

Prepregből autoklávban gyártott kompozit lemezek rétegek közötti tulajdonságainak alakulása a térhálósítás során alkalmazott technológiai paraméterek függvényében

Interlaminar properties of prepreg based autoclave cured composite plates depending on the technological parameters used in the curing process

MARTON Gergő Zsolt¹, Dr. MEZEY Zoltán Tamás¹, Dr. CZÉL Gergely¹

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, mgzsolt98@gmail.com, mezeyz@pt.bme.hu, czel@pt.bme.hu

Abstract

In this work, the effects of the heating rate, the amount of pressure applied to the composite during the cycle and the use of a temperature plateau have been investigated in the case of autoclave production of glass fibre/epoxy composite plates. Therefore, plates were manufactured using different parameters and then the fibre content, density and some mechanical properties were determined, with special emphasis on the interlaminar properties. The results of the tests were used to determine the consequences of deviations from the parameters recommended in the manufacturer's technical data sheet.

Keywords: composite, prepreg, autoclave, cure cycle, interlaminar properties

Kivonat

Munkánk során a felfűtés sebességének, a ciklus során a kompozitra kifejtett nyomás mértékének, illetve a plató alkalmazásának hatásait vizsgáltuk üvegszál/epoxi kompozit lemezek autoklávos gyártása esetén. Ehhez különböző paraméterekkel állítottunk elő lemezeket, majd meghatároztuk ezek száltartalmát, sűrűségét és egyes mechanikai tulajdonságait, különös tekintettel a rétegek közötti tulajdonságokra. A vizsgálatok eredményei alapján elemeztük az adatlapon szereplő paraméterektől való eltérések következményeit.

Kulcsszavak: kompozit, prepreg, autokláv, térhálósítási ciklus, rétegek közötti tulajdonságok

1. Bevezetés

Napjainkban egyre szélesebb körben alkalmaznak polimer kompozitokat. A legmagasabb minőségi követelményeket támasztó területeken leginkább prepregből készült kompozit szerkezetek kerülnek felhasználásra. Az elnevezés a „pre-impregnated” szóból ered, olyan kompozit előgyártmányokat jelent, amelyekben a szálal erősítőanyagot előre átitatják mátrixanyaggal, a mátrix pedig egy kis mértékben előtérhálósított, ún. „B” állapotban van. Prepregekből kiválóan reprodukálható minőségű, nagy teljesítményű kompozit alkatrészek állíthatók elő, ehhez azonban elengedhetetlen egy szigorúan kontrollált feldolgozási folyamat. Ennek biztosítása érdekében prepregek esetében leggyakrabban az autoklávban történő térhálósítást alkalmazzák, de egyre elterjedtebbek az alacsonyabb költségű, autoklávon kívüli prepreg kikeményítési technológiák is [1, 2].

A kikeményítés során alkalmazott technológiai paraméterek számottevő hatást gyakorolnak az előállított kompozit termék szerkezetére és tulajdonságaira. A felfűtési sebesség meghatározza a mátrix viszkozitás esésének mértékét és ütemét, nagyobb felfűtési sebesség a ciklus során alacsonyabb viszkozitásértékekhez vezet. A hőciklusba a térhálósítási hőmérséklet elérését megelőzően esetlegesen beiktatott hűtési szakasz, plató jelentős mértékben befolyásolja a gyanta viselkedését a feldolgozás során. Szerepe a vastagság mentén egyenletes hőmérséklet-eloszlás biztosítása és a térhálósodási reakcióval járó hőfejlődés korlátozása. Emellett megállítja a viszkozitás csökkenését, miközben a térhálósodási reakció előrehalad, így a plató hőmérsékletének helyes megválasztása kulcsfontosságú a sikeres gyártáshoz. Nem elhanyagolható hatású a térhálósításkor alkalmazott túlnyomás mértéke sem. A túlnyomás jelenti a

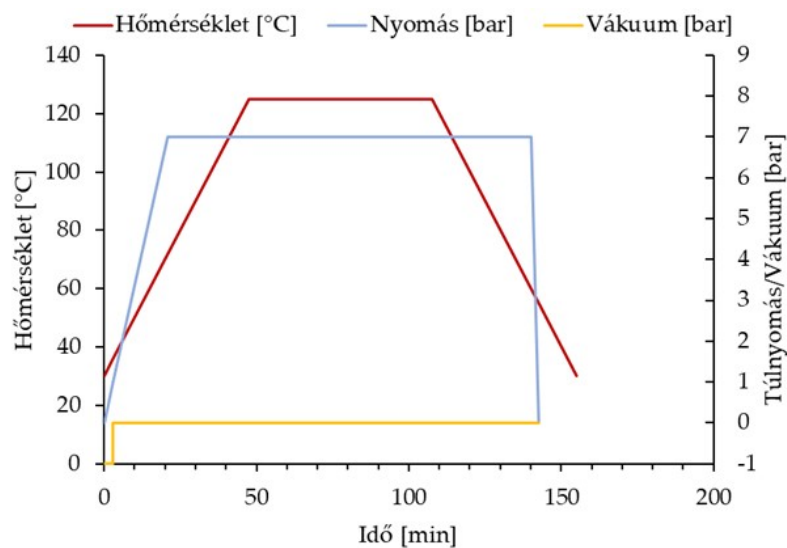
legfontosabb különbséget az autoklávos és a legnépszerűbb out-of-autoclave (OOA) technológiának számító vákuumzsákos (Vaccum-Bag-Only – VBO) eljárás között. Kérdés, hogy a két technológiával azonos hőciklus mellett gyártott termékek milyen eltéréseket mutatnak [2, 3].

Az említett paraméterek hatással vannak többek között a szálak átitatottságára, az eltávozó gyanta mennyiségére – ezáltal a kompozit száltartalmára – és a termékben kialakuló légüregek mennyiségére és méretére. A szerkezeti eltérések miatt a különböző paraméterekkel előállított kompozitok mechanikai, ezen belül főleg a rétegek közötti tulajdonságai is jelentősen eltérőek lehetnek. A gyártói adatlap általában pontosan előírja az alkalmazandó feldolgozási paramétereket, kérdés azonban, hogy az ettől való – gyakran kényszerű – eltérések, illetve a gyártó alternatív ciklus javaslatai milyen eredményre vezetnek [4, 5].

2. Alapanyagok, vizsgálati módszerek

2.1. A felhasznált alapanyag és a kompozit lemezek előállítása

A kísérletek alapanyagául a Hexcel unidirekcionális (UD) S-üvegszál/913 epoxi prepregje szolgált. Az alkalmazott prepreg 190 g/m^2 fajlagos felületi tömegű erősítőanyagot tartalmaz. A kísérletekhez 20 rétegből álló lemezeket gyártottunk egy Olmar ATC 1100/2000 típusú autoklávban, amely 3 mm névleges vastagságot eredményezett. Ez jelenti azt a határt, amelytől a gyártó megfontolandónak tartja a hőmérsékleti plató alkalmazását a térhálósítási ciklusban. A kompozit lemezek előállítását négy különböző autokláv ciklussal végeztük el. Elsőként az általánosan javasolt, adatlapi ciklust alkalmaztuk. Az ehhez tartozó ciklusdiagram az 1. ábrán látható. A hőmérsékletet $2^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel növeltük a 125°C -os térhálósítási hőmérsékletre, ahol 1 óra hőn tartás következett. A ciklushoz 7 bar túlnyomást állítottunk be, a termék pedig csak addig volt vákuum alatt, amíg az autoklávban 1 bar túlnyomás fel nem épült.



1. ábra. A gyártó által javasolt, általános adatlapi ciklus

A második ciklussal a nyomás hatását kívántuk vizsgálni, ebben az esetben mindössze 1 bar túlnyomást alkalmaztunk, a hőmérséklet és a vákuum az előző ciklussal megegyezően alakult. Ez a termék szempontjából ugyanúgy 1 bar nyomáskülönbséget jelent, mint a legnépszerűbb out-of-autoclave technológiának számító VBO technológiánál, ahol végig vákuum alatt van a termék, túlnyomás pedig nem hat rá. A harmadik ciklusnál a nyomást és a vákuumot is az első ciklussal megegyezően állítottuk be, illetve a hőcikluson belül is kizárólag a felfűtési sebesség tekintetében volt eltérés. Ebben az esetben a hőmérsékletet percenként mindössze $0,5^\circ\text{C}$ -kal növeltük. A negyedik ciklus esetében is csak a hőciklusban eszközöltünk változtatást. A térhálósítási hőmérséklet elérését megelőzően egy platót alkalmaztunk, amelynek hőmérséklete 90°C , időtartama pedig 25 perc volt. Ez megfelel a gyártói ajánlásnak 3 mm-nél vastagabb termékek esetére. Az egyes ciklusok jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az autokláv ciklusok jellemzői

1. táblázat

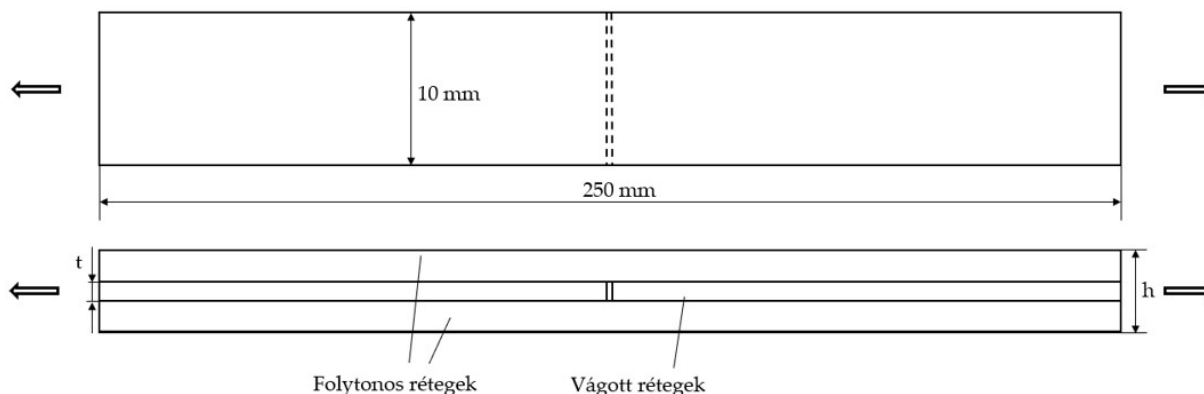
Ciklus száma, típusa	Felfűtési sebesség [°C/perc]	Túlnyomás [bar]	Plató	Plató jellemzői	Térhálósítási hőmérséklet [°C]	Hőntartás ideje [min]
1. Adatlapi	2	7	nincs	-	125	60
2. Alacsony nyomás	2	1	nincs	-	125	60
3. Lassú felfűtés	0,5	7	nincs	-	125	60
4. Plató	2	7	van	90°C 25 perc	125	60

2.2. Vizsgálati módszerek

Elsőként az előállított kompozit lemezek szál térfogatarányát és üregtartalmát határoztuk meg az ASTM D2734 szabványnak megfelelően. Ehhez tömegváltozáson alapuló mérési módszerrel, termogravimetriával (TGA) mértük a minták szál tömegarányát. A TGA vizsgálatokhoz a TA Instruments TGA Q500 típusú berendezését alkalmaztuk. A mintákat 5°C/min sebességgel, nitrogén közegben hevítettük 650°C-ra, miközben detektáltuk a tömegük változását. A vizsgálat végén a visszamaradó tömeg megadta a tömegszázalékban vett száltartalmat. Ebből az erősítőanyag és a mátrix sűrűségének ismeretében becsülhető a tömör kompozitot jellemző, elméleti szál térfogatarány és sűrűség. A kompozitok azonban többé-kevésbé tartalmaznak légüregeket, így a valós szál térfogatarány meghatározásához szükséges a valós sűrűség ismerete, amit arkhimédészi elven, levegőben és ismert sűrűségű mérőközegben, jelen esetben desztillált vízben történő tömegméréssel határoztunk meg. A valós sűrűség és a tömör kompozitra jellemző, elméleti sűrűség felhasználásával pedig becsülhető a kompozit üregtartalma.

Ezt követően a kompozitok bizonyos rétegek közötti tulajdonságait vizsgáltuk, amelyek a szerkezeti változásokra rendkívül érzékenyek tekinthetők. Elsőként rövid támaszközű hárompontos hajlítóvizsgálatot hajtottunk végre. A méréseket az MSZ EN ISO 14130 szabványnak megfelelően végeztük. Minden lemez esetében 10 db, 15 mm széles, 30 mm hosszú próbatestet vizsgáltunk 15 mm-es támaszközzel, 2 mm sugarú alátámasztó hengerek, illetve 5 mm sugarú terhelő henger alkalmazásával. A mért adatokból meghatároztuk a kompozitok rétegek közötti nyírószilárdságának értékét. A vizsgálat értékelését tekintve elsődleges szempont a tönkremenetel módja, kizárólag az egy vagy több határfelületen bekövetkező rétegelválás fogadható el. A tapasztalat azt mutatja, hogy a módszer rendkívül érzékeny az alkalmazott hajlító feltét hengerátmérőjének méretére, a szabványosnál nagyobb átmérőjű hengerek alkalmazásával csökkenthető a mért adatok szórása, illetve a deviáns tönkremeneteli módok bekövetkezésének esélye [6]. Ezen szempontokat figyelembe véve a vizsgálatot a szabványosnál nagyobb átmérőjű hengereket tartalmazó hajlító feltéttel is elvégeztük, ebben az esetben az alátámasztó hengerek sugara 5 mm, míg a terhelő hengeré 10 mm volt.

Ezután a nyírás hatására bekövetkező tönkremenetelt jellemző, II. módú törési szívósság ($G_{II,C}$) értékének meghatározására végeztünk vizsgálatokat szakító elrendezésben, a Wisnom [7] által alkalmazott, középen a teljes szélesség mentén átvágott rétegeket tartalmazó próbatestek felhasználásával, ahol a húzóvizsgálat közben tisztán nyíró igénybevétel hatására rétegelválás jelentkezik. A vizsgált próbatestek 6 átvágott, illetve 7-7 folytonos rétegből épültek fel, ezek vázlatát a 2. ábra szemlélteti.



1. ábra. A $G_{II,C}$ meghatározásához alkalmazott próbatestek vázlatja

Ezen próbatetek tervezésekor az (1) egyenletben szereplő összefüggésből indultunk ki: [7]

$$G_{II,C} = \frac{\varepsilon^2 E h t}{4(h-t)} \quad (1)$$

ahol E a szálirányú rugalmassági modulusz [GPa], σ a teljes keresztmetszettel számított húzófeszültség [MPa], t a vágott rétegek vastagsága [mm], h a próbatest teljes vastagsága [mm].

A tervezés kulcsa a rétegek arányának meghatározása, mivel ez szabályozza, hogy mikor kezdődik meg a rétegelválás. Emellett fontos az is, hogy ne legyenek túl vékonyak a szélső rétegek, így biztosítható, hogy ne szakadjanak el, mielőtt bekövetkezik a rétegelválás. Továbbá figyelembe kell venni a tervezéskor, hogy a túl sok vágott réteg sem előnyös, mivel ekkor egyrészt túl hamar bekövetkezik a rétegelválás, amit nehezebb detektálni, másrészt a kezdeti tranzienst jelenségek, többek között a vágásnál jelen lévő gyantadús régió tönkremenetele jobban befolyásolja a mérést. Ezen szempontokat figyelembe véve úgy terveztük meg a próbatestet, hogy a tönkremenetel 1%-os fajlagos nyúlás környékén kezdődjön. A vonatkozó szakirodalom szerint az általunk használt anyag esetében a $G_{II,C}$ értéke 1,5-2 N/mm között van [7]. Az (1) egyenlet átrendezését követően a megfelelő rétegvastagságokat iterációval határoztuk meg. Ez alapján 7-7 külső, folytonos, illetve 6 középső, vágott réteg prepregből álló próbatestet terveztünk. Ez kb. 1,05 mm-es vastagságot eredményezett a folytonos, illetve 0,9 mm-t a vágott rétegek esetében. Ezen paraméterek mellett 1%-os fajlagos nyúlásnál a II. módú fajlagos repedésterjesztő erő (G_{II}) értéke 1,52 N/mm, ami a kritikus érték – $G_{II,C}$ – várható tartományába esik, így előreláthatólag ekkor indul majd el a rétegelválás.

3. A vizsgálatok eredményei, Következtetések

3.1. Szál- és üregtartalom meghatározása

A TGA-val meghatározott szál tömegarány, az ebből becsült, a tömör kompozitra jellemző elméleti szál térfogatarány és sűrűség, illetve a mért, valós sűrűség és az ennek segítségével becsült üregtartalom értékeit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A száltartalom, a sűrűség és az üregtartalom átlagos értékei az egyes lemezek esetében, zárójelben az értékek relatív szórása százalékban

2. táblázat

Ciklus száma, típusa	Szál tömegarány [m%]	Tömör kompozit szál térfogataránya [V%]	Tömör kompozit sűrűsége [g/cm ³]	Valós sűrűség [g/cm ³]	Üregtartalom [V%]	Szál térfogatarány [V%]
1. Adatlapi	74,00 (0,19)	58,63 (0,58)	1,957	1,950 (2,58)	0,375	58,42
2. Alacsony nyomás	72,27 (1,07)	56,48 (1,03)	1,930	1,813 (2,67)	6,08	53,05
3. Lassú felfűtés	71,67 (0,52)	55,75 (0,50)	1,921	1,916 (1,76)	0,259	55,59
4. Plató	67,65 (0,40)	51,01 (0,27)	1,863	1,859 (1,99)	0,189	50,91

A száltartalom mérés eredményeinek értékelésekor fontos kiemelni, hogy a prepreg rétegek névlegesen minden esetben azonos mennyiségű erősítőanyagot tartalmaztak. A lemezek között száltartalom tekintetében kialakuló különbségekhez az egyes ciklusok során a vákuumzsákban gyantaáteresztő réteggént (bleeder) alkalmazott perforált fólián keresztül eltávozó gyanta mértékében tapasztalható eltérések vezettek.

A 2. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az első, adatlapi paraméterekkel gyártott lemez eredményezte a legmagasabb száltartalmat. Az alacsony nyomású ciklus ennél kisebb száltartalomhoz vezetett. Ez azzal magyarázható, hogy a megegyező hőciklus miatt azonosan alakuló gyantaviszkozítás mellett a kisebb nyomáskülönbség hatására kevesebb gyanta távozik el. Lassú felfűtés esetén az első ciklushoz viszonyítva szintén alacsonyabb száltartalom alakult ki. Ennek oka a felfűtési sebességnek a gyanta viszkozítására gyakorolt hatásában keresendő. A lassabb felfűtés a ciklus során magasabb viszkozitásértékekhez, ezáltal rosszabb folyóképességhez vezet [3]. Ennek eredményeként azonos nyomás mellett alacsonyabb felfűtési sebességet alkalmazva kevesebb gyanta távozik el a kompozitból a térhálósítás során, így alacsonyabb száltartalom alakul ki. A negyedik, plató alkalmazásával gyártott lemez rendelkezett a legalacsonyabb száltartalommal. Ebben az esetben vélhetően a 90°C-on beiktatott plató megállítja a viszkozítás esését, ennek köszönhetően a gyanta folyóképessége nem nő meg olyan mértékben, mint az adatlapi, platót nem tartalmazó

ciklusnál, és lényegesen kevesebb gyanta távozik el a kompozitból, ami alacsonyabb száltartalmat eredményez.

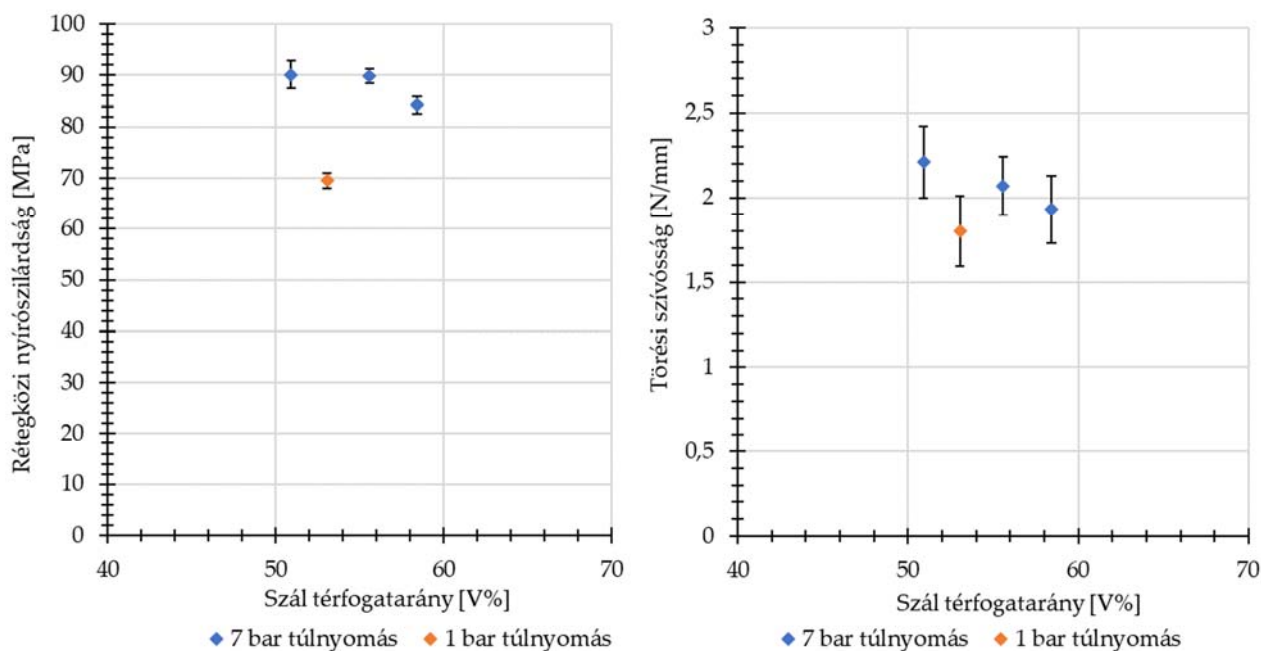
A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a második, 1 bar túlnyomással előállított lemez esetében jóval magasabb üregtartalom alakult ki, mint a 7 bar túlnyomás mellett gyártott többi lemeznél. Ennek megfelelően az alacsony nyomással gyártott lemez kivételével a többi esetben nem eredményezett jelentős változást a szál térfogatarány értékében a kompozit valós sűrűségéből történő számítás.

3.2. Rétegek közötti tulajdonságok vizsgálatai

A rövid támaszközü hárompontos hajlítóvizsgálat elvégzésekor szabványos hengerátmérőjű hajlító feltét alkalmazása esetén több esetben lokális tönkremenetelt tapasztaltunk a terhelő henger alatt, ami a vizsgálat értékelése szempontjából nem tekinthető elfogadhatónak. Ezt a deviáns tönkremeneteli módot a nagyobb hengerátmérőjű feltét alkalmazásával sikerült kiküszöbölnünk. Emellett a nagyobb átmérőjű feltét jobb terheléelosztása révén a mért adatokban alacsonyabb szórás, illetve magasabb szilárdságértékeket eredményezett. A rétegek közötti nyírószilárdság két különböző hajlító feltéttel meghatározott átlagos értékeit és a mért adatok szórását az egyes lemezek esetében a 3. táblázat tartalmazza. Az említett szempontok miatt a továbbiakban a nagyobb átmérőjű hengerekkel kapott eredményeket tekintettük mérvadónak. A $G_{II,C}$ értékének meghatározásakor kapott eredményeket szintén a 3. táblázatban foglaltuk össze. A rétegek közötti nyírószilárdság és a törési szívósság értékeit a szál térfogatarány függvényében pedig a 3. ábra szemlélteti.

A rétegek közötti nyírószilárdság és a törési szívósság átlagos értékei az egyes lemezek esetében, zárójelben a mért adatok relatív szórása százalékban 3. táblázat

Ciklus száma, típusa	Rétegek közötti nyírószilárdság [MPa]		Törési szívósság [N/mm]
	Szabványos feltét (ISO14130)	Nagyobb átmérőjű hengerek	
1. Adatlapi	82,81 (5,41)	84,23 (2,05)	1,93 (10,51)
2. Alacsony nyomás	66,80 (6,19)	69,50 (2,19)	1,80 (11,60)
3. Lassú felfűtés	85,68 (4,91)	89,94 (1,51)	2,07 (8,37)
4. Plató	80,60 (5,44)	90,17 (2,95)	2,21 (9,66)



3. ábra. A rétegek közötti nyírószilárdság, illetve a törési szívósság értékei a szál térfogatarány függvényében

A 3. táblázat és a 3. ábra első és a második lemezre vonatkozó adatait összehasonlítva kijelenthető, hogy a térhálósítási ciklus során alkalmazott nyomás fokozásával jelentős mértékben nő a rétegek közötti nyírószilárdság értéke. Az azonos nyomáson gyártott lemezek eredményeit tekintve elmondható, hogy az alacsony

száttartalom, tehát nagyobb gyantatartalom magasabb rétegeközi nyírószilárdságot eredményez. Feltételezhető azonban, hogy a gyantatartalom növekedése egy bizonyos szint fölött már kisebb hatást gyakorol ezen jellemzőre. A törési szívósság esetében a rétegeközi nyírószilárdságnál megállapított trendhez hasonló tapasztaltunk. A térhálósítási ciklus során alkalmazott nyomás hatással van a törési szívósságra is, amely a nyomás fokozásával nő. Emellett azonos nyomás esetén az látható, hogy a nagyobb gyantatartalom magasabb $G_{II,C}$ értékekkel jár együtt.

4. Összefoglalás

Az eredményeket összefoglalva kijelenthető, hogy a térhálósítási ciklus során alkalmazott technológiai paraméterek jelentős mértékben befolyásolják a kompozit szerkezetét és tulajdonságait. Tapasztalataink alapján az adatlapi paraméterektől való eltérések és a technikai adatlapon szereplő alternatív ciklusok egyaránt jelentős szerkezet- és tulajdonságbeli eltérésekhez vezethetnek a gyártó által ajánlott paraméterekkel történő térhálósításhoz képest. A feldolgozáskor alkalmazott túlnyomás függvényében változik a kompozit üregtartalma. A túlnyomás növelésével csökkenthető az üregtartalom, ami javulást eredményez a rétegeközi nyírószilárdság és a nyíró igénybevételi módot jellemző törési szívósság tekintetében. Mind a túlnyomás értéke, mind a hőciklus változtatása – felfűtési sebesség, plató – befolyásolják a kompozit száttartalmát, ami hatással van a kompozit tulajdonságaira. A vizsgált rétegeközi tulajdonságok tekintetében a nagyobb gyantatartalom bizonyul kedvezőbbnek. Továbbá elmondható, hogy a prepregek autoklávus és autoklávon kívüli, VBO eljárással történő feldolgozása azonos hőciklus esetén is számos különbséget eredményez, főként az üregtartalom, illetve a rétegeközi tulajdonságok tekintetében.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást támogatta a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) az OTKA FK 131882, illetve az Új Nemzeti Kiválóság Program (ÚNKP) Bolyai+ pályázatokon keresztül. Cél Gergely köszönetet mond továbbá a Magyar Tudományos Akadémiának a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj formájában nyújtott támogatásért. A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA FK 142540, 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00139, 2022-2.1.1-NL-2022-00012 pályázataival támogatásával valósult meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Dong A., Zhao Y., Zhao X., Yu Q. *Cure Cycle Optimization of Rapidly Cured Out-Of-Autoclave Composites*. Materials. 2018, 11(3) 421.
- [2] Park S.Y., Choi C.H., Choi W.J., Hwang S.S. *A Comparison of the Properties of Carbon Fiber Epoxy Composites Produced by Non-autoclave with Vacuum Bag Only Prepreg and Autoclave Process*. Applied Composite Materials, 2019, 26, 187-204.
- [3] Marton G.Zs., Mezey Z.T. *A technológiai paraméterek hatása a prepreg szerkezetek tulajdonságaira*. Nemzetközi Gépészeti Konferencia–OGÉT, 2022, 182-186.
- [4] Olivier P., Cottu J.P., Ferret B. *Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates*. Composites, 1995, 26(7), 509-515.
- [5] Hu W, Centea T, Nutt S. *Effects of material and process parameters on void evolution in unidirectional prepreg during vacuum bag-only cure*. Journal of Composite Materials. 2020, 54(5), 633-645.
- [6] Adams D.F., Busse J.M. *Suggested Modifications of the Short Beam Shear Test Method*. in 'Proceedings of the 49th International SAMPE Symposium. Long Beach, USA' (2009).
- [7] Wisnom M.R. *On the Increase in Fracture Energy with Thickness in Delamination of Unidirectional Glass Fibre-Epoxy with Cut Central Plies*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1992, 11(8), 897-909.