folgenden Kapitel werden materialtechnische Untersuchungen der Matrixsysteme und deren Kontaktzonen vorgestellt, die Hinweise auf die Ursachen für veränderte Risszähigkeiten der Matrixharze in CPI-Probenlaminaten geben.

5 Kompatibilitätsbetrachtungen zu den kombinierten Matrixharzen

Durch die Kombination von Prepreghalbzeugen mit infiltrierten Preforms treffen im CPI-Prozess zwei unterschiedliche Matrixharzsysteme in weitgehend flüssigem Zustand aufeinander. Für eine Qualifizierung der CPI-Technologie für die industrielle Produktion ist daher die Kenntnis möglicher physikalisch-chemische Effekte im Übergangsbereich der Harzsysteme und deren Auswirkungen auf die Festigkeit der Fügezone beider Bauteile besonders wichtig.

Grundsätzlich sind in der Kontaktzone zweier Harzsysteme zwei unterschiedliche Effekte denkbar, die zu einer Inkompatibilität führen können. Der erste betrifft eine chemische Inkompatibilität. Im ungünstigsten Fall würden sich die Wirkungen der Härterssysteme im Mischungsbereich durch chemische Reaktionen beim Kontakt gegenseitig beeinflussen bzw. abbauen und so in diesen Bereichen schlechtere mechanische Eigenschaften der Kontaktzone hervorrufen.

Der andere Inkompatibilitätseffekt würde durch unterschiedlich weite Diffusionswege der Harzsystempartner in das benachbarte Matrixsystem entstehen, was zu lokalen Störungen des stöchiometrischen Gemisches und so ebenfalls in diesen Bereichen zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen könnte.

In den vorhergehenden Versuchen zur Analyse der Verteilung des Infusionsharzes mittels Fluoreszenzmikroskopie konnten nur grobe Aussagen über mögliche Durchmischungen der Harzsysteme getroffen werden. In den folgenden Untersuchungen soll das Grenzgebiet der beiden Harzsysteme zueinander näher mikroskopisch untersucht werden. Da die dafür notwendigen Vergrößerungen der Oberflächenstrukturen verglichen mit der Auflösung der Lichtmikroskopie wesentlich höher sind, bildet die Elektronenmikroskopie die Grundlage der folgenden Analysen. Dazu zählt die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Energy Dispersive X-Ray (EDX) Analyse. Die TEM und die EDX-Analyse, sowie die dafür notwendige Probenpräparation sind im Anhang C kurz beschrieben.

Die Frage einer möglichen Inkompatibilität bei der Mischung zweier Harzsysteme ist bei der Betrachtung der CPI-Technologie als erstes zu klären. Aus der Literatur lässt sich ableiten, dass ein chemischer Abbau von Systemkomponenten bei den hier untersuchten Komponenten des CPI-Prozesses nicht zu erwarten ist. Ermanni hat bei der Entwicklung der kombinierten Nasswickel- und Prepregbauweise [34] die Auswirkungen der Kombination verschiedener Harzsysteme untersucht. Aufgrund der speziellen Anforderungen an die Wickeltechnik werden dort meistens Anhydridhärter verwendet. Bei der Kombination mit handelsüblichen Prepregsystemen sind chemische Reaktionen der anhydritischen Härter (Säuren/Aminogruppen) der Wickelharze und der aminischen Härter (Laugen/ Carboxylgruppen) der Prepregsysteme unter Bildung von Salzen bzw. Wassermolekülen zu erwarten. Damit wären Abweichungen vom idealen Aushärtprozess der Matrixsysteme verbunden mit entsprechenden Folgen für die mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich. Aus diesem Grund wurden spezielle Wickelharzsysteme unter Verwendung von aminischen Härttern verwendet. Eine Reaktion verschiedener Aminhärter untereinander, die zur Veränderung des Vernetzungsprozesses der Harze führen könnte, ist nicht zu erwarten. In der hier vorliegenden Anwendung der CPI-Technologie kommen nach Tabelle 4-1 ebenfalls nur aminische Härter mit gleicher Funktionalität zum Einsatz. Daher kann auch hier davon ausgegangen werden, dass kein Abbau von Bestandteilen der Harzsysteme stattfinden wird.

5.1 Analysen von Bruchoberflächen

Der Abbau von Komponenten durch chemische Reaktionen der Härterssysteme untereinander konnte in den hier verwendeten Systemen ausgeschlossen werden. Die Diffusion einzelner Bestandteile tritt auf jeden Fall ein, so dass in den folgenden Kapiteln der Versuch unternommen werden soll, den Umfang und die möglichen Folgen dieser Diffusion abzuschätzen. Zunächst wird ein durch diffusive Effekte geprägter Übergangsbereich einer Reinharzprobe nach der Erzeugung von Bruchoberflächen untersucht. In Reinharzproben kann sich der Charakter einer Diffusionszone ungestört entwickeln. Aus sol-

chen Proben lassen sich die grundlegenden Wirkmechanismen zur Bildung der Diffusionszone identifizieren. Darüber hinaus können gegenüber Composite-Proben beliebige Bruchebenen zur Analyse gewählt werden. Ultradünne Schnitte zur Herstellung von TEM-Proben sind mit vertretbarem Aufwand nur mit Reinharzen ohne die störende Wirkung steifer und abrasiver Kohlenstofffasern möglich. In der Bruchebene suchen sich die fortschreitenden Rissfronten entlang der Fortschrittsrichtung immer den Weg des geringsten Widerstandes. Dadurch können sich vorhandene morphologische Strukturen im Material abbilden und liefern über die Interpretation der Oberflächenstrukturen gleichzeitig Informationen über die Spannungs- und Verformungszustände während des Bruches. Da vorhandene Mikrostrukturen durch den Verlauf und die Form einer Bruchfläche besonders bei spröden Werkstoffen gut abgebildet werden können [63], wurden die hier verwendeten Bruchflächen unter kryogenen Bedingungen erzeugt.

5.1.1 Beschreibung der morphologischen Strukturen des Harzübergangsbereiches

Bild 5-1 zeigt auf der rechten Seite die Bruchfläche einer durch Schub in Mode II gebrochenen Reinharzprobe, die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht wurde. Diese Reinharzprobe besteht auf der einen Seite aus dem Prepregharz I und auf der anderen Seite aus dem Infusionsharz. Beide Harze wurden in einem Plattengusswerkzeug in einem Autoklaven ausgehärtet. Die Harzsysteme hatten in einer Fläche senkrecht zur Plattenebene in flüssigem Zustand Kontakt miteinander, so dass bis zur Aushärtung diffusive Effekte stattfinden konnten. Die Positionierung im Autoklaven erfolgte so, dass die Kontaktfläche parallel zum Autoklavboden mit dem Prepregharz im unteren Bereich ausgerichtet war. Durch die höhere Dichte des Prepregharzes konnten konvektive Umlagerungseffekte verhindert werden. Die Temperatur wurde bei einem Druck von 0,6 MPa mit 1,5 K/min auf 175 °C gesteigert und für drei Stunden zur Härtung der Harze gehalten. Anschließend wurde mit dem gleichen Temperaturgradienten auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Erzeugung der Bruchfläche erfolgte überwiegend im Mode II unter kryogenen Bedingungen (Abkühlung in flüssigem Stickstoff). Es konnte nicht ganz ausgeschlossen werden, dass ein geringer Anteil von Mode I zu einem Mischbruch geführt hat.

Über einen Bereich von mindestens $600 \mu\text{m}$ ist eine mehr oder weniger stetige Veränderung der Oberfläche festzustellen. In der Mitte der Probe bei der roten Markierung befindet sich eine unstetige Veränderung der Oberfläche in Form eines scharfen Grenzbereichs.

Die Ursache dieser Oberflächenstruktur liegt in dem Diffusionsverhalten der beteiligten Stoffe im weitgehend flüssigen Zustand der Harzsysteme. Die Strukturen werden im Wesentlichen durch die unterschiedliche Verteilung von Polyethersulfon (PES) gebildet. PES ist zu ca. 20 % Bestandteil des Prepregs I und soll die bruchmechanischen Eigenschaften des Prepregharzes verbessern. Amorphe Thermoplaste werden durch die noch nicht reagierten Bestandteile des Harzsystems gelöst. PES, wie auch andere amorphe Thermoplaste (wie z.B. PEI, PSU oder PPSU), sind in den Epoxydharzsystemen grundsätzlich löslich. Sie besitzen aber eine von der Temperatur und dem Reaktionsfortschritt des Epoxydharzsystems abhängige Mischungslücke, durch die die Polymermischung in zwei Phasen zerfällt. Durch diesen Prozess, der als Phasenseparation bezeichnet wird, werden energetisch günstigere Zustände in Form mindestens zweier Polymerphasen eingenommen. Die Polymerphasen sind immer noch Mischungen der jeweiligen Bestandteile, werden jedoch von einem dieser Bestandteile dominiert (thermoplast- oder epoxydominierte Phasen). Im Anhang in Kapitel A.1.3 ist der Prozess der Phasenseparation und der daraus resultierenden Morphologie eingehend beschrieben.

Auf der linken Seite von Bild 5-1 sind zu den jeweiligen Stellen der Bruchfläche korrespondierende Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) dargestellt. Dazu wurden zu den gleichen Positionen der Werkstoffproben dünne Schnitte mit einem Ultramikrotom erzeugt (siehe Anhang B.3) und mit Hilfe des TEM analysiert. Die Dicke der Mikrotomschnitte betrug ca. 150 nm.

Im oberen Bereich des Bildes besteht die Harzprobe nahezu aus reinem Prepregharz. Die dort erzeugte Morphologie wird als bikontinuierliche Struktur bezeichnet. Beide Phasen bilden ein räumliches

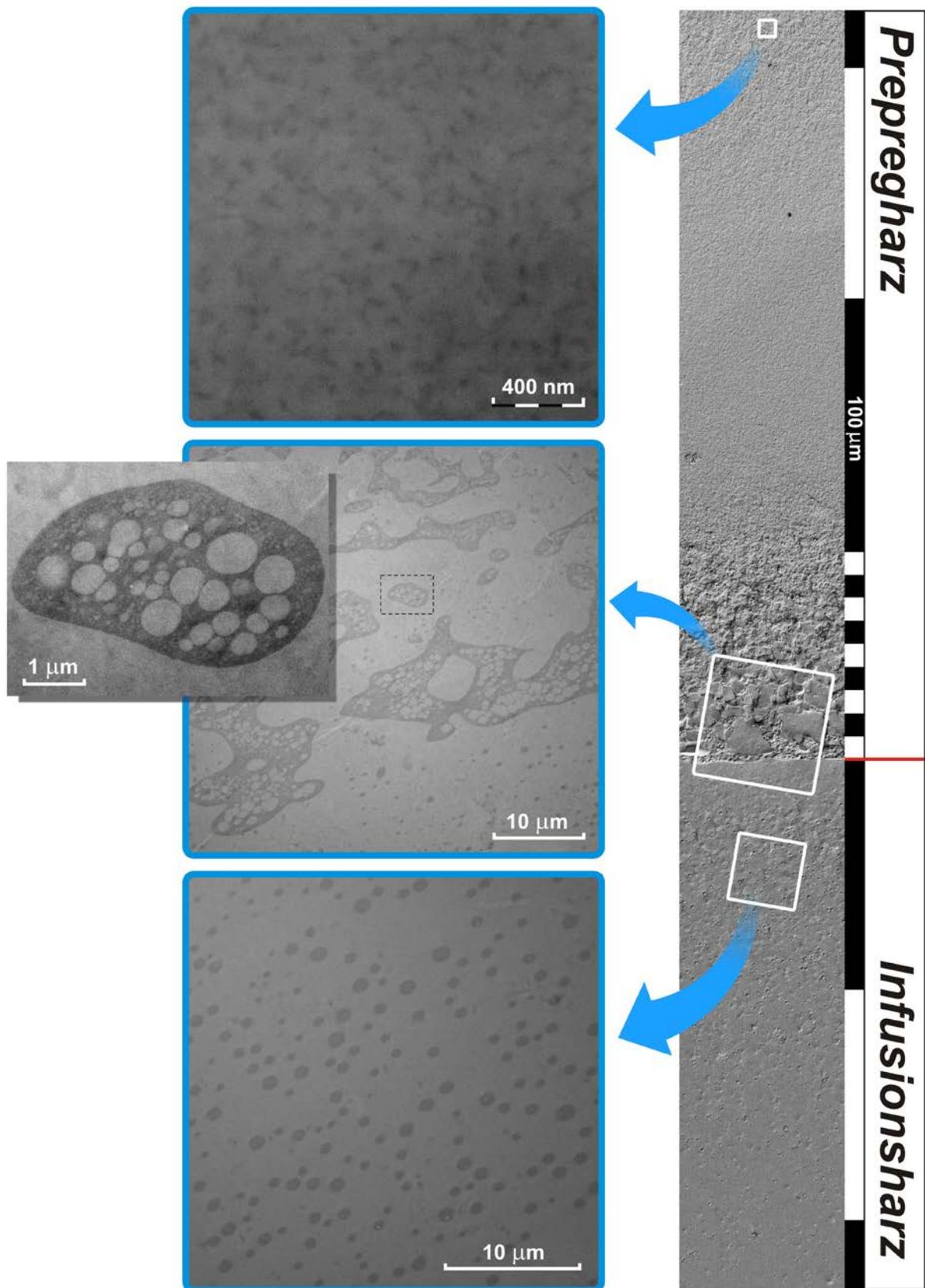


Bild 5-1: Morphologie der Übergangszone einer Reinharzprobe aus Prepregharz Nr. 1 und Infusionsharz. Rechts: REM - Bild einer Bruchprobe (Mode II). Links: Detailbilder mit Hilfe einer TEM der gleichen Probenplatte.

Netzwerk aus miteinander verbundenen Knoten. Die dunklen Knoten mit relativ hoher Thermoplastkonzentration haben einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 60-80 nm und sind daher unter einem Lichtmikroskop nicht mehr auflösbar.

Das mittlere Bild zeigt den Übergangsbereich von einer bikontinuierlichen Struktur hin zu einer einheitlichen Phase mit eingelagerten, kugelförmigen Strukturen. Die Grenze der beiden Morphologien ist relativ scharf abgegrenzt, so dass in diesem Bereich die ursprüngliche Grenzfläche vom Prepregharzsystem zum Infusionsharzsystem angenommen werden kann. In späteren Untersuchungen mit Hilfe der EDX wird sich zeigen, dass diese Annahme berechtigt ist. Die TEM-Aufnahmen unterscheiden helle und dunkle Bereiche, wobei die dunklen, thermoplastreichen Bereiche durch ein Kontrastmittel verstärkt worden sind. In den thermoplastreichen Phasen finden sich wiederum Phasenseparationen in mindestens zwei Ordnungen wieder (siehe Anhang A.2.2). Diese sind in der Vergrößerung einer runden thermoplastdominierten Phase des mittleren Bildes gut zu erkennen. Der Innenraum dieser Phase wird bis auf einen ca. 150 bis 450 nm breiten Rand mit relativ großen epoxyreichen Phasen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 450 nm angefüllt. Der Rand selbst ist ebenfalls mit entmischten Phasen angefüllt. Deren Durchmesser liegt je nach der Nähe zur äußeren Umrandung zwischen 20 und 30 nm. Unterhalb dieses Wertes sind auf den vorhandenen TEM-Aufnahmen keine Strukturen eindeutig auflösbar. Solche Strukturen mit mehreren Ordnungen der Phasenseparationen entstehen durch die fortschreitende Reaktion des Epoxydharzes, die in ihrer Geschwindigkeit mit den Phasenseparationsmechanismen konkurriert. Eine zweite Ordnung entsteht, wenn durch die schnell fortschreitende Vernetzung und damit der schnellen Erhöhung der Viskosität der diffusive Stofftransport der Phasenseparation zu den einzelnen Phasen der ersten Ordnung nicht mehr in ausreichendem Maß erfolgen kann. Je nach Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser Prozesse entwickeln sich jeweils charakteristische Morphologien aus. Im Anhang A.2.2 sind diese Prozesse in ihrem Prinzip für den allgemeinen Fall einer Polymerlösung dargestellt.

In Bild 5-2 ist eine weitere Bruchoberfläche einer Probe dargestellt. Diese Probe wurde bis auf den Bruchmode I in ähnlicher Weise hergestellt, wie die in Bild 5-1 dargestellte Mode II-Probe. Auf der rechten Seite ist die Probenoberfläche mittels eines REM-Scans als Übersicht aus mehreren Aufnahmen zusammengesetzt dargestellt. Der abgebildete Bereich umfasst nahezu die gesamte Zone der Bruchprobe, in der sich die Morphologie ändert. Beim Vergleich der Längenskalen von Bild 5-1 und Bild 5-2 wird deutlich, dass die vorwiegend durch den Mode I erzeugten Veränderungen der Oberflächenstrukturen eine wesentlich größere Komplexität und Ausdehnung besitzen, als die in Mode II erzeugte Bruchoberfläche.

In der Übersicht sind mehrere Punkte eingetragen, die zu den jeweiligen Vergrößerungen gehören. Sie gehören zu Bereichen mit charakteristischen Morphologien und Merkmalen der Bruchoberfläche. In Punkt 1 ist die Vergrößerung einer parabolischen Struktur dargestellt, welche den Infusionsharzbereich überwiegend bedecken. Innerhalb dieser Struktur ist meistens ein Kern zu sehen, von dem aus Linien strahlenförmig bis zum parabolischen Rand verlaufen. Vom rechten Rand der Übersicht nimmt die Zahl der parabolischen Strukturen in Richtung des Prepregharz kontinuierlich zu.

Obwohl diese schuppenartigen Strukturen den gesamten ebenen Bereich des Infusionsharzes bedecken, ist in Punkt 2 ein leichter Wechsel des Charakters dieser Strukturen zu erkennen. In der Vergrößerung zur Markierung in Punkt 2 sind jeweils links und rechts im Abstand von 270 μm die parabolischen Strukturen dargestellt. Deutlich fallen die glatteren Oberflächen und Ränder im rechten Teil des Bildes auf. Im linken Teil des Bildes in Richtung des Übergangs zum Prepregharz sind die Strukturen deutlich rauer und die Ränder zäh ausgefranst. Dort sind die parabolischen Strukturen größer als im rechten Teil des Bildes.

Im Punkt 3 ist ein vorläufiges Maximum in der Vergrößerung der Bruchstruktur markiert. In der dazu gehörenden Vergrößerung ist zu erkennen, dass es sich noch nicht um den Übergang der beiden Harzsysteme handelt. In diesem Bereich in einer epoxyreichen Matrix ist eine große Anzahl sphärischer

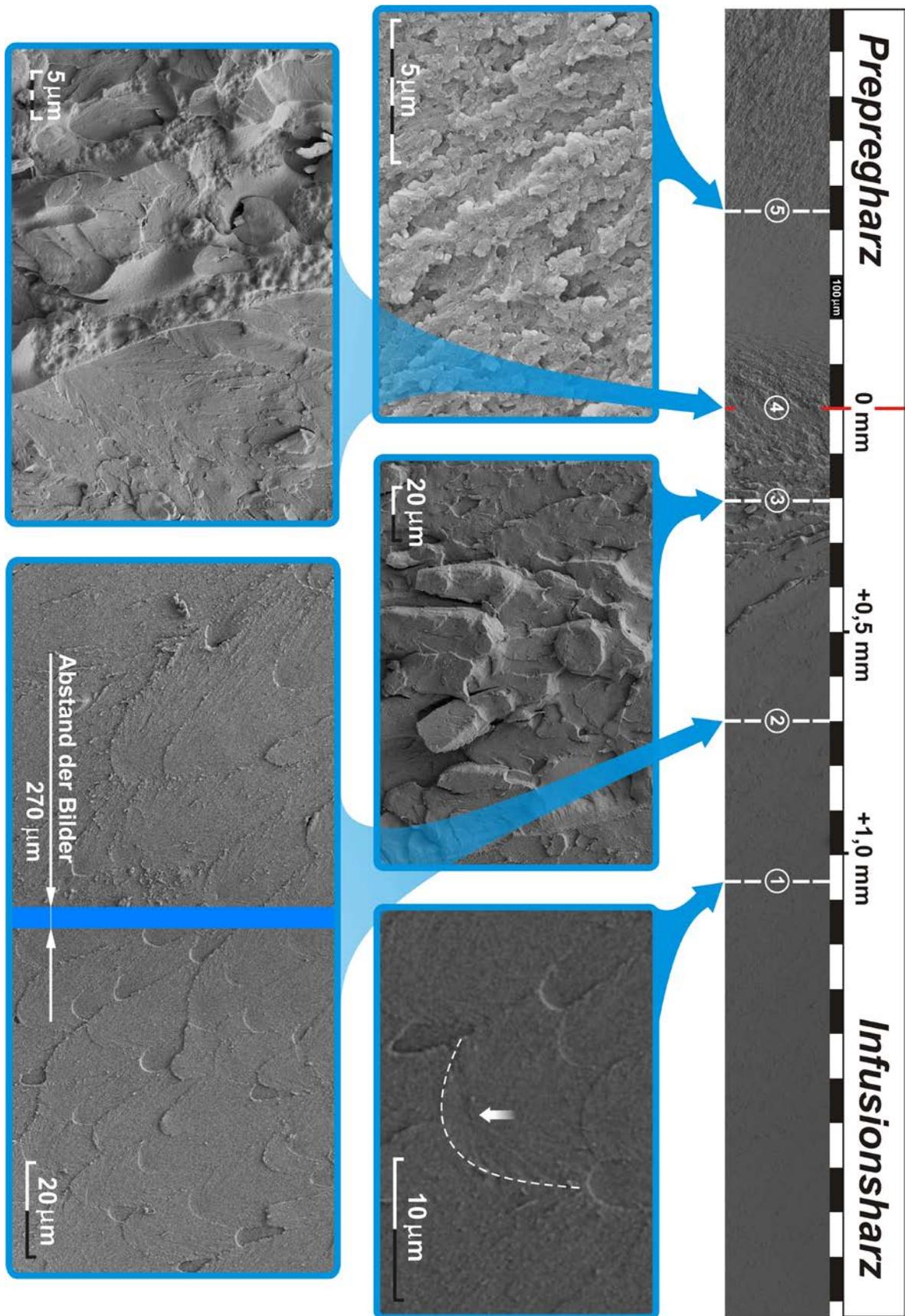


Bild 5-2: Morphologie der Übergangzone einer CPI-Reinharzprobe (Prepregharz Nr. 1 und Infusionsharz). Rechts: REM - Bild einer Mode I Bruchprobe im Überblick

thermoplastdominierter Phasen vorhanden. Die Anzahl und Größe dieser sphärischen Phasen nehmen aus der Richtung des reinen Infusionsharzes zur Matrixgrenze hin stetig zu.

Der Bereich, der vorläufig als Übergang zum Prepregharz definiert werden kann, beginnt erst in Punkt 4 mit dem schlagartigen Wechsel zu einer bikontinuierlichen Morphologie. Diese morphologische Struktur ist in der Darstellung mitte-links in Bild 5-1 als TEM-Aufnahme zu sehen. Im Bereich zwischen Punkt 4 und Punkt 5 nimmt die Oberflächenrauigkeit stark ab, um in einer Distanz von 250 mm von der Matrixharzgrenze in Punkt 4 ein Minimum zu erreichen. Die Position 5 markiert die Stelle, an der die Oberflächenrauigkeit wieder markant zunimmt. Die dort gezeigte Struktur der Bruchoberfläche entspricht fast der Form eines reinen Prepregharzes.

5.1.2 Bruchmechanische Beurteilung der morphologischen Strukturen

Als grobe Vereinfachung kann bei der Beurteilung der morphologischen Strukturen der Bruchoberflächen zusammengefasst werden, dass mit einer Erhöhung des Grades der Strukturierung einer Oberfläche auch die Rissfläche und damit die zur Bildung dieser Rissfläche notwendige Energie steigt. Die Erhöhung des Grades der Oberflächenstruktur wird durch verschiedene Effekte hervorgerufen. Einige dieser Effekte haben wiederum sekundäre Mechanismen zur Folge, die eine weitere Energieaufnahme mit sich führen und damit die Risszähigkeit des Materials steigern. Diese Effekte beruhen in vielen Fällen auf der Erzeugung von Mikrorissen und Fließprozessen in Bereichen erhöhter lokaler Schubspannungen, die nicht direkt an der Vergrößerung der Rissfläche beteiligt sind. Mikrorisse senken im Vorfeld von Risspitzen das Spannungsniveau bei global aufgeprägten Dehnungen herab. Bei zunehmenden Verformungen im Feld der Mikrorisse können darüber hinaus zwischen den Mikrorissen lokale Schubdeformationen entstehen. Beide Effekte entziehen der weiteren Rissbildung Energie. Im Anhang A.1 sind die wichtigsten Mechanismen zusammengefasst, die einen Einfluss auf die Risszähigkeit eines Materials haben können. Sogenannte „Bridging“-Effekte stellen einen Sonderfall dar, weil die an dem Effekt beteiligten Brückenelemente nach Durchgang der Rissfront die Rissoberflächen an der weiteren Öffnung hindern und so die Spannungen an der Risspitze mildern. Solche Elemente können Partikel, Materialphasen oder Fasern sein.

Im Bild 5-2 wird die Rissfläche des Infusionsharzbereichs von parabolischen Schuppenstrukturen dominiert. Diese entstehen durch Mikrorisse in der Harzmatrix im Spannungsfeld einer sich nähernden Rissfront. Um eine Pore, einen Fremdkörper oder eine sphärische Phase beginnt eine sekundäre Rissfront sich kreisförmig auszubreiten, bis sie mit der linearen primären Rissfront in zwei Schnittpunkten zusammentrifft. Da die Ebenen beider Fließfronten nicht notwendigerweise auf gleicher Höhe liegen und daher meistens einen geringen Versatz aufweisen, entsteht während des Fortschritts der Schnittpunkte beider Rissfronten ein von Schubverformung geprägter Kragen.

Dieser Vorgang ist in Bild 5-3 im linken Bild als Prinzipskizze dargestellt. Die Fortschritte der primären Front Nr. 1 und der kreisförmigen sekundären Front Nr. 2 sind als diskrete Linien dargestellt, deren Nummerierung die jeweiligen Zeitschritte darstellen. Während des Fortschritts beider Fronten sind die Schnittpunkte der jeweiligen Fronten gleicher Nummerierung als Punkt markiert und zu einer Kurve verbunden. Bei gleicher Geschwindigkeit beider Fronten entsteht im Verlauf der Schnittpunkte eine nach rechts offene parabelförmige Oberflächenstruktur. Für ein Verhältnis der Geschwindigkeiten primärer zu sekundärer Front < 1 schließt sich die Kurve nach einer mehr oder weniger langen Strecke hinter dem Ursprung des sekundären Risses. Die Umrandung dieser Strukturen entsteht durch den Bruch des Absatzes, der aus dem geringfügigen Versatz der Rissebenen entsteht. Die Ausrichtung des offenen Bereichs der Schuppen ist immer in Richtung der Bewegung der primären Rissfront ausgerichtet. Im Bereich des Infusionsharzes rechts von Punkt 2 in Bild 5-2 sind die Schuppenstrukturen in ihrer Oberfläche und den Rändern relativ glatt. Eine zweite Sorte Parabolstrukturen in diesem Bereich ist kleiner und hat bei einigen Strukturen die Tendenz, sich wieder hinter dem Entstehungsort zu schließen. Hier verlief die Rissbildung der sekundären Front langsamer als die der primären Front. Eine Ursache könnte ein zäheres Werkstoffverhalten im Bereich der sekundären Rissentstehung sein.

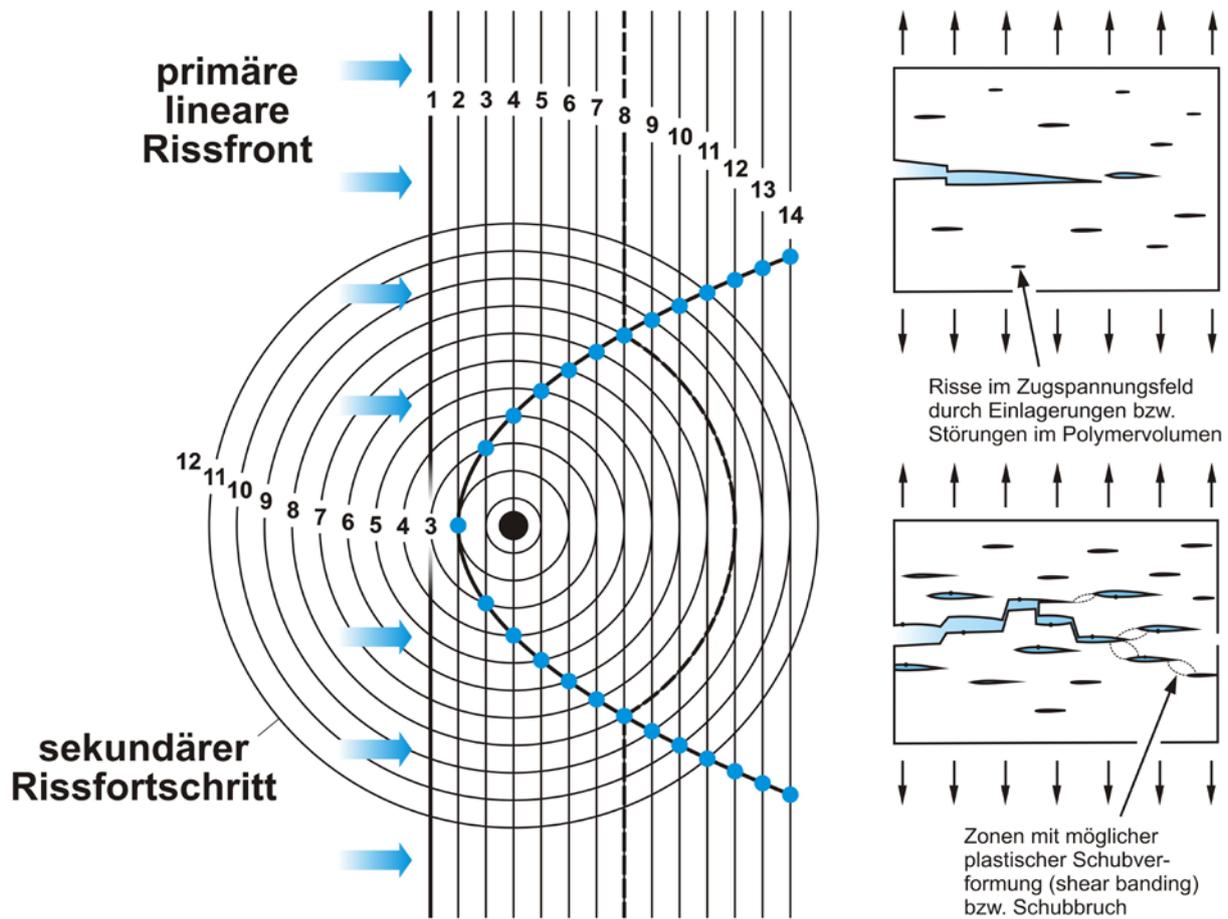


Bild 5-3: Entstehung der parabelförmigen Strukturen in einer Rissoberfläche eines spröden Polymermatrixsystems (links, nach [63]). Gleiche Nummerierungen bedeuten gleichen Zuständen des Rissfortschritts beider Rissfronten. Rechts: Entstehung von relativ ebenen und stark verworfenen Rissflächen in Abhängigkeit der Dichte von Mikrorissen

Ab dem Punkt 2 in Richtung des Prepregharzes sind fast ausschließlich größere Strukturen anzutreffen. In den Flächen und den Rändern der Schuppenstrukturen sind zunehmend scheinbar zerriebene Partikel und Wülste zu erkennen. Das deutet auf eine geringfügig gesteigerte Zähigkeit der epoxydominierten Matrix hin.

Im rechten Teil von Bild 5-3 sind zwei Skizzen dargestellt, in denen die unterschiedliche Entwicklung von Bruchflächen in Abhängigkeit der Dichte von sekundären Mikrorissen dargestellt ist. In Gebieten mit geringer Mikrorissdichte wird sich der primäre Riss relativ ungehindert und eben ausbreiten. In der darunter angeordneten Skizze entstehen die sekundären Risse in höherer Dichte. Die primäre Rissfront springt durch die höhere Sekundärrissdichte wesentlich häufiger über Stufen auf die Ebenen der sekundären Risse. Im Bereich des Übersprungs der Rissfront auf andere Ebenen entstehen hohe Schubverformungen. Über diese Schubverformungen wird ebenfalls ein Teil der zur Rissausbreitung notwendigen Energie abgebaut.

Im Punkt 4 von Bild 5-2 beginnt der Übergang vom Infusionsharzbereich zum Prepregharzbereich in Form eines Phasenumschlages einer epoxydominierten Matrix in eine bikontinuierliche Morphologie. In der Vergrößerung sind ineinander verstrickte Geäste aus den beiden Phasen zu sehen. Die beiden Phasen brechen in unterschiedlicher Art und vermutlich auch zu unterschiedlicher Zeit. Die thermoplastdominierte Phase hat selbst noch Einschlüsse aus epoxyreichen Partikeln, so dass sich die Rissfront unter Erzeugung einer relativ großen Oberfläche durch diese Phase hindurcharbeitet. Die epoxyreiche Phase hingegen scheint eine „bridging“-Funktion übernommen zu haben. Auch hier ist ersicht-

lich, dass die Grenzflächenhaftung der Phasen nicht sehr hoch sein kann, da teilweise Risse in den Grenzflächen beider Phasen zu sehen sind und eine Phase von der anderen unter Bruch der Äste abgezogen wurde. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass diese bikontinuierliche Morphologie die Risszähigkeit gegenüber einer reinen Epoxymatrix maximal erhöht. In der Literatur ist dieses in Versuchen zu mechanischen Kennwerten (vorwiegend K_{IC} und G_{IC}) verschiedener Epoxy- und Thermoplastmischungen im Vergleich zu den jeweils entstandenen Morphologien nachgewiesen worden [56].

Im weiteren Verlauf in Richtung von Punkt 5 ändert sich der Charakter der Morphologie kaum und die Bruchoberfläche entwickelt ein weniger raues Aussehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Gebiet die Risszähigkeit für den hier überwiegenden Mode I gemessen an den anderen Gebieten relativ niedrig ist. Das gilt ebenfalls für ein ähnliches Gebiet in Bild 5-1 mit einem Rauigkeitsminimum auf der Prepregseite bei einer Distanz von ca. 180 mm von der Matrixharzgrenze.

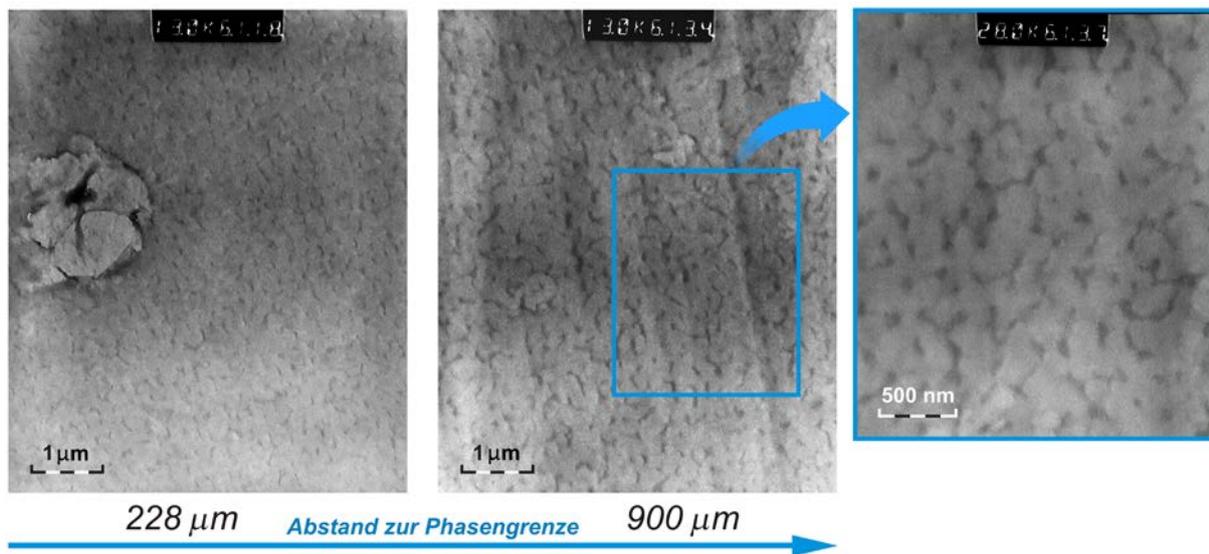


Bild 5-4: Entwicklung der Morphologie auf der Prepregseite vom Bereich der geringsten Oberflächenrauigkeit in Richtung erhöhter Rauigkeit des ungestörten Prepregharzes

Spätestens ab dem Punkt 5 wird die Oberflächenstruktur zunehmend rauer und komplexer. Wegen der geringen Größe der Oberflächenmerkmale ist eine klare Trennung der Phasen in der Bruchoberfläche nicht mehr möglich. Die Vergrößerung zeigt eine komplexe und körnige Struktur. Nur über TEM-Bilder von Schnitten dieses Bereiches ist die Änderung der Morphologie darstellbar. In Bild 5-4 ist im linken Bild ein Ausschnitt aus dem noch relativ glatten Bruchbereich vor Punkt 5 dargestellt. Die dunklen Strukturen der thermoplastdominierten Phasen sind mit einer mittleren Breite von < 50 nm nur schwach sichtbar. Der Charakter der Morphologie im mittleren Bild in den nahezu ungestörten Bereichen des Prepregs ist dem im linken Bild sehr ähnlich, aber die Phasen sind größer und kräftiger ausgestaltet und sind in der Anzahl geringer.

In Bruchflächen des Prepregharzes konnte festgestellt werden, dass diese Strukturen viele angebrochene Bereiche und Risse neben der Hauptrissebene aufweisen. Das ist ein Hinweis auf das Wirken eines weiteren risszähigkeitssteigernden Effekts, des sogenannte „Crazing“. Diese Crazes, die auch als eine Art Haarrisse interpretiert werden können, entstehen oft in thermoplastischen Polymermatrizen bzw. thermoplastmodifizierten Epoxymatrizen, bei denen die Thermoplastphase in relativ reiner Form vorliegt. Das konnte hier über die vollständige Auflösung der Thermoplastphasen durch die Einlagerung der Prepregharzbruchflächen in Methylenchlorid nachgewiesen werden. Nur relativ reine Thermoplastphasen lassen sich komplett durch Lösungsmittel auflösen. Diese Haarrisse trennen zwei Rissflächen nicht vollständig voneinander, sondern lassen diese noch durch feine Fibrillen miteinander verbunden.

Die Crazes laufen dem Hauptriss in einer größeren Anzahl voraus. Durch das Crazing und die komplexe Form der Bruchoberfläche ist auch das Gebiet des reinen Prepregharzes als relativ risszäh anzusehen (Anhang A.1).

5.1.3 Analyse von Bruchflächen im Laminat

Die oben beschriebenen Analysen zur Risszähigkeit und den konzentrationsabhängigen Morphologien thermoplastmodifizierter Epoxyharze beschränkten sich auf Reinharzuntersuchungen ohne die Anwesenheit von Fasern. In der folgenden Analyse von Composite-Bruchproben soll untersucht werden, wie weit die in den Reinharzen gefundenen Effekte und Morphologien in den einengenden Verhältnissen zwischen den Fasern eines Laminates wiederzufinden sind.

Einengende Geometrien und die Anwesenheit von energetisch nicht neutralen Oberflächen haben einen Einfluss auf den Phasentrennungsmechanismus. Wenn die mittlere Länge der Polymerphasen $l(T)$ (Domänenlänge) in der Größenordnung des Abstands zweier Oberflächen D (Porendurchmesser, vergl. auch Anhang A.2.3) liegen, können bei energetisch neutralen Oberflächen gleichförmige, blockartige Ausbildungen der flüssigen Phasen entstehen. Entsprechend dem Verhältnis der Oberflächenspannungen der beiden Polymerphasen und der nichtneutralen Oberfläche eines Festkörpers (z.B. einer Faser) kann zusätzlich die bevorzugte Benetzung der Oberfläche durch eine der beiden flüssigen Phasen erfolgen. In Bild 5-5 rechts können diese Effekte beobachtet werden ($l(T) \geq D$ und nicht neutrale Oberflächen).

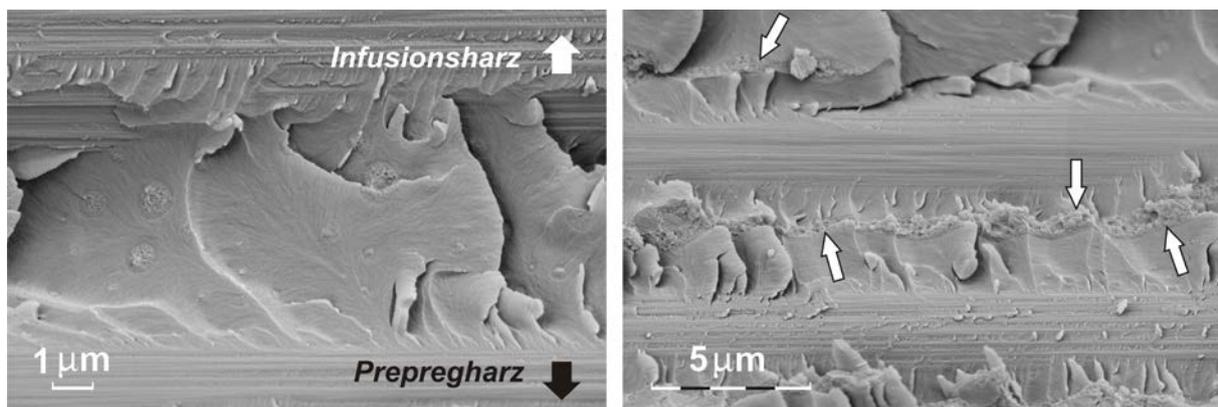


Bild 5-5: Phasenseparation zwischen den Fasern des UD-Gewebes II. Links: Sphärische thermoplastdominierte Phasen in einer epoxydominierten Matrix. Rechts: Bikontinuierliche Struktur durch Faseroberflächen eingeengt.

Für diese REM-Aufnahmen wurde eine CPI-Probe in der x - z -Ebene gebrochen (siehe Bild 4-1), so dass der Übergang vom Infusionsharz zum Prepregharz in der Bruchfläche von unten nach oben verfolgbar ist. Die Domänenlänge der thermoplastreichen Phase ist höher, als der Abstand der Fasern. Da hier die epoxydominierte Phase bevorzugt die Faseroberfläche benetzt, gruppiert sich die thermoplastreiche Phase als langgezogenes Volumen in der Mitte zwischen den beiden Fasern an.

Das linke Bild zeigt die Matrix zwischen den Fasern ca. zwei bis drei Faserabstände weiter in Richtung des Infusionsharzes. In der epoxyreichen Phase sind strukturierte thermoplastreiche Phasen zu erkennen. Die größeren thermoplastreichen Phasen sind in gleicher Ebene abgerissen wie die primäre Bruchfläche in der epoxyreichen Phase, ohne einen nennenswerten Absatz zu bilden. Durch feine Linien wird ein Umfließen der Phase durch den primären Riss angezeigt. Kleinere thermoplastreiche Phasen lösen sich, ohne zu brechen, wieder aus der Matrix heraus. Das deutet auf eine mäßige Grenzflächenhaftung der zäheren thermoplastdominierten Phasen zur epoxydominierten Matrix hin.

Bei realen Laminaten können je nach Position, Höhe des Faservolumengehalts oder eventuell anderer, nicht quantifizierbarer Einflüsse, verschiedene Formen des Morphologiewechsels im Übergangsbereich von Prepreg- zum Infusionsbereich gefunden werden, wie ein Beispiel in Bild 5-6 darstellt.

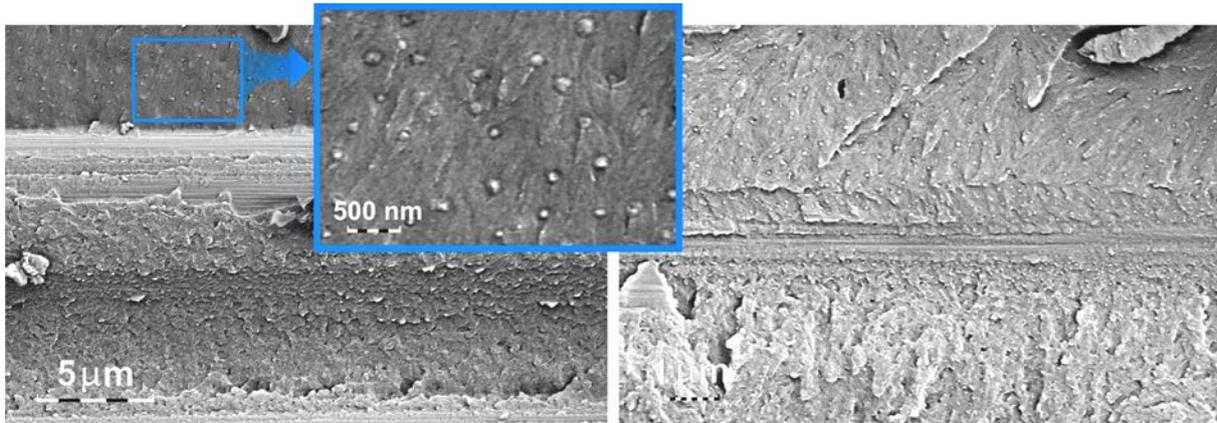


Bild 5-6: Direkter Wechsel der Morphologie in der Nähe von Faseroberflächen von epoxydharzdominierter Matrix mit sphärischen Thermoplastpartikeln in eine Morphologie ähnlich der des reinen Prepregharzes unter Umgehung der groben bikontinuierlichen Strukturen

In Bild 5-6 findet ein Wechsel der Morphologie über eine relativ kurze Distanz in direkter Nähe einer Faseroberfläche statt. Es erfolgt ein Wechsel von einer Struktur ähnlich dem des reinen Prepregs zu einer epoxydominierten Matrix mit eingelagerten Partikeln. Im linken Bild ist auf der oberen Seite der Fasern noch die epoxydominierte Phase mit kleinen thermoplastreichen Partikeln sichtbar, wobei die Partikel nicht über einen Durchmesser von 150 nm hinaus kommen (siehe Vergrößerung). Im Bereich unterhalb der Faser ist eine Morphologie zu sehen, die schon sehr ähnlich einer Bruchfläche aus reinem Prepregharz ist. Noch deutlicher ist dieses im rechten Bild sichtbar, wo die Bruchfläche nahezu tangential an einer Faseroberfläche anliegt und ein Übergang der Phasenstrukturen genau im Kontaktpunkt stattfindet. Es findet ein Wechsel der Morphologien unter Überspringen des Bereiches zwischen den Punkten 3 und 5 in Bild 5-2 statt. An dem Punkt, an dem im Reinharz die großen bikontinuierlichen Strukturen entstanden sind, werden diese hier unterdrückt. Die Ursachen können nicht eindeutig identifiziert werden. Es ist nicht auszuschließen, dass auch nach beginnender Diffusion in einigen Regionen zwischen den Fasern Fließbewegungen der Matrix stattgefunden haben, die den Prozess der reinen Diffusion lokal gestört bzw. beeinflusst haben. In den Reinharzproben findet der Übergang von Prepregharz zum Infusionsharz in einer Raumrichtung statt und wird durch die diffusiven und reaktiven Eigenschaften der jeweiligen Komponenten festgelegt. In einem realen Laminat liegen aufgrund der inhomogenen Verteilung der lokalen Faservolumenanteile teilweise dreidimensional verworfene Fließfronten und damit auch dreidimensionale Diffusionsszenarien vor (siehe auch Bild 4-8 bis Bild 4-10). Diese dreidimensionalen Diffusionsszenarien können ebenfalls zu den in Bild 5-6 dargestellten Morphologien führen.

Trotz der Vielzahl von Effekten kann beobachtet werden, dass durch die Diffusion der Matrixbestandteile auch zwischen den Fasern ein Übergang der Morphologien über verschiedene Stadien hinweg stattgefunden hat. Diese Stadien der Morphologien sind in ihrer Art alle mehr oder weniger geeignet, die Risszähigkeit der Matrix gegenüber einer reinen Epoxydharzmatrix zu steigern.

Nur durch Diffusion erzeugte Störungen des stöchiometrischen Gemisches aus Harz- und Härteranteilen können die mechanischen Eigenschaften der Epoxydharzmatrizen ändern bzw. verschlechtern. Ob es dafür Hinweise gibt, wird in Kapitel 5.2 anhand von Reinharzproben untersucht.

Wegen der in einem realen Laminat vorliegenden, teilweise dreidimensional verworfene Fließfronten und der dadurch kürzeren Transportwege ist es sehr wahrscheinlich, dass sich dort lokale Konzentrationserhöhungen oder -defizite einer Komponente eher ausgleichen, als bei eindimensionalen Diffusi-

onsszenarien in Reinharzproben. Bezüglich einer möglichen Erzeugung von Ungleichgewichten in der Zusammensetzung von Harz- und Härterbestandteilen kann daraus geschlossen werden, dass der eindimensionale Diffusionsfall eher den ungünstigsten Fall darstellt. Eine dreidimensionale Fließfront wirkt hingegen eher konzentrationsausgleichend, sofern eine charakteristische Länge der Fließfrontverformung (Beispielsweise die Amplitude eines wellenförmigen Frontverlaufes) in der Größenordnung der Diffusionswege oder der Länge des Übergangsbereiches liegt.

Ergeben sich in den Analysen des folgenden Kapitels keine, in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften nennenswerten Störungen im stöchiometrischen Gemisch, kann erst recht im realen Laminat von einer unwesentlichen Beeinträchtigung der diffusiv bestimmten Übergangzone ausgegangen werden.

5.2 Diffusionseffekte im Kontaktbereich der Matrixharze in Reinharzproben

Die Analysen der Bruchflächen ergaben einen ersten Hinweis auf die diffusionsgetriebene Verteilung der Thermoplastmodifikation des Prepregharzes (PES), die in einem Spektrum verschieden entmischter Phasen sichtbar wurde. Es ist anzunehmen, dass neben dem PES auch alle anderen Komponenten der Harzsysteme die Tendenz besitzen, entlang eines Konzentrationsgefälles zu diffundieren. Für die Analyse der CPI-Reinharzproben ist die Frage von besonderem Interesse, ob sich eine bleibende Abweichung des stöchiometrischen Gemisches von Harz- und Härtermonomeren durch unterschiedliche Diffusionswege der Bestandteile ergeben haben könnte. Eine starke Störung des Harz-Härter-Gemisches hätte besonders bei unterstöchiometrischen Zusammensetzungen ungünstige Einflüsse auf die lokalen mechanischen Eigenschaften der Matrix.

Die Harzsysteme wurden im ausgehärteten Zustand mit Hilfe der EDX untersucht um, einen groben Überblick über die Verteilung der Komponenten im Übergangsbereich von Infusions- zu Prepregharz zu erhalten. Bei den hier verwendeten Harzsystemen sind nicht ausreichend viele charakteristische Elemente vorhanden, anhand deren Identifikation ein eindeutiger Diffusionsweg der jeweiligen Komponenten nachgewiesen werden könnte. Schwefel ist der einzige Indikator für Komponenten, die allein im Prepregharzsystem vorkommen. Sowohl der DDS-Härter als auch die Thermoplastmodifikation PES besitzen Schwefelatome. Aus weiteren Indizien und Beobachtungen bei der Analyse der Bruchflächen und den TEM-Aufnahmen soll ein mögliches Diffusionsszenario abgeleitet werden, um daraus den Verlauf des stöchiometrischen Gemisches ableiten zu können.

5.2.1 Diffusive Beweglichkeit der Inhaltsstoffe

Die Diffusion von gelösten Molekülen in einem flüssigen Trägermedium beruht auf deren thermischer Eigenbewegung. Beim Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten bewegen sich die Moleküle im statistischen Mittel entlang des Gefälles in Richtung geringerer Konzentrationen. In einem abgeschlossenen System wirkt die Diffusion konzentrationsausgleichend.

Bei der Diffusion von Polymeren können zwei wesentliche Diffusionsarten unterschieden werden, die Fick'sche Diffusion und die CASE-II Diffusion. Eine CASE-II Diffusion liegt immer dann vor, wenn Moleküle mit Lösungsmittelcharakter oder Makromoleküle in ein im Glaszustand befindlichen Polymer eindringen und diesen anquellen. Die Diffusionsfront bewegt sich dabei mit konstanter Geschwindigkeit in den Polymer fort. Bei hohen Diffusionsgeschwindigkeiten entsteht eine scharf begrenzte Stufenfront der Konzentrationen der in den Polymer eindringenden Moleküle [61].

Da es sich in diesem Fall um die Diffusion von Harzbestandteilen handelt, die sich während der für die Diffusion relevanten Zeit- und Temperaturabschnitten weit oberhalb der Glasübergangstemperatur befanden, kann von einer Fick'schen Diffusion ausgegangen werden. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten, wobei der Proportionalitätsfaktor als Diffusionskonstante bezeichnet wird [82] (siehe auch (Gl. 5-2)). Diese kann konstant oder von der lokalen Konzentration abhängig sein.

Neben dem Konzentrationsgradienten wird die Diffusion durch die Beweglichkeit der Moleküle im Medium beeinflusst, die mit der Diffusionskonstante D quantifiziert wird. Diese wiederum wird unter Annahme gleicher thermischer Energie der Moleküle von der Masse der Moleküle bestimmt. Als äußerer Parameter wirkt sich die Viskosität des Mediums auf die Beweglichkeit der diffundierenden Moleküle aus, die im Fall der Diffusion in ein reaktives Polymergemisch eine Funktion des Vernetzungsgrades ist. Der hier betrachtete Fall kann als Gegendiffusion bezeichnet werden, da mehrere Stoffe mit entgegengesetzten Konzentrationsgradienten einen gegenläufigen Stofftransport erzeugen. In Bild 5-7 sind die Bestandteile von Prepregharz und Infusionsharz gegenübergestellt und in Reihenfolge ihrer molaren Massen als qualitatives Maß für ihre relative diffusive Beweglichkeit aufgelistet. Die genaue offizielle Zusammensetzung der Matrixsysteme ist nur in Grenzen von $\pm 10\%$ aus den Sicherheitsdatenblättern bekannt. Für eine qualitative Betrachtung der Stofftransporte sind diese Angaben aber ausreichend.

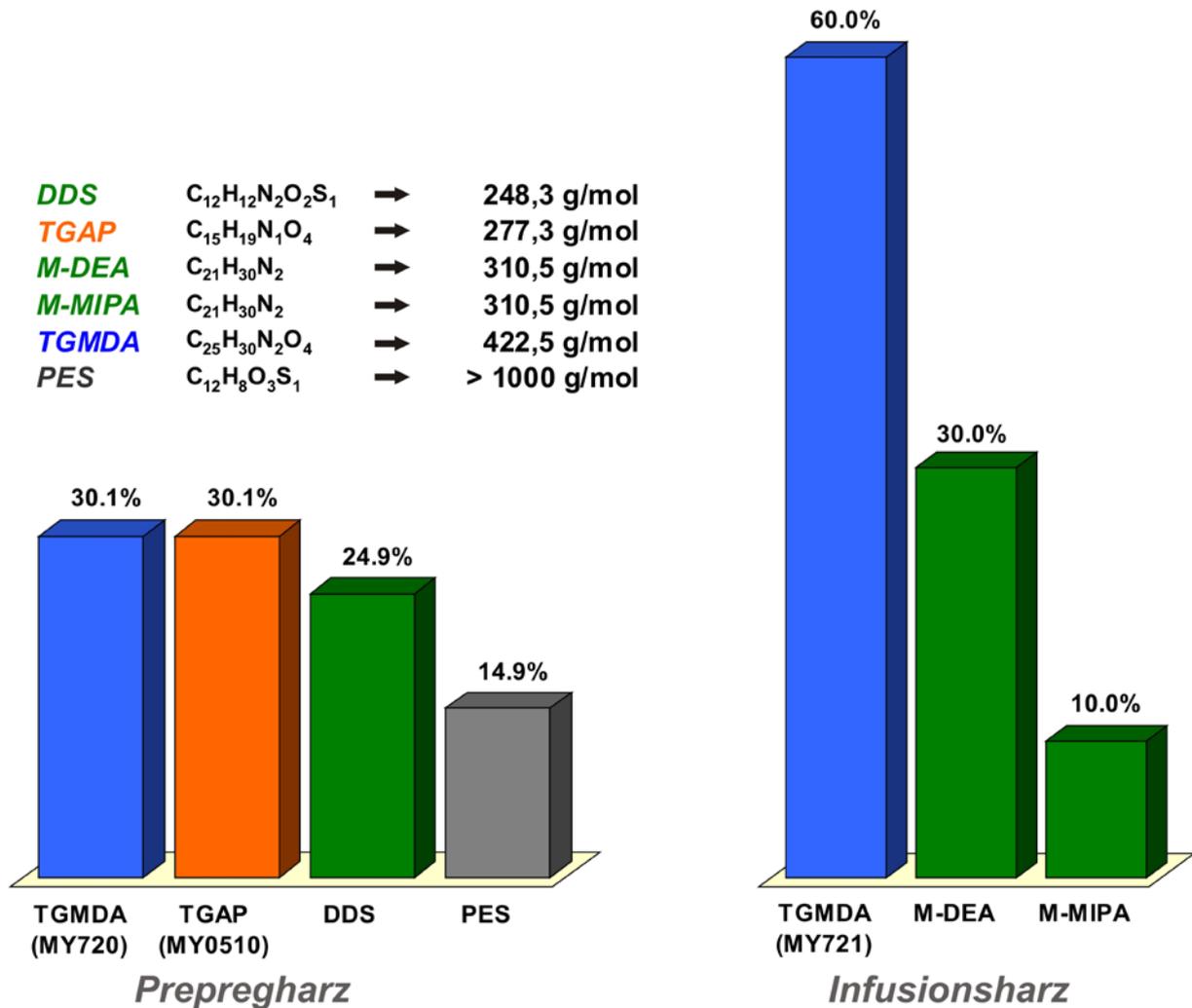


Bild 5-7: Auflistung und Gegenüberstellung der Bestandteile der jeweiligen Matrixsysteme entsprechend ihrer molekularen Masse und einer möglichen Zusammensetzung ([31], [54])

5.2.2 Mikroindentationsversuche

Zur Detektion möglicher Störungen des stöchiometrischen Gemisches im Übergangsbereich, die zu einer Beeinträchtigung der mechanischen und elastischen Eigenschaften des Matrixsystems führen können, wurden Indentationsmessungen auf der Probenoberfläche durchgeführt. Um die Verteilung des Mischungsverhältnisses von Epoxy- und Amingruppen r flächig oder entlang einer Linie senkrecht zur Grenze der Matrixsysteme zu erhalten, eignet sich die Bestimmung der lokalen Glasübergangs-

temperatur T_g oder des E-Moduls [87], [108] ($r < 1$ bezeichnet unterstöchiometrische Gemische mit Epoxyüberschuss und $r > 1$ überstöchiometrische Gemische mit Härterüberschuss, siehe auch (Gl. 5-1)).

In verschiedenen Untersuchungen mit bifunktionalen Harzen (DGEBA / DDS) konnte gezeigt werden, dass bei Variationen des Mischungsverhältnisses von Epoxy- und Amingruppen im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses mit $r = 1$ die Glasübergangstemperatur T_g und die Risszähigkeit K_{IC} ein Maximum und der Zug- bzw. Biege-E-Modul ein Minimum erreichen (Munz et al. [87], Palmese et al. [94], Andres et al. [2]). Die Erhöhung des E-Moduls bei Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis r wird durch den sogenannten „Antiplastifizierungseffekt“ erklärt [94]. Bei diesem Effekt werden die unvernetzten Anteile der Harzmonomere in die freien Volumen zwischen den Vernetzungsknoten des Makromoleküls eingelagert. Durch die dadurch eintretende Behinderung einer elastischen Verschiebung der Netzknoten bei einer Belastung entsteht eine Versteifung des Netzwerks und somit eine Erhöhung des E-Moduls. Es ist zu vermuten, dass in Richtung $r > 1$ über die Einlagerung von überschüssigen Härtermolekülen in die freien Volumen prinzipiell die gleichen Effekte wirken. Aufgrund der geringeren Größe der Härtermoleküle fällt dieser Effekt wesentlich geringer aus.

Da aber gleichzeitig die Vernetzungsdichte durch das Fehlen von verbindenden Härtermolekülen sinkt, nehmen gleichzeitig die Glasübergangstemperatur T_g und die Risszähigkeit K_{IC} ab. Die Abhängigkeit von E-Modul und Glasübergangstemperatur ist bei bifunktionalen Epoxydharzsystemen in Richtung unterstöchiometrischer Gemische mit Epoxyüberschuss wesentlich größer als bei überstöchiometrischen Gemischen mit Aminüberschuss. Die Werte für eine Steigerung des E-Moduls gegenüber stöchiometrischen Gemischen lagen bei $r = 0,8$ zwischen 42% (Palmese et al., DGEBA mit Härter PACM-20, DMA-Messung 50 K unter T_g) und 22 % (Munz et al., DGEBA und Härter DDS, DMA-Messung). Auf der aminreichen Seite mit $r = 1,2$ haben Munz und Palmese keine signifikanten Änderungen des E-Moduls festgestellt. Erst ab Werten $r > 1,25$ erhöhten sich die Module geringfügig. Da für die Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von dem stöchiometrischen Verhältnis für den hier verwendeten tetrafunktionalen Harzmonomer TGMDA keine Erkenntnisse vorliegen, wird von einem gegenüber dem DGEBA ähnlichen Verhalten ausgegangen.

Erste Versuche, die lokale Glasübergangstemperatur T_G der Probenoberfläche mittels einer μ -TA zu bestimmen, sind aufgrund der zu großen Härte der hochvernetzten Matrixsysteme und der nicht darauf ausgelegten konstruktiven Randbedingungen der Apparatur fehlgeschlagen. Bei einer μ -TA wird über eine beheizte Indenterspitze und der Aufzeichnung der Eindringtiefe direkt die lokale Glasübergangstemperatur T_G bestimmt. Da andere Apparaturen gleicher Technologie nicht verfügbar waren, wurde ein anderes Verfahren angewendet.

Munz et al. ([88] [87] [86]) haben über die Bestimmung des E-Moduls der Probenoberfläche die Abweichungen des Mischungsverhältnisses r vom Zustand des Ursprungsmaterials bestimmt. Für die Messung des E-Moduls der Probenoberfläche wurde eine Indenterspitze aus Saphir im Abstand von 50 μm in die Oberfläche gedrückt. Beim Eindruckversuch wurden Kraft und Weg während der Be- und Entlastung aufgezeichnet, wobei die Anfangssteigung des Kraftverlaufes im Entlastungsschritt das Maß für den E-Modul der Probenoberfläche darstellte.

Die Detektion signifikanter Änderungen der Stöchiometrie der in dieser Arbeit zu untersuchenden Probenoberfläche sollte ebenfalls über die Messung der örtlichen E-Module durchgeführt werden.

Als Probenoberflächen wurde eine Harzprobe ausgewählt, von der zuvor mit Hilfe eines Ultramikrotoms die ultradünnen Schnitte für die TEM-Analyse hergestellt wurden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Unebenheit der Oberfläche auf ein Minimum reduziert war. Im Gegensatz zu mechanisch polierten Oberflächen konnte gleichzeitig die Veränderung der Oberfläche durch Energie- oder Partikeleinträge minimiert werden. Im lichtmikroskopischen Bild sind neben den Indentereindrücken mit schwächerem Kontrast auch die Phasenseparation und der Bereich der ursprünglichen Harzsystemgrenze zu erkennen.

Der Verlauf der Werte des E-Moduls in Bild 5-8 zeigt vom Prepregharz (links) bis zum Infusionsharz (rechts) einen nahezu stetigen Abfall ohne Peaks oder Dellen. Aufgrund der grob strukturierten Vertei-

lung der Polymerphasen im direkten Übergangsbereich ist eine höhere Streuung der Werte im mittleren Kurvenabschnitt zu erkennen. Die Werte am Anfang und am Ende der Kurve nähern sich jeweils Grenzwerten an, die in ihrer Differenz gut mit der Differenz der E-Module der reinen Matrixsysteme aus Tabelle 4-1 korrelieren. Die Gesamtbreite des Übergangs beträgt mindestens 2 mm. Bucknall et al. [13] haben verschiedene Kombinationen aus Harz- und Härterkombinationen sowohl hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften als auch auf die Phasentrennungsvorgänge untersucht, die dem hier untersuchten Prepregsystem I nahezu entsprechen. Die Bestimmung der Zugmodule der DDS-gehärteten TGMDA und TGAP-Harze ohne Thermoplastmodifikation ergab mit $E_{TGAP} = 3,7 \text{ GPa}$ und $E_{TGMDA} = 3,9 \text{ GPa}$ sehr ähnliche Werte im Gegensatz zu $E_{RTM6} = 2,89 \text{ GPa}$ [102] des Infusionsharzes. Die Zugmodule der Harze änderten sich bei Hinzugabe von unterschiedlichen PES-Anteilen nicht wesentlich. Daraus kann geschlossen werden, dass der Verlauf der hier gemessenen E-Module der Probenoberfläche keine signifikanten, diffusionsbedingten Abweichungen vom stöchiometrischen Gemisch darstellen.

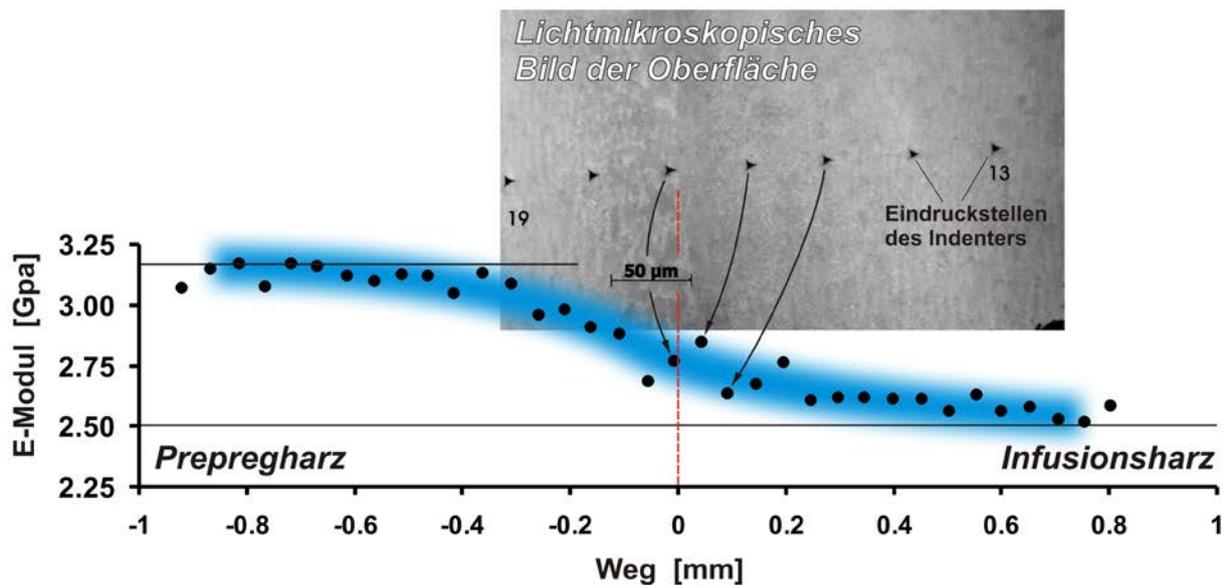


Bild 5-8: Verteilung des E-Moduls im Übergangsbereich von Prepreg- zu Infusionsharz mit lichtmikroskopischer Darstellung der geprüften Probenoberfläche

Die unterschiedlichen Zugmodule von Prepreg- und Infusionsharz können auf zwei mögliche Effekte zurückgeführt werden, die beide durch die Verwendung der verschiedenen Härterssysteme begründet werden können. Der erste Effekt bezieht sich auf die Eigenschaften der Härtermoleküle. Durch den Einbau in das Polymernetzwerk haben die Härterbestandteile durch deren chemische Struktur einen Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des fertig reagierten Epoxy-Systems. Die Sulfongruppe des DDS-Härters sorgt im Gegensatz zu den Härttern des Infusionsharzes für eine hohe Steifigkeit der Molekülkette [35]. Daraus kann gefolgert werden, dass die langen Ausläufe der Kurve der E-Module um den eigentlichen Harzübergangsbereich in Bild 5-8 die diffusive Verteilung der jeweils gegenseitigen Härtermoleküle widerspiegeln.

Ein weiterer möglicher Effekt ergibt sich bei der Betrachtung der Mischungsverhältnisse von Harzen und Härttern. Obwohl die genauen Zusammensetzungen der Harzsysteme nicht bekannt sind, lässt sich aus den Grenzen der Inhaltsstoffe aus den Sicherheitsdatenblättern der Bereich der Mischungsverhältnisse beider Systeme abschätzen. Das Prepregsystem I in Bild 5-7 ist mit maximalen Härter- und minimalen Harzkomponenten dargestellt. Mit einem äquivalenten Epoxygewicht (Epoxy Equivalent Weight EEW) des TGMDA von $EEW_{TGMDA} = 130 \text{ g/mol}$ [13] [47] lässt sich nach [34] das Amin-Epoxy Mischungsverhältnis r für das Prepregsystem I bestimmen durch:

$$r = \frac{EEW}{AEW} \cdot \frac{m_{amin}}{m_{epoxy}} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Mit einem aminäquivalenten Gewicht des DDS-Härters von $AEW_{DDS} = 62 \text{ g/mol}$ (molare Masse des DDS-Härters $M_{n, DDS} = 248 \text{ g/mol}$, Amingehalt 99-100% [104], Funktionalität $f_{a, DDS} = 4$) ergibt sich ein Amin-Epoxyverhältnis von $r = 0,75$. Dieser Wert zeigt ein deutlich unterstöchiometrisches Gemisch an. Das Mischungsverhältnis des Infusionsharzes liegt eher in einem leicht überstöchiometrischen Bereich ($r = 1,12$ mit einer molaren Masse des DDS-Härters $M_{n, M-DEA / M-MIPA} = 310,5 \text{ g/mol}$, Amingehalt 97-100%, Funktionalität $f_{a, DDS} = 4$). Nach den oben beschriebenen Verhältnissen aus E-Modul und Stöchiometrie würde sich der so entstehende Verlauf des stöchiometrischen Verhältnisses r in einem entsprechenden Verlauf des E-Moduls von hohen Werten im Prepregsystem zu niedrigeren Werten im Infusionsharzsystem widerspiegeln.

Thermoplastmolekülketten können mit reaktiven Endgruppen (Amingruppen) zur Verbesserung ihrer Einbindung in die Epoxynetzwerke und zur Verbesserung der Grenzflächenhaftung der Polymerphasen versehen werden [56]. Im unterstöchiometrischen System des Prepregharzes I wäre es möglich, dass reaktive Endgruppen der Thermoplastketten die zur Erzeugung eines stöchiometrischen Gemisches notwendigen reaktiven Gruppen liefern [98]. Ob die Thermoplastmodifikation des Prepregharzsystems I über reaktive Endgruppen verfügt, ist nicht bekannt. Wegen der resultierenden geringeren Glasübergangstemperaturen und Risszähigkeiten bei unterstöchiometrischen Gemischen aus Harz und Härteranteilen wird eine entsprechende Modifikation des PES im Prepregharz als wahrscheinlich angesehen.

Daraus kann geschlossen werden, dass für den langsamen Auslauf des Abfalls des E-Moduls vom Prepregharz mit in Richtung des Infusionsharzes im Wesentlichen die zunehmende Abreicherung des DDS-Härters bei gleichzeitig zunehmendem Anstieg der Konzentration der Infusionsharzhärter M-DEA und M-MIPA verantwortlich sind.

5.2.3 Analyse der Diffusionseffekte des Übergangsbereiches mit Hilfe der EDX

In Bild 5-9 ist das Ergebnis der EDX-Analyse einer Reinharzprobe für die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel in einem Diagramm über der Wegstrecke dargestellt. Durch die Bedampfung der Probenoberfläche mit Titan anstelle von Gold entstanden keine unerwünschten Überlagerungen von den Peaks der zu detektierenden Elemente und der Oberflächenmetallisierung.

Mit Hilfe einer Simulationssoftware (Casino, [27]) und der Eingabe der in den Messungen verwendeten Parameter (z.B. Beschleunigungsspannung, Strahlaufweitung und Elementverteilung) konnte nachgewiesen werden, dass die Abbildungsfehler bei der Detektion von Elementverteilungen wesentlich geringer sind, als die tatsächlich gemessenen Konzentrationsgradienten. Die absoluten Werte für die Atomprozent haben aufgrund von Messunsicherheiten bei der Kalibrierung der Signale der jeweiligen Elemente nur eine ungefähre Höhe. Der relative Verlauf wird dagegen richtig wiedergegeben.

Aus den gemessenen Verläufen der Elementanteile im Diagramm in Bild 5-9 kann abgelesen werden, dass komplexe Verlagerungen der Bestandteile der Matrixsysteme in der Reinharzprobe innerhalb einer Diffusionszone von mindestens 1 bis 3,5 mm Breite stattfinden. Die jeweiligen Signale aus Sauerstoff, Kohlenstoff oder Schwefel sind zwar nicht eindeutig den jeweiligen Bestandteilen zuzuordnen, erlauben aber dennoch in Kombination mit anderen Beobachtungen Rückschlüsse auf das diffusive Geschehen. Stickstoffsignale waren bei der Messung zwar vorhanden, können aber aufgrund der schwachen Amplitude und der nahezu gleichmäßigen Verteilung innerhalb der Probe keinen verwertbaren Hinweis zur Analyse des Diffusionsgeschehens liefern.

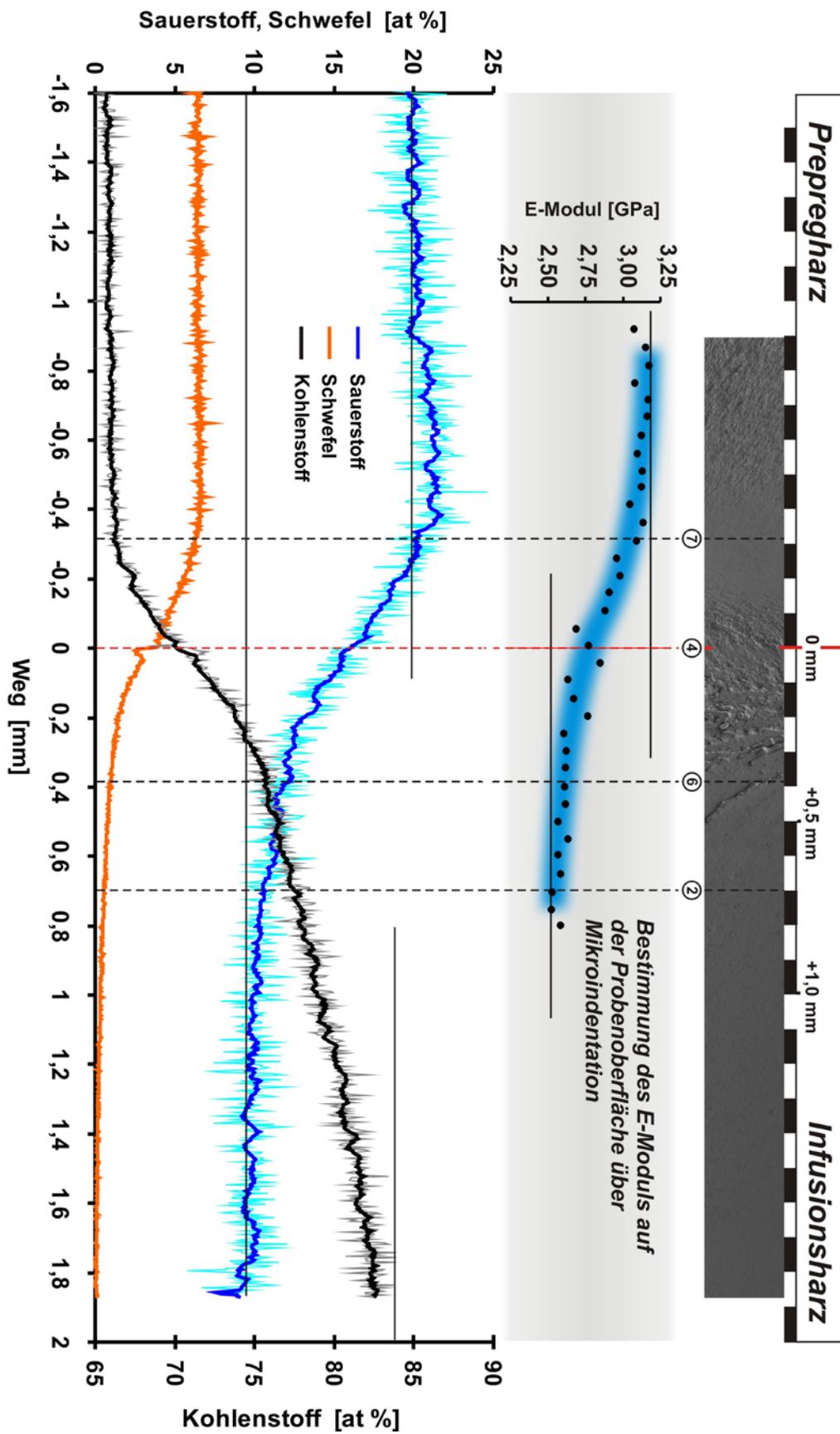


Bild 5-9: Zusammenfassung aus den EDX-Messungen zur Verteilung charakteristischer Elemente und der Bestimmung des E-Moduls der Probenoberfläche mittels Mikroindentation

Unter der Annahme, dass alle Verläufe der atomaren Anteile auf Diffusionseffekte zurückzuführen sind, fällt eine Anreicherung von Sauerstoffatomen mit einem Maximum bei $x = -0,5 \text{ mm}$ auf, die nicht auf die Diffusion irgendeiner Komponente der Harzsysteme zurückgeführt werden kann. Bei dem Vergleich der Verläufe von Schwefel und Sauerstoff in Bild 5-10 fällt die gute Korrelation auf, bis bei $x > -0,3 \text{ mm}$ der hohe Konzentrationsgradient des PES diesen Anreicherungseffekt überlagert.

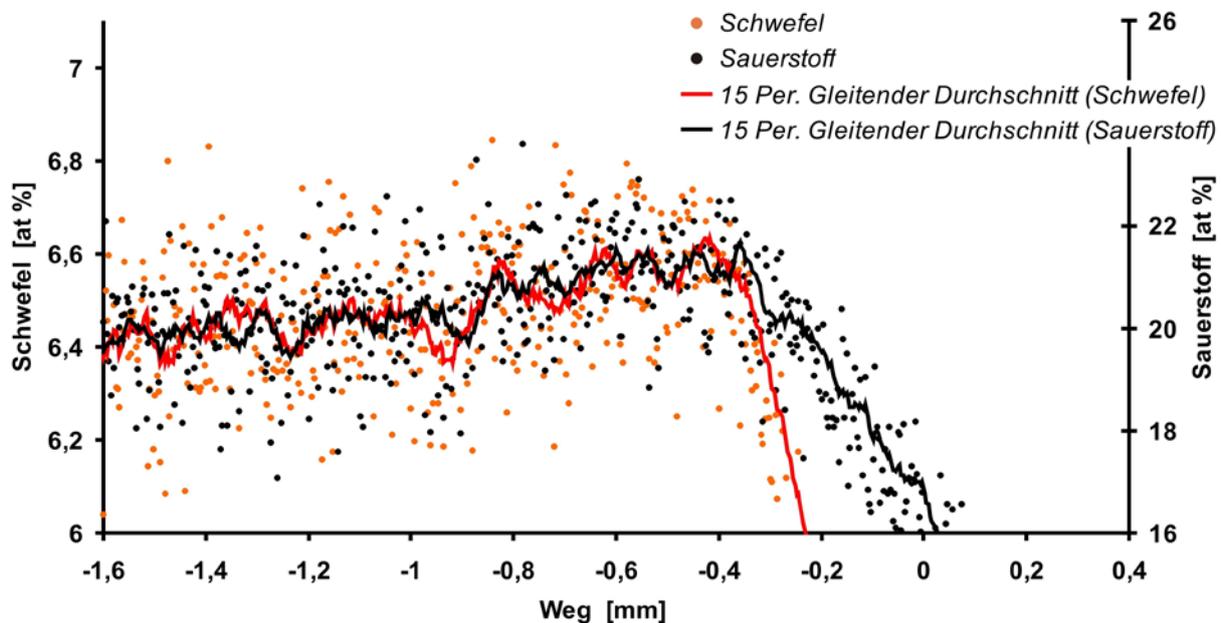


Bild 5-10: Korrelation der atomaren Sauerstoff und Schwefelanteile im Anfangsbereich

Zwei Ursachen können für diesen Effekt verantwortlich sein. Bei der Herstellung von Prepregharzen ist die Verwendung von Lösungsmitteln wahrscheinlich. PES und DDS liegen bei Raumtemperatur in fester Form vor. Über die Lösung sowohl des Thermoplasten PES als auch des Härterers DDS in einem Lösungsmittel kann die Herstellung einer homogenen Mischung mit den Harzkomponenten TGAP und TGMMA ermöglicht werden. Nach dem Mischungsprozess wird über einen Verdampfungsprozess das Lösungsmittel wieder entzogen. Geringe Restmengen des Lösungsmittels können aber noch im Harzsystem zurückgeblieben sein. Diese Restmengen könnten als unbekannte Substanz aus dem Prepregharz in das Infusionsharz diffundiert sein und so die relative Menge der verbliebenen Atome erhöht haben (alle Verläufe sind in Atomprozent angegeben). Da im Gegenzug keine Abreicherungseffekte auf der Infusionsharzseite bei $x > 0 \text{ mm}$ auffallen, ist eine andere Möglichkeit wahrscheinlicher. Bei der Präparation des Reinharzaufbaus in einem Plattenwerkzeug war die fertig präparierte Oberfläche des Prepregharzes während des Aufwärmvorgangs zum nachfolgenden Einfüllen des flüssigen Infusionsharzes eine kurze Zeit einer erwärmten Umgebungsluft ausgesetzt. In dieser Zeit kann eine leicht flüchtige Substanz, die wenig oder keinen Sauerstoff und keinen Schwefel enthält, ausgedampft sein und so eine auf ein konstantes Volumen bezogene Anreicherung von Sauerstoff und Schwefel verursacht haben.

Abschließend lässt sich die genaue Ursache nicht ermitteln, da weder der genaue Herstellungsprozess des Prepregharzes noch die exakte Zusammensetzung aller Bestandteile und Hilfsstoffe bekannt sind.

5.2.4 Abschätzung der durch Diffusion der Matrixkomponenten entstandenen lokalen Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis

Unter der Annahme, dass der Verlauf des Zug-E-Moduls aus den Indentermessungen in Bild 5-8 primär auf die veränderte Konzentration des DDS-Härterers zurückgeführt werden kann und keine den E-

Modul signifikant beeinflussenden Amin-Abreicherungen vorliegen, wird in der folgenden Abschätzung der Konzentrationsverlauf des DDS-Härters aus dem Verlauf des E-Moduls abgeleitet.

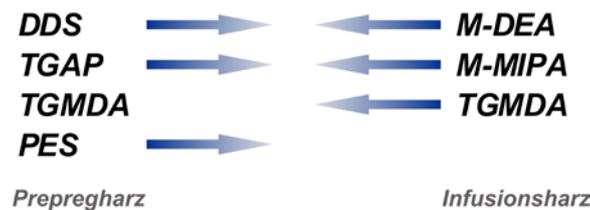


Bild 5-11: Diffusionsrichtungen der Harzbestandteile im Übergangsbereich der Reinharzprobe

Eine numerische Berechnung der Diffusionsprofile der einzelnen Komponenten soll eine Abschätzung des Verlaufes des stöchiometrischen Verhältnisses r und der Sensitivität von Einflussfaktoren im Übergangsbereich der Harzsysteme ermöglichen. Die Randbedingungen zur Berechnung der Diffusionsprofile der einzelnen Substanzen, vornehmlich die Diffusionsreichweiten, werden aus den Analysen der Bruchoberflächen und den Ergebnissen der EDX ermittelt. Folgende vereinfachende Annahmen liegen dieser Modellbildung zugrunde:

- Annahme einer Fick'schen Diffusion mit zeitlich konstanten aber ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten.
- „Effektive“ Diffusionskoeffizienten werden empirisch anhand der Zustände des ausgehärteten Übergangsbereiches der Harzsysteme bestimmt.
- Einflüsse aus der Reaktion von Harz und Härtern werden nicht explizit betrachtet und werden durch die Bildung der effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.
- Einflüsse unterschiedlicher Gelzeiten der Harzsysteme werden vernachlässigt.

5.2.4.1 Ermittlung der Diffusionsprofile der Harzbestandteile

In (Gl. 5-2) ist die Differenzialgleichung für das zeitliche Verhalten einer Konzentration an einem Punkt mit zeitlich konstantem und räumlich variablem Diffusionskoeffizienten nach dem 2. Fick'schen Gesetz dargestellt, mit der Variablen c für die örtliche Konzentration und dem Diffusionskoeffizienten D .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D(x) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D'(x) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Diese Differenzialgleichung lässt sich nur rekursiv numerisch lösen. Mit Hilfe eines entsprechenden Programms in MATLAB wurde die Berechnung des Konzentrationsverlaufes entlang einer Strecke des Übergangsbereiches der Harzsysteme auf Basis einer Finite-Differenzen-Methode durchgeführt [109].

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = D_j \frac{c_{j+1}^n - 2c_j^n + c_{j-1}^n}{\Delta x^2} + \frac{D_{j+1} - D_{j-1}}{2\Delta x} \cdot \frac{c_{j+1}^n - c_{j-1}^n}{2\Delta x} \quad (\text{Gl. 5-3})$$

In Gleichung (Gl. 5-3) stehen n für die Indizierung des Zeitschrittes und j für den Ort. Nach Auflösung nach c_j^{n+1} kann die Konzentration c an dem Ort j nach einem Zeitschritt Δt explizit bestimmt werden.

In diesem Programm lassen sich durch Anpassung der Diffusionskoeffizienten die Konzentrationsprofile mit den entsprechenden Diffusionsreichweiten bestimmen. Als Randbedingung für diese Rechnungen wurde eine einheitliche Diffusionszeit von 30 Minuten zugrunde gelegt. Diese Diffusionszeit entspricht überschlägig dem Zeitraum bei der Herstellung der Reinharzproben, in dem die Harze im flüs-

sigen Zustand waren. Darüber hinaus wurde eine Schwelle der Konzentrationsänderung zur Definition der Diffusionsreichweite von 0,1 % festgelegt.

Da die Beweglichkeit der diffundierenden Moleküle von der Viskosität des Harzsystems maßgeblich beeinflusst wird und die unterschiedliche Viskosität der Harzsysteme im Wesentlichen auf den Gehalt an Thermoplastanteilen im Prepregharz zurückzuführen ist, wird die Verteilung der Diffusionskoeffizienten aus dem abgeschätzten linearisierten Konzentrationsprofil des PES im ausgehärteten Zustand abgeleitet.

$$\begin{aligned}
 D(x < x_A) &= D_{\text{Prepreg}} \\
 D(x_A \leq x \leq x_E) &= D_{\text{Prepreg}} - \frac{(D_{\text{Prepreg}} - D_{\text{Infusion}})}{(x_E - x_A)} \cdot (x - x_A) \\
 D(x > x_E) &= D_{\text{Infusion}}
 \end{aligned} \tag{Gl. 5-4}$$

Schwefel befindet sich nur in den Molekülen von DDS-Härter und der thermoplastischen Komponente PES. Daher bildet der detektierte Verlauf des Schwefels ein Mischsignal aus den Anteilen von DDS und PES ab. Da nach Bild 5-7 das DDS-Molekül die geringste und ein PES-Molekül die höchste Molare Masse besitzt, kann geschlossen werden, dass sich auch die diffusiven Reichweiten sehr stark unterscheiden. Darauf hin kann angenommen werden, dass der hohe Gradient der Schwefelkonzentration im Bereich ca. $\pm 0,4$ mm von der abnehmenden PES-Konzentration dominiert wird. Außerhalb dieses Bereiches wird nahezu ausschließlich das diffusive Verhalten des DDS-Härters für die Abnahme der Schwefelkonzentration verantwortlich sein.

Für die folgenden Betrachtungen wird der Anfang einer Konzentrationsabnahme (Abreicherungsbeginn bzw. Anreicherungsende) mit der Wegposition $x_{A, K}$ einer Komponente K , und das Ende einer Konzentrationsabnahme mit $x_{E, K}$ (Abreicherungsende bzw. Anreicherungsbeginn). Eine Ausgleichsgerade an das Konzentrationsprofil des Schwefels im Bereich $\pm 0,4$ mm angelegt ergibt einen Beginn eines linearisierten Übergangs bei $x_A = -0,27$ mm und ein Ende des linearisierten Gradienten bei $x_E = 0,29$ mm, so dass der Verlauf der Diffusionskoeffizienten entsprechen Gleichung (Gl. 5-4) definiert ist.

Konzentrationsverlauf DDS:

Zunächst wurde der Konzentrationsverlauf des DDS-Härters ermittelt. Dazu musste zunächst der Beginn und das Ende der diffusiv bedingten DDS-Abnahme $x_{A, DDS}$ und $x_{E, DDS}$ bestimmt werden. Der Beginn der Abnahme kann aus den EDX-Analysen gewonnen werden.

Das Verhältnis der Sauerstoff- und Schwefelanteile ist in Bild 5-12 dargestellt. Das Sauerstoff-/Schwefelverhältnis (O/S-Verhältnis) ist sensitiv für DDS, TGAP, TGMDA, aber auch für den örtlichen PES-Anteil. Dieser wird aber anhand eines anderen Kriteriums festgelegt, so dass hier nur die Einflüsse der ersten drei Komponenten betrachtet werden müssen. Diffusive Anteile der Härter des Infusionsharzes M-DEA und M-MIPA haben keinen Einfluss auf das Verhältnis, da sie weder Schwefel noch Sauerstoff im Molekülaufbau besitzen.

Das DDS-Molekül hat aufgrund des geringsten Molekulargewichts unter den zuvor getroffenen Annahmen die größte Mobilität und ist für den ersten Anstieg des O/S-Verhältnisses bei $x_{A, DDS} = -1,09$ mm verantwortlich. Die Reichweite $x_{E, DDS}$ lässt sich nur schwer abschätzen, da sie außerhalb der hier analysierten Probengeometrie liegt. Diese Annahme geht auf die Analyse der Mode I-dominierten Bruchfläche zurück.

Die parabolischen Strukturen in Bild 5-2 erstrecken sich mit abnehmender Tendenz weit über den potenziellen Einflussbereich des PES hinaus bis zum Ende der Probe. Es kann vermutet werden dass dieses Bruchbild durch die Anteile des diffundierten DDS-Härters verursacht wurde. Bei der Analyse der Indentermessung wurde der unterschiedliche Zug-E-Modul der Harzsysteme auf die versteifenden Eigenschaften der Sulfongruppe des DDS-Härters zurückgeführt. Wenn sich im Infusionsharz vermehrt Gelkeime mit überwiegend DDS-Härtern bilden, entstehen kleine Regionen mit erhöhter Steifigkeit, die im Vorfeld einer nahen Rissfront durch die Spannungsüberhöhungen aus dem Steifigkeitssprung

als Anriss dienen. In diesem Fall wurde die Reichweite auf $x_{E, DDS} = 2,44 \text{ mm}$ festgelegt, was auch aus einer Extrapolation der Schwefelkurve (in einer vergrößerten Darstellung) als wahrscheinlich geschlossen werden kann.

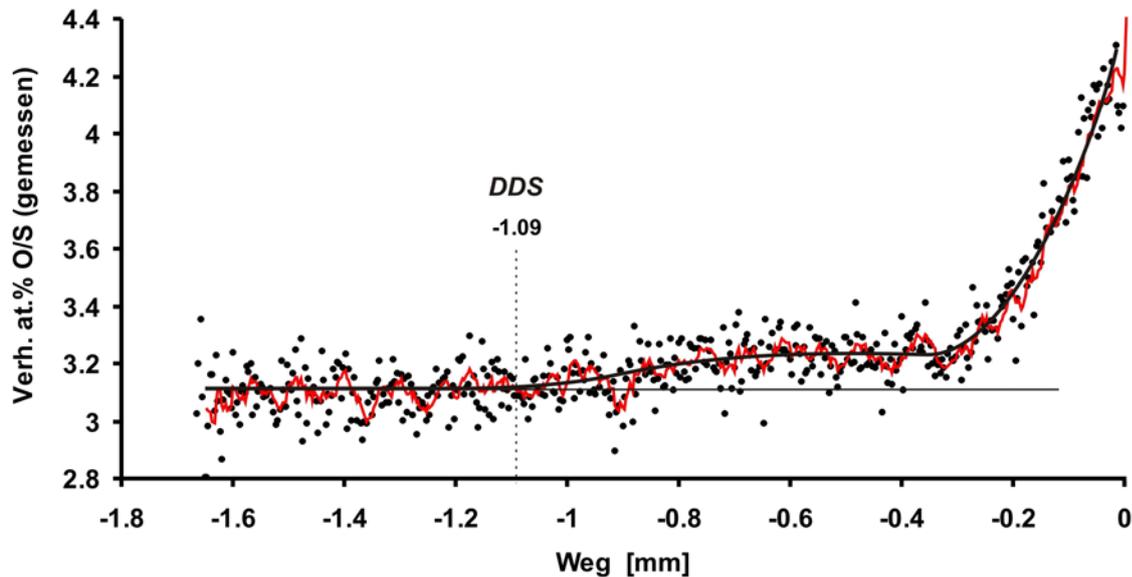


Bild 5-12: Analyse der Verhältnisse von Sauerstoff- zu Schwefelanteilen zur Bestimmung der Diffusionsreichweiten der Harzsystemkomponente DDS. Die gezackte Kurve (rot) berechnet sich aus dem Verlauf der Mittelwerte von sechs benachbarten Punkten. Die schwarze Kurve wurde manuell als Ausgleichskurve eingefügt.

Mit den beiden Reichweiten des Aminhärterers $x_{A, DDS}$ und $x_{E, DDS}$, der Verteilung der örtlichen Diffusionskoeffizienten und der Festlegung auf eine effektive Diffusionszeit von $\Delta t_{diff} = 1800 \text{ sec}$ kann die Verteilung des Härterers berechnet werden. In Bild 5-13 ist der Kurvenverlauf der gerechneten DDS-Konzentrationen dargestellt.

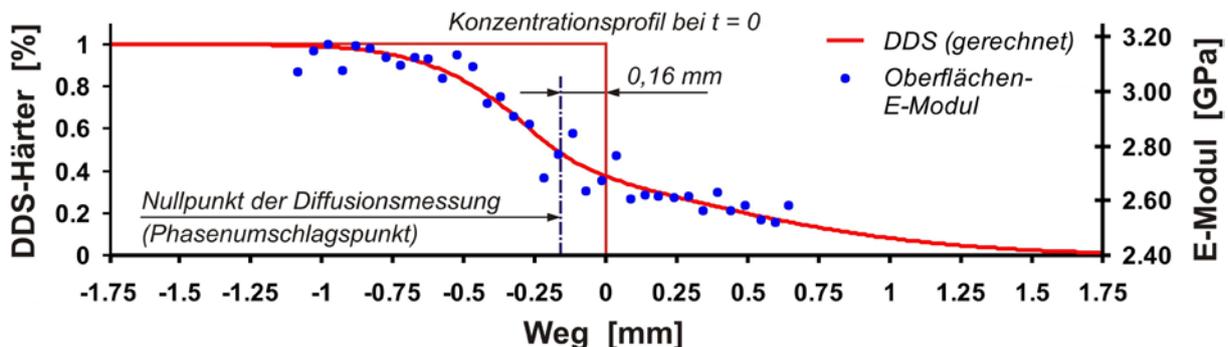


Bild 5-13: Vergleich des Verlaufs des gemessenen örtlichen Zug-E-Moduls der Probenoberfläche mit dem gerechneten Diffusionsverlauf auf Basis einer Fick'schen Diffusion

Die eingefügten Punkte entsprechen den Messpunkten des Zug-E-Moduls aus den Indenterversuchen bei gleicher Dimensionierung der Wegachse. Um die gerechnete Kurve und die Messpunkt in Deckung zu bringen, musste der Nullpunkt der Indentermessung um 0,16 mm nach links verschoben werden. Aus der guten Übereinstimmung der gerechneten Kurve und den Messwerten kann geschlossen werden, dass der Verlauf der Oberflächen-E-Module tatsächlich im Wesentlichen den Konzentrationsverlauf des DDS-Härterers wiedergibt. Daraus ergibt sich auch gleichzeitig, dass der Ort des Phasenumschlags mit der willkürlichen Definition des Nullpunktes nicht die Position der ehemaligen Grenzfläche von Prepreg- zu Infusionsharz darstellt. Als Konsequenz aus den unterschiedlichen Nullpunktlagen

aus den Indentermessungen bzw. den EDX-Messungen und den Diffusionsrechnungen wird bei allen zukünftigen Betrachtungen die Wegbasis aller Messungen auf den Nullpunkt der Diffusionsrechnungen angepasst (Verschiebung aller Messpunkte um $\Delta x_{\text{korrr}} = -0,16 \text{ mm}$). Damit stellt der Nullpunkt jetzt die Position der ehemaligen Grenzfläche der Harzsysteme dar. Aus den Betrachtungen zur Phasenseparation und der Abhängigkeit der Morphologie vorwiegend von der Thermoplastkonzentration ergibt sich kein Widerspruch.

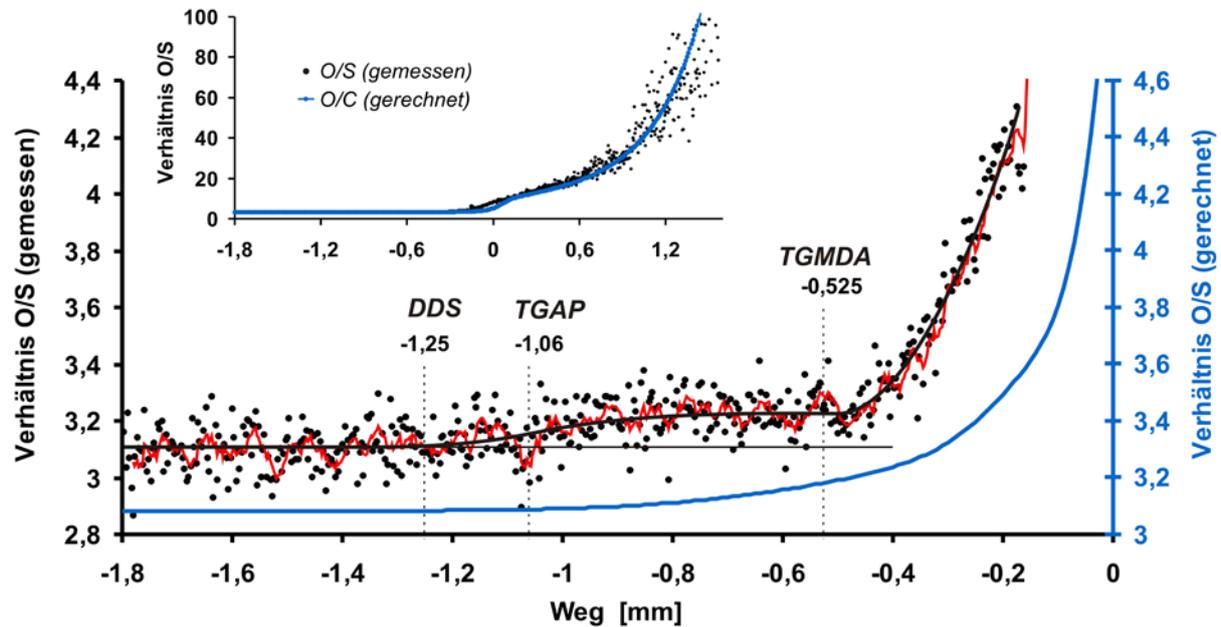


Bild 5-14: Analyse der O/S-Verhältnisse zur Bestimmung der Diffusionsreichweiten der Harzsystemkomponenten DDS, TGAP und TGMDA nach der Nullpunktkorrektur der Harzanalysen.

Mit diesen Feststellungen und der „Kalibrierung“ der DDS-Diffusion mit den Ergebnissen der Indentermessung kann ein Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Prepreg}}/D_{\text{Infusion}} = 0,223$ gebildet werden, das auf das diffusive Verhalten aller Komponenten übertragen wird. Damit muss für jede weitere Komponente nur jeweils ein Anfangspunkt x_A oder ein Endpunkt x_E gefunden werden, um eine vollständige Beschreibung der Komponentendiffusion unter den zuvor getroffenen Annahmen zu ermöglichen.

Konzentrationsverlauf TGAP:

In der Auflistung der Systembestandteile in Bild 5-7 hat das zweite Epoxydharzmonomer TGAP die zweitgeringste Molekülgröße und wird daher bezüglich des Beginns der diffusiven Abreicherung $x_{A, TGAP}$ kurz nach der Position $x_{A, DDS}$ des DDS-Härters erwartet. Im Verlauf des O/S-Verhältnisses in Bild 5-14 ist nach dem Beginn des Anstiegs der Kurve bei $x_{A, DDS} = -1,25 \text{ mm}$ ein Wendepunkt feststellbar, der mit dem Beginn der Abreicherung der TGAP-Konzentration verbunden und mit der Position $x_{A, TGAP} = -1,06 \text{ mm}$ festgelegt wird.

Diese Festlegung befindet sich im Einklang mit Beobachtungen aus den Bruchoberflächen in Bild 5-2 in Kapitel 5.1.1. Dort wurde im Bereich von Punkt 5 ein markanter Übergang zu einer sehr viel glatteren Bruchoberfläche registriert. Der sichtbare Beginn der Verfeinerung der Bruchoberfläche liegt am linken Bildrand bei $x \approx -0,9 \text{ mm}$ (Abzüglich der Korrektur $\Delta x_{\text{korrr}} = -0,16 \text{ mm}$), was mit einer effektiven Abnahme der TGAP-Konzentration bei $x_{A, TGAP} = -1,06 \text{ mm}$ korreliert.

Bucknall et al. [13] haben bei ihren Untersuchungen von Matrixsystemen mit TGMDA, TGAP, PES und DDS festgestellt, dass eine eindeutig detektierbare Phasenseparation bei der Verwendung von DDS-Härtern nur zwischen Mischungen aus TGAP und PES entsteht (bei einem Auflösungsvermögen

im μm -Bereich). Als Ursachen für die feineren thermoplastischer Phasenbildung (siehe auch Bild 5-4) und damit einer glatteren Bruchfläche kann daher auf geringere Mengen der zweiten Prepregharzkomponente MY510 zurückgeführt werden, welches für die nachweisbare Phasenseparation im Monomergemisch des Prepregharzes verantwortlich ist.

Konzentrationsverlauf TGMDA:

Als nächste für den Verlauf des O/S-Verhältnisses sensitive Komponente in Bild 5-12 kann der Beginn der Anreicherung des tetrafunktionalen Harzmonomers TGMDA bei $x_{E, TGMDA} = -0,525 \text{ mm}$ anhand des beginnenden steilen Anstiegs der Kurve festgelegt werden. Für diesen Anstieg könnte bezüglich der Sensitivität auch die Abreicherung der thermoplastischen Modifikation des Prepregharzsystems PES verantwortlich sein. Diese kann aber durch die Berechnung des Abreicherungsbegins $x_{A, PES}$ über die Festlegung des Abreicherungsendes $x_{E, PES}$ anhand der Morphologie einer Bruchoberfläche ausgeschlossen werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Konzentrationsverlauf PES:

In Bild 5-1 kann anhand der Bruchoberflächen und den TEM-Bildern beobachtet werden, dass die Morphologie nach dem Phasenumschlag von einer bikontinuierlichen Struktur in eine Epoxydominierte Phase mit sphärischen Partikeln in Richtung der Infusionsharzseite übergeht. Mit wachsendem Abstand vom Umschlagpunkt nehmen die Partikel in Zahl und Größe aufgrund der sinkenden PES-Konzentration ab. Das praktische Ende der sphärischen Phasen und damit der diffusiven Reichweite des PES kann bei $x_{E, PES} = 0,24 \text{ mm}$ festgestellt werden (außerhalb des in Bild 5-1 dargestellten Bereichs).

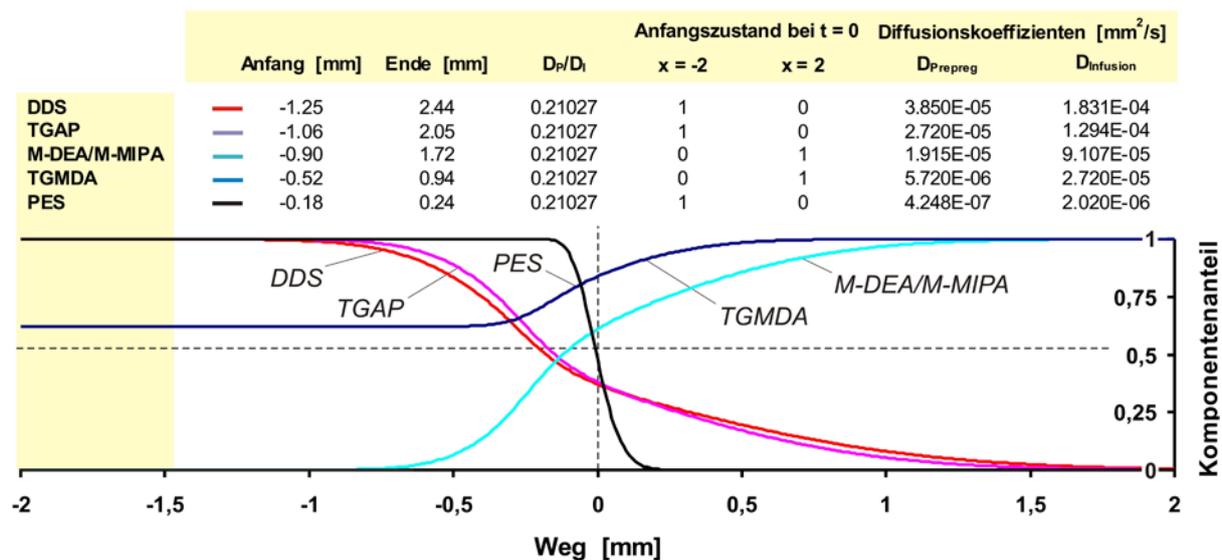


Bild 5-15: Zusammenfassung der Randbedingungen und der Ergebnisse zur Berechnung der Diffusionsverläufe der Harzkomponenten von Prepregharz und Infusionsharz

Konzentrationsverlauf M-DEA / M-MIPA:

Die Bestimmung eines Anfangs- oder Endwertes der diffusiven Konzentrationsänderungen des Infusionsharzhärters M-DEA/M-MIPA ist nur über den Vergleich der Molekülgrößen und damit der Molekülbeweglichkeit im Verhältnis zu den anderen Komponentenmolekülen und der späteren Überprüfung von gemessenen und gerechneten Kurven des O/S-Verhältnisses abschätzbar. Eine Unterscheidung der Härter M-DEA und M-MIPA ist nicht möglich, da sie eine sehr ähnliche chemische Struktur und gleiche Zusammensetzung haben. Beide Härter werden im Folgenden kombiniert betrachtet. Andere Indizien hinsichtlich der Morphologie liegen nicht vor. Daher wurde das Ende der Abreicherung der Infu-

sionsharzhärter, die in der Reihenfolge der Molekülmassen den drittkleinsten Wert aufweisen, mit $x_{E, M-DEA/M-MIPA} = -0,90 \text{ mm}$ festgelegt.

Aus den vorangegangenen Folgerungen kann für jede Komponente von Prepregharz und Infusionsharz ein Konzentrationsprofil berechnet werden. Die Verläufe und die diffusionsrelevanten Eigenschaften sind in Bild 5-15 zusammengefasst.

5.2.5 Ergebnisse und Diskussion der Diffusionsprofile

Zu Überprüfungszwecken werden aus den Konzentrationsprofilen der Komponenten die Verteilungen der einzelnen Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel bestimmt. Die Anfangswerte der Komponentenkonzentrationen ergeben sich aus den Zusammensetzungen der jeweils ungestörten Harzsysteme. Im weiteren Verlauf werden in der Diffusionszone diese Werte durch Multiplikation mit den jeweiligen Diffusionsprofilen angepasst. Die Elementanteile ergeben sich aus den Anteilen in den jeweiligen Molekülgruppen und werden in Atomprozent mit der Basis aus der Summe von Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff umgerechnet. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Bild 5-16 dargestellt.

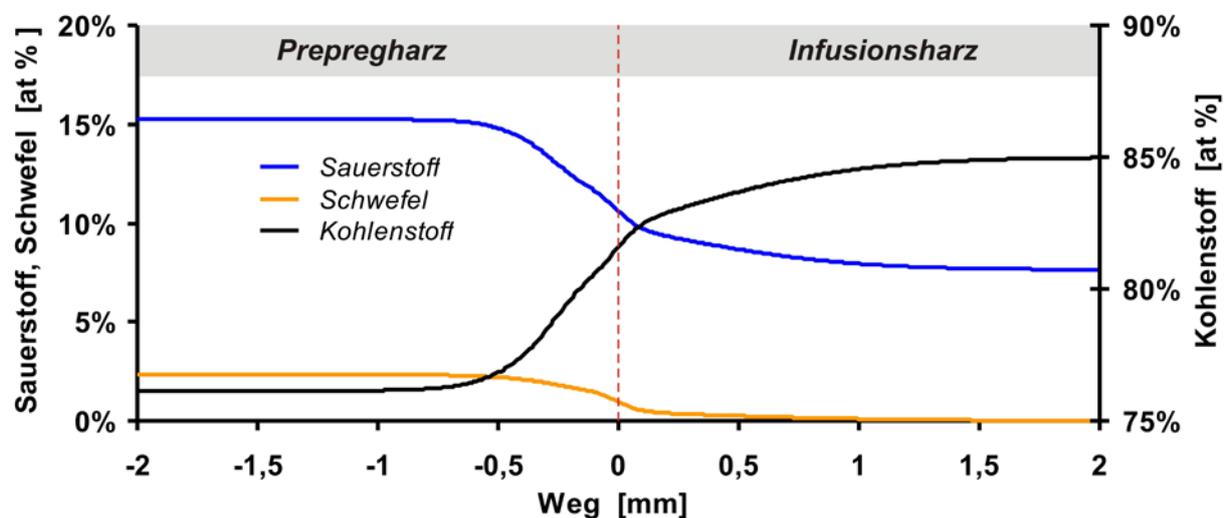


Bild 5-16: Gerechneter Verlauf der Elementkonzentrationen entsprechend der gemessenen Werte aus den EDX-Analysen des Übergangsbereichs der Reinharzsysteme

Mit den gerechneten Werten der Elementverteilung können die Verhältnisse O/S und O/C gebildet und mit den gemessenen Werten qualitativ verglichen werden. Der Verlauf des Verhältnisses O/S ist für den negativen Wegabschnitt bereits in Bild 5-14 eingezeichnet. In der kleinen Diagrammdarstellung ist der gesamte Wegbereich abgebildet, der bis auf den Bereich bei $x = 0 \text{ mm}$ eine gute Übereinstimmung aus gerechneten und gemessenen Werten ergibt. Da die Anreicherungseffekte nicht in den Rechnungen berücksichtigt werden konnte, weichen die gerechneten Werte im Verlauf ab $x = -0,4$ bis $x = +0,4 \text{ mm}$ von den gemessenen ab, vermitteln aber den groben Verlauf.

In Bild 5-17 sind gemessene und gerechnete Verläufe der O/C-Verhältnisse dargestellt. Aufgrund des hohen Anteils an Kohlenstoff und das Fehlen von Sauerstoff im Molekülaufbau der Infusionsharzhärter M-DEA und M-MIPA ist der O/C-Verlauf in hohem Maß sensitiv für die Konzentrationsverteilung dieser Härter.

Die Verläufe der gemessenen prozentualen Atomanteile wie auch die Verhältnisse der Anteile unterscheiden sich aufgrund einer ungenügenden Kalibrierung gegenüber den gerechneten Verläufen durch jeweils einen konstanten Faktor. Nach [70] ist für das Infusionsharz das Amin/Epoxy-Verhältnis mit $r = 1,176$ bekannt. Daher erfolgte die Anpassung des Faktors des Verhältnisses O/C über die Anpassung

sung der Endwerte der gerechneten an die gemessenen Konzentrationsverhältnisse im Bereich des nahezu reinen Infusionsharzes bei $x = -2 \text{ mm}$ mit $O/C_{\text{gemessen}} = 1,3 \times OC_{\text{gerechnet}}$.

In Bild 5-17 erreicht der gerechnete Wert des Verhältnisses O/C im Bereich des nahezu reinen Prepregs nicht das Niveau der gemessenen Werte. Das ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von unbekannten Bestandteilen im Prepregharz. Das können Hilfsstoffe aus der Prepregharzherstellung sein oder mögliche zusätzliche Modifikationen der Thermoplastkomponente, wie im folgenden Abschnitt noch beschrieben wird.

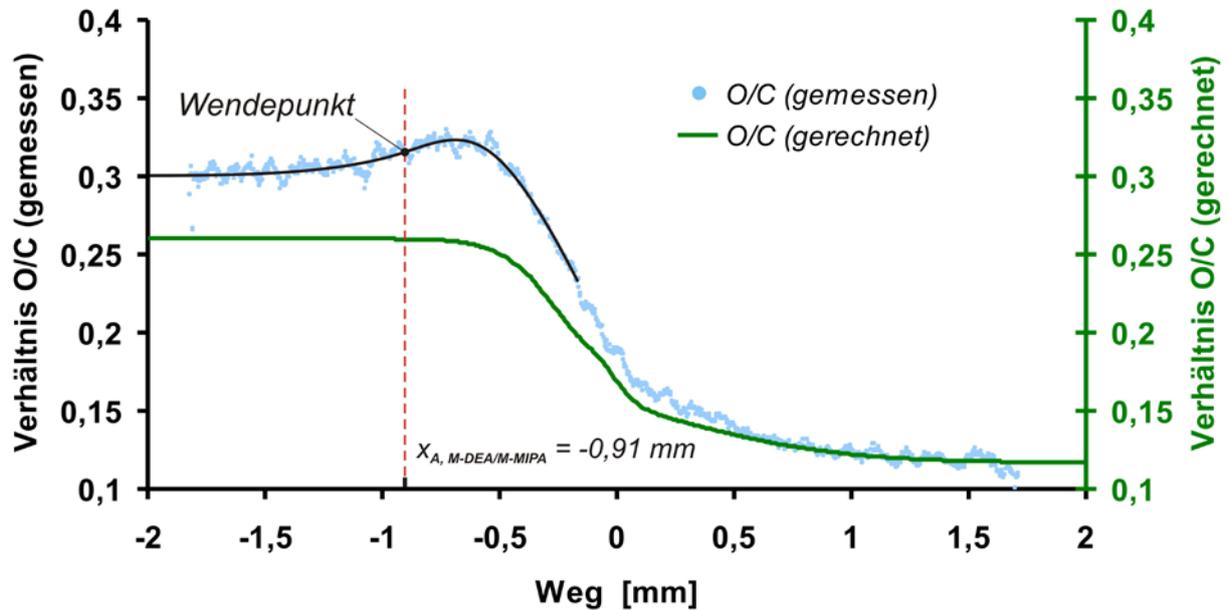


Bild 5-17: Darstellung der gemessenen Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnisses als Indikator für die Konzentration der Infusionsharzhärter M-DEA und M-IPA

Auch hier bewirkt der Anreicherungseffekt des Sauerstoffs eine Delle des gemessenen O/C-Verlaufs in positiver Richtung im Bereich $-1,5 < x < 0 \text{ mm}$. Unter der Annahme, dass der Anreicherungseffekt auf dem Ausdunsten einer flüchtigen Komponente beruht, hatte der O/C-Verlauf in der Phase vor dem Hinzufügen des Infusionsharzes und somit dem zeitlichen Beginn der Komponentendiffusion einen stetig steigenden Verlauf (ähnlich dem Verlauf der Feuchtekonzentration im Querschnitt bei der Trocknung von Composite-Proben [124]). Daher kann angenommen werden, dass der Wendepunkt des gemessenen O/C-Verlaufs den Beginn der Anreicherung der Infusionsharzhärter darstellt. Dieser Punkt ist in Bild 5-17 dargestellt und korreliert gut mit dem zuvor abgeschätzten Punkt $x_{E, M-DEA/M-IPA} = -0,90 \text{ mm}$. Für den weiteren Bereich $x > -0,2 \text{ mm}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung der relativen Verläufe aus gerechneten und gemessenen Werten.

Nachdem das diffusive Verhalten aller Komponenten definiert werden konnte, kann der Verlauf des stöchiometrischen Verhältnisses aus den Konzentrationsprofilen der Systemkomponenten berechnet werden. Analog zu Gleichung (Gl. 5-1) wird mit Gleichung (Gl. 5-5) das stöchiometrische Verhältnis $r_{\text{ges}}(x)$ für jeden Ort x bestimmt, wobei M_n die molare Masse, EEW das epoxyäquivalente Gewicht, AEW das aminäquivalente Gewicht und $N(x)$ die örtliche Teilchenzahl der jeweiligen Komponenten darstellen. :

$$r_{\text{ges}}(x) = \frac{\left(\frac{M_{n,DDS} \cdot N_{DDS}(x)}{AEW_{DDS}} + \frac{M_{n,M-DEA} \cdot (N_{M-DEA}(x) + N_{M-DEA}(x))}{AEW_{M-DEA}} \right)}{\left(\frac{M_{n,TGMDA} \cdot N_{TGMDA}(x)}{EEW_{TGMDA}} + \frac{M_{n,TGAP} \cdot N_{TGAP}(x)}{EEW_{TGAP}} \right)} \quad (\text{Gl. 5-5})$$

Da die molare Masse und das aminäquivalente Gewicht der beiden Infusionsharzkomponenten gleich sind, wurde in Gleichung (Gl. 5-5) stellvertretend für die Summe beider Härterkomponenten M_n und EEW der Komponente M-DEA eingetragen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Bild 5-18 dargestellt. Ohne Berücksichtigung einer möglichen reaktiven Modifikation der Thermoplasttoughener PES des Prepregharzes ergibt sich die untere Kurve mit einem Beginn des stöchiometrischen Verhältnisse $r(x = -2) = 0,77$. Diese Kurve zeigt einen Verlauf des Verhältnisses r , der nach einem kurzen Abfall bei $x = -0,7 \text{ mm}$ mit einem leichten Knick bei $x = -0,15 \text{ mm}$ stetig mit einem leichten Überschwinger bei $x = 1,4 \text{ mm}$ auf das Niveau des reinen Infusionsharzes steigt.

Etwas verändert stellt sich der Verlauf bei der Berücksichtigung einer möglichen reaktiven Modifikation der Thermoplasttoughener PES dar. Da zwar in einem unterstöchiometrischen Gemisch der Zug-E-Modul durch Antiplastifizierungseffekte erhöht ist, aber die Glasübergangstemperatur T_g und vor allem die Risszähigkeit K_{IC} stark vermindert sind, ist anzunehmen, dass reaktive Anteile (z.B. Amingruppen) als Modifikationen des Thermoplasten PES Verwendung fanden. Die obere Kurve wurde durch Hinzufügen einer fiktiven Aminfunktionalität (Verhältnis der molaren Masse zum AEW des jeweiligen Stoffes bzw. Anzahl der reaktiven Enden) der PES-Moleküle so angepasst, dass das stöchiometrische Verhältnis des ungestörten Prepregharzes $r(x = -2 \text{ mm}) = 1$ beträgt.

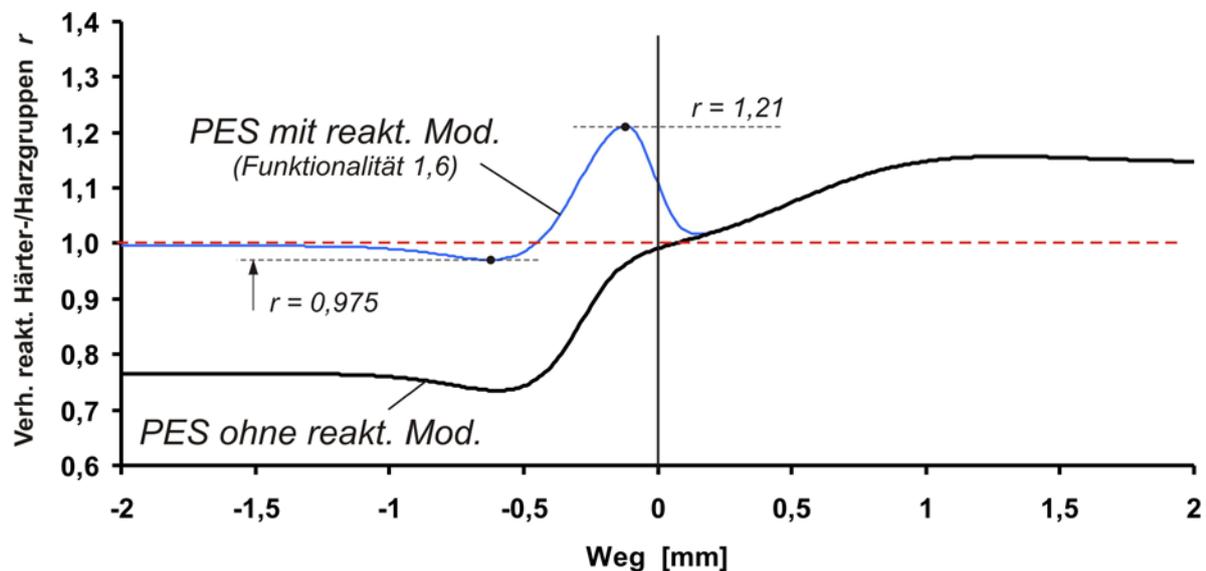


Bild 5-18: Gerechneter Verlauf des Verhältnisses reaktiver Härter-/Harzgruppen im Übergangsbereich ohne und mit einer angenommenen reaktiven Thermoplastmodifikation PES des Prepregharzsystems mit $EEW_{TGMDA} = 130 \text{ g/mol}$, $EEW_{TGAP} = 106,3 \text{ g/mol}$, $AEW_{DDS} = 62 \text{ g/mol}$, $AEW_{M-MIPA} = 77,6 \text{ g/mol}$

In der so modifizierte Kurve zeigt der Verlauf im Bereich von $x = -0,7 \text{ mm}$ ein Maximum einer leichten Aminabreicherung mit $r = 0,97$ an, die gleich darauf wieder abgebaut wird und in eine Aminanreicherung übergeht. Die Anreicherung hat ihr Maximum bei $x = -0,3 \text{ mm}$ mit einem stöchiometrischen Verhältnis von $r = 1,21$. Nach den Ausführungen in Kapitel 5.2.2 erzeugt die Verringerung des stöchiometrischen Verhältnisses r eine Erhöhung des Zug-E-Moduls einer Epoxyprobe. Die Abnahme von $\Delta r = -2,5 \%$ ist sehr gering und daher im Verlauf der gemessenen Oberflächen-E-Module nicht signifikant. Da die Sensitivitäten von E-Modul, Glasübergangstemperatur T_g und Risszähigkeit K_{IC} auf Zunahmen von $r > 1$ geringer und bis ca. $r = 1,25$ kaum nachweisbar sind, werden sich durch die Zunahme des stöchiometrischen Verhältnisses auf $r = 1,21$ kaum messbare Änderungen der mechanischen Kennwerte in diesem Bereich detektierbar sein.

Aus dem hier vorliegenden diffusiven Verhalten der Komponenten kann geschlussfolgert werden, dass mögliche, für die mechanischen Kennwerte ungünstige Störungen des stöchiometrischen Gemisches

durch die gegenseitige Diffusion von Bestandteilen der Harzsysteme weitgehend ausgeglichen werden. Diese Schlussfolgerung kann verallgemeinert werden unter der Voraussetzung, dass die diffusiven Beweglichkeiten von Harz und Härtermonomeren auf beiden Seiten sehr ähnlich sind. Diese Voraussetzung trifft hier nicht ganz zu, da die Härter DDS und M-DEA/M-MIPA zu 25% unterschiedliche molare Massen besitzen. Dieser Umstand wird aber durch die geringe Molmasse des zweiten Harzmonomers TGAP ausgeglichen, der durch die hohe Diffusivität seinerseits zu einer Abnahme der reaktiven Epoxygruppen geführt hat. Für den Fall, dass die Harzmonomere auf der Prepregseite ausschließlich aus TGMDA bestanden hätten, würde sich ein Maximum einer Aminabreicherung mit $r = 0,937$ ergeben. Diese Abreicherung führt bei DGEBA (Munz et al. [87]) zu einer Senkung des E-Moduls um 5,7 % und sollte bei Indentermessungen bereits detektierbar sein.

6 Auswirkung des Prozessablaufs auf die lokalen Faservolumengehalte

Die Analyse der Entstehung erhöhter Faservolumengehalte beim Ausbluten des Prepregs stellt einen wichtigen Punkt in der Untersuchung der Prozesse der CPI-Technologie dar. Während der Aufheizphase auf Infusionstemperatur entsteht durch das Ausbluten eine lokale Erhöhung des FVG im Übergangsbereich vom Prepreg- zum Nassbereich. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der zeitlichen und räumlichen Verteilung des Faservolumengehaltes soll eine Simulation des Prozesses durchgeführt werden (CPI-Simulation). Die Simulation soll auf eine in Laminatdickenrichtung eindimensionale Beschreibung der Fließvorgänge beschränkt sein. Durch eine große Anzahl von Rechnungen mit einer Vielzahl variiertes Parameter kann der Charakter des Prozesses bestimmt und hinsichtlich ausgeglichener Verteilung von Faservolumengehalten optimiert werden. Dazu können folgende Fragestellungen zusammengefasst werden:

- Wie weit blutet das Prepregharz in Abhängigkeit der Temperatur in die trockenen Fasern aus?
- Wie verändert sich der FVG des Gesamtlaminats nach der Infusion der trockenen Faserlagen?
- Welche Veränderungen der Verteilungen des FVG im CPI-Laminat werden durch Variationen der Prozessparameter erzeugt?
- Welches Parameterfenster aus Temperatur, Haltezeit und Infusionszeitpunkt muss eingehalten werden, um innerhalb des zulässigen Bereiches des FVG von $V_{f, zul} = 60 \pm 4\%$ zu bleiben?

Die Veränderung der lokalen Faservolumengehalte durch den Ausblute- und Benetzungsprozess stellt den zentralen Kern des zu simulierenden Prozesses dar. Ein Teil des Prepregharzüberschusses fließt bei gleichzeitiger Erhöhung des Faservolumengehaltes des Prepregs in das trockene Fasermaterial. Die für diesen Prozess zugrunde liegenden physikalischen Modelle unterscheiden sich gegenüber den Modellen der kommerziellen Programme zur RTM-Simulation.

Der physikalische Vorgang in der CPI-Simulation beim Ausbluten des Prepregs ist ähnlich, wie die Füllung eines flächigen und dünnen Faserhalbzeugs im SLI-Verfahren. Um das trockene Fasermaterial in Dickenrichtung (senkrecht zur Laminatenebene) zu benetzen, wird in der CPI-Simulation das Harz durch den Ausblutevorgang des Prepregs zur Verfügung gestellt. In einem SLI-Verfahren wird das Harz durch eine externe Leitung zur Verfügung gestellt und verteilt sich im flächigen Fasermaterial (in Richtung der Laminatenebene). Das trockene Fasermaterial hat in beiden Fällen durch den evakuierten Zustand zunächst einen hohen Faservolumengehalt. Durch die Infusion des Fasermaterials verringert sich der Faservolumengehalt in den getränkten Bereichen und die Laminatdicke steigt. Die Besonderheit in der CPI-Simulation ist die Übereinstimmung der Verschiebungsrichtung der Fasern bei der Laminatdickenänderung und der Fließrichtung des Harzes (beides in z-Richtung, vergl. Bild 4-1). Somit erfolgen alle Verlagerungsprozesse in Dickenrichtung.

In kommerziellen Programmen zur RTM-Simulation (PAM-RTM der Fa. ESI oder RTM-Worx der Firma Polyworx) werden konstante und unbewegliche Faserlagen angenommen, die sich in einer Werkzeugkavität mit konstantem Volumen befinden (Closed-Mold-Prozess). Mit diesen Bedingungen ist auch der Faservolumengehalt konstant. Der Fluss des Mediums entsteht durch einen konstanten Druck bzw. einen konstanten Volumenstrom, der am Injektionspunkt angelegt wird. Bei einem eindimensionalen Fließproblem mit konstantem Injektionsdruck ist die Fließgeschwindigkeit proportional zur Druckdifferenz aus Injektionsdruck und dem Gasdruck im trockenen Fasermaterial.

In zwei wesentlichen Zuständen wird der grundlegende Unterschied einer RTM-Simulation (Closed-Mold) und der Simulation eines SLI-Verfahrens (Open-Mold) deutlich. Beim ersten Zustand wird der Injektionsdruck P_{inj} abgeschaltet, worauf die Fließfront bei der RTM-Simulation aufgrund des fehlenden Druckgradienten sofort stoppt.

Der andere Zustand entsteht, wenn bei der RTM-Simulation die Fließfront das Ende des flächigen Fasermaterials erreicht. Wenn das komplette Fasermaterial gefüllt ist, verschwindet der Druckgradient ebenfalls sofort und es liegt ein statischer Zustand mit einheitlichen Faservolumengehalten vor. An jeder Stelle des getränkten Fasermaterials herrscht dann der Injektionsdruck P_{inj} vor. In beiden Fällen finden im SLI-Verfahren weiterhin Fließprozesse des Harzes statt.

Zur Veranschaulichung der möglichen Folgen dieses Unterschieds zwischen Open-Mold- und Closed-Mold-Simulation kann als Beispiel die Herstellung von rechteckigen Probenplatten im SLI-Verfahren dienen, die über die Kanten ringförmig infiltriert werden. Das trockene Fasermaterial wird mit einer dünnen Metallplatte (Caul-Plate) abgedeckt. Über ein Loch in der Mitte der dünnen Abdeckplatte werden anfallende Restgase beim Zusammenfluss der Harzfronten in ein zusätzliches, leicht tränkbares Fasermaterial auf der Oberseite der Abdeckplatte abgeführt. Im ungefüllten Zustand lastet der komplette Umgebungsdruck auf dem trockenen Fasermaterial. In dem so kompaktierten Zustand hat das trockene Fasermaterial einen hohen Faservolumengehalt ($> 70\%$). Im Bereich der Fließfront des Harzes wird der verbleibende Zwischenraum zwischen den Fasern zunächst unter Beibehaltung des hohen Faservolumengehalts gefüllt. Nach dem Durchgang der Fließfront entspannt sich das Fasermaterial aufgrund des steigenden Harzdrucks und der örtliche Faservolumengehalt sinkt. Wenn das Volumen komplett getränkt, aber noch nicht bezüglich der Verteilung der örtlichen Druckverhältnisse ausgeglichen ist, ergibt sich eine ortsabhängige Verteilung des Faservolumengehaltes.

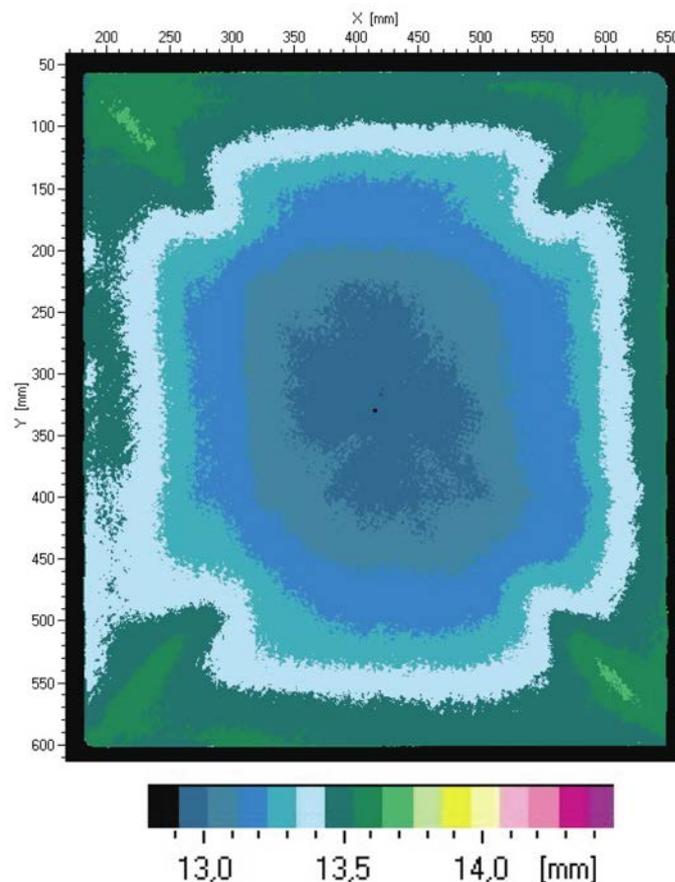


Bild 6-1: Dickenverteilung im US-Scan einer Composite-Platte im SLI-Verfahren hergestellt

In Bild 6-1 ist die Dickenverteilung einer solchen Verbundwerkstoffplatte dargestellt (Lagenzahl $n = 38$ mit einem Flächengewicht von jeweils $M_{Fl} = 390 \text{ g/m}^2$). Dieses Bild entstand aus den Laufzeitauswertungen einer Ultraschallanalyse unter der vereinfachenden Annahme einer konstanten Materialdichte. Aufgrund des nicht vollständig abgebauten Druckgradienten des Harzsystems im Fasermaterial während des Härtungsprozesses nimmt die Plattendicke zur Mitte hin ab. Die abzulesenden Plattendicken reichen von $d_{innen} = 12,95 \text{ mm}$ in der Mitte bis zu $d_{ausen} = 13,65 \text{ mm}$ in den Außenbereichen

der Ecken, was nach (Gl. 6-1) mit der Dichte der Kohlenstofffasern $\rho_f = 1,78 \text{ g/cm}^3$ einer Variation der Faservolumengehalte von $V_{f, \text{innen}} = 0,643$ und $V_{f, \text{außen}} = 0,614$ entspricht.

$$V_f = \frac{n \cdot M_{Fl}}{\rho_f \cdot d_{Laminat}} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Die leicht schmetterlingsförmige Verteilung entsteht bei der Ausbildung des Dickenprofils durch die Verformungsbehinderung der rechteckigen, 1 mm starken Abdeckplatte aus Aluminium.

Bei der Analyse der hier durchzuführenden CPI-Simulation wird ein mehrlagiges UD-Prepreggelege angenommen, das mit einer gleich großen Anzahl trockener Faserlagen bedeckt ist. Die trockenen Faserlagen haben die gleichen Kompaktierungs- und Permeabilitätseigenschaften, wie die Prepregfasern (UD-Gelege II und Prepreg I bzw. II). Dieser Aufbau liegt auf einer Werkzeugoberfläche und wird einseitig mit einer flexiblen Membran abgedeckt. Der gesamte Aufbau wird mit einer Evakuierungsleitung versehen und an den Rändern luftdicht gesiegelt. Das Prepreggelege soll ein unidirektionales Gelege (UD-Gelege) sein, dessen faserparallele Ausrichtung mit der x-Richtung des globalen Koordinatensystems übereinstimmt. Die transversale Faserrichtung liegt in der y- und in der z-Richtung, wobei die Kompaktierung des Fasermaterials nur in z-Richtung erfolgt.

Außerhalb dieser Siegelung herrscht ein Druck P (z.B. der Druck in einem Autoklaven), der sich über die flexible Membran in jeden Punkt des Gelegeaufbaus überträgt. Gutowski [43] und Davé [24] nutzen diese Annahme und beschreiben den Druck an jeder Stelle im Prepreglaminat als Summe aus dem Druck des Harzes p_r und dem Spannungsanteil σ_f , der durch das Faserbett getragen wird:

$$P = p_r + \sigma_f \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Für die (Gl. 6-2) kann auch die sogenannte Federanalogie entsprechend den Darstellungen in Bild 6-2 herangezogen werden [17]. In dieser Federanalogie wird angenommen, dass ein trockenes Faserpaket beim Aufbringen eines bestimmten Kompressionsweges z eine von der Art des Faserhalbzeugs abhängige Federspannung $\sigma_f(x)$ erzeugt.

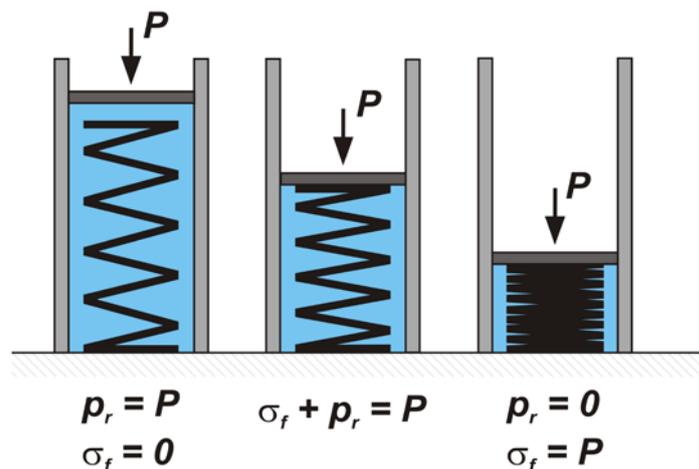


Bild 6-2: Federanalogie nach Davé [24] zur Darstellung des Gesamtdruckes aus der Summe aus Federspannung σ_f und dem Harzdruck p_r

In Bild 6-2 ist das Faserpaket als Feder dargestellt und komplett von Harz bzw. einer inkompressiblen Flüssigkeit eingehüllt. In der linken Darstellung ist das Faserpaket vollständig entspannt und erzeugt keine Kräfte. Der Druck P des Stempels wird vollständig vom Harzdruck p_r aufgefangen.

In der mittleren Darstellung ist das Faserpaket leicht gespannt, so dass der Stempeldruck P sowohl vom Flüssigkeitsdruck des Harzes als auch von der Faserspannung σ_f getragen wird. Der Harzdruck wird zu Null, wenn die Faserspannung σ_f genau dem Stempeldruck P entspricht (rechte Darstellung).

Der reale CPI-Prozess kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden:

1. Kompaktierung,
2. Aufheizung auf Infusionstemperatur,
3. Haltezeit zur Homogenisierung der Temperatur räumlich ausgedehnter Bauteile,
4. Infusion der zweiten Harzkomponente,
5. Aufheizen auf Aushärtetemperatur und
6. Aushärtephase.

Wenn die Abhängigkeit der Faserspannung vom Kompaktierungsweg und der Faservolumengehalt zweier Orte bekannt sind, lässt sich über den Druckunterschied und den Fließwiderstand die Fließgeschwindigkeit des Harzes zwischen den beiden Orten bestimmen. Aus den Fließgeschwindigkeiten kann für einen bestimmten Zeitschritt Δt der neue Faservolumengehalt bestimmt werden.

Die Fließgeschwindigkeit ist nach dem Gesetz von Darcy (Gl. 6-4) proportional zum Druckunterschied des Harzes der beiden Orte. Eine Simulation auf Basis dieses Kompaktierungsmodells kann sowohl das Ausbluten eines Prepregs als auch die Infusion von trockenem Fasergelegen berechnen.

Die Simulation des kombinierten Prozesses soll den lokalen Faservolumengehalt in Abhängigkeit von Zeit, Ort und verschiedener Prozessparameter im CPI-Prozess beschreiben können.

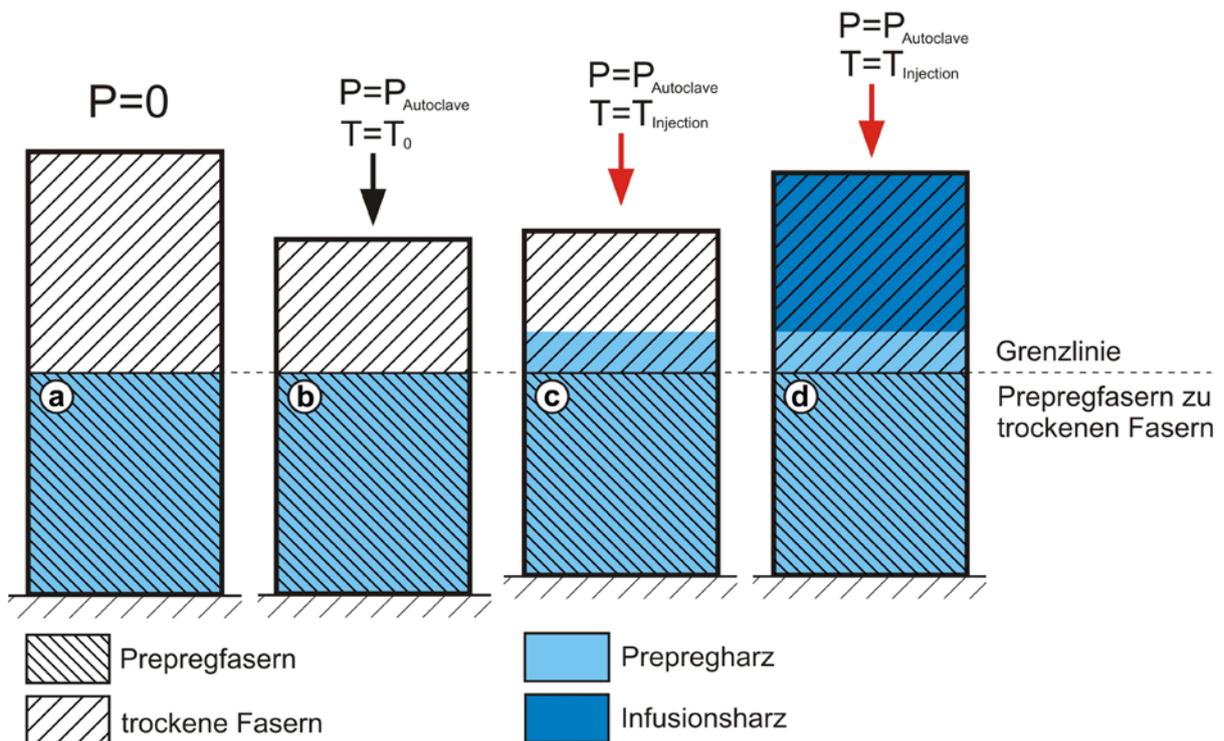


Bild 6-3: Zu simulierende Prozessfolge aus Kompaktierung, Ausbluten und Infusion

Da der reale CPI-Prozess relativ komplex ist, sollen vorab einige Vereinfachungen getroffen werden. Der Effekt der Verteilung von Matrixharz in trockenem Faserlagen durch Kapillarkräfte wird hier vernachlässigt. Um nichtisotherme Prozessschritte zu vermeiden, werden mehrere Prozessschritte zu einem isothermen Schritt zusammengefasst. Zur Vereinfachung werden sowohl die Schritte 2 und 3 als auch 4 und 5 zu jeweils einem Schritt zusammengefasst. Die Aufheizphase auf Infusionstemperatur

findet in einer abgeschätzten Verlängerung der Haltezeitphase 3 Eingang, ebenso die Aufheizphase 5 in einer Verlängerung der Infusionsphase 4. Daraus entsteht der zu simulierende Prozess, wie er in Bild 6-3 dargestellt ist.

Der Zustand a) in Bild 6-3 zeigt die Prepreglagen mit den unkompaktierten trockenen Faserlagen, die in der nächsten Skizze kompaktiert dargestellt sind. Den Ausblutvorgang stellt die dritte Skizze dar (Zustand c). Durch das Ausbluten des Prepregs verringert sich die Dicke des Prepreggeleges, wo hingegen sich die Dicke des darüberliegenden Faserstapels durch den Fortschritt der Fließfront des Prepregharzes erhöht. In der Skizze von Zustand d) erfolgt die Benetzung der verbliebenen trockenen Fasern mit Infusionsharz, die ebenfalls zu einer Erhöhung der Dicke des infiltrierten Faserbereiches durch die Dekompaktierung des Fasergeleges führt.

6.1 Darcy's Law

Henry Darcy (1803-1858) war ein französischer Wissenschaftler, der in Experimenten die stationäre vertikale Durchströmung von Wasser durch ein Sandbett untersuchte. Er fand den nach ihm benannten linearen Zusammenhang zwischen dem hydraulischen Potential des Wassers und dem sich einstellenden Massenstrom. Der Proportionalitätsfaktor wird aus der Durchlässigkeit (Permeabilität) und der Höhe des Sandbettes gebildet [23]. Dieser einfache Zusammenhang wird auch bei der Beschreibung des Harzflusses durch ein Faserbett verwendet.

Das Gesetz von Darcy gilt nur im Fall von zähen Durchströmungen, wenn geringe Porenweiten (charakteristische Länge x_c) und Geschwindigkeiten (charakteristische Geschwindigkeit des Fluids u_c) sowie hohe Viskositäten η des Fluids vorliegen [119]. Mit der Dichte des Fluids ρ_f bedeutet diese Bedingung nach Gleichung (Gl. 6-4) die Forderung nach kleinen Reynoldszahlen Re .

$$Re = \frac{\rho \cdot x_c \cdot u_c}{\eta} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Der Begriff „laminare“ Durchströmung erscheint im vorliegenden Fall vergleichbar, ist aber nach [119] wegen der sehr ungeordneten und variablen Strömungskanäle in einem Faserbett als „Schichten“-Strömung nicht gerechtfertigt. Trotzdem wird der Begriff „laminare Strömung“ in diesem Zusammenhang in der Literatur oft verwendet.

In [115] ist exemplarisch für die Infusion eines Glasfaserlaminates die Reynoldszahl mit $R = 0,95 \cdot 10^{-2}$ abgeschätzt worden. Diese Zahl liegt weit unterhalb von $Re_{max, lam} = 10$, bis zu der eine „laminare“ Strömung beim Durchfluss eines Fluids durch eine Festkörperschüttung angenommen werden kann [29]. In [7] wird aus der Auswertung einer Vielzahl von Messungen zur Validierung der Anwendung des Darcy'schen Gesetzes die Grenze der Reynoldszahl mit $Re_{grenz} = 3$ angegeben. Eine mögliche Turbulenz der Harzströmung, die erst nach einer Reynoldszahl $Re_{max, lam} = 10$ beginnt, wird nicht als Ursache für die Grenze zur Anwendung des Darcy'schen Gesetzes herangezogen. Es wird angenommen, dass die zunehmend starken Beschleunigungskräfte für die Grenze verantwortlich sind, die durch die starken Richtungswechsel des Harzflusses beim Umfließen der Fasern bei höheren Fließgeschwindigkeiten entstehen.

Bei der Beschreibung des Fließverhaltens von flüssigen Matrixharzen durch Faserhalbzeuge werden für die Anwendbarkeit des Gesetzes von Darcy verschiedene Annahmen getroffen. Zunächst wird angenommen, dass es sich bei den Matrixharzen um Newtonsche Flüssigkeiten handelt. Newtonsche Flüssigkeiten zeichnen sich durch ein proportionales Verhalten zwischen Scherspannungen und der Verzerrungsgeschwindigkeit während der Verformung eines Flüssigkeitsvolumens aus (Newtonsches Reibungsgesetz [43]). Der Proportionalitätsfaktor η stellt die dynamische Viskosität dar und ist unter den getroffenen Annahmen unabhängig von der Verzerrungsgeschwindigkeit.

Bei den Fasern wird vorausgesetzt, dass sie in einer Hauptrichtung wie ein homogenes poröses Medium mit einer bestimmten Permeabilität K wirken. Dabei wird angenommen, dass die Oberflächen-

spannungen gegenüber den viskosen Kräften vernachlässigbar sind [44]. Durch diese Annahmen kann das Gesetz von Darcy für den eindimensionalen Fluss einer Flüssigkeit mit der Darcygeschwindigkeit u_D durch ein vollständig gesättigtes poröses Medium angewandt werden:

$$u_D = -\frac{K(p_2 - p_1)}{\eta L} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

K beschreibt die Permeabilität des porösen Mediums, η_r die dynamische Viskosität des Harzes, p den Druck und L die Länge des zu durchfließenden Mediums. Dieser proportionale Zusammenhang aus Druckdifferenz Δp und Fließgeschwindigkeit u_D ist Bild 6-4 dargestellt.

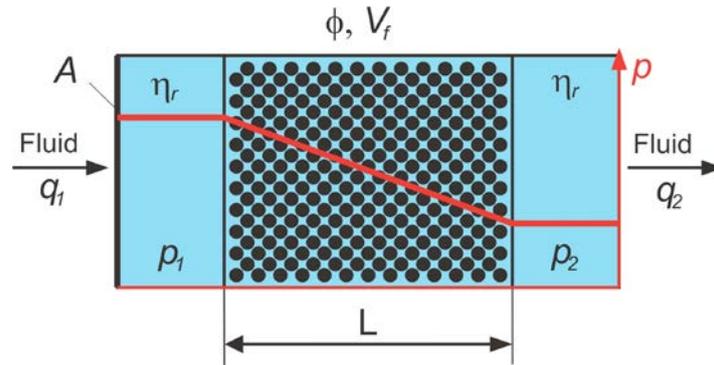


Bild 6-4: Durchströmung eines porösen Mediums nach Darcy

Im Fall der Analyse des Kompaktierungsverhaltens bzw. der Fließvorgängen in Kompaktierungsrichtung ist u_D die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und durchflossenem Medium. Da sich in dem in dieser Arbeit betrachteten Fall aber auch die Fasern infolge der Kompaktierung bewegen können, gilt für die Darcygeschwindigkeit u_D mit der Geschwindigkeit des Matrixharzes u_r und der Fasern u_f :

$$\vec{u}_D = \vec{u}_r - \vec{u}_f \quad (\text{Gl. 6-5})$$

Für den dreidimensionalen Raum kann (Gl. 6-4) für ein infinitesimal kleines Volumen mit der Abhängigkeit der Permeabilität und des Harzdruckes vom Faservolumengehalt geschrieben werden als:

$$\vec{u}_D = -\frac{\bar{K}(V_f)}{\eta} \nabla p_r(V_f) \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Der Tensor \bar{K} enthält die Komponenten der Permeabilitäten $K_{i,j}$ ($i, j = x, y$ oder z). Im hier vorliegenden Fall einer eindimensionalen Analyse der Fließvorgänge vereinfacht sich die (Gl. 6-6) reduziert auf die Dickenrichtung z zu:

$$\vec{u}_D = -\frac{K_{zz}(V_f)}{\eta} \frac{\partial}{\partial z} p_r(V_f) \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Im Anhang C.2 ist die Herleitung der Differenzialgleichung zur zeitabhängigen Bestimmung des Faservolumengehaltes ausführlich dargestellt. Über die Aufstellung einer angepassten Kontinuitätsgleichung für Faser- und Harzflüsse durch ein definiertes Volumenelement und der Integration des Geset-

zes von Darcy aus Gleichung (Gl. 6-6) entsteht so die führende Differenzialgleichung (siehe auch (Gl. C 20):

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = \frac{1}{2} \nabla \left(\frac{\bar{K}(V_f)}{\eta} \nabla \sigma_f(V_f) \right) \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Mit Hilfe eines Finite-Differenzen-Verfahrens wird diese Gleichung numerisch gelöst und mit Hilfe der Software MATLAB zu einer Simulation des CPI-Prozesses aufgebaut (MATLAB ist ein Programm zur Lösung mathematischer Probleme und zur grafischen Darstellung der Ergebnisse). In (Gl. 6-8) ist die Abhängigkeit der Permeabilität \bar{K} und der Faserspannung σ_f vom Faservolumengehalt V_f wiederzufinden. Das nächste Kapitel zeigt analytisch bzw. empirisch ermittelte Beschreibungen dieser Abhängigkeiten und wird über die Anpassung der jeweiligen Koeffizienten an das Werkstoffverhalten der verwendeten Materialien die Grundlage zur Durchführung der Simulation herstellen.

6.2 Einflussgrößen der Differenzialgleichung

Das Kompaktierungsverhalten eines Fasermaterials hat sowohl Einfluss auf die örtliche Druckverteilung der Harzmatrix als auch auf die Permeabilität der Fasern. In den folgenden Kapiteln wird ein Überblick über die Möglichkeiten gegeben, den Verlauf der Faserspannung $\sigma_f(V_f)$ und die Änderung der Permeabilität $K_{zz}(V_f)$ in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes analytisch zu beschreiben. Der zeitliche Verlauf der Viskosität des Prepregharzes $\eta(t)$ wird ebenfalls analysiert und beschrieben. Alle Abhängigkeiten werden so formuliert, dass sie später in der Simulation verwendbar sind.

6.2.1 Faserspannung in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt

Die Kenntnis der Faserspannung des Fasermaterials senkrecht zur Laminebene (z-Richtung) ist notwendig, um eine Simulation auf Basis einer faservolumenabhängigen Druckfeldbestimmung durchzuführen. Zur Bestimmung des Kompaktierungsverhaltens haben Cai und Gutowski [15] eine Gleichung entwickelt, mit der sich die Faserspannung σ_f anhand des Faservolumengehaltes und einiger charakteristischer Fasereigenschaften berechnen lässt:

$$\sigma_f = \frac{3\pi E_f}{\beta^4} \frac{\sqrt{\frac{V_f}{V_{f,0}} - 1}}{\left(\sqrt{\frac{V_{f,max}}{V_f} - 1} \right)^4} \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Dabei ist $V_{f,0}$ der minimale Faservolumengehalt bei einem Harzdruck $p_r = 0$, $V_{f,max}$ der maximal erreichbare Faservolumengehalt, E_f die Biegesteifigkeit der Faser und β ein Faktor für die Welligkeit der Fasern. Grundlage dieser analytischen Gleichung ist ein UD-Gelege, das aus Filamenten mit einer statischen mittleren Welligkeit besteht und dadurch bestimmte elastische Eigenschaften in z-Richtung ausweist. In Bild 6-5 ist ein solches Filament in einer Prinzipskizze dargestellt.

Die Fasern in einem realen Gelege erzeugen ab einem Faservolumengehalt $V_f \approx 0,5$ (Kohlenstofffasern) aufgrund ihrer Welligkeit und den zunehmenden Kontakten untereinander eine Federkraft senkrecht zur Laminebene. Diese Federkraft wirkt im analytischen Modell in Abhängigkeit vom Welligkeitsfaktor β und dem E-Modul der Faser. Der Welligkeitsfaktor ist nach [15] definiert als Verhältnis aus Spannweite L zur Amplitude a (siehe Bild 6-5):

$$\beta = \frac{L}{a} \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Die Gleichung (Gl. 6-9) ist nach Cai und Gutowski mit $\beta = 350$ und $\Delta V_f = V_{f, max} - V_{f, 0} = 0,38$ von universeller Natur. Diese Aussage wird aus dem Vergleich von experimentellen Daten mit den analytischen Kurvenverläufen σ_f über V_f geschlossen, wobei je nach verwendetem Fasermaterial eine Verschiebung der Kurve auf der V_f -Achse erfolgt.

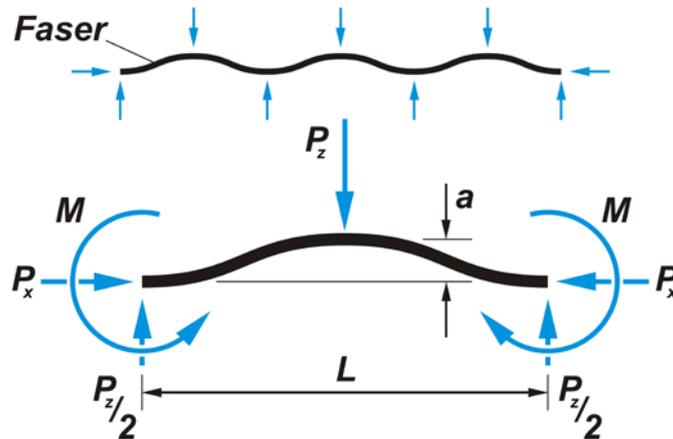


Bild 6-5: Modellannahme zur analytischen Bestimmung des elastischen Verhaltens von Faserlaminaten senkrecht zur Laminebene (nach [15])

Daraus folgt, dass zur Charakterisierung jedes Fasermaterials nur ein Messpunkt notwendig ist, um die horizontale Position der Kurve auf der Achse des Faservolumenanteils zu bestimmen. Für die Bestimmung dieses Messpunktes wird die Messung der Faserspannung bei $V_{f, max}$ vorgeschlagen. Die unterschiedlichen Positionen dieser Kurve für verschiedene Faserhalbzeuge werden auf die unterschiedlichen Grade der Faserausrichtung und der Welligkeit zurückgeführt, die sich aus der Filamentausrichtung in den Rovings und der Eigenschaften durch die Verarbeitung zum Halbzeug ergeben (Gewebe, MAG). Sehr grade ausgerichtete Rovings in den Halbzeuglagen führen zu hohen maximalen Faservolumengehalten $V_{f, max}$.

Der Einfluss der hohen und durch die zunehmende Vernetzung weiter steigenden Viskosität des Prepregharzes stellt für die Bestimmung der Kompaktierungskennlinie eines Prepregfasermaterials ein Problem dar. Die Auflösung der nichtausgehärteten Harzmatrix durch Lösungsmittel und der Ersatz durch Silikonöl bei Prepreghalbzeugen ist eine Möglichkeit, diese Effekte auszuschalten. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Gefahr der Störung der Faserausrichtung und damit eine Veränderung der Position der Kompaktierungskurve durch den Austauschprozess.

Hubert und Poursartip [62] schlagen ein Messverfahren vor, um die Kompaktierungskurve eines Prepregmaterials direkt mit der Originalmatrix zu bestimmen. Dazu wird in einem geeigneten Aufbau ein UD-Laminat in einer Prüfmaschine mit Druck beaufschlagt und die Kraft über dem Weg bzw. der Zeit aufgezeichnet. Entsprechend Bild 6-6 wird zunächst weggesteuert auf ein bestimmtes Lastniveau gefahren. Während der Relaxation tritt das Harz aus dem Prepregmaterial aus und das Lastniveau sinkt langsam in Richtung eines Grenzwertes ab. Der nächste Lastpunkt wird weggesteuert angefahren, wenn sich dieses Lastniveau stabilisiert hat. Die so erhaltenen Lastpunkte des stabilisierten Zustands werden über dem Weg bzw. nach einer Umrechnung über den Faservolumengehalt aufgetragen. Abhängig von der Viskosität des Matrixharzes kann das Erreichen des stabilen Lastniveaus relativ lange dauern. Bei der Verwendung reaktiver Harzgemische (Prepregs) kann diese Wartezeit durch die zunehmende Vernetzung der Harzkomponenten begrenzt sein.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren ist zudem eine Abhängigkeit des maximal erreichbaren Faservolumengehalts $V_{f, max}$ von der Belastungsgeschwindigkeit zu beachten, die Gutowski und Dillon [45] in Experimenten nachgewiesen haben. Eine Verfälschung der Ergebnisse kann durch ungleiche Versuchsbedingungen bei der Erzeugung von Kompressibilitätskurve und Eichpunkt und einer daraus

resultierenden, nicht passenden Verschiebung der Kompaktierungskurve entstehen. Gutowski und Dillon machen für die Abhängigkeit der maximalen FVG von der Kompaktierungszeit die Ausrichtung der Fasern zueinander verantwortlich. Die parallele Faseranlage ist ausgeprägter, je mehr Zeit während der Fließprozesses der Matrix aus dem Fasermaterial zur Verfügung steht. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass dadurch nicht der Charakter der Kompaktierungskurve, sondern nur die horizontale Position auf der Achse des Faservolumengehaltes geändert wird. Trockene Fasern erreichen geringere Faservolumengehalte, wie durch Harz oder Ersatzstoffe geschmierte. Bei Versuchen zur Kompaktierung von trockenen Fasern konnte auch ein Einfluss der verwendeten Schlichte festgestellt werden [45]. Bei geeigneter Auswahl trägt die Schlichte zur Gleitfähigkeit der Fasern bei, was zur Steigerung des maximal erreichbaren Faservolumengehalts $V_{f, max}$ führt.

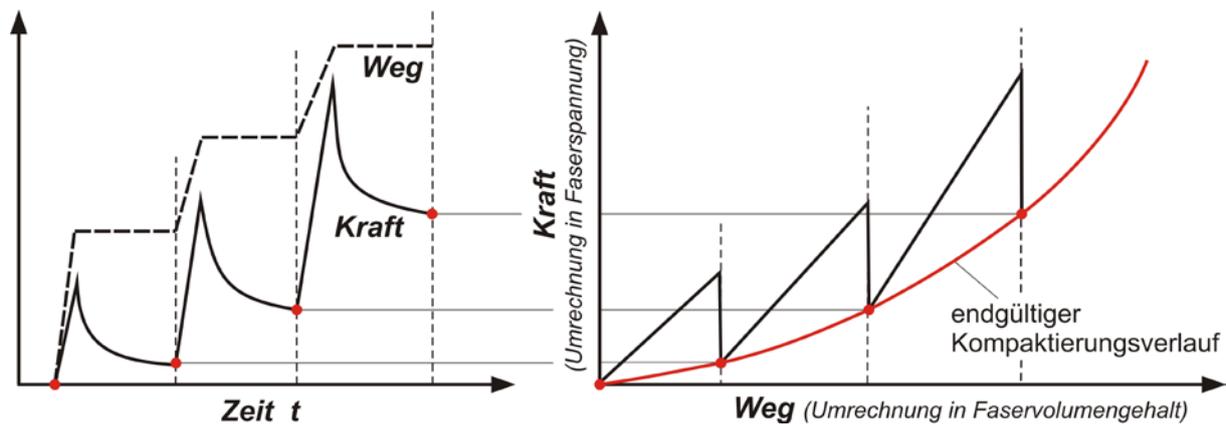


Bild 6-6: Kurvenverläufe und Auswertung zur Bestimmung des Kompaktierungsverhaltens eines getränkten Faserlaminates mit definierter Fläche in einer Druckprüfmaschine

Kim et. al. [74] konnten gegenüber den Kompaktierungsversuchen mit flüssiger Matrix bei den trockenen Faserhalbzeugen eine ausgeprägt Hysterese bei Be- und anschließender Entlastung feststellen. Sie führten die geringeren Faserspannungen im Entlastungsfall auf den durch die Belastung gestiegenen Organisationsgrad der Fasern zurück. Auch Faserbrüche während der Belastung des Laminates an Faserkreuzungen werden nicht ausgeschlossen, die zu einem nicht-reversiblen Anteil des Kompaktierungsverhaltens führen würden. In Versuchen zur Kompaktierung und Füllung von Faserlaminaten haben Yenilmez et al. [136] gezeigt, dass ein solches Hystereseverhalten auch bei getränkten Laminaten zu beobachten ist.

Übereinstimmend wird in der Literatur der Gleichung (Gl. 6-9) eine gute Abbildung der Kompaktierungsverläufe realer Faserlege bescheinigt, zumal sich die Gleichung mit den Faktoren β , $V_{f, a}$ und $V_{f, max}$ gut anpassen lässt. Durch die schlechte Integrierbarkeit ist diese Gleichung für den Einsatz in der Kompaktierungssimulation nicht geeignet. Daher wurde in [106], ausgehend von der Analyse der Faserkompaktierung nach Davé [24], eine neue Gleichung auf Basis einer Exponentialfunktion entwickelt. Davé hatte seine Exponentialfunktion nur für einen Druckbereich bis $P \approx 0,07 \text{ MPa}$ als passend beschrieben. Durch Erweiterungen der Gleichung konnte der Geltungsbereich auf den praktisch brauchbaren Druckbereich (hier bis $P = 0,7 \text{ MPa}$) mit ausreichender Genauigkeit ausgeweitet werden. Über diesen Bereich hinaus (ab ca. $P = 1 \text{ MPa}$) läuft die Gleichung nach Gutowski (Gl. 6-9) asymptotisch gegen den Grenzwert $V_{f, max}$ während die Exponentialfunktion den Grenzwert $V_{f, max} = 85,5\%$ bei 65 MPa überschreitet (Bild 6-7, kleines Diagramm). Das Verhalten der Gleichung nach Gutowski ist wegen der endlichen Kompaktierbarkeit von Faserlagen realitätsnäher, während der Verlauf der Exponentialfunktion bei sehr hohen Drücken keinen realistischen Bezug zum Grenzwert $V_{f, max}$ darstellt.

Folgende exponentielle Gleichung beschreibt die Faserspannung $\sigma_f = \sigma_z(V_f)$ von UD-Fasergelegen in Abhängigkeit des FVG bis ca. $\sigma_z(V_f) = 1 \text{ MPa}$ hinreichend genau:

$$\sigma_z(V_f) = C_4 \cdot e^{C_2 \cdot V_f} - C_3 \quad (\text{Gl. 6-11})$$

wobei die Konstanten wie folgt definiert sind:

$$C_2 = \left(\frac{5}{V_{f,\max}} \right)^2, \quad C_3 = A_S \frac{V_{f,0}^5}{(V_{f,\max} - V_{f,0})^4}, \quad C_4 = \frac{C_3}{e^{C_2 \cdot V_{f,\max}}} \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Der Faktor A_S ist entsprechend der Gleichung (Gl. 6-9) nach Gutowski definiert zu:

$$A_S = \frac{3\pi E_f}{\beta^4} \quad (\text{Gl. 6-13})$$

Zur Ermittlung des Kompaktierungsverhaltens von Prepreghalbzeugen wurde ersatzweise auf das UD-Gelege II zurückgegriffen, da der Aufwand bei der Verwendung des realen Prepregs aufgrund des hochviskosen und reaktiven Prepregharzes aufwändig und potenziell fehleranfällig ist. Das Fasermaterial wurde vor der Messung mit einer geeigneten Flüssigkeit imprägniert.

Die Fasern dieses UD-Geleges bestehen wie Prepreglagen aus bereits aufgefächerten Rovings. Der Zusammenhalt wird durch ein großmaschiges Gitter aus sehr dünnen Polyamidfäden gewährleistet, das auf einer Seite herstellerseitig aufgeklebt worden ist. Das Gitter hat eine Maschenweite von ca. 20 mm und stört die Ausrichtung der Fasern nur minimal. Damit liegt die Ausrichtungsgüte der Fasern des UD-Geleges, verglichen mit allen anderen trockenen Faserhalbzeugen, der eines Prepregs am nächsten.

Handelsübliches Pflanzenöl wurde als schmierende Matrixflüssigkeit verwendet, um einer Viskositätssteigerung bei der Verwendung eines reaktiven Harzsystems zu entgegen. Gleichzeitig besitzt Pflanzenöl gegenüber nichtreaktiven Harzen ohne erhöhte Versuchstemperaturen eine niedrigere Viskosität. Die Viskosität des Pflanzenöls entspricht bei Raumtemperatur der Viskosität des Infusionsharzes bei ca. 100 °C. Die Faserlagen wurden ohne Druck mit dem Öl getränkt, anschließend gesiegelt und in einer Prüfmaschine in dem oben beschriebenen Verfahren ausgepresst. Das Ergebnis und die entsprechend angepassten analytischen bzw. empirischen Kurven sind in Bild 6-7 dargestellt. Für den maßgeblichen Bereich des Kompaktierungsdruckes $P \leq 0,7 \text{ MPa}$ bilden beide Funktionen den Verlauf hinreichend genau ab.

Mit dem Begriff „Dekompaktieren“ soll der Vorgang in einem Faserlaminat bezeichnet werden, der primär durch die Aufnahme von Harz zu einer Verringerung des Faservolumengehaltes führt. Bei einer Infusion eines trockenen Laminates und konstantem Umgebungsdruck findet dieser Vorgang in einem definierten Volumenelement erst nach dem Durchgang der Fließfront statt, wenn dieses Volumenelement vollständig mit Harz benetzt ist. Für den vollständig benetzten Zustand kann dieser Prozess auch als Quellung bezeichnet werden. Ändert sich der Umgebungsdruck (Autoklavdruck), so tritt eine Dekompaktierung mit der Verringerung des Faservolumengehaltes auch im unbenetzten Zustand auf. Im hier zu beschreibenden CPI-Prozess findet sowohl die Kompaktierung (Ausbluten) als auch die Dekompaktierung (Quellen) statt. Daher wird neben den Kompaktierungseigenschaften auch die Kenntnis über das Verhalten bei der Dekompaktierung der Faserhalbzeuge benötigt. Da Messwerte zum Dekompaktierungsverhalten nicht zur Verfügung standen, wurden die Informationen aus geeigneten Literaturquellen herangezogen.

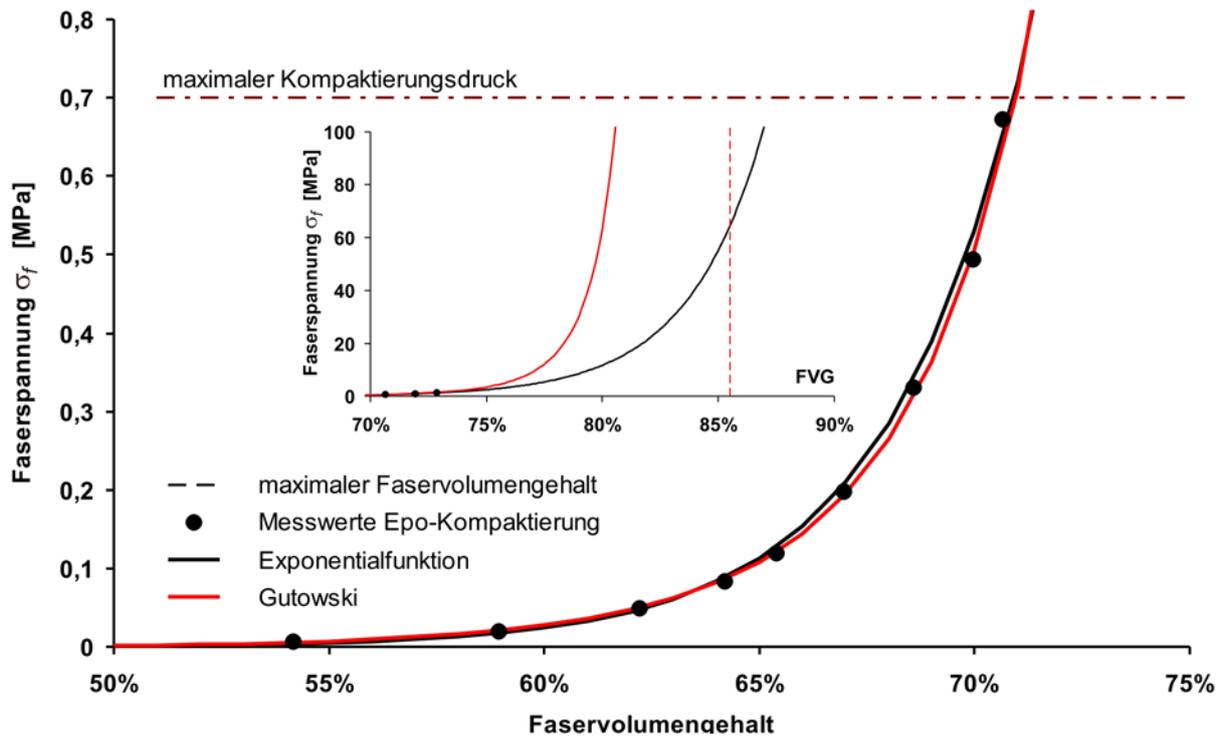


Bild 6-7: Anpassung und Vergleich der gemessenen Kompaktierung des UD-Geleges II mit den analytischen Funktionen nach Gutowski und einer Exponentialfunktion; Koeffizienten für die Exponentialfunktion: $V_{f,max} = 0,88$, $A_S = 0,0003$, $V_{f,0} = 0,07$; Koeffizienten für die Funktion nach Gutowski: $V_{f,max} = 0,8505$, $A_S = 0,000149$ ($E_f = 238$ GPa und $\beta = 350$), $V_{f,0} = 0,38$

Kim et al. [74] haben in ihren Untersuchungen zur Faserkompaktierung die Kompaktierungs- und Dekompaktierungskurve eines UD-Glasfaserlaminates ermittelt. Unter der Annahme einer ähnlichen Faserarchitektur nach Gutowski [43] unterscheiden sich die Kompaktierungskurven von Glasfasern und Kohlenstofffasern nur durch einen konstanten Faktor. Dieser Faktor $F_{GFK/CFK}$ zur Umrechnung der Faserspannungen von unidirektionalen Kohlenstofffasern $\sigma_{f,CFK}$ zu unidirektionalen Glasfasern $\sigma_{f,GFK}$ kann mit Hilfe von (Gl. 6-9) wie folgt definiert werden:

$$F_{GFK/CFK} = \frac{\sigma_{f,GFK}}{\sigma_{f,CFK}} = \frac{E_{GFK} \cdot \beta_{CFK}^4}{E_{CFK} \cdot \beta_{GFK}^4} \quad (\text{Gl. 6-14})$$

Dieser Faktor $F_{GFK/CFK}$ kann aus den Verhältnissen der Fasersteifigkeiten E_{CFK} bzw. E_{GFK} und der jeweiligen Faktoren für die Faserwelligkeit β_{CFK} bzw. β_{GFK} berechnet werden. Für den E-Modul der Glasfaser wurden $E_{GFK} = 70$ GPa und für die Kohlenstofffasern $E_{CFK} = 238$ GPa angenommen. Die β -Werte sind ein Maß für die Ondulation der Fasern in einem Laminat. Für die jeweiligen Faserhalbzeuge sind Messungen aus der Literatur bekannt. Gutowski hat für die Charakterisierung der Kohlenstofffasern einen Wert $\beta_{CFK} = 350$ ermittelt und Bates et al. [10] haben für unidirektionale Glasfasergelege einen Bereich von $\beta_{GFK} = 120 - 225$ angegeben. Unter Verwendung des Wertes $\beta_{CFK} = 140$ ergibt sich der in (Gl. 6-14) berechnete Faktor $F_{GFK/CFK} = 0,087$.

In Bild 6-8 sind die Kompaktierungs- und Dekompaktierungskurve von Kim et al. für GFK mit dem genannten Faktor multipliziert als gepunktete Kurve eingetragen. Der Verlauf der zu CFK umgerechneten Kompaktierungskurve von Kim et al. ist weitgehend deckungsgleich mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten. Daher wird angenommen, dass auch die umgerechnete Dekompaktierungskurve von Kim et al. weitgehend das Dekompaktierungsverhalten des UD-Geleges II beschreibt. Darauf hin

wurde der Verlauf einer Dekompaktierungskurve (rot) in Bild 6-8 durch eine geeignete Anpassung der Koeffizienten $V_{f, \max}$ und A_S aus (Gl. 6-11) nachgebildet. Bei gleichem E-Modul der Fasern wird zur Anpassung von A_S der Faktor der Welligkeit in Richtung höherer Werte angepasst. Nach (Gl. 6-10) entspricht dieses der Vergrößerung der Wellenlänge und/oder der Verringerung der Wellenhöhe. Um die Gleichung von Cai und Gutowski (Gl. 6-9) auf die rote Dekompaktierungskurve anzupassen, muss der Wert $\beta_{Komp} = 380$ um ca. das zweieinhalbfache auf $\beta_{Dekomp} = 850$ erhöht werden, was physikalisch der Abminderung der Federspannung entspricht. Darüber hinaus muss $V_{f, \max}$ auf 77,5% angepasst werden.

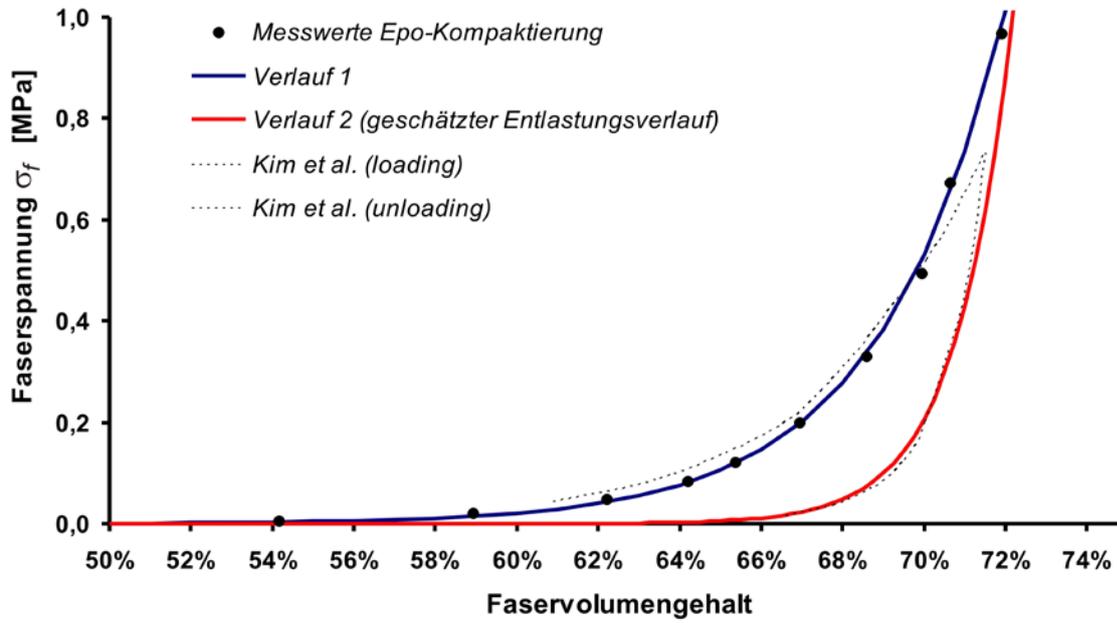


Bild 6-8: Gemessene und gerechnete Faserkompaktierung sowie die Abschätzung einer Dekompaktierungskurve aus der Literatur [74].

6.2.2 Permeabilität in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt

Bei der Betrachtung des Flusses von Harz durch Prepregmaterialien oder UD-Gelege in Open-Mold-Prozessen, zu dem auch die hier beschriebenen Verfahren der CPI-Technologie gehören, ist die Permeabilität nicht konstant, sondern eine Funktion des Faservolumengehalts. Die Carman-Kozeny Gleichung beschreibt den Druckverlust einer laminaren Strömung eines Fluids durch eine Kugelschüttung [18] mit der Fluidgeschwindigkeit nach Carman-Kozeny u_{CK} , der Kozeny-Konstanten k , und der Volumenspezifischen Oberfläche S_V :

$$u_{CK} = -\frac{1}{\eta} \frac{1}{k S_V^2} \frac{(1-V_f)^3}{V_f^2} \frac{\Delta p}{L} \quad (\text{Gl. 6-15})$$

Durch die Entsprechung mit der Darcy-Gleichung (Gl. 6-4) kann durch Gleichsetzen von u_D und u_{CK} die Gleichung (Gl. 6-15) umgewandelt werden zur Carman-Kozeny-Gleichung zur Bestimmung der Permeabilität K :

$$K = \frac{1}{k S_V^2} \frac{(1-V_f)^3}{V_f^2} \quad (\text{Gl. 6-16})$$

Diese wurde ursprünglich für Medien mit sphärischen Partikeln (Schüttungen) entwickelt. Durch das Einsetzen des hydraulischen Radius r_f zylindrischer Medien kann diese Gleichung für die Verhältnisse in einem Faserbett angepasst werden [43]. In Gleichung (Gl. 6-17) ist k die Kozeny-Konstante, die experimentell bestimmt werden muss und von der Ausrichtung der Fasern abhängt. Åström [7] hat die Ergebnisse verschiedener Autoren zur Permeabilität genauer untersucht. Dabei kommt er zu dem Ergebnis, dass Darcy's Gesetz mit der Karman-Kozeny Gleichung den Fluss durch sphärische poröse Medien gut beschreibt. In Bezug auf zylindrische poröse Medien, wie Fasergelegen, können aber nur qualitative Trends bestimmt werden. Um auch quantitativ richtige Ergebnisse zu erhalten, sind Experimente unerlässlich, mit denen die für die Gleichung notwendigen Faktoren bestimmt werden können.

Gutowski [43] hat Versuche zur Permeabilität mit Fluiden verschiedener Viskositäten ausgeführt. Dabei stimmten die Messungen aus den Versuchen für die axiale Permeabilität sehr gut mit der Carman-Kozeny Gleichung mit $k_{xx} = 0,7$ überein. Bei den Versuchen zur transversalen Permeabilität konnte keine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden. Deswegen wurde die Gleichung modifiziert, um die Sperrung des Durchflusses zu ermöglichen, wenn die Fasern auf Block liegen. Dieser Fall bedeutet das Absinken der Permeabilität auf $K_{yy} = K_{zz} = 0$, da alle Flusskanäle in transversaler Richtung blockiert sind. In der ursprünglichen Gleichung ist eine transversale Permeabilität von $K_{yy, zz} = 0$ erst bei einem Faservolumengehalt von $V_f = 1$ möglich. $V_f = 1$ kann aber real nicht erreicht werden, da die Faseranordnung mit der höchst möglichen Dichte (hexagonale Packung) nur ein Faservolumengehalt $V_f = 0,904$ ermöglicht. Die modifizierte Carman-Kozeny-Gleichung lautet:

$$K_{zz} = \frac{r_f^2}{4k_{zz}} \frac{\left(\sqrt{\frac{V_{f,\max}}{V_f}} - 1 \right)^3}{\frac{V_{f,\max}}{V_f} + 1} \quad (\text{Gl. 6-17})$$

Mit dieser Gleichung und mit den Koeffizienten $k_{zz} = 0,2$ und dem Faserradius $r_f = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ konnten die in den Messungen ermittelten Werte sehr gut nachgebildet werden.

Da eigene Permeabilitätsmessungen zu aufwändig gewesen wären, wird für die Simulation auf die von Gutowski ermittelten Daten zurückgegriffen. In Bild 6-9 ist die axiale und die transversale Permeabilität über den Faservolumengehalt V_f aufgetragen. Die benutzten Daten entsprechen $r_f = 4 \mu\text{m}$, $k_{zz} = 0,2$ und $V_a = 0,75$. Zusätzlich ist der Faservolumengehalt aufgetragen, der bei einem typischen Autoklavdruck von $0,7 \text{ MPa}$ erreicht wird. Der starke Abfall der Permeabilität, der durch die modifizierte Carman-Kozeny Gleichung erzeugt wird, liegt außerhalb des für den realen Prozess relevanten Bereiches. Dennoch fällt die Permeabilität in dem Fenster von $0,5$ bis $0,7$ um ca. zwei Zehnerpotenzen.

Die Carman-Kozeny Gleichung ist durch die verschiedenen Terme sehr kompliziert und nur schwer integrierbar, sobald sie mit der differenzierten Druckgleichung multipliziert wird. Zur Umgehung dieses Problems sollte die Carman-Kozeny Gleichung durch eine Näherungsgleichung ersetzt werden. Für die Näherungslösung wird mindestens ein logarithmischer Ansatz notwendig, da der Logarithmus der Carman-Kozeny Gleichung (Gl. 6-17) streng monoton fallend ist. Es werden mindestens drei Stützstellen benötigt, um nicht durch eine Linearisierung des Verlaufes zu große Abweichungen zu erhalten. In [106] wurde eine Gleichung von folgendem Typ entwickelt:

$$g(x) = a \cdot \log(x) + b \cdot x + c \quad (\text{Gl. 6-18})$$

Auf die Nachbildung der Carman-Kozeny Gleichung angewendet wird sie zu:

$$K_{zz} = a \cdot \log(V_f) + b \cdot V_f + c \quad (\text{Gl. 6-19})$$

wobei die Koeffizienten a, b und c aus drei Stützstellen $f_1(x_1)$, $f_2(x_2)$ und $f_3(x_3)$ aus dem Verlauf der Carman-Kozeny Gleichung gewonnen werden. Diese Stützstellen sollten vorzugsweise die Punkte $x_1 = V_{f,0}$ und $x_3 = V_{f,max}$ umfassen, sowie einen Funktionswert $f(x_2)$ mit einem geeigneten Wert des Faservolumengehaltes $x_2 = V_f$. Die Koeffizienten werden nach [106] wie folgt bestimmt:

$$a = \frac{f(x_1) \cdot (x_2 - x_3) - f(x_2) \cdot (x_1 - x_3) + f(x_3) \cdot (x_1 - x_2)}{\ln(x_1) \cdot (x_2 - x_3) + \ln(x_2) \cdot (x_3 - x_1) + \ln(x_3) \cdot (x_1 - x_2)} \quad (\text{Gl. 6-20})$$

$$b = \frac{f(x_3) - f(x_2) + a \cdot (\ln(x_2) - \ln(x_3))}{(x_2 - x_3)} \quad (\text{Gl. 6-21})$$

$$c = f(x_3) - a \cdot \ln(x_3) - b \cdot x_3 \quad (\text{Gl. 6-22})$$

In Bild 6-9 sind die Carman-Kozeny Gleichung, die Näherungsfunktion und die für diese Funktion verwendeten Stützstellen aufgetragen. Die Stützstellen sind so gewählt, dass eine hohe Übereinstimmung der Permeabilitäten im Bereich hoher Faservolumenhalte besteht.

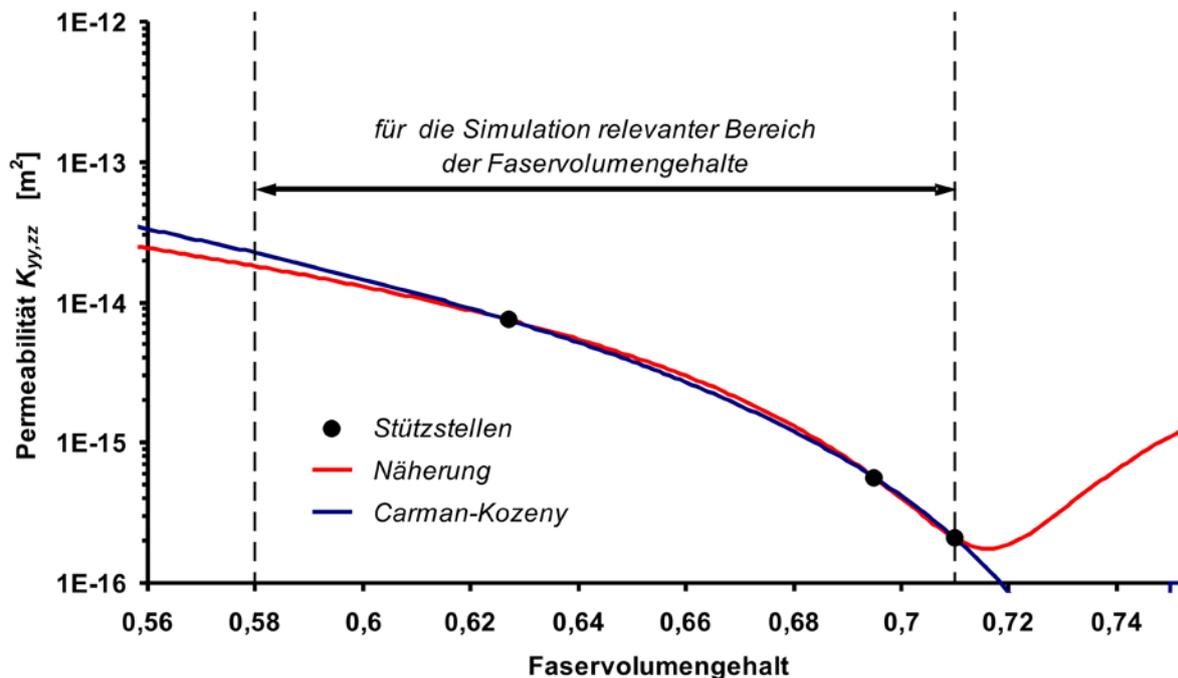


Bild 6-9: Carman-Kozeny Gleichung mit $k_{zz} = 0,2$ und $V_{f,max} = 0,75$ liefert die transversale Permeabilität im Vergleich mit der Näherungsgleichung $g(x)$, die eine Integration der ζ -Funktion ermöglicht

Die etwas größeren Abweichungen im Bereich niedrigerer Faservolumenhalte wurden in Kauf genommen, da diese Zustände in den interessanten Zeitabschnitten des Prozesses nicht vorkommen bzw. längst durchlaufen wurden.

6.2.3 Beschreibung der Reaktionskinetik des verwendeten Prepregharzsystems

Während der Aushärtung eines Harzsystems laufen komplexe Prozesse ab, die im Verlauf fortschreitender Vernetzung einen immer stärkeren Einfluss auf die Viskosität des Harzes haben. In den vorangegangenen Betrachtungen wurde die Viskosität als konstant angenommen. Das gilt auch für die Auf-

stellung der Differenzialgleichung zur Berechnung der neuen lokalen Faservolumengehalte innerhalb eines diskreten Zeitschritts. Im Verlauf der Zeitschritte müssen die Viskositäten in Abhängigkeit der fortschreitenden Reaktion der Harzkomponenten angepasst und berücksichtigt werden. Zusätzlich kann die Beurteilung des Einflusses der Temperaturerhöhung durch die exothermen Reaktionsprozesse des Harzes wichtig werden, wenn die Bauteildimensionen in Dickenrichtung und damit das lokale Volumen eine bestimmte Größe erreichen. Da die Harzsysteme schlechte Wärmeleiter sind, entstehen in diesen Fällen in der Mitte der Volumen exotherme Temperaturkeimzellen. Die erhöhte Temperatur in den Keimzellen facht die Reaktion weiter an und es besteht die Gefahr einer unkontrollierten Reaktion bis zur Zersetzungstemperatur des Harzes und darüber hinaus.

Im vorliegenden Fall werden dünnwandige Platten im isothermen Fall betrachtet. Die wesentlichen zu betrachtenden Prozessschritte sind die isotherme Haltestufe vor der Infusion und die Infusion selbst, die ebenfalls isotherm erfolgt. Die fortschreitende Reaktion und somit die Zeit- und Temperaturabhängige Viskosität wird nur für das Prepregharz berechnet. In einem Zeitraum von 120 Minuten bei einer isothermen Temperatur bis maximal 120 °C ändert sich die Viskosität des Infusionsharzes relativ zum Prepregharz wenig. In der anschließenden Heizphase ist durch die Temperaturerhöhung kurzzeitig eine Viskositätsabsenkung je nach Fortschritt des Vernetzungsgrades zu erwarten. Diese Phase wird zunächst nur mit einem isothermen Zeitaufschlag berücksichtigt.

Aufgrund der oft sehr komplexen chemischen Reaktionen beginnt die Beschreibung der Reaktionskinetik mit der Suche nach einer geeigneten Modellfunktion, die den Charakter der Reaktion geeignet beschreibt. Danach wird in Versuchen mit realen Harzsystemen durch die Anpassung von Koeffizienten die Modellfunktion angepasst. Da die Vernetzungsreaktion eines Epoxydharzsystems exothermer Natur ist, kann der Fortschritt der Reaktion anhand der abgegebenen Energie gemessen werden. Die bei der Aushärtung freiwerdende Energie wird mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt (siehe Anhang B.2). Der Vernetzungsgrad α des Harz-Härtergemischs ist als Verhältnis aus freiwerdender Energie der teilweisen Aushärtung zur gesamten Reaktionsenthalpie eines Harzsystems definiert [19] und damit mit dem prozentualen thermischen Reaktionsumsatz identisch.

Der Verlauf der Viskosität η wird nach Woo et al. [132] in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades α für das dort beschriebene Harzsystem Hercules 3501-6 durch eine Beziehung des Arrhenius-Typs gut wiedergegeben:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\left(\frac{\Delta E_1}{R \cdot T} + K \cdot \alpha\right)} \quad (\text{Gl. 6-23})$$

wobei η_{∞} eine Konstante ist, ΔE_1 die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin ist. Das Harzsystem Hercules 3501-6 ist dem hier verwendeten Harzsystem insofern ähnlich, als dass die gleichen Basisharzmonomere TGMDA und der gleiche Härter DDS Verwendung finden. Die Gleichung (Gl. 6-23) kann auch geschrieben werden als:

$$\ln \eta = A + K \cdot \alpha \quad \text{mit:} \quad A = \ln \eta_{\infty} + \frac{\Delta E_1}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 6-24})$$

Woo et al. bestimmten die Konstanten A und K über die Auswertung des linearen Verlaufes des Logarithmus der Viskosität η über den Vernetzungsgrad α . Bei der Auswertung der Verläufe der gemessenen Kurven in isothermen Vernetzungsversuchen bei 120 °C des Prepregsystems I wird von Konjer [77] ein nicht-linearer Verlauf beim Prepregharz I festgestellt. Daher wurde die Gleichung (Gl. 6-24) erweitert, um den Verlauf der errechneten Kurven den gemessenen Werten anpassen zu können. Durch die Erweiterung von Gleichung (Gl. 6-24) auf:

$$\ln \eta = A + F_1 \alpha + F_2 \alpha^2 \quad (\text{Gl. 6-25})$$

mit:

$$\begin{aligned} A &= 2,02 \\ F_1 &= 7,15 \\ F_2 &= 22,00 \end{aligned}$$

konnte der Verlauf der für das Prepregharz I gemessenen Kurven in Bild 6-10 a) nachgebildet werden. Die entsprechende Beziehung von Viskosität und Umsatz kann jetzt dargestellt werden zu:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\Delta E_1}{RT} + F_1\alpha + F_2\alpha^2\right) \quad (\text{Gl. 6-26})$$

mit:

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 87285 \text{ J/mol} \\ \eta_{\infty} &= 1,9 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Die Aktivierungsenergie ΔE_1 ist aus den Messungen des in [1] untersuchten Prepregharzsystems übernommen und η_{∞} entsprechend der gemessenen Werte bzw. des Kurvenverlaufes des hier untersuchten Prepregharzsystems angepasst worden.

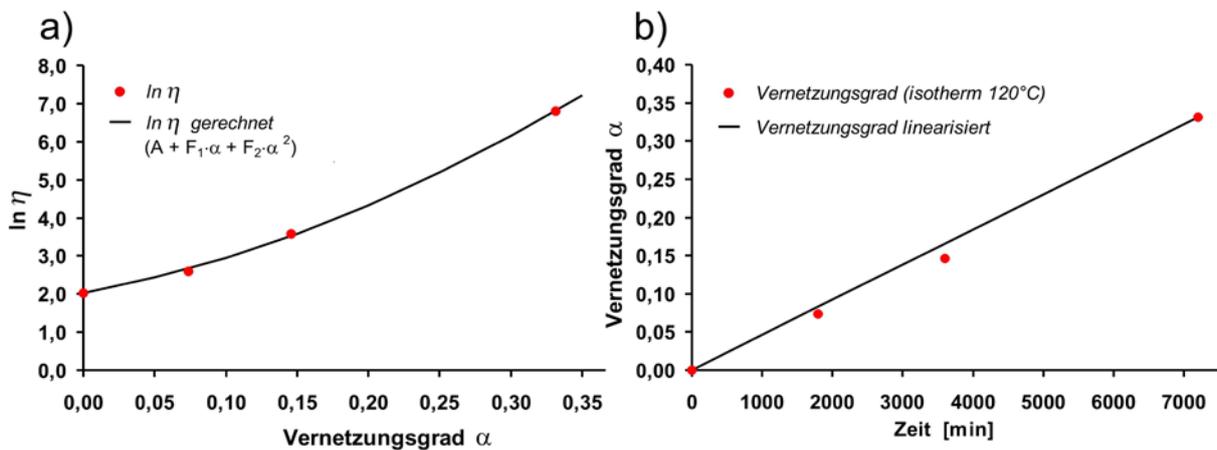


Bild 6-10: Vereinfachungen und Annahmen zur Beschreibung der Harzkinetik im Bereich niedriger Vernetzungsgrade $\alpha \leq 0,35$

Als nächstes muss die Reaktionskinetik nachgebildet werden, um eine Beziehung zwischen dem Vernetzungsgrad α , der Zeit t und der Temperatur T herzustellen. Aus den Messungen von Konjer [77] konnte für den Bereich bis zum Gelpunkt ein linearer Verlauf α über t hinreichend genau angenähert werden (Bild 6-10 b). Der Gelpunkt wurde in dynamischen Messungen am Rheometer bei ca. $\alpha = 0,34$ erreicht. Die Steigung der Geraden α über t wurde zunächst zu $d\alpha/dt = 0,002764 \text{ min}^{-1}$ festgelegt. Um auch bei veränderten Temperaturen den Verlauf der Viskosität bei isothermen Härtephasen wiedergeben zu können, wird in [132] vorgeschlagen, für Vernetzungsgrade $\alpha \leq 0,3$ folgende Beziehung zu verwenden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \cdot \alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad \text{für } \alpha \leq 0,3 \quad (\text{Gl. 6-28})$$

mit: $K_1 = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT}\right)$

$$K_2 = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT}\right)$$

K_1 und K_2 sind in (Gl. 6-28) Faktoren, die über die experimentelle Bestimmung von A_1 und A_2 berechnet werden müssen. Diese Beziehung ist mit der Bestimmung der Konstanten K_1 , K_2 und B hinsichtlich der dafür notwendigen thermoanalytischen Versuche relativ komplex. Daher soll die vereinfachende Annahme getroffen werden, dass die gesuchte Ausgleichsgerade im Ursprung beginnt und mit der Ursprungssteigung bei $\alpha = 0$ mit konstanter Steigung verläuft. Die Gleichung (Gl. 6-28) wird dann zu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \cdot B = A_1 \cdot e^{\left(\frac{\Delta E_2}{R \cdot T}\right)} \cdot B \quad (\text{Gl. 6-29})$$

mit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \text{const}, \quad \alpha_0 = 0$$

$$A_1 = 4,39 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$$

$$B = 0,470$$

$$\Delta E_2 = 66656 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

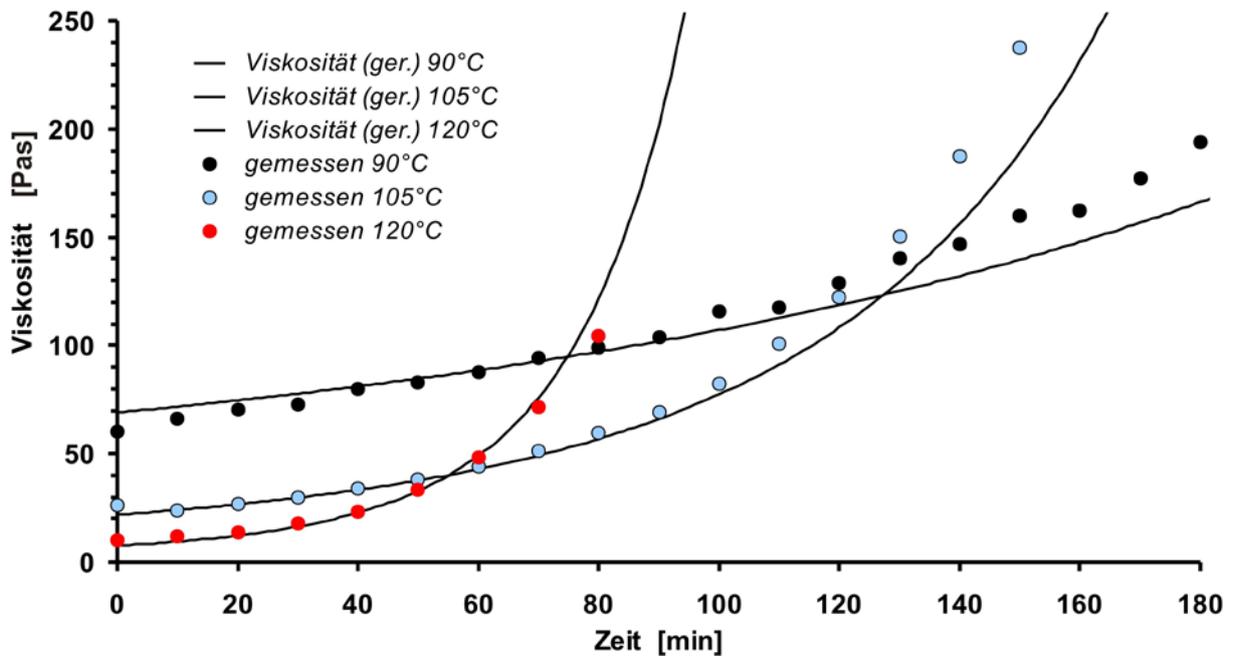


Bild 6-11: Gegenüberstellung gemessener und mit Gleichung (Gl. 6-30) gerechneter Viskositätsverläufe ausgewählter isothermer Temperaturniveaus

Der Wert für B wurde in [132] für das dort untersuchte Harzsystem Hercules 3501-6 bestimmt und hier übernommen. Die Faktoren A_1 und ΔE_2 wurde so weit angepasst, dass bei $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ die für den korrekten Verlauf $\eta = f(t)$ passenden Steigungen berechnet werden. Zusammengefasst ergibt sich nach dem Einsetzen von (Gl. 6-29) in (Gl. 6-27) folgende Beziehung zur Bestimmung der Viskosität η in Abhängigkeit von der Zeit t und der Temperatur T :

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{\Delta E_1}{RT} + F_1 \cdot A_1 \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT}\right) t + F_2 \left(A_1 \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT}\right) t\right)^2\right) \quad (\text{Gl. 6-30})$$

6.3 Validierung der Simulationsergebnisse im Versuch

Die Vorhersagen über das Profil der Faservolumengehalte in Dickenrichtung einer CPI-Probe sollte in einem Versuch unter bestimmten Prozessbedingungen überprüft werden. Dazu war es notwendig, den lokalen Faservolumengehalt einer CPI-Probenplatte in Abhängigkeit der Dickenposition zu ermitteln. Eine solche Messung kann prinzipiell anhand eines Schlibbildes einer quer zu den Fasern geschnittenen Probe ermittelt werden. Unter einem Mikroskop wird mit einer entsprechenden Erkennungssoftware das Verhältnis der Faserschnittflächen zur Harzschnittfläche gebildet. Diese Art der Analyse ist aufgrund der vielen Scans zur notwendigen Mittelung der Werte sehr aufwändig, wenn sie nicht mit Hilfe eines Automaten durchgeführt werden können.

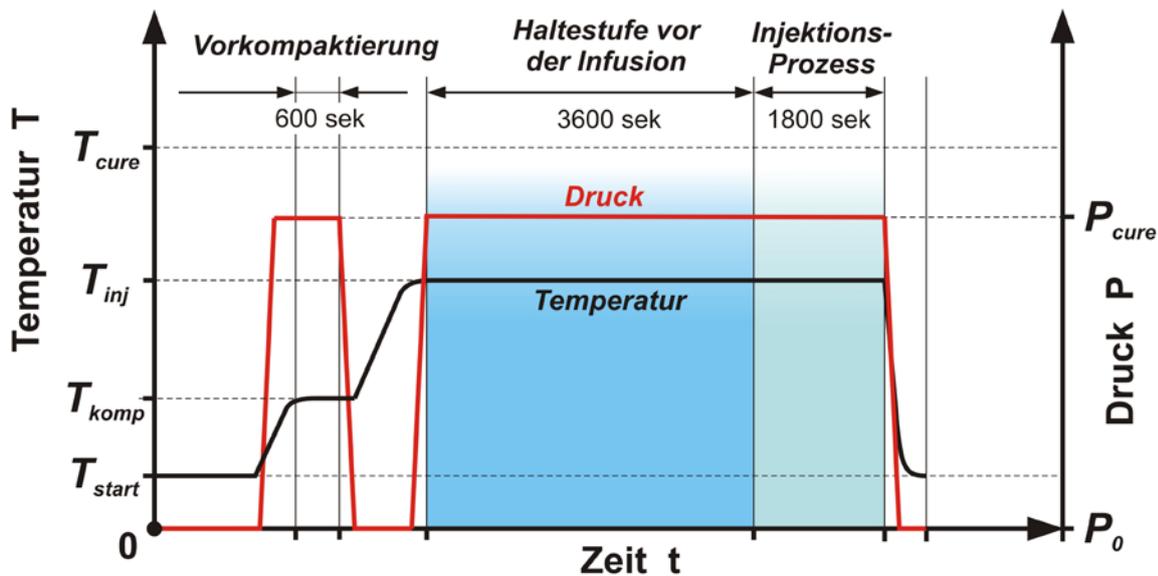


Bild 6-12: Prozesszyklus für die Herstellung einer CPI-Probenplatte zur Validierung der Ergebnisse einer isothermen CPI-Simulation bei einer Prozesstemperatur $T_{inj} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse bietet sich dieses Verfahren nicht an, da die Scans nur an nahezu ausgehärteten Proben vorgenommen werden können. Da das Simulationsprogramm nur isotherme Viskositätsänderungen nachbilden konnte, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die ohne die Aushärtung der Proben einem ideal isothermen CPI-Prozess ausreichend nahe kam. Zur Auswertung von nichtausgehärteten Proben wurde die Bestimmung des Faservolumengehalts über den Gewichtsvergleich jeder Einzellage vor und nach dem CPI-Prozess vorgenommen. Da die Matrixsysteme der Probenplatte nicht vollständig vernetzt sind, lassen sich die Einzellagen mit vertretbarem Kraftaufwand per Hand voneinander lösen. Dazu wurde jede Faserlage mit einer Vorrichtung geklemmt um die jeweilige Lage ohne den Verlust von Rovings oder Filamenten abziehen zu können. Die Harzschichten zwischen den Faserlagen ließen sich ohne große Probleme mit hinreichend homogener Oberfläche trennen. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass lokale Streuungen des Harzgehaltes über die Oberfläche der abgezogenen Faserlagen durch Mittelung ausgeglichen wurden.

Für den Versuch wurden 12 Lagen Prepreg I mit $V_f = 57\%$ und darüber 20 Lagen des Fasermaterials UD-Gelege II abgelegt. In der Aufheizphase bis zum Beginn des isothermen CPI-Prozesses sollten der Zustand der Vernetzung und damit der Viskosität des Prepregharzes nicht nennenswert verändert und Fließprozesse minimiert werden. Nach einer kurzen Kompaktierungsphase bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,6 \text{ MPa}$ Druck wurde daher der Autoklavdruck auf das Niveau der Normalatmosphäre zurückgenommen und die Temperatur zügig auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Aufheizphase inklusive der etwas langsameren Anpassung der Bauteiltemperatur ab $115 \text{ }^\circ\text{C}$ an die Zieltemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in der Simulation mit 15 Minuten Zuschlag zur geplanten Haltezeit von 60 Minuten berücksichtigt worden. Ab dem Erreichen

der Zieltemperatur wurde der Druck auf 0,7 MPa absolut gesteigert. Damit wurde die Phase des Prepregausblutens eingeleitet. Nach den 60 Minuten Haltezeit begann die Infusion der trockenen Faserlege. Nach Ablauf von 30 Minuten wurde die Infusion gestoppt, der Druck auf das Niveau der Normalatmosphäre gesenkt und die Probenplatte bis zur weiteren Auswertung bei -18 °C gekühlt gelagert, um weitere Fließprozesse zu unterbinden. Der so entstandene entsprechende Prozess zur Probenherstellung ist als Übersicht in Bild 6-12 dargestellt.

Zur Auswertung des Versuches wurde bei Raumtemperatur jede Einzellege des Laminates abgezogen und gewogen. Der Vergleich zu den Ausgangsgewichten der Faserhalbzeuge ergab die Änderung der Harzmasse, die in eine Änderung des Faservolumengehaltes umgerechnet werden konnte. Im Übergangsbereich von Prepregharz und Infusionsharz entstanden Ungenauigkeiten in der Messung, da der Faservolumengehalt durch die unterschiedlichen Dichten der Harzsysteme (Prepregharz System I: 1,26 g/cm³, Infusionsharz: 1,11 g/cm³) und die Position des Harzübergangsbereichs nicht eindeutig bestimmbar war. Die Position des Harzübergangsbereichs konnte während des manuellen Abzugsprozesses aufgrund des signifikanten Wechsels der Abzugskraft und des Abzugsverhaltens auf maximal zwei Faserlagen genau bestimmt werden. In diesem Bereich konnte durch Mittelwertbildung der FVG aus jeweils einer Harzdichte die Mischzone bei der Auswertung berücksichtigt werden.

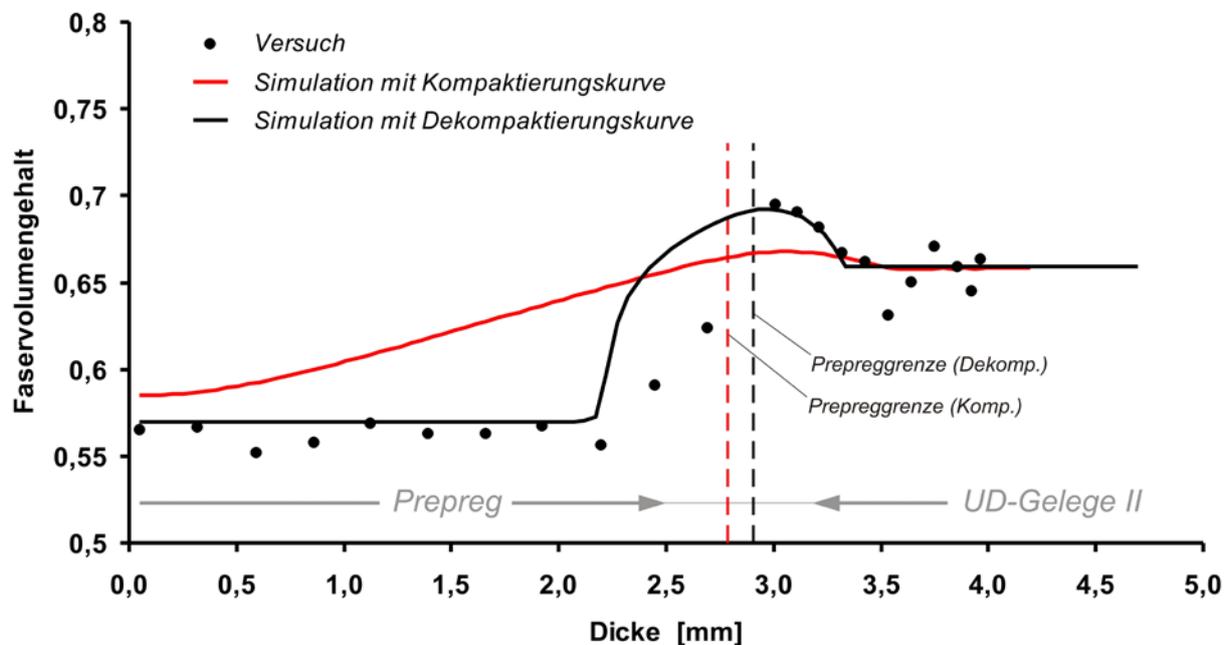


Bild 6-13: Vergleich der gerechneten und der simulierten Profile der Faservolumengehalte einer definiert hergestellten CPI-Probenplatte

Das Ergebnis ist in Bild 6-13 in Form der Messpunkte über der Dicke (z-Richtung) der Probe dargestellt. Den gemessenen Punkten werden zwei Kurven aus Simulationsergebnissen gegenüber gestellt. Für die Erzeugung der Simulationsergebnisse wurde der Prozess entsprechend Bild 6-12 mit gleichen Versuchshaltezeiten und Versuchsinfusionszeiten ohne die Vorkompaktierung berechnet. Für die Berechnung jeweils einer Kurve wurde sowohl für die Kompaktierung (Ausbluten des Prepregs) als auch für die Dekompaktierung (Infusion) in der Simulation der gleiche Verlauf des Faserverhaltens zugrunde gelegt (Faserspannung σ_f über Faservolumengehalt V_f). Die rote Kurve stellt die Verteilung der Faservolumengehalte des simulierten Prozesses (120 °C, Haltezeit 4500 Sekunden, Infusionszeit 1800 Sekunden) unter Verwendung einer Kompaktierungskurve dar. Das Simulationsergebnis des gleichen CPI-Prozesses unter Anwendung der Dekompaktierungskurve (siehe Bild 6-8) für Ausblute- und Quelleffekte wird mit der schwarzen Kurve dargestellt. Sowohl die Position als auch die Höhe des maximalen Faservolumengehaltes stimmen bei der schwarzen Kurve mit den Messpunkten überein. Auch die Dickenposition des Ausblutebeginns im Prepreg passt besser als bei der Verwendung der

Kompaktierungskurve. Nur der Verlauf der FVG-Werte im ausgebluteten Prepregbereich stimmt nicht ganz mit den gemessenen Werten überein. Dieser Umstand ist nachvollziehbar, da der reine Prozess des Ausblutens nur durch das Kompaktierungsverhalten darstellbar ist. Da aber das Harz nach dem Verlassen des Prepregs in das trockene Fasermaterial aufgenommen werden muss und sich durch die steilere Dekompaktierungskurve im trockenen Fasermaterial staut, ist trotzdem für den Gesamtprozess die Dekompaktierungskurve charakterisierend.

Aus dem Vergleich von gemessenen und gerechneten Werten des FVG kann geschlossen werden, dass die Simulation eines CPI-Prozesses, der sowohl eine Kompaktierung eines Fasermaterials als auch eine Dekompaktierung beinhaltet, mit der ausschließlichen Anwendung des Dekompaktierungsverhaltens in wichtigen Punkten hinreichend genau die realen Ergebnisse wiedergibt.

Für eine genauere Abbildung der Fließprozesse müsste in einer Weiterentwicklung der Simulation bei der Flussberechnung zwischen Ausbluten (Kompaktieren) und Quellen (Dekompaktieren) eines Faserlaminates unterschieden werden. Dazu sind noch weitergehende Untersuchungen zum Verhalten von Faserlagen bei zyklischen Belastungen notwendig, um das viskoelastische Verhalten eines Laminates in einer Simulation zu jedem Zeitpunkt realistisch abbilden zu können.

Aus der Literatur ist beispielsweise bekannt, dass das Kompaktierungsverhalten nicht reversibel ist. Durch die Reorganisationsbewegungen unidirektionaler Fasern unter Druck verändert sich das Spannungsverhalten des Faserbettes. Streng genommen müssten Hystereseeffekte berücksichtigt werden, wie sie beispielsweise in [74] beschrieben werden. Bei einer einmaligen Kompaktierung eines Faserbettes richten sich die Fasern durch Strömungs- und Gleiteffekte in ihrer Ausrichtung noch gradliniger aus und verringern so die Zahl der Kreuzungspunkte und elastischen Brücken. Dadurch geht ein Teil der Elastizität des Faserbettes im Bereich niedrigerer Faservolumenanteile verloren ($V_f < ca. 68\%$, vergl. Bild 6-8). Durch die geringere Elastizität des Faserbettes sinkt in diesem Bereich auch der Druckgradient des Harzes $\partial p_r / \partial V_f$ und damit auch die Geschwindigkeit der Ausgleichsbewegungen.

Im Fall einer Faserquellung führt das zu einer Verringerung der Quellgeschwindigkeit und das Laminat verharrt länger im Bereich hoher Faservolumenanteile. Diese Hysterese ist oft nicht reproduzierbar, da mit jedem Be- und Entlastungszyklus die faserparallele Ausrichtungsgüte noch weiter zunimmt, wenn auch mit steigender Zykluszahl in abnehmendem Maß. Dieser Effekt ist in einer Simulation nur schwer zu berücksichtigen und steigert den Aufwand erheblich da das weitere Kompaktierungsverhalten eines Faserbereiches zu einem bestimmten Zeitpunkt von seiner individuellen Kompaktierungsgeschichte abhängt. Daher wurde die Unterscheidung des elastischen Verhaltens zwischen Kompaktierung und Quellung vorerst nicht vorgenommen und beide Vorgänge durch den die Simulation am ehesten charakterisierenden Effekt der Dekompaktierung (Quellung) abgebildet.

6.4 Anwendung der Simulation

Das Simulationsprogramm wurde entwickelt, um das Verhalten eines CPI-Laminates bezüglich der Verteilung der Faservolumenanteile während eines CPI-Prozesses zu beschreiben. Neben einem besseren Prozessverständnis ist das wesentliche Ziel der Simulationen die Identifizierung von Prozessparametern, die eine Herstellung von Laminaten innerhalb bestimmter Toleranzen erlaubter Faservolumenanteile gestatten. Die Modellbildung der Simulation und die Handhabung der Randbedingungen sind im Anhang C.2 ausführlich beschrieben. Es handelt sich um eine in Dickenrichtung des Laminates eindimensionale Simulation, die mit einem Finite-Differenzen-Verfahren berechnet wurde. Zum besseren Verständnis werden zunächst in Beispielrechnungen die einzelnen Prozessschritte „Ausbluten“ und „Harzinfusion“ isoliert betrachtet.

Der zu simulierende Aufbau eines Laminates bestand im Falle eines CPI-Prozesses aus einem 2 mm starken Prepreglaminat am Boden einer Werkzeugplatte und darüber geschichtet 2 mm trockene UD-Fasern. Zur Vermeidung von Randeinflüssen muss die Dicke der Schicht aus trockenen UD-Faserlagen mindestens so groß sein, dass die Fließfront des Prepregharzes nicht die oberste Lage er-

reicht. Die trockenen Faserlagen liegen auf dem Prepreg zunächst in unkompakterter Form vor und werden zu Beginn der Simulation auf den dem Aussendruck $P_{Autoklav}$ entsprechenden maximalen FVG kompaktiert. In den Grafiken ist überwiegend nur die kompaktierte Dicke eines trockenen Faserpaketes zu sehen, da der Kompaktierungsvorgang relativ zur Gesamtdauer des Prozesses sehr schnell beendet ist.

Die ersten durchgeführten Simulationen in Form des reinen Ausblutevorgangs sind in Bild 6-14 dargestellt und sollen die grundsätzlichen Effekte beim Ausbluten verdeutlichen.

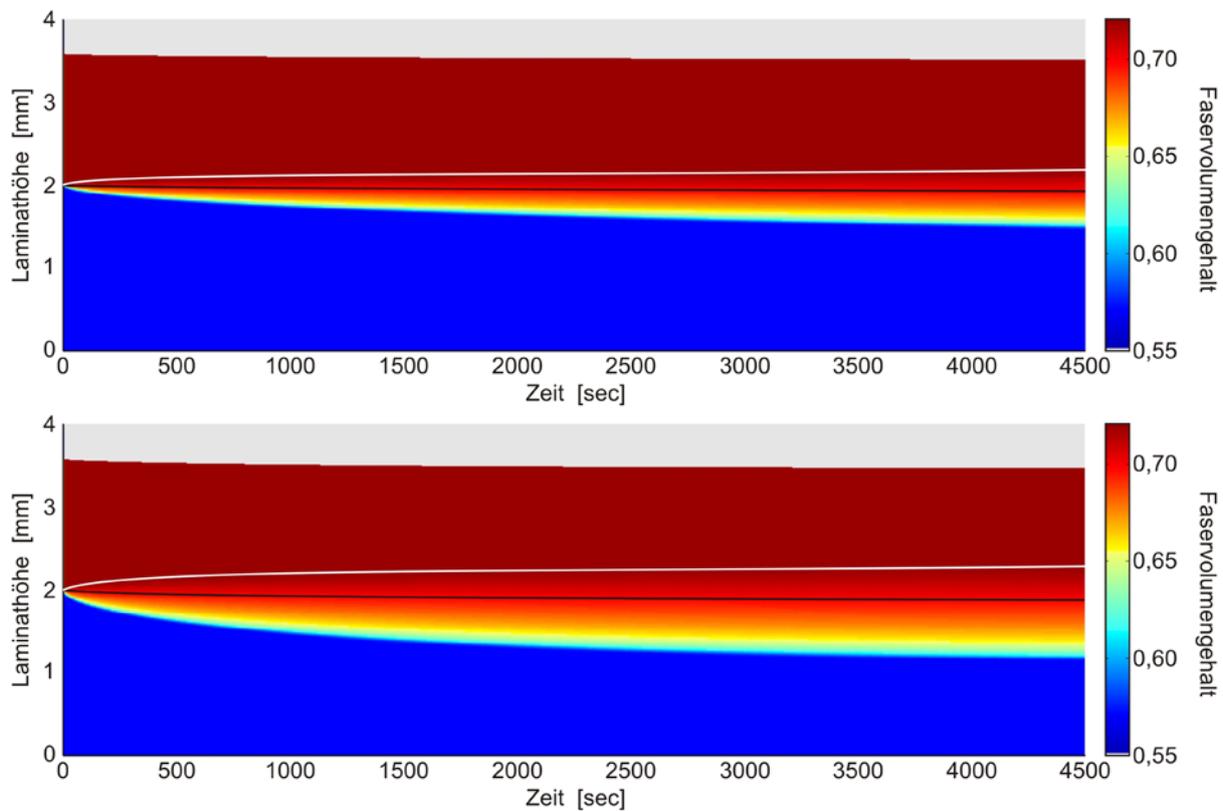


Bild 6-14: Ausbluten: Verteilung des Faservolumengehaltes aus einer eindimensionalen Simulation des Ausbluteverhaltens eines 2mm Prepreglaminates (unten) in trockenes UD-Gelege bei 90 °C (oben) und 120 °C (unten) über einen Zeitraum von 75 Minuten

Im oberen Bild wird das Prepreglaminat bei 90 °C und einem Aussendruck von $P_{Autoklav} = 0,7 \text{ MPa}$ belastet. Die helle Linie stellt die Prepregharzfront dar, während die schwarze Linie die Position des Endes der Prepregfasern erfasst. Hier sind zwei Effekte sehr gut sichtbar. Im dargestellten Ausblutevorgang wird das Prepreglaminat ausgepresst, wie deutlich in Form eines Absinkens der schwarzen Linie abzulesen ist, während das ausgepresste Prepregharz in einer fortschreitenden Front das UD-Gelege tränkt. Das Prepreg besitzt zu Beginn dieses Vorgangs noch den FVG des Anlieferungszustandes $V_{f,0} = 0,57$, der in der untersten Lage in der Zeitspanne bis 4500 sec noch nicht verändert wird. Durch die bei dieser Temperatur relativ hohe Viskosität verlieren zunächst nur die oberen Schichten des Prepregs Harz an das trockene Fasergelege. Die Erhöhung der Viskosität infolge der zunehmenden Vernetzung des Prepregharzes hat bei einer Prozessstemperatur von 90 °C noch einen geringen sichtbaren Effekt.

In der unteren Simulation von Bild 6-14 ist das gleiche Prepreglaminat wie im oberen Bild berechnet mit einer geänderten Prozessstemperatur von 120 °C. Die Änderung der Temperatur hat Auswirkungen auf die Viskosität des Prepregharzes und auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die hier einen wesentlich größeren Effekt hat. Die Störung des Anfangs-FVG $V_{f,0}$ schreitet bei dieser Simulation weiter in Richtung der untersten Lage voran, erreicht diese aber nicht.

Nach etwa einer Stunde setzt ein spürbarer Einfluss der Viskositätssteigerung durch den zunehmenden Vernetzungsgrad des Prepregharzes ein, der den weiteren Harztransport in Richtung UD-Gelege deutlich bremst und ab $t \approx 4000 \text{ sec}$ einen nahezu stationären Zustand erzeugt. Im Verlauf der Benetzung der trockenen Faserlagen ist eine proportional zur Ausbreitung der Prepregharzfließfront absinkende Laminathöhe des Gesamtlaminates erkennbar. Die kompaktierten und unbenetzten Fasern haben einen FVG von $V_f \approx 0,71$ und somit ein komplementäres freies Volumen, das als Porosität ϕ bezeichnet wird und $\phi = 1 - V_f \approx 0,29$ beträgt. Die beginnende Füllung des freien Volumens zwischen den trockenen Fasern führt zu einem entsprechenden Verlust an Harzvolumen in den Prepreglagen bei gleichzeitiger Vergrößerung des FVG des Prepregs. Die Vergrößerung des FVG führt zu einer Abnahme der Gesamtlaminatdicke. Jedes durch das ausblutende Prepregharz neu gefüllte Faserelement beginnt unverzüglich mit einer Quellung. Der Anteil der Volumensteigerung durch den Quelleffekt ist gleich groß wie die Abnahme des Harzvolumens im Prepreg. Daher hat der Quelleffekt der benetzten Faserlagen keinen Einfluss auf die Gesamtdicke des Laminates, sondern nur die Füllung der freien Volumen zwischen den trockenen Fasern durch das aus dem Prepreg ausblutende Harz.

Wenn die Prepregharzfront die oberste Faserlage erreichen würde und kein freies Volumen mehr zu befüllen wäre, bliebe die Laminatdicke konstant. Es würde dann ausschließlich ein Ausgleich des Niveaus der Faservolumengehalte erfolgen, sofern die Viskosität noch niedrig genug ist. Ein solcher Effekt ist besonders gut bei der reinen Infusion eines trockenen Faserlaminates zu beobachten, wie es in Bild 6-15 dargestellt ist.

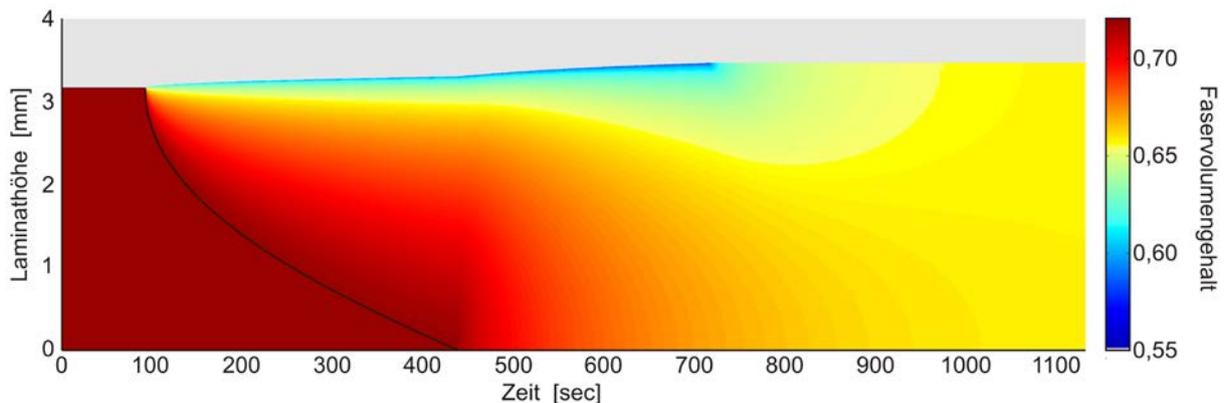


Bild 6-15: Harzinfusion: Faservolumengehalt; zeitlicher Ablauf der Infusion eines eindimensionalen trockenen Faserlaminates mit dem Infusionsharz. Der Infusionspunkt befindet sich an der obersten Lage (Druck $P = 0,7 \text{ MPa}$, Temperatur $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$)

Hier beginnt die Infusion nach 100 Sekunden und erreicht bei $t = 440 \text{ sec}$ die unterste Faserlage. Durch die stetige Infusion mit Harz in der obersten Lage bei $t < 440 \text{ sec}$ verringert sich der Faservolumengehalt in den benetzten Zellen, so dass sich trotz des Harzverlustes durch die Füllung der freien Volumina zwischen den trockenen Fasern die Gesamtdicke des Laminates langsam erhöht. Wenn die Harzfront die unterste Lage erreicht und die Füllung der freien Volumina beendet ist, beschleunigt sich kurzfristig die Steigerung der Laminathöhe. Nach der Abschaltung der Infusion bei $t = 720 \text{ sec}$ bleibt die Laminatdicke aufgrund des sich nicht ändernden Harz- und Faservolumens konstant und es vollzieht sich ein Ausgleichsvorgang des Faservolumengehalts auf ein einheitliches Niveau.

In Bild 6-16 sind zwei CPI-Prozesse bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen dargestellt. Das obere Bild zeigt einen CPI-Prozess bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$, bei dem nach einer Haltezeit von 800 Sekunden die Infusion der verbleibenden trockenen Fasern beginnt. Nachdem die Fließfront des Infusionsharzes die Fließfront des Prepregharzes erreicht, verändert sich der hohe FVG der zuvor mit Prepregharz benetzten Fasern in Richtung niedrigerer Werte. Aufgrund der niedrigeren Viskosität des Infusionsharzes sinkt der FVG in den infiltrierten Bereichen zügig bei entsprechendem Anstieg des Harzdruckes. Es entsteht ein hoher Druckgradient im Übergangsbereich von Infusions- zu Prepregharz, der aus dem hohen Gra-

dienten der Faservolumengehalte ableitbar ist (Gl. 6-2). Durch den hohen Druckgradienten wird das Prepregharz langsam in Richtung des Prepreglaminates zurückdrückt und senkt dort die durch den Ausbluteprozess während der Haltestufe entstandenen hohen FVG. Nach Ablauf einer Gesamtprozesszeit von 4500 Sekunden liegt der maximale Faservolumengehalt bei $V_{f, max} = 0,6305$ und damit unterhalb der geforderten Grenze von $V_{f, Grenz} = 0,64$.

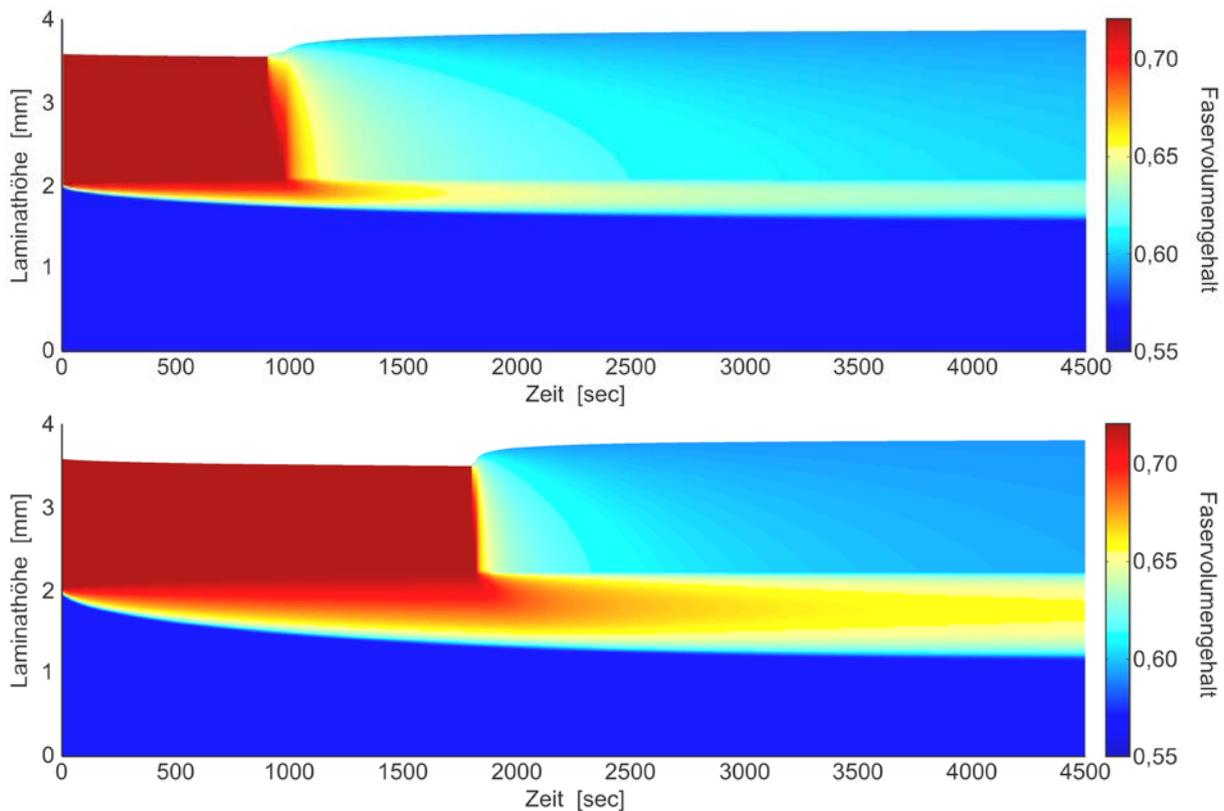


Bild 6-16: Oben: Faservolumengehalt; CPI-Simulation bei $T = 90 \text{ } ^\circ\text{C}$ mit Start der Infusion bei $t = 1800 \text{ sec}$ mit einer Ausgangslaminat aus 2 mm Prepreg und 2 mm unkompaktiertem UD-Gelege. Unten: Gleicher Aufbau und Infusionszeit aber bei einem Temperaturniveau von $T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die Druckdifferenz zwischen trockenem Laminat und Umgebungsdruck beträgt in beiden Bildern $\Delta p = 0,7 \text{ MPa}$

Im unteren Bild ist die Simulation des gleichen Aufbaus dargestellt wie im oberen Bild, aber bei einer Prozesstemperatur von $T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$ und einem Start der Infusion bei $t = 1800 \text{ sec}$. Wie auch bei den Fluoreszenzproben wurden beim unteren Prozessbild von Bild 6-16 sowohl Temperatur als auch Haltezeit erhöht, um die unterschiedlichen Entwicklungen deutlich heraus zu arbeiten.

Beim Start der Infusion hat sich das Prepregharz in den trockenen Faserlagen wesentlich weiter verteilt. Die Erhöhung des FVG der Prepreglagen durch den Harzmassenverlust ist weiter fortgeschritten und hat eine größere räumliche Ausdehnung erreicht. Aufgrund des temperaturbedingt höheren Vernetzungsgrades des Prepregharzes zum Zeitpunkt der Infusion kann durch den Gegendruck des Infusionsharzes der FVG im Prepregharzbereich weniger effizient gesenkt werden wie in der oberen Prozessskizze. Die maximal verbleibenden FVG haben daher im unteren Bild ein höheres Niveau und liegen mit $V_{f, max} = 0,657$ über der Grenze von $V_{f, Grenz} = 0,64$. Somit erzeugen die gewählten Prozessparameter der oberen Simulation in Bild 6-16 ein nach Luftfahrtnorm einwandfreies Laminat, während die Parameter der unteren Simulation ein Laminat erzeugen, das außerhalb der Toleranzen für die FVG liegt und Ausschuss bedeuten würde.

6.5 Bestimmung eines Prozessfensters aus den Simulationsergebnissen

Mit der Simulation des FVG-Verhaltens während eines CPI-Prozesses können jetzt unterschiedliche Variationen von Prozessparametern gerechnet und deren Auswirkungen bestimmt werden. Aus prozesstechnischer Sicht ist die Frage zu klären, welche Parameter bei der Herstellung eines CPI-Laminats eingestellt werden müssen, um die zulässigen Grenzen des Faservolumengehaltes einhalten zu können. Diese Grenzen des Faservolumengehaltes werden von den internen Qualifikationsvorschriften der Luftfahrtindustrie vorgegeben und betragen für Prepreglamine $V_f = 60 \pm 4 \%$.

Mehrere Berechnungsreihen werden zur weiteren Auswertung durchgeführt, um in dem dann entstandenen Wertefeld eine Aussage über Prozessgrenzen zu erhalten. In Anlehnung an die originalen Prepregprozesse wird der Autoklavdruck gleich zu Beginn des Prozesses auf den vollen Wert von $P_{Autoklav} = 0,7 \text{ MPa}$ gesetzt und nicht verändert. Die Aufheizphase auf die jeweilige Infusionstemperatur wird, wie oben beschrieben, nur in Form eines Zeitaufschlags berücksichtigt. Die Hauptvariablen sind die Infusionstemperatur und die Haltezeit bis zur Infusion. Die Haltezeit entspricht dem Zeitraum während der Aufheizphase eines Werkzeugs im Autoklaven bis zum vollständigen Erreichen der Infusionstemperatur in allen Bereichen des Werkstückes. Bei schweren und großflächigen Werkzeugen mit hoher Wärmekapazität kann die Zeitdifferenz zweier Punkte bis zum Erreichen einer Zieltemperatur hohe Werte annehmen. Das Ende der Prozesszeit wurde zu dem Zeitpunkt definiert, wenn durch die fortgeschrittene Reaktion des Prepregharzes praktisch keine Ausgleichsbewegungen der Faservolumengehalte mehr stattfanden. Als Ergebnis einer Rechnung wurde das Profil der Faservolumengehalte über der Dicke des Laminates analysiert und dabei der Wert mit dem höchsten Faservolumengehalt und dessen Parameter gespeichert.

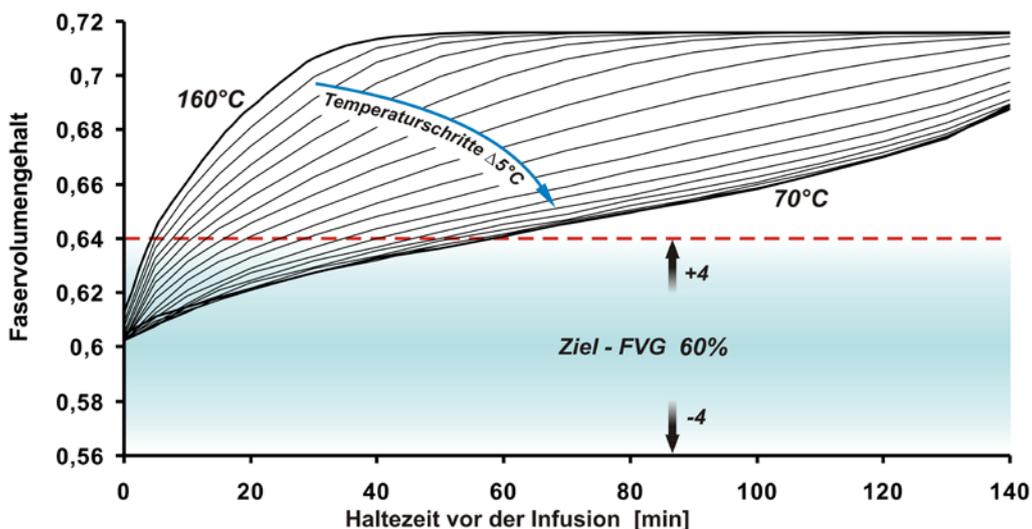


Bild 6-17: Verlauf der Höhe des maximalen Faservolumengehaltes im CPI-Laminat bei Variation der Temperatur und der Haltezeit; Temperaturen im Abstand von 10 K von 70 °C bis 150 °C ansteigend (Druck $P_{Autoklav} = 0,7 \text{ MPa}$)

In Bild 6-17 ist ein so erzeugtes Feld von Berechnungspunkten in einem Diagramm dargestellt. Die x-Achse bezeichnet die Haltezeit, während auf der Ordinate die Faservolumengehalte aufgetragen sind. Für jede Prozessstemperatur ist in einer Kurve der Verlauf der maximalen Faservolumengehalte aufgetragen. Die horizontalen Markierungen zeigen die Grenze des maximal erlaubten Faservolumengehaltes an.

Wie aus der Analyse der Simulationen in Bild 6-16 kann auch hier festgestellt werden, dass bei niedrigen Temperaturen weniger Probleme bestehen, das geforderte Limit der Faservolumengehalte einzuhalten. Bei höheren Temperaturen wirkt sich die niedrigere Viskosität zugunsten eines erweiterten Ausblutens aus. Darüber hinaus steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass bei längeren Halte-

stufen vor der Harzinfusion aufgrund einer zu stark gestiegenen Viskosität des Prepregharzes ein Ausgleich der hohen FVG nicht oder nur noch in geringem Umfang stattfinden kann. Je höher die Infusionstemperatur gewählt wird, umso enger müssen die Haltezeiten begrenzt werden.

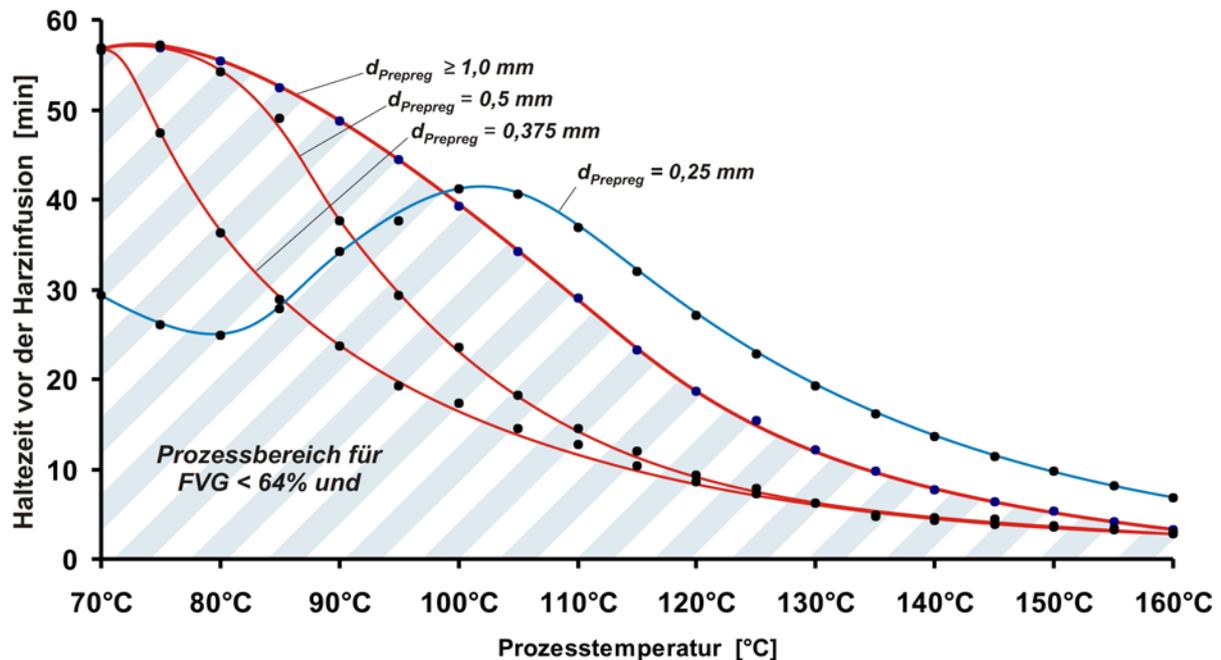


Bild 6-18: Darstellung des Prozessbereiches aus Haltezeit vor der Infusion und Prozesstemperatur, bei dem die Faservolumenanteile unterhalb einer Grenze von $V_f = 0,64$ liegen, (Druck $P_{Autoklav} = 0,7$ MPa)

Der direkte Zusammenhang zwischen Infusionstemperatur und Haltezeit findet sich im Diagramm in Bild 6-18. Dieses Diagramm ist eine weitere Auswertestufe des Ergebnisfeldes, ausgehend von der Grenze des maximal erlaubten FVG von $V_{f, max} = 64\%$. Es zeigt für die jeweilige Prozesstemperatur die Haltezeit an, bei der im CPI-Laminat gerade die Grenze von $V_{f, max} = 64\%$ als höchster Wert erreicht wird. Dieses Diagramm ist somit eine Anleitung bei der Prozessplanung zur Vermeidung von unzulässig hohen FVG. Die schraffierte Fläche unterhalb dieser Grenzlinie zeigt diejenigen Kombinationen aus Temperatur und Haltezeit an, die bezüglich hoher FVG für Laminat mit einer Laminatdicke des Prepregs $d_{Prepreg} \geq 1$ mm unkritisch sind. Im Diagramm sind diese Grenzlinien auch für geringere Dicken der Prepreglaminat dargestellt. Oberhalb einer Laminatdicke von 1 mm ergeben sich keine Änderungen der Verläufe. Unterhalb von 1 mm verändern sich die Verläufe aufgrund des sinkenden Abstandes des Übergangsbereiches zur Werkzeugwand. Bei $d_{Prepreg} = 0,25$ mm erreicht der Bereich erhöhter Faservolumenanteile beim Ausbluten des Prepregs die Werkzeugwand und sorgt so für ein Maximum der Haltezeiten im erhöhten Temperaturbereich um $T = 100$ °C. Laminatdicken von $d_{Prepreg} < 1$ mm werden allerdings in der Praxis selten verwendet.

Die hier vorgestellte Simulation hat auch ein hohes Potenzial zur Berechnung und Analyse aller Arten von Open-Mold-Benetzungsprozessen. Vor einem möglichen Ausbau der Simulationssoftware auf mehrere Dimensionen und auch dynamischen Temperaturprofilen müssen verschiedene Probleme gelöst werden. Dazu gehört in erster Linie die weitere Analyse des Kompaktierungs- und Entspannungsverhaltens von verschiedenen Faserarten und deren mathematische Beschreibung. Die analytische bzw. empirische Beschreibung sollte so angepasst werden, dass sie sich für die Implementierung in das Simulationsprogramm eignet. Die Programmerweiterungen sollten in der Lage sein, mindestens einen Wechsel von Kompaktierung zu Entspannung oder umgekehrt bei einem beliebigen Faservolumenanteil hinreichend genau beschreiben zu können. Wenn möglich sollte berücksichtigt werden

können, ob es sich um trockene oder getränkte Fasern handelt, da sich die Kompaktierungskurven von trockenem und benetztem Zustand unterscheiden.

Ein weiterer wichtiger Schritt der Erweiterung der Simulationssoftware ist die Möglichkeit der Nutzung beliebiger Temperaturprofile während des Prozesses. Damit kann die Variation der Matrixharzviskosität während der Aufheizphase auf Infusionstemperatur und besonders während der Aufheizphase auf die Aushärtetemperatur berücksichtigt werden. Im letzteren Fall fällt je nach aktuellem Vernetzungsgrad des jeweiligen Harzes die Viskosität kurzfristig mehr oder weniger stark ab, bevor die durch die Temperaturerhöhung stark ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit diesen Effekt kompensiert und den Viskositätsverlauf wieder dominiert. Diese Ausgleichsprozesse übersteigen möglicherweise die Ausgleichvorgänge, die mit einer verlängerten isothermen Haltestufe als Ersatz einer Temperaturrampe beim Aushärtevorgang verwendet wurde. In diesem Fall würde sich das Prozessfenster zur Herstellung von CPI-Laminaten vergrößern.

Der CPI-Prozess mit den hier analysierten Effekten ist komplex (Ausbluten von Prepregharz in die trockenen Faserlagen und anschließende Harzinfusion), aber wie gezeigt werden konnte hinsichtlich des einstellbaren FVG innerhalb bestimmbarer Grenzen beherrschbar. Erlauben Randbedingungen wie Bauteilgröße, Werkzeugabmessungen o. ä. nicht die Einhaltung der in Bild 6-18 exemplarisch dargestellten Prozessparametergrenzen, so bietet sich die eingangs in Kapitel 3.2 beschriebene F-CPI Technologie an. Diese Technologie wird im folgenden Kapitel bezüglich der Auswahl geeigneter Barrierewerkstoffe näher untersucht.

7 Ermittlung geeigneter Barrierefolien für F-CPI-Prozesse

In diesem Kapitel soll der Nachweis erbracht werden, dass die in Kapitel 3.2 beschriebene Variante der CPI-Technologie mit Barrierefolie die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der Fügebereiche erfüllen kann. In der Vorzugsvariante mit komplett getrenntem Infusions- und Prepregbereich sollte die Barrierefolie bei Kontakt mit den Epoxydharzen sowohl ihre Vakuumdichtigkeit behalten, als auch zu beiden Matrixsystemen nach der Aushärtung eine ausreichend hohe Verbindungsfestigkeit besitzen.

Für die Auswahl eines geeigneten Materials für eine Barrierefolie mit den oben genannten Eigenschaften wurde ein kurzes Screening-Programm durchgeführt. Es sollte beide Eigenschaften, Verbindungsfähigkeit und Vakuumdichtigkeit ausgewählter Folienmaterialien überprüfen. Für die Bewertung der Verbindungsfestigkeit wurde die schon in dieser Arbeit verwendete Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} eingesetzt. Für die Prüfung der Eignung auf Vakuumdichtigkeit wurde ein spezielles Schikanewerkzeug hergestellt, auf dem die zu testenden Folien einer definierten mechanischen Belastung ausgesetzt werden, die den Belastungen in realen Vakuumaufbauten weitgehend entspricht.

7.1 Lösungsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen durch Epoxydharze

Wie in Kapitel 2.1.2.1 bereits beschrieben wurde, werden amorphe Thermoplaste von Epoxydharzsystemen mehr oder weniger stark angelöst (siehe auch Anhang A.2.2). Die Epoxydharzsysteme können dabei als reaktive Lösungsmittel angesehen werden. In dem Polymergemisch aus Harzsystem und Thermoplast findet bei der Aushärtung des Epoxydharzsystems eine Phasenseparation in eine thermoplastreiche und eine epoxyreiche Phase statt. Die Ursache für die Phasenseparation ist eine sinkende Löslichkeit des Thermoplasts im Epoxydharzsystem aufgrund der fortschreitenden Reaktion der Epoxydharzkomponenten. Polymermischungen, bei denen der eine Partner ein quervernetztes Polymernetzwerk und der andere Mischungspartner ein nichtvernetztes, linearer Polymer ist, bezeichnet man als Semi-Interpenetrating-Network SIPN [9]. Ein Epoxy-/Thermoplastgemisch wird als SIPN bezeichnet, obwohl die Phasenseparation die SIPN-Bildung zu einem gewissen Teil umkehrt. Auch nach einer Phasenseparation handelt es sich nicht um Phasen mit jeweils reinen Polymersystemen, sondern meistens noch immer um Mischsysteme (Anhang A.2.2). Die Morphologie der Übergangszone ist abhängig von der jeweils örtlichen Zusammensetzung der Polymere.

Rajagopalan und Immordino [107] haben das Anlöseverhalten von Polysulfonfolien (PSU) am Beispiel eines bifunktionalen Harzes untersucht, das vorher mit einem Aminhärter im stöchiometrischen Verhältnis vermischt wurde. Der diffusive Transport der Komponenten in diesem Stoffgemisch wurde mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie analysiert (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance technique, ATR-FTIR).

Die Untersuchungen zeigten, dass hohe Verbindungsfestigkeiten von amorphen Thermoplasten und Epoxydharzen entstehen, wenn Anlöse- und Diffusionseffekte zwischen beiden Partnern nach der Aushärtung zu einer ineinander verstrickten Phasenstruktur führen.

Aufgrund des geringeren Molekulargewichtes des Aminhärters diffundiert dieser schneller in den Thermoplasten, als die Epoxymonomere. Durch die Anpassung einer Arrhenius-Gleichung an die entsprechenden Messergebnisse wurden die Arrhenius-Diffusionskoeffizienten der Harzkomponenten bestimmt [65]. Im Verlauf der Amindiffusion beginnt der Thermoplast zunehmend zu quellen, was vor allem die Diffusionsgeschwindigkeit des Epoxymonomers erheblich erhöht. Bei einer Temperatur von $T = 80^\circ\text{C}$ lag das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D_{A, epoxy}$ der Epoxy-Moleküle und $D_{A, amin}$ der Amin-Moleküle während der Penetration der PSU-Folie bei $D_{A, amin} / D_{A, epoxy} = 30$. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Epoxydharzsystems vermindert sich die Diffusionsgeschwindigkeit. Sie kommt nahezu zum Stillstand, wenn die Reaktion von Epoxymonomeren und Aminhärter den Gesamtprozess dominieren.

In [137] und [89] sind Verfahren beschrieben, bei denen eine Modifikation der Epoxydharzmatrix von Faserlaminaten mit Hilfe von interlaminar positionierten Folien aus amorphen Thermoplasten vorgenommen wird. Bei den durchgeführten Versuchen wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass sich die Thermoplastfolien nach einer bestimmten Zeit vollständig auflösen und sich über Diffusionsprozesse möglichst weit in die umliegende Epoxymatrix verteilen. Das Ziel war die Verbesserung der interlaminaren, bruchmechanischen Eigenschaften der Epoxymatrix. In [89] haben Naffakh et al. in gleicher Weise ein bifunktionales Harz (DGEBA) mit einem Aminhärter (3,5-diethyltoluen-2,6-diamin, DETDA) und eine PEI-Folie kombiniert und die Zeiten bis zur vollständigen Auflösung des Filmmaterials in Abhängigkeit der Filmstärke und der Temperatur bestimmt. Bei einer Schichtdicke von ca. 20 µm und einer Temperatur von 120 °C dauert es ca. 15 Minuten bis zur vollständigen Auflösung des PEI-Films. Bei größeren Filmstärken erhöht sich die Zeit bei 120 °C entsprechend auf 34 min bei 30 µm und 60 min bei 40 µm. Wenn die Temperatur auf 140 °C gesteigert wird, verringerten sich die Zeiten erheblich, so dass eine 50 µm dicke Folie bereits nach ca. 20 Minuten aufgelöst wurde.

Aus diesen Untersuchungen kann entnommen werden, dass die für die Verwendung als Barrierefolien bevorzugten amorphen Thermoplastmaterialien von Gemischen aus Epoxydharz und Aminhärttern teilweise sehr stark angelöst werden. Die Versuche bis zur vollständigen Auflösung zeigen, dass bei ungünstigen Kombinationen aus Thermoplast, Epoxymatrix, Einwirktemperatur bzw. Einwirkzeit und je nach Schichtdicke des Films die Eigenschaften bezüglich einer mechanischen Barrierewirkung (Siegefölienfunktion) nach kurzer Zeit verloren gehen können.

Daher wurden für das erste Materialscreening sowohl verschiedene reine Thermoplastfolien als auch Folien aus Blends amorpher und teilkristalliner Thermoplaste und coextrudierte Folien mit einem Kern aus einem teilkristallinen Thermoplasten verwendet. Mit den Polymerblends sollte untersucht werden, ob durch die Beimengung von teilkristallinen Thermoplasten ein praktikabler Kompromiss aus Lösungsbeständigkeit und Verbindungsfestigkeit möglich wird. Neben den Thermoplastfolien aus einem homogenen Polymerblend wurden auch zwei coextrudierte Folien aus PEI mit einer Kernschicht aus PEEK untersucht.

7.2 Bestimmung der Schälfestigkeiten G_{IC} mit verschiedenen Folienvarianten

Kunststoff	PES	PPSU / PEEK	PES / PEI / PEEK	PEEK / PEI	PPSU 99200	PSU 99221	PEI	PEI / PEEK / PEI	PEI / PEEK / PEI
Hersteller	Lipp-Terler (LP)	LP	LP	LP	Europlex (EP)	EP	LP	LP	LP
Typ	Blend	Blend	Blend	Blend	Blend	Blend	Blend	Coex.	Coex.
Zusammensetzung [%]	100	70:30	60:30:10	80:20	100	100	100	jeweils 100	jeweils 100
Dicke [µm]	125	100	130	130	125	125	75	28 / 65 / 32 = 125	9 / 34 / 12 = 55
Zugmodul [N/mm ²]	2400	k.A.	k.A.	k.A.	2350	2480	2400	k.A.	k.A.
Zugfestigkeit [N/mm ²]	75	k.A.	k.A.	k.A.	70-80	k.A.	100	k.A.	k.A.
Max. Einsatztemperatur (dauernd) [°C]	220	k.A.	k.A.	k.A.	160	175	170	k.A.	k.A.
Dichte [g/cm ³]	1,37	1,28	1,33	1,28	1,29	1,24	1,27	128	128
Charakteristik	Amorph	Amorph / Teilkristallin	Amorph / Teilkristallin	Amorph / Teilkristallin	Amorph	Amorph	Amorph	Amorph / Teilkristallin	Amorph / Teilkristallin
Chem. Gruppe	Schwefel-polymer (SP)	Blend	Blend	Blend	SP	SP	Polyimid	Polyimid	Polyimid
Glasübergangstemp. [°C]	230	k.A.	k.A.	k.A.	215	190	215	—	—

Tabelle 7-1: Übersicht über die getesteten Polymerfolien

Für die folgenden Untersuchungen standen mehrere monolithische Thermoplastfolien und zwei coextrudierte Folien von gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Dicke zur Verfügung. Eine Übersicht der Folien ist in Tabelle 7-1 dargestellt.

Für die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate wurden nach DIN EN 6033 die gleichen Schälproben angefertigt wie in den vorhergehenden Versuchen in Kapitel 4.2.3. Bis auf die coextru-

dierten Folien wurde mit jeder Folienvariante eine Probenreihe zu je sechs Proben aus jeweils infiltriertem Fasermaterial bzw. Prepregmaterial hergestellt. Als Fasermaterial wurde für die infiltrierten Probenplatten ein UD-Gewebe aus HTA-Fasern mit einem Flächengewicht von 290 g/m^2 mit dem Standardinfusionsharz angefertigt. Die Thermoplastfilme wurden in die Mittelebenen der jeweiligen Lamine positioniert. Der Anriss wurde mit Trennfolien zu beiden Seiten des Thermoplastfilms realisiert. Als Prepregsystem kam abweichend von den vorherigen Versuchen aus organisatorischen Gründen das System II zum Einsatz. Die Prepregsysteme I und II unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Verwendung eines bifunktionalen Harzmonomers (System II) anstelle eines tetrafunktionalen (System I, siehe Tabelle 4-1). Hinsichtlich der qualitativen Aussagen der Versuchsreihen sollten wegen der ansonsten nahezu gleichen Systemkomponenten für beide Systeme vergleichbare Aussagen getroffen werden können. Die coextrudierten Folien befanden sich in der Mittelebene einer Probenplatte, die im Gegensatz zu den monolithischen Proben nicht aus einem einzigen Composite-System bestanden, sondern jeweils auf der einen Seite mit dem Prepreghalbzeug II und auf der anderen Seite mit infiltriertem Fasermaterial belegt wurden. Da der Anriss auf beiden Seiten der Folie lag, sollte so die Verbindungsfestigkeit zu dem jeweils schwächsten Partner bestimmt werden.

7.3 Untersuchung der prozesstechnischen Eigenschaften der Thermoplastfolien

Parallel zu den Risszähigkeitsuntersuchungen wurde ein Schikanenwerkzeug entwickelt, das die Dichtigkeit einer Folie unter definierten mechanischen Belastungen bei gleichzeitiger Exposition mit reaktiven Harzsystemen zeigen sollte. Zu diesem Zweck wurde ein Werkzeug entwickelt, das auf der Oberseite ein Wellenprofil aufweist. Auf dieses Wellenprofil wird ein abgeschlossener Schichtaufbau aus der zu testenden Thermoplastfolie, eines Fließmediums und einer handelsüblichen Vakuumfolie positioniert. Der Aufbau kann von einer Seite aus mit einem Testharz infiltriert werden. Dieses Wellenprofil erzeugt vom Infusionspunkt aus mit immer kleineren Radien in der zu testenden Folie immer höhere Biegespannungen (Bild 7-1). Bei einem differenzierten Bruchverhalten sollte diejenige Biegespannung bestimmt werden, ab der die jeweils benetzte und angelöste Folie bricht und somit undicht wird. Um die Bruchstelle gut identifizieren zu können, wurde der Folienaufbau mit Pergamentpapier abgedeckt, das die Verfolgung der Fließfront eines dunkelblau gefärbten Infusionsharzes gerade noch zugelassen hat. Eine Bruchstelle im Folienaufbau wurde über die direkte Benetzung des Pergamentpapiers mit Infusionsharz durch eine starke Kontraststeigerung sofort angezeigt. Eine separate Siegelung zwischen Folienaufbau und Werkzeug im Bereich der Infusionsleitung verhinderte ein Umfließen des Folienaufbaus.

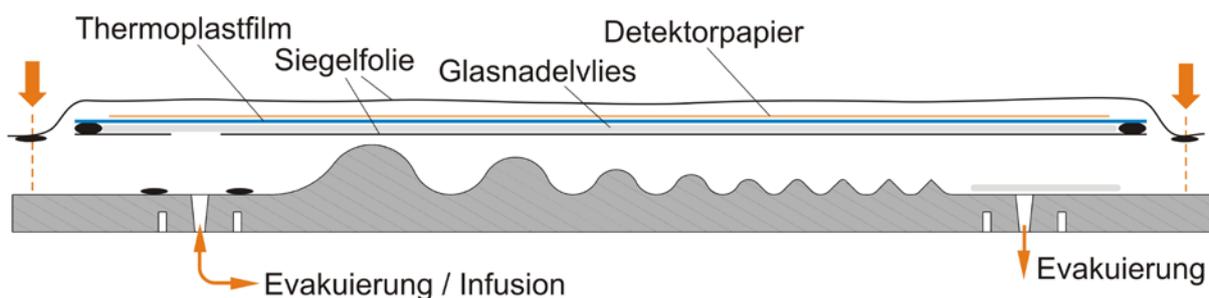


Bild 7-1: Prinzipieller Aufbau des Schikanenwerkzeugs mit dem infiltrierbaren Folienaufbau und der gemeinsamen Siegelfolie zur Anpassung des Folienaufbaus an die Werkzeugkontur

In Bild 7-2 links ist der Aufbau fertig zur Infusion dargestellt. In der Mitte auf der Unterseite ist ein Temperatursensor zu erkennen, der das Erreichen der Infusionstemperatur des Werkzeugs von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ anzeigt. Die Infusion erfolgte im Autoklaven bei einem Druck von $0,6 \text{ MPa}$ über der Normalatmosphäre. Im rechten Teil des Bildes ist exemplarisch das Ergebnis einer Harzinfusion in einen Folienaufbau mit einer PEI-Folie dargestellt. Die Fließfront hat bereits das Ende des Folienaufbaus erreicht, was an dem leicht dunklen Schimmer unter dem Pergamentpapier zu sehen ist.

Vom Infusionspunkt her ist die vollständige Benetzung des Pergamentpapiers durch Leckagen zu sehen, die sich bis zum Ende des Folienaufbaus in abnehmender Stärke fortsetzen. Dabei heben sich die Leckagebereiche durch einen guten Kontrast von dem bereits getränkten Bereich ab. Bei der Analyse der verschiedenen Folien konnte festgestellt werden, dass ein Zusammenhang aus Biegeradius der Werkzeugoberfläche und Position der ersten Leckagen nicht hergestellt werden konnte.

Es konnte vielmehr für jeden Folientyp ein vom Biegeradius der Werkzeugwellen nahezu unabhängiges Zeitintervall bestimmt werden, an dem durch die Einwirkungsdauer des heißen Epoxydharzsystems die Folien Leckagen gebildet haben. Trotz größter Sorgfalt bei der Präparation der Folienaufbauten (Folienpads) in einer Presse zur Erzeugung einer einheitlichen und dellenfreien Oberfläche, konnten geringste unregelmäßige Verformungen und Belastungen der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden.

Der Entstehungsort der meisten Leckagen in den Wellentälern deutete darauf hin, dass die Folien dort nicht ideal flächig auf der Oberfläche des Werkzeugs auflagen (Bild 7-2 rechts). In den Bereichen eines geringfügigen Durchhangs zwischen zwei Wellenbergen entstehen durch den von außen aufgebrauchten Autoklavdruck eine zusätzliche Zugbelastungen in den Folien. Diese Belastungen reichten aus, um die mechanische Grundbelastung der Oberfläche durch die Biegeradien des Wellenprofils zu überlagern. Bei gleichzeitig hoher mechanischer Empfindlichkeit der Folien beim Harzkontakt trat so die eigentlich beabsichtigte, gezielte mechanische Belastung durch reine Biegung der Folienpads in den Hintergrund. In Bild 7-2 rechts ist in Punkt A eine Stelle markiert, in dem die Unebenheit im Übergang von Glasnadelvlies zu Siegelfolie eine Leckage erzeugt hat. Im markierten Bereich B ist eine Stelle hervorgehoben, in der durch Zugbelastungen im Wellental durch die nicht optimale Anlage des Folienpads an die Werkzeugoberfläche ebenfalls eine Bruchstelle provoziert worden ist.

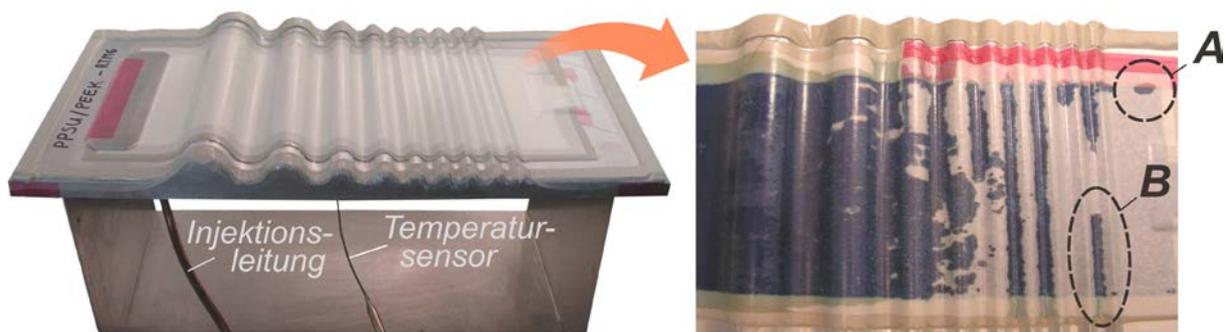


Bild 7-2: Fertig gesiegelte und evakuiertes Folienaufbau auf dem Schikanewerkzeug (links), Infusion mit gefärbtem Harz und der Entwicklung von Leckagestellen (rechts)

7.4 Diskussion der Ergebnisse

In Bild 7-3 sind die Ergebnisse der Leckagetests mit den Ergebnissen der Schältesten zusammengefasst. Die Bewertung des zeitlichen Widerstandsvermögens der Folien gegen Bruch nach Durchgang der Harzfront erfolgte rein subjektiv, da eine eindeutige Zuordnung aus Zeit, Stärke und Ort der Leckage nicht eindeutig möglich war. Im Diagramm sind zwei Zonen des Dichtigkeitsgrades unterschieden. Der Bereich für eine Widerstandsdauer gegen Leckagen unter 5 Minuten betrifft alle amorphen Thermoplastfolien inklusive der Thermoplastblends. In dieser Zone konnte nur eine Unterscheidung zu mehr oder weniger dichten Foliensorten getroffen werden. Die leicht unterschiedlichen Folienstärken wurden hier nicht berücksichtigt, da die geringen Unterschiede im Leckageverhalten in der Unsicherheit der subjektiven Bewertung untergehen.

Als Ergebnis der Dichtigkeitsuntersuchung kann gewertet werden, dass alle untersuchten Folien außer den coextrudierten praktisch nicht für eine Vakuumsiegelung geeignet sind. Zwar gibt es in dieser Gruppe Folien, die über fast fünf Minuten dicht sind, dafür aber praktisch über keine Verbindungsfestigkeit zum Matrixwerkstoff verfügen. Je höher die Anbindungsfestigkeit ist, desto geringer ist die

Eignung als Vakuumfolie. Interessant ist auch die Beobachtung, dass besonders beim PEI und PSU scheinbar bei Berührung mit heißem Epoxydharz spontan eine Versprödung des Folienwerkstoffes eintritt. Nach dem Durchgang der Harzfront führt diese Versprödung zur zügigen Bildung von Leckagestellen an unterschiedlichen Positionen. Die coextrudierten Folien bleiben dagegen dauerhaft dicht, da die PEEK-Schicht in der Folie nicht angegriffen wird und dadurch die mechanische Stabilität gewährleistet, während die PEI-Schichten als Vermittler zwischen PEEK-Schicht und Epoxy-Matrix die Verbindungsfestigkeit sichern.

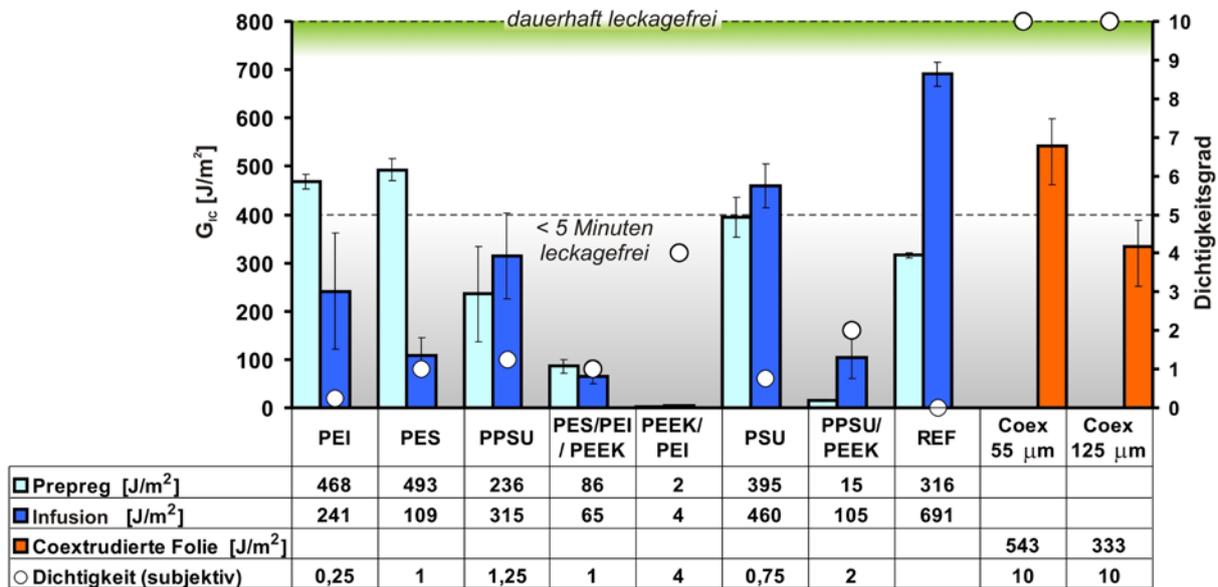


Bild 7-3: Übersicht über die kritischen Energiefreisetzungsraten der getesteten Folien gegenüber der Fähigkeit der dauerhaften Vakuumdichtigkeit bei mechanischer Belastung

Bei den Versuchen zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsraten konnte festgestellt werden, dass die meisten Kraft-Weg-Verläufe sehr gleichmäßig sind und kaum Sprünge oder Stufen aufweisen. Bei einigen Proben, unabhängig von den gemittelten G_{IC} -Werten, war die Streuung der Werte der Einzelproben jedoch sehr hoch. Je höher die Standardabweichung der Messwerte einer Probenreihe war, umso eher zeigte der Kraft-Wegverlauf ein instabiles Risswachstum in Form von großen Stufen im Kraftverlauf. Die hier auftretenden kinetischen Effekte verfälschen die Messung der kritischen Energiefreisetzungsraten geringfügig in Richtung höherer Werte. Proben mit Folien aus einem Polymerblend mit einem Anteil teilkristalliner Thermoplaste erreichten eine bedeutend geringere Schälfestigkeit. Dagegen wiesen Verbindungen von rein amorphen Thermoplastfolien mit Epoxydharzen eine vergleichsweise hohe kritische Energiefreisetzungsrate auf.

Die kritischen Energiefreisetzungsraten der coextrudierten Proben waren, verglichen mit den Referenzwerten, je nach Matrixpartner durchschnittlich bis gut. Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die kritischen Energiefreisetzungsraten der dünneren coextrudierten Folie mit einer PEI Schichtdicke von ca. 9 μm über 50% höher ist als die dickere Folie mit einer PEI-Schichtdicke von ca. 28 μm . Für eine erste Analyse wurden Schliffproben beider coextrudierten Folienstärken im Laminat unter einem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Für die 125 μm Folie ist das Ergebnis in Bild 7-4 dargestellt. Die ursprüngliche Form und Dicke der Folie ist gestrichelt dargestellt. Die Thermoplaste zeichnen sich im Allgemeinen durch eine relativ hohe Eigenfluoreszenz unter UV-Licht aus, so dass sie unter einem Fluoreszenzmikroskop meistens ausreichende Kontraste zu Matrixsystemen auf Epoxy-Basis erzeugen. Im linken Bild ist sichtbar, dass auf der dem Prepreg zugewandten Seite der Folie die PEI-Schicht über zweidrittel der Dicke von Bestandteilen des Epoxy-Systems durchdrungen worden sein muss. Das kann durch eine Verminderung des Eigenleuchtens bis zu dieser Stelle geschlossen werden. Die Fasern des Prepregs sind in diesem dunklen Bereich teilweise in den Thermoplastbereich eingesunken.

Der untere Bereich, der dem Infusionsharz zugewandt ist, wurde weit weniger durchdrungen bzw. angelöst. Direkt an diesen Anlösebereich schließt sich ein Übergangsbereich an, der stetig heller wird (Kasten). In der Nähe der Fasern sind auch in unmittelbarer Nähe zur PEI-Schicht helle Bereiche erkennbar. Aufgrund der niedrigen Viskosität des angelösten PEI und des sehr niederviskosen Infusionsharzes kam es bei der Prozessierung vermutlich zu leichten Fließprozessen, welche die Diffusion des PEI in das Infusionsharz an einigen Stellen gestört bzw. überlagert und die PEI-reichen Phasen verschoben haben. In Bild 7-5 (rechts) ist ein ähnliches Gebiet vergrößert dargestellt.

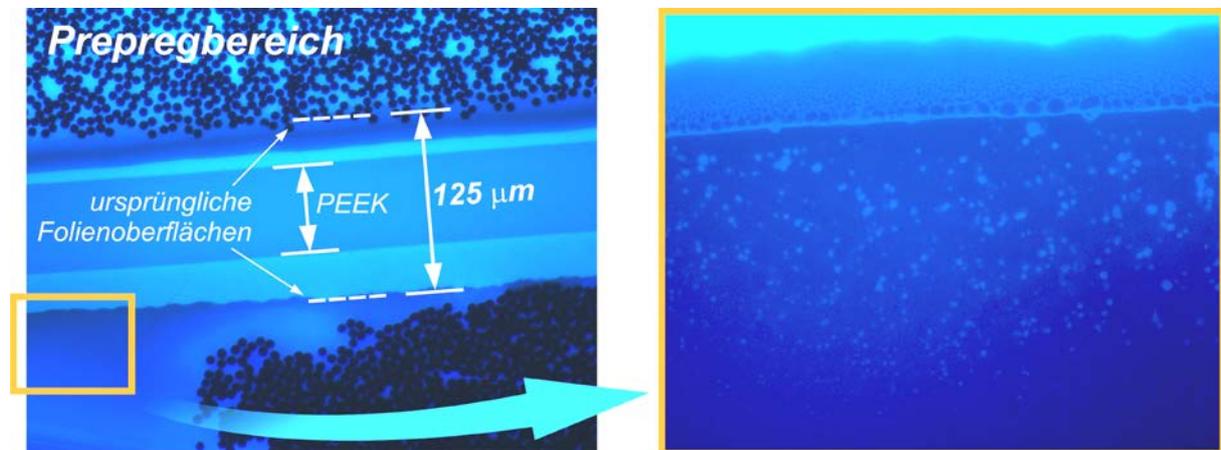


Bild 7-4: Fluoreszenzmikroskopisches Schlibfbild einer F-CPI Probe mit einer 125 µm coextrudierten PEI/PEEK/PEI Folie. Rechts: Von oben stetige Abnahme des gelösten Thermoplastanteils mit Phasenseparation und Phasenumschlag

In Bild 7-4 rechts ist ein ungestörter Diffusionsbereich hervorgehoben. Deutlich ist die Veränderung der Morphologie aufgrund der Zunahme des Epoxydharzanteils im gelösten Thermoplast (PEI) zum Infusionsbereich hin sichtbar. Im Anhang in Kapitel A.2.1 ist der Mechanismus der Phasenseparation detailliert dargestellt. Durch den Konzentrationsgradienten des in der Epoxydharzmatrix gelösten Thermoplasts entsteht während der Aushärtung ein sogenanntes „morphologisches Spektrum“, in dem unterschiedliche Stadien der Phasenseparation durchlaufen werden. Im Bereich der kritischen Zusammensetzung wird die Phasenseparation durch den Mechanismus der spinodalen Entmischung bestimmt (Bereich des Phasenumschlags, Bild 7-4 rechts). Die dafür charakteristische Morphologie der bikontinuierlichen Strukturen wird im weiteren Verlauf der Reaktion des Epoxydharzsystems durch Koaleszenz zu kugelförmigen Phasen transformiert und es bildet sich eine energetisch günstige ebene Grenzschicht zwischen der thermoplastdominierten und der epoxydominierten Phase aus. Bei einer schlechten Grenzflächenhaftung von thermoplastdominierter Polymermatrix zur epoxydominierten Matrix kann vermutet werden, dass die kritischen Energiefreisetzungsraten bei einem Mode I-Bruch in dieser ebenen Grenzfläche herabgesenkt werden. Da die kritische Konzentration für eine spinodale Entmischung nur an einer Stelle erreicht wird, findet im überwiegenden Bereich der Diffusionszone eine binodale Entmischung über Keimwachstum statt (siehe auch Anhang A.2.2). Dafür spricht auch die uneinheitliche Verteilung der Phasendurchmesser auf jeweils einer zum Phasenumschlag parallelen Linie des Diffusionsfortschritts[6].

In Bild 7-5 links ist ein Schnitt einer F-CPI Probe mit einer 55 µm Folie dargestellt. Auf der dem Prepreg zugewandten Seite ist die PEI-Schicht vollständig verdunkelt. Das ist ein Hinweis, dass gegenüber der PEI-Schicht der 125 µm Folie bereits die komplette PEI-Schicht der 55 µm Folie von Komponenten des Epoxydharzsystems aufgrund der geringeren Dicke durchdrungen wurde. Auf der gegenüberliegenden Seite ist die PEI-Schicht teilweise aufgebrochen. Auf einigen fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen vor der Herstellung dieser Proben konnten vereinzelt feine Risse in der PEI-Schicht beobachtet werden. Über diese Risse konnte das Infusionsharz in das PEI bis zur PEEK-Schicht eindrin-

gen und die PEI-Schicht von der Seite her anlösen. In der Vergrößerung im rechten Bild ist die oben beschriebene Verschiebung der Phasen aufgrund dynamischer Effekte zu sehen. Die thermoplastdominierte Schicht im oberen Bereich des Bildes wurde teilweise in die Fasern hinein gedrückt.

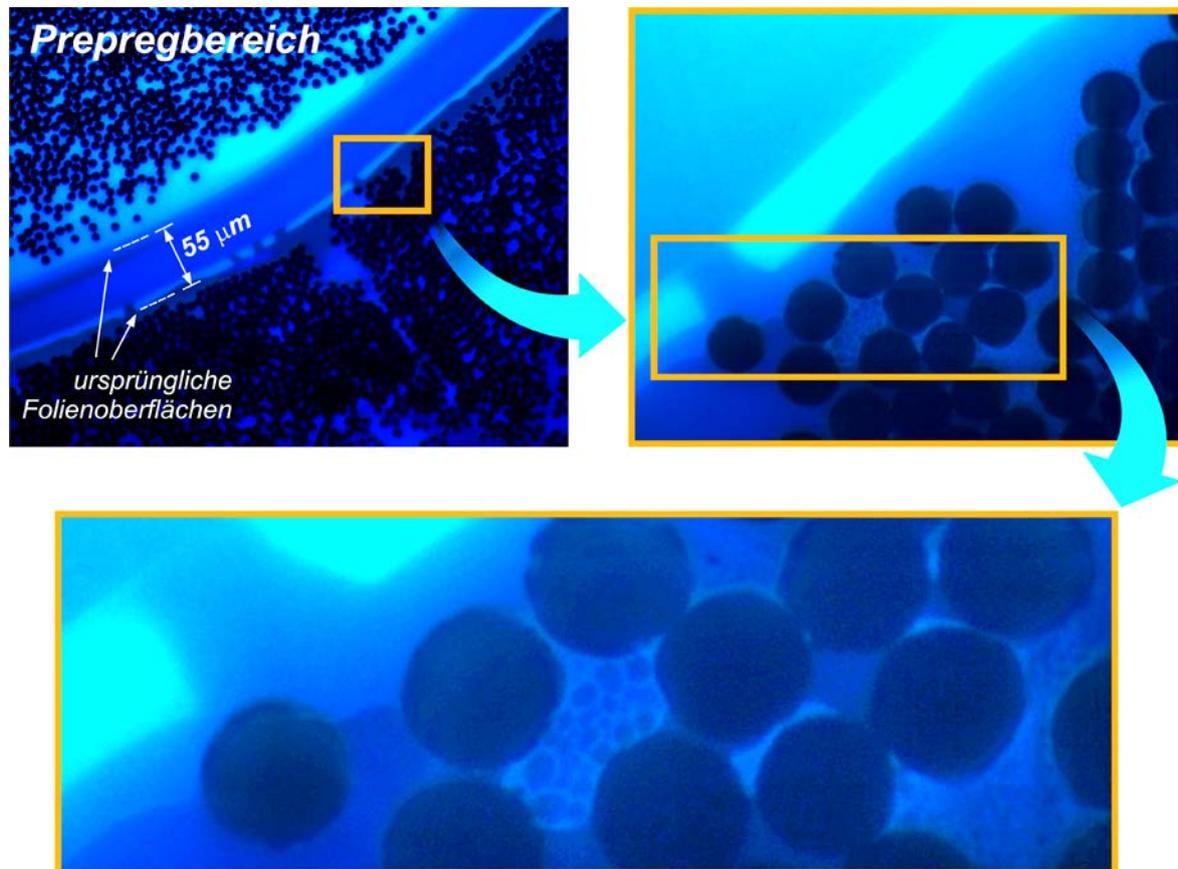


Bild 7-5: Links: Fluoreszenzmikroskopisches Schlichtbild einer F-CPI Probe mit einer 55 µm coextrudierten PEI/PEEK/PEI Folie. Rechts + Unten: Detailaufnahmen eines teilweise aufgelösten PEI-Bereiches mit Phasenseparation zwischen den Fasern

Es konnte festgestellt werden, dass die dünneren koextrudierten Folien mit 55 µm Dicke in den Versuchen höhere kritische Energiefreisetzungsraten aufweisen, als die 125 µm Folien. Um Hinweise für die Ursache zu erhalten, wurden nahe der Risspitze von jeweils einer charakteristischen Probe Schlichtbilder angefertigt, die in Bild 7-6 zusammengefasst sind.

Da auf beiden Seiten der Thermoplastfolie eine Trennfolie als Rissinitiator eingelegt wurde, konnte sich der Riss auf der mechanisch schwächeren Seite ausbilden. Bei beiden Folienstärken haben sich die Risse auf der Seite des Infusionsharzes ausgebildet, wie auch der Vergleich mit Bild 7-3 mit den kritischen Energiefreisetzungsraten von Prepreg- und Infusionslaminaten gegenüber einer reinen PEI-Folie nahelegt. Im Unterschied zum überwiegenden Bereich der 125 µm Folie verläuft der Riss bei der Probe mit der 55 µm Folie über weite Strecken innerhalb des Laminats. Da sich die Rissfläche sehr unregelmäßig ausbildet hat, wurde mit der Erhöhung der Rissoberfläche auch die zur Bildung dieser Fläche notwendige Energie erhöht.

Energieverzehrende Effekte des „fiber bridging“ [67] sind ebenfalls sehr wahrscheinlich, zumal wegen des Gewebecharakters des eingesetzten UD-Laminates die Fasern spätestens in Höhe des Polyamidschussfadens abreißen müssen, um die Rissebene in den Bereich innerhalb des Laminates verlegen zu können und dort fortzuführen. Beide Effekte sind mit hoher Wahrscheinlichkeit verantwortlich für die höheren kritischen Energiefreisetzungsraten gegenüber der 125 µm Folie, bei der die Rissfläche eher am direkten Übergang von der Thermoplastfolie zum Epoxylaminat liegt. Diese Rissfläche liegt

außerhalb der letzten der Folie zugewandten Faserlage. Die möglichen Ursachen für die unterschiedlichen Rissverläufe, die zu unterschiedlichen Werten der kritischen Energiefreisetzungsrate geführt haben, sind nicht eindeutig identifizierbar. Beide Probenplatten wurden gleichzeitig unter gleichen Bedingungen gefertigt und prozessiert. Zwei mögliche Effekte kommen als Ursache in Betracht.

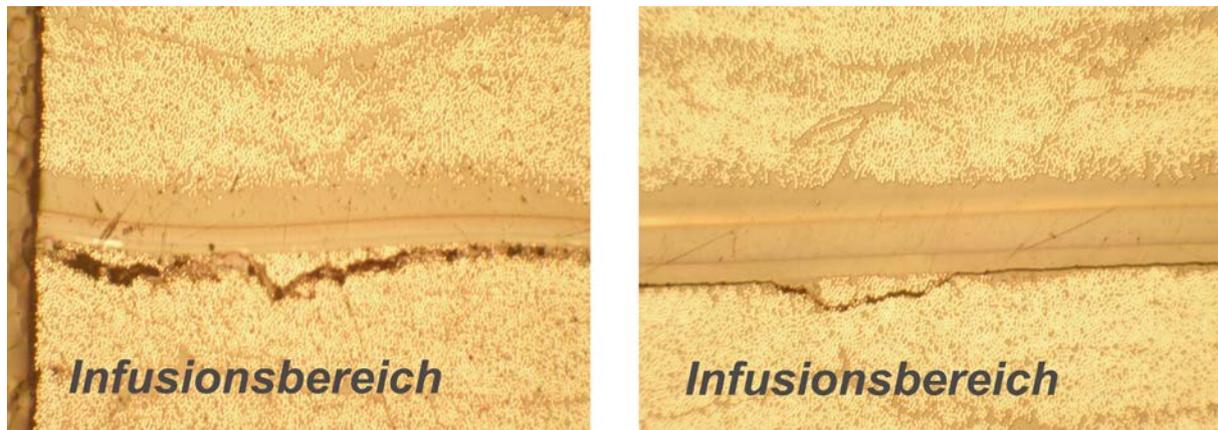


Bild 7-6: Proben mit coextrudierter PEI/PEEK/PEI Folie und zugehörigem charakteristischen Bruchbereich aus den Schälversuchen. Links: 55 μm Folie mit ungleichmäßigem Riss im Laminat. Rechts: 125 μm Folie mit vorwiegend Grenzflächenriss

Die dickere 125 μm Folie hat gegenüber der dünneren eine erhöhte Biegesteifigkeit und passt sich daher nicht so gut an die ondulierenden Faserrovings des gewebten UD-Bandes an. Dieses Verhalten ist im mehr oder weniger gradlinigen Verlauf der Folie in den Schlifffildern in Bild 7-6 zu sehen. Dieses führt auf der infiltrierten Seite der Folie zu einer lokalen Verteilung von Kräften, mit der die Faserrovings auf die Folie drücken. Wenn bei der dickeren 125 μm Folie aufgrund dieses Effektes größere dynamische Umlagerungen der Matrix auf der Seite des Infusionsharzes stattfanden, könnten in vielen Bereichen die durch Diffusion entstandenen Zonen mit graduellen Thermoplastkonzentrationen weggespült und durch frisches Infusionsharz ersetzt worden sein. Die graduelle Konzentrationszone wird in diesem Fall sehr schmal sein. Die Stelle mit der geringsten Risszähigkeit wird so außerhalb des Faserlaminates an die Oberfläche der Thermoplastfolie verlagert. Bei der dünneren und weniger Steifen Folie können sich Druckschwankungen im infiltrierten Laminat eher durch stärkere Verformungen der biegeweicheren Folie abbauen und damit zu geringeren Fließeffekten der Matrix während der Diffusionsphase führen.

Eine zweite Erklärung hat die Erkenntnis zur Grundlage, dass die Aminbestandteile eines Epoxysystems wesentlich schneller in einen amorphen Thermoplast diffundieren, als die Epoxyomomere. In [107] wurde für den Aminhärter im dort untersuchten System bei 100°C eine um zweieinhalb Zehnerpotenzen höhere Diffusivität in eine Polysulfonfolie festgestellt als für das Epoxydharz. Es ist daher möglich, dass durch die Amin-Diffusion in die PEI-Schicht und damit das Fehlen des Aminhärters in der Nähe der Folienoberfläche dort ein örtliches Härterdefizit erzeugt wird. Dieses Härterdefizit führt zu einer Störung des stöchiometrischen Gemisches des Epoxysystems. Im Fall der dünneren PEI-Schicht der 55 μm Folie, die nur ca. 33% der Dicke der 125 μm Folie besitzt, hat die Diffusionsfront des Aminhärters relativ schnell die PEEK-Schicht erreicht. Ab diesem Punkt wird durch die Diffusion von Härterbestandteilen aus der Epoxymatrix die Konzentrationsdelle an der Oberfläche der PEI-Schicht wieder ausgeglichen. Im Fall der dicken PEI-Schicht erreicht die Diffusionsfront das Ende der PEI-Schicht nicht oder sehr viel später, so dass durch die zunehmende Vernetzung des Harzsystems die Konzentrationsdelle an der Oberfläche der Thermoplastfolie nur ungenügend ausgeglichen werden kann. Durch die stärkere Störung des stöchiometrischen Gemisches sinkt dadurch direkt an der Grenze zur Thermoplastfolie die örtlichen Risszähigkeit ab [86].

8 Nachweis der wissenschaftlichen Konzepte durch Fertigung und Test von Strukturdemonstratoren

In diesem Kapitel sollen Beispiele zur Anwendung der CPI-Technologie beschrieben werden. Die überwiegende Zahl der Bauteile sind reine Technologiedemonstratoren, welche die fertigungstechnischen Möglichkeiten der CPI-Technologie anhand von realen Bauteilen demonstrieren und die Herstellbarkeit in der geforderten Qualität sicherstellen. Anhand eines Biegeträgers wurde ein Bauteil mit dem Ziel dimensioniert, gebaut und getestet, auch das strukturmechanische Konzept der CPI-Technologie über die reine Machbarkeit hinaus zu demonstrieren.

Ein weiteres größeres Bauteil veranschaulicht einerseits die Bauweise, gibt aber andererseits aufgrund seines großen Maßstabs wertvolle Hinweise auf Änderungs- bzw. Verbesserungspotenziale im Verfahren, die sonst nur im direkten industriellen Einsatz sichtbar würden.

8.1 Stringerversteifte Schalen

Eine besonders naheliegende Anwendung der CPI-Technologie ist die schon in Kapitel 1 beschriebene stringerversteifte Schale, wobei die Schale aus einem Prepreghalbzeug und die Stringer im Infusionsverfahren hergestellt werden können.

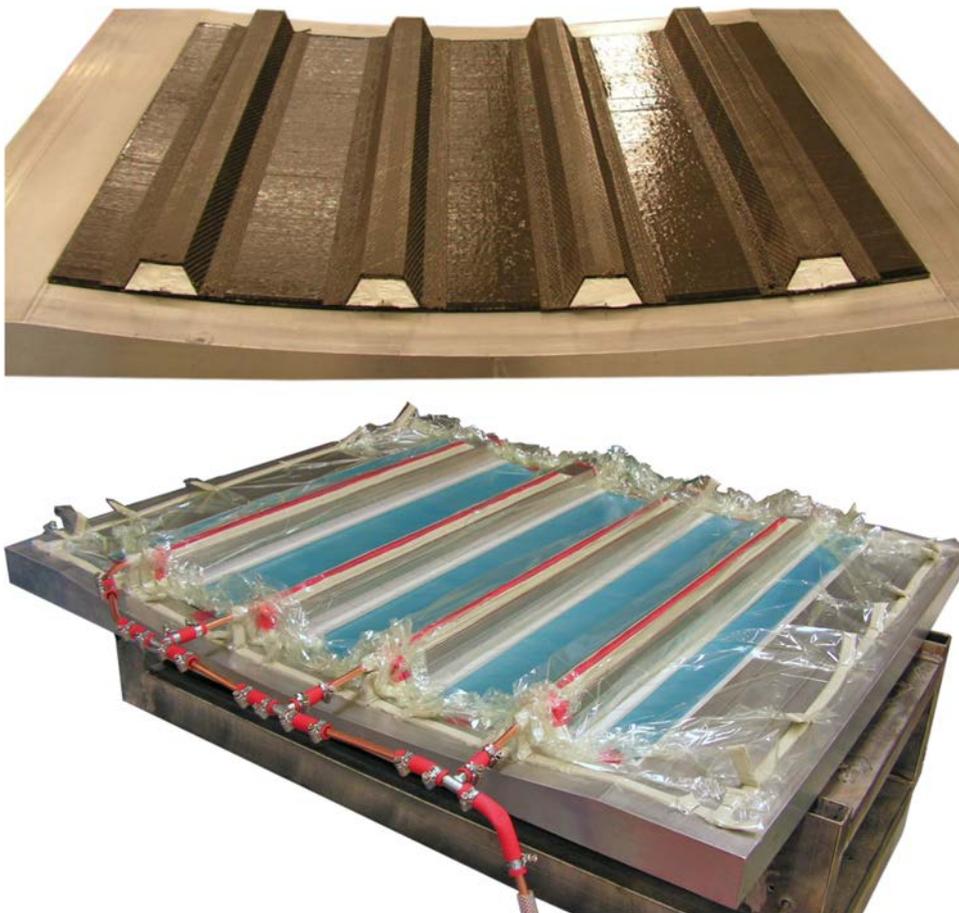


Bild 8-1: Stringerversteifte ebene Prepregschale mit locker aufgesetzten Hutstringern mit Hartschaumkernen (oben), kompletter Aufbau mit Infusionsleitung kurz vor der Applikation der zweiten Vakuumfolie und der Prozessierung im Autoklaven (unten)

In zukünftigen Anwendungen von Strukturversteifungen sind auch andere Stringergeometrien möglich und wurden bereits auf ihre strukturmechanischen Vorteile hin untersucht. In [79] sind Stringer mit

einer doppelt gekrümmten Omega-Kontur untersucht worden. Die Geometrie der Stringer durch ihre selbststützende Auslegung weist bei gleichem Materialeinsatz eine Verringerung der kritischen Beulast und eine Erhöhung der maximalen Traglast auf. Durch diese neue Stringergeometrien werden potentielle Gewichtsvorteile bei gleichen mechanischen Eigenschaften nutzbar.

Solche doppelt gekrümmten Omega-Stringer können nur noch mit einem hohen Aufwand in kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden, wie sie für Bauteile mit konstantem Querschnitt möglich sind (z.B. kontinuierliche Fertigung über Strangziehverfahren). Da sich die Herstellung dieser Stringergeometrie als Preform aus trockenen, leicht drapierbaren Faserhalbzeugen besonders eignet, bietet sich hier die CPI-Technologie an, um so den Stringerpreform in einem integralen Cocuring-Verfahren mit der Prepregschale effizient verarbeiten zu können.

Die in dieser Arbeit demonstrierten Hutstringerpreforms haben den Vorteil der einfachen Herstellbarkeit. Darüber hinaus stellt das Design der Infusionslinien einen für einen Laborversuch überschaubaren Aufwand dar. In Bild 8-1 sind die grundlegenden Arbeitsschritte zu sehen. Im oberen Bild wurde das Schalelement separat aus Prepreghalbzeugen in die Werkzeugform abgelegt. Parallel dazu erfolgte die Herstellung der Faserpreforms in Form der Hutstringer. Sie bestanden aus Schaumkernen, die mit Kohlenstofffasergeweben belegt wurden. Die Gewebe waren herstellerseitig bereits an der Oberfläche mit einem Copolyamidbinder versehen. Dadurch konnten die Gewebelagen der Preforms auf den Schaumkernen nach einer Temperung unter einer Vakuumsiegelung fixiert und nahezu in die Endkontur gebracht werden. Als nächster Schritt erfolgte die Positionierung der Stringer auf der Prepregschale. Durch die trockenen Fasern des Preforms haben die Stringer nach dem losen Auflegen auf die Prepregschale eine relativ geringe Haftung auf der Prepregoberfläche. Dadurch lassen sie sich gut repositionieren ohne bei einer erneuten Ablösung die Prepregoberfläche zu beschädigen.

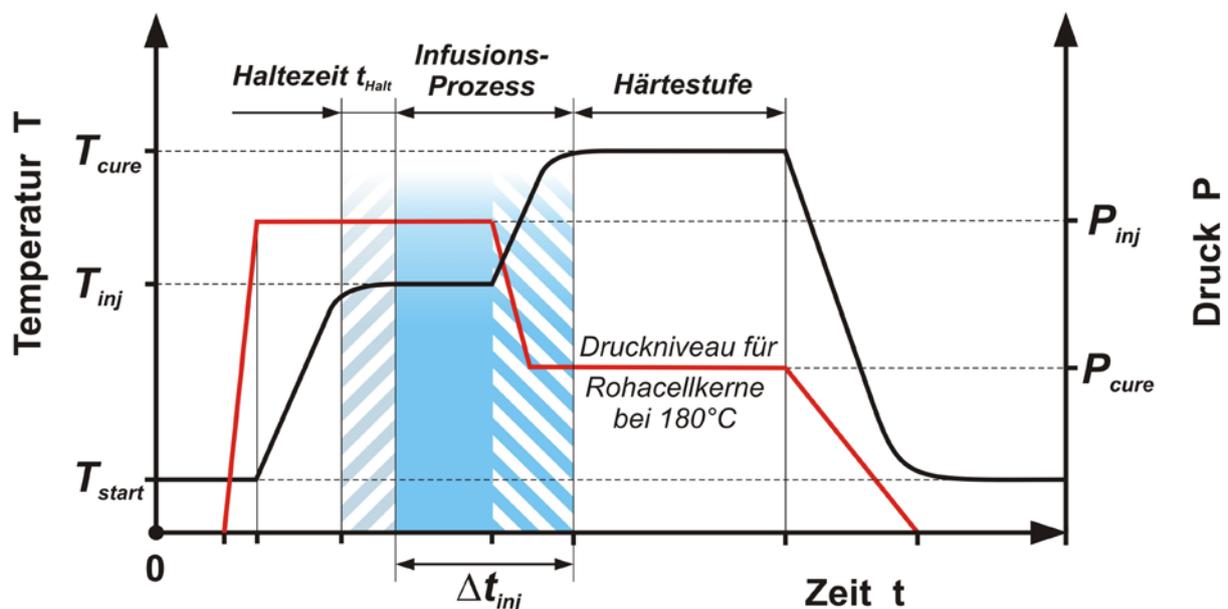


Bild 8-2: Prozesszyklus mit der Temperatur- und Drucksteuerung eines Prozesszyklusses für Bauteile mit Anteilen aus PMI-Hartschaum (Rohacell©)

Im unteren Bild sind Schale und Stringer mit den Infusionslinien und dem Vakuumaufbau versehen und für die Prozessierung im Autoklaven vorbereitet. In Bild 8-2 ist der Verlauf der Temperatur und des Drucks für einen Prozess mit PMI-Schaumkernen dargestellt. Vor Erreichen der Aushärtetemperatur von 180 °C muss der Druck im Autoklaven auf ca. 0,25 bis 0,3 MPa abgesenkt werden, um die bei den hohen Fertigungstemperaturen nur begrenzt druckstabilen Kerne vor dem Kollabieren zu schützen. In Bild 8-3 ist das fertig prozessierte und von der abschließenden Lage Abreisgewebe befreite Bauteil dargestellt. Im rechten Bild wurde das Bauteil zu Demonstrationszwecken aufgesägt.

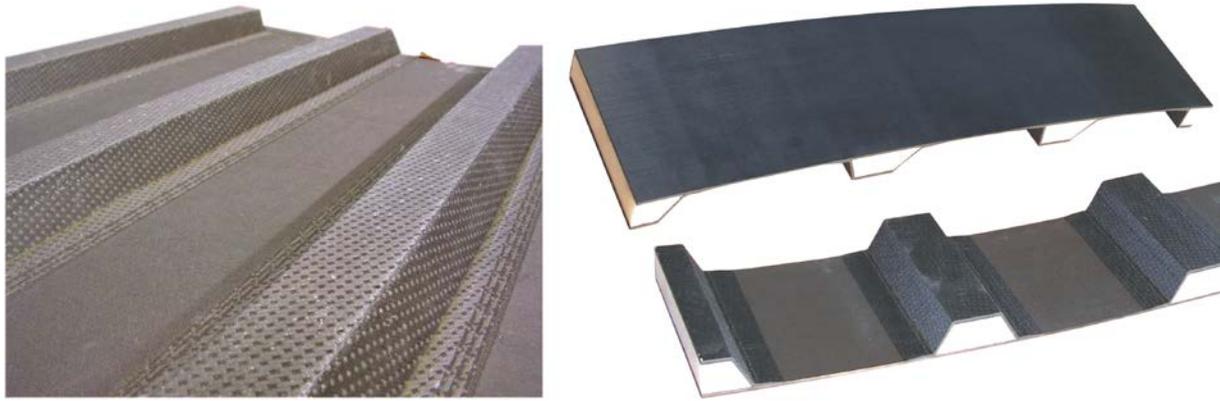


Bild 8-3: Fertig infiltrierte Schale nach der Entformung (links) und dem Zuschnitt (rechts) zu Demonstrationszwecken

Das Infusionskonzept sah die Benetzung des Preforms von der Oberseite des Hutstringers zu den Seiten hin vor. Daher musste dem Zusammenfluss von Prepreg und Infusionsharz am Fuß des Stringers besondere Beachtung geschenkt werden. Zur Vermeidung des Einschlusses von Blasen und Poren wurde an den entsprechenden Stellen ein ausreichend großes Spülvolumen vorgesehen. Hier würde sich auch der Einsatz einer semipermeablen Membran eignen, die nur Gas, aber kein Harz durch die Membranoberfläche gelangen lässt. Die Analyse der Schnittflächen ergab die Bestätigung einer porenfreien Infusion der Faserpreforms, vor allem in den Kontaktbereichen der trockenen Fasern zur Prepregoberfläche.

Wie bei allen Cocuring-Anwendungen und auch den Cobonding-Anwendungen mit weicher Schale muss auf einen sauberen Übergang von Versteifung zur Haut geachtet werden. Hier besteht die Gefahr, über lokale Drucküberhöhungen ein Auspressen des Prepregs an den Rändern und damit lokale Überhöhungen des Faservolumengehalts zu erzeugen. Bereiche mit sehr hohen Faservolumengehalten stellen in Bezug auf die Schälfestigkeit Schwachstellen dar. Solche Schwachstellen konnten in T-Pullversuchen nachgewiesen werden. Bei der Herstellung eines T-Stringers auf einer Prepregschale im CPI-Verfahren wurden durch einen Werkzeugfehler im Bereich unterhalb des Zwickels des Stringers Faservolumengehalte von über 70% erzeugt [30]. Solche Gebiete erwiesen sich als Schwachstellen und waren Ausgangspunkte für Delaminationen und dem nachfolgend vorzeitigen Versagen der Proben.

8.2 Kleindemonstratoren in F-CPI Technologie

Die verschiedenen prozesstechnischen Varianten der F-CPI Technologie, die in Kapitel 3.2 näher beschrieben wurden, sind durch die Herstellung von Kleindemonstratoren getestet und überprüft worden. Ein Beispiel für einen solchen Kleindemonstrator wird im Folgenden vorgestellt.

Ein Schikanepreform in Form eines Hutstringerabschnittes mit ausgeformten Enden wurde in einer Vakuumbaube aus Silikon mit Hilfe einer Barrierefolie aus einer koextrudierten Thermoplastfolie vakuumdicht verschlossen. Anschließend wurde der Aufbau auf einen Abschnitt einer Prepregschale aufgebracht. Danach konnte der trockene Faserpreform mit Matrixharz infiltrierte und im Cocuring-Verfahren mit der Prepregplatte zusammen ausgehärtet werden. Als Kern fand wieder der bei den stringerversteiften Platten eingesetzte PMI-Hartschaumstoff Anwendung.

In Bild 8-4 links ist der Aufbau zur Herstellung eines F-CPI Faserpreforms dargestellt. Die koextrudierte PEI/PEEK/PEI-Folie wird mittels eines Vakuumschlusses auf der Bodenplatte gehalten, bis die Vakuumsiegelung der Silikonhaube auf der Thermoplastfolie etabliert ist. Im rechten Bild ist dieser gesiegelte Preform in einer Vorrichtung umgedreht gelagert und wird am Rand mit einer Lage flachen Siegelkitts belegt. Rechts oben ist bereits die vorbereitete Prepregschale mit dem Ausschnitt

zu sehen, auf den anschließend der Preformaufbau positioniert wurde. Das Prepreglaminat war bereits komplett mit einer Vakuumfolie evakuiert und anschließend kompaktiert worden. Kurz vor der Applikation des Preforms wurde die Vakuumfolie an der Kontaktstelle zum Preform wieder geöffnet.

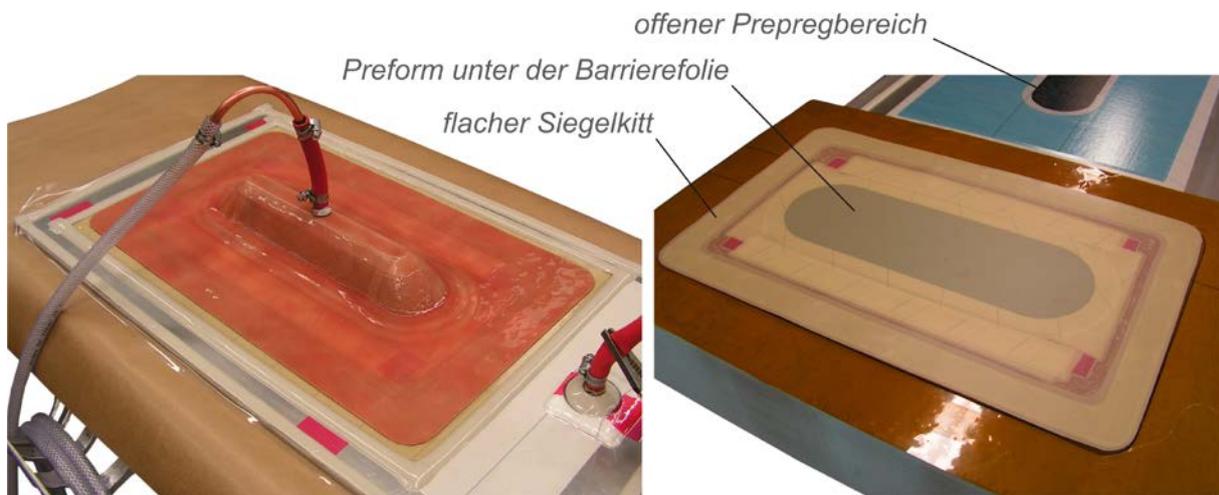


Bild 8-4: Herstellung eines separat gesiegelten Faserpreforms für die integrale Fertigung einer Prepregplatte mit einem Funktionselement in F-CPI Technologie

In Bild 8-5 ist der Preform auf dem Prepreglaminat positioniert und vakuumdicht mit der Oberseite der Prepregsiegelfolie verbunden. Der rechte Vakuumanschluss evakuierte den Prepregbereich, während der linke Anschluss nach dem SLI-Prinzip die Funktion einer kombinierten Vakuum- und Infusionsleitung hatte. Der Aufbau entspricht im Prinzip der Abbildung in Bild 3-5 mit dem Unterschied, dass hier zuerst der Preform mit der Barrierefolie gesiegelt und evakuiert wurde. Der Aufbau in Bild 8-5 befindet sich bereits im Autoklaven und steht kurz vor der Prozessierung.



Bild 8-5: Positionierung des F-CPI-Aufbaus im Autoklaven mit angeschlossener Vakuumleitung der Prepregsiegelung (rechts) und der kombinierten Vakuum- und Infusionsleitung des Preforms (links)

Die hier verwendete Silikonhaube bestand aus mehreren Lagen nass-in-nass gegossener Silikonlagen mit einer eingebetteten Gewebeschicht zur Stabilisierung. Eine Behandlung mit einem Primer hat die Oberfläche im Klebepbereich soweit angelöst, dass die Verbindung zum Siegelkitt ausreichend hergestellt werden konnte. Der Siegelkitt wurde zuvor für die Verarbeitung der F-CPI Versuche auf eine Stärke von 0,5 mm gepresst und zugeschnitten, um Abdrücke durch zu hohe Stufen auf der Pre-

pregoberfläche zu minimieren. Der Ablauf des Autoklavprozesses entsprach weitgehend der Darstellung im Diagramm in Bild 8-2.

In Bild 8-6 ist der erfolgreich hergestellte Demonstrator dargestellt. Zu Demonstrationszwecken ist das Bauteil aufgeschnitten worden. Um das Versteifungselement herum ist ein heller Kranz sichtbar, der durch die überstehende und von Infusionsharz eingebettete Barrierefolie entstanden ist. Die Abbruchkante der Barrierefolie entsteht durch das Entfernen des Abreißgewebes bei der Entformung.



Bild 8-6: Erfolgreich fertig gestellter Demonstrator der F-CPI Technologie mit coextrudierter thermoplastischer Barrierefolie im Schnitt

Die entstandene Bruchkante ist einheitlich und ohne Risse oder abgeplatzte Bereiche. Sie musste nicht nachgearbeitet werden, wobei die optische Qualität wesentlich von der Sauberkeit der Schnittkante des Abreißgewebes bestimmt wurde. Auch wenn die Oberfläche der Barrierefolie mit Harz praktisch versiegelt wird, müsste bei der industriellen Anwendung dieser Technologie in der Luftfahrt die Abbruchkante der Barrierefolie zusätzlich gegen Substanzen mit Lösungsmittleigenschaften geschützt werden. Der Aufwand sollte allerdings wegen der schon vorhandenen Epoxydharzschicht nicht besonders hoch sein, zumal es sich um einen sehr begrenzten Flächenanteil handelt.

8.3 Türausschnittsversteifung

Die bisherigen Demonstratoren hatten eine relativ kleine Fläche bis 0,85 qm, die bequem von allen Seiten zu zugänglich waren. Daher sollte auch demonstriert werden, dass die CPI-Technologie in einem Maßstab anwendbar und handhabbar ist, der den realen Größenordnungen zu erwartender Bauteile in der Luftfahrtindustrie entspricht.

Die Grundlage für einen Fertigungsdemonstrator in industrieller Größenordnung bildeten die am Institut FA des DLR in Braunschweig laufenden Untersuchungen und Entwicklungen zum Thema der Türausschnittsversteifungen. Die Herstellung des hier beschriebenen Demonstrators erfolgte in Zusammenarbeit mit dem *Composite Technology Center CTC GmbH Stade*, die zusammen mit der *Airbus Deutschland GmbH* im Werk Stade die Autoklavkapazität zur Verfügung stellte. Die Konstruktion in Bild 8-7 vereinigt verschiedene Aspekte, die mit der Herstellung dieses Demonstrators überprüft werden sollten. Diese sind:

- Plausible Darstellung einer Türausschnittsversteifung.
- Großflächiges, unzugängliches Bauteil mit hohem Infusionsvolumen.
- Geringe Werkzeugkosten durch einfache Bauteilgeometrie und der Verwendung von Hartschaumkernen als Stützwerkstoff und gleichzeitig als Fertigungsmittel.

In Anlehnung an die Rumpfgeometrie eines Airbus A320 beträgt der Radius der Schale ca. 2000 mm. Die Dimensionen des Türausschnittes entsprechen ebenfalls realen Verhältnissen. Die Ringversteifung besteht aus einem PMI-Hartschaumstoff, der als verbleibendes Fertigungsmittel wesentlich zu den niedrigen Werkzeugkosten beiträgt. Der Querschnitt des Ringspantes ist nicht einheitlich, aber jeweils an den Seiten und an den oberen und unteren Schwellern konstant.

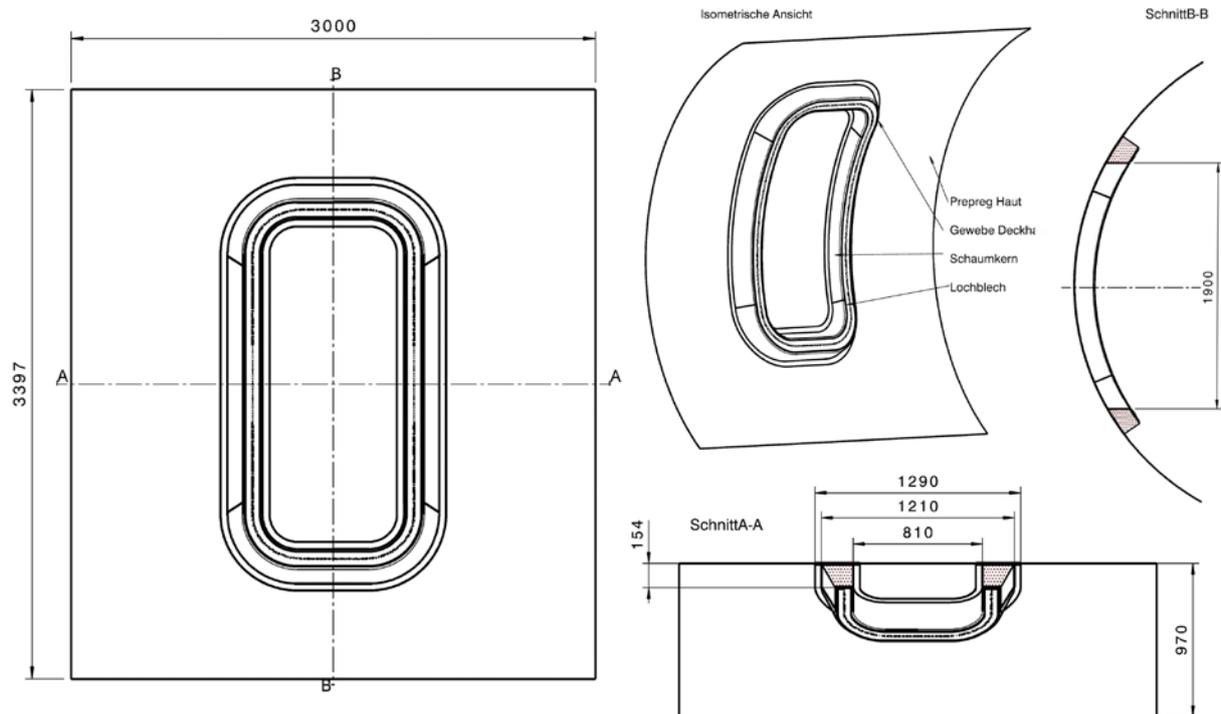


Bild 8-7: Auslegung und Dimensionen des Türrahmendemonstrators in kombinierter Prepreg-Nasstechnologie

Die Versteifung enthält auch keinerlei Funktionselemente wie z.B. Adaptionselemente für Spante oder Scharnier- bzw. Schlosselemente zur Aufnahme der Tür. Der Schwerpunkt der Konstruktion lag daher auf der Demonstration der Herstellungstechnologie und weniger auf die Darstellung möglicher Designdetails. Der Kern aus Hartschaumstoff wurde vom Hersteller in mehreren Teilen gefräst und luft- bzw. feuchtigkeitsdicht verpackt angeliefert.

Für die Hochtemperaturvariante des Schaumstoffs durfte bei geplanter Prozessierung mit 180 °C und 0,3 MPa Autoklavdruck ein Limit der Verarbeitungszeit von 50 Stunden bei klimatischen Standardbedingungen nicht überschritten werden. Bei längeren Verarbeitungszeiten werden die thermomechanischen Eigenschaften des Hartschaums durch die Feuchteaufnahme in einer Normalatmosphäre vermindert. Die Kerne wurden vor Ort auf dem Werkzeug ohne Prepregauflage montiert und sofort mit Gewebelagen belegt. Die Faserlagen aus einem HTA 6K Kohlenstofffasergewebe in Atlasbindung mit 390 g/m² Flächengewicht waren beidseitig mit einem Copolyamidbinder versehen. Die Gewebelagen ließen sich daher mit geringem Aufwand bis auf eine Gesamtlagenzahl von sechs mit einem Bügeleisen vorfixieren. Nach jeder Gewebelage wurde der Aufbau mit Hilfe einer Vakuumsiegelung zwischenkompaktiert. Die zum Aufschmelzen des Binders notwendige Wärme während der Zwischenkompaktierung wurde manuell über Heißluftgebläse zugeführt.

Die Zwischenkompaktierung der Gewebelagen war zwingend notwendig. Aus früheren Versuchen war bekannt, dass die gleichzeitige Kompaktierung eines mehrlagigen Laminats über eine stark positiv gekrümmte Oberfläche unweigerlich zur Bildung von Falten führt [118]. Die Ursache liegt in dem Materialüberschuss der locker aufgelegten äußeren Faserlagen, der durch die anschließende Kompaktierung des Lagenpaketes entsteht. Im Prozess der Kompaktierung sinkt bei der Bewegung der Lagen

in Richtung Werkzeugoberfläche die notwendige Umfangslänge der Faserlagen um die positive Werkzeugkrümmung. Da diese aber vor der Kompaktierung festgelegt ist, ergibt sich aus der Differenz aus realem Umfangslänge und der nach der Kompaktierung notwendigen Umfangslänge der Materialüberschuss, der dann in Form von Falten sichtbar wird.



Bild 8-8: Herstellung des Türrahmendemonstrators. Links: Positionierung der Faserpreforms auf der Prepregschale. Rechts: Bauteil unter einer doppelten Vakuumsiegelung nach der Prozessierung im Autoklaven

Nach der Fertigstellung des Preforms wurde dieser vom Werkzeug entfernt, welches dann für die Ablage der Prepreglagen aus dem Prepreg II frei war. In Bild 8-8 ist im linken Bild die Positionierung des fertigen Preforms der Ringversteifung auf der Prepregoberfläche dargestellt. Deutlich ist die sorgfältige Applikation von Abreißgewebe auf der Oberfläche und deren Fixierung mit rotem Klebeband sichtbar. Die Abschnitte des Abreißgewebes sind mit einer Gewebeausrichtung von $\pm 45^\circ$ in Profilumfangsrichtung geschnitten und ermöglichen so trotz der starren Leinenwebung eine faltenfreie Anpassung an die mehrfach gekrümmte Preformoberfläche.

Die Infusionsstrategie war im Prinzip identisch mit der Strategie zur Füllung der in Kapitel 8.1 beschriebenen Hutstringer auf einer Prepregschale. Auf der Oberseite des Profils wurde eine ringförmige gelochte Platte positioniert, über die mit Hilfe einer Infusionsleitung das Harz infiltriert worden ist. Auch hier musste für ein ausreichendes Spülvolumen am Fuß der Ringprofils im Kontaktbereich zum Prepreg gesorgt werden. Der Infusionsaufbau ist in Bild 8-8 rechts nach der Prozessierung noch gut zu erkennen. In diesem Bild ist der Infusions- und Aushärteprozess im Autoklaven gerade abgeschlossen. Die Parameter für Druck und Temperatur sind die gleichen wie bei der stringerversteiften Prepregplatte. Nur die Halte- und Infusionszeiten richteten sich nach dem Aufheizverhalten des Werkzeugs bzw. des Bauteils und dem Fließverhalten des Harzes im Bauteil. Das Verhalten des Harzmassenstroms konnte über die Füllstandsmessung im Harzvorrat überwacht werden.

8.3.1 Auswertung des Fertigungsversuches

Die Herstellung des Türrahmendemonstrators konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Der fertige Demonstrator ist in Bild 8-9 dargestellt. Der Infusions- und Aushärteprozess wurde erfolgreich ohne sichtbare Poren oder Fehlstellen auf der Oberfläche durchgeführt. Die Kontur der Ringversteifung war nahezu fehlerfrei, bis auf einige wenige leichte Stauchungen der Gewebelagen auf dem Ringprofil infolge der oben beschriebenen Kompaktierungseffekte. Diese konnten trotz der Zwischenkompaktierungen nicht ganz ausgeschlossen werden.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass die CPI-Technologie auch auf Bauteile im industriellen Größenmaßstab anwendbar ist.

Trotz des positiven Ergebnisses gab es Ansatzpunkte zur Verbesserung des Verfahrens, die erst mit der Herstellung eines großen Bauteils außerhalb der Laborumgebung auffällig wurden. Die Prozessie-



Bild 8-9: Demonstrator im Präsentationsrahmen nach Fertigstellung der Besäumarbeiten

rung dieses Demonstrators unter den industriellen Produktionsbedingungen der Prepregfertigung offenbarte sehr deutlich die Unterschiede zu der Infusion begrenzt großer Bauteile in SLI-Technologie.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, benötigt die Prepregfertigung ein geringeres Druckniveau bei der Bauteilevakuierung, als die SLI-Technologie.

Daher musste auch die Prozessierung des Prepregs an das Druckniveau des Infusionsprozesses angepasst werden, da beide Bauteilbereiche miteinander verbunden waren. Zur Sicherung der Infiltration und des niedrigen Druckniveaus wurde das gesamte Bauteil mit einer doppelten Vakuumsiegelung abgedichtet (siehe auch Kapitel B.4 im Anhang).

Die doppelten Vakuumsiegelung und die Tatsache, dass die komplette Vakuumsiegelung erst nach der Positionierung des Preforms auf der Schale aufgebracht wurde, stellte diese Arbeiten aufgrund der schlechten Erreichbarkeit vor Probleme. Im vorliegenden Fall konnte der Bereich innerhalb der Ringversteifung für den Aufenthalt von Fertigungspersonal freigegeben werden, da dieser Bereich nach der Prozessierung im Autoklaven herausgetrennt werden sollte.

Neben der geringeren Zugänglichkeit wurde die Vakuumsiegelung dadurch erschwert, dass im Bereich des gesamten Aufbaus, inklusive der Prepregoberfläche, die Vakuumfolie mit zahlreichen eingebrachten Falten versehen werden musste, um die Ringgeometriekontur sauber nachbilden zu können.

Diese hohe Faltendichte erhöht das Potenzial für Leckagen und wirkt sich durch mögliche Abdrücke auf das darunter liegende Prepreg negativ aus. Diese Probleme sind nicht unbedingt nur mit der CPI-Technologie verknüpft, sondern sind auch in anderen Anwendungen des Cobonding und Cocuring vorhanden. Mit Varianten der CPI-Technologie, wie z.B. der F-CPI Technologie, können diese Probleme abgemildert bzw. umgangen werden. Daher war die Herstellung dieses Technologie-demonstrators einer der Auslöser für die Arbeiten zur Entwicklung der F-CPI-Varianten unter Nutzung einer Barrierefolie mit gleichzeitiger Eigenschaft als Siegelfolie.

8.4 Statische Bruchversuche an Biegeträgern (Kastenholme)

Im Rahmen des DLR-Projektes „Fortschrittliche Flugzeugstrukturen II (FFS II)“ wurden kostengünstige Bauweisen und Fertigungsverfahren für hochbelastbare Tragstrukturen aus Verbundwerkstoffen erforscht. Anhand der Herstellung zweier hochbelastbarer Biegeträger sollte die Beibehaltung vorteilhafter Halbzeugeigenschaften bei der Kombination von Prepreg- und Nassverfahren nachgewiesen werden. Ein rein infiltrierter Biegeträger und ein Biegeträger mit Holmgurten aus Prepreghalbzeugen mit infiltrierten Stegstrukturen sollten über eine statische Prüfung beider Bauteile in ihren mechani-

schen Eigenschaften verglichen werden. Beide Biegeträger wurden für die direkte Vergleichbarkeit in gleicher Geometrie und mit gleichem Lageraufbau hergestellt.

Die hier untersuchte Art von Biegeträgern wird u. a. bei der Konstruktion von Tragflügeln im Segelflugzeugbau eingesetzt. Die Betriebslasten des Flügels im Flug werden in den meisten Segelflugzeugkonstruktionen auf verschiedene Bauteile verteilt. Die Torsionslasten werden primär von der Flügelchale aufgenommen und die Biegebelastung zentral von einem Biegeträger bzw. Holm.

In dem Anwendungsfall, der den hier entworfenen Biegeträgern zugrunde lag, war die Aufgabenteilung ähnlich. Für eine unbemannte Drohne mit Strahlantrieb sollten Biegeträger im Tragflügel zur Anwendung kommen, die beide Flügelhälften in der Mitte des Rumpfes mit oder ohne Trennstelle miteinander verbinden. Da das Triebwerk mit Lufteinlauf zentral im Rumpf positioniert sein sollte bei gleichzeitiger Ausführung der Drohne als Mitteldecker, bestand somit die Aufgabenstellung zur Herstellung gebogener Biegeträger.

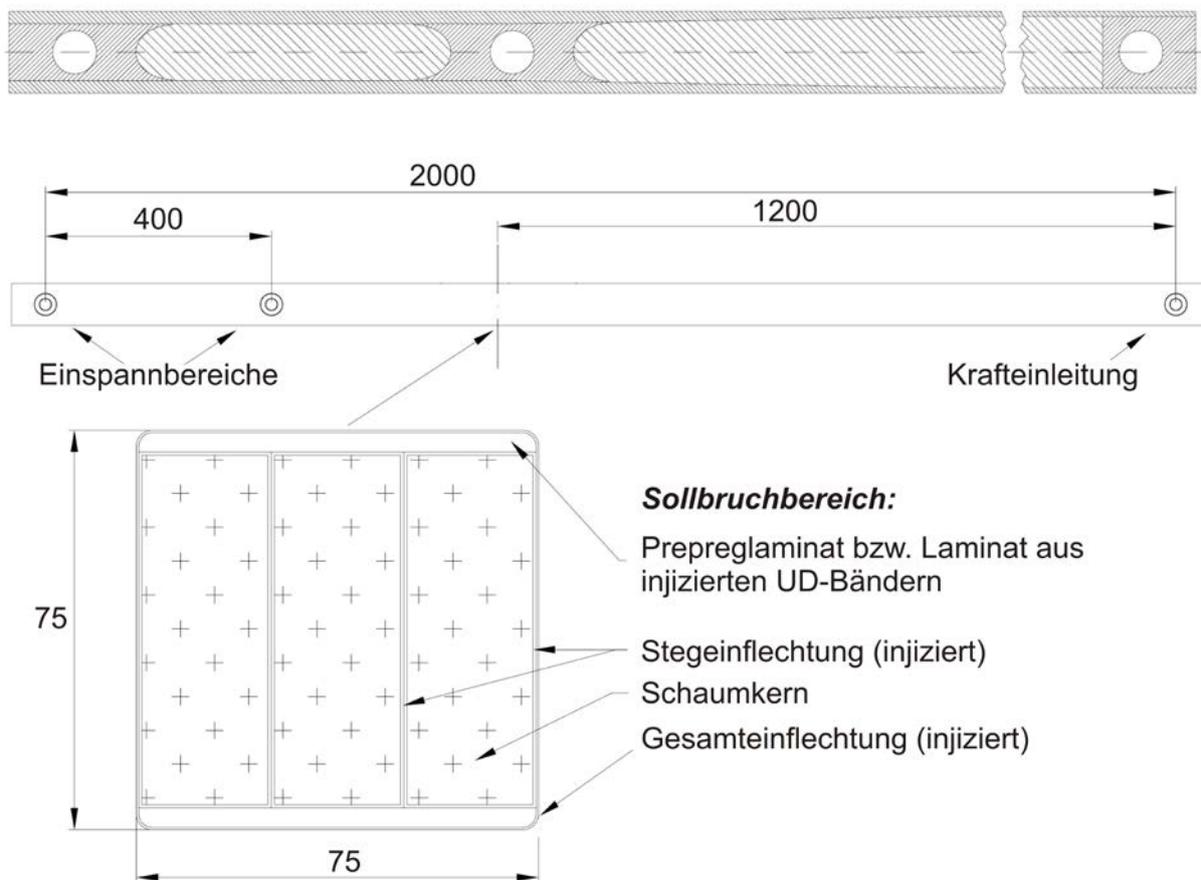


Bild 8-10: Konstruktionsübersicht des Biegeträgers mit Darstellung des Auslegungsquerschnitts

Solche Biegeträger bestehen aus einem Gurt- und einem Stegbereich. Die Gurte nehmen die Zug- und Druckkräfte auf während der Steg die durch die Querkräfte entstehenden Schubbelastungen aufnehmen und die Lasten aus den Krafteinleitungsstellen in die Holmgurte einleiten muss. Trockene Halbzeuge eignen sich wegen der guten Drapiereigenschaften besonders für die Ausführung der Holmstege in gebogener Form. Die prinzipielle Herstellbarkeit solcher gebogenen Holme wurde anhand eines einzelligen Trägers demonstriert. Die Ausführung der zu prüfenden Biegeträgers konnte daher kostengünstig in gerader Form ausgeführt werden.

Bei gleichzeitig hohen auftretenden Biegebelastungen war die Höhe des Bauraums in der vorliegenden Anwendung limitiert. Geringes Gewicht und niedrige Herstellungskosten wurden ebenfalls gefordert.

Auf Basis dieser Randbedingungen wurde ein Holm bzw. Biegeträger mit konstantem äußeren Querschnitt entworfen. Wegen der Anforderung nach flachen Bauformen hatten die Holmgurte eine geringe Höhe und mussten entsprechend breit ausgelegt werden. Um die Anbindung des Stegbereichs an die breiten Holmgurte zu optimieren, sollten die Schubbelastungen in mehrere schmale Einzelstege eingeleitet werden. Für die konstruktive Realisierung wurde das Konzept eines dreizelligen Kastenholms verwirklicht. In Bild 8-10 sind in den Skizzen die Dimensionen des Biegeträgers dargestellt. Als Auslegungslast wurden 15 kN festgelegt. Die Konstruktion und die Wahl der Hilfsmittel wurden aus den oben genannten Gründen so gewählt, dass auch eine gekrümmte Ausführung der Holme problemlos möglich gewesen wäre.

Diese Aufgabe bietet mit dem Einsatz von Prepregteilen als vorgeformter und vorinfiltrierter Faserpreform mit optimalen mechanischen Eigenschaften eine vorteilhafte Anwendungsmöglichkeit der CPI-Technologie. Der Einsatz von Holmgurten aus Prepreghalbzeugen ist durch den hohen Grad der parallel ausgerichteten Fasern und des daraus resultierenden hohen E-Moduls des Materials besonders geeignet. Darüber hinaus ergibt sich ein weiterer fertigungstechnischer Vorteil durch die Tatsache, dass die dichten und schwer tränkbareren Faserbereiche der Holmgurte bereits mit Harz gefüllt sind. Durch einen geringen Anteil von ausblutendem, schlagzähem Prepregharz in den Bereich der Anbindung von Holmgurt und Steg kann eine Verbesserung der mechanischen Verbindungseigenschaften angenommen werden.

Die Konstruktion des Biegeträgers nach Bild 8-10 sah einen ca. zwei Meter langen Kastenholm mit drei Stegzellen vor. Die Stegzellen bestanden aus einem PMI-Hartschaumstoff (Polymethacrylimid-Hartschaumstoff) und waren mit einem Gewebeschlauch aus Kohlenstofffasern umfasst. Die Befestigung des Holms war einseitig über zwei Krafteinleitungspunkte vorgesehen. Die Einleitung der Lasten erfolgte am anderen Ende des Biegeträgers, so dass eine Gesamtlänge des Hebelarms zum Sollbruchbereich von 1200 mm entstand. Dieser Hebelarm besaß einen konstanten Querschnitt. Vom Sollbruchbereich bis zum mittleren Einspannpunkt erfolgte zur Aufnahme der maximalen Biegebelastung eine stetige Erhöhung der Wandstärken unter Beibehaltung der äußeren Geometrie des Holms.

Die Sicherheiten gegen Zug- bzw. Druckbruch in den Holmgurten und Schubversagen bzw. Beulversagen in den Stegen betrug außerhalb des Sollbruchbereiches minimal $j = 1,5$. Um das Versagen im Sollbruchbereich zu provozieren wurde dort dieser Wert stetig von beiden Seiten auf $j = 1$ zurückgeführt. Die Änderung der Geometrie vom Einspannbereich zum Sollbruchbereich erfolgte sehr gleichmäßig, um zu starke Spannungsüberhöhungen durch die Geometrieänderung und damit eine signifikante Verminderung der Bruchlast zu vermeiden.

Diese Versuche sollten demonstrieren, dass die Herstellung und Handhabung solcher Prepregpreforms in infiltrierten Komponenten unter vertretbarem Aufwand durchführbar ist. Verschlechterungen der Eigenschaften allein aufgrund der Anwendung des CPI-Verfahrens durften nicht auftreten. Zusammenfassend sollten folgende positive Aspekte bei der Kombination der Halbzeuge im CPI-Biegeträger erhalten bleiben:

- Einfache Handhabung des vorfixierten Prepregpreforms.
- Geringeres Infusionsrisiko durch bereits vorhandenes Prepregharz im Holmgurt.
- Gute mechanische Eigenschaften durch das risszähere Prepregharz im Holmgurt (hohe Bruchdehnung).
- Gute elastische Eigenschaften durch die hohe Qualität der Faserausrichtung im Holmgurt (hoher E-Modul).
- Kostengünstige Herstellung der Stegzellen und des Gesamtholms durch das Infusionsverfahren (Möglichkeit der Herstellung gekrümmte Biegeträger).

8.4.1 Auslegung der Versuchsbiegeträger

Zur Minimierung der Werkzeugkosten wurde die Außenkontur des Biegeträgers konstant gehalten. Für die Auslegung des reinen Nass- und des CPI-Holms wurden für die zu verwendenden Fasermaterialien und Halbzeuge die Materialkennwerte in entsprechenden Versuchen eines eigenen Probenprogramms bestimmt.

Prüfung	Kennwerte	UD-Band	Prepreg	
TGA	φ_F [%]	64,1	65,2	
DIN EN 2850	$E_{\parallel}^{(-)}$ [N/mm ²]	127550,9	116182,3	
	$R_{\parallel}^{(-)}$ [N/mm ²]	1052,8	1678,2	
	$\varepsilon_{\parallel,B}^{(-)}$ [%]	0,9	1,6	
	$E_{\perp}^{(-)}$ [N/mm ²]	8910,0	9500,0	
DIN EN ISO 14130	$R_{\perp}^{(-)}$ [N/mm ²]	200,6	255,0	
	$\varepsilon_{\perp,B}^{(-)}$ [%]	0,3	0,3	
	$R_{\perp\parallel}$ [N/mm ²]	79,9	90,0	
Prüfung	Kennwerte	Schlauch 143	83	80
TGA	φ_F [%]	43,76	43,31	38,64
AITM 1-0002	$E_{\#}^{(+)}$ [N/mm ²]	9298,45	11166,46	11067,81
	$G_{\perp\parallel}$ [N/mm ²]	2876,62	3053,17	2987,75
	$R_{\perp\parallel}^{(+)}$ [N/mm ²]	62,23	97,99	95,32
	$\nu_{\#}^{(+)}$ [-]	0,62	0,83	0,85
TGA	φ_F [%]		51,18	
DIN EN 2850	$E_{\parallel}^{(-)}$ [N/mm ²]		48677,05	
	$E_{\perp}^{(-)}$ [N/mm ²]		48677,05	
	$R_{\parallel}^{(-)}$ [N/mm ²]		639,15	
	$\varepsilon_{\parallel,B}^{(-)}$ [%]		1,45	

Tabelle 8-1: Kennwerte aus dem Probenprogramm der für die Herstellung der Holme verwendeten Materialien

Diese Kennwerte sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst, wobei speziell in dieser Tabelle φ_F den Faser volumengehalt, E den E-Modul, R die Bruchfestigkeit, ν die Querkontraktionszahl und ε die Bruchdehnung bezeichnet, jeweils parallel (\parallel) oder senkrecht (\perp) zur Faser und in Zug- (+) bzw. in Druckrichtung (-).

In den Versuchen zur Bestimmung der Druckfestigkeiten der UD-Laminat aus Prepreg und infiltriertem UD-Gewebeband wurde für das Prepreg eine geringere Steifigkeit ermittelt. Dieses Verhalten ist entgegen der Erwartung. Wie oben beschrieben war davon ausgegangen worden, dass aufgrund der höheren Ausrichtungsqualität der Prepregfasern auch der E-Modul gegenüber einem ondulierenden Gewebeband bei gleichem Fasertyp höher sein sollte. Da das UD-Band nicht von einem zertifizierten Hersteller bezogen wurde, konnte nicht eindeutig nachvollzogen werden, ob es sich bei den verwendeten Faserrovings tatsächlich wie vom Hersteller angegeben um HT-Fasern handelte. Die ungeklärten Ursachen für die unerwarteten Steifigkeitsunterschiede hatten keinen Einfluss auf die Verwendung der gemessenen Kennwerte für die Dimensionierung der Biegeträger.

Für die Vorauslegung der Biegeträger wurde die Netztheorie nach VDI 2013 angewendet, zusammen mit Richtwerten aus einer Reihenuntersuchung von Bauformen für Kastemholme für die Dimensionierung von Flügelholmen im Segelflugzeugbau [72]. Die klassische Laminattheorie wurde für die endgültige Dimensionierung und Optimierung der Struktur und zur Ermittlung des Verlaufes der Sicherheiten über die Länge der Biegeträger angewendet [117]. Die Auslegung erfolgte für den Sollbruchbereich mit der Sicherheit $j = 1$ gegen Faserdruckbruch. Die Krafteinleitungsbereiche wurden zur Erhö-

hung der Lochleibung mit zusätzlichen Verstärkungen in Form von fertig ausgehärteten, quasiisotropen CFK-Platten versehen, die im Cobonding-Verfahren mit dem Holm zusammen prozessiert wurden.

8.4.2 Herstellung der Biegeträger

Die Herstellung solcher relativ komplexer Versuchsbiegeträger stellt besondere Anforderungen an den Herstellungsprozess. Dazu wurden verschiedene Vorversuche durchgeführt, um die Holme in der gewünschten Qualität produzieren zu können. Folgende kritische Fertigungsschritte mussten vorab überprüft werden:

- Sicherstellung des Werkzeugkonzepts in Form eines schwimmenden RTM-Werkzeuges, das im Autoklaven über den Differenzdruck aus Autoklavdruck und Infusionsdruck fixiert wird.
- Überprüfung des Infusionskonzeptes zur porenfreien Herstellung der Zellstruktur der Holme.
- Überprüfung und Optimierung der nach innen abgestuften stetigen Querschnittsveränderungen vom Einspannbereich zum Prüfbereich der Holme.

In Bild 8-11 ist eine Simulation des verwendeten Infusionskonzeptes mit einer minimierten Anzahl von Zusammenflüssen dargestellt. Die Harzfronten laufen bei der seitlichen Infusion über die linke Stegwand in den zwei mittleren Stegen und dem hinteren Steg zusammen.

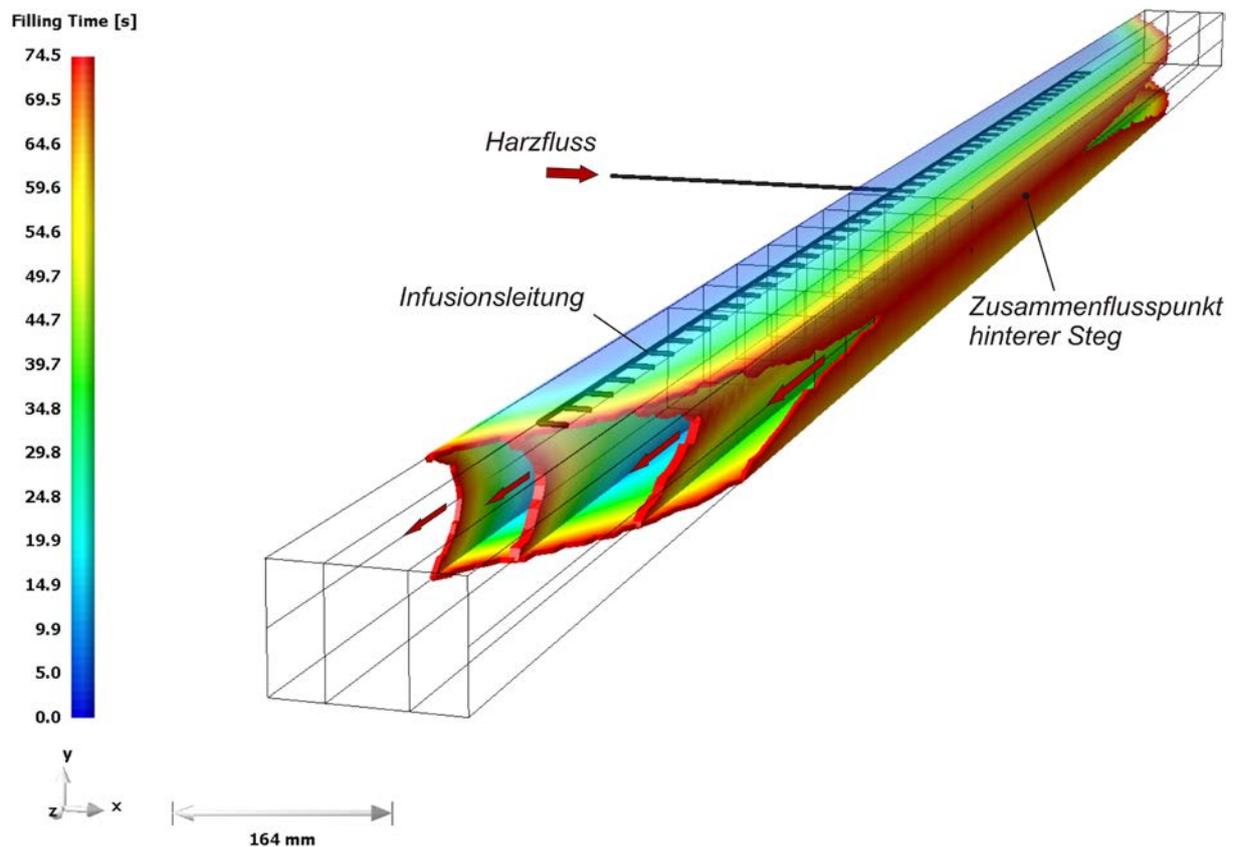


Bild 8-11: Konzeption der Infusionsstrategie mit minimaler Zahl von Zusammenflusspunkten und der fehlstellenfreien Ausbreitung der Harzfronten (2½D-Software: RTM-Worx der Fa. Polyworx [78]).

Nach dem Zusammentreffen der Harzfronten in den Stegen bilden sich in den Stegwänden neue Harzfronten aus, die in Richtung der Holmenden fortschreiten. In der Nähe der Holmenden haben nahezu alle Fließfronten in den Stegen die gleiche Position in Richtung der Holmenden erreicht und befördern ohne die Bildung von Fehlstellen die Restgase zu den an den Enden angebrachten Spülkavitäten. Die

Verwendung von Hartschaum als Kernmaterial hat bei gleichzeitiger Anwendung der SLI-Technologie den Vorteil, dass Harz und auch Gasporen in den aufgeschnittenen Zellen der Schaumoberflächen aufgenommen werden können. Geringe Mengen eingeschlossenen Gases, das bei einem ungleichmäßigen Zusammenfluss der Harzfronten entstehen kann, werden ohne Poren im Laminat zu bilden bis zu einer bestimmten Menge in der Schaumoberfläche absorbiert. Praktische Erfahrungen zeigen, dass die in der SLI-Technologie verwendeten niedrigen Evakuierungsdrücke die aufzunehmenden Gasmengen ausreichend begrenzen.

Bild 8-12 links zeigt die Montage der Stegzellen aus trockenen Gewebelagen mit Hartschaumkern und den Prepreggurten. Abschließend wurde um den gesamten Aufbau eine Lage Gewebeschauch gezogen und in das Werkzeug eingelegt. Das Werkzeugkonzept sah einen schwimmenden Verbund aus vier Teilen vor. Die Teile des Werkzeugs waren mit entsprechenden Anschlägen zueinander versehen und konnten so über den Autoklavdruck bzw. den späteren stationären Differenzdruck in die endgültige Position zueinander fixiert werden. Das Zusammenspiel aus Kompaktierungsdruck der Fasern und Differenzdruck musste so ausgewogen sein, dass die Werkzeuggesteile durch den Aussendruck gerade in den Anschlägen der Werkzeuggesteile gehalten wurden. Die relativ geringe Wandstärke der Werkzeuggesteile hätte einer zu hohen Druckdifferenz zwischen Innendruck (Harzdruck p_r + Faserspannung σ_f) und Autoklavdruck P nicht ohne entsprechende Verformungen standgehalten.

Die Infusion des Biegeträgers erfolgte über Bohrungen von der Unterseite des Werkzeugs. Die gewählte quadratische Form der Biegeträger ermöglichte die Infusion des reinen Nassholms in einer um 90° gedrehten Position über die Seite der Holmgurte. Im reinen Nassholm ist die Infusion über die Holmgurtseite bezüglich der Füllzeit am effizientesten (Füllzeitfaktor Holmgurtseite / Stegseite $\approx 0,58$, Berechnung über RTM-Worx Fließsimulation). Bei der Infusion des CPI-Biegeträgers würde die gesamte Harzmenge bei einer Füllung über die Gurtseite nur über die relativ dünne Abschlusslage eingebracht (Flächengewicht $m_{fl} \approx 320 \text{ g/m}^2$). Dieses Vorgehen würde die Infusionszeit um den Faktor 2,3 gegenüber der Befüllung über die Gurtseite erhöhen. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass das aus den Prepreggurten in die Abschlusslage ausgeblutete Prepregharz mit seiner hohen Viskosität den Fluss des Infusionsharzes behindert. Daher wurde der CPI-Holm im Gegensatz zum reinen Nassholm über die Stegseite infiltrierte.



Bild 8-12: Aufbau und Vorbereitung des CPI-Preforms (links), Positionierung in einem schwimmenden RTM-Werkzeug (rechts)

8.4.3 Versuchsdurchführung

Die statischen Bruchversuche der Biegeträger wurden im Institut für Flugzeugbau und Leichtbau IFL der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Für die Einleitung der Last wurde ein Prüfstand mit einem Hydraulikzylinder verwendet. Verschiedene Sensorensysteme dienten zur Bestim-

mung des Dehnungszustandes der Holme. Die Bestimmung der Dehnungen der Holmgurte erfolgte direkt auf der Oberfläche der Gurte, wobei die Decklage aus Gewebeschauch an diesen Stellen durch Fräsen entfernt wurde. Der Sollbruchbereich der Holme wurde mit Hilfe des Ganzfeldmesssystems ARAMIS überwacht. Über die Beobachtung der Oberfläche eines Körpers mit Kameras an verschiedenen Raumpositionen kann dieses System mit Hilfe einer Bildverarbeitung die dreidimensionale Verschiebung von Punkten der Oberfläche bestimmen. Eine ungleichmäßig gefleckte Oberflächenfärbung dient der Auswertesoftware zur eindeutigen Zuordnung von Oberflächenpunkten aus Aufnahmen vor und während der Belastung. Über den Vergleich der Verschiebungen benachbarter Punkte können Dehnungen in der Ebene eines Laminats und auch Neigungsänderungen der Oberfläche detektiert werden. Bei der Anwendung des ARAMIS-Systems war die Überwachung der Stege bezüglich ihres Schub und Beulverhaltens von besonderem Interesse.

Bild 8-13 zeigt den CPI-Holm kurz vor Erreichen der Bruchlast. Deutlich sind die Kabelführungen zu den Dehnungssensoren zu erkennen, wie auch die für das ARAMIS-System präparierte Oberfläche des Sollbruchbereiches.

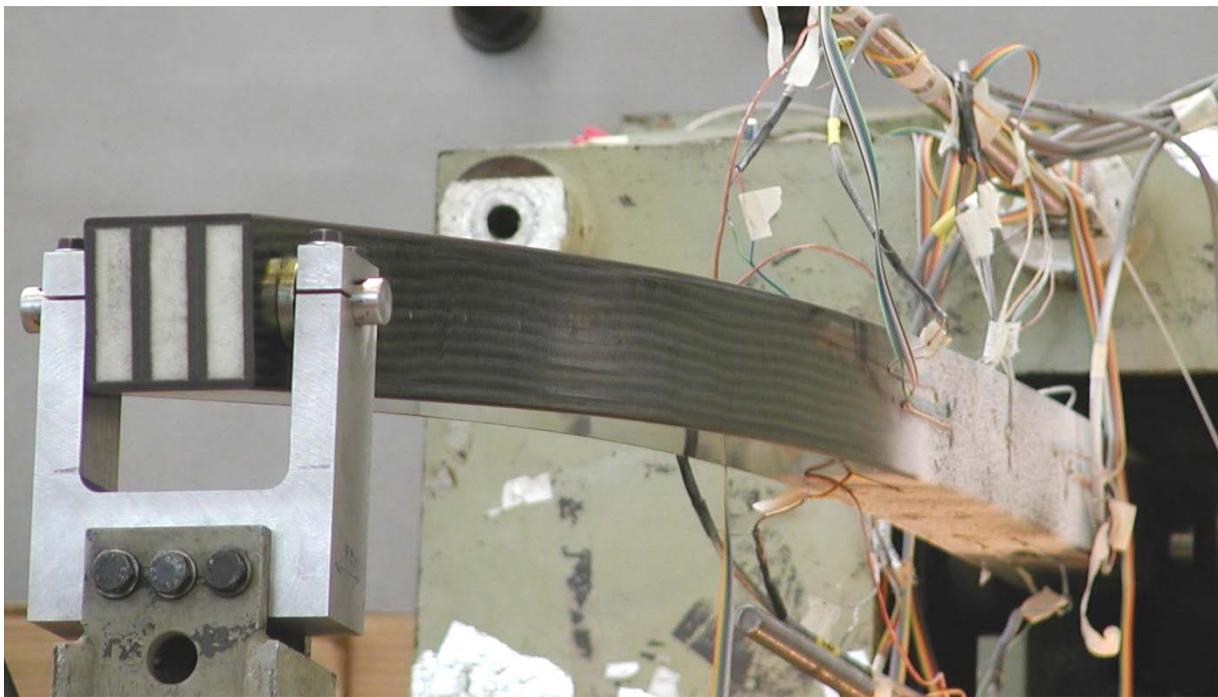


Bild 8-13: CPI-Biegeträger kurz vor Erreichen der Auslegungslast im Bruchversuch

8.4.4 Versuchsauswertung und Diskussion

Sowohl der rein infiltrierte als auch der CPI-Biegeträger haben die Auslegungslast erreicht bzw. leicht überschritten. Der rein infiltrierte Holm erreichte eine Bruchlast von 15,27 kN und der CPI-Holm 16,24 kN. Der Bruch trat genau in dem vorgesehenen Sollbruchbereich auf. Die Durchbiegung des CPI-Holms mit einer Absenkung der Krafteinleitung am Hydraulikzylinder von 275,2 mm war aufgrund der geringeren Steifigkeit des PrepregHolmgurtmaterials etwas höher als die Absenkung des infiltrierten Holms. In Bild 8-14 sind die Verläufe der Zylinderkraft über dem Zylinderweg dargestellt. Die Druckbruchdehnung beim Prepreggurt mit 1,00 % war höher als die des infiltrierten Holmes mit 0,88 %.

Für die eindeutige Bestimmung der Versagensreihenfolge der Strukturelemente stand eine Anlage zur transienten Messung mit 24×12 -bit Analog-Digital-Umsetzern zur Verfügung. Alle 24 analogen Eingänge wurden mit einer exakt gleichen Zeitbasis digitalisiert und hatten eine maximalen Abtastrate von 1,25 MHz. 16 der 24 Wandler besaßen einen zusätzlichen, schnellen Pufferspeicher, der bei der

maximalen Abtastrate die Daten aus ca. 0,5 Sekunden Messzeit speichern konnten. Das Wegsignal der Hydraulikanlage dient hier zur Bestimmung des Endes der Messwertaufzeichnung, um die Aufzeichnung des Bruchgeschehens im Pufferspeicher nicht zu überschreiben. Da die Steuerung der Hydraulikanlage träger war als der Ablauf des Bruchgeschehens, bestand keine Gefahr einer zu frühen Abschaltung der Messung.

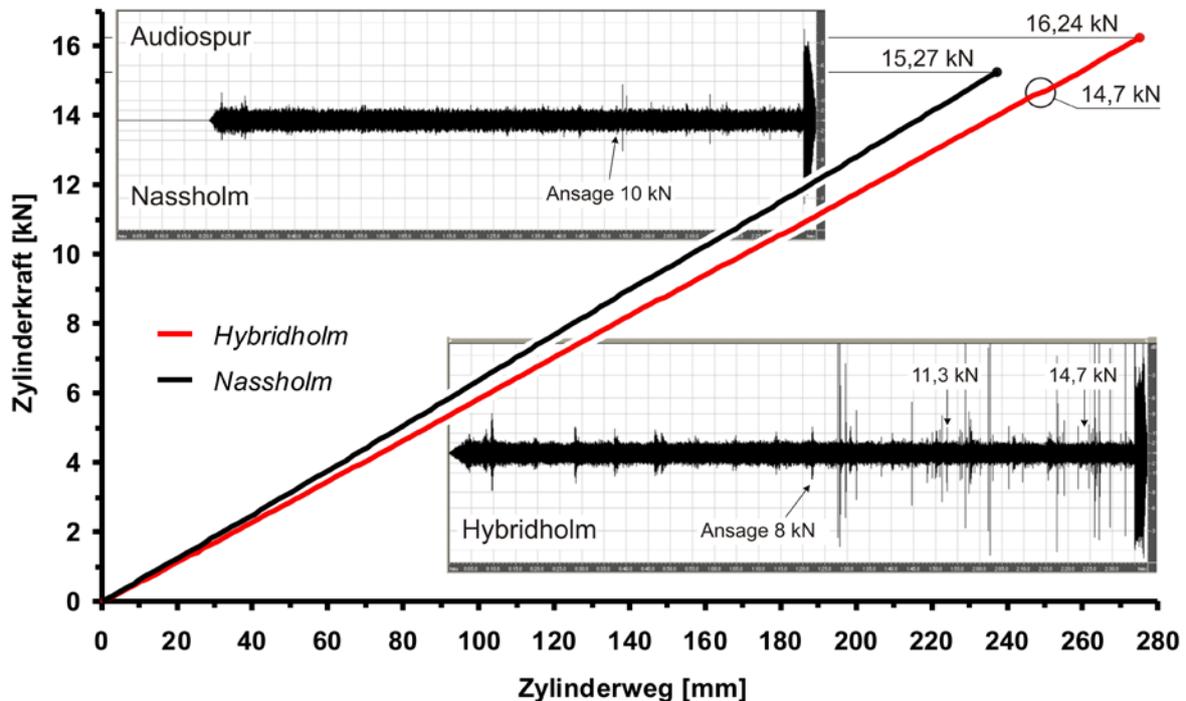


Bild 8-14: Zylinderkraft über Zylinderweg beim Bruchversuch vom rein infiltrierten Holm (Nassholm) und vom Hybridholm mit den jeweiligen Diagrammen der Audiospuren

Bei beiden Holmen trat zuerst ein Versagen des Druckgurtes auf, wie es in der Auslegung der Biegeträger angenommen wurde. Der eigentliche Bruchvorgang der Druckgurte bis zur vollständigen Entlastung dauerte in beiden Holmen nicht länger als 0,2 ms. Nach etwa ca. 7 μ s konnte eine Entlastung der DMS an den Gurtpositionen 120 mm vor und hinter dem Sollbruchbereich auf den Druckgurten festgestellt werden. Erst etwa 12 μ s nach dem Primärversagen setzt das Versagen der Stege ein. Als letztes Strukturelement in der Versagenskette zeigen die Messstellen der Zuggurte eine Entlastung an, wobei die Entlastung bei beiden Biegeträgern etwa 40 μ s nach dem Primärversagen eintrat.

Die genauere Analyse der Verläufe der Dehnungen an den verschiedenen Punkten bezüglich Höhe der Werte und Abfolge ergab Hinweise darauf, dass die Anbindung der Stege an die Holmgurte im Fall des CPI-Holms besser war und auch mehr Energie aufnehmen konnte. Das konnte auch an dem höheren Grad an Zerstörung der Stege im Bruchbereich festgestellt werden [117].

Die Bruchbilder beider Biegeträger ähnelten sich in der Bruchzone sehr. Nur der Zuggurt des infiltrierten Holms hat sich aufgrund der Freisetzung der elastischen Energie beim Bruch vollständig bis zur Krafteinleitung abgelöst (Bild 8-15). Demgegenüber kam die Ablösung des Prepregholmgurtes nach ca. 400 mm zum Stillstand. Diese Beobachtung lässt auf eine wesentlich risszähere Anbindung der Prepreggurte an die Stegzellen schließen, die durch das leichte Ausbluten des zähmodifizierten Prepregharzes in die anfangs trockenen Fasern der Stegzellen entstand.

Bei der Steigerung der Last während der Durchführung der Bruchversuche waren die akustischen Emissionen des CPI-Holms deutlich höher, als die des reinen Infusionsholms (Bild 8-14). Diese Schallemissionen äußerten sich in Knister- bzw. leichte Knackgeräuschen. Bis auf einen geringen Kraftabfall bei 14,7 kN des Hybridholms konnte in den Aufzeichnungen der Dehnungen keine zu den Knack-

geräuschen simultanen Ereignisse festgestellt werden (z.B. Änderungen in der Steigung des zeitlichen Verlaufes der Dehnungen). Beim Kraftabfall bei 14,7 kN konnte an keinem Messpunkt des Holms eine Steifigkeitsänderung festgestellt werden. Daher wird vermutet, dass es sich bei diesem Ereignis um eine Setzbewegung in den Bolzenverbindungen der Krafteinleitungen gehandelt haben muss und daher keine Schädigung des Biegeträgers vorlag.



Bild 8-15: Versuchsbiegeträger nach dem Bruch; oben abgebildet der CPI-Holm bei einer Bruchlast von 16,24 kN und unten der rein infiltrierte Holm mit abgelöstem Zuggurt nach 15,27 kN maximaler Last

Als Ursache für die erhöhte Geräuschemission werden faserparallele Matrixrisse im Zuggurt aufgrund der Quersugbelastung angenommen. Während der Verformung der Holme im Versuch wächst die Belastung der Matrix in den Gurten durch die Behinderung der Quersugverformungen durch die Stegzellen und die Abschlusslage aus Gewebeschauch um den Holm. Innerhalb des dicken Prepregholmgerutes befinden sich keinerlei Elemente, die Lasten aufnehmen oder Rissstopperfunktionen übernehmen können. Dagegen verfügten die rein infiltrierte Holmgerute in den UD-Gewebelagen über eine hohe Anzahl an Schussfäden aus Polyamidgarnen, die als Rissstopper dienen (fiber bridging). Diese Schussfäden aus Polyamid können die verminderte Rissbildung verursacht haben, obwohl das Infusionsharz gegenüber dem Prepregharz wesentlich spröder ist.

Das Ergebnis der Auslegung, Herstellung und Durchführung der Bruchversuche von dreizelligen Biegeträgern in CPI-Technologie zeigte prinzipiell keine Beeinträchtigungen der mechanischen Eigenschaften infolge der Anwendung des Cocuring-Verfahrens. Die beabsichtigte Kombination von Vorteilen der jeweiligen Fertigungsverfahren konnte vollständig verwirklicht werden. Die höheren Bruchdehnungen des Prepregs führten trotz einer geringeren Steifigkeit zu einer gegenüber dem rein infiltrierten Biegeträger höheren Bruchlast. Die erwarteten Synergieeffekte durch den Harzübertritt in die bruchgefährdeten Anbindungsbereiche von Holmgurt und Stegbereich konnten mit dem Vergleich zur Abtrennen des kompletten Zuggurtes beim infiltrierten Referenzholm eindrucksvoll gezeigt werden.

8.5 Diskussion

Die Herstellung der unterschiedlichen Demonstratoren konnte die prinzipielle Anwendbarkeit der CPI-Technologie eindrucksvoll belegen. Darüber hinaus konnte anhand der vergleichenden Bruchversuche an Biegeträgern gezeigt werden, dass die Kombination der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der Halbzeuge in einer realen Anwendung erhalten bleiben und die erhofften Synergieeffekte nachweisbar waren.

Es wurden unterschiedliche Erfahrungen aus den Fertigungsversuchen gewonnen, die in Fertigungsempfehlungen und Technologievarianten umgesetzt wurden. Aus der Sicht der Fertigungsprozesse ergaben sich bezüglich der Eigenart der verwendeten Halbzeuge und deren Kombination keine besonderen Komplikationen.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie (CPI-Technologie) und deren Variante, die F-CPI Technologie, vorgestellt. Die Analysen und Bewertungen von grundlegenden Problemen und deren Einfluss auf die Qualität und die mechanischen Eigenschaften sowie die Erkundung des konstruktiven und prozesstechnischen Potenzials der CPI-Technologie waren das Ziel dieser Arbeit.

9.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit der CPI-Technologie wird bei der Herstellung einer integralen Composite-Baugruppe der Integrationsgrad neben der Verwendung von Bauteilen unterschiedlicher Geometrie um die Verwendung von Bauteilen aus unterschiedlichen Halbzeugarten erhöht. Die Zusammenfassung der Prepreg- und der Infusionstechnologie zu einem gemeinsamen Verfahren erfolgt im Rahmen eines integralen Cocuring-Prozesses.

Die hier beschriebenen Varianten der CPI-Technologie unterscheiden sich durch die physikalisch-chemischen Prozesse in der Schnittstelle zu den flüssigen Harzsystemen vor der Aushärtung. Im Standardverfahren bilden die Matrixharze aus Prepreg- und Infusionsharz durch den direkten Kontakt miteinander eine Schnittstelle. Die Eigenschaften dieser Schnittstelle werden sowohl durch die gegenseitige Beeinflussung der Matrixsysteme durch Diffusion bestimmt, als auch durch Umlagerungseffekte des Prepregharzes im Laminat durch Ausbluteffekte.

In der erweiterten F-CPI-Variante verhindert eine Thermoplastfolie den direkten Kontakt zwischen den Matrixsystemen. Die oben genannten Schnittstelleneffekte werden dadurch ausgeschlossen und durch die neue Schnittstelle Thermoplast-Epoxydharz ersetzt, die in vielen Fällen einfacher zu handhaben sind. In dieser Schnittstelle entstehen Anlöse- und Diffusionseffekte, die nach der Aushärtung des Epoxydharzes zu einer belastbaren Verbindung zur Thermoplastfolie führen.

Aus den Definitionen und Eigenschaften der Verfahrensvarianten aus der CPI- und der F-CPI-Technologie ergeben sich eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten in zukünftigen Produktionsabläufen, so dass damit der Prozessplanung ein vielseitiges Werkzeug in die Hand gegeben wird, um die Produktionsabläufe optimal gestalten zu können.

Für die Qualifikation der Verfahren und entsprechender Bauteile war es notwendig, mehr über die an den Verfahren beteiligten physikalischen Prozesse zu erfahren. Verschiedene, teilweise schon bekannte, kritische Argumente mussten hinterfragt und bezüglich ihrer Relevanz bewertet werden.

Die am häufigsten genannten Bedenken wurden hinsichtlich der Kompatibilität der Matrixharze geäußert. Aufgrund von unterschiedlichen prozesstechnischen Anforderungen an die Halbzeugtechnologien bewegt sich die Optimierung eines Harzsystems bezüglich der Zusammensetzung der chemischen Komponenten in einem bestimmten festgelegten Rahmen, der jeweils für Prepreg- und Infusionsharze unterschiedlich ist.

Darüber hinaus bestanden Bedenken hinsichtlich der Gefahr von zu hohen Faservolumengehalten, die durch das Ausbluten des Prepregharzes in das noch trockenen Faserlaminat entstehen könnten. Diese Effekte wurden in verschiedenen Kapiteln dieser Arbeit untersucht.

Mechanische Eigenschaften

In einer ersten Untersuchungsreihe wurden die mechanischen Eigenschaften des Kontaktbereiches von Prepreg- zu Infusionsharz von Laminatproben über ILS- und Zugscherversuche charakterisiert. Die Ergebnisse erbrachten keinen Hinweis auf eine Schwächung des Übergangsbereichs gegenüber Referenzproben aus jeweils nur einem Halbzeug. Eine Analyse von Schliffbildern des Übergangsbereichs mittels gefärbter Infusionsharze zeigte unter einem Fluoreszenzmikroskop je nach angewandten Prozessparametern unterschiedliche Verteilungsmuster der Harzsysteme. In allen Fällen befand sich der

Übergang der Matrixsysteme im infiltrierten Faserbereich, leicht variiert durch unterschiedlich stark wirkende Kapillarkräfte. Diese Verschiebung des Übergangsbereichs wird durch das Ausbluten von Prepregharz in das trockene Fasermaterial während der Aufheizphase hervorgerufen und ist in Art und Stärke von der Prozesstemperatur und der Haltezeit vor der Harzinfusion abhängig.

Um die bruchmechanischen Eigenschaften des Übergangsbereichs in Abhängigkeit der Prozessparameter besser beurteilen zu können, wurden Versuche zur Bestimmung der interlaminaren Schälhaftigkeit bzw. kritische Energiefreisetzungsrate G_C mit unterschiedlichen Anrisshöhen durchgeführt. Damit war es möglich, über der Dicke einer CPI-Probe ein Profil der kritischen Energiefreisetzungsrate zu erhalten und diese mit denen von Referenzlaminaten zu vergleichen. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, dass nachweislich im Bereich des Übergangs der Matrixsysteme eine Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C um bis zu 30% feststellbar ist. Dieser Wert verringert sich, wenn durch die Erhöhung der Temperatur und der Haltezeit vor der Infusion die Verteilung des Prepregharzes im trockenen Fasermaterial und die Voralterung des Prepregs erhöht werden. Versuche zum Einfluss der Alterung des Prepregmaterials vor der Verbindung mit einem Nasslaminat zeigen, dass mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Prepregharzes die Verbindungsfestigkeit bezüglich der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C nahezu proportional abnimmt. Somit ist ein wesentlicher Anteil der Abnahme der kritischen Energiefreisetzungsrate G_C bei der Erhöhung von Temperatur und Haltezeit auf die erhöhte Vorvernetzung des Prepregs vor der Infusion zurückzuführen.

Zusammengefasst ergeben sich keine Hinweise auf eine Degradation der mechanischen Kennwerte gegenüber vergleichbaren reinen Infusions- bzw. Prepreglaminaten aufgrund der Anwendung des CPI-Verfahrens. Auch entsteht keine Erhöhung des Porengehaltes und es bilden sich keine Fehlstellen durch die sequenzielle Benetzung von Fasern durch die verschiedenen viskosen Harzsysteme. Der flüssige Zustand des Prepregharzes bei der Infiltration des Infusionsharzes ist die Voraussetzung für diese Beobachtung.

Matrixkompatibilität

Die erste Frage im Rahmen der Kompatibilität der Matrixharze betraf den möglichen Abbau der Härtersysteme der angrenzenden Harzsysteme. Es konnten keine messbaren Hinweise festgestellt werden, dass die Härtersysteme gegenseitig chemisch reagieren, wenn sie zum gleichen chemischen Typ gehören. Das ist in dem hier betrachteten System in Form von Aminhärtern der Fall.

Ein zweiter möglicher Effekt beim Zusammentreffen von flüssigen Harzsystemen sind Diffusionseffekte. Die Herstellung von Reinharzproben mit einem definierten Übergangsbereich von Infusionsharz zu Prepregharz ermöglichte die Analyse grundlegender Effekte und Eigenschaften dieser Schnittstelle. Die Untersuchung von Bruchflächen ergab über eine Distanz von ca. 3 bis 4 mm ein Spektrum verschiedenster Morphologien durch den im Prepreg gelösten Anteil eines amorphen Thermoplasten (PES). Dieser Thermoplastanteil (ca. 20%) wird vom Hersteller des Prepregharzes zur Verbesserung der Schlagzähigkeit der Epoxyharzmatrix verwendet. An den meisten Stellen konnten durch eine Phasenseparation erzeugte Morphologien identifiziert werden, die gegenüber reinen Infusionsharzen für eine mehr oder weniger starke Erhöhung der Risszähigkeit bekannt sind. Dieses konnte in den Mode I- und Mode II-Bruchoberflächen u. A. durch die gesteigerte Oberflächenrauigkeit gezeigt werden.

Mit Hilfe von Analysen mit der EDX konnte gezeigt werden, dass relativ weit reichende Diffusionen von schwefelhaltigen Molekülen bis ca. 2 mm in Richtung des Infusionsharzes stattfanden (primär der Prepreghärter).

Indenterversuche zur Messung der Oberflächen-E-Module im Übergangsbereich und die Analysen der Bruchflächen dienten als Grundlage für ein vereinfachtes Diffusionsmodell zur Analyse der Konzentrationsverteilung der einzelnen Harzsystemkomponenten. Daraus konnte die Verteilung des Verhältnisses von reaktiven Epoxy- und Aminanteilen und somit des stöchiometrischen Verhältnisses abgeleitet werden. Die Analyse des Verlaufs dieses Verhältnisses ergab keine Hinweise auf wesentliche Be-

eintrüchtigungen der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der Matrix im Übergangsbereich (Glasübergangstemperatur, Zug-E-Modul und Risszähigkeit).

Prozesssimulation

Das Kapitel „Prozesssimulation“ befasste sich mit der Frage, ob das Ausbluten des Prepregs vor der Infusion zu stark überhöhten Faservolumengehalten führen kann, die außerhalb der für eine Zulassung der Bauteile notwendigen Grenzen liegen. Dazu wurde eine in Dickenrichtung eindimensionale Simulation mit Hilfe des Programms *Matlab* entwickelt. Diese Simulation ist in der Lage, das Ausbluten des Prepregs, die Infusion des trockenen Fasermaterials und die anschließenden Ausgleichsvorgänge der Faservolumengehalte bis zur praktischen Aushärtung der Matrix zu beschreiben. Die wesentlichen Parameter bei der Untersuchung von Prozessszenarien waren die Infusionstemperatur und die Haltezeit bei aufgebrachtem, konstantem Druck und konstanter Temperatur vor der Infusion. Es konnte mit dieser Simulation trotz der Beschränkung auf eine Raumdimension gezeigt werden, dass ein ausreichend großes Prozessfenster für Temperaturen bis ca. 100 °C existiert, in dem die Bildung von Faservolumengehalten oberhalb einer Grenze von 64% nicht zu erwarten ist. Ein entsprechendes Ergebnisdigramm mit den Infusionstemperaturen über den Haltezeiten für unterschiedliche Laminatdicken ist angefertigt worden.

Im letzten Kapitel wurden verschiedene Anwendungsbeispiele in Form von realen Demonstratoren vorgestellt, in denen die CPI-Technologie erfolgreich umgesetzt wurde. Neben stringerversteiften Schalen und einer großen Ausschnittsversteifungen eines Flugzeugrumpfes wurden auch zwei dreizellige Biegebalken ausgelegt, gebaut und bis zum Bruch getestet. In einem dieser vorwiegend in der Infusionstechnologie hergestellten Biegebalken waren die Holmgurte durch Prepreggurte ersetzt worden. Die erfolgreichen Bruchversuche mit geringfügigem Überschreiten der Auslegungslast haben gezeigt, dass die Summe der positiven Eigenschaften der in den Einzelteilen verwendeten Halbzeugen auch in einer im CPI-Verfahren hergestellten Baugruppe erhalten bleibt. Eine bessere Anbindung der Prepreggurte an die Stegzellen weist auf Synergieeffekte bei der Kombination der Halbzeugarten durch das Ausbluten des Prepregharzes in die Fügezone hin.

Die hier vorgestellte breit gefächerte Palette aus Untersuchungen auf den Gebieten der Werkstoffforschung, Prozesssimulation und des Prototypenbaus konnten eindrucksvoll das Potenzial der CPI-Technologie darstellen. Es konnten darüber hinaus verschiedene Anregungen zur Steigerung der Effizienz von Fertigungskonzepten zur Herstellung zukünftiger Strukturbauteile durch die Anwendung von CPI-Verfahren geliefert werden.

9.2 Ausblick

Das hier vorgestellte, breitgefächerte Versuchsprogramm stellt die wesentlichen Punkte der Charakterisierung der CPI-Technologie dar.

Für eine abschließende Beurteilung der Schadenstoleranz fehlen noch Untersuchungen von Probekörpern auf „Compression After Impact“, CAI, die auch Bestandteil eines Zulassungsprogramms sind. Auch die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unter Feuchtebedingungen und Temperatur (Hot/Wet) fehlen noch. Diese Versuche hätten den Rahmen dieser Arbeit bei weitem gesprengt und können in einem Qualifizierungsprogramm zur Zulassung als Werkstoffkombination in der Konstruktion erarbeitet werden.

Alle Prüfungen sind bis hierher rein statisch durchgeführt worden. Ob der Übergangsbereich von Prepreg zu Infusionsbereich bei Dauerschwingbelastung in besonderer Weise zu verstärkter Ermüdung neigt, kann nur durch vergleichende dynamische Versuche geklärt werden.

Aus konstruktiver Sicht gibt es noch viele Ideen für Anwendungen der CPI-Technologie. Ein Teil dieser Ideen besteht in Konstruktionen, die bisher nur komplett in Prepreg oder in Nastechnologie hergestellt wurden und durch Anwendung der CPI-Technologie flexibler, kostengünstiger und/oder

prozesssicherer werden. Als Beispiel können Sandwich- oder großflächige Schaumkernstrukturen angesehen werden, bei denen das werkzeugseitige Composite-Laminat bevorzugt aus Prepreg hergestellt und die oberen, gegebenenfalls komplexer geformten Flächenlaminare mit Krafteinleitungen als Nassbauteil ausgelegt werden können. Die werkzeugseitigen Laminare wären in einem solchen integralen Aufbau per Harzinfusion nur unter erhöhtem Aufwand prozesssicher porenfrei zu füllen.

Noch interessanter werden Anwendungen, in denen eine neue Technologien oder neue Konstruktionsweisen durch ein integrales CPI-Verfahren erst technisch oder finanziell möglich werden. Als Beispiel kann hier eine Forschungsarbeit dienen, bei der die konventionelle Stringerform mit überwiegend gleichbleibendem Querschnitt durch Stringerprofile mit variablem Querschnitt ersetzt werden [79]. Diese können bei gleichen mechanischen und elastischen Eigenschaften mit erheblich weniger Masse auskommen und so durch die Vielzahl der eingesetzten Stringer in einer Verkehrsflugzeugstruktur zu einem erheblichen Einsparpotenzial in der Strukturmasse führen. Integrale Fertigungsverfahren werden hier besonders attraktiv, da die meisten kostengünstigen Verfahren aufgrund der nicht konstanten Geometrie der Stringer ausfallen, wie beispielsweise das Strangziehverfahren mit anschließender Prozessierung im Cobonding-Verfahren.

Eine weiter interessante Anwendung ist die Kombination der CPI-Technologie mit den hybriden CFK-Metall-Laminaten. Hybride CFK-Metall-Laminare können lokal eingesetzt den Anschlussgütegrad einer Bolzenverbindung und die Schubsteifigkeit eines CFK-Laminats erhöhen bei gleichzeitiger Verringerung der Masse und der Laminardicke gegenüber einem reinen CFK-Laminat [80]. Da solche CFK-Metall-Laminare besonders gut mit Prepreghalbzeugen hergestellt werden können, wäre die Verwendung solcher Prepreg-Metall-Laminare als lokale Verstärkung in einer vorwiegend infiltrierten Baugruppe in einem Cocuring-Verfahren denkbar. Die Verwendung des Prepregs im hybriden Laminat stabilisiert den CFK-Metall-Aufbau und ermöglicht, neben den besseren mechanischen Eigenschaften des Prepreg-Metall-Laminates, eine modulare Fertigung der Preformteile.

Die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse basieren auf den autoklavgestützten Standard-Prepregprozessen. Aktuell wird in der Industrie für einfache Bauteile ein autoklavloses CPI-Verfahren auf RTM-Basis untersucht. Ein in diesem Verfahren hergestelltes Bauteil in Form eines Tankdeckels eines Hubschraubers befindet sich bereits in der Zulassung [127].

Die hier vorgestellten ersten Ideen zur Anwendung der kombinierten Prepreg-/Nasstechnologie zeigen eindrucksvoll die positiven Auswirkungen, die sich durch die erhöhte Designfreiheit aus der Möglichkeit der freien Kombinierbarkeit der Halbzeugtechnologien ergeben. Die positiven Wirkungen dieser Designfreiheit können über die reine Kosteneinsparung in einem integralen Prozess hinausreichen, wie die Idee der Integration der hybriden CFK-Metall-Laminare zeigt. Dabei sind die in dieser Arbeit beschriebenen Erkenntnisse ein wichtiger Teil der Grundlagen zum praktischen Einsatz der CPI-Technologie in der industriellen Produktion.

Literatur

- [1] Ahn K. J., Seferis J. C., Berg J. C.; Simultaneous Measurements of Permeability and Capillary Pressure of Thermosetting Matrices in Woven Fabric Reinforcements, *Polymer Composites*, Vol. 12, No. 3, 1997
- [2] Andrés M. A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I.; Fracture Toughness of Epoxy Resins Modified with Polyethersulfone: Influence of Stoichiometry on the Morphology of the Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, p. 183–191, 1998
- [3] Antoine de Saint-Exupéry: Die Stadt in der Wüste, Citadelle, Düsseldorf: Karl Rauch Verlag, S. 355, Nr. 139, 1951
- [4] Airbus Deutschland, Herstellen von FVK-Bauteilen, allgemein, Fertigungs-Handbuch 08/2003
- [5] Airbus S.A.S.; Structure Academy - Transnational Composites Training, Material & Process, 2006
- [6] Arends P.; Rheologische und morphologische Charakterisierung von polymerisations-induziert entmischenden Polymerblends, Dissertation, Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2005
- [7] Åström B. T., R. B. Pipes, S. G. Advani; On Flow Through Aligned Fiber Beds and Its Application to Composites Processing, *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 9, 1992
- [8] Atkins P. W., Physikalische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie Weinheim New York 1996, S. 141 ff.
- [9] Bauer B. J., Briber R. M.; The Effect of Crosslink Density on Phase Separation in Interpenetrating Polymer Networks, *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*, Vol. 4, Technomic Publishing, Lancaster, PA, 1994
- [10] Bates P. J., Taylor D., Cunningham M. F.; Compaction and Transverse Permeability of Glass Rovings, *Applied Composite Materials*, Vol. 8, p. 163–178, 2001
- [11] Berchtold G.; Innovatives CFK-Fertigungsverfahren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, DLR-Wissenschaftstag, Braunschweig Oktober 2007
- [12] Binder K.; Spinodal Decomposition in Confined Geometry, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, Vol. 23. No. 1, 1998
- [13] Bucknall C., Partridge I. K.; Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone, *Polymer*, Vol 24, 1983
- [14] Bucknall et al.; Phase Separation from solutions of poly (ether sulfone) in epoxy resins, *Polymer*, Vol. 35, No 2, 1994
- [15] Cai, Z., Gutkowski T. G.; The 3-D Deformation Behavior of Lubricated Fiber Bundles, *Journal of Composite Materials*, El. 26, No. 16, 1992
- [16] Camanho P. P., Davila C. G. de Moura M. F.; Numerical Simulation of Mixed-mode Progressive Delamination in Composite Materials, *Journal of Composite Materials*, Vol. 37, No. 16, 2003
- [17] Campbell F. C.; Manufacturing Processes For Advanced Composites, Elsevier Ltd. Oxford, 2004
- [18] Carman P. C.; Flow of Gases through Porous Media, Butterworth, London, 1956

- [19] Chern B.-C. et al.; New Experimental Data for Enthalpy of Reaction and Temperature- and Degree-of-Cure Dependent Specific Heat and Thermal Conductivity of the Hercules 3501-6 Epoxy System, *Journal of Composite Materials*, Vol. 36, No. 17, 2002
- [20] Coleman R. M.; The Effects of Design, Manufacturing Process and Operations Management on the Assembly of Aircraft Composite Structure, Master Thesis, Massachusetts Institute of Technology 1991
- [21] Charalambides M., Kinloch A. J., Wang Y., Williams J. G.; On the analysis of mixed-mode failure, *International Journal of Fracture*, Vol 54, p. 269-291, 1992
- [22] Cytec Engineered Materials; Datenblatt Cycom[®]-977-2 Toughened Epoxy Resin, 11/15/95 (Rev. E)
- [23] Darcy H.; The Public Fountains of the City of Dijon – The Distribution of Water, Paris 1856
- [24] Davé, R., Kardos J. L., Dudukovic M. P.; A Model for Resin Flow during Composite Processing: Part1, *Polymer Composites*, Vol. 8, No. 1, 1987
- [25] Davidson B. D., Hu H. and Schapery, R. A.; An analytical crack tip element for layered elastic structures, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 62, p. 294-305, 1995
- [26] DIN 65563, LuR - FVK - Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates (02-1992)
- [27] Drouini D., Couture A. R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R.; CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users, *Scanning*, Vol. 29, p. 92–101, 2007
- [28] DTI GLOBAL WATCH MISSION REPORT; HYBRIDMAT 3: Advances in the manufacture of advanced structural composites in aerospace – a mission to the USA; February/March 2006
- [29] Dubbel H.; Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer - Berlin, 22. Auflage, 2007
- [30] Düker M. ; Bewertung der Verbindungsfestigkeit von Stringern aus Kohlenstofffasern auf Schalenelementen in Prepregtechnologie mit Epoxydharzmatrix, Diplomarbeit, Universität Paderborn, 2006
- [31] EG-Sicherheitsdatenblatt FIBREDUX[®] 6376, Produkt-Nr.: 20019 Version: 2/D, Stand 22.10.2001
- [32] Eggert, F.; Standardfreie Elektronenstrahl- Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronen-mikroskop, Norderstedt, Books on Demand GmbH, 2005
- [33] Ehrenstein G. W.; Bittmann B., Duroplaste - Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften, Carl Hanser Verlag, 1997
- [34] Ermanni P. A.; Die kombinierte Nasswickel- und Prepregbauweise - Ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von CFK-Flugzeugrumpfstrukturen, Dissertation ETH Nr. 9339, Zürich, September 1990
- [35] Ermanni P.; Composites Technologien, Skript zur ETH-Vorlesung Version 4.0, ETH Zürich IMES-ST, 2007
- [36] Faber K. T., Evans A. G.; Crack deflection process – I. Theory, *Acta Metallica*, Vol. 31(4), p. 565–76, 1983

- [37] Fink B. K., McKnight S. H., Gillespie J. W. Jr.; Co-Injection Resin Transfer Moulding for Optimization of Integral Armor, Proceedings of Army Science Conference, Norfolk, VA, Juni 1998
- [38] Flemming M., Ziegmann M., Roth S.; Faserverbundbauweisen – Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999
- [39] Fuchs K.; Entwicklung und Charakterisierung thermotroper Polymerblends, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2001
- [40] Girard-Reydet E.; Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets, *Polymer*, Vol. 39, No. 11, p. 2269-2280, 1998
- [41] Grady J. E.; Fracture Toughness Testing of Polymer Matrix Composites, NASA Technical Paper 3199, Lewis Research Center Cleveland, Ohio, 1992
- [42] Grant C.; Speaking Out: Composite Structural Design and Manufacturing ... the Times are A-Changin&; *High Performance Composites*, July 2007
- [43] Gutowski T. G., Cai Z., Bauer S., Boucher D., Kingery J., Wineman S.; Consolidation Experiments for Laminate Composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, p. 650, 1987
- [44] Gutowski T. G.; Advanced Composite Manufacturing, John Wiley & Sons inc., 1997
- [45] Gutowski, T. G., Dillon G.; The Elastic Deformation of Lubricated Carbon Fiber Bundles, *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 1611, 1992
- [46] Gutowski T. G., Kingery J., Boucher D.; Experiments in Composites Consolidation: Fiber Deformation, *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, p. 650-669, 1986
- [47] Hamerton I., Hay J. N., Herman H., J. Howlin B. J., Jepson P., Gilles D. G.; The Development of Controllable Complex Curing Agents for Epoxy Resins. II. Examining the Dissociation and Thermal Behavior of Transition Metal-Diamine Complex-Epoxy Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, Issue 13, 2002
- [48] Hansen L. U.; Optimierung von Strukturbaueisen im Gesamtentwurf von Blended Wing Body Flugzeugen, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2009
- [49] Harkare A., Gillespie J. W. Jr.; In situ Barrier Layer Formation for Coinjection Resin Transfer Molding, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 17—September 2004
- [50] Hering E., R. Martin, Stroher M.; Physik für Ingenieure, VDI-Verlag 5. Auflage 1995
- [51] Hexcel Corporation; Datenblatt Hexply[®]-6376 175 °C curing epoxy matrix, Publication FTA051b (March 2007)
- [52] Hexcel Corporation; Datenblatt HexFlow[®]-RTM6 180 °C epoxy system for Resin Transfer Moulding, Publication ITA 065d (March 2007)
- [53] Hexcel Corporation; Datenblatt HexForce[®] G1157 D 1300 HS Carbon Fabric, Edition 01/2009
- [54] Hexcel Composites SA; Sicherheitsdatenblatt Hexcel RTM6, Artikelnummer 20292, Rev 1/2003-10-31
- [55] Hinrichsen J., Bautista C.; The Challenge of Reducing both Airframe Weight and Manufacturing Cost, *Air & Space Europe*, Vol. 3, Issues 3-4, p. 119-121, 2001

- [56] Hodgkin J. H. et. al.; Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: A Critical Review, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 9, p. 3–10, 1998
- [57] Holst M.; Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001
- [58] Huang Y., Kinloch A. J.; Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers, Part I - Finite element analysis studies, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, 1992
- [59] Huang Y., Kinloch A. J.; Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers, Part II - A quantitative description of the microstructure-fracture property relationships, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, 1992
- [60] Huang Y., Kinloch A. J.; The role of plastic void growth in the fracture of rubber-toughened epoxy polymers, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 11, p. 484-487, 1992
- [61] Hui C. Y., Wu K. C., Lasky R. C., Kramerv E. J.; Case-II diffusion in polymers, *Journal of Applied Physics*, Vol. 61, p. 5129 und 5137, 1987
- [62] Hubert, Pascal and Poursartip; A Method for Direct Mesasurement of Fibre Bed Compaction Curve of Prepregs, *Composites: Part A*, Vol. 32, p. 179–187, 2001
- [63] Hull D.; Fractography - observing, measuring and interpreting fracture surface topography, Cambridge University Press, 1999
- [64] Hutchinson, J. W. and Suo, Z.; Mixed Mode Cracking in Layered Materials, *Advances in Applied Mechanics*, Vol. 29, p. 63-191, 1992
- [65] Immordino K. M.; In-Situ Evaluation of the Diffusion of Epoxy and Amine in Thermoplastic Polymers, *The Journal of Adhesion*, Vol 65, p. 115-129, 1998
- [66] Janusz A.; Erschließung von Methoden zur Analyse der Matrixverteilung in Faserverbundwerkstoffen mit unterschiedlichen Matrixsystemen, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2005
- [67] Johnson W. S., Mangalgiril P. D.; Investigation of Fiber Bridging in Double Cantilever Beam Specimens, *Journal of Composites Technology & Research*, Vol. 9, No. 1, p. 10-13, 1987,
- [68] Joseph E. G.; FractureToughness Testing of Polymer Matrix Composites, Technical Paper 3199, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1992
- [69] Kanninen M. F.; A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test specimen, *International Journal of Fracture*, Vol. 10, No. 3, 1974
- [70] Karkanis P. I.; Cure Modelling and Monitoring of Epoxy/Amine Resin Systems, PhD Thesis, Cranfield University, 1998
- [71] Kickert R.; Rißfortschrittsanalyse an Klebungen komplexer Teilstrukturen aus Faserverbundwerkstoffen, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995
- [72] Kickert, R., Idaflieg Kennwertsammlung, Idaflieg, 1988
- [73] Kim B. S., Chiba T., Inoue T.; Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset-thermoplastic blend, *Polymer*, Vol. 36 No. 1, pp. 67-71, 1995
- [74] Kim Y. R., S. P. McCarthy and Fanucci J. P.; Compressibility and relaxation of fiber reinforcements during composite processing, *Polymer Composites*, Volume 12, Is-

sue 1, 2004

- [75] Kinloch A. J., Maxwell D., Young R. J.; Micromechanisms of crack propagation in hybrid-particulate composites, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 4, p. 1276-1279, 1985
- [76] Kinloch A. J., Young R. J.; *Fracture Behaviour of Polymers*, Applied Science Publishers LTD, 1983
- [77] Konjer K.; Untersuchung des Einflusses der Vorvernetzung eines Prepregharzes auf die Verbindungsfestigkeit der Harzsysteme in der kombinierten Prepreg-Nasstechnologie; Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, 2008
- [78] Koorevaar A.; Simulation of Liquid Injection Molding - Delivering on the promise, paper at the SAMPE 2002 conference, JEC Paris, April 2002
- [79] Kruse T.; Untersuchung von Konzepten zur konstruktiven Versteifung von beulkritischen Strukturen im Flugzeugbau unter besonderer Berücksichtigung des Potentials und der Fertigungstechnologie von Faserverbundwerkstoffen, Masterthesis, Private Fachhochschule Göttingen, 2008
- [80] Lang A.; Spannungs- und Gewichtsoptimierung von Türbereichen in CFK-Flugzeugrümpfen – Entwicklung neuer Bauweisen; Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2010
- [81] Lüttgert K. E., Bonart R.; Untersuchung der Aushärtung von Epoxidharzen, *Colloid & Polymer Science*, 254, p. 310-318, 1976
- [82] Maciej M., Untersuchungen zum Einfluss der Diffusion von Makromolekülen auf die Grenzschichtbildung zwischen Klebschichten und Füge-teilen in Kunststoffklebverbindungen, Dissertation, Universität Paderborn, 2003
- [83] Michler G. H., Lebek W.; Godehardt R., Galetzka W., Gnägi H., Vastenhout B., Ultramikrotomie in der Materialforschung, Hanser Fachbuchverlag, 2004
- [84] Mimura K., Ito H., Fujioka H.; Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins, *Polymer*, Vol. 41, p. 4451–4459, 2000
- [85] Min B.-C., Stachurski Z. H., Hodgkin J. H.; Microstructural Effects and the Toughening of Thermoplastic Modified Epoxy Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, p. 1511-1518, 1993
- [86] Munz M.; Evidence for a three-zone interphase with complex elastic–plastic behaviour: nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite, *Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 4044–4058, 2006
- [87] Munz M., Sturm H., Stark W.; Mechanical gradient interphase by interdiffusion and anti-plasticisation effect—study of an epoxy/thermoplastic system, *Polymer*, Vol 46, Issue 21, p. 9097-9112, 2005
- [88] Munz M.; Zur nanomechanischen Charakterisierung der Interphase verstärkter Polymere, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000
- [89] Naffakh M., Dumon M., Gérard J. F.; Study of a reactive epoxy–amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites, *Composites science and technology*, Vol. 66, No 10, p. 1376-1384, 2006
- [90] Nelson R. H.; Prediction of dimensional changes in composite laminates during cure;

- 34th International SAMPE Symposium and Exhibition 1989; Vol 34 II, pp. 2397-2410
- [91] Neptune Research, Inc.; Sicherheitsdatenblatt Quick Set Epoxy Resin, 15.01.2007
- [92] Niu M. C.-Y.; Composite Airframe Structures, Conmilit Press Ltd. Hong Kong 1992
- [93] Ostwald W., Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 34, S. 495.
- [94] Palmese C. R., R. 1. McCullough R. L.; Effect of Epoxy-Amine Stoichiometry on Cured Resin Material Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 46, p. 1863-1873, 1992
- [95] Pansart S.; A Comprehensive Explanation of Compression Strength Differences Between Various CFRP Materials through a Novel Micro-Meso Model, Dissertation, Universität Magdeburg 2008
- [96] Patent DE 10156123 B4, Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffbauteilen, EADS Deutschland GmbH, Ottobrunn, Anmeldung 2001
- [97] Patent DE 19915083 C1, Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Kunststoffbauteile mit nicht-vollständig abwickelbarer Geometrie, DaimlerCrysler AG, Stuttgart, Anmeldung 1999
- [98] Patent US 5266610A, Toughened Cocontinuous Resin System, ICI Composites Inc., Anmeldung 1992
- [99] Patent US 4942013, Vacuum Resin Impregnation Process, McDonnell Douglas Cooperation, Anmeldung 1989
- [100] Pohl P.; Einführung in die Physikalische Chemie, Vorlesungsskript, Universität Dortmund 2004
- [101] Press, W. H.; Numerical Recipes in C, Cambridge University Press 2002
- [102] Produktdatenblatt HexFlow ® RTM 6, Hexcel Corporation Publication ITA 065d (March 2007)
- [103] Produktdatenblatt HexPly® 6376, Hexcel Corporation Publication FTA051b (March 2007)
- [104] Produktdatenblatt, Aradur™ 976-1, Vantico, Dec 2002
- [105] Qi Zhao, Hoa S. V.; Toughening Mechanism of Epoxy Resins with Micro/Nano Particles, *Journal of Composite Materials*, Vol. 41, p. 201, 2007
- [106] Quappen A.; Entwurf eines Konzeptes zur Simulation des Ausblute- und Kompaktierungsverhaltens eines Prepreggeleges aus Faserverbundwerkstoff, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig 2008
- [107] Rajagopalana G., Immordino K. M., Gillespie Jr. J., McKnight WS. H.; Diffusion and reaction of epoxy and amine in polysulfone studied using Fourier transform infrared spectroscopy: experimental results, *Polymer*, Vol. 41, p. 2591–2602, 2000
- [108] Rasoldier N., Colin X., Verdu J., Bocquet M., Olivier L., Chocinski-Arnault L., Lafarie-Frenot M. C.; Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices, *Composites: Part A*, Vol. 39, p. 1522–1529, 2008
- [109] Register A. H.; A Guide to MATLAB – Object-Orientated Programming, Chapman & Hall/CRC, SciTech Publishing Inc. 2007

- [110] Rother G.; Adsorption und Phasentrennung binärer flüssiger Mischungen in Porensystemen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2003
- [111] Scheibenbauer P.; Multifunktionale Folien in der kombinierten Prepreg-/Nasstechnologie, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2007
- [112] Schmidt D.; Untersuchung eines Fertigungsverfahrens von Faserverbundwerkstoffen mit thermoplastischen Matrixsystemen, Studienarbeit, Technische Universität Dresden 2005
- [113] Schulz M.; Festigkeitsuntersuchungen von CFK-Proben in kombinierter Prepreg-/Nasstechnologie, Experimentelle Studienarbeit, Technische Universität Dresden, 2004
- [114] Schumann P.; Analyse der mechanischen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Strukturen in kombinierter Nass- /Prepreg-Technologie, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2004
- [115] Siegle C. H.; Ein Beitrag zur kostenoptimierten Herstellung von großflächigen Hochleistungsverbundbauteilen, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1999
- [116] Sperber M.; Crashtest: Was muß ein Cockpit aushalten?, Aerokurier 02/1998
- [117] Steeger S.; Bauweisenvergleich von in Nass- und Hybridtechnologie gefertigten CFK-Biegeträgern mit Hilfe der Durchführung und Auswertung von statischen Bruchversuchen, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2006
- [118] Steeger S.; Machbarkeitsstudie zur Entwicklung eines gekrümmten CFK-Biegeträgers in LRI-Technologie, Studienarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2005
- [119] Stuess M.; Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1: Beschreibung und Erzeugung von dispersen Stoffen, Springer, Berlin; 3. Auflage, November 2007
- [120] Strobel G.; The Physics of Polymers, Springer Berlin Heidelberg New York, Third Edition 2006
- [121] Strobl, G.; The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structures and Behavior (Third Edition); Springer Berlin Heidelberg, 2007
- [122] Sundararaman V., Davidson B. D.; An unsymmetric double cantilever beam test for interfacial fracture toughness determination, *Int. J. Solids Structures*, Vol. 34, No. 7, pp. 799-817, 1997
- [123] Swiss-composite, Rohacel© technical data sheet, Suter Kunststoffe AG
- [124] Twardy H.; Wasserdampfdiffusion in CFK – Messung des Diffusionskoeffizienten bei Konzentrationsabhängigkeit, DFVLR Institut für Strukturmechanik, Braunschweig, 1984
- [125] van Overbeke E. et al.; Phase separation in epoxy-copolyethersulphone blends - morphologies and local characterisation by micro-Raman spectroscopy, *Polymer*, Vol 44, p. 4899-4908, 2003
- [126] Verrey J., V. Michaud, J.-A., Manson E.; Dynamic capillary effects in liquid composite moulding with non-crimp fabrics, *Composites: Part A*, Vol. 37, p. 92-102, 2006
- [127] Wellhausen C., Kunze S., Preissler D., Schuller J. Weimer C., Drechsler K.; Herstellung von Faserverbundbauteilen durch die Kombination von Prepreg und Infusion am Beispiel einer Hubschrauber-Tankabdeckung, Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress, 2008
- [128] Wetzel B. et al.; Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73, p. 2375-2398, 2006
- [129] Wikipedia (englisch), „Boeing 787“, http://en.wikipedia.org/wiki/Boeing_787

- [130] Williams J. G., Morris C. E. M., Ennis B. C.; Liquid flow through aligned fiber beds, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 14, No. 6, p 413 – 419, 1974
- [131] Williams R. J. J.; Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosetting Polymers, *Advances in Polymer Science*, Vol. 128, 1997
- [132] Woo Il Lee, Loos A. C. and Springer G. S.; Heat of Reaction, Degree of Cure, and Viscosity of Hercules 3501-6 Resin; *Journal of Composite Materials*, Vol. 16, p. 510, 1982
- [133] Xiao F., Hui C.-Y., Kramer E. J.; Analysis of a mixed mode fracture specimen: The asymmetric double cantilever beam, *Journal of Materials Science*, Vol. 28, p. 5620-5629, 1993
- [134] Yamanakaa K., Inoue T.; Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone), *Polymer*, Volume 30, Issue 4, p. 662-667, 1989
- [135] Ye L., Friedrich K., Kästel J., Mai Y.-W.; Consolidation of Unidirectional CF/PEEK Composites from Commingled Yarn Prepreg, *Composites Science and Technology*, Vol. 54, Issue 4, p. 349-358, 1995
- [136] Yenilmez B., Sozer E. M.; Compaction of e-glass fabric preforms in the Vacuum Infusion Process, A: Characterization experiments, *Composites: Part A*, Vol. 40, p. 499–510, 2009
- [137] Yuna N. G., Wona Y. G., Kim S. C.; Toughening of carbon fiber-epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum, *Polymer*, Vol 45, p. 6953–6958, 2004
- [138] Zhang M.; A Review of the Epoxy Resin Toughening, Department of Chemical Engineering and Material Science, Syracuse University, 2003
- [139] Zhao S. et al.; Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy, *Composite Science and Technology*, Vol. 68, Issue 14, p. 2976-2982, 2008

Anhang A: Modifikation von Epoxydharzen

Mit Modifikationen der Epoxydharzmatrices soll die Risszähigkeit und somit die Schadenstoleranz von Composite-Laminaten gesteigert werden (Toughening). Die grundsätzlichen Methoden und Mechanismen dieser Modifikationen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und zusammengefasst.

Die unterschiedlichen Merkmale der Bruchflächen von CPI-Reinharz- und CPI-Composite-Proben werden im Wesentlichen durch Phasenseparationseffekte der dem Prepregharz beigemischten amorphen Thermoplasten erzeugt. Diese Morphologie im Übergangsbereich der Harzsysteme, die durch eine diffusive Abnahme des Thermoplastgehalts in Richtung des Infusionsharzes bestimmt wird, hat Auswirkungen auf die Risszähigkeit. Zur Darstellung der Hintergründe und Ursachen für unterschiedliche Formen der Phasenseparation und der sich daraus ergebenden möglichen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, wird in den folgenden Kapiteln im Anhang A ein Überblick über die Möglichkeiten zur Schlagzähmodifikation von Epoxydharzen gegeben.

Zunächst werden die wichtigsten Bruchmechanismen der Matrixharze beschrieben und danach die physikalisch-chemischen Effekte, die zu den jeweiligen Morphologien während der Vernetzungsreaktion der Epoxymatrix führen.

A.1 Bruchmechanismen zur Steigerung der Risszähigkeit

Im Folgenden werden die wichtigsten Mechanismen dargestellt, die eine Erhöhung der Risszähigkeit durch Anwesenheit von Partikeln oder Phasen bewirken können. Dieser Überblick soll die Basis zur Beurteilung der in dieser Arbeit untersuchten Bruchbilder darstellen, auch wenn nicht alle hier vorgestellten Brucharten den Merkmalen der untersuchten CPI-Bruchflächen direkt zugeordnet werden können.

Crack-Deflection

Zur Steigerung der bruchmechanischen Eigenschaften von Epoxydharzen eignet sich die Einfügung einer festen Phase eines zäheren Materials. Die Mechanismen sind weitreichend untersucht worden, die zu einer Zähigkeitssteigerung der so gewonnenen Matrix führen. Su Zhao et. al. [139] haben verschiedene Mechanismen zusammengefasst, die prinzipiell für eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte identifiziert werden können.

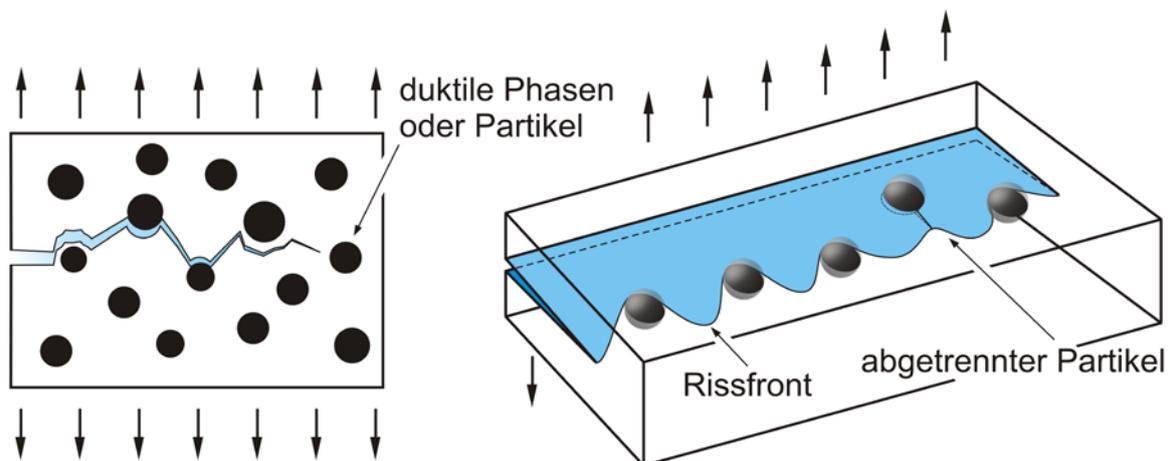


Bild A-1: Links: Prinzipielle Darstellung des Crack-Deflection als Mechanismus einer Erhöhten Rissfestigkeit im Mode I –Belastungsfall. Rechts: Erhöhung der Rissfestigkeit durch den Effekt des Crack-Pinning durch eingelagerte Partikel mit hoher Grenzflächenhaftung

Die durch Partikel oder feste Phasen erzeugte Ablenkungen und Streuungen von Rissen wird unter dem Begriff „Crack-Deflection“ zusammengefasst. Die so erzeugte Vergrößerung der Rissfläche er-

hört die Energieaufnahme, die bei der Rissentstehung für dessen Fortschritt notwendig ist. Ausgehend von Faber und Evans [36] wird als untere Grenze der Verbesserung der Risszähigkeit G_{IC} einer durch sphärische Partikel aufgerauten Oberfläche folgende Beziehung angegeben:

$$\frac{G_{IC}}{G_{IC,m}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + r_p^2}}{\frac{\Delta}{2}} \right) \quad (\text{Gl. A 1})$$

wobei der Quotient aus G_{IC} und $G_{IC,m}$ das Verhältnis der Risszähigkeiten vom modifizierten zum unmodifizierten Harz darstellt, r_p den mittleren Partikeldurchmesser und Δ der mittlere Abstand der Partikelmittelpunkte. Die Werte von Δ können aus dem Partikelradius und dem Volumenanteil der Partikel in der Epoxydharzmatrix abgeleitet werden. Bei der Ablenkung des Risses entstehen Verdrehungen und Verkippungen der Rissebene. Der Spannungszustand der Initialebene ändert sich im Fall des Kippens der Ebene von Mode I in einen Mixed-Mode I/II und im Fall einer Drehung in einen Mixed-Mode I/III. Für den Rissfortschritt in einem Spannungszustand im Mixed-Mode wird mehr Energie benötigt als beim reinen Mode I, so dass die gemessene Risszähigkeit im Mixed-Mode höhere Werte erreicht. Ein Maß für diesen Effekt der Rissstreuung ist die Rauigkeit der Rissoberfläche. Wetzel et al. [128] konnten in ihren Untersuchungen zur Modifikation von Epoxydharzen mit Nanopartikeln einen linearen Zusammenhang zwischen der mittleren Rautiefe R_a und der gemessenen Risszähigkeit G_{IC} feststellen. Bei der Auswertung dieser Versuche konnte allerdings auch nachgewiesen werden, dass der Effekt aus der Theorie der Rissstreuung nicht allein für die Vergrößerung der Rautiefe und damit der Risszähigkeitssteigerung verantwortlich war.

Crack-Pinning

Eine weitere Theorie, die von Su Zhao et al. beschrieben wird, ist die Crack-Pinning-Theorie. Nach dieser Theorie sind Partikel in einer spröden Matrix eingebettet und dienen als Verankerungspunkt, wenn die Rissfront um diese Punkte teilweise herum läuft und diese anschließend abreißt

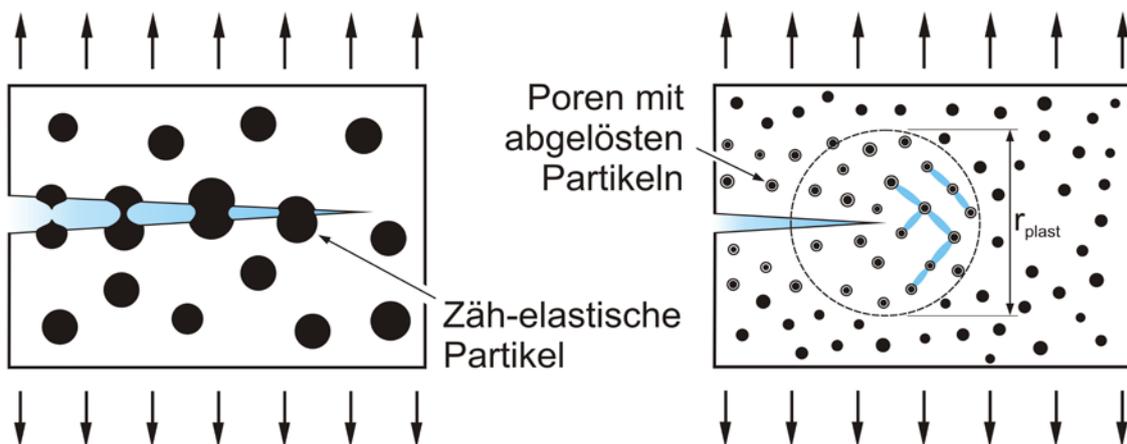


Bild A-2: Prinzipskizzen: Links: Particle-Bridging erzeugt über elastische Partikelbrücken hinter der Risspitze eine Kraft, die der Rissöffnungskraft entgegenwirkt und somit die Rissausbreitung dämpft, bis die Partikelbrücken abreißen. Rechts: Im Bereich des Plastifizierungsradius r_{plast} brechen die Grenzflächenbindungen durch das Verformungsfeld der nahen Rissfront und es entstehen plastische Verformungsbänder zwischen den Partikeln (nach [59]).

Kinloch et. al. [75] machen für die gesteigerte Risszähigkeit eines mit zähen, bzw. hochfesten Partikeln modifizierten Epoxydharzes die „Linienenergie“ der Rissfront verantwortlich. Dieser Anteil an Energieumsetzung beim Rissfortschritt wird durch die nicht-lineare Rissfront erhöht und steigert somit auch die Risszähigkeit. Dieser Mechanismus ist in seiner ursprünglichen Form im Wesentlichen nur für spröde organische Partikelfüller anwendbar. Eine weitere Voraussetzung ist eine gute Haftung der Partikel an der umgebenden Harzmatrix und die Widerstandsfähigkeit der Partikel selbst gegenüber Rissen. Dabei dürfen sie nicht zähelastisch sein und sollten gegenüber dem Epoxydharz möglichst geringe Unterschiede in E-Modul und Wärmeausdehnungseigenschaften aufweisen, um nicht durch Spannungskonzentrationen beim Abkühlen schon vor Erreichen der Rissfront eine Schädigung der Matrix zu verursachen [76].

Micro-Cracking

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Risszähigkeit besteht im Einfügen von Partikeln in die Epoxymatrix, die bei den hohen Spannungskonzentrationen nahe einer Risssspitze zu Mikrorissen führen. Die Öffnung der Mikrorisse führen zu einer Erniedrigung des lokalen E-Moduls der Matrix nahe der Rissfront [105]. Damit wird nahe der Rissfront die Spannungsintensität vermindert und die Ausbreitung des Risses gehemmt.

Particle-Bridging

Durch die Erzeugung von zähen Phasen oder Partikeln in der Epoxymatrix ist es möglich, dass diese Partikel oder Phasen auch nach Durchgang des Risses in dessen Nachlauf eine Verbindung zwischen den Rissoberflächen halten. Durch die aufgebrachte Zugkraft wird die Aufweitung des Risses vermindert und die Spannungskonzentration an der Rissfront gesenkt. Neben dieser reinen Haltekraft kann noch bei sehr zähen Partikeln oder Phasen ein energiezehrender Effekt durch deren plastische Verformung im Nachlauf der Rissfront auftreten. Allerdings wird von Zhao und Hoa [139] vermerkt, dass dieser zweite Effekt einen vernachlässigbaren Beitrag zur Steigerung der Risszähigkeit leisten soll.

Crazing

Die sogenannten Crazes entstehen prinzipiell um eine Risssspitze herum, eilen aber der Risssspitze meistens voraus. Sie sind oft mit der eigentlichen Risssspitze verbunden und in der Erscheinung einem Mikroriss nicht unähnlich. Sie unterscheiden sich aber von einer gewöhnlichen Rissfläche darin, dass die Rissflächen nicht komplett getrennt, sondern durch eine Vielzahl von Molekülketten, sogenannten Fibrils, verbunden sind (siehe Detailskizze in Bild A-3). Diese Fibrils haben untereinander keine Verbindung, so dass die Bildung von Crazes auch immer mit einer Erhöhung des Probenvolumens verbunden ist [76].

Crazes können auch im freien Volumen unter Anwesenheit einer hydrostatischen Komponente des Spannungsfeldes an Imperfektionen oder Einschlüssen in der Polymermatrix entstehen. Diese führen dann bei zunehmender Anzahl zu einer Ermüdung und schließlich zum Totalversagen durch den spröden Bruch der Fibrils.

In Verbindung mit einem Risswachstum und dem vermehrten Auftreten von Crazes im Bereich der Risssspitze, wie es in Bild A-3 dargestellt ist, führt die Craze-Bildung zu plastischen Verformungen in dieser Zone, die sich dämpfend auf die Ausbreitung des Risses auswirken. Dieser risszähigkeitssteigernde Effekt wird oft durch geeignete Polymermischungen gezielt herbeigeführt (z.B. Epoxy/PES oder Epoxy/Epoxy).

Plastic-Void-Growth / Shear-Yielding

Durch die Anwesenheit von Partikeln oder sphärischen Phasen in einer Epoxydharzmatrix können sich diese bei hoher Zugspannung von der Matrix lösen. Die Energieaufnahme bei der Ablösung ist dabei abhängig von der Oberflächenhaftung des Partikel oder Phasen zur Matrix. Nach der Ablösung der Partikel oder Phasen entstehen Hohlräume in der Matrix, die weitere Effekte auf das Bruchgeschehen

haben können. Nach [128] kann die Anwesenheit von Hohlräumen eine Änderung des Spannungszustandes in der Matrix zur Folge haben. Bei der Erhöhung des Spannungszustandes der nahenden Rissfront kann es im Umfeld des Hohlraums des abgelösten Partikels zu plastischen Verformungen und damit zu einem Wachstum des Hohlraumes kommen. Dieser Effekt wird als „*Plastic-Void-Growth*“ bezeichnet und liefert nach Huang und Kinloch [60] für bestimmte Epoxydharzmodifikationen den wesentlichen Beitrag im Mechanismus der Erhöhung der Risszähigkeit.

Die Anwesenheit einer geeigneten Anzahl von Hohlräumen hat plastischen Schubverformungen der Matrix zwischen den Partikeln zur Folge, die sich rissdämpfend auswirken [128].

Der Effekt des „*Shear-Yielding*“ wird für viele gefüllte und ungefüllte hochvernetzte Epoxydharze als einer der wichtigsten Mechanismen zur Energieaufnahme nahe einer Rissfront und damit zu Steigerung der Zähigkeit angesehen [128][75][76]. Dieser Effekt tritt lokal in Form von sogenannten Schubändern (shear bands) zwischen den Störungen im Netzwerk des Epoxydharzes in der Nähe des Spannungsfeldes einer Rissfront auf. Solche Störungen können Mikrorisse, vor allem aber Mikroporen sein. Solche Poren können durch kavitierte Kautschukpartikel oder durch eingeschlossene Partikel oder Phasen mit schlechter Grenzflächenhaftung erzeugt werden, deren Verbindung zur Matrix durch das globale Spannungsfeld bereits vor dem Eintreffen der Rissfront gelöst worden ist.

Bei einer globalen Zugbelastung einer Epoxymatrix entstehen mit einer bestimmten Verteilung von Poren zwischen den Poren Bereiche mit einer erhöhten Schubspannung in einem Winkel von ca. 45° zur Hauptzugspannung [58]. Bei Überlagerung mit dem Spannungsfeld einer nahenden Rissfront kommt es in diesen Schubändern zu einer plastischen Verformung des Matrixmaterials bei konstantem Volumen. Diese Schubänder beginnen an einer Pore oder Störung und enden an der nächsten. Bei einer genügend hohen Anzahl dieser plastischen Schubverformungsbänder wird genügend Verformungsenergie verbraucht, um einen maßgeblichen Effekt bei der Steigerung der Risszähigkeit in einer Epoxydharzmatrix zu erzeugen.

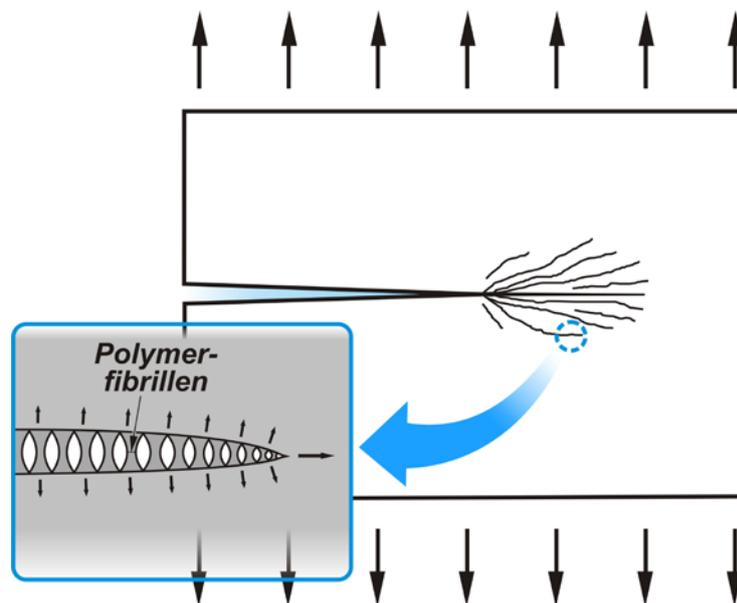


Bild A-3: Prinzipielle Darstellung des „*Crazing*“-Effektes, der sehr häufig bei amorphen Thermoplasten auftritt, oder in Polymermischungen mit Anteilen aus amorphen Thermoplasten (nach [76], [84])

Im Fall der kautschukmodifizierten Epoxydharze haben Huang und Kinloch [59] die Beiträge energieverzehrender Effekte auf die Steigerung der Risszähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur analytisch untersucht. Dazu wurden die Effekte des *Shear-Banding*, *Plastic-Void-Growth* und des *Crack-Bridging* analytisch erfasst. Bei niedrigen Temperaturen bis in höhere Umgebungstemperaturen (im Beispiel -60°C bis $+40^\circ\text{C}$) dominiert der Effekt des *Shear-Banding*, wo hingegen bei höheren Tem-

peraturen der Effekt des *Plastic-Void-Growth* an Bedeutung gewinnt und dominiert. Das *Crack-Bridging* hat aufgrund der geringeren Rissenergieaufnahme des Kautschuks bei hohen Temperaturen nur im niedrigeren Temperaturbereich eine Bedeutung.

A.2 Phasenseparation von Polymerblends

Im vorherigen Kapitel wurde dargelegt, wie Partikel die Energieaufnahme bei der Bildung einer Rissoberfläche eines Epoxydharzes in Richtung höherer Risszähigkeiten verändern können. Neben der Einlagerung von nichtlöslichen Partikeln (z.B. mineralische Nanopartikel) können auch Polymerphasen die Funktion von Partikeln übernehmen, die über eine Phasenseparation aus einer zunächst homogene Polymermischung durch die zunehmende Vernetzungsreaktion des Epoxydharzes entstehen. Dieses hat den Vorteil, dass die Phasen erst nach einer Infiltration oder Konsolidierung von Faserhalbzügen entstehen und Probleme, z.B. durch das Ausfiltern von mikroskaligen Partikeln oder durch eine ungenügende Dispersionsqualität von nanoskaligen Partikeln, nicht auftreten.

Allerdings wird die Struktur und Größe der Polymerphasen durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie beispielsweise dem Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe und der Prozesstemperatur bei der Reaktion des Epoxydharzes. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die Ursachen der Phasenseparation und den möglichen Entwicklungsstadien während der Epoxyaushärtung.

A.2.1 Thermodynamischer Zustand binärer Polymermischungen

Von Holst [57] hat eine übersichtliche Beschreibung des Phasenverhaltens binärer Polymermischungen dargelegt. Danach gilt nach der Gibbs'schen Gleichung nach [8] für die freie Mischungsenthalpie ΔG_m einer Polymermischung:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Gl. A 2})$$

mit ΔH_m für die Differenz aus der Mischungsenthalpie vor und nach der Mischung und ΔS_m für die Mischungsentropie. Für Werte von ΔG_m kleiner oder gleich Null mischt sich das System selbstständig und es entsteht eine homogene Mischung. Nach der Gleichung (Gl. A 3) liegt eine homogene Mischung vor, wenn die Summe der freien Enthalpie des Polymergemisches G_{mix} kleiner ist, als die Summe der Enthalpien der einzelnen Komponenten G_1 und G_2

$$\Delta G_m = G_{mix} - (G_1 + G_2) \quad (\text{Gl. A 3})$$

In Bild A-4 ist das Phasenverhalten einer binären Polymermischung aus den Komponenten P_1 (z.B. Epoxydharz) und P_2 (z.B. Thermoplastmodifikation) bei unterschiedlicher Temperatur im Vergleich zum Verlauf der freien Mischungsenthalpien aufgetragen. Bei Temperatur T_3 liegt ein homogenes Gemisch der beiden Polymere vor. Entsprechend verläuft im oberen Schaubild die freie Mischungsenthalpie ΔG_m bei dieser Temperatur immer im negativen Bereich. Im Fall von Temperatur T_1 ist ΔG_m immer größer als Null. Das bedeutet, dass die Stoffe bei dieser Temperatur nicht mischbar sind. Bei Temperatur T_2 liegt die freie Mischungsenthalpie zwar über den gesamten Bereich des Volumenbruches im Bereich kleiner Null, besitzt aber zwei lokale Minima, die im Phasenbild zu einer sogenannten Mischungslücke führen.

Innerhalb des Bereichs $\Phi_A \leq \Phi \leq \Phi_D$ entsteht ein Zweiphasengebiet. Diese Punkte stellen die koexistierenden stabilen Phasen α und β dar, in die das Polymergemisch bei der Temperatur T_2 zerfällt. Die koexistierenden Phasen α und β sind wiederum stabile Stoffgemische mit den jeweiligen Volumenbrüchen Φ_α im Punkt A und Φ_β im Punkt B. Diese Punkte werden durch die Tangente an den Minima des Verlaufes der freien Mischungsenthalpie gebildet.

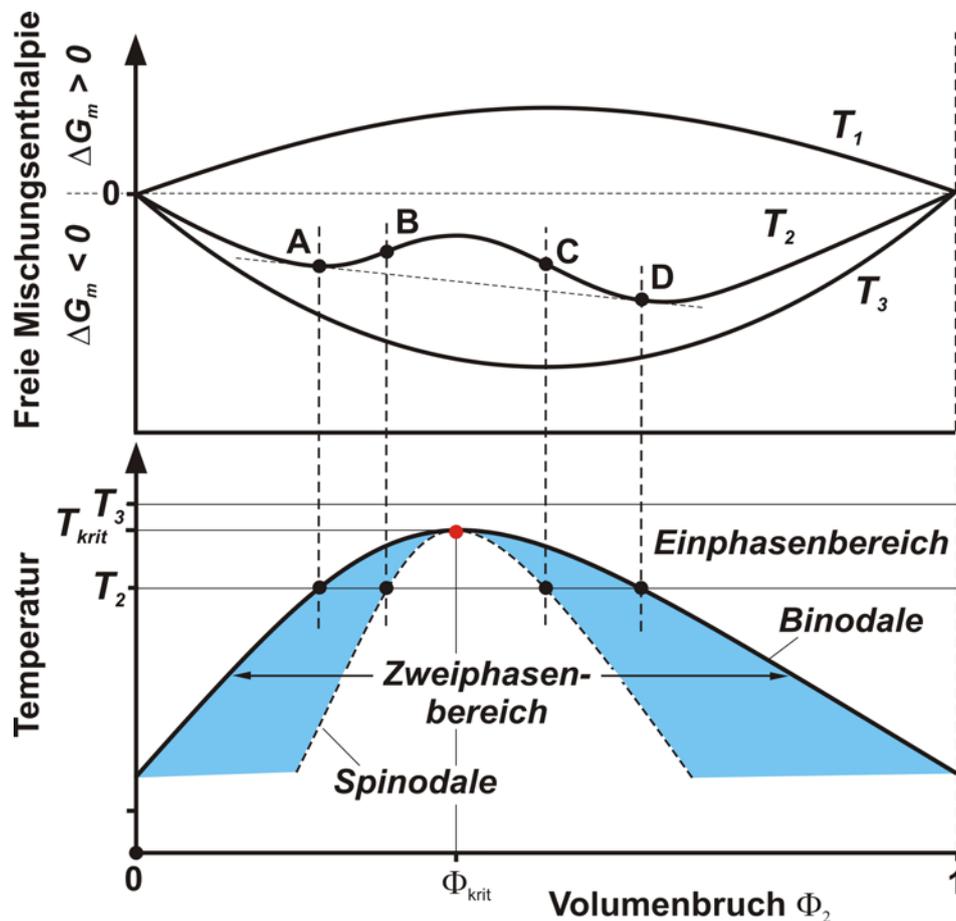


Bild A-4: Prinzipieller Verlauf der freien Mischungsenthalpie als Funktion des Volumenbruchs der Komponente 2 für drei unterschiedliche Temperaturen T_1 , T_2 und T_3 . Die Darstellung zeigt ein Mischungsverhalten mit unterer Mischungslücke und einer oberen kritischen Lösungstemperatur (UCDT) (nach [57], [120])

Diese Konstruktion ergibt sich aus der Forderung des chemischen Gleichgewichtes der Polymerphasen. Mit der gleichen Größe der chemischen Potentiale μ der Polymerphasen folgt die Bedingung in Gleichung (Gl. A 4) aus der Definition des chemischen Potentials im Gleichgewichtszustand der Phasen α und β nach [100]

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi} \right)_\alpha = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi} \right)_\beta \quad \text{mit } V, p \text{ und } T = \text{const.} \quad (\text{Gl. A 4})$$

Der Bereich zwischen den Punkten B und C definiert den instabilen Bereich, in dem es zwingend zur Entmischung der beiden Phasen α und β kommt. Die Punkte B und C markieren die Wendepunkte der Kurve und begrenzen den instabilen Bereich mit der Bedingung:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_\alpha = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_\beta = 0 \quad (\text{Gl. A 5})$$

Kleinste Fluktuationen in der Konzentration $\pm \Delta \Phi_2$ des Polymers P_2 (Thermoplastmodifikation) führen aufgrund der Rechtskrümmung der Kurve der freien Mischungsenthalpien zu einer Abnahme der freien Enthalpie und damit eines günstigeren energetischen Zustands. Diese steigern sich selbstständig

und instabil bis zum Gleichgewicht der neuen Phasen α und β (Bild A-5, unten). Der Verlauf der Punkte B und C über verschiedene Temperaturen wird im Phasendiagramm als Spinodale bezeichnet (Bild A-4, unteres Diagramm). Sie trennt den instabilen vom metastabilen Bereich. Der Verlauf der Punkte A und D begrenzt den metastabilen zum stabilen Bereich und wird als Binodale bezeichnet.

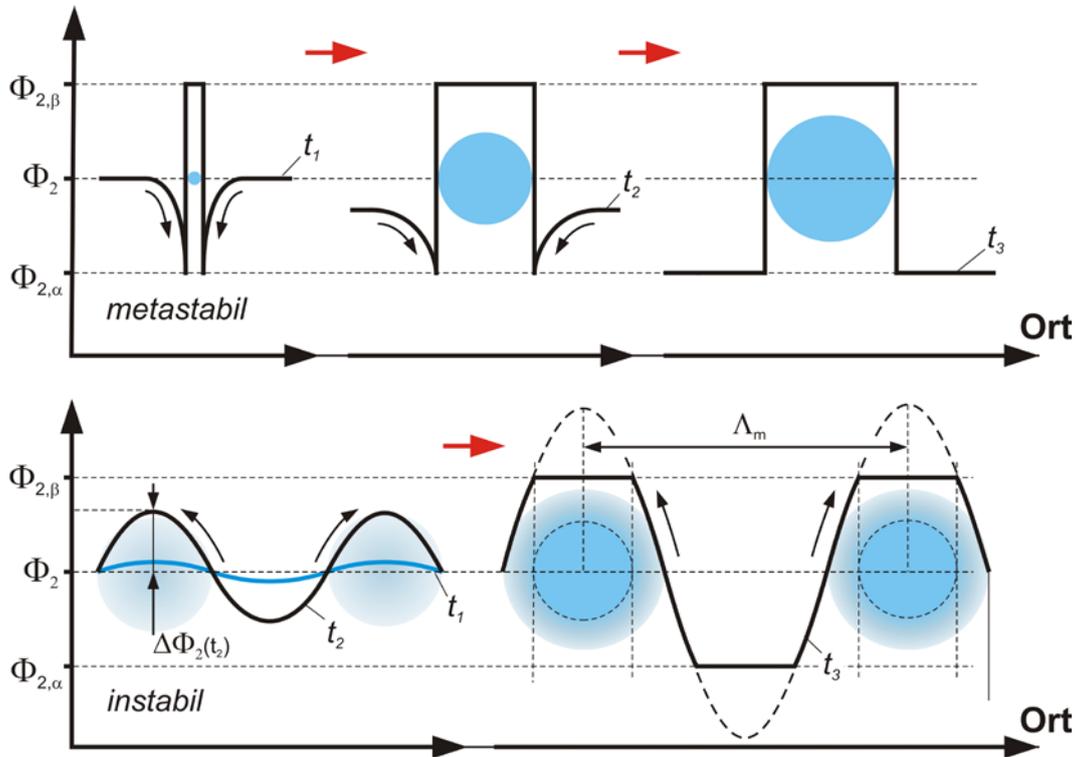


Bild A-5: Prinzip der binodalen (oben) und der spinodalen (unten) Entmischung einer Polymermischung in die Phasen α und β mit den jeweiligen Volumenbrüchen $\Phi_{2,\alpha}$ und $\Phi_{2,\beta}$ der Komponente 2 (nach [39], [120])

Im Bereich binodaler Entmischung zwischen den Punkten A und B liegt eine Linkskrümmung der Kurve der freien Mischungsenthalpien vor, wodurch der Keimbildungsprozess für kleine Fluktuationen kinetisch gehemmt ist. Kleine Fluktuationen der Konzentration bauen sich wieder ab, wo hingegen große Fluktuationen, die direkt in die Gleichgewichtszustände der Phasen α und β führen, energetisch günstiger sind und stabil bleiben. Nach Ahrends[6] müssen die Fluktuationen diese kritische Grenze überschreiten, ab der die Verringerung der Gibbs-Energie gerade die aufzubringende Grenzflächenenergie der entstehenden Phasen kompensiert. Erste Keime bzw. Mikrotröpfchen entstehen, die im weiteren Verlauf wachsen bzw. zu größeren Domänen kondensieren (Koaleszenz) [120].

In Bild A-5 ist im oberen Bild das Wachstum von Keimen zu den beiden koexistierenden Phasen mit den Konzentrationen $\Phi_{2,\alpha}$ und $\Phi_{2,\beta}$ der Komponente 2 zu verschiedenen Zeiten t des Entmischungsvorgangs dargestellt (binodale Entmischung). Die Pfeile an den Kurven stellen die Diffusionsrichtung der Komponente 2 dar. Sobald eine große lokale Konzentrationsfluktuation direkt die Zusammensetzungen der stabilen Phasen α und β erreicht, entsteht ein erster Keim der Zusammensetzung $\Phi_{2,\beta}$. Die gleichzeitig entstandene P_2 -arme α -Phase wird durch einen Diffusionsprozess der Komponente P_2 aus der verbleibenden Matrix aufgefüllt. Dadurch nähert sich im weiteren Verlauf des Keimwachstums die Zusammensetzung der Matrix der Konzentration der stabilen α -Phase $\Phi_{2,\alpha}$ an, bis im Falle des Erreichens ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Der Verlauf der spinodalen (instabilen) Entmischung ist in Bild A-5 unten gezeigt. Im Gegensatz zur binodalen Entmischung, bei der sich nur die Größe und der Abstand der β -Phasen ändern, entstehen bei der instabilen Entmischung während der Steigerung der Konzentrationsamplitude $\Delta\Phi_2(t)$ zusätz-

lich Phasen mit lokal unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Pfeile an den Kurven zeigen die Diffusionsrichtung der Komponente P_2 an. Bei der binodalen Entmischung folgt sie dem Konzentrationsgefälle von P_2 . Liegt eine spinodale Entmischung vor, ist die Diffusionsrichtung aufgrund des instabilen Zustands entgegen dem Konzentrationsgefälle zu höheren Konzentrationen hin gerichtet. Dieses kann formal auch als negativer Diffusionskoeffizient gedeutet werden.

Im Berührungspunkt von Spinodale und Binodale befindet sich der sogenannte kritische Punkt mit der kritischen Temperatur T_{krit} . Oberhalb dieser Temperatur bildet das Polymergemisch bei jeder Konzentration bzw. bei jedem Volumenbruch des Polymers 2 eine homogene Mischung. Je nachdem, ob es sich um ein Maximum oder ein Minimum der Binodalen handelt, spricht man von einer unteren bzw. einer oberen Mischungslücke. In Bild A-4 handelt es sich um ein Maximum mit einer sogenannten oberen kritischen Lösungstemperatur (Upper Critical Solution Temperature, UCST) und damit um eine untere Mischungslücke.

A.2.2 Vorgang der Entmischung im Phasendiagramm

Die meisten Polymermischungen aus Epoxydharzen und Anteilen aus Thermoplasten und Elastomeren (Kautschuken) bilden nach Williams [131] eine untere Mischungslücke mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur UCST. Einige Thermoplaste, die für die industrielle Anwendung als Schlagzähmodifikation interessant sind (PSU, PES), bilden auch obere Mischungslücken aus. Ein solches System ist näherungsweise in Bild A-6 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Solche Diagramme können mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie analytisch erstellt werden [120].

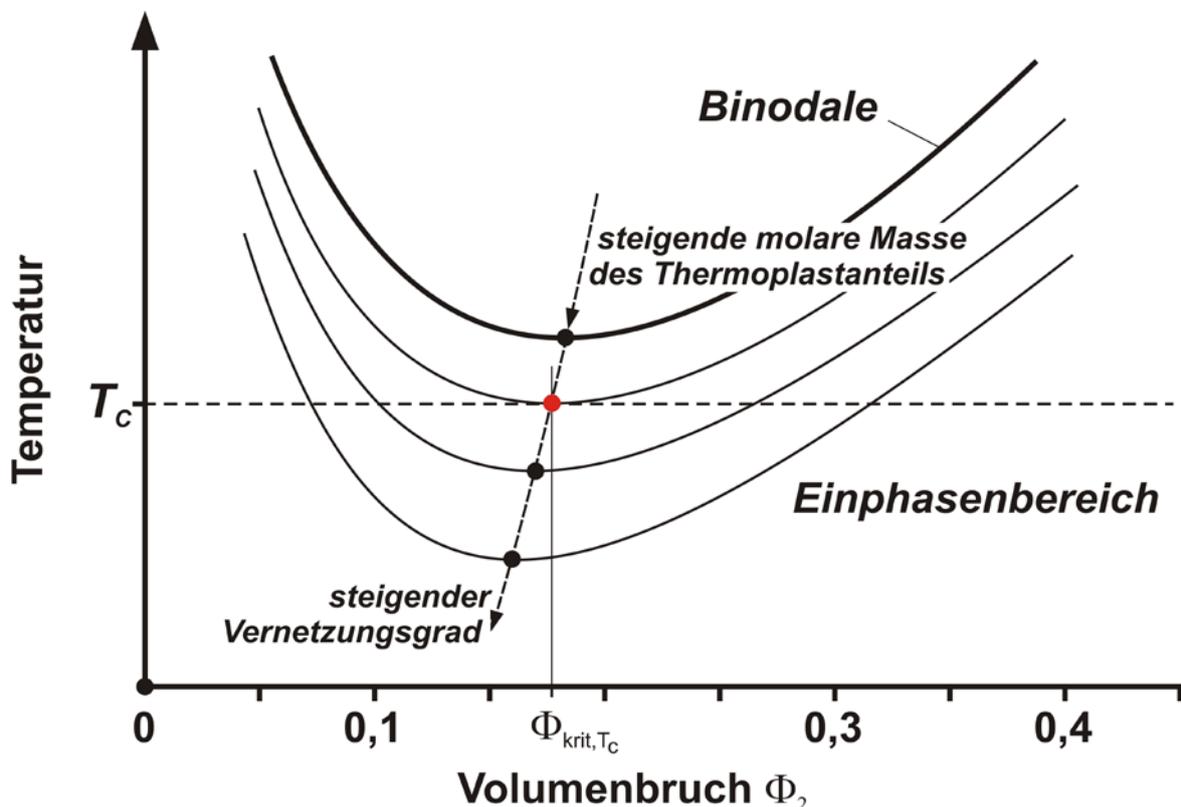


Bild A-6: Prinzipskizze des Verhaltens der Binodalen in Abhängigkeit von der Temperatur und der molaren Masse der Thermoplastmodifizierung im Phasendiagramm mit oberer Mischungslücke und einer LCST

Flory und Huggins haben mit diesem Modell einen Zusammenhang von Temperatur und molarer Masse der beteiligten Polymere hergestellt. Die Vereinfachungen dieses Modells sind die Annahme einer Volumenkonstanz (keine Überschussvolumina durch Mischungseffekte) und die Annahme einer qua-

si-binären Polymermischung. Bei der Annahme der Volumenkonstanz wird die Abnahme des freien Volumens des Systems während der Härtung nicht berücksichtigt.

Reale Mischungen aus Epoxydharz, Härter und Thermoplast sind schon vor jeder Reaktion ein tertiäres System. Bei einsetzender Reaktion von Harz und Härter entsteht in der Polymermischung eine weite Streuung der molaren Massen aus unterschiedlich weit reagierten Epoxypolymeren. Diese Polymermischung kann vereinfacht als ein quartäres System aus Epoxymonomeren, Epoxypolymeren, Härterbestandteilen und der Thermoplastmodifikation angenommen werden. Bei dieser Vereinfachung wird noch vorausgesetzt, dass die Thermoplastmoleküle keine reaktiven Endgruppen besitzen, die mit den Epoxypolymeren reagieren können.

Bucknall et al. [14] zeigten, dass mit der Anwendung der Theorie nach Flory und Huggins unter der Annahme binär, monodispers verteilter Epoxy- und Thermoplastpolymere hinreichend gute Ergebnisse bei der Analyse erzielt werden können. Danach verhalten sich Polymermischungen aus Epoxydharz und PES bei einer Änderung der molaren Masse des Epoxydharzanteils durch Vernetzungsprozesse oder der molaren Masse der Thermoplastmolekülketten in ähnlicher Weise, wie bei einer Erhöhung der Temperatur unter Beibehaltung der molaren Masse. Wenn bei einer konstanten Aushärtetemperatur T_C durch die fortschreitende Vernetzung der Epoxymonomere die (mittlere) molare Masse der Epoxykomponente ansteigt, sinkt die Stabilität der Lösung der darin gelösten Thermoplastanteile, bis bei einem kritischen Volumenbruch Φ_{krit, T_C} am kritischen Punkt erste Entmischungen entstehen. Dieser Vorgang wird als reaktionsinduzierte Phasenseparation bezeichnet. Bei der weiteren Reaktion der Epoxydharzkomponenten wird der Bereich der nichtstabilen Volumenbrüche Φ_2 ausgehend von der kritischen Zusammensetzung Φ_{krit, T_C} breiter.

Experimentell kann die einsetzende spinodale Entmischung über Versuche zur zeitabhängigen Lichtwinkelstreuung ermittelt werden (Time-resolved Light Scattering, TRLS). Dazu wird eine dünne Probe (Film) der Polymermischung mit einer geeigneten Messapparatur (Videokamera, Mikroskop) beobachtet, wobei die Probe mit einer Heizeinrichtung auf einer vorgewählten Temperatur gehalten werden kann. Als Beleuchtung dient eine punktförmige, monochromatische, kohärente Lichtquelle (Laserslicht). Sobald eine Entmischung der Phasen einsetzt, kann ein durch Lichtstreuung entstandener, ringförmiger Hof mit einer bestimmten Intensität und Abstand zur Mitte gemessen werden. Ursache sind periodische Wechsel des Brechungsindex und damit periodisch wechselnde Zusammensetzungen des entmischten Materials. Bei dispers verteilten sphärischen Partikeln lässt sich mit Hilfe der Position des Intensitätsmaximums über die Bragg-Gleichungen der charakteristische Abstand λ_m der Domänen bestimmen [40].

Der Verlauf der Intensität und Abstand des Maximums der Streuung in Abhängigkeit der Zeit bzw. der fortschreitenden Vernetzung ergibt einen Hinweis auf die Größe und den Abstand der entstandenen Phasen. Zur Entstehung einer Lichtstreuung ist es notwendig, dass die Partikelgröße mindestens die Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes besitzt und dass die beobachteten Phasen einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen. Kim et al.[73] haben gezeigt, dass sich der Brechungsindex der epoxyreichen Phase des analysierten Harzsystems (TGAP, DDS, PES) dem der PES-reichen Phase im Verlauf des Vernetzungs- und Entmischungsreaktion annähert und so mit einer abnehmenden Streuintensität eine Phasenauflösung vortäuscht. Zur Detektion der Entstehung sehr kleiner Domänen kann anstelle der Streuung von sichtbarem Licht auch die Streuung von Röntgenstrahlen analysiert werden.

Der zeit- und temperaturabhängige Beginn der Entmischung kann sowohl zur Bestimmung der Binalen in den oben gezeigten Phasendiagrammen dienen (Trübungskurve bzw. „Cloud Point Curve“), als auch zur Erweiterung von TTT-Diagrammen für thermoplastmodifizierte Epoxydharzsysteme.

Neben der TRLS kann die einsetzende Phasentrennung über die Messung des dynamisch rheologischen Verhaltens gewonnen werden. Bei diesen Messungen wird der Verlauf des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' bestimmt. Im Bereich der homogenen Mischung streuen die Werte für den Speichermodul G' sehr stark auf niedrigem Niveau. Beim Einsetzen der Phasenseparation nimmt die

Streuung stark ab und die Höhe der gemessenen Werte nimmt sprunghaft zu, bleibt aber deutlich unterhalb der Werte des Verlustmoduls. Wie deutlich der Sprung des Speichermoduls identifiziert werden kann, hängt von den untersuchten Harzsystemen und der Größe der ausgebildeten Domänen der Phasen ab.

Das Phasendiagramm für diese konstante Aushärtetemperatur T_c in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads und des Volumenbruchs ist ausgehend der Konstruktion von Bild A-6 in Bild A-7 dargestellt. Für jeden Volumenbruch der Komponente P_2 kann der Stabilitätszustand abgeleitet werden. Wenn eine Entmischung innerhalb der Binodalen stattfindet, entstehen zwei Phasen α und β mit einer an Epoxyanteilen reichen α -Phase und einer an Thermoplastanteilen reichen β -Phase. In der Mitte des instabilen Bereichs in Bild A-7 verläuft ausgehend vom kritischen Punkt die Linie gleichen Phasenvolumens. Auf der rechten Seite überwiegt die β -Phase bezüglich des Volumenanteils und bildet die Matrix, in der die α -Phase als Partikel dispers verteilt ist. Gleiches gilt für den linken Bereich mit einer α -Phase als Matrix.

Nach Bild A-7 ist es denkbar, dass eine Zusammensetzung des Polymergemisches mit $\Phi_2 = 0,2$ mit der Vernetzungsreaktion startet und nach Überschreiten der Binodalen in den Bereich der β -dominanten Phasen gelangt. Bei weiter fortschreitender Vernetzung wird die Grenze gleichen Phasenvolumens überschritten und es findet ein Wechsel von einer β -Phasenmatrix zu einer α -Phasenmatrix statt. Dieser Prozess wird als Phaseninversion bezeichnet.

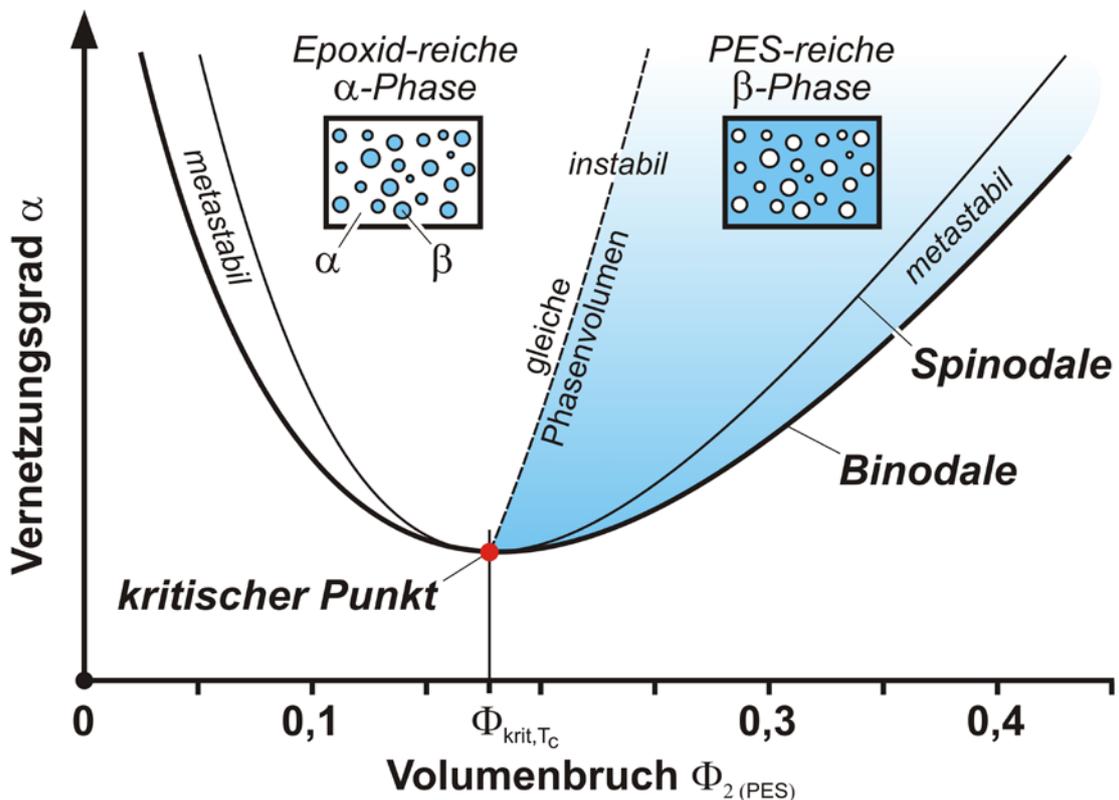


Bild A-7: Prinzipskizze des Entmischungsverhaltens einer binären Polymermischung mit oberer Mischungslücke bei einer konstanten Temperatur T_c

In Bild A-8 ist das Phasendiagramm der binären Modellmischung mit dem vereinfachten Verlauf der Phasentrennung über mehrere Stationen hinweg dargestellt. Dieses Diagramm zeigt eine stark idealisierte Darstellung des Polymerverhaltens. Es ist aber eine gute Grundlage zur Veranschaulichung der wesentlichen Vorgänge bei der Phasenseparation einer Polymermischung. Das Modellsystem hat einen Anteil an PES von 18 % vol und beginnt einen initialen Reaktionsschritt mit einem Sprung vom stabilen Zustand zum Punkt A im instabilen Bereich. In diesem Punkt haben die Volumina der Phasen

α und β annähernd gleiche Größe und bilden nach der Phasentrennung ein komplexes Netzwerk abwechselnder, untereinander verbundener Bereiche aus, das auch als bikontinuierlich bezeichnet wird. Bei der Phasentrennung bewegen sich die Konzentrationen der Einzelphasen zu Anfang über die spinodale Entmischung. Nach dem Überschreiten der Spinodalen findet die Entmischung über den Mechanismus des Keimwachstums (binodale Entmischung) in Richtung der stabilen Zustände in den Punkten A' und A'' statt.

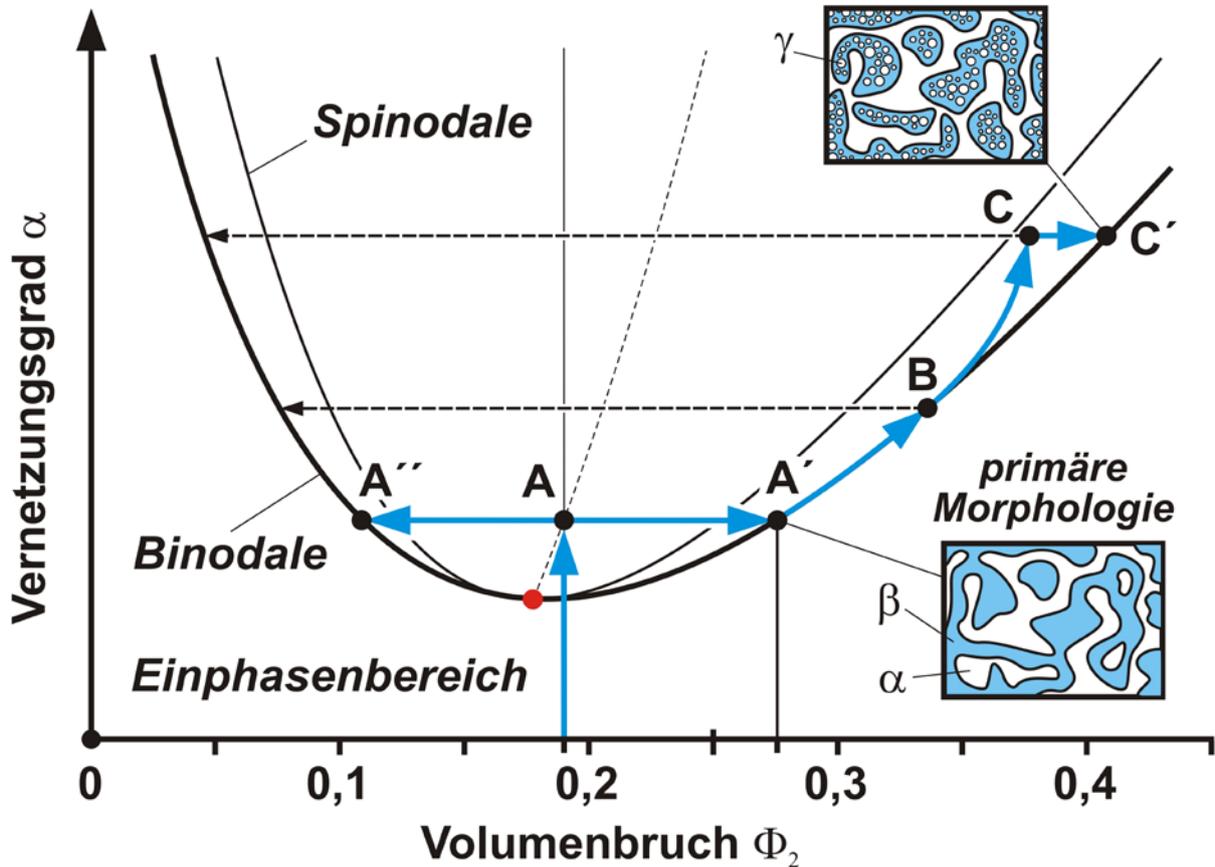


Bild A-8: Prinzipskizze einer binären Polymermischung mit oberer Mischungslücke mit dem Verlauf und den Phasenbildungsmechanismen einer Modellzusammensetzung $\Phi_2 = 0,18$ bei fortschreitender Vernetzungsreaktion des Epoxydharzes

Voraussetzung dafür ist die Annahme, dass die Entmischungsgeschwindigkeiten sehr viel größer sind, als die Reaktionsgeschwindigkeit des Harzsystems und dass an jedem Punkt die Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts stattfinden kann. Im Punkt A' hat die PES-reiche β -Phase nur einen PES-Volumenanteil von ca. 25 %.

Im weiteren Verlauf wird vereinfachend nur das Verhalten der β -Phase dargestellt. Die Entwicklung der epoxyreichen α -Phase verläuft in ähnlicher Weise. Im nächsten Schritt zu Punkt B schreitet die Entmischung entlang der Binodalen voran und es werden epoxyreiche α -Phasen aus der β -Phase ausgeschieden. Im Gegenzug erfolgt ein Stofftransport von Komponente P_2 von der α -Phase zur β -Phase.

Mit zunehmendem Vernetzungsgrad der Epoxybestandteile steigen die Viskositäten der Phasen an. Die Erhöhung der Viskosität der epoxyreichen- und der thermoplastreichen Phase entsteht aus unterschiedlichen Gründen. Die epoxyreiche Phase erhöht ihre Viskosität aufgrund einer zunehmenden Vernetzung, bis schließlich der Gelpunkt erreicht ist. Die thermoplastreiche Phase enthält noch hohe Anteile aus Epoxymonomeren und Härterbestandteilen, die als reaktives Lösungsmittel plastifizierend wirken. Diese werden im Verlauf fortschreitender Reaktion des Epoxydharzsystems aus der thermo-

plastreichen Phase ausgeschieden. Durch den Verlust des plastifizierenden Effekts der unreaktierten Anteile des Epoxy systems entsteht eine Erhöhung der Viskosität der thermoplastreichen Phase. Durch die viskositätsbedingte Abnahme des Diffusionskoeffizienten und des damit verbundenen gehemmten Massenausstoßes kommt es in größerer Entfernung zum Rand der Phase nicht mehr zu einem Gleichgewichtszustand mit stabilen Einzelphasen (Punkt C). Es erfolgt dann die Bildung einer dritten, epoxyreichen γ -Phase innerhalb der β -Phase (Makrophase) über den Mechanismus der binodalen Entmischung. Eine solche Phasenseparation zweiter Ordnung wird von Williams [131] in Form einer Abspaltung einer γ -Binodalen von der β -Binodalen bzw. der Aufspaltung der β -Binodalen in zwei neue stabile Phasen δ und γ beschrieben. Im Verlauf des weiteren Reaktionsumsatzes des Epoxydharzes besteht die Möglichkeit der Bildung einer Entmischung dritten Ordnung, die aber in Bild A-8 nicht mehr dargestellt ist.

Die Bildung des Punktes C entstand durch die Nichterreicherung des stabilen Gleichgewichtszustandes. Das Verhältnis aus Entmischungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxy monomere beeinflusst neben der Viskosität, die einen Einfluss auf die Diffusionskonstante hat, den Charakter des Entmischungsvorgangs. Williams definiert in [131] den Faktor K als Verhältnis aus Entmischungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Für Werte $K \rightarrow \infty$ bleibt der Verlauf der Phasentrennung im metastabilen Bereich zwischen Binodalen und Spinodalen und der Trennungsmechanismus verläuft über Keimbildung und Wachstum (Koaleszenz (Verschmelzung) und Ostwald-Reifung*). Für Werte $K \rightarrow 0$ wandert der Verlauf der sich bildenden Phasen in den instabilen Bereich mit einem spinodalen Charakter der Entmischung.

Bei unter- oder überkritischen Molenbrüchen, z.B. bei $\Phi_2 = 0,1$, und dem Verhältnis $K \rightarrow 0$ wird beim Durchlauf durch den binodalen Bereich keine Phasenseparation beobachtet, bis im instabilen Bereich eine spinodale Entmischung stattfindet. Auch wenn kein thermodynamisches Gleichgewicht bei verschiedenen Verhältnissen K zwischen den beiden Maximalzuständen entsteht, sind diese Ungleichgewichtszustände kinetisch stabilisiert.

Die Linien für den Massenaustausch zu einem bestimmten Zeitpunkt t sind in Bild A-8 horizontal eingezeichnet und setzen damit die Annahme voraus, dass die Epoxydharzanteile in beiden Phasen zum gleichen Zeitpunkt den gleichen Grad an Reaktionsumsatz aufweisen. Verschiedene Annahmen und Messungen deuten darauf hin, dass der Vernetzungsgrad in der thermoplastreichen β -Phase zu jeder Zeit niedriger ist, als in der epoxyreichen α -Phase [131], [125]. Als ein Grund wird die Abhängigkeit der für die Epoxyreaktion notwendige Aktivierungsenergie sowohl vom steigenden Reaktionsgrad α als auch vom aktuellen Thermoplastanteil genannt. Somit ist in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit in der thermoplastreichen Phase geringer und damit auch der Vernetzungsgrad der Epoxydharzanteile. In den Phasendiagrammen werden die Linien gleichen Massenaustausches schräg und die binodalen in Umsatzrichtung gestaucht dargestellt. Williams et al. [131] nennen auch die bevorzugte Abscheidung von Epoxy monomeren und anderen Bestandteilen mit niedriger molarer Masse in die thermoplastreiche β -Phase als Ursache für ein geringeres Niveau des Reaktionsumsatzes. Aufgrund des geringeren Reaktionsfortschrittes kann es in der thermoplastreichen Phase noch zu Vernetzungsreaktionen kommen, wenn in der epoxyreichen α -Phase bereits die Verglasung stattgefunden hat.

A.2.3 Einschränkungen der Morphologie durch eingrenzende Oberflächengeometrien

Im vorangegangenen Kapitel sind die Phasentrennung von quasi binären Polymermischsystemen und die Entstehung entsprechender Morphologien im freien Gemischvolumen beschrieben worden. Das

* („...Im späten Stadium, der Vergrößerung, wachsen größere Tröpfchen auf Kosten kleinerer. Das beruht auf einem Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus: Moleküle der Unterschussphase diffundieren von kleineren Tröpfchen (die sich dadurch auflösen) in die Matrix hinein, und von dort zu größeren Tröpfchen, die entsprechend anwachsen. Dieses Verhalten wird als Ostwald-Reifung bezeichnet...“[6], [93])

Entmischungsverhalten von Polymermischungen, z.B. Epoxydharze mit einer Schlagzähmodifikation aus Thermoplasten oder Elastomeren, kann sich in einengenden Geometrien anders verhalten, als in einem ungestörten Volumen. Solche einengenden Geometrien können beispielsweise die Fasern eines Verbundwerkstoffes sein. Darüber hinaus werden der geänderten Morphologie noch Benetzungsphänomene der Oberflächen überlagert, die von der Temperatur und den Zusammensetzungen der Phasen abhängig sind.

Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Eigenschaften der Matrix eines Faserverbundwerkstoffes von der erzielten Morphologie ist in einem vorherigen Kapitel beschrieben worden. Ändert sich die Morphologie aufgrund der Anwesenheit der Fasern, so hat das Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. Neben dem Phasenverhalten in einschränkenden Geometrien, dessen prinzipiellen Mechanismen im Folgenden kurz angedeutet werden sollen, wirken an festen Oberflächen Adsorptionseffekte, die graduelle Verläufe der Zusammensetzung der entmischten Phasen erzeugen können.

Die realen Matrixsysteme stellen, wie im Kapitel zuvor beschrieben, idealisierte quartäre Mischungen aus Epoxymonomeren, Härtermonomeren, teilvernetzten Epoxymolekülen und Thermoplastmolekülen dar. Von Adsorptionseffekten sind besonders die Härterbestandteile mit ihren relativ geringen Molmassen betroffen. In der Nähe von Faseroberflächen können daher Entmischungerscheinungen von Harz und Härterbestandteilen und damit Störungen des stöchiometrischen Gemisches entstehen. Diese kann sich auf die Eigenschaften des Faser-Matrixinterfaces auswirken. Ausführliche Untersuchungen zur Detektion solcher Entmischungsvorgänge sind von Munz [88] durchgeführt worden.

Die Anwesenheit von nahen, energetisch nicht neutralen Oberflächen, wie z.B. Faseroberflächen, kann einen starken Einfluss auf die entstehenden Morphologien haben. Das Potential, das nach Rother [110] wie ein äußeres Feld wirkt, verändert die Wechselwirkungen der Phasen zueinander. Rother beschreibt die Zustände der Grenzflächenspannungen bei Annäherung an die kritische Temperatur T_{krit} bei kritischer Zusammensetzung Φ_{krit} . Bei dieser Annäherung an den kritischen Punkt gehen die Grenzflächenspannungen $\gamma_{\alpha\beta}$ der Phasen α und β gegen Null. Die Grenzflächenspannung $\gamma_{\alpha\beta}$ der angrenzenden Phasen ergibt sich mit dem kritischen Exponenten der Grenzflächenspannung $\kappa_1 = 1,26$ zu:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_0 \cdot T_{red}^{\kappa_1} \quad (\text{Gl. A 6})$$

wobei T_{red} die reduzierte Temperatur als Differenz zwischen der aktuellen Temperatur T und der kritischen Temperatur T_C ist, normiert auf die kritische Temperatur T_C . Die Grenzflächenspannung $\Delta\gamma$ zwischen den einengenden Oberflächen und den beiden Phasen ist mit dem kritischen Exponenten $\kappa_2 = 0,82$ definiert zu:

$$\Delta\gamma = \gamma_{m\beta} - \gamma_{m\alpha} \propto T_{red}^{\kappa_2} \quad (\text{Gl. A 7})$$

Nach Überschreiten der kritischen Temperatur wächst die Grenzflächenspannungen $\gamma_{\alpha\beta}$ stetig an, was zur Bildung entsprechender Morphologien führt. In Bild A-9 links sind die Grenzflächenspannungen über der Temperatur aufgetragen. Vor Erreichen der kritischen Temperatur T_C liegen die Polymere in Form eines stabilen Gemisches vor. In der Temperaturspanne von T_C zur Temperatur gleicher Grenzflächenspannungen T_W benetzt eine der Phasen, hier die α -Phase, vollständig die Wand. Nach Überschreiten der Temperatur T_W wird die Wand nur noch unvollständig durch die α -Phase benetzt. Das rechte Bild zeigt eine Prinzipskizze zweier spinodal entmischter Polymerphasen mit gleichen Volumenanteilen der Polymerphasen in einer zylindrischen Pore. Solche Poren sind vergleichbar mit den engen Zwischenräumen zwischen den Fasern eines unidirektionalen Faserverbundwerkstoffes mit hohen Faservolumenanteilen. Die Wände der Pore sind in diesem Beispiel energetisch neutral gegenüber den Polymerphasen. Keine der beiden Polymerphasen benetzt bevorzugt die Porenwand.

Wenn die typische Domänengröße $l(T)$ wesentlich kleiner ist, als der Porendurchmesser D , bildet sich entsprechend dem Phasendiagramm die jeweilige Morphologie bei der Entmischung der Phasen aus,

hier eine spinodale Entmischung. Nach Binder [12] wirkt sich die Anwesenheit der Porenoberfläche für UCST-Systeme stabilisierend auf die Polymermischung aus. Die Höhe der kritischen Temperatur T_c wird zu niedrigeren Werten verlagert und es entsteht eine Verschiebung der Phasenkoexistenzkurve (Binodale) im Phasendiagramm.

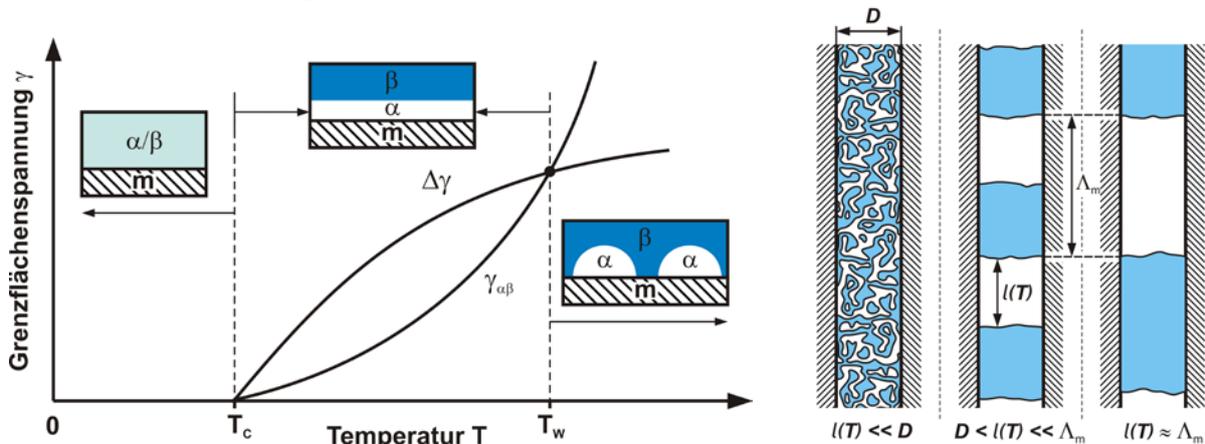


Bild A-9: Links: Verlauf der Grenzflächenspannungen nach Überschreiten der kritischen Temperatur T_c mit den zugehörigen Benetzungsverhalten zwischen Polymerphasen und Wandoberfläche (nach [110]). Rechts: Morphologie zweier spinodal entmischter Polymerphasen in einer Zylinderpore mit energetisch neutraler Oberfläche bei Annäherung der Domänenlänge $l(T)$ an den Porendurchmesser D (nach [12])

Nähert sich die Domänengröße dem Porendurchmesser an, wandelt sich die bikontinuierliche Struktur in eine quasi eindimensionale Struktur um. Dieses Verhalten kann u. a. mit der Minimierung der Grenzflächenspannung erklärt werden, die sich mit Hilfe der energetisch neutralen Wand erreichen lässt. Die Entmischung und das Domänenwachstum stoppt, wenn die typische Domänengröße die charakteristische Länge Λ_m erreicht (siehe Bild A-5). Eine umfassende, analytische Darstellung der komplexen Zusammenhänge der (spinodalen) Entmischungsvorgänge ist in einem Review von Binder zusammengefasst worden [12].

A.2.4 Zusammenfassung der Maßnahmen zur für das Toughening von Matrixharzen

In der Literatur sind vielfältige Untersuchungen und Schlussfolgerungen zu Effekten und Verfahren zu finden, die einen Einfluss auf die Risszähigkeit von Epoxydharzen haben. Die Autoren haben dazu verschiedene Epoxymomere mit unterschiedlichen Härtersystemen und jeweils einem amorphen Thermoplast oder einem Elastomer kombiniert.

Ein direkter Vergleich und eine einheitliche Schlussfolgerung auf allgemeine Mechanismen sind aufgrund der Vielfalt der verschiedenartigen, gegenseitigen Beeinflussungen der Mischungspartner nur bedingt möglich. Über die reine Auswahl der Mischungspartner hinaus gibt es eine Reihe von Faktoren, deren Einfluss einen direkten Vergleich verschiedener Mischungen erschweren. Dazu zählen z.B. unterschiedliche Prozessführung bei der Herstellung und Aushärtung (Druck, Temperatur und Zeit), unterschiedliche molare Masse der Thermoplaste und deren möglicher chemischer Modifikation mit funktionalisierten Endgruppen. Es sind nur sehr wenige Untersuchungen verfügbar, in denen die für mögliche industrielle Anwendung wesentlichen Kombinationen gezielt direkt verglichen werden.

Obwohl aus der überwiegenden Zahl unabhängiger Untersuchungen kaum eindeutige und universell gültige Schlussfolgerungen möglich sind, können Tendenzen im Verhalten von Epoxy-Polymermischungen festgestellt werden, die zumindest eine grobe Einteilung der Effekte ermöglichen.

Bei der Analyse der bruchmechanischen Eigenschaften kann ein Zusammenhang zwischen entstandener Morphologie, der Aushärtekinetik und der Zuordnung der entstandenen bruchmechanischen Kennwerte hergestellt werden. Der Vergleich der bruchmechanischen Kennwerte wird in den meisten

Fällen über die Auswertung der kritischen Risszähigkeit G_{IC} und Spannungsintensitätsfaktoren K_{IC} für den Bruchmode I vorgenommen. Dieser Bruchmode lässt sich für Lamine über Zugschälproben und Compact Tensile (CT) Proben für Reinharzuntersuchungen relativ einfach untersuchen. In [56] haben Hodgkin et al. in einer Übersicht die verschiedenen Erkenntnisse zusammengetragen, die im Folgenden in erweiterter Form dargestellt werden.

Elastomer und Thermoplast

In früheren Untersuchungen sind Schlagzähmodifikationen von weniger stark vernetzenden bifunktionalen Harzen mit Elastomeren analysiert worden (z.B. DGEBA). Die dort erreichten bruchmechanischen Kennwerte konnten bei Erhöhung des Vernetzungsgrades mit dem Einsatz höherfunktionaler Harze nicht entsprechend gesteigert werden.

Bei höherfunktionalen Harzen, z. B. tetrafunktionale Harze wie TGMDA, ließen sich bessere Ergebnisse über eine Modifikation mit Hochtemperaturthermoplasten erzielen. Das gilt besonders, wenn Massenanteile bis 30% eingesetzt werden, statt wie bei den Elastomeren mit Massenanteilen bis maximal 10 %. Aufgrund der hohen Glasübergangstemperaturen und E-Module der Hochtemperaturthermoplaste wirkt sich ein gelöster Rest der Thermoplaste in den epoxydominierten Phasen nicht negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Gesamtmatrix aus.

Thermoplast (Backbone)

Der für die Schlagzähmodifikation verwendete Thermoplast sollte in dem flüssigen Gemisch aus Harzmonomer und Härter löslich sein. Darüber hinaus sollte der Thermoplast eine hohe thermische Stabilität besitzen und somit eine hohe Glasübergangstemperatur ähnlich der des ausgehärteten Epoxydharzes. Bei der Aushärtung muss über Entmischungsvorgänge eine Morphologie aus mehreren Phasen entstehen können.

Funktionalisierte Endgruppen der Thermoplastmodifikation

In der Literatur herrscht nach Ansicht von Hodgkin keine Einigkeit über den positiven Einfluss von reaktiven Endgruppen an den Thermoplastmonomeren. So sollen sie im Wesentlichen dazu dienen, die Grenzflächenhaftung der Phasen untereinander zu verbessern und somit die Trennung der Phasen an den Grenzen zu verhindern bzw. die Energieaufnahme bei der Trennung zu steigern. Die experimentellen Nachweise sind nach Hodgkin aber uneinheitlich und sehr von der verwendeten Thermoplastart und der Art der Endgruppen abhängig. So wurde beispielsweise bei der Verwendung von PES und PSF mit reaktiven Endgruppen eine höhere Steigerung der Risszähigkeit G_{IC} festgestellt als bei PEI mit reaktiven Endgruppen. Dafür konnten schon mit unmodifiziertem PEI die G_{IC} -Werte von Epoxydharzen gesteigert werden, was bei PSF und PES nicht der Fall war. Reaktive Gruppen der Thermoplaste können darüber hinaus bei bestimmten Kombinationen die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxydharze steigern und die Löslichkeit der Thermoplaste im Harzsystem erhöhen.

Morphologie

Die meisten Autoren sind sich einig, dass sich die größte Steigerung der Rissfestigkeiten durch eine bikontinuierliche Struktur der entmischten Phasen ergibt, unabhängig von den Kombinationen aus Harzsystem und Schlagzähmodifikation [56]. Min et al. [85] und Yamanaka/Inoue [134] beschreiben eine ähnliche Struktur, die mit Hilfe von PSF bzw. PES erzeugt wurde und die als „interconnected globules“ eine phaseninvertierte und netzartig verbundene Struktur aufweisen. Im Fall der Verwendung von PES besitzen diese Phasen mittlere Domänengrößen von $< 1 \mu\text{m}$. Diese Strukturen sollen neben der mehr (PSF) oder weniger (PES) starken Steigerung der Risszähigkeit G_{IC} auch die Klebefestigkeit bezüglich der Schäl- und Schermoden erheblich erhöhen. Min et al. [85] weisen darauf hin, dass die für die Risszähigkeit G_{IC} vorteilhafte Morphologie bei niedrigen isothermen Temperaturen gebildet wird (Reaktionsgeschwindigkeit $<$ Geschwindigkeit der Phasenseparation). Für den Erhalt maximaler mechanischer Eigenschaften ist die Aushärtung bei hohen Temperaturen erforderlich. Daher wird vorgeschlagen, einen zweistufigen Prozess für die Matrixaushärtung zu fahren. Die erste Stufe bildet bei niedriger Temperatur die Morphologie bis zum Erreichen des Gelpunktes aus. Im zweiten Schritt wer-

den in einer Nachhärtestufe bei hoher Temperatur die hohen mechanischen Eigenschaften wie T_g und E-Modul des Matrixharzes erzeugt.

In Anwesenheit von energetisch nicht neutralen Oberflächen, wie die von Fasern, sollte nach Yuna et al. [137] und Binder [12] die als risszähigkeitssteigernd identifizierte Morphologie wesentlich kleiner sein als der mittlere Porendurchmesser bzw. Abstand zwischen den Fasern (siehe Kapitel A.2.3). Durch diese Bedingung wird der Einfluss der Oberflächenenergien auf die Entwicklung der Morphologie des Matrixharzes minimiert. Die Einbeziehung der Faseroberflächen im Verbundwerkstoff bei der Morphologieentwicklung und der Entstehung entsprechender bruchmechanischer Eigenschaften wird in der Literatur nur in sehr wenigen Untersuchungen berücksichtigt.

Molare Massen der Thermoplastpolymere

Höhere molare Massen der Thermoplastpolymere erhöhen die Rissfestigkeit G_{IC} im ausgehärteten Harzsystem, erhöhen aber auch die Viskosität des Polymergemisches bzw. des Matrixharzes. Daher ist die praktische Verarbeitungsfähigkeit des Matrixsystems im unausgehärteten Zustand der limitierende Faktor bei der Steigerung der molaren Masse der Thermoplastmodifikation. Darüber hinaus verringert sich bei längeren Molekülketten die Löslichkeit eines Thermoplasten im Harzsystem [14]. In [57] wird beschrieben, dass die Verwendung von niedermolekularem PSF die Verarbeitungsfähigkeit im nicht-ausgehärteten Zustand durch Erzielen einer geringen Viskosität verbessert und der Verlust an Risszähigkeit durch die geringere molare Masse mit dem Einsatz von reaktiven Endgruppen an den Thermoplastpolymeren kompensiert werden kann.

Anhang B: Prüfverfahren und Fertigungstechniken

In den folgenden Unterkapiteln werden die wichtigsten Prüfmethoden und Verfahren beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommen sind. Darüber hinaus wird die Technik der Siegelung eines Vakuumaufbaus mit einer zweiten Vakuumfolie beschrieben, dessen korrekte Anwendung bei Harzinfusionsverfahren zum Erhalt einer hohen Prozesssicherheit notwendig ist.

B.1 Energy Dispersive X-Ray (EDX) Analysis

Mit der EDX können Strukturen im Mikrometer-Bereich mit einem Elektronenstrahl erfasst und elementspezifisch aufgrund ihrer charakteristischen Rückstrahlung untersucht werden. In den meisten Fällen ist die energiedispersive Röntgenanalyse in ein Rasterelektronenmikroskop (REM) integriert. Auf diese Weise können Elementverteilungen entlang einer Linie oder innerhalb eines größeren Probenbereichs analysiert werden.

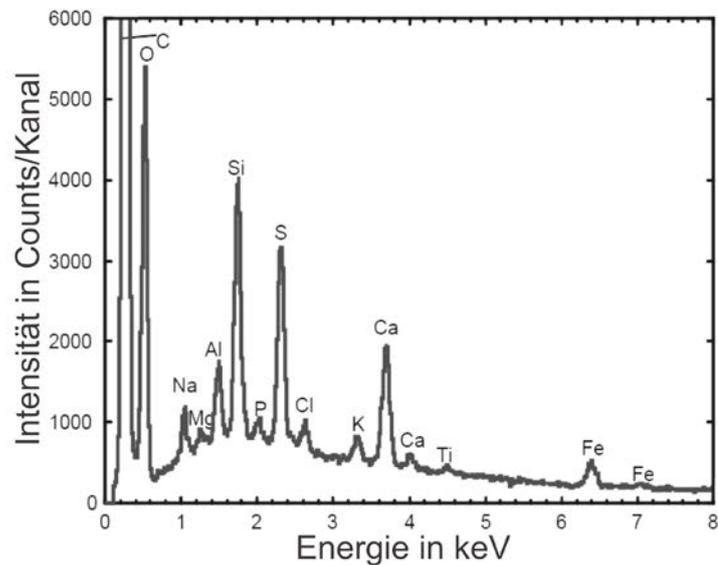


Bild B-1: Links: EDX Messapparatur. Rechts: Ein Beispiel eines Spektrums von detektierten Röntgenquanten mit den Bezeichnungen der Elemente an den jeweiligen charakteristischen Energien [32]

Die für die energiedispersive Röntgenanalyse charakteristische Strahlung entsteht durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl, der auf die Oberfläche einer Probe trifft und mit den Atomen des Probenmaterials in Wechselwirkung tritt. Elektronen niedriger Energie werden aus den inneren Schalen der Elektronenhülle des jeweiligen Atoms durch energiereiche Primärelektronen herausgeschlagen. Da die Atomhülle den Gleichgewichtszustand der geringsten inneren Energie anstrebt, wird diese Vakanz anschließend durch den Übergang eines Elektrons höheren Energieniveaus aus weiter außen liegenden Schalen geschlossen. Der Übergang des Elektrons erfolgt unter Absenkung der Elektronenenergie mit der Abgabe eines Röntgenquants oder strahlungslos durch Emission eines Auger-Elektrons. Aus der Energie der Röntgenquanten kann ermittelt werden, um welches Element es sich bei dem jeweiligen Atom handelt. Die Röntgenstrahlung wird über einen Si(Li)-Detektorkristall aufgenommen, wobei das dort erzeugte Ionisierungsniveau der Energie des einfallenden Röntgenquants proportional ist. Die entstandenen Ladungen werden in Spannungsimpulse umgewandelt. Jedem Impuls wird in einem AD-Wandler je nach Höhe ein digitaler Wert zugeordnet und dieser anschließend in einem Vielkanalanalysator nach Energien sortiert und nach der jeweiligen Intensität aufsummiert (Bild B-1, rechts).

Das Erstellen der EDX-Aufnahmen fand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM in Berlin im Labor für Polymeroberflächen und -schichten statt. Das mit einem Röntgendetektor ausgestattete Rasterelektronenmikroskop, das für die Messungen verwendet wurde, ist in Bild B-1 dargestellt.

B.2 Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC)

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine Methode der dynamischen Differenz-Thermoanalyse. Durch die Thermoanalyse oder auch Kalorimetrie kann die Wärmemenge bestimmt werden, die bei der physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes benötigt oder freigesetzt wird. Die jeweils gemessene Wärmemenge entspricht der Änderung der inneren Energie des Stoffes. Unter konstantem Druck wird die innere Energie eines Stoffes als Enthalpie bezeichnet. Durch die Änderung der Enthalpie können endotherme und exotherme Prozesse, wie z.B. Glasübergangstemperaturen, Zersetzungs- oder Reaktionsvorgänge festgestellt werden. Die Änderung der Enthalpie wird als Wärmestrom gemessen, der von einer Basislinie abweicht, in deren Bereich die Umwandlungswärme mit Null angenommen wird. Dazu wird der Probenkörper bei der Messung im Vergleich zu einem Referenzkörper gemessen. Dazu können zwei Prüfverfahren verwendet werden, die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDK) und die dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie (DLDK). In der Thermoanalyse des Instituts für Faserverbundleichtbau und Adaptronik des DLR wird die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie verwendet. Hier durchlaufen Proben- und Referenzkörper gemeinsam in einem Ofen ein vorgegebenes Temperaturprogramm, überwiegend in Form einer konstanten Aufheizrate. Während des Temperaturprogramms wird die Temperaturdifferenz der beiden Körper gemessen, die sich auf einer Wärme leitenden Metallscheibe befinden. Diese Temperaturdifferenz enthält die Informationen über die Umwandlungsvorgänge der Probe, wie Glasübergänge und Reaktionsenthalpien.

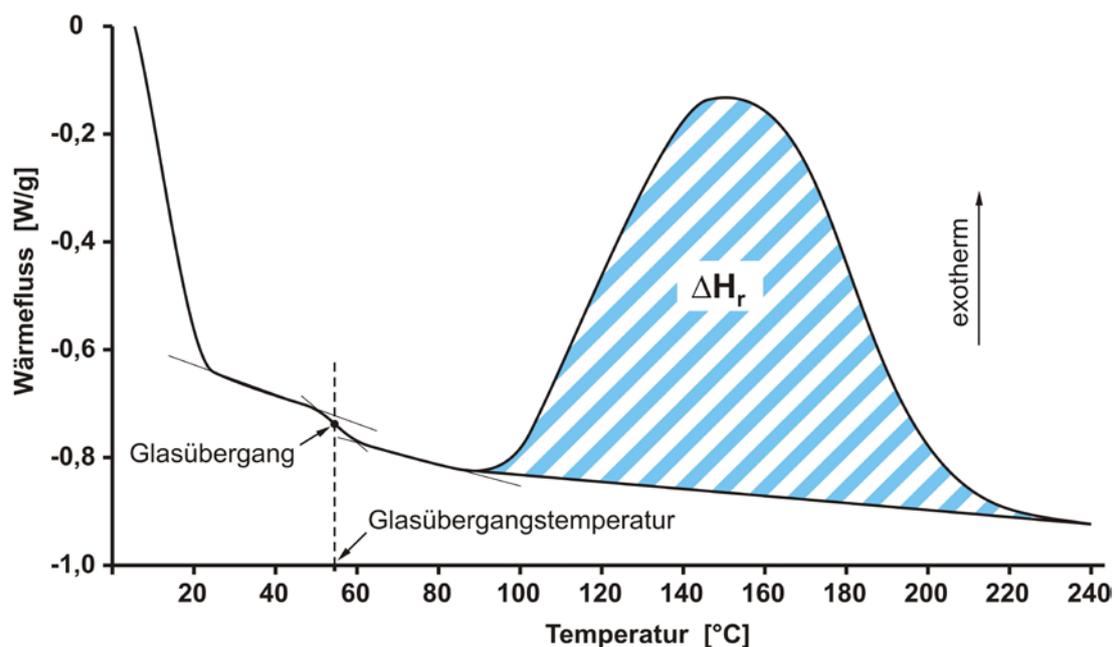


Bild B-2: Prinzipielle Darstellung einer Nachvernetzungsreaktion eines Epoxydharzes in einer DSC-Kurve nach [33]

In Bild B-2 ist der prinzipielle Verlauf einer Nachvernetzungsreaktion einer Epoxydharzprobe dargestellt. Zu Beginn der Kurve deutet der endotherme Knick im Verlauf des Wärmeflusses einen Glasübergang der Epoxydharzprobe an. Ab 90 °C beginnt der Vernetzungsprozess der noch nicht reagierten Harz- und Härteranteile unter Abgabe von Wärme (exotherme Reaktion). Die Fläche unterhalb der

Vernetzungskurve ist die bei der Vernetzungsreaktion frei gewordene Enthalpie ΔH_r des Epoxysystems.

B.3 Probenpräparation mittels Ultramikrotom und Analyse im TEM

Für die eingehende Untersuchung von Morphologien von Polymermischungen dünner Proben-schichten stehen Transmissionselektronenmikroskope (TEM) zur Verfügung. Für die Analyse mit einem TEM müssen die Proben geeignet präpariert werden. Dazu wurden in einem Leica Ultracut UCT Ultramikrotom Dünnschnitte von ca. 100 nm Dicke hergestellt. Dieses Mikrotom ist in Bild B-3 dargestellt. Die Probe befindet sich an einem in senkrechter Richtung beweglichen Arm und wird in festgelegten Schritten nach dem abwärtsgerichteten Verfahrzyklus horizontal vorgeschoben. Eine Diamantklinge ist an einem Wasserbad angebracht, so dass die abgeschnittenen Probenstreifen auf der Wasseroberfläche schwimmend aufgefangen werden können (siehe Mikrotom-Kamerabild in Bild B-3). Die Probenstreifen können dann auf ein feines Kupfergitter übertragen werden.

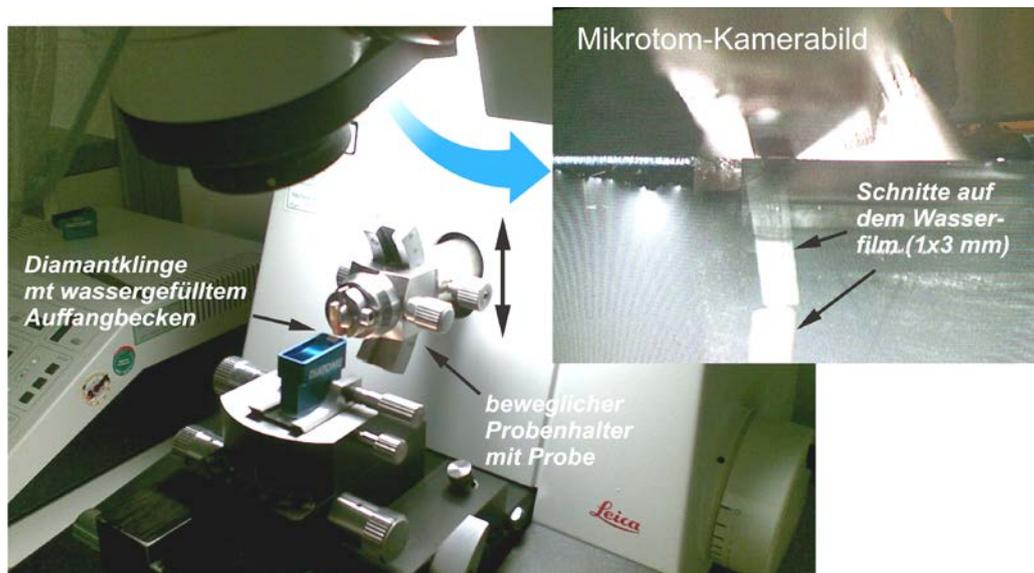


Bild B-3: Arbeitsprinzip eines Ultramikrotoms zur Erzeugung von ultradünnen Probenschnitten zur anschließenden Analyse in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

In einer TEM-Analyse werden Strukturen verschiedener Stoffe durch ihre unterschiedlichen Dichten in unterschiedlichen Helligkeiten sichtbar. Die hier zu analysierenden Phasen besitzen sehr ähnliche Dichten und erzeugen nur sehr schwache Kontraste. Daher wurden die Proben zur selektiven Kontrastierung der Morphologie nach der Trocknung einer Bedampfung aus Osmiumtetroxyd (OsO_4) ausgesetzt. Damit lassen sich die meisten Thermoplaste erfolgreich mit einer Kontrastierzeit von ca. 15 - 60 Minuten kontrastieren [83]. Das Schwermetall lagert sich durch Diffusionseffekte bevorzugt in Bereichen reduzierter Packungsdichten an, so dass der Kontrast zwischen amorphen und hoch vernetzten Gitterstrukturen erhöht wird [88]. Die hier untersuchten Proben wurden dem Kontrastmittel für 15 bzw. 30 Minuten ausgesetzt.

B.4 Vakuumaufbau mit zwei Vakuumfolien

Neben undichten Werkzeugen und Zuleitungen sind Beschädigungen in der Vakuumfolie die Hauptursache für das Eindringen von Luft während einer Harzinfusion, das in den meisten Fällen zum Ausschuss des Bauteils führt. Die geeignete Verwendung einer zweiten Vakuumfolie behebt dieses Risiko [99].

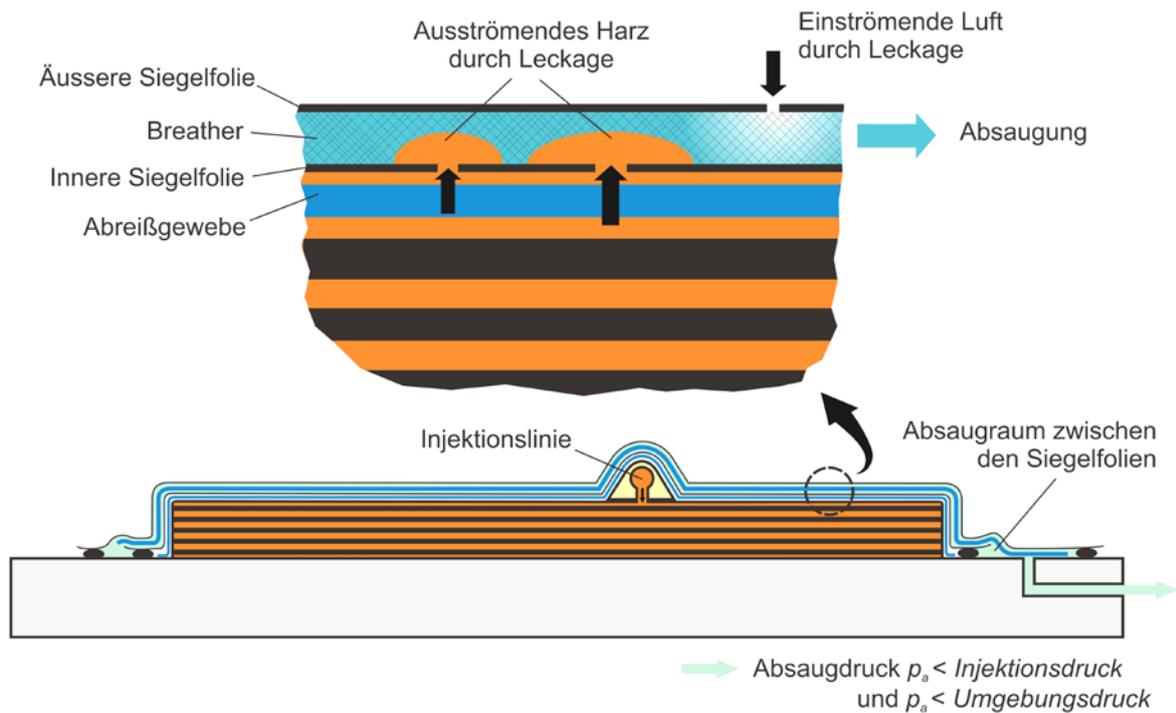


Bild B-4: Prinzipieller Aufbau und Randbedingungen für eine funktionstüchtige, zweite Vakuumsiegelung eines Infusionsaufbaus

Die zweite Vakuumsiegelung erfüllt zwei Aufgaben. Die erste Aufgabe ist der zuverlässige Andruck und der dichte Abschluss der Siegelstellen der ersten Vakuumfolie.

Die zweite wesentlichere Aufgabe besteht in der Schaffung eines Unterdruckraumes zwischen den beiden Siegelfolien. Als Abstandshalter dient ein Atmungsgewebe, auch „Breather“ genannt, in Form eines geeigneten Gewebes oder Vlieses. Dieser Raum zwischen den Vakuumfolien wird an eine Vakuumleitung angeschlossen und evakuiert.

Wie in Bild B-4 in der Detaildarstellung zu sehen ist, können äußere und innere Vakuumfolien prinzipiell leicht punktiert sein, ohne dass Luft durch die Punktionen in das harzgefüllte Laminate gelangt. Voraussetzung dafür ist ein geringerer Druck zwischen den Siegelfolien gegenüber der Umgebung außerhalb der zweiten Siegelung und dem Harzdruck innerhalb des Bauteils. Unter Annahme eines Autoklavprozesses mit $P_{\text{autoklav}} = 0,6 \text{ MPa}$ ist die erste Forderung schon mit dem Anschluss des Umgebungsdruckes außerhalb des Autoklaven an die Absaugung zwischen den Folien erfüllt. Sobald eine Fließfront mit einem Infusionsdruck p_{inj} von $0,55 \text{ MPa} < p_{\text{inj}} < 0,6 \text{ MPa}$ eine Stelle der inneren Vakuumfolie passiert, steigt an dieser Stelle der Druck im Harz mit weiterem Fortschritt der Fließfront rasch an und erreicht zügig Werte über $0,1 \text{ MPa}$. Daher ist die zweite Forderung (Druck zwischen den Siegelfolien geringer als im Bauteil) auch hier mit dem Anschluss der Normalatmosphäre an den Raum zwischen den Vakuumsiegelungen gut erfüllbar.

Da vom Eingang der Entlüftungsleitung zur letzten Ecke des Breathers Druckverluste auftreten können, sollte zur Kompensation statt mit Umgebungsdruck immer mit einer Vakuumpumpe als Absaugung gearbeitet werden. Wenn der Lufttransport zwischen den Folien überall gewährleistet ist, stellen mögliche Undichtigkeiten der inneren und der äußeren Vakuumsiegelungen keine Probleme bei der Herstellung porenfreier Bauteile dar. Durch die Notwendigkeit einer zweiten Siegelung über das gesamte CPI-Bauteil hinweg steigt der Aufwand für den Prozessaufbau in Abhängigkeit von der Größe der Baugruppe geringfügig an.

Die Verwendung von zwei Vakuumsäcken bedarf in Bereichen von Kehlen oder negativen Kanten besondere Beachtung. Es muss sichergestellt werden, dass sich dort zwischen den Siegelfolien kein Hohlraum befindet. Nach dem Passieren der Fließfront steigt der Druck im Bauteil an und drückt die

innere Vakuumfolie gegen die äußere. Es bildet sich ein Volumen zwischen der inneren Vakuumfolie und dem Bauteil mit einer Harzansammlung (siehe Bild B-5). Solche Harzansammlungen sind in den meisten Prüfvorschriften für Luftfahrtbauteile nicht erlaubt. In vielen Fällen bilden sich in solchen Harzansammlungen in regelmäßigen Abständen Schwindungsrisse, die bis in das Laminat hineinreichen. Bei einer erhöhten Anzahl von Harzansammlungen kann sich auch das Bauteilgewicht merklich erhöhen.

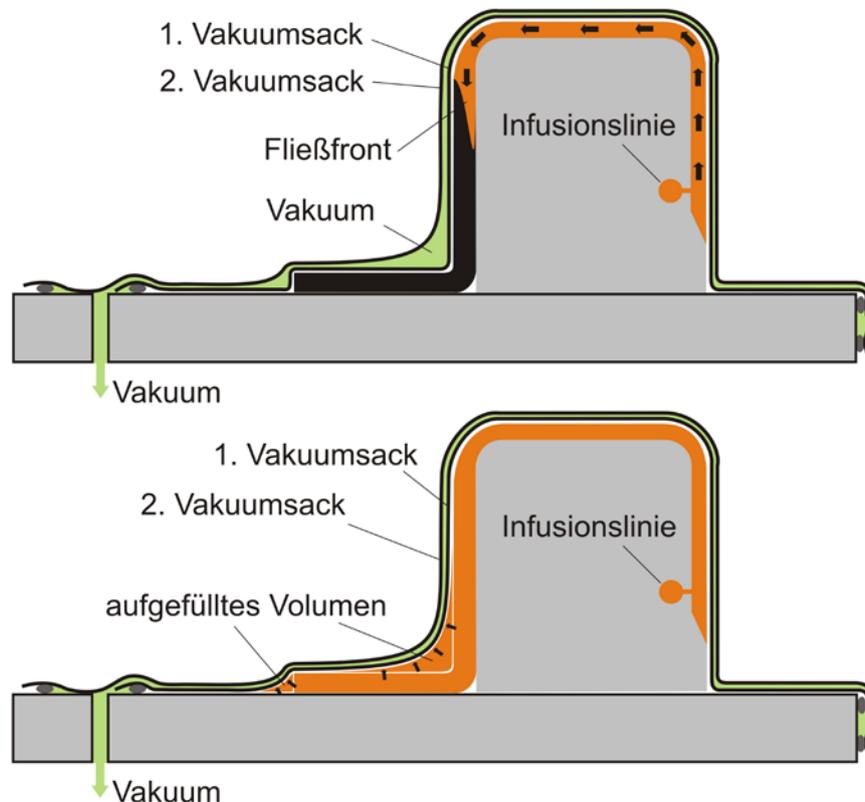


Bild B-5: Entstehung von Harznestern in Kehlen durch unsaubere Drapierung der zweiten Vakuumfolie

Eine konventionelle Prepregfertigung beinhaltet bereits im Prinzip einen inneren Vakuumsack in Form der Lochfolie, durch die überschüssiges Harz hindurch treten kann. Die Lochfolie stellt so eine bereits vorgeschädigte inner Vakuumsiegelung dar. Auch hier gelten die gleichen Forderungen wie in Bild B-4. Diese werden bei der gängigen Praxis durch „Belüftung“, d.h. Anschluss der Evakuierungsleitung an die Normalatmosphäre nach der Verflüssigung des Harzes erfüllt.

B.5 Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC}

Versuche zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates können einerseits zu direkten Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten dienen oder aber auch, wie im Fall dieser Arbeit, zur Analyse der Auswirkungen von Prozessparametervariationen. Mit der kritischen Energiefreisetzungsrates wird die Energie bestimmt, die zur Vergrößerung einer Rissfläche in einer Schälprobe notwendig ist. Im Falle von G_{IC} wird diese kritische Energie pro Flächeneinheit über das quasi statische Risswachstum im Schälversuch mit einer Zugbelastung in z-Richtung bestimmt (Mode I). Die kritische Energiefreisetzungsrates für den Mode II, die aus einer Schubbelastung in der x-z-Ebene entsteht (senkrecht zur Rissebene) wird mit G_{IIC} bezeichnet. Beide Energiefreisetzungsrates lassen sich mit relativ einfachen Versuchsanordnungen bestimmen. Die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IIIc} für den Mode III aus einer Scherbelastung in der Rissebene (x-y-Ebene) wird eher selten verwendet und ist in der Versuchsdurchführung nicht unkompliziert. Scherversuche in Mode III werden in dieser Arbeit auch nicht verwendet. Die verschiedenen Bruchmodi sind in Bild B-6 dargestellt. In den hier

durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} wurde eine DIN Norm nach [26] zugrunde gelegt.

Ein großer Vorteil der Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} liegt in dem einfachen Versuchsaufbau und der einfach zu gestaltenden Probe bei dem sogenannten Double Cantilever Beam (DCB) Test. Die mit einem Anriss versehene Probe wird mit Scharnieren an den Krafteinleitungspunkten in eine Zugprüfmaschine eingespannt. Bei einem weggesteuerten Traversenhub s der Prüfmaschine wird kontinuierlich der Rissöffnungsweg δ vergrößert und die Kraft in Verfahrrichtung gemessen.

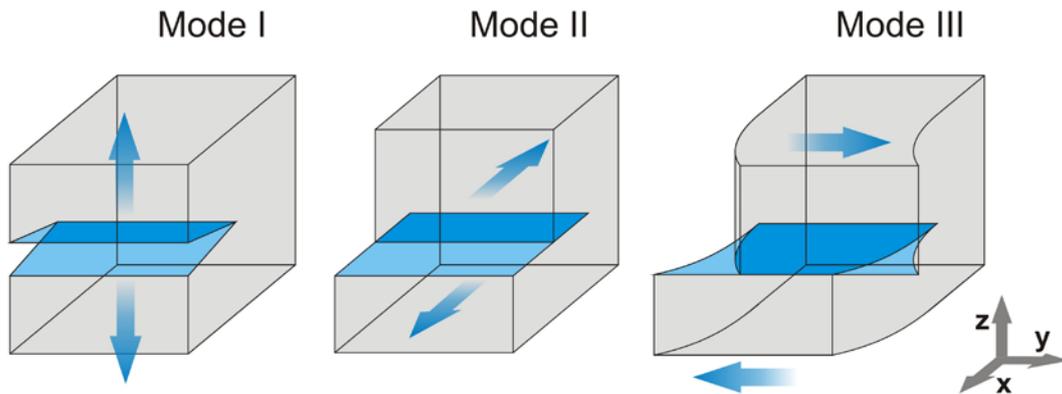


Bild B-6: Verschiedene Bruchmodi bei der Rissflächenenerzeugung

Bei einer Rissvergrößerung um einen bestimmten Flächenbetrag sinken sofort die Biegespannungen der Hebelarme und damit die Momente an der Rissspitze. Es muss durch die Vergrößerung des Rissöffnungsweges δ das Spannungsniveau der gebogenen Ausleger zum weiteren Vergrößerung der Rissfläche wieder aufgebaut werden. Im Idealfall wächst die Risslänge a kontinuierlich mit der Vergrößerung des Rissöffnungsweges δ . In Bild B-7 (rechts) ist ein solcher Verlauf der Kraft-Weg-Kurve mit einer stetigen Verlängerung des Risses bzw. Vergrößerung der Rissfläche dargestellt. Da sich die Hebelarme stetig verlängern, verringert sich die für den Rissfortschritt notwendige Kraft. Bei sehr spröden Materialien kann der tatsächliche Verlauf von der idealen Kurve abweichen. Es entstehen Stufen in der Kraft-Weg-Kurve, die durch ein schlagartiges Anwachsen der Rissfläche in Form eines instationären Risswachstums entstehen. In einem solchen Fall kann nicht ausgeschlossen werden, dass über dynamische Effekte in der Rissausbreitung die in der Auswertung bestimmten kritischen Energiefreisetzungsrate nicht mit den Werten eines stationären Risswachstums vergleichbar sind. In [69] konnte im Vergleich aus Versuchen und analytischen Modellen unter Berücksichtigung von Trägheitskräften bestätigt werden, dass für DCB-Proben kinetische Energien einen wesentlichen Beitrag bei der Aufrechterhaltung eines instabilen Risswachstums und bei der Bestimmung der Rissstopposition haben. Entsprechend der Skizze in Bild B-7 lässt sich die kritische Energiefreisetzungsrate aus der Fläche unter der Kurve bestimmen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die rein energetische Betrachtung der Rissausbreitung. Die Kenntnis der elastischen Kenngrößen wie E-Modul und Probendicke ist nicht notwendig.

Im Prinzip ist die ermittelbare kritische Energiefreisetzungsrate bei einem beliebigen Risswachstum Δa immer konstant. Verschiedene numerische Analysen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} zeigen, dass zwar für kleine Risslängen a eine Abhängigkeit der kritischen Energiefreisetzungsrate von der Risslänge und der Probengeometrie besteht, diese aber für Verhältnisse Risslänge a zu Probendicke d mit $a/d \geq 10$ abgeklungen ist und zu einem nahezu konstanten Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrate führt [133]. Dieses Verhalten wird auch durch eine Versuchsreihe in einer eigenen Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit belegt [111].

Aus den G_{IC} Proben dieser Norm können die Proben für einen weiteren Versuch zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate für den Mode II G_{IIC} hergestellt werden. In diesem Versuch werden

die Proben in einer Dreipunktbiegevorrichtung einer Prüfmaschine bis zur ersten Rissvergrößerung des Anrisses belastet. Grundlage für die Durchführung dieser Versuche ist der zweite Teil der Norm nach [26].

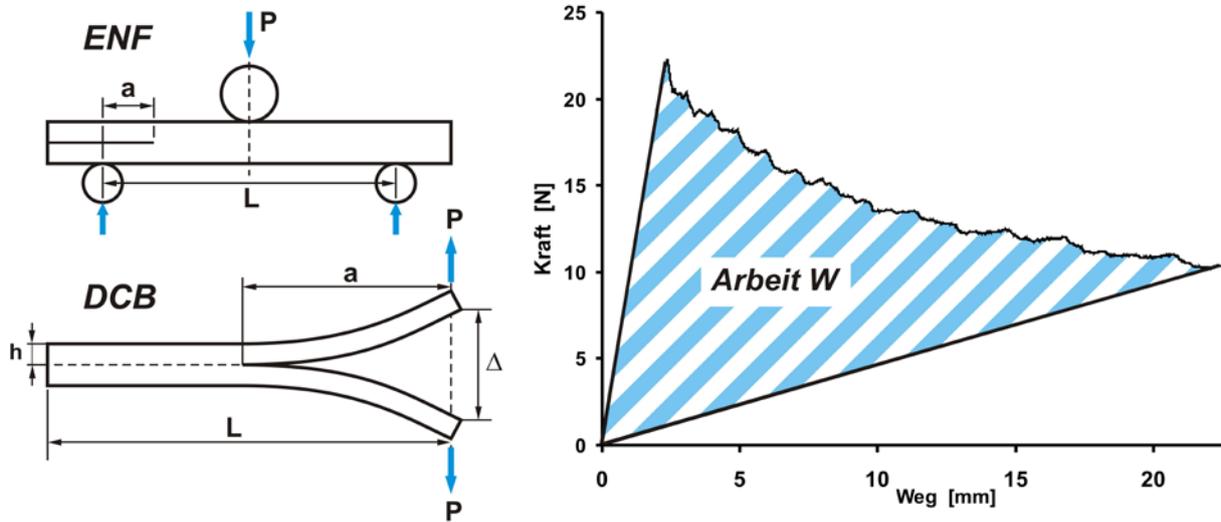


Bild B-7: Probengeometrie einer DCB- und einer ENF-Probe mit prinzipieller Auswertung des Weg-Kraft-Diagramms zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} (DCB) und G_{IIc} (ENF)

Anhang C: Prozessanalyse und Simulation

C.1 Kapillarkräfte

Für die Beschreibung der Matrixharzverteilung beim Ausbluten von Prepregharz in trockenes Fasergelege entstehen durch Schwankungen in der Dichteverteilung der trockenen Fasern bestimmte Verteilungsmuster des Prepregharzes. Ursache sind die Einflüsse der unterschiedlichen Oberflächenspannungen der beteiligten Partner, die in Abhängigkeit der Faserdichte zu unterschiedlich hohen Kapillarkräften führen. In diesem Kapitel sollen die für die Harzinfusion relevanten Zusammenhänge zwischen der Dichte des Faserhalbzeugs und der Benetzbarkeit zusammengefasst werden.

Neben dem reinen Fließwiderstand eines stationär fließenden Mediums durch ein Faserbett, beeinflussen Kapillarkräfte zwischen Fasern die Benetzbarkeit von trockenen Faserpreforms im Bereich der Fließfront. Hohe Oberflächenspannungen γ_{LS} können die Qualität des infiltrierten Bauteils über einen erhöhten Gehalt an eingeschlossenen Poren verschlechtern [130]. Auch der Benetzungsprozess selbst wird durch die Kapillarkräfte bezüglich der Infiltrationsgeschwindigkeit beeinflusst. Dieses ist besonders bei niedrigen Infusionsgeschwindigkeiten und Infusionsdrücken der Fall, wie es beim autoklavlosen VARI-Verfahren der Fall ist.

In aktuellen kommerziellen Fließsimulationsprogrammen werden die Kapillarkräfte nicht direkt im Modell berücksichtigt. Diese Effekte finden bei der Bestimmung der Permeabilität des Faserhalbzeugs Eingang in die Simulation. Die für Fließsimulationen gemessene Permeabilität als Materialkennwert des Fasermaterials ist damit ein Kennwert, in dem sowohl der reine Fließwiderstand einer Flüssigkeit in einem porösen Medium eine Rolle spielt, als auch die Kapillarkräfte, die an der freien Oberfläche der Fließfront wirken.

In Bild C-1 ist das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen, chemisch homogenen und glatten Oberflächen dargestellt. Die Kraftvektoren im linken Bild entsprechen der graphischen Interpretation der Youngschen Gleichung:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \quad (\text{Gl. C 1})$$

Die Youngschen Gleichung stellt das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen γ_S zwischen fester und gasförmiger Phase, γ_L zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und γ_{LS} , zwischen flüssiger und fester Phase dar.

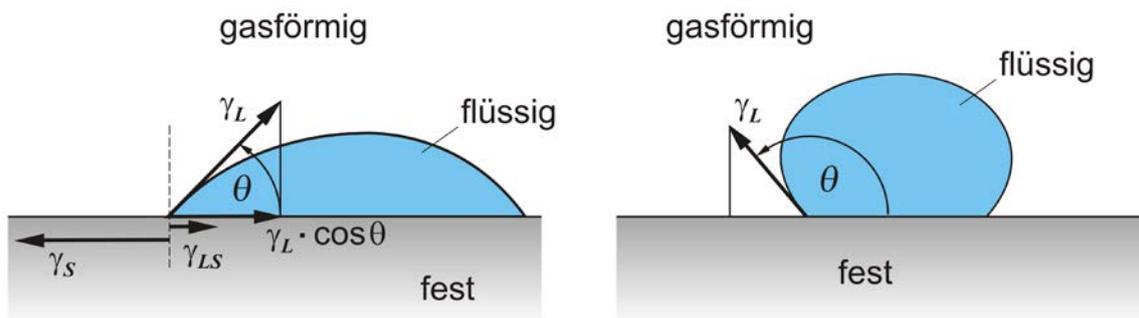


Bild C-1: Auswirkung des Verhältnisses der verschiedenen Oberflächenkräfte auf die Benetzungsfähigkeit von festen Oberflächen durch Flüssigkeiten

Der Winkel θ ist der spezifische Kontaktwinkel der Flüssigkeits- zu der Feststoffoberfläche. Wenn die Adhäsionskräfte wesentlich größer sind als die Kohäsionskräfte, wird sich die Flüssigkeit auf der Oberfläche des Festkörpers ausbreiten. Der spezifische Kontaktwinkel θ ist dann wesentlich kleiner als $\pi/2$. Bei Kontaktwinkeln $\pi/2 > \theta > 0$ wird von davon gesprochen, dass der feste Körper durch das

Fluid benetzbar ist. Bei Kontaktwinkeln von $\theta = 0$ spricht man von vollständiger Benetzbarkeit (z.B. Wasser auf Glas mit $\theta \approx 0$). Oberflächen mit Kontaktwinkeln von über $\pi/2$ werden bei gegebenen Fluids als unbenetzbar bezeichnet. Im Fall einer benetzbaren Oberfläche breitet sich die Flüssigkeit aus und ersetzt die höherenergetische Grenzfläche gasförmig/fest durch die niederenergetische Grenzfläche flüssig/fest und überführt das Gesamtsystem auf ein energetisch niedrigeres Niveau. Der rechte Teil der *Youngschen Gleichung* kann im Gegensatz zum $\cos\theta$ größer als eins sein. In diesem Fall ist

$$\gamma_S > \gamma_L + \gamma_{LS} \quad (\text{Gl. C 2})$$

und es liegt kein Gleichgewichtszustand am Rand des Tropfens vor. Der Tropfen breitet sich so lange aus, bis der Flüssigkeitsvorrat aufgebraucht und der Flüssigkeitsfilm eine theoretisch unendliche Dicke hat. Allgemein kann daraus die Aussage abgeleitet werden, dass „niedrigenergetische“ Flüssigkeiten „hochenergetische“ Oberflächen benetzen [44]. Kommerziell verfügbare Kohlenstofffasern haben im Gegensatz zu Polymermatrixsystemen eine wesentlich höhere Oberflächenenergie und es entsteht eine nahezu vollständige Benetzung der Faseroberfläche.

Im Fall von gegenüberliegenden Oberflächen wird die benetzende Flüssigkeit durch die entstehenden Kräfte in den Spalt gezogen. Bei runden Kapillaren entstehen die sogenannten Kapillarkräfte F_γ , die in

$$F_\gamma = \gamma_L \cdot 2\pi r \cos\theta \quad (\text{Gl. C 3})$$

über den Kontaktwinkel θ , der Oberflächenspannung γ_L des Fluids und dem Umfang der Kapillare bestimmt wird.

Bei der Betrachtung von Infusionsvorgängen von Faserverbundwerkstoffen aus Kohlenstofffasern mit einer Matrix aus Epoxydharzen wurden die Kapillarkräfte mit dem Kapillardruck ΔP_γ bisher vernachlässigt. Der Kapillardruck ΔP_γ wird als Verhältnis S_F der Flächen des Faser/Matrixinterfaces zum Matrixvolumen bestimmt zu:

$$\begin{aligned} \Delta P_\gamma &= -\frac{F_\gamma}{A} = -\frac{2\gamma_L \cos\theta}{r} \\ \Delta P_\gamma &= -S_f \gamma_L \cos\theta \end{aligned} \quad (\text{Gl. C 4})$$

Diese Gleichung gilt nur für den statischen Gleichgewichtszustand des Fließprozesses mit einer Fließgeschwindigkeit des Harzes nahe Null, da der Kontaktwinkel und damit der an der Fließfront entstehende Drucksprung von der Fließgeschwindigkeit abhängen. Dieser Zustand wird mit Hilfe der sogenannten Kapillarzahl Ca definiert:

$$Ca = \frac{u_R \eta_R}{\gamma_L} \quad (\text{Gl. C 5})$$

In (Gl. C 5) ist η_R die dynamische Viskosität des Harzes und u_R die charakteristische Geschwindigkeit des Harzes. Die Kapillarzahl ist dimensionslos und gibt das Verhältnis von Scherkräften zu Oberflächenspannungen an den Grenzflächen von Flüssigkeiten wieder. Ca ist proportional zur Fließgeschwindigkeit, da η_R und γ_L bei konstanter Temperatur und bei der Annahme des Epoxydharzes als newtonsches Fluid ebenfalls konstant sind. Bei Werten von $Ca < 10^{-5}$ kann der Drucksprung an der Fließfront eines Infusionsharzes als maximal angenommen werden.

Der Kontaktwinkel θ als Maß für das Gleichgewicht der Grenzflächenkräfte von Harz, Fasern und Gas ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit u_R . Da bei LCM-Prozessen bei konstantem Infusionsdruck variable Fließgeschwindigkeiten entstehen, kann der Kontaktwinkel für den statischen Zustand nicht

mehr verwendet werden. In [126] konnte experimentell nachgewiesen werden, dass das Gesetz von Hoffman-Voinov-Tanne für das verwendete Epoxydharz sehr gute Übereinstimmungen ergibt.

$$\theta^3 - \theta_0^3 \cong c_T Ca \quad (\text{Gl. C 6})$$

θ_0 ist der Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei der Fließgeschwindigkeit $u_R = 0$ und c_T ist ein experimentell zu bestimmender Faktor. Zusammen mit (Gl. C 4) kann so der Drucksprung ΔP_γ an einer Fließfront in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit u_R bestimmt werden zu:

$$\Delta P_\gamma = -S_f \gamma_L \cos \sqrt[3]{c_T Ca + \theta_0^3} \quad (\text{Gl. C 7})$$

In Bild C-2 sind die Verläufe des Drucksprungs an einer Fließfront mit der Geschwindigkeit u_R dargestellt. Da S_F als Verhältnis der Fläche des Faser/Matrixinterfaces zum Matrixvolumen auch theoretisch über den Faservolumengehalt V_f bestimmt werden kann, sind die verschiedenen Verläufe des Kapillardrucks für unterschiedliche Faservolumengehalte darstellbar.

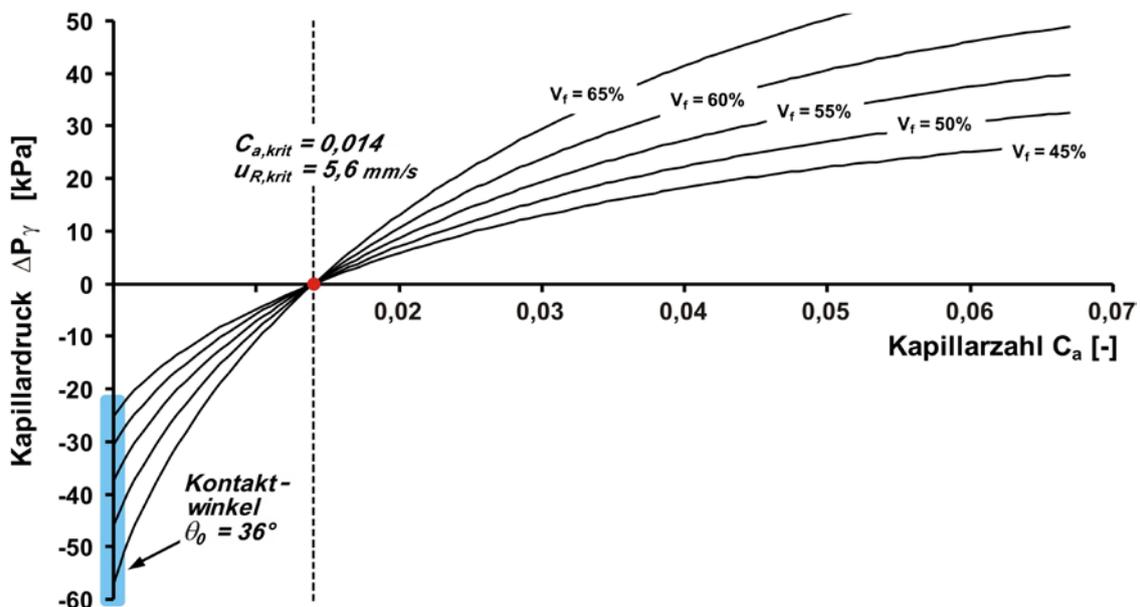


Bild C-2: Abhängigkeit des Drucksprungs ΔP_γ in Abhängigkeit von der Kapillarzahl Ca und dem Faservolumengehalt V_f nach dem Gesetz von Hoffman-Voinov-Tanner, mit $r_{f, \text{korr}} = 1,685 \mu\text{m}$, $c_T = 4,9 \times 10^7$ und $\gamma_{L, \text{Epoxy}} = 32 \text{ mJ/m}^2$ (nach [126])

Die theoretische Bestimmung des Verhältnisses S_F kann mit dem Faserradius r_f bestimmt werden zu:

$$S_{f, \text{theo}} = \frac{2}{r_f} \left(\frac{V_f}{1 - V_f} \right) \quad (\text{Gl. C 8})$$

Der theoretische Wert $S_{f, \text{theo}}$ weicht von den experimentell ermittelbaren Werten ab. Als Ursache kommen sowohl die Vergrößerung der Faseroberfläche einer realen Faser aufgrund von Rauigkeiten in Frage als auch spezifische Eigenschaften der Faserhalbzeuge.

Das theoretische Verhältnis $S_{f, \text{theo}}$ wird daher dem gemessenen Wert über einen korrigierten Faserradius $r_{f, \text{korr}}$ angepasst und ist vom verwendeten Fasermaterial abhängig. Der Wert Ca_{krit} und damit einer bestimmten Fließgeschwindigkeit $u_{R, \text{krit}}$ ist unabhängig vom Faservolumengehalt. Bei dieser Ge-

schwindigkeit der Fließfront sind der dynamische Kontaktwinkel $\theta = 90^\circ$ und damit der Kapillardruck gleich Null. Bei der hier beispielhaft dargestellten Kombination aus Matrixharz und Faserhalbzeug (Epikote 828 LV mit Epikure DX 6514 / biaxiales NCF $\pm 45^\circ$, [126]) hat das Harz unterhalb einer Fließgeschwindigkeit von $u_{R, krit} = 5,6 \text{ mm/s}$ einen benetzenden Charakter. Diese Geschwindigkeit liegt innerhalb des üblichen Bereichs bei gängigen LCM Prozessen. Oberhalb dieser Geschwindigkeit ist der Charakter benetzungshemmend.

Handelsübliche Faserhalbzeuge bestehen in den meisten Fällen aus einzelnen Faserrovings, die gewebt, geflochten oder in Form von Multiaxialgelegen (MAG) in unidirektionalen Einzellagen vernäht werden. Bei allen Verarbeitungsformen bleiben die Rovings in ihrem Charakter als kompaktes Faserbündel erhalten. Vor allem bei den MAG entstehen zwischen den Rovings oft Kanäle mit geringerer Faserdichte. Das Harz kann in den Bereichen mit geringerer Faserdichte aufgrund der höheren Permeabilität schneller fließen. Die Kapillarkräfte unterstützen die Benetzung der Faserrovings mit der oben beschriebenen Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit aufgrund der dort höheren Faserdichte. Im Beispiel von Bild C-2 können die Kapillarkräfte bei 65% Faservolumengehalt maximal $\Delta P_\gamma = 0,55 \text{ bar}$ erreichen.

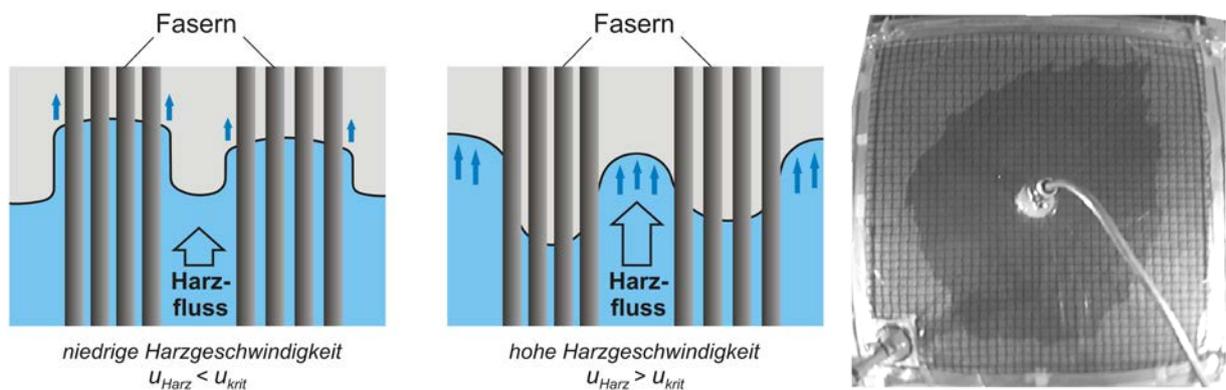


Bild C- 3: Links: Auswirkung der Infusionsgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Fließfront. Rechts: Beispiel für Voreileffekte der Harzfront bei hoher Fließgeschwindigkeit

In Bild C- 3 links ist eine Benetzungssituation dargestellt, in der die globale Fließgeschwindigkeit u_R des Harzes sehr niedrig ist und an der Fließfront bei der Benetzung der dichten Faserbereiche die Kapillarkräfte überwiegen ($u_R \ll u_{R, krit}$). Durch die hohen Kapillarkräfte eilt das Harz in den dichten Faserbereichen dem Harz in den weniger dichten Bereichen voraus.

In der mittleren Skizze von Bild C- 3 ist die globale Fließgeschwindigkeit sehr hoch und liegt über der kritischen Geschwindigkeit $u_{R, krit}$. Die durch die hohe Harzgeschwindigkeit u_R verringerten Kapillarkräfte lassen die Harzfront in den dichten Faserbereichen gegenüber den weniger dichten Bereichen zurückfallen. In diesem Fall besteht bei einer Steigerung der Fließgeschwindigkeit die Gefahr, dass die in den dichten Bereichen zurückgefallene Fließfront durch voreilendes Harz mit der darin befindlichen Gasmenge eingeschlossen wird. Dieser Effekt kann zu einer vermehrten Bildung von Poren im Laminat führen. In Bild C- 3 rechts ist analog zur mittleren Skizze die Infusion einer Lage eines Biaxialgeleges dargestellt, in der das Harz in den Zwischenräumen zwischen den Rovings voreilt und damit eine sehr uneinheitliche Fließfront erzeugt. Rein rechnerisch sollte sich eine gedrehte elliptische Ausbreitungsfrent ergeben. Bei der Verwendung mehrerer Lagen Biaxialgelege stellt sich der errechnete Fließfrontverlauf ein, da sich die lokal unterschiedlichen Permeabilitäten der Einzellagen über die gesamte Lagenzahl im Laminat in Dickenrichtung (senkrecht zur Laminatenebene) ausgleichen.

C.2 Modellbildung für die Fließsimulation

In diesem Kapitel soll die Modellbildung zur Erstellung der führenden Differenzialgleichung (DGL) beschrieben werden. Darüber hinaus werden bestimmte programmtechnische Prinzipien dargestellt, die neben der DGL grundsätzlich notwendig sind, um die zu berechnenden Fließprobleme darstellen zu können.

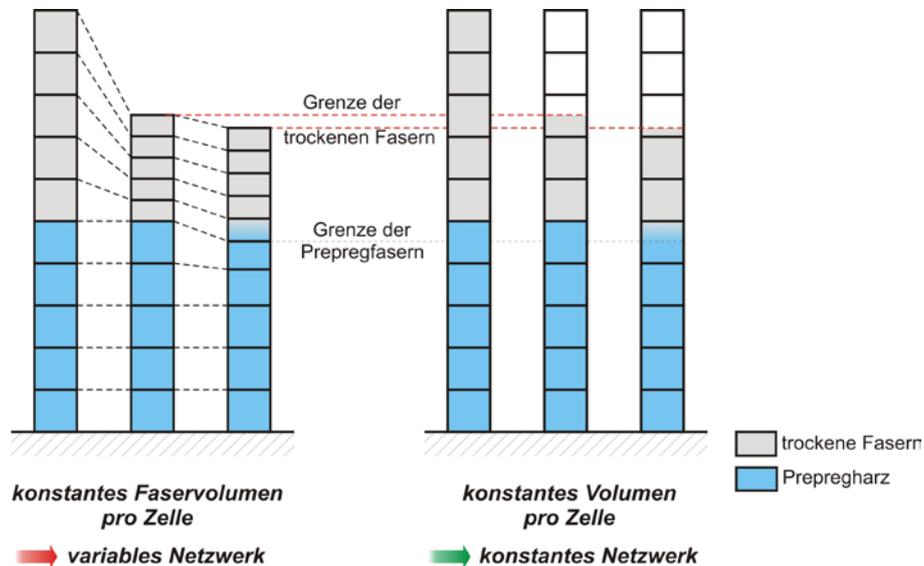


Bild C-4: Vergleich der Berechnungsprinzipien bei der Darstellung veränderlicher Faservolumen-gehalte von Zellvolumen

Prinzipiell können verschiedene Vorgehensweisen zur Berechnung von Kompaktierungssimulationen gewählt werden. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, die Kompaktierung und damit die Veränderung von Faservolumenanteilen durch Verschiebung der Knotenpunkte darzustellen (Netzdeformation) oder die Elementierung konstant zu lassen und in den Elementen neben dem Harz auch die Fasern fließen zu lassen. In Bild C-4 links sind diese Varianten als eindimensionales System in z-Richtung dargestellt. Zunächst wird das Prepreg mit den unkompaktierten, trockenen Faserlagen (erste Spalte) durch das Aufbringen eines äußeren Drucks auf das Laminat in den kompaktierten Zustand überführt (zweite Spalte). Mit dem gestiegenen Faservolumengehalt der trockenen Fasern sinkt die Zellhöhe. In der dritten Spalte beginnt die erste Prepregzelle mit der Abgabe von Harz in die erste Zelle mit trockenen Fasern.

Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Simulation wird der zweite Ansatz verfolgt. Dieser Ansatz verspricht durch die Verwendung konstanter Volumina und fester Geometrien eine geringere geometrische Komplexität, besonders in Hinblick auf eine mögliche Erweiterung der Simulation auf mehrere Dimensionen. Die Verwendung eines konstanten Netzwerks ist in der rechten Skizze in Bild C-4 dargestellt.

Für die Bestimmung der Zustandsänderung in einem Faserlaminat wird ein finites Volumenelement definiert und eine Bilanz der eingehenden und ausgehenden Massen bestimmt. Diese Bilanz wird unter Beibehaltung des Gesamtvolumens bestimmt und daher Kontinuitätsgleichung genannt. In Bild C-5 ist ein solches Volumen mit den einfließenden Volumenströmen $q_{xyz,1}$ und den ausfließenden Volumenströmen $q_{xyz,2}$ dargestellt. Die daraus abgeleitete Kontinuitätsgleichung lautet mit der variablen Dichte ρ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho (\nabla \cdot \vec{u}) \quad (\text{Gl. C 9})$$

Unter der Annahme, dass die Gesamtdichte aus Fasern und Infusionsharze konstant ist, ergibt sich aus (Gl. C 9) die vereinfachte Kontinuitätsgleichung:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{Gl. C 10})$$

Diese Annahme ist allerdings nur zutreffend, wenn entweder die Fasern und die Matrix die gleiche Dichte haben oder sich das Verhältnis aus Fasern und Matrix in Form des Faservolumengehaltes V_f oder der Porosität ϕ nicht ändern. Das ist aber im speziellen Fall des Harzflusses in Kompaktierungsrichtung nicht der Fall.

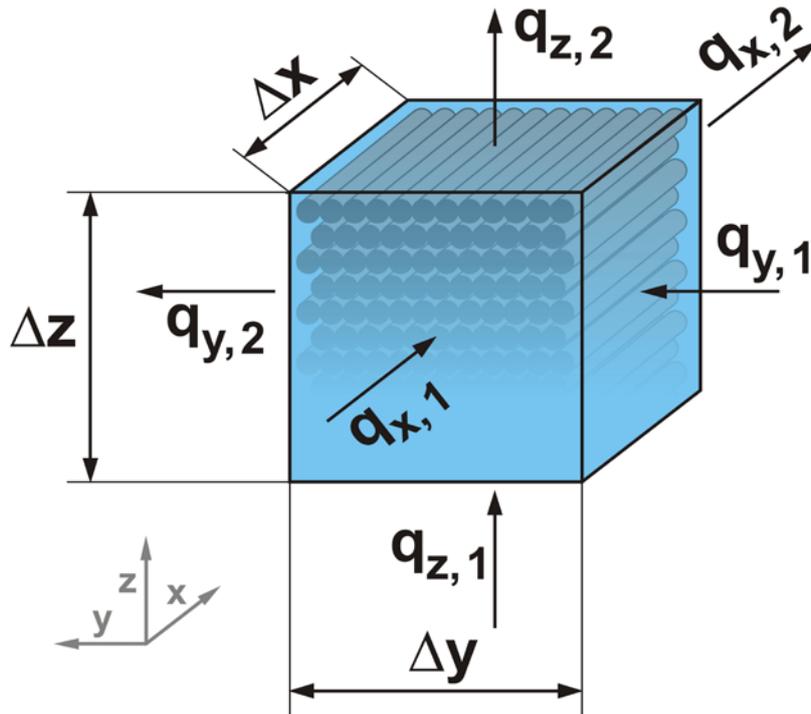


Bild C-5: Volumenkörper mit ein- und ausfließenden Volumenströmen

Bei der Betrachtung des Volumenelements in Bild C-5 sind die eingehenden Volumenströme mit den Indices 1 und die ausgehenden Ströme mit 2 bezeichnet. Dabei gilt:

$$q_i = u_i \cdot A_i \quad (\text{Gl. C 11})$$

Für die Simulation wird eine Beschreibung der zeitlichen Änderung des Faservolumengehaltes (FVG) V_f bzw. der komplementären Porosität ϕ gesucht. Dazu wird die Bilanz ein- und ausströmender Faservolumen gebildet, wobei V_f^0 den FVG zur Zeit t_0 und V_f^1 den FVG zur Zeit $t_1 = t_0 + \Delta t$ bezeichnet:

$$\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot V_f^1 = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot V_f^0 - \sum_{i=1}^3 (q_{i,2} - q_{i,1}) \Delta t \quad (\text{Gl. C 12})$$

$$\frac{V_f^1 - V_f^0}{\Delta t} = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{\Delta A_i} \frac{q_{i,2} - q_{i,1}}{\Delta x_i} \right) \quad (\text{Gl. C 13})$$

Nach dem Ersetzen des Volumenstroms q und der Fläche A nach (Gl. C 11) erhält man für ein infinitesimal kleines Volumenelement:

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_i} u_{f,i} \right) = - \nabla \vec{u}_f \quad (\text{Gl. C 14})$$

Der komplementäre Größe zum Faservolumengehalt V_f ist die Porosität ϕ mit:

$$\phi = (1 - V_f) \quad (\text{Gl. C 15})$$

Wenn die zeitliche Änderung des Faservolumengehalts V_f in (Gl. C 14) analog zur zeitlichen Änderung der Porosität ϕ bestimmt und in (Gl. C 13) eingesetzt wird, erhält man die erweiterte Kontinuitätsgleichung entsprechend (Gl. C 10) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen fließenden Medien zu:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial V_f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla \vec{u}_f + \nabla \vec{u}_r = 0 \quad (\text{Gl. C 16})$$

Aus (Gl. C 14) und der Divergenz der Gleichung (Gl. 6-5) kann die Darcygeschwindigkeit in die jeweilige Fließgeschwindigkeit der Fasern und des Harzes überführt werden mit:

$$\vec{u}_D = -2\vec{u}_f \quad \text{bzw.} \quad \vec{u}_D = 2\vec{u}_r \quad (\text{Gl. C 17})$$

Da sich der Gesamtdruck, der über die Siegfolie auf dem Laminat lastet, entsprechend (Gl. 6-2) aus der Summe des Harzdruckes p_r und der Faserspannung σ_f zusammensetzt und räumlich sowie zeitlich konstant ist, folgt aus dem Gradienten der Drucksummen:

$$\nabla P = \nabla p_r + \nabla \sigma_f = 0 \quad (\text{Gl. C 18})$$

Nach Ableitung der Flussbedingung nach Darcy aus (Gl. 6-6) und dem Ersatz der Darcygeschwindigkeit u_D und des Harzdruckes p_r nach (Gl. C 17) und (Gl. C 18) erhält man:

$$\nabla \vec{u}_f = - \frac{1}{2} \nabla \left(\frac{K(V_f)}{\eta} \nabla \sigma_f \right) \quad (\text{Gl. C 19})$$

Wenn (Gl. C 19) in die DGL für die zeitliche Veränderung des Faservolumengehaltes aus (Gl. C 14) eingesetzt wird, ergibt sich die für die Simulation des Kompaktierungsverhaltens eines Faserpaketes die zentral steuernde Differentialgleichung:

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = \frac{1}{2} \nabla \left(\frac{K(V_f)}{\eta} \nabla \sigma_f \right) \quad (\text{Gl. C 20})$$

Somit gehört das zu betrachtende Problem zur Klasse der Anfangswert-Probleme und zum gleichen Typ, wie das einer instationären Diffusion nach dem 2. Fick'schen Gesetz zur Diffusion mit veränderlichem Diffusionskoeffizienten $D(V_f)$:

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = \nabla(D(V_f)\nabla V_f) \quad (\text{Gl. C 21})$$

Um die (Gl. C 21) zu vereinfachen, wird $D(V_f)$ durch die Ableitung einer Funktion $\zeta(V_f)$ ersetzt, so dass gilt:

$$D(V_f) = \frac{d\zeta}{dV_f} \Rightarrow d\zeta = D(V_f)dV_f \quad (\text{Gl. C 22})$$

Durch Einsetzen des linken Teils der Gleichung (Gl. C 22) in (Gl. C 21) kann diese umgeformt werden zu:

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = \nabla\left(\frac{d\zeta}{dV_f}\nabla V_f\right) = \nabla(\nabla\zeta) = \nabla^2\zeta \quad (\text{Gl. C 23})$$

Angewandt auf das aktuelle Problem der eindimensionalen Kompaktierungssimulation ergibt sich die Funktion $D(V_f)$ aus (Gl. C 21) durch Vergleich mit (Gl. C 20) zu:

$$D(V_f)\nabla V_f = \frac{K(V_f)}{2\eta}\nabla\sigma_f \quad (\text{Gl. C 24})$$

In Kapitel 6.2.1 wurde eine modifizierte Druckgleichung für die Faserspannung hergeleitet (Gl. 6-11). Diese Gleichung, partiell in die Kompaktierungsrichtung z abgeleitet, ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial z}\sigma_f = C_4 \cdot C_2 \cdot e^{C_2 \cdot V_f} \frac{\partial}{\partial z}V_f \quad (\text{Gl. C 25})$$

Wenn die partielle Ableitung der Faserspannungsgleichung (Gl. C 25) in die eindimensional umgeschriebene Definition der Funktion $D(V_f)$ in Gleichung (Gl. C 24) eingesetzt wird, ergibt sich:

$$D(V_f) = \frac{(K_{zz}(V_f))}{2\eta} C_4 \cdot C_2 \cdot e^{C_2 \cdot V_f} \quad (\text{Gl. C 26})$$

Aus Kapitel 6.2.2 ist eine Näherungslösung der transversalen Carman-Kozeny-Gleichung zur Bestimmung der faservolumenabhängigen Permeabilität K bekannt (Gl. 6-19). Diese eingesetzt in (Gl. C 26) ergibt die vollständige Funktion $D(V_f)$, so dass daraus die ζ -Funktion als Integral bestimmt werden kann zu:

$$\begin{aligned} \zeta(V_f) &= \int(D(V_f))dV_f \\ \zeta(V_f) &= \int\left(\frac{C_4 \cdot C_2}{2\eta} e^{C_2 \cdot V_f} (a \cdot \ln(V_f) + bV_f + c)\right)dV_f \end{aligned} \quad (\text{Gl. C 27})$$

$$\zeta(V_f) = \frac{C_4}{2\eta} \frac{[C_2 \cdot (a \cdot \ln(V_f) + bV_f + c) - b] \cdot e^{C_2 \cdot V_f} - a \cdot C_2 \cdot Ei(C_2 V_f)}{C_2} \quad (\text{Gl. C 28})$$

Darin ist $Ei(x)$ die Exponentialintegralfunktion. Diese ist definiert zu:

$$Ei(x) = \int_{-x}^{\infty} \frac{e^t}{t} dt \quad \text{bzw.} \quad E_1(x) = -Ei(-x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-tx}}{t} dt = \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (\text{Gl. C 29})$$

In MATLAB kann die Exponentialintegralfunktion $E_1(x)$ als eigene Funktion explizit berechnet werden. Die Funktion $E_1(x)$ wird durch den Befehl `expint(x)` aufgerufen. Die im Programm Matlab verwendete Gleichung lautet dann:

$$\zeta(V_f) = \frac{C_4}{2C_2 \cdot \eta} \left\{ [C_2 \cdot (a \cdot \ln(V_f) + bV_f + c) - b] \cdot e^{C_2 V_f} - a \cdot C_2 \cdot \text{expint}(C_2 V_f) \right\} \quad (\text{Gl. C 30})$$

C.2.1 Finite Differenzen Methode

Für die Ausführung der Simulation wurde die Finite Differenzen Methode gewählt. Diese eignet sich besonders, wenn ein Feld mit äquidistanten, quadratisch angeordneten Rasterpunkten erstellt und analysiert werden soll. In diesem Fall der eindimensionalen Analyse der Fließvorgänge ist dieses Vorgehen besonders einfach.

Dazu wird das zu berechnende eindimensionale Feld in gleichgroße Abschnitte bzw. Zellen mit der Breite Δx eingeteilt. Die Materialeigenschaften sind in der Mitte der Zellen definiert. Die Funktion $\zeta(V_f)$ kann für jede Zelle aus den Materialeigenschaften und dem aktuellen Faservolumengehalt nach (Gl. C 30) bestimmt werden.

Zur Bestimmung des neuen Faservolumenanteils ist die allgemeine Gleichung (Gl. C 23) für den eindimensionalen Fall mit Ausdehnung in z-Richtung in eine Gleichung der Finiten-Differenzen zu überführen.

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \quad (\text{Gl. C 31})$$

Bei der Finiten-Differenzen Methode drückt man eine räumliche oder zeitliche Änderung der zu lösenden Differentialgleichung durch Differenzen in diskreten Punkten aus. Dazu bedient man sich der Reihenentwicklung nach Taylor. Der Funktionswert in einem Punkt wird durch die Summe des Funktionswertes eines benachbarten Punktes und dessen gewichteten Ableitungen gebildet. Die Genauigkeit hängt davon ab, bis zu welchem Grad man die Ableitungen der Taylorreihe nach Gleichung (Gl. C 33) heranzieht.

$$f_{i+1} = f_i + \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_i \Delta z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \Big|_i \frac{(\Delta z)^2}{2!} + \dots + \frac{\partial^k f}{\partial z^k} \Big|_i \frac{(\Delta z)^k}{k!} \quad (\text{Gl. C 32})$$

Mit den Indizes i für die Position einer Zelle in z-Richtung und n für den Zeitpunkt gilt für die erste Ableitung der Funktion ζ nach z unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung nach [101]:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} \Big|_i = \frac{\zeta_{i+1}^n - \zeta_i^n}{\Delta z} + O(\Delta z) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \zeta}{\partial z} \Big|_i = \frac{\zeta_i^n - \zeta_{i-1}^n}{\Delta z} + O(\Delta z) \quad (\text{Gl. C 33})$$

Für die zweite Ableitung wird in gleicher Weise verfahren und die Differenz von rechter und linker Ableitung gebildet. Daraus ergibt sich der Differenzenquotient, eingesetzt in (Gl. C 31) zu:

C.2.2 Berücksichtigung des Übergangs der Harzviskositäten von Prepreg- zu Infusionsbereich

In Bereichen mit einheitlichen Materialeigenschaften, wie der Viskosität bzw. Eigenschaften mit niedrigen Gradienten, kann angenommen werden, dass gilt:

$$\zeta_i \equiv \zeta(V_{f,i}, \eta_i, K_{z,i}) \quad (\text{Gl. C 37})$$

Das bedeutet, dass für jede Zelle i ein ζ_i mit jeweils den zelleigenen Materialkennwerten bestimmt wird.

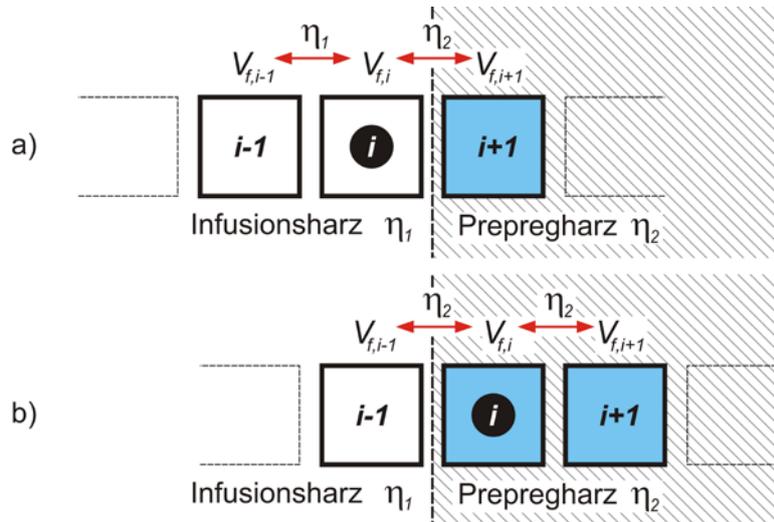


Bild C-7: Zuordnung der Viskositätswerte bei der Zellenberechnung im Übergangsbereich von Prepreg- zu Infusionsharz

Bei der Betrachtung der Gleichung (Gl. C 36) kann zur Ermittlung des neuen Faservolumenanteiles die ζ -Funktion als ein Potentialgradient für die Veränderung des Faservolumens einer Zelle i interpretiert werden. Haben alle Zellen den gleichen Wert ζ oder ist die Summe der Differenzen zu den Nachbarzellen ζ_{i-1} und ζ_{i+1} gleich Null (einfließende Fasermenge gleich ausfließender Fasermenge), so ändert sich der Faservolumenanteil der Zelle i nicht.

Dieses Verfahren birgt Probleme, wenn sich die Materialeigenschaften von einer Zelle zur nächsten extrem ändern. Das betrifft im vorliegenden Fall speziell die Viskosität der beteiligten Harze, die im Anlieferungszustand von Prepregharzen gegenüber Infusionsharzen ca. um den Faktor 300 höher ist. Darüber hinaus kann sich die Prepregharzviskosität innerhalb einer Zeitspanne von ca. 90 Minuten bei einer Temperatur von 120 °C um drei Zehnerpotenzen ändern. Diese Zeitspanne wäre bei großen Werkzeugen als Haltezeit zur Homogenisierung der Temperaturverteilung vor der Harzinfiltration denkbar. Demgegenüber liegt die maximale Änderung der Viskosität des Infusionsharzes eher in der Größenordnung einer Zehnerpotenz.

Es muss über eine geeignete Interpretation ein Weg gefunden werden, der die Berechnung des Differenzenquotienten so manipuliert, dass einerseits das Verhalten im Grenzzustand für $\eta \rightarrow \infty$ (entspricht der Randbedingung für eine Werkzeugwand) richtig wiedergegeben wird, und dass gilt:

$$\left. \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right|_i \text{ in Richtung } (i+1) = \left. \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right|_{i+1} \text{ in Richtung } (i) \quad (\text{Gl. C 38})$$

Bei der Berechnung der letzten Infusionsharzzelle vor der ersten Prepregharzzelle (vergl. Bild C-7a) erfolgt der Austausch zur Zelle $(i-1)$ mit der Viskosität des Infusionsharzes η_1 . Der Austausch mit der

ersten Prepregzelle ($i+1$) muss aber mit der Viskosität des Prepregharzes η_2 erfolgen, da das Infusionsharz das zähere Prepregharz noch verdrängen muss. Gleichzeitig muss bei der Berechnung der ersten Prepregzelle (vergl. Bild C-7b) der Austausch mit der letzten Infusionsharzzelle ($i-1$) aus den gleichen Gründen ebenfalls mit der Viskosität der Prepregharzes η_2 durchgeführt werden. Diese Bedingung ergibt sich auch aus der Forderung nach einer Konsistenz der Übergangsbedingungen. Mit der Vereinfachung

$$C_Z = \frac{C_4}{2 \cdot C_2} \quad \text{und}$$

$$Z(V_f) = [C_2 \cdot (a \cdot \ln(V_f) + bV_f + c) - b] \cdot e^{C_2 V_f} - a \cdot C_2 \cdot \text{expint}(C_2 V_f) \quad (\text{Gl. C 39})$$

kann die Gleichung (Gl. C 30) umgeformt werden zu:

$$\zeta(V_f) = C_Z \cdot Z(V_f) \frac{1}{\eta} \quad (\text{Gl. C 40})$$

Danach lässt sich die erste Ableitung zur linken und zur rechten Nachbarzelle entsprechend (Gl. C 33) bilden:

$$\left. \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right|_i = \frac{\zeta(V_{f,i+1}, \eta_{i+1}) - \zeta(V_{f,i}, \eta_{i+1})}{\Delta x} \quad \text{und}$$

$$\left. \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right|_i = \frac{\zeta(V_{f,i}, \eta_i) - \zeta(V_{f,i-1}, \eta_i)}{\Delta x} \quad (\text{Gl. C 41})$$

Aus der Differenz der Ableitungen in den Gleichungen (Gl. C 41) kann so der neue Differenzenquotient gebildet werden. Nach dem Einsetzen in die Differentialgleichung (Gl. C 36) gilt so:

$$V_{f,i}^{n+1} = V_{f,i}^n + C_Z \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left(Z(V_{f,i-1}) \frac{1}{\eta_i} - Z(V_{f,i}) \left(\frac{1}{\eta_i} + \frac{1}{\eta_{i+1}} \right) + Z(V_{f,i+1}) \frac{1}{\eta_{i+1}} \right) \quad (\text{Gl. C 42})$$

Diese Gleichung stellt die Verhältnisse dar, wie sie in Bild C-7 geplant wurden. Der Austausch von Faservolumengehalt zwischen der letzten Infusionsharzzelle und der ersten Prepregharzzelle erfolgt vom Standpunkt der jeweiligen Zellen in gleicher Weise. Für den Fall einer Prepregharzviskosität, die gegen unendlich steigt, verschwinden der Term der Prepregzelle und der Anteil der Prepregharzviskosität in der letzten Infusionszelle. Dieser Fall stellt einen Übergang zu einer plausiblen Randbedingung dar, wie sie auch ähnlich in [106] beschrieben ist.

Um die Gleichung (Gl. C 42) unabhängig von der Laufrichtung der Zellenberechnung und von dem Verhältnis der Viskositäten der gegenüberstehenden Harzsysteme zu machen, wird die Gleichung wie folgt erweitert zu:

$$V_{f,i}^{n+1} = V_{f,i}^n + C_Z \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left(Z(V_{f,i-1}) \frac{1}{\max(\eta_i, \eta_{i-1})} \right) \quad (\text{Gl. C 43})$$

$$\left(- Z(V_{f,i}) \left(\frac{1}{\max(\eta_i, \eta_{i-1})} + \frac{1}{\max(\eta_i, \eta_{i+1})} \right) + Z(V_{f,i+1}) \frac{1}{\max(\eta_i, \eta_{i+1})} \right)$$

wobei die Funktion $\max(\eta_i, \eta_{i-1})$ jeweils den maximalen Wert η beim Vergleich der Viskositäten der Zellen (i) und ($i-1$) herausucht. Gleiches gilt analog zur Funktion $\max(\eta_i, \eta_{i+1})$. Die Gleichung erzeugt entsprechend Bild C-7 auch für $\eta_2 \ll \eta_1$ richtige bzw. plausible Ergebnisse.

C.2.3 Programmtechnische Behandlung gleichzeitig stattfindender Infusion und Ausbluten des Prepregs

Die oben beschriebene Differenzialgleichung (DGL) beschreibt die zeitliche Veränderung des Faserflusses für jede Zelle nach einem Zeitschritt Δt . Bild C-8 zeigt den schematischen Ablauf der Berechnung des Gesamtbereichs der Faservolumengehalte unter Einbeziehung auch getrennter Faserflüsse aus Infusion und Prepregharzfluss.

Wenn die Fließfronten der beiden Flusszonen noch nicht zusammengetroffen sind, entwickeln sich die jeweiligen Flüsse innerhalb ihrer Umgebung unabhängig. Da das Gesamtlaminat auf der Werkzeugwand fixiert ist, wird bei der Verringerung der Laminatdicke durch das Ausbluten des Prepregs auch das gerade in der Infusion begriffene Laminat im Ganzen in Richtung der Werkzeugwand absinken (ähnlich einer Starrkörperverschiebung).

Zur programmtechnischen Handhabung dieses Problems werden die Flüsse in Abhängigkeit ihrer Ursache in die Gruppen A, B und C aufgeteilt. Die Flüsse der Gruppe A werden durch das Ausbluteverhalten des Prepregharz in die trockenen Fasern erzeugt. Die Flüsse der Gruppe B entstehen durch den Fluss des Infusionsharzes. Für den Fall einer aktiven Infusion entstehen auch Flüsse in der Gruppe C. Mit einem imaginären Anschluss wird Matrixharz in die Infusionszelle geführt und damit der FVG dieser Zelle nach jedem Zeitschritt wieder auf den für den Infusionsdruck äquivalenten Faservolumengehalt abgesenkt. Die überschüssigen Fasern, die für die Absenkung des FVG gegen das Infusionsharz in der Infusionszelle ausgetauscht werden, müssen in die nahezu leere Siegelfolienzelle transferiert werden. Mit dem Transport von Fasern in die Siegelfolienzelle steigt deren FVG bis zum Wert des FVG der Infusionszelle an. Ab diesem Zeitpunkt wird die Siegelfolienzelle zur Infusionszelle und die ehemalige Infusionszelle zur normalen Laminatzelle mit variablem FVG. Dieser Austausch von Harz und Fasern spiegelt sich in den Flüssen der Gruppe C wieder.

Grundlage für die Bestimmung der Flüsse, Harzfluss und Faserfluss, ist die Veränderung des FVG aus der DGL, die nur für die komplett gefüllten Zellen bestimmbar sind. Diese Zellen sind in Bild C-8 mit einem schwarzen Punkt in der Mitte gekennzeichnet. Für diese Zellen gilt:

$$\begin{aligned} \nabla V &= \nabla V_f + \nabla V_r = 0 \\ V_{f_i}^{n+1} &= V_{f_i}^n + C_Z \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left(\frac{Z(V_{f,i-1}) - Z(V_{f,i})}{\max(\eta_i, \eta_{i-1})} \right) - C_Z \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left(\frac{Z(V_{f,i}) - Z(V_{f,i+1})}{\max(\eta_i, \eta_{i+1})} \right) \\ V_{f_i}^{n+1} &= V_{f_i}^n + \Delta V_{f,(i-1) \text{ nach } i}^n - \Delta V_{f,i \text{ nach } (i+1)}^n \end{aligned} \quad (\text{Gl. C 44})$$

Unter einer global definierten Faserflussrichtung mit positivem Fluss in Richtung aufsteigender Zellennummerierung kann aus (Gl. C 44) folgender Faserfluss abgeleitet werden:

$$\Delta V_{f,i \text{ nach } (i+1)}^n = \frac{C_Z}{\Delta x^2} \cdot \frac{Z(V_{f,i}) - Z(V_{f,i+1})}{\max(\eta_i, \eta_{i+1})} \cdot \Delta t = -\Delta V_{r,i \text{ nach } (i+1)} \quad (\text{Gl. C 45})$$

Für die jeweiligen Zellen bedeutet (Gl. C 38), dass für jeden Verlust oder Gewinn von Fasern innerhalb eines Zeitschrittes die gleiche Menge Harz hinzu oder aus der Zelle hinausfließt. Für die teilweise

mit Harz gefüllten Zellen gilt eine andere Beziehung unter der Annahme, dass sich zwischen den Fasern, die entsprechend dem außerhalb der Siegelfolie angelegten Druck kompaktiert sind, eine ungefüllte Porosität (Vakuum) befindet.

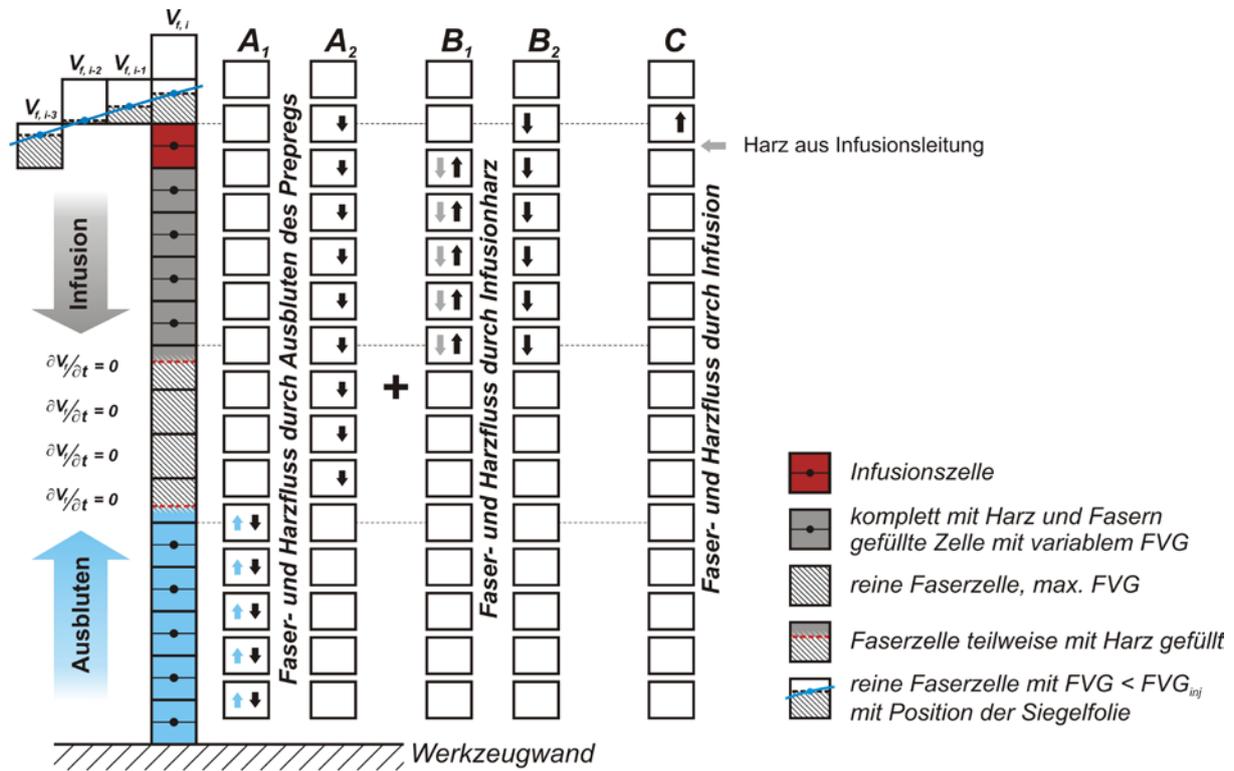


Bild C-8: Übersicht über die Organisation der Gesamtflussberechnung mit Hilfe der Superposition der Einzelflüsse, gesteuert aus jeweils den Effekten der Infusion oder des Prepregharzflusses

Diese ungefüllte Porosität muss zunächst durch Harz ersetzt werden, bevor die Zelle den FVG ändern und damit durch die DGL berechnet werden kann. Bezüglich der Faserflüsse gilt für die unvollständig mit Harz gefüllten Zellen:

$$\frac{\partial V_f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla V_f = 0 \quad (\text{Gl. C 46})$$

Die Randbedingungen zur Werkzeugwand lassen keinen Fluss von Fasern und Harz aus der jeweils letzten Zelle in die Richtung der Wand zu. Das gilt auch in Richtung der Siegelfolie. Diejenige Zelle, welche die Siegelfolie enthält, wird wie eine Werkzeugwand behandelt. Mit Hilfe dieser Bedingungen lassen sich die Flüsse A und B zwischen jeder Zelle bestimmen. Danach werden die Flüsse A, B jeweils für den Harz- und den Faserfluss nach dem Superpositionsprinzip addiert, wobei zu beachten ist, dass auch die Harzflüsse mit den Faserflüssen überlagert werden.

Der Fall, dass in eine Zelle sowohl Prepregharz als auch Infusionsharz hinein fließt, entsteht während einer CPI-Simulation nur einmal, wenn sich die Prepreg- und Infusionsharzfronten treffen. Die Befüllung dieser Zelle muss durch die Begrenzung des Zeitschrittes so eingestellt werden, dass sich die Fließfronten bei maximalem Δt gerade treffen und so nie eine Überlappung der beiden Harzsystemfronten entsteht. Neben diesem Fall existieren noch weitere Kriterien für die sinnvolle Begrenzung von Zeitschritten [106][101]. Für den Prepregbereich, der direkt an die Werkzeugwand angrenzt, ergeben sich keine Änderungen gegenüber den FVG-Berechnungen der DGL.

Abschließend kann aus den so entstandenen globalen Faserflüssen für jede Zelle der neue Faservolumengehalt nach dem Zeitschritt Δt berechnet werden. Danach müssen die sich aus den Flüssen ergebenden neuen Positionen für Faser- und Harzgrenzen und die neuen Zellzustände bestimmt werden (ID-Tags \Rightarrow z.B. „gefüllt“, „ungefüllt“ oder „Siegelfolienzelle“). Auch die Flüsse der Gruppe C werden bestimmt und gehen in die Verschiebung der Position der Siegelfolie ein. Bild C-9 zeigt diese Reihenfolge zusammenfassend in einer graphischen Übersicht. Die Infusion von Matrixharz würde in dieser Skizze in Stufe Nr. 5 erfolgen, bevor das Update der Harz- und Fasergrenzen durchgeführt wird.

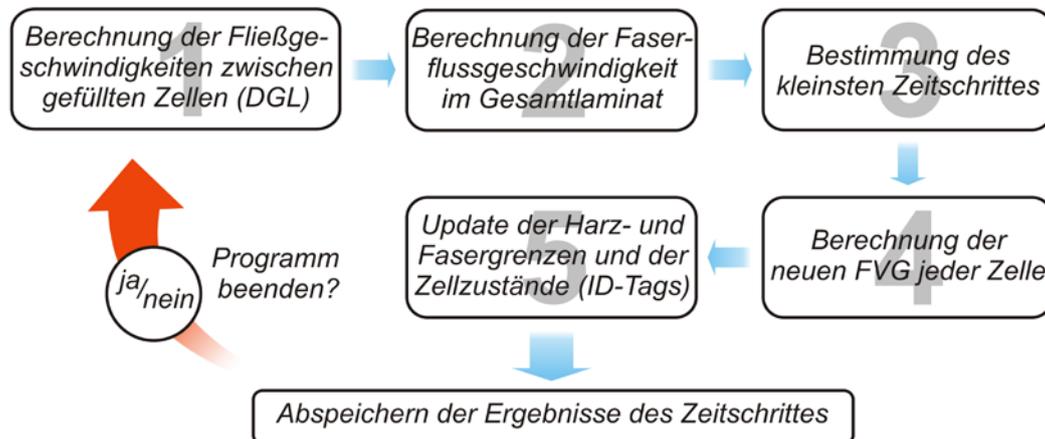


Bild C-9: Übersicht über die Ablaufstufen bei den Berechnungen der Faser- und Harzflüsse für einen Zeitschritt Δt ohne Infusion von Matrixharz

