

# CHARAKTERISIERUNG DER EFFEKTE VON LOW-COST NANO-VERSTÄRKUNGEN AUF DAS ERMÜDUNGSVERHALTEN VON NANOCOMPOSITES

F. Schmidt

Institut für Flugzeugbau und Leichtbau, TU Braunschweig, Deutschland

## Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist die experimentelle und theoretische Untersuchung von Low-Cost Nano-Verstärkungen in Epoxidharzen, worauf nach einer kurzen Einleitung und Darstellung der Versuchspараметер und -durchführung im Detail eingegangen wird. Es wird dabei zwischen der Partikelgrößenbestimmung, den Rheologieuntersuchungen, den statischen und den dynamischen Versuchen unterschieden. Neben den experimentellen Untersuchungen wird ein Modellierungsansatz zur Abschätzung von Steifigkeiten für Nanocomposites vorgestellt. Dieser FEM-basierte Modellansatz wird dann abschließend mit den experimentellen Ergebnissen validiert.

## 1. EINLEITUNG

Faserverbundwerkstoffe werden heutzutage bereits in vielen Gebieten des Leichtbaus eingesetzt. Aufgrund dessen ist ein wachsendes Interesse an Neuerungen und Verbesserungen des Verbundmaterials zu verzeichnen. Es gibt mehrere Ansatzpunkte um den Verbundwerkstoff weiter zu verbessern. Neben der Entwicklung höherfester Fasern ist ein weiterer Ansatzpunkt die Beeinflussung der mechanischen Kenngrößen des Harzes. So ist es möglich über eine gezielte Veränderung der Eigenschaften des Harzsystems insgesamt Einfluss auf mechanische Kenngrößen des Gesamtverbundes zu nehmen. Mehrere Veröffentlichungen [1-6] zeigen, dass durch den Einsatz von Nanopartikeln die Kenndaten von Harzsystemen signifikant verändert werden können. Die präsentierten Ergebnisse zeigen Verbesserungen, aber auch Abnahmen von Steifigkeiten, Bruchdehnungen, -spannungen und Impact-Verhalten. Die Bandbreite der angewendeten Nano-Materialien ist dabei in den letzten Jahren sehr stark angewachsen, wobei auch teure Modifikationen der Partikel zur weiteren Steigerung der Eigenschaften der Nanocomposites (Nanopartikel + Harzsysteme) durchgeführt werden [6]. Trotz dieser Entwicklung hin zu kostspielig modifizierten Nanopartikeln und in Hinblick auf die späteren möglichen Anwendungen der Nanopartikel in größeren Massen z.B. bei der Rotorblattherstellung für Windkraftanlagen sind Untersuchungen an Low-Cost Nanopartikeln entscheidend.

Dieser Aspekt liegt den weiteren Untersuchungen zugrunde und es werden Low-Cost Nanopartikel und ein Harzsystem, welches typischerweise beim Rotorbau von Windenergierotorblättern verwendet wird, als Basis genommen.

## 2. EXPERIMENTE

### 2.1. MATERIALIEN

Als Grundlage für das Harz wird auf das Epoxidharz RIM135 der Firma Hexion zurückgegriffen, welches sich für Injektions- und Pultrusionsverfahren eignet. In der Kombination mit den Härtern RIMH134 und RIMH137 wird die schnelle Aushärtung des Harzes gewährleistet. Dieses Harzsystem soll im Weiteren durch die Zugabe von Nanopartikeln verbessert werden.

Als Nanopartikel werden Aerioxide AluC und Aerosil 200 V der Firma DEGUSSA verwendet. Diese Materialien können in großen Massen kostengünstig hergestellt werden. Aerosil 200 V ist eine verdichtete hydrophile pyrogene Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) mit einer spezifischen Oberfläche von  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer mittleren Primärpartikelgröße von 12 nm. Das ebenfalls verwendete feinteilige pyrogene Metalloxid (AluC bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) weist eine spezifische Oberfläche von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  und 13 nm als mittlere Primärpartikelgröße auf. In dem Material liegen die Nanopartikel dann neben den Primärpartikeln aufgrund von verschiedenen Wechselwirkungen wie z.B. von der Waals-, elektrostatischen, die Bornschen oder auch die Hydrations-Wechselwirkungen, als Aggregate oder Agglomerate vor [7].

### 2.2. DISPERGIERUNG & PROZESSPARAMETER

Die Dispergierversuche werden am Institut für Partikeltechnik (IPAT) der TU Braunschweig mit Hilfe einer Dreiwalze der Firma EXAKT durchgeführt. Bild 1 zeigt diese Dreiwalze bei der individuell Einstellung der Spaltbreiten, der Spaltdrücke und der Walzen-drehzahlen vorgegeben werden können. Diese Ein-

stellung, die die dispergierte Partikelgrößen beeinflussen, werden aus früheren Versuchsprojekten [7] übernommen und für alle Versuche konstant gehalten.



BILD 1: Dreiwalze S 80 der Firma Exakt

Die Beanspruchung auf die Partikel entsteht bei der Dreiwalze durch das umgebende Medium und durch Druck- und Scherbeanspruchungen zwischen zwei Flächen. Um das Prinzip der Dreiwalze besser verstehen zu können, ist der Strömungsverlauf zwischen den hinteren Walzen, zwischen denen das Material zugeführt wird, in Bild 2 graphisch schematisiert. Die erste Beanspruchung bzw. Dispersion der Agglomerate erfolgt in Wirbeln, die sich vor den gegensinnig rotierenden koaxial angeordneten hinteren Walzen bilden. So ist sichergestellt, dass aufgrund der Strömung die Partikel während des gesamten Versuchsablaufs in den Wirbeln äußerem Kräften durch das umgebene Fluid ausgesetzt sind, die zu einer gleichmäßigen Dispergierung der Partikel führen. Der höchste Druck auf die Teilchen wird kurz vor dem engsten Spalt zwischen den Walzen erreicht, wohingegen das Schergefälle erst im engsten Spalt am größten ist.

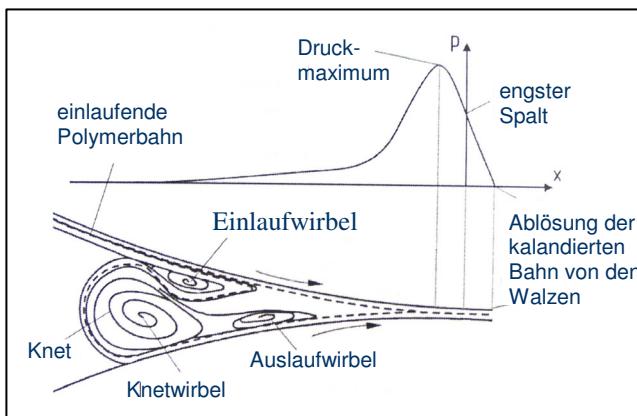


BILD 2: Strömungsverlauf und Druckverteilung bei Dreiwalze [8]

### 2.3. MESSANALYTISCHE APPARATE

Die Güte der Dispergierung kann einen wesentlichen Einfluss auf die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Nanocomposites haben. So ist es erforderlich, sowohl die Partikelgrößen direkt nach der Dispergierung der Nanopartikel als auch nach der Flachprobenherstellung zu ermitteln. Für diese Messungen kann zum einen eine Scheibenzentrifuge der Firma CPS am Institut für Partikeltechnik (IPAT), die die Sedimentation von Partikeln in Flüssigkeiten ausnutzt, und zum anderen ein Rasterelektronenmikroskop (REM) SUPRA 60VP der Firma ZEISS des Instituts für Werkstoffe (IfW) der TU Braunschweig verwendet werden.

Da im Weiteren Verlauf der Arbeit auch Faserverbundproben mit dem „Resin-Transfer-Moulding“-Verfahren (RTM) hergestellt werden sollen, ist eine Viskositätsmessung mittels eines Rotationsrheometers CVO 120HR der Firma BOHLIN am IPAT notwendig. So ist die Änderung der Viskosität durch das Zufügen von Nanopartikeln zu dem Harz messbar.

### 2.4. STATISCHE KENNWERTERMITTLUNG

Zur Aufnahme der statischen mechanischen Kennwerte der Nanocomposites (Nanopartikel + Harzsystem) werden Flachproben nach DIN EN ISO 527 hergestellt und gemäß der Norm Zugversuche an der elektromechanischen Prüfmaschine Zwick 1464 am Institut für Flugzeugbau und Leichtbau (IFL) durchgeführt.

Mit der vorhandenen Negativform für die Probenherstellung können vier Flachproben in einem Fertigungsprozess gegossen werden. Um statistische Aussagen über mechanische Kenngrößen treffen zu können, werden mindestens acht Flachproben aus Reinharz und für jeden gewählten Gewichtsprozentanteil (Gew-%) der jeweiligen Nanopartikel getestet. Die Variation der Gewichtsprozentanteile geht dabei von 0,2 Gew-% bis zu maximal dispergierten 12 Gew-%.

Mit Hilfe der statischen Versuche werden die Bruchdehnungen, der Elastizitätsmodul und die maximalen Spannungen der Nanocomposites ermittelt. Für die Ermittlung der auftretenden Querdehnungen und die Überprüfung der berechneten Längsdehnungen aus den Aufzeichnungen der Zwick 1464 werden noch zusätzlich Dehnungsmessstreifen (DMS) in Längs- und Querrichtung und das optische Messsystem ARAMIS eingesetzt.

### 2.5. DYNAMISCHE KENNWERTERMITTLUNG

Die dynamische Kennwertermittlung erfolgt an einem faserverstärktem Nanocomposite, was bedeutet, dass Probenkörper mit einem Multiaxialgelege (MAG) der Firma SAERTEX und dem gleichen Harz mit Nanopartikeln gefertigt werden. Dieses MAG wurde bereits bei verschiedenen Forschungsprojekten, wie z.B. dem DFG Schwerpunktprojekt

1123 am Institut für Flugzeugbau und Leichtbau (IFL) eingesetzt und so kann auf eine breite Datenbasis zurückgegriffen werden.

Das verwendete Multiaxialgelege besteht aus vier Schichten mit ca. 50 % des Flächengewichtes in 0° Richtung, die +45° und -45°-Lagen haben mit ca. 23 % denselben Anteil am Flächengewicht und die 90°-Lage hat mit ca. 4 % den geringsten Anteil am Flächengewicht. Tabelle 1 zeigt den Lagenaufbau.

| SAERTEX® V92402-01310-01270-000000 |                      |
|------------------------------------|----------------------|
| Orientierung                       | Flächengewicht       |
| 0°                                 | 638 g/m <sup>2</sup> |
| -45°                               | 301 g/m <sup>2</sup> |
| 90°                                | 63 g/m <sup>2</sup>  |
| 45°                                | 301 g/m <sup>2</sup> |

TABELLE 1: Aufbau des Multiaxialgeleges

Als Grundlage für die Wahl der Gewichtsprozentanteile der Nanopartikel in dem Harz wird auf die Ergebnisse der statischen Kennwertermittlung mit den höchsten Steigerungen zurückgegriffen.

Der aufgebaute Probenkörper wird aus zwei Lagen des Multiaxialgeleges gefertigt, die um einen Innenkern gewickelt werden, so dass eine röhrlörmige Probe entsteht. Zur weiteren Fertigung wird auf einen RTM-Prozess zurückgegriffen. Bild 3 zeigt die ungefähren Abmaße der Probe. Dieser Probenkörper hat den Vorteil, dass sowohl Zug- als auch Torsionsbelastungen auf die Probe aufgebracht werden können und dass theoretisch keine Randeffekte auftreten, da die Probe durch ihre in sich geschlossene Geometrie einem quasi unendlichen Faserverbundwerkstoff entspricht. Insgesamt werden drei Rohrproben getestet.

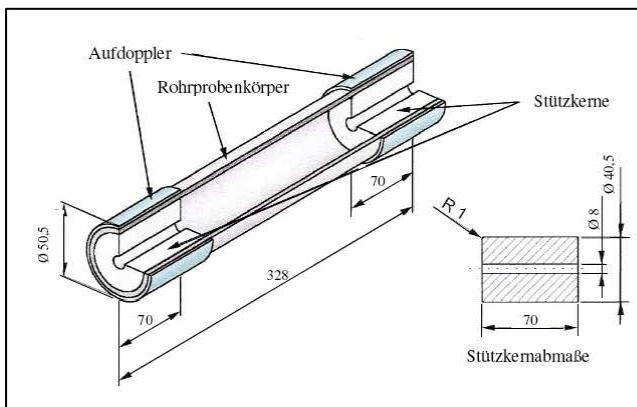


BILD 3: Rohrprobenkörper für dynamische Kennwertermittlung

Die Versuche werden an einer servohydraulischen Universal-Axial-Torsional-Prüfmaschine der Firma MTS am Institut für Flugzeugbau und Leichtbau (IFL)

durchgeführt.

Als Belastung wird auf eine reine Torsionsbelastung zurückgegriffen, um so einen Vergleich der faserverstärkten Nanocomposites mit vorherigen Versuchen [11] ohne den Einsatz von Nanopartikeln, aber mit vergleichbarer Belastung, sicher zustellen.

Für die Gegenüberstellung der Ergebnisse werden die Steifigkeitsabnahmen mit zunehmenden Lastzyklen und die Schadensakkumulation aufgenommen. Zur Aufnahme der Schadensakkumulation werden insgesamt 10 Bereiche der Rohrprobe nach verschiedenen Lastzyklen unter einem Lichtmikroskop betrachtet und die Rissentwicklung per Rissbildaufnahme festgehalten. Die Beobachtung der Rissentwicklung ist möglich, da der Brechungsindex der Fasern und des Harzes annähernd gleichgroß ist und so die Probe transparent ist. Dies lässt eine Durchlichtmikroskopie zu. Als notwendiger Parameter für die Schadenakkumulation wird dabei die so genannte Rissdichte (Anzahl der Risse bezogen auf die Rissbildgeometrie) berechnet und bezogen auf die Lastzyklen ausgewertet.

### 3. MODELLANSATZ

Das Ziel des Modellierungsansatzes ist die Bestimmung der Steifigkeiten von Nanocomposites.

Die Basis des Modellansatzes ist die Verwendung einer Elementarzelle, die mit MSC.PATRAN® und der Patran-Command-Language (PCL) erstellt wird. Die Berechnung erfolgt im Anschluss mit der Software ABAQUS®.

Geht man von einer gleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel in dem umgebenen Fluid aus, so kann die Betrachtung vieler Partikel und deren Umgebung vereinfachend auf die Betrachtung eines einzigen Nanopartikels und dessen umgebenden Mediums reduziert werden. Dies ist eine sehr starke Vereinfachung und führt zu der Idee eines mikromechanischen Ansatzes einer Elementarzelle, die einzig ein einzelnes Nanopartikel enthält. Mit diesem mikromechanischen Modell soll dann das Gesamtverhalten der Matrix mit dem Nanopartikel und deren Steifigkeiten abgeschätzt werden.

In der Realität ergeben die verschiedenen vorliegenden Zustände der Nanopartikel (Aggregate, Agglomerate, Primärpartikel) inhomogene komplexe dreidimensionale Strukturen, die in ihrer geometrischen Form für den Aufbau der Elementarzelle vereinfacht werden müssen. Zunächst wird auf eine Idealisierung des Nanopartikels durch eine Kugel und durch einen Zylinder zurückgegriffen. Bild 4a und 4b zeigt die Elementarzelle mit dem kugelförmigen und dem zylindrischen Nanopartikel.

Die Größe des Partikels in der Elementarzelle wird so gewählt, dass das Volumen- bzw. Gewichtsprozentverhältnis aus den Versuchen reproduziert wird. So werden die Berechnungen mit dem Modell für 1, 4, 8 und 12 Gew-% der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel durchgeführt.

Zur Bestimmung der Verschiebungen aufgrund von äußeren Spannungen sind verschiedene Randbedingungen notwendig. Die Randbedingungen sind dabei so gewählt, dass die Verschiebungen der Elementarzelle periodisch und homogen sind. Dies ist gemäß der Arbeit von Garnich und Karami [9] implementiert.

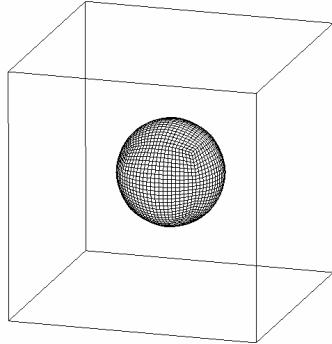


BILD 4a: Elementarzelle mit kugelförmigem Partikel

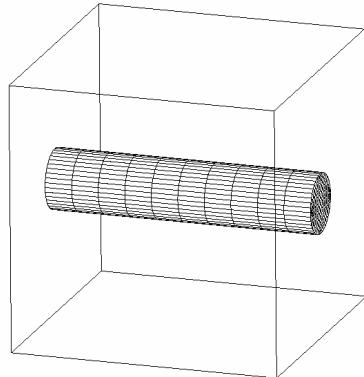


BILD 4b: Elementarzelle mit zylindrischem Partikel

Neben den Randbedingungen werden sechs verschiedene Belastungsfälle (drei Belastungsfälle mit einer Normalspannung in jede Raumrichtung und drei Belastungsfälle mit den korrespondierenden Scherspannungen) zur Bestimmung der jeweiligen Steifigkeiten gewählt.

Die Wahl der zwei Geometrien (Kugel und Zylinder) führt zu einer Trennung der Auswertungsdaten.

Die Elementarzelle mit dem kugelförmigen Nanopartikel führt zu einem isotropen Modell, welches direkt zum Vergleich mit den Versuchsergebnissen aus den statischen Untersuchungen der Nanocomposites verwendet werden kann.

Die Verwendung eines zylindrischen Nanopartikels führt zu einer transversalen Isotropie. Die Nanopartikel in den Versuchsproben unterliegen keiner Ausrichtung, sondern liegen willkürlich im Raum. Aus diesem Grund wird ein größeres Modell (so genanntes Makromodell) aufgebaut.

Dieses Makromodell ist ein einfacher Würfel und besteht nach Konvergenzuntersuchungen aus 1000 Elementen, wobei jedem Element die Materialeigenschaften eines zufällig im Raum liegenden zylindrischen Nanopartikel übergeben wird. Um dies zu

gewährleisten wird eine gedrehte Steifigkeitsmatrix unter beliebigen Winkel folgendermaßen berechnet:

$$(1) \quad \underline{\underline{S}}_{\text{neu}} = \underline{\underline{T}}_{\sigma} \cdot \underline{\underline{S}}_{\text{alt}} \cdot \underline{\underline{T}}_{\sigma}^T$$

Die dafür notwendigen Transformationsmatrizen lassen sich nach S.G. Lekhnitski [10] bestimmen. Unter Berücksichtigung der VDI 2014 und der verwendeten Syntax in ABAQUS® sehen die Transformationsmatrizen folgendermaßen aus:

Für Drehung um die x-Achse

$$\underline{\underline{T}}_{\sigma} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(\xi) & \sin^2(\xi) & 0 & 0 & 2 \cdot \sin(\xi) \cdot \cos(\xi) \\ 0 & \sin^2(\xi) & \cos^2(\xi) & 0 & 0 & -2 \cdot \sin(\xi) \cdot \cos(\xi) \\ 0 & 0 & 0 & \cos(\xi) & \sin(\xi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin(\xi) & \cos(\xi) & 0 \\ 0 & -\sin(\xi) \cdot \cos(\xi) & \sin(\xi) \cdot \cos(\xi) & 0 & 0 & \cos^2(\xi) - \sin^2(\xi) \end{bmatrix}$$

Für Drehung um die y-Achse

$$\underline{\underline{T}}_{\sigma} = \begin{bmatrix} \cos^2(\psi) & 0 & \sin^2(\psi) & 0 & -2 \cdot \sin(\psi) \cdot \cos(\psi) & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin^2(\psi) & 0 & \cos^2(\psi) & 0 & 2 \cdot \sin(\psi) \cdot \cos(\psi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(\psi) & 0 & -\sin(\psi) \\ \sin(\psi) \cdot \cos(\psi) & 0 & -\sin(\psi) \cdot \cos(\psi) & 0 & \cos^2(\psi) - \sin^2(\psi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin(\psi) & 0 & \cos(\psi) \end{bmatrix}$$

Für Drehung um die z-Achse

$$\underline{\underline{T}}_{\sigma} = \begin{bmatrix} \cos^2(\zeta) & \sin^2(\zeta) & 0 & 2 \cdot \sin(\zeta) \cdot \cos(\zeta) & 0 & 0 \\ \sin^2(\zeta) & \cos^2(\zeta) & 0 & -2 \cdot \sin(\zeta) \cdot \cos(\zeta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\sin(\zeta) \cdot \cos(\zeta) & \sin(\zeta) \cdot \cos(\zeta) & 0 & \cos^2(\zeta) - \sin^2(\zeta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\zeta) & \sin(\zeta) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sin(\zeta) & \cos(\zeta) \end{bmatrix}$$

Die in den Transformationsmatrizen enthaltenen Winkel ( $\xi, \psi, \zeta$ ) sind Zufallszahlen zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ , so dass jede Lage des zylindrischen Nanopartikels im 3D-Raum gewährleistet ist.

## 4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1. PARTIKELGRÖBENBESTIMMUNG

Wie bereits erwähnt, werden die Partikelgrößen an zwei verschiedenen Stellen der Fertigungskette der Nanocomposites gemessen. Einmal direkt nach der Dispergierung im flüssigen Harz (Scheiben-Zentrifuge) und einmal nach dem Aushärtevorgang der Nanocomposites (Rasterelektronenmikroskop).

#### 4.1.1. SCHEIBENZENTRIFUGE

Während des Dispergierungsvorganges werden in unterschiedlichen Zeitabständen (nach 0, 2, 5, 15, 30, 60, 90, 120 min) kleinere Harzproben aus der Dreiwalze entnommen. Anhand dieser Proben kann die Partikelgrößenverteilung an den jeweiligen Zeitpunkten ermittelt werden. Bild 5 zeigt die dabei gemessenen Partikelgrößenverteilungen exempla-

risch für die Messungen bei dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln. Anhand der Verschiebung und dem schmäler werdenden Verlauf der Normalverteilungen ist eine Partikelverkleinerung während der Dispergierzeit zu erkennen. Nach 120 Minuten Dispergierzeit ist eine durchschnittliche prozessbedingte minimale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelgröße bei ca. 80 nm erreicht. Die Partikelgrößen der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel können nach der Dispergierung nicht mittels der Scheibenzentrifuge bestimmt werden, da es bereits während der Messvorbereitungen zu einer unkontrollierbaren Reagglomeration der Partikel kommt.

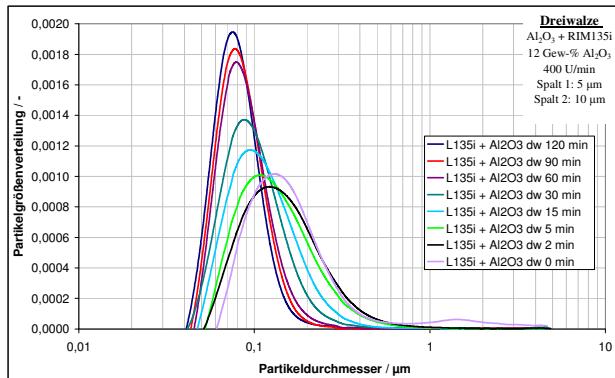


BILD 5: Normalverteilung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelgrößen bei einer Dispergierung mit der Dreiwalze

#### 4.1.2. RASTERELEKTRONENMIKROSKOP

Die Rasterelektronenmikroskopbilder werden direkt im Anschluss an die statischen Tests an den jeweiligen Flachproben aufgenommen. Bild 6a und Bild 6b zeigen zwei exemplarische REM-Aufnahmen. In Bild 6a ist die Aufnahme bei einer 40.000-fachen Vergrößerung von einer Flachprobe mit 1 Gew-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln und in Bild 6b die Aufnahme bei gleicher Vergrößerung von einer Flachprobe mit 8 Gew-% gezeigt. Zu erkennen ist, dass die Nanopartikel unabhängig vom Gewichtsprozentanteil gleichmäßig im Harz verteilt sind. Dabei ist ebenfalls ersichtlich, dass die Menge und die Größe der einzelnen Partikel in Bild 6b zunehmen.

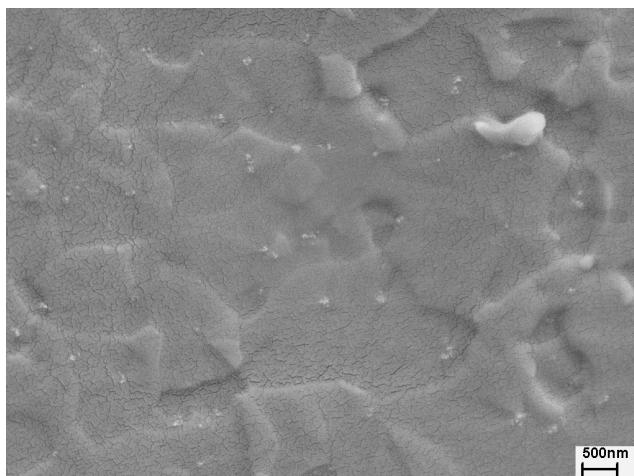


BILD 6a: REM-Aufnahme: 1 Gew-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel

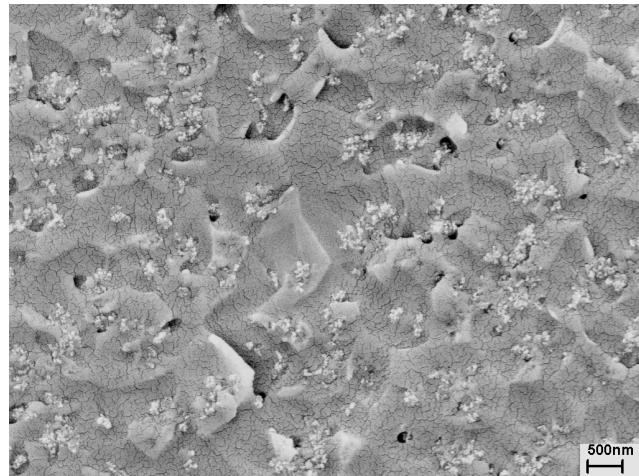


BILD 6b: REM-Aufnahme: 8 Gew-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel

Um eine statistische Auswertung vorzunehmen, werden bei jeder Probe vier verschiedenen Bereiche aufgenommen und anschließend ausgewertet. Anhand einer einfachen Auswerteroutine wird die größte Ausdehnung (längste Sehne) eines jeden Partikels bestimmt und durch eine Gerade gekennzeichnet. Über die wahre Länge dieser Geraden und dem angegebenen Maßstab ist eine Umrechnung der Partikellänge entlang der längsten Sehne möglich. Über eine Mittelwertbildung dieser Längen ist im Anschluss eine angenäherte Partikelgrößenbestimmung für die jeweiligen Proben möglich. Ein Vergleich dieser Mittelwertberechnung aus den REM-Aufnahmen mit den Mittelwerten für die Partikelgrößen aus den Messungen der Scheibenzentrifuge ist in Tabelle 2 gezeigt.

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ Gew-% | Partikelgrößen CPS<br>$x_{50}$ / nm | REM-Aufnahmen<br>$x_{50}$ / nm |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 0,2                           | 77,00                               | ---                            |
| 0,5                           | 77,00                               | 105,03                         |
| 1                             | 80,20                               | 103,50                         |
| 2                             | 78,00                               | 152,88                         |
| 4                             | 78,00                               | 171,76                         |
| 8                             | 90,20                               | 199,66                         |
| 12                            | 78,10                               | 187,18                         |

TABELLE 2: Vergleich Partikelgrößenmessung von Scheibenzentrifuge und REM

Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgrößen in den ausgehärteten Flachproben generell größer sind als die direkt nach der Dispergierung. Dies deutet auf eine Reagglomeration der Nanopartikel während der Zugabe des notwendigen Härters für das Harz bzw. während des Aushärtevorganges hin. Der zweite messbare Effekt ist, dass die Partikelgrößen mit zunehmenden Gewichtsprozentanteilen zusätzlich zunehmen. Das zeigt wiederum, dass keine

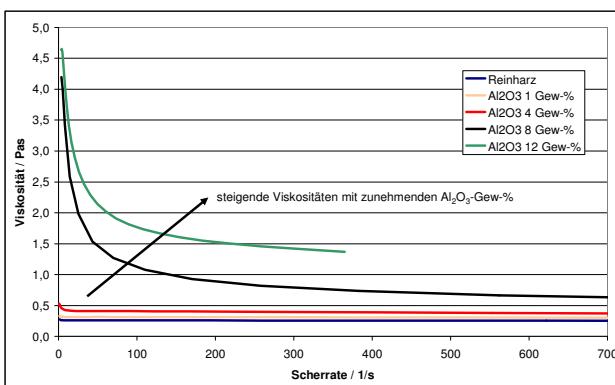


BILD 7: Vergleich von Viskositätsänderungen in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gew-% bei einer Verarbeitungstemperatur von 40°C

klare Trennung von einer Erhöhung des Gewichtsprozentanteils und der Partikelgrößenzunahme möglich ist.

#### 4.2. RHEOLOGIEUNTERSUCHUNGEN

Die Rheologieuntersuchungen geben Aufschluss darüber, wie stark die Viskosität in Abhängigkeit von den jeweiligen Gewichtsprozentanteilen beeinflusst wird. Die Messungen werden bei einer konstanten Temperatur von 40°C, was der späteren Verarbeitungstemperatur während des RTM-Prozesses entspricht, durchgeführt. So sind Aussagen über die Einsatzmöglichkeiten der jeweiligen Nanopartikeln bei einem späteren RTM-Prozess möglich.

In Bild 7 sind die gemessenen Viskositäten bei der Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln gezeigt. Bei geringen Zugaben dieser Nanopartikel erhöht sich die Viskosität nur geringfügig und ein newtonsches Fluidverhalten bleibt erhalten. Ab 4 Gew-% der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel geht das Verhalten des Fluides von einem newtonischen Verhalten in ein Bingham-Verhalten über, was auf erhöhte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln bei höheren Gewichtsprozentanteilen hindeutet. Da während der RTM-Versuche sehr kleine Scherraten von 2 bis 3 auftreten, zeigt das Diagramm für diesen Bereich, dass aufgrund einer maximalen Zugabe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel die Viskosität im Vergleich zu dem Reinharz um den Faktor 15 ansteigt (Viskosität Reinharz 0,26 Pas und bei 12 Gew-% 3,71 Pas). Dieser Anstieg der Viskosität und die notwendigen niedrigen Viskositäten für einen RTM-Prozess führen dazu, dass der RTM-Prozess nur bei geringen Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel ohne große Prozessänderungen durchführbar ist.

Die gleichen Viskositätsmessungen werden ebenfalls bei der Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Bild 8 dargestellt. Schon während der Herstellung der gegossenen Nanocomposites für die statischen Versuche zeigt sich eine stärkere Beeinflussung der Viskosität durch die Zugabe der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel.

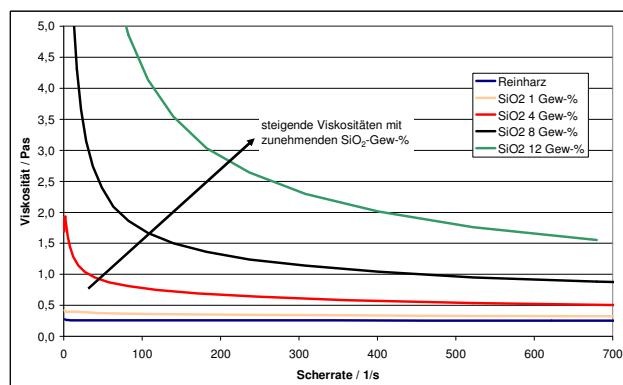


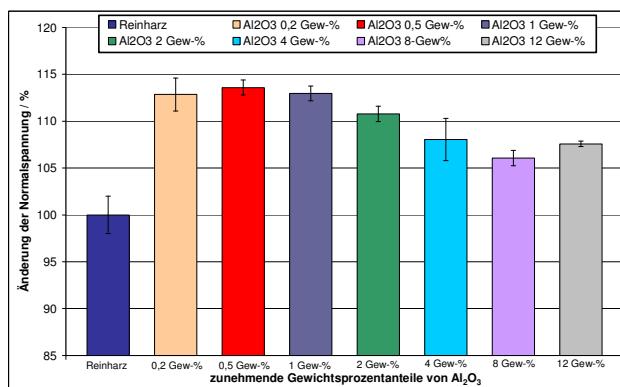
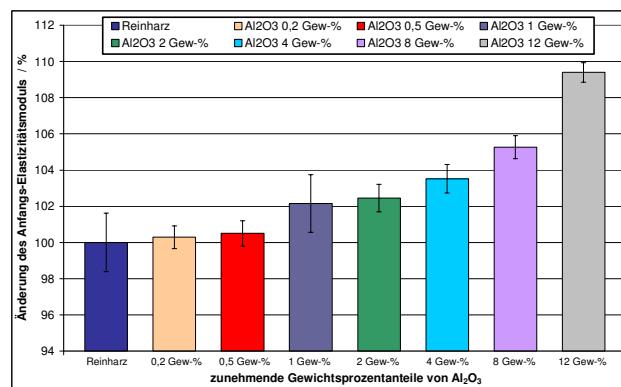
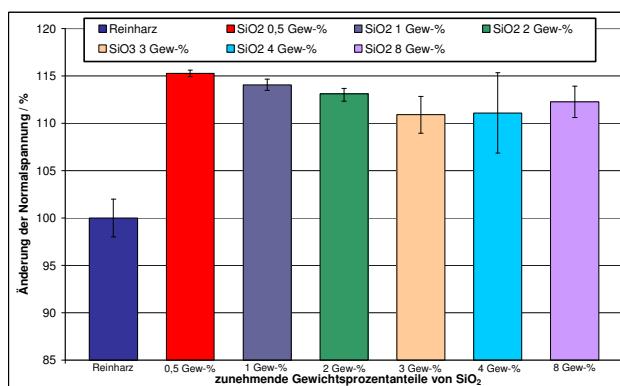
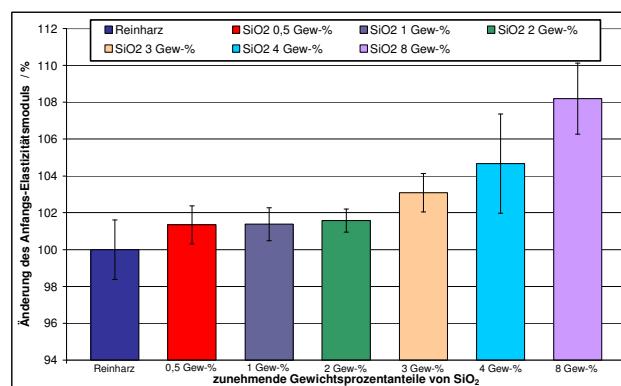
BILD 8: Vergleich von Viskositätsänderungen in Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$  Gew-% bei einer Verarbeitungstemperatur von 40°C

Dem Bild 8 ist zu einnehmen, dass bereits bei einer Zugabe von 4 Gew-% der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel ein starkes Bingham-Verhalten durch stärkere Wechselwirkungen der Partikel auftritt. Bei 8 Gew-% steigt die Viskosität bereits auf ca. 5,65 Pas (Vergleich Reinharz 0,26 Pas) bei den erwarteten geringen Scherraten von 2 bis 3 für den RTM-Prozess an. Diese Viskosität wäre ebenfalls bereits zu hoch für die Durchführung eines RTM-Prozesses und stellt auch die Grenze für die Herstellung der gegossenen Nanocomposites dar.

#### 4.3. STATISCHE VERSUCHE

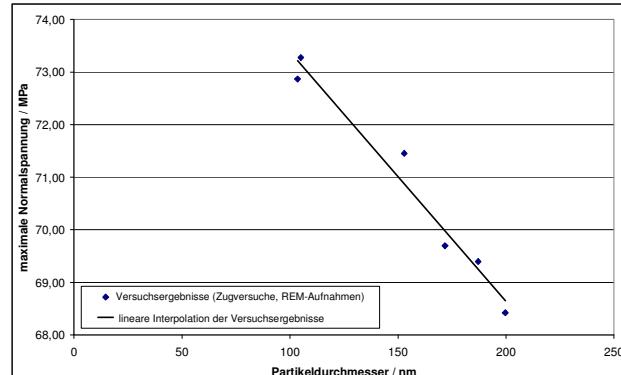
Die ersten Versuchsreihen werden an Reinharzproben nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. Dabei zeigt ein Vergleich der drei eingesetzten Messsysteme (Prüfmaschine, DMS, ARAMIS), dass diese drei Systeme für die Messungen der Verschiebungen von Reinharzproben gut übereinstimmen. Als Referenzwerte für das Harz RIM135 ergeben sich Mittelwerte der Zugfestigkeit von 64,51 MPa, des Elastizitätsmoduls von 3164,21 MPa und der Bruchdehnung von 3,83 %. Alle weiteren Vergleiche beziehen sich auf diese Werte.

Die Bilder 9a und 9b zeigen die prozentualen Veränderungen der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls durch die Zugabe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel. Bei geringen Gewichtsprozentanteilen bis 1 Gew-% wird eine Steigerung der Zugfestigkeit von 12,5 % bis 14 % gemessen, wohingegen der Anstieg des Elastizitätsmoduls in diesem Bereich bis ca. 2 % sehr gering ist. Diesem Verhalten liegt die Hypothese zugrunde, dass bei Zugbelastung Spannungsüberhöhungen im Bereich der Partikel entstehen, die von den Nanopartikeln aufgenommen werden und den umliegenden Harzbereich entlasten. Dies führt zu einer insgesamt höheren aufzunehmenden Normalspannung der Nanocomposites. Durch die geringe mittlere Größe der Partikel (ca. 80 nm) sind die von den Partikeln aufgenommenen Spannungen noch so gering, dass keine weiteren Schädigungen (Mikrorisse) von den Partikeln aus-

BILD 9a: Vergleich der Zugfestigkeitswerte  $R_m$  bei verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gew-%BILD 9b: Vergleich des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gew-%BILD 10a: Vergleich der Zugfestigkeitwerte  $R_m$  bei verschiedenen  $\text{SiO}_2$  Gew-%BILD 10b: Vergleich des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen  $\text{SiO}_2$  Gew-%

gehen. Auf der anderen Seite steigt der Elastizitätsmodul der Nanocomposites mit geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozentanteilen nicht signifikant an, da die Partikel zwar einen sehr hohen Elastizitätsmodul aufweisen, aber insgesamt nur sehr wenige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in den Nanocomposites enthalten sind. Bei höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozentanteilen fällt die Steigerung der Zugfestigkeit geringer aus und eine minimale Steigerung um 7 % ist bei eingesetzten 8 Gew-% erreicht. Der Elastizitätsmodul zeigt eine gegenläufige Entwicklung, da dieser mit höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozenten ebenfalls kontinuierlich zunimmt. Die maximale Steigerung für den Elastizitätsmodul um ca. 9,5 % wird bei den maximalen 12 Gew-% erreicht und ist durch die hohen Zugaben der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zu erwarten gewesen. Die Überlegungen zur Begründung der Abnahme der Zugfestigkeit führen auf die gleichzeitige Zunahme der Partikelgrößen mit höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozentanteilen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel werden mit höheren Gewichtsprozentanteilen so groß, dass die Spannungen, die die Partikel aufnehmen, so groß werden, dass sich kleine Schädigungen (Mikrorisse) in diesem Bereich bilden, die zu einem Abfall der Steigerung der Zugfestigkeit führen.

In Bild 11 ist die Abhängigkeit der Zugfestigkeitswerte von der Partikelgröße mit allen gemittelten Messwerten aus den Zugversuchen und den Auswertungsdaten der REM-Aufnahmen dargestellt.

BILD 11: Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom Partikeldurchmesser bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln

Es zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen der Partikelgröße und den maximal erreichten Normalspannungen. Mit größeren Partikeln nehmen die Zugfestigkeitswerte ab. So können womöglich weitere Steigerungen der Zugfestigkeit auch bei höheren Gewichtsprozentanteilen, aber kleineren Partikelgrößen erzielt werden. Die Trennung zwischen den Parametern Gewichtsprozentanteil und Partikelgröße wird so in weiteren Versuchsreihen forciert.

Vergleichende Untersuchungen mit  $\text{SiO}_2$ -Nanocomposites zeigen ähnliches Verhalten. Die Ergebnisse

hierfür sind in den Bildern 10a und 10b dargestellt. Die Zugfestigkeit kann durch sehr geringe  $\text{SiO}_2$ -Gewichtsprozent (bis 1 Gew-%) wiederum stark erhöht werden. Die prozentuale Verbesserung liegt hierbei etwas über den Ergebnissen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei ca. 15 %. Bei höheren Zugaben von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln fällt die Steigerung der Zugfestigkeitswerte wiederum ab, wobei die minimale Steigerung noch immer bei ca. 11 % liegt. Der Elastizitätsmodul verhält sich auch bei den  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln gegenläufig zu den Zugfestigkeitswerten und steigt kontinuierlich mit zunehmenden Gewichtsprozentanteilen an. Die maximal erreichte Steigerung des Elastizitätsmoduls durch die  $\text{SiO}_2$ -Partikel liegt mit ca. 8 % bei maximalen 12 Gew-%.

#### 4.4. DYNAMISCHE VERSUCHE

Wegen der gezeigten Steigerungen der statischen Kennwerte (speziell der Zugfestigkeitskennwerte) und der Messungen der Viskositäten wird bei der Herstellung des faserverstärkten Nanocomposites als Rohrprobe auf 1 Gew-% der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel in der Matrix zurückgegriffen. Als Referenzdaten für Steifigkeitsverläufe und Schädigungsverläufe wird die Arbeit von Möhle [11] verwendet, in der Untersuchungen an Rohrproben ohne Einsatz von Nanopartikeln unter reiner Schubbelastung vorgenommen wurden.

Die Ergebnisse der Steifigkeitsverläufe der hier untersuchten Proben mit Nanopartikeln zeigen, dass mit zunehmendem Ermüdungsleben der Elastizitäts- und der Schubmodul abnehmen (siehe Bild 12a). Dies sind zu erwartende Ergebnisse, wobei keine Beeinflussung durch die Nanopartikel auf das Steifigkeitsverhalten der faserverstärkten Nanocomposites zu erkennen ist. Bei beiden Versuchsreihen, mit und ohne Nanopartikel fallen der Elastizitätsmodul um maximal ca. 6 % ab und der Schubmodul um maximal ca. 18 %. Auch der Verlauf der jeweiligen Steifigkeitsabnahmen ist gleich bleibend.

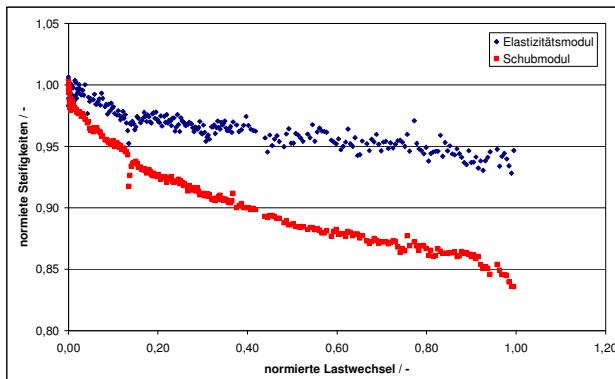


BILD 12a: Steifigkeitsdegradation von faserverstärktem Nanocomposite unter reiner Schubbelastung

Bei den Untersuchungen der Schadensakkumulation zeigen sich ebenfalls keine signifikanten Verbes-

serungen durch den Einsatz der Nanopartikel. Wie Bild 12b zeigt, steigt die Rissdichte in allen Lagen bis zur Hälfte des Ermüdungslebens kontinuierlich an und erreicht im Anschluss annährend Rissättigung. Sowohl die maximal entstehenden Rissdichten als auch die Entwicklung der Rissentstehungen über das gesamte Ermüdungsleben in allen vier verschiedenen Lagen des Multiaxialgeleges sind im Vergleich zu den Arbeiten von Möhle [11] ohne Nanopartikel gleich bleibend.

Aussagen über den Einfluss der Nanopartikel auf die Lebensdauer der faserverstärkten Nanocomposites sind mit den wenigen Untersuchungen nicht möglich. Durch die spezielle Fertigung der Rohrproben entstehen zwei Überlappungsbereiche der Multiaxialgelegematten, an denen die drei faserverstärkten Nanocomposites aufgrund von Delaminationen versagt haben. Das lässt einen Vergleich mit früheren Versuchsreihen nicht zu. Die bisherigen Versuche an drei Rohrproben haben keinen Einfluss der Nanopartikel auf das Ermüdungsleben gezeigt, wobei eine Variation der Gewichtsprozente hin zu höheren Anteilen und eine verbesserte Fertigung der Rohrproben weiter untersucht werden sollten. Auch eine statistische Absicherung der Versuchsergebnisse kann anhand von drei Rohrproben noch nicht hinreichend genau präsentiert werden.

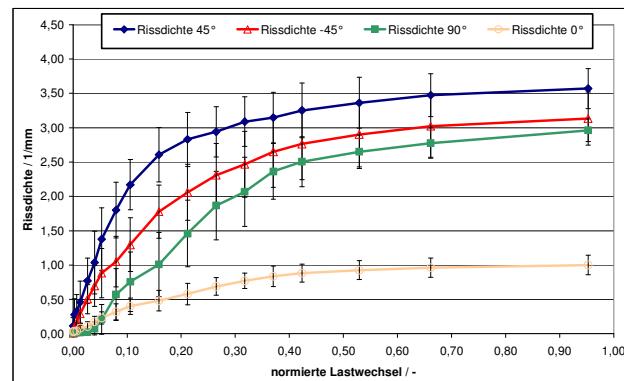


BILD 12b: Rissdichtenentwicklung von faserverstärktem Nanocomposite unter reiner Schubbelastung

#### 5. VERGLEICH MODELLANSATZ UND EXPERIMENTE

Nachfolgend wird die Anwendbarkeit der Modellansätze für die Bestimmung der Steifigkeiten eines Nanocomposites mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln überprüft. Um eine Vergleichbarkeit der Modellansätze und der Experimente zu gewährleisten, werden als Eingangsdaten für die Modelle die Versuchsergebnisse aus den Reinhärzuntersuchungen bzw. Literaturangaben genommen. So wird der Elastizitätsmodul des Harzes auf 3164 MPa bei einer Querkontraktion von 0,383 festgelegt. Der

theoretische Elastizitätsmodul für ein einzelnes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel liegt nach Naous et al. [3] bei 393 GPa.

Wie bereits erwähnt, wird eine getrennte Betrachtung der Elementarzelle mit kugelförmigen Nanopartikel und der Elementarzelle mit zylindrischem Nanopartikel in Kombination mit dem so genannten Makromodell für verschiedene Gewichtsprozentanteile der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel durchgeführt. Bild 13 zeigt nochmals die experimentellen Versuchsergebnisse für die Steigerung des Elastizitätsmoduls durch den Einsatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel. Die jeweiligen Messpunkte stellen die berechneten Mittelwerte der Elastizitätsmodule für die verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozentanteile dar. Die Steigerung des Elastizitätsmoduls wird dabei durch eine Gerade mit der Steigung von ca. 23 sehr gut angenähert, was einen besseren Vergleich mit den Modelldaten zulässt.

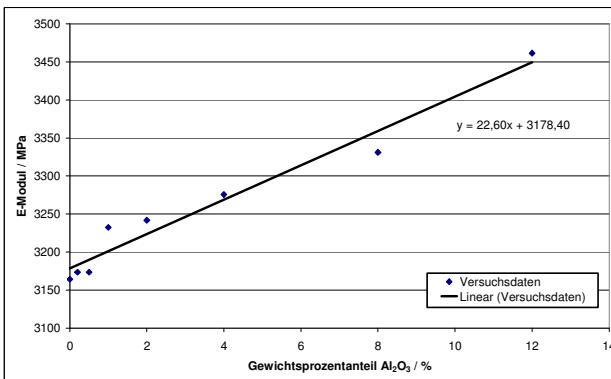


BILD 13: experimentelle Versuchsergebnisse für die Steigerung des Elastizitätsmoduls durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel

Die Ergebnisse für die Elementarzelle mit dem kugelförmigen Nanopartikel sind in Bild 14a dargestellt. Auch hier sind die exakt berechneten Werte durch einen Messpunkt angegeben und durch eine Gerade angenähert. Es zeigt sich, dass der lineare Anstieg des Elastizitätsmoduls bis zu den maximalen 12 Gew-% aus den Versuchen sehr gut von dem Kugelmodell wiedergegeben wird. Betrachtet man die exakte Steigung der Modellgeraden, so liegt diese mit ca. 25 sehr nah an den Versuchsergebnissen mit einer Steigung von ca. 23. Auch der maximal berechnete Elastizitätsmodul bei 12 Gew-% des Modells liegt bei 3470 MPa (im Vergleich das Versuchsergebnis: 3461 MPa), was einer Abweichung von ca. 1 % von den Versuchdaten entspricht.

Die vergleichenden Resultate des Makromodells, das als Grundlage die Elementarzelle mit einem zylindrischen Nanopartikel hat, zeigt Bild 14b. Generell wird der lineare Anstieg des Elastizitätsmoduls mit zunehmenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsprozentanteilen auch von dem Makromodell wiedergegeben. Die Steigerung pro Gewichtsprozentanteil fällt dabei aber wesentlich zu hoch aus. Sie liegt bei ca. 142. So ergibt sich nach dem Makromodell ein

Elastizitätsmodul von 4890 MPa bei 12 Gew-%. Der Grund für diese Abweichung ist vermutlich auf die zylindrische Form des Nanopartikels zurückzuführen. Betrachtet man die REM-Aufnahmen, so haben die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel eher eine angenäherte kugelförmige Geometrie. Diese starke Richtungsabhängigkeit durch eine zylindrische Geometrie tritt so in der Realität nicht auf.

Das heißt, dass das Kugelmodell trotz der großen Vereinfachungen und der Betrachtung eines einzelnen kugelförmigen Nanopartikels in einer Elementarzelle für den untersuchten Bereich bis zu 12 Gew-% der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel für die Abschätzung der Steigerung des Elastizitätsmoduls am besten anwendbar ist.

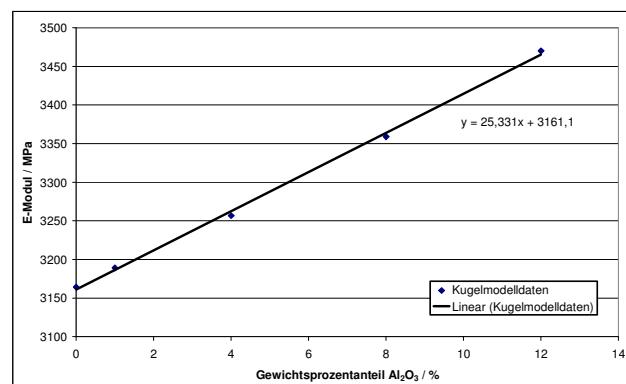


BILD 14a: Ergebnisse des Kugelmodells für den Elastizitätsmodul bei verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gew-%

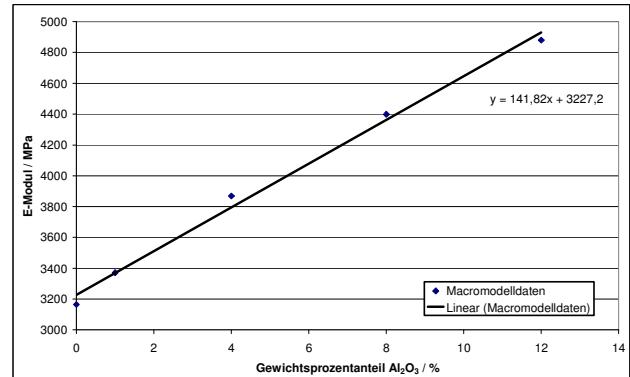


BILD 14b: Ergebnisse des Kugelmodells für den Elastizitätsmodul bei verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gew-%

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer kurzen Einführung in den Themenkomplex und die notwendigen experimentellen Grundlagen konnte gezeigt werden, dass zunächst durch die Einstellung der verfahrenstechnischen Parameter eine prozessbedingte minimale Partikelgröße erreicht wurde. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Reagglomeration bei den Nanopartikeln

in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentanteil, so dass die Parameter Partikelgröße und Gewichtsprozentanteil nicht exakt voneinander getrennt werden konnten. Im Anschluss danach konnte der Einfluss von  $Al_2O_3$ - und  $SiO_2$ -Nanopartikel auf die Zugfestigkeit und den Elastizitätsmodul unter statischen Belastungen bei Nanocomposites darstellt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass für beide Nanopartikelarten ( $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ ) eine maximale Erhöhung der Zugfestigkeitswerte bis zu 15 % bei geringen Gewichtsprozentanteilen (bis 1 Gew-%) erzielt werden können. Der Elastizitätsmodul verhält sich gegenläufig und erreicht eine maximale Steigerung von ca. 9 % bei maximalen 12 Gew-%. Mit diesen Ergebnissen als Grundlage wurden Ermüdungsversuche an faserverstärkten Nanocomposites mit 1 Gew-%  $Al_2O_3$ -Nanopartikeln durchgeführt, wobei keine signifikanten Verbesserungen beim Steifigkeits- und Schadenakkumulationsverhalten durch den Einsatz der Nanopartikel beobachtet werden konnten. Da bisher nur drei faserverstärkte Nanocomposites untersucht wurden, sollten aber weitere experimentelle Versuche auf diesem Gebiet durchgeführt werden. Neben den experimentellen Untersuchungen wurde ein Modell basierend auf einer Elementarzelle mit kugel- bzw. zylinderförmigen Nanopartikel aufgebaut. Ebenfalls erarbeitet wurde ein Makromodell, welches als Grundlage die Daten der Elementarzelle mit dem zylindrischen Nanopartikel hat, um so ein weiteres isotropes Material zu simulieren. Dabei zeigte der Kugelmodellansatz gutes Potential zur theoretischen Abschätzung des Elastizitätsmoduls bei Einsatz von  $Al_2O_3$ -Nanopartikeln bis maximal 12 Gew-%. Weitere Untersuchungen bzw. Verbesserungen der Elementarzelle können auch z.B. durch einen Ellipsoiden als Nanopartikel implementiert werden. Sobald dies der Fall ist, muss wieder auf das Makromodell zurückgegriffen werden, um einen isotropen Werkstoff zu erhalten. Der Ellipsoid könnte dann aber individueller an die realen Geometrien der jeweiligen Nanopartikel angepasst werden, wenn aus den REM-Aufnahmen die Abmaße der jeweiligen Nanopartikel in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen aufgenommen werden.

## 7. DANKSAGUNG

Ein besonderer Dank geht an die beteiligten Institute der Technischen Universität Braunschweig, wie das Institut für Werkstoffe (IfW) von Prof. Rösler, das Institut für Partikeltechnik (IPAT) von Prof. Kwade und natürlich das Institut für Flugzeugbau und Leichtbau (IFL) von Prof. Horst. Durch eine enge Zusammenarbeit der Institute und der sehr guten Betreuung von Herrn Schilde (IPAT) und Herrn Adden (IFL) ist diese Arbeit ermöglicht worden.

## 8. LITERATUR

- [1] Mahrholz, T.; Mosch, J.; Riedel, U.; Röstermundt, D.; Herbeck, J.: *Faserverstärkte Nanocomposites – Herstellung, Struktur und Eigenschaften*, Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress – DGLR, Dresden 2004
- [2] Mahrholz, T.; Mosch, J.; Riedel, U.; Röstermundt, D.; Herbeck, J.: *Faserverstärkte Nanocomposites: Stand der Technik und Perspektiven*, Vortrag 7. internationale AVK-TV Tagung Baden-Baden, September 2004
- [3] Naous, W.; Yu, X.-Y.; Zhang, Q.-Z.; Naito, K.; Kagawa, Y.: *Morphology, Tensile Properties, and Fracture Toughness of Epoxy/ $Al_2O_3$  Nanocomposites*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, 2006, pp. 1466 – 1473
- [4] Zheng, Y.; Ning, R.: *Study of  $SiO_2$  Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 24, No. 3/2005, pp. 223 – 233
- [5] Yao, X.F.; Yeh, H.Y.; Zhou, D.; Zhang, Y.H.: *The Structural Characterization and Properties of  $SiO_2$ -Epoxy Nanocomposites*, Journal of Composites Materials OnlineFirst, published on July 12, 2005
- [6] Gojny, F.H.; Wichmann, M.H.G.; Köpke U.; Fiedler, B.; Schulte, K.: *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content*, Composites Science and Technology, Vol. 64, 2004, pp. 2363 - 2371
- [7] Schilde, C.: *Charakterisierung von Dissolver, Kneter und Dreiwalze für die Dispergierung von Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Institut für Partikeltechnik, Technische Universität Braunschweig, 2006
- [8] Luther, S.: *Berücksichtigung der freien Knetoberfläche beim Berechnen von Strömungsfeldern im Kalanderspalt*, Dissertation, Universität Hannover, 2003
- [9] Garnich, M.R.; Karami, G.: *Finite Element Micromechanics for Stiffness and Strength of Wavy Fiber Composites*, Journal of Composite Materials, Vol. 38, No. 4/2004, pp. 273 – 292
- [10] Lekhnitski, S.G.: *Theory of Elasticity of an Anisotropic Body*, English Translation, Moskau, 1981
- [11] Möhle, E.: *Experimentelle Untersuchung von Reihefolgeeffekten an Rohrproben unter biaxialer Ermüdungsbelastung*, Studienarbeit, Institut für Flugzeugbau und Leichtbau, Technische Universität Braunschweig, 2006